



## 캐피라리 전기 영동법에 의한 비시안 무전해 Au 도금액의 분석

한재호<sup>a,\*</sup>, 김동현<sup>b</sup>

<sup>a</sup>주식회사 이씨텍, <sup>b</sup>주식회사 엠에스씨

## Analysis of cyanide free electroless Au plating solution by capillary electrophoresis

Jaeho Han<sup>a,\*</sup>, DongHyun Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ECTECH Co., Ltd., Incheon, 226165, Republic of Korea

<sup>b</sup>MSC Co., Ltd., Incheon, 21698, Republic of Korea

(Received 18 February, 2022 ; revised 23 February, 2022 ; accepted 26 February, 2022)

### Abstract

In the non-cyanide-based electroless Au plating solution using thiomalic acid as a complexing agent and aminoethanethiol as a reducing agent, analysis of each component constituting the plating solution is essential for the analysis of the reaction mechanism. And component analysis in the plating solution is important for monitoring component changes in the plating process and optimizing the management method.

Capillary Electrophoresis (CE) method is rapid, sensitive and quantitative and could be readily applied to analysis of Au<sup>III</sup> ion, complexing agent and reducing agent in electroless Au plating solution.

In this study, the capillary electrophoresis method was used to analyze each component in the electroless Au plating solution in order to elucidate the complex bonding form and the plating mechanism of the non-cyanide-based electroless Au plating bath. The purpose of this study was to establish data for optimizing the monitoring and management method of plating solution components to improve the uniformity of precipitation and stability.

As a result, it was confirmed that the analysis of thiomalic acid as a complexing agent and Au<sup>III</sup> ions and the analysis of aminoethanethiol as a reducing agent were possible by capillary electrophoresis. In the newly developed non-cyanide-based electroless Au plating solution, it was confirmed that Au<sup>III</sup> ions exist in the form of Au<sup>+</sup> having a charge of +1, and that thiomalic acid and Au<sup>+</sup> are combined in a molar ratio of 2 : 1. In addition, it was confirmed that aminoethanethiol can form a complex by combining with Au<sup>+</sup> ions depending on conditions as well as acting as a reducing agent.

**Keywords :** Cyanide free plating; electroless Au plating; Immersion ating; Autocatalytic plating; Capillary Electrophoresis; Complexing agent; Reducing agent.

## 1. 서 론

Au 도금은, 전기 전도성, 솔더 접합성 등의 물리적 성질 및 내산성, 내약품성 등의 화학적 성질

이 우수하다는 장점을 갖고 있기 때문에 인쇄회로기판(PCB), 세라믹IC패케이지, 반도체 디바이스 등의 접합에 사용된다 [1]~[3]. 뿐만 아니라, Au 도금은 마이크로 전자, 광전자 및 마이크로 시스템 기술에서 수많은 응용 분야를 가지고 있습니다 [4]~[8]. 이러한 전자 부품의 Au 도금은 이전부터

\*Corresponding Author: Jaeho Han  
ECTECH Co., Ltd. E-mail: haneg@nate.com

시안계 전기 Au 도금액이 주로 사용되어 왔으며 [6], 최근 전자부품의 고밀도 실장화, 헤파칩화 등과 더불어 회로의 미세화 및 전기적으로 고립된 부분의 비율이 증가에 의해 무전해 Au 도금 수요가 증가하고 있다 [8]~[12].

무전해 Au 도금으로는 금속염으로 시안화칼륨, 착화제로 시안화칼륨, 환원제로 디메틸아민보란(DMAB) 등을 사용하는 고투용액이 사용된다. 시안화합물은 독성이 대단히 강하기 때문에 작업 환경 및 관리상의 문제가 있으며, 산성에서는 독성이 강한 시안화수소가스를 발생하기 때문에 고투용액 영역에서 사용되고 있다는 점은 세라믹 IC 패키지 소재나 회로의 마스크에 사용되는 레지스트를 침해한다. 또한, 미량의 Ni<sup>2+</sup> 이온의 혼입에 의해 욱 안정성이 현저하게 저하한다는 문제점을 가지고 있다 [10]~[12]. 이러한 난점을 이유로 시안화합물을 함유하지 않고, 안정성이 양호한 중성 도금액의 새로운 무전해 Au 도금액의 개발이 요구된다.

1990년 이후 이와 같은 시안계욕의 문제점을 해결할 목적으로 시안화합물을 전혀 사용하지 않는 비시안계 자기촉매형 무전해 Au 도금액의 개발이 시도되어, 히타치제작소 그룹의 티오황산금염의 특허 [13]를 시작으로 비교적 많은 도금액이 보고되었다 [14]. 비시안계 욱의 대부분은 아황산 또는 티오황산을 착화제로 한 도금액이며, 아황산-티오황산계 도금액의 보고 예로서, 아황산 단독욕 [15], [16], 티오황산 단독욕 [17]이 있고, 또한 아황산-티오황산 혼합계에 대해서는 환원제로서 티오우레아 [18], [19], 아스코르빈산 [20] ~ [22] 등을 사용한 도금액이 보고되었다. 아황산 또는 티오황산계의 도금액은 비시안계욕으로서 비교적 안

정성이 높은 것이 특징이며, 일부 도금액에 대해서는 상품화되어, 프린트배선판 등의 단자 도금법으로 실용화되고 있다 [14], [23].

무전해 Au 도금액에서 Au<sup>n+</sup> 이온과 착체를 형성하는 착화제로서 요구되는 특성으로는 ① 도금액에서 유리 Au<sup>n+</sup> 이온의 농도를 낮게 유지하고 안정적으로 지속적으로 도금이 가능하게 하기 위해 Au<sup>n+</sup> 이온과의 착체 상수가 크고 착화력이 높을 것, ② 피도금체의 표면에서만 균질하게 일어날 수 있도록 적당한 구동력(전위차)이 되도록 하기 위해 Au<sup>n+</sup> 이온과의 착화제가 결합한 착체의 환원 전위가 낮고 전기화학적으로 안정할 것 등이 있다 [24], [25].

치환도금은 도금액 중의 귀금속 이온의 환원전위와 소재 비금속의 산화전위의 차이가 도금반응의 구동력이 되고, 비금속이 전해질 용액에 용출되면서 내놓은 전자를 도금 용액 중의 귀금속 이온이 받아서 비금속의 표면에 석출되는 반응이다. 이러한 반응 메커니즘으로부터 귀금속인 Au의 경우 알려진 바와 같이 그 이온의 환원 전위는 매우 귀하기 때문에 착화제와 착체를 형성시킴으로써 그 전위를 비한 방향으로 이동시켜 산화되는 소재 금속의 산화전위와 전위차를 좁혀줘야 안정적인 석출반응이 가능하게 된다. 도금액에서 유리 금속 이온의 농도가 낮아짐에 따라 환원 전위는 비한 방향으로 이동하기 때문에 위의 두 가지, 요구 특성은 별개가 아니며 상호 연관되는 것으로 생각할 수 있으며, 착체의 안정도 상수가 큰 착화제는 환원 전위가 낮아진다.

표 1에서 알 수 있듯이 금 이온과 가장 안정한 착체를 형성하는 착화제는 시안 화합물이며, 현재 개발된 착화제 중에서는 티오화합물만이 시안을 대

Table. 1. Reduction potentials of gold complexes [24], [25].

Ligand	Complex	Reaction	E <sup>0</sup> (V)	valiant
H <sub>2</sub> O	Au(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s)	1.68	1
	Au(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s)	1.50	3
Cl <sup>-</sup>	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2Cl <sup>-</sup>	1.15	1
	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 4Cl <sup>-</sup>	0.92	3
SCN <sup>-</sup>	Au(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Au(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2SCN <sup>-</sup>	0.67	1
	Au(SCN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Au(SCN) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 4SCN <sup>-</sup>	0.64	3
I <sup>-</sup>	AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2I <sup>-</sup>	0.58	1
	AuI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AuI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 4I <sup>-</sup>	0.57	3
NH <sub>3</sub>	Au(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>3+</sup>	Au(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 4(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.56	3
OH <sup>-</sup>	Au(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Au(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 4(OH) <sup>-</sup>	0.48	3
Thiourea	Au(Thu.) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Au(Thu.) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2(Thu.) <sup>+</sup>	0.38	1
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	0.15	1
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2(SO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	0.06	1
R-SH	Au(R-S) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>		-0.5 ~ -0.6	1
CN <sup>-</sup>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au(s) + 2CN <sup>-</sup>	-0.65	1

체할 수 있는 착화력과 환원 전위의 낮은 값을 나타낸다. 비시안 Au 도금욕에 주로 사용되는 착화제는 아황산 혹은 티오황산이다. 표 1에 나타난 바와 같이  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  착체의 환원전위  $E^0$ 는 0.15 V vs. SHE 이며,  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  착체의 환원전위  $E^0$ 는 0.06 V vs. SHE로,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  착체의 환원전위 -0.65 V vs. SHE에 비해 월등히 높다. 이에 비해 티오말산을 비롯한 메르캡토화합물은 Au와의 착체의 환원전위  $E^0$ 는 -0.5 ~ -0.6 V vs. SHE로 종래의 아황산금 착체나 티오황산금 착체에 비해 안정한 Au 도금액의 착화제로 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 티오말산은 다른 화합물에 비해 비시안 Au의 착화제로서 양호한 특성을 나타내리라 기대되고 있으나 [25] ~ [27], 아직 금이온과의 착체 형성 메커니즘과 도금 반응 메커니즘에 대한 연구는 되어 있지 않은 상황이며, 이러한 연구를 하는 것은 비시안 Au 도금을 개발하는데 있어서 매우 중요한 일이라고 생각된다.

비시안 무전해 Au 도금욕의 연속 사용에 있어서, 그 장기 안정성을 유지하기 위해서, 또 균질한 도금 피막을 얻기 위해서는, 욕 중의 금속 이온과 착화제, 및 환원제의 농도 밸런스를 유지할 필요가 있다. 무전해 Au 도금욕 중에 포함되어 있는 아미노에탄티올 및 티오말산은 2R-HS가 도금 중, 또는 방치 중에 산화되어 RSSR이 되기 때문에 도금 반응에 소모되는 성분의 양뿐만 아니라, 방치 중에 경시에 의한 자연 산화 소모분의 양도 보충할 필요가 있다 [27].

이와 같이 도금 중 또는 방치 중에 소모는 성분을 정확하게 보충하여 욕의 밸런스를 유지할 수 있도록 하기 위해서는 욕 중의 성분을 정확하게 분석하는 것이 중요하다. 무전해 Au 도금액 중의 각 성분을 정확히 분석하는 방법으로서, Au의 농도는 ICP에 의해, 티오말산-금 착체, 또는, 티오말산과 아미노에탄티올의 총 농도는 요오드 적정에 의해 분석 가능하다는 것이 보고되어 있으나, 캐피라리 전기 영동법은 분리 시간이 빠르고 아주 적은 양의 시료로 양이온 및 음이온을 동시에 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다 [28], [32]

캐피라리 전기영동(Capillary Electrophoresis, CE)은 영동 완충액을 채운 내경 100 $\mu\text{m}$  이하의 용융 실리카제의 캐피라리 튜브에 영동액을 채우고 시료를 주입한 후 캐피라리 튜브 양단에 전압을 가하면 그 안에 존재하는 이온이 전기영동한다. 각 이온의 성분을 전하, 크기, 형태 등에 의한 이동 속도가 다른 것을 이용하여 이온을 분리하는

방법이다. 전기장을 걸기 시작한 후 검출되기까지의 시간으로부터 정성 분석, 피크 강도로부터 정량 분석을 실시한다. 전기 영동이란, 고전압(수십 kV)을 인가했을 때 용액 중의 이온이 쿨롱력에 근거해, 양이온은 음극 측으로 음이온은 양극 측으로 이동 (영동)하는 현상을 말한다. 일반적으로 영동 속도  $v_{ep}$ 은 시료 분자(혹은 이온)의 전하  $q$ 와 분자(혹은 이온) 반경  $r$ 에 의존하고, 전기장  $E$ , 용액의 점도를  $\eta$ 로 하여 아래와 같이 나타낸다 [33] ~ [38].

$$v_{ep} = qE / 6\pi\eta r$$

이와 같이, 이온의 전하나 사이즈에 기인하는 이동 속도의 차이를 이용하여 이온의 분리를 행하는 것이 가능하다.

전기영동에는 그 밖에도 다양한 수법이 존재하나, 캐피라리 전기영동의 최대의 특징은 매우 가는 (내경:수십  $\mu\text{m}$ ) 실리카로 만들어진 모세관 튜브 내에 영동액을 채운 상태로 시료의 영동을 실시하는 점에 있다. 실리카 모세관의 내벽에는 실라놀기(-SiOH)가 무수히 존재하고 있으며, 이것은 강산성 용액중을 제외하면 프로톤을 해리하여 -SiO<sup>-</sup>가 되어 전기 이중층을 형성하고 있습니다. 그 때문에, 고전압을 인가하면 내벽 근방의 과잉의 양전하가 주위의 물 분자를 끌어당겨 음극측으로 흐른다. 이렇게 생성된 용액의 흐름을 전기 침투 흐름 (Electroosmotic Flow ; EOF)이라고 한다. 그림1에는 캐피라리 전기영동장치의 계략도 및 원리를 나타내었다 [39] ~ [41].

본 연구에서는 착화제로 티오말산을 함유하고, 환원제로 아미노에탄티올을 사용하는 새로운 타입의 무전해 Au 도금액에 있어서, 캐피라리 전기 영동법에 의해 신규 개발된 비시안계 무전해 Au 도금 욕 중의 각 성분의 농도를 분석하는 것을 목적으로 하였다. 또한, 비시안계 무전해 Au 도금욕을 개발하기 위하여, 금 이온과 안정한 착체를 형성하는 착화제로서 양호한 특성을 나타내리라 기대되는 티오말산-금 착체의 형성 메커니즘과 도금 반응 메커니즘을 구명하고, 도금액에 포함되어 있는 티오말산과 아미노에탄티올을 분석하기 위해 캐피라리 전기영동의 분석 조건을 변화시켜 최적 분석방법을 탐색함과 동시에 도금중 및 도금액 보 관중에 변화하는 도금액 중의 각 성분의 농도 변화를 측정하여 도금액의 관리방법을 최적화하는 것을 목표로 하여 실험한 결과에 대해 보고한다.

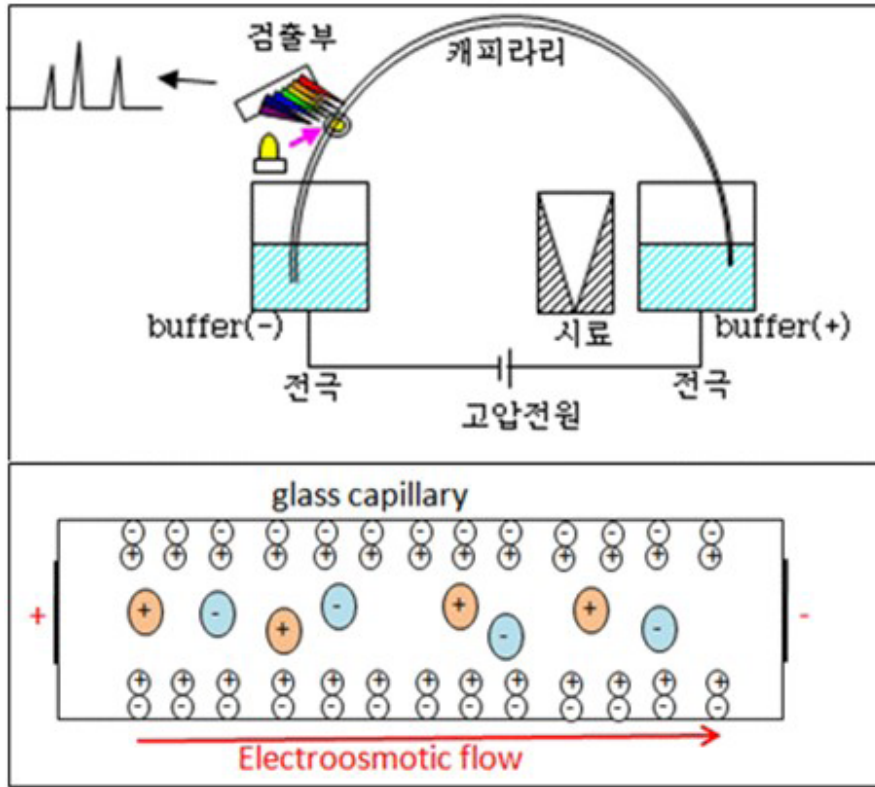


Fig. 1. Schematic diagram of capillary electrophoresis device and principle.

## 2. 실험 방법

치환형 비시안 무전해 Au 도금액 및 자기촉매형 비시안 무전해 Au 도금액 중의 착화제인 티오말산과 환원제인 아미노에탄티올의 분석을 실시하였다. 본 연구에 사용된 비시안 무전해 Au 도금액의 조성 및 도금 조건을 표2 및 표3에 나타내었다.

캐피라리 전기영동 분석을 위한 장비로는 Agilent사의 HP3D Capillary Electrophoresis System을 사용하였으며, 분석조건에 의해 도금액 중의 각 성분의 분석이 가능 여부가 판가름나

기 때문에 분석조건을 변화시키면서 티오말산, 티오말산-금 착체, 아미노에탄티올 및 아미노에탄티올의 산화체 등을 분석하기 위하여 분석조건을 탐색하였다. 탐색 결과로 티오말산 함유 도금액을 분석하기 위한 조건과 아미노에탄티올 함유 도금액을 분석하기 위한 조건이 다르다는 것을 확인하였다. 그 조건을 표 4에 나타내었다. 티오말산을 분석하기 위한 영동액으로는 Propylenedodecyl carbonate(PDC)계를, 아미노에탄티올을 분석하기 위한 영동액으로는 Imidazole계를 사용하였으며, 검출방식으로는 DVD 검출방식을 사용하였다.

Table. 2. Composition of immersion type Au plating solution and plating conditions.

Component	Concentration
Au(I)Thiomalate	0.01 mol/L
Thiomalic Acid	0.27 mol/L
Potassium Dihydrogen Phosphate	0.15 mol/L
pH at 25 °C	7.0
Bath temperature	80 °C
pH adjustment	KOH

Table. 3. Composition of autocatalytic Au plating solution and plating conditions.

Component	Concentration
Au(I)Thiomalate	0.01 mol/L
Thiomalic Acid	0.27 mol/L
2-Aminoethanethiol	0.40 mol/L
Potassium Dihydrogen Phosphate	0.15 mol/L
pH at 25 °C	7.0
Bath temperature	80 °C
pH adjustment	KOH

Table. 4. Analysis conditions of thiomalic acid and aminoethanethiol in electroless Au plating solution.

	For TMA analysis	For AET analysis
Aperture	HP3D capillary electrophoresis system	
Buffer	20 mM Propylenedodecyl carbonate 5 mM Carboxylammoniumtetraborate pH 4.78 (with 1.0N NaOH)	10 mM Imidazole 5 mM 2-Hydroxy-iso-butyric acid 2 mM 18-crown-6 2 mM Acetic acid
Capillary	Fused-silica capillaries, 50 $\mu$ m ID (total length 80.4 cm, Effective length : 72.0 cm)	Fused-silica capillaries, 75 $\mu$ m ID (total length 80.5 cm, Effective length : 72.0 cm)
Detection Window	2 mm	2 mm
Injection	50 mbar for 4 sec	50 mbar for 4 sec
Signal	350 / 20	350 / 20
Reference	230 / 10	210 / 20
Temperature	20 $^{\circ}$ C	20 $^{\circ}$ C
Voltage	25 kV	15 kV
Current	100 $\mu$ A	100 $\mu$ A
Polarity	Negative	Positive

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 영동액 및 분석 조건의 탐색

비시안계 무전해 Au 도금액 중의 각 성분을 분석하기 위하여 영동액의 선정에 대한 검토를 실시하였다. 표4의 분석 조건에서 TMA 분석을 위한 조건에 나타나있는 PDC계 영동액 및 분석 조건으로 착화제인 티오말산(TMA), 환원제인 아미노에탄티올(AET) 단독 시료, 착화제와 환원제를 혼합한 시료(TMA+AET), 치환형 무전해 Au 도금액 및 환원형 Au 도금액을 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림2에서 알 수 있는 바와 같이 migration

time 4.85에서의 TMA의 피크는 TMA+AET 및 치환형 Au 도금액에서는 같은 위치에서 피크를 나타내어 분석이 가능하나, migration time 6.58에서의 AET의 피크는 TMA와 혼합된 경우 및 환원형 Au 도금액에서 다른 위치로 이동하기 때문에 본 PDC 계 영동액으로는 분석이 불가능하다는 것을 확인하였다.

PDC계의 영동액을 사용하는 경우 AET은 TMA와 혼합되는 경우, 단독의 경우와 다른 피크를 나타내기 때문에 영동액 및 분석 조건을 표 4의 AET 분석 조건에 나타난 바와 같은 imidazole 영동액을 사용하여 분석을 실시하였다. 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

Imidazole계 영동액을 사용할 경우 TMA는 단

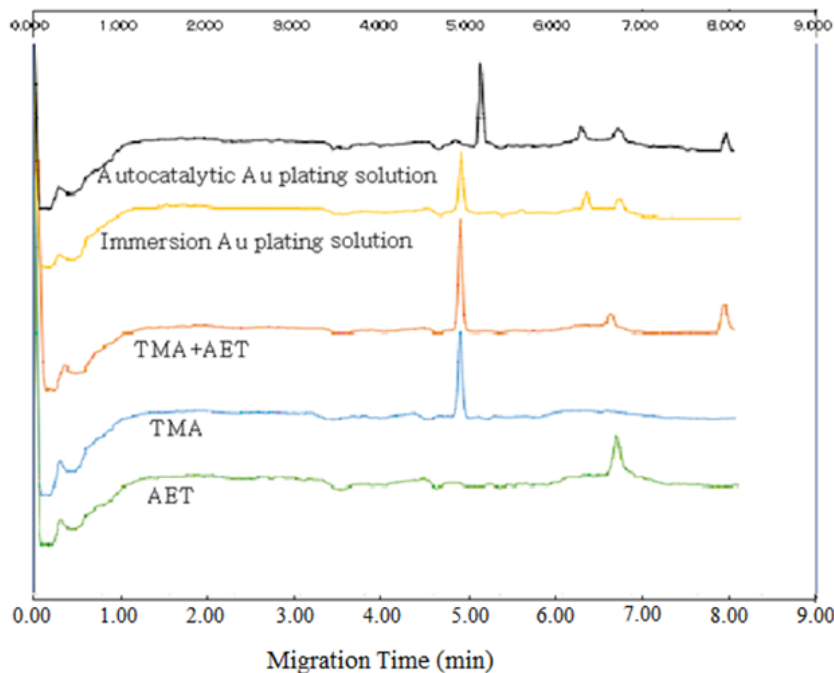


Fig. 2. Analysis of electroless Au plating solution using PDC-based solution.

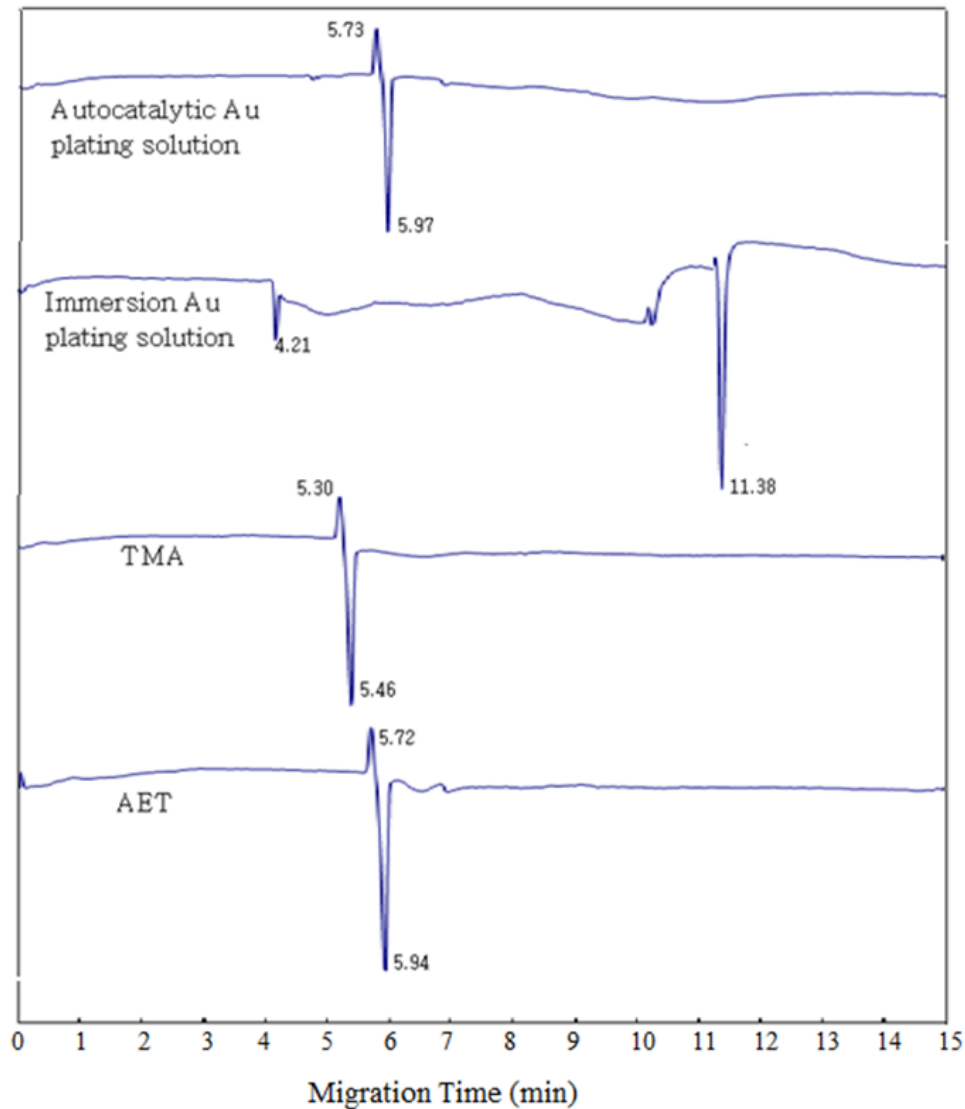


Fig. 3. Analysis of electroless Au plating solution using imidazole-based solution.

독으로는 migration time 5.46분에서 양호한 peak를 나타내나, 다른 성분과 혼합된 치환형 Au 도금액에서는 분석이 불가능하다는 것을 확인하였다. AET의 분석에는 imidazole계 영동액을 사용하여 AET 단독 및 다른 성분과 혼합된 자기촉매형 Au 도금액 중에서도 안전한 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.

이상의 결과로부터, 본 연구의 비시안계 무전해 Au 도금액 중의 TMA의 분석에는 20 mM Propylenedodecylcarbonate (PDC), 5 mM Carboxylammoniumtetraborate (CATB), pH 4.78 (with 1.0N NaOH)의 영동액을 사용하고, AET의 분석에는 10 mM Imidazole, 5 mM 2-Hydroxy-iso-butyric acid, 2 mM 18-crown-6 및 2 mM Acetic acid를 함유하는 영동액을 사용함으로써 안정하게 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.

### 3.2. 착화제(티오말산)의 분석 및 티오말산-금 (TMA-Au) 착체의 결합 메카니즘

우선, 용액중의 TMA의 농도를 분석하기 위해 TMA 0 ~ 400 ppm의 용액의 검량선을 작성하였다. 캐피러리 전기영동에 의한 무전해 Au 도금액 중의 티오말산(TMA) 분석을 위한 영동액으로는 PDC(Propylenedodecyl carbonate)계의 영동액을 사용하여 분석한 결과 migration time 4.84 ~ 4.91분에서의 peak가 확인되었으며, TMA의 농도가 증가시켜 분석을 실시한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이, 용액 내의 TMA의 농도가 증가함에 따라 Migration time 4.84 ~ 4.91의 peak 면적이 증가하며, 그 관계는 직선적이기 때문에 이 조건을 이용하여 용액에서 TMA의 정량 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.

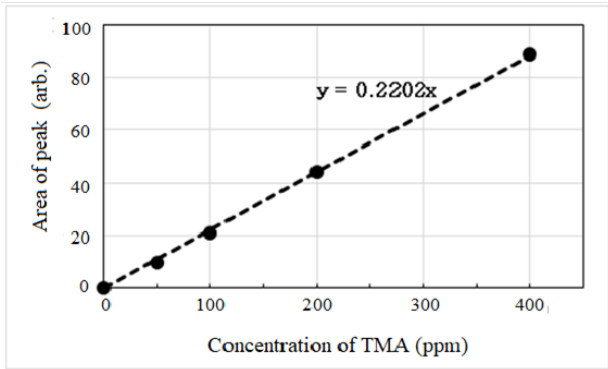


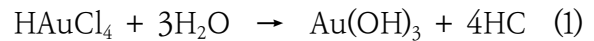
Fig. 4. Calibration curve for analysis of TMA by capillary electrophoresis.

티오말산 금 착체의 결합상태를 분석하기 위해 100 ppm의 TMA와 20 g/L의 Au를 함유하고 있는 TMA-Au 염용액을 1/200로 희석한 용액을 사용하여 분석을 실시하였다. 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 migration time 4.82분에서의 peak는 TMA 단독을 나타내며, 3.46분에서의 peak는 Au<sup>+</sup> 이온을, 6.61분에서의 peak는 TMA-Au 착체의 peak이다.

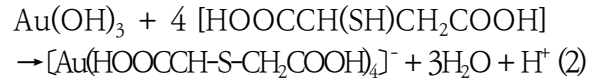
다음으로, 표 5의 조건으로 Au와 TMA의 농도비를 변화시켜 제조된 용액을 분석하였다. 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이 결과로부터 Au<sup>+</sup> ion으로 보이는 migration time 3.47분의 peak와 TMA-Au 착체로 보이는 6.61분의 peak는 TMA / Au 비율에 관계없이 일정한 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. Migration time 4.82분의 유리 TMA의 peak는 TMA / Au 비율이

2 / 1까지는 일정한 값을 나타내며 그 이상의 TMA 농도에서는 TMA 농도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가한다. 이로부터, 1 몰의 Au에 대해 2 몰의 TMA 비율로 착체를 형성하는 것으로 확인되었다. 즉, [Au(TMA)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>의 형태, 즉 [Au(HOOCCHSCH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>의 형태로 존재하며, Au는 +1가로 액체에 존재한다는 것이 확인되었다.

금염의 제조 공정에 있어서, 우선 금속의 Au를 왕수에 용해시키고, 가열 농축에 의한 탈질산화 공정, 암모니아 혹은 수산화나트륨을 첨가하여 탈염산화 및 수산화금 혹은 암민금염의 침전물 형성 공정, 착화제 용액에 금 침전염을 용해시켜 금-착염을 형성시키는 공정을 고려할 때, 금속의 Au를 왕수에 용해시키고, 가열 농축에 의한 탈질산화 공정 후의 염화금산(HAuCl<sub>4</sub>)에 티오말산을 첨가하는 경우의 반응을 생각해 보면



Au(OH)<sub>3</sub>는 티오말산과 반응해서,



또는,

Table. 5. Changes in the concentration ratios of Au<sup>+</sup> ions and Thiomalic Acid.

용액		A	B	C	D	E	F	G
TMA	g/L	0.188	0.375	0.75	1.50	3.00	6.01	12.01
	mol/L	0.00125	0.0025	0.005	0.010	0.020	0.040	0.080
Au	g/L	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	mol/L	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TMA / Au		1/8	1/4	1/2	1	2	4	8

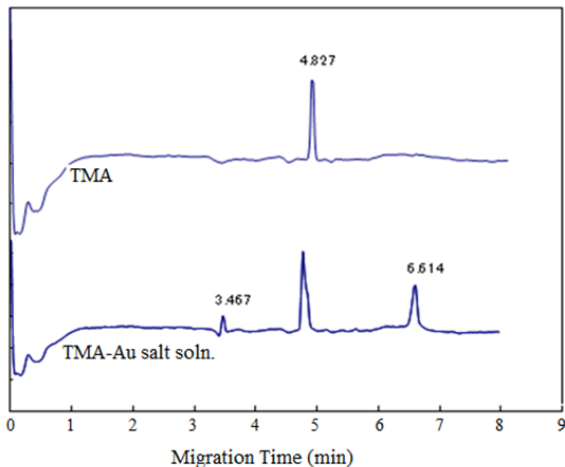


Fig. 5. Analysis of TMA-Au complex salt solution.

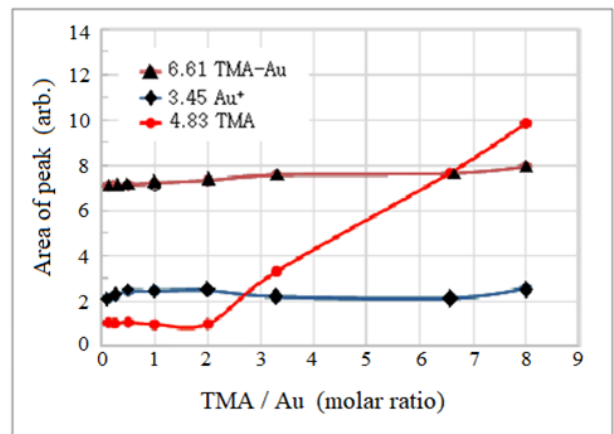
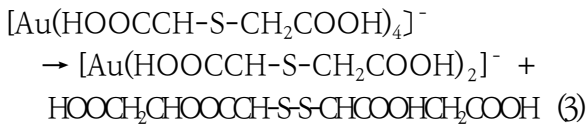


Fig. 6. Concentration change of each component by changing the concentration ratio of Au<sup>+</sup> and TMA.



의 순으로 반응이 일어난다.

이처럼, 비시안 Au 도금욕 중의 티오말산의 Au 착체는 (-)의 하전을 띠고 있으며, 제(2) 반응식에 있어서의 Au 이온은 3가이다. 제(3) 반응식에서의 티오말산에 용해됨으로써 Au 이온은 1가의 상태로 된다고 생각할 수 있다.

### 3.3. 비시안계 무전해 Au 도금액 중에서 착화제 (티오말산)의 실온 방치 경시변화

실온보관 중 티오말산은 용존산소에 의해 자발적으로 산화되어 소모될 수 있다. 비시안계 치환형 Au 도금욕 중의 티오말산의 실온 보존시의 변화에 대해 분석한 결과를 그림 7에 나타내었다. 치환형 Au 도금액의 제조 후 780일 정도 실온 방치한 결과 초기 TMA 농도 36 g/L 의 도금액으로부터 약 32 g/L 까지 감소하여, 보관 중에서도 약 2년 경과후에는 TMA의 농도가 80%까지 감소한다는 것을 알 수 있다. 이는 도금액이 pH 7.0 이라는 조건에서의 TMA의 용존산소에 의한 자발적 산화반응으로 소모되는 것이며, 다른 티오화합물이나 카르복실산의 경우와 유사하게 강산성의 pH가 낮은 영역에서는 용존산소에 의한 TMA의 자발적 소모는 매우 미미할 것으로 예상된다. 한편으로는, 또 다른 카르복실산 등의 유기산과 동일하게 고온, 고 pH 영역에서는 TMA의 산화에 의한 전자의 방출이 가능하다는 것을 의미하며, 최적의 조건을 선정함으로써 TMA도 무전해 도금에서 금속 이온을 환원시키는 환원제로써의 역할도 가능하리라는 것을 유추할 수 있다.

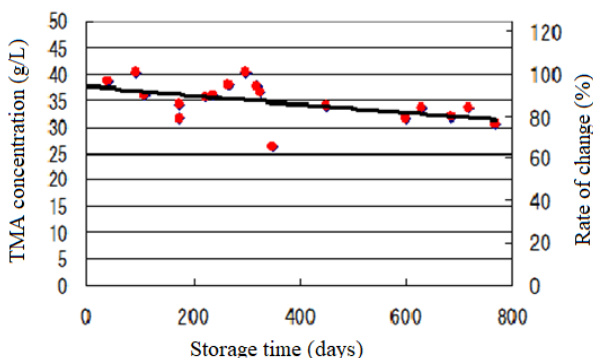


Fig. 7. Oxidation of thiomalic acid according to storage time at room temperature.

### 3.4. 아미노에탄티올-금 착체

자기촉매형 비시안 무전해Au 도금욕 중의 아미노에탄티올(AET)은 수용액 중에 해리되어 (+)의 하전을 띠고 있으며 도금욕 중에서 환원제로서의 작용 외에 착화제로서의 작용도 할 수 있는지에 대하여 검토하였다. Propylenedodecyl carbonate (PDC)계의 영동액을 사용하여 캐피라리 전기영동 시스템에 의해 수용액에 단독으로 존재하는 AET의 분석은 가능하다. 그러나 아미노에탄티올은 동일 분석조건 하에서는 Au<sup>+</sup> 이온과 공존하거나 티오말산과 공존하고 있는 경우는 단독의 경우와는 다른 peak가 나타나는 것에 대하여 전술하였다. 이것은 참고로 UV 분석에서도 유사한 결과를 나타내며, 금 이온의 단독 용액의 경우 또는 AET의 단독 용액의 경우는 226.5 nm, 또는 231.5 nm 부근에서의 UV 흡수 peak를 가지고 있지만, 이들 양 성분을 혼합시키면, 이 peak가 없어진다.

이러한 배경하에서 AET이 Au<sup>+</sup> 이온과 공존하는 경우 및 TMA와 공존하는 경우 캐피라리 전기영동으로 분석하기 위한 조건을 탐색한 결과 전술한 바와 같이 imidazole계 영동액을 사용함으로써 분석이 가능하다는 것을 확인하였다. Au<sup>+</sup> 이온과 TMA를 함유하고 있는 자기촉매형 무전해 Au 도금액 중에서 AET의 농도를 변화시켜 분석한 결과를 그림8에 나타내었다. 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 자기촉매형 무전해 Au 도금액 중의 AET의 농도가 증가함에 따라 캐피라리 전기영동에서의 분석 피크의 면적은 거의 직선적으로 증가한다는 것로부터 본 분석 조건에 의해 AET의 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.

다음으로 Au<sup>+</sup> 이온과 AET의 농도비를 변화시켜, 그 액 중의 각 성분의 농도를 분석함으로써,

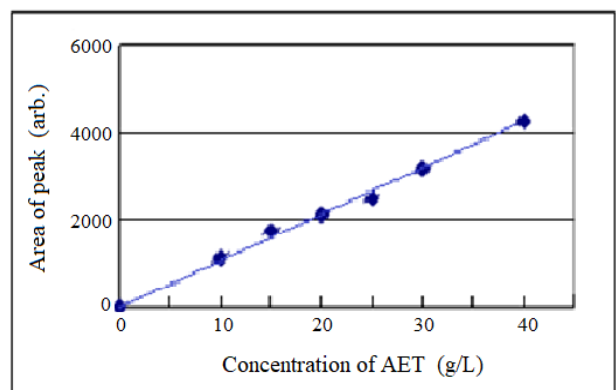


Fig. 8. Analysis calibration curve of AET in autocatalytic electroless Au plating solution.



Table. 6. Changes in the concentration ratios of Au<sup>+</sup> ions and AET.

농도			Au 분석 결과			AET 분석 결과			
Au	AET/Au	AET	9.5	10.9	Au total	11.3	12.3	12.9	AET Total
0.01	0.00	0	476.1	1947	2423		7.89		7.89
0.01	0.25	0.003	465.1	1914	2379		8.5		8.5
0.01	0.50	0.005	462.4	1895	2358		17.6		17.6
0.01	1.00	0.01	477.9	1940	2418	4.1	17.5		21.6
0.01	2.00	0.02	465.2	1939	2404	3.3	19.7		23
0.01	4.00	0.04	468	1963	2431	6.12	23.2	9.1	38.42
0.01	8.00	0.08	449	2027	2476	14.6	335.5	22.03	372.13

무전해 Au 도금욕 중에서의 AET-Au 착체의 형성 메커니즘을 설명하는 것을 시도했다. 표 6에 Au<sup>+</sup> 이온과 AET의 농도비를 변화 조건 및 캐피라리 전기영동 분석 결과에서의 피크의 면적을 나타내었다. AET / Au의 농도비를 0 ~ 8까지 변화시켜 분석한 결과 Au<sup>+</sup> 이온 농도 0.01 mol/L에 대한 AET 농도 0.04 mol/L, 즉, AET / Au의 농도비가 4 이하에서는 유리AET의 농도는 낮은 값으로 일정한 값을 나타내고 있으나, AET / Au의 농도비가 4 이상에서는 유리 AET의 농도는 급격히 증가한다는 것을 확인할 수 있다.(그림 9) 이는 Au<sup>+</sup> 이온 1 mole에 대해 AET 4 mole의 비로 결합하고 있음을 나타내는 것으로, 비시안 무전해 Au 도금욕에 사용되는 AET도 환원제로써의 역할뿐만 아니라 Au<sup>+</sup>와의 착체를 형성하는 착화제로써의 작용도 할 수 있다는 것을 의미한다. 이는 다른 계의 비시안 무전해 Au 도금욕인 아황산-티오황산계 무전해 Au 도금욕에서도 유사한 경향을 나타낸다는 것이 보고되어 있다 [11]. 즉, 아황산나트륨, 아황산나트륨, 티오황산나트륨을 함유하고 차아인산나트륨 혹은 디메틸아민보란을 환원제로 사용하는 비시안계 무전해 Au 도금욕에 있어서 착화제로 사용되며 금염의 제조에 사용되는 아

황산나트륨은 착화제로써의 역할 뿐만 아니라 조건에 따라서는 환원제로 작용할 수도 있으며, 아황산 및 티오황산은 용존산소에 의해 보관 중에도 자연 산화에 의해 소모될 수 있다는 점이 본 연구에서의 도금액 시스템과 유사하다.

### 3.5. 비시안계 무전해 Au 도금액 중에서 AET 환원제의 산화

무전해 Au 도금액에서 환원제는 자발적으로 산화하면서 전자를 방출한다. 환원제의 산화에 의해 방출된 전자를 도금액 중의 Au<sup>+</sup> 이온이 받아서 금속 Au로 환원되는 반응이다. 이처럼 환원제의 산화 반응과 금속이온의 환원반응은 피도금체의 표면에서만 발생하여 연속적으로 균일한 도금 피막을 형성하는 조건하에서 도금 반응을 제어할 필요가 있다. 이러한 이유로 도금액 중에서의 환원제의 자발적 산화는 도금액의 장기 안정성을 노화시키고 균질의 도금 피막을 얻는데저해 요소가 된다.

본 연구에서는 자기촉매형 Au 도금액 중에 함유된 환원제인 AET의 실온 보관 중 자발적 산화에 대하여 캐피라리 전기영동 분석을 실시하였다. 실온 보관 조건하에서 약 1년 정도까지의 도금액 중에서의 AET의 농도분석 및 산화체의 농도 분석을 실시하여 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

그림10에서 알 수 있는 바와 같이 실온보관에서 공기중의 용존산소에 의한 환원제의 산화율은

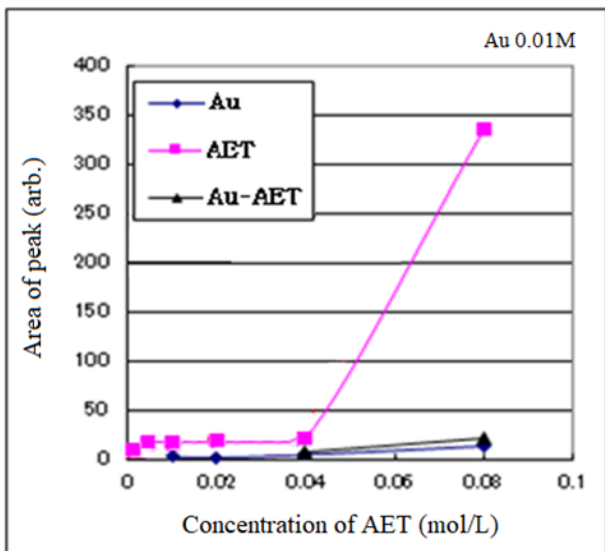


Fig. 9. Concentration change of AET according to change in concentration ratio of Au<sup>+</sup> and AET.

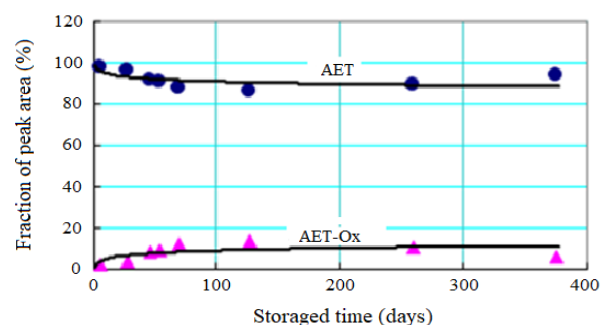


Fig. 10. Oxidation of AET reducing agent during room temperature storage.

127일 보관시 14%이며 86%의 AET가 잔존하며, 보관기간 약 1년까지 보관 중의 AET의 산화는 더 이상 발생하지 않는다는 것을 확인하였다.

### 3.6. 무전해 Au 도금 중에서의 AET 환원제의 산화 소모

연속적인 도금에 있어서 도금 반응 시간의 경과에 따라 환원제는 계속적으로 산화(소모)되어 그 농도는 감소한다. 연속 도금에서의 도금액의 안정성 및 균질 피막을 얻기 위해서는 소모되는 금속 이온 뿐만 아니라 환원제의 분석 및 보충이 필수적이다. 본 연구에서는 연속 도금에서의 환원제인 AET의 산화 정도를 분석하기 위하여, Cu 시편상에 무전해 Ni-P 도금 및 치환형 Au 도금을 실시한 후 자기 촉매형 Au 도금을 연속적으로 실시하면서 자기 촉매형 Au 도금액 중의 AET의 농도 변화를 분석하였다.

본 연구에 사용된 도금 면적은 2.5 cm x 2.5 cm Cu 시편 2매를 사용하여 전체 25 cm<sup>2</sup> 이었으며, 도금 두께는 평균 0.9 μm, 도금된 Au의 중량은 43.4 mg, 자기 촉매형 Au 도금의 욱 부하는 0.4 dm<sup>2</sup>/L이었다. 소모되는 Au<sup>+</sup> 이온 및 환원제의 보충을 실시하지 않은 상태에서의 도금 시간에 따른 각 성분의 농도 변화를 표 7에 요약하였다. 도금반응의 경과에 따라 환원제는 계속적으로 산화(소모)되어 도금면적 100 cm<sup>2</sup>에서 잔존율은 약 45% 정도였다.

캐피라리 전기영동 결과에 의한 migration time 9.7분의 peak는 Au<sup>+</sup> 이온의 농도, 11분의 peak는 AET 산화체의 농도이고 12.2분의 peak는 AET의 농도를 나타낸다. 도금 반응 시간의 경과함에 따라 도금액 중의 Au<sup>+</sup> 이온의 농도는 감소하며 초기농도 2 g/L로부터 도금시간 240분 경과 후 173.6 mg 소모되어 약 8.7%가 소모되어 잔존율은 약 91.3% 정도였으나, 캐피라리 전기영동 분석 결과에서의 peak의 변화는 크게 나타나지 않는다. 한편, 도금액 중의 AET의 농도는 계속적으로 감소하며, AET 산화체의 농도는 도금 반응 시간의 경과함에 따라 계속적으로 증가한다. 도금

공정 중에서의 AET의 산화 소모량 및 산화체의 증가량에 대하여 그림 11에 나타내었다.

본 연구의 자기 촉매형 Au 도금액에 사용되는 AET의 산화체는 분자량(MW) 152.28인 (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)의 화합물이며, AET의 산화반응은 다음식으로 정리될 수 있다.



즉, 2분자의 AET가 1분자의 산화체(Ox)로 산화된다고 추정할 수 있다.

한편, 부족 성분의 보충 없이 자기 촉매형 Au 도금욕을 연속 사용했을 경우의 석출 거동을 연장하여 실험한 결과, 도금 면적 375 cm<sup>2</sup> 까지 안정적인 도금이 가능, 125 cm<sup>2</sup> 이상에서 석출 속도가 감소하였다. 자기 촉매형 Au 도금액 중의 Au<sup>+</sup> 농도는 크게 감소하였으나, 욱 중에 하지층 Ni-P 피막으로부터 용해되어 혼입되는 Ni는 검출되지 않았다. 이는 치환형 Au 도금욕에서는 250 cm<sup>2</sup> 이상에서 Ni 검출되어, 375 cm<sup>2</sup>를 도금한 경우 Ni 혼입량은 3.59 ppm 정도까지 증가한다는 것과 비교된다. 또, 자기 촉매형 Au 도금의 도금 반응 중에 소모에 대한 농도와 동일한 농도의 Au<sup>+</sup> 및 AET를 보충하면서 1.0 dm<sup>2</sup>/L 욱부하로 연속도금을 실시한 결과 석출 속도는 0.9 ~ 1.0 μm/hr의 범위에서 거의 일정하였으며, Au<sup>+</sup> 이온의 이론 소비량은 도금 후 실제 측정된 도금욕 중의 Au<sup>+</sup> 이온의 농도 변화와 거의 일치하였다. 연속도금에서 안정된 도금액

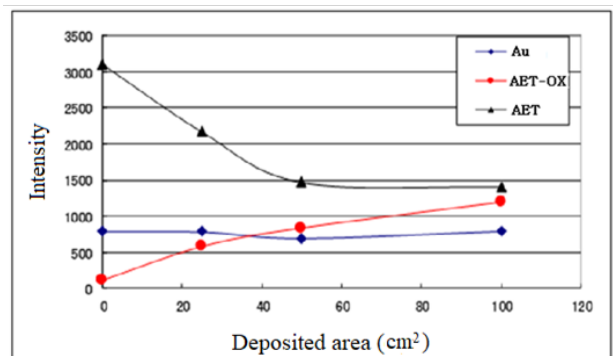


Fig. 11. Oxidation of AET reducing agent during plating reaction.

Table. 7. Change of Au<sup>+</sup> ions and AET concentration according to plating time.

Plating Time (min)	Plated Area	Result of CE			Au content in Bath	Amount of Plated Au
		9.7min	11min	12.2min		
0	0	792	111	3106	2.179	
60	25	786	577	2171	1.897	43.4mg
120	50	696	832	1471	1.6885	86.8mg
240	100	796	1189	1411	1.209	173.6mg

관리 방법의 확립으로 4 MTO까지 일정속도로 비시안계 무전해 Au 도금액을 사용하여 자기촉매형 Au도금이 가능하고 욱 안정성도 양호하였다.

#### 4. 결 론

티오말산을 착화제로 사용하고 아미노에탄티올을 환원제로 사용하는 새로운 타입의 비시안계 무전해 Au 도금액에 있어서, 도금액을 구성하고 있는 각 성분의 분석은 반응메카니즘의 해석 및 도금 공정에서의 성분 변화 모니터링 및 관리방법의 최적화를 위하여 캐피라리 전기 영동법 (Capillary Electrophoresis, CE)을 사용하여 무전해 Au 도금액 중의 착화제, 환원제 및  $Au^{n+}$  이온의 분석을 실시하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 캐피라리 전기영동법으로 비시안계 무전해 Au 도금액 중의 착화제인 티오말산과  $Au^{n+}$  이온의 분석 및 환원제인 아미노에탄티올의 분석이 가능하며, 티오말산의 분석에는 20 mM Propylenedodecyl carbonate (PDC), 5 mM Carboxylammoniumtetraborate (CATB), pH 4.78 (with 1.0N NaOH)의 영동액을 사용하고, 아미노에탄티올의 분석에는 10 mM Imidazole, 5 mM 2-Hydroxy-iso-butyric acid, 2 mM 18-crown-6 및 2 mM Acetic acid를 함유하는 영동액을 사용함으로써 안정하게 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.
- 2) 신규로 개발된 비시안계 무전해 Au 도금액에서  $Au^{n+}$  이온은 +1의 전하를 띠는  $Au^+$ 의 형태로 존재하며, 티오말산과  $Au^+$ 는 2 : 1의 몰비로 결합하고 있다는 것이 확인되었다.
- 3) 또한 아미노에탄티올도 환원제로써의 작용뿐만 아니라 조건에 따라  $Au^+$  이온과 결합하여 착체를 형성할 수 있으며,  $Au^+$  이온 1 mole에 대해 AET 4 mole의 비로 결합하고 있다는 것이 확인되었으며, 비시안 무전해 Au 도금액에 사용되는 AET 도 환원제로써의 역할뿐만 아니라  $Au^+$  이온과의 착체를 형성하는 착화제로써의 작용도 할 수 있다는 것을 확인하였다.
- 4) 본 연구에서 신규로 개발된 비시안계 무전해 Au 도금액을 사용하는 연속도금에서 안정된 도금액 관리 방법의 확립으로 4 MTO까지 일정속도로 비시안계 자기촉매형 무전해 Au 도금이 가능하고 욱 안정성도 양호하였다.

#### References

- [1] J. W. Schulze, M. Datta, T. Osaka, Eds., *Microelectronic packaging*, CRC Press, FL, U.S.A. (2005).
- [2] J. Jasper, D. Shiels, Gold bumps off the danger list, *European Semiconductor*, 22 (2000) 86.
- [3] E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Y. Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien, D. E. Bossi, A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 6 (2000) 69.
- [4] W. J. Daukler, D. J. Resnick, W. A. Johnson, A. W. Yanof, A new operating regime for electroplating the gold absorber on x-ray masks, *Microelectron. Eng.*, 23 (1994) 235-238.
- [5] W. Chu, M. L. Schattenburg, H. I. Smith, Low-stress gold electroplating for X-ray masks, *Microelectron. Eng.*, 17 (1992) 223-226.
- [6] T. Osaka, Y. Okinakab, J. Sasano, M. Katod, Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7 (2006) 425-437.
- [7] Y. Yoneda, K. Nakamura, Packaging technology for imaging LSI, *Fujitsu*, 63 (2012) 489-495.
- [8] Y. Ejiri, T. Sakurai, Y. Arayama, K. Suzuki, Y. Tsbomatsu, S. Hatakeyama, S. Arike, Y. Hiroyama, K. Hasegawa, Electroless Ni/Pd/Au plating for semiconductor package substrates (I) - influence of the electroless Ni plating thickness on the solder ball joint reliability, *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 15 (2012) 82-95.
- [9] T. Hiramori, M. Ito, M. Yoshikawa, A. Hirose, K. F. Kobayashi, Interfacial reaction and joint strength of Sn-Ag base solders on electroless Ni-P/Au plating, *J. Japan Inst. Electron. Packag.*, 6 (2003) 503-508.

- [10] B. Li, N. Li, G. Luo, D. Tian, Acceleration effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  on the immersion gold plating on Ni-P surface from a sulfite based electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 302 (2016) 202-207.
- [11] T. Osaka, Y. Okinaka, J. Sasano, M. Kato, Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7 (2006) 425-437.
- [12] F. H. Reid and W. Goldie, Gold plating technology, F. H. Reid and W. Goldie, Eds., Electrochemical Publications, Ltd., Ayr, Scotland, U.K. (1974).
- [13] J. Ushio, O. Miyazawa, H. Yokono, A. Tomizawa, Electronic device plated with gold by means of an electroless gold plating solution, European Patent Application EP 021789, April 29 (1987)
- [14] I. Takashi, Development of a non-cyanide electroless gold plating bath, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 52 (2001) 410.
- [15] Y. Shindo, H. Honma, Study of non-cyanide electroless gold plating, Proceeding of the 84th Surface Finishing Society of Japan, (1991) 163.
- [16] Y. Sato, T. Osawa, K. Kaieda, K. Kobayakawa, Cyanide-free electroless gold plating from a bath containing disulfiteaurate and thiourea or its derivatives, *Plat. Surf. Finish.*, 81 (1994) 74.
- [17] A. Sullivan, and P. A. Kohl, The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2250.
- [18] T. Inoue, S. Ando, H. Okudaira, J. Ushio, A. Tomizawa, H. Takehara, T. Shimazaki, H. Yamamoto, H. Yokono, Stable non-cyanide electroless gold plating which is applicable to manufacturing of fine pattern printed wiring boards, Proceeding of 45th IEEE electronic Components Technology Conf., (1995) 1059.
- [19] I. Takashi, S. Ando, J. Ushio, H. Okudaira, H. Takehara, T. Ota, H. Yamamoto, H. Yokono, A very stable non-cyanide electroless gold plating bath using thiourea and hydroquinone as a cooperating double reductant system, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 49 (1998) 1298-1304.
- [20] M. Kato, K. NiKura, S. Hoshino, I. Ohno, Electrochemical behavior of electroless gold plating with ascorbic acid as a reducing agent, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 42 (1991) 729.
- [21] M. Kato, Y. Yazawa, Y. Okinaka, Electroless gold plating bath using ascorbic acid as reducing agent – Recent improvement, Proceedings of the AESF Technical Conference, 'SUR/FIN '95', (1995) 805.
- [22] H. Honma, A. Hasegawa, S. Hotta, K. Hagiwara, Electroless gold plating by disulfiteaurate complex, *Plating Surf. Finish.*, 82 (1995) 89-92.
- [23] N. Hattori, K. Iwamatsu, K. Naito, K. Okuno, Y. Yazawa, K. Kuroiwa, M. Kato, Electroless gold plating technology for usage of ascorbic acid as reducing agent, Proceedings of the 2001 ICEP, (2001) 166.
- [24] H. Nawafune, M. Matsuoka, Modern plating technology, *Daily Industrial Newspaper* 83 (2014) 180.
- [25] Electroplating Research Society, Eds., Environmentally-coordinated plating technology, *Daily Industrial Newspaper* (2006) 62.
- [26] The Korean Institute of Surface Engineering, Eds., Electroless plating, *Practical Surface Treatment Technology* (2014) 44.
- [27] T. Takeuchi, Y. Kohashi, D. H. Kim, H. Nawafune, M. Tanikubo, S. Mizumoto, Electroless gold plating using l-cysteine as reducing agent & its deposition mechanism, *Plating Surf. Finish.*, 90, (2003) 56-61.
- [28] S. A. Oehrle, Determination of inorganic and organic ions in nickel-plating baths by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 739 (1996) 413.
- [29] L. Zhang, S. S. Khaloo, P. Kuban, P. C. Hauser, Analysis of electroplating baths by capillary electrophoresis with high voltage contactless conductivity detection, *Meas. Sci. Technol.*, 17 (2006) 3317.
- [30] H. Sun, K.M. Lau, Y.S. Fung, A new capillary

- electrophoresis buffer for determining organic and inorganic anions in electroplating bath with surfactant additives, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 3244.
- [31] A. R. Timerbaev, Element speciation analysis by capillary electrophoresis, *Talanta*, 52 (2000) 573.
- [32] M. Trojanowicz, Recent developments in electrochemical flow detections—A review: Part I. Flow analysis and capillary electrophoresis, *Anal. Chim. Acta*, 653 (2009) 36.
- [33] A. Timerbaev, O. P. Semenova, W. Buchberger, G. K. Bonn, Speciation studies by capillary electrophoresis— Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354 (1996) 414.
- [34] T. Soga, G. A. Ross, Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids and metal cations by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 834, (1999) 65.
- [35] T. A. Green, S. Roy, Speciation analysis of Au(I) electroplating baths containing sulfite and thiosulfate, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C157.
- [36] V. Pacáková, P. Coufal, K. Stulík, B. Gas, The importance of capillary electrophoresis, capillary electrochromatography, and ion chromatography in separations of inorganic ions, *Electrophoresis*, 24 (2003) 1883.
- [37] T. Soga, M. Imaizumi, Capillary electrophoresis method for the analysis of inorganic anions, organic acids, amino acids, nucleotides, carbohydrates and other anionic compounds, *Electrophoresis*, 22 (2001) 3418.
- [38] N. Tanaka, S. Kitagawa, H. Ohtani, Y. Iwama, K. Kondo, Y. Ishigaki, N. Shibata, T. Kinoshita, Y. kamimoto, R. Ichino, Evaluation of the Interactions Between Palladium(II) and N,N'-Dimethyl-N,N'-di-n-hexyl-thiodiglycolamide in the Presence of Surfactants Using Capillary Electrophoresis, *J. Sep. Sci.*, 40 (2019) 59.
- [39] L. Zhang, S. S. Khaloo, P. Kubán, P. C. Hauser, Analysis of electroplating baths by capillary electrophoresis with high voltage contactless conductivity detection, *Meas. Sci. Technol.*, 17 (2006) 3317.
- [40] E. Naujalis, J. Čepytė, A. Padarauskas, Speciation of Co(II), Co(III), and Cu(II) in ethylenediamine solutions by capillary electrophoresis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 376 (2003) 759.
- [41] T. Soga, G. A. Ross, Capillary electrophoretic determination of inorganic and organic anions using 2,6-pyridinedicarboxylic acid: effect of electrolyte's complexing ability, *J. Chromatogr. A*, 767 (1997) 223.