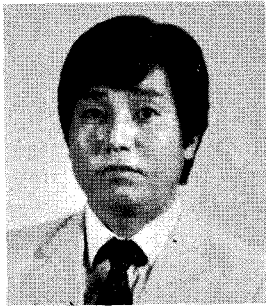


무전해 복합 도금의 현황과 장래



金 弘 球
(산업기술정보원 책임연구원)

目 次

- I. 무전해 금도금
- II. 무전해 백금도금
- III. 무전해 복합 도금의 현황과 장래

<이번호에 전제>

I. 무전해 금도금

1. 머리말

무전해 금도금이라고 하는 명칭으로 도금욕 켈 발표되기 시작한 것은 1961년경인데, 당초에는 무전해 니켈 도금에 힌트를 얻어, $KAu(Ca)_2$ 를 금염으로 하는 전해 금 도금액 또는 그것에 가까운 것이다. 차아인산 나트륨, 하이dra진 등을 환원제로 한 것을 무전해 금 도금욕으로 불렀으나, 이들 욕은 금 그 자체를 밀바탕으로 그 위에 금 도금을 하려고 해도 금은 석출되지 않고, 니켈 등의 비금속을 밀바탕으로 하여 사용하였을 때만 어느 정도의 두께까지만 도금이 가능했던 것에 불과하였다. 따라서 이들 욕은 자기 촉매 반응에 의한 「진짜 무전해 도금욕」이 아닌 것이 후에 인식되게 되었다.

한편, 자기 촉매 반응에 근거하는 진짜 무전해 금 도금 프로세스로써 주목된 것은 1970년에 발표된 붕수소화물 또는 보란계 화합물을 환원제로써 사용하는 것이었다. 이 계통의 도금욕은 그후 많은 연구자에 의해 개선되어 시판도 되고 있으나, 이 계통의 욕에는 실용상 몇 가지의 난점이 있기 때문에 전혀 다른 조성의 새로운 욕의 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 최근 주목할 만한 진보가 나타나고 있다. 그 배경에는 전자 공업에 있어서 장치의 고밀도화와 회로 설계의 복잡화에 따라서, 전기적으로 고립된 부분으로 금도금의 필요성이 증대하고 있기 때문에 전기 도금에 의한 프로세스의 복잡화를 피하여 무전해 도금에 의존하는 경향이 있다.

본고에서는 먼저 종래의 붕수소화물 또는 보란계의 도금욕의 문제점을 언급하고, 현재까지 그것이 어떻게 개량되고 있는가를 고찰하고 이어서 그외의 화합물을 환원제로 하는 것에 대하여 최근의 진보를 개략적으로 설명하고, 최종적으로 무전해법에 의한 금의 합금 도금을 간단히 살펴보기로 한다.

2. 금 합금의 무전해 도금

(1) Au-Ag 합금

붕수소화물욕에 온 시안화 칼륨을 연속적으로 첨가하면서 도금을 행하면 Au-Ag 합금의 무전해 도금이 가능하지만, $\text{Ag}(\text{CN})_2$ 는 $\text{Au}(\text{CN})_2$ 보다도 월등하게 환원되기 쉬우므로 처음부터 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 욕으로부터 합금 도금을 할 수는 없다. 이 욕에서의 은 석출은 금과의 치환 반응에 의한 것이며, 현재 시안욕은 환경오염 문제 때문에 황산염 등의 비시안욕이 개발되고 있다.

(2) Au-Cu 합금

EDTA를 착화제로 하고, 포름알데히드를 환원제로 하는 통상의 무전해 동 도금액에 시안화 금 칼륨을 가하는 것만으로 무전해 Au-Cu 합금 도금액이 되는 것이 미국의 Molenaar에 의해서 발표되었다.

동의 함유량은 중량 퍼센트로 5%로부터 99.5%까지 연속적으로 변화시킬 수가 있다.

(3) Au-Sn 합금

금과 주석의 합금을 무전해 도금하기 위해서는 Sn-Cl_2 를 환원제로서 사용하며, 이 욕으로부터 석출하는 합금의 주석 함유량은 5%로부터 60%까지 변화시킬 수 있다.

이 욕에서 금속 주석의 석출은 Sn(IV) 과 Sn(0) 으로 분해하는 것에 의하며, 소량의 틀루엔의 첨가는 도금 속도를 올리기 위하여 도움이 되며, $5\mu\text{m/hr}$ 의 속도가 얻어진다.

(4) Au-In 합금

Lamouche 등은 붕수소화물욕에 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 EDTA를 첨가함으로써 Au-In 합금 도금액을 만들었는데, 이 욕은 팔라듐으로 활성화된 n-Ga As상에 Ohmic Contact를 형성시키는데 유용하다고 발표되어 있다. 도금은 실온에서 하고 극히 얇은 ($<200\text{nm}$) Au-In 합금 막을 형성시켜, 350°C 로 열처리를 행하면 순금보다도 뛰어난 Ohmic Contact가 형

성된다.

3. 맺는말

전자 장치는 더욱 더 미세화될 뿐아니라 복잡화됨으로서 전기적으로 고립된 배선 부분을 포함하는 경우가 많고, 원리적으로 무전해 도금 기술을 이용할 수 있다면 유리한 케이스는 앞으로 더욱 더 증가할 것으로 사료된다. 이와 같은 전자 장치에는 금의 박막이 그 특이한 특성때문에 불가결한 것임을 고려해 볼때 무전해 금도금은 장래 필요 불가결한 프로세스가 될 것으로 예상된다.

이와 같은 현황때문에 장래에는 무전해 금도금 프로세스가 더욱 더 개량되어 보다 사용하기 쉬운 방법으로 될 것이다.

II. 무전해 백금 도금

1. 머리말

백금은 특히 일본에서는 장식품으로 다량 사용되고 있다. 그 한편으로 백금은 뛰어난 내열성, 내식성, 전기특성 및 촉매작용을 갖고 있기 때문에, 화학용 기기, 전기용 재료, 유리공업용 재료, 화학공업, 자동차 배기가스 처리용 촉매 등 다방면으로 사용되고 있다. 그러나, 무전해 백금도금에 관해서는 특어나 문헌 등이 적고, 현재로서는 적용범위도 한정되어 있기 때문에 앞으로 개발이 기대되는 분야이다.

본고에서는 하이드라진을 환원제로 사용한 무전해 도금액에 대해서, 도금액의 조성, 도금 속도, 도금액의 수명 및 응용 예에 대하여 금후의 과제를 포함하여 해설한다.

2. 도금액의 조성

일본의 Toriyana 등은 백금염으로써 니트로 착염 또는 니트로아민 착염을, 환원제로써는 하이드라진을, 안정화제로는 히드록실아민염을 사용하는 도금액을 개발하였는데, 이 도금액은 암모니아 알칼리성이고 암모니아는 pH의 왕충제의 역할도 함과 동시에 백금 착

제의 안정성 향상에도 기여하고 있다.

백금은 대단히 귀한 금속이기 때문에, 많은 백금염의 용액에 있어서는 하이드라진 등의 환원제로 용이하게 백금이 석출하는 반면, 액의 자기 분해도 일어나기 쉽다.

양호한 도금 속도 및 외관 뿐아니라 안정성이 우수한 무전해 백금 도금액을 개발하기 위해서는 백금염의 선택이 대단히 중요하다. 백금은 통상, 2가 및 4가의 착체로써 존재하는 화합물로 알려져 있다. Toriyana 등은 디니트로디아민 백금 또는 테트라니트로 백금산 칼륨 등을 사용하였다.

또 실험에 의하면 2가 및 4가의 백금 아민 착체에서도 2가와 4가를 비교한 경우, 도금 속도는 2가 쪽이 빠르나 안정성에서는 4가가 뛰어나며, 석출물도 양호한 외관을 얻기가 쉽다. 또한, 아민 착체를 에틸렌디아민 착체로 바꾸면 하이드라진을 환원제로 한 욕에서는 백금이 석출하지 않았다. 다음에 환원제인데 치아인산염이나, 수소화 붕소염을 사용하면 환원력이 너무 강하기 때문에 곧 자기 분해한다. 또, 알킬아민보란도 백금염 및 안정화제의 조합에 의해서 사용 가능할 것으로 생각되나 역시 자기 분해를 일으키기 쉽다. 따라서 하이드라진을 사용한 욕에서는 환원력이 상실한 환원제에 비하여 약하기 때문에 자기 분해가 비교적 일어나기 어렵지만, 어느 정도의 도금 속도는 얻을 수 있다.

또 인이나 붕소는 공석이 없고 순도가 높은 도금 피막을 얻을 수가 있다.

3. 응용 예

무전해 백금 도금이 공업적으로 가장 이용되고 있는 것은 자동차 엔진의 공연비 제어에 사용되는 질코니아 산소 센서로의 응용이다. 질코니아 산소 센서는 안정화 질코니아(ZrO_2 에 CaO_4 , Y_2O_3 를 10% 정도 고용한 것)의 TUBE 내측에 백금 전극을 형성하고, TUBE 내측의 공기와 외측의 배기 가스 중의 산소 농도 비율을 전위차로 측정할 수 있도록

되어 있다. 이 센서의 백금 전극을 형성하는 방법의 하나로써, 무전해 백금 도금이 행하여지고 있으며, 도금 두께는 $1\mu m$ 정도이다.

기타의 응용으로써 이온 교환막 상에 백금 도금층을 형성하는 전해용 집합체의 제조 방법과 백금 혹은 필라듐을 스테인리스강 상에 석출시켜 폐가스 처리용의 촉매를 제조하는 방법 등이 있다.

4. 맺는 말

무전해 백금 도금은 아직까지는 충분히 확립된 기술이 아니기 때문에 금후 많은 연구과제가 남겨져 있다.

대량 생산 규모로 사용할 수 있는 도금액의 개발은 물론, 도금의 전후처리를 포함한 공정의 확립, 석출한 피막의 물리적 및 화학적 성질의 해명이 중요하다.

뛰어난 무전해 백금 도금 프로세스의 개발에 의하면, 현재 건식 도금이나 페이스트로 백금막을 형성하고 있는 프로세스의 일부가 무전해 도금 프로세스로 전환하여, 생산성의 향상이나 코스트의 저감에 연결될 수 있는 새로운 용도의 개척이 기대된다.

Ⅲ. 무전해 복합 도금의 현황과 장래

1. 머리말

기능 재료의 요구가 높아지는 가운데 단일 재료로 각종 재료의 표면을 개질하는 시대는 이미 끝나고, 표면처리 기술에도 다른 공업 재료와 같이 복합화의 시대로 들어왔다.

복합 도금은 표면처리 기술의 역사 가운데에서 전해법에 의하여 과거 옛부터 행하여지고 있었다. 그러나, 최근 급속한 발전으로 널리 사용되고 있는 무전해 도금의 기법을 사용한 복합 도금이 널리 적용되게 되었다.

무전해 니켈을 중심으로 각종 복합재의 입자를 매트릭스 금속에 분산·공식시킨 전혀 새로운 기능성을 갖춘 무전해 복합 도금이 만들어지고 있다.

2. 과거로부터 현재

치아인산 등의 환원제를 사용한 Ni-P를 매트릭스로 한 최초의 무전해 니켈 복합 도금은 독일의 Metzger가 1966년에 Al_2O_3 입자를 피막에 공석시키는 것에 성공하고 시작되었다.

그후, Sic 입자를 분산하고 공석시킨 피막을 만들어 낸 결과, 경질 크롬 피막보다 뛰어난 특성을 발견하고 이것은 다시 190℃, 3시간의 열처리를 행할 때, 더욱 특성이 향상된다는 것이 발견되었다.

Ni-P 및 Ni-B를 매트릭스 2한 무전해 니켈 도금에 Gawrilo는 TiO_2 입자를 공석시켜 Ni-P/ TiO_2 복합 피막을 작성하고 검토한 결과, 피막 경도는 TiO_2 입자의 공석량에 의존하고 석출시 400~500Hv가 되고 400℃-1시간의 열처리에 의하여 피막 경도는 720~1150Hv까지 높아진다는 것이 발견되었다. 또한 Dennis 등은 Ni-P 매트릭스에 Cr_2O_3 입자를 공석시켜 400℃로 열처리함으로써 경도를 1225Hv까지 높일 수 있음을 발표하였다.

Hubbel은 역시 Ni-P를 매트릭스로 하고 SiC 입자를 공석시켜 형성된 피막의 경도, 내마모성, 내식성에 대하여 많은 연구를 하였다. 또한 이것을 실용적 응용으로 전개하고, 플라스틱 성형용 금형에 이용하여, 금형의 수명을 대폭 향상시켰다.

그후 Feldstein이나, Lukschandel 등은 인공 다이아몬드 입자를 Ni-P 피막중에 공석시키는 작성 조건이나 만들어진 피막의 특이한 성질에 대하여 검토를 하여 실제 응용 예로서 방사 기계 부품에 적용을 시도하였다.

Wiessenberger 등은 발수성이 높은 유기 고분자 입자의 PTEE입자나, (CE)_x 입자를 Ni-P 매트릭스에 공석시켜, 그 형성된 피막이 특출한 기능성을 갖는다는 것을 알고, 공업 재료로의 응용을 적극적으로 행하고 있다.

3. 도금액과 입자

가장 널리 사용되는 무전해 도금액으로써 니켈 합금계의 것이 많고, 그 중에서도 차아인산을 환원제로 하는 Ni-P 도금이 주류이다. 복합 도금에 의하여 얻어지는 피막 조성은, 일반적으로는 금속 니켈분으로 $85 \pm 5wt\%$ 이고 합금 원소의 인분은 저인오로부터 고인까지 있으나, 보통은 $9 \pm 2wt\%$ 이다. 나머지 중량 %가 공석하는 입자이다.

한편 무전해 도금의 용액에 분산 가능한 입자는 만들어진 도금 피막을 어떠한 목적으로 사용하는가로, 여러 가지의 것을 선택할 수가 있다. 특히 입자에 관해서는 사용 목적으로, 입자 그 자체의 형상, 입자경 등을 중심으로 선택하지 않으면 안되지만, 평균적으로 사용되는 입자경은 통상 0.1~10 μm 정도의 것이다. 이것보다 적은 것이면, 목적에 의해서 성질이 나빠지며 또는 이 이상 큰 것이면 형성되는 표면의 평활성을 잃게 되는데 예를 들면, 그것에 접하는 재료의 상대 재료에 크게 손상을 준다.

즉, 모든재료를 평균하여 최적한 입자경은 0.2~3 μm 의 입자경이 좋다.

그리고 입자의 형상으로써는 예리한 각이 없고, 구상에 가까운 것이 좋다. 물론 사용하는 목적에 따라서, 그 반대의 경우도 있다.

입자의 성질상, 각종 도금액의 pH나 온도에 따라서 입자가 용해하거나, 변질하는 것은 극히 사용하기 어렵다. 도금 반응, 즉, 환원 반응을 저해하는 것 같은 촉매독(안티몬, 카드뮴, 납, 비스머스 등)은 사용하기가 어렵다. 그밖에 입자는 고순도이므로 도금액 중에서 분산하기 쉽다. 응집하기 어려운 것이면 충분히 사용할 수가 있다.

4. 기능 특성

복합 도금에 의해서 얻어지는 도금 피막에는 환원제로부터 공석 해오는 원소가 포함되어, 금속 매트릭스가 합금화된다. 특히 인이나 붕소는 열에 의한 경화 피막의 형성을 촉

진하는 것으로 복합 도금 피막의 금속 매트릭스로써는 가장 적합한 피막이다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 무전해 복합 도금의 기능으로써는 내마모성 및 자기 윤활성 그리고 비점착성을 들 수 있다. 여러 가지 조합으로 각각의 성질이 발휘되므로 필요에 따라 여러 가지 종류의 복합 입자를 선택해 두지 않으면 않된다.

테이퍼 마모 시험에서는 무기 입자를 공석 시킴으로써 겉보기 도금 피막 경도를 단단하여, 내마모성이 향상되었다. 즉, 열처리하는 것에 의하여 입자를 둘러싸는 것과 같이 석출한 금속이 경화하여 탈락하려고 하는 입자를 단단하게 유지하는 것으로 내마모성이 향상하고 있는 것이 뒷받침된다.

다이아몬드 입자를 복합재로써 성형된 피막은 정밀 금형의 마감용으로 사용되거나, 공구, 보석의 가공, 치과의료 기기류 등에 그 특성이 인정되어 아주 많이 사용되고 있다. 다결정체의 다이아몬드 입자를 사용하면 단결정체인 것에 비하여 단단하고, 튼튼하므로 결정 벽개성이 적다.

섬유 업계에서는 금속 매트릭스로 Ni-B를 사용하고, 석출시에 700Hv 이상의 경도를 갖는 것을 사용하였다.

한편, SiC 입자나 B₄C 입자를 공석시킨 무전해 니켈 피막은 공석량이 많은 것은 경진 크롬 도금 피막보다 내마모성이 뛰어나고 다시 400°C-1시간의 열처리를 하면 한층 뛰어난 특성이 만들어지는 것을 알고 있다.

이 복합 도금 피막은 플라스틱이나 주물사의 증진 속도나 압력이 높으면 마찰 하중에 대하여 뛰어난 저항성이 있다. 그러므로 강화 플라스틱 가운데에서도 유리섬유사의 강화 PVC나, 석회入 폴리프로필렌을 성형하는 경우에도 그들의 내마찰성이 대단히 좋은 것으로 입증되고 있다.

또한 식품 관계에서는 마가린 제조시에 사용하는 야자유를 분쇄하기 위하여 사용되는 분쇄 공구가 있는데, 이것은 단단한 핵이 타

격 모서리에 따라 심하게 마모가 생긴다. 경질 크롬 도금 피막에서는 이 상태에서 분쇄가 시작되면 곧 피막이 마모되어 벗겨져 떨어져 버려, 곧 부식 현상이 생기게 된다. 이 복합 도금 피막을 200 μ m 처리하는 것만으로는 마모는 거의 없어지고 부식의 현상도 없으며 뛰어난 내마모성이 안정되고 있다.

야금학적으로는 혼합할 수가 없는 유기 고분자를 도금 피막 안에다 분산, 공석시킬 수 있음이 도금에 의하여 가능케 되었다. 이 기술은 전해법에 의하여, 상당히 오래전부터 처리법이 확립되어 왔으나 오늘날에는 자기 윤활성이 기능을 가지는 피막을 얻는 방법의 하나로 무전해법을 사용하여 유기 고분자 입자의 하나로 불소 수지 입자의 대표적인 PTEE 입자를 공석시킨 무전해 Ni-P/PTEE 복합 도금이 개발되어 적극적으로 사용되기 시작하였다. 이 입자는 다른 재료를 가까이 하지 않는 발수성, 발유성을 가지고 있다. 고온에 견디며 도금액 중에서 균일하게 분산시키도록 PTEE 입자를 표면 재질하는 것에 의하여 항상 일정한 공석량을 유지할 수 있으며, 이 PTEE 입자를 공석하는 무전해 복합 도금액의 최대의 공석량은 약 30% 정도이다. 이 도금 피막의 내마모성은 아주 뛰어나 미공석의 무전해 도금에 비하여 약 1/4밖에 마모되지 않는다.

Clean Room 안에서의 기기류, 의료 기기 등 많은 용도가 생각될 수 있지만, 이 무전해 Ni-P/PTEE 복합 도금 피막은 비점착 이형성도 겸해 가지고 있으므로 금형 관계 특히 플라스틱이나 합성고무 등의 성형금형에 많이 사용되고 있다. 또 소품 부품 등에 정도가 높은 피막을 전해법으로 얻는 것은 어려우나 무전해법에 의하여 균일한 피막을 얻게 되고 양산성도 오르고 있음이 인정되고 있다. 무전해 복합 도금에 사용되는 복합재의 대부분은 SiC나 PTEE라고 하는 입자가 그 대부분을 점유하고 있다. 왜냐하면 유기와 무기의 대표적 재료이기 때문이다.

이 2개는 저경도의 면, 윤활의 면 등 전혀 상반되는 성질을 가지는 것으로 해서 SiC 입자는 내마모성, PTEE 입자는 윤활성으로써 크게 나누어지고 있다.

이 입자 이외에 잘 사용되고 있는 것으로는 Al₂O₃와 BN이 있다. 이들은 SiC 입자와, PTEE 입자의 관계와 같은 성질을 사용한다. 또한 ZrO₂ 등의 산화물 등도 새로운 표면 개질재의 하나로써 평가되기 시작하고 있다.

5. 맺는말

복합 도금의 영역 안으로 무전해 도금의 기법에 의하여 개발된 각종 무전해 도금액이 들어왔다. 기본이 되는 무전해 도금액 그 자체가 입자에 대하여 보다 안정할 것과 액 자신의 안정함이 제일 조건이다.

범용으로 사용되는 무전해 도금액의 개발과 동시에 하드면에서의 장치나, 치공구, 나아가서는 방법 등의 개량 등이 빨라질 것이다. 전해법과 같이 무기계 입자와 고분자계 입자가 혼재한 새로운 무전해 복합 도금이 장래 시판될 것이다. <♣>

안 특허기술기업화상담센터 내

본회 특허기술기업화 상담센터에서는 아래의 일정으로 무료 상담을 해 드리고 있습니다.
 KOEX별관 2층(551-5571~2)에 마련된 동 상담센터를 많이 이용해 주시기 바랍니다.

<상담 요원>

	월 요 일	목 요 일	상담 시간
매월 1주	김영길 변리사	황종환 변리사	14:00~17:00
2주	박상수 본회상근부회장	.	.
3주	김영길 변리사	.	.
4주	김관형 본회상근이사	.	.

신
간
안
내

**작은 아이디어로
큰 성공**

**크게 성공한
영웅**

**세계적이 발명가들
큰 명승**

글: 왕 연 중
 그림: 김 민 재
 규격: 국판 220면
 가격: 4,500원
 판매: 본회자료판매센터
 (551-5571)