

착화제와 pH가 무전해 Ni-Co-P 도금 피막의 석출거동에 미치는 영향

최 벽 근 · 양 승 기 · 신 지 웅 · 황 운 석[†]인하대학교 신소재공학부, 인천시 남구 인하로 100
(2014년 6월 23일 접수, 2014년 6월 27일 수정, 2014년 6월 27일 채택)

Effects of Complex Agents and pH on the Deposition Behavior of Electroless Ni-Co-P Film

Byuck-Keun Choi, Seung-Gi Yang, Ji-Wung Shin, and Woon-Suk Hwang[†]Department of Materials Science and Engineering, Inha University, 100 Inharo, Namgu, Incheon, 402-751, Korea
(Received June 23, 2014; Revised June 27, 2014; Accepted June 27, 2014)

Electroless plated Ni-Co-P films have been used to suppress the electromagnetic waves from magnetic recording media, and the suppression is known to be achieved with films made with optimized plating composition and plating condition. Effects of complexing agents on the deposition rate and bath stability of Ni-Co-P film were studied using sodium citrate, sodium tartrate and multi-complex agents containing both of them. Deposition of electroless Ni-Co-P platings was dependent upon the complexing agents. Deposition rate was twice when using sodium tartrate compared to that using sodium citrate. And it was slightly slower with multi-complex agents than with sodium tartrate, bath stability being declined in the former. Deposition rate increased with increasing pH until pH 11.

Excellent bath stability and good deposition rate were obtained using multi-complex agent as sodium citrate 0.10 mol/L and sodium tartrate 0.15 mol/L in the electroless Ni-Co-P plating films.

Keywords : electroless plating, Ni-Co-P, deposition behavior, sodium citrate, sodium tartrate

1. 서 론

전류를 사용하지 않고 환원제의 작용으로 화학적으로 금속이온을 환원하여 도금하는 무전해도금법은 최근 기능코팅 분야에서 널리 이용되고 있으며, 전기저항박막, 전기접점, 그리고 전자기차페 코팅에의 응용 등이 그 예이다. 전자기기의 중요 부품의 피막제조에는 진공증착이나, 스퍼터링과 같은 건식법이 사용되고 있다. 이들 방법은 양산에 문제가 있고 제조비용이 높다는 단점이 있다. 그러나, 무전해도금법과 같은 습식법은 오랜 기간의 경험을 살려 저비용의 양산이 가능하다. 그리고 무전해 도금법은 소재의 종류와 형상에 관계없이 용이하게 도금이 될 뿐만 아니라, 균일하고 균질한 피막을 얻을 수 있고, 밀착성이 우수하다는 장점이 있다.

무전해도금의 경우 환원제로부터 용액 중에 혼입되는 P, B와 같은 물질들이 도막의 구조와 전기적 성질을 변화시키며, 경우에 따라서는 비정질화 하기도 한다. 이와 같은 특성을 잘 이용한다면 부품에서 요구하는 전기적, 자기적 특성을 얻을 수 있는 피막층을 형성할 수 있다.

무전해도금법에 의한 Ni-Co-P 계 합금 피막은 자기 기록 매체용의 경자성체 박막으로 응용하고자 하는 연구들이 보고¹⁻³⁾되고 있으며, 그 피막의 자기 특성은 도금액 조성 및 도금 조건에 의해 넓은 범위에서 조절이 가능하다.

무전해 Ni-Co-P 합금 도금피막은 Co 함량 약 20% 정도에서 우수한 연질 자기특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 무전해 도금에서 Co의 석출은 Ni의 석출에 비해 쉽지 않으며, 이는 Co의 표준전극전위는 -0.28V로, Ni의 -0.23V보다 약간 활성전위라는 점으로부터 Ni에 비해 환원되기 어렵다고 예상할 수 있다. 그러나 실제에 있어서는 이러한 약간의 표준전극전위의 차이보다 더 큰 석출 거동의 차이를 보이며, 산성 도금액에서는 Co가 거의 석출되지 않

[†] Corresponding author: wnshwang@inha.ac.kr

는다. 이와 같은 차이가 발생하는 이유는, 무전해도금에서 금속이온의 환원은 금속의 표준환원전위의 차이보다는, 금속 이온과 착화제가 결합한 착체의 환원전위의 대소가 석출 속도에 크게 영향을 미치고 있기 때문이다. 전기화학적으로 Co는 Ni와 유사한 금속이기는 하지만, 착체화학적으로는 매우 다른 거동을 하고 있다는 점에 기인하고 있다.⁵⁻⁷⁾

무전해 Ni-Co-P 합금 도금욕에서 Co^{2+} 이온과 착체를 형성하는 착화제로는 구연산과 주석산이 사용되고 있다. 그리고 착화제의 종류 및 농도에 따라 욕의 안정성, 석출 거동, 석출피막의 결정성 및 자기특성이 다르게 나타낸다는 것이 알려져 있다.⁸⁻⁹⁾

본 연구는 부도체 폴리에스터 섬유에 무전해도금법에 의해 투자율이 높은 Ni-Co-P 연질자성체 피막을 형성하기 위한 기초 연구로서, 석출 속도 및 도금액의 안정성이 양호한 Ni-Co-P 도금액의 조성 및 도금 조건을 검토하고자 하였다. 황산니켈과 황산코발트를 중심으로 하는 도금욕에 착화제로 구연산나트륨, 주석산나트륨, 및 구연산나트륨과 주석산나트륨을 동시에 사용하는 복합착화제를 사용하여, 각 착화제의 농도와 pH에 따른 도금액의 안정성과 석출 거동에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 무전해 Ni-Co-P 도금욕

무전해 Ni-Co-P 도금 피막의 형성에 있어서, Ni^{2+} 이온의 공급원으로는 황산니켈을, Co^{2+} 이온의 공급원으로 황산코발트를 사용하여, 금속 농도의 합계가 0.05mol/L가 되도록 하였다. 그리고 환원제로는 차아인산나트륨 0.2mol/L를 사용하였으며, 황산암모늄 0.50mol/L을 첨가한 도금욕을 기본 도금욕으로 하였다.

착화제로는 구연산나트륨과 주석산나트륨을 사용하였는데, 이들 착화제를 각기 단독으로 첨가한 단독착화제 및 구연산나트륨과 주석산나트륨을 동시에 첨가한 복합착화제용을 제작하여 Ni-Co-P 무전해도금피막을 형성시키며 도금액의 안정성과 석출속도를 비교 분석하였다.

또한, 각각의 착화제를 사용한 도금욕과 복합착화제용에서 pH 변화에 따른 석출거동을 분석하기 위하여 pH7~12의 범위에서 무전해 도금을 하였으며, 도금액의 pH 조절에는 수산화나트륨을 사용하였다. 그리고 무전해 도금욕의 온도는 85°C로 일정하게 유지하였다.

본 연구에서 사용된 기본욕의 조성 및 도금 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2 석출속도의 측정

석출속도 측정용 도금시편으로는 시판의 Cu판(25mm x 25mm)을 사용하여, 알카리 탈지, 수세, 산세 및 수세 공정

Table 1. Plating conditions and compositions of Ni-Co-P alloy electroless plating baths (mol/L)

	Citric Acid	Tartaric Acid	Multi Complex Agent
$NiSO_4 \cdot 6H_2O + CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05	0.05	0.05
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.20	0.20	0.20
$C_6H_5Na_3O_7$	0.05-0.30	-	0.05-0.20
$Na_2Sn(OH)_6$	-	0.05-0.30	0.05-0.20
$(NH_4)_2SO_4$	0.50	0.50	0.50
Temperature	85°C		
pH	7-12		

을 거친 후 무전해 Ni-Co-P 도금을 실시하였다. 석출속도는 도금 전후의 시편의 중량 변화를 측정하여 1시간당 석출 두께 ($\mu m/h$)로 환산하여 나타내었다. 석출 중량을 두께로 환산하는데 있어서, 계산을 간략하게 하기 위하여 전 도금 피막의 비중을 8.8로 일정하다고 가정하여 계산하였다.

2.3 도금 피막의 합금 조성 분석

각 합금 피막의 성분 조성을 위하여, 시판의 STS304 판재(40mm x 50mm)상에 도금을 실시한 후, 68% HNO_3 500ml/L와 순수 500ml/L를 혼합한 에칭액에 용해시켜 ICP 발광분광분석(SEIKO SPS1100)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 착화제의 종류와 농도에 따른 무전해 Ni-Co-P 도금 피막의 석출 거동

본 연구에서는 석출 속도와 도금액의 안정성이 양호한 Ni-Co-P 무전해도금액의 조성 및 도금 조건을 착화제의 종류와 농도를 변수로 하여 검토하였다. 황산니켈 0.05mol/L, 황산코발트 0.05mol/L, 차아인산나트륨 0.2mol/L, 황산암모늄 0.5mol/L을 기본 도금욕 조성으로 하여 착화제로 구연산나트륨, 주석산나트륨, 및 구연산나트륨과 주석산나트륨을 동시에 사용하는 복합착화제를 사용하여, 석출 거동에 미치는 착화제의 영향을 검토하였다.

Fig. 1에 도금욕 온도 85°C, pH 9의 조건에서 착화제로 구연산나트륨을 사용하여 농도를 0.05~0.30mol/L로 변화시키며 석출속도를 시험한 결과를 나타내었다. 구연산나트륨 농도 0.1mol/L까지는 농도 증가에 따라 석출속도는 증가하여 0.1mol/L에서 최대 석출속도 약 3.6 $\mu m/h$ 가 얻어졌다. 그러나 0.1mol/L 이상의 첨가에서는 농도 증가에 따라 석출속도는 직선적으로 감소하였다.

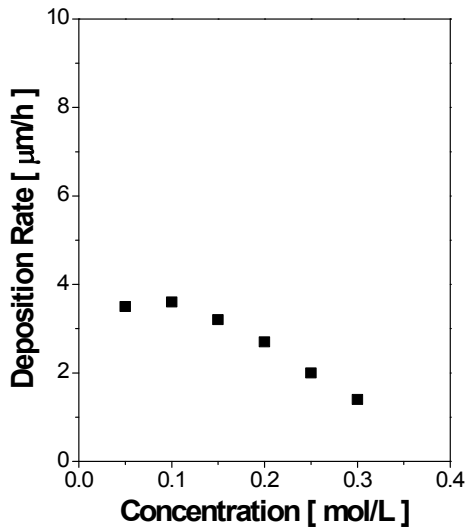


Fig. 1. Effect of sodium citrate concentration on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating.

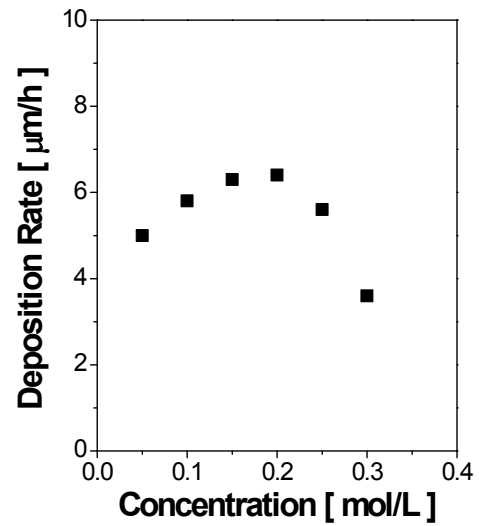


Fig. 3. Effect of multi complex agent on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating.

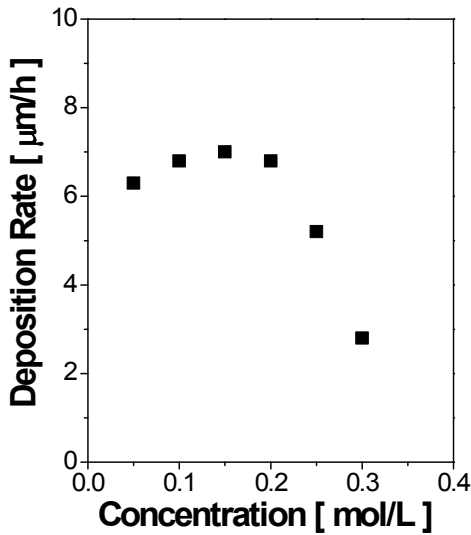


Fig. 2. Effect of sodium tartrate concentration on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating.

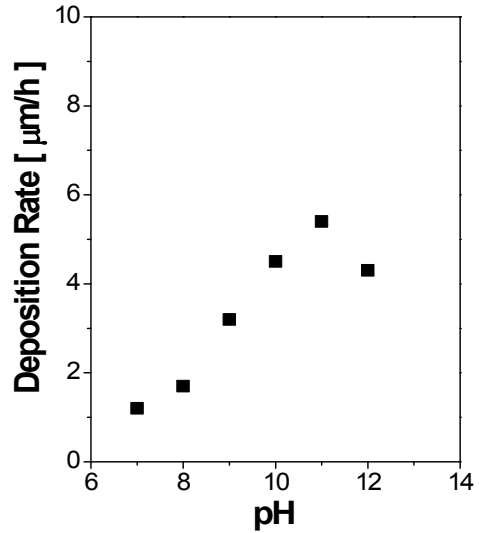


Fig. 4. Effect of pH on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

그리고 Fig. 2 에는 착화제로 주석산나트륨을 사용한 결과인데, 여기서도 구연산나트륨의 경우와 같이 착화제의 농도 증가에 따라 석출속도는 서서히 증가하여 0.2mol/L 에서 최대석출속도 7.0 $\mu\text{m/h}$ 를 나타내며 그 이상의 첨가에서는 농도 증가에 따라 급격히 감소하는 양상을 보였다.

구연산나트륨과 주석산나트륨을 같은 몰비(1:1)로 한 복합착화제용액에서의 농도에 따른 석출거동을 Fig. 3 에 나타내었다. 이 경우에서도 복합착화제 농도와 석출속도 사이의 관계는 앞서 Fig. 1 과 Fig. 2 의 결과와 같은 경향을 보여주고 있다.

이들 결과로부터 석출속도를 비교해 보면, 각각의 최적착화제 농도에서 구연산나트륨은 3.6 $\mu\text{m/h}$, 주석산나트륨은

7.0 $\mu\text{m/h}$, 그리고 복합착화제의 경우는 6.4 $\mu\text{m/h}$ 의 값이 얻어졌다. 즉, 석출속도는 주석산나트륨이 가장 높았으며, 구연산나트륨 착화제의 경우가 가장 느린 것으로 나타났다. 복합착화제의 경우는 주석산나트륨과 비교하여 약간 작은 속도를 보였다.

일반적으로 무전해 도금에서 착화제의 농도 증가는 착화제와 금속이온의 결합으로 착체를 형성하여 착체 농도가 증가하게 되고, 그에 따라 유리금속이온의 농도가 감소하면서, 환원 석출전위가 비한 방향으로 이동하여 석출속도는 감소하게 된다. 그러나 본 연구의 결과를 보면, 착화제의 농도가 낮은 영역에서는 착화제의 농도가 증가할수록 석출속도가 증가하고, 착화제의 농도가 높은 영역에서는 착화제

의 농도 증가와 함께 석출 속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 착화제의 농도가 낮은 영역에서는 도금액이 불안정하여, 피도금체 표면에서 안정된 석출 반응이 일어나지 못하고 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 구연산나트륨 착화제의 경우는 0.1mol/L 이하의 농도에서, 주석산나트륨은 0.15mol/L 이하의 농도에서, 그리고 복합착화제의 경우는 0.15mol/L 이하의 농도에서 무전해도금액의 안정성이 떨어지는 것을 의미한다고 할 수 있다. 뿐만 아니라, 실제 실험에 있어서도 주석산나트륨 단독용의 경우, 농도가 0.15mol/L 이하의 도금액에서는 도금초기에는 욱안정성에 이상이 없는 것처럼 보이나, 도금 후 시간이 경과하면 밀면에 석출되는 현상이 발생하였다.

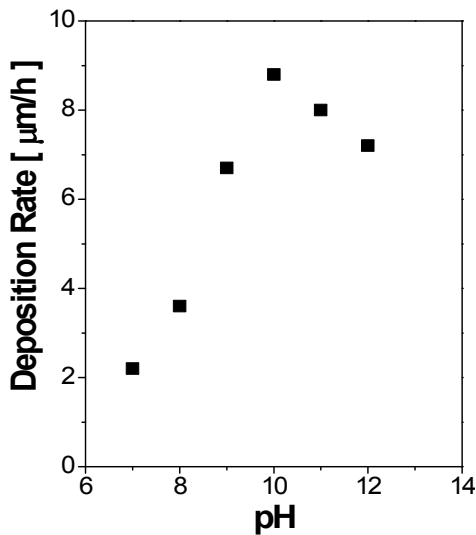


Fig. 5. Effect of pH on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating(C₄H₆O₆).

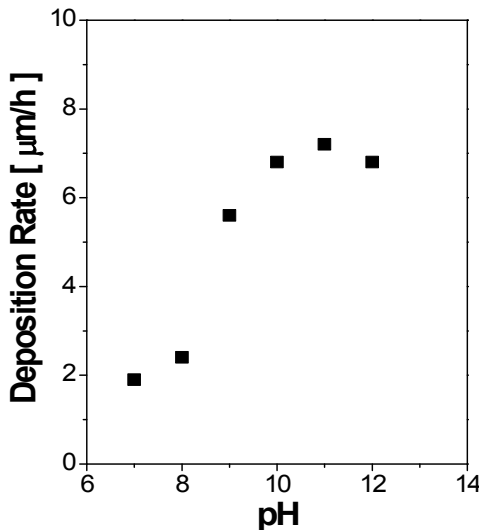


Fig. 6. Effect of pH on the deposition rates of electroless Ni-Co-P plating(multi complex agent).

도금액의 안정성 측면에서 충분한 착화제의 농도는 주석산나트륨의 경우 0.20mol/L, 구연산의 경우 0.10mol/L, 복합착화제용의 경우 0.20mol/L이었으며, 이 농도는 석출 속도가 증가하다 감소하는 최대석출속도의 농도와 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 석출속도와 도금액의 안정성이 양호한 착화제의 농도로 구연산나트륨 0.10mol/L, 주석산나트륨 0.15mol/L를 사용하는 복합착화제용을 선정하였으며, 이후의 실험은 이 착화제의 농도에서 실시하였다.

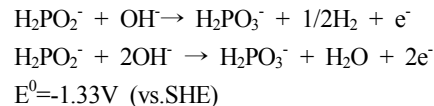
3.2 Ni-Co-P 무전해도금액의 pH에 따른 석출거동

구연산나트륨과 주석산나트륨 착화제를 각각 사용한 경우의 무전해도금액의 pH에 따른 Ni-Co-P 피막의 석출속도를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 구연산나트륨 착화제의 경우는 pH 11까지는 pH 상승에 따라 석출속도가 증가하였으며, 그 이상의 pH에서는 감소하였다. Fig. 5에 나타낸 주석산나트륨의 경우에서도 구연산나트륨의 경우와 유사하게 pH 10까지는 석출속도가 상승하였고, 그 이상의 pH에서는 감소하였다. 석출속도는 주석산나트륨용의 경우가 구연산나트륨에서 보다 2배 정도 높은 결과가 얻어졌다.

Fig. 6에는 앞서의 결과에서 욱의 안정성을 유지할 수 있는 조건인 구연산나트륨 0.1mol/L와 주석산나트륨 0.15mol/L를 첨가한 복합착화제용에서 pH에 따른 석출속도의 변화를 나타내었다. 이 경우에도 단독용에서와 같이 pH가 상승하면 석출속도가 증가하여 pH 11에서 최대석출속도 7.2μm/h가 얻어졌으며, 그 이상의 pH에서는 석출속도가 감소하는 경향을 나타내었다.

차아인산을 환원제로 사용하는 무전해도 도금에서 도금액의 pH가 상승할수록 석출 속도가 증가하는 것을 다음과 같이 설명할 수 있다.¹⁰⁻¹¹⁾

알카리 영역에서 차아인산 이온의 산화 반응은,



와 같다. pH 변화에 따른 산화환원전위의 변화는 Nernst식으로부터,

$$E = -1.57 + 0.09(14-\text{pH})$$

으로 나타낼 수 있다.

위로부터 알 수 있는 바와 같이, 알카리영역에서 차아인산의 산화반응은 수산기의 부가반응이 관여하고 있으며, 도금액의 pH가 상승함에 따라 차아인산의 산화환원전위는 저하하게 되어 산화하기 쉬워지며 환원력은 증가한다. 따라서, 도금액의 pH가 상승함에 따라 석출반응의 구동력이 증

가하며, 석출속도는 증가하게 된다.

본 연구에서도 구연산나트륨 및 복합착화제용의 경우 pH 11까지, 주석산나트륨용의 경우 pH 10까지는 도금액의 pH가 증가함에 따라 석출속도가 증가한다. 그러나, 그 이상의 pH에서는 석출속도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그 이유는, 도금액의 pH가 일정값 이상으로 높아지면 도금액 중에서 Ni(OH)₂나 Co(OH)₂와 같은 수산화금속이 석출되어 도금액이 불안정하게 되며, 이에 따라 석출속도가 감소하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

이상의 결과를 정리하면 주석산나트륨 착화제의 경우가 석출속도가 가장 우수하였으나, 구연산나트륨 및 복합착화제용에 비하여 액 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다. 또한 본 연구의 목적이 폴리에스터 섬유상에 전자기차폐용의 약 20% Co를 함유한 Ni-Co-P 피막을 형성할 수 있는 도금액과 공정 조건을 확립하는 것임을 생각할 때, 착화제로서는 전술한 조건의 복합착화제를 사용하여 pH 9~10의 조건에서 양호한 Ni-Co-P 피막의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 부도체 폴리에스터 섬유에 무전해도금법에 의해 투자율이 우수한 Ni-Co-P 연질 자성체 피막을 형성하기 위한 1단계 연구로서, 석출속도와 도금액의 안정성이 양호한 착화제의 조건을 확립하고자 하였다.

석출속도의 면에서 주석산나트륨 착화제의 경우가 구연산나트륨보다 약 2배의 값이 얻어졌으나, 주석산나트륨용의 경우는 액 안정성의 유지에 문제가 있는 것으로 확인되었다.

따라서 구연산나트륨 0.1mol/L와 주석산나트륨 0.15mol/L를 혼합한 복합착화제용의 경우가 액안정성과 석출속도의 면에서 양호한 Ni-Co-P 피막의 형성이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드린다.

References

1. D. Kim, K. Aoki, and O. Takano, *J. Surf. Finish. Soc. Jap.*, **46**, 81 (1995).
2. C. Polk and E. Postow, *Handbook of Biological Effect of Electromagnetic Field*, CRC Press (1987).
3. K. Kim, *The Korean Institute of Electrical Engineers*, **42**, 5 (1993).
4. R. H. Mauch, and K. O. Velthaus, *Efficient Blue Thin Film Electro luminescent Devices*, p. 107, *Displays*, (1992).
5. M. Matsoka, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **42**, 1058 (1991).
6. O. Takano, H. Matsuda, K. Kagawa and K. Itoh, *J. Surf. Finish. Soc. Jap.*, **35**, 440 (1984).
7. O. Takano, *Application of electroless plating*, p. 1377, *Nikkan Kogyo Shinbunsha* (1991).
8. O. Takano, H. Matsuda, K. Kagawa and K. Itoh, *J. Surf. Finish. Soc. Jap.*, **35**, 440 (1984).
9. H. Matsuda and O. Takano, *J. Surf. Finish. Soc. Jap.*, **35**, 359 (1984).
10. Denki Meki Kenkyukai, *Next generation plating technology*, p. 41, *Nikkan Kogyo Shinbunsha* (2004).
11. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p. 504, *Pergamon Press, Oxford* (1966).