

순간금형가열법에 의해 제작된 ABS의 pH 변화에 따른 무전해 Ni 도금 특성

송태환 · 박소연 · 이종권 · 류근걸 · 이윤배 · 이미영*

Effects of pH Variation on the Properties of Electroless Nickel Plating on ABS Made by MmSH

Tae-Hwan Song, So-Yeon Park, Jong-Kwon Lee,
Kun-Kul Ryoo, Yoon-Bae Lee, Mi-Young Lee*

Abstract The MmSH is a process of injecting ABS to produce innovated physical properties compared to the conventional injection process. Physical properties such as thickness and adhesion strength of Ni plate electrolessly coated on a conventional and a MmSH injected ABS have been studied in the pH range 4~8. Thickness of the plate on the MmSH and the conventionally injected ABS appeared to be directly proportional to pH. The ABS processed by the conventional injection showed adhesion strength corresponded to ASTM 4B above pH 5. On the other hand, the ABS processed by the MmSH injection showed a superior adhesion strength corresponded to ASTM 5B above pH 6. It was calculated the shielding effectiveness of above 50 dB in all conditions.

Key Words : pH, electroless plating, ABS

1. 서 론

무전해 니켈도금은 복잡한 형상의 부품을 균일한 두께로 도금할 수 있고 경도, 내마모성, 내식성 등의 특성이 향상되는 장점이 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 최근 EMI (Electro-Magnetic Interference) 차폐 효과가 알려져서 구리나 니켈의 무전해 도금이 전자부품에 사용되고 있다[1]. 특히 ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene)상에 무전해 도금을 할 경우 플라스틱이 갖는 가벼운 무게, 가공의 용이성, 낮은 생산비용 등의 특성과 함께 금속의 미려한 외관과 전자파를 차폐할 수 있다는 장점을 동시에 가질 수 있게 된다.

보통 ABS는 사출에 의하여 원하는 형상으로 가공되고 있으나 weld line, flow와 gas mark같은 표면 결함이 발생하여 플라스틱이 가지는 특성이 저하되고 외관이 손상되는 문제가 발생하여 고급품으로의 확산적용에 장애가 되고 있다. 이와 같은 결점을 개선하기 위하여

최근 금형을 순간적으로 가열하여 사출하는 새로운 사출법인 MmSH (Momentary mold Surface Heating)가 개발되었으나, 아직 이 공정으로 사출된 ABS의 도금 특성에 대하여 연구된 바가 없다[2-4].

따라서 본 연구에서는 순간가열방법으로 제조된 ABS와 기존의 사출방법으로 제조된 ABS 수지의 무전해 니켈 도금에 따른 도금특성을 비교 분석하였으며, 도금욕의 pH 변화에 따른 도금의 두께, 밀착성을 연구하였다. 아울러 Schelknoff의 전자파 차폐효과이론을 이용하여 전자파 차폐효과를 알아보았다.

2. 실험

2.1 ABS 전처리

본 실험에서 사용한 ABS 수지는 제일 모직에서 제작된 Starex로 grade는 EG-0763D였다. A : B : C = 23 : 16 : 61로 배합하여 기존의 사출방법과 순간가열방법으로 각각 사출하였으며 Table 1에 그 사출조건을 나타내었다. 사출된 ABS를 각각 40 mm × 40 mm 크기로 절단하고 60°C, NP-1 20 ml/l 용액에 침지하여 표면의 유지분 및 불순물을 제하였다. 탈지 처리된 ABS를 묽은 크롬산과

순천향대학교 신소재화학공학부
*순천향대학교 생명과학부
E-mail : sth@sch.ac.kr

Table 1. Process conditions for a convention & a MmSH injection.

	IF5←	IF4←	IF3←	IF2←	IF1← So
Distance(mm)	0~5	5~11	11~25	25~30	30~36
Pressure (kg/cm ²)	86(67)	90(72)	90(72)	89(70)	80(65)
Velocity (%)	62(54)	67(58)	67(58)	65(56)	58(50)
Hold pressure (kg/cm ²)	10	11	20	35	55
sec	0	0	0	0	4.5

- Injection pressure : 55 kg/cm²
- Mold temperature : 70°C
- Injection time : 2.3 sec
- Air pressure : 5 kg/cm²
- Cooling time : 15,(20)sec

IF← So : Past position in Mold
() : Injection condition of MmSH

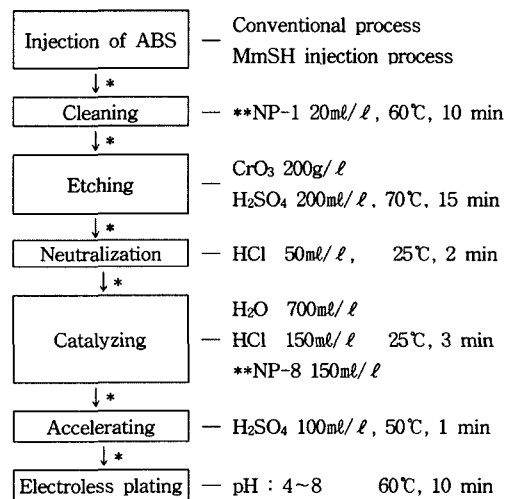
물은 황산을 혼합한 etching 용액에서 70°C, 15분간 침지시켜 ABS 표면의 butadiene을 제거함으로써 표면에 anchor effect를 만들었다. 그 후 etching된 ABS를 25°C, 2분간 묽은 염산액에 넣어 중화처리를 하였고, NP-8 용액이 포함된 촉매용액에 25°C에서 3분간 침지하여 표면에 Pd-Sn을 부착시켰다. 표면에 부착된 화합물 중 무전해 도금의 핵으로 작용하는 Pd를 남기기 위해, 50°C의 10% 황산용액에 1분간 넣어 Sn을 제거하는 활성화처리를 한 후 도금하였다[7]. 각 공정과 공정 사이에서 ABS 표면의 완벽한 세정을 위해 증류수를 이용하여 2분간 수세하였고, 수세를 제외한 모든 공정은 Jeio tech의 CW-05G 항온조를 이용하여 설정온도의 ± 0.5°C 범위 내에서 균일한 온도를 유지하였다. ABS 무전해 도금 전처리 공정 및 용액 조성을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 도금욕 조성 및 실험방법

무전해 Ni 도금욕의 건육은 먼저 증류수에 황산니켈을 녹이고 착화제, 완충제, 환원제, 안정제 순으로 교반하여 제조하였으며 만들어진 도금액은 24시간 후 사용하였다. 도금액의 pH는 10% NaOH와 10% H2SO4를 이용하여 1단위로 조정하였고 온도는 Jeio tech의 CW-05G 항온조를 이용하여 60°C로 유지하였다. 도금욕 조성과 조건을 Table 2에 나타내었다.

2.3 도금층 분석

도금층 두께는 각각의 도금된 표면의 불특정 부위에 X-ray(Micro Pioneer사의 XRF-2000)를 입사하여 10회 측정 후 평균값으로 나타내었다. 각 ABS 시편 도금



* : water rinse - H₂O, 2 min

**NP-1, NP-8 : Products of KPM tech

Fig. 1. Process diagram of electroless Ni plating

층의 밀착력 시험은 ASTM D3359에 의거하여 시행하였다[6]. 이때 Elcometer Instruments Ltd.의 cross hatch cutter를 이용하여 ABS의 도금된 표면 중 1 cm² 면적을 100개의 격자로 나누는 후 Elcometer Instruments Ltd.의 12.3 N/25 mm의 힘을 가진 T1078894 adhesive tape을 격자 위에 균일하게 붙인 후 떼어낼 때 떨어진 Ni 도금막의 개수 및 표면상태를 ASTM D3359를 기준으로 평가하였다. ASTM D3359 평가 분류를 Table 4에 나타내었다.

Table 2. Bath composition and operating parameters for electroless Ni plating[5]

Bath composition		Operating parameters
NiSO ₄ ·6H ₂ O	29 g/l	Temperature 60 ± 0.5°C
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25 g/l	pH 4.0 - 8.0
C ₆ H ₇ O ₈ ·H ₂ O	15 g/l	time 10 min
CH ₃ COONa·3H ₂ O	5 g/l	
PbNO ₃	2 ppm	

3. 결 과

3.1 도금두께

Fig 2에 pH 조건에 따른 도금두께를 나타내었다. 기존의 사출성형법으로 제조된 ABS와 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS 모두 pH값이 증가할수록 도금의 두께가 증가하였다. 각 pH의 조건에 따른 도금속도를 Table 3에 나타내었다. 각 사출성형법으로 제조된 ABS 모두 pH 4~5에서 큰 도금두께차이를 나타냈다. 모든 조건에서 각 사출방법으로 제조된 ABS의 도금두께차이는 pH 5에서 기존의 사출방법으로 제조된 ABS가 0.01 μm, pH 8에서 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS가 0.1 μm 두께가 나타났으며 pH 5를 제외한 나머지 영역에서 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS가 기존의 사출방법으로 제조된 ABS 보다 다소 큰 도금속도를 가지는 것으로 나타났다.

Fig 3에 나타난 pH에 따른 전위값의 Pourbaix diagram을 보면, Ni의 전위값이 수소의 전위값과 만나는 pH 4 이상에서 Ni에 대한 수소의 기울기가 (-)방향으로 커지고 Ni이 수소 보다 위의 전위에 있으므로 수

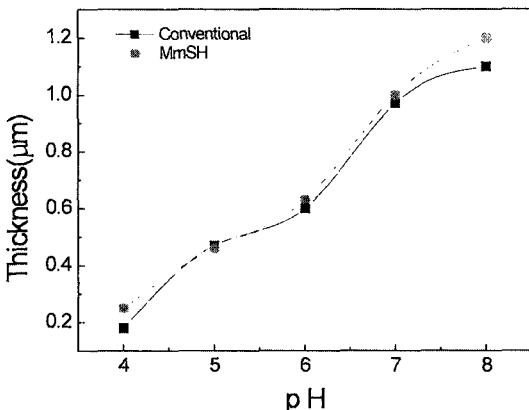


Fig. 2. Thickness vs. bath pH

Table 3. Velocity of electroless Ni plating vs. pH

pH	Velocity (μm/min)				
	4	5	6	7	8
Conventional	0.018	0.047	0.060	0.097	0.11
MmSH	0.025	0.046	0.063	0.100	0.12

소 환원제에 의한 Ni의 석출 경향이 커짐을 알 수 있다. 따라서 수소의 환원에 의해 pH 값이 4 이상 커질수록 Ni의 도금속도가 다소 증가되는 것으로 고찰된다[7].

3.2 밀착력시험

Table 4, 5에 밀착력 시험 기준과 그에 따른 결과를 각각 나타내었다. 사출방법에 관계없이 pH값이 증가할수록 도금층의 밀착력은 다소 증가하는 것으로 나타났고 pH 4에서 2B의 낮은 밀착력을 보였으나, pH 5에서 4B의 값으로 밀착력이 현저히 향상되었다. 기존의 사출방법으로 제조된 ABS의 도금층 밀착력은 pH 5이상에서 4B로 일정했지만, MmSH로 제조된 ABS의 도금층 밀착력은 pH 6 이상에서 5B인 12.3 N/25 mm의 우수한 밀착력을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. ABS 표면층에 있던 butadiene이 etching과정을 통해 제거되면서 표면에 미세한 anchor

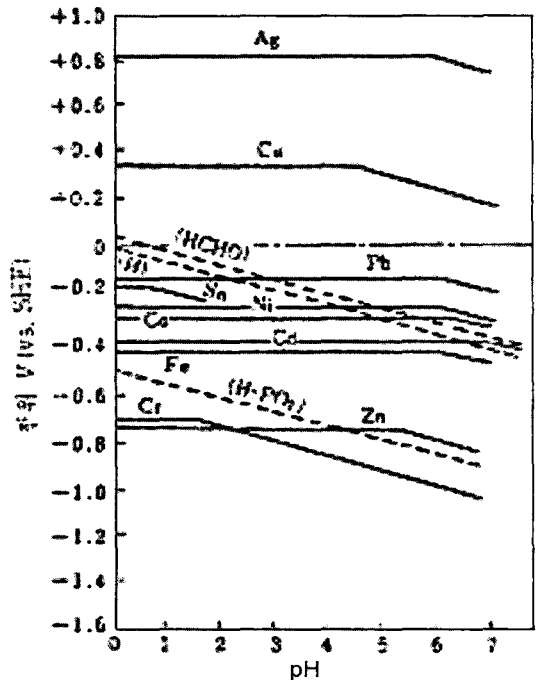


Fig. 3. Pourbaix diagram of potential vs. pH[7]

Table 4. Classification of Adhesion Test Results[6]

Description	ISO	ASTM	Surface
None of the squares of the lattice is detached.	0	5B	None
Detachment of flakes of the coating at the intersection. Not greater than 5% is affected	1	4B	
Edges and/or at the intersection. Not greater than 5~15% is affected	2	3B	
Edges of the cuts partly or wholly in large ribbons. Not greater than 15~35% is affected.	3	2B	
Some squares have detached partly or wholly. Not greater than 35~65% is affected.	4	1B	
Any degree of flaking that cannot be classified even by classification 4.	5	0	

Table 5. Results of cross cutting test on plated ABS

pH	Conventional	MmSH
4	2B	2B
5	4B	4B
6	4B	5B
7	4B	5B
8	4B	5B

effect를 남기게 된다. 이후 도금할 될 때 butadiene이 빠져나간 자리에 Ni 원자들이 자리잡게 되어 기질과 도금층과의 밀착력을 향상시키는 역할을 하게 된다. 기존의 ABS 사출방법에서는 ABS resin이 혼합되어 낮은 온도에서 일정 압력으로 금형에 사출하게 되는데, 이때 주입외벽 및 금형의 낮은 온도와 주입 압력에 의한 변형으로 butadiene 입자의 모양이 구형으로 형성되지 못하고 불안정한 모양으로 ABS 내에 남게 된다. 하지만 MmSH 사출성형법은 butadiene 입자가 구형으로 형성되기에 충분한 높은 온도를 제공해 줌으로써, 기존의 사출방법으로 제조된 ABS의 butadiene 입자 모양보다 더 안정된 구형으로 형성될 확률이 높아진다. Fig 4에서 알 수 있듯이 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS의 etching 후 anchor 모양이 기존의 사출방법으로 제조된 ABS의 경우보다 안정된 구형을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS에

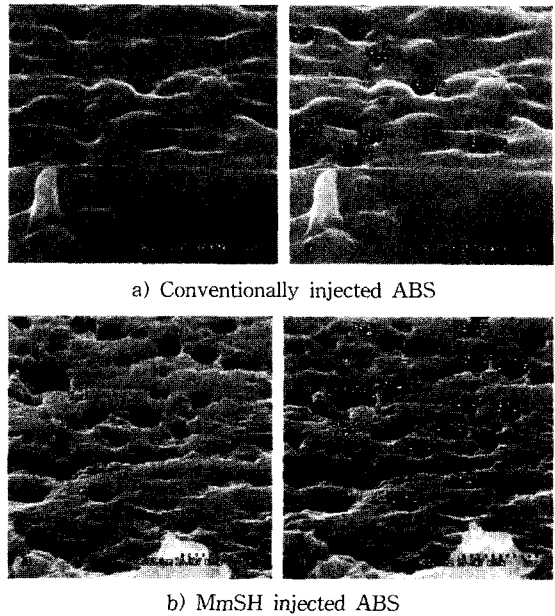


Fig. 4. SEM images of ABS after etching

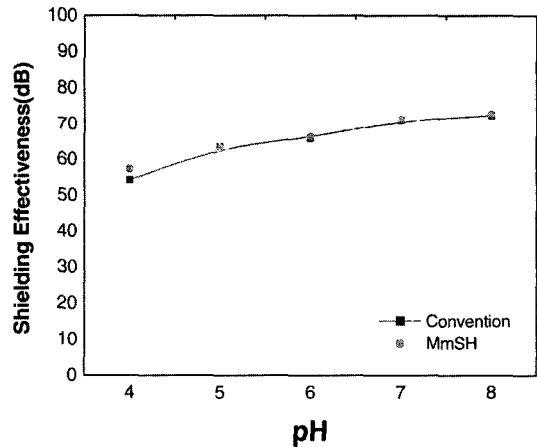


Fig. 5. Shielding effectiveness of electroless vs. pH

도금이 되었을 때 기존의 사출성형법으로 제조된 ABS 보다 강한 밀착력을 갖게 되었을 것으로 판단된다.

3.3 전자파차폐효율계산

Schelkunoff의 전자파 차폐이론에 의해 전자파 차폐 효과를 계산하였다[8]. Ni의 전기전도도(σ)는 1.44×10^7 mho/m[9], skin depth(δ)는 $3.13 \mu\text{m}$ 로 하였으며, 흡수손실과 반사손실, 그리고 다중반사보정항의 값을 합한 전자파 차폐효과 값을 Fig 5에 나타내었다. 모든 조건에서 무전해 Ni 도금된 ABS의 전자파 차폐 효과

는 50 dB 이상으로 나타났고 이 수치는 99.999% 이상의 차폐효율을 가지는 것으로 계산되었다.

4. 결 론

1. 각 pH 조건에서 기존의 사출성형법과 MmSH 사출성형법으로 제조된 ABS의 무전해 Ni 도금두께는 큰 차이가 없었다.
2. 도금속도는 사출성형법에 관계없이 pH값이 증가할수록 증가하였다.
3. 기존의 방법으로 제조된 ABS 보다 MmSH로 제조된 ABS의 anchor effect가 잘 나타났다.
4. pH 6 이상에서 MmSH로 제조된 ABS의 무전해 도금층 밀착력이 기존의 사출방법으로 제조된 ABS의 도금층 밀착력보다 우수하였다.
5. 모든 조건에서 50dB 이상의 전자파차폐효율이 계산되었다.

참고문헌

- [1] 김홍구, “무전해 도금의 기술동향”, 산업기술정보원, 1994.
- [2] Kor. Patent Jan, 1998-0705390, 2001.
- [3] U.S., Patent Oct, 6544024B1, 2001.
- [4] Tai, Patent Nov, 166877, 2001.
- [5] 박영서, 이명훈, 안재모, 김도훈, “초음파 주파수에 따른 무전해 니켈도금 피막의 물성변화에 관한 연구”, 한국표면공학회지, 제33권, 제6호, pp. 449, 12월, 2000.
- [6] ASTM D 3359-95, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, pp. 350-355, 1995.
- [7] 염주택, 이주성, “도금 · 표면처리”, 문중당, pp. 265-278, 1992.
- [8] 김영식, 최익권, 김성수, “전도성 금속 피복재의 전기전도도에 의한 전자파 차폐효과 분석”, 제9권, 제9호, pp. 913-918, 1999.
- [9] 문병무, 성영권, “전기 · 전자 물성공학”, 신성출판사, pp. 128, 1996.