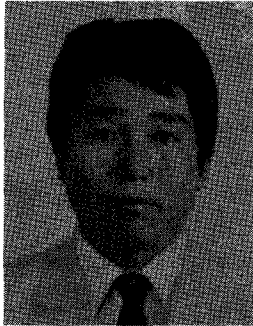


無電解 鍍金の原理



金 弘 球
〈산업기술정보원 책임연구원〉

目 次

- 1. 머리말
- 2. 종류와 특징
- 3. 연구개발 현황
- 4. 맺는말

〈이번호에 전재〉

1950년대 纖維工業, 1960년대 石油化學과 合成樹脂事業, 1970년대 自動車 産業에 이어, 1980년대의 電子와 半導體 産業 등이 각광을 받으면서부터 표면처리 중에서, 특히 無電解 鍍金에 대한 연구가 활발히 진행되었습니다.

그동안 국내 도금기술은 선진국에 비해 크게 낙후된 대표적 취약기술의 하나이며, 이것은 국내 수출제품의 경쟁력을 떨어뜨리는 요인으로 작용하였을 뿐 아니라, 설상가상으로 최근에는 3D 忌避 현상때문에 인력난을 겪고 있는 업종입니다.

이러한 현실을 극복하기 위해서는, 중단없는 기술개발밖에 없으며, 이에 본고에서는 선진 기술의 동향을 파악하여, 관련 업계에서 최근 현황과 장래 현황을 파악하는데 조금이나마 도움이 되었으면 합니다.

끝으로 여기에서는 무전해 도금을 原理와 各 素材별로 나누어 설명하였고, 無電解 鍍金 工程과 設備 및 鍍金 廢液 처리를 취급하였으며, 응용 분야로는 電磁波 시일드, 電磁部品을 언급하였으며, 첨단 기술로는 레이저 鍍金技術 등을 몇 차례에 걸쳐 연재하겠습니다. (필자 註)

1. 머리말

무전해 도금은 금속염과 환원제가 공존하는 용액으로부터 촉매적인 화학반응에 의하여 금속피막을 석출시키는 새로운 成膜기술이고, 전기도금과 비교하면 그 역사는 얕다. 즉 미국에서 electroless plating이라고 불리우는 무전해 도금은, 금속 이온이 있는 용액 중의 환원제에 의해서 물건 위에 금속이 환원 석출되는 도금을 말하는데, 이것은 이온화 경향에 의한 치환도금(immersion plating)과는 다르다. 또한 무전해 도금을 자기촉매(autocat-

alytic) 도금 또는 화학(chemical) 도금이라고도 하나, 일본 등에서는 무전해 도금 중에 치환도금도 포함해서 언급하는 경우가 있으며, 화학도금이라고 총칭하는 경우도 있다.

그러나, 1944년 美國 Bureau of Standard의 Brenner가 시작한 무전해 니켈이나, Cahill의 동도금 연구를 단서로 하는 초기의 연구 단계에서는, 욕의 안정성이나 코스트의 관점에서 커다란 장애가 있어서, 공업적인 규모로 발전하지 못하였다.

그러나 꾸준한 연구개발에 의해서, 차례로 이들 단점들이 개선됨과 동시에, 무전해 도금의 기능성이 인식되어, 현재는 니켈이나 동 이외에 코발트, 금, 은, 팔라듐 등의 무전해 도금욕이 개발되어, 전자 제품인 메모리 디스크, 세라믹이나 플라스틱 상의 도금 및 경질 크롬 대응의 鐵鋼上 무전해 도금, 사무기기나 컴퓨터 部品上의 도금뿐 아니라 자동차 산업, 항공기 산업 등의 폭넓은 분야에서 實用化가 행하여지고 있다.

여기서는 현재까지 얻어진 자료를 바탕으로, 析出機構를 중심으로 하여 無電解 鍍金의 原理에 대하여 설명하고 연구개발의 현황과 전망을 언급하였다.

2 種類와 特徵

무전해 도금에서는 직류전원을 사용하지 않고, 용액중에 포함되는 환원제의 산화반응으로, 遊離하는 전자에 의해서 금속 이온을 환원하고, 금속 피막으로써 석출시킨다.

무전해 도금액 중에는 金屬 이온과 還元劑가 공존하고, 열화학적으로는 별로 안정된 계가 아니므로, 용액중에서 금속의 석출을 방지하고, 촉매 활성화된 부분에만 선택적으로 성막을 할 수 있도록 금속 이온을 안정화하기 위한 錯化劑, PH의 변동을 방지하기 위한 緩衝劑, 욕의 자연분해를 방지하기 위한 安定劑가 첨가된다. 무전해 도금에서는 환원제의 산화반응에 대하여, 촉매 활성화된 핵을 부여하면, 전기를 통하지 않는 유리, 세라믹 혹은 플

라스틱과 같은 소재에도, 성막할 수 있는 외에도, 전기도금의 경우와는 다르게 전류분포의 영향이 없으므로, 複雜한 形狀의 部品에 대해서도 막두께가 均一한 도금을 할 수 있다. 그리고 무전해 도금에 의해서 임의의 두께 피막을 얻기 위해서는 도금하는 소재의 표면 및 석출한 금속 자체가 환원제의 산화반응에 대하여, 觸媒 活性이어야 한다. 이와 같은 촉매 활성화의 관점에서 도금되는 금속과 환원제의 조합이 결정된다.

즉 무전해 도금액에서 필요한 성분은 다음과 같다.

주 성분...금속염

보조 성분...pH 조정제, 완충제, 착화제, 촉진제, 안정제, 개량제 등이며, 도금액의 수명 연장, 환원제의 효율 향상 등이 그 목적이다.

1) 金屬鹽

석출시키고자 하는 금속염을 말하며, 니켈의 경우 鹽化니켈, 黃酸니켈 등이다.

2) 還元劑

금속 이온에 電子를 주어서 금속으로 還元시키는 藥品을 말하며, 次亞磷酸소다, 水素化 硼素나트륨, 하이드라진 등이다.

3) pH 調整劑

가성소다, 水酸化 암모늄, 無機酸 등이며, 도금의 速度, 還元效率, 安定度 등을 調整해 준다.

4) 緩衝劑

금속 이온이 금속으로 환원되면, pH의 變動, 즉 $Ni^{+2} + H_2O + 2e^- \rightarrow Ni + 2H^+$ 등의 반응으로 pH는 낮아진다. 따라서 이들의 pH 조정을 위해서 구연산 소다, 아세트산 소다, 붕산, 탄산 등 해리함수가 적은 염이나 산을 사용한다.

5) 錯化劑

중성이나 알칼리성 용액에서는 니켈, 구리 등은 수산화물로 되어 침전한다. 이때 암모니아수를 사용하면, 착화제 또는 pH 조정제로도 작용하여 알칼리성에서도 沈澱하지 않는

다. 가성소다는 pH 조정만 되기 때문에 침전한다. 산성액에서는 니켈 이온이 침전하지 않으나 次亞磷酸소다가 환원 작용을 하면서 亞磷酸이온(PO_3^{-3})이 되고, 이것이 축적되어 亞磷酸니켈 $[Ni_3(PO_3)_2]$ 로서 침전될 우려가 있어서 수명 연장의 목적으로 착화제를 구연산 소다, 아세트산 소다, 에틸렌글리콜 등을 첨가한다. 또한 이들은 pH 완충제이기도 하다.

6) 促進劑

도금 속도를 促進시키면서 수소가스의 발생을 억제하여 금속의 석출을 효율적으로 행하기 위하여 미량 첨가한다. 대표적으로는 黃化物, 弗化物 등이 있다.

7) 安定劑

도금할 표면 이외의 장소에 환원 반응을 억제하는 역할을 한다. 즉 도금액의 自然分解 등을 억제하며, 도금액의 노화로 생긴 침전과 환원제와 반응하여 水素가스가 발생하는 것을 방지한다. 납의 鹽化物, 黃化物, 窒酸物이 일반적으로 사용된다.

8) 改良劑

光澤을 부여하는 등 도금층의 상태를 좋게 해주는 것을 말하며, 일반적으로 界面活性劑를 미량 첨가한다.

그리고 현재까지 보고된 대표적 무전해 도금욕과 환원제의 종류를 <表 1>에 나타냈다. 차아인산염은 니켈과 같은 d-전자 궤도에 공극을 가진 VIII족 금속에 대하여는 환원제로써의 작용을 하지 않는다. 반면, 수소화 붕소화합물은 어느 금속에 대해서도 환원제로써의 기능을 하고, 高活性을 나타내는 반면, 옥의

<表 1> 무전해 도금의 종류와 환원제

도금의 종류	환원제
니켈	NaH_2PO_2 , DMAB, KBH_4^* , $N_2H_4^*$
코발트	$NaH_2PO_2^*$, DMAB*, KBH_4^* , $N_2H_4^*$
팔라듐	$NaH_2PO_2^*$, $Na_2HPO_3^*$
동	HCHO*, DMAB*, KBH_4^*
은	DMAB*, KBH_4^*
금	DMAB*, KBH_4^*

*알칼리성 영역, DMAB : 디메틸아민보란

안전성에 문제가 있다. 또, 환원제의 산화속도 및 산화 환원 전위는 pH가 낮아지게 되면 환원제의 산화속도나 환원력이 저하하기 때문에, <表 1>에 나타낸 *표의 금속과 환원제의 조합으로 일칼리성의 도금욕이 사용된다.

예를 들면, 동, 은, 금 등의 IB족 원소의 경우에는 HCHO, DMAB, KBH_4 등을 환원제로 하는 산성 타입의 도금욕은 만들 수 없다. 또 니켈의 경우에는 차아인산염이나, DMAB는 산성으로부터 알칼리성의 영역에서 사용할 수 있으나 촉매 활성이 낮은 코발트에서는 알칼리성의 영역에서밖에 사용할 수 없다.

日本の ONO(大野) 등은 여러 가지의 금속 전극에 대하여, 환원제의 산화반응에 대한 觸媒活性을 전기 화학적인 수법으로 평가하였는데, 이것은 무전해 도금의 석출속도를 예측하는데 유효하다. 일반적으로, 무전해 도금에 사용되는 환원제는 그 산화과정에서는 먼저 최초로, B, N, P 원자에 직접 결합한 수소의 빼어내기 반응이 일어나므로, 수소 전극반응으로 지적되고 있는 것과 같은 양이다. 환원제의 산화반응에 대한 촉매 활성과 d-전자 궤도의 공극의 사이에는 강한 상관성이 보인다.

3. 研究開發 現況

무전해 동도금에서는 서브미크론(sub-micron) 정도의 얇은 불임용으로 룯셀염을 착화제로 하는 室溫 타입의 鍍金溶을, 우수한 기계적 특성이 요구되는 뚜꺼운 불임용에는 EDTA를 착화제로 하는 高溫 타입의 鍍金溶이 사용되고 있으나, 어느 경우에도 환원제로는 포름알데히드를 사용한다.

高溫타입의 무전해 동도금욕에서는 反應物質의 濃度를 조절함으로써, $10\mu m/h$ 정도의 석출속도를 얻을 수 있으나, 석출물의 物性을 고려한다면 $3\sim 5\mu m/h$ 정도의 석출속도가 실용화의 限界이다. 이 한계를 더욱 향상시켜 뛰어난 물성의 석출물을 얻기 위하여, 안정제, 착화제, 物質移動 등의 因子를 고려한 연구

개발이 진행되고 있다. 또한 석출물의 水素胞化의 문제가 日本의 Nakahara(中原) 등에 의해서 지적되고 있으나, 獨逸의 Meerakker 등은 수소취화를 방지하여 환원제의 利用效率를 향상시키기 위해 포름알데히드로부터 빼낸 水素를 한층 더 酸化시키기 위해 백금, 팔라듐, 니켈 등의 금속염을 미량 첨가한 새로운 무전해 동 도금에 대하여 검토한 결과, 수소의 산화반응에 촉매 활성을 첨가하면, 수소 가스의 발생이 억제되어 석출물의 延性이 개선된다는 것을 확인하였다.

그러나 환경·위생상의 관점에서 포름알데히드에 대신할 새로운 환원제가 요구되고 있는데, 현시점에서는 2가지 방법이 제안되고 있다.

하나는 水素化 硼素 化合物 혹은 DMAB를 還元劑로 하는 방법인데, 환원제의 코스트 및 용액의 안정성의 관점에서 실용화가 어려우며, 다른 하나는 次亞磷酸鹽을 환원제로 하는 방법인데, 동은 次亞磷酸 이온의 산화반응에 대하여 촉매활성을 나타내지 않으므로 自己 觸媒的으로 반응을 진행시키기 위하여 미량의 니켈 이온을 첨가한 무전해 동도금욕이 개발되고 있다.

이 방법에서는 共析된 니켈상에서 차아인산 이온이 산화됨으로써 자기 촉매적으로 석출반응이 진행되며, 弱알칼리性으로 조작함으로써 종래의 무전해 동도금보다도 고속화가 달성될 수 있으나 석출물의 比抵抗이 높은 것이 단점이다.

무전해 니켈도금은 美國의 Brenner에 의하여 발견된 이래, 많은 욕이 개발되고 있으며, 무전해 동도금과 비교해서 압도적으로 욕의 종류가 많다.

무전해 니켈 도금에서는 차아 인산염, 디메틸아민보란(DMAB), 수소화붕소화합물, 하이드라진 등 환원제의 종류가 많은데, 그것은 前 2者の 환원제가 산성에서 알칼리 영역까지 사용가능하기 때문이다. 최근에는 燐 또는 붕소 함유율이 높은 非晶質 Ni-P 합금이나

Ni-B 합금이 주목이 되고 있고, 그 析出機構에 대한 검토가 행하여지고 있다. 특히, 燐 함유율이 10wt.% 이상의 비정질 Ni-P 합금은 내식재료 혹은 非磁性 재료로서 實用化가 이루어지고 있다. 하드 디스크용 밀바탕 도금에 사용되는 非磁性 Ni-P 합금은 磁性膜 코팅 단계에서 高溫이 되기 때문에 非磁性의 耐熱性을 향상시키기 위해 Ni-Cu-P 合金욕이 개발되었다. 이와 같이 무전해 니켈 합금의 다원화에 의해서 필요한 機能性을 얻을 수 있게 됨으로써 Ni-P 합금 혹은 Ni-B 합금에 텅스텐이나 몰리브덴 등을 共析시킨 3元 合金을 시작으로 No-Ni-Re-P나, Co-Ni-W-Re-P 합금 등의 4-5元 합금도 가능성 재료로서의 實用化가 진행되고 있다. 後 2者の 코발트基 합금은 垂直 磁性 皮膜으로써 주목받고 있는데, 析出物의 磁氣特性에 대하여는 日本의 Osaka, Takano 등이 발표하였다.

이와 같이 니켈基 혹은 코발트基 합금의 多元化에 의해서, 새로운 機能性 材料의 設計가 행하여지고 있다. 貴金屬에서는 옛부터 금도금에 대한 연구가 행해지고 있으나 置換鍍金에 의한 것이 많고, 수소화 붕소 칼륨 또는 디메틸아민보란을 환원제로 하는 자기 촉매적 무전해 금도금욕은 日本의 Okinaka 등에 의해서 개발된 것이 최초이며, 그후 日本의 Takakura나 美國의 Ali 등에 의해서 이 욕의 개량이 진행되었으나, 이 욕의 치명적인 결점은 니켈의 오염에 대해서 대단히 약하다는 것이다. 이 점을 개량하기 위해서 러시아의 Iacovangelo 등은 하이드라진을 환원제로 하는 表面 觸媒型 무전해 금도금욕을 개발하였다. 이것은 置換鍍金도, 自己 觸媒鍍金도 아닌 욕이며, 하이드라진의 산화반응에 대해 觸媒 活性이 금과 니켈 素地에서 다르다는 것을 이용하여 니켈 素地上에다 금도금을 할 때 사용하도록 개발된 것이다.

금은 하이드라진의 산화 반응에 대하여 촉매 활성이 아니기 때문, 니켈소지가 도금액과 접촉하고 있을 때만 금의 석출이 일어나고,

니켈소지가 금으로 완전히 피복된 단계에서 금의 석출은 정지한다. 이 옥의 안정성은 아주 양호하고, 消耗한 試藥을 보급하면 와이어 본딩이나 컨택트用 부품의 금도금에 1년 이상 문제없이 사용할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

또한, 日本의 Ono 등은 아스콜빈酸을 還元劑로 하는 非시안系の 酸性 무전해 금도금욕을, 美國의 Molenaar은 동의 촉매 활성을 이용함으로써, 포름알데히드를 환원제로 하는 무전해 금도금욕의 개발을 진행하고 있다. 무전해 도금에 대신할 새로운 저렴한 재료로써, 팔라듐이 주목되고 있으나, 美國의 Athavale와 日本의 Mizumoto 등은 차아인산염을 환원제로 하는 무전해 팔라듐 도금의 연구개발을 진행하고 있다.

무전해 은도금에 관해서는 수소화 붕소 칼륨을 환원제로 하는 은도금욕이 검토되고 있으나, 무전해 은도금에 대한 연구 결과는 적으며, 이외에 RU나 OS 등의 무전해 도금에 대한 報告書도 있다.

이와 같이 貴金屬 鍍金에서도 새로운 금속이나 종래와는 다른 환원제에 대한 연구개발이 진행되고 있으나, 貴한 標準 電極電位를 가지는 이들 금속의 무전해 도금욕은 무전해 니켈이나, 무전해 동도금욕과 비교하여 안정성에 문제가 있는 경우가 많으므로, 이 點의 改善이 嚮望된다.

4 맺는말

무전해 도금의 석출기구를 중심으로 그 원리 및 연구개발의 상황에 대하여 설명하였다. 현재 무전해 도금으로 얻어지는 금속 피막도 다양화되고, 니켈 및 코발트기 합금도금에서는 다원화에 의한 高機能性 皮膜의 연구개발이 진행되는 한편, 무전해 동도금에서는 高速度와 高品質化를 指向하는 연구가 행하여지고 있다. 또한, 귀금속 도금이나 동도금에서는 종래와는 다른 환원제나 방식에 의하여 親規 무전해 도금욕이 개발되거나 세라믹 基板으로의 무전해 도금도 차츰 큰 시장이 되어가고 있으므로, 將來의 發展이 期待된다. <♣>

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>

매월	주	월 요 일	목 요 일	상담 시간
	1주	김영길 변리사	황종환 변리사	14:00~17:00
	2주	박상수 본회상근부회장	.	.
	3주	김영길 변리사	.	.
	4주	김관형 본회상근이사	.	.