

〈총 설〉

무 전 해 도 금 (I)

김 만 , 권식철

한국기계연구소

Review on Electroless Plating (I)

Man Kim, Sik-Chol Kwon

Korea Institute of Machinery and Metals.

ABSTRACT

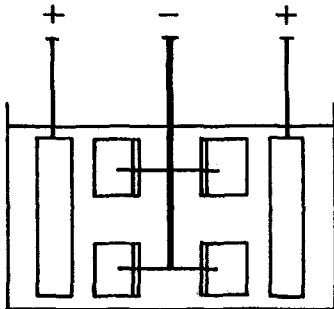
There are many plating methods already commercially employed in the surface technology. One of the plating methods is electroless (chemical) plating, which is deposited by auto-catalytic reduction of metallic ion with the reducing agent in the plating bath. And it has many advantages comparing with electrolytic plating in respect of properties of deposit, such as corrosion resistance, wear resistance, uniformity, hardness, adhesion and so on. So, electroless plating is the fastest growing process in metallization of plastic and electronic industry. The properties and numerous applications of electroless deposits are attracting more and more attention from finish specifiers. Many metal finishers are considering set-up of new electroless line in their shops. This review will be beneficial to domestic metal finishers to understand the real status of present electroless plating technology. It will also provide some knowledge on the economic aspect of electroless plating for the commercial application of specific parts.

— 목 차 —

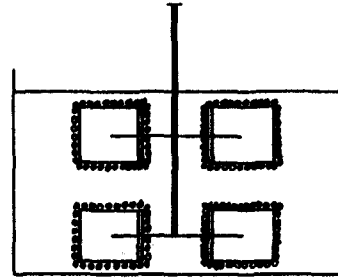
- | | |
|-----------------|---------------------------------|
| 1. 서 론 | 3.9.1 역사적 배경 |
| 2. 무전해도금의 이론 | 3.9.2 환원제에 따른 무전해 니켈도금 육조성 및 원리 |
| 2.1 무전해도금의 기초원리 | 3.9.3 무전해 니켈도금 전처리 |
| 2.2 무전해도금의 반응기구 | 3.9.4 연속작업 |
| 3. 무전해도금의 종류 | 3.9.5 석출에 영향을 미치는 인자 |
| 3.1 무전해 동도금 | 3.9.6 무전해 도금의 문제점과 해결방안 |
| 3.2 무전해 코발트도금 | 3.9.7 열처리에 따른 도금층의 물성변화 |
| 3.3 무전해 크롬도금 | 4. 국내외 연구동향 |
| 3.4 무전해 아연도금 | 4.1 국 내 |
| 3.5 무전해 주석도금 | 4.2 국 외 |
| 3.6 무전해 금도금 | 5. 앞으로의 연구과제 |
| 3.7 무전해 파라듐도금 | 6. 결 언 |
| 3.8 무전해 합금도금 | 7. 참고문헌 |
| 3.9 무전해 니켈도금 | |

1. 서 론

무전해 도금은 용액중에 존재하는 금속이온을 전기적인 energy를 가하지 않고 환원제를 이용하여 금속이온을 환원반응에 의해 환원시켜 소지표면에 석출시키는 도금법이다. 무전해 도금으로 가장 널리 이용되고 있는 것은 Cu 및 Ni 도금으로 동은 일반 전기도금으로도 널리 이용되고 있으며 특히 철 위에 하지처리용(下地處理用)으로 많이 이용되고 있을 따름이다. 무전해 도금으로 가장 많이 개발되고 현장에 이용되고 있는 것은 니켈도금이다. 많은 금속중에 니켈은 그 화학적성질과 기계적성질이 극히 우수한 특성을 가지고 있지만 그 산출이 적어 가격이 비싼 까닭에 일반용 기계재료로 사용하는 것이 제한되므로 니켈을 Fe, Cu위에 피복해서 미관을 부여할 목적으로 사용되어지고 있다. 그러나 금속 니켈은 용융온도가 높아서, 아연과 같이 용융금속중에 침적해서 니켈도금하는 것이 불가능하므로 전해작용에 의해 니켈양이온을 음전류에 반응시켜 금속니켈로 표면에 피복하는 소위 전기도금법 이외는 없다. Fig.1은 전기도금과 무전해 도금의 원리를 비교한 것으로 전기도금은 전기화학적으로 용액중에 존재하는 금속이온을 cathode에 환원시키는 반면에 무전해 도금은 환원제를 이용하여 금속이온을 환원시키는 점에서 큰 차이를 나타내고 있다.



Electrolytic plating
 $Ni^{2+} + 2e$ (rectifier)
 $\rightarrow Ni$



Electroless plating
 $Ni^{2+} + 2e$ (reducing agent)
 $\rightarrow Ni$

Fig. 1. Schematic Diagram of the Difference of Electrolytic Plating and Electroless Plating.

즉 니켈 전기도금의 경우 양극은 금속니켈판, 음극은 도금되는 금속 제품을 결고 전해액으로는 적당농도의 황산니켈 또는 염화니켈의 수용액을 사용하는 것이다. 음극에 도금되는 물체의 전류량은 음극표면의 각 부분에서 필요로 하는 것과 같고 양극 가까운 곳에는 많고 먼 부분에는 적다. 즉 양극으로 향한 뾰족한 부분에는 전류가 많이 통하여 두꺼운 피막이 얻어지지만 안쪽 부분에는 전류가 적게 통하여 얇은 피막이 얻어진다. 이 현상을 적게 하기 위하여 음극을 회전시키거나 음극에 설치한 물체의 형상에 적합한 양극을 특별히 만들어 사용하는 경우도 있지만 복잡한 경우에 완전하게 균일한 두께의 도금층을 얻는 것이 불가능하다. 그러나 무전해 도금의 경우에는 형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을 수 있다.

또 전기도금에서는 도금한 표면에 미세한 구멍 즉 pin hole이 생기기 쉽다 pin hole이 존재하면 그 부분은 직접적으로 외기(外氣) 또는 물 혹은 부식성 분위기와 접촉해서 침식이 일어난다.

Fig.2는 철판위에 니켈도금과 아연도금을 하였을 경우 부식의 진행을 나타낸 것으로 철판위에 니켈도금을 할 경우 니켈은 철 보다 noble한 금속이므로 니켈의 접촉으로 액체중에서 국부전지를 형성해

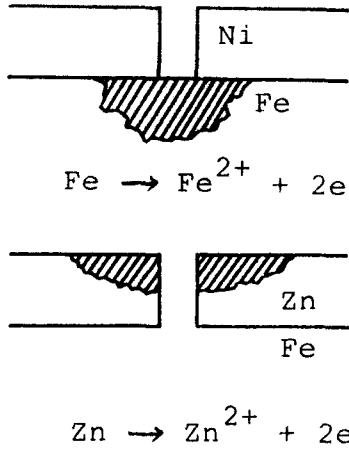


Fig. 2. Corrosion Mechanism with Pin Holes in Plated Ni and Zn on Fe Substrate.

서 전기화학적으로 철의 부식을 촉진한다. 그러나 아연도금을 할 경우 표면에 pin hole이 존재하여 부식이 일어나더라도 철 보다 base한 아연이 먼저 침식되어 철의 부식은 억제된다. 따라서 소지보다 noble한 금속을 도금할 경우 pin hole의 생성이 부식에 큰 영향을 미치므로 pin hole의 생성을 방지하지 않으면 안된다. 그러나 무전해 도금의 경우에는 Ni-P의 amorphous가 생성되어 pin hole의 생성을

방지하여 내식성을 향상시킬 수 있다. 특히 화학공업, 섬유공업, 식품공업용 기구로 사용할 경우 전기 니켈 도금으로 방지할 수 없으며 아연도금 후 전기방식이라 부르는 아연 또는 마그네슘의 보상전극을 붙여서 철 녹을 방지하는 방법이 있지만 아연 또는 마그네슘이 액중에 용해해서 혼입되므로 고순도를 요구하는 곳에는 사용할 수 없다. 또 도금층은 인장응력을 잔류하기 때문에 밀착이 불량해서 불시에 격리가 일어나는 경우가 있다. 전기도금과 무전해 도금의 대표적인 특성 및 장단점을 비교하면 Table 1 및 Table 2와 같다.

이와같이 무전해 도금이 전기도금에 비해 우수한 점을 많이 가지고 있지만 시약조성 및 조건들이 까다로와 현장조업에서는 각별한 주의가 필요하다.

2. 무전해 도금의 이론

2.1 무전해 도금의 기초원리

무전해 도금은 환원제가 산화하면서 방출되는 전자가 용액중의 금속이온을 피도금물체에 금속으로 석출시키는 것으로 기본적인 반응은 다음과 같다.

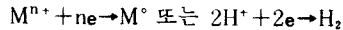
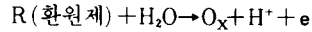


Table 1. Characteristics of Electroless Nickel Plating and Electrolytic Nickel Plating.

성질	도금	무전해도금	전기니켈도금
성분		Ni 90-92%, P 8-10%	Ni 99.5% 이상
조직		비결정성	미세 결정
용점		890°C	1,450°C
비전기저항		약 60micro-ohm·cm	약 8.5micro-ohm·cm
비중		7.9	7.7
경도		도금된 상태 550±50Hv 열처리 후 1000±50Hv	보통도금 150-250Hv 광택도금 400-500Hv
연신율		3-6%	보통도금 10-30% 광택도금 5-15%
응력		압축응력	인장응력
다공성		0.005mm에서 소실	소지연마가 좋으면 0.005mm에서 소실

Table. 2. Comparison of Electroless Plating and Electrolytic Plating.

전 기 도 금		무 전 해 도 금	
장 점	단 점	장 점	단 점
○액의 보충만으로 계속 사용 가능.	○edge부분 및 나사 부분에 균일하게 도금이 되지 않는다.	○구조가 복잡한 기계 부품에 사용	○전기도금에 비해 원가가 많이 든다.
○무전해 도금에 비해 원가가 절감.	○pipe의 내경에는 보조양극이 필요.	○내마모성이 요구되는 정밀부품.	○시약의 재생 및 연속도금이 어렵다.
○액의 control이 쉽다.	○전극전위가 많이 차이나는 경우에는 도금이 잘되지 않는다.	○형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을 수 있다.	○액의 control이 어렵다.
		○pin hole이 적어 내식성이 우수.	
		○비금속(plastic, 유리, 도기, 등)에도 도금 가능.	

그렇지만 초기의 반응은 용액중의 금속이온과 피도금물체(금속)와의 치환이 우선적이고 그후에 환원반응이 일어나고 이후 석출된 금속이 자기촉매적(auto catalytic)으로 거동해서 smooth하게 환원

이 진행되는 것으로 생각된다. 또 무전해도금에서 환원가능한 금속은 그 금속의 용액중에서 전위와 각 환원제의 산화환원 전위를 조사하면 예상이 가능하다. Fig.3⁽¹⁾, Fig.4 및 Table 3⁽²⁾에서 알수 있는 바와같이 귀금속(Au, Ag, Pt등)은 일반적으로 귀(noble)한 쪽에 있어서 이온에서 금속으로 환원하기 쉬우므로 대부분의 환원제에 의해 석출한다. 철, 니켈, 코발트에 대한 실용적인 환원제는 아인

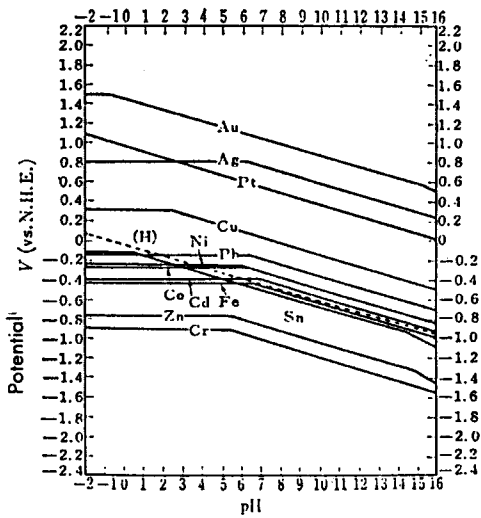


Fig. 3. Potential-pH Diagram of Metal-Water System (25°C)⁽¹⁾

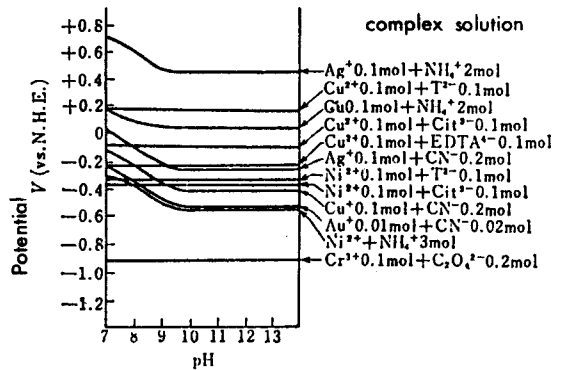


Fig. 4. Potential-pH Diagram of Metal-Water System in Alkaline Complex Solution.

Table 3. Redox Potential of Reducing Agents²⁾

acid solution		
redox system	E_A° (V)	E_A
$\text{HN}_3 = 3/2\text{N}_2 + \text{H}^+ + \ominus$	-3.09	—
$\text{H}_2\text{Te} = \text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.72	—
$\text{H}_3\text{As} = \text{As} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	-0.60	—
$\text{H}_3\text{Sb} = \text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	-0.51	—
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.50	-0.50 - 0.06pH
$\text{H}_2\text{Se} = \text{Se} + 2\text{H}^+ + \ominus$	-0.40	—
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.276	-0.276 - 0.06pH
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\ominus$	-0.23	-0.23 - 0.075pH
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.22	-0.22 - 0.12pH
$\text{HCOOH}(\text{aq}) = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	-0.196	-0.196 - 0.06pH
$\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}^+ + \ominus$	-0.13	—
$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\ominus$	-0.08	-0.08 - 0.03pH
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	+0.056	+0.056 - 0.06pH
$\text{PH}_3 = \text{P} + 3\text{H}^+ + 3\ominus$	+0.06	—
$\text{H}_4\text{Si} = \text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\ominus$	+0.102	—
$\text{H}_4\text{C} = \text{C} + 4\text{H}^+ + 4\ominus$	+0.13	—
$\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\ominus$	+0.141	—
alkaline solution		
redox system	E_B° (V)	E_B
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.57	-1.57 + 0.09(14 - pH)
$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\ominus$	-1.24	-1.24 + 0.06(14 - pH)
$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.12	-1.12 + 0.09(14 - pH)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{OH}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-1.12	-1.12 + 0.12(14 - pH)
$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- = \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.97	-0.97 + 0.06(14 - pH)
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Pu}(\text{OH})_4 + \ominus$	-0.95	—
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.93	-0.93 + 0.06(14 - pH)
$\text{Se}^+ = \text{Se} + 2\ominus$	-0.92	—
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\ominus$	-0.90	—
$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^- = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\ominus$	-0.89	—
$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.828	—
$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\ominus$	-0.67	-0.67 + 0.12(14 - pH)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 6\text{OH}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\ominus$	-0.57	-0.57 + 0.09(14 - pH)
$\text{S}^{2-} = \text{S} + 2\ominus$	-0.48	—

 E_A° : Standard potential in $(\text{H}^+) = 1$ E_B° : Standard potential in $(\text{OH}^-) = 1$

산, 차아인산, 수소화붕소, 히드라진 등이며 알데히드(포르말린 등), 포도당, 주석산 등을 사용해서 석출시키는 것은 불가능한 것으로 생각된다. 비교적 비(base)한 아연, 크롬에 있어서는 특히 환원하여 석출시키는 것이 곤란하다.

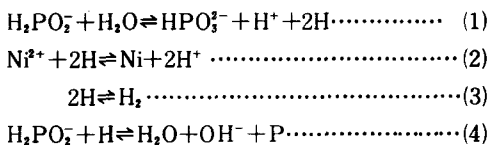
2. 2 무전해 도금의 반응기구

무전해 도금은 그 개발역사가 오래되지 않아 각각의 도금조건에 대한 반응기구에 대해서는 아직도 정확하게 밝혀져 있지 않은 상태이다. 그러나 전착이 금속이온의 환원에 의해 일어나는 공통된 사항인 만큼 현재까지 연구⁽³⁻¹⁰⁾된 반응기구들을 요약하면 다음과 같은 4가지가 있다.

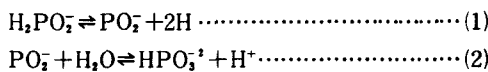
차아인산 나트륨을 환원제로 사용하여 니켈을 환원하는 기구들을 요약하면 다음과 같다.

- i) 환원매개체로 수소원자를 사용하는 기구.
- ii) 환원매개체로 수소화물 이온을 사용하는 기구.
- iii) 환원매개체로 전자를 사용하는 기구.
- iv) 수화된 니켈을 환원하는 기구.

환원매개체로 수소원자를 사용하는 기구는 Brenner⁽³⁾에 의해 제안된 기구로



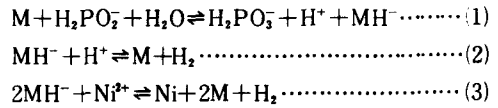
니켈의 환원과 동시에 P가 소지표면에 동시석출이 일어난다. Gutzeit⁽⁴⁾는 위의 이론에서 H₂PO₂의 산화가 2 step으로 일어남을 제안하였다.



그러나 이 이론은 일반적으로 50%보다 낮은 인화합물의 효율을 설명하는 데는 어려움이 있다.

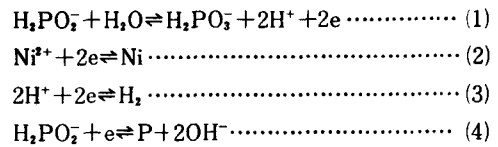
환원매개체로 수소화물 이온을 사용하는 기구는 Lukes⁽⁵⁾에 의해 제안된 것으로 kinetic data와 중수소 추적자(tracer)로 가장 성공적인 기구를 만들었

다. 그 기구는 첫단계로 촉매표면으로 hydride-transfer를 가지며 아래식으로 표현된다.



P의 동시석출은 H⁻와 H₂PO₂⁻의 직접적인 치환이나 전기화학적인 기구에 의해 일어난다.

환원매개체로 전자를 사용하는 기구는 Brenner와 Riddell^(3,6)에 의해 제안된 기구로 그 개략적인 반응은 다음과 같다.



전자에 의해 환원된 니켈과 인이 소지표면에 동시에 전착된다.

수화된 니켈을 환원하는 기구는 Salvago와 Cavallotti⁽⁷⁾에 의해 제안된 기구로 수화된 니켈을 차아인산 이온으로 환원시켜 금속니켈로 소지표면에 석출하며 이때 P도 동시석출이 일어난다. 그 기구를 요약하면 다음과 같다.

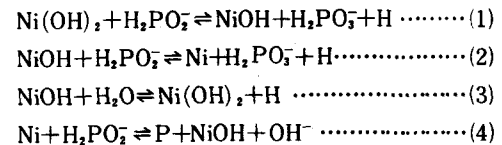


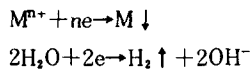
Table. 4는 환원제로 borohydride, dialkylamine borane, hydrazine, formaldehyde를 사용하였을 경우에 anode반응과 cathode반응을 나타낸 것으로 anode반응에서는 환원제의 산화반응이 일어나며 cathode반응에서는 금속이온이 금속으로 환원됨을 알 수 있다.

註 : M : surface site
M⁻: 자유롭지 않지만 니켈표면에 화학적으로 결합

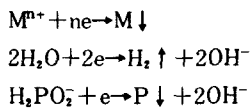
Table 4. The Anodic and Cathodic Processes.

	BOROHYDRIDE	DIALKYLAMINE BORANE	HYDRAZINE	FORMALDEHYDE	HYPOPHOSPHITE
1	$BH_4^- \xrightarrow{M} BH_4^- + H$				
2	$BH_4^- + OH^- \rightarrow BH_3OH^- + e$				
1	$BH_3OH^- \xrightarrow{M} BH_3OH^- + H$	$R_2NHBH_3 + OH^- \xrightarrow{M} R_2NH + BH_3OH^- + H$			
2	$BH_3OH^- + OH^- \rightarrow BH_2(OH)_2^- + e$	$BH_3OH^- + OH^- \rightarrow BH_2(OH)_2^- + e$			
1	$BH_2(OH)_2^- \xrightarrow{M} BH_2(OH)_2^- + H$	$BH_2(OH)_2^- \xrightarrow{M} BH_2(OH)_2^- + H$	$N_2H_4 \xrightarrow{M} N_2H_4 + H$		
2	$BH_2(OH)_2^- + OH^- \rightarrow BH(OH)_2^- + e$	$BH(OH)_2^- + OH^- \rightarrow BH(OH)_2^- + e$	$N_2H_4 + OH^- \rightarrow N_2H_3OH + e$		
				$HCHO + H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)_2$ $CH_2(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons CH_2(OH)O^- + H_2O$	
1	$BH(OH)_2^- \xrightarrow{M} B(OH)_2^- + H$	$BH(OH)_2^- \xrightarrow{M} B(OH)_2^- + H$	$N_2H_3OH \xrightarrow{M} N_2H_3OH + H$	$CH_2(OH)O^- \xrightarrow{M} CHOHO^- + H$	$H_2PO_2^- \xrightarrow{M} HPO_2^- + H$
2	$B(OH)_2^- + OH^- \rightarrow B(OH)_3^- + e$ $\uparrow \downarrow$ $BO_2^- + 2H_2O$	$B(OH)_2^- + OH^- \rightarrow B(OH)_3^- + e$ $\uparrow \downarrow$ $BO_2^- + 2H_2O$	$N_2H_3OH + OH^- \rightarrow N_2H_4(OH)_2^- + e$ $\uparrow \downarrow$ $N_2 + 2H_2O$	$CHOHO^- + OH^- \rightarrow CH(OH)_2O^- + e$ \downarrow $HCOO^- + H_2O$	$HPO_2^- + OH^- \rightarrow H_2PO_2^- + e$
3	$H + H \rightarrow H_2 \uparrow$				
4	$H + OH^- \rightarrow H_2O + e$				
1 + 2 + 3	$BH_4^- + 4OH^- \rightarrow$ $BO_2^- + 2H_2O + 2H_2 \uparrow + 4e$	$2R_2NHBH_3 + 8OH^- \rightarrow$ $2R_2NH + 2BO_2^- + 4H_2O + 3H_2 \uparrow + 6e$	$N_2H_4 + 2OH^- \rightarrow$ $N_2 \uparrow + 2H_2O + H_2 \uparrow + 2e$	$2HCHO + 4OH^- \rightarrow$ $2HCOO^- + 2H_2O + H_2 \uparrow + 2e$	$2H_2PO_2^- + 2OH^- \rightarrow$ $2H_2PO_3^- + H_2 \uparrow + 2e$
1 + 2 + 4	$BH_4^- + 8OH^- \rightarrow$ $BO_2^- + 6H_2O + 8e$	$R_2NHBH_3 + 7OH^- \rightarrow$ $R_2NH + BO_2^- + 5H_2O + 6e$	$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow$ $N_2 \uparrow + 4H_2O + 4e$	$HCHO + 3OH^- \rightarrow$ $HCOO^- + 2H_2O + 2e$	$H_2PO_2^- + 2OH^- \rightarrow$ $H_2PO_3^- + H_2O + 2e$

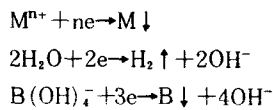
Formaldehyde



Hypophosphite



Borohydride and dialkylamine borane



Hydrazine

