CO_2 초임계 유체를 이용한 니켈도금에 있어서 메탄올 농도가 도금 물성에 미치는 영향

김재연, 김문선, 이용철, 김남기*
성균관대학교 화학공학과
(nkkimdr@empal.com*)

Effect of Methanol Concentration on Nickel-Electroplating Characteristics in Supercritical CO_2

Jae-Youn Kim, Moon-Sun Kim, Youn-Chul Lee, and Nam-Ki Kim*
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan University
(nkkimdr@empal.com*)

서론

도금(plating)이라고 하는 것은 금속이나 비금속 표면에 기능성을 부여하기 위해 금속막을 입히는 처리기술을 말하며 전기도금, 화학도금, 용융도금, 진공도금, 침투도금, 이온도금 등이 있다. 도금은 장식성, 내식성 등의 기능 외에도 경도, 내마모성, 윤활성, 내scratch성 등의 기계적인 특성과 전기전도성, 접촉특성, 자기특성, 고주파특성, 저항특성, 전자파 차폐성 등의 전기적 특성, 광반사성, 선택흡수성 등의 광학특성, 그리고 납땜성, 결합성, 접착성 등 물리적 특성을 자동차부품, 전자부품, 반도체부품 및 각종기계류 부품 등에 부여할 수 있는 중요한 핵심기술이다.

도금기술은 크게 습식법과 건식법이 있으며 습식법은 액상 상태에서 기재 표면에 금속이온을 환원시키는 방법이며 전기도금과 무전해도금 등이 있다. 건식법은 진공 확산기술을 이용하여 반응성이 좋은 기상에서 도금하는 것으로 CVD(chemical vapor deposition)와 PVD(physical vapor deposition) 등이 있다[1].

전기도금은 전해질 용액 속에 도금하고자 하는 소재(음극)와 도금판(음극)을 넣고 전원을 연결하여 외부회로를 따라 전자가 전하를 운반하고(전자전도체) 이온들이 전해액 내의 전하를 운반하게 한다. 전류가 연속적으로 흐르기 위해서는 전극과 전해질 수용액간의 계면에서 전하이동이 쉽게 이루어져야 하며 전해질 수용액 중의 금속이온은 음극 계면에서 환원되고 음이온들은 양극에서 산화하게 된다[2].

전기도금은 장식, 내구성, 방청성 등을 부여할 목적으로 사용하며 비교적 저렴한 가격으로 적절한 금속 피막을 부여할 수 있는 장점이 있다. 주로 자동차, 음향, 항공기, 통신기, 컴퓨터, 장신구 등의 넓은 분야에서 이용되며 최근 전자·통신기기 및 반도체 등 소형 부품의 박막화, 미세화 추세에 따라 전기도금의 중요성이 높아지고 있다. 주로 사용하는 도금 재료로는 니켈, 크롬, 주석 등이 있다[3]. 전기화학분야에 널리 사용되고 있는 니켈 전기도금은 자동차, 음향, 전자제품 등의 장신구나 잡화 등에 정밀성, 광택성, 평활성, 금속표면성, 청결성, 내식성을 부여할 목적으로 사용되고 있다. 니켈 도금액으로 사용되고 있는 와트(watt)액은 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 일정한 음극 전류효율을 유지하며 비교적 고농도까지 사용될 수 있다는 장점이 있으나 매우 작은 소형물이나 복잡한 형태의 구조물에 사용하는 경우 전류밀도가 불균일하게 분포된다는 문제점을 가지고 있는데, 이것은 불균일한 도금층의 원인이 된다. 따라서 도금액에 첨가되는 첨가제의 조성과 농도, 교반조건, 전류밀도 분포 등이 도금공정에 매우 중요한 변수가 된다[4].

초임계 유체는 밀도의 다변성, 흡수성, 침투성, 높은 분산성, 열전달 및 물질전달 능력이 우수한 물질로 연구 초기에는 추출과 분리기술에 한정되었으나 난분해성 물질 용해,

초순도 천연물 추출, 반도체 표면 세정, 나노입자 합성, 폴리머 분해, 염색 및 도금 공정 등으로 확대되고 있으며[5] 도금분야에서도 도금욕의 분산성 개선과 독성폐수 발생절감을 위해 초임계 유체를 응용하고 있다[6, 7].

초임계 유체로 가장 널리 사용되는 이산화탄소(T_c=31℃, P_c=7.4 MPa)는 인체에 독성이 없고 용해도가 액상 용매보다 크고 부식성이 없으며 비교적 저렴하게 구입할 수 있다는 장점을 가지고 있다[8]. 특히 이산화탄소와 같은 초임계 유체는 극성 용매를 소량 첨가하면 용해도가 향상되는 특성이 있다[9]. 이러한 효과를 위해 entrainer로서 본 실험에서는 methanol를 사용했으며 CO_2 초임계 유체를 도금욕에 혼합사용하여 니켈 전기도금을 실시하면서 에멀젼 전해용액의 저항값과 전류밀도를 최소화시키는 methanol 농도의 효과를 관찰했다.

본론

순도 99.9 % 고순도 니켈판(高純度化學硏究所, 일본)과 구리판(高純度化學硏究所, 일본)을 10×10 mm의 크기로 잘라 도금에 사용했다. 금속 표면에 존재하고 있는 이물질을 제거하기 위해 아세톤으로 5분간 초음파 세척을 한 후 탈지액으로 30초간 전해세정을 실시하고 10 % 황산(H_2SO_4)용액에 약 30초간 담근 후 마지막으로 증류수로 세척 후 건조했다. 본 연구에서는 니켈도금에서 일반적으로 사용되고 있는 watt 액에 CO_2 초임계 유체와 methanol를 첨가하여 도금욕을 제조했다.

초임계유체 도금은 Fig. 1과 같은 장치(supercritical nano-plating, Ilshin Autoclave Co., Korea) 를 사용하였으며 반응기의 용량은 300 ㎤이며 합금으로 되어있다. 또 도금을 실시하는 도금조의 구조는 Fig. 2와 같았다. 이것을 Hull-Cell용 정류기에 연결하여 전기도금에 필요한 전원을 공급하였다. 저장조에서 나온 이산화탄소는 냉각조에서 액화시킨 다음, 고압 펌프를 통해 도금반응기에 공급했다. 반응기의 압력은 200 bar, 온도 200 ℃까지 조절이 가능했다.

Entrainer로 사용되는 methanol의 농도는 온도, 압력과 함께 초임계 유체의 용해도에 영향을 주는 중요한 인자였다[9]. 따라서 본 실험에서는 선행연구에서 최적조건으로 확인된 사용된 25~70 ℃ 온도 범위와 70~170 bar 압력 범위에서 실험을 실시했다. 교반조에 전해질, 계면활성제, entrainer를 혼합하여 에멀젼용액을 만든 다음 300 rpm의 속도로 15분간 교반하여 전기도금에 사용할 수 있는 도금욕을 만들었다. 전해질로는 염화니켈과 황산니켈을, 계면활성제로는 비이온성 계면활성제를, entrainer로서는 메탄올을 각각 사용했는데 에멀젼 용액의 조성에 따른 저항값의 변화를 측정하고 도금 물성과의 상관관계를 비교했다. 이 때 도금욕의 pH는 붕산으로 조절했다.

결과 및 토론

니켈도금 도금욕에서의 압력과 전기저항과의 관계는 45 ℃ 온도조건에서 Fig. 3과 같이 압력이 올라갈수록 점점 낮아지다가 160 bar 이후 거의 일정했으며 계면활성제는 선행연구[10] 결과와 같이, 0.1 vol%에서 가장 낮은 저항값을 나타냈다. 그 이상의 농도에서는 오히려 전도도가 떨어졌는데 이것은 지나치게 높은 계면활성제의 농도가 저항으로 작용했기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 4는 상압에서 메탄올 농도에 따른 온도별 도금욕의 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 45 ℃에서의 전도도가 25, 35 ℃의 경우보다 높았으며 메탄올의 농도가 증가할수록 전도도는 떨어졌다. 그러나 160 bar의 고압에서는 상압과는 달리 methanol 농도가 증가할 수록 전도도가 상승했는데 이것은 entrainer의 효과에 의해 methanol이 초임계 CO_2의 유동성을 개선되고 전해질의 용해도를 상승시킨 결과이다[9]. Fig. 5와 6은 고압에서

도금된 니켈층 표면과 경도를 나타냈다.

참고문헌

1. 新五德長, 도금기술매뉴얼, 기전연구사, pp 129-142, 서울 (1991).
2. J. H. Lee, "Fundamentals and applications of electroplating and electroless plating, *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.,* **12**(6), 658 (1999).
3. 한국도금공업조합, 한국 도금 30년사, pp. 25-42, 서울 (2000).
4. Lee, J. H., "Fundamentals and Applications of Electroplating and Electroless Plating," *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**, 658 (1999).
5. 東レリサーチセンダー, 超臨界流體の新しい應用, pp. 29-127, 東京 (1996).
6. Hong, K. M., Kim, M. S., and Chung, J. G., "Characteristics of a Nickel Film Electroplated on a Copper Substrate in Supercritical CO_2", *J. Ind. Eng. Chem.*,**10**(4), 683 (2004).
7. Hong, K. M., Kim, M. S., Lee, Y. C., and Kim, N. K., "The Characteristics of Nickel-Electroplating on Copper Substrate in CO_2 Supercritical Fluid", *JMNM*, **23**(4), 247 (2005).
8. Daood, H., Iiles, V., Gnayfeed, M., Mesazaros, B., Horvath, G., and Biacs, P., "Application of Supercritical Fluid in Dying," *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 143 (2002).
9. Sun. Y. P., "Supercritical Fluid Technology in Materials Sciencd and Engineering", Marcel Dekker , Inc., Newyork, N.Y.(2002)
10. Hong, K. M., "Nano-Plating Characteristics of Ni(Ⅱ) Ion by Adsorption Process in Supercritical CO2 Fluid, M. S. Thesis, Sungkyunkwan Univ. (2003).

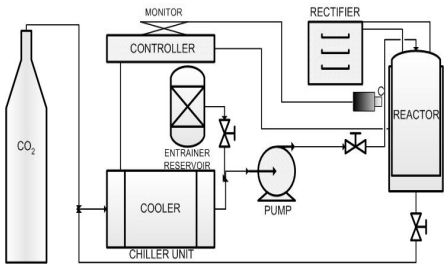


Fig.1. Schematic diagram of experimental reactor.

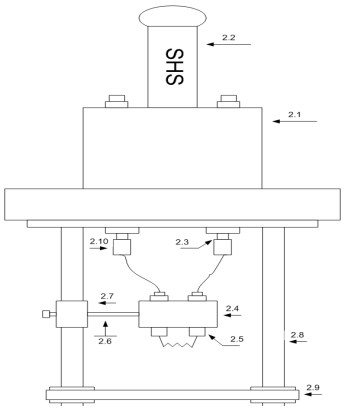


Fig. 2. Reactor for electroplating.

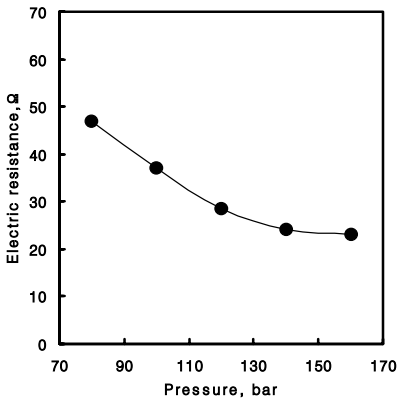


Fig. 3. Relationship between pressure electric resistance at 45 ℃.

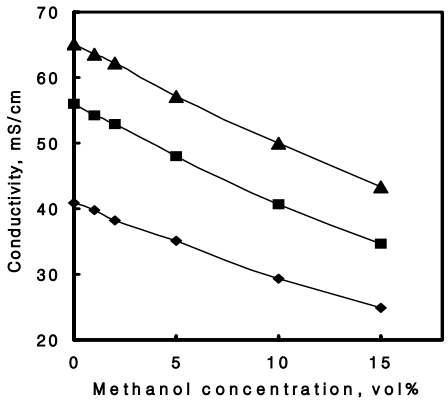
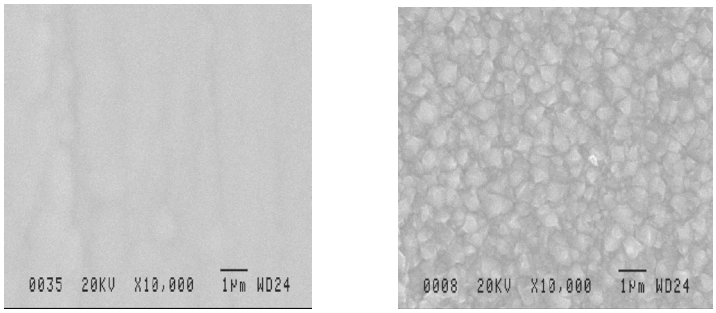


Fig. 4. Relationship between conductivity and methanol concentration (◆ 25 °C, ■ 35°C, and ▲ 45 °C).



(a) (b)

Fig. 5. SEM image of nickel film plated by (a) SCNP and (b) conventional method [magnification: 10,000].

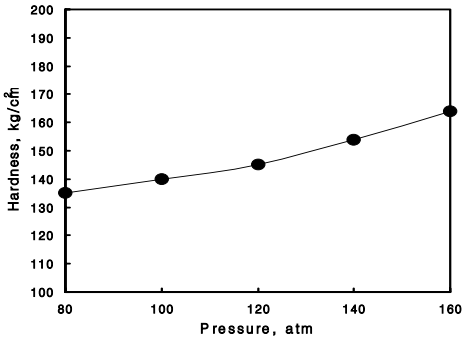


Fig. 6. Varying of hardness of nickel film plated by SCNP with an increasing pressure (current density: 80 mA/cm^2 and 45 ℃).