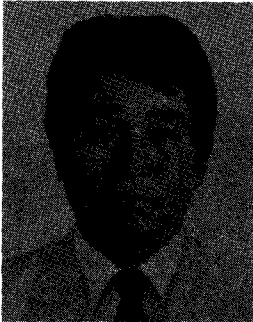


無電解 니켈 鍍金



金 弘 球
(산업기술정보원 책임연구원)

目 次

- I. 머리말
- II. 内部應力에 미치는 因子
- III. 複合 鍍金
- IV. 應用
- V. 맺는말

<이번호에 전재>

I. 머리말

무전해 니켈도금은 전기도금과는 달리, 전기를 사용하지 않고 차아인산염, 수소화 붕소 화합물 등의 환원제에 의해서, 화학적으로 니켈을 석출시키는 도금방법이며, 이 방법은 그 기능적 특성 때문에 자동차 산업이나 전자기기, 반도체 산업 등에서 중요한 기술로써 응용되고 있다.

차아인산염에 의한 니켈의 환원반응은 1844년 Warts에 의해서 발견되었으며, 1세기가 지난 1944년에 미국의 Brenner와 Riddell이 도금욕을 개발하였는데, 그들은 니켈-텅스텐 합금의 전기 도금법을 연구중에 차아인산염을 첨가한 결과, 전류효율 120%에나 달하는 이상 현상을 발견하였다.

그들은 이 현상을 다시 검토하고, 차아인산염의 화학적 환원작용에 의해서 화학적으로 도금피막이 형성되는 것을 확인하였다. 1946년에는 새로운 니켈 도금법으로써 특허를 획득하고, 그후 GENERAL AMERICAN TRANSPORTATION Corp.의 엔지니어 G. Gutzeit에 의해서,

① 도금속도, ② 도금면의 균일성, ③ 도금액의 안정성과 수명 및 ④ COST 등이 개선되어, 1952년에 자기 촉매 작용에 의한 “카니젠”법(Kanigen Process)로써 공업화에 성공하였다.

그리고 일본에서는 1955년 ONODA CEMENT(주)가 중심이 되어 일본 “카니젠”(주)가 설립하여, 무전해 니켈 도금의 수탁가공 및 도금액의 공급이 행하여지게 된 것이 시작이다. 당초, 전기 니켈-크롬 도금의 대용으로 사용되고 있었으나, 최근에는 내식성, 내마모성, 전자기 특성을 살린 기능적인 용도에 응용되게 되었다.

일본에서는 특허 문제와 도금설비가 복잡하기 때문에 경질 크롬 도금 수준밖에 이르지 못하였으나, 특허가 끝난 1970년 이후 도금액을 시작으로 설비나 기술의 개량이 진척되고

연속적으로 도금작업을 할 수 있게 되었으며, 다수의 메이커가 도금액을 판매하게 되었다.

무전해 니켈 도금 피막은 전기 니켈 도금과 비교하여 뛰어난 특성을 가지고 있고, 기능 도금으로써 넓은 분야에서 사용되고 있다.

본고에서는 내부 응력에 미치는 인자와 무전해 니켈-인 도금 및 니켈-보론 도금 등과 응용 예에 대해 언급하기로 한다.

II. 内部應力에 미치는 因子

전기도금, 무전해 도금을 불문하고, 도금 피막의 내부 응력은 피막의 특성에 크게 영향을 한다. 통상, 인장응력이 높으면 박리, 크랙, 부어오름, 응력부식 등의 원인이 되며, 또한 소재의 피로 강도 저하를 일으키는 일이 발생한다. 즉, 무전해 도금은 환원제의 산화 반응에 의해서, 도금액 중의 금속 이온이 금속으로써 환원 석출하는 것이다. 이 때문에 무전해 도금액의 구성으로서 금속염 및 환원제를 주성분으로 하고, 착화제, PH 조절제, PH 완충제, 안정제 기타 첨가제가 혼합된 용액이며, 그 중에서도 환원제의 선택은 아주 중요하다. 현재, 무전해 니켈 도금용으로 쓰여지는 환원제로서는 차아인산염 붕수소화 나트륨 및 하이드라진 화합물이 있다.

한편, 압축 응력은 밀착성을 개선시킴으로써, 무전해 니켈 도금과 같이 낮은 연성의 피막은 압축 응력을 가지고 있는 쪽이 좋으며, 피막의 내부 응력은 도금의 프로세스, 막두께, 피막 구조, 소재 금속 등에 따라 변화한다.

1. 인 함유율의 영향

일반적으로 7% 이하의 인 함유율에서는 높은 인장응력이 인지되고, 인 함유율이 증가할수록 인장응력은 감소하거나, 또는 압축응력이 증가한다.

즉 무전해 니켈(Ni-P) 도금액은 통상 인 함유량이 8~10%인 것이, 액의 안정성, 사용 편리성 등의 특성 때문에 일반에 널리 사용되

고 있다. 그러나 인이 피막의 결정화 과정에서 큰 역할을 하고, 그것에 따라서 피막의 특성변화가 지적됨과 동시에 高磷浴, 低磷浴의 사용으로 나눌 수 있다.

인의 함유량과 피막 특성의 관계에 대하여는 예를 들면, 피막 구조(비정질화), 자기 특성, 내식성, 전도성 등의 변화가 알려지고 있다. 그 중에서도 최근에는 인 함유량이 많은 비정질 니켈-인 합금 도금의 내식성 재료, 비자성 재료로서 주목되고 있다.

또 니켈-인 합금 도금 피막의 전기 저항은 인 함유량이 많을 수록 크다.

① 高磷浴(함유량 10% 이상)

인 함유량 7~10% 이상의 것은 非磁性이지만, 열처리 온도에 따라 磁性化 시킬 수도 있다. 非磁性이라고 하는 도금피막의 특성을 이용하여, 자기기록 장치의 하드 디스크에 응용되고 있다.

② 低磷浴(함유량 5~6% 이하)

인 함유량 5~6% 이하의 것에 대해서는 전기 저항이 낮다고 하는 피막특성 때문에 콘택터 부품 혹은 자동차용 전자부품 전자부품 등에 널리 응용되고 있다.

이와 같이 인 함유량이 차이에 따라 피막 특성이 달라지기 때문에 인 함유량의 변화를 가져다 주는 도금액 조성(금속 이온 농도, 환원제 등)이나 도금 조건, 도금 작업량의 관리가 중요하다. 즉, 인 함유율에 따른 내부 응력의 변화는 석출물의 결정 구조와 밀접한 관계가 있다고 결론내릴 수 있다. 따라서 인 함유율의 증가에 따라 내부 응력이 감소한다.

2. 무전해 니켈 도금의 특성

무전해 니켈(Ni-P) 도금 피막 특성의 한 예로, 피막의 조성 및 경도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

피막 조성 : Ni 90~92%, P 8~10%

경도 : Hv 500(RC49)

400℃×1hr로 열처리 한 것은 Hv 1000

고온 경도 : 400°C Hv 380
 500°C Hv 250
 600°C Hv 20

또한 열처리 온도와 경도와와의 관계에 대하여는 <표 1>에 나타냈다.

<표 1> 열처리 온도와 경도의 관계

온도°C	400	500	600	700	800
경도	1,195	980	789	665	544

(마이크로 비커스 시험 경도)

3. 도금액 조건의 영향

내부 응력에 영향을 주는 조건으로써, 도금액의 pH, 안정제, 착화제, 욱의 노화도 등을 들 수가 있다.

(1) 도금액의 pH

도금액의 pH의 상승에 따라 인장 응력이 증가하는 경향이 있으며, 이것은 pH 상승에 따라서 피막 중의 인 함유율이 감소하기 때문이라고 생각된다.

(2) 안정제

안정제는 치오요소나 납과 같은 화합물을 첨가하여 욱의 안정성을 얻기 위하여 사용된다. 이들은 내부 응력을 인장축으로 이동하는 경향이 있다. <표 2>에는 pH가 서로 다른 도금액에서 각각의 안정제가 인 함유율에 미치는 영향을 나타내는데, 치오요소의 첨가는 피막중의 인 함유율을 저하시키고 납의 첨가는 인 함유율에 영향을 주지 않는다. 또한 납의 첨가는 인 함유율에 따라 변화하지 않고, 도금피막의 구조결함에 의하여 응력이 변화하는 것으로 고찰된다.

<표 2> 첨가제의 인 함유량

첨가제	P wt%	
	pH=4.65	pH=4.9
(각 1ppm)		
무첨가	9.8(12.5m/h)	8.5(17.5m/h)
연	9.8(12.5m/h)	8.8(17.5m/h)
치오요소	8.5(17.5m/h)	7.7(22.5m/h)

(3) 착화제

도금액중의 착화제 종류와 농도는 도금의

반응 및 피막의 내부응력에 영향을 받는다. 젓산의 경우는, 다른 조건이 일정할 때 니켈 농도에 대하여, 착화제 농도를 6배로 증가하면, 인장응력으로부터 압축응력으로 변화한다.

(4) 욱의 노화도

욕의 노화도는 일반적으로 차아인산염의 무생성물인 아인산염의 농도를 척도로 하고 있으며, 욱의 노화도 증가와 함께 인장응력이 증대한다. 욱조성에 의하여 차이가 있으나 일반적으로 욱이 노화하면 인장응력축으로 이동하는 경향이 보이는 동시에 인 함유율이 증가한다. 따라서, 인 함유율만으로는 내부 응력의 고저를 논할 수가 없다.

(5) 도금소재

무전해 니켈 도금피막은 90°C의 도금액으로부터 실온(수세수의 온도)으로 냉각될 때에 약 0.1%의 수축이 일어난다. 이 때문에 소재의 열팽창계수와의 차이로 피막에 찌그러짐이 생기게 된다. 열팽창계수가 높은 소재인 BRASS, 알루미늄 등에서는 압축응력을 나타내고, 열팽창계수가 낮은 티타늄, 베릴륨 등에서는 인장응력이 된다.

(6) 열처리

열처리에 의해서 통상, 알루미늄, 황동, 니켈, 철 소재에서는 인장응력이 감소하는데 비해, 티타늄, 베릴륨 소재의 경우에는 역으로 인장응력이 증가하는 경향이 알려지고 있는데 이것은 소재의 열팽창계수 때문이다. 또한, 250°C 이상에서 열처리를 하면, 인화 니켈의 생성 및 니켈의 결정화에 따라 체적이 수축하기 때문에 인장응력이 증가한다.

III. 복합 도금

무전해 니켈 도금은 무전해 복합도금의 매트릭스 재료로써 중요하며, 도금피막의 내마모성은 공석시키는 미립자의 종류, 공석량, 입자의 크기 및 매트릭스 금속의 경도에 의해서도 크게 영향을 받는다.

탄화규소를 공석시킨, 무전해 니켈-인-복

합 도금의 경도는 도금후에 Hv 700~800, 열처리 후에 Hv 1000~1400이 된다. 또한 입자경을 크게하고 300~400℃의 고온으로 열처리를 하면 한층 더 내마모성을 향상시킬 수가 있으며, 탄화규소로도 견딜수 없을 것같은 고속도에서의 내마모성 요구에 대해서는 다결정 다이아몬드를 공석시킴으로써 효과를 올릴 수 있다.

그리고 무전해 니켈-보론 도금은, 1957년 미국 DUPONT사에 의해서 처음으로 공업화가 되었는데, 이것은 붕수소화 나트륨을 환원제로 한 것이고, 보론의 공석량은 6~8%였다. 이 피막의 경도는 도금한 채로, Hv500~800%, 400℃의 열처리에 의해서 Hv1000~1300으로 상승하였다.

그러나 도금욕이 강알카리성이기 때문에 안정성, 밀착성 등의 도금 특성에 문제가 있고, 현재에는 붕수소화 나트륨으로 바뀌어 DMAB(디메칠아민보란)을 환원제로 하는 도금욕이 개발되어, 실용화되었다. 이것은

DMAB를 약산성이나 알카리성으로 사용하였기 때문에 가능하였다.

또한, DMAB를 환원제로 하는 무전해 니켈-보론 도금의 석출 속도는 20~40 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 이고 무전해 니켈-인 도금의 10~20 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 의 석출 속도에 비하면 아주 빠르다.

또한 이용되고 있는 분야로써는

① 보론 함유를 1% 이하의 낮은 것은 납땀부침성, 본딩 특성이 무전해 니켈-인 도금보다도 뛰어나서, 전자부품에 많이 이용되고 있다.

② 보론 함유율이 3~6%로 높은 것은, 윤활성과 내마모성에 특히 뛰어나고, 전연성이 우수하기 때문에 관심을 끌고 있으나, DMAB 환원제가 고가적인 것과 액 안정성이나, 내식성 향상 등의 관점에서는, 아직도 해결해야 할 과제가 많다.

IV. 응용예

무전해 니켈-인 도금의 응용 예를 <표 3>에 나타냈다.

<표 3> 무전해 니켈(Ni-P) 도금의 응용예

응용분야	상 품 명	도금두께	응용분야	상 품 명	도금두께
자동차 산업	디스크 브레이크 바디 피스톤 클러치 허브 마스터 실린더 피니온 기어 샤프트 연료 분사 노즐 연료 수송 파이프 사이드 기어 레버 카브레이터 하우징 오일 펌프 캠 미션 기어 샤프트 ABS 부품	10 μm 전후	전자 부품 산업	하드 디스크 드라이브 하우징 스핀들 프린터 T 블록 인터록 슈터	3~10 μm 전후
	리드 프레임 세라믹 패키지 프린트 기판 콘넥터 컴프레서 저항체 Solar 전극	1~5 μm 전후		펌프 밸브 반응조 열교환기 원심분리기 샤프트 실린더 피스톤 로트 필터 교반기 각종 체인 금형 베어링	10~50 μm 전후

단, 미국에서는 무전해 니켈-보론 도금의 윤택성, 전연성, 내마모성의 기능 특성으로부터, 자동차 부품 등의 도금으로써, 널리 사용되게 되고 있다.

그리고 무전해 니켈 도금은 <표 4>에 나타난 바와 같이 생산량이 상승중이다.

<표 4> 무전해 니켈 도금액의 생산량 추이 (日本)

년도	1985	1986	1987	1988	1989
생산량(톤)	8,370	11,256	13,122	14,040	15,500
증가율(%)	-	34	16	7	10

(참조 : 일본 표면처리 기자재 공업협회 자료)

피막의 내부 응력은 도금액 조성, 도금 조건, 피막 구조(인 함유율 등), 소재, 열처리 조건 등에 의해서 변화하며, 그 중에서도 도금 피막중의 인 함유율과 소재의 종류가 크게 영향을 받고 있으나, 그 발생 메커니즘은 아직 해명되지 않고 있으며, 또한 도금 피막의 내부 응력은 피막 특성에 따른 도금액과 도금 조건, 소재에 따른 도금액과 도금 조건을 신중히 선택할 필요가 있다.

결론적으로 「무전해 니켈 도금」은 복합 도금의 분야, 예를 들면 NiP-Sic, NiP-PTFE 등의 다층 도금 분야로 용도가 확대될 것으로 사료되며, 더 나아가 Thermal Head의 발열 저항체, LSI 또는 Hybrid IC 등으로도 무전해 니켈 합금의 응용이 진행되고 있다. <♣>

V. 맺는 말

앞서 살펴본 바와 같이 무전해 니켈 도금

안

특허기술기업화상담센터

내

본회 특허기술기업화 상담센터에서는 아래의 일정으로 무료 상담을 해 드리고 있습니다.
 KOEX별관 2층(551-5571~2)에 마련된 동 상담센터를 많이 이용해 주시기 바랍니다.

<상담 요원>

	월요일	목요일	상담 시간
매월 1주	김영길 변리사	황중환 변리사	14:00~17:00
2주	박상수 본회상근부회장	·	·
3주	김영길 변리사	·	·
4주	김관형 본회상근이사	·	·

신
간
안
내

작은 아이디어로
 크게 성공한
 세계적인 발명가들
 7년 발명가들

글: 왕연중
 그림: 김민재
 규격: 국판 220면
 가격: 4,500원
 판매: 본회자료판매센터
 (551-5571)