



## 무전해 니켈 도금용액에 사용되는 안정제의 도금피막 특성에 미치는 영향

이흥기, 손성호, 전준미\*, 구석본, 허진영

한국생산기술 연구원

### The Effect of Stabilizers on the Characteristics of Deposit in the Electroless Nickel Plating

Hong-Kee Lee, Seong-Ho Son, Jun-Mi Jeon\*, Suck-Bon Koo, Jin-Young Hur

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-130, Korea

(Received 15 November 2004 ; accepted 10 December 2004)

#### Abstract

Bath stabilizers in the electroless nickel(EN) plating solution are known to prevent sudden bath decomposition and extend its lifetime. Further, every stabilizer has a different role and function in EN solution and it influences the surface structure. In this study, the effects of various stabilizers on the deposition rate, surface morphology, deposition content of phosphor and hardness were investigated.

*Keywords* : Electroless Nickel Plating, Stabilizer, Bath decomposition, Deposit characteristics, Surface morphology

## 1. 서 론

무전해 도금은 금속 이온을 화학적으로 환원시켜 피도체 표면에 금속을 석출시키는 방법으로 외부에서 전기적인 에너지를 가하지 않고 피막에 도금층을 형성시킬 수 있기 때문에 비금속을 금속화시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며<sup>1-6)</sup>, 소지금속의 형상에 관계없이 균일한 도금 층을 얻을 수 있기 때문에 다양한 산업분야에서 적용되고 있으며 그 사용 영역도 더욱 증가되어가고 있는 추세에 있다<sup>7,8)</sup>. 무전해 도금용액은 일반적으로 전해도금에 비해 속도가 느리고 액의 수명이 짧은 단점을 가지고 있으며, 첨가되는 환원제 및 착화제와 안정제 등 각종 첨가제의 종류 및 농도와 공정조건에 따라 도금피막의 성질과 도금속도가 변하게 된다. 따라서 무전해 니켈도금 용액은 환원반응을 조절하여 석출속도를 예측할 수 있어야 하고 또한 촉매금속 표면에서만 반응이 진행되도록 해야 한다. 이러한 무전해 니

켈 석출반응은 안정제라고 알려진 반응 억제제를 통해 상당 부분 조절이 가능하다.

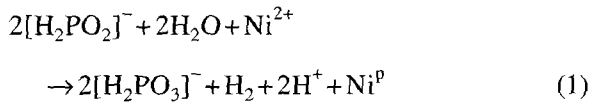
무전해 니켈 도금액에 첨가되는 안정제의 종류와 각각의 안정제가 도금속도 및 인 석출량에 많은 영향을 미친다는 연구결과는 많이 알려져 있으나 각각의 안정제가 도금액에 어떠한 영향을 미치는지 데이터화 되어 있지 않고 있으며, 각각의 안정제가 도금액에 첨가될 경우 도금표면에 석출되는 석출특성 또한 데이터화 되어 있지 않다<sup>9,10)</sup>. 이에 본 연구에서는 각각의 안정제의 종류 및 첨가량을 변화시켜 각각의 첨가제가 무전해 니켈도금 공정 및 도금피막 형성에 미치는 영향을 실험을 통해 관찰하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

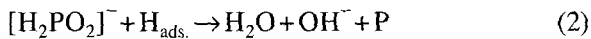
무전해 니켈도금 피막의 형성은 도금용액에서 차아인산소다의 산화에 의해 생성되는 전자에 의해 용액에 존재하는 니켈이온이 환원되어 촉매인 피도체 표면에 석출되며 이에 대한 전 석출반응은 다음

\*Corresponding author. E-mail : mi95@kitech.re.kr

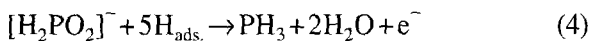
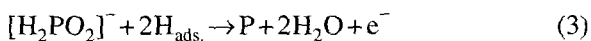
과 같이 표시할 수 있다<sup>10)</sup>.



안정제를 첨가하지 않은 무전해 도금용액의 자기 분해는 국부적인 용액의 가열, 높은 환원제의 농도, 외부로부터의 불순물 유입 등에 의해 형성된 니켈인산염과 나트륨염 등 콜로이드성 입자나 미세한 고형 부유물들이 결정핵으로 작용하여 시작된다<sup>9)</sup>. 용액내 부유 입자들의 비표면적은 매우 크고 환원반응의 촉매로서 작용하여 국부적 석출반응을 연쇄적으로 진행시켜 결국 도금용액이 분해되기에 이르며 이때 수소가스가 다량 방출되고 용액에서 니켈과 인 니켈염 등으로 구성되어 있는 미세한 검은색 침전물이 발생한다. 이러한 자발적 분해반응은 니켈이온의 석출에 필요한 결정핵 입자 등을 필터 등을 이용하여 제거하거나 미량의 촉매성 억제제를 용액에 첨가함으로써 억제할 수 있다.



무전해 니켈용액의 자발적 분해반응은 Gutzeit에 따르면 상기 반응식 (2) 등에 의해 생성된 미세한 부유입자 표면에 흡착된 높은 수산화이온 농도의 작용으로 니켈이온이 환원되어 용액 내에서 석출된다고 가정하고 있다<sup>(11,12)</sup>. 따라서 안정제로 첨가되는 억제제(inhibitor)는 음극에서의 니켈석출에 영향을 주지 않고 용액 중에 부유하는 입자계면에 우선적으로 흡착하여 니켈이온의 핵생성과 석출반응을 억제하여 도금용액의 자발적 분해반응을 방지하는 역할을 수행한다고 볼 수 있다.



Schwitzgebel은 실험을 통해서 아인산염 혹은 차아인산염이 니켈표면에 생성된 수소원자와 반응하여 인과 산화력이 강한 포스핀( $\text{PH}_3$ ) 가스를 발생시켜 용액에 존재하는 니켈염을 환원하여 분해반응이 진행된다고 보고하였다<sup>13)</sup>. 무전해 니켈용액에서는 차아인산염과 니켈염이 준평형 상태에 있어 니켈이 석출되지 않으나, 촉매로 작용하는 금속 피도체 표면에서는 평형상태에 도달하여 차아인산염이 니켈염을 환원하게 된다. 그러나 포스핀은 용액 내에서도 니켈염을 환원시켜 무전해 니켈용액의 분해반응

이 진행하게 된다. 따라서 일부 산화물형태의 안정제는 포스핀을 산화시켜 용액내에서 니켈염의 환원을 억제하는 작용을 갖는다고 가정하고 있다. 이러한 안정제는 그의 역할 및 기능에 따라 표면활성도가 큰 VI B족 원소, 수용성 불포화 유기산류, 중금속 이온들 그리고 산소함유 화합물 등 약 4가지로 구분할 수 있다<sup>9,14)</sup>.

### 3. 실험 방법

본 실험에서는 산성 무전해 니켈 도금용액을 사용하여 첨가되는 안정제의 종류와 양 변화에 따른 석출특성을 관찰하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 무전해 도금 실험 장치는 항온조를 이용하여 비이커에 담긴 무전해 도금용액을 95°C까지 간접 가열할 수 있는 구조를 갖고 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 좌우로 왕복 운동시켜 시편에 발생하는 수소가스를 용이하게 방출시킬 수 있도록 제작하였다. 실험에 사용된 시편은 Hull-cell 시편용 철 소지를 사용하였으며 도금조는 용량 1 l 크기의 비이커를 사용하였고 시편의 욱부하(Bath loading)는 0.7 dm<sup>2</sup>로 유지하여 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 실험장치는 그림 1에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 도금액은 니켈 금속분의 농도는 5±0.5 g/l의 범위에서 용해되어 있으며 환원제로 차아인산 나트륨을 착화제로는 락트산, 아세트산 등을 사용하여 도금액을 조제하였으며 그 조성은 표 1에 나타내었다. 도금액의 pH는 암모니아수와 황산을 사용하여 4.5±0.2로 보정하였다. 실험에 사용된 첨가제로서는 아민계, 시안계, 황화물계, 금속계(Pb, Tl, Sn, Zn, Mg) 등을 첨가하여 실험을 수행하였으며 도금액에 각각의 첨가제를 도금액 1 l당 0 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2 ppm,

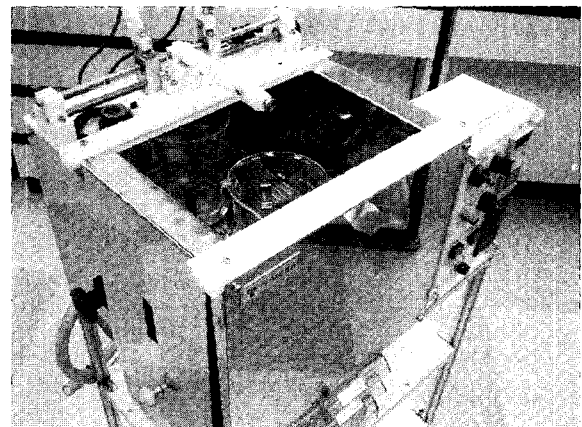


Fig. 1. Apparatus for electroless nickel plating.

Table 1. Composition and condition of electroless Ni Plating

Composition		Plating condition	
Nikel Sulfate (NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	24 g/l	pH	4.5
Sodium hypophosphite (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	20 g/l	Temperature	85°C
Complexing agent (Citrate:Acetate:Adipic=0.5:1:1.5)	25 g/l	Bath Loading	0.7 dm <sup>2</sup> /l

3 ppm, 5 ppm으로 첨가량을 변화시켜 실험을 수행하였다.

### 4. 실험 결과

무전해 니켈도금액에 각각의 안정제를 변화하여 첨가량을 변화시켜 도금액에서의 안정제의 역할 및 도금속도 도금표면에 석출되는 인 석출량 등을 관찰하여 실험을 수행하였다.

#### 4.1 안정제에 따른 석출특성

##### 4.1.1 유기·무기계 안정제

VI B족 원소는 일반적으로 금속염 수용액 및 용융금속에서 강력한 표면/계면 활성제로 작용하는 성질을 가지고 있어 금속화학 공정에서 화학반응과 물질전달을 제어하는 원소로 사용되어지기도 한다. 여기에서 사용되어지는 황, 셀레니움, 텔레늄 등과의 화합물인 유기 및 무기물은 용액 중에서 서서히 수산화되어 각각의 활성화 이온을 제어 가능한 농도 범위에서 전해질 중에 공급하게 된다.

##### Thiocarbamide

무전해 니켈 도금액에 안정제로 티오카바미드를

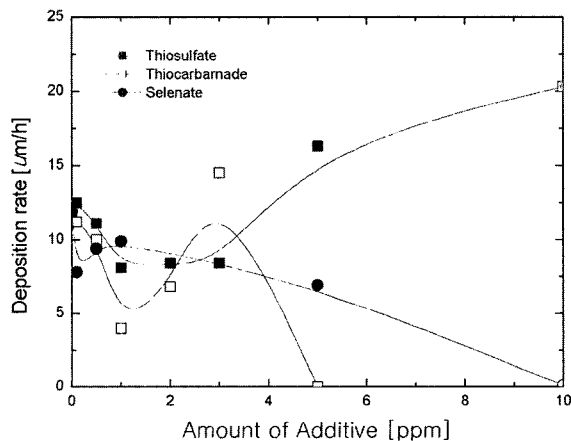


Fig. 2. Deposition rate vs. amount of additive.

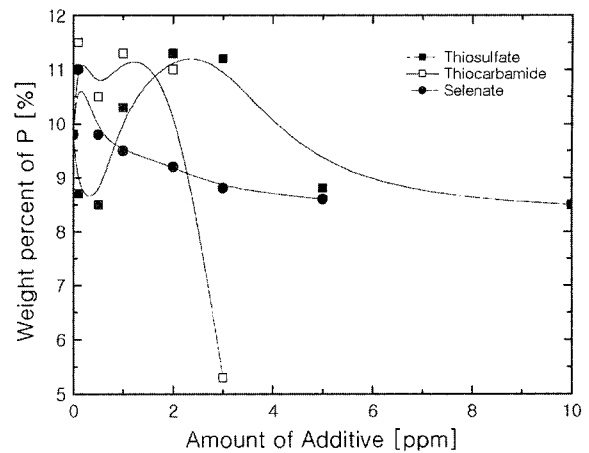


Fig. 3. Phosphorous content in the deposit vs. amount of additive.

사용하여 실험한 결과 그림 2에 나타내었듯이 안정제가 첨가되지 않은 도금액에서 석출속도는 11.9 µm/h를 나타내었으나, 티오카바미드가 도금액에 미량 첨가되었을 경우 서서히 도금속도는 감소하는 경향을 보이다가 약 3 ppm 첨가된 경우 도금속도는 약간 증가하여 14.5 µm/h의 도금속도를 관찰할 수 있었다. 한편 그림 3에 나타내었듯이 이 실험을 통해 도금표면에 석출된 인 함유량을 관찰한 결과 표면에 공석된 인 석출량은 초기에는 약 10 wt.% 정도로 관찰할 수 있었으며 첨가량이 2 ppm 이상에서는 인 석출량은 급격히 감소하여 약 3 ppm에서 도금표면에 석출된 인 함량은 5.5 wt.% 정도로 나타내었다. 이 첨가제는 전반적으로 용액의 안정성을 향상시키지는 못하였고, 아세트산 등 일부 착화제 성분과 반응하여 욱의 자기분해 반응을 진행시키는 현상이 관찰되었다.

##### Selenate

무전해 니켈 도금액에 안정제로 셀레산염을 첨가하여 도금실험을 수행한 결과 0.1 ppm 셀레산염을 미량 첨가한 도금액에서의 도금속도는 7.8 µm/h로 첨가제를 첨가하지 않은 도금액보다 도금속도는 감소함을 관찰할 수 있었으며 셀레산염의 첨가량이 1 ppm까지는 도금속도가 9.9 µm/h로 약간 증가하였으나 5 ppm을 첨가하였을 때 도금속도는 6.9 µm/h로 감소함을 관찰할 수 있었고 10 ppm 이상 첨가하였을 경우 석출반응이 더 이상 진행되지 않음을 관찰할 수 있었다. 표면에 석출된 인의 석출량을 관찰한 결과 셀레산염이 0.1 ppm 첨가될 경우 인은 11 wt.% 석출되었으며 셀레산염의 첨가량이 증가할수록 인의 석출량은 감소하여 3 ppm의 셀레산염이 첨가되어 얻어진 도금표면에서는 인이 9 wt.% 정도

석출됨을 관찰할 수 있었다.

**Thiosulfate**

무전해 니켈 도금액에 티오황산칼륨을 안정제로 사용하여 실험하였다. 이 실험결과 도금액에 0.1 ppm의 안정제가 사용되었을 경우 도금속도는 약간 증가하여 12.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ 였으며 약 2 ppm의 농도 구역까지 석출속도는 커다란 변화는 없었다. 그러나 2 ppm 이하 저농도 영역에서는 도금액이 자기 분해 경향을 나타내었으며 첨가제의 농도가 5 ppm일 경우 용액은 안정화되고 석출속도도 16.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 다시 증가함을 관찰할 수 있었다. 안정제의 첨가량을 더욱 증가시켜 10 ppm일 때 도금 속도는 20.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 급속히 증가함을 관찰할 수 있었다.

도금피막에 석출되는 인 석출량을 EDS를 이용하여 측정한 결과 0.1 ppm의 안정제를 첨가하여 얻어진 시편에 석출되는 인 석출량은 10 wt.% 정도였으나 안정제의 농도가 증가하면 공석된 인 함량도 증가하여 약 2~3 ppm 농도영역에서 약 11.5 wt.% 정도로 최대점을 보이는 것을 알 수 있었다. 안정제 농도가 그 이상 증가하면 무전해 석출피막에서의 인 함량은 다시 감소하여 첨가량이 5 ppm 이상일 때 석출된 인 함량은 약 8.8 wt.%이하를 나타내었다.

**4.1.2 금속계 안정제**

금속염은 수용액 중에 용해되어 양이온을 공급하는 안정한 화합물을 형성하며 차아인산염을 인산염으로의 산화시키거나 피도체의 촉매작용을 억제하는 반응이 일어나지 않아야 한다. 이러한 중금속 양이온은 대부분 니켈금속에 비해 표면장력이 낮고 전해질용액에서 계면활성화 특성을 갖는다. 따라서 자발적 분해반응을 유발하는 부유입자의 표면에 우선 선택적으로 흡착, 환원되어 니켈이온의 수용액 내에서의 석출을 억제하거나 피도체의 표면에 우선 흡착되어 니켈 금속의 핵생성을 억제하여 균일한 도금피막과 미세한 결정구조를 갖게 하는 기능을 부여하게 된다<sup>9)</sup>. 무전해 니켈공정에서는 니켈금속이 평탄한 면에서는 선형 확산을 하는 반면 모서리 부근에서는 비선형 확산을 한다고 알려져 있다. 이러한 금속계 안정제는 피도체의 모서리 부근에 우선 선택적으로 흡착하여 니켈금속의 석출을 억제하여 니켈금속의 비선형 확산현상에 의해 형성되는 혹(nodule) 등의 발생을 억제할 수 있다<sup>15)</sup>.

**납**

그림 4에 나타낸 바와 같이  $\text{Pb}^{2+}$  이온을 공급하는 안정제를 첨가하여 실험한 결과 납이온 농도

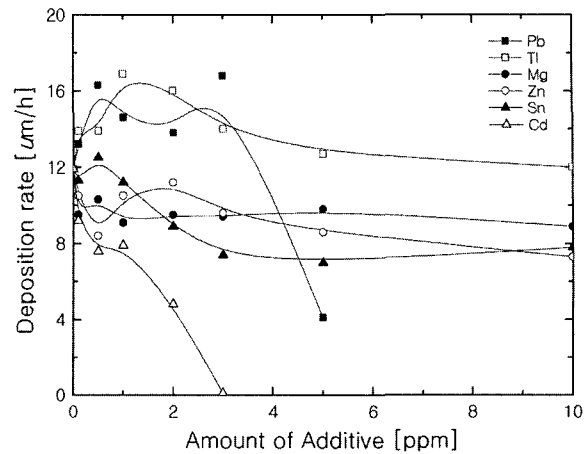


Fig. 4. Effect of stabilizer concentration on the deposition rate.

0.1 ppm에서 약 13.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 나타냈으며 첨가량이 증가할수록 석출속도는 증가하여 3.0 ppm에서 16.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 관찰할 수 있었으나 그 이상에서는 다시 석출속도는 감소하였다. 이 실험에서 얻어진 도금표면의 인 석출량은 첨가제가 없는 경우 인 석출량은 9.8 wt.%였으나, 납이온 첨가제를 첨가하는 경우 도금피막에서 평균 약 6.0~8.0 wt.%의 인 함량을 관찰할 수 있었으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 도금속도가 가장 높게 관찰되어진 농도 3 ppm에서는 인 공석량은 6.8 wt.%로 낮은 함량을 얻을 수 있었다.

**탈륨**

무전해 니켈도금액에서 가장 널리 사용되는 탈륨(thallium)을 0.1 ppm 첨가한 경우 석출속도는 14  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 관찰되었으며 첨가량을 1 ppm으로 증가한 경우 도금속도 또한 증가하여 17  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었으며 농도를 2 ppm으로 증가한 결과 석출속도는

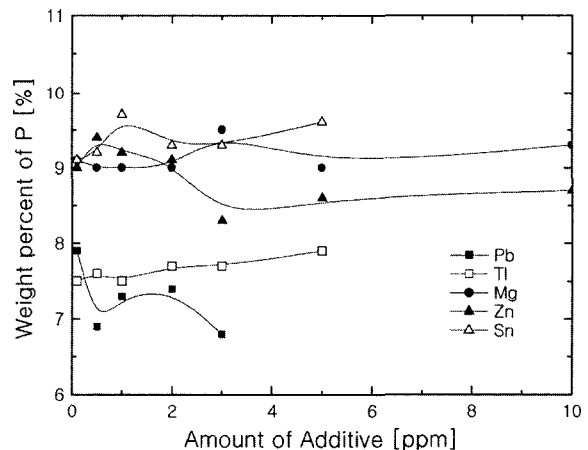


Fig. 5. Effect of stabilizer concentration on phosphorous content in the deposit.

16  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 소폭 감소하였고, 그 이상의 안정제를 첨가하였을 경우 도금속도는 더욱 감소하여 5 ppm에서 12.7  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었다. 첨가제의 양을 100 ppm까지 증가시켜도 도금속도는 11  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 서서히 감소하며 넓은 농도 영역에서 용액의 안정성에 부정적인 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 이 실험을 통해 얻어진 시편의 인 공석은 탈륨의 농도가 0.1 ppm에서 7.5 wt.%, 5 ppm에서 7.9 wt.%를 나타내었다. 탈륨의 첨가량을 50 ppm로 급격히 증가시킨 경우에도 인 석출량은 7.4 wt.%로 거의 동일함을 알 수 있었다.

#### 마그네슘

안정제로 마그네슘을 사용하여 도금실험을 수행한 결과 모든 영역에서 도금액은 안정하였으며, 마그네슘을 0.1 ppm 첨가하였을 경우 도금속도는 9.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 0.2 ppm에서는 10.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ 으로 소폭 증가하였고, 1 ppm에서는 약 9.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 첨가제의 양을 대폭 1,000 ppm로 증가시켜도 도금속도는 커다란 변화가 관찰되지 않았다. 무전해 니켈 도금액에 마그네슘을 첨가하여 도금한 시편의 표면에서 석출된 인 석출량은 약 9 wt.%이었으며 인 석출량은 마그네슘의 첨가량 변화에 따라 큰 영향을 받지 않음을 관찰할 수 있었다.

#### 아연

도금액에 아연을 안정제로 도금실험을 수행하였을 경우 니켈금속의 석출속도는 아연농도가 0.5 ppm 첨가된 경우 11  $\mu\text{m}/\text{h}$ 임을 관찰할 수 있었으며 첨가량을 증가시켜 1 ppm의 경우 11.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 으로서 도금속도에 큰 영향을 주지 않음을 관찰할 수 있었다. 첨가량을 증가시킬수록 도금속도는 서서히 감소하였으나 아연도 탈륨과 마찬가지로 피도금체에 석출 가능한 첨가량 영역이 넓은 것을 관찰할 수 있었다. 도금피막에 석출된 인 공석량은 0.5 ppm인 경우 약 9.5 wt.%, 5 ppm이 첨가된 도금액의 경우 인 석출량은 9.1 wt.%로서 아연 안정제의 인의 공석함량이 평균 약 9.5 wt.%를 나타내었다.

#### 주석

안정제로 주석을 사용한 결과 농도를 0.1 ppm로 조정하였을 경우 11.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 관찰할 수 있었으며, 0.5 ppm에서는 12.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 그 이상 첨가하였을 경우 도금속도는 서서히 감소하여 1 ppm에서 11.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었다. 최대 주석농도를 500 ppm로 증가하였을 경우 석출반응이 멈춤을 관

찰할 수 있었다. 안정제로 주석을 첨가하였을 경우 표면에 석출된 인공석출량을 EDS로 관찰한 결과 모든 실험영역에서 약 9.5 wt.%를 나타내었다.

#### 카드뮴

무전해 니켈 도금액에 안정제로 카드뮴을 첨가하였을 경우 도금속도는 0.1 ppm의 카드뮴이 첨가된 도금용액에서의 석출속도는 9.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었으나 그 이상에서는 석출속도는 감소함을 관찰할 수 있었다. 0.5 ppm의 농도에서는 7.6  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 5 ppm에서는 4.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 카드뮴의 첨가량이 증가할수록 급속히 감소함을 관찰할 수 있었으며 10 ppm 이상이 첨가될 경우 석출이 더 이상 진행되지 않음을 관찰할 수 있었다.

#### 4.1.3 산화물계 안정제

산화물계 안정제는 수용액 중에 산소를 함유한 음이온 화합물, 즉  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  등이 사용되어지고 있다. 이러한 산화물계 안정제는 산화제로서 차아인산염과 수소원자의 반응에 의해 생성되는 포스핀을 산화시켜 무전해 니켈 용액내에서 니켈염을 환원시키는 자발적 분해반응을 억제하는 역할을 한다고 알려져 있다.

#### 비소산화물

비소산화물(Arsenic)을 0.1 ppm 도금액에 첨가하였을 경우 니켈 석출속도는 6.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 0.5 ppm에서는 4.4  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었다. 이 도금액에 비소산화물의 양을 증가시켜 1 ppm 첨가할 때 니켈의 도금속도는 증가하여 7.7  $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 나타내었으며 5 ppm 첨가할 경우 도금속도는 7.2  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 10 ppm의 비소산화물을 첨가할 때 7.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 도금속도는 1 ppm 이상 10 ppm 이하의 첨가량 변화사이에서 그다지 큰 차이를 나타내지 않음을 관찰할 수 있었으며 50 ppm의 비소산화물을 첨가할 경우 4.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 도금속도를 나타내었고 100 ppm의 비소산화물을 첨가할 때 도금이 되지 않음을 관찰할 수 있었다. 이 실험을 통해 얻어진 시편의 표면에 공석된 인의 석출량을 관찰한 결과 비소산화물이 0.1 ppm 첨가되었을 경우 인은 11.2 wt.% 정도 석출되었으며 비소산화물의 첨가량이 증가할수록 인의 석출량은 감소하여 5 ppm의 비소산화물이 첨가될 경우 8.5 wt.% 정도의 인이 석출되었으며 비소산화물을 10 ppm 첨가하여 얻어진 시편에서는 인의 석출량이 증가하여 9.8 wt.%정도 석출됨을 관찰할 수 있었다. 또한 이 실험 중 도금액에 0.5 ppm 이하의 비소산화물이 첨가될 경우 도금액은 자기분해 되는 것을 관찰 할

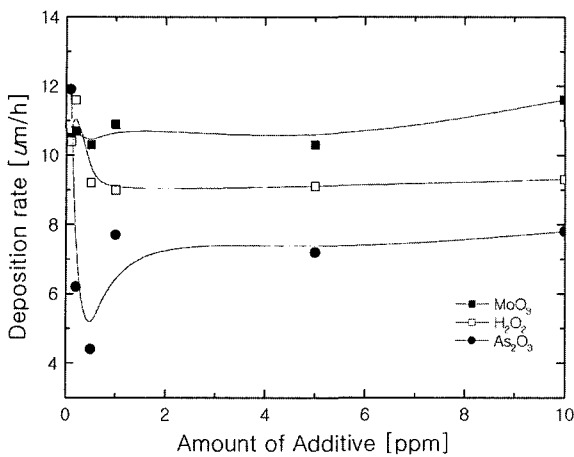


Fig. 6. Effect of stabilizer concentration on the deposition rate.

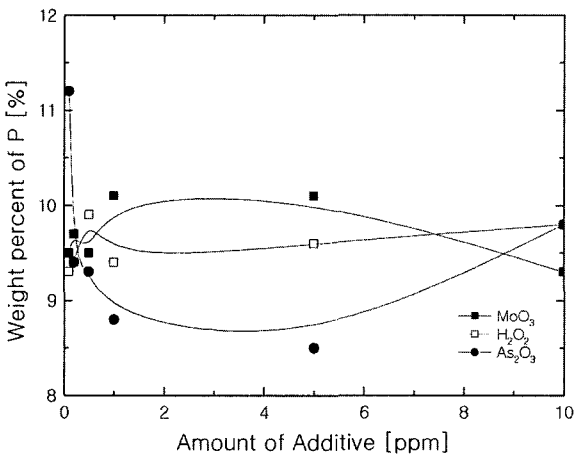


Fig. 7. Effect of stabilizer concentration on the phosphorous content in the deposit.

수 있었으며 1 ppm 이상의 안정제가 첨가될 때 도금액은 안정해짐을 관찰할 수 있었다.

몰리브덴산화물

그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 무전해 니켈 도금액에 안정제로 몰리브덴을 첨가한 결과 석출속도는 0.1 ppm에서 10.5 μm/h를 나타내었으며, 그 이상의 농도에서는 석출속도는 거의 일정하게 유지되었고 10 ppm에서 소폭 증가한 11.6 μm/h를 나타내었으나, 그 이상의 농도에서는 석출속도는 서서히 감소하여 500 ppm에서 석출반응이 더 이상 진행되지 않음을 관찰할 수 있었다. 도금된 시편을 EDS로 성분 분석한 결과는 그림 7에 나타내었고 모든 실험영역, 즉 몰리브덴 농도가 0.1~100 ppm의 영역까지 석출된 인의 함량은 약 9~10 wt.% 정도임을 관찰할 수 있었다.

과산화수소

도금액에 안정제로 과산화수소를 사용하여 도금

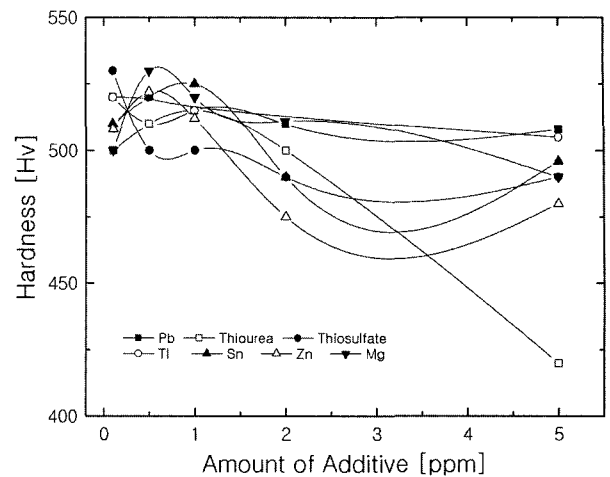


Fig. 8. Effect of stabilizer concentration on the hardness of Ni-P deposit.

실험을 수행하였다. 무전해 니켈 도금액에 과산화수소를 0.1 ppm 첨가하였을 경우 도금속도는 10.4 μm/h, 1.0 ppm인 경우 9 μm/h의 도금속도를 관찰할 수 있었고 과산화수소의 농도가 100 ppm까지 석출속도는 일정하게 유지됨을 관찰할 수 있었다. 500 ppm의 과산화수소를 첨가할 때에는 더 이상 석출반응이 진행되지 않았다. 이 실험을 통해 얻어진 시편의 인 석출량은 모든 실험 영역에서 9~9.5 wt% 정도의 인이 석출됨을 알 수 있었다.

4.2 안정제에 따른 도금피막 특성 평가

4.2.1 도금피막의 경도

본 실험에서 각각의 안정제가 도금피막의 기계적 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 경도변화를 측정하였다. 경도측정은 비커스 미소 경도시험기 (DM-8, Affri)를 사용하였고 인가된 부하는 50 gf/10 sec이었고 그 결과는 그림 8에 다시 나타내었다.

본 시험결과 안정제의 작업 농도영역에서는 농도 변화에 따라 경도 값은 커다란 차이를 나타내지 않았으나, 안정제의 종류에 따라서는 일정한 범위에서 소폭 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 티오요소의 경우 안정제의 농도가 2 ppm이하에서는 납, 탈륨 등의 중금속계 안정제와는 비슷한 500 Hv를 나타내었으나, 그 이상의 농도 영역에서는 경도 값이 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이 실험을 통해 첨가제의 종류는 도금피막의 경도 값에 그다지 큰 영향을 미치지 않음을 관찰할 수 있었다.

4.2.2 표면조직

무전해 니켈 도금액에 안정제의 종류 및 농도변화에 따른 도금 피막의 표면형상을 관찰하기 위해 황화물계는 티오황산칼륨, 중금속계는 납 그리고 산

화물계는 비소산화물 안정제를 각각 선정하여 실험을 수행하였다. 3가지 종류의 안정제의 첨가농도는 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0, 10 ppm으로 각각 변화시켜 FE-SEM(SIRION<sup>PM</sup>, FEI company)을 이용하여 얻어진 무전해 니켈 도금표면의 사진을 그림 9~11에 나타내었다.

그림 9는 안정제로 VI B족 첨가제인 티오황산칼륨을 첨가하여 얻어진 시편의 도금피막을 관찰한 것으로 1~2 ppm 이하 저농도 구간에서는 석출표면이 매끄럽지 못하고 부분적으로 피트가 발생되는 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 티오황산칼륨의 저농도 영역에서 니켈염의 자기분해 경향에 의한 무전해 니켈도금액의 낮은 용 안정성과 연관이 있는

것으로 판단된다. 안정제 농도가 그 이상 증가하면 용의 안정성과 함께 수소가스 발생에 의한 피트가 감소하고 표면의 평활성이 개선되는 형상을 나타내었다. 안정제의 농도가 더욱 증가하여 10 ppm 이상 첨가될 때 시편표면에 불규칙한 크기의 오렌지 껍질모양의 표면 조직으로 전환되는 것을 관찰할 수 있었다.

금속계 안정제로 납을 선택하여 실험을 수행한 결과 얻어진 시편의 무전해 니켈도금 피막을 관찰한 결과를 그림 10에 다시 나타내었다. 납이 0.5 ppm 이하 소량 첨가된 저농도 영역에서의 경우 도금표면이 매끄럽지 못하고 전반적으로 미세한 불규칙한 굴곡무늬 형태의 조직이 형성됨을 관찰할 수 있었

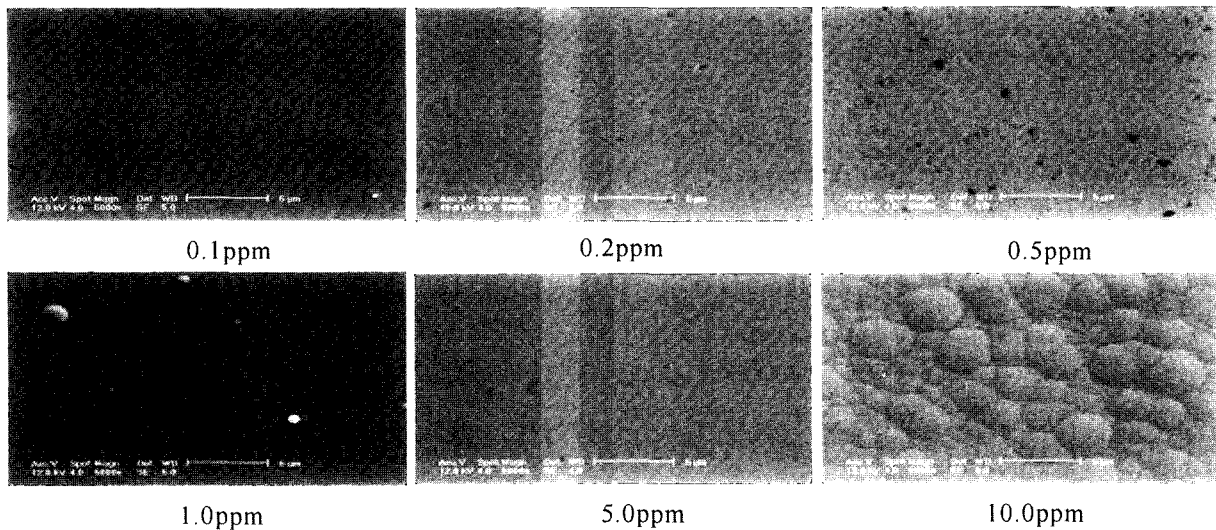


Fig. 9. SEM micrographs of EN deposits with different concentration of Thiosulfate (magnification: 5,000 $\times$ ).

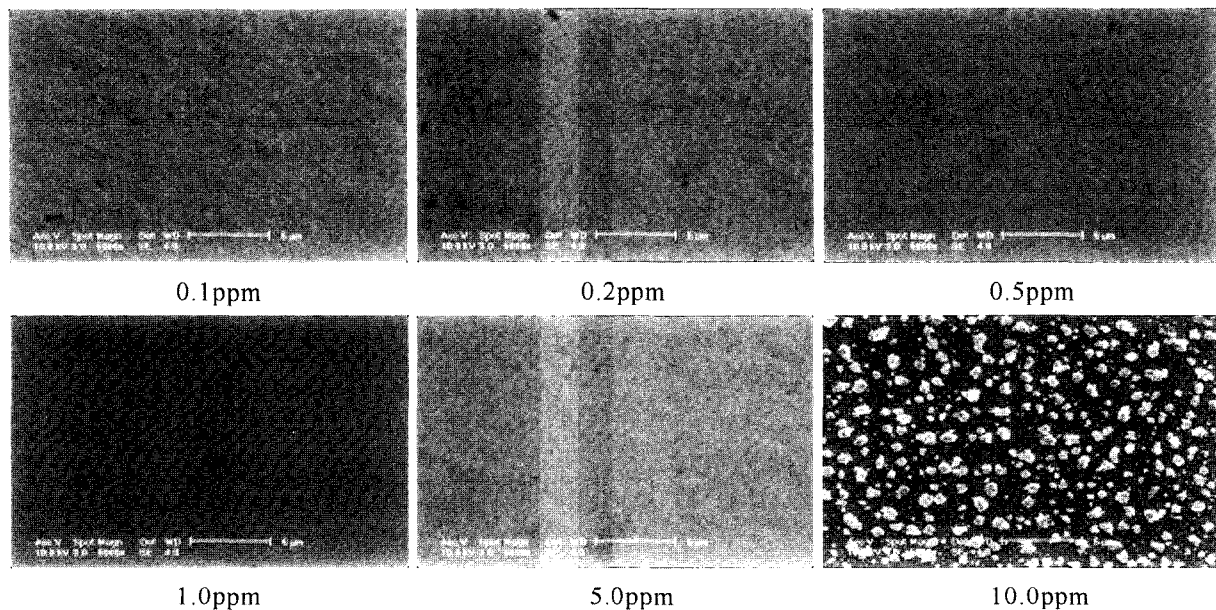


Fig. 10. SEM micrographs of EN deposits with different concentration of lead (magnification: 5,000 $\times$ ).

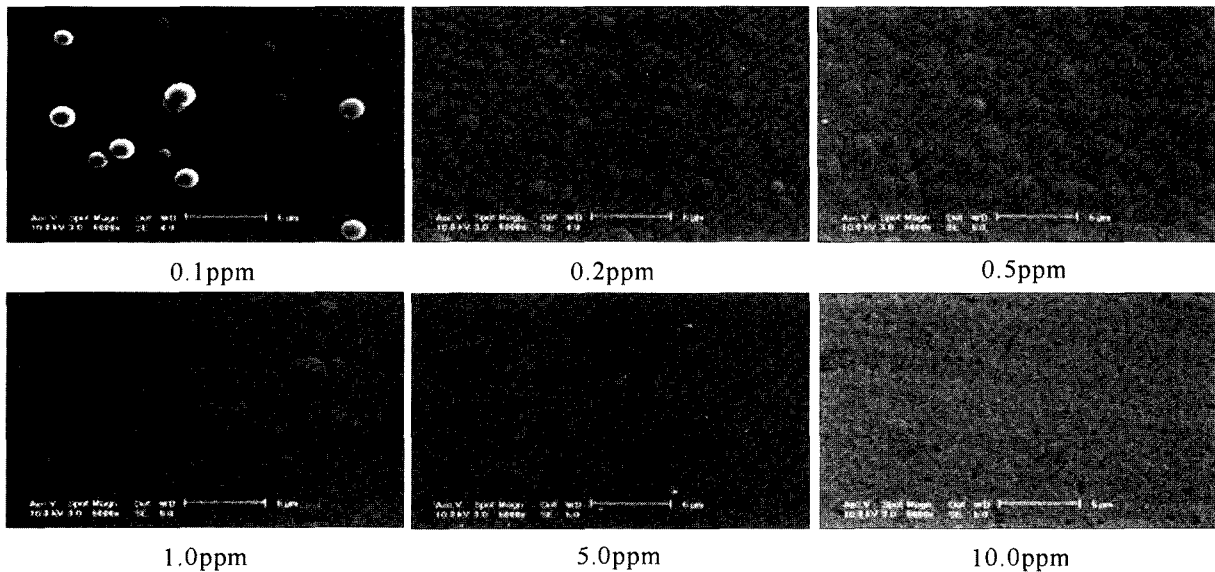


Fig. 11. SEM micrographs of EN deposits with different concentration of Arsenic (magnification: 5,000 $\times$ ).

다. 납의 첨가량을 그 이상 증가시키면 도금표면 형상이 개선되고 농도범위가 약 1.0 ppm 전후에서는 비교적 평활한 우수한 피막을 얻을 수 있었다. 납의 첨가량을 그 이상 증가시켜 5 ppm에서는 저농도 범위에서 나타나는 굴곡무늬 형태의 표면조직을 다시 관찰할 수 있었으며 약 10 ppm에서는 석출이 더 이상 진행되지 않고 피도체인 철소에서 침모양의 부분적인 니켈 석출이 관찰되었다.

무전해 니켈 도금액의 안정제를 비소산화물을 적용한 결과를 그림 11에 나타내었다. 산화력이 강한 비소산화물을 0.1 ppm 첨가하였을 때 도금 피막조직 형태가 부분적으로 1~2  $\mu\text{m}$  크기의 돌기 형태의 조직과 함께 전반적으로 미세한 굴 꺾질 형태의 표면조직을 나타내었다. 안정제 농도를 소폭 상승시켜 비소산화물을 0.2~0.5 ppm을 첨가하면 굴 꺾질 균상의 표면조직이 그 영역을 넓혀가는 현상을 나타내다가 약 1 ppm 이상에서는 다시 조금씩 줄어들어 약 10 ppm에서는 대부분 그 형상이 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 비소산화물을 안정제로 사용할 경우 저농도 영역에서 고농도 영역으로 바뀔 때 욱의 안정성이 개선되는 효과와 연관이 있다고 사료된다.

## 5. 결 론

무전해 니켈 도금액에 첨가되는 안정제의 종류와 첨가량 변화에 따른 도금속도와 표면에 석출되는 인 공석량, 경도, 도금된 표면의 조직의 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유기·무기물 VI B족 안정제인 셀레늄과 티

오요소는 대부분 1 ppm 이하 저농도 영역에서 안정제 역할을 수행하나 그 이상에서는 도금액의 자기분해를 촉발시키고, 티오황산칼륨의 경우 농도가 증가 할수록 석출속도와 욱의 안정성을 개선하는 효과와 함께 지속적인 석출속도의 증가를 보였다.

2. 금속계 안정제는 납과 카드뮴을 제외하고는 전반적으로 농도 변화에 따른 도금속도 및 인 석출량에는 큰 영향을 미치지 않는 않았지만 넓은 농도영역에서 니켈염의 자기분해를 억제하여 도금액의 안정성에 기여함을 알 수 있었다. 납과 탈륨의 경우 저농도 영역에서 석출속도를 상승시키는 효과를 보였다.

3. 무전해 니켈 석출반응시 발생하는 포스핀( $\text{PH}_3$ )의 산화를 통해 니켈염의 자기분해를 억제하는 산화물 형태의 안정제는 단독 사용시 니켈 석출특성 및 욱의 안정성을 개선하는 효과는 크지 않은 것으로 나타내었다.

4. 안정제의 종류 및 첨가량을 변화에 따른 니켈 피막의 경도 값을 측정된 결과 농도 증가에 따라 경도값은 소폭 하락하는 경향을 보였고, 금속계 안정제를 사용하였을 때의 경도값은 평균 500~550Hv 정도를 나타내었다.

5. VI B족 안정제인 티오황산칼륨의 경우 1~2 ppm 이하 저농도 구간에서는 석출표면이 매끄럽지 못하고 피트가 발생되었으나 농도가 그 이상 증가하면 욱의 안정성과 함께 수소가스 발생에 의한 피트가 감소하고 표면의 평활성이 크게 개선되었다.

6. 금속계 안정제인 납의 경우 0.5 ppm 이하 소량 첨가된 저농도 영역에서의 경우 도금표면이 매끄럽지 못하고 전반적으로 미세한 불규칙한 굴곡무



의 형태(meander)의 조직이 형성되었으나 농도범위가 약 1.0 ppm 전후에서는 비교적 평활한 우수한 피막을 얻을 수 있었다.

7. 비소산화물은 1 ppm 이하에서는 농도가 증가할수록 미세한 굴 꺾질 형상의 표면조직이 그 영역을 넓혀가는 형상을 나타내다가 약 1 ppm 이상에서는 다시 조금씩 줄어들어 약 10 ppm에서는 대부분 그 형상이 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.

### 참고문헌

1. A. Würtz, C. R. Hebd, Seances Acad, Sci., 18 (1844) 702.
2. Han Keping, Jing Li Fang, Metal Finishing, (1997) 73-75.
3. A. Brenner, G.E. Riddell, J. Res, Nat. Bur. Stand, 37 (1946) 31-34.
4. U.S.-Patent, (1916) 1.207.218.
5. A. Brenner, G. E. Riddell, J. Res, Nat. Bur. Stand, 39 (1946) 385-395.
6. Hiroshi Matsubara, Takehide Yonekawa *et al.*, Electrochimica Acta, 47 (2002) 4011-4018.
7. Kwang Lung Lin, Jia wei Hwang, Materials Chemistry and Physics, 76 (2002) 204-211.
8. Seung Jun Jung, Soo Gil Park, J. Electrochem. Soc., 3 (2000) 196-199.
9. Georgi G. Gawrilov, Chemische Vernicklung, Eugen G. Leuze Verlag, (1974).
10. Wolfgang Riedel, Funktionelle Chemische Vernicklung, Eugen G. Leuze Verlag, (1989).
11. G. Gutzeit, Plating, 46 (1960) 58-64, 47, 1275-78, 48, 1377-78.
12. G. Schmitt, Galvanotechnik. 59, (1968) 666-669.
13. K. Schwitzgebel, Metalloberfläche, 19 (1965) 390-391.
14. W. J. Cheong *et al.*, Appl. Surf. Sci., 229 (2004) 282-300.
15. H. Honma, Electrochimica Acta, 47 (2001) 75-84.