

## 비 시안계 Cu-Sn 합금 도금액의 Sn 산화방지제 및 광택제에 관한 연구 Study on Tin Antioxidant and Brightener of Non-cyanide Cu-Sn Alloy Plating Solution

장시성<sup>a</sup>, 김동현<sup>a</sup>, 복경순<sup>a\*</sup>, 이성준<sup>a</sup>, 이기백<sup>b</sup>, 최진섭<sup>b</sup>, 정민경<sup>b</sup>, 윤덕현<sup>c</sup>, 정광미<sup>c</sup>

<sup>a\*</sup>주식회사엠에스씨(E-mail: flipchip@naver.com), <sup>b</sup>인하대학교화학공학과, <sup>c</sup>대도도금(주)

**초 록** : 인체접촉시 니켈도금의 알러지 반응을 억제하기 위한 대체 도금기술인 비 시안계 Cu-Sn 합금도금을 개발함에 있어서, 황산구리5수화물과 황산제일주석을 금속염으로 하여 황산 및 계면활성제, 유화제 등을 포함한 각종 유기첨가제를 포함하였고 특히 은백색조의 외관 색상과 안정적인 Cu-Sn 합금전착을 위해 2종의 착화제인 EDTP(C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)와 TEA(Triethanolamine)를 첨가한 비 시안계 Cu-Sn 합금 도금액을 도출하였다. Cu-Sn 합금도금 피막 조성의 균일화를 도모하기 위해서는 합금 도금액중의 Cu와 Sn 금속이온 농도를 일정하게 유지하는 것이 필요하다. 그러나 합금 도금액중 2가 주석이온(Sn<sup>2+</sup>)은 수용액중에서 4가 주석이온(Sn<sup>4+</sup>)으로 산화됨으로써 도금액 색상이 백탁이 되고 Stannic Hydroxide(Sn(OH)<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)이 생성되어 대량의 침전물이 침강하는 문제점이 발생하는 등 시간 경과에 따른 도금액의 경시 변화가 발생되었다. 상기 침전물은 연속여과에 의해 제거 가능하나 합금 도금액중 Sn<sup>2+</sup> 농도가 지속적으로 감소하게 된다. 이는 합금 도금액중 금속이온 비율이 변동함으로써 합금도금 피막의 조성비를 일정하게 유지하는 것이 곤란해진다. 이에 Sn<sup>4+</sup> 침전물 생성을 방지하기 위한 산화방지제를 개발하고 또한 산화방지제의 첨가에 따른 도금 피막 외관에 미치는 영향을 평가하여 외관 개선을 위한 광택제를 개발하고자 한다. 본 연구의 결과를 토대로 니켈도금과 동등 이상의 기능 특성을 갖는 비 시안계 Cu-Sn 합금도금액을 개발하여 실용화하는 것을 목적으로 하였다.

### 1. 서론

본 연구에서는 비 시안계 Cu-Sn 합금 도금액중 Sn<sup>4+</sup>의 주석산화물 생성을 억제할 수 있는 산화방지제를 개발하여 약 1개월간의 경시 변화를 평가하였고, 산화방지제에 첨가에 따른 도금 피막의 외관에 미치는 영향을 평가하여 광택 및 연무증상(Cloudy)을 개선한 광택제 개발에 관한 연구 결과를 보고하고자 한다.

### 2. 본론

상기에서 언급한 2종의 착화제 EDTP(C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)와 TEA(Triethanolamine)을 통하여 안정적인 착화합물 형성에 따른 도금 피막의 균일한 합금 조성은 확보하여 은백색조의 색상구현은 가능하였으나 건욕후 1개월 경과시점에 도금액중 금속이온 분석결과 Sn<sup>2+</sup> 대비 Sn<sup>4+</sup>의 형성이 거의 94% 수준으로 산화가 진행되었다. 침전물 분석결과 Stannic Hydroxide(Sn(OH)<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)으로 확인되었으며 Cu의 환원이 발생되지 않았다. 이에 주석의 산화방지제를 개발하기 위하여 3종의 방향족 유기화합물을 검토하였는데 하이드로퀴논(Hydroquinone), 카테콜(Catechol), 레조르시놀(Resorcinol)로써 페놀류 물질로써 동일한 분자식 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>을 갖으며 하이드록시기(수산기)의 위치만 다른 이성질체이다. 그러나 각각의 물질이 물에 대한 용해도의 차이가 크고 유기용매에 용해도가 우수한 특성이 있어 상기 3종의 산화방지제 첨가량 조정 및 H<sub>2</sub>O과 이소프로필알콜(IPA)을 이용한 용해법으로 구분하여 평가를 진행하였다. 경시 변화의 목시 관찰 기간은 1개월 동안 실시하였으며 도금액중 금속이온의 정량분석을 위하여 Cu<sup>2+</sup> 금속이온의 분석은 EDTA 착적정법, Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup> 금속이온 분석은 요오드에 의한 산화환원 적정법을 이용하여 정량화 하였다. 그리고 산화방지제 첨가에 따른 도금 피막 외관에 미치는 영향 평가를 실시하여 광택 및 연무증상(Cloudy)을 개선하기 위한 5종의 광택제를 검토하였다.

### 3. 결론

산화방지제의 종류에 따른 경시 변화 목시 관찰 시험결과 하이드로퀴논(Hydroquinone)의 경우 도금액의 백탁과 침전물이 형성되어 침강하였으며 카테콜(Catechol)과 레조르시놀(Resorcinol)은 경시 변화를 보이지 않았다. Cu-Sn 합금 도금액중 금속이온에 대한 정량 분석 결과 하이드로퀴논(Hydroquinone) 적용시 Cu<sup>2+</sup> 금속이온 농도는 초기 건욕대비 큰 차이를 보이지 않았으나 Total Sn 금속이온 농도중 Sn<sup>4+</sup>가 약 92%정도를 차지하여 산화방지제의 기능이 없었다고 판단되었다. 그러나 카테콜(Catechol)과 레조르시놀(Resorcinol)은 Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> 금속농도가 초기 건욕 농도 대비 큰 차이를 보이지 않은 점으로 보아 산화방지제로 사용이 가능하다고 판단되었다. 또한 산화방지제의 첨가량 및 용해법에 따른 도금 피막 외관에 미치는 영향 평가 결과 하이드로퀴논(Hydroquinone)은 도금층이 거칠고 유분 비등에 의한 마블링(Marbling), 광택저하, 연무증상(Cloudy) 등 여러 가지 도금 외관 결함을 유발하였으며 레조르시놀(Resorcinol)의 경우도 하이드로퀴논(Hydroquinone) 대비 다소 완화되었으나 유사한 증상이 발생되었다. 그러나 카테콜(Catechol)의 경우 상기 2가지 산화방지제에서 발생된 도금 외관 불량 대비 상당히 양호한 결과를 확보하였으나 광택 및 연무증상(Cloudy) 증상은 개선이 필요한 상황이었다. 이에 산화방지제 카테콜(Catechol)을 기초로 하여 도금 외관 개선을 위한 광택제 5종을 평가한 결과 저전류밀도 부위의 광택 개선 효과가 탁월하고 전체적으로 연무증상(Cloudy)이 개선되는 효과를 나타낸 최적의 광택제를 선정하였다. 본 개발을 통하여 도출된 산화방지제와 광택제를 사용하여 비 시안계 Cu-Sn 스페큐럼 합금 도금액을 완성하였고 인체 접촉 내 알러지용 니켈 대체 합금도금 기술로써 상용화가 가능할 것으로 판단된다.