

CO<sub>2</sub> 초임계 유체에서 니켈 도금에 대한 온도와 압력의 영향에 관한 연구

홍교민, 김문선, 정재관\*  
 성균관대학교 화학공학과  
 (jgchung@skku.edu\*)

Study on the Effect of Temperature and Pressure  
 on Nickel Electroplating in CO<sub>2</sub> Supercritical Fluid

Kyo-Min Hong, Moon-Sun Kim, and Jaygwan G. Chung\*  
 Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.  
 (jgchung@skku.edu\*)

### 서론

도금공정은 산, 알카리 수용액과 시안화합물, 중금속, 발암성 물질, 부식성 물질 등과 같은 독성물질들을 사용하기 때문에 작업환경이 열악하고 환경문제가 심각하다. 도금공정에서 발생하는 폐수량과 폐기물들을 효과적으로 처리하기 위해 다양한 연구가 지속적으로 진행되고 있어 부분적으로 효과를 얻고 있으나 산업현장에 적용하기에는 아직 해결해야 할 부분이 많다, 또 환경문제에 대한 대응개념이 원천 감소의 형태로 변하는 세계적인 추세에 따라 이에 대응할 수 있는 기술개발이 필요하게 되었으며 환경친화적인 도금방법의 연구가 필요하게 되었다[1].

금속 표면처리법에는 화학적 증착, 물리적 증착, 무전해 도금 및 전기 도금 등이 있으며 [2], 전기도금은 낮은 저항을 갖는 전도체 생산이 가능하고 진공증착에 비해 공정이 간단하고 저렴하기 때문에 MEMS (micro-electro-mechanical system)와 전자부품 포장체에 널리 사용되고 있다[3]. 도금은 장식성, 내식성 등의 기본적인 기능 뿐만 아니라 경도, 내마모성, 윤활성, 평활성 등의 기계적인 특성과 전기전도성, 자기성, 고주파특성, 저항, 전자과 차폐성 등의 전기적 특성, 광반사성, 선택흡수성 등의 광학특성, 그리고 납땀성, 결합성, 접착성 등 물리적 특성이 우수하여 자동차부품, 전자부품, 반도체부품 및 각종 기계류부품 등에 폭넓게 사용되고 있다.

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, 5].

전기도금은 전해질 수용액 중에 두 개의 전극을 넣고 전원에 연결시켜서 전류를 흘리면 용액 중의 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 이동하여 각각의 극에서 방전하는 전기

화학반응을 이용한 것으로, 전해질 내 금속이온이 음극으로 이동된 다음, 환원되어 금속으로 석출되는 과정을 거쳐서 이루어진다.

초임계 유체는 밀도의 다변성, 흡수성, 침투성 등을 가지고 있는 환경친화적인 물질로 초기에는 추출과 분리기술에 한정되었으나 난분해성 물질 용해, 초순도 천연물 추출, 반도체 표면세정, 나노입자 합성, 고분자수지 분해, 염색공정 분야로 확대되고 있으며[2] 최근에는 도금공정에 대한 응용연구에 관심이 높아지고 있다[6]. 초임계 유체로 가장 널리 사용되는 이산화탄소( $T_c=31^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7.4\text{ MPa}$ )는 무해하며 용해도가 액상 용매보다 크고 부식성이 없으며 저렴하게 구입할 수 있다는 장점이 있으나[7-10] 전도도가 작다는 단점이 있다[11].

따라서 본 실험에서는 이산화탄소 초임계 유체에 전해질을 첨가하여 전도도를 향상시키고 계면활성제를 혼합하여 이산화탄소와 전해질 간의 상용성을 높일 수 있는 최적조건을 결정했다. 또 온도와 압력이 초임계 유체에서의 니켈도금에 미치는 영향을 알아보기 위해 도금층의 균일성, 치밀성, 박막성을 비교했으며 도금조건에 따른 도금층의 표면조도 변화를 관찰했다.

### 실험방법

순도 99.9 % 고순도 니켈판(高純度化學研究所, 일본)과 구리판(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 5 분간 초음파 세척을 한 후 탈지액으로 30 초간 전해세정을 실시했다. 그 다음 10 % 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )용액에 약 30 초간 담근 후 마지막으로 증류수로 세척하고 건조시켰다. 니켈도금에서 일반적으로 사용되고 있는 watt 액은 제조하여 사용하였으며 황산니켈: 염화니켈: 붕산이 260: 45: 45의 중량비로 구성되어 있다[6].

초임계 유체를 이용한 도금장치(Supercritical Nano System, SCNP)는 Fig. 1과 같으며(일신오토클레이브, 대한민국) 반응기의 용량은  $200\text{ cm}^3$ 이고 재질은 합금으로 되어있다. 전기도금에 필요한 전류는 Hull-Cell용 정류기를 통하여 공급하며 Fig. 2는 도금이 진행되는 시스템의 개략도이다. 저장조에서 나온 이산화탄소는 냉각조에서  $-17^\circ\text{C}$ 로 액화된 다음, 고압 펌프를 통해 도금반응기에 공급된다. 반응기의 압력은 200 bar, 온도  $200^\circ\text{C}$  까지 조절이 가능하며 도금공정이 끝난 후 반응기를 개방시키면 액상의 이산화탄소는 기체 상태로 제거된다.

온도와 압력은 초임계 유체의 물성변화에 영향을 미치는 중요한 인자이며 본 실험에서는  $25\sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도 범위와 대기압 $\sim 150\text{ bar}$ 의 범위에서 실험을 실시했으며 초임계 유체의 물성이 도금층 특성에 미치는 영향을 비교했다.

### 결론

초임계 유체 에멀전의 분산성과 전도성은 도금층 특성에 큰 영향을 미쳤으며 에멀전의 최적 조성비를 결정하기 위해 Fig. 3과 같이 실험했다. 전해질과 이산화탄소의 중량비가 9:1이고 계면활성제를 2 wt%를 첨가했을 때 전도도가 가장 우수했다. 초기 2 wt%까지는 전도도가 점차 증가하여 2 wt%에서 최대  $75.5\text{ mS/cm}$ 이었으며 2 wt%이후에는 오히려

전도도가 계면활성제의 증가에 따라 떨어졌다. 전해질과 이산화탄소의 중량비가 9:1이고 2 wt%의 계면활성제가 함유된 에멀전 용액을 사용하여 대기압과 100 bar의 조건에서 도금을 했으며 Fig. 4(b)와 같이 100 bar에서 도금된 표면형상이 Fig. 4(a)와 같이 대기압에서 도금된 표면보다 균일하게 도금되었다. 도금된 니켈층의 분산상태도 Fig. 5(b)와 같이 100 bar에서 도금된 경우가 Fig. 5(a)와 같이 대기압에서 도금된 경우보다 양호했다.

### 참고문헌

1. 환경부, *A Study on the Development of Clean Plating Technology(II)*, 서울 (1997).
2. 新五徳長, 도금기술매뉴얼, 기전연구소, 서울 (1991).
3. Kim, G. E., *A Study on the Characteristics of Nickel and Copper Electroplating for Micro-Structure Fabrication*, M. S. Thesis, Hongik University (1998).
4. 한국도금공업조합, *한국 도금 30년사*, 서울 (2000).
5. Lee J. H., "Fundamentals and Applications of Electroplating and Electroless Plating," *Bul. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **12**, 658-666 (1999).
6. Yoshia, H., Sone, M., Mizushima, A., Yan, H., Wakabayashi, H., Abe, K., Tao, X. T., Ichihara, S. and Miyata, S., Lee, J. H., "Application of Emulsion of Dense Carbon Dioxide in Electroplating Solution with Nonionic Surfactant for Nickel Electroplating," *Surf. Coating Technol.*, **173**, 285-292 (2003).
7. 東レリサーチセンター, *超臨界流體の新しい應用*, 東京 (1996).
8. 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).
9. Guzel, B. and Akgerman, A., "Mordant Dyeing of Wool by Supercritical Processing," *J. Supercrit. Fluid.*, **18**, 247-252 (2000).
10. Daood, H., Iiles, V., Gnayfeed, M., Mesazaros, B., Horvath, G. and Biacs, P., "Application of Supercritical Fluid in Dyeing," *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 143-148 (2002).
11. Reverchon, E., "Supercritical Antisolvent Precipitation of Micro- and Nano-Particles," *J. Supercrit. Fluid.*, **15**, 1-21 (1999).



Fig. 1. Photographs of SCNP system.

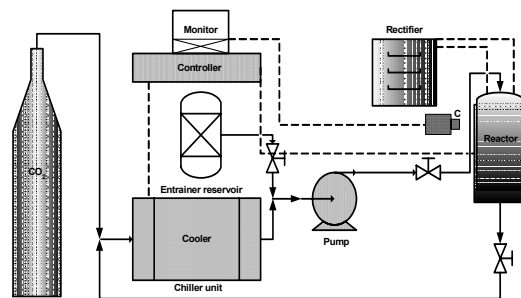


Fig. 2. SCNP system for plating.

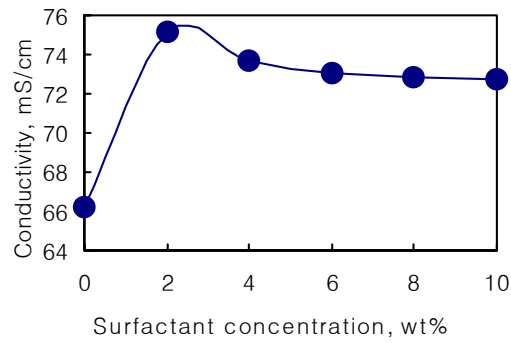


Fig. 3. Relationship between conductivity and surfactant concentration.

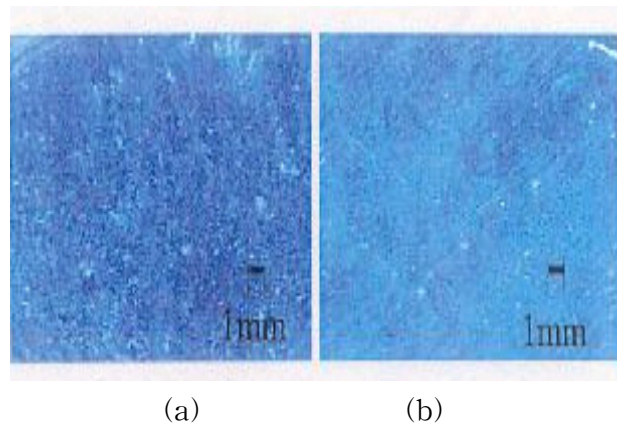


Fig. 4. Images of nickel film plated on copper substance by SCNP at atmospheric pressure (a) and 100 bar (b).

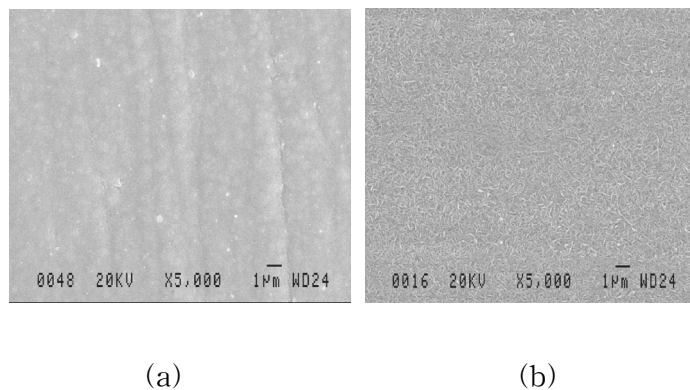


Fig. 5. SEM images of nickel film plated on copper substance by SCNP at atmospheric pressure (a) and 100 bar (b).