

## 무전해 금도금

박정일 · 박광자 · 함용득

국립공업시험원 무기화학과

### 1. 머리말

최근 각종산업이 첨단화 됨에 따라 무전해 도금이 상당히 중요한 위치를 차지하고 있다. 특히 무전해 금도금은 금의 화학적 물리적 성질의 우수성 때문에 항공기의 전자부품, IC, LSI등의 제조에 널리 적용되고 있으나 아직 우리나라에서는 일반화 되어있지 않은 상태이다.

### 2. 무전해 금도금의 문제점

무전해 금도금은 단순하고 경제적이며 선택적이고 부분적인 도금을 할 수 있는 매력적인 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 잘 활용하기 위해서는 여러가지 제한이 따르게 된다. 이 제한은 다른 무전해 도금에서도 나타나는 공통된 문제점 들이다.

#### 가) 도금속도의 느림

무전해 금도금의 도금속도는 전기 금도금에서와 같이 광범위하게 조정할 수 없다. 정해진 값을 넘어 속도를 증가시키면 욱의 불안정성 때문에 한계에 부딪쳐  $3\mu\text{m/hr}$  이상의 도금을 할 수 없었다. 그러나 최근에는 최대 도금속도  $5\sim 6\mu\text{m/hr}$  까지 도금시킬 수 있으며 알데히드-아민보란욕의 경우는  $25\mu\text{m/hr}$  까지 도금할 수 있다.

#### 나) 도금조건 조정의 어려움

무전해 금도금은 열역학적으로 불안정하다. 환원제에 의해 금속이온이 환원되기 때문에 조건을 적당히 조정하여 욱이 오래동안 안정하게 유지되도록 해야한다. 만약 반응속도가 느리게 진행되면 금속입자가 도금되는 순간 그 입자가 불균일 환원반응을 일으켜 촉매의 중심적 역할을 하기 때문에 그 욱은 빨리 분해하게 된다. 온도, 농도, pH 등의 요소들은 전기도금에서 보다 더 엄격한 관리를 해야한다. 도금속도와 욱의 안정성은 온도에 매우 예민하여  $\pm 1^\circ\text{C}$  정도까지 온도를 조정하여야 한다. 열판을 사용하여 직접 가열시키면 부분적으로 온도가 높아져 욱의 분해가 쉽게 일어나므로 조심하여야 한다. 또한 불균일 촉매에 대한 욱의 예민성 때문에 욱의 오염 즉, 약품 등의 불용해성 입자나 먼지 같은 것은 피해야 한다.

#### 다) 세심한 전처리가 필요함.

무전해 금도금은 사진판으로 설계된 아주 가느다란 회로기관 등과 같은 부분적이고 선택적인 도금을 할 때 특히 주의를 해야 한다. 만약 금이 요구되지 않는 부분에 아주 극소량의 유기물이나 혹은 에칭으로 남은 금속입자에 의해 오염되면 금속은 오염된 부분에서 분리된 입자의 형태로 도금되기 시작한다. 이런 입자가 어떤 크기로 성장이 계속되

어 결국 회로의 결함을 일으키므로 촉매 적용부분은 촉매 활동을 해치는 오염이 없도록 완전히 제거해야 한다. 이런 회로기관에 잘 응용시키려면 아주 세심한 특수 전처리가 요구된다.

라) 욱 수명이 짧음

무전해 금도금 욱의 수명은 오염 등과 같은 외부적인 요소에 의해 자연적인 분해 뿐만아니라 반응 불순물의 축적에 의해 불안정하게 된다. 일반적으로 욱 수명은 전기 도금 욱에 비해 훨씬 짧다. 무전해 금도금에 있어서 경제적인 면을 고려할때 금의 실용효과를 높이기 위해 욱 구성의 선택이 중요하다.

마) 교반 상태에 따른 도금두께 분포의 민감도.

만약 도금속도가 물질이동에 의해 부분적으로나 전체적으로 조정된다면 도금두께의 균일한 분포는 균일한 물질이동 상태에서만 이루어지므로 욱을 균일한 물질이동 상태로 작용시켜야 한다. 단순한 막대 봉이나 자석 교반기의 교반만으로는 그다지 만족한 교반을 시키지 못하므로 시료걸이나 치구를 만들어 회전시키거나 흔들어 주는 방법이 좋다. 도금두께 분포에 대해 전기 도금과 비교할 때, 전기 도금에 의한 전극 반응속도는 물질이동 속도가 속도결정 과정이 되나 전해액, 전극과 전해액 계면 등의 전기저항이 커져 생기는 IR강하(IRdrop)에 의해 전체 반응속도를 느리게 한다. 그러므로 전극의 면적, 전극의 간격, 전해액 교반, 전해액의 전도도 등을 고려하여 IR강하를 감소시켜야한다. 그러나 무전해 금도금의 도금두께 분포는 외부에서 전류를 받지 않기 때문에 IR강하에 영향을 받지않아 100% 균일한 도금을 할 수 있다.

3. 무전해 금도금욕의 종류

3-1. 붕수소화 욱<sup>(1)</sup>

붕수소화 욱은 미국의 Bell 전화 연구실에서 아주 광범위하게 연구되었다.

	(1)	(2)	(3)
시안화금칼륨	5.8g/l	1.45g/l	0.86g/l

시안화칼륨	13 g/l	13 g/l	6.5 g/l
수산화칼륨	11.2g/l	11.2 g/l	11.2 g/l
붕수소화칼륨	21.6g/l	21.6 g/l	10.8 g/l
온 도(℃)	75	75	75 •

이 욱의 중요 특성을 정리하면 다음과 같다.

3-1-1. 소 지

이 욱은 니켈, 코발트, 철 및 이들 합금들을 함유한 파라듐, 백금, 금, 은, 소지 금속에 도금시킬 수 있다. 그러나 이들 세금속은 치환반응에 의해 욱 속에 축적되어 욱의 자연적인 분해를 일으킨다. 특히 니켈의 경우 스폰지형의 도금이 되며 도금속도를 감소시킨다. 그러므로 이들 금속이 함유한 소지는 욱에 넣기 전에 우선 박막의 치환금도금을 하는 것이 좋다. 구리 소지도 역시 치환반응을 하지만 미분해 구리의 축적은 부작용을 일으키지 않는다. 이욕은 염화주석-염화파라듐 전처리법을 사용하여 유리나 플라스틱과 같은 비전도체에도 도금시킬 수 있다.

3-1-2. 도금속도

0.0001~0.0004%의 붕소를 함유한 거의 순수한 금을 얻는 이 욱의 도금속도는 수산화칼륨, 시안화칼륨, 붕수소화칼륨의 농도 및 온도가 증가함에 따라 감소한다. 시안화칼륨의 농도 효과는 특이하여 농도가 증가하면 초기에는 도금속도가 증가하여 최대점에 이르다 감소하기 시작한다. 도금속도에 따른 시안화금칼륨농도 효과를 그림 I에 나타냈다.

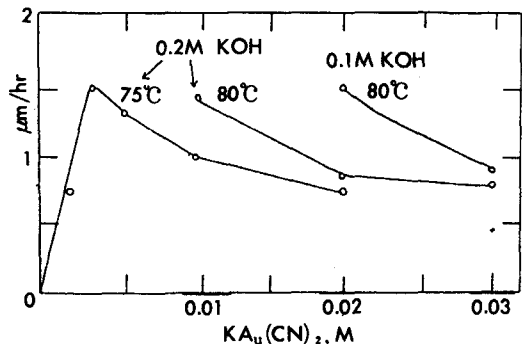


그림 1. 도금속도에 대한 시안화금칼륨 농도의 효과 (시안화칼륨 0.2M, 붕수소화칼륨 0.4M)

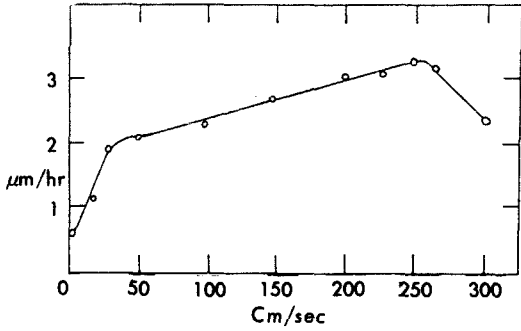


그림 2. 도금속도에 대한 소지의 회전속도 효과

도금속도는 외부 교반에 상당히 예민하다. (1)욕은 외부 교반없이 금박 소지에 0.7μm/hr의 도금속도를 갖지만 강하게 교반시키면 약 3.5μm/hr 까지 올릴 수 있다. 교반속도에 따른 도금속도의 변화를 그림 2에 나타냈다. 이때 최대 교반속도는 약 250cm/sec이다. (2)욕과 (3)욕의 교반효과는 6μm/hr 정도이다. (1)욕은 교반을 하거나 않하거나 관계없이 만족한 물성을 가지나 (2)욕과 (3)욕은 교반을 해야만 좋은 물성을 나타내므로 보다 균일한 도금을 하기 위해서 랙크를 빠른 속도로 회전시키거나 흔들어서 주어야 한다.

3-1-3. 욕의 안정성

모든 무전해 금도금에서의 문제는 욕의 안정성으로 붕수소화욕도 예외는 아니다. 불용성 불순물과 물질 자체가 가지고 있는 불용성 입자에 예민하므로 건욕 후 꼭 여과를 하여야 한다. 도금조와 랙크는 오염되서는 안되며 온도도 국부적으로 85°C를 넘어서는 안된다. 도금속도를 유지하기 위해서는 항온조로 ± 1°C까지 온도를 유지시켜야 한다. 이런 사항들을 주의하면 붕수소화욕은 구성성분의 주기적인 보충으로 약 20시간 정도 작업을 할 수 있으며 최적 조건에서 금 보충없이 4~5시간 작업할 수 있다. 저장 상태에서 붕수소화 이온이 점진적으로 가수분해되기 때문에 도금속도는 1%/24hr 정도 감소한다.

3-1-4. 욕성분의 보충

금과 붕수소화칼륨을 보충할 때 높은 온도에 의

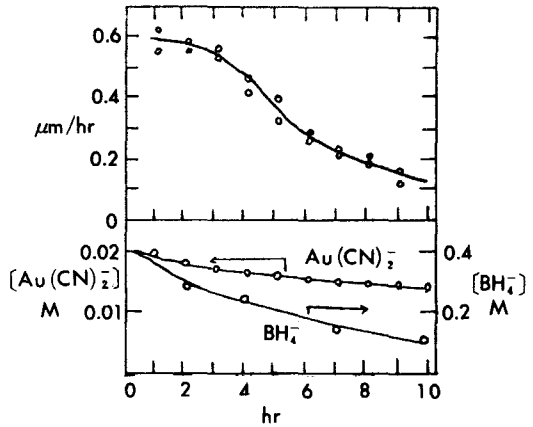


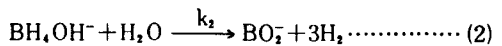
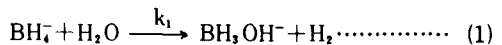
그림 3. (1)욕의 시간에 따른 도금속도, 시안화금이온과 붕수소화이온 농도의 변화

한 국부 농도의 변화를 막기 위해 40°C보다 낮은 온도에서 해야한다. 금보충은, 과잉의 시안이온 축적이 반응을 느리게 하므로 시안화칼륨 보다는 시안화금이 좋다. 첨가된 시안화금 양은 초기 시안화금이온 농도와 도금된 금의 무게로 계산되며 원자분광 광도계를 이용하여 분석할 수 있다. 첨가된 붕수소화칼륨의 양도 화학분석이나 가수분해 반응의 1단계 속도상수로도 계산할 수 있다. (1)욕의 시간에 따른 도금속도와 시안화금이온 농도 및 붕수소화이온의 변화를 그림 3에 나타냈다. 그림에서 시간에 따른 도금속도의 감소로 4~5시간 작업 후에는 액 보충을 해야하는 것을 알 수 있다. 그러나 이 욕은 결국 붕수산화이온의 누적과 최종 산화물, 붕수소화 이온의 가수분해 등으로 불안정하게 된다.

3-1-5. 반응 메카니즘

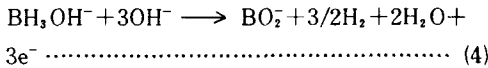
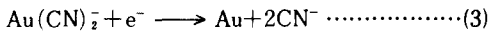
반응 메카니즘을 전기화학적으로 고찰하면 다음과 같다.

붕수소화이온의 가수분해는 두 단계로 진행된다.



플라로그래피법으로 구해진 속도상수는  $k_1 = 3.29 \times$

$10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $k_2 = 1.43 \times 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이다. 시안화금이 온에 대한 환원제로서의 역할을 하는 것은 붕수소화이온 자신이 아니라 (1)반응에서 중간에 형성되는 붕수소수산화이온이다. 왜냐하면 붕수소수산화이온이 붕수소화이온 보다 강한 환원제이기 때문이다. 도금 반응은 다음의 두 전위반응으로 나타낼 수 있다.



시안화금이온과 붕수소수산화이온은 서로 경쟁적으로 흡착한다. 시안화금이온은 보다 강하게 흡착하며 붕수소수산화이온의 흡착을 억제하는 경향이 있다.

3-1-6. 표면 형태

붕수소화욕에서 형성된 무전해 금의 색상은 도금 상태와 용액 구성에 따라 변한다. 예를 들어 (1)욕은 대체로 노란금 색상을 띤다. 그러나 교반하지 않은 상태에서 시안화금칼륨 농도가 0.005M ((2)욕)으로 감소하거나 적으면 색상은 오렌지에서 갈색으로 변한다. 이 변색은 높은 온도와 붕수소화칼륨 농도에 의해서도 나타난다. 이들 두 요소가 도금속도를 증가시켜 결국 높은 도금속도가 되어 변색을 일으킨다. 그러나 교반에 의해 속도가 증가하면 정반대의 경향이 일어난다. 즉 교반하지 않은 상태에서의 어두운 색상이 교반을 함에 따라 밝은 노란 색상으로 나타난다.

3-1-7. 결정배향성

결정배향성은 소지와 도금 상태에 의존하며 도금 두께에 따라 달라진다. 다결정 금판에 0.2 $\mu\text{m}$  두께로 무전해 금도금하여 X-ray 회절로 분석하면 시안화금칼륨의 농도감소와 붕수소화칼륨의 농도 증가에 따라 [111]면의 결정배향성이 현저히 증가한다. 거칠은 유리 소지에 염화주석-염화파라듐법을 이용하여 표면에 활성화시키면 결정배향성이 거의 없

는 금도금이 얻어진다. Au/Ti/glass로 증착된[111]면의 섬유질 구조를 가진 소지에 무전해 금도금을 하면 도금 조건에 관계없이 매우 강한 [111]면의 섬유질 구조로 도금이 된다. 그러나 Pd/Ti/glass와 같이 결정배향성이 없는 소지에서의 도금은욕과 조건의 변화에 의존한다. 또한 이 욕의 도금속도는 소지 표면의 결정배향성에 의존한다. 교반 상태에서 [111]면에 대한 도금속도가 [110]면보다 4배이며 [100]면의 도금속도는 중간 정도이다. 무전해 금도금에 대한 결정배향성과 표면형태, 도금속도등과의 상호관계는 그 메카니즘이 간단하지 않아 앞으로 많이 연구되어야 한다.

3-1-8. 작은 혹(nodule)의 형성과 방지

교반하지 않은 수소화붕소욕을 사용하면 작은 혹이 생길 수 있다. 특히 금속성 유리나 실리콘과 같은 소지에서 그렇다. 이런 혹은 박막 표면에 튀어나와 지름이 3~5 $\mu\text{m}$ 정도까지 자란다. 용해성, 불용해성 불순물이나 핀홀, 급한 자국과 같은 흠도 작은 혹을 형성시킨다. 혹을 형성시키는 불순물 가운데는 유기표면 활성화물이나 니켈, 코발트, 철염 등이 있다. 그러나 이런 혹은 교반을 강하게 하면 없어지거나 감소한다.

3-1-9. 물리적 성질

가) 교반한 욕의 결정구조가 교반하지 않은 욕의 결정구조 보다 다공성이 훨씬 적다.

나) 도금된 금의 밀도는 순금의 밀도와 같다.

다) 크누우프 경도는, (1)욕의 경우 15~25 $\mu\text{m}$  정도 도금된 단면에 25g하중을 걸어 측정하였을 때, 62~63이며 (2)욕은 82~84로 나타났다. 아널링된 순금은 30~40이다.

라) 저항은 순금과 비슷하다. 300 $\text{\AA}$ 의 티타늄 증착 후 1 $\mu\text{m}$ 구리 증착한 알루미늄 시편에서의 무전해 금도금의 저항은 0.15 $\mu\text{m}$ 두께에서  $3 \times 10^{-2}$  Ohrms/cm<sup>2</sup>, 1.4 $\mu\text{m}$ 두께에서  $1 \times 10^{-2}$  Ohrms/cm<sup>2</sup>로 나타났다.

3-2. 차아인산 염욕

3-2-1. SWAN과 GOSTIN욕<sup>(42)</sup>

시아노화금칼륨 2g/l  
 염화암모늄 75g/l  
 구연산나트륨 50g/l  
 차아인산나트륨 10g/l  
 pH 7~7.5  
 온도(°C) 93±1

이 욕은 온도에 상당히 민감하여 교반을 하여야 하며 시간당 0.25μm(91°C), 2.3μm(93°C), 4.8μm(94.5°C)로 도금된다. 15시간 동안 전체 두께는 23μm를 도금시킬 수 있다. 도금속도는 시간에 따라 감소하므로 주기적인 활성이 필요하다. 바꾸니 도금이나 바렐 도금에 보통 사용되는 이 욕은 무전해법에 의한 것 보다 침지(환원)법에 의해 도금된다는 설도 있다.

3-2-2. BROOKSHIRE욕<sup>(43)</sup>

	(1)	(2)
시아노화금	2 g/l	20 g/l
차아인산나트륨	10 g/l	100 g/l
시아노화칼륨	0.2g/l	80 g/l
pH	7.5	13.5
온도(°C)	96	96

도금속도는 5.1μm/hr(1), 6.4μm/hr(2)이며 (1)욕은 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 구리, 마그네슘, 알루미늄 등의 소지에 도금이 가능하나 (2)욕은 금 소지위에는 도금이 되지 않는다. 니켈 소지의 경우 도금속도는 차아인산염의 농도에 영향을 받지 않는다.

3-2-3. EZAWA와 ITO욕(순금도금)<sup>(44)</sup>

	(1)	(2)	(3)	(4)
시아노화금칼륨	2g/l	1g/l	1g/l	3g/l
시아노화칼륨	5g/l	3g/l	1g/l	5g/l
아세트산나트륨	5g/l	5g/l	1g/l	1g/l
차아인산나트륨	15g/l	12g/l	9g/l	15g/l
술파민산	5g/l	3g/l	2g/l	3g/l
pH	3	4	3~4	3~4
온도(°C)	75	70	70	80

다른 욕에 비해 작업온도가 낮으며 도금속도가 빠르다. (1)욕은 KOVAR(철-코발트-니켈합금)소지에 1.18μm/30min의 도금속도를 갖으며 (2)욕은 염화파라듐 용액으로 활성화한 알루미늄 소지에 0.34μm/30min, (3)욕은 염화파라듐로 활성화한 몰리브덴 소지에 0.058μm/30min, (4)욕은 니켈과 구리 소지 각각에 0.7μm/30min, 0.2μm/30min의 도금속도를 갖는다.

3-2-4. EZAWA와 ITO욕(금-니켈합금도금)<sup>(45)</sup>

	(1)	(2)	(3)
시아노화금칼륨	1 g/l	2 g/l	3 g/l
글리신	10 g/l	5 g/l	20 g/l
에틸렌아민타르타르산	50 g/l	50 g/l	50 g/l
염화니켈	0.13g/l	1.3g/l	0.7g/l
차아인산나트륨	5 g/l	5 g/l	5 g/l
pH	8	8	8
온도(°C)	85	85	85

철, KOVAR(철-코발트-니켈합금)소지 위에 0.25~0.32μm/10min, 0.47~0.67μm/30min, 0.59~0.98μm/hr의 도금속도로 니켈 0.1~1.2% 함유한 금층이 얻어진다.

3-3. 히드라진욕

3-3-1. GOSTIN과 SWAN욕<sup>(46)</sup>

시아노화금칼륨 3g/l  
 시트르산암모늄 90g/l  
 히드라진(수화물) 0.0002g/l  
 pH 7~7.5  
 온도(°C) 92~95

니켈, 구리, 은 소지 위에 밀착력이 좋은 도금층이 얻어지며 철, 철합금, 구리합금에도 도금이 된다. 이 욕은 긴 시간 동안 도금이 가능하며 온도에 민감하여 92~93°C에서 1.25μm/hr, 95°C에서 7.25μm/hr의 도금속도를 갖는다.

3-3-2. LUCE욕<sup>(47)</sup>

	(1)	(2)	(3)
염화금	9.9g/l	5.1g/l	19.7g/l

황화나트륨	202 g/l	—	—
아황산수소나트륨	—	190 g/l	—
아황산암모늄	—	—	201 g/l
염화암모늄	80 g/l	80 g/l	80 g/l
시클로헥실아민	129 g/l	129 g/l	—
히드라진 (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 로써)	58g g/l	58 g/l	—
히드록시아민	—	—	66 g/l
pH	>10	>10	>10
온 도(°C)	85	85	85

(1)과 (2)욕은 니켈 소지에 사용되며 교반 상태에서 도금속도는 3.75 $\mu$ m/hr이다. 이 욕은 1~6시간 동안 안정하다. (3)욕은 은 감광된 폴리에스터 필름 소지에 유용하게 사용된다. 니켈은 물론 코발트, 구리, 은, 로듐, 금, 백금, 파라듐에도 가능하나 불안정한 것이 문제이다.

3 - 4. 디에틸글리신욕<sup>(\*)</sup>

	(1)	(2)
시안화금칼륨	28 g/l	28 g/l
구 연 산	60 g/l	—
타르타르산	—	60 g/l
텅스텐산	45 g/l	45 g/l
수산화나트륨	16 g/l	16 g/l
프탈산칼륨	25 g/l	25 g/l
N,N디에틸글리신나트륨	3.75g/l	11.25g/l
pH	5~5.5	5~5.5
온 도(°C)	88~93	88~93

(1)욕(구연산욕)은 KOVAR소지 위에 (2)욕(타르 타르산욕)은 니켈 소지에 사용된다. (1)욕과 (2)욕의 도금속도는 0.45~1.6 $\mu$ m/hr이다. 구리 소지의 경우 0.07~0.12 $\mu$ m/hr의 도금속도를 가진다.

3 - 5. 알데히드 - 아민보란욕<sup>(\*)</sup>

염 화 금	3~9.9g/l
황산나트륨	6.3~202g/l
포름알데히드	18~37g/l
디메틸아민보란	2.9~10g/l
pH	10
온 도(°C)	85~90

이 욕은 최근에 개발된 욕으로 포름알데히드는 일차 환원제이며 아민보란은 이차 환원제이다. 아민보란의 역할은 포름알데히드의 산화물인 개미산 이온을 환원시켜 일차 환원제인 포름알데히드로 다시 돌아가게 한다. 도금 층의 순도는 99.9%로 0.05%의 탄소와 붕소를 함유하고 있으며 크누우프 경도 (Knoop hardness)는 60~66이다. 도금속도는 25 $\mu$ m/hr로 3~5시간 동안 안정하다.

4. 맺는 말

무전해 금도금은 전기도금, 침지도금, Sputtering, Ion plating등의 금도금과 경쟁되기 보다는 보안적 역할을 하고 있다. 단지균일성이 요구되거나 복잡한 구조로 인하여 다른 방법으로는 도금이 안될 때 그리고 고유 경제적 요소가 적당할 때 성공적인 적용이 기대된다. 기술적인 면에서 많이 개발된 무전해 니켈이나 구리도금에 비하여 개발의 여지가 많다. 앞으로 집적회로의 제조등과 같은 최첨단 분야에 응용된다는 사실로 보아 욕의 안정성, 욕의 관리은 물론 다공성, 경도, 전기적 저항등의 물리적 특성도 연구 고찰되어 고신뢰성의 무전해 금도금이 개발되어야 할 것이다.

5. 참고문헌

- (1) Okinaka Y., Plating., 57, 914(1970)
- (2) Swan S.D., Gostin E. L., Metal Finish., 59 4, 52(1961)
- (3) Brookshire R.R., U. S. pat., 2, 976, 181 (1961)
- (4) Ezawa T., Ito H., Jap. pat., 40-1081(1965)
- (5) Ezawa T., Ito H., Jap. pat., 43-25881(1968)
- (6) Gostin E. L., Swan. S. D., U. S. pat., 3, 032, 436(1962)
- (7) Luce B.M., U. S. pat., 3,300,328(1967)
- (8) Walton R. F., J. Electrochem. Soc., 108, 8, 767 (1961)
- (9) Rich D. W., Proc. Am. Eletropl. Soc., 58 (1971)