

## 초임계 CO<sub>2</sub>에서 메탄올 농도가 니켈도금 특성에 미치는 영향에 관한 연구

김재연, 김문선, 이용철, 김남기\*

성균관대학교 화학공학과

(nkkim@hanmail.net\*)

### Study on the Effect of Methanol Concentration on Nickel-Electroplating Characteristics in Supercritical CO<sub>2</sub>

Jae-Youn Kim, Moon-Sun Kim, Yong-Chul Lee and Nam-Ki Kim\*

Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.

(nkkim@hanmail.net\*)

## 서론

도금법은 금속의 표면이나 비금속 표면에 다른 금속을 사용하여 피막을 입히는 처리 기술이며 처리방법으로는 전기도금, 화학도금, 용융도금, 진공도금, 침투도금, 이온도금 등이 있다. 도금은 기본적인 장식성, 내식성 등의 기능 외에도 경도, 내마모성, 윤활성, 내 scratch성 등의 기계적인 특성과 전기전도성, 접촉특성, 자기특성, 고주파특성, 저항특성, 전자파 차폐성 등의 전기적 특성, 광반사성, 선택흡수성 등의 광학특성, 그리고 납땀성, 결합성, 접착성 등 물리적 특성의 용도로 자동차부품, 전자부품, 반도체부품 및 각종기계류 부품 등에 폭넓게 그리고 핵심적인 성질을 부여하는 생산기반 기술로 간주되고 있다.

전기도금은 낮은 저항을 갖는 전도체 생산이 가능하며 진공장비에 비해 공정이 간단하고 저렴하기 때문에 MEMS (micro-electro mechanical system)나 전자 포장분야에서 많은 관심을 가지고 있다[1]. 특히 니켈도금은 색조합이 좋고 변색도 비교적 적으며, 기계적 성질도 우수하여 도금 산업분야에서 가장 많이 사용되고 있으며[2] 자동차, 음향, 전자제품 등의 장신구나 잡화 등에서는 정밀성, 광택성, 조작성, 금속표면성, 청결성, 내식성을 부여할 목적으로 사용되고 있다. 도금공정에서는 도금액에 첨가되는 첨가제의 종류와 농도, 교반조건, 전류밀도 분포 등이 도금공정에 매우 중요한 변수가 된다[3,4].

전기도금은 전해질 수용액 중에 두 개의 전극을 넣고 전원에 연결시켜서 전류를 흘리면 용액 중의 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 이동하여 각각의 극에서 방전하는 전기화학반응을 이용한 것으로, 전해질 내 금속이온이 전극으로 이동하고 환원되어 금속으로 석출되는 과정을 거쳐서 이루어진다. 용액 내부로부터 전극까지 수화된 금속이온의 확산이동 단계, 둘러싸여 있는 물분자의 탈수 단계, 전자와 금속이온의 방전 단계를 거쳐 환원된 금속의 이동 단계, 즉 도금이 이루어진다.

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] 최근 도금공정으로의 응용연구에 대한 관심이 높아지고 있다[6]. 초임계 유체로 가장 널리 사용되는 이산화탄소( $T_c=31^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7.4\text{ MPa}$ )는 인체에 독성이 없고 용해도가 액상 용매보다 크고 부식성이 없으며 비교적 저렴하게 구입할 수 있다는 장점을 가지고 있다[7-9].

이산화탄소와 같은 비극성의 초임계 유체에 극성 용매를 소량 첨가하면 용질의 용해도를 매우 크게 증가시키게 되는데 이것을 *entrainer effect*라 한다[10]. *Entrainer*로써 액체, 고체, 기체가 사용될 수 있는데 본 실험에서는 알코올 중에서 초임계 이산화탄소와 상용성이 우수한 메탄올을 *entrainer*로 사용했다. 메탄올 농도에 따른 에멀전 도금욕의 특성을 비교했으며 니켈 도금층의 표면특성을 관찰했다.

## 실험방법

순도 99.9 % 고순도 니켈관(高純度化學研究所, 일본)과 구리관(高純度化學研究所, 일본)을  $10\times 10\text{ mm}$ 의 크기로 잘라 도금에 사용했다. 금속 표면에 존재하고 있는 이물질들을 제거하기 위해 아세톤으로 5분간 초음파 세척을 한 후 탈지액으로 30초간 전해세정을 실시하고 10 % 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )용액에 약 30초간 담근 후 마지막으로 증류수로 세척 후 건조했다. 본 연구에서는 황화니켈 260 g/L, 염화니켈 45 g/L, 붕산 45 g/L을 물에 용액시켜 니켈도금액을 만들었으며[11] 여기에 메탄올을 각각 0~15 vol%을 첨가했다.

도금은 Fig.1과 같은 시스템을 이용하여 실시했으며 반응기의 용량은  $300\text{ cm}^3$ 으로 합금(스테인레스 스틸)로 되어 있다. 이산화탄소는 냉각조에서 일차 액화시킨 다음, 고압 펌프를 통해 도금반응기에 공급했다

온도와 압력은 초임계 유체의 용해도에 영향을 미치기 때문에 도금에 있어서 가장 중요한 인자중의 하나이다. 본 연구에서는 선행연구에서 결정된 결과[10]에 따라  $25\sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도 범위와  $7\sim 15\text{ MPa}$ 의 압력범위에서 실험을 실시했다. 초임계  $\text{CO}_2$ , 전해질, 계면활성제(PEO/PPO block copolymer), *entrainer*를 혼합하여 350 rpm 15 분간 교반하여 에멀전 도금욕을 만들었으며 10 분간 도금을 실시했다. 이 때 pH는 붕산으로 조절했다.

## 결과 및 토론

선행연구를 통하여[11]  $45^\circ\text{C}$  온도, 16 MPa 압력에서 가장 좋은 니켈도금 표면 형상을 확인했다. 니켈도금용 도금욕에서의 계면활성제 최적농도는 Fig. 2와 같이 0.1 vol%였다. 0.1 vol% 이상의 농도에서는 오히려 전도도가 떨어졌는데 이것은 지나치게 높은 계면활성제의 농도가 저항으로 작용했기 때문이다.

Fig. 3은 상압에서 메탄올 농도에 따른 온도별 도금욕의 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 45 °C에서의 전도도가 25, 35°C의 경우보다 높았으며 메탄올의 농도가 증가할수록 전도도는 떨어졌다. 그러나 16 MPa의 고압에서는 상압과와는 달리 메탄올의 농도가 증가할수록 전도도는 상승했으며 이것은 초임계 CO<sub>2</sub>의 용해도가 상승하여 도금액의 분산성이 개선되었기 때문이다. 메탄올은 entrainer로서 초임계 CO<sub>2</sub>의 유동성을 개선시킨 것으로 생각되었다.

### 참고문헌

1. Kim, G. E., "A Study on the Characteristics of Nickel and Copper Electroplating for Micro-Structure Fabrication", M. S. Thesis, Hongik Univ. (1998).
2. 생산기술연구원, "Study on Mechanism and Development of New Brighter in Nickel Plating," 과학기술부 (1990)
3. 한국도금공업조합, 한국 도금 30년사, 서울 (2000).
4. Lee J. H., "Fundamentals and Applications of Electroplating and Electroless Plating," *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**, 658-666 (1999).
5. 新五徳長, 도금기술매뉴얼, 기전연구소, 서울 (1991).
6. Yoshida, H., Sone, M., Mizushima, A., Yan, H., Wakabayashi, K. and Abe, X. T., "Application of Emulsion of Dense Carbon Dioxide in Electroplating Solution with Nonionic Surfactants for Nickel Electroplating," *Surf. Coat Tech.*, **173**, 285-290 (2003).
7. Rita, M., Giorig, D. E., Cadoni, E., Maricca, D. and Piras, A., "Diffusion of Disperse Dyes in PET Films during Impregnation with a Supercritical Fluid," *Dyes and Pigments*, **45**, 75-82 (2000).
8. Guzel, B. and Akgerman, A., "Mordant Dyeing of Wool by Supercritical Processing," *J. Supercrit. Fluids*, **18**, 247-252 (2000).
9. Daood, H., Iles, V., Gnayfeed, M., Mesazaros, B., Horvath, G. and Biacs, P., "Application of Supercritical Fluid in Dying," *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 143-148 (2002).
10. Sun, Y. P., "Supercritical Fluid Technology in Material Science and Engineering," Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y. (2002).
11. Hong, K. M., "Nano-Plating Characteristics of Ni(II) Ion by Adsorption Process in Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid, M. S. Thesis, Sungkyunkwan Univ. (2003).

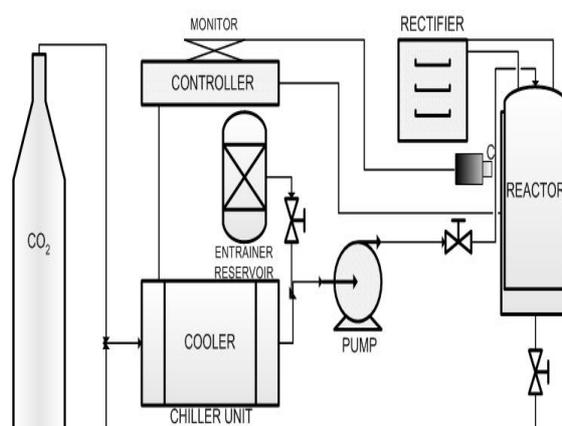


Fig. 1. Schematic diagram of experimental reactor.

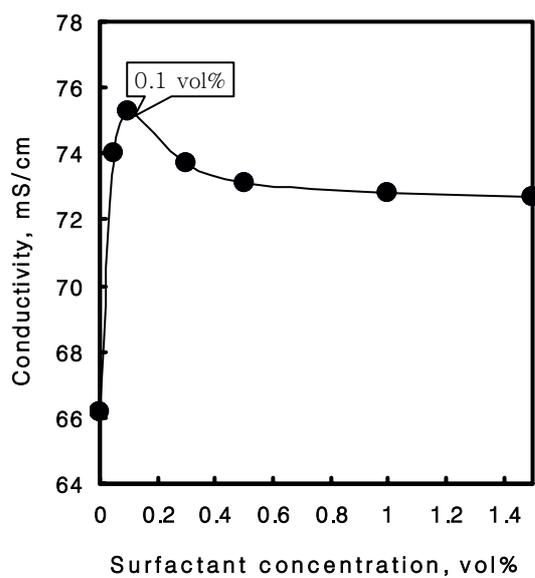


Fig. 2. Relationship between conductivity and surfactant concentration.

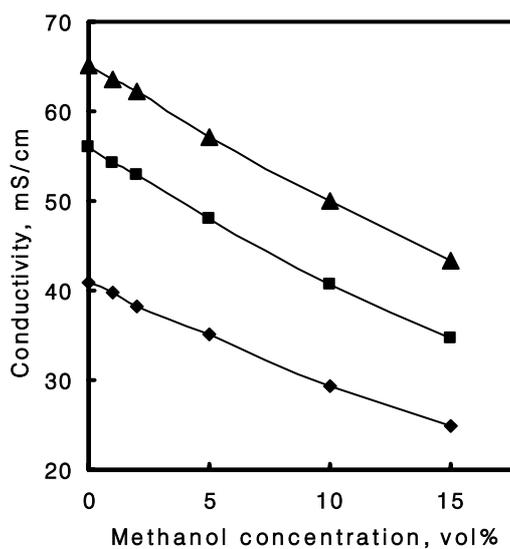


Fig. 3. Relationship between conductivity and methanol concentration (◆ 25 °C, ■ 35 °C, and ▲ 45 °C).