

무전해 은도금층과 전기도금층의 형성에 관한 연구

임종주, 민병승, 정원섭, 김인곤*, Gerard P. Martins**

부산대학교 금속공학과, * 동의대학교 신소재공학과,
** 마인즈대학교 금속재료공학과

A Study on Ag Electroless Deposits and Electrodeposits

J. J. Lim, B. S. Min, W. S. Chung, I. G. Kim* and Gerard P. Martins**

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735 Korea

*Department of Materials Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714 Korea

**Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Colorado School of Mines, USA

Abstract

Silver was deposited on glass by electroless plating and electroplating. Surface properties were investigated using the AFM. Crystal structure of deposit layers was confirmed by TEM and XRD. Electroplating is performed by DC plating and pulse plating, respectively

This study resulted in followings ; first, deposit of electroless plating showed fine grain and was similar to the amorphous structure. Second, electrodeposit on the electroless layer was revealed following results ; (1) more uniform layer and finer grains were obtained with increasing frequency (2) more isotropic structure was obtained with increasing frequency (3) finer grains at 25% duty cycle was obtained (4) grain size and roughness of the silver deposit was decreased with increasing frequency.

1. 서 론

최근의 전자관련 산업에서는 높은 용융점과 화학적 안정성을 가지는 세라믹재료와 같은 부도체가 많이 사용되고 있다. 이러한 세라믹재료의 전자산업에의 응용에서는 재료에 전도성을 부여할 수 있는 금속막의 형성은 필수조건이다. 전도성의 금속막 형성방법에는 화학증착법(CVD), 스퍼터링

(Sputtering), 물리증착법(PVD) 등 여러 가지가 있으나 일반적으로 각광받는 방법으로 무전해도금법이 시행되고 있다¹⁾.

본 연구에서는 전자산업에 응용시 전기전도성이 가장 우수한 은(Ag)을 사용하여 도금을 행하였다. 일반적으로 은(Ag)은 인체에 무해하고 외관이 아름답다우며, 전기와 열의 양도체이며 공업적으로는 납땜성과 내열성이 좋고 윤활성이 우수하며 산소

와의 친화력이 적어 장식부품이나 전자부품, 기계 부품에 많이 사용되고 있다. 그리고 유리 (glass)는 투명성, 절연성과 기계 가공적인 특성 때문에 광학 통신장비 (optical communication)와 전자재료 분야에서 유용하게 쓰이고 있다²⁾.

유리 위의 무전해도금은 밀착력을 높이기 위해 증기 블라스팅, 호오닝, 벨트연마 등의 기계적인 방법으로 표면을 거칠게 하거나 크롬산, 황산, 불산과 같은 용액에서 에칭을 한다³⁾. 에칭 후 SnCl₂를 이용하여 표면을 감수성화하고 NaOH를 함유한 용액에서 활성화를 시켜 유리 위에 전착이 잘 되도록 활성화를 시킨다⁴⁾. 보고된 논문에 의하면 민감화, 활성화의 2단계 공정이 무전해 도금시 우수한 밀착강도를 갖는다고 보고 되어 있고⁵⁾, 일반적으로 부도체위에 무전해 은도금에는 포름알데히드 (Formaldehyde ; HCHO)와 소비톨 (Sorbitol)을 금속이온의 환원제로 사용한다⁶⁾. 무전해 도금에 의한 금속박막의 제조는 전기적 에너지를 사용하지 않고 금속염, 환원제, 착화제가 주성분인 용액에서 금속이온을 환원, 석출시켜 소재 (substrate)의 표면에 도금을 하는 것이다. 무전해 도금은 습식법이므로 복잡한 부분에도 기공이 없는 균일한 막을 형성할 수 있고, 장치비가 저렴하여 연속생산에 의한 대량생산이 가능하다는 이점을 가지고 있다. 하지만 도금속도가 느리며 도금조건이 도금액의 조성에 따라 민감하게 변하며 도금액의 수명이 짧고 관리가 어려운 단점이 있다.

이런 무전해 도금층위에 전기도금을 행하는 이유는 외관과 물성의 향상과 무전해 도금에서 얻지 못한 박막의 두께를 보상하기 위하여, 목적으로 하는 금속이온을 함유하는 용액 속에서 소재를 음극으로 하여 이의 위에 금속이온을 전착시킨다. 펄스 (pulse)도금의 특징은 높은 전류밀도에 의한 전착, 즉 높은 과전압에 의한 도금이 가능하여 높은 전류효율과 낮은 표면조도 그리고 결정립의 미세화 등에 따른 많은 이점⁷⁾을 가지고 있다. 하지만 펄스도금을 통하여 광택이 있고 기공이 없으며

강도가 크고 밀착성도 양호한 도금층을 얻기 위해서는 전류밀도, 온도, pH, 첨가제 등의 여러 변수가 존재하므로 이의 최적조건 도출이 힘들다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 전자재료로서 많이 사용되는 은 (Ag)을 유리 위에 각각 무전해 도금과 전기도금을 행하여 표면의 형상 및 여러 특성들을 비교하였다. 전기도금의 경우는 유리표면에 먼저 무전해 도금을 행한 후 전기도금을 하여 여러 도금 표면 특성들을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구의 전체적인 실험방법은 Fig. 1과 같다.

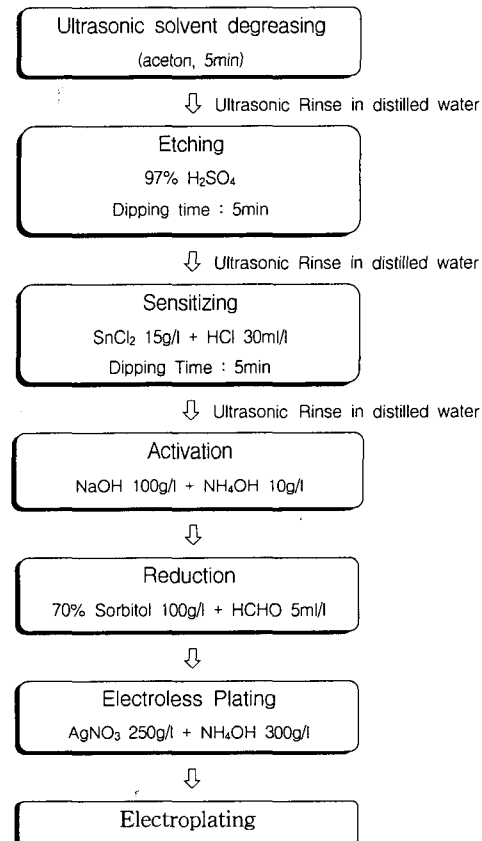


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure

먼저 시편의 전처리를 행한 후 무전해 도금을 행하였고 그 다음 전기도금을 행하였다.

시편은 유리 (Byrex glass) $5 \times 5 \times 0.3\text{cm}$ 크기의 사각형 판유리를 채택하였다. 먼저 시편에 묻은 지문과 먼지 등의 불순물을 제거하고, 아세톤으로 초음파세척을 5분간 행하였다. 전처리과정의 첫 단계인 에칭을 97% H_2SO_4 용액에서 행하고, 증류수로 초음파 세척하여 표면의 불순물과 잔류 황화물의 양을 최소화하였으며, 민감화처리 용액인 SnCl_2 15g/l + HCl 30ml/l 용액에서 민감화처리를 행한 후에 증류수로 세척 뒤 수분을 제거하였다. 지름이 10cm, 높이가 3cm인 원반형의 유리를 도금욕조 (plating bath) 로 하여 활성화용액 (NaOH 100g/l + NH_4OH 10g/l) 내에 시편을 담귀 5분간 교반기로 교반을 하였다. 이 욕에 환원제 (70% Sorbitol 100g/l + HCHO 5ml/l) 를 첨가하여 교반으로 용액이 골고루 섞이도록 하여 5분간 유지시켰다. 일반적으로 무전해 은도금에서 사용되는 NaOH 는 활성화제로 은의 전착을 보다 좋게 해준다고 보고되고 있다⁴⁾. 그 후 이 욕에 은 용액 (AgNO_3 250g/l + NH_4OH 300g/l) 을 넣으면 즉시 은의 전착이 일어난다.

이후 전착된 시편을 전기도금시 모서리 부분에서 금속이온의 국부적인 성장을 막기 위해 절연성 페인트를 이용하여 절연시켰다. 그리고 한 면만의 도금을 위해 뒷면 역시 절연시켰다. 무전해 도금된 시편을 정류기를 사용하여 전기도금을 Table 1의 조건으로 하여 행하였다. 전기도금의 욕조 (bath) 는 자체 제작하였고, 상용화되고 있는 전기 은도금용액 (Ag 가 125g/l용액) 을 사용하였다. 양극으로는 백금망을 사용하였다.

도금된 시편의 결정성과 구조분석을 XRD로 분석하였고 표면조도와 형상은 AFM으로 분석하였다. 그리고 TEM으로 도금층의 결정성과 피막성을 분석하였다.

Table 1. Electroplating condition

	Peak Current density (A/dm ²)	Frequency (Hz)	Duty cycle (%)	Plating Time (min)
DC	2.5	-	-	1
Pulse	2.5	500, 1000, 5000	25, 50, 75	1

3. 결과 및 고찰

3.1. AFM (Atomic Force Microscopy) 을 이용한 표면분석

무전해 도금층과 전기도금층의 표면형상을 연구하기 위하여 AFM을 이용하였다. 주사크기 (scan size) 를 가로와 세로 $5\mu\text{m}$ 로 주사속도 (scan rate) 를 2.54Hz로 하여 촬영하였다. 여기서 한 조건에 2개의 그림이 나오는데 왼쪽의 경우는 Height-mode이고 우측의 그림은 Diffraction-mode이다. Fig. 2에서 무전해 도금의 경우 치밀하고 평탄한

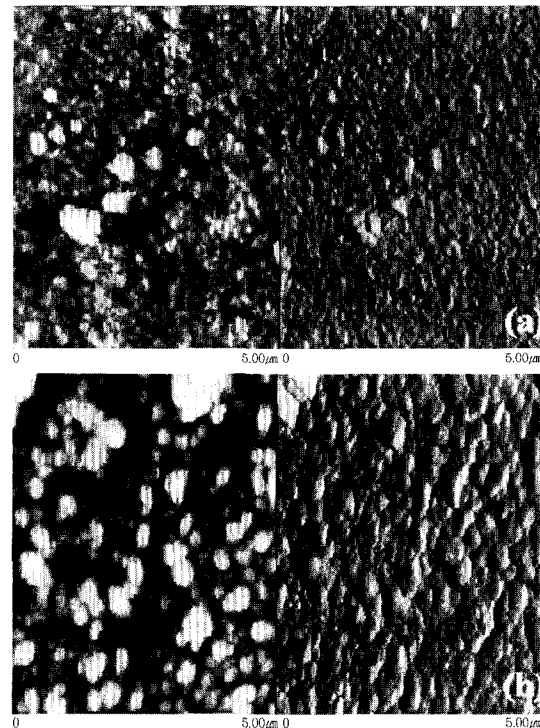


Fig. 2. AFM images of silver deposits (a) Electroless (b) DC (scan size $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

도금층을 얻은 것을 볼 수가 있다. 이 시편 위에 전기도금을 행하였다. 여기서 Ag의 경우 전하이동 과전압(charge transfer overpotential)이 비교적 낮아서 핵 생성보다는 성장이 더 잘 일어나고 높은 표면 확산속도를 가진다^{7,8)}. 따라서 전기도금시 핵 생성에 의한 성장과 흡착원자의 표면확산이 잘 일어나서 직류도금의 경우는 피라미드형태와 같은 결정 성장을 관찰할 수 있는데 이것은 전형적인 우선 성장 배향을 가지는 것으로⁹⁾ Ag가 성장하기 가장 유리한 <111>방향으로 성장했다는 증거가 된다(Fig. 2b). 그러나 펄스도금에서는 Duty cycle이라는 전류 인가시간 대 휴지시간의 비의 차이에 따라 주파수가 증가할수록 큰 결정립의 수는 점점 감소하고 비슷한 크기를 가진 결정립의 수가 증가하였다. 입자의 크기도 점점 감소하며 모양도 둥근 형태에 가까워진다는 것을 볼 수가 있다. 이것은 흡착원자의 표면확산을 억제시켜 결정성장 방향이 다양해진다는 것을 보여주는 것으로¹⁰⁾, 펄스도금의 전류 휴지시간(off-time) 동안에는 금속이온의 흡착이 일어나 많은 핵 생성 장소를 제공하며, 전류 인가시간(on-time) 동안에는 핵 생성과 결정성장이 일어나기 때문으로 사려된다. 이는 펄스도금에서 결정성장에 대한 금속이온의 표면확산의 기회는 줄어들고 핵 생성 장소가 증가하기 때문으로 보여진다¹¹⁾는 보고와 비교적 일치하고 있다. 그러나, Ag는 열역학적으로 큰 결정립이 안정⁸⁾하므로 휴지시간 동안 재결정화가 일어난다. 즉 핵 생성 속도에 영향을 미치는 주요인자는 전류 인가시간시의 과전압이지만 휴지시간 동안 금속이온 흡착과정도 영향을 미치며 결정성장은 주로 on-time 동안에 일어나지만 Ag의 경우엔 off-time 동안의 재결정화로 인해 결정입자가 커질 수 있다고 생각된다.

3. 1. 1 펄스(pulse)도금의 주파수에 따른 도금층의 표면형상 펄스도금의 특징중 하나인 고 전류밀도 전착,

즉 높은 과전압에서의 전착은 핵 발생에 큰 영향을 미친다. 특히 거시적인 전석 형태는 물질이동 현상에 의존하나 미시적 특성 즉 결정립경, 우선 방향, 다공성 등을 지배하는 것은 핵 발생과 성장에 있다.

핵 생성속도에 영향을 주는 주 인자는 적용된 과전압(η)이다. 과전압은 금속전착에 대한 평형전위를 초과하는 전위이다. 높은 과전압에서는 표면 위에 2차원 핵 생성이 가장 일반적인 핵 생성공정이다¹²⁾. 2차원 핵 생성속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

핵 생성속도(Nucleation rate)

$$= A \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (1)$$

A는 상수이고 k_B 는 볼츠만 상수, T는 절대온도이고 ΔG_c 는 임계 핵 생성 자유에너지²³⁾를 나타낸다.

여기서 ΔG_c 는 과전압과 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\Delta G_c = \frac{\pi h \gamma^2 M}{n F \rho |\eta|} \quad (2)$$

h 는 단층 도금층(monolayer deposit)의 두께, γ 는 금속의 표면장력, M은 금속의 분자질량, n은 반응에 참여한 전자수, F는 패라데이 상수, ρ 는 금속의 밀도이고 η 는 과전압이다.

이때 상수들을 포괄하여 취하면

$$k_2 = \frac{\pi h \gamma^2 M}{n F \rho k_B} \quad (3)$$

따라서 2차원 핵 생성속도는 다음과 같다.

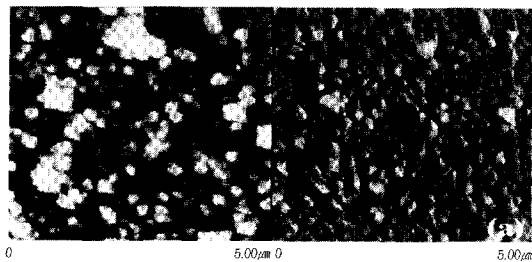
핵 생성속도(Nucleation rate)

$$= A \exp\left(\frac{-k_2}{T|\eta|}\right) \quad (4)$$

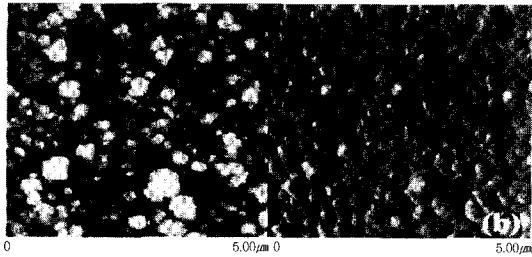
즉 과전압의 증가는 핵 생성에 대한 임계 자유 에너지를 낮추어 핵 생성속도를 증가시켜 표면에 많은 핵의 존재로 인한 보다 작은 결정립을 얻을

수 있다. 따라서 펄스(pulse)를 이용한 전기도금에서는 다른 첨가제를 첨가하지 않고도 광택 및 강도를 가진 미세 결정립을 얻을 수 있다.

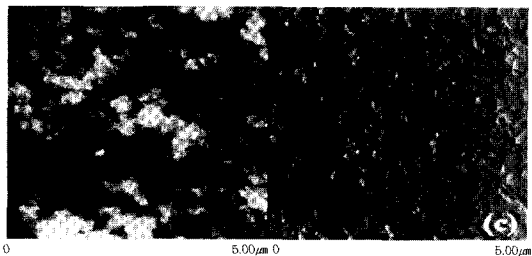
즉 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직류도금에 의해 얻은 도금층은 그 입자가 매우 크고 Ag의 주 성장방향인 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 성장한 피라미드형태의 입자를 볼 수 있다. 하지만 펄스(pulse)도금에서는 주파수가 증가할수록 높은 과전압으로 무전해 도금층위의 전기 도금층은 핵 발생속도가 급격히 증가하게 된다. 따라서 흡착원자들의 표면확산이 줄어들게 되어 여러 방향으로의 핵 생성에 의해 결정입자가 미세해지고 입자의 형태가 등글며



(a) PC 500Hz 50%



(b) PC 1000Hz 50%



(c) PC 5000Hz 50%

Fig. 3. AFM images of silver deposits pulse-plated by frequency (scan size $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

입자의 밀도가 높아지는 것을 볼 수 있다.

3. 1. 2 펄스(pulse)도금의 Duty Cycle에 따른 도금층의 표면형상

펄스 전기도금에서 Duty Cycle이란 펄스의 한 주기에서 전류 인가시간이 차지하는 비율을 나타낸다. 즉 직류 파형인 경우는 적용된 전류의 변화 없이 일정하게 흐르게 하지만 펄스도금과 같은 경우는 이런 전류를 변조시켜서 전류를 흐르고 차단하게 하는데 한 주기의 Pulse에서 전류가 흐르는 시간의 비가 Duty Cycle이다.

$$\text{cathodic duty cycle} : \theta_c = \frac{t_{on}}{t} \quad (6)$$

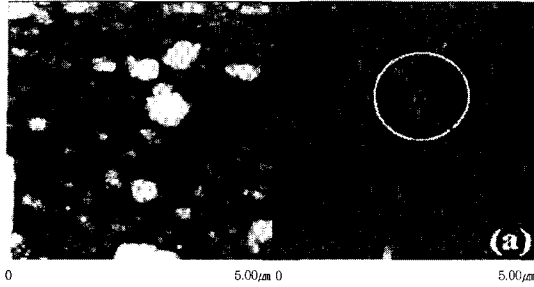
$$\text{anodic duty cycle} : \theta_a = \frac{t_{off}}{t} \quad (7)$$

여기서, $t = t_{on} + t_{off}$ 이다.

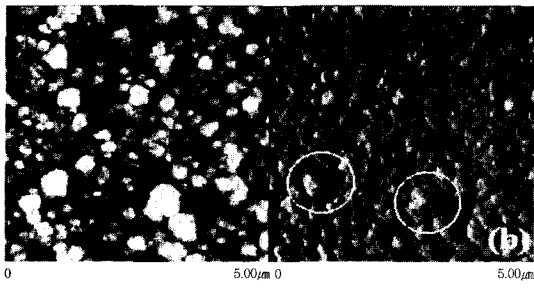
Fig. 4는 주파수를 1000Hz로 고정시키고 Duty Cycle을 25, 50, 75%로 변화시켰을 때의 표면의 형상을 보여주고 있다.

(a) Duty cycle 25%

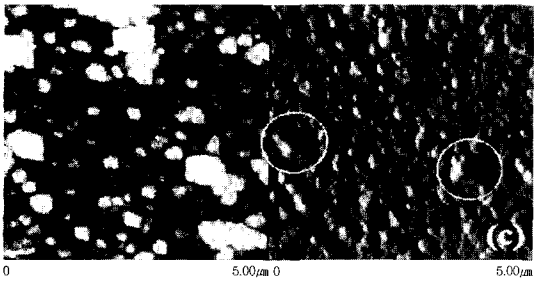
전기도금에서 결정화 과정은 먼저 핵 생성이 일어나고 성장이 된다. 특히 펄스도금의 경우는 짧은 on-time으로 핵 생성 후 결정성장이 일어날 시간이 충분하지 않다. 대신 긴 off-time으로 흡착된 원자의 표면확산이 일어나서 재결정이 일어나는 것으로 보고되어지고 있다. 이 경우 off-time이 길어 금속이온의 흡착이 활발해 핵 생성 site를 증가시키고 짧은 on-time동안에 핵생성을 일어나서 핵이 성장할 시간이 충분하지 않다. 따라서 낮은 Duty cycle에서 결정입자 미세화에 기여를 하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서도 저주파수의 경우를 살펴보면 작은 핵들도 많으나 off-time 동안의 재결정화를 통해 큰 결정입자가 존재하는 것을 알 수가 있었다. 하지만 고주파수로 갈수록 재결정보다는 과전압 증가로 인한 핵 생성



(a) PC 1000Hz 25%



(b) PC 1000Hz 50%



(c) PC 1000Hz 75%

Fig. 4. AFM images of silver deposits pulse-plated by duty cycle (scan size 5µm×5µm)

속도의 증가가 지배적인 것을 알 수 있다(Fig. 4a).

(b) Duty cycle 50%

재결정화와 결정성장의 조건을 적당히 갖춰 25%나 75%의 중간정도의 결정입자를 가지고 표면 조도도 중간값을 가지는 것을 볼 수가 있다(Fig. 4b).

(c) Duty cycle 75%

저주파의 경우 재결정화가 일어날 시간은 짧으

나 긴 on-time 동안에 핵 생성 후 결정 성장이 일어나 비교적 큰 결정이 많으며 미세한 입자들도 어느 정도 존재하나 금속이온의 흡착과정이 짧아 그 수가 적은 것으로 볼 수 있다. 그러나, 이 경우도 고주파로 갈수록 과전압 증가로 인해 on-time 동안에 결정성장보다는 핵 생성 속도가 급속히 증가하여 결정입자가 미세해진 것을 볼 수 있다 (Fig. 4c).

3. 2. 표면조도 (Roughness) 의 변화

Fig. 5에서 주파수에 따른 표면조도의 변화를 볼 수 있는데, 직류도금에 비해 고주파일수록 표면조도가 크게 감소했음을 알 수 있다. Duty cycle로 보면 Duty Cycle이 75%가 가장 큰 표면조도의 값을 나타내며 25%의 경우는 제일 작은 값을 그리고 50%의 경우는 25%, 75%의 중간 값을 보였다. 이는 위에서 서술한 바와 같이 주파수가 높아질수록 높은 과전압이 걸려 핵 생성 속도가 매우 빨라져 미세 결정립을 얻을 수 있다는 보고와 일치한다¹³⁾. 그리고 Duty Cycle에 대해서도 짧은 Duty Cycle에서는 핵 생성에 의한 성장의 시간이 부족하여 미세 결정립을 가지지만 높은 Duty Cycle에서는 결정이 성장하여 보다 큰 결정립을 가지므로 표면조도가 25%가 가장 낮고 75%가 큰 것을 알 수 있다.

3. 3. XRD, TEM에 의한 도금층의 결정성 분석

표면의 결정성을 분석하기 위하여 XRD와 TEM

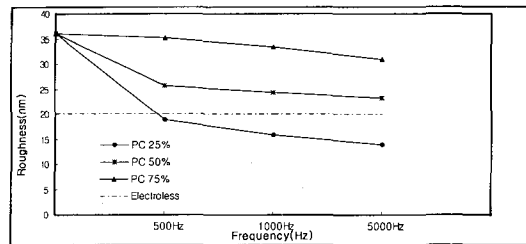


Fig. 5. Roughness with variation of frequency

을 이용하였다. Fig. 6은 직류와 무전해 도금된 시편, 그리고 Duty Cycle을 50%로 고정시키고 주파수에 따른 도금층의 X선 회절 패턴이다. 그림으로부터 무전해 도금의 경우 상대 peak 강도비가 전기도금에 비해 매우 작게 나오고 있다. 이는 무전해 도금층이 매우 미세한 결정립을 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 7의 TEM사진으로부터 전기도금층 사이의 무전해 도금된 입자가 거의 비정질에 가까운 나노결정립 형상을 나타내고 비정질의 회절패턴을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 하지만 직류도금과 펄스(pulse)도금의 경우에는 뚜렷하게 Ag의 주 결정면인 (111)과 (200)면을 보여준다. 직류도금보다는 펄스(pulse)도금의 경우에 (200)면에 대한 상대강도가 크게 나타났으며 펄스(pulse)도금의 경우에도 주파수가 증가할수록 (200)면의 상대강도는 더욱 커지는 경향을 보인다. 하지만 직류도금과 펄스도금의 낮은 주파수에서는 (111)대 (200)의 상대강도비가 크지만 주파

수가 증가할수록 상대강도비가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 전기도금에서 펄스도금의 특징이라 할 수 있는 주파수가 증가할수록 과전압이 증가하게 되고 과전압의 증가로 금속이온들의 표면확산이 줄어 Ag의 주성장 면인 (111)으로의 결정성장이 억제되고 (200)과 같은 다른 결정성장 면으로의 성장이 증가하였기 때문으로 생각되어진다. 이것은 펄스도금시 금속 이온들의 흡착되는 수는 크게 늘어나고 표면 확산이 크게 줄었다는 보고와 일치한다¹³⁾.

4. 결 론

은(silver)을 유리위에 각각 무전해 도금과 전기도금을 행하여 표면의 형상 및 여러 특성들을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 표면의 형상(morphology)은 무전해 은도금의 경우 매우 작은 입자의 형상을 나타내고 있으며, 전기도금의 경우는 비교적 무전해 도금보다 거친 표면을 가지고 있지만 주파수가 증가할수록 그 거칠기는 작아졌다.

2) 표면조도(roughness)나 입자는 무전해 도금을 실시했을 때 작게 나타나고 있고, 전기도금의

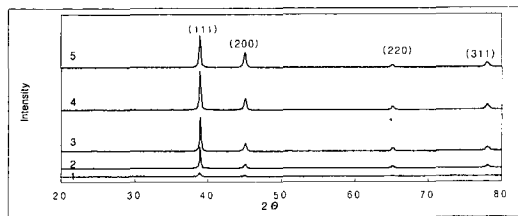


Fig. 6. XRD diffraction peaks for silver deposits

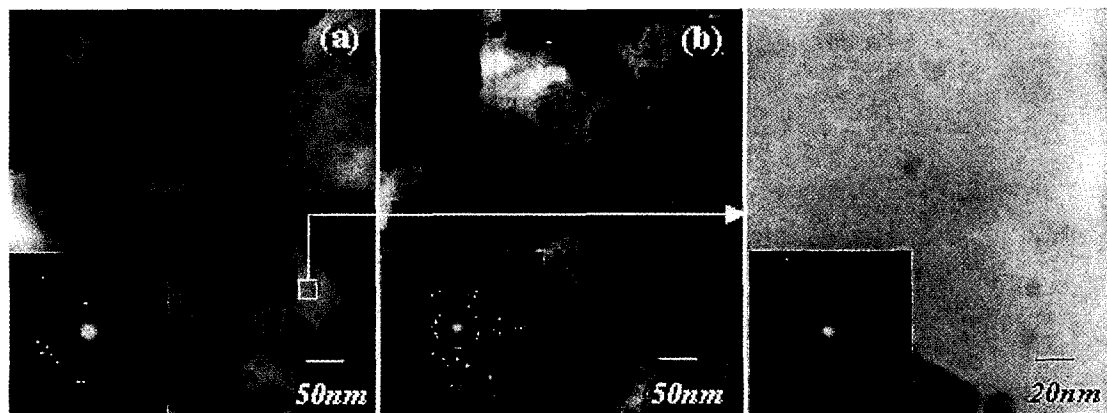


Fig. 7. TEM images of electrodeposits (a) DC, (b) Pulse 1000Hz, 50%

경우 직류보다는 펄스(pulse) 도금을 했을 때 작게 나타나고 있었다. 또한 그 주파수가 증가함에 따라 표면조도(roughness)와 입자의 크기는 작아졌다.

3) XRD에 의한 시편의 구조분석 결과 무전해 은도금의 경우는 비정질상에 가까운 미세한 결정 구조를 가지는 반면 전기도금의 경우는 Ag의 결정성장이 두드러지게 나타났다. 전기도금의 경우는 (111)면이 우선 성장 면임을 보이고 있었다. 그러나 주파수가 증가할수록 (111)면에 대해 상대적으로 (200)면으로의 성장이 증가하였다.

4) TEM을 통하여 분석한 도금의 피막성과 결정성은 무전해 도금층은 입자가 매우 미세하여 비정질적인 패턴을 보였고 전기도금에서 직류도금에 비해 펄스도금에 의한 도금층이 보다 입자의 밀도가 높았다. 각각의 전기 도금층에서 비정질 패턴과 결정질 패턴의 혼합상이 나온 것으로 보아 전기도금층의 입자사이가 무전해 도금층의 입자와 혼입되었기 때문이라 생각된다.

후 기

본 연구는 부산대학교 교수 해의 장기파견 기성회의 연구비 지원에 의해서 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Atsushi Kubota, Nobuyuki Kuora : 금속표면 처리기술 Vol. 37, No. 3 (1986)
2. Taiji Nishiwaki : the 1999 Joint International Meeting, Electrochem. Soc in Hawaii, 1207
3. 이인기 : 알루미늄 세라믹스상의 무전해 Ni-P 도금에 관한 연구, 한양대학교 (1989)
4. Jae-Ho Lee, G.P.Martins : Proceedings of the EPD Congress (1998) 687-694
5. H.Honma, K.Kanemitsu : Plating and Surface Finishing, 74 (1987) 62
6. G.Perger, P.M.Robinson : Met. Fin, 77 (1979) 17-19
7. V.A.Ettel : Appl. of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, (1984) 8-10
8. R.K.Pandey : Handbook of Semiconductor electrodeposition (1996) 24
9. A.M.El-Sherik, U.Erb, J.Page : Surface and Coatings Technology 88 (1996) 70-78
10. R. T. C. Choo, J. M. Toguri, M. El-sherik, U. Erb : J. Applied Electrochemistry, 25 (1994) 384
11. O.Chene, M.Datta, D.Landolt : Oberlache/Surface 26 (1985) 45
12. R. Winand : in Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition 47 Elsevier, Amsterdam (1984)
13. Kenneth J. Bryden, Jackie Ying : J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 10 (1998) 3339-3346