



초음파를 이용한 초임계 이산화탄소 에멀전내 Ni 전해도금

고문성^{a*}, 주민수^a, 박광현^a, 김홍두^a, 김학원^a, 한성호^b, Nobuaki Sato^c

^a경희대학교, ^b한국생산기술연구원, ^cTohoku University

Ni Electroplating in the Emulsions of Supercritical CO₂ Formed by Ultrasonar

M. S. Koh^{a*}, M. S. Joo^a, K. H. Park^a, H. D. Kim^a, H. W. Kim^a,
 S. H. Han^b, Nobuaki Sato^c

^aKyung Hee University, Suwon 449-701, Korea

^bKorea Institute of Industrial Technology, Incheon 404-254, Korea

^cTohoku University, Sendai 980-8579, Japan

(Received 28 November 2004 ; accepted 10 December 2004)

Abstract

Emulsions were formed through putting small quantity of nickel electroplating solution into supercritical carbon dioxide, and then electroplating in the sc-CO₂ emulsions was conducted. It is an environmental-friendly technology that can solve the treatment of a large quantity of toxic plating wastewater, which is a big problem in the existing wet plating, and also can reduce secondary waste generation fundamentally. Supercritical carbon dioxide emulsions enhanced by ultrasonic horn were formed by non-ionic surfactant and nickel solution. Plating condition within emulsions was set up as 120bar and 55°C through measurement of electrical conductivity following the pressure change. Experiments were conducted respectively against supercritical carbon dioxide emulsions electroplating and general chemical electroplating, and then their results were compared and analyzed. As the experiment result utilizing emulsions, plating surface was formed very evenly even with a small quantity of electroplating solution, and fine particles were plated compactly without any pinhole or crack due to hydrogenation, which occurs in general electroplating. Used electroplating solution can be reused through recovery process. Therefore, this technology will be able to be applied as new clean technology in electroplating.

Keywords : Supercritical, Carbon Dioxide, CO₂, Electroplating, Emulsions, Environment, Ultrasonic force

1. 서 론

표면처리는 생산공정의 마지막단계로 상품의 가치를 결정하는 중요한 부분이다. 또한 단순한 장식 목적이 아니라 기능목적에 있어서도 그 중요성이 날로 더해가고 있다. 표면처리기술은 목적에 따라 매우 다양하며, 그 중 전해도금은 표면처리방법이 발견되던 초기시기부터 현재까지 많은 분야에 이용되고 있는 기술이다. 도금산업이 급속도로 발달됨에 따라 표면처리 대상물이 점점 복잡해지고 소재

도 다양해져 제품의 정밀화와 고품질을 위한 습식 도금의 새로운 기술이 필요한 실정이며, 도금과정에서 발생하는 도금폐수나 도금후의 대상표면 세척시 발생하는 2차 폐기물에 대한 처리방법이 중요시되고 있다. 특히 도금폐수는 다른 일반산업에 비해서 양은 적으나 유독성이 강하고, 도금의 종류에 따라 폐수 중에 함유되는 유해이온도 각각 다르고, 맹독성의 시안화물을 사용하여 크롬, 구리, 아연, 니켈 등의 유해물질을 배출한다. 이와 같이 독성이 강한 것이므로 도금공장의 폐수는 농수산업, 기타 공중위생 등에 미치는 영향이 크다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 새로운 도금방법과 처리방법에 대한

*Corresponding author. E-mail : jumbo572@cvs2.khu.ac.kr

연구들이 많이 개발되고 있다.

새로운 전해도금기술 중 하나로 주목 받고 있는 것이 초임계 이산화탄소를 이용한 전해도금법이다. 이산화탄소는 무미, 무취, 무해하여 매우 안전하고, 다른 용매에 비해 임계 조건(73 bar, 31°C)이 낮아 에너지 소비가 적고, 반응 후 간단한 압력 및 온도 조절로 추출물과 잔류물과의 분리가 용이하다. 초임계 이산화탄소는 기체의 높은 확산계수, 낮은 표면장력 그리고 낮은 점도로 인한 빠른 침투성의 특징을 갖고 있으며, 또한 액체의 높은 용해력을 동시에 갖고 있어 복잡한 형태의 대상물에도 뛰어난 반응효과를 나타낸다¹⁾. 이산화탄소는 무극성이므로 기름류나 무극성 물질에는 탁월한 용해력을 갖고 있으나 극성물질인 금속이나 도금전해액에 대한 용해도는 극히 제한적이다^{2,4)}. 이를 위해 본 연구에서는 계면활성제를 이용한 초임계 이산화탄소내 에멀전을 적용하여 니켈전해액에 대한 용해도를 향상시켰다.

초임계 이산화탄소와 물의 에멀전은 미국의 K.P. Johnston, J. Eastoe 등에 의해 많은 연구가 이루어져 있다. 일반적인 하이드로카본 형태의 계면활성제는 이산화탄소에서 낮은 용해도를 보이므로 적용이 어렵고, 플루오르가 결합되어 있는 계면활성제가 이산화탄소에 잘 용해된다^{5,7)}. 그러나 플루오르 계면활성제는 가격이 비싸고 합성이 복잡하고, 산성용액과의 에멀전이 불안정한 단점이 있다. 본 연구에서는 기존의 기름과의 에멀전에 사용된 계면활성제를 조사 분석하여 적용가능한 비이온성 계면활성제를 선정하였다.

에멀전은 열역학적으로 불안정하기 때문에 동역학적으로 안정화시켜야 한다⁷⁾. 이를 위해 물과 이산화탄소의 상호적 장력보다 강한 힘의 교반력이 필요하게 된다. 일반적으로는 유화기(homogenizer, stirrer, colloid mill)를 이용하여 교반을 하는데 이는 극부적인 힘의 전달과 제한된 힘으로 효율적이지 못하다. 따라서, 본 연구에서는 에멀전을 보다 안정화 시키기 위해 초음파혼을 고압용기에 직접 장착하여 이용하였다. 초음파는 주파수가 높고 파장이 짧기 때문에 상당히 강한 진동이 생기는 성질을 가지고 있어, 초음파를 수용액상에 조사할 경우 액체 내에 작은 기포가 발생하고 용존 기체가 방출되면서 금속 용해물 등에서 유해한 기포를 제거하는 수단으로 사용된다. 또한 기포가 터질 때의 압력으로 기계적 작용을 받거나 화학변화를 일으키게 되는데 이는 에멀전화가 곤란한 것도 초음파로 인해 미세하게 분쇄되어 안정한 에멀전이 형성될 수 있다⁸⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 경제적이며 쉽게 구할 수 있는 계면활성제를 이용하여 도금전해액과 이산화탄소의 에멀전형성을 확인하고, 에멀전내 전기전도도를 측정하여 도금 가능여부를 판단하였다. 또한, 에멀전의 안정화를 향상시키기 위해 기존의 교반방법과 초음파를 이용한 방법을 적용하여 비교 분석하였다. 이를 바탕으로 새로운 환경친화적 도금 방법인 초임계 이산화탄소내 에멀전을 이용한 전해도금 실험을 수행하여 기존의 전해도금 결과와 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에서는 순도 99.98%의 액화이산화탄소(Air Tech.)가 사용되었다. 니켈전해액은 니켈 도금의 주 성분인 Nickel sulfate($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 양극의 용해와 전기 전도도를 향상시키는 Nickel Chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 그리고 광택과 평활성 및 내부 응력 감소를 위하여 쓰이는 Boric Acid(H_3BO_3)로 구성되어 있다. 에멀전을 형성하기 위한 계면활성제는 상업적으로 널리 알려져 있고 경제적으로도 가격이 저렴한 비이온성 계면활성제(니카코리아(주))를 사용하였다. 도금 시편은 양극(+)에 니켈판(순도 99.99%, 크기 $2 \times 2 \text{ cm}^2$)을 음극을 가운데에 위치시키고 양쪽에 사용하였고, 음극(-)에는 구리판(순도 99.99%, 크기 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$)을 사용하였다. 구리와 니켈판의 고른면을 위해 도금전에 연마기(BUEHLER 49-17500-160)를 이용하여 단계별(No.600, 1,000, 2,000)로 연마를 하였다.

2.2 실험 및 분석장치

2.2.1 실험장치

초임계 이산화탄소 에멀전 도금을 위해 고압시스템을 제작하였다. 고압반응기는 2가지 형태로 제작하였다. 하나는 압력용기(50 ml, Hanwoul Eng)의 양쪽에 사파이어 윈도우를 부착하여 고압내에서 에멀전형성을 관찰할 수 있도록 제작하였고, 다른 하나는 에멀전 형성시 교반력을 향상시키기 위해 고압용기(87 ml, Taewon ultrasonics)내에 초음파 혼을 직접 장착하고 다른 한쪽은 내부를 관찰할 수 있도록 강화유리를 부착하여 제작하였다. 초임계 이산화탄소내 에멀전 형성 측정 장치는 그림 1, 2에 나타내었다. 그림 1은 교반장치를 이용한 것이고, 그림 2는 초음파를 이용한 실험장치도이다.

실험방법은 먼저 고압용기내에 정해진 양의 계면활성제와 전해도금액을 넣고 시편을 장착한 후 용

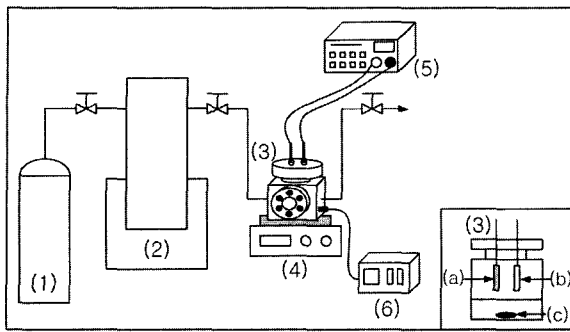


Fig. 1. Electroplating apparatus in emulsions of supercritical CO₂ with stirrer; (1) CO₂ cylinder, (2) CO₂ syringe pump, (3) High-pressure view cell (50 ml) ((a) Nickel plate, (b) Copper plate, (c) Magnetic bar), (4) Stirrer, (5) Constant current power supply, (6) Temperature controller.

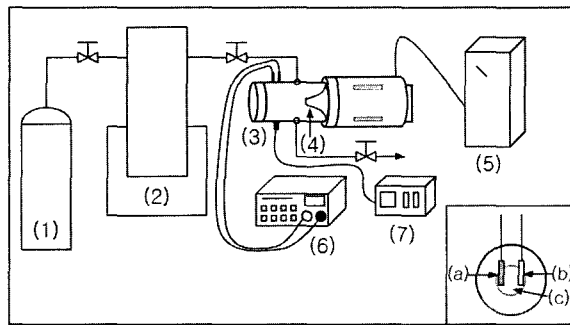


Fig. 2. Electroplating apparatus in emulsions of supercritical CO₂ with ultrasonic; (1) CO₂ cylinder, (2) CO₂ syringe pump, (3) High-pressure cell fitted with ultrasonic horn (87 ml)((a) Nickel plate, (b) Copper plate, (c) Ultrasonic horn), (4) Ultrasonic horn, (5) Ultrasonic power supply, (6) Constant current power supply, (7) Temperature controller.

기를 닫는다. 실험조건에 맞게 가온하여 일정하게 온도를 유지 시킨 뒤 액체 이산화탄소 용기로부터 가압정량펌프(ISCO Model 260D, Lincoln, NB, USA)를 통하여 고압용기에 이산화탄소를 공급한다. 이때, 온도는 가열밴드(Heating band)를 직접 압력용기에 감아서 온도조절기로 일정하게 유지되도록 하였다. 에멀전을 형성하기 위해 교반기(약 400 rpm) 또는 초음파를 이용하여 연속적으로 교반을 하였다. 충분한 교반 후 에멀전이 형성되면 정전류를 공급하여 일정시간 동안 도금 반응을 수행하였다. 도금 후 압력을 감압하고 시편을 꺼내서 분석하였다.

2.2.2 분석

초임계 이산화탄소를 이용한 도금과 일반도금의 표면상태를 비교해 보기 위하여 광학현미경(OM, Optical Microscope, Nikon Eclipse ME600/Japan), 주사형 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, Stereoscan 440/Leica)을 사용하였다. 도금표

면의 도금의 질과 고른정도를 비교하기 위해 원자현미경(AFM, Atomic Force Microscope, Thermo Microscope Inc.)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 초임계 이산화탄소내 전해도금액과의 에멀전 형성

에멀전 형성을 확인하기 위해 사파이어 윈도우가 장착된 고압용기를 이용하여 실험을 수행하였다. 용기(50 ml)내에 전해도금액(용기체적의 30%, 15 ml)과 계면활성제(전해도금액의 6 v/o, 900 μl)를 넣은 뒤 실험조건에 맞게 가온(55°C) 가압(120 bar)한다. 압력을 가하고 처음에 교반을 하지 않았을 때는 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 완전히 분리된 상태로 존재한다. 교반을 시작하고 5분 정도가 지나면 일부 에멀전(b)이 형성되고 10분 이상이 되면 전체적으로 균일하게 에멀전(c)이 형성됨을 관찰 할 수 있다^{11,12)}. 반면에 전해도금액의 양을 10%로 줄여서 실험해 하였을 때는 에멀전이 형성되지 않았다. 도금에 사용되는 전해도금액은 도금 후 분리 및 처리를 해야 하기 때문에 폐기물의 양을 최소화하기 위해서는 도금액의 양을 최소화 시켜야 한다.

에멀전은 동역학적 안정성을 갖기 때문에 온도와 압력뿐 아니라 교반력이 매우 중요하다. 교반력의 차이에 따른 에멀전의 안정성을 살펴보기 위해 일반 마그네틱바를 이용한 교반기 대신 초음파 혼이 장착된 고압용기를 이용하여 에멀전의 안정성 실험을 수행하였다. 실험조건은 위의 실험조건과 동일하며 전해도금액은 10%만을 사용하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 교반기를 사용했을 경우에는 오랜시간을 교반해도 에멀전이 형성되지 않았으나 초음파를 이용했을 때는 약 30초 만에 에멀전이 고르게 형성되었다. 이는 초음파로 인해 전해액이 미세하게 분쇄되어 이산화탄소와 물간의 표면장력을 저하시켜 보다 효과적으로 에멀전이 형성될 수 있는 것이다.

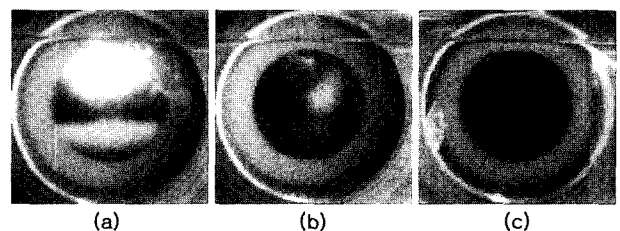


Fig. 3. Process photographs of sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions systems with stirrer; (a) Initial state without agitation, (b) partial emulsions formation with agitation after 5 min, (c) uniform emulsions formation after 10 min.

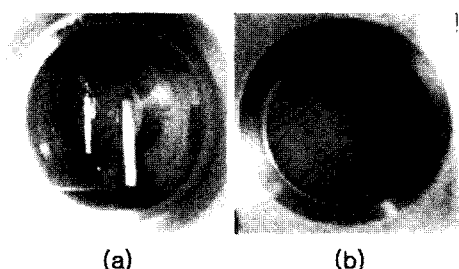


Fig. 4. Process photographs of sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions systems with ultrasonar; (a) Initial state without ultrasonar, (b) uniform emulsions formation with ultrasonar after 30 sec.

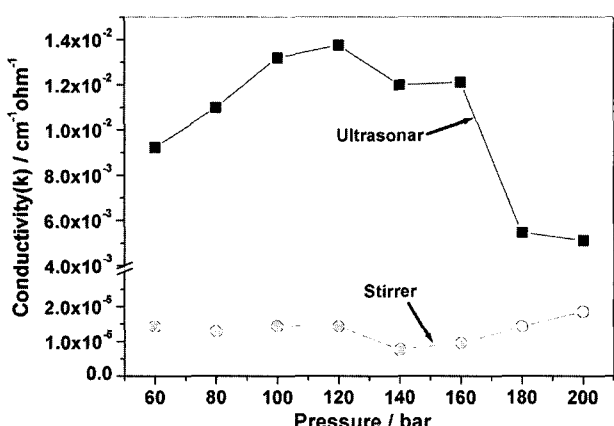


Fig. 5. Relative electrical conductivity in sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsion as agitating methods (Stirrer, Ultrasonar).

에멀전의 안정성을 정량적으로 비교하기 위하여 전해도금액을 10%만을 주입하고 교반방법을 다르게 하여 압력에 따른 전기전도도 값을 비교하였다 (그림 5). 교반기를 이용한 경우에는 에멀전이 형성되지 않아 전기전도도 값이 모든 압력에 대해 1×10^{-5} 이하의 값을 나타내었으나, 초음파를 사용하였을 때는 균일한 에멀전 형성으로 인해 120 기압에서 도금이 충분히 가능한 1.4×10^{-2} 의 높은 값을 나타내었다. 따라서, 도금 실험은 초음파를 사용하여 에멀전을 형성하고, 전해도금액은 10%를 사용하고, 압력은 120기압의 조건에서 수행하였다.

3.2 초임계 이산화탄소 에멀전을 이용한 니켈도금 분석

광학현미경(Optical Microscope)과 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 도금된 시편의 표면 및 단면층을 분석하였다. 광학현미경으로 관찰한 사진(그림 6)과 주사형 전자현미경으로 관찰한 사진(그림 7)을 살펴보면, 일반 도금 시편의 경우에는 표면이 거칠고 크랙과 핀홀(Pin-hole) 등이 많이 발생함을 볼 수 있지만 초임계 이

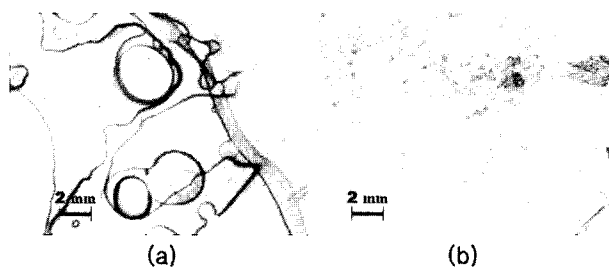


Fig. 6. Optical microscopy images of Ni film ($\times 20$) (a) Conventional electroplating method (b) sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions method.

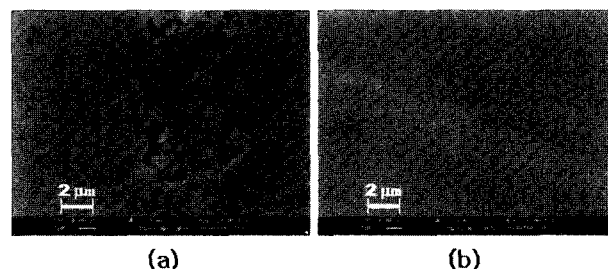


Fig. 7. SEM images of Ni film ($\times 20,000$) (a) Conventional electroplating method (b) sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions method.

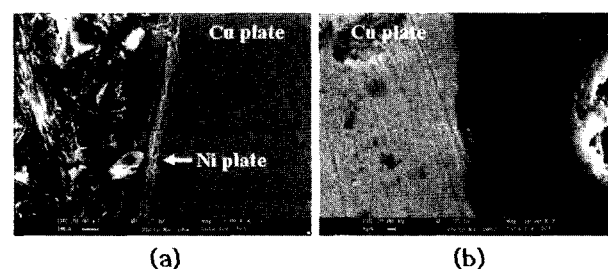


Fig. 8. SEM images of the side of Ni film; (a) Surface facing each other with Nickel plate, (b) The back of surface facing each other with Nickel plate.

산화탄소를 이용한 도금의 경우 매끈한 표면을 볼 수 있다. 일반 도금 시편은 실험 시 전류를 가했을 때 구리 시편 표면에 많은 물방울이 생기는 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 지금까지의 습식도금 방법에서 문제가 되고 있는 표면결함의 원인으로 작용하였다. 반면에 에멀전을 이용한 도금 시편의 표면에서는 초임계 이산화탄소와 수소의 작용으로 수소화가 일어나지 않고, 니켈 전해액이 에멀전 형태로 크기가 매우 작기 때문에 핀홀 등의 결함이 나타나지 않고 매끈하게 도금이 되었다.

초임계 이산화탄소내 에멀전을 이용한 도금 시편의 측면을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과 그림 8에서 보는 바와 같이 니켈판과 마주보고 있던 면은 도금이 잘 되었으나 반대쪽 면은 도금이 잘 되지 않음을 관찰 할 수 있었다. 따라서, 본 연

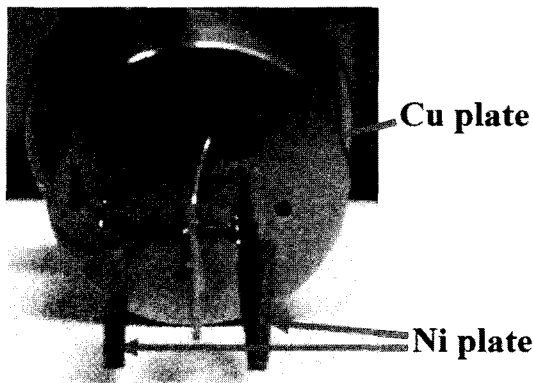


Fig. 9. The photographs of specimen fitting for electroplating.

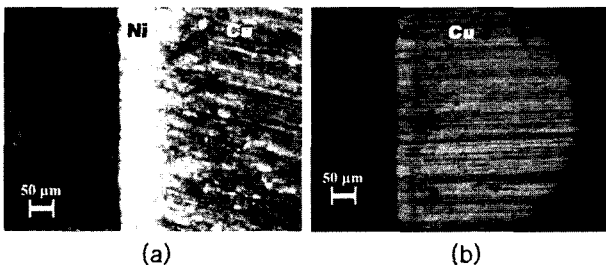


Fig. 10. Comparison images of electroplating thickness as two electroplating methods; (a) Conventional electroplating method (b) sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions method.

구에서는 도금이 전체적으로 균일하게 되도록 하기 위해 도금 대상시편인 구리시편을 중심으로 양쪽에 니켈판을 설치하였다(그림 9).

도금 시편의 두께를 비교하기 위해 광학현미경으로 관찰 후 두께를 측정하였다(그림 10) 일반 전해도금 시편은 약 89 μm 두께의 니켈이 도금되었으며, 에멀전을 이용한 도금시편은 약 34 μm 두께로 도금이 되었다. 에멀전 실험의 경우에 사용된 전해도금액의 양이 일반도금 조건보다 1/10밖에 되지 않는 것을 고려할 때 도금의 두께는 양호하다고 판단된다.

도금 표면의 고르기를 알아 보기 위하여 원자현미경(Atomic Force Microscope)을 이용하여 표면의 거칠기를 측정하였다. 각각의 시편에서의 평균 표면 거칠기 값(Ra)은 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 의 임의의 영역에서 도금이 되지 않은 구리시편이 43.34 nm, 일반도금이 28.72 nm, 에멀전 도금방법이 19.68 nm로 측정되었다. 대상 구리시편(a)이 어느 정도의 거칠기를 갖고 있으며 에멀전으로 도금된 시편을 살펴보면 아주 미세하고 촘촘하게 도금이 된 반면에 일반도금의 경우는 불균형하게 도금이 되었다. 이를 통해 초임계 이산화탄소내 에멀전을 이용한 도금방법이 일반 도금방법 보다 더욱 더 균질하게 표면에 도금이 됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소내 에멀전을 이용한 새로운 전해도금 방법을 개발하였다. 상용화된 비이온성 계면활성제를 이용하여 전해도금액과의 에멀전형성을 확인하였고, 에멀전의 빠른형성, 교반력 향상, 그리고 안정성을 위해 초음파혼을 적용하였다. 이를 바탕으로 니켈도금을 하여 일반도금과 비교한 결과 문제점으로 나타나고 있는 핀홀이나 크랙이 없이 깨끗하게 도금이 됨을 확인하였다. 또한 표면의 도금의 고른 정도도 에멀전을 이용한 도금 시편이 전체적으로 고르게 도금이 됨을 관찰하였다. 본 기술은 점점 더 복잡해 지는 도금대상물과 환경이 중요시 되는 현 시점에 있어 도금 산업에 크게 기여할 수 있는 적용가능한 기술이다.

후 기

이 논문은 과학기술부에서 시행한 국가지정연구실사업 및 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라 구축지원사업으로 수행된 논문입니다.

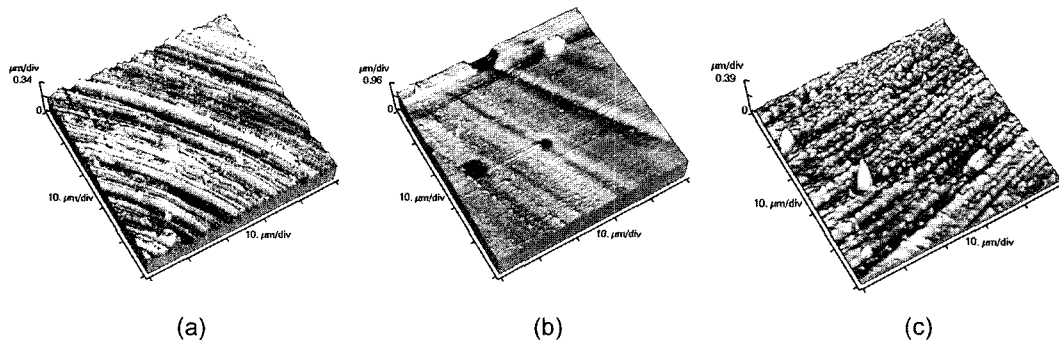


Fig. 11. AFM images of Ni film surface; (a) Copper specimen (b) Conventional electroplating method (c) sc-CO₂-Ni solution-surfactant emulsions method.

참고문헌

1. L. T. Taylor, *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, Inc., America, (1999) 3.
2. C. M. Wai, S. Wang, *J. Chromatogr. A*, 785 (1997) 369.
3. M. D. Burford, M. Z. Oezel, A. A. Clifford, K. D. Bartle, Y. Lin, C. M. Wai, N. G. Smart, *Analyst* 124 (1999) 609.
4. C. Erkey, *J. of Supercritical Fluids*, 17 (2000) 259.
5. K. P. Johnston, M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. T. Lim, S. Webber, *Macromolecules*, 32 (1999) 1018.
6. J. Eastoe, B. M. H. Cazelles, D. C. Steytler, J. D. Holmes, A. R. Pitt, T. J. Wear, R. K. Heenan, *Langmuir*, 13 (1999) 6980.
7. C. T. Lee, P. A. Psathas, K. P. Johnston, *Langmuir*, 15 (1999) 6781.
8. <http://www.encyber.com>
9. Joon-Wun Kang *et al.*, *J. of KSEE*, 19 (1997) 1389.
10. Joon-Wun Kang *et al.*, *J of KSEE*, 19 (1997) 111.
11. Hideo Yoshida *et al.*, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 194.
12. Hideo Yoshida *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 173 (2003) 285.