

DMAB를 사용한 무전해 Ni-B 합금 도금 I. 오스테나이트 스텐레스강 상의 석출반응에 대한 전기화학적 거동

이창래, 박해덕*, 강성군

한양대학교 공과대학 재료공학과, * (유) 해송피앤씨

A Study on Electroless Ni-B Plating with DMAB as Reducing Agent. I. The Electrochemical Behavior of Precipitation Reaction on Austenite Stainless Steel Substrates

C. R. Lee, H. D. Park*, and S. G. Kang

Dept. Materials Engineering, Hanyang University,
 *Supervisor, Hae Song P&C Corp.

Abstract

The effect of the DMAB concentration, temperature, deposition time, and stabilizer concentration on the precipitation reaction of the electroless nickel plating using dimethylamine borane (DMAB) as reducing agent was investigated to by the weight gain and electrochemical method. The deposition rate was dependent with DMAB concentration. The polarization resistance of the precipitation reaction was reduced with DMAB concentration. The precipitation reaction rate of Ni-B deposits was controlled by the oxidation rate of DMAB as the source of electron. The boron content of the deposit was constant at about 5.5wt%, even when DMAB concentration in the solution was increased. The effect of temperature and stabilizer ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) concentration on deposition rate was shown to have co-dependent behaviors.

1. 서 론

화학적(무전해) 도금은 금속소재 뿐만 아니라 플라스틱, 세라믹과 같은 부도체의 표면에도 형성할 수 있고, 또한 전기도금에 얻을 수 없는 많은

물리적 특성과 이점이 있기 때문에 부가가치가 큰 산업분야에서 널리 이용되고 있다.

자기 촉매반응에 의한 무전해 Ni 코팅이 1944년 Brenner 등¹⁾에 의하여 제조된 이래로 무전해 Ni 도금에 대한 많은 연구들이 이루어져 왔다. 특

히, 무전해 Ni-P 도금의 형성반응에 미치는 도금욕의 조성, 온도, pH 등의 변수에 대한 영향 및 반응기구²⁾, Ni-P 코팅 층의 결정구조 및 상변태³⁻⁴⁾, 전기적⁵⁾, 기계적 특성에 대한 연구가 주로 이루어져왔다. 최근에는 Ni-P 도금 박막보다 전기적, 기계적 특성이 우수한 무전해 Ni-B⁶⁻⁷⁾나 Ni-B-P⁸⁻⁹⁾ 및 Ni-B-Fe¹⁰⁾ 등의 3원계 합금도금에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

무전해 도금의 반응기구에 대한 연구는 화학적, 전기화학적 관점에서 많은 연구자들에 의하여 조사되어 왔다¹¹⁾. 전기화학적 관점에서 보면 무전해 도금은 환원제의 산화반응과 금속 이온의 환원반응이 동시에 일어나는 전기화학적 반응이기 때문에 무전해도금의 석출반응 특히, 무전해 Ni 도금의 석출반응에 대하여 전기화학적 관점에서 연구되어 왔다¹²⁾. 무전해 도금이 전기화학적 관점에서 일어나기 위한 조건은 먼저, 환원제의 산화전위가 석출될 금속이온의 환원 전위보다 낮아야 한다. 두 번째, 코팅되는 기판소재는 충분한 속도로 환원제의 산화반응이 일어날 수 있을 정도의 촉매활성을 가져야 한다. 첫 번째 조건은 열역학적으로 쉽게 고려할 수 있으며 두 번째 조건이 무전해 도금에 있어서 중요한 factor로 알려져 있다¹⁶⁾.

무전해 Ni도금에서 환원제로 붕화수소화나트륨(NaBH_4)과 DMAB($(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$)가 주로 사용되고 있다. 고온, 고 pH 도금욕에서는 환원제로

써 붕화수소화나트륨(NaBH_4)이 안정적이지만 욕의 조성이 변하기 쉽기 때문에 도금층의 조성구조가 변하기 쉬운 결점이 있다¹⁸⁾. 그러나, 환원제로 DMAB를 사용한 도금욕은 넓은 pH 영역과 비교적 저온에서도 도금이 가능하며 욕의 불안정성을 개선할 수 있는 장점이 있다. 차인산나트륨(NaH_2PO_2)을 환원제로 사용하는 무전해 Ni-P 도금¹³⁻¹⁴⁾에 대한 전기화학적 연구는 많은 편이지만 DMAB 도금욕을 이용한 전기화학적 연구는 DMAB 환원제의 산화반응에 미치는 여러 기판금속의 영향에 대한 연구 등^{15, 17)}이 보고되는 정도이다.

본 연구에서는 환원제로 DMAB를 사용한 도금욕에서 DMAB의 농도, 안정화제 및 도금욕의 온도가 Ni-B 합금피막의 석출반응에 미치는 영향에 대하여 무게중량법 및 전기화학적 방법을 이용하여 조사되었다.

2. 실험 방법

무전해 도금욕의 조성은 표 1과 같이 착화제로써 0.1 M의 구연산나트륨(Sodium Citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)이 사용되었으며 황산니켈은 0.1 mol/L로 일정하게 유지하였고, 환원제로써 사용된 DMAB의 농도는 0.03~0.1 mol/L 이었다. 또한, 욕의 안정화제로써 질산납($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)이 0~6ppm 사용되

Table 1. Bath Compositions for Electroless Ni-B Coating

DMAB (mol/L)	Complex Agent (mol/L)	Nickel Sulfate (mol/L)	Satbilizer (ppm)
0.01	0.1	0.1	2~6
0.03	0.1	0.1	2~6
0.05	0.1	0.1	2~6
0.07	0.1	0.1	2~6
0.10	0.1	0.1	2~6

* Reducing Agent : DMAB (Dimethylamine Borane, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$)

* Complex Agent : Sodium Citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)

* Stabilizer : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

었다. 무전해 도금욕의 온도는 20~70°C 범위에서 실시하였으며 도금욕의 pH는 25°C에서 6.2이었다. 실험에는 500ml 도금욕이 사용되었으며 온도의 변화는 유리 비커를 증탕(water bath)내에 두고 온도계를 이용하여 설정온도 $\pm 1^\circ\text{C}$ 정도로 조절하였다. Ni-B 합금층 내의 B 함량은 ICP-AES(기초화학지원연구소 서울분소, Model: Jobin Yvon 138 Ultrace)를 이용하여 분석되었다.

전기화학적 분극실험에 사용된 전극은 AISI Type 304 스테인레스 강판 ($1 \times 1 \text{cm}^2$)이 사용되었고 상대전극은 실험전극과 동일한 전극 ($2.5 \times 5 \text{cm}$)이 사용되었으며 기준전극으로는 포화감홍전극(SCE)이 사용되었다. 스테인레스 강판은 비활성의 표면 산화물층이 표면에 형성되기 때문에 무전해 Ni-B 도금 전에 전극을 연마지로 # 2000까지 기계적 연마한 후 알칼리/산 활성화 처리하였으며 이 시편을 Wood 욕에서 $0.1 \text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 1분 30초 동안 니켈 strike 처리한 후 사용되었다.

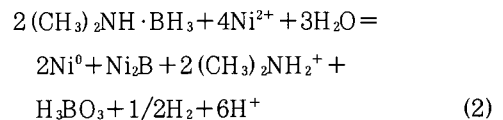
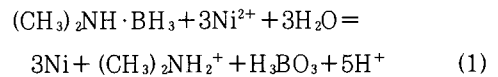
각 용액에서의 전극전위가 5분 후 거의 정상상태에 도달하는 것이 확인되었다. 따라서 도금욕에 시편을 침적하고 5분 후 E_∞ 를 기준으로 주사속도 $1 \text{mV}/\text{sec}$ 로 anodic 및 cathodic 방향으로 각각 분극시켜 부분 분극곡선이 측정되었다. 또한, Ni-B 무전해 욕에서 석출반응에 참여하는 각 성분들의 산화반응 및 환원반응에 대한 부분 anodic 및 cathodic 분극곡선은 환원제인 DMAB가 포함되지 않은 황산니켈 도금욕과 황산니켈이 포함되지 않은 DMAB 도금욕에서 각각 측정되었다. 분극실험에 사용된 측정 장비는 컴퓨터로 자동 제어되는 EG&G Parc M273 Potentio/Galvanostat가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

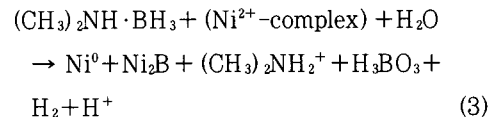
3. 1. DMAB를 사용한 Ni-B 도금반응에 대한 이론적 고찰

환원제로서 DMAB를 사용한 무전해 Ni 도금욕에서 DMAB는 공유결합성 화합물로서 직접 석출

반응에 참여하지 않고 화학적 분해반응으로 생성된 중간생성물인 -BH_3 화학종이 도금반응에 직접 관여한다. 따라서, B는 한 원자당 3개의 활성 수 소원자와 공유결합하고 있기 때문에 이론적으로 DMAB 한 분자당 3개의 Ni^{2+} 이온을 환원할 수 있다. 따라서, 전극표면에서 다음과 같은 두 가지의 자기촉매적인 전기화학적 반응이 이론적으로 일어날 수 있다¹⁹⁾.

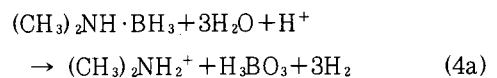


일반적으로 전체적인 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

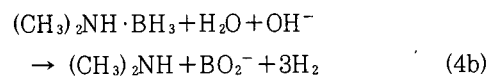


그러나, DMAB는 금속이온의 환원반응의 짝반응인 산화반응뿐만 아니라 다음과 같은 가수분해반응에 의하여 소모되기 때문에 실제 도금반응에서 DMAB 소모량은 이론값 보다 많은 양이 소모된다.

Acidic Solution



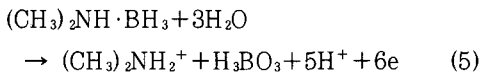
Alkaline Solution



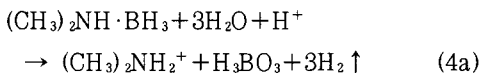
따라서, DMAB 소모량과 금속이온의 석출량 간에는 이론적인 반응기구에 따른 정량화가 성립되지 않기 때문에 실험적으로 일치하지 않는다. Mallory¹⁹⁾의 실험결과 의하면 소모되는 DMAB 한 분자당 환원되는 Ni²⁺ 이온의 몰비는 대략적으로 1:1 이며 이러한 관계는 pH (5.0~12.0) 와 온도 (27~71℃) 범위에서도 성립하였다. 이러한 결과는 Ni²⁺ 이온의 환원반응이 촉매성 표면에서의 DMAB의 흡착특성에 의존한다는 가정 하에서 Lelental²⁰⁾이 제안한 다음의 무전해 Ni-B 도금의 전체반응식과 잘 일치한다.

Ni²⁺ 이온의 환원반응 및 가수분해반응 (Acidic, Neutral Solutions)

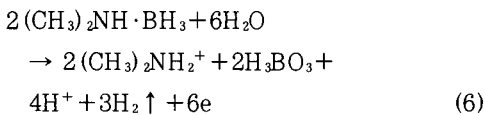
• *Anodic Reaction : Direct Oxidation of DMAB*



• *Hydrolysis of DMAB : Decompose of DMAB*



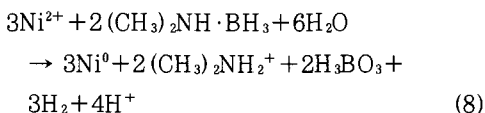
• *Total Anodic Reaction*



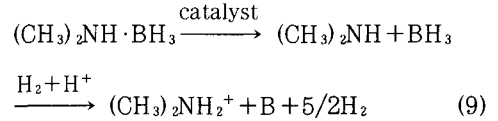
• *Cathodic Reaction : Reduction of Ni²⁺*



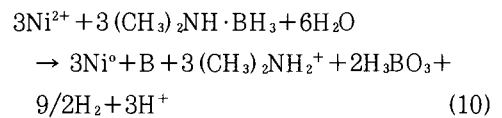
• *Total Reaction (including the Ionization of Water)*



B 환원반응



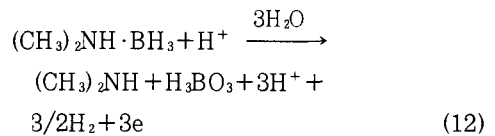
따라서, 전체적인 Ni-B 무전해 도금반응은 다음과 같은 실험식으로 나타낼 수 있다.



위에서 언급된 Ni-B 무전해 도금의 모든 반응기구들에는 화학적 반응 이외에 적어도 하나의 전기화학적 반응이 반드시 관여하는 것으로 알려져 있다. Paunovic²¹⁾에 의하면 DMAB가 포함된 중성의 도금욕 (pH 7)에서 DMAB가 직접 전기화학적 산화반응에 관여하는 것이 아니라 먼저, 화학적 반응(식 11)에 의하여 전기화학적 활성을 갖는 중간 화학종으로 분해되고 이 때 생성된 중간 생성물이 여러 단계의 전하이동반응에 관여하는 것으로 보고하였다.



위와 같은 선행 화학반응과 가수분해반응을 수반하는 DMAB의 전기화학적 산화반응에 대하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.



결국, 식 (6)과 동일한 반응식으로 되며 전체적인 Ni-B 도금반응식은 식 (10)과 동일한 반응식으로 귀결된다.

3. 2. Ni-B 무전해 도금욕에서의 분극특성

DMAB를 환원제로 사용한 Ni-B 도금의 석출 전위 및 석출속도는 전기화학적 분극법을 이용하여 평가되었다¹²⁾. 그림 1은 0.05 M DMAB, 0.1 M 황산니켈, 0.1 M 구연산나트륨 및 6 ppm 질산납이 포함된 60°C Ni-B 무전해 욕에서 각 성분들의 산화반응 및 환원반응에 대한 부분 분극곡선 및 이들의 혼합반응에 대한 분극곡선을 나타낸 것이다. 부분 cathodic 분극의 경우에는, 환원제인 DMAB가 포함되지 않은 용액(Ni 욕)에서, 부분 anodic 분극의 경우에는 황산니켈이 포함되지 않은 도금욕(DMAB 욕)에서 측정되었다.

Ni 욕에서 AISI Type 304의 전극전위 ($E_{oc, Ni}$)는 -0.3V (vs. SCE)였으며 DMAB 욕에서 전극전위 ($E_{oc, DMAB}$)는 -1.1V (vs. SCE)였다. 두 부분 분극곡선은 -0.90V 근방에서 중첩되었다. 또한, Ni 이온 및 DMAB 환원제가 포함된 실제 Ni-B 도금 욕에서 전극전위도 두 부분곡선이 중첩되는 전위 영역에 형성되었다. 따라서, 두 부분 분극곡선이 중첩되는 전위영역이 실제 Ni-B 도금반응이 일어나는 석출전위 (E_p)임을 알 수 있었다. 이 전위를 기준으로 할 때 Ni 욕의 전극전위는 cathodic 방향으로 -0.6 V 정도 분극되고 DMAB 욕의 전극전위는 anodic 방향으로 +0.21 V 정도 분극되었다.

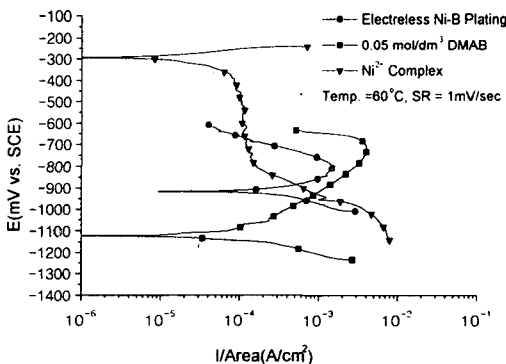
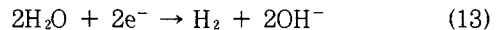


Fig. 1. The partial polarization curves for anodic oxidation of DMAB and cathodic reduction of Ni^{2+} ion in the electroless Ni-B plating

E_p 전위에서 용액 내의 DMAB는 식 (11)과 같이 화학적으로 산화반응에서 관여하는 활성 화학종인 $-BH_3$ 로 분해되어 전극표면에 Ni^{2+} 이온을 환원시키는데 필요한 전자를 공급할 뿐만 아니라 수소가스 발생의 공급 source로 작용한다. 전기도금의 수소발생은 cathode 표면에서 H^+ 이온의 환원반응 및 물의 전기분해 반응에 의하여 발생하지만 무전해 도금, 특히, Ag, Co 및 Cu 무전해 도금에서 수소가스 발생은 전기도금에서 환원반응에 의하여 발생하는 수소와는 달리 환원제인 DMAB의 산화반응에 의하여 발생하는 것으로 보고되고 있다²²⁻²³⁾. 즉, 무전해 도금 중에 전극표면에서 발생하는 수소는 위에서 언급한 것처럼 Ni-B 도금전위 (E_p)에서 DMAB 산화시의 가수분해반응(식 4a) 및 B 석출반응(식 9) 등에 의하여 발생하게 된다.

DMAB를 환원제로 사용한 무전해 Ni-B 도금 (60°C, pH 6.2)의 경우에는 실제의 석출전위는 그림 2에 나타낸 것처럼 DMAB 농도가 증가할수록 -0.85V에서 약 -0.95V (vs. SCE) 근방으로 이동하였다. 이 전위영역은 식 (14)와 같은 물의 환원반응 일어날 수 있는 전위영역이므로 Ni-B 무전해도금에서 전극표면의 수소발생에는 DMAB의 산화반응 및 물의 환원반응에 의한 기여도 있을 것으로 판단되었다.



식 (13) 반응에 의한 수소가스 발생의 정도를 확인하기 위하여 DMAB가 포함되지 않은 25°C, Ni욕에서 정전위법으로 각 석출전위 (-0.85V ~ -0.95V (vs. SCE))에서 수소가스 발생을 조사하였다. 급격한 수소가스의 발생을 관찰 할 수 없었고 단지 -0.9V 이하에서는 전극표면에서 미미한 수소가스발생이 관찰되었다. 따라서, 다른 무전해도금과 마찬가지로 DMAB 환원제를 사용한 무전해 Ni-B 도금욕에서 급격한 수소가스의 발생도 DMAB 산화반응에 기인하였다.

3. 3. DMAB 농도의 영향

무전해도금은 자기촉매적인 전기화학적 반응으로서 혼합전위론에 따라 석출전위 (E_p)는 Ni 이온의 부분 cathodic 분극곡선과 DMAB의 부분 anodic 분극곡선이 중첩되는 전위이고 이 전위에서 Ni^{2+} 이온의 환원반응과 DMAB의 산화반응이 모두 동일한 속도로 진행되기 때문에 낮은 반응속도를 갖는 부분반응이 속도결정단계가 된다.

환원제인 DMAB의 농도변화에 따른 석출전위 (E_p)의 변화는 그림 2에서 알 수 있듯이 negative 방향으로 이동하였다. 이러한 전위의 이동은 0.1 M의 Ni욕에서 부분 cathodic 분극곡선과 DMAB 농도 (0.03~0.07 M) 변화에 따른 부분 anodic 분극곡선이 중첩되는 전위, 즉, 석출전위 (E_p)의 변화를 나타낸 그림 3에서 명확히 알 수 있다. DMAB 농도가 증가할수록 부분 anodic 분극곡선의 전류밀도값이 증가하기 때문에 석출전위는 negative 방향으로 이동하고 분극저항이 감소(석출속도의 증가)하는 것을 알 수 있었다. DMAB 농도가 0.07mol/L 이상에서는 전류밀도값이 더 이상 증가하지 않는 한계농도를 보였다. 이는 DMAB 농도에 비하여 환원될 수 있는 Ni^{2+} 이온의 농도 낮기 때문에 두 반응의 평형이 이루어지

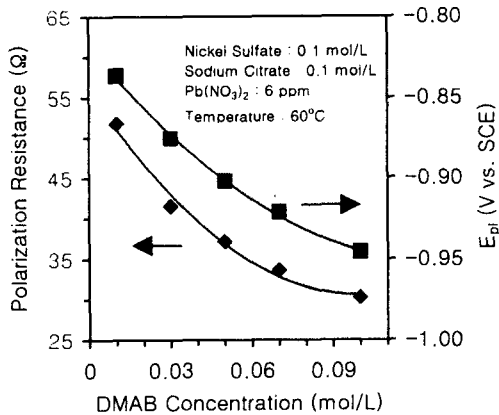


Fig. 2. The effect of DMAB concentration on plating potential (E_{pl}) and polarization resistance (ohm)

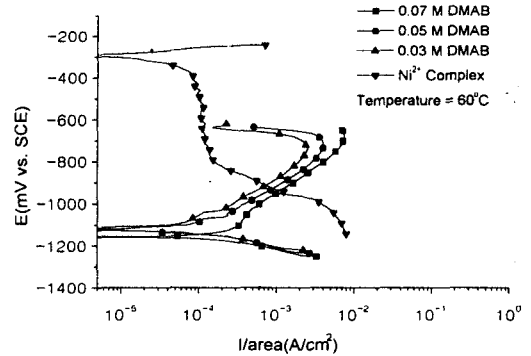


Fig. 3. The partial polarization curves for anodic reaction with DMAB concentration and the partial cathodic reduction of Ni^{2+} ion in the electroless Ni-B plating

지 못하여 DMAB 농도 증가의 효과가 없는 것으로 판단되었다. 0.1 M의 Ni^{2+} 용액을 환원석출 할 수 있는 최적의 DMAB 농도는 0.07 mol/L로서 전기화학적 방법으로 평가된 DMAB에 대한 Ni^{2+} 이온의 몰비는 Malloy¹⁹⁾가 보고한 1 : 1 보다 약간 높은 1 : 1.5 정도였다.

DMAB 농도변화에 따른 실제 도금두께를 무게중량법 및 도금층의 SEM 단면사진으로 구한 결과를 그림 4에 나타내었다. DMAB 농도가 증가할수록 석출속도는 증가하였는데 이는 그림 3의 부분 분극곡선의 중첩되는 전위, 즉, 석출전위 (E_p)에서 전류밀도값의 증가와 일치하였다. 따라서, 전기화학적 방법을 이용하여 도금속도를 예측하는 것이 타당함을 확인할 수 있었다. 또한, 실험농도 범위 내의 DMAB 농도 증가에 대하여 석출속도가 증가한 결과로부터 석출속도는 Ni^{2+} 이온의 환원반응에 사용되는 전자의 공급원인 DMAB 산화반응의 산화속도에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

그림 4에 나타낸 바와 같이 무전해 도금 2시간 후, 무게중량법으로 계산된 도금량 ($mg/cm^2/hr.$)을 두께변화 ($\mu m/hr.$)로 환산한 결과와 실제 도금층의 단면을 SEM을 이용하여 측정한 두께와는 약간 차이를 보였다. 무게중량법을 이용한 도금층의 두

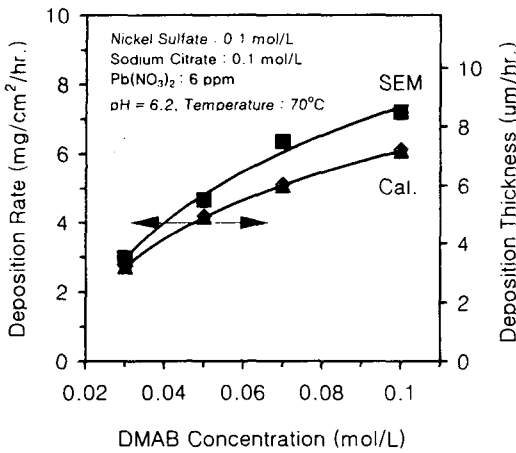


Fig. 4. Effect of DMAB concentration on deposition rate(mg/cm²/hr.) and deposition thickness(µm/hr.)

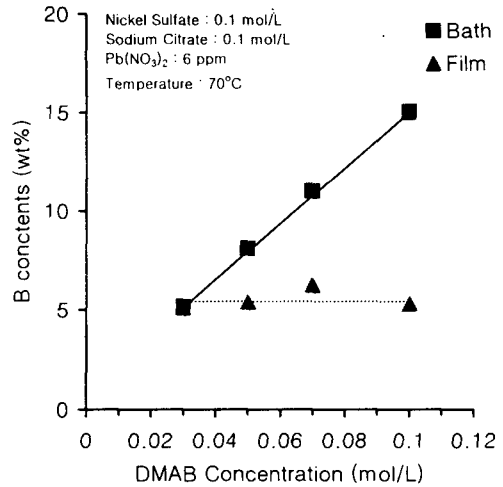


Fig. 5. Effect of DMAB concentration on B contents in the electroless Ni-B films

계 계산시 도금층 내의 B함량을 보정할 필요가 있었기 때문에 환원제인 DMAB 농도변화에 따른 도금층 내 B의 함량을 ICP-AES법으로 분석하였다. 도금층 내의 B 함량은 그림 5와 같이 DMAB 농도가 증가하여도 5.5wt% 정도로 거의 일정하였다. 따라서, Ni-5.5 wt% B 합금의 평균 밀도 8.53 g/cm³을 사용하여 도금층의 두께가 계산되었다. 무게 중량법으로 계산된 도금층의 두께가 SEM을 이용하여 측정된 결과보다 작은 이유는 용액내의 complex agent에 연유한 C나 용액 성분에서 S 등의 실제 도금층 내로의 혼입 및 피막층의 결합이나 SEM 상의 측정오차 등을 고려하면 거의 일치하는 결과였다.

실제 석출속도는 시간이 경과함에 따라 용액 내 DMAB의 농도가 감소하고 전극표면의 활성이 변하기 때문에 시간에 따라 변하게 된다. 시간변화에 대하여 용액 내의 Ni 이온 및 DMAB의 농도가 급격히 고갈되지 않는 한, 시간에 따른 도금속도는 그림 6에 나타난 것처럼 감소하다가 어느 시간단계에서 정상상태에 도달하였다. 본 연구의 농도범위에서는 약 2시간 후 도금속도는 거의 일정하였다. 따라서, 실제 석출속도는 침적 2시간 후

무게중량으로 계산되었다. 시간에 따른 초기 도금속도의 감소 폭은 DMAB 농도가 높을 수록 증가하였다. 이는 초기 전극표면에서 석출반응속도가 전자공급원인 DMAB 농도가 높은 욕에서 크기 때문에 도금욕 내 Ni²⁺ 이온의 소모속도도 비례하여 증가하기 때문으로 판단되었다.

3. 4. 도금욕 온도의 영향

일반적으로 무전해 도금속도는 온도증가에 대하여 지수적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 따

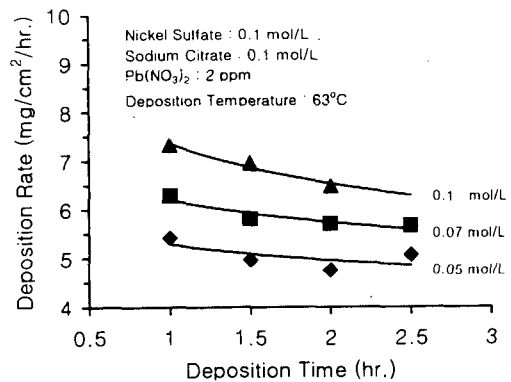


Fig. 6. Deposition rate(mg/cm²/hr.) vs. deposition time with various DMAB concentrations

라서, 도금속도는 다음의 Arrhenius 식에 의하여 나타낼 수 있다²⁴⁾.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

이때, 온도(1/T)에 대하여 도금속도(k)를 대수적으로 plot하면 기울기로부터 활성화에너지(E_a)를 구할 수 있다. 온도변화에 따른 석출속도는 그림 7과 같이 상온에서는 석출속도가 극히 낮았으며 40~63°C 온도범위에서 지수적인 증가 경향을 보였다. 이 온도범위에서 반응의 활성화 에너지는 대략 87~90kJ/mol 정도였다. 그러나 그 이상의 온도에서는 석출속도가 크게 증가하지 않았다. 이러한 이유는 63°C 이상의 높은 온도에서는 Ni^{2+} 이온의 환원반응속도가 증가하지만 식(4a)의 가수분해에 의한 소모성 반응에 의하여 용액 내에 존재하는 환원제인 DMAB 농도도 지수적으로 감소하기 때문이다. 따라서, 온도의 증가에 따라 산화 및 환원 반응속도는 지수적으로 증가하더라도 실제 석출반응에 이용되는 DMAB 농도의 감소로 인하여 실제 도금속도($mg/cm^2/hr$)가 감소됨을 알 수 있었다.

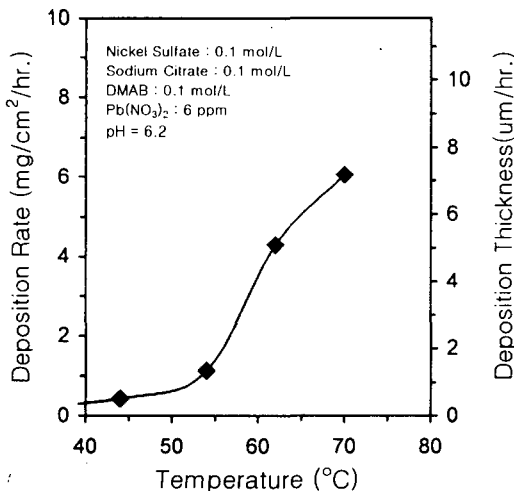


Fig. 7. Effect of temperature on deposition rate ($mg/cm^2/hr.$) of electroless Ni-B plating

3. 5. 안정화제의 영향

무전해 도금에서 도금욕의 자발적인 분해반응을 억제하기 위하여 첨가되는 소량의 안정화제($Pb(NO_3)_2$)의 농도를 0~6ppm까지 변화시켰을 때 석출속도에 미치는 안정화제의 영향을 그림 8에 나타내었다. 농도가 증가할수록 도금속도는 증가하다가 2ppm에서 최대값을 나타내고 다시 감소하는 경향을 보였다. 안정화제가 포함되지 않은 도금욕에서는 용액 내에 무전해 도금시 많은 검은색의 석출물이 용액 내에 침전되는 것이 관찰되었다. 안정화제가 없는 경우에 욕의 분해반응이 가속화되어 Ni^{2+} 이온이 피도금체 표면에서 석출되지 않고 용액 내에서 석출되기 때문에 도금반응에 이용되는 Ni^{2+} 이온 및 DMAB의 농도감소하기 때문에 낮은 도금속도를 나타내는 것으로 판단되었다. 따라서, 용액내의 석출물과 피도금체 표면에서의 실제 석출량을 함께 고려할 경우에 Ni^{2+} 이온의 석출속도는 증가할 것으로 판단되었다.

그림 9는 석출속도에 미치는 DMAB 및 안정화제의 농도와 온도의 상호 의존적 영향을 나타낸 것이다. 석출속도는 DMAB 농도가 증가할수록 반응에 관여하는 다른 인자들에 대하여 독립적으로 증가하는 거동을 보였다. 그러나, 도금속도에 미치

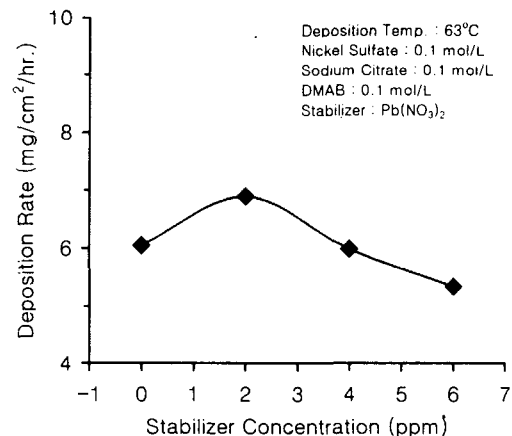


Fig. 8. Effect of stabilizer concentration on deposition rate of electroless Ni-B plating

는 온도와 안정화제의 영향은 상호 의존적 이었다. 온도가 증가할수록 석출에 관여하는 각 반응 속도가 증가하기 때문에 도금속도는 증가할 수 있지만 안정화제의 농도가 증가할 경우 오히려 낮은 온도에 비하여 도금속도가 더 느린 경향을 보였다. 따라서, 최적의 석출속도를 얻기 위해서는 적당한 안정화제의 농도와 온도를 선택할 필요가 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 효율적인 무전해 도금속도를 얻기 위하여 반응에 관여하는 각 인자들의 독립적 영향 및 상호 의존적인 효과를 고려할 필요가 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

1) DMAB를 환원제로 사용한 무전해 Ni-B 석출거동에 대하여 전기화학적 방법으로 용이하게 평가 할 수 있었다. 석출반응에서 Ni^{2+} 이온의 환원반응은 DMAB 농도에 의존성을 보였으며 DMAB 농도가 증가할수록 분극저항의 감소, 즉, 석출속도가 증가하였다. 이는 Ni-B 합금 피막의 석출반응 속도가 전자의 공급원인 DMAB 산화반응 속도에 의하여 지배되기 때문으로 판단되었다.

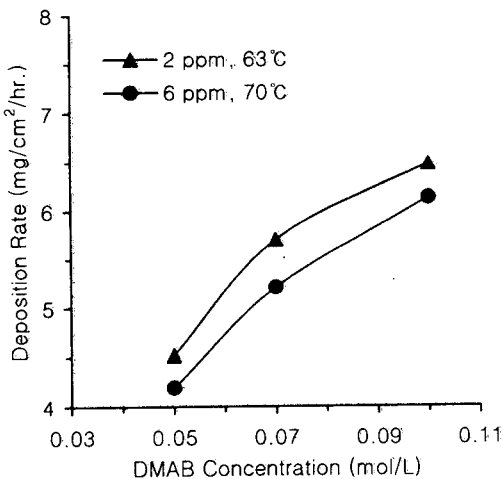


Fig. 9. Co-effect of stabilizer concentration and temperature of deposition rate vs. DMAB concentrations

2) 무전해 Ni-B 합금도금의 석출속도는 시간 의존성을 보였으며 시간이 증가할수록 용액 내의 소모성 분해반응에 의하여 DMAB 농도가 감소하기 때문에 석출속도는 감소하였다.

3) 도금욕에서 용액내의 DMAB 농도가 증가할수록 석출속도는 증가하였지만 석출층 내의 B 함량은 크게 증가하지 않았으며 평균 5.5wt% B를 함유한 Ni-B 합금층을 얻을 수 있었다.

4) 온도에 대하여 석출속도를 3단계 과정으로 나눌 수 있었다. 상온 근방에서는 전자의 공급원인 DMAB의 분해 반응 및 각 부분 반응속도가 느리기 때문에 도금속도는 낮았으며, 40~65°C 온도범위에서는 지수적으로 증가하는 경향을 보였다. 이 때 반응의 활성화 에너지는 대략 87~90 kJ/mol이었다. 그러나 65°C 이상의 온도에서는 각 부분반응의 속도가 증가하지만 소모성 DMAB의 가수분해반응이 급격히 일어나기 때문에 반응에 관여하는 화학종의 농도가 감소하여 도금속도는 크게 증가하지 않았다.

5) 도금욕의 안정화제인 $Pb(NO_3)_2$ 농도가 2 ppm 일 때 석출속도가 최대값을 보였으며 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 안정화제가 없는 도금욕에서는 용액 내에서 검은 색의 침전물이 형성되었으며 욕의 분해가 심하게 일어나 석출속도는 감소하였다. 도금욕의 온도와 안정화제의 농도는 Ni-B 석출속도에 상호 의존적인 영향을 미쳤다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한양대학교 '98 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Brenner and G. Riddell : J. Res. Nat. Bur. Stds., 37 (1946) 31

2. T. Hatsukawa, T. Osaka, K. Chiba, Y. Fukuda and H. Nakao : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 45(5) (1994) 543
3. S. H. Park and D. N. Lee : J. Materials Science, 23(5) (1988) 1643
4. K. H. Hur, J. H. Jeong, and D. N. Lee : J. Materials Science, 25(5) (1990) 2573
5. T. Hatsukawa, T. Higashikawa, T. Osaka, and H. Nakao : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 47(9) (1996) 779
6. H. Zhang, X. J. Zhang and Y. K. Zhang : Plating and Surface Finishing, 80(4) (1993) 80
7. M. Kim, T. Higashikawa, A. Hozuka, T. Osaka : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 48(11) (1997) 1099
8. P. S. Kumar and P. K. Nair : Plating and Surface Finishing, 81(5) (1994) 96
9. A. T. El-Mallah, et al : Plating and Surface Finishing, 76(5) (1989) 124
10. D. Kim, H. Matsuda, K. Aoki, et al : Plating and Surface Finishing, 83(2) (1996) 78
11. I. Ohno : Materials Science and Engineering, A146 (1991) 33 ; References listed in This Paper
12. I. Ohno : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 29(11) (1978) 600 ; 30(7) (1979) 350 ; 32(11) (1981) 546 ;
13. I. Ohno, S. Haruyama : Surface Technology, 13 (1981) 1
14. I. Ohno O. Wakabayashi, and S. Haruyama : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 34(12) (1983) 594
15. I. Ohno, O. Wakabayashi and S. Haruyama : Denki Kagaku, 53(3) (1985) 190 ; 53(3) (1985) 196
16. I. Ohno : Materials Science Engineering, A146 (1991) 33
17. I. Ohno, O. Wakabayashi, et al : J. Electrochem. Soc., 132(10) (1985) 2323
18. H. Suda, T. Watanabe, et al : J. Japan Inst. Metals., 45(1) (1981) 5
19. G. O. Mallory : Plating, 58 (1971) 319
20. M. Lelental : J. Electrochem. Soc., 120(12) (1973) 1650
21. M. Paunovic : Plating and Surface Finishing, 70(2) (1983) 62
22. S. M. El-Raghy and A. A. Aba-Salama : J. Electrochem. Soc., 126(2) (1979) 171
23. F. Pearlstein : Plating and Surface Finishing, 70(10) (1983) 42
24. G. O. Mallory and V. A. Lloyd : Plating and surface Finishing, 72(8) (1985) 64