금속표면처리
Journal of the metal finishing society of Korea
Vol. 17. No. 4, Dec. 1984
〈기술해설〉

무전해 도금 기술의 전망

— 이 기술 해설은 1984년 11월 2일에 개최한 본 공학회의 제22회 정기총회 및 연구발표회때 일본의 中村経営研究所의 斉藤 囲 박사가 강연한 내용을 번역한 것임. —

이 주 성 역

서 론

넓은 의미의 무전해 도금은 직류 전원을 사용하지 않는 모든 도금에 대해 적용되나 오늘날 공업적으로 널리 응용되고 있는 무전해 니켈도금과 무전해 구리도금은 어느것이나 자기 촉매형 화학 환원도금(自己触媒型 化学還元鍍金, Autocatalytic Chemical Deposition)에 속한다. 즉 환원 석출한 금속이 환원제의 산화반응에 대해 촉매로서 작용하게 되므로 도금반응은 계속 진행되어 희망하는 두께가 얻어지게 된다.

무전해 도금의 공통적인 특징은

1) 전류 분포에 대한 문제점이 없으므로 균일한 두께의 도금을 얻을 수 있다.
2) 같은 이유로서 높은 부하율(負荷率)로 한꺼번에 많은 양의 도금이 가능하다.
3) 특히 무전해 니켈도금에서는 전기도금으로 얻을 수 없는 도금의 물성(경도, 내마모성, 자기적 성질등)이 얻어진다.

한편 무전해 도금에는 다음과 같은 결점도 있다.

1) 환원제와 pH조정제의 사용때문에 이들의 반응 생성물이 도금욕중에 축적하므로 욕의 수명에 한도가 있다.
2) 도금속도는 어느정도 조절 가능하나 이의 상한선(上限線)이 있다.

* 한양대학교 공과대학 공업화학과 (공학박사)

1. 무전해 니켈 도금

무전해 니켈 도금은 사용하는 환원제의 종류에 따라 Ni-P, Ni-B, Ni-N등으로 분류된다. 이들중 차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 Ni-P의 보급이 압도적으로 많으므로 여기서는 주로 Ni-P도금에 대해 설명하겠다. Kanigen법(상품명)으로 알려져 있는 Ni-P도금은 제2차 세계대전 말기에 미국의 NBS(National Bureau of Standard)에서 전쟁중의 연구 성과로서 Brenner박사팀에 의해 발명되어 1950년대에 GATX(General American Transportation Corp)에 의해 Kanigen법으로 시판되었다. 일본에서는 1955년 오노다(小野田)시멘트 계열의 일본 Kanigen사가 설립되어 도금 가공 및 약품의 시판을 시작하였다.

오늘날에는 자동차 공업에 의한 기계공업만이 아니고 OA, 전자공업에도 널리 응용되어 보급의 신장률이 매우 높다.

1.1 무전해 니켈 도금의 특징

무전해 니켈도금의 특징은 다음과 같다.

1) 도금층은 8-10%의 인(P)이 포함된 Ni-P합금으로서 전기도금과 비교하여 도금막은 경도가 높고 내마모성(耐摩耗性)이 우수하다. 도금한 상태(열처리 하지 않는)에서 500~600 Vickers경도를 가진다.
   400℃에서 열처리하면 Ni, P의 석출 경화(析出硬化)에 의해 900~1000 Vickers의 경도로 된다.
2) 경질 크롬 도금과 비교하면 도금막의 내약품성

(耐藥品性)이나 내식성(耐蝕性)이 더 우수하다.
3) 땜납이 가능하다.
4) 도금 두께의 분포가 균일하다.

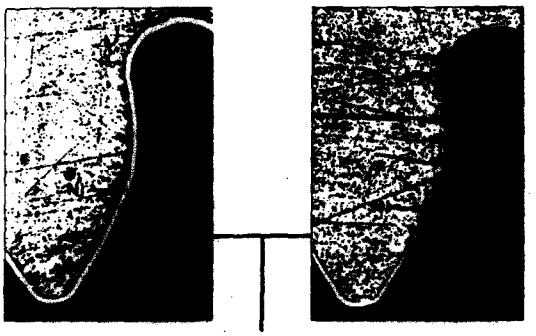

그림1. 무전해 Ni-P와 전기 Ni 도금의 두께 분포비교

1.2 도금 욕과 이의 반응

한 예로서 비-커에 다음과 같은 도금욕을 만들고 이 욕에 전처리한 철판을 넣으면 곧 반응이 일어난다. 반응은 맹렬한 수소발생을 동반한다.

황산니켈	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	25g/ℓ
차아인산 나트륨	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	25 〃
구연산 나트륨	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	30 〃
아세트산 나트륨	CH_3COONa	10 〃
pH(NaOH로 조절)		5～6
Pb이온		1～3 ppm
온 도		90～95℃

무전해 니켈 도금욕의 구성은 기본적으로 니켈염과 환원제와 키레이트제가 있으면 된다. 이 외에 완충제, 촉진제, 안정제 등이 첨가된다.

무전해 니켈 도금의 반응은 다음과 같다.

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \rightarrow Ni + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+ \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

또한 인의 공석반응(共析反応)은 다음과 같이 생각된다.

$$2H_2PO_2^- + H_2 \rightarrow 2P + 2OH^- + 2H_2O \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

(1)식이 정확하다고 가정하면 1 mole의 니켈에 2 mole의 차아인산염이 반응하는 것이 되나, 경험적으로 1 mole의 니켈에 약 3mole의 차아인산염이 소모되므로 (1)식에서 예상되는것 보다 더 많은 환원제가 필요하게 된다. 그러므로 니켈의 석출반응외에 (2)식의 인의 공석반응에서 환원되거나 또는 환원제의 일부가 수소발생만으로 소비되어 환원제의 이용 효율을 나쁘게 하는 것이라 생각된다.

90～95℃의 온도에서의 무전해 니켈 도금속도는 15～25μm/h이나, 도금속도는 욕조성, pH, 욕의 노화도(老化度)에 따라 다르다. 특정한 욕조성인 때, 도금속도에 가장 큰 영향을 주는 것은 온도이며 온도가 낮으면 도금 반응은 정지한다. pH는 높을 수 록 도금속도는 빨라진다.

표1. 무전해 니켈 도금욕의 조성예
(1ℓ에 해당한 농도)

	1	2	3	4	5
황산니켈(g)	25	21	20	23	30
차아인산나트륨(g)	30	24	24	18	36
글리콜산나트륨(g)	30				
88% 젖산(mℓ)		30		20	15
사과산(g)			16		15
시트르산(구연산) (g)					10
숙신산(호박산) (g)			18	12	5
프로피온산(mℓ)		2			
아세트산나트륨(g)	20				
Pb^{2+}이온(ppm)	2	1	1	1	
티오요소(ppm)	3				
MoO_3 (ppm)					5
pH	5	4.5	5.2	5.2	4.8
온도 (℃)	90	95	95	90	90
도금속도(μm/h)	20	17	22	15	10
P(%)	6～8	8～9	8～9	7～8	10～11

1.3 욕 관리

무전해 도금에서는 반응에 따라 금속염과 환원제가 소모되므로 될수 있는데로 농도의 변동폭이 적도록 이들을 보충할 필요가 있다. 보충할때는 도금

욕을 화학분석하여 부족량을 보충하되 용액상태로 조제하여 보충해야 한다.

반응식부터도 알 수 있는바와 같이 사용중에 pH가 낮아지므로 수산화나트륨용액을 첨가하여 pH를 일정히 유지시켜야 한다. 최근은 농도, pH sensor와 microcomputer기술을 넣은 자동분석, 보급장치가 보급되어 있다.

반응이 진행함에 따라 욕중에는 아인산염(亜燐酸塩)또는 황산염이 축적되어 욕의 비중이 높아지며 노화(老化)한다.

욕의 노화도(老化度)는 turn number로 표시한다. 욕에 한번 금속염을 보충한 것을 1 turn이라하며 turn수가 6~7이상이 되면 도금 속도가 늦어지거나 제품의 외관이 나빠지므로 이 시점에서 욕을 바꾸는 것이 보통이다.

1.4 도금 설비

도금조는 일반적으로 스텐리스강을 용접해서 만든다. 가열은 스텐리스강으로 된 heater나 열교환기 또는 증기사관(蒸気蛇管)으로 행한다. 국부적인 과열이 없도록 주의하고 항상 여과함이 좋다. 이외에도 공기 또는 요동에 의한 교반을 함이 좋다.

1.5 소재에 따른 도금 공정

철강 부품은 무전해 도금의 반응에 대한 촉매이므로 전기도금때와 같이 전처리(탈지, 산세등)를 한 다음 욕에 넣으면 곧 반응이 시작된다. 구리 또는 구리 합금은 촉매성이 없으므로 염화나트륨 용액에 의한 촉매화 또는 전기니켈도금 스트라이크가 필요하다. 알루미늄 합금은 아연을 치환시킨 후 도금하는 것이 보통이다.

1.6 후처리

무전해 니켈 도금후 내식성 향상 때문에 크로메이트 처리를 하는 경우가 많다. 도금 후에 수소취성제거, 밀착성 향상때문에 baking을 함이 좋다. 철강 또는 구리합금에서는 200℃로 1~2시간, 알루미늄은 150℃에서 1~2시간 baking한다.

더 고온인 400℃로 열처리하면 도금 막의 경화(硬化)가 일어나나 동시에 변색, 변형등의 나쁜 영향도 있다.

1.7 용도와 장래성

무전해 Ni-P도금은 경도가 높고 내마모성이 있으며 두께의 분포가 균일한 외에 전기도금에 없는 특징이 있으므로 응용범위는 대단히 넓고 장래성이 밝다.

2. 무전해 구리 도금

무전해 구리도금은 프린트 배선판(PCB)및 플라스틱 도금에 응용된다. 그러나 공업적 용도의 확립은 비교적 새로와서 일본에서는 동경 올림픽 (1964년)이후이다. 즉 1965년을 경계로 도금한 ABS 수지 성형부품이 자동차, 가전공업에 본격적으로 채용되어 부도체(不導体)위에 전기전도성을 주는 목적으로 무전해 구리도금 또는 무전해 니켈도금이 보급되었다. 오늘날은 플라스틱 도금에는 무전해 구리도금과 무전해 니켈도금의 두가지가 채용되고 있다. 플라스틱 도금용의 무전해 니켈도금은 비교적 저온(40~50℃)에서 조작하는 알칼리성 욕이 사용되고 있다.

PCB공업이 빨랐던 미국에서는 무전해 구리도금이 플라스틱도금보다도 빨리 양면 프린트 회로에의 PTH(Plated Through Hole)에 응용되었다. 일본은 이것보다 늦어 1970년경부터 전자공업의 급성장에 의해 PCB공업이 발전하여 무전해 구리도금 기술이 중요한 지위를 차지하게 되었다.

PCB에의 through hole도금에 대한 무전해 구리도금의 발전과정을 보면, 초기에는 구리판을 적층(積層)한 판에 구멍을 뚫은 후에 노출되는 수지면에 전기 전도성을 주기 위하여 0.3㎛ 정도로 엷은 도금을 목적으로 행하였으나, 그후 CC-4로 대표되는 additive process가 개발되어 20㎛ 이상의 두꺼운 무전해 구리 도금이 가능하게 되었다.

이 두꺼운 무전해 구리 도금욕은 키-레이트(chelate)제로서 EDTA와 같은 유기 아민계를 사용하여 높은 온도(60~70℃)에서 조작되었다.

2.1 무전해 구리 도금욕과 이의 반응

전형적인 엷은 도금용 무전해 구리 도금용 조성예를 표 2에 표시하였다. 활성화된 구리표면 또는 임의 재료의 촉매화 표면을 무전해 구리 도금욕에 침

지하면, 즉시 반응이 시작되어 수소 가스를 발생시키면서 반응이 진행한다. 낮은 온도에서의 도금속도는 1 ㎛/h정도이다.

표2. 무전해 구리도금의 조성예(엷은 도금용)

황산구리	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10g/ℓ
롯셀 염	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	40 〃
포르마린(37%)	HCHO	20 ml/ℓ
pH(NaOH로 조절)		12.0-12.5
안정제*		적당량
온 도		20-25℃
교 반		공기교반

* 안정제로는 티오요소, 2-Mercapto benzithiazol Rhodamine, Diethyldithiocarbamin산나트륨, 2,2 bipyridyl등을 0.005-10mg/ℓ 의 농도로 첨가함.

무전해 구리도금의 반응은 무전해 니켈도금과 동일하게 자기 촉매반응이며 다음식에 따른다.

$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^- \rightarrow Cu + 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O \quad \cdots\cdots (3)$$

반응식에서도 알 수 있는바와 같이 이 반응은 pH 의존성이 크며 pH가 높을수록 반응속도는 커지나 pH 13이상에서는 (4), (5)식에 의한 자기분해를 일으키기 쉽다. 또한 pH가 너무 낮으면 포름알데히드의 산화력이 저하하여 반응을 하지 않는다.

정상적인 조건에서는 촉매면인 피도금물의 표면만이 (3)의 반응이 일어난다. 그러나 높은 농도, 높은 pH 또는 높은 온도인때는 도금반응과는 별도로 용액 내부에서 (4)의 반응을 거쳐 (5)에 의해 용액내에 활성 구리 핵이 생긴다.

$$2Cu^{2+} + HCHO + 5OH^- \rightarrow Cu_2O + HCOO^- + 3H_2O \quad \cdots\cdots (4)$$

$$Cu_2O + H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Cu + 2OH^- \quad \cdots\cdots (5)$$

이 상태에서는 반응은 피도금물 표면에 한정되지 않고 용액내 전체 또는 용기의 벽에 (3)의 도금반응이 일어나 분해한다. 이것을 자기분해 반응이라 한다.

이 자기분해반응이 일어나면 도금욕을 버려야될 지경에 도달하므로 이 분해반응을 억제하기 위하여 다음과 같은 주의가 필요하다.

1) 욕농도, pH, 온도를 표준조건 이내로 유지시킴.
2) 공기 교반을 행함.
3) 안정제를 가함.
4) 계속적 또는 연속적 여과를 하며 욕내의 고형입자를 제거시킴.

2.2 고속도 무전해 구리도금욕

표 2의 도금욕은 엷은 구리도금(1 ㎛이하)에 의해 부도체에 전기전도성을 부여하는 것을 목적으로 한것인데 석출막은 무르고 두꺼운 도금에는 적합치 않다.

그러나 프린트 회로의 through hole를 additive법에 의해 도금할 때에는 20~30㎛의 무전해 구리도금을 필요로 하게 된다. 이 경우에 도금막은 전기구리도금막에 필적하는 물성(신장율, 항장력, 내 땜납온도)을 가져야 하며 이러한 특성을 필요로 한다. 도금속도는 될 수 있는데로 고속도가 요구된다.

두꺼운 구리 도금욕으로는 표 2에 표시한 롯셀염이 들어있는 것은 부적당하며 키-레이트제로 EDTA 등의 아민계 키-레이트제가 사용되며 높은온도(60~70℃)에서 도금하면 물성이 좋은 무전해 구리도금이 가능하게 된다.

표 3에 고속도 무전해 구리도금욕의 조성예를 표시하였다.

표3. 고속도 무전해 구리도금욕의 조성예

황산구리, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	8.0 g/ℓ
EDTA·4H	30 〃
paraformaldehyde	5.0 〃
pH	12-12.3
2,2′-bipyridil	10 mg/ℓ
polyethylene glycol	1.0 g/ℓ
온 도	65℃
도금속도	2-5 ㎛/h

실제의 고속도 무전해 구리도금은 그림 1-2 에 나타낸 것과 같이 자동 controller를 사용하여 엄밀한 관리상태하에서 행하게 된다.

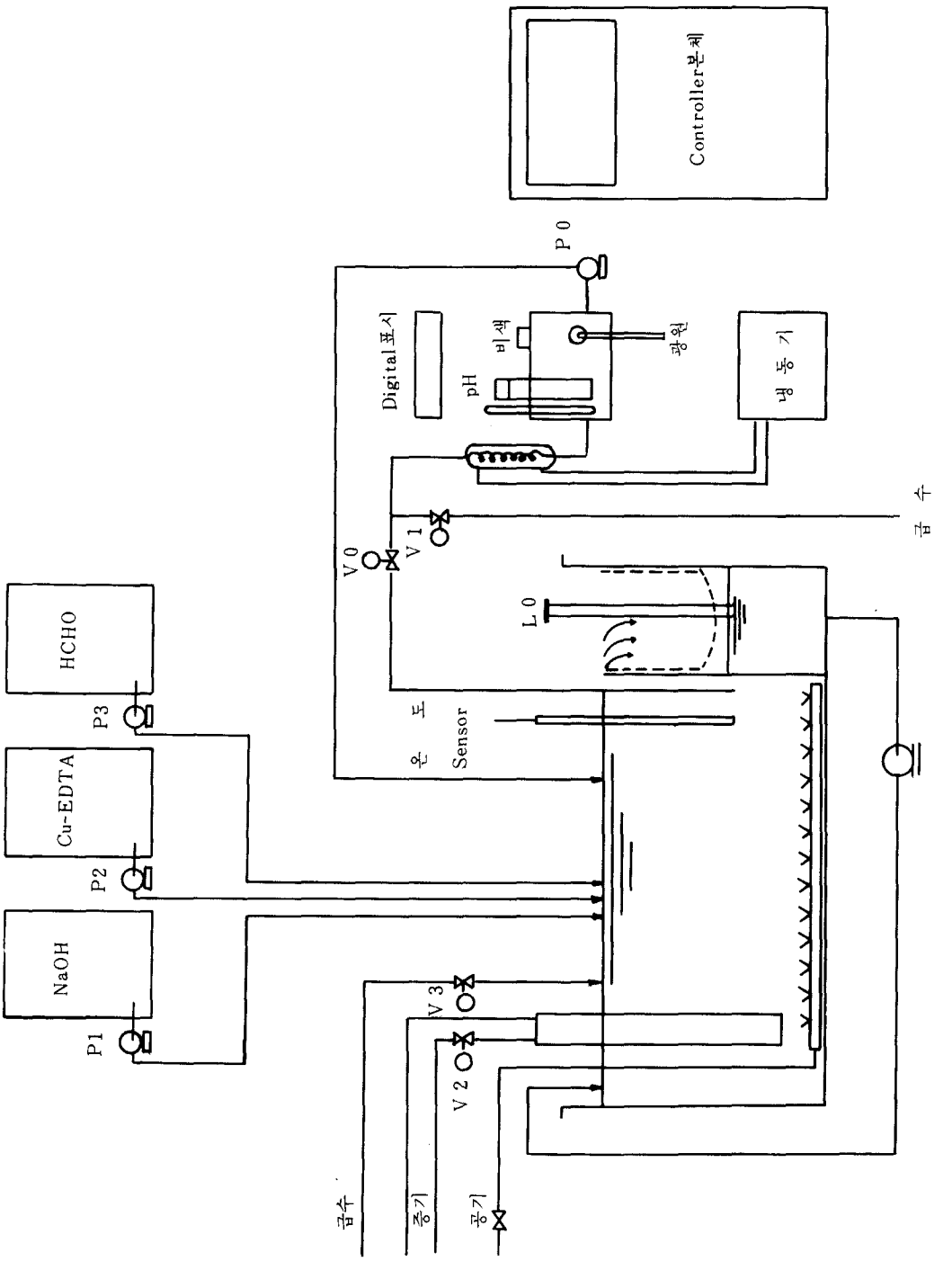

그림2. 무전해 구리도금욕 Controller Syetem

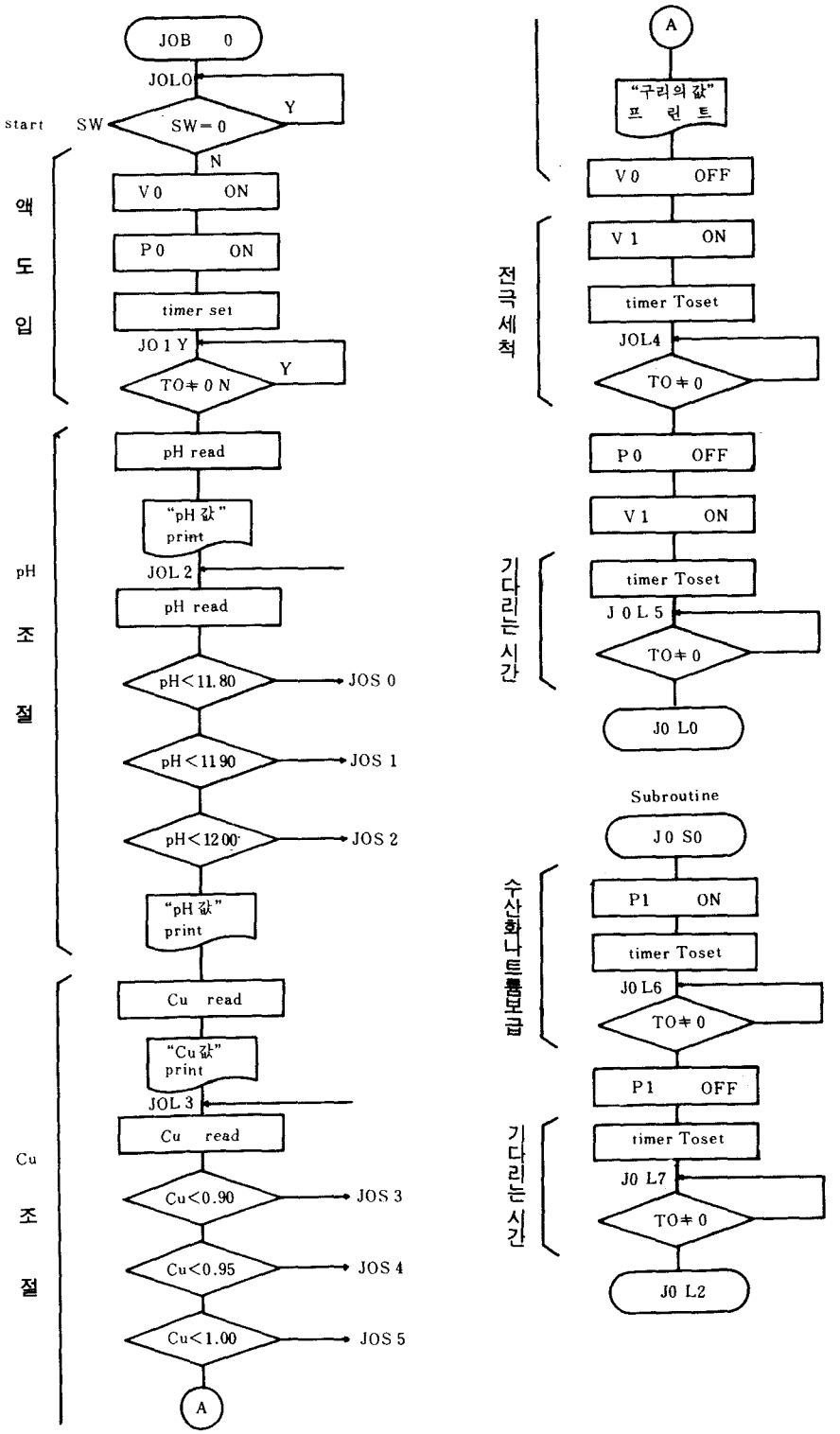

그림3. 욕관리 Program의 flow Chart예

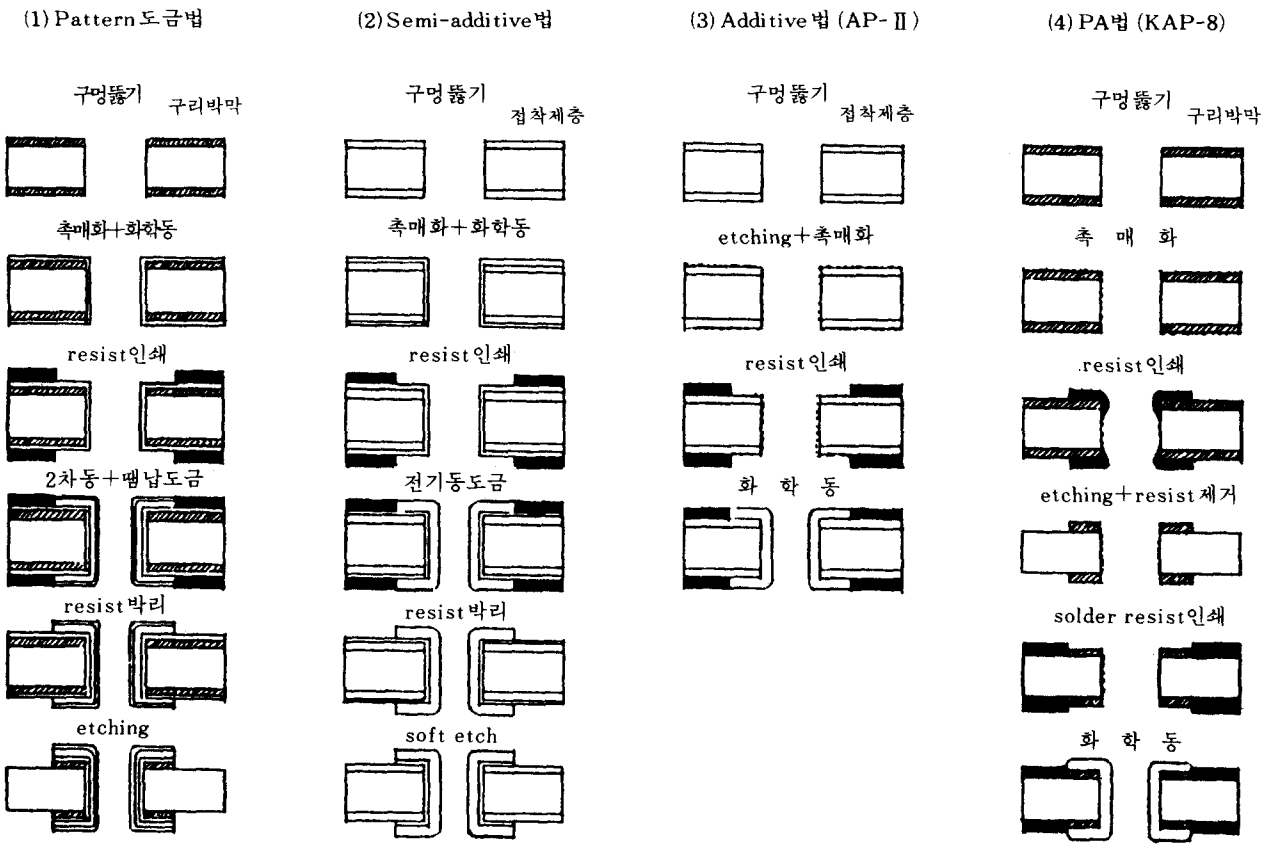

그림4. 두꺼운 무전해 구리도금의 응용예