도금피막의 불량해석을 위한 표면분석기술의 적용

한국과학기술정보연구원 전 문 연 구 위 원 김 유 상 (kiysjnsc@reseat.re.kr)

1. 개 요

- O 도금 불량으로서는 부풀음, 피트, 박리, 핀홀, 거칠음, 혹 모양의 도금, 얼룩· 반점, 유백도금, 그슬음, 수소취성 광택불량, 타박상, 찰과상, 부 식· 녹, 변색이 있고 불량발생 요인이 다양하다. 본고에서는 각 불량발 생 요인을 소재· 전처리· 도금공정과 환경으로 구분하였다.
- O 소재 관련 불량인자로서는 소재표면에 부착하고 있는 기름· 찌든 때· 부식억제제· 화성처리· 산화물· 부동태막 등, 재료내부의 석출물(편석, 금속간화합물), 표면경화 개질층, 열처리시의 스케일· 경화층· 기름의 소착, 부스러기· 연마재· ,유지, 열처리· 작은 기공· 결함, 소재를 보관 할 때의 부식생성물 등이 있다. 도금공정에서는 액조성· pH, 광택제,· 첨가제의 과부족, 불순물 등의 도금조건 부적합, 제품의 종류나 형상, 탈락, 불균일한 제품의 배치, 도금조 내부의 전류분포 불균일에 따른 지그의 부적합, 랙킹(racking)불량, 통전불량, 관리부족, 세정수의 온도, 오염, 수세불량이 있다.
- 환경적으로는 도금액의 건조불량, 공장 내부의 안개·분진·기름의 부유, 기류·기온·온도 등 도금제품의 보관환경, 땀이나 지문 부착에 의한 취급, 수송 환경, 가공유나 플럭스, 에칭제 및 잔류물에 의한 가공부주의, 제품 등을 들 수 있다. 현미경 관찰에 있어서 도금불량의 발생비율을 조사한 결과에 의하면 부풀음이 31%, 피트 17%, 무도금 10%, 밀착불량·균열 11%, 부식 22%이다. 불량발생을 구분하면 소재 36%, 전처리 26%, 도금공정 30%, 환경 7%로 보고되고 있다.
- O 제조공정에서 발생한 도금불량을 해결하기 위해서는 어느 공정에서, 언

제, 어떠한 결함이 발생하고 있는가에 대하여 파악하는 것이 가장 중요하다. 이에 대한 대응은 빠르면 빠를수록 좋다. 본고에서는 도금결함에 표면분석의 적용에 있어서 표면분석의 개요와 분석기기로부터 얻은 정보, 도금불량요인의 해석순서, 분석기기의 선정 포인트에 대하여 기술하였다.

2. 표면분석 장치의 개요

- O 표면분석법에는 분석원리에 따른 장단점이 있다. 표면분석에 사용되는 주요기기와 특징을 종합해 보면, 분석 장치마다 사용목적, 원리와 검출 방법, 적용할 수 있는 시료의 성질, 검출할 수 있는 원소의 종류, 원소의 감도와 검출한계 등을 얻을 수 있다.
- O 표면분석; 표면분석으로 원소정보를 얻기 위해서는 원소에 유도하는 인 자를 우선 표면에 입힌다. 이러한 입사입자를 표면에 조사하고 표면층 원자와의 상호작용에서 생기는 응답입자 특성이나 발생량을 측정하여 분석데이터를 얻는다.
 - 최표면층의 분석; 광전자를 검출하는 방법과 이온으로 표면을 거침없이 절삭해 나가는 2차 입자를 검출하는 방법이 있다. 광전자를 사용하는 분석법으로서는 X선 광전자분광분석(XPS)과 Auger전자분광분석(AES)이 있다. 광전자 에너지는 작기 때문에 원소고유 에너지를 잃지 않고 탈출할 수 있는 깊이는 수nm로 얕고, 최표면의 분석정보를 제공한다.
 - XPS에서는 표면에 X선을 조사하여 거침없이 튀어나온 광전자의 에 너지와 강도를 측정한다. 원소의 정성분석, 정량분석에 더하여 원자의 산화상태인 원자가의 정보를 얻을 수 있다.
 - AES에서는 표면에 전자선을 조사하여 튀어나온 Auger전자의 에너지와 강도를 측정한다. 전자선의 조사 기구는 주사전자현미경과 동일하며 표면을 확대 관찰하여 분석위치를 지정하여 최표면의 점·선·면을 분석할 수 있다. 지문으로 오염된 동표면의 원소분석에 있어서 AES분석을 적용한다.
 - 표면에 존재하는 원소를 고감도로 분석하는 방법으로서 2차 이온질 량분석(SIMS)이 있다. SIMS에서는 표면에 O_2 [†]혹은 Cs[†]등의 이온빔

을 조사하여 표면원자를 휙 튀겨 발생한 2차 이온을 질량 분석한다.

- 표면층의 분석; 분석정보 깊이는 1 μ m수준의 장치로서 전자선을 이용한 특성 X선 분석법과 글로우 방전에 의해 튀어나온 원자의 발광을 이용한다. 전자에는 X선 마이크로분석(EPMA, SEM-EDX), 후자에는 글로우 방전분석(GDS)이 있다.
- 전자를 이용한 EPMA, SEM-EDX분석법; 주사전자현미경(SEM)을 기본으로 하여 지정 위치에 있어서 점·선·면 분석에 수如상태를 분석할 수 있고 정량감도도 높기 때문에 여러 가지 종류의 재료나 제품의 표면분석에 널리 사용된다.
 - 특성 X선 분석 장치로서 분광결정을 이용한 파장분산(WDX)형과 Si(Li)반도체를 이용한 에너지 분산(EDX)형이 있다. WDX형은 모든 원소를 분석할 수 있지만 복수의 분광결정이 필요하기 때문에 장치의 구성이 복잡하고 고가이다.
 - EDX형은 X선의 에너지 분포를 순식간에 파악해 모든 원소를 동시에 분석할 수 있다. 검출기의 구조가 간단하며 저렴하므로 최근에는 EDX형을 조합한 장치가 상당히 보급되고 있다.
 - EPMA, SEM-EDX는 정량분석이 용이하므로 표면분석에 많이 사용되고 있다. 정량분석 값은 표준시료를 사용한 검량선법 이외에 표준시료를 필요로 하지 않는 비표준분석도 할 수 있다.
- 발광을 이용한 분석법; 글로우 방전분광분석(GDS)법이 있고 글로우 방전에 의해 표면을 스퍼터링 혹은 기화한 원자의 발광에 기초하여 표면으로부터 깊이방향으로의 조성분포를 신속하게 조사함을 목적으로 개발된 기술이다.
 - 최근에는 고주파 플라스마(RF)를 이용함으로써 절연피막도 깊이 분석할 수 있는 장치도 있다. 표면으로부터 수 / / 수십 / / / / / / 교이방향으로 H를 함유한 모든 원소를 수분간의 단시간에 조사할 수 있다.
 - 알루미늄 합금소재표면의 Ni도금 밀착불량품을 GDS로써 깊이 분석 한 사례가 있다. 알루미늄 소지와의 밀착성을 확보하기 위하여 중간 층으로서 아연치환이 실시되었다.
- 원래의 소재표면층 분석법; 형광X선 분석(XRF)법과 광전 측광식 발

광분석(OES)법이 있다.

- · XRF는 재료의 관리 분석에 널리 사용되고 있다. 주기율표 B이상의 원소가 분석대상이며 비교적 고감도이므로 측정범위도 수ppm~ 수 십%로 넓은 특징이 있다. 분석의 깊이는 표면으로부터 X선이 침입 한 영역이며 금속에서는 수십µm 정도이다. X선 검출기에는 WDX형 과 EDX형이 있다.
- OES는 금속재료의 원래 소재분석법으로서 사용되며 금속재료 내부의 많은 원소를 신속히 측정할 수 있는 특징이 있으며 철강, 알루미늄 합금재, 동합금재 등의 조성분석으로서 JIS규격화 되어 있다. OES는 아르곤 분위기에서 시료와 대극사이에 전압을 걸어 스파크를 발생시킨다. 이 스파크에 의해 시료표면의 일부가 증발 기화하고여기되어 발광한다.
- 세정에 의한 표면분석; 표면에 부착하고 있는 미량원소를 분석하는 방법으로서 시료를 세정 혹은 용해시켜서 세정액을 분석하는 방법도 이용할 수 있다. 이럴 경우에는 분석할 때의 농도를 장치의 검출감도 이상으로 할 필요가 있고, 시료면적을 넓게 하며 액을 농축하는 등의 전처리가 필요하다. 분석 장치는 유도결합 플라스마 발광분석(ICP), 원자흡광(AA), 이온크로마토(IC)법이 사용된다.
- ICP의 분석 감도는 ppm~ ppb수준으로 높고 정량특성이 뛰어나다. AA는 아세틸렌플레임에 시료용액을 분사시켜서 측정원소를 원자화하고, 이러한 증기에 원소의 고유의 광을 통과시켜서 흡광량을 구한다. 분석 감도는 수ppm~ 0.01ppm상태이다. IC는 이온교환수지와 전기전도도계 등의 검출기를 조합시켜서 용액중의 이온을 분석한다.
- O 도금불량의 구조를 해석하는 데에는 X선 회절법(XRD), 투과전자현미경(TEM) 등의 구조해석 장치도 사용된다. XRD에서는 시료에 일정파장의 X선을 조사하고 산란된 X선의 회절패턴으로부터 물질의 원자·분자의 분석, 결정구조, 결정입자 크기, 결정화도, 잔류응력이나 뒤틀림등을 알 수 있다.
 - 도금피막은 용제법으로 제조한 금속과 달리 비평형 상태이기 때문에 결정의 배향성, 결정입자 크기, 내부응력, 뒤틀림 등이 다르다. 도금

피막에 따라서는 실온에 방치하여도 결정재배열이 생기고 경도, 기계 적 성질이 변화하는 것도 있다.

- TEM에서는 소지/도금의 계면을 원자수준으로 관찰할 수 있다. TEM으로써 소지결정에의 에피택셜과 쌍정 등의 도금성장과정, 플라스틱 소지계면의 도금석출상태를 확인할 수 있다. 최근에는 집속이온빔(FIB)법이나 이온밀링법에 의한 시료조정도 가능하게 되었다.

3. 도금불량에의 표면분석 기기의 적용

- O 도금 트러블이나 불량에의 대책에 대해서는 많은 서적에 게재되어 있다. 본장에서는 불량해석에 필요한 표면분석 기기의 적용에 관하여 기술하였다. 도금불량 발생의 원인으로서는 소지인자·전처리에 의한 도금불량, 도금처리 공정에서의 불량, 후처리·환경에 결부된 도금불량을 들 수 있다.
- O 소지인자· 전처리에 의한 불량; 소재표면에 부착한 유지, 찌든 때, 변질 층, 산화층을 전처리에서 제거할 수 없는 경우에는 도금이 되지 않거나 도금의 박리가 일어나기 쉽다. 치환도금피막 내부의 산화물, 합금의 불 균일 용해가 예상될 경우에는 XPS에 의한 깊이분석, EPMA에 의한 단면분석을 실시한다.
- O 도금처리 공정에 있어서 불량; 도금두께가 수 pm 이하로 얇은 경우에는 소지에 관통하는 핀홀 대책으로서 봉공제의 사용이 검토되었다. 불소 (F)계 봉공제의 유무나 흡착효과에 대해서는 XPS에 의한 최표면 분석이 사용된다. 도금피막의 내부응력이 크면 피막에 균열이 생긴다. 이러한 경우에는 XRD에 의한 잔류응력을 측정하여 평가한다.
- O 후처리· 환경에 결부된 도금불량; 도금직후의 얼룩은 최종 수세수의 순도나 건조방법에 문제가 있다. 제품을 출하한 후에 있어서 변색은 표면의 오염물, 포장재나 보관환경으로부터의 오염에 의한 부식이 불량의 원인이다. 변색과 같이 매우 얇은 층이 관계하는 경우에는 XPS 등의 최표면 분석으로 검토한다.

4. 도금불량의 해석수순

- O 도금불량의 해석수순으로서 현장조사·제품입수, 표면 관찰과 기록 확인에 의한 예비조사, 성능열화의 확인과 불량부위의 불량상황 확인, 과거의 유사 사례와 조합한 요인의 추정, 관찰, 분석목적과 장치선정에 의한 분석 작업, 불량발생 이력, 불량의 재현, 대책의 검토, 보고서 작성과 데이터 축적을 들 수 있다.
 - 트러블이나 불량해석에서 분석기기를 활용하는 것을 전제로 시료의 취급에는 주의를 기울일 필요가 있다. 처음부터 불량개소를 테이프로 써 부착물을 느닷없이 채취해서는 안 된다.
 - 분석에 있어서는 원소의 범위를 점점 좁히는 정보가 불가결하다. 도 금사양, 소재의 종류와 가공이력, 적용한 전처리, 도금공정 및 액관리, 제품의 공장내부 배치, 출하할 때의 검사결과 정보를 참고한다.

5. 결 언



- O 도금불량에의 분석기기의 적용은 해석에 있어서 유용한 데이터를 제공한다. 하지만 불량요인은 하나가 아니고 복수로 중첩되어 생기는 경우도 많고 분석에서만 요인을 특정화 할 수 없는 경우도 많다. 불량해석에 있어서는 도금작업, 관리가 미치는 품질이나 영향에 관한 지식을 익혀서 가능한 많은 분석·해석의 경험이 필요하다.
- O 분석 장치는 고가인 것이 많고 유지에는 비용과 시간이 걸린다. 회사 내부적으로는 필요한 것만 설치하고 이외의 것은 분석 서비스를 실시 하는 외부분석기관이나 공인시험기관을 이용하는 것이 효율적이다.

・ 素河 務, "めっき膜の不良解析への分析装置の適用", 「表面技術(日本)」, 66(12), 2015, pp.552~561

◁전문가 제언▷

- O 국내의 도금·표면처리 불량해결 기술은 제조공정, 원·부재료 및 소재의 종류·형태·용도에 따라 다양한 공정노하우와 원천기술이 적용되는 복합 제조기반기술이다. 도금현장의 지속적인 공정개선과 작업자의 현장경험 없이는 불량을 해결하기 어려운 실정이다. 현장에서는 도금액조성· 농도, pH, 온도, 시간 등의 전처리 부적합, 도금이력에 대한 공정관리가 필요하다.
- O 최근 일본의 Osaka Univ.에서는 도금피막의 불량해석을 위한 분석 장치의 효율적인 적용방안을 발표하였다. 도금에서의 주요 불량공정은 전처리 공정에서 전체공정불량의 70% 이상을 점유하고 있다. 소재의 탈지불량·활성화 부족·과도한 에칭에 의한 용해 검은 녹(smut) 발생이대표적이다. 이외에 과도한 에칭, 수세부족에 의한 부착물, 후 공정의표면산화를 들 수 있다.
- 습식도금 표면처리 산업은 국가주력산업을 지탱하는 뿌리산업의 핵심 기술로서 그 중요성과 역할이 강조되고 있다. 이 산업은 전방산업의 비 약적 발전에 힘입어 양적 성장은 크게 달성했으나 원천기술의 개발과 응용보다는 현장작업자의 경험에 의존하는 기능집약형으로 발달돼 지 식기반산업으로의 전환이 시급히 요구되는 산업구조를 가지고 있다.
- O 국내 우리 표면처리산업의 낮은 원천기술 축적률과 취약한 기술하부구 조를 개선하고 선진국에 종속적인 기술구조를 타파하기 위해서는 일시 적인 눈가림식 위주의 생산관리 공정기술 개발보다는 불량원인을 파악하고 이에 대한 정확한 관리지표가 필요하다.
- O 도금공정관리는 새로운 차세대 성장으로서 미래 수출시장 확보와 함께 원천 핵심 뿌리기술 개발에 연구역량을 집중하여야 할 것이다. 또한 전 해탈지의 전압·시간조건, 탈지액의 오염에 의한 탈지조건의 부적합 해 결 공정개선에 오랫동안 몸담은 도금분야 전문가 활용을 통하여 범국 가적 차원에서 지속적인 우수한 인력을 양성하고 체계화된 기술개발을 지원해야 할 것으로 사료된다.
- 이 분석물은 미래창조과학부 과학기술진흥기금, 복권기금의 지원을 받아 작성하였습니다.