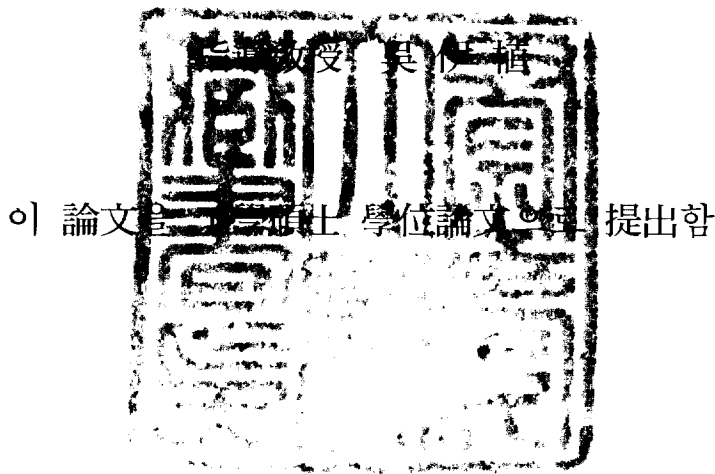


工學碩士 學位論文

無電解 Ni-Cu-P 鍍金屬의 磁性에 미치는
鍍金條件과 鍍金速度的 影響



2005年 7月

釜慶大學校 産業大學院

金屬工學科

李 太 熙

이 論文을 李太熙의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2005年 7月 日

主 審 工學博士 鄭 炳 琥



委 員 工學博士 金 憲 珠



委 員 工學博士 吳 伊 植



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	2
3. 실험방법	9
3.1 시료 및 실험장치	9
3.2 도금액 조성과 도금조건	9
4. 실험결과 및 고찰	14
4.1 도금액 조성농도의 영향	14
4.2 도금조건에의 영향	25
5. 결론	32
참고문헌	33

Effect of Plating Condition and Plating Rate on the Magnetic Properties of Electroless Ni-Cu-P Deposits

Tae-Hee Lee

Department of Metallurgical Engineering Graduate School of
Industry Pukyong National University

Abstract

The effect of bath composition, plating condition and plating rate on the magnetic properties of electroless Ni-Cu-P deposits were investigated. With increasing CuSO_4 concentration in the bath, plating rate increased, while the Br value of deposits decreased sharply. Plating rate increased up to 34% with the addition of 200ppm of NaF and 0.8ppm of Thiourea to the bath. Plating reaction had been ceased by the increase of pH above 11.3, bath temperature higher than 90°C and under 70°C . The Br value of deposit was uniform with various concentration of complexing agent (sodium citrate, ethylenediamine) in the bath. The Br value of deposit was almost equal to that found by the addition of stabilizer(thiourea) and accelerator(NaF). The Br value of deposit was uniform in plating time(120 min) and heat treatment temperature(below 200°C), and were confirmed to have adequate bath stability for practical use.

1. 서 론

무전해 니켈 도금은 무전해 Ni-P, Ni-B 등 2원계 합금외에 무전해 Ni-Co-P^{1,2)}, Ni-Mo-P³⁻⁵⁾, Ni-Mo-B⁶⁾, Ni-W-P⁷⁾, Ni-Sn-P⁸⁾, Ni-Co-Re-P⁹⁾, Ni-Co-Re-Mn-P¹⁰⁾ 등과 같이 3원계, 4원계, 5원계 합금도 다양하게 개발되어 많이 응용되고 있으나, 아직도 그 목적에 따라 많은 연구가 이루어져야 한다고 생각된다.

무전해 니켈계 박막은 진공증착, Sputtering, 전기도금, 무전해 도금등으로 제조하고 있으나 Morrison¹¹⁾은 그 제조 공정을 비교한 결과 무전해 도금이 가장 유리하다고 하였다.

무전해 Ni-Cu-P 합금 도금층은 전자기적 특성, 내식성, 비자성(非磁性) 등이 우수하여 전자부품, 전기부품, 정밀부품(차량, 항공기, 시계부품 등), 기타 용도에 유용하게 사용할 수 있다고 알려져 있다.¹²⁾

특히 고밀도 자기 기록, 하드디스크(HDD) 등의 자성(磁性)이나 비자성(非磁性)의 매체 재료에 많이 사용되기 때문에, 도금층의 자성이나 전기전도도 같은 물성은 대단히 중요하다. 이에 대해 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 표면상태, 도금조건, 물성, 도금액의 재사용 등이 조사되어 무전해 Ni-Cu-P 도금이 충분히 활용될 수 있는 가능성을 보고¹³⁻¹⁵⁾ 된 적이 있다. 또한 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 전기저항¹⁶⁾, 내식성¹⁷⁾, 내열성¹⁸⁾에 대한 일부 보고가 있으나 수 편에 불과해 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 물성에 대해 체계화 되어 있지 않다고 생각된다. 특히 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 자성에 대한 자료는 대단히 부족하며, 도금액의 조성과 도금조건 및 도금속도에 관계되는 도금층의 자성에 대한 자료는 거의 없는 실정이다.

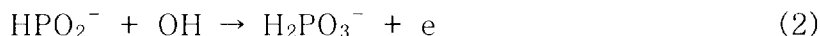
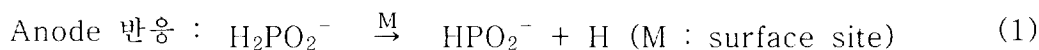
이러한 배경하에 본 연구에서는 이전에 보고¹³⁻¹⁵⁾ 된 무전해 Ni-Cu-P 도금액 조성과 도금조건을 선택하여 각 도금액 조성과 도금조건의 변화가 도금속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 각 도금조건과 도금속도의 변화가 도금층의 자성에 미치는 영향을 조사하여 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 자성에 대한 기초자료와 기본원리를 제시하고자 하였다.

2. 이론적 배경

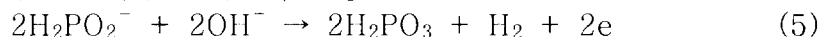
무전해 도금은 그 개발 역사가 오래되지 않아 각각의 도금조건에 대한 반응기구에 대해서는 아직도 정확하게 밝혀져 있지 않는 상태다. 그러나 도금은 금속이온의 환원에 의해 일어나는 공통된 사항이라고 생각된다.

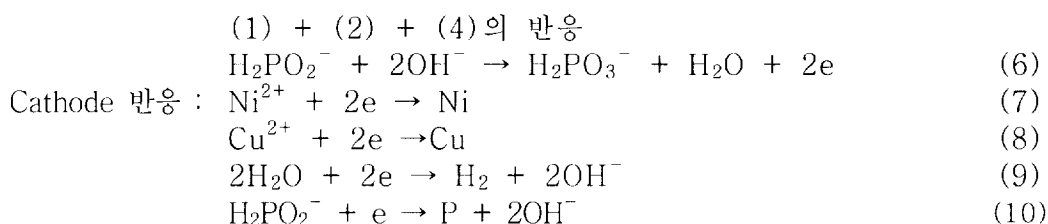
Fig. 1의 Ni과 Cu의 전위²⁷⁾ 및 Fig. 2에서 Ni과 Cu의 착체용액 (complex solution)의 전위에 비해 Table 2의 차아인산의 전위²⁷⁾가 비한 (base) 것으로 나타낸다. 그러므로 니켈이온과 구리이온은 차아인산나트륨을 환원제로 사용할 경우 금속으로 환원이 가능하다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 차아인산나트륨은 Ni전극상에서 산화가 일어나지만^{26,28-31)}, Cu 전극에서는 산화가 일어나지 않는다. 이것은 구리에 대한 환원제의 산화반응이 열역학적으로는 가능하지만 속도론적으로는 촉매 활성이 없기 때문에 산화반응이 일어나지 않는다. 그러므로 구리이온이 차아인산나트륨의 환원제에서 환원되는 것은 공존하는 니켈이 촉매활성을 주기 때문이라고 생각된다.

현재까지 연구된 무전해 도금 반응기구에²⁷⁾ 대해 차아인산을 환원제로 사용하는 경우에는, 환원 매개체로 수소원자를 사용하는 기구, 수소화물 이온을 사용하는 기구, 전자를 사용하는 기구, 수화된 금속을 환원하는 기구등으로 요약할 수 있다. 환원제로 차아인산나트륨을 사용하는 무전해 Ni-Cu-P 도금반응에 대해 환원 매개체로 전자를 사용하는 기구^{27,29)}에 의한 설명은 Anode 반응과 Cathode 반응으로 나타낼 수 있다. Anode 반응에서는 산화반응이 일어나고, Cathode 반응에서는 환원반응이 일어난다. 그러므로 차아인산나트륨을 환원제로 하는 알칼리성 무전해 Ni-Cu-P 도금액에 대한 도금반응의 Anode 반응과 Cathode 반응은 다음과 같이 요약할 수 있다.²⁷⁾



(1) + (2) + (3)의 반응





등의 반응으로 전자에 의해 환원된 Ni, Cu, P가 소지표면에 동시에 석출된다고 생각된다. 특히 식 (8)은 환원제로 차아인산나트륨을 사용할 경우 Cu^{2+} 단독으로는 Cu^{2+} 에 대한 환원제의 산화환원반응 촉매활성이 없어서 식 (5)와 (6)의 반응이 일어나지 않지만 Ni^{2+} 이 공존하고 있기 때문에 식 (7)의 반응이 일어남과 동시에 식 (8)의 반응이 일어난다고 생각된다.^{26,28-31)} 또한 일부의 Cu^{2+} 이 식 (7)의 결과 석출된 금속 Ni과 다음과 같은 치환반응에 의해서도 석출된다고 생각된다.²⁹⁾



또한 복잡한 무전해 도금반응에서 생긴 일부의 활성 금속핵은 도금액의 각 부분에 이동하여 불순물 입자나 촉매반응으로 원하지 않는 많은 곳에서 금속이 석출되는 자발적 분해반응(spontaneous decomposition reaction)이 일어나므로 주의해야 한다. 즉, 도금액 중의 이물질이나 도금반응 결과 생긴 콜로이드 입자의 표면은 금속이온이 석출하는 핵으로 작용하게 된다. 따라서 자발적 분해반응은 식 (1)~(10)과 같은 도금반응의 화학 평형론과 동일하나 그 본질은 다르다고 생각할 수 있다. 그러므로 도금반응이 촉매면에서만 일어나야 하나 여러 가지 이유로 촉매면 이외의 모든 접촉면에서 자발적 분해반응이 일어날 수 있다고 생각된다.

자발적 분해반응이 일어나면 짧은 시간내에 급격한 침전을 일으켜서 도금액의 사용을 불가능하게 하는 현상으로 전형적인 특징은²⁰⁾ (1) 촉매면 이외의 도금액과 접촉하고 있는 면에서 기체가 서서히 발생하며, (2) 기체 발생이 점점 증가하면서 도금액의 비등이 시작되고, (3) 모든 도금액과 접촉하고 있는 면에서 크고 작은 분말이 형성되어 침전하는 것들이다. 한편 자발적 분해반응이 일어나는 원인²⁰⁾은 환원제의 급격한 첨가 및 고농도, 알칼리액의 급속한 첨가로 인한 국부적인 pH 상승과 도금액의 매우 높은

pH의 증가, 일부 접촉면에서의 국부적인 온도상승, 도금조 벽이나 가열관에 금속이 석출하는 것, 새로운 도금액의 조성불량에 따른 도금액 안정성의 저하, 장기간에 걸친 도금액의 방치, 활성화 용액의 혼입, 먼지나 기타 불용해 입자의 혼입 등이다. 이러한 자발적 분해반응을 방지하는 방법³²⁾에는 (1) 용액의 농도, pH, 온도 등을 표준 조건 이내로 유지시키는 방법, (2) 용액내의 고형 입자를 여과하여 제거시키는 방법, (3) 활성화 용액의 혼입이나 기타 이물질의 혼입을 막는 방법, (4) 안정제를 첨가하는 방법 등이 있다. (1)과 (2)의 방법은 용액의 안정화에 크게 영향을 주지 못할 뿐 아니라 그 방법에는 한계가 있다고 할 수 있다. (3)의 방법은 연속조업을 하는 무전해 도금 방식에는 작업의 효율성이 떨어져 적합하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 문제들은 (4)의 방법을 사용하여 해결할 수 있다고 생각된다. 또한 자발적 분해반응은 그 원인을 조사하여 규명하면 곧 해결될 수 있으며, 무전해 Ni-Cu-P 도금은 자발적 분해가 일어나지 않는 범위 내에서 하여야 하며 자발적 분해가 발생하면 도금액의 사용이 불가능하므로 특별한 주의를 해야 한다.

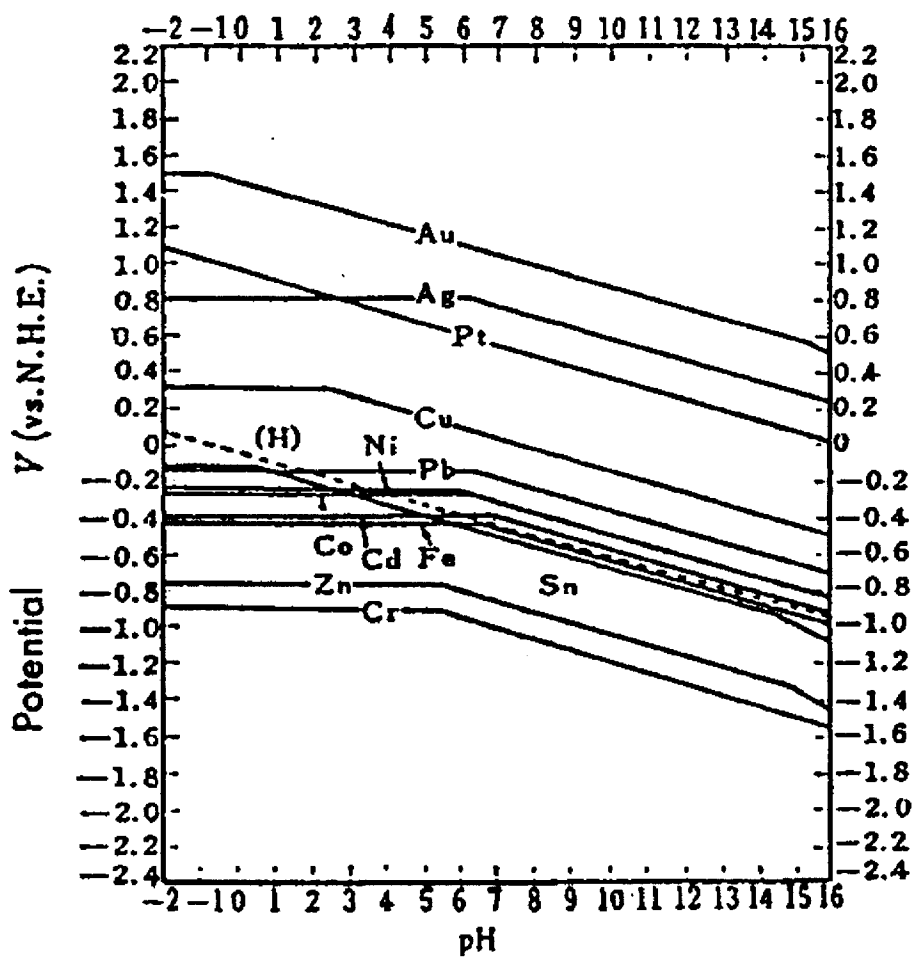


Fig. 1 Potential-pH diagram of metal-water system (25°C)

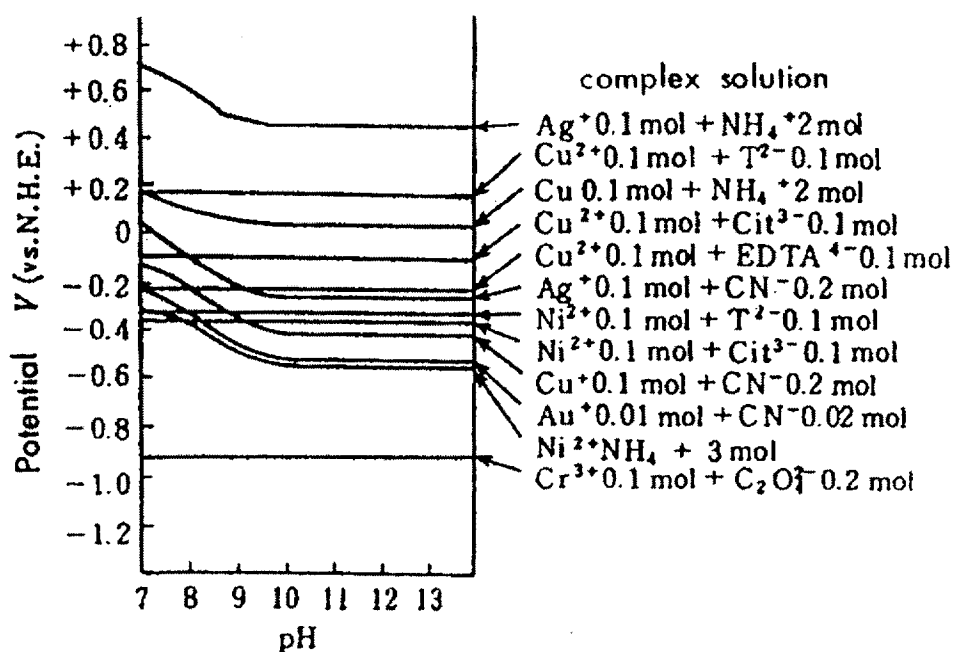


Fig. 2 Potential-pH diagram of metal-water system solution(25°C) in alkaline complex

Table 1. Standard oxidation potential of reducing agents in acid solution

redox system	E_A° (V)	E_A
$\text{HN}_3 = 3/2 \text{N}_2 + \text{H}^+ + \ominus$	-3.09	—
$\text{H}_2\text{Te} = \text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.72	—
$\text{H}_3\text{As} = \text{As} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	-0.60	—
$\text{H}_3\text{Sb} = \text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	-0.51	—
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.50	-0.50 - 0.06 pH
$\text{H}_2\text{Se} = \text{Se} + 2\text{H}^+ + \ominus$	-0.40	—
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.276	-0.276 - 0.06 pH
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\ominus$	-0.23	-0.23 - 0.075 pH
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.22	-0.22 - 0.12 pH
$\text{HCOOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.196	-0.196 - 0.06 pH
$\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}^+ + \ominus$	-0.13	—
$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\ominus$	-0.08	-0.08 - 0.03 pH
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	+0.056	+0.056 - 0.06 pH
$\text{PH}_3 = \text{P} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	+0.06	—
$\text{H}_4\text{Si} = \text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\ominus$	+0.102	—
$\text{H}_4\text{C} = \text{C} + 4\text{H}^+ + 4\ominus$	+0.13	—
$\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	+0.141	—

E_A° : Standard potential in $(\text{H}^+) = 1$.

Table 2. Standard oxidation potential of reducing agents in alkaline solution

redox system	E_s° (V)	E_s
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.57	$-1.57 + 0.09(14 - \text{pH})$
$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\ominus$	-1.24	$-1.24 + 0.06(14 - \text{pH})$
$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.12	$-1.12 + 0.09(14 - \text{pH})$
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.12	$-1.12 + 0.12(14 - \text{pH})$
$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- = \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.97	$-0.97 + 0.06(14 - \text{pH})$
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Pu}(\text{OH})_4 + \ominus$	-0.95	—
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.93	$-0.93 + 0.06(14 - \text{pH})$
$\text{Se}^{2-} = \text{Se} + 2\ominus$	-0.92	—
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_6^- + 2\ominus$	-0.90	—
$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^- = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\ominus$	-0.89	—
$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.828	—
$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.67	$-0.67 + 0.12(14 - \text{pH})$
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 6\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\ominus$	-0.57	$-0.57 + 0.09(14 - \text{pH})$
$\text{S}^{2-} = \text{S} + 2\ominus$	-0.48	—

E_s° : Standard potential in $(\text{OH}^-) = 1$.

3. 실험방법

3.1 시료 및 실험장치

본 실험의 소지용으로 사용된 재료는 Table 3과 같은 조성인 10mm 두께의 5086 알루미늄 합금 판재를 430℃에서 3시간 용체화처리 시킨 후 50% 냉간압연을 2회 실시하여 25×20×2.5mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 각종 도금액 조성이나 전처리액 및 아연화처리액(zincate bath)의 제조에는 1급 시약을 사용하였다.

무전해 도금장치는 Fig. 3과 같이 비닐관을 통해 용액하부로부터 기포발생기를 사용하여 공기교반을 하였고, 용액의 용기와 시편결이는 내열온도가 95℃ 이상이고, 내알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌백을 내벽재료로 사용하였다. 처리물량은 도금속도를 고려하여 소지면적(A) 10cm² 당 도금액의 부피(V)를 1000ml 이상으로 하였다.

3.2 도금액 조성과 도금조건

전처리는 Fig. 4의 공정에 따라 알루미늄 합금(5086)판을 버프연마기와 연마지 1500번까지 연마한 후 2중 아연화 처리방법²¹⁾을 이용하였다. 아연화처리는 Table 4의 용액을 사용하였고, 탈지, 산세, 아연화처리 등의 상세한 처리방법은 전에 보고¹³⁻¹⁵⁾된 것과 같다. 무전해 Ni-Cu-P 도금도 전에 보고¹³⁻¹⁵⁾된 결과와 같이 가장 양호한 도금액 조성과 도금조건을 선택하여 Table 5와 같은 무전해 Ni-Cu-P 도금의 기본도금액으로 사용하였다.

Table 5와 같은 기본도금액의 각 도금액 조성과 도금조건을 변화시켰을 때의 도금속도와 도금층의 자성을 조사하였다. 또한 촉진제로 불화나트륨(NaF)과 안정제로 티오우레아(Thiourea)도 첨가하여 조사하였다.

소지면적은 20×25×2.5mm로 하고 목적외의 부분은 석출을 방지하기 위해 수지로 도포하고, 무전해 Ni-Cu-P 도금 전후의 무게를 0.1mg 까지 정밀하게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게차이로 도금속도를 측정하였다. pH 조정은 NH₄OH를 사용하여 조절하였고, 도금액의 온도 편차는 ±1℃, pH의 편차는 ±0.1℃의 범의에서 조사하였다. Table 5의 기본도금액에서 도금한 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 조성은 대략 Ni 64%, Cu 29%, P 7%로 밝혀졌다.

도금층의 자성은 진동시료형 자력계(VSM,Jinco Co, Model 155)를 사용하여 최고 3KOe의 자장을 가하여 자화 모멘트(Moment)를 측정해서 식 (12)에 의해 잔류자속밀도(Br)를 계산하여 측정하였다.

$$Br = 4 \pi \frac{\delta}{v} \quad (12)$$

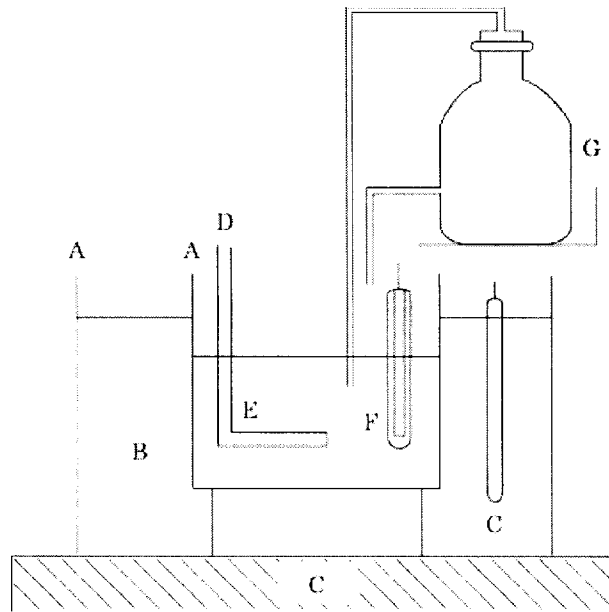
Br : 잔류자속도밀도(Gauss)

δ : 자화 Moment(emu)

v : 도금층의 체적(cm^3)

Table 3. Composition of 5086 aluminum substrate(Wt. %)

Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Al
3.61	0.32	0.093	0.21	0.023	0.018	0.0058	tr.	bal.



- A : Steel bath
- B : Silicone oil
- C : Heater
- D : Air, bubbling equipment
- E : Solution
- F : Thermo-couple
- G : Water-supply equipment

Fig. 3 Schematic diagram of experiment apparatus

Table 4. Composition of zincate solution (g/L)

NaOH	ZnO	FeCl ₃	Rochelle salt	NaNO ₃	Container
120	20	2.5	25	1	steel

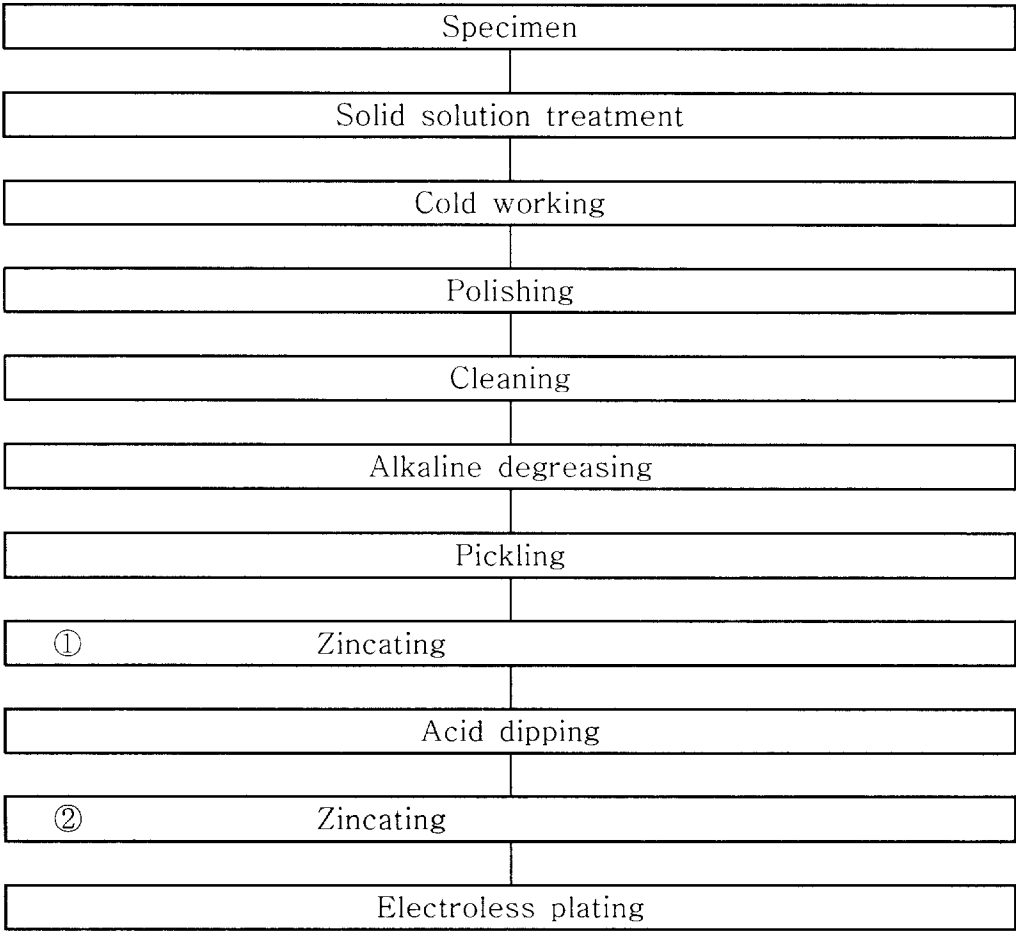


Fig. 4 Flow chart of electroless Ni-Cu-P plating process

Table 5. Basic bath composition and plating condition or electroless Ni-Cu-P plating

Classification	Reagent	Concentration (M)	
		Base	Variation
Metal Source	NiSO ₄	0.1	0.05~0.2
	CuSO ₄	0.01	0.001~0.1
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂	0.2	0.1~0.4
Complexing agent	Sodium citrate	0.18	0.08~0.23
	Ethylenediamine	0.04	0.02~0.08
Accelerator	NaF		0.00~170ppm
Stabilizer	Thiourea		0.4~1.6ppm
pH		9	8~11
Bath temperature		80℃	70~90℃

4. 실험결과 및 고찰

4.1 도금액 조성농도의 영향

Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 NiSO_4 농도를 0.05~0.2M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타냈다. NiSO_4 0.1M 까지는 도금속도가 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 감소하였다. 즉 NiSO_4 농도가 적을 때는 NiSO_4 에 대한 착화제의 농도 비율이 상대적으로 증가하여 안정한 착화합물이 생성되어 도금속도가 증가하나, NiSO_4 농도가 일정 농도 이상이 되면 착화제 농도 비율이 상대적으로 감소하여 착화합물을 형성하지 못한 니켈 이온이 소지표면에 부착되기 때문에 도금반응을 방해하여 도금속도가 감소된다고 생각된다. 그러므로 필요 이상으로 금속이온이 많으면 도금반응에 좋지 않는 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. NiSO_4 농도가 감소할수록 잔류자속밀도가 감소하는 것은 니켈 농도가 감소할수록 상대적으로 착화제의 농도 비율이 증가하여 매우 안정된 착화물이 형성되어 석출된 결정입자가 미세화되기 때문에 잔류자속밀도가 감소된다고 생각된다. NiSO_4 농도가 증가하면 도금층의 Cu 조성 비율이 감소^(4,24)하거나 P 성분이 감소⁽¹⁴⁾하기 때문에 잔류자속밀도가 증가된다고 생각되나 이에 대해서는 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다. 도금속도는 NiSO_4 농도가 0.1M까지는 증가하고, 이 이상의 농도에서는 감소하는데 비해, 잔류자속밀도는 NiSO_4 농도가 증가할수록 증가하여 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 상태는 없었다.

Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 CuSO_4 농도 0.001~0.1M로 변화시켰을 때의 도금속도와 도금층의 자성에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타냈다. CuSO_4 농도가 0.01M 까지는 도금속도가 크게 증가하였으나 0.01M 이상에서는 도금속도가 약간 증가하였다. 이러한 결과는 대부분의 무전해 구리 도금에서 환원제가 일정한 농도일 때 구리농도가 증가할수록 구리 석출량이 크게 증가한다는 종래의 보고⁽²⁵⁾와는 상당한 차이가 있었다. 이러한 이유⁽²⁶⁾는 촉매성이 부족한 구리이온은 어느 한도의 농도까지는 촉매성이 증가하나, 그 이상의 농도에서는 촉매성이 거의 영향을 미치지 못하기 때문에 도금속도가 약간 증가하며, 구리이온의 전극 전위가 귀(noble)하거나 도금액중의 구리성분이 급속히 감소되기 때문이라고 생각된다. 그러나 이에 대해서는 더 검토가 필요하다고 생각된다. 잔류자속밀도는 CuSO_4 농도가 증가할수록 급속히 감소하였다. 이는 CuSO_4 농도가 증가할수록 도금층의 Cu성분이 증가되기 때문이라고 생각된다. 도금속도는 CuSO_4 농도가 증가할수록 대체로 증가하

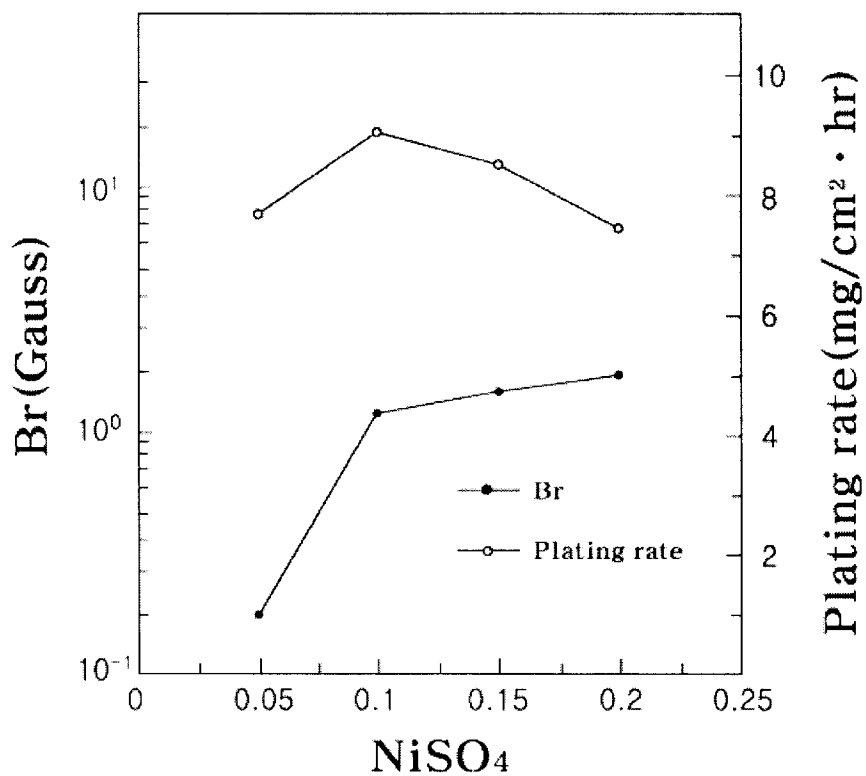


Fig. 5 Effect of NiSO_4 concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

나 잔류자속밀도는 급속히 감소하여 도금속도와 잔류자속밀도는 반비례적 양상을 보여준다.

Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 환원제(NaH_2PO_2)농도를 0.1~0.4M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 Fig. 7에 나타냈다. NaH_2PO_2 농도 0.3M 까지는 도금속도가 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 도금속도가 감소하였다. 그러나 0.3M 농도에서는 도금층의 표면이 검게 변하는 등 양호한 편이 아니었고, 0.4M 농도에서는 도금층 표면이 매우 불량하였다. 0.4M에서의 도금속도 감소는 도금액 내에서 자발적 분해가 일어나 도금액이 불안하기 때문²⁰⁾이라고 생각된다. 그러므로 금속이온의 농도와 환원제의 농도 비율이 적정비가 유지해야 된다고 생각된다. 잔류자속밀도는 NaH_2PO_2 농도가 증가할수록 감소하였다. 이러한 결과는 NaH_2PO_2 농도가 증가하면 도금층의 P성분이 증가하며, 도금층의 P성분이 증가할수록 자성이 감소한다는 종래의 보고^{14,22)}와 일치한다고 생각된다. 또한 도금속도와 잔류자속밀도에 관계되는 형태는 나타나지 않았다..

Fig. 8은 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 착화제(sodium citrate)의 농도를 0.08~0.23M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸 것이다. Sodium citrate 농도 0.18M까지는 도금속도가 완만하게 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 거의 비슷하였다. 이러한 원인²⁰⁾은 착화제의 농도가 적정 농도이하의 저 농도에서는 착화물의 생성이 적어서 도금속도가 감소하고, 적정 농도이상에서 도금속도가 거의 일정한 것은 도금액이 불안정해지기 시작하거나 자발적 분해반응이 일어나기 시작해지기 때문이라고 생각된다. 잔류자속밀도는 Sodium citrate 농도에 관계 없이 거의 일정하였고, 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 형태는 없었다.

차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 무전해 니켈도금은 착화제를 한 종류 또는 2가지 이상의 착화제를 사용할 수 있으며, 무전해 Ni-Cu-P 도금에서 착화제로 Sodium citrate를 사용하는 경우 Ethylenediamine을 동시에 사용하는 것이 바람직하다는 보고¹²⁾가 있다. Fig. 9은 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 Ethylenediamine 농도를 0.02 ~0.08M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Ethylenediamine 농도 0.04M에서만 도금속도가 증가할 뿐 이 이상의 농도에서는 도금속도가 감소하였다. 따라서 착화제로 Ethylenediamine의 첨가는 도금속도에 크게 영향은 주지 않으나 도금액의 안정성을 향상시킬 것으로 예상되며, 이는 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Ethylenediamine의 농도에 관계없이 일정하여 도금속도와 잔류자속밀도에 관계되

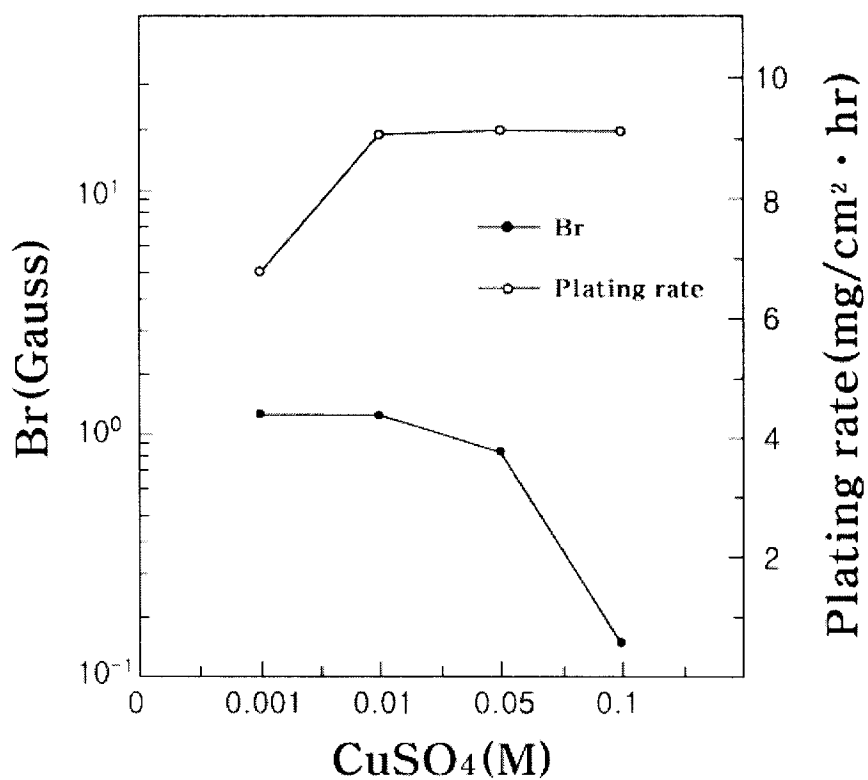


Fig. 6 Effect of CuSO_4 concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

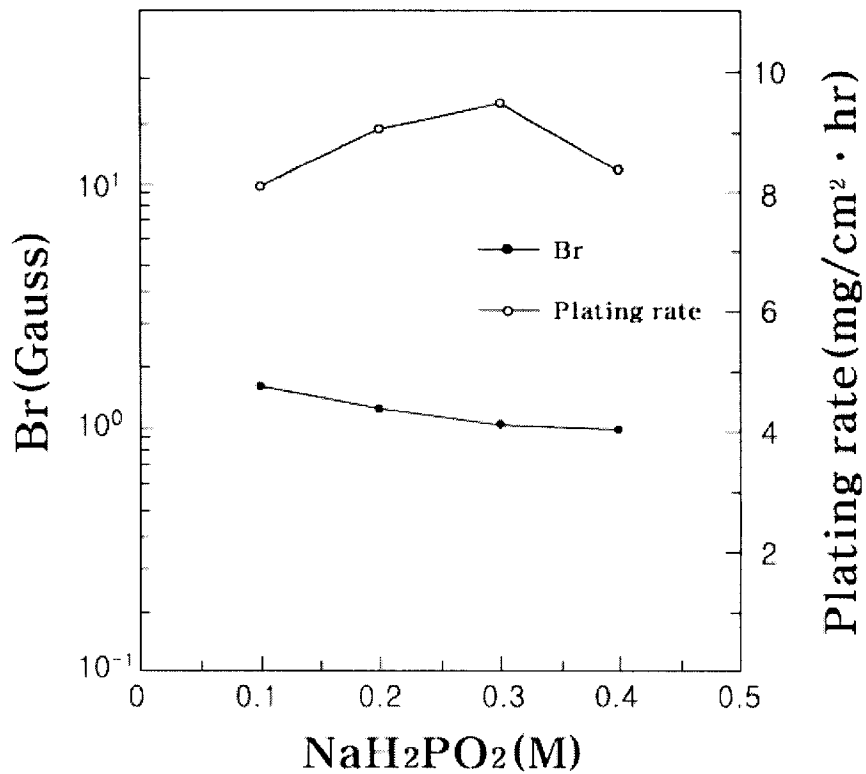


Fig. 7 Effect of NaH_2PO_2 concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

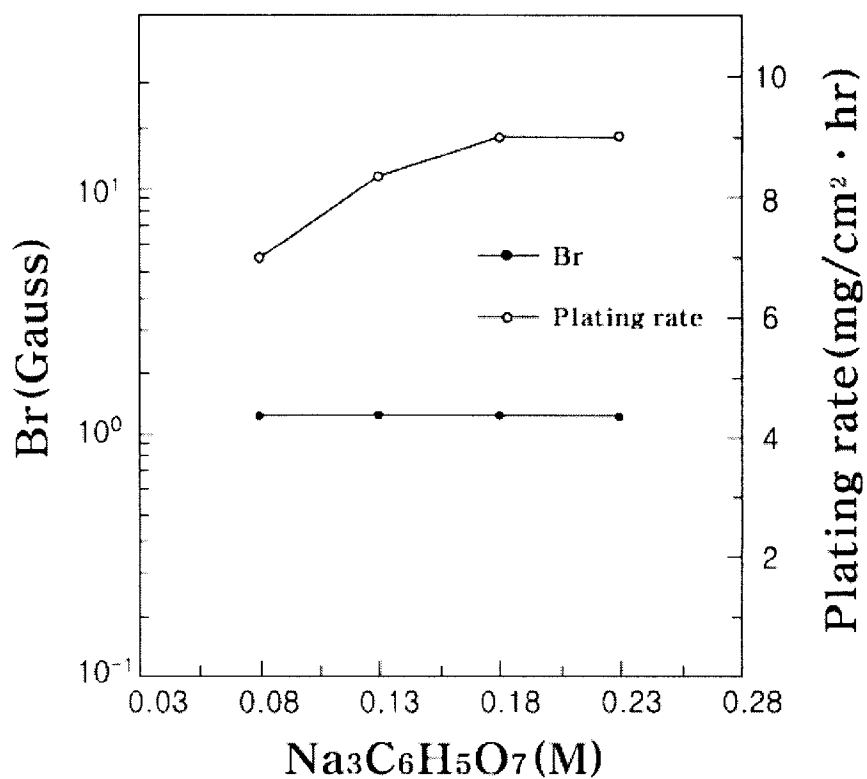


Fig. 8 Effect of Sodium citrate concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

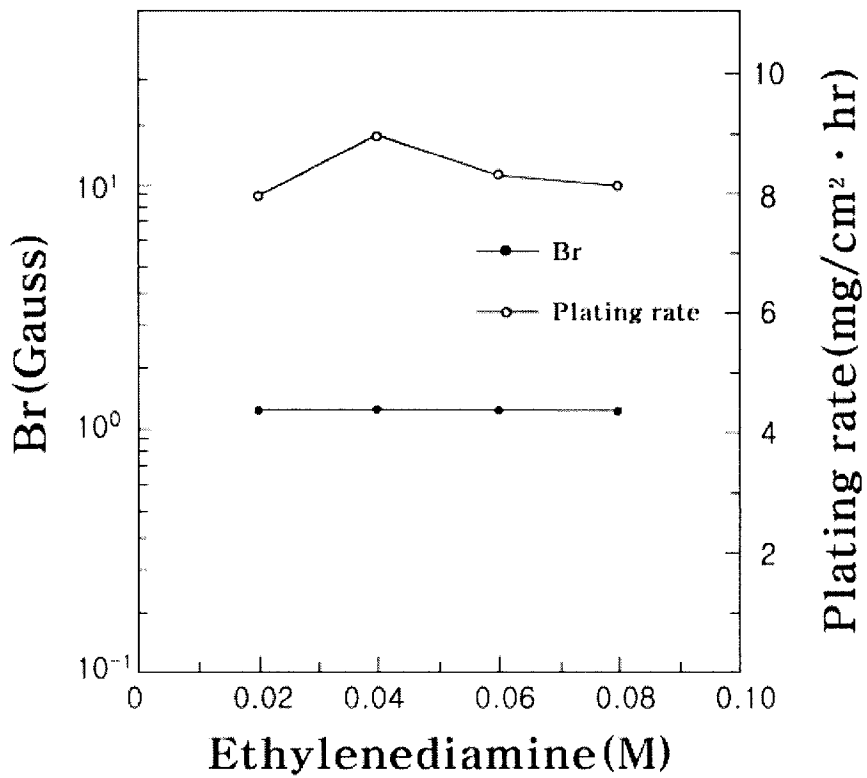


Fig. 9 Effect of ethylenediamine concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

는 형태는 없었다. Fig. 8과 Fig. 9의 결과 착화제의 농도에 관계없이 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없음이 확인되었다.

Fig. 10은 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제(Thiourea)를 0.4~1.6ppm 첨가하였을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 나타내며, 0.8ppm 첨가하였을 때 도금액을 안정화시켜 도금속도가 약간 증가하였다. 이러한 결과는 약간의 도금속도를 증가시킴과 동시에 도금액의 수명을 많이 연장시킬 것으로 생각되며, Thiourea는 안정제로써 우수한 성질을 보여준다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Thiourea의 농도에 관계없이 일정하였고, 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 형태는 보이지 않았다.

Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 촉진제(NaF)를 50~170ppm 첨가하였을 때 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타냈다. NaF의 첨가량이 증가함에 따라 도금속도는 직선적으로 크게 증가하였다. 이러한 원인²⁰⁾은 환원제인 차아인산 구조에서 수소 원자의 결합에너지를 촉진제가 감소시켜 도금반응을 쉽게 일어나게 하기 때문이라고 생각된다. 그러나 170ppm 이상 첨가하였을 경우 처음 20여분까지는 도금액의 불안정 없이 도금이 진행되었으나 그 이후에는 자발적 분해반응이 심하게 일어나 도금반응이 정지되었다. 잔류자속밀도는 NaF의 첨가량에 관계없이 거의 일정하여 도금 속도는 거의 직선적인 비례 관계로 증가해도 잔류자속밀도는 거의 변화가 없음이 확인되어 도금 속도와 관계되는 형태는 없었다.

Fig. 11에서 NaF의 촉진제만 사용할 경우 170 ppm 이하로 첨가하여 준 다하여도 도금액의 안정성이 계속된다는 보장은 없다. 따라서 도금속도를 크게 증가시켜 줌과 동시에 도금액의 안정성을 향상시켜 도금액의 수명을 연장시키기 위해서는 촉진제와 안정제를 같이 넣어주는 것이 중요하다고 생각된다. Fig. 12는 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제인 Thiourea를 첨가하므로써 NaF의 첨가량을 200 ppm까지 증가시키고, Thiourea의 첨가량을 변화시키면서 도금속도와 잔류자속밀도를 측정한 것이다. NaF 200ppm 첨가시에 0.2ppm의 Thiourea 첨가에서도 도금액의 안정성을 회복할 수 있었으며, Thiourea 0.8ppm 첨가시의 도금속도(12.06 mg/cm²·hr)는 NaF와 Thiourea를 첨가하지 않았을 때의 도금속도(9 mg/cm²·hr)보다 34% 증가하였다. 이와 같이 안정제를 첨가하여 도금액의 안정성을 향상시켜 주는 원인²⁰⁾은 도금액 내의 콜로이드(Colloid)입자에 니켈과 구리가 석출하기 때문에 일어나는 자발적 분해반응을, 이 콜로이드 입자 외부에 안정제가 흡착되어 니켈과 구리의 석출을 방지하기 때문이라고 생각된다. 그러나 도금층의 광택은 약간 희색으로 변하여 광택이 요구되는 용도에는 좀 더 검토할

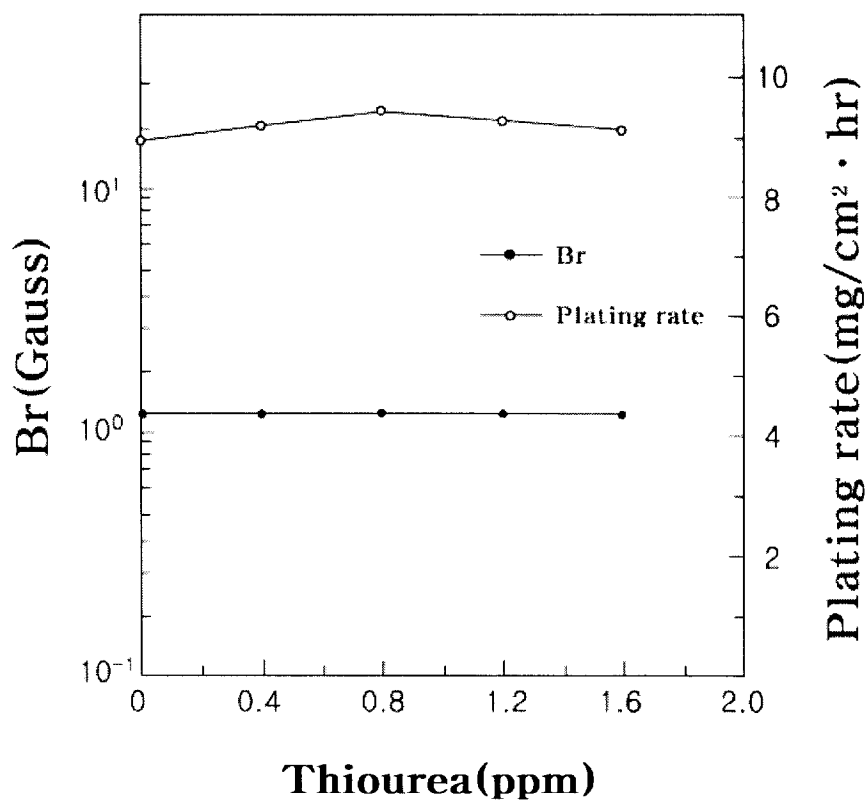


Fig. 10 Effect of thiourea concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

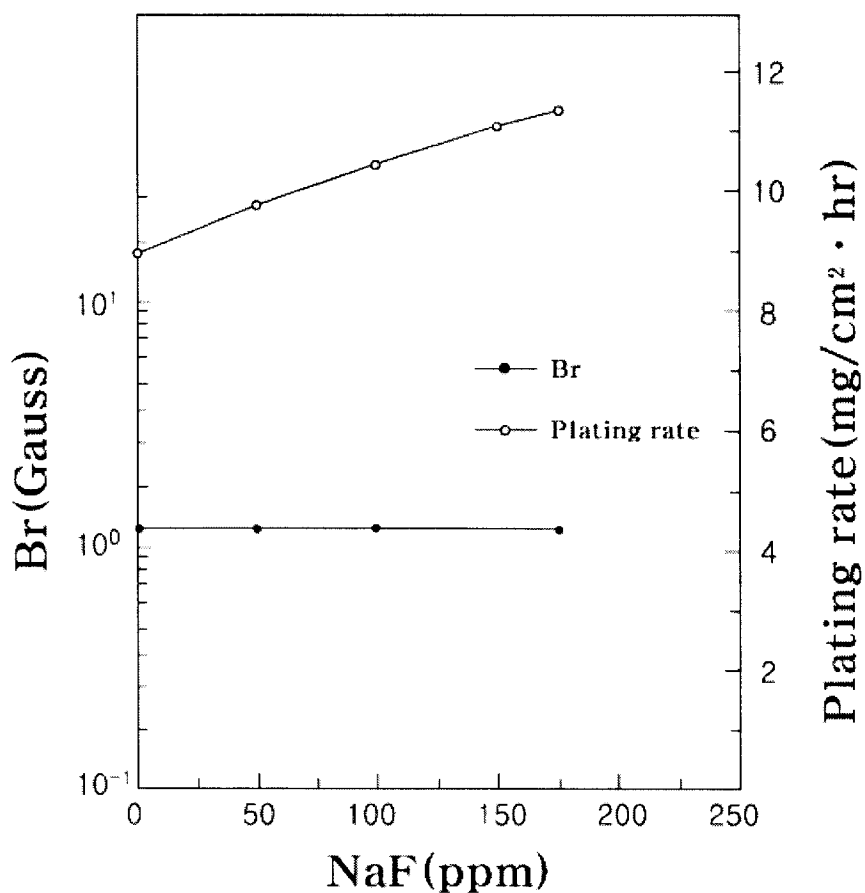


Fig. 11 Effect of NaF concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

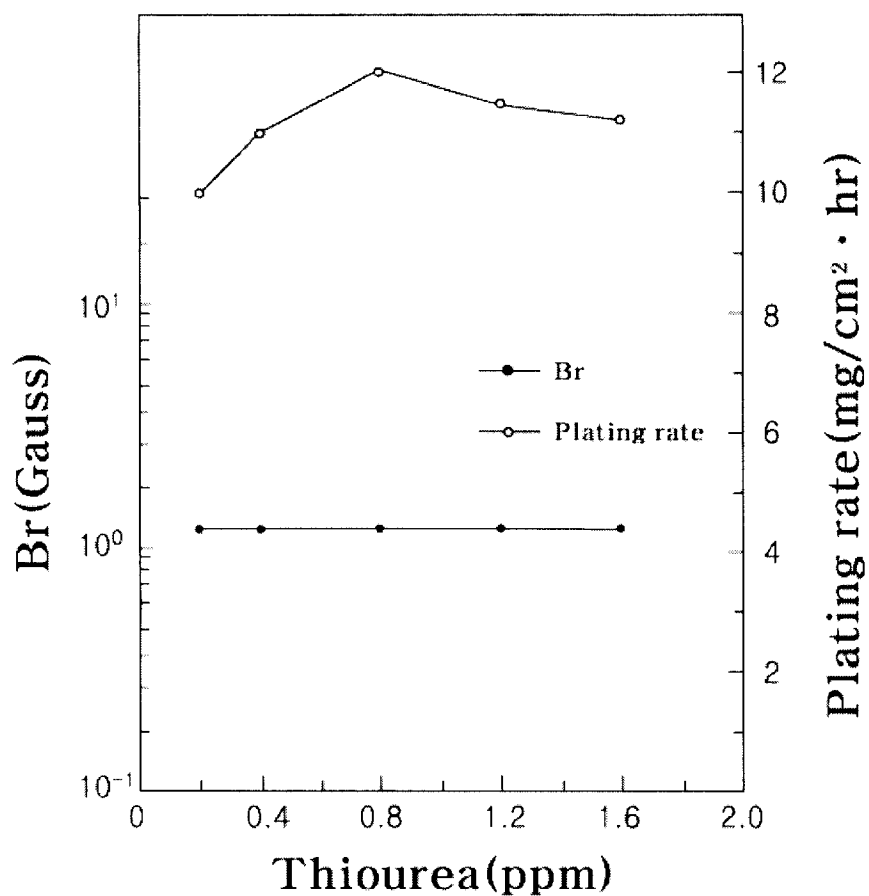


Fig. 12 Effect of thiourea concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

필요가 있다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Thiourea와 NaF의 첨가량에 관계없이 거의 일정하여 도금속도와 관계되는 형태는 없었다. Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12의 결과로 안정제(Thiourea)와 촉진제(NaF)를 첨가해도 잔류자속밀도는 거의 변화가 없음이 확인되었다.

4.2 도금 조건의 영향

Fig. 13은 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 처리물량에 따른 도금속도와 잔류자속밀도의 변화를 나타냈다. $V/A=20$ 이상에서는 도금속도가 거의 일정하였고, $V/A=10$ 이하에서 도금액의 안정성이 떨어져 도금속도가 감소하였고, $V/A=5$ 이하에서는 자발적 분해반응이 일어났다. 이 원인²⁰⁾은 처리물량이 크게 됨에 따라 도금액의 경제성이 떨어지게 되고, 처리물량이 지나치게 작은 경우 도금액중 과다한 촉매면으로 도금액이 불안정해 지기 때문에 자발적 분해반응이 일어나, 도금속도가 크게 감소되어 $V/A=5$ 이하에서는 도금하기가 어렵다고 생각된다. 이러한 결과는 실제 도금작업시 도금속도와 장시간 도금할 경우 처리물량의 선택이 중요하게 된다. 잔류자속밀도는 처리물량과 관계없이 거의 일정하여 도금 속도와 관계되는 형태는 보이지 않았다.

Fig. 14는 Table 5의 도금액 조성과 도금 조건에서 도금액의 온도를 70~90℃로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸 것이다. 70℃ 이하에서 도금이 거의 진행되지 않았고 85℃이상에서는 도금속도가 완만하게 증가 하였으나 분말형태의 흑색 침전이 다량 생기는 것으로 보아 자발적 분해반응이 심하게 일어나는 것을 알 수 있었고, 도금광택도 좋지 않아 도금하기에는 적합치 않았다. 90℃ 이상에서는 도금반응이 정지 되었다. 잔류자속밀도는 도금액의 온도 85℃까지는 거의 비슷하였으나 85℃ 이상에서 감소하였다. 이러한 원인은 자발적 분해반응과 관계된다고 생각되나 이에 대해서는 좀 더 검토할 필요가 있다고 생각된다. 도금 속도가 잔류자속밀도에 미치는 영향은 상관 관계가 없다고 생각된다.

암모니아수를 첨가하여 pH를 8~12로 변화시키면서 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 15에 표시하였다. pH 9 까지는 도금속도가 급격히 증가하였다. 이는 환원제의 산화가 촉진되어 환원 구동력이 크기 때문이라고 생각된다. pH 9~10에서는 도금속도가 약간 증가하였고, pH 10이상에서는 도금층의 표면이 검게 변하거나 부풀음이 생기는 등 도금층의 표면이 불량하였고 도금속도도 급격히 감소하였다. pH 11.3 이상에서 도금이 안되고 환원된 금속분이 침전되었다.

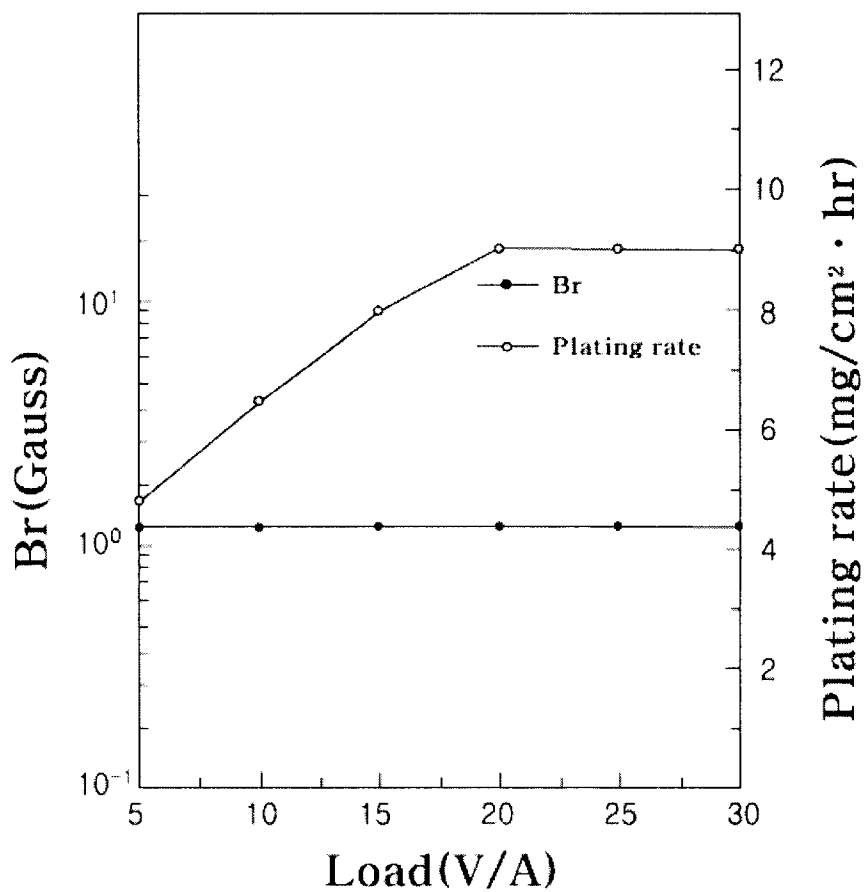


Fig. 13 Effect of Load concentration on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

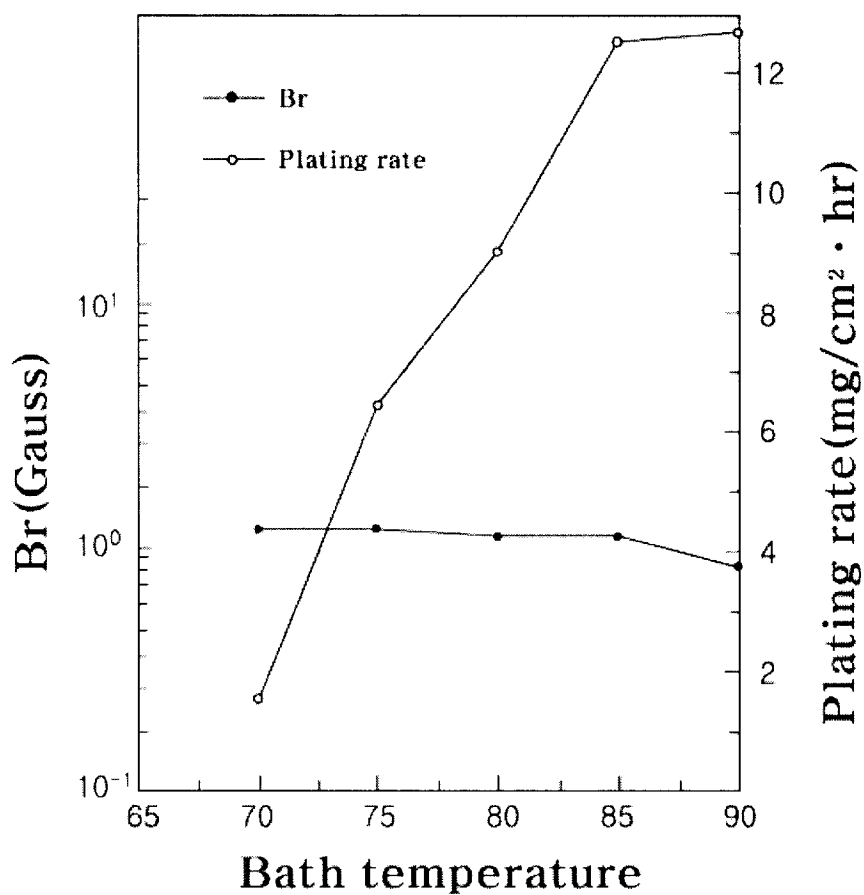


Fig. 14 Effect of Bath temperature on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

이와 같은 결과는 대부분의 무전해 니켈도금에서 pH가 증가할수록 도금속도도 증가한다는 종래의 보고¹⁷⁾와는 상당한 차이가 있었다. 이러한 원인²³⁾은 도금액중 금속이온과 암모니아의 착화합물 형성보다 오히려 더 안정한 금속이온과 구연산 같은 착화제의 착화합물이 형성되거나, pH가 너무 높게되면 염기성의 과량으로 도금액이 불안정하게 되어 자발적 분해반응이 일어나기 때문에 도금속도가 감소된다고 생각된다. 특히 pH 11.3 이상에서 도금반응이 정지된 것은 급격한 자발적 분해반응으로 모든 도금액의 접촉면에 도금반응이 일어나 큰 덩어리의 흑색 분말 침전물이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 잔류자속밀도는 pH 10까지는 거의 비슷하였으나 pH 10 이상에서 감소하였다. 이러한 원인²⁴⁾은 pH가 증가하여 너무 염기성이 되면 안정한 착화합물이 우선적으로 생성되어 도금속도가 감소된다. 그 결과 석출입자가 미세화 되어 강자성체의 초미립자에서 볼 수 있는 Super paramagnetic한 거동을 나타내어 자속밀도가 감소된다고 생각된다. 따라서 pH 10 이상에서 pH가 증가할수록 도금속도와 잔류자속밀도는 감소한다.

Fig. 16는 Table 5의 도금액 조성과 도금조건에서 도금시간 30~120분 범위의 변화에 대한 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸다. 도금속도는 도금시간 60분 까지는 직선적인 비례 관계로 증가됨을 확인할 수 있었다. 잔류자속밀도는 도금시간에 관계없이 변화가 거의 없다. 즉 도금층의 두께와는 관계 없이 잔류자속밀도의 변화가 거의 없는 것과 같음을 의미한다.

Table 5의 도금액 조성과 도금 조건에서 생성된 도금층을 100~500℃ 범위로 열처리한 경우의 잔류자속밀도를 Fig. 17에 나타냈다. 200℃까지는 잔류자속밀도의 변화가 거의 없었으나, 300℃이상에서의 잔류자속밀도는 약간 증가하였다. 이러한 결과는 비정질인 무전해 Ni-Cu-P 도금층을 300℃ 이상으로 열처리 하면 결정질인 Ni₃P와 Cu₃P가 생성¹⁹⁾되기 때문에, 상자성(常磁性)인 Ni₃P와 반자성(反磁性)인 Cu₃P의 영향으로 생각되나 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다. Fig. 16와 Fig. 17의 결과로 도금시간 120분 이하의 도금층과 도금층의 열적 변화(200℃)에서의 실제 응용에 대해 잔류자속밀도는 변하지 않음을 의미한다고 생각된다.

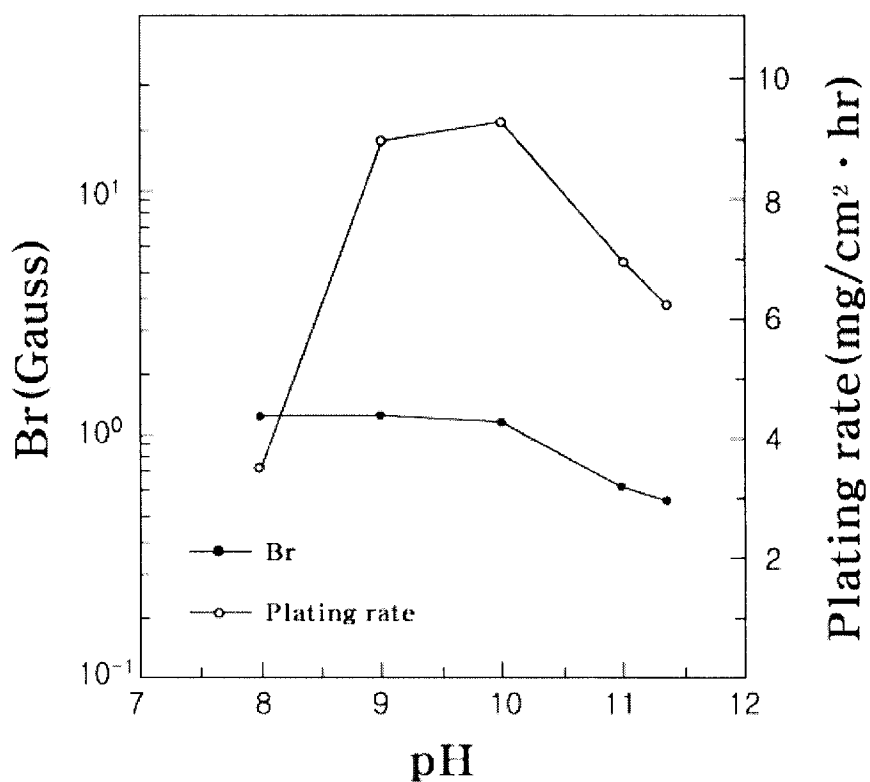


Fig. 15 Effect of pH on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

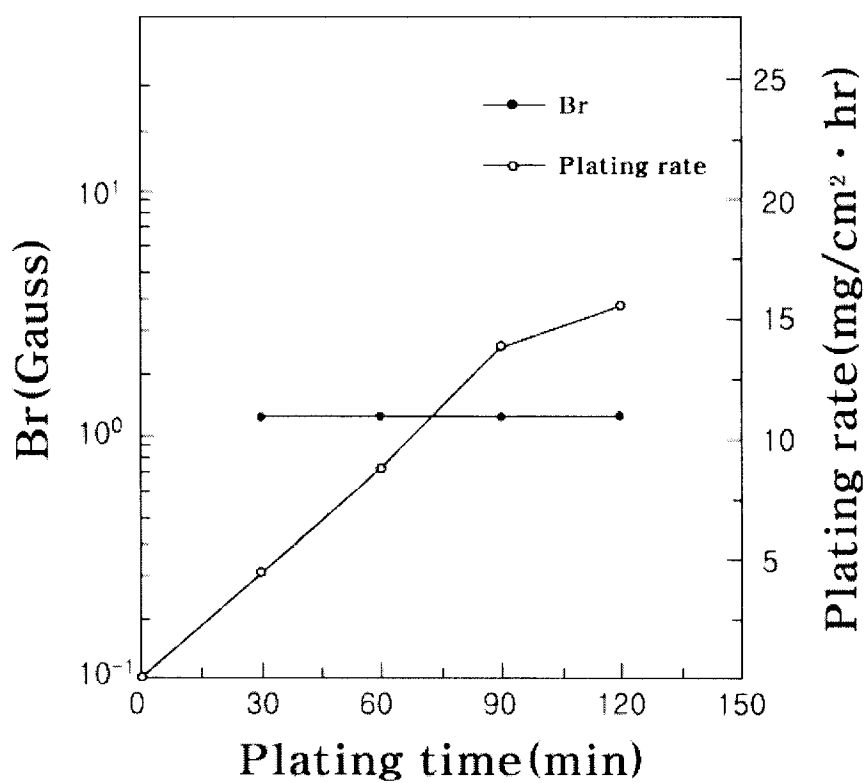


Fig. 16 Effect of plating time on plating rate and magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

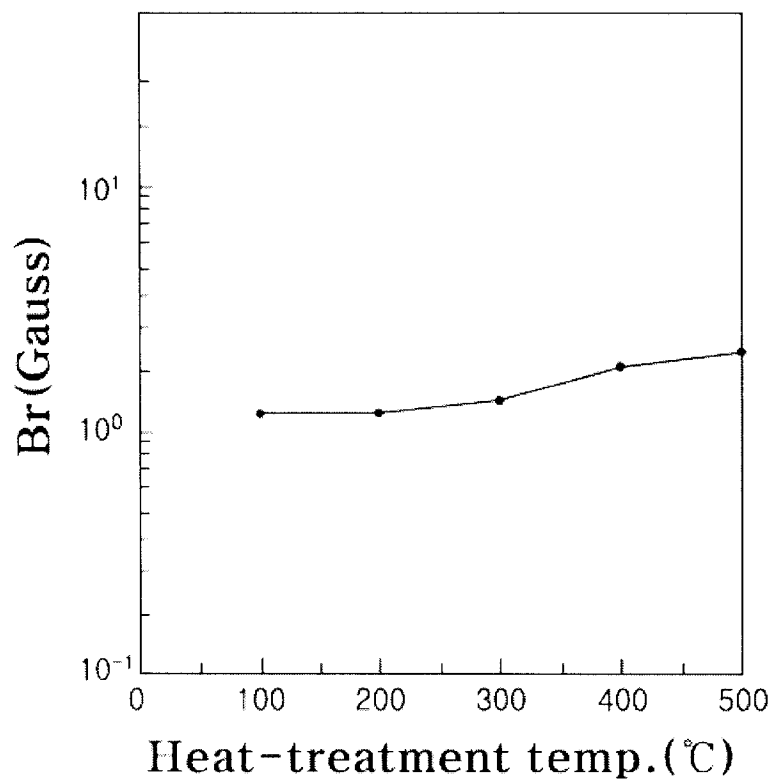


Fig. 17 Effect of heat-treatment on magnetic properties of Ni-Cu-P deposits

5. 결 론

소정의 조건에서 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 자성에 미치는 도금액의 조성
과 도금 조건 및 도금속도의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도금액중의 CuSO_4 농도가 증가하면 도금속도는 증가하나 잔류자속밀도는 급격히 감소한다.
2. 촉진제(NaF)를 200ppm, 안정제(Thiourea)를 0.8ppm 첨가하면 촉진제와 안정제를 첨가하지 않았을 때 보다 도금속도가 34% 증가한다.
3. 도금액의 pH 11.3 이상과 온도 70°C 이하 및 90°C 이상에서 도금이 되지 않는다.
4. 착화제(Sodium citrate, Ethylenediamine)의 농도 변화에 관계 없이 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없다.
5. 안정제(Thiourea)와 촉진제(NaF)를 첨가해도 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없다.
6. 도금시간 120분 이내와 열처리 온도 200°C 이하에서 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없다.

참 고 문 헌

1. J. H. Kefas, "Evaluation and control of the Magnetic Properties of Continuously Plated Electroless Cobalt-nickel-Phosphorus Magnetic Tape", Electronics Sym., May, pp. 543~548(1967)
2. E. L. Nicholson and M. R. Khan, "Micro-structure and Magnetic Properties of Electroless Plated Co-Ni-P and Co-P Thin Films for Magnetic Recording", J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 11, pp. 2342~2345(1986)
3. 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 澤井秀夫, “無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の構造”, 表面技術, Vol.41, No.1, pp.45~48(1990)
4. 小岩一郎, 山田恵三, 臼田牙住彦, 逢坂哲彌, “無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の結晶化過程の熱分析法による検討”, 金屬表面技術, Vol.38, No.10, pp.28~31(1987)
5. 逢坂哲彌, 増淵長則, 新井克矢, 奥野泰幸, “無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の結晶化におよぼすMo原子の影響”, 表面技術, Vol. 41, No.1, pp.49~52(1990)
6. 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, “無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の作製とその構造”, 金屬表面技術, Vol. 39, No.12, pp.16~22(1988)
7. 逢坂哲彌, 音居文雄, 沢井秀夫, “無電解ニッケル, タングステン, りんめっき浴の析出挙動”, “金屬表面技術, Vol. 32, No.1, pp.13~16(1981)
8. 青松二, 鷹野修, 石橋知, 林忠夫, “アンモニアアルカリ性浴からの無電解ニッケル-スズ-リン合金めっきについて”, 金屬表面技術, Vol. 28, No.12, pp.19~23(1977)
9. 小岩一郎, 逢坂哲彌, “垂直磁気記録媒体として無電解 Ni-Co-Re-P合金の初期析出に関する研究”, 金屬表面技術, Vol. 38, No.9, pp.84~88(1987)
10. 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌, “垂直磁気記録媒体を目的とした無電解 めっき Ni-Co-Re-Mn-P薄膜の磁気特性へ及ぼすタルトロソ酸効果”, 金屬表面技術, Vol. 36, No.5, pp.24~28(1985)
11. J. R. Morrison, Electrochem. Tech., 6, p.419(1968)
12. 齊藤昌弘, 中林 明, “無電解めっき方法”, 特開昭 60-262973(1985)
13. 오이식, 황용길, “무전해 Ni-Cu-P 도금의 도금속도와 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화”, 한국표면공학회지, Vol. 23, No. 4,

- pp.208~217(1990)
14. 오이식, 황용길, “알루미늄 기관의 무전해 Ni-Cu-P 합금도금에 관한 연구(Ⅰ) 전해액 및 열처리 조건이 무전해 니켈-구리-인 도금층의 세물성에 미치는 영향”, 한국표면공학회지, Vol. 24, No. 2, pp.103~113(1991)
 15. 오이식, “무전해 Ni-Cu-P 패 도금액의 재사용에 관한 연구” 자원리싸이클링학회지, Vol. 10, No. 2, pp.27~33(2001)
 16. 鷹野修, 青松二, : “無電解 Ni-Cu-P合金めっき皮膜の電気抵抗特性”, 金屬表面技術, Vol. 34, No. 6, pp.74~81(1983)
 17. 青松二, 鷹野修, 石橋知, : “無電解 ニッケル-銅-リン合金めっきについて” 金屬表面技術, Vol. 38, No. 3, pp.13~17(1979)
 18. 岡村康弘, 二見照治, 河田薫, 古賀篤, 松井當士夫, “耐熱性無電解 Ni-Cu-P 合金めっき”, 金屬表面技術, Vol. 38, No. 9, pp.74~78 (1987)
 19. 松井當士夫, 齊藤昌弘, : “ハードディスク用下地材料としての Ni-Cu-P皮膜に關する二, 三の考察”, 金屬表面技術, Vol. 38, No. 9, pp.96~99(1987)
 20. 이대우, “무전해 니켈도금층의 열처리에 따른 물성변화”, 석사학위논문, 서울대학교, pp.11(1985)
 21. ASTM B 253-73, "Preparation and Electro Plating on Aluminium by Zincated Process"(1974)
 22. 조정단, 고석수, 이주성, “피로인산염욕으로부터 Co-P 자성막의 무전해도금”, 금속표면처리, Vol. 19, No.4, pp. 140~148(1986)
 23. O. T. Takano, S. Ishibash, J. Met. Fin. Soc., Jpn., No.19, pp.139~145(1968)
 24. 鷹野 修, 出口和夫, 石橋 知, “コペルト-ニッケル合金の無電解浴”, 金屬表面技術, Vol.18, No. 2, pp. 46~51(1967)
 25. F. M. Donahue, : "Kinetics of Electroless Copper Plating" J. Electrochem. Soc., Jun., pp. 51~55(1980)
 26. A. Hung, : "Kinetic of Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent" Plating and Surface Finishing. Apr., pp. 74~77(1988)
 27. 김만, 권식철 "무전해 도금(Ⅰ)" 금속표면처리, Vol. 19, No 3, pp. 121~127(1986)

28. A. Hung and K. M. Chen : "Mechanism of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper" Electrochem. Soc. Inc., Vol. 136, No 1 pp. 72~75(1989)
29. A. Hung : "Kinetic Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent" Plating and Surface finishing, Jan., pp. 62~65 (1988)
30. A. Hung I. Ohno : "Electrochemical Study of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper" Electrochem. Soc. Inc., Vol 137, No. 3, pp. 918~921(1990)
31. A. Hung, P. C. Hung and I. ohno : "Electroless Deposition of Copper Alloys" Plating and Surface Finishing, Dec., pp. 60~60 (1989)
32. 최순돈, 박범동 : “무전해 동 도금액 속에서 안정제의 역할” 한국표면 공학회지, Vol. 25, No. 4, pp.173~180(1992)

감사의 글

되돌아 보건대 지금까지 여러모로 부족한 저에게 도움을 주신 분들이 너무나 많았습니다. 특히 본 논문이 완성되기까지 무한한 힘을 주시며 항상 사랑을 베풀며 학문을 지도해 주시고 염려하여 주신 오이식 교수님께 무한한 감사의 글을 드립니다.

더불어 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으시고 심사를 맡아주신 오이식 교수님, 정병호 교수님, 김현주 교수님에게 감사 드립니다.

그리고 본 연구가 완성될수 있도록 힘써주신 김창규 교수님, 김한군 교수님, 김무길 교수님, 이종문 교수님, 강창용 교수님께 무한한 감사를 드립니다.

오늘의 제가 있기까지 어렵게 기다려주고 조그마한 이 논문이 나올 때 까지 늘 옆에서 아껴주었던 아내에게도 깊은 고마움을 표시합니다.

끝으로 부족한 저에게 힘이 되어 주신 모든 분들에게 지면을 빌어 일일이 소개 올리지 못한 여러분께 송구스럽게 생각하며 이 고마움을 전합니다.

2005년 7월

이 태희 드림