



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

無電解 Ni-Cu-B 鍍金層의 電氣抵抗에
미치는 鍍金條件과 鍍金速度的 影響



2008年 2月

釜慶大學校 産業大學院

金屬工學科

朴 峻 亨

工學碩士 學位論文

無電解 Ni-Cu-B 鍍金層의 電氣抵抗에
미치는 鍍金條件과 鍍金速度의 影響

指導教授 吳 伊 植

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2008年 2月

釜慶大學校 産業大學院

金 屬 工 學 科

朴 峻 亨

박 준 형의 공학석사 학위논문으로 인준함

2008년 2월



주심 공학박사 정 병 호 (인)

위원 공학박사 김 현 주 (인)

위원 공학박사 오 이 식 (인)

목 차

Abstract

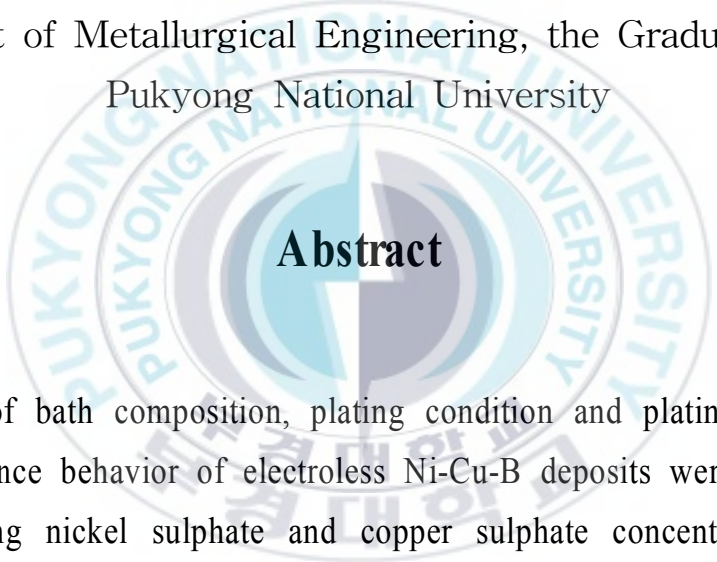
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 무전해 도금반응의 개요	3
2.2 무전해 Ni-Cu-B 도금반응의 화학평형론	4
2.3 자발적 분해	6
3. 실험 방법	9
3.1 시료 및 실험 장치	9
3.2 전처리	13
3.3 도금액 조성과 도금조건	14
4. 실험 결과 및 고찰	16
4.1 도금액 조성농도의 영향	16
4.2 도금조건에의 영향	25
5. 결론	32

참고문헌

Effect of Plating Condition and Plating Rate on the Electric Resistance of Electroless Ni-Cu-B Deposits

June Hyung Park

Department of Metallurgical Engineering, the Graduate School,
Pukyong National University



Abstract

The effect of bath composition, plating condition and plating rate on the electric resistance behavior of electroless Ni-Cu-B deposits were investigated. With increasing nickel sulphate and copper sulphate concentrations in the bath, plating rate increased. While the resistivity of deposits increased as concentration of NiSO_4 increased sharply in the bath. Plating reaction had been ceased when pH of the bath was below 5 or above 8, and temperature of the bath was below 40°C or above 90°C . The resistivity of deposit was almost constant regardless of concentration change of complexing agent(malic acid) and pH variation in the bath. It was found that resistivity of deposit increased when reaction of spontaneous decomposition of the bath. The resistivity of deposits was invariable within 120min of plating time and below 300°C of heating temperature.

1. 서 론

무전해 니켈도금액의 환원제¹⁾로는 hypophosphite, borohydride, hydrazine, dimethylamine borane[(CH₃)₂NH · BH₃, 이하 DMAB라 함]등이 사용된다. 이러한 환원제 중에서 수소화붕소화합물 또는 그 유도체를 환원제로 하는 무전해 Ni-B계 도금²⁾은 1950년경부터 연구되어, 차아인산나트륨을 환원제로 하는 도금액에 이어 많이 사용되었다. 특히 DMAB는 고가이기 때문에 그 용도가 제한되었으나 Ni, Cu, Au, Ag, Co 등¹⁾ 여러 가지 금속에 적용될 수 있다.

무전해 Ni-B계 도금층^{1~8)}은 전기저항, 전기전도도, 회로보강, 경도, 납땀성, 밀착성, 용접성, 용융성 등의 성질에 요구되는 프린트 회로, 세라믹 기판, 반도체 물질과 도전성 패턴, 대체피막(귀금속 도금의 응용) 등 부가가치가 높은 부품에 응용하는 것이 특징이다. 즉 전해 니켈도금이 불가능하고 무전해 Ni-P계 도금의 특성으로 부적당한 경우와 1000℃ 이상의 온도분위기에서 사용되는 부품 등, 납땀성, 전기적 특성(전기저항이나 전기전도도) 등이 요구되는 경우에 무전해 Ni-B계 도금을 이용하는 것이 적당하다. 이러한 무전해 니켈계 박막은 진공증착, sputtering, 전해도금, 무전해도금 등으로 제조하고 있으나 Morrison⁹⁾은 그 제조 공정을 비교한 결과 무전해도금이 가장 유리하다고 하였다.

구리의 특성을 부여하기 위해 Ni, Co, Fe의 금속 중에서 적어도 1개의 금속과 Cu를 주성분으로 하는 무전해 도금층은 전기적 특성, 자기적 특성, 비자성(非磁性) 등이 우수하여 전기부품, 전자부품, 정밀부품(차량, 항공기, 시계부품 등), 기타 용도에 유용하게 사용할 수 있다고 보고¹⁰⁾되어 있다. 따라서 무전해 Ni-B계와 무전해 Ni-Cu계 도금층의 전기저항(혹은 전기전도도)과 자성과 같은 물성은 대단히 중요하다. 무전해 Ni-B 도금층의 조직^{3,7)}, 경도와 내마모성⁶⁾, 열처리성^{4,5)}, 전기저항⁸⁾, 등의 일부 물성은 보고되어 있다. 무전해 Ni-Cu계의 Ni-Cu-P 도금층의 표면상태, 도금속도, 도금조건, 제 물성, 도금액의 재사용 등이 조사되어 무전해 Ni-Cu-P 도금이 충분히 활용할 수 있는 가능성^{11~13)}이 보고되어 있다. 또한 무전해 Ni-Cu-P 도금층의

전기저항¹⁴⁾, 내식성¹⁵⁾, 내열성¹⁶⁾에 대해 일부 보고되어 있다. 그러나 무전해 Ni-Cu 계의 무전해 Ni-Cu-B 도금은 도금액의 조성과 도금조건은 보고¹⁰⁾되어 있으나 도금 속도, 도금층의 물성, 기타 등의 자료는 보고되어 있지 않다. 그러므로 무전해 Ni-Cu-B 도금속도와 도금층의 전기저항(혹은 전기전도도)과 자성과 같은 물성을 규명하는 것은 시급하고 중요하다고 생각된다.

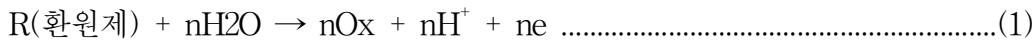
따라서 본 연구에서는 이미 보고¹⁰⁾된 무전해 Ni-Cu-B 도금액 조성과 도금조건을 선택하여 각 도금액 조성과 도금조건이 도금속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 각 도금조건과 도금속도의 변화가 도금층의 전기저항에 미치는 영향을 조사하여 무전해 Ni-Cu-B 도금층의 전기저항에 대한 기초자료와 기본원리를 제시하고자 하였다.



2. 이론적 배경

2.1 무전해 도금반응의 개요

무전해 도금은 금속염과 가용성(可溶性)인 환원제(R)가 공존하는 용액에 피도금물을 접촉시켰을 때 얻어지는 도금으로 환원제의 산화에 의해 방출되는 전자가 금속 이온을 피도금 물체에 석출시키는 것이다. 이의 기본적인 반응¹⁷⁾은,



와 같다. 그러나 초기의 반응은 용액중의 금속이온과 피도금물체(금속)와의 치환이 우선적이고, 그 후에 환원반응이 일어나며 석출된 금속이 자기촉매적(auto catalytic)으로 거동해서 환원이 진행되는 것으로 생각된다. 양호한 도금층이 형성되기 위한 필요조건¹⁸⁾은, (1) 도금액 속에서 금속이온을 환원시키는 환원제의 산화환원 전위가 그 금속의 평형전위 보다 충분히 낮을 것(도금반응의 구동력에 해당), (2) 도금액은 각 성분을 배합한 그대로의 상태로서는 반응이 일어나지 않으며, 촉매성 표면에 접촉하였을 때에 비로서 반응이 일어나는 것(도금액이 안정하기 위한 조건), (3) 도금액의 pH, 온도 등의 조절로서 환원반응속도를 조절할 수 있는 것(도금속도의 조절 조건), (4) 환원 석출되는 금속 자체도 촉매성을 갖고 있을 것(도금층을 두껍게 하는 조건), (5) 환원제의 산화생성물이 도금반응을 방해하지 않을 것(도금액 수명을 연장시키는 조건) 등이 필요하다.

즉, 무전해 도금에서 환원이 가능한 금속은 그 금속의 용액 중에서의 전위¹⁹⁾와 환원제의 산화 전위²⁰⁾를 조사하면 예상이 가능하다. 촉매성이 강한 주기율 8족(Ni, Co, Pb 등)과 이 금속들의 합금, 촉매성은 약하나 비교적 높은 전위를 가진 주기율 1b 구리족(Cu, Au, Ag, Pt 등) 등은 무전해 도금이 가능하다. 귀금속(Au, Ag, Pt 등)은

일반적으로 귀(noble)한 금속이므로 이온에서 금속으로 환원하기 쉽다. 그러므로 대부분의 환원제에 의해 석출한다. Fe, Ni, Co 등의 실용적인 환원제는 아인산, 차아인산, 수소화 붕소, 히드라진 등이며 알데히드(포르말린), 포도당, 주석산 등을 환원제로 사용하는 것은 불가능한 것으로 생각된다. 비교적 비(base)한 Zn, Cr 등의 단일 금속도금, Ni-Cr, Co-Cr 등의 합금도금은 환원하여 무전해 도금하는 것은 곤란하며 아직 실용화에는 이르지 못하였다고 생각된다. 그러므로 무전해 도금액의 성분은 도금하는 금속의 종류에 따라 다소 차이가 있지만 금속염, 환원제, 착화제, pH 조절제와 pH 완충제, 촉진제, 안정제, 기타(완충제, 광택제, 습윤제, 윤활제, 불량 방지의 억제제 등) 등을 선정하여 사용하여야 한다.

무전해 도금은 각각의 도금조건에 대한 반응기구는 아직도 정확하게 밝혀져 있지 않은 상태이다. 그러나 도금이 금속이온의 환원에 의해 일어나는 공통된 사항인 만큼 현재까지 연구¹⁷⁾된 반응기구들을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 환원매개체로 수소원자를 사용하는 기구
- (2) 환원매개체로 수소화물 이온을 사용하는 기구
- (3) 환원매개체로 전자를 사용하는 기구
- (4) 수화된 금속을 환원하는 기구

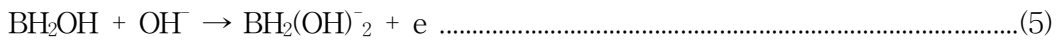
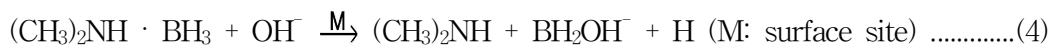
2.2 무전해 Ni-Cu-B 도금반응의 화학평형론

Ni과 Cu의 전위¹⁹⁾와 Ni과 Cu의 착체용액(complex solution)의 전위¹⁹⁾에 비해 수소와 붕소계의 산화환원 전위가²⁰⁾ 비(base)하기 때문에 Ni과 Cu 이온은 DMAB를 환원제로 사용할 경우 금속으로 환원이 가능하다. 그러나 Cu 이온은 환원제에 따라 환원제의 산화반응이 일어나지 않는 경우에도 공존하는 Ni이 촉매활성을 주기 때문에 Cu 이온이 환원된다고 보고^{21~25)}되어 있다.

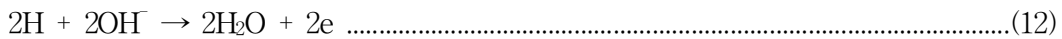
무전해 도금의 반응기구에 대해서는 많은 보고가 있으며 무전해 도금반응에 대해 환원 매개체로 전자를 사용하는 기구는¹⁷⁾ Anode 반응과 Cathode 반응이 있다.

Anode 반응에서는 환원제의 산화반응이 일어나고 Cathode 반응에서는 Ni^{2+} , Cu^{2+} 및 B(OH)_4^- 의 환원반응과 일부 Cu^{2+} 이 금속 Ni과 치환도 일어날 수 있는 가능성도 있다고 생각된다. DMAB를 환원제로 하는 알칼리성 무전해 Ni-Cu-B 도금액에 대한 도금반응의 Anode 반응과 Cathode 반응은 다음과 같은 보고¹⁷⁾가 있다.

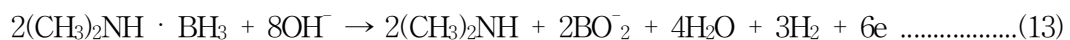
Anode 반응 : 먼저 촉매표면에서 탈수소 반응이 일어난다.



또한 식 (4), (6), (8)에서 발생된 수소원자(H)가 서로 결합하여 수소 기체를 형성하는 반응과 수소이온이 OH^- 과 결합해서 H_2O 와 여분의 전자를 생성하는 반응이 가능하다.



따라서, 식 (4) + (5) + (11) 또는 (6) + (7) + (11) 및 (8) + (9) + (10) + (11)하면 식 (13)이 된다.



또한 식 (4) + (5) + (12) 또는 (6) + (7) + (12) 및 (8) + (9) + (10) + (12)은 식

(14)가 된다.



Cathode 반응 : Cathode 반응에서는 금속이온과 비정질인 B는 직접적인 환원반응에 의해 석출되며, 금속표면에서 물(H_2O)의 환원은 알칼리 분위기에서 일어날 수도 있고, 자발적 분해반응 등 복잡한 반응이 일어난다고 생각되나 그 반응식을 요약¹⁷⁾하면 다음과 같다.



그리고 일부의 Cu이온은 식 (15)의 반응결과 석출된 금속 Ni과 다음과 같은 치환반응에 의해서도 석출될 가능성이 있다고 보고²³⁾되어 있다.



상기의 반응으로 전자에 의해 환원된 Ni, Cu, B가 소지표면에 동시에 석출된다.

2.3 자발적 분해

무전해 도금에서 자발적 분해(spontaneous decomposition)란 도금액이 촉매면에서만 반응을 일으키는 것이 아니라 모든 도금액 접촉면 및 도금액내의 콜로이드 입자 표면에서 반응을 일으켜 급격히 도금액이 분해되는 것을 말한다. 즉, 복잡한 무전해 도금반응에서 생긴 일부의 활성 금속핵이 각 부분에 이동하여 불순물 입자와 촉매

반응으로 원하지 않는 곳에서 금속이 석출되는 것이다. 자발적 분해의 여러 원인 중의 하나로 도금액 중 이물질이나 반응 생성물의 침전 등 콜로이드 입자를 생각할 수 있는데, 이러한 입자의 표면은 금속이온이 석출하는 핵으로 작용하게 된다. 따라서 근본적으로 자발적 분해반응은 모든 무전해 도금 반응의 화학 평형론과 동일하나 그 성격은 다르다고 생각할 수 있다. 그러므로 무전해 도금은 도금하려고 하는 촉매면에서만 무전해 도금반응이 일어나도록 조절해 주어야 하나 여러 가지 이유로 모든 도금액의 접촉면에서 자발적 분해가 일어날 수 있다고 생각된다. 자발적 분해가 일어나면 짧은 시간내에 급격한 침전을 일으켜서 도금액의 사용을 불가능하게 하는 현상으로 다음과 같은 전형적인 특징²⁶⁾을 나타낸다.

- (1) 촉매면 이외의 도금액과 접촉하고 있는 면에서 기체가 서서히 발생한다.
- (2) 기체 발생이 점점 증가하면서 도금액의 비등이 시작된다.
- (3) 모든 도금액과 접촉하고 있는 면에서 크고 작은 검은 분말이 생성되어 침전한다.

이러한 자발적 분해반응을 일으키는 원인은 여러 가지 요인이 있으나 그 주된 원인은 다음과 같은 보고^{27,28)}가 있다.

- (1) 환원제의 급격한 첨가 또는 높은 환원제의 농도
- (2) 고농도의 알칼리 및 알칼리액의 급속한 첨가로 인한 국부적인 pH 상승과 도금액의 너무 높은 pH의 증가
- (3) 일부 접촉면에서의 국부적인 과열과 온도 상승
- (4) 도금조 벽이나 가열관에 금속이 석출하는 것
- (5) 새로운 도금액의 조성불량에 따른 도금액 안정성의 저하
- (6) 장기간에 걸친 도금액의 방치
- (7) 활성화 용액의 혼입
- (8) 먼지나 기타 불용해 입자의 혼입
- (9) 도금액의 과용으로 인한 인화물(phosphide)의 석출 등

이러한 자발적 분해반응을 방지하는 방법²⁹⁾에는

- (1) 도금액의 농도, pH, 온도 등을 표준조건 이내로 유지시키는 방법

(2) 공기 교반을 행하는 방법

(3) 도금액 내의 고형 입자를 여과하여 제거시키는 방법

(4) 안정제를 첨가하는 방법

등이 있다. (1) 및 (2)의 방법은 도금액의 안정화에 크게 영향을 주지 못하기 때문에 이 방법에는 한계가 있다고 할 수 있다. (3)의 방법은 연속조업을 하는 최근의 무전해 도금방식에는 작업의 효율성이 떨어져 적합하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 문제점들은 (4)의 방법을 사용하면 해결될 수 있다. 그러므로 자발적 분해반응은 이 원인을 조사하여 규명하면 곧 해결될 수 있으며, 무전해 도금은 자발적 분해 반응이 일어나지 않는 범위 내에서 행하여야 하므로 세심한 주의를 하여야 한다.



3. 실험 방법

3.1 시료 및 실험 장치

무전해 니켈도금의 소지재료를 알루미늄이나 알루미늄합금을 사용할 경우 원소의 종류와 그 첨가량에 따라, 또한 가공도와 열처리에 따라 금속학적 조직변화와 전기 화학적 특성의 변화를 초래하게 되는데 이는 아연화처리시 국부적인 반응성의 변화 때문에 균일한 아연피막형성을 저해하게 되어 균일한 촉매면을 얻을 수 없게 된다.³⁰⁾ 또한 합금원소의 첨가는 알루미늄 격자내에 고용되어 미소입자로 작용하거나 화합물의 형태로 존재하게 되므로, 이들의 존재는 알루미늄합금의 여러 전처리 과정에서 합금원소 종류에 따라 각각 그 효과가 다르게 나타나게 때문이다.³¹⁾

이러한 점들을 바탕으로 본 실험에서는 Al 합금이 전자기적 재료에 많이 사용되기 때문에 Mg이 3.61%, Mn이 0.32%, 기타 원소를 0.3% 이하로 함유한 5086 알루미늄 판재를 소지금속으로 사용하였으며 그 화학적 조성은 Table 1과 같다.

본 실험의 소지용으로 사용된 재료는 10mm 두께의 5086 알루미늄 합금 판재를 430℃에서 3시간 용체화처리시킨 후 50% 냉간압연을 2회하여 25×20×2.5mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 각종 도금액 조성이나 전처리액 및 아연화처리액(zincated bath)의 제조에는 1급 시약을 사용하였다.

사용된 무전해 도금장치는 Fig.1과 같다. 무전해 도금에 사용되는 교반방법으로는 합성수지로 피복된 교반자를 이용한 기계적인 교반과 이물질 제거한 공기 또는 질소를 도금액중에 불어 넣어주는 가스 교반방법을 들 수 있다. 본 실험에서는 비닐관을 통해 용액 하부로부터 기포 발생기를 사용하여 공기교반을 하였다.

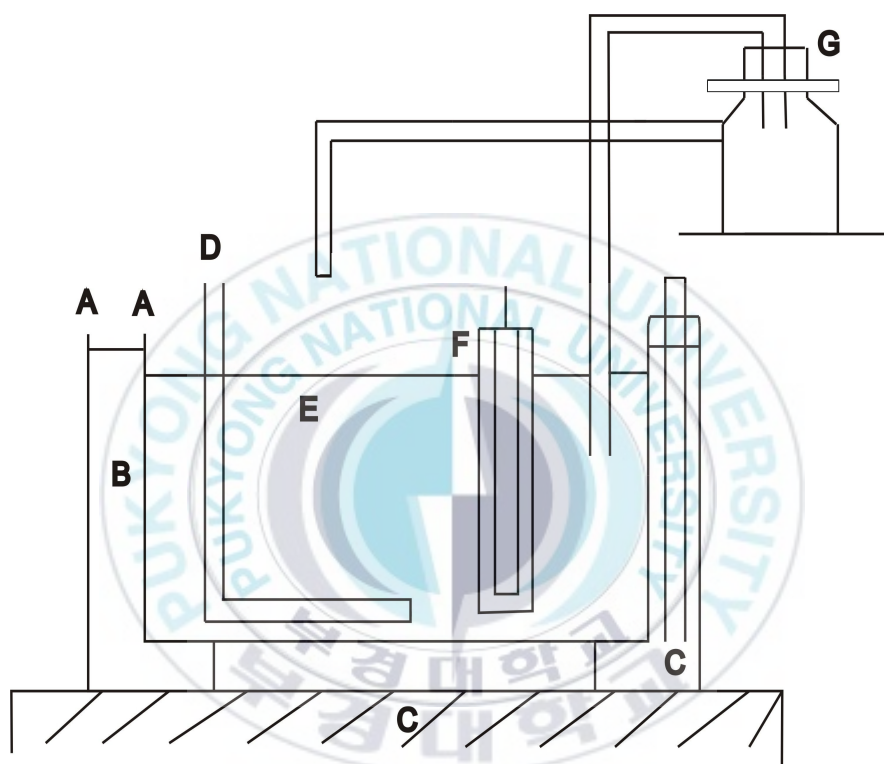
무전해 도금은 도금액중 유리 금속이온이 환원되어 석출될 수 있는 곳이면 어디나 석출될 가능성이 있으며, 일단 석출이 시작되면 이들은 촉매면으로 작용하여 급속한 석출을 진행시켜 도금액의 안정성에 영향을 미치게 된다. 따라서 무전해 도금액의 내벽재료와 시편걸이(rack)의 재료는 가능한 한 금속이 석출되지 않는 비금속 물질이면서 그 표면이 매끄러운 재료를 사용하는 것이 바람직하며 이러한 재료로는

유리, 나무, 합성수지 등이 사용되고 있다.³²⁾ 본 실험에서 도금액의 용기와 시편결이는 내열온도가 95℃ 이상이고, 내 알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌 백을 내벽 재료로 사용하였다. 무전해 도금시 처리물량이 큰 경우 도금액은 경제성이 없게 되고, 지나치게 적은 경우 도금액중 과다한 촉매면의 존재로 인해 도금액은 불안정해진다.³²⁾ 그러므로 처리물량은 도금속도를 고려하여 소지면적 10cm² 당 도금액 부피를 300ml 이상으로 하였다.



Table 1 Chemical 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. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

Table 2 Composition of zincate solution (g/L)

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



Fig. 2 Flow chart of electroless Ni-Cu-B plating process

3.2 전처리

무전해 도금은 전기도금과 달리 도금액과 접촉하고 있는 모든 측면면에서 도금이 진행된다. 따라서 알루미늄이나 알루미늄합금을 소지로 사용하는 무전해 도금은 소지를 청정시킨 후 균일한 측면면을 형성시켜 도금층의 고착을 용이하게 하고, 도금층의 기공발생을 억제하면서 평활하고 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있도록 하는데 그 목적이 있다.³²⁾ 따라서 본 실험의 전처리는 Fig.2의 공정에 따라 알루미늄합금판을 버프연마와 연마지 1500번까지 연마한 후 2중 아연화처리방법³¹⁾을 이용하였다. 알루미늄합금의 아연화처리는 알칼리 세척 및 산세척 이후에 새로이 형성된 산화피막을 제거하고 알루미늄 표면이 다시 산화되는 것을 방지한다는 이유 이외에 무전해 도금시 요구되는 측면면을 형성시켜 주는 과정으로 반응식³³⁾은



로써 알루미늄이 녹아 나옴과 동시에 아연이 붙게 되고, 무전해 도금액에서 다음과 같은 치환반응이 일어난다.³⁴⁾



2중 아연화처리를 하는 이유는^{33,34)} 아연의 고착을 좋게함과 동시에 무전해 도금시 가장 좋은 평활면을 얻는데 있으므로 소지 알루미늄합금의 국부적인 산화를 방지하고 균일한 도금층 형성을 위해 매우 중요하다고 생각된다. 본 실험의 전처리에서 아연화처리는 Table 2의 액을 사용하였고, 상세한 처리과정은^{33,34)} 다음과 같다.

- * 탈지 : 세제로 세척후 삼염화에칠렌을 사용하여 닦아준다.
- * 알칼리 탈지 : 65℃의 탄산나트륨 23g/ℓ, 인산나트륨 23g/ℓ 용액에 3분간 침지.
- * 산세척 : 질산(60%)과 불산(40%)이 1 : 1 인 용액에 15초간 침지
- * ① 아연화처리 : Table 2와 같은 아연화처리액에 21~24℃에서 50초간 침지.

- * 산세척 : 50% 질산용액에 15초간 침지.
- * ② 아연화처리 : Table 2와 같은 아연화처리액에서 25초간 침지.
- * 상기와 같은 과정 중 각 과정마다 증류수로 3회 이상씩 세척한다.

3.3 도금액 조성과 도금조건

도금액은 Table 3과 같이 이미 보고¹⁰⁾된 무전해 Ni-Cu-B 도금액 조성과 도금조건을 선정하여 사용하였다.

금속원에는 황산니켈과 황산구리, 환원제에 dimethylamine borane, 착화제는 malic acid를 첨가하였고, 안정제는 thiourea를 선택하였다. 또한 촉진제로 succinic acid도 첨가하여 조사하였다.

Table 3과 같은 기본도금액의 각 도금액 조성과 도금조건을 변화시켰을 때의 도금속도와 도금층의 전기저항을 조사하였다. 즉, 도금액의 성분은 NiSO₄ 농도 0.05~0.20M, CuSO₄ 농도 0.01~0.04M, DMAB 농도 0.06~0.09M, Malic acid 농도 0.1~0.4M Succinic acid 농도 2 ~ 8 ppm, Thiourea 농도 0.6~1.2 ppm 으로 변화시켰을 때 조사하였다. 도금조건은 pH 5~8, 도금액의 온도 40~90℃, load 5~25, 도금시간 30~120분, 도금층의 열처리 온도는 100~500℃ 범위의 변화에 대해 조사하였다.

또, 소지면적은 20×25×2.5mm로 하고 목적 외의 부분은 석출을 방지하기 위하여 수지로 도포하였으며, 무전해 Ni-Cu-B 도금 전후의 무게를 0.1mg까지 정밀하게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게 차이로 도금속도를 결정하였다. 처리물량(V/A)은 도금액의 총부피(ml)/피도금체의 총면적(cm²) 비율로 조절하였다. pH의 조절은 NH₄OH를 사용하여 조절 하였고, 도금액의 온도편차는 ± 1℃, pH의 편차는 ± 0.1 범위에서 조사하였다.

Table 3의 기본 도금액에서 도금한 무전해 Ni-Cu-B 도금층의 조성¹⁰⁾은 대략 Ni 60%, Cu 39%, B 1%이다. 전기저항은 전기저항 측정장치 Yokogawa Electric work Co. Type 2786으로 측정하여 체적저항을($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)로 나타내었다.

Table 3. Basic bath composition and plating condition for electroless
Ni-Cu-B plating

Classification	Reagent	Concentration(M)	
		Base	Variation
Metal source	NiSO ₄	0.11	0.05 ~ 0.2
	CuSO ₄	0.03	0.01 ~ 0.04
Reducing agent	DMAB	0.08	0.06 ~ 0.09
Complexing agent	Malic acid	0.2	0.1 ~ 0.4
Accelerator	Succinic acid		0 ~ 8 ppm
Stabilizer	Thiourea	1 ppm	0.6 ~ 1.2 ppm
pH		8.0	5 ~ 8
Bath temperature		70℃	40 ~ 90℃

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 도금액 조성농도의 영향

Fig. 3은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 NiSO_4 농도변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 미치는 영향을 보여준다. NiSO_4 농도 증가에 따라 도금속도가 완만하게 증가한 것은 도금액 중 Ni 농도가 일정한 농도이하에서 Ni 농도가 증가할수록 Ni 성분이 증가^{28,35)}하여 식 (15)반응이 잘 일어나기 때문이다.

또한 도금층의 전기저항은 NiSO_4 농도 증가에 따라 급속히 증가한다. 즉 NiSO_4 농도가 증가할수록 도금층의 Ni 성분이 증가하고 전기저항이 가장 적은 Cu 성분이 감소하기 때문¹⁴⁾에 전기저항이 증가한 것이다. 도금속도는 NiSO_4 농도가 증가할수록 대체로 증가하고, 전기저항은 급격히 증가하여 도금속도와 전기저항의 관계는 비례적인 것을 알 수 있다.

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 CuSO_4 농도변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 대한 영향을 Fig. 4에 나타낸다. CuSO_4 농도 0.02M까지는 도금속도의 증가폭이 크나 0.02M 이상에서는 도금속도가 약간 증가한다. 이러한 결과는 대부분의 무전해 Cu 도금에서 환원제가 일정할 때 Cu 농도가 증가할수록 Cu 석출량이 크게 증가하여 도금속도가 크게 증가한다는 종래의 보고³⁶⁾와는 상당한 차이가 있다. 이러한 이유²¹⁾는 촉매성이 부족한 Cu 이온은 어느 한도의 농도까지는 촉매성이 증가하나, 그 이상의 농도에서는 촉매성이 거의 미치지 못하기 때문에 도금속도가 약간 증가하며, Cu 이온의 산화환원 전극전위가 Ni 이온에 비해 Cu 이온이 크게 귀(moble)하거나 도금액중의 Ni 농도에 비해 Cu 농도가 크게 적어서 도금액중의 Cu 성분이 급격히 감소하기 때문이다. 그러나 이점에 대해서는 더 검토가 필요하다고 생각된다. 전기저항은 CuSO_4 농도가 증가할수록 급격히 감소한다. 이는 CuSO_4 농도가 증가할수록 Cu 성분이 증가하고 Ni 성분이 감소하기 때문¹⁴⁾이다. 도금속도는 CuSO_4 가 증가할수록 대체로 증가하나 전기저항은 급속히 감소하여 도금속도와 전기저항은 반비례적인 관계임을 알 수 있다.

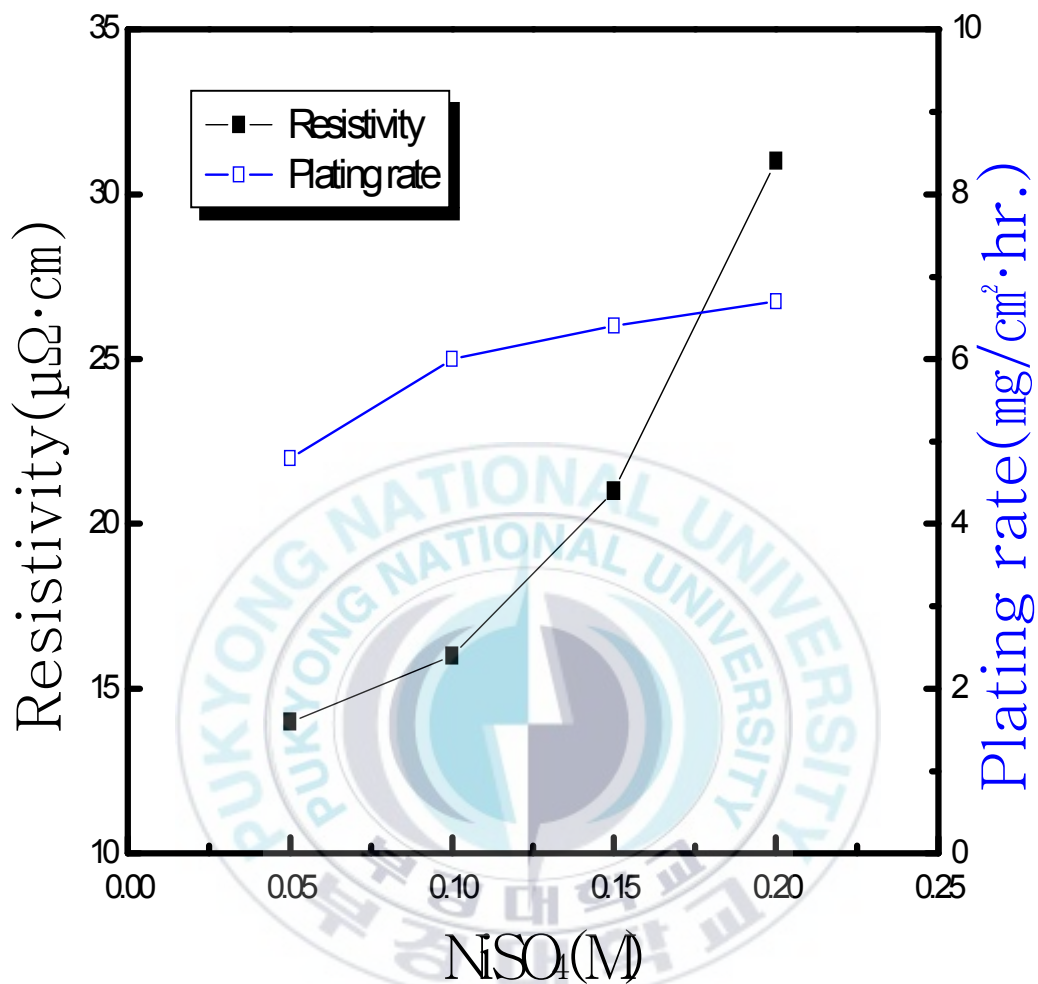


Fig. 3 Effect of nickel sulfate concentration on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

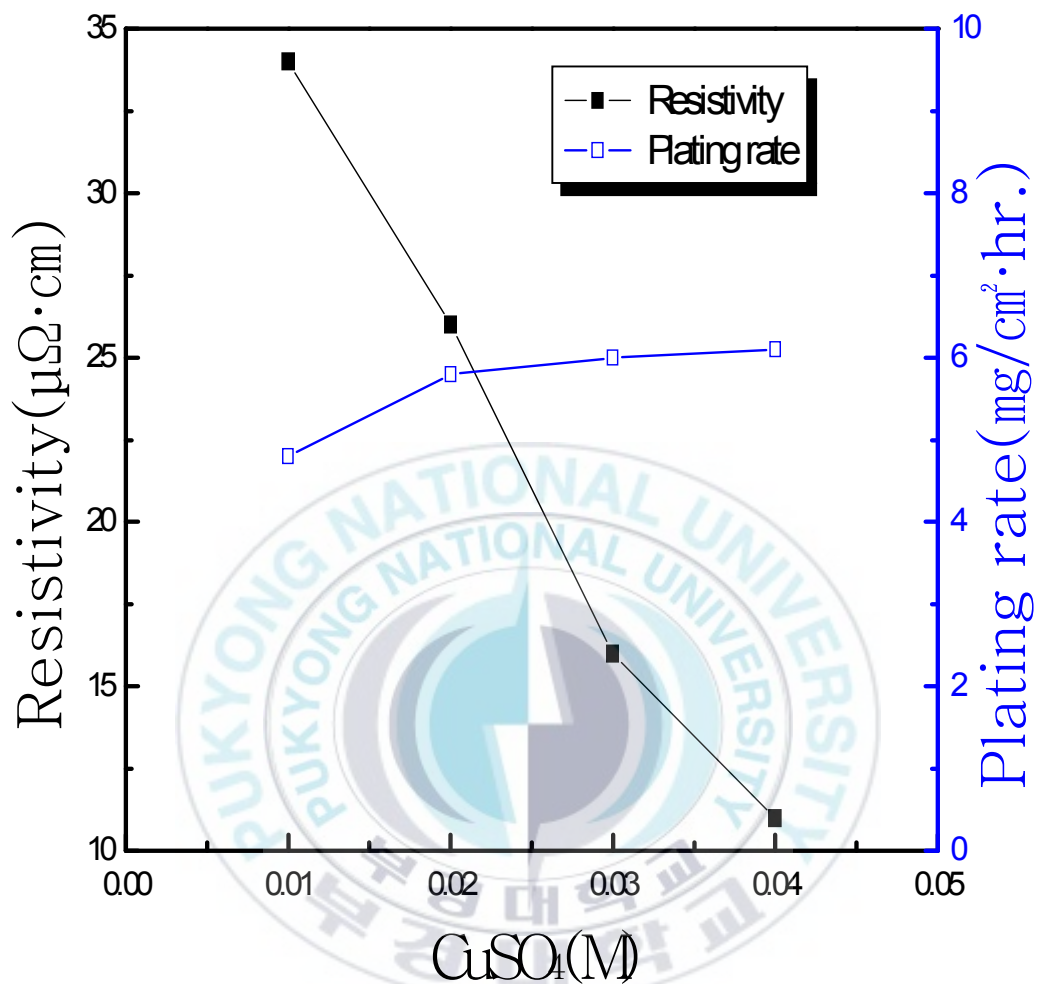


Fig. 4 Effect of copper sulfate concentration on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

Fig. 3의 NiSO_4 농도가 감소할수록 전기저항의 감소범위(31, 21, 16, 14 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)보다 Fig. 4의 전기저항 감소범위 (34, 26, 16, 11 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)가 큰 것은 순수한 Cu 금속의 전기저항(1.71 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)에 비해 순수한 Ni 금속의 전기저항 (6.84 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)³⁷⁾이 매우 크기 때문이다. 전기저항이 순수한 금속 Ni과 Cu에 비해 도금층의 Ni과 Cu 성분이 대단히 큰 것은 순수한 Ni과 Cu 금속은 전기전도도가 양호한 완전 결정질(perfect crystalline)이고 도금층의 Ni과 Cu 성분의 금속은 전기전도도가 감소되는 비정질(noncrystalline, amorphus)로 되어 있기 때문^{8,14)}이다.

Fig. 5는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 환원제인 DMAB 농도변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 미치는 영향을 보여준다. DMAB 농도가 0.07M 까지는 도금속도가 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 비슷하거나 감소하는 경향이었고 도금층의 표면 상태도 좋지 않았다. 이와 같이 도금결과가 불량한 것은 환원제의 양이 과잉이 되면 자발적 분해가 일어나기 때문이므로 금속이온 농도와 환원제의 농도가 적정비²⁸⁾를 유지해야 한다는 것을 알 수 있다. 전기저항은 DMAB 0.08M 까지는 약간 증가하였으나 0.09M 에서는 크게 증가한다.

따라서 환원제의 농도가 적정량 이상이 되면 자발적 분해가 일어나 도금층의 비정질성이 촉진^{8,14)}되어 전기저항이 증가됨이 확인되었으나 도금속도와 전기저항에 관계되는 것은 나타나지 않았다.

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 착화제인 Malic acid 농도 변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 대한 영향을 Fig. 6에 나타낸다. Malic acid 농도 0.2M 까지는 도금속도가 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 거의 비슷하다. 이러한 원인¹⁹⁾은 착화제의 농도가 적정 이하의 저 농도에서는 착화물의 생성이 적어서 도금속도가 감소되고, 적정농도 이상에서 도금속도가 거의 일정한 것은 도금액이 불안정하기 때문이다. 전기저항은 Malic acid 농도변화에 관계없이 거의 일정하다. 따라서 착화제(malic acid)는 자유금속 이온을 조절하여 원하는 촉매면에서 금속의 환원을 촉진시키며 도금액의 안정화의 역할을 촉진¹⁹⁾시키나 도금층의 조직을 결정화하는 데는 어떠한 영향도 주지 않음이 확인되었으며, 도금속도와 전기저항에 관계되는 것은 나타나지 않았다.

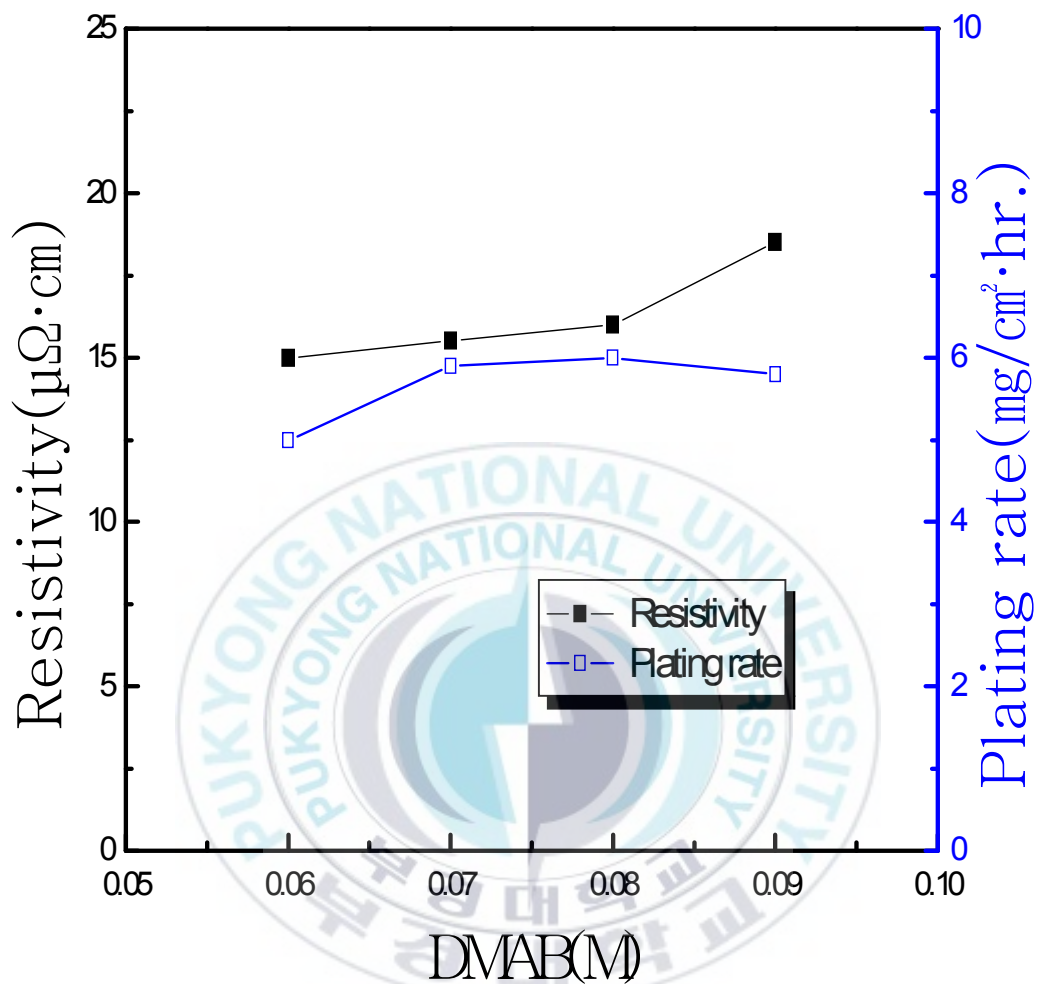


Fig. 5 Effect of DMAB concentration on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

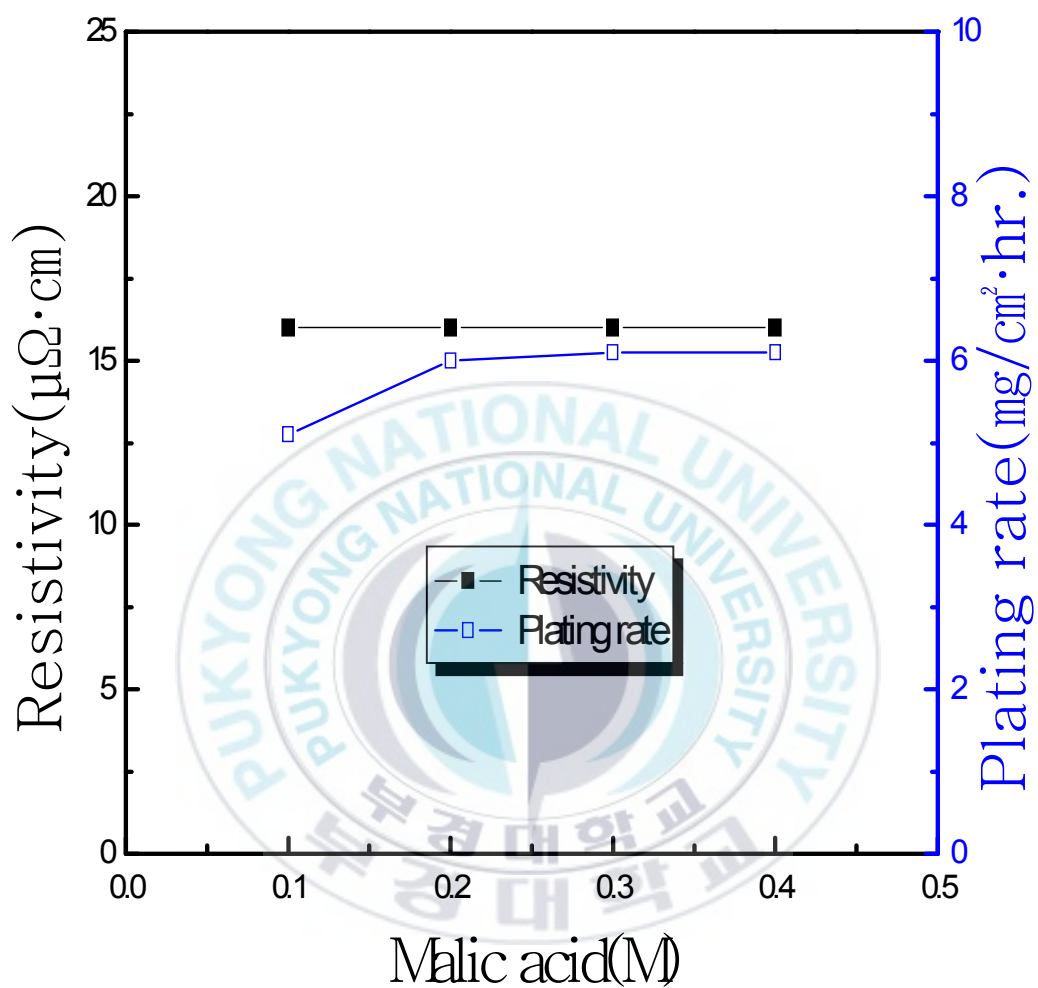


Fig. 6 Effect of malic acid concentration on Resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

착화제의 첨가는 도금속도를 지연시키므로 도금속도를 증가시키기 위해서는 촉진제를 첨가²⁸⁾해야 한다. DMAB를 환원제로 사용하는 무전해 Ni계 도금에서 촉진제로 Succine acid를 사용하는 것이 바람직하다는 보고¹⁾가 있다. Fig. 7은 Table 3의 도금액조성과 도금조건에서 촉진제인 Succinic acid 농도변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 대한 영향을 나타낸 것이다. 일반적으로 촉진제를 첨가하면 대체로 도금속도가 크게 증가하는 것은 환원제 이온의 구조에서 촉진제가 수소원자의 결합에너지를 감소²⁸⁾시키므로 쉽게 도금반응이 일어나기 때문이다.

그러나 촉진제로 Succinic acid를 사용하는 것은 도금속도 증가에 별로 효과가 없다. 즉, 촉진제를 첨가하지 않을 때의 도금속도($6.0 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$)와 첨가제를 첨가할 때 최대의 도금속도($6.3 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$)와는 큰 차이가 없기 때문에 촉진제의 선택은 좀 더 검토가 필요하다. 특히 Succinic acid를 8 ppm 첨가할 때는 오히려 도금속도가 감소하여 도금액이 불안정해서 자발적 분해반응이 일어남을²⁸⁾ 알 수 있다. 전기저항은 Succinic acid 6 ppm 까지는 증가폭이 크지 않았으나 이 이상 첨가하면 증가폭이 크다. 그러므로 도금액의 불안정성이 커지고 자발적 분해반응이 일어나기 때문에 도금층의 비정질화가 촉진²⁸⁾되어 도금층의 전기저항이 증가됨을 알 수 있다. 또한 도금속도와 전기저항에도 관계되지 않는 것이 확인되었다.

Fig. 8은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제인 Thiourea 농도변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항에 미치는 영향을 나타내며, 0.8 ppm 첨가할 때 도금액을 안정화시켜 도금속도가 약간 증가하는 경향이다. 이러한 결과는 안정제(억제제)로 Thiourea의 첨가는 자발적 분해를 억제하여 도금액을 안정시키는 역할을 충분히 하며, 이때의 자발적 분해는 도금액 중에 콜로이드 상태로 존재하는 고체미립자에 금속이 석출되면서 도금반응이 일어나기 때문에 이 고체미립자에 안정제를 흡착시켜 금속의 석출을 방지²⁸⁾하기 때문이다. 따라서 약간의 도금속도를 증가시키고 동시에 도금액의 수명을 연장시킬 것으로 예상되기 때문에 Thiourea는 안정제로 우수한 성질을 보여준다. 전기저항은 Thiourea 농도가 증가할수록 감소하기 때문에 안정제의 첨가는 도금액을 안정화시킬뿐만 아니라 도금층의 결정질화를 촉진시킴을 알 수 있다. 또한 도금속도와 전기저항에도 관계되지 않은 것이 확인되었다.

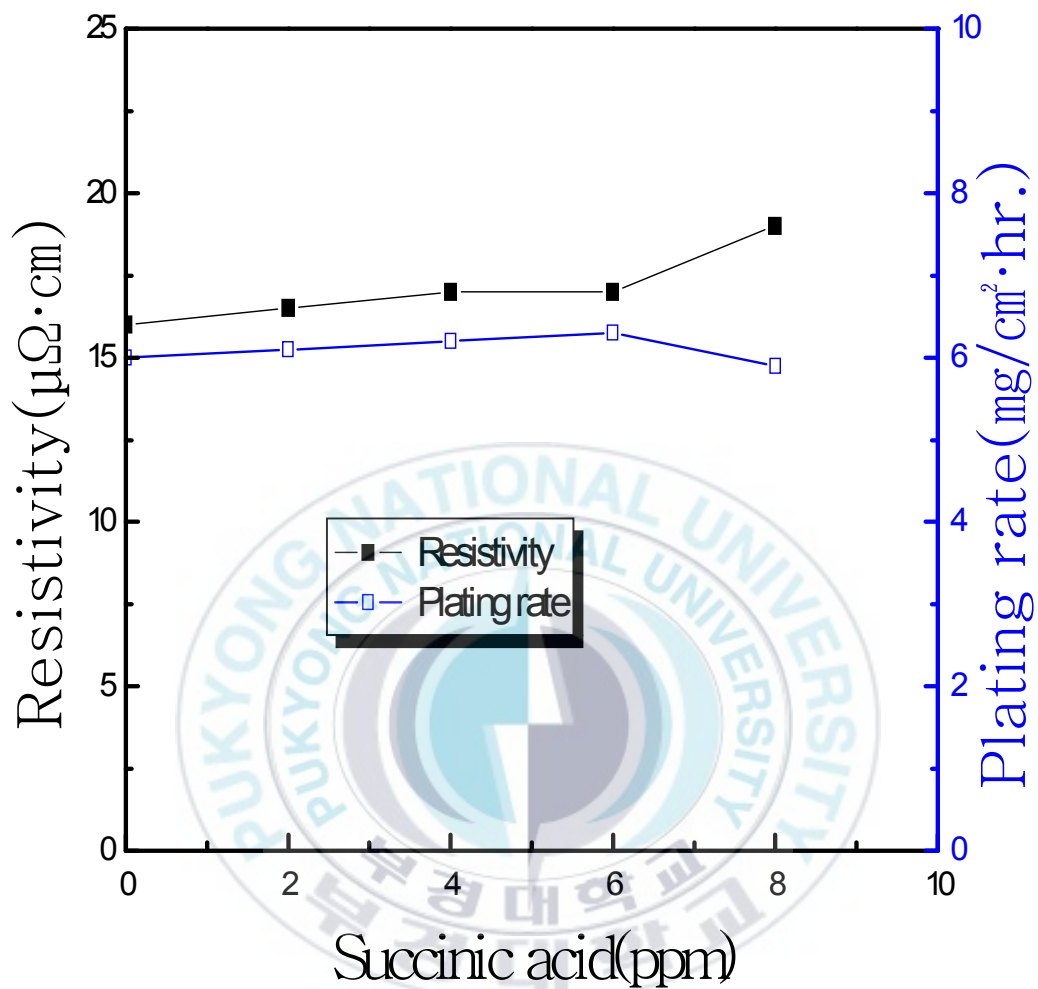


Fig. 7 Effect of succine acid concentration on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

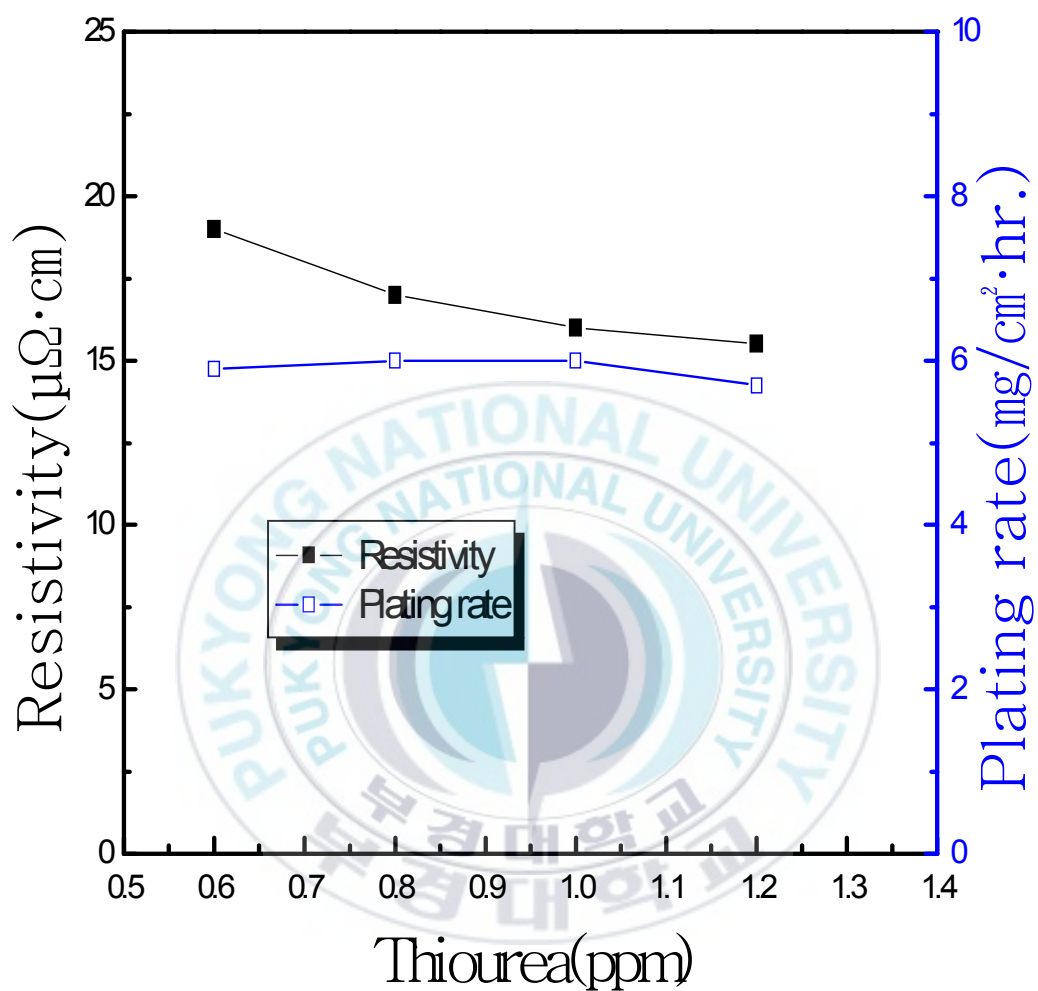


Fig. 8 Effect of thiourea concentration on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

4.2 도금조건에의 영향

Fig. 9는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 pH 변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항을 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 도금속도가 급격히 증가하였으나 pH 5 이하와 pH 8 이상에서 도금이 되지 않고 도금액의 안정성도 좋지 않았다. 이러한 결과는 formaldehyde, hypophosphite, hydrazine, DMAB를 환원제로 사용하는 무전해 Ni계 도금액에서 pH가 증가할수록 도금속도가 증가한다는 보고¹⁾와 잘 일치한다. 중성이나 약산성 및 약알칼리에서 도금속도가 증가하는 원인¹⁾은 DMAB의 경우에 전하이동보다 선행하는 화학반응이 OH^- 과 DMAB 사이의 반응이며, 금속이온이 환원할 때 전자를 제공하는 주요 이온이 BH_3OH 이거나 BH_4OH^- 이므로 DMAB의 분해가 억제되기 때문¹⁾에 DMAB의 사용은 pH 5~8 범위에서 가능하다. 그러나 pH 4~10 범위에서 사용이 가능하다는 종래의 보고¹⁾와는 상당한 차이가 있었다. 전기저항은 pH 변화에 따른 큰 변동이 없기 때문에 도금액의 pH가 변해도 도금층의 결정화에는 별로 영향을 미치지 않음이 확인되고, 전기저항과 도금속도에 관계되는 것은 없음을 보여준다.

Fig. 10은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 온도 변화에 대한 도금속도와 도금층의 전기저항을 나타낸 것이다. 40℃ 이하와 90℃ 이상에서는 도금이 되지 않고, 70℃ 이상에서는 도금속도가 완만하게 증가하다가 80℃ 이상에서 도금속도가 급속히 감소한다. 이러한 이유는 70℃ 이상에서 도금속도가 증가할수록 도금층의 표면상태가 검게 변화하는 등 표면상태가 심하게 불량하였고, 분말형태의 흑색 침전이 온도가 높을수록 더욱 더 다량 생기는 것이 확인되어 자발적 분해반응이 심하게 일어났기 때문이다. 전기저항은 70℃ 까지는 거의 비슷하고 70℃ 이상에서 완만하게 증가하다가 80℃ 이상에서 급격히 증가한다. 이 결과는 자발적 분해반응이 심하게 일어날수록 도금층의 비정질화가 촉진되어 도금층의 전기저항도 많이 증가되는 것이 확인된다. 그러나 도금속도와 전기저항의 관계는 보이지 않는다.

Fig. 11은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 처리물량에 대한 도금속도와 전기저항을 보여준다.

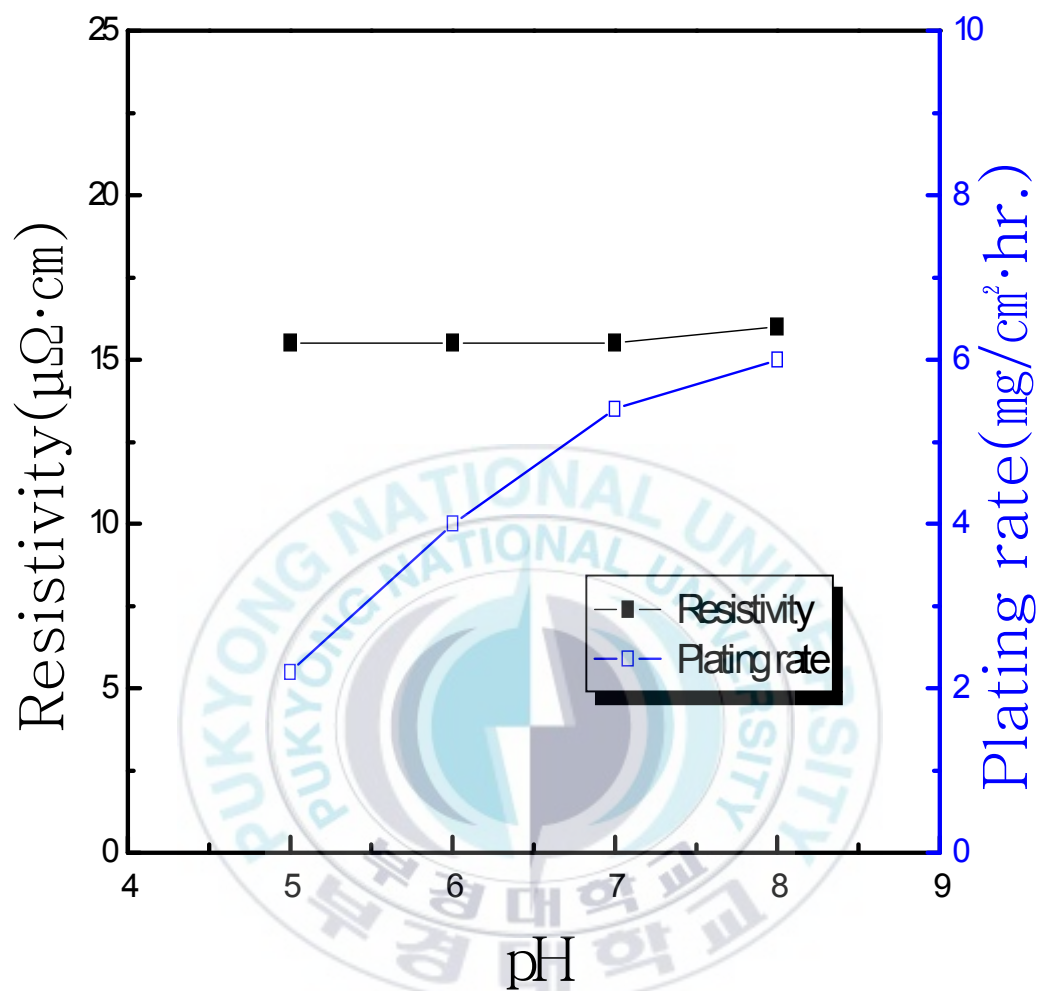


Fig. 9 Effect of pH on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

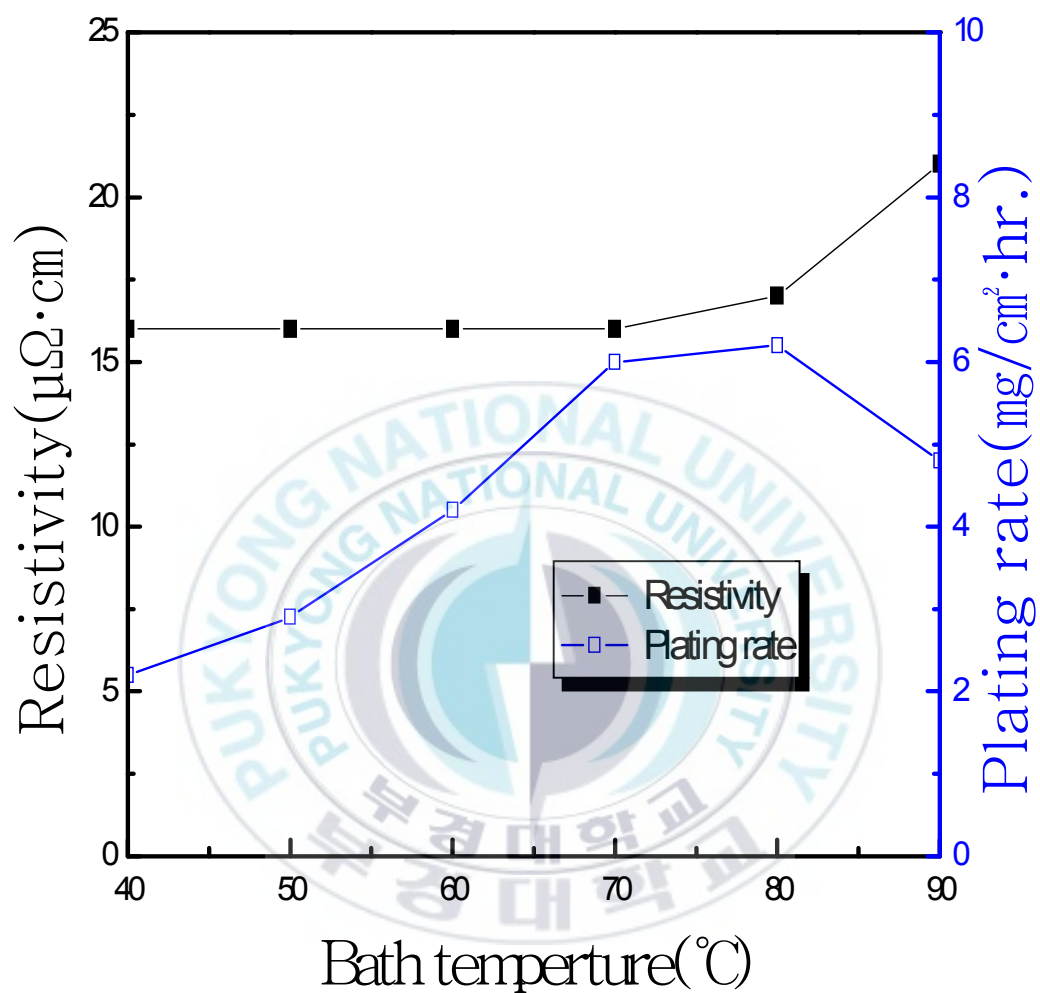


Fig. 10 Effect of bath temperature on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

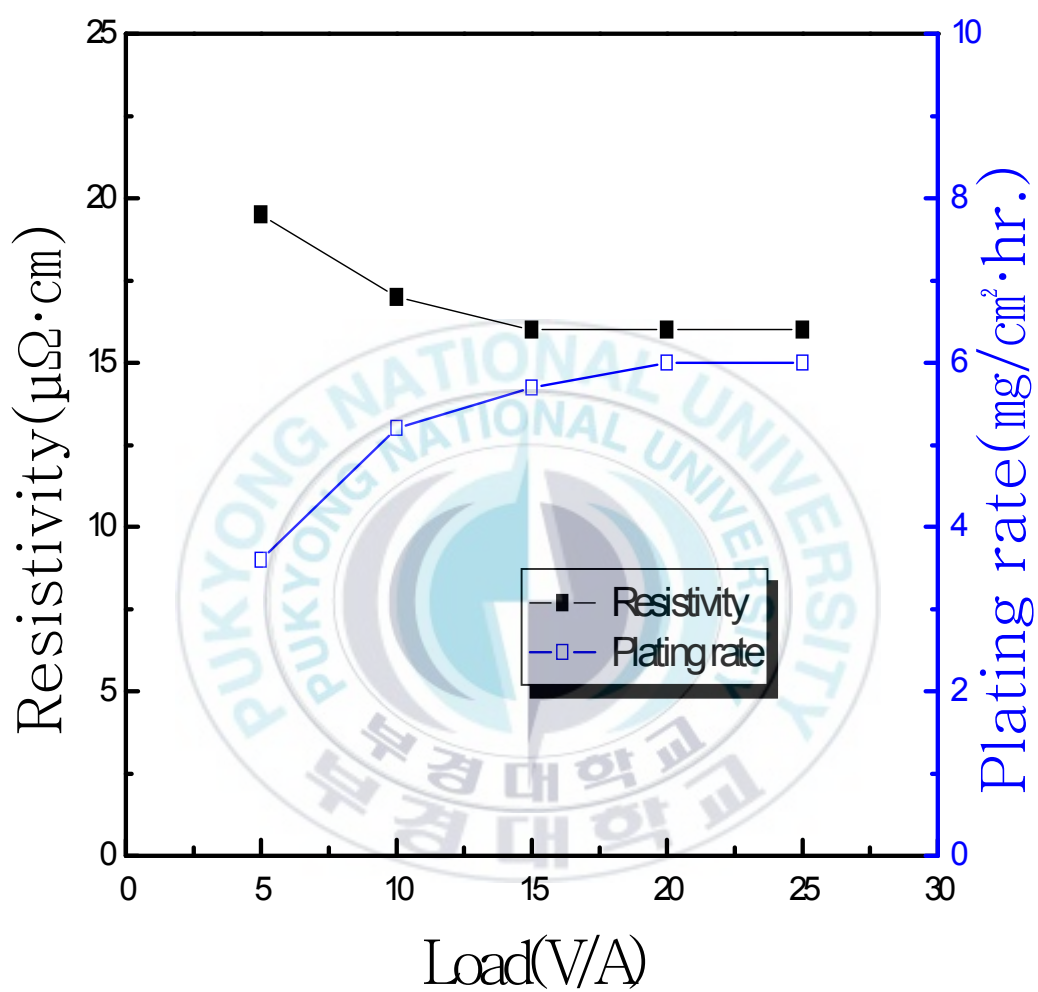


Fig. 11 Effect of load on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

처리 물량에 따라 도금속도가 증가하고 $V/A=20$ 이상에서는 도금속도가 거의 일정하다. $V/A=10$ 이하에서 자발적 분해반응이 일어난다. 이것은 처리물량이 크게 됨에 따라 도금액의 경제성이 떨어지게 되고, 처리물량이 지나치게 작은 경우, 도금액 중 과다한 촉매면의 존재로 도금액이 불안정하기 때문에 자발적 분해반응²⁸⁾이 일어나 도금속도가 크게 감소되어 $V/A=5$ 이하에서는 도금하기가 어렵게 되기 때문이다. 이러한 결과는 실제 도금 작업시 장시간 도금할 경우에는 처리물량의 선택이 중요하다고 생각된다.

전기저항은 자발적 분해반응이 일어나는 10 이하에서 증가하여 자발적 분해반응이 많이 일어나는 $V/A=5$ 에서 크게 증가한다. 따라서 자발적 분해반응이 일어나면 도금층의 비정질화가 촉진되어 전기저항이 증가되는 것이 재확인된다. 그러나 도금속도와 전기저항과의 관계는 없음을 보여준다.

Fig. 12는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 도금시간 증가에 대한 도금속도와 전기저항을 나타낸다. 도금시간 60분까지는 도금속도가 정확하게 비례하여 증가한다. 도금시간 30분 이후에 생성된 도금층의 전기저항은 도금시간에 관계없이 거의 변화가 없다. 즉 도금층의 두께와는 관계없이 전기저항의 변화가 거의 없는 것과 같음을 의미한다. 이러한 결과는 일정한 도금두께 이상에서는 도금두께가 증가해도 전기저항의 값이 일정하다는 종래의 보고^{8,14)}와 일치한다.

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 열처리 온도변화에 대한 전기저항을 Fig. 13에 나타낸다. 열처리는 진공 열처리를 사용하여 Ar 가스 분위기에서 1시간 열처리한 결과, 100℃까지는 전기저항이 같고, 100℃~300℃에서는 전기저항이 감소하는 경향이나 거의 비슷하다.

300℃ 이상에서는 전기저항의 감소가 큰 것이 확인된다. 이러한 원인^{3,5,6,8,14)}은 무전해 Ni-Cu-B 도금층의 열처리 온도가 높을수록 비정질의 도금층 조성이 결정질화가 촉진되며, 300℃ 이상에서는 결정질의 Ni_3B , Ni_2B , 및 Cu_3B 화합물이 생성되기 때문에 전기저항이 감소되나 이에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다. Fig. 12와 Fig. 13의 결과로 도금 시간 120분 이하로 도금한 도금층과 도금층의 열적 변화 300℃ 이하에서의 실제 응용 온도에서는 도금층의 전기저항이 거의 변하지 않았다.

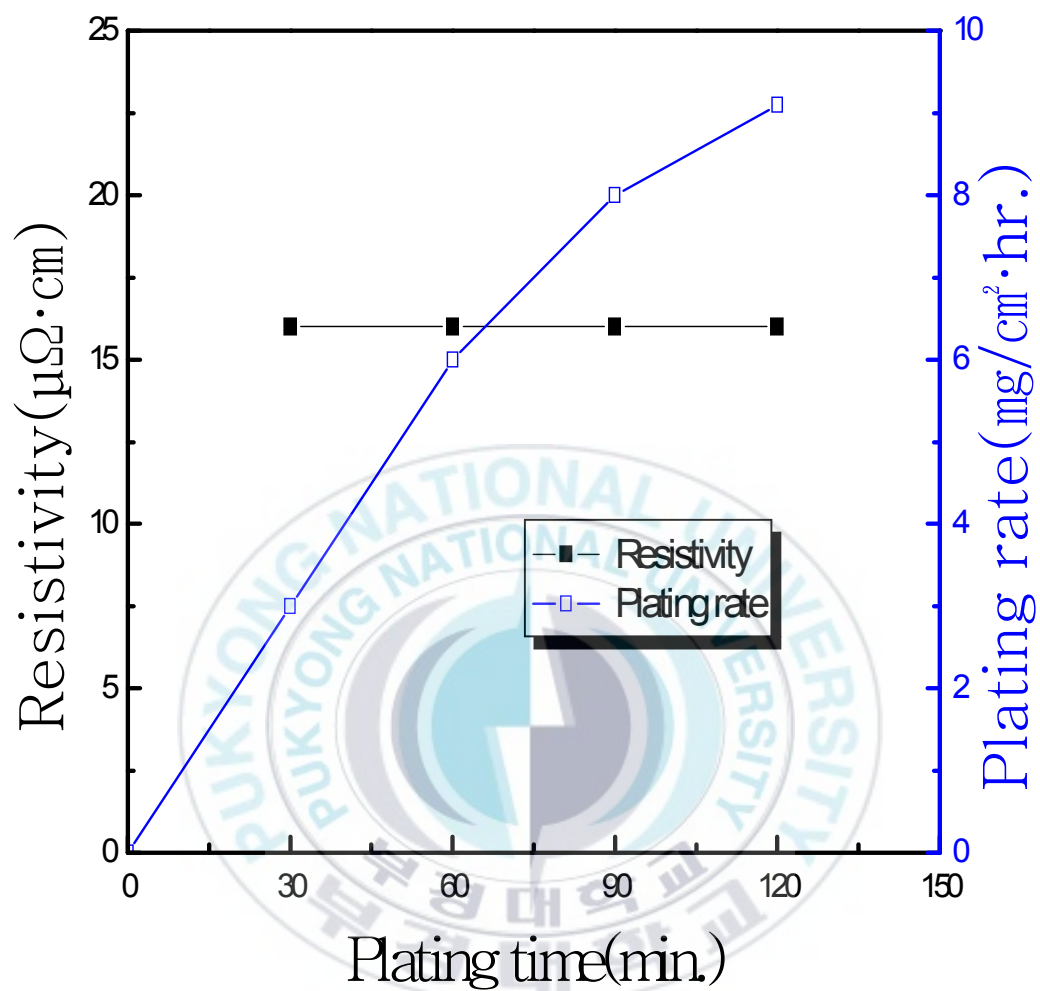


Fig. 12 Effect of plating time on resistivity and plating rate of Ni-Cu-B deposits

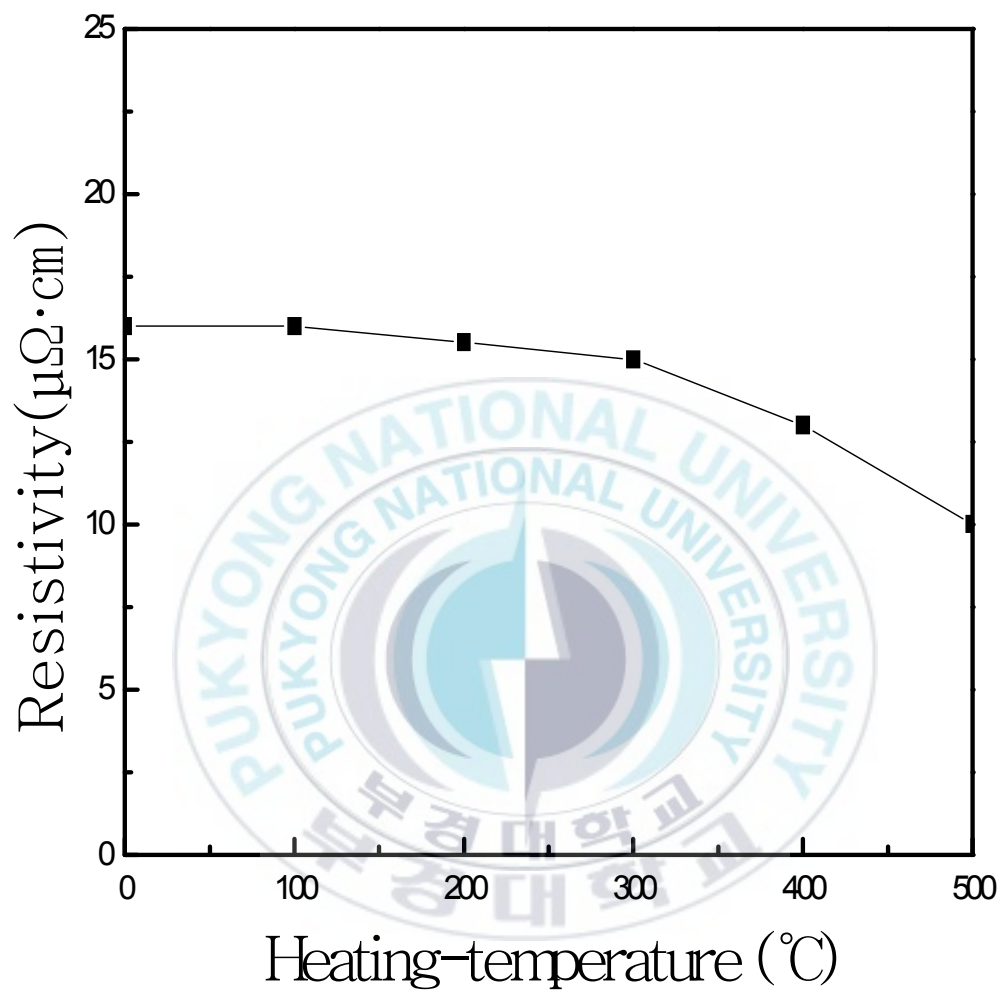


Fig. 13 Effect of heat-trantment on resistivity of Ni-Cu-B deposits

5. 결 론

소정의 조건에서 무전해 Ni-Cu-B 도금층의 전기저항에 미치는 도금액의 조성과 도금조건 및 도금속도의 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도금액중의 NiSO_4 농도와 CuSO_4 농도가 증가하면 도금속도는 모두 증가하고, NiSO_4 농도의 증가는 도금층의 전기저항을 증가시키거나 CuSO_4 농도의 증가는 도금층의 전기저항을 급속히 감소시킨다.
2. 도금액의 pH 5 이하와 8 이상 및 도금액의 온도 40°C 이하와 90°C 이상에서 도금이 되지 않는다.
3. 착화제(malic acid)의 농도변화와 pH 변화에 관계없이 도금층의 전기저항은 거의 변화되지 않는다.
4. 자발적 분해반응이 일어나면 도금층의 전기저항이 증가한다.
5. 도금시간 120분 이내와 열처리 온도 300°C 이하에서 도금층의 전기저항은 거의 변화되지 않는다.

참고문헌

1. 김영기, 이원해, 1993, “무전해 Ni 도금의 전기화학적 고찰”, 금속표면공학회지, Vol. 26, No.4, pp. 175~182.
2. 金南一, 張時性, 1996, “無電解鍍金”, 東和技術, 서울, pp. 99, 103, 148.
3. Qun-li Rao, Gang Bi, Qing-Lu, Hao-wei wang, Xiao-lam Fam, 2005, “Microstructure evaluation of electroless Ni-B film during its depositing process”, Applied Surface Science, Vol. 240, pp. 28~33.
4. C. T. Dervos, J. Novakovic, P. Vassiliou, 2004, “Vaccum heat treatment of electroless Ni-B coatings”, Materials Letter, Vol. 58, pp. 619~623.
5. Jae Woong Choi, Gil Ho Hwang, Won kyu Han, Sung Goon kang, “Pre-Annealing Effect of Electroless Ni-B as a Diffusion barrier for Electroplated Cu Electrodes”, METALS AND MATERIALS International, Vol. 12, No. 1, pp. 75~80.
6. K. Krishaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, 2005, “Electroless Ni-B Coatings : Preparation and evaluation of hardness and wear resistance”, Surface & Coating Technology, Vol. 190, pp. 115~121.
7. SAITO. T, SATO. E, MATSUOKA. M, IWAKURA. C, 1998, “Electroless deposition of Ni-B, Co-B, Ni-Co-B Alloys using dimethyleamine borane as a reducing agent”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 28, No. 5, pp. 559.
8. 逢坂 哲彌, 澤井 秀夫, 笠井 直記, 1981, “無電解ニッケル系合金皮膜の電気抵抗と結晶化過程”, 金屬表面技術, Vol. 32, No. 12, pp. 25~29.
9. J. R. Morrison, 1968, Electrochem. Tech., Vol. 6, pp. 419.
10. 齋藤 昌弘, 中林 明, 1985, “無電解めっき方法”, 特開昭 60-262973.
11. 오이식, 황용길, 1990, “무전해 Ni-Cu-P 도금의 도금속도와 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화”, 한국표면공학회지, Vol. 23, No. 4, pp. 208~217.
12. 오이식, 황용길, 1991, “알루미늄 기판의 무전해 Ni-Cu-P 합금도금에 관한 연구 (I) 전해액 및 열처리 조건이 무전해 니켈-구리-인 도금층의 제물성에 미치는 영향”, 한국표면공학회지, Vol. 24, No. 2, pp. 103~113.
13. 오이식, 2001, “무전해 Ni-Cu-P 페 도금액의 재사용에 관한 연구”, 자원리싸이

- 클링학회지, Vol. 10, No. 2, pp. 27~33.
14. 盧野修, 青木松二, 1983, “無電解 Ni-Cu-P 合金めっき皮膜の電氣抵抗特性”, 金屬表面技術, Vol. 34, No. 6, pp. 74~81.
 15. 青松木二, 盧野修, 石橋知, 1979, “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.
 16. 岡村原弘, 二見照治, 河田繁, 古賀篤, 松井當士夫, 1987, “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.
 17. 김 만, 권식철, 1986, 금속표면처리, vol. 19, No. 3, pp. 121.
 18. 金屬表面技術編集委員會, 1980 : 金屬表面技術便覽, p. 433.
 19. M.Pourbaix, 1966 : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution
 20. W.M Latimer, 1952 : Oxidation Potential, 2nd ed.
 21. A. Hung, 1988, “Kinetic of Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent”, Plating and Surface Finishing, Apr., pp. 74~77.
 22. A. Hung and K. M. Chen, 1980 : Electrochem. Soc. Inc., Vol. 136. No.1, pp. 72~75.
 23. A. Hung, 1988, : Plating and surface finishing. Jan., pp. 918~921.
 24. A. Hung I. Ohno, 1990, : Electrochem. Soc. Inc., Vol. 137, No.3, pp. 918~921.
 25. A. Hung, P. C. Hung and I. Ohno, 1989, : Plating and surface finishing. Dec., pp. 60~63.
 26. L. F. Spencer, 1974, Metal Finishing, 72, p.35
 27. Metal Handbook, 1982, Vol.5, p. 219.
 28. 이대우, 1985, “무전해 니켈도금층의 열처리에 따른 물성변화”. 석사학위논문, 서울대학교, pp. 5~11.
 29. 최순돈, 박범동, 1992, 한국표면공학회지, Vol. 25, No. 4, pp. 173~180.
 30. 박수훈, 1986, “무전해 니켈도금층의 미세조직과 상변태에 미치는 열처리의 영향”, 박사학위논문, 서울대학교, p. 91.
 31. ASTM B 253-73, 1974, “Preparation and Electro - Aluminium by Zincated Process”
 32. Metal Handbook, 1982, Vol. 5, p. 21.

33. D. S. Lasmore, 1980, Plating and Surface Finishing, June, p. 36.
34. F. Keller and W. G. Zelle, 1950, J. Electrochem. Soc., May, p. 143.
35. L. F. Spencer, 1974, "Electroless Nickel Plating", Metal Finishing, October, pp. 35~45.
36. F. M. Donahue, 1980, "Kinetics of Electroless Copper Plating", J. Electrochem. Soc., Jun., pp. 51~55.
37. 梁勳永, 1969, "一般金屬材料", 文運堂, p. 239, p. 282.

