

무전해 니켈 도금 조건에 따른 안정도와 도금피막 특성에 미치는 영향

허진 · 이재호

홍익대학교 금속·재료공학과

The Effects of Electroless Nickel Plating Bath Conditions on Stability of Solution and Properties of Deposit

Jin Huh and Jae-Ho Lee

Dept. of Metallurgical Eng. and Materials Sci., Hongik University

Electroless depositions of nickel were conducted in different bath conditions to find optimum conditions of electroless nickel plating at low operating temperature and pH. The effect of complexing reagent on stability of plating solution was investigated. Sodium citrate complexed plating solution is more stable than sodium pyrophosphate complexed solution. The effects of nickel salt concentration, reducing agent, complexing agent and inhibitor on deposition rate was investigated. The effects of pH on deposition rate and content of phosphorous in deposited nickel were also analyzed. Electroless deposited nickel become crystallized with increasing pH due to lower phosphorous content. In optimum operating bath condition, deposition rate was $7\mu\text{m/hr}$ at 60°C and pH 10.0 without stabilizer. The rate was decreased with stabilizer concentration.

Keywords : electroless nickel plating, sodium citrate, sodium hypophosphite, thiourea.

1. 서 론

무전해 도금은 금속염과 가용성 환원제가 공존하는 용액에서 환원제의 산화반응으로 방출되는 전자에 의해서 금속 이온을 환원시켜 금속피막을 석출시키는 것으로 전기력에 의하지 않으므로 전류밀도의 영향이 없고 부도체에도 도금이 가능한 특징을 가지고 있다.¹⁾ 또한, 원하는 기지에 선택적으로 도금을 할 수 있고 복잡한 모양에도 균일하게 도금이 가능하다. 무전해 도금법에 의해 제조된 도금피막은 균일하고 치밀한 막을 가지며 내식성, 내마모성, 경도 등이 우수한 장점을 가지고 있다.²⁾

그러나 무전해 도금은 도금욕의 온도, pH, 도금액 성분의 농도 등의 조건에 따라 민감하게 도금피막의 성질과 도금속도가 변하게 되며 이러한 도금 조건들을 정확히 조절해 주어야 한다. 또한 도금공정 중에 도금욕의 pH, 도금액의 농도 등의 조건이 계속 변하게 되고 이를 제어해야 하는 문제점을 가지고 있으며 전해 도금법에 비해 일반적으로 도금속도가 느린 단점을 가지고 있다.

무전해 도금의 반응에 필요한 에너지는 열의 형태로 공급되며 도금액에 따라 임계값 이상으로 온도를 올려 주어야 도금 반응이 일어나게 된다. 따라서 높은 온도에서 작업이 곤란한 공정에는 적용

이 어려운 단점을 가지고 있어서 그 응용에는 많은 제약을 가지고 있다.³⁾

본 연구에서는 저온 공정에 적용이 가능한 도금액을 제조하여 도금액의 조성, 온도, pH, 안정제 등의 도금 조건에 따른 도금속도와 도금피막의 성질에 대해서 고찰하여 최적 도금액의 제조와 도금피막의 특성의 개선에 대해 연구하였으며 도금액의 안정도에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구는 저온 공정 개발을 위해 먼저 여러 도금액을 제조한 후 각 도금액에서의 안정도를 평가하였으며, 도금액의 조성과 도금조건을 변화시키면서 실제 도금을 하고 그에 따른 특성을 평가하는 순서로 진행하였다.

도금액의 제조는 먼저 니켈염, 착화제 순으로 물에 용해시키고, 이어서 환원제, 안정제 등을 가하고 마지막으로 pH 조정제로 pH를 조정한다. 용해의 순서가 바뀌었을 때에는 용해가 잘 되지 않거나 도금액 제조 중에 자기분해가 일어나는 경우가 발생할 수 있다.⁴⁾

도금액의 성분으로 니켈원으로는 황산 니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 사용하였으며, 환원제로는 sodium hypophosphite($\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다.⁵⁾ 착화제는 sodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 sodium pyrophosphate($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)로 변화시키고 안정제로는 thiourea($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$)를 사용하였으며 pH는 NH_4OH 로 조정하였다. 도금액의 조성을 Table 1에 나타냈다.^{4,6)}

무전해 니켈도금의 공정은 구리 시편을 trichloroethylene($\text{ClCH} : \text{CCl}_2$)에 넣어 5분간 초음파를

사용하여 탈지한 후 황산 5%용액으로 1분간 에칭한 다음 활성화시키는 전처리 공정을 거친 후 도금을 하였다.⁷⁾ 전처리 과정에서 활성화는 매우 중요한 과정이며 도금이 될 기지를 활성화시켜 자기 촉매반응이 일어 날 수 있는 상태를 만들어 준다. 본 연구에서는 PdCl_2 1000ppm 용액에 상온에서 5초간 침적하여 활성화하였다.⁸⁾

안정도를 검사하기 위해서 제조된 도금액의 작업온도를 유지시키면서 PdCl_2 1000ppm 용액을 각 도금액에 2ml를 넣어 도금액의 분해를 가속시켰다. 분해 가속 용액이 첨가된 후 도금액이 분해하여 탁한 검정색으로 변화될 때의 시간을 측정하여 도금액의 안정도를 비교하였다.⁹⁾

도금액의 조성 중 니켈원인 황산 니켈의 농도, 환원제인 sodium hypophosphite의 농도와 안정제인 thiourea에 따른 도금속도의 변화를 측정하였으며 또한 pH에 따른 도금속도를 조사하였다. 도금액의 조성, 안정제 농도, pH에 따른 피막에 대한 영향을 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 표면을 관찰하여 조사하였다. pH에 따른 인(P)의 함량은 EDS로 측정하였으며 니켈 피막의 미세구조의 변화를 X선 회절 분석을 통하여 조사하였다.

3. 실험결과

3.1 도금액의 안정도

무전해 도금공정이 주기적으로 반복되는 동안에 도금액의 분해가 일어 날 수 있으며 본 연구에서는 안정적인 도금액을 제조하기 위해서 도금액의 안정도를 평가하는 실험을 수행하였다.

도금액의 조건을 pH 10.0, 온도 60℃에 맞추고 PdCl_2 1000ppm 용액을 도금액에 첨가하여 도금액

Table 1. Composition of electroless nickel plation bath

	Solution I		Solution II	
	Nickel source	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	26g/L	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Reducing agent	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L	$\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L
Complexing agent	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	50g/L	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50g/L
Stabilizer	H_2NCSNH_2	0~4ppm	H_2NCSNH_2	0~4ppm
pH adjuster	NH_4OH		NH_4OH_2	

의 분해를 가속시키고 시간에 따른 도금액의 변화를 관찰하였다. 도금액이 분해되면서 생성된 석출물에 의해 용액은 탁한 검정색으로 변하였으며 그 변화는 자기촉매반응에 의해 급속히 진행되었다. PdCl₂ 1000ppm 용액 첨가 후 3분이 경과된 후 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액에서 먼저 분해가 일어나기 시작했으며, sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액은 18분이 지난 후에 분해가 시작되었다. 따라서 sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액이 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액 보다 안정한 것으로 보인다.

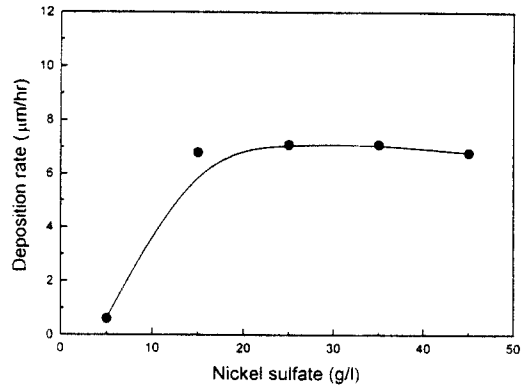
Sodium citrate 도금액의 실제 안정도를 평가하기 위해 pH, 온도, 안정제의 농도 등의 조건을 다르게 하여 도금 공정을 1시간 동안 수행한 후 상온에서 보관하여 도금액의 변화를 관찰한 결과 모든 조건에서 2주일 이상 변화가 없었다. 따라서 sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액은 매우 우수한 안정도를 가지는 것으로 보인다.

3.2 조성의 영향

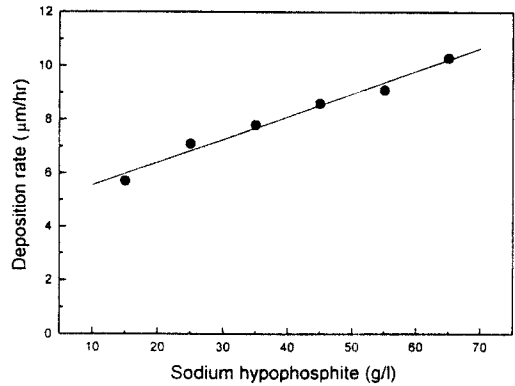
무전해 도금액의 조성에 대한 영향을 조사하기 위해 조성의 농도를 변화시키면서 도금속도를 측정하였으며 광학현미경으로 피막의 표면을 관찰하였다.

Sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액에서 pH를 10.0, 온도 60°C에서 환원제의 농도를 25g/L로 고정시키고 니켈원인 황산니켈의 농도를 5, 15, 25, 35, 45g/L로 변화시키며 도금속도를 관찰한 결과 황산니켈의 농도에 따라 도금속도가 증가하다가 15g/L 이상에서는 도금속도의 변화가 없었으며 이 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다.

그러나 pH를 10.0, 온도 60°C에서 황산 니켈의 농도를 25g/L로 고정시키고 환원제인 sodium hypophosphite의 농도를 25, 35, 45, 55, 65, 75g/L로 변화시킨 경우 sodium hypophosphite의 농도의 증가에 따라 도금속도가 직선적으로 증가하는 것으로 관찰되었으며 이를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 그러나 75g/L의 경우에는 도금 중에 도금액의 분해가 일어났으며 75g/L 이상에서는 안정도가 매우 떨어지는 것으로 보인다.



(a)



(b)

Fig. 1. Deposition rate with composition of plating solution. (a) nickel sulfate concentration (b) sodium hypophosphite concentration.

환원제의 농도에 따른 도금피막의 성질을 조사하기 위해 광학현미경으로 관찰을 하였으며 도금되는 니켈은 “orange peel” 모양으로 자라나게 되는데 광학현미경으로 도금 니켈피막의 표면 관찰한 결과 환원제의 농도가 증가함에 따라 조대하게 자라나는 것으로 보인다. 따라서 환원제의 농도가 증가할 수록 도금속도는 증가하게 되나 표면에는 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 보여진다. 환원제 농도에 따른 니켈피막의 표면의 광학현미경 관찰 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

3.3 안정제의 영향

안정제인 thiourea의 농도를 1, 2, 3, 4ppm으로

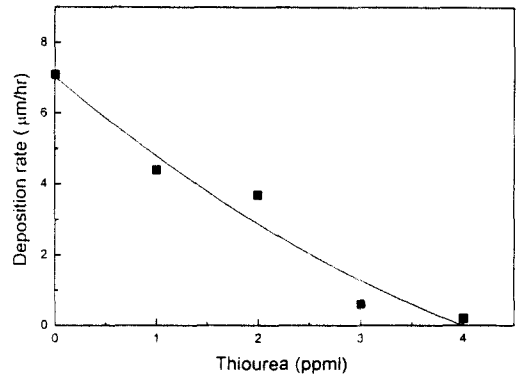


Fig. 3. Deposition rate with thiourea concentration.

속도가 현저하게 감소하였으며 5ppm 첨가했을 때 니켈 도금이 완전히 억제되었다. 따라서 4~5ppm 사이가 자기촉매반응이 완전히 억제되는 임계 농도인 것으로 추측된다.

자기촉매반응(autocatalytic reaction)은 자유 니켈 표면에서 일어나게 되는 데 thiourea를 첨가했을 경우 도금된 니켈 촉매 표면(catalytic surface)에 흡착되어 자유 니켈의 수가 감소시키고 따라서 반응의 자리가 감소하게 된다.³⁾ Thiourea의 농도가 증가할수록 자유 니켈의 수를 감소하여 도금의 속도가 저하되는 것으로 생각되며 thiourea가 4ppm 이상 첨가되었을 때 자유 니켈의 자리를 완전히 채워 자기촉매반응이 억제되는 것으로 생각된다.

안정제 첨가에 따른 니켈 피막의 막질을 조사하기 위해 표면을 관찰하였으며 관찰 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 사진에서 알 수 있듯이 thiourea의 첨가에 따라 피막의 미세하게 자라나는 것으로 보인다.

도금액의 안정도와 막질의 개선을 위해서 안정제의 첨가는 필요한 것으로 보인다. 그러나 thiourea의 농도가 높아지면 도금속도의 저하를 가져오므로 1 ppm 이하로 첨가해야 한다.

3.4 pH의 영향

pH는 니켈 도금 피막의 구조와 그에 따른 기계적 성질 등을 변화하게 하므로 매우 중요한 변수가

Fig. 2. Photomicrographs of surface with sodium hypophosphite concentration. (a) 15g/L, (b) 25g/L, (c) 35g/L.

변화시켜 첨가하여 그에 따른 결과를 관찰하였으며 Fig. 3에서 안정제 첨가에 따른 도금속도의 변화를 나타내었다.

Thiourea의 농도가 증가함에 따라 도금속도는 감소하는 경향을 보였으며 3ppm이상 첨가시 도금

Fig. 4. SEM micrographs of deposited nickel with an addition of thiourea. (a) No addition, (b) 1ppm, (c) 2ppm, (d) 3ppm.

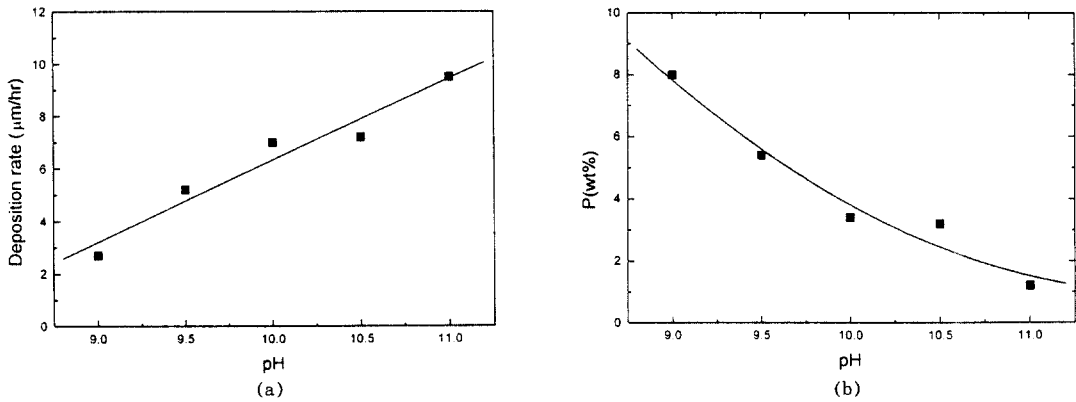


Fig. 5. Effects of plating solution pH. (a) Deposition rate with pH (b) The content of P in deposited nickel with pH.

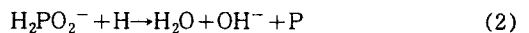
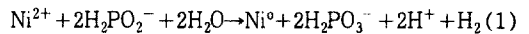
Fig. 6. SEM micrographs of deposited nickel with a variation of pH. (a) 9.0, (b) 9.5, (c) 10.0, (d) 10.5.

된다. 본 연구에서 온도를 60°C에 고정시키고 pH를 9.0에서 11.0까지 0.5씩 증가시키면서 속도의 변화와 도금 피막의 인 함량을 관찰한 결과 pH의 증가에 따라 도금속도는 증가하고 인의 함량은 줄어드는 것으로 관찰되었으며 Fig. 5에 나타내었다.

니켈이온과 환원제의 전위는 pH에 따라 변화하게 되며, 니켈의 환원전위의 변화가 도금속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 도금액의 pH의 변화는 도금액의 존재하는 니켈이온과 환원제 이외의 성분이나 이온의 전위도 변화시키게 되고 따라서 인의 환원전위도 바뀌게 된다. 이는 활성화 에너지의 증가 또는 감소를 발생시켜 인의 함량이

변화하게 되는 것으로 생각된다.³⁾

차아인산염(hypophosphite)을 사용한 무전해 니켈 도금에서의 니켈과 인의 환원반응은 식 (1), (2)와 같다.



위 식에서 pH의 변화함에 따라 인의 함량이 변화하게 되어 니켈 도금피막의 구조나 도금피막의 성질이 변화한다고 생각되며, SEM으로 니켈 도금

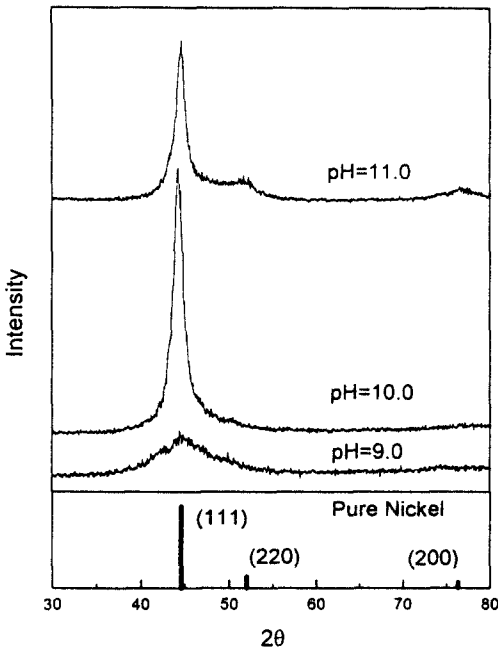


Fig. 7. XRD patterns of deposited nickel at various pH.

피막의 표면을 관찰하여 Fig. 6에 나타냈다. 도금 피막은 pH가 증가함에 따라 조대하게 성장하게 되는 것으로 보이며 낮은 pH에서 막질이 더 우수한 것으로 보인다. 이는 인이 비금속 개재물을 형성하여 조직이 미세화된 것으로 생각된다.

3.5 X선 회절 분석

니켈 도금 피막의 구조를 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. pH의 변화는 인의 함량을 변화시켜 니켈 도금 피막의 구조에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 pH를 변화에 따른 구조를 X선 회절로 분석하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 니켈 도금 피막을 순수한 니켈의 특성 peak와 비교하였다. pH 9.0에서는 니켈의 주 peak인 (111)의 넓은 peak만 관찰되었으며 니켈 도금 피막의 대부분이 비정질(amorphous)인 것으로 생각된다. 그러나 pH 10.0에서는 peak의 폭이 좁아지면서 peak의 강도가 증가하기 시작하였으며 pH 11에서는 두 번째, 세 번째 peak이 나타나기 시작했다. 따라서 pH가 증가함에 따라 비정질인

니켈 도금 피막이 부분적으로 결정화되는 것으로 생각된다.

pH의 증가에 따른 니켈 도금 피막의 결정화는 pH의 변화에 따른 인의 함량의 영향이라고 생각되며 Fig. 5에서 나타난 것처럼 pH가 감소할 수록 인의 함량이 증가하므로 인 성분이 니켈 도금 피막의 결정화를 억제하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 도금액의 안정도 실험에서 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액이 sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액 보다 먼저 자기 분해가 일어났다. 또한 sodium citrate를 착화제로 사용한 도금액은 안정하여 sodium pyrophosphate를 착화제로 사용한 도금액보다 액의 수명이 더 긴 것으로 관찰되었다.

2. 무전해 니켈의 도금속도는 안정제를 쓰지 않고 온도 60°C, pH 10, nickel sulfate 25g/L, sodium hypophosphite 25g/L의 조건에서 7 μ m/hr이며 sodium hypophosphite의 농도의 증가에 따라 직선적으로 증가하였다.

3. 안정제로 thiourea를 첨가 시 도금속도가 감소되었으며 4ppm 이상 첨가 시 자기촉매 반응이 완전히 억제되어 도금되지 않았으나 thiourea를 첨가함에 따라 도금 피막의 성질은 개선되는 것으로 관찰되었다.

4. 도금액의 pH가 증가함에 따라 도금속도는 증가하였고 니켈 도금피막의 인의 함량은 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 pH의 변화에 따른 환원 전위와 활성화 에너지의 변화에 의한 것이라고 생각된다. pH가 감소할 수록 도금 피막은 개선되는 것으로 관찰되었다.

5. X선 회절 분석 결과 pH가 9.0일 때 도금피막의 미세구조가 대부분 비정질이었으나 pH가 증가함에 따라 부분적으로 결정화되는 것으로 나타났다. 이는 pH 감소에 따라 도금막의 인의 함량이 많아지고 인 성분이 니켈 도금 피막의 결정화를 억제하기 때문이다.

후 기

본 과제는 한국과학재단 특정기초연구 지원(No. 96-0102-10-3)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. P. Tracy and G. J. Shawhan, *Materials Performance*, **20**, 65 (1990).
2. G. A. Krulik and N. V. Mandich, *Metal Finishing*, **90**, 25 (1992).
3. G. O. Mallory and J. B. Hajudu, *Electroless Plating, Am Electroplaters & Surf. Fin. Soc.* (1990).
4. N. I. Kim and S.S. Chang, *Electroless plating*, Donghwa press, p. 98 (1996).
5. ASTM B656, Annual Book of ASTM Standards vol. 02.05, ASTM, (1993).
6. S. M. Mayanna, L. Ramesh and B. S. Sheshadri, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **74**, 66 (1996).
7. ASTM B481, Annual Book of ASTM Standards vol. 02.05, ASTM, (1993).
8. J. Flis and D.J. Duquette, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 254 (1984).
9. S.S. A. El-Rehim, M. Shaffei and N. El-Ibiari, *Metal Finishing*, **94**, 29 (1996).