# 첨가제와 잔류응력이 탄소 기지상 무전해 니켈도금에 미치는 영향

천소영 $^1 \cdot$ 임영목 $^2 \cdot$ 이재호 $^{1,\dagger}$ 

'홍익대학교 신소재공학과, 2한국재료연구소 재료특성평가그룹

# The Effects of Additives and Residual Stresses on the Electroless Nickel Plating on Carbon Substrate

So-Young Cheon<sup>1</sup>, Young-Mok Rhym<sup>2</sup> and Jae-Ho Lee<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791 Korea <sup>2</sup>Dept. of Materials Test and Characterization Group, Korea Institute of Materials Science, 66 Sangnam-dong, Changwon, Gyeongnam 640-010, Korea

(2011년 12월 15일 접수: 2011년 12월 21일 수정: 2011년 12월 22일 게재확정)

초 록: 탄소 기지상에 니켈도금을 하여 다공성 MCFC의 전극으로 사용하기 위하여 탄소 기지위에 산성용액과 염기 성용액을 이용하여 무전해 니켈도금을 하였다. 알칼리 용액에서의 도금속도가 산성용액에서의 도금속도보다 빨랐으며 두가지 용액에서 pH가 증가함에 따라 도금속도가 증가하였다. 산성용액에서의 잔류응력은 압축응력을 보였으며 알칼리 용액에서는 높은 인장응력을 보였으며 높은 잔류응력으로 인하여 pH 11 이상에서는 표면균열이 발생하였다. Thiourea를 첨가하였을 경우 0.5 ppm까지의 저농도에서 도금속도가 증가하다가 이후 감소하였으며 1.5 ppm 이상에서 두가지 용액 에서 모두 도금이 더 이상 진행되지 않았다. Succine 산을 첨가한 경우 5 g/L까지 속도가 증가하다가 감소하여 일정한 값 을 유지하였다.

Abstract: Electroless nickel platings on carbon substrate were investigated for porous MCFC electrode applications. Acidic bath and alkaline bath were used in electroless nickel plating on carbon substrates. The rate of electroless plating in alkaline bath was faster than that in acidic bath. As pH was increased, the deposition rate was increased in both baths and the content of phosphorus in nickel deposit was decreased. The residual stresses of nickel deposit from acidic bath showed the compressive stress and on the other hand those from alkaline bath showed the high tensile stress. High tensile internal stress in nickel deposit caused the cracks over pH 11. Thiourea was added to both acidic and alkaline bath. The deposition rate of nickel was increased upto 0.5 ppm of thiourea and decreased. The maximum concentration of thiourea for the electroless nickel plating on carbon substrate was 1.5 ppm in both acidic and alkaline bath. Succinic acid was added to acidic bath. Addition of succinic acid up to 5 g/L increased the deposition rate of nickel and beyond which the deposition rate was decreased and maintained.

Keywords: electroless plating, carbon, thiourea, succinic acid, residual stress

## 1.서 론

연료전지는 공기와 연료를 이용하여 전기화학적 반응 을 일으켜 이를 통해 전기를 얻는 장치로 에너지 이용 효 율이 높고, 소음 및 공해물질 배출이 거의 없어 차세대 전 력 생산 방법으로 각광받고 있다. 통상 제 2세대 연료전 지로 불리는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 다른 형태의 연료전지와 달리 높은 열효 율, 높은 환경친화성, 모듈화 특성 및 작은 설치공간을 갖 는다. 또한 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 비싼 백 금 촉매 대신 니켈을 사용하여 전기화학반응을 가속화시 킬 수 있을 뿐 아니라, 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장 점이 있다.<sup>1)</sup>

용융탄산염 연료전지의 연료극은 다공질의 소결된 Ni-Cr 또는 Ni-Al 합금으로 만들어진다. 이들은 보통 두께 0.4~0.8 mm, 기공률 55~75%로 만들어지며, 니켈 분말을 이용한 전통적인 분말공정(혼합-탈가스-테이프캐스팅-건 조-소결)을 통해 수 μm 크기의 기공 크기를 가진 다공체 를 제조하게 된다. 용융탄산염 연료전지의 연료극은 고 온 내구성이 요구되므로 분말공정을 통해 만들어진 다공 체에 3~5 wt.%의 Al을 혼합하여 소결함으로써 고온 안정 상인 Ni<sub>3</sub>Al상을 형성하도록 유도된다. 그러나 Ni<sub>3</sub>Al상이 기공표면에 국부적으로 불균질하게 분포되기 때문에 연 료전지의 수명이 감소되는 등 경제적 손실이 발생하는 문

(a)

제점이 생긴다.2,3)

이러한 문제점 해결을 위해 Ni계 복합상 용당에 최적 화된 탄소계 기판을 제조한 후, 이를 무전해 도금방법을 이용하여 Ni 피막을 균질하게 형성시키는 방법에 대하여 연구를 하였다. 무전해도금은 금속염과 환원제가 공존하 는 용액에서 환원제의 산화반응에서 방출되는 전자에 의 하여 금속 이온을 환원시켜 금속 피막을 석출시키는 방 법으로 전류밀도의 영향이 없고 부도체와 분말에서도 도 금이 가능한 특징을 가지고 있으며 복잡한 구조의 구조 물에도 균일한 도금이 가능하다는 장점이 있다. 무전해 니켈도금은 균일성이 뛰어나며 내식성이 우수하고 내마 멸성이 좋아서 정밀기기, 전자산업 등 다양한 분야에 사 용되고 있다.<sup>4-8)</sup>

본 연구진은 무전해 니켈도금을 이용하여 다공성 탄소 기지위에 니켈을 도금하는 연구를 하였다.<sup>9,10)</sup> 본 연구에 서는 무전해도금에 미치는 첨가제와 잔류응력의 영향에 대하여 연구하였다.

#### 2. 실험방법

탄소 소재위에 무전해 니켈도금을 하였다. 탄소 기지로 는 상업적으로 사용되고 있는 고밀도 탄소판을 사용하였 다. 탄소의 표면을 소수성에서 친수성으로 바꾸기 위하 여 암모니아 용액에 40분간 침적한 후 SnCl<sub>2</sub> 용액에서 예 민화 처리 후 PdCl<sub>2</sub> 용액에서 활성화 처리를 순차적으로 수행하였다.<sup>9)</sup> 무전해도금액은 산성 도금액과 알칼리 도 금액을 사용하였다. 실험에 사용된 도금액의 조성은 Table 1과 같다. 도금액의 pH는 NaOH와 NH4OH 용액을 이용하여 조정하였다. 도금액의 온도는 항온조를 이용하 여 60°C로 일정하게 유지하였으며 첨가제로는 thiourea와 succinic acid을 사용하였다. 도금피막의 표면분석과 조성분 석을 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy

 Table 1. Electroless Nickel Baths and Conditions (a) acidic (b) alkaline

Chemical	Concentration
Nickel sulfate	25 g/L
Sodium hypophosphite	25 g/L
Lactic acid	28 g/L
Propionic acid	2.2 g/L
pH	4~5
(b)	
Chemical	Concentration
Nickel sulfate	25 g/L
Sodium hypophosphite	25 g/L
Sodium citrate	50 g/L
pH	9~12

마이크로전자 및 패키징학회지 제18권 제4호 (2011)

(FESEM)과 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS)를 이용하였으며 잔류응력 측정을 위하여 Deposit Stress Analyzer를 이용하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

탄소를 기판으로 하여 산성도금용액과 알칼리도금용 액에서 pH에 따른 도금속도를 측정하였다. 산성 도금용 액의 pH는 4~5로 조정하였고, 알칼리 도금용액의 pH는 9~12로 조정하여 실험을 진행하였다. 용액의 온도는 60°C에 고정시켰으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 알 칼리용액에서의 도금된 니켈피막의 두께가 산성용액에 서 도금된 니켈피막보다 더 두꺼웠으며 각각의 용액에서 pH가 증가됨에 따라 도금속도는 점점 증가했다. 산성용 액의 pH 5와 알칼리용액의 pH12에서 도금된 결과를 비 교하였을 때, 도금된 니켈피막의 두께는 알칼리도금용액 에서 약 5배 이상 두껍게 나타났다. pH가 증가하면서 도 금속도가 증가하는 것은 무전해 니켈도금의 반응식(1,2) 에 의해서도 추측이 가능하며 이는 자발적인 과정으로 Le Chatelier의 법칙을 이용하여 설명할 수 있다.<sup>5)</sup>



Fig. 1. Effects of pH on the thickness of nickel deposits. Temp: 60°C (a) acidic bath (b) alkaline bath.



**Fig. 2.** Effects of pH on the P contents of the deposits. Temp: 60°C (a) acidic bath (b) alkaline bath.

염기성 도금액	
$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow Ni + HPO_3^{2-} + 2H_2O$	[2]

도금용액의 pH 변화는 인의 함량이 변화시킨다. pH 변 화에 따른 니켈피막의 인의 함량 변화를 Fig. 2에 나타내 었다. 각각의 용액에서 pH가 증가함에 따라 니켈피막 중 인의 함량은 감소하였고 알칼리용액에서 도금된 니켈피 막 중 인의 함량이 산성용액에서 도금된 것보다 더 낮은 것으로 분석되었다. pH가 증가하면서 인의 함량이 감소 하는 것은 니켈이온의 환원반응, hypophosphite의 산화반 응 외에 부가적 반응으로 인이 발생되는 반응식 (3)에서 추측이 가능하며 Le Chatelier의 법칙을 이용하여 설명할 수 있다.<sup>5)</sup>

$$H_2PO_2^- + H \rightarrow H_2O + OH^- + P$$
[3]

탄소를 기판으로 하여 pH의 변화에 따라 도금을 한 니 켈피막의 표면사진을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 알칼리도금용액에서 도금한 니켈피막의 경우, 표면사진 에서 탄소와 니켈피막의 밀착성이 좋지 않고 Fig. 3(c)에 서와 같이 표면에 균열이 발생되는 것을 알 수 있다. 이 는 도금용액의 pH에 따라서 도금된 니켈피막에 잔류응 력이 발생하기 때문이다. 테스트 스트립 전착응력 측정 기를 사용하여 pH에 따른 도금된 피막의 잔류응력을 측 정해 보았다. 각 도금액의 pH 변화에 따른 잔류응력과 니 켈피막의 인 함유량을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보면 산성용액에서는 압축응력이 작용하였고, 알칼리용 액에서는 Fig. 4(b)에 보이듯이 인장응력이 작용하였다. 산성용액에서의 잔류응력은 알칼리도금용액에서 수행된 결과보다 작은 값으로 분석되었고, 알칼리용액에서 pH가 증가하면서 시편에 작용되는 응력은 급속도로 증가되었 다. 인의 함량이 낮아지면서 잔류응력은 증가하였고 Fig. 4(b)에 알칼리도금용액에서는 pH가 10만 되어도 잔류응



Fig. 3. Surface Morphologies of nickel deposits (a) acidic bath (b) alkaline bath (c) cracked surface.



**Fig. 4.** Effects of pH on the residual stress of nickel deposits. Temp: 60°C (a) acidic bath (b) alkaline bath.

력은 100 MPa로 높게 나타났다. 특히 pH가 11 이상인 알 칼리도금용액에서는 도금된 니켈피막에서는 부풀고 갈 라지는 현상이 발생되었다. 이는 인의 함량이 감소되면 서 도금된 니켈피막 중 Ni<sub>3</sub>P형태로 석출되는 현상이 감 소하기 때문이라고 추측된다.

탄소판 상에 thiourea의 첨가량에 따른 무전해 니켈도 금을 수행하였으며 이에 따른 도금속도를 Fig. 5에 나타 내었다. 산성용액에서 도금한 탄소판의 경우, 도금속도는 1 ppm의 thiourea를 첨가했을 때까지 증가했으며 1.5 ppm 의 thiourea를 첨가한 용액에서는 니켈도금이 되지 않았 다. 또한 알칼리용액에서는 0.5 ppm까지 도금속도가 증 가하다가 다시 감소되었으며 임계 thiourea의 양은 산성 용액에서와 마찬가지로 1.5 ppm이였다. 도금용액에서 thiourea는 저농도로 첨가된 경우 촉진제 역할을 하고 고 농도로 가면서 억제제 역할을 수행한다. Thiourea는 CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S로 thione form과 thiol form의 호변이성 물질이고 수용액에서 thiourea는 산화되어 thiourea free radical이 된 다. 이 thiourea radical이 다른 radical과 결합되어 formamidine disulphide를 형성한다. Thiourea의 산화과정 으로 만들어진 반응성의 formamidine disulphide는 환원제 인 hypophosphite에 의해 다시 thiourea로 환원된다. Thiourea는 저농도 일 경우 이러한 thiourea의 산화반응으 로 인해 Ni 이온으로의 전자 이동을 용이하게 하고 도금



Fig. 5. Effects of thiourea on the nickel deposition rate. Temp: 60°C (a) acidic bath (b) alkaline bath.

속도의 증가를 가능하게 한다. 하지만 고농도에서는 이 러한 반응보다는 thiourea가 도금되는 기지 표면에 흡착 되어 촉매처리 된 표면의 감소가 더 지배적이게 되며 따 라서 도금 속도가 감소하게 된다.11) 따라서 고농도에서는 도금속도가 감소되다가 임계값 이상에서 도금을 억제한 다. Thiourea 첨가량에 따른 잔류응력 테스트를 수행하였 고, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 산성용액에서 도금된 니 켈피막에 작용되는 잔류응력은 그 값이 작기 때문에 도 금 시 부풀음이나 갈라짐 현상이 없었고 thiourea를 첨가 한 도금용액에서 도금한 경우에도 그 결과는 같았다. 하 지만 알칼리용액에서 도금된 니켈피막은 작용되는 응력 이 크기 때문에 표면 균열이 관찰되었고 thiourea를 첨가 한 도금용액에서 도금한 결과에서도 비슷한 결과를 보였 다. Thiourea의 첨가량이 증가함에 따라 니켈피막의 인 함 유량은 감소하다가 다시 증가하였으며 인 함유량의 감소 및 증가에 따라 도금된 니켈피막의 잔류응력은 증가한 후, 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 인의 함유량과 잔류응력은 서로 반비례하였다.

다른 첨가제로 succinic acid을 사용하였다. pH 4.5인 산 성용액에 succinic acid를 첨가하여 도금한 니켈피막을 FESEM으로 관찰하여 Fig. 7에 나타냈다. 첨가된 succinic acid의 농도는 0~30 g/L 이다. Succinic acid의 농도가 5 g/ L인 경우까지는 도금속도가 증가하였고 10 g/L 이상에서



Fig. 6. Effects of thiourea on the residual stress of nickel deposits. Temp: 60°C (a) acidic bath (b) alkaline bath.



Fig. 7. Effects of succinic acid on the nickel deposition rate. Temp: 60°C.

는 도금속도가 succinic acid를 첨가하지 않았을 때 보다 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 succinic acid가 저농도 일 때는 succinic acid에 의해 hypophosphite의 H-P 결합이 느슨해지므로 hypophosphite의 산화를 촉진시키기 때문 이며 고농도의 succinic acid가 도금용액에 존재하게 되면 자유니켈이온의 감소로 인해 도금속도가 억제되기 때문이 다.<sup>12)</sup> Fig. 8는 탄소판 위에 도금된 니켈피막의 succinic acid 첨가량에 따른 인의 함유량 변화를 나타낸 결과이다. Succinic acid의 첨가는 인의 함유량 변화에 큰 영향을 주



Fig. 8. Effects of succinic acid on the P contents at pH 4.5 and temp. 60°C.



Fig. 9. Effects of succinic acid on the residual stress of nickel deposits at pH 4.5 and temp: 60°C.

지 않는 것으로 보이며 도금속도와 관계없이 인의 함유 량은 16% 정도를 유지하는 것으로 보인다. 니켈피막의 잔류응력은 인의 함유량에 반비례하는 거동을 보이며 succinic acid의 첨가에 따라 무전해 니켈도금을 한 경우, 인의 함유량의 변화는 거의 없었기 때문에 잔류응력에도 큰 변화가 없을 것이라는 예측이 가능하다. Fig. 9는 succinic acid 첨가량에 따른 니켈피막의 잔류응력을 나타 낸 것이다. 앞서 예측한 결과와 마찬가지로 니켈피막의 잔류응력에 succinic acid는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

### 4. 결 론

1) 알칼리도금용액에서의 무전해 니켈도금의 속도는 산성도금용액에서의 무전해 니켈도금의 속도보다 약 5배 정도 빠른 것으로 분석되었고 각각의 용액에서 pH의 증 가에 따라 도금속도는 증가했다. 또한 산성도금용액에서 도금된 니켈피막 중 인의 함량은 알칼리도금용액에서 도 금된 니켈피막 중 인의 함량보다 약 2배 정도 많은 것으 로 분석되었고 각각의 용액에서 pH 증가에 따라 도금피 막 중 인의 함량은 감소했다.

2) pH에 따른 잔류응력 측정 결과, 산성도금용액에서 는 압축응력, 알칼리도금용액에서는 인장응력이 내부응 력으로 작용하였다. 산성도금용액에서 작용되는 압축응 력은 pH 5에서 50 MPa로 낮게 나타난 반면, 알칼리도금 용액에서 작용되는 인장응력은 pH 10에서 100 MPa로 높 게 나타났다. 이러한 높은 내부응력 때문에 pH 11 이상 인 알칼리도금용액에서 도금된 니켈피막의 표면에서 균 열이 발생하였다.

3) 첨가제로 thiourea와 succinic acid가 도금용액에 저농 도로 첨가 된 경우에 촉진제로 작용하였으며 고농도로 첨 가 된 경우에는 thiourea는 억제제, succinic acid는 안정제 의 역할을 하는 것으로 나타났다.

#### 후 기

이 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업과 홍익 대학교 2011학술연구진흥비의 연구비 지원으로 수행되 었습니다.

#### 참고문헌

- L. Zhou, H. Lin, B. Yi and H. Zhang, "Study on a New Structure of the Separator Plate Assembly for Molten Carbonate Fuel Cell Stacks", Chem. Eng. J., 125, 187 (2007).
- 2. J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd

Ed., pp.187-201, John Willey & Sons, West Sussex (2003).

- D. Lee, I. Lee and S. Chang, "On the Change of a Ni<sub>3</sub>Al Phase in a Ni-12wt.%Al MCFC Anode during Partial Oxidation and Reduction Stages of Sintering", Electrochim. Acta, 50, 755 (2004).
- D. Pletcher and F. C. Walsh, Industrial Electrochemistry, pp.335-338, Blackie Academic & Professional, London (1990).
- G. O. Mallory and J. B. Hajudu, Electroless Plating: Fundamentals and Applications, pp.1-56, AESF, Orlando (1990).
- M. Palaniappa, G. Veera Babu and K. Balasubramanian, "Electroless Nickel-Phosphorous Plating on Graphite Powder", Mater. Sci. Eng. A, 471, 165 (2007).
- H. Zhao, Z. Huang and J. Cui, "A New Method for Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy", Surf. Coat. Tech., 202, 133 (2007).
- J. H. Lee, I. G. Lee, T. Kang, N. S. Kim and S. Y. Oh, "Electrochemical Study of UBM Ni prepared by Electroless Plating", J. Microelectron. Packag. Soc., 10, 118 (2003).
- S. Y. Cheon, Y. M. Rhym, D. H. Kim and J. H. Lee, "Electroless Nickel Plating on Porous Carbon Substrate", J. Microelectron. Packag. Soc., 17(1), 75 (2010).
- S. Y. Cheon, S. Y. Park, Y. M. Rhym, D. H. Kim and J. H. Lee, "The Effects of Bath Conditions on the Electroless Nickel Plating on the Porous Carbon Substrate", Cur. App. Phys., 11, 790 (2011).
- K. L. Lin and J. W. Hwang, "Effect of Thiourea and Lead Acetate on the Deposition of Electroless Nickel", Mater. Chem. Phys., 76, 204 (2002).
- I. Baskaran, T. S. N. S. Narayanan and A. Stephen, "Effect of Accelerators and Stabilizers on Formation and Characteristics of Electroless Ni-P Deposits", Mater. Chem. Phys., 99, 117 (2006).