

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2009.33.9.913

슈퍼크리티컬 나노 플레이팅에 의한 표면개질

김윤해** · 배창원* · 김도원** · 문경만† · 김동훈** · 조영대** · 강병윤***
(2009년 2월 13일 접수, 2009년 8월 1일 수정, 2009년 8월 4일 심사완료)

The Surface Improvement by Supercritical Nano Plating

Yun-hae Kim, Chang-won Bae, Do-wan Kim, Kyung-man Moon, Dong-hun Kim,
Young-dae Jo and Byung-yoon Kang

Key Words : Supercritical(초임계), Ni Nano Plating(니켈나노도금), Solubility(용해도), Dispersion(분산성), Plating Surface Condition(도금표면상태)

Abstract

In this study, supercritical nano plating was performed to observe its effect on materials. Using supercritical carbon dioxide as a solvent, we observed how different pressures and temperatures of the supercritical fluid affected the process and its outcome. The plating current increases as pressure increases from 8 MPa to 16 MPa, but it decreases after that. Similarly, the plating current increases as temperature is increased from 35 °C to 45 °C, but the current decreases after that. Also, the thickness of the wet electrolyte plating is about 35~50 μm, while the thickness of the plating done using supercritical fluid is about 20~25 μm. At the results, It to it is considered that supercritical nano plating enable to form more thin and stable plating than wet electroplating methods. Also both of the electroplating methods could be affected plating quality by surface condition, and the supercritical nano plating has been confirmed to product more uniform plating surface than wet electroplating.

1. 서 론

도금의 장식과 표면보호를 목적으로 사용되고 있지만, 최근에는 도금을 통해서만 얻을 수 있는 표면의 특성화 및 기능화를 이용한 고 기능성 제품을 얻기 위해 다양한 연구가 이루어지고 있다.⁽¹⁾ 기계 부품의 상온과 고온에서 뛰어난 내부식성을 부여하기 위한 표면 개질용 도금에서부터,⁽²⁾ 최근에는 컴퓨터 및 정보통신 산업의 발달과 더불어 반도체 외부의 lead frame 등의 부품 관련 도금⁽³⁾과 회로 기판의 도금 등 고 기능성 도금이 증가하고

있는 것이다. 이런 도금산업이 발전하기 위해서는 미국, 일본 등 선진국의 도금기술을 능가하는 고 기능성 도금기술을 익히고 또한, 생산원가의 10 % 를 차지하는 도금폐수처리비용을 절감하는데 중점을 두어야 한다⁽⁴⁾

전기도금은 낮은 저항을 가지는 전기전도체 생산이 가능하며 진공장비에 비해 가격이 저렴하고 그 공정도 간단하여 MEMS (Micro Electro Mechanical System)나 전자 포장분야에 많이 사용되고 있다.⁽⁵⁾ 전기도금에 사용되는 소재로는 Cu, Ni, Cr, Zn 등의 금속이 많이 사용되고 있다.

이중에서 니켈 전기도금은 정밀성, 광택성, 평활성, 금속표면성, 청결성 등과 더불어 고온에서의 내부식성 및 성형성, 용접성을 향상 시킬 수 있으므로 주로 철강제품이나 구리제품의 표면 도금 등에 사용된다.⁽⁶⁾ 또한 전자제품 분야에서는 커넥터용 금도금 확산 방지막으로도 중요한 역할을

† 책임저자, 회원, 한국해양대학교 조선기자재공학부
E-mail : lab@hhu.ac.kr
TEL : (051) 410-4352

* 한국해양수산연수원

** 한국해양대학교 조선기자재공학부

*** (주)도하인더스트리

하고 있다.⁽⁶⁾

그러나 이러한 니켈 전기도금은 소형 제품이나 복잡한 형태의 구조물에 사용하는 경우에는 표면에 전류밀도가 불균일하게 분포하게 되어 불균일한 도금층 두께를 유발하게 된다. 따라서 균일한 도금층 두께를 얻고 소형과 복잡한 구조물에도 박막화된 균일한 도금층을 얻을 수 있는 초 임계 유체를 이용한 도금개발 연구가 지속되고 있다.⁽⁷⁾

초 임계 유체란 임계온도, 임계압력 이상을 가할 때, 형성되는 액체도 기체도 아닌 상태의 유체를 말한다. 이와 같은 초 임계 유체는 높은 용해도, 빠른 물질전달속도, 낮은 점도 및 높은 침투성을 가지고 있다.⁽⁸⁾

이런 초 임계 유체를 이용한 도금에 관한 연구로서 Yoshida 등⁽⁹⁾은 비 이온성 계면활성제와 전해질을 이산화탄소 초 임계 유체와 함께 사용, 전도성과 분산성을 개선하여 도금욕으로 사용하였고, Park 등⁽¹⁰⁾은 이러한 초 임계 유체를 이용하여 니켈도금을 함으로써 도금액의 사용량을 기존 도금량의 25 % 수준으로 줄였다. 이러한 선행 연구는 전해질 용액의 특성에 한정된 범위에서 이루어졌다.⁽¹¹⁾

본 연구에서는 초 임계 이산화탄소를 이용하여 온도와 압력이 도금 표면에 미치는 영향과 도금 전 표면상태가 도금 후에 미치는 영향, 도금막의 두께와 전기에너지에 따른 표면특성에 관한 고찰하고자 연구를 수행 하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

순도 99 %의 고순도 구리판을 가로 1 cm, 세로 1 cm의 크기로 잘라 음극선에 연결하고 지름 2 cm인

니켈 너겟을 양극선에 연결하여 전기도금을 실시하였다. 이때 구리판과 니켈 너겟의 간격은 3.5 cm로 고정시켰다. 도금을 할 구리판에는 표면에 존재하는 이물질을 제거하기 위해 80 ℃ 아세톤에 침지시켜 5분간 세척을 하고 건조 시킨 후 사용하였다.

Table 1 은 각 용액의 초 임계 온도 및 압력을 나타낸 것이다. 이와 같이 각각의 용액에서 초 임계점은 존재한다. 그러나 비교적 상온과 가까우며 취급 시 안전하고 가격이 저렴한 이산화탄소를 이용하기로 하였다. 또한 반응조에 액체 이산화탄소 주입을 위해 액화이산화탄소를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 실험 장비

Fig. 1 은 SCNP(Super Critical Nano Plating) 장비를 나타낸 것이다. 도금 반응조는 200 ml 의 용량을 가지고 있으며, 재질은 스테인레스의 합금으로 이루어져 있다. 또한, 30 V / 5 A 까지 인가되는 power supply 를 이용하여 전원을 공급하였다.

CO₂ Tank 에서 나온 CO₂ 는 액체상태로 반응조로 들어가야지만 교반이 이루어져 초 임계 상태가 된다. 따라서 CO₂ Tank 에서 나온 액체 CO₂ 는 상온에서 기화되지 않도록 냉각 후 가압펌프에 의해서 도금 반응조로 액체상태로 들어가게 된다. 이때, 초 임계 상태에 관여하는 반응조 내부의 압력과 온도를 변화시켜 실험을 하였다. CO₂ 의 임계압력 이 후 압력 8 MPa 부터 4 MPa 씩 증가시켜 20 MPa 까지 실험을 하였고, 이때 온도는 임계압력보다 높은 45 ℃에서 시행하였다. 그 후 온도에 관하여 임계온도 이 후 35 ℃부터 5 ℃씩 상승시켜 실험을 하였고, 이 때의 압력은 15 MPa 으로 하였

Table 1 Super Critical of Solvents

Solvents	critical temp.(°C)	critical press.(MPa)
Carbon Dioxide	31.1	7.28
Propane	96.7	4.19
Propylene	91.9	4.56
Cyclohexane	280.3	4.02
Isopropanol	235.2	4.7
Benzene	289.0	4.83
Toluene	318.6	4.06
Ammonia	132.5	11.13
Water	374.2	21.76

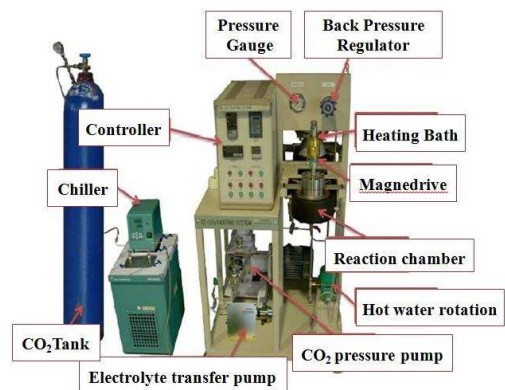


Fig. 1 Schematic diagram of SCNP system for plating

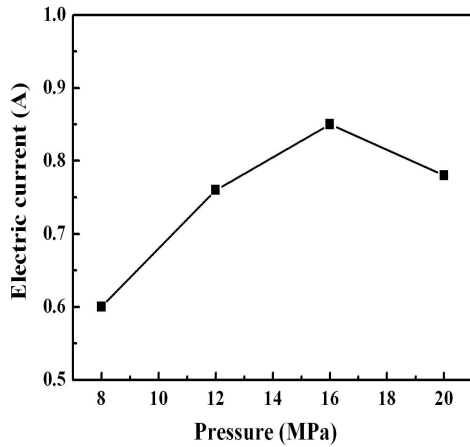


Fig. 2 Relationship between electric current and pressure in supercritical

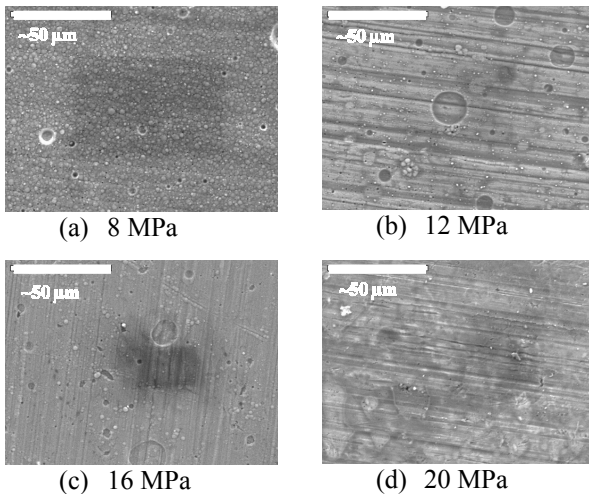


Fig. 3 SEM image of Ni nano plating by supercritical CO₂ at pressure

으며, 예비실험을 통해 이산화탄소와 전해액과의 체적비는 7:3으로 이산화탄소와 전해액의 용합을 위해 계면 활성제는 0.1 wt%로 고정하여 실험을 하였다.

초 임계 도금 공정과 습식전기도금과의 차이를 비교하기 위해 전해액에 2.3 V의 전압을 걸고 시편과 시편간의 거리, 도금 시간을 동일하게 하여 비교 실험을 하였다.

2.2.2 도금막의 물성평가와 분석

도금된 시편은 도금된 표면형상을 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 이용해서 촬영 및 관찰되었다. 또한, 시편의 절단면을 연마하여 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 통해 도금막의 두께와 성분분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 초 임계상태 특성

3.1.1 압력에 따른 초 임계 도금 막의 특성

임계점 이상의 온도에서 압력이 높아지면 이산화탄소의 용해도는 증가하며 임계점 부근에서 이산화탄소의 용해도는 급격히 증가한다. 임계압력 이후에서는 압력의 증가에 따른 용해도는 점점 낮아지고 15 MPa에서 최고의 용해도를 나타냈으며, 그 이후 압력범위에서는 오히려 용해도는 저하되는 경향을 나타냈다. 따라서 본 실험에서는 초 임계 이산화탄소의 주요 변수인 압력의 변화를 8 MPa부터 20 MPa까지 4 MPa씩 상승시켜 도금 실험을 실시하였다. Fig. 2는 압력이 전해질 용액의 전류에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 8 MPa에서부터 12 MPa까지는 도금 시 전류가 0.6 A에서 0.76 A까지 급격히 증가하면서, 16 MPa에서 0.85 A까지 전류량이 최고로 증가하다가, 이후부터는 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 15 MPa ~ 16 MPa에서 최고의 용해도가 나타나는 결과와 일치하며 20 MPa에서 도선에 흐르는 전류량이 떨어지는 것은 오히려 용해도가 저하되는 경향에 잘 맞아 떨어지는 결과로 사료된다.

Fig. 3은 압력조건이 8, 12, 16 그리고 20 MPa일 때, 초 임계 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 각 시험편은 도금 시험 전에 연마처리를 거치지 않았으며, 아세톤을 이용하여 표면에 이물질을 제거한 후 도금을 실시 하였다.

(a)는 8 MPa에서 도금된 표면의 현상으로 니켈 입자의 크기와 모양이 일정하지 못하고 표면에 물방울처럼 뭉쳐있는 현상이 관찰되었다.

(b)와 (c)는 각각 12 MPa, 16 MPa에서 도금된 표면으로 8 MPa보다는 안정된 표면이 관찰되었으나 부분적으로 니켈의 뭉침 현상을 관찰할 수 있었다. (d)는 20 MPa에서 실험한 것으로 압력이 가해질수록 도금된 표면에서 니켈이 뭉쳐있는 현상이 없어지고 고른 도금상태를 나타내는 경향을 보였다.

이러한 현상은 Yoshida 등의 선행 연구결과와 유사한 결과로 사료되며, 이는 전해액 자체를 도금의 매개체로 사용하는 기존의 도금과 달리 초임계 유체를 용매로 사용하는 초임계 이산화탄소 전해 도금은 전해질에 대한 유체의 용해도 증가로 인한 유체 내 전해질의 밀도가 도금 표면 품질에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단되며, 압력의 증가에 따른 용해도의 증가와 더불어 상승한 전해질의 밀도에 의해서 보다 조밀하고, 평활한 표면의

도금층이 형성되는 것으로 판단된다.

Fig. 4 는 압력에 따른 니켈 밀도량을 Line Analysis 를 통해 모재와 도금층 사이의 임의의 지점을 분석한 결과이다. Fig. 4 의 (a)와 (b)는 각각 8 MPa 와 12 MPa 에서 도금된 시험편의 니켈 도금량을 나타낸 것으로 54 에서 peak 의 값이 나타나며, (c)는 16 MPa 에서 도금된 시험편의 니켈 밀도량으로 53 에서 peak 의 값이 나타나는 것을 알 수 있다. 이 때, Fig. 4 의 (a)와 (d)에서 peak 의 값이 고르게 나타나지 않는 결과를 보이고 있는데, 이는 Fig. 2 의 압력에 따른 초 임계 상태의 통전 전류량에 대한 결과와 유사한 거동을 보이고 있는데,

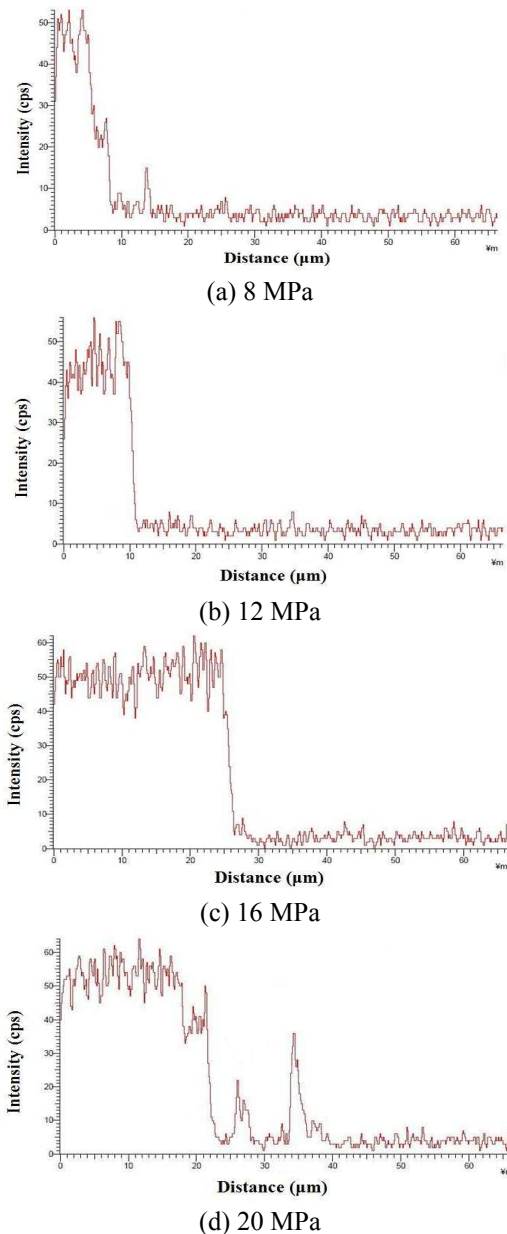


Fig. 4 Line analysis graph of Ni nano plating by supercritical CO₂ at pressure

이는 초 임계 상태에서는 용해도가 증가 할수록 통전 전류량이 많아져 석출되는 니켈 이온이 많아지고, 용해도가 감소하게 되면 통전 전류량이 줄어들면서 석출되는 니켈이온의 양도 감소하게 되는 현상에 기인한 결과로 사료된다. 또한, 도금된 표면의 형상은 통전 전류량과 니켈밀도가 가장 높을 때, 균일하고 우수한 도금막이 얻어진 것을 알 수 있었다. 이는 용해도가 에멀전 용액의 분산성에 관여를 하여 생긴 결과로 사료된다.

3.1.2 온도에 따른 초임계 도금막의 특성

본 실험에서는 초 임계 유체를 이용한 도금에서 초 임계 상태에 영향을 미치는 두 가지 변수 중 하나인 온도에 의한 영향을 알아보기 위해 임계온도 이상인 35 °C부터 50 °C까지 5 °C씩 상승하며 실험을 하였다. 또한, 압력은 사전시험을 통해 15

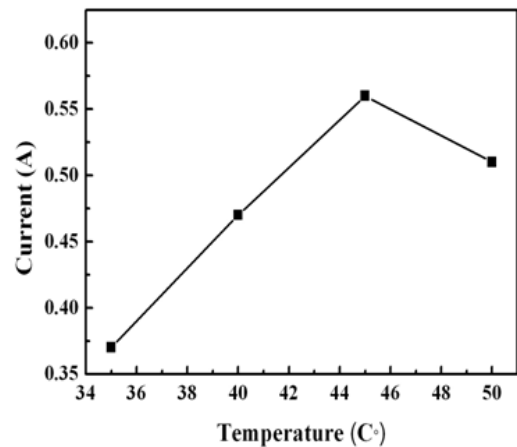


Fig. 5 Relationship between electric current and temperature in supercritical

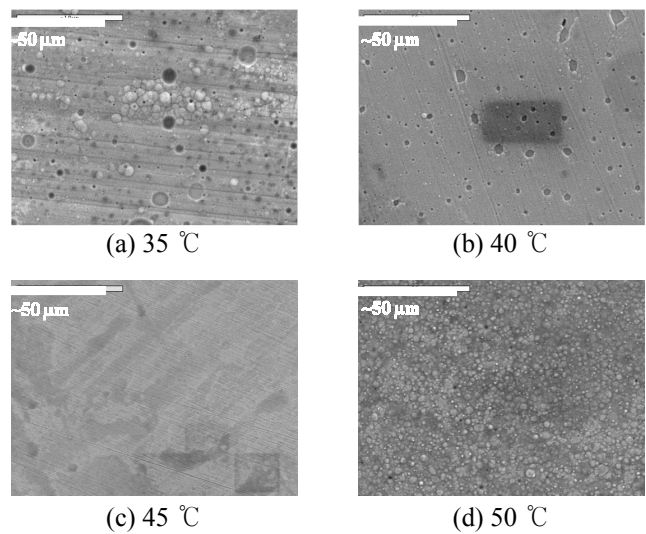


Fig. 6 SEM image of Ni-nano plating by supercritical CO₂ at temperature

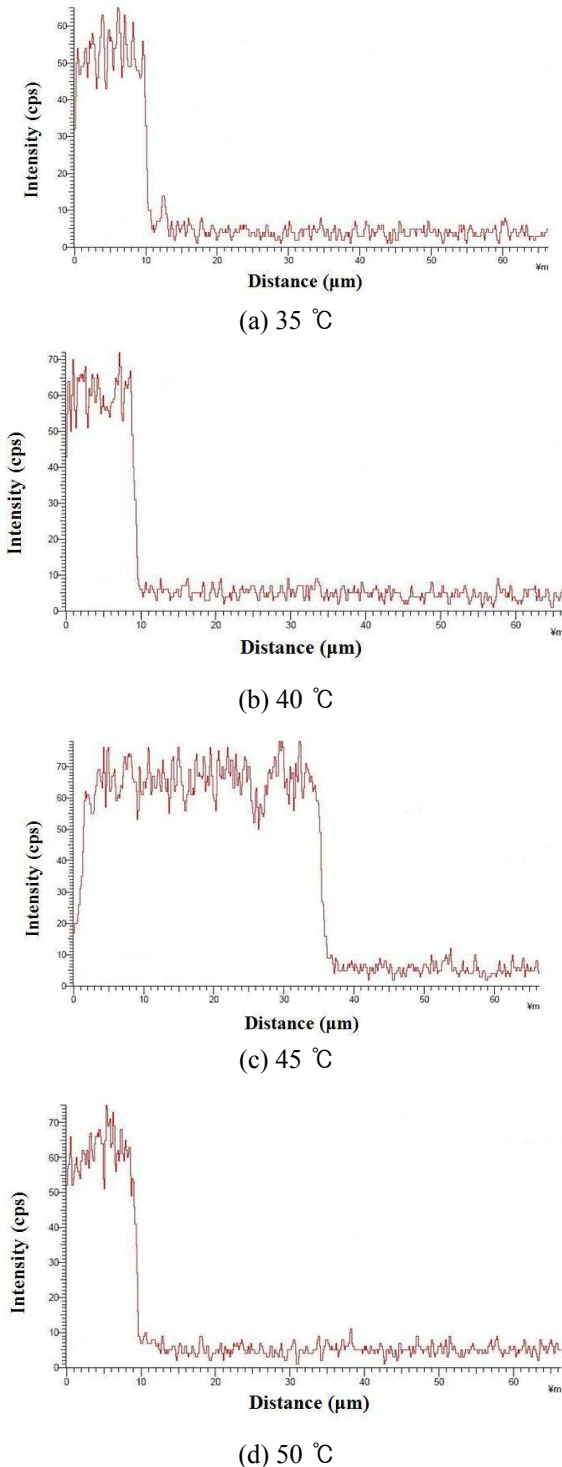


Fig. 7 Line analysis graph of Ni-nano plating by supercritical CO₂ at temperature

MPa 로 고정되었다. Fig. 5 는 온도에 따른 도금시 흐르는 전류량을 나타내었는데, 45 °C까지는 온도가 증가할수록 전류량이 증가하는 모습을 볼 수 있다. 이는 온도가 상승할수록 초 임계 유체의 용

해도가 증가하여 저항이 낮아지는 현상에 기인한 결과로 사료된다. 반면, 45 °C이상의 온도에서는 온도가 상승할수록 전류량이 감소하는 결과를 보이고 있는데, 이는 과도한 온도상승으로 인한 저항 발생으로 인하여 용해도가 저하되는 현상에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 6 은 온도에 따라 초 임계 유체를 이용하여 도금한 시험편의 표면을 SEM 으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. (a)는 35 °C에서 도금된 표면의 SEM 사진으로 시험편의 중간에 피팅에 의한 hole 이 나타난 것을 알 수 있는데, 니켈이 뭉쳐진 현상으로 사료된다. (b)는 40 °C에서 도금된 시험편의 표면으로서 아직도 hole 이 발생된 모습을 보이고 있지만, 35 °C에서 도금된 시험편의 표면에 비하여 니켈이 뭉쳐진 현상이 감소한 평활한 표면을 보이고 있다. (c)는 45 °C 에서 도금된 시험편의 표면으로 전체적으로 니켈 도금막이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. (d)는 50 °C에서 도금된 시험편의 표면으로서 도금된 시험편은 전체적으로 피팅보다 니켈의 뭉침 현상을 보이고 있다. 이는 온도가 상승할수록 초 임계 유체의 용해도가 저하하여 발생하는 현상으로 판단된다. 또한, 본 연구와 유사한 조건인 임계점 이상의 고압 내 특정압력(16 MPa)을 유지한 상태에서 온도의 변화에 따른 초 임계 도금의 특성을 연구한 선행연구의 실험결과 45 °C 온도 조건에서 시행된 도금의 표면상태가 가장 균일한 것을 알 수 있었다.⁽⁸⁾ 따라서 초 임계 유체를 이용한 도금은 최초에는 온도가 상승할수록 용해도가 증가하여 도금의 표면상태도 함께 좋아지는 결과를 보이다가, 일정 온도 부근에서부터는 다시 온도 상승에 따라 용해도가 감소하는 현상을 보여 이로 인해 도금의 표면상태가 나빠지는 현상을 보였다. 이러한 결과는 초 임계 유체의 용해도 특성이 온도변수 하나에만 국한되어 조절되는 것이 아니라, 압력의 변화에 따른 영향도 받기 때문에 발생하는 현상이라고 사료된다.

온도에 따라 도금한 시험편의 니켈 밀도량의 Line analysis 를 이용하여 관찰하였고, 이를 Fig. 7 에 나타내었다. (a)는 35 °C에서 도금한 시험편의 니켈 밀도량의 측정 결과로서 44 에서 peak 값이 나타났고, 40 °C 와 50 °C 에서 각각 도금한 시험편 (b)와 (d)에서 59 에서 peak 값이 나타났다. 그리고 (c)는 45 °C에서 도금한 시험편의 니켈 밀도량 측정결과로서 가장 높은 66 의 peak 의 값이 나타났다. 이는 임계온도 이후 온도에 따라 변화하는 에 멀전 용액의 분산성에 의한 영향의 결과로 사료된

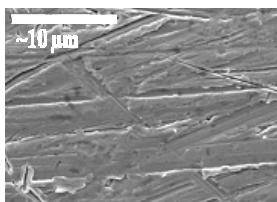
다. 즉, 분산성이 좋을수록 통전되는 전류량은 많아지고 도금된 표면이 균일하고 니켈의 뭉침 현상이 발견되지 않았으며, 니켈 밀도량이 높아진 것으로 사료된다. 이 결과로부터, 대기압에서는 온도가 상승함에 따라 용해도가 향상되지만 16 MPa의 고압조건에서 초 임계 유체를 이용한 도금공정에서는 45 °C에서 가장 양호한 니켈 도금막을 얻었고 16 MPa와 45 °C에서 에멀전 용액의 분산성이 가장 우수했던 것으로 사료된다.

3.2 니켈도금막의 표면특성

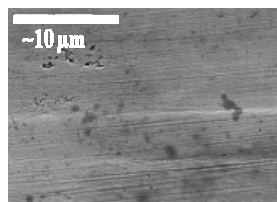
3.2.1 표면상태에 따른 표면특성

초 임계 유체를 통한 도금 시, 도금 전 표면상태가 도금 후에 미치는 영향을 알아보기 위해 도금 전 연마 시 연마지의 번호를 달리하여 연마하고 습식전해도금과 초 임계 유체를 통한 도금의 표면상태를 관찰 하였다.

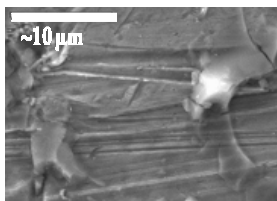
Fig. 8의 (a)와 (b)는 도금 전 연마에 따른 표면상태를 SEM을 통해 관찰한 사진으로 (a)는 표면을 # 1500 연마지를 이용하여 연마한 시편이고, (b)는 시편의 표면을 # 2000 연마지를 이용하여 연마한 시편의 표면이다. 거친 연마지를 이용하여



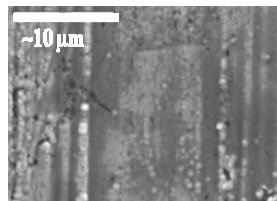
(a) Before plating polishing by # 1500



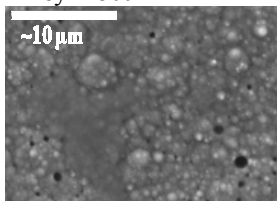
(b) Before plating polishing by # 2000



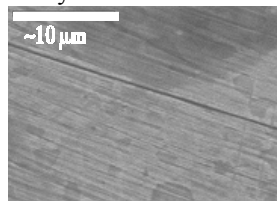
(c) Electrolytic plating polishing by # 1500



(d) Electrolytic plating polishing by # 2000



(e) Supercritical nano plating by # 1500



(f) Supercritical nano plating by # 2000

Fig. 8 SEM image of polishing # 1500, # 2000 for plating

표면 연마를 한 시편의 경우 육안으로는 고른 표면상태를 보이거나 확대하여 관찰 하였을 때, 표면상태가 불안정함을 관찰할 수 있었다.

(c)와 (d)는 습식전해도금표면 상태를 관찰한 것으로서 # 1500 연마지 만으로 연마한 시편의 도금을 하였을 때의 표면 상태와 # 2000 연마지로 고운 연마 후 연마천으로 마무리 연마까지 완료한 시편의 도금 표면을 비교한 것이다. (c)는 연마지 만으로 처리한 시편의 도금 표면으로서 도금된 표면의 관찰 시, 불안정하고 강한 또는 약한 굴곡이 지어져 있음을 알 수 있었다.

이는 표면 상태 불량으로 인해 유발되는 도금의 안정성 저하로 인해 발생한 것으로 사료되며, 이러한 현상은 추후에 도금 막의 밀착성 불량으로 인한 도금막 분리 현상으로까지의 진행이 예상된다. (d)는 # 2000 고운 연마와 연마천 연마 과정을 거친 시편의 도금 표면으로 표면에 도금으로 인한 굴곡과 거칠음이 저하하였으며, (c)에 비해 표면상태가 안정적이고 평활함을 알 수 있었다. 이는 도금의 특성상 형성되는 금속은 모재금속의 표면에 부착이 되므로, 모재금속의 표면의 청결도와 평활도 및 안정도가 도금 후 표면 상태에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. (e)와 (f)는 초 임계 유체를 이용한 도금표면 상태를 관찰한 것으로 (e)에서는 니켈의 뭉침 현상이 관찰 되었다. 그러나 (f)에서는 니켈의 뭉침 현상도 없이 고른 표면상태를 볼 수 있었다. 초 임계 유체를 이용한 도금과 습식전해도금을 비교해보면 (c)와 같은 습식전해도금의 경우 압력이 가해지지 않기 때문에 도금전의 표면상태가 도금 후의 표면상태에도 영향을 미치어 산과 같은 굴곡이 생기게 된다. 그러나 초 임계 유체를 이용한 도금에서는 압력을 사용하기 때문에 표면상태에 따른 굴곡은 관찰되지 않았다. 그러나 초 임계 유체를 이용한 도금에서도 표면상태가 평활하면 니켈의 뭉침 현상 등이 발생하지 않으며 도금막이 고르게 분포됨을 알 수 있었다. 이는 표면의 평활성 향상과 더불어 용해도의 증가가 이루어진 것에 기인한 결과로 사료된다. 표면상태 조건과 이를 일반전해도금과 초 임계 전해도금으로 시행하였을 시에 표면상태를 관찰한 결과 기본적으로 표면의 연마상태에 따라 모재금속에 도금되는 도금층의 표면 안정성이 영향을 받는다는 사실을 알 수 있었다. 또한 이러한 표면상태의 영향 하에서도 초 임계 이산화탄소 전해도금을 시행하였을 시에는 일반전해도금을 시행한 결과에 비례하여 표면의 막 부착력이 양호한 것을 알 수

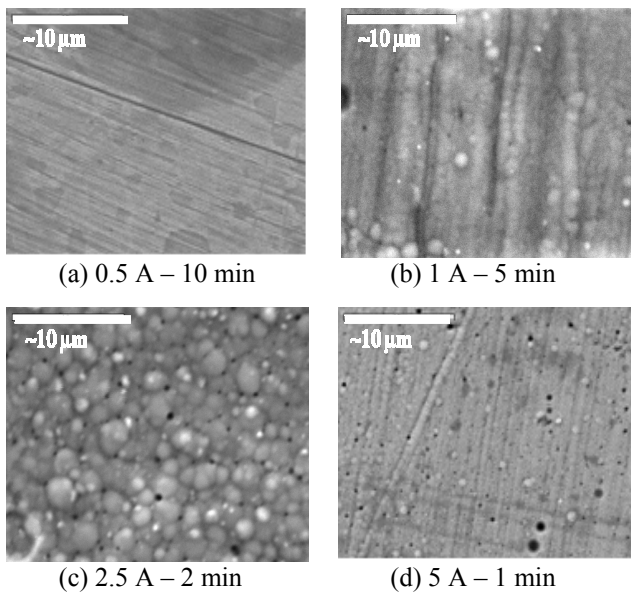


Fig. 9 Surface situation by supercritical nano plating

있었다.

3.2.2 도금시간과 전류에 따른 도금특성

초 임계 이산화탄소를 이용한 도금에 있어서 도금시간과 전류가 도금표면에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 동일 전기에너지를 이용해 도금을 실시하였다. 낮은 전류에서 높은 전류로 전류를 상승시키고 시간을 점차 줄여 나가면서 실험을 실시하였다. 이때, 압력과 온도는 15 MPa 과 45 °C로 고정시켰다.

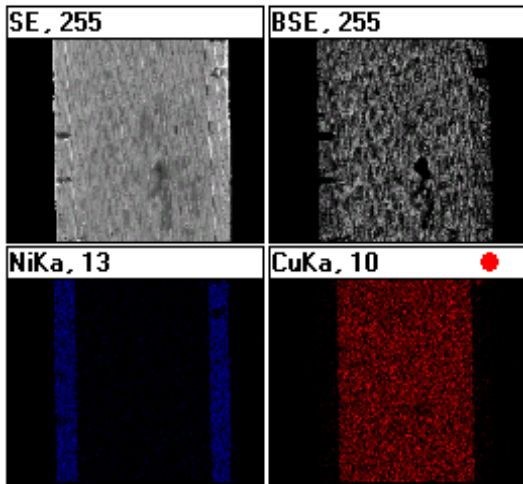
Fig. 9는 동일 전기에너지에서 초 임계 이산화탄소 전해도금 시에 표면상태를 관찰한 결과이다. (a)는 0.5 A - 10 min 동안 도금을 실시한 결과이다. 도금표면 상태는 전체적으로 양호하지만, 미세한 골이 존재하고 있다. (b)는 1 A - 5 min 동안 도금을 실시한 결과로서, 도금표면에 니켈 뭉침 현상이 일부 발견되며 핀홀이 관찰되었다. (c)는 2.5 A - 2 min 동안 도금을 실시한 결과로서, 에멀전 용액에 의한 분산이 완전히 이루어지지 않아서 니켈이 뭉쳐있고 또한, 다수의 핀홀이 관찰되었다. (d)는 5 A - 1 min 동안 도금한 결과이다. 일반 전해도금 시 단시간에 도금을 하게 되면 도금막이 완전히 이루어지지 못하고 피복이 떨어지는 것이 관찰 되었지만 초 임계 유체를 이용한 도금은 단시간에 도금막이 형성되고 피복성도 우수하였다. 그러나 일부 핀홀이 관찰되었다. 이는 음극에서 환원작용에 의해 발생하는 수소가스로 의해 발생된 핀홀이 사라지기 까지 필요한 시간의 부족으로 인해 발생된 결과라 판단된다. 또한, 선행연구에서 5 A/dm²

(0.05 A/cm²)의 낮은 전류조건으로 본 연구와 유사한 실험조건인 15 MPa 높은 압력 내에서 10 min 간 도금한 결과 습식전해도금에 비하여 시험편의 복잡한 형상에 대해서도 보다 평활하고 균일한 피막을 형성함을 알 수 있었다.⁽⁹⁾

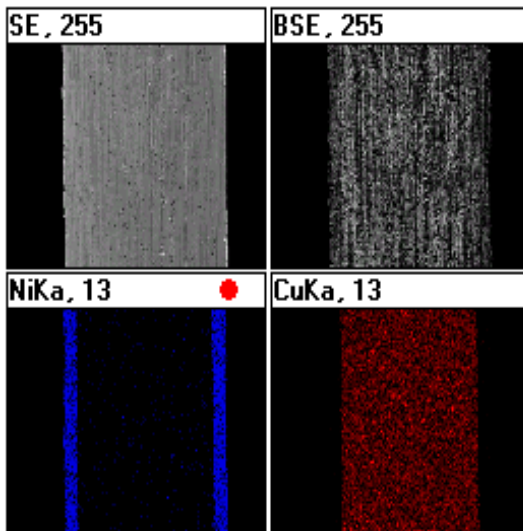
이러한 결과를 통하여 낮은 전류에서 장시간 도금을 시행 할 시에는 수소가 기화되어 핀홀이 사라지게 되는 것에 의해 보다 우수한 도금표면과 피복성을 얻을 수 있게 된 것이라 사료된다.

3.3 도금막 두께비교

Fig. 10은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 습식 전해 도금된 시험편과 초 임계 유체를 이용하여 도금된 시험편의 표면을 각각 관찰한 결과이다. 이는 인가된 전류에 의하여 가속된 전자를 시료에 충돌시켜 시료의 내부전자를 외부로 방출시키고, 이 때 발생하는 각 원자 별 고유 X-ray 에너지를 관찰하여 시료를 구성하고 있는 원소 성분에 대해 분석하는 것이다. 본 실험에서 각각 동일한 전류 및 도금시간에서 도금된 일반전해도금과 초임계 이산화도금된 시험편을 각각 2개 씩 산출 후, 시편당 다수의 단면부 지점에 측정을 실시하였다. 그림에서 상단 부의 사진은 EDS 측정 시 선행된 SEM의 관찰결과이며, 하단 부의 사진은 특정 원소에 대응한 pick에 대해 관찰한 결과로서 시험편 별로 각각 니켈과 구리의 분포상태를 나타낸 것이다. (a)는 습식전해도금을 이용하여 도금된 시험편의 표면을 EDS를 이용하여 관찰한 결과로서, 검출된 니켈 원자 X-ray 에너지를 이용하여 표면의 상태를 관찰한 결과 표면에 미세 핀홀이 일부 발견되었으며, 국부적으로 도금이 균일하게 이루어지지 않은 부분이 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한, 모재 금속 Cu에 대한 도금된 금속 Ni의 비율을 이용하여 도금막의 두께를 관찰한 결과, 35~50 μm 정도의 두께로 도금되어 있는 것을 알 수 있었다. 그에 비해, (b)는 초 임계 유체를 이용한 도금의 결과로서, 도금된 니켈 막의 관찰결과 미세 핀홀의 빈도가 줄어들었으며, 국부적인 도금 불 균일 부분 역시 감소되었음을 알 수 있었다. 또한, 도금의 두께 관찰 결과 20~25 μm 정도로, 결과적으로 초 임계 유체를 이용한 도금은 습식전해도금을 이용한 도금에 비하여 고온과 고압의 높은 용해도를 지닌 초 임계 유체로 인해 니켈 이온들이 조밀하게 모재에 환원됨으로서 도금판 분리현상이 발생하지 않으며, 더 얇은 두께로 우수한 평활성 및 피복도를 가진 균일한 도금막을 형성시키는 것이 용이 하다고 판단된다.



(a) Electrolytic plating



(b) Supercritical nano plating

Fig. 10 EDS mapping images of plating

4. 결 론

본 논문에서는 초 임계 유체를 이용하여 습식 전해도금과 초 임계 유체를 이용한 도금의 차이와 초 임계 유체 도금 시, 표면상태를 확인하기 위해 초 임계에 영향을 미치는 온도와 압력에 관한 실험을 실시하였으며, 표면상태가 도금에 미치는 영향에 대하여 고찰하기 위하여 도금 전 표면처리에 차이를 준 시험편에 도금을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 압력이 8 MPa 부터 16 MPa 까지는 전류량이 증가하다가 20 MPa 에서부터는 전류량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 압력이 증가 할수록 초 임계 유체의 용해도가 증가하다가 일정 압력 (15MPa)부터는 용해도가 감소하기 때문인 것으로

생각된다.

(2) 온도에 의해 초 임계 유체에 미치는 영향은 임계점 이상인 35 ℃부터 45 ℃까지는 전류량이 증가하다가 50 ℃부터는 전류량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 임계온도 이후 온도에 따라 변화하는 에멀전 용액의 분산성에 의한 영향으로 사료되며, 일정 압력 내에서 이러한 에멀전 용액의 분산성은 특정온도(45 ℃)에서 가장 우수했을 것이라 사료된다.

(3) 도금 전 표면상태에 따라 습식전해도금은 도금 후에도 표면상태에 영향을 받았으며, 초 임계 유체를 이용한 도금 역시 영향을 받으나, 비교적 평활한 도금 표면 상태를 나타내었다. 이는 도금이 임계점 이상의 고온과 고압 내에서 이루어지는 지, 그렇지 않은지에 대한 차이에 기인한 것으로 사료된다.

(4) 습식전해도금의 평균 도금막의 두께는 35~50 μm이고, 초 임계 유체를 이용한 도금의 평균 도금막의 두께는 20~25 μm으로, 초 임계 유체를 이용한 도금이 더 얇으며 우수한 평활성 및 피복도를 가진 균일한 도금막을 형성시키는 것이 용이하며, 이는 초 임계 유체가 지닌 높은 용해도에 기인한 것이라 사료된다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부가 시행하는 지역혁신 인력양성 사업의 지원을 받아서 수행되었으며, 이에 감사 드립니다. 그리고 본 연구의 초기에 실험에 함께 한 이 승현 군과 이 지훈 군에게 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- (1) Domenech, S. C., Lima E., Jr, Drago, V., De Lima, J. C., Borges N. G., Jr, Avila, A. O. V. and Soldi, V., 2003, "Electroless Plating of Nickel-Phosphorous on Surface-Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Films," *Applied Surface Science*, Vol. 220, pp. 238~250.
- (2) Shin, H. J., Yoo, Y. T., Shin, B. H. and Ahn, D. G., 2006, "The Characteristics of Lap and Butt Welding in CW Nd:YAG Laser Welding of Ni-Coated Medium Carbon Steel," *Proceedings of the KSME Autumn Annual Meeting*, Vol. 1, pp. 12~17.
- (3) Lee, J. H., Choi, J. W., Chang, M. S., Chang, S. W., Shin, S. J. and Kwack, K. D., 2007, "Analysis of the Effect on

- Whisker Growth due to Plating Types and Grain Size,” *Proceedings of the KSME Autumn Annual Meeting*, Vol 1, pp. 13~18.
- (4) Antunes, P., Gil, O. and Gabriela Bernardo-Gil, M., 2003, ”Supercritical Fluid Extraction of Organochlorines from Fish Muscle with Different Sample Preparation,” *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 25, pp. 135~142.
- (5) Bai, A. and Hu, C. C., 2002, ”Effects of Electroplating Variables on the Composition and Morphology of Nickel – Cobalt Deposits Plated Through Means of Cyclic Voltametry,” *Electrochimica acta*, Vol. 47, No. 21, pp. 3447~3452.
- (6) Kim, Y. S., Park, K. C. and Cho, J. O., 1991, ”Frictional Characteristics of Electro Zn-Ni Alloy Coated Steel Sheets,” *Journal of The Korean Society of Mechanical Engineering*,” Vol. 15, No. 6, pp. 1807~1818.
- (7) Park, J. Y., Yang, J. Y., Suh, D. J., Yoo, K. P. and Lim, J. S., 2005, ”A Study on the Electroplating using Macroemulsion in High Pressure,” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 1, pp. 53~59.
- (8) Hong, K. M. and Chung, J. G., 2004, ”Study on Characteristics of Nickel Plating on Copper Substrate in Supercritical CO₂,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 15, No. 3, pp. 316~322.
- (9) Park, J. Y., Kim, J. D., Lee, Y. W., Lee, C. H. and Lim, J. S., 2004, ”Studies on the Ni-Plating using Macroemulsion in Supercritical state,” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 42, No. 4, pp. 396~403.
- (10) Yoshida, H., Sone, M., Mizushima, A., Yan, H., Wakabayashi, H., Abe, K., Tao, X. T., Ichihara, S. and Miyata, S., 2003, ”Application of Emulsion of Dense Carbon Dioxide in Electroplating Solution with Nonionic Surfactants for Nickel Electroplating,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 173, pp. 285~292.
- (11) Park, J. Y., Lee, Y. W., Kim, J. D., Lee, C. H. and Lim, L. S., 2002, ”Electroplating of Nickel on Copper Substrates in Supercritical CO₂,” *Theories and Applications of Chem. Eng.*, Vol. 8, No. 1, pp. 172.
- (12) Sun, Y. P., 2002, ”Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering,” Marcel Dekker. Inc., pp. 1~4.