

환원제로 차아인산나트륨을 사용한 무전해 동도금속도에 미치는 도금액 조성과 도금조건의 영향

Effects of Bath Compositions and Plating Conditions on Electroless Copper Plating Rate with Sodium Hypophosphite as Reducing Agent

오이식 · 박정덕 · 배영한

I. S. Oh, J. D. Park and Y. H. Bai

Key Words : Bath Composition(도금액 조성), Plating Rate(도금속도), Plating Condition(도금 조건), Complexing Agent(착화제), Reducing Agent(환원제), Buffer(완충제), Stabilizer(안정제)

Abstract : Using sodium hypophosphite as reducing agent, bath composition and plating condition of electroless copper plating on plating rate have been studied. The followings were determined as optimum, bath composition; CuSO₄ 0.025M, NiSO₄ 0.002M, NaH₂PO₂ 0.4M, sodium citrate 0.06M, H₃BO₃ 0.6M, thiourea or 2-MBT 0.2mg/ℓ, and operation conditions; pH 9~10 at bath temperature rage of 60~70°C. A small amount of nickel ion (Ni²⁺/Cu²⁺ = 0.002/0.025) to the hypophosphite reduced solution promotes autocatalysis and continuous plating. An additive such as thiourea or 2-MBT of a small amount(0.2mg/ℓ) can be used to stabilize the solution without changing plating rate much. The activation energy between 20°C and 70°C were calculated to be 11.3kcal/mol for deposition weight. Plating reaction had been ceased by the adjustment of pH above 13, temperature higher than 90°C and under 20°C. Deposited surface became worse in the case of increment of bath temperature above 80°C.

1. 서론

무전해 동도금은 플라스틱, 세라믹 등의 비전도체 표면을 금속화하는 방법으로 1960년대에 공업화된 이래 자동차, 기계부품, 철물류, PCB(Printed Circuit Board)의 스루홀(Through hole) 도금, 전자제품의 EMI/RFI 차단과 세라믹 등에 광범위하게 이용되고 있으며¹⁾ 공업적인 용도가 다양해짐에 따라 많은 연구가 이루어지고 있다.

현재 거의 대부분의 무전해 동도금액은 환원제로 포름알데히드(HCHO)를 사용하고 있다. 그러나 이러한 방법은 아직도 포름알데히드의 독성으로 인한 공해문제는 물론 부반응으로 일어나는 포름알데히드의 카니자로반응(Cannizzaro reaction)과 이로 인한 수산화이온 농도의 감소 때문에 일어나는 문제²⁾,

특히 고온과 고농도에서 반응하기 쉬운 자발적 분해(Spontaneous decomposition) 때문에 발생하는 Cu₂O의 생성 없이 적절한 도금속도로 피도금체의 표면에서만 도금반응이 일어나게 하는 것³⁾등, 많은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 환원제로 KBH₄나 Dimethylamin borane(DMAB)등이 검토되었으나 도금액의 안정성 등의 문제가 있어 실용화에는 많은 어려움이 있다.⁴⁾

환원제로 포름알데히드 대신에 차아인산나트륨을 사용하면 동 전극에 대한 차아인산나트륨의 산화반응에 촉매적인 활성이 없는 것을 소량의 황산니켈을 첨가하면 동 전극에 지속적인 촉매성을 주기 때문에 무전해 동도금이 가능하다고 알려져 있다.^{5~9)} 이러한 도금액은 기존의 포름알데히드를 환원제로 사용할 때와 거의 같은 도금액의 온도와 도금속도를 얻을 수 있으며, 특히 낮은 pH에서도 도금속도가 크고, 소량의 황산니켈을 첨가해도 도금층에는 니켈성분이 거의 없다고 보고⁶⁾되어 있다. 그러나 이 방법도 도금속도에 대한 도금액의 조성이나 도금조

접수일 : 2001년 2월 20일

오이식 : 부경대학교 재료공학부

박정덕 : 부경대학교 대학원

배영한 : 진흥화학상사

건이 거의 체계화 되어 있지 않으며, 도금액의 안정성에 대한 보고도 매우 부족하다고 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 차아인산나트륨을 환원제로 하는 무전해 동도금의 도금속도, 도금층의 표면상태, 도금액의 안정성에 대한 도금액 조성파 도금조건을 조사하였다. 또한 몇가지 첨가제를 첨가하였을 때 여러조건에 따른 도금속도에 미치는 영향을 조사하여, 환원제로 차아인산나트륨을 사용한 무전해 동도금의 도금액 조성파 도금조건 의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료와 실험장치

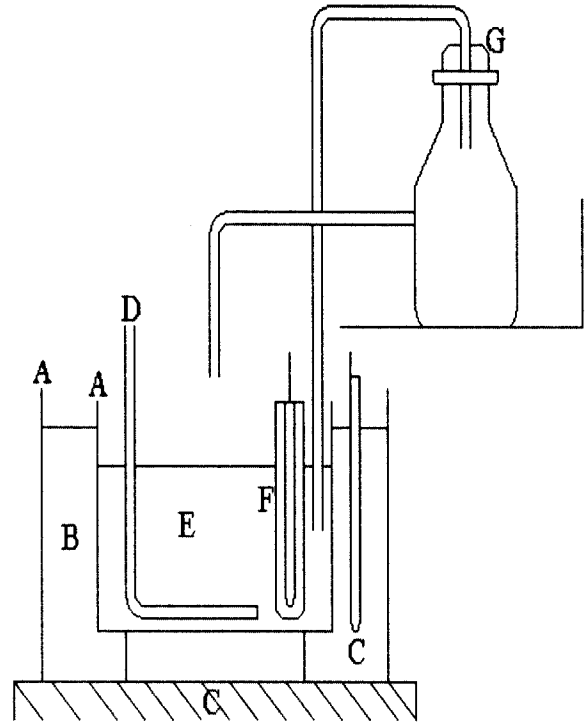
실험의 소지용으로는 20 × 25mm(두께 약 35 μ m)의 순동박판을 사용하였고, 각종 전처리액이나 도금액의 제조에는 1급 시약을 사용하였다. 사용된 무전해 도금장치는 Fig. 1과 같이 비닐판을 통해 용액 하부로부터 기포 발생기를 사용하여 공기 교반을 하였고, 용액의 용기와 시편결이는 내열온도가 95 $^{\circ}$ C 이상이고, 내알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌백을 내벽재료로 사용하였다. 처리물량은 도금속도를 고려하여 소지면적 10cm 2 당 도금액 부피를 1000ml 이상으로 하였다.

2.2 도금액 조성파 도금조건

전처리는 Fig. 2의 공정에 따라 표면적이 10cm 2 인 순동박판을 10% HNO $_3$ 용액에서 1분간 세척한 다음 0.1% PdCl $_2$ 용액에서 1분동안 활성화 처리를 하였다. 차아인산나트륨을 환원제로 하는 무전해 동도금에 대한 자료가 매우 부족하므로 무전해 동도금은 이미 일부 보고⁵⁻¹⁰⁾된 결과로서 가장 양호하다고 생각되는 Table 1의 도금액 조성파 도금조건을 선정하여 기본(Basic)도금액으로 하였으며, 도금액 조성파 도금조건을 변화시킬 때도 기보고⁵⁻¹⁰⁾되어 있는 조건에서 가장 많이 사용하는 범위를 Table 1과 같이 선정하여 사용하였다. 도금액 조성파 도금조건을 변화시킬 때에 다른 도금액 조성파 도금조건을 기본(Basic)도금액으로 하였고, 기본 도금액 중에서 구리와 니켈의 농도비는 12.5 : 1로 하였다.

첨가제는 Thiourea, Sodium Cyanide, 2-MBT, Sodium thiocyanate, Saccharin을 단독, 혹은 2종류를 첨가하여 도금속도, 도금층의 표면상태, 도금액의 안정성을 조사하여 Table 2와 같이 우수한 성질을 갖는 첨가제를 선정하였다.

무전해 동 도금 전후의 무게를 0.1mg까지 정밀하



- A : Steel Bath
- B : Silicone Oil
- C : Heater
- D : Air, Bubbling Equipment
- E : Solution
- F : Thermo-Couple
- G : Water-Supply Equipment

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

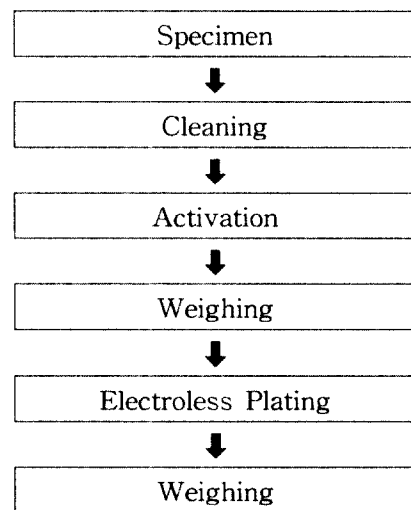


Fig. 2 Flow chart of electroless copper plating process

게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게 차이로 도금속도를 측정하였다. pH의 조절은 NaOH로 조절하였고, 도금액의 온도편차는 $\pm 1^\circ\text{C}$, pH의 편차는 ± 0.1 의 범위에서 조사하였으며, 처리물량(V/A)은 도금액의 총부피(ml)/피도금체의 총면적(cm^2)의 비율로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 도금액 조성과 도금조건에 미치는 영향

Table 1의 기본(Basic) 도금액 조성과 도금조건에서 CuSO_4 농도를 0.01~0.05M으로 변화시킬 때, 도금속도에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. CuSO_4 농도가 증가할수록 도금속도도 증가한 것은 대부분의 무전해 동도금에서 환원제의 농도가 일정할 때 구리농도가 증가할수록 구리 석출량이 증가한다는 종래의 보고¹⁰⁾와 거의 일치하였다. 그러나 차아인산나트륨을 환원제로 하는 동도금에서는 니켈이온의 농도가 0.002M 이상이 되면 구리도금층에 니켈이 석출되나, 0.002M 이하의 농도에서는 ESCA에 의해서도 니켈이 석출되지 않는다고 보고⁵⁾되어 있다. 또한 구리이온 농도가 니켈이온 농도보다 18배 이상이 되면 니켈이온이 구리전극에 촉매적인 활성이 없기 때문에 Pd-활성화된 표면에 구리가 석출된 후 도금과정이 완전히 정지되기 때문에 구리이온의 농도가 니켈이온 농도의 12배 정도의 비율로 도금하는 것이 바람직하다고 보고⁶⁾되어 있다. 따라서 니켈농도를 0.002M으로 하여야 하므로 니켈농도의 12.5배인 0.025M을 황산구리의 농도로 선정하였다.

Fig. 4는 Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조건에서 NiSO_4 농도를 0.001~0.005M으로 변화시킬 때, 도금속도에 미치는 영향을 보여준다. NiSO_4 농도 0.001M이하의 적은 농도에서는 니켈이온이 구리전

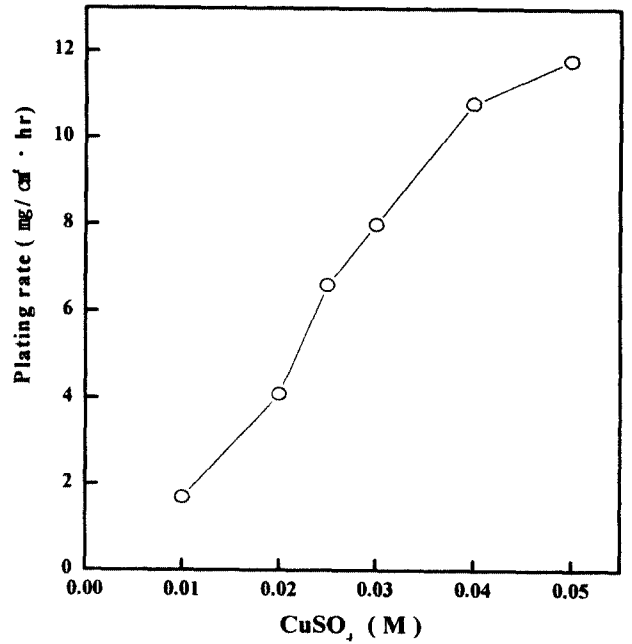


Fig. 3 Effect of copper sulfate concentration on plating rate

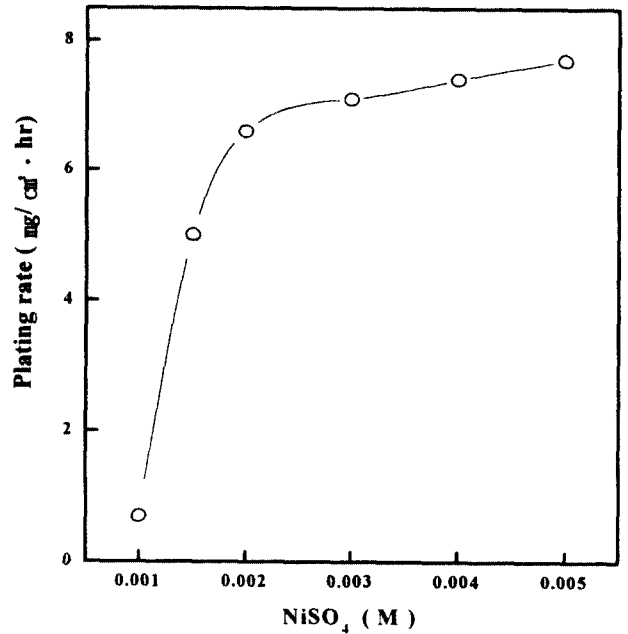


Fig. 4 Effect of nickel sulfate concentration on plating rate

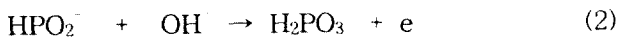
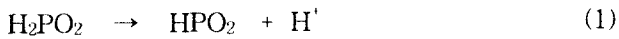
극에 촉매적인 활성이 거의 없기 때문에 동도금이 거의 되지 않았으나, NiSO_4 농도 0.002M까지는 촉매적인 활성이 충분하기 때문에 도금속도가 급격히 증가한다고 생각된다. NiSO_4 농도 0.002M 이상에서 도금속도가 완만하게 증가하는 것은 0.002M 이상의 니켈이온 농도에서는 구리 전극에 촉매적인 활성이 이상 크게 영향을 주지 않으며 구리도금층에 일

Table 1 Bath composition and plating condition of electroless copper plating

Classification	Reagent	Concentration (basic)
Metal source	CuSO_4	0.01 ~ 0.05(0.025)M
	NiSO_4	0.001 ~ 0.005(0.002)M
Reducing agent	NaH_2PO_2	0.1 ~ 0.6(0.3)M
Complexing agent	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.03 ~ 0.15(0.09)M
Buffer	H_3BO_3	0.1 ~ 0.7(0.5)M
pH		7 ~ 13(9)
Bath temperature		20 ~ 90(65) $^\circ\text{C}$

부의 니켈이 석출되기 때문이라고 생각된다. 따라서 도금속도를 감안할 때 적절한 황산니켈의 농도는 0.002M 이라고 생각되며, 이러한 결과는 구리도금층에 니켈이 석출되기 때문에 황산니켈 0.002M 이하의 농도가 적절하다는 종래의 보고⁵⁾와 거의 일치하였다.

Fig. 5는 Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조건에서 NaH_2PO_2 농도를 0.1~0.6M로 변화시킬때의 도금속도를 나타낸다. NaH_2PO_2 농도 0.4M까지는 도금속도가 급격히 증가하나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 일정하였다. 이러한 원인으로 NaH_2PO_2 농도 0.4M까지는 식(1)과 식(2)와 같은 Anode에서 산화반응이 일어나 NaH_2PO_2 가 환원제의 역할을 충분히 하기 때문에 도금속도가 급격히 증가하나 NaH_2PO_2 농도 0.4M 이상에서는 과잉의 NaH_2PO_2 가 식(3)과 같은 부반응이 일어나기 때문에 도금속도가 일정하다고 생각된다.⁶⁾



이것은 CuSO_4 농도 0.025M일 때 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 농도가 0.4M이상에서 도금속도가 일정하였다. 즉, NaH_2PO_2 농도가 CuSO_4 농도보다 16배 이상일 때 도금속도가 일정하였다. 이러한 결과는 NaH_2PO_2 농도가 CuSO_4 농도보다 15배 이상에서 도금속도가

변하지 않고 고정된다는 종래의 문헌⁶⁾과는 약간의 차이가 있었다. 그러므로 적정의 NaH_2PO_2 의 농도는 0.4M이라고 생각된다.

Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조건에서 NaH_2PO_2 의 농도를 0.4M으로 하고, sodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)의 농도를 0.03~0.15M로 변화시킬 때의 도금속도를 Fig. 6에 나타내었다. sodium citrate 농도 0.06M까지는 도금속도가 거의 비슷하였으나, 이 이상의 농도 증가에 따라 도금속도가 완만하게 감소하였다. 금속이온의 농도에 비해 착화제의 농도가 부족하면 도금액이 불안정해지고, 착화제의 농도는 촉매표면에서 구리이온의 이동에 민감한 영향을 주므로 적정의 착화제 농도를 선택해야 한다. Fig. 6에서 sodium citrate 농도 0.03~0.06M이 사용될 수 있으나, 이 중에서도 농도가 큰 0.06M이 적당한 농도라고 생각된다.

Fig. 7은 Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조건에서 NaH_2PO_2 농도를 0.4M, sodium citrate 농도 0.06M으로 할 때, H_3BO_3 농도를 0.1~0.7M로 변화시킬 때의 도금속도를 나타낸다. 붕산 0.5M까지는 농도증가에 따라 도금속도가 증가하였고, 이 이상의 농도에서는 도금속도가 거의 비슷하였다. 따라서 붕산 농도 0.5M이 적당하다고 생각되나, 붕산은 완충제의 작용을 해 주는 목적으로 첨가하기 때문에, 유리 붕산성분이 있어야 하므로 붕산 0.6M이 적정의 농도라고 생각된다.

Fig. 8은 Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조

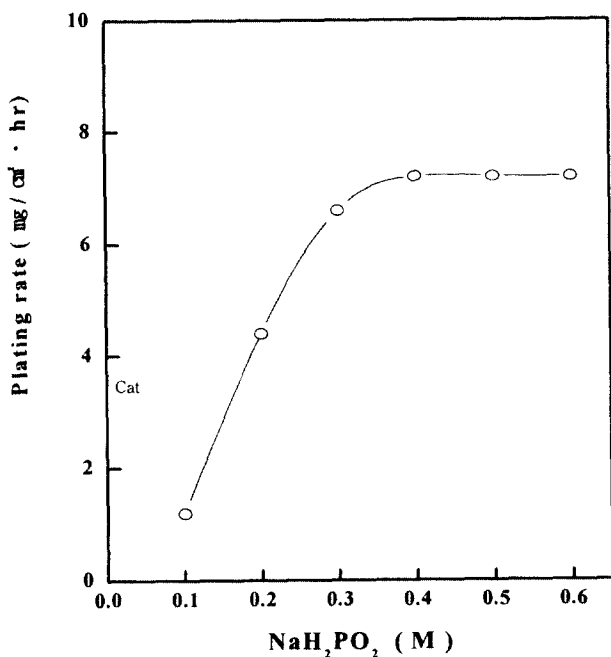


Fig. 5 Effect of sodium hypophosphite concentration on plating rate

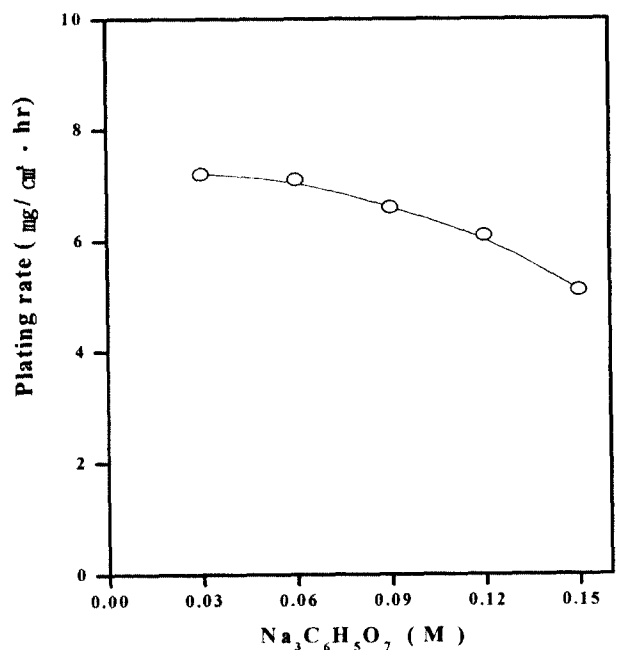


Fig. 6 Effect of sodium citrate concentration on the plating rate

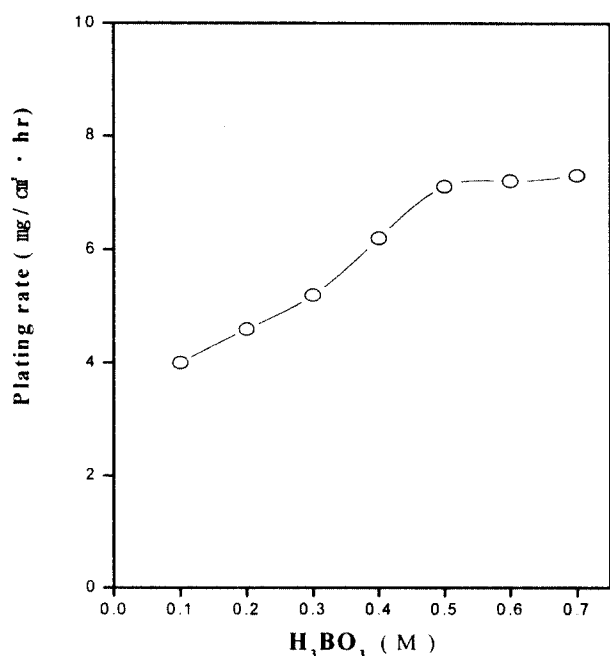


Fig. 7 Effect of boric acid concentration on plating rate

건에서 NaH_2PO_2 0.4M, sodium citrate 0.06 M, 붕산의 농도를 0.6M으로 하고, 도금액의 pH를 7~13으로 변화시킬 때의 도금속도를 나타낸다. pH 9까지는 도금속도가 급격히 증가하였으나, pH 9이상에서는 도금속도가 거의 일정하거나 완만하게 증가하였고, pH 13 이상에서는 도금이 되지 않았다. pH가 낮으면 수소이온이 증가하고 수산화이온이 감소하므로 구리착화합물로부터 구리이온이 분해되어 유리 구리이온이 증가하며, 유리 구리이온이 증가할수록 환원제의 환산을 방해한다.¹¹⁾ 따라서 수산화이온이 감소하면 도금속도가 감소하기 때문에 pH 9 이하에서는 분말형태의 흑색침전이 생기는 것으로 보아 자발적 분해반응이 일어나고, 구리의 석출과 식(3)의 수소가 발생하는 부반응이 일어나 pH 9이하에서 도금속도가 급격히 감소하거나 도금이 되지 않는다고 생각된다. pH 9 이상에서 도금속도가 거의 일정하거나 완만하게 도금속도가 증가하는 것은 수산화이온의 농도가 너무 높으면 구리착화합물의 생성이 너무 활발하거나 염기성의 과량으로 인해 도금액이 불안정해지기 때문에 도금속도가 거의 증가하지 않는다고 생각된다.¹¹⁾ 그러므로 적절한 pH는 9~10임을 알 수 있다.

도금속도에 미치는 도금액의 온도를 조사하기 위해 Table 1의 기본 도금액 조성과 도금조건에서 NaH_2PO_2 농도 0.4M, sodium citrate 농도 0.06M, 붕산의 농도를 0.6M으로 하고, 도금액의 온도를 2

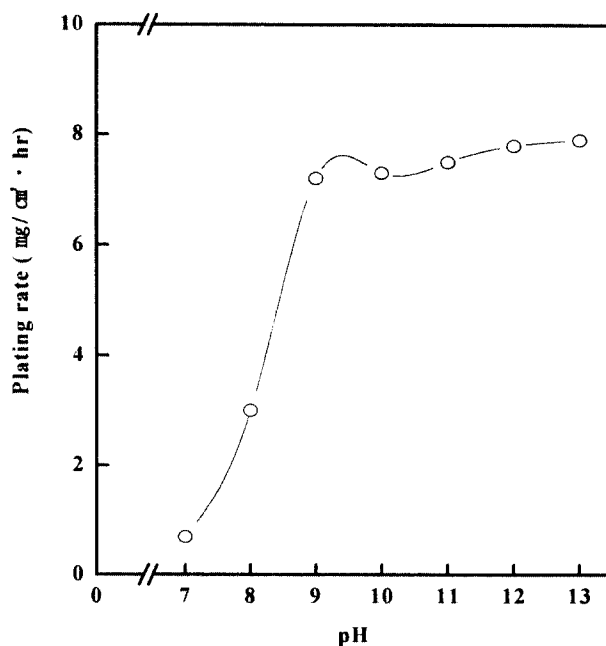


Fig. 8 Effect of pH on plating rate

0~90 °C로 변화시킬 때의 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 대체로 도금액의 온도가 증가함에 따라 도금속도가 급격히 증가하였으나 20 °C이하에서는 도금반응이 거의 진행되지 않았고, 80 °C이상에서는 도금속도가 감소하였으며, 도금층의 표면도 불량하였다. 90 °C이상에서 도금이 되지 않았다. 또한 80 °C이상의 온도에서는 분말형태의 흑색침전이 생기므로 환원제의 분해가 급격히 일어나 도금액이 불안정하다는 것을 알 수 있었기 때문에 도금하기에는 적합하지 않았다. 따라서 알맞는 도금액의 온도는 도금속도를 생각할 때 60~70 °C임을 알 수 있다. Fig. 10은 Fig. 9의 도금속도와 1/T의 관계이며, 활성화에너지 E를 직선의 기울기를 계산해서 얻은 결과 도금액의 온도 20~70 °C에서의 활성화에너지는 11.3kcal/mol이었다.

3.2 첨가제와 외적인자의 영향

도금액의 자발적 분해, 완충제의 역할, 도금층의 잔류응력과 내식성 등, 복잡하고 다양한 영향을 주는 첨가제의 첨가는 대단히 중요하다고 생각되며, 첨가제는 한 종류 또는 두 종류 이상 복합으로 사용되므로, 본 실험에서는 첨가제의 선정을 단독 또는 2가지를 동시에 첨가하여 검토하였다.

Table 1의 기본 도금액 조성과 조건에서 NaH_2PO_2 농도 0.4M, sodium citrate 농도 0.06M, 붕산의 농도 0.6M일 때 몇가지 첨가제를 사용하였을 때의 도금속도, 도금층의 표면조건, 도금액의 안

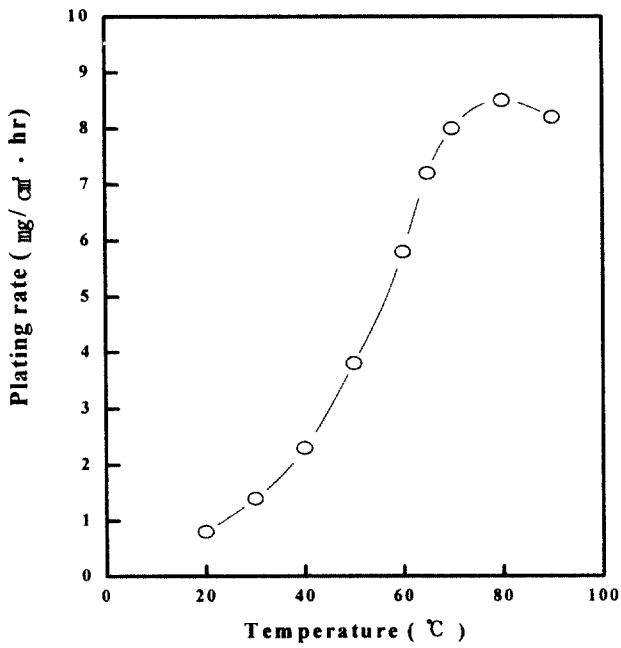


Fig. 9 Effect of bath temperature on plating rate

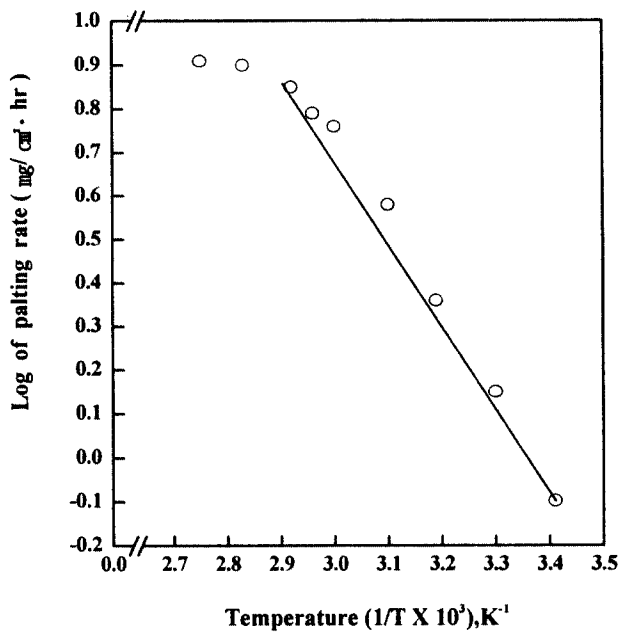


Fig. 10 Determination of activation energy on plating rate against bath temperature

정성에 대한 결과는 Table 2와 같다. 도금층의 표면 조건은 도금 직후 목측에 의한 표면상태를 나타내고, 도금액의 안정성에 대한 조건은 도금액을 제조한 후 도금조 벽에 석출물이 발생하거나, 도금액의 분해 및 도금액 중에 부유물이 생기는 등 어떠한 이상이 발생하지 않는 기간(day)으로 판정하였다.

Table 2와 같이 2종류를 동시에 첨가할 때는 모두 도금층의 표면이 극히 불량하였고, 도금액의 안

정성도 매우 불량(3일 이내)하여 사용하기가 어려웠다. 첨가제를 사용하지 않을 때는 도금속도와 표면 상태가 대체로 양호하였으나, 도금액이 24시간 이내로 분해되기 때문에 도금액이 매우 불안하여 실제로 사용할 수가 없었다. Sodium cyanide, Sodium thiocyanate, Saccharin을 단독으로 첨가하였을 때는 도금속도가 대체로 양호하나, 도금액의 안정성과 도금층의 표면상태가 불량하였다. Thiourea와 2-MBT(2-mercaptobenzothiazole)의 단독사용은 도금속도가 대체로 양호하고 도금층의 표면이 깨끗하였고, 도금액을 제조한 후 9일이 지나도 도금액에 어떠한 이상도 발생하지 않는 등, 도금액의 안정성이 매우 양호하였다. 따라서 첨가제로 Thiourea나 2-MBT를 단독 사용하는 것이 가장 적절하였다. 이와 같이 Thiourea나 2-MBT첨가에 따른 도금액의 안정성이 양호한 것은 이들 첨가제의 분자구조 등에 따른 것으로 생각되나 이에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 11은 Table 1의 기본 도금액 조성파 도금조건에서 NaH_2PO_2 0.4M, sodium citrate 0.06M, 붕산 0.6M일 때, Table 2에서 선정된 Thiourea와 2-MBT를 각각 0.1~1.0 mg/l 첨가시의 도금속도를 나타낸다. Thiourea와 2-MBT 모두 0.2mg/l 첨가까지는 도금속도가 일정하고 같았으나 이 이상의 첨가는 도금속도가 급격히 감소하였고, Thiourea와 2-MBT의 도금속도 차이는 크지 않았다. 특히 Thiourea와 2-MBT모두 1mg/l 이상 첨가시는 1분 정도 지나 도금반응이 정지되고, 오히려 도금층의 용해가 발생하였다. 그러므로 Thiourea와 2-MBT를 1mg/l 이상의 농도에서는 사용할 수가 없음을 의미한다. 또한 Thiourea와 2-MBT모두 어느 한도 농도까지는 도금속도가 감소하지 않고 첨가량이 많을수록 도금속도가 감소하는 것으로 보아 안정제 (Stabilizer)로서의 선택이 가능하다는 것을 보여 준다. 따라서 소정의 도금액 조성파 도금조건에서 Thiourea혹은 2-MBT를 0.2mg/l 첨가하는 것이 적절하다고 생각된다.

도금속도에 미치는 처리물량의 영향을 조사하기 위해 Table 1의 기본 도금액 조성파 도금조건에서 NaH_2PO_2 0.4M, Sodium citrate 0.06M, 붕산의 농도가 0.6M일 때, Fig. 11에서 선정된 Thiourea와 2-MBT를 각각 0.2mg/l 첨가할 때와 첨가하지 않을 때의 결과를 Fig. 12에 나타냈다. 처리물량의 증가에 따라 도금속도가 증가하였고, V/A=20 이상에서는 도금속도가 거의 일정하였다. V/A=10이하에서는 도금액의 안정성이 떨어지고, V/A=5이하에서는 자발적 분해반응이 일어났다. 이것은 처리물량이

Table 2 Effect of plating rate, Surface condition and bath stability on additives in electroless copper plating

Additive	Plating rate (mg/cm ² · hr)	Surface condition	Stability (day)	Concentration
None	7.2	○	< 1	
①Thiourea	6.5	○	< 10	0.4 mg/ℓ
②Sodium cyanide	5.3	X	< 2	10 mg/ℓ
③2-MBT	6.1	○	< 10	0.4 mg/ℓ
④Sodium thiocyanate	5.8	X	< 1	10 mg/ℓ
⑤Saccharin	6.9	X	< 3	200 mg/ℓ
①+②	3.4	X	< 1	
①+③	5.2	X	< 3	
①+④	2.8	X	< 1	
①+⑤	6.1	X	< 1	
③+②	3.2	X	< 1	
③+④	5.6	X	< 1	
③+⑤	5.7	X	< 1	

○ : Excellent X : Worst

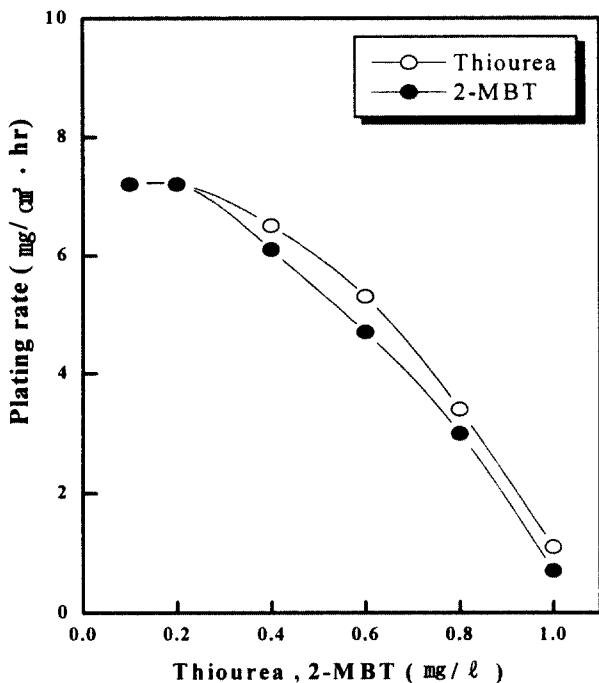


Fig. 11 Effect of thiourea or 2-MBT concentration on plating rate

크게 됨에 따라 도금액의 경제성이 떨어지게 되고, 처리물량이 지나치게 작을 경우 도금액중 과다한 촉매면의 존재로 인해 도금액이 불안정해지기 때문에 자발적 분해반응 등이 일어나 도금속도가 크게

감소되며 V/A=5 이하에서는 도금하기가 어려웠다.¹²⁾ 이러한 결과는 실제 도금 작업시 많은 량의 물건이나(피도금체) 장시간 도금할 경우에는 처리물량의 선택이 중요하게 된다. 그러므로 V/A=20 이상에서 도금해야 한다고 생각된다. 또한 Thiourea 나 2-MBT를 첨가할 때가 첨가하지 않은 경우보다 같은 처리물량에서 처리물량이 감소할수록 도금속도가 증가한 것은 Thiourea와 2-MBT가 안정제의 역할을 충분히 해주기 때문이며, 그 효과는 2-MBT보다 Thiourea가 약간 양호함을 알 수 있다.

Fig. 3~12, Table 2의 결과 양호한 도금속도와 도금층의 표면조건 및 도금액의 안정성, 적절한 처리물량등을 조사한 결과 최적의 도금액 조성파 도금조건은 Table 3과 같으며, 이 때의 최대 도금속도는 8.0mg/cm² · hr였다.

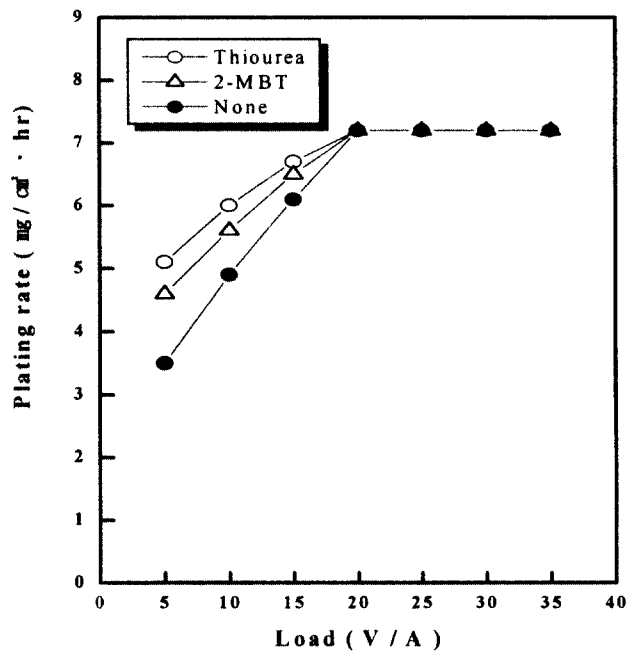


Fig. 12 Effect of load on plating rate

Table 3 Optimum bath composition and plating condition for electroless copper plating

Composition	Concentration
CuSO ₄	0.025 M
NiSO ₄	0.002 M
NaH ₂ PO ₂	0.4 M
Sodium citrate	0.06 M
H ₃ BO ₃	0.6 M
Thiourea or 2-MBT	0.2 mg / ℓ
pH	9 ~ 10
Bath temperature	60 ~ 70°C
(Volume / area) ratio	> 20 (ml / cm ²)

4. 결론

금속원으로 황산구리와 황산니켈, 환원제로 차아인산나트륨, 착화제로 구연산나트륨, 완충제로 붕산, 몇 가지 첨가제를 사용하여 소정의 조건에서 무전해 동도금하여 도금속도, 도금층의 표면상태, 도금액의 안정성 등에 미치는 도금액 조성 및 도금조건에 대한 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 차아인산나트륨을 환원제로 사용할 때, 다음과 같은 무전해 동 도금액 조성 및 도금조건에서 대체로 도금속도와 도금층의 표면 및 도금액의 안정성이 양호하였다.

CuSO ₄	0.025 M
NiSO ₄	0.002 M
NaH ₂ PO ₂	0.4 M
Sodium citrate	0.06 M
H ₃ BO ₃	0.6 M
Thiourea or 2-MBT	0.2 mg/ℓ
pH	9~10
Bath temperature	60~70 °C

2) 환원제로 차아인산나트륨을 사용하는 도금액에 적은량의 니켈이온 (Ni²⁺/Cu²⁺ = 0.002/0.025)의 첨가는 자기 촉매적으로 거동해서 연속적인 도금을 할 수 있다.

3) 적은량(0.2 mg/ℓ)의 Thiourea 나 2-MBT첨가는 도금속도를 거의 변화시키지 않고 도금액을 안정시키는데 사용할 수 있다.

4) 도금액의 온도 20~70 °C에서 석출량에 대한 활성화에너지는 11.3 kcal/mol이다.

5) pH 13 이상 및 도금액의 온도 20 °C 이하와 90 °C이상에서 도금반응이 정지되었다.

6) 도금층의 표면은 도금액의 온도 80 °C이상에서 불량하였다.

후 기

본 연구는 1999년도 부경대학교 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. 김남일, 장시성, “무전해 도금”, 동화기술, pp. 67, 1996
2. F. M. Donahue, “Kinetic of Electroless Copper

- plating”, J. Electrochem. Soc., Vol. 127, No. 1, pp. 51~55, 1980
3. S. M. El-Raghy and A. A. Abo-Salama, “The Electrochemistry of Electroless Deposition of Copper.” J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 2, pp. 171~176. 1979
4. M. Paumavic and R. Arndt, “The Effect of Some Additives on Electroless Copper Deposition.” J. Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 4, pp. 794~799. 1983
5. A. Hung, “Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as Reducing Agent.” plating and surface Finishing, Jan., pp. 62~65, 1988
6. A. Hung, “Kinetic of Electroless Copper Deposition with Hypophosphite as a Reducing Agent,” Apr. pp. 74~77, 1988
7. K. M. Chen and A. Hung, “Mechanism of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper.” J. Electrochem., Soc., Vol. 136, No. 1, pp. 72~75, 1989
8. A. Hung and I. Ohno, “Electroless Deposition of Copper Alloys.” Plating and Surface Finishing, Dec., pp. 60~63, 1989
9. A. Hung and I. Ohno, “Electrochemical Study of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper Deposition.” J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 3, pp. 918~921, 1990
10. 廣幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦, “無電解 メッキにおける析出速度の検討.” 金屬表面技術, vol. 21, No. 1, pp. 20~24, 1970
11. 최순돈, 박범동, “무전해 동 도금액속에서 안정제의 역할.” 한국표면공학회지, vol. 25, No. 4, pp. 173~180, 1992
12. 이대우, “무전해 니켈도금층의 열처리에 따른 물성변화,” 석사학위논문, 서울대학교, pp. 11, 1985