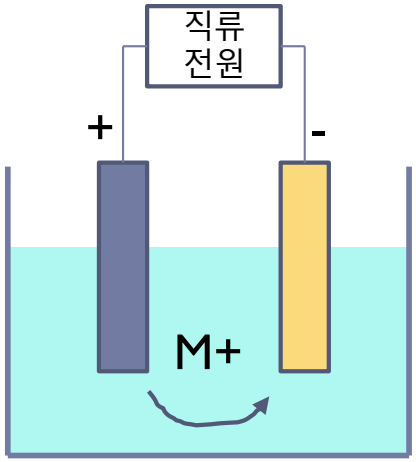
화학환원도금
Electroless Plating

금속염(metal salt) 용액으로부터 금속이온을 피도금물 위에 환원석출시켜 금속 피막을 만드는 방법

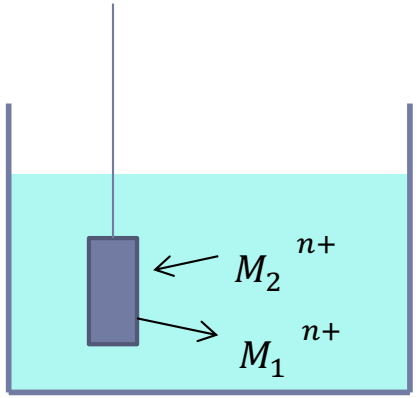
- 전해도금 : 외부전력에 의해 전해 석출시키는 방법
- 화학환원도금 : 용액중의 금속이온을 화학약품에 의해 환원석출 (균일, 복잡한형상도 가능)
- 치환도금 : 용액중의 금속이온을 피도금물에 의해 치환석출 (가장 단순한 도금)



<전기도금>

산화반응 $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

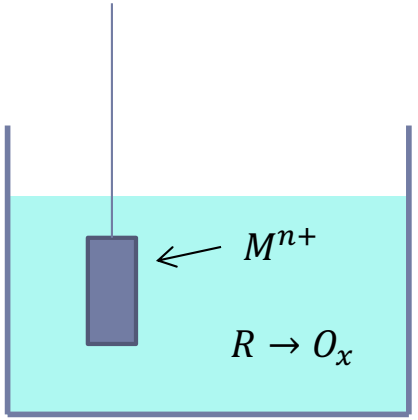
환원반응 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$



<치환도금>

$M_1 \rightarrow M_1^{n+} + ne^-$

$M_2^{n+} + ne^- \rightarrow M_2$



<화학환원도금>

$R + H_2O \rightarrow O_x + 2H^+ + 2e^-$

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

R: 가용성환원제

3-1. 치환도금(침적도금: immersion plating)

* 이종금속의 이온화경향의 차이 (용액중에 있어서 이종금속의 전위차)를 이용
* 전기화학적으로 귀(貴)한 금속 이온을 함유하는 용액중에 비(卑)한 금속 소지를 침적
  → 비한 금속의 용해에 따른 전자의 방출
  → 용액중의 귀금속 이온에 전자의 전이
  → 비금속 표면에 귀금속의 피막이 형성

예) 황산동 수용액에 철을 침적 → 철 위에 동의 석출

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Fe \rightarrow Cu + SO_4^{2-} + Fe^{2+}$$

* 특징

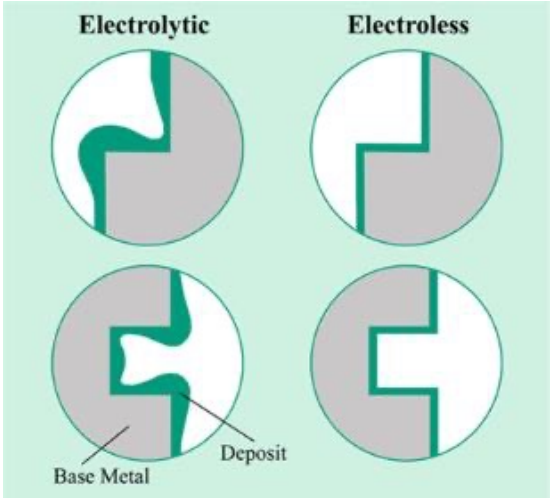
①도금 피막이 얇고 pin hole 이 많다.

②소지(도금할 금속표면) 와의 밀착이 나쁘다.

→ 단순하지만 품질이 떨어짐

3-2. 화학환원도금(화학도금)

* 금속염과 가용성 환원제가 공존하는 용액에 피도금물을 접촉시켜 얻어지는 도금
* 환원제의 산화에 의해 전자의 방출
  → 용액중의 금속이온에 전자의 전이
  → 금속 피막

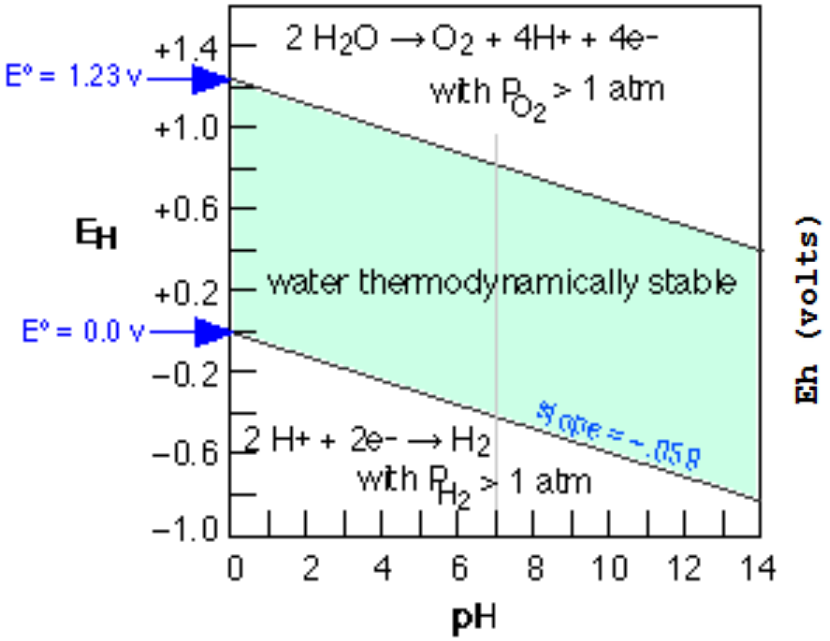


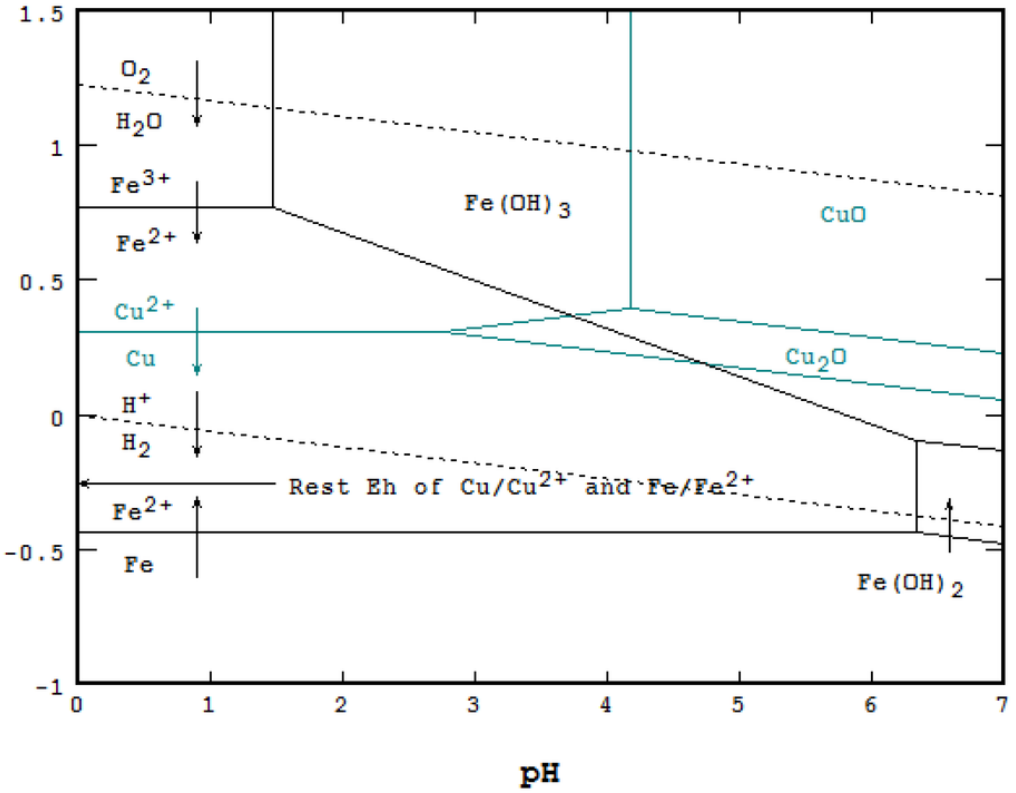
* 전기력에 의하지 않는 도금 → 무전해 도금

* 금속의 용액 중에서의 전위와 환원제의 산화환원전위의 비교
  → 화학환원 가능여부 판단
  (금속의 전위-pH 도, 환원제의 산화환원 전위표)

- Au, Pt, Ag : 거의 모든 환원제에 의해 석출
- Fe, Ni, Co : 실용적 환원제- 아인산, 차아인산, 수소화붕소, 히드라진 등
  (알데히드(포르말린), 포도당, 주석산으로는 석출 불가)
- Zn, Cr : 환원석출이 곤란

Metal-H_2O system 의 전극전위-pH





Metal-H_2O system 의 전극전위-pH

그림 4・1 금속 - H_2O계(25℃)의 전위(pH)

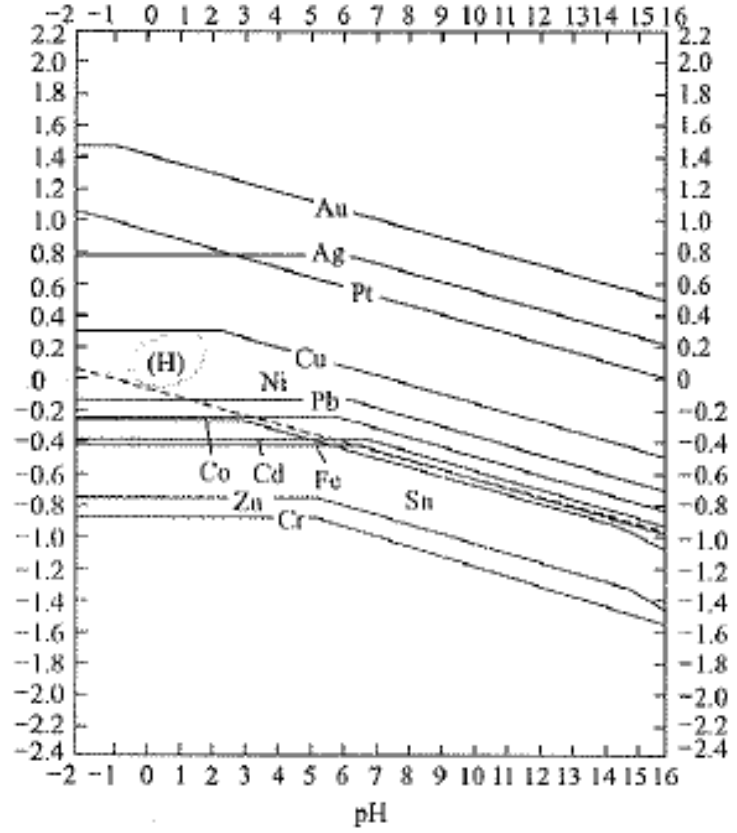
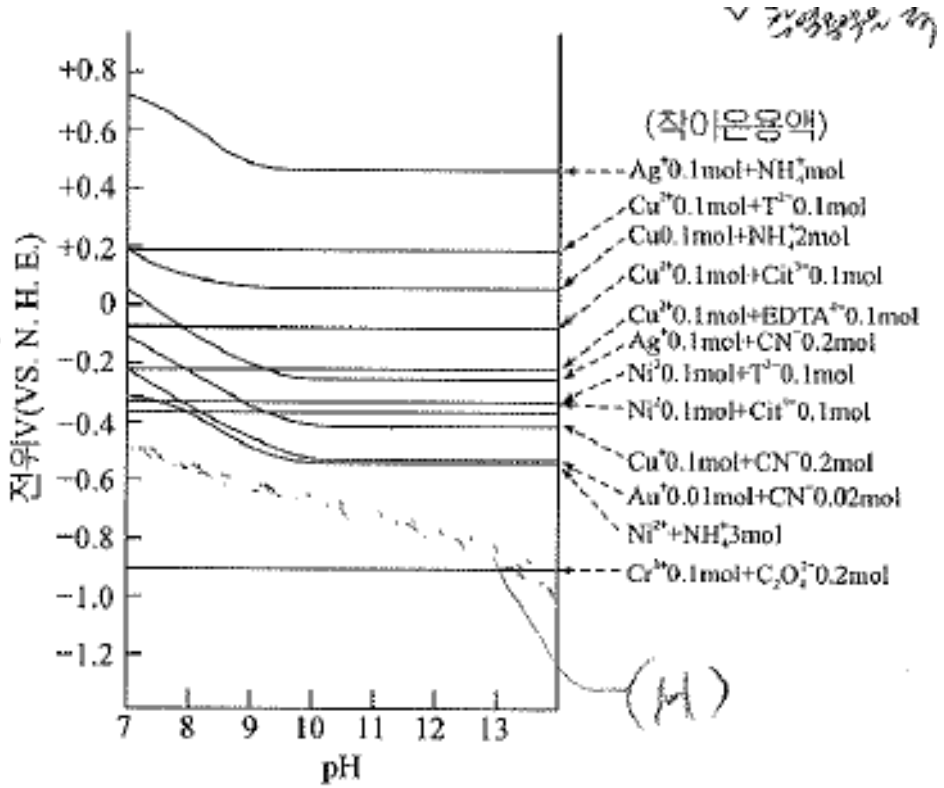


그림 4・2 알칼리성 착염용액에서 금속 - H_2O계의 전위 - pH(추정값)



환원제의 산화환원전위

산성용액

산화환원계	$E_A^o(V)$	임의의 pH에서의 E_A
$HN_3 = 3/2N_2 + H^+ + e^-$	−3.09	—
$H_2Te = Te + 2H^+ + 2e^-$	−0.72	—
$H_3As = As + 3H^+ + 3e^-$	−0.60	—
$H_3Sb = Sb + 3H^+ + 3e^-$	−0.51	—
$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^-$	−0.50	−0.50−0.06 pH
$H_2Se = Se + 2H^+ + e^-$	−0.40	—
$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	−0.276	−0.276−0.06 pH
$N_2H_5^+ = N_2 + 5H^+ + 4e^-$	−0.23	−0.23−0.075 pH
$S_2O_6^{2-} + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	−0.22	−0.22−0.12 pH
$HCOOH(aq.) = CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0.196	−0.196−0.06 pH
$HO_2 = O_2 + H^+ + e^-$	−0.13	—
$HS_2O_4^- + 2H_2O = 2H_2SO_3 + H^+ + 2e^-$	−0.08	−0.08−0.03 pH
$HCHO + H_2O = HCOOH + 2H^+ + 2e^-$	+0.056	+0.056−0.06 pH
$PH_3 = P + 3H^+ + 3e^-$	+0.06	—
$H_4Si = Si + 4H^+ + 4e^-$	+0.102	—
$H_4C = C + 4H^+ + 4e^-$	+0.13	—
$H_2S = S + 2H^+ + 2e^-$	+0.141	—

알칼리성용액

산화환원계	$E_A^o(V)$	임의의 pH에서의 E_B
$H_2PO_2^- + 3OH^- = HPO_3^- + 2H_2O + 2e^-$	−1.57	−1.57+0.09(14−pH)
$BH_4^- + 8OH^- = BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$	−1.24	−1.24+0.05(14−pH)
$HPO_3^{2-} + 3OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	−1.12	−1.12+0.09(14−pH)
$S_2O_4^{2-} + 4OH = 2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−1.12	−1.12+0.12(14−pH)
$CN^- + 2OH^- = CNO^- + H_2O + 2e^-$	−0.97	−0.97+0.06(14−pH)
$Pu(OH)_3 + OH = Pu(OH)_4 + e^-$	−0.95	—
$SO_3^{2-} + 2OH^- = SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	−0.93	−0.93+0.06(14−pH)
$Se^{2-} = Se + 2e^-$	−0.92	—
$HSnO_2^- + H_2O + 3OH^- = Sn(OH)_6^- + 2e^-$	−0.90	—
$PH_3 + 3OH^- = P + 3H_2O + 3e^-$	−0.89	—
$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	−0.828	—
$AsO_2^- + 4OH^- = AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	−0.67	−0.67+0.12(14−pH)
$S_2O_6^{2-} + 4OH^- = 2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−0.57	−0.57+0.09(14−pH)
$S^2 = S + 2e^-$	−0.48	—

비고 : E_A^o은 $(H^+)=1$ 경우의 표준전위, E_B^o은 $(OH^-)=1$ 경우의 표준전위

표 4·2 금속석출전위와 환원전위의 관계

pH	금속석출전위		환원제 환원전위		비고
12	Cu - EDTA	−0.22V	HCHO	−0.664 V	+0.056−0.06 pH
12	Cu - 주석산	+0.18V	HCHO	−0.66 V	
5	Ni	−0.23V	H_3PO_2	−0.8 V	−0.50−0.06 pH
7	Ni - 구연산	−0.35V	H_3PO_2	−0.94 V	−1.57+0.09(14−pH)
9	Ni - 주석산	−0.3V	H_3PO_2	−1.3 V	
10	Cr - C_2O_4	−0.9V	H_3PO_2	−1.4 V	
5	Cr	−0.9V	H_3PO_2	−0.8 V	
12	Ag - CN	−0.3V	KBH_4	−1.12 V	−1.24+0.06(14−pH)
12	Au - CN	−0.6V	KBH_4	−1.12 V	
7	Co - 구연산	−0.35V	H_3PO_2	−0.94 V	
9	Co - 주석산	−0.3V	H_3PO_2	−1.3 V	
10	Co - 주석산	−0.3V	$NaBH_4$	−1.13 V	−1.13−0.02 pH(10~13)
9	Sn - EDTA	−0.6V	H_3PO_2	−1.3 V	
5	$2H^+ \rightarrow H_2$	−0.4V			
7	$2H^+ \rightarrow H_2$	−0.45V			
9	$2H^+ \rightarrow H_2$	−0.6V			
12	$2H^+ \rightarrow H_2$	−0.8V			

※ 환원제의 역할

* 환원반응을 일으켜 금속이온을 금속으로 석출
* 환원효율 향상 방법

- 도금욕을 조제한 그대로의 상태에서 환원제가 자기분해를 하지 않고 안정할 것
- 환원반응 후의 생성물에 침전 등이 생기지 않을 것
- 석출속도를 pH, 온도에 의해 제어할 수 있을 것 등

※ 환원효율을 높이고 도금욕의 수명을 늘리기 위한 첨가제

<table>
<tr><td colspan="4">무전해도금의 구성성분</td></tr>
<tr><td rowspan="6">주성분</td><td rowspan="3">금속염</td><td rowspan="6">보조성분</td><td>pH 조정제</td></tr>
<tr><td>완충체</td></tr>
<tr><td>착화제</td></tr>
<tr><td rowspan="3">환원제</td><td>촉진제</td></tr>
<tr><td>안정제</td></tr>
<tr><td>개량제</td></tr>
</table>

첨가제

① pH 조정제 → pH조절 통한 도금층 생성 속도, 효율, 퀄리티 조절
*도금액의 pH는 도금속도, 환원제의 이용효율, 도금피막의 성상에 큰 영향을 미침
* 도금반응의 진행에 따라 변화하는 것도 있음.
예) 수산화나트륨(가성소다), 수산화암모늄 등의 염기성 화합물
무기산, 유기산 등

② pH 완충제 → pH를 일정하게 유지하여 도금 안정성 확보
* 도금반응의 진행에 따른 pH 저하
→ 환원반응의 구동력에 영향, 도금피막의 조성 및 성상을 변화
→ 제어 필요 (pH 완충제 첨가)
예) 옥시카본산계 : 구연산나트륨, 아세트산 나트륨 등
무기산 : 붕산, 탄산 등
유기산, 무기산의 알칼리염 (일반적으로 나트륨염)

③ 착화제 → 도금속도를 일정하게, 효율 유지, 도금욕의 수명 향상
* 착이온상태를 만들어 침전이 생기지 않도록 하는 것 → 도금 속도의 저하 초래
예) 유기산(아세트산, 글리콜산, 구연산, 주석산)의 알칼리염
티오클린산, 암모니아, 히드라진, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 클리세린,
피리딘 등

첨가제

④ 촉진제 → 착화제로 인해 너무 안정한 착이온이 형성될 경우 활용
* 안정정수가 작은 착제를 만드는 제 2의 착화제
→ 도금을 촉진하므로 일종의 반응촉진제
* 도금속도를 촉진 + 수소가스의 발생 저지
* 미량 첨가
예) 황화물 (금속이온을 불안정하게 만들어줌), 불화물

⑤ 안정제 - 미량첨가
* 피도금물의 표면 이외에서 환원반응이 일어나는 것을 억제하는 역할
* 도금욕의 자연분해 억제
* 도금욕의 노화(老化)에 의해 생긴 침전등이 환원제와 반응하여 격렬하게 수소가스가 발생하는 것을 방지
예) 납의 염화물, 황화물, 질화물 등 → 자발분해반응 억제제

⑥ 개량제
* 도금 피막의 성상을 좋게 하기 위해 가해지는 첨가물
* 광택부여 (광택제)
* 소지와의 젖음성 향상 (습윤제)
예) 계면활성제 - 미량사용

표 4·4 무전해도금의 장·단점

장점	① 모서리 부분, 오목한 부분 및 내벽 등 모두 비교적 균일하게 도금된다. 용액의 접촉유지 및 이온보충이 균일도금의 필요조건이다. ② 전기도금에 비해 비교적 porous하지 않으며 내식성도 양호하다. ③ 고분자, 세라믹, 플라스틱, 유리 등의 비전도체 재료도 적당한 활성화 및 예민화 처리하여 도금할 수 있다. ④ 전기적 접촉이 필요하지 않다. ⑤ 도금층은 화학적, 기계적, 물리적, 자성적으로 특이한 성질을 갖는다.
단점	① 용액이 불안정하다. ② 시약값이 고가이다. ③ 석출속도가 느리다. ④ 탱크나 라이닝을 자주 교체해 주어야 한다. ⑤ 재현성을 위해 자주 조정해 주어야 한다.

표 4·5 도금방법의 특성 비교

항목	전기도금	무전해도금
① 도금종류	Cu, Ni, Cr, Ag, Au, Zn, Sn 등	Cu, Ni, Co, Ag, Au 등
② 소재	금속	금속, 무기물, 유기물
③ 도금속도	신속	늦다 (0.5~30 μm/h)
④ 온도	30~60℃	20~95℃
⑤ 도금액의 관리	간단	금속농도, pH 등 엄격한 관리 요망
⑥ 도금액의 수명	길다	짧다 (Ni 6~10회)
⑦ 설비	도금조, 정류기, 여과기 등	도금, 여과기, 조정 등
⑧ 배수처리	금속이온, 시안	금속이온, COD, 인 등
⑨ 부착형태	돌출부는 두껍고, 함몰부는 얇다	요철부 두께 균일
⑩ 광택	양호	양호
⑪ 핀홀	많다 (6개/1 μm)	적다(0개/1 μm)
⑫ 도금층 경도	Ni 200~400Hv	Ni 400~600 Hv (1000 Hv/400℃)
⑬ 도금층 순도	좋다	Ni, Co는 인 2~10%, 붕소 1~10%
⑭ 도금층 결정	크다	작다 (Ni, Co 미세결정)
⑮ 도금단가	보통	높다

3-3. 무전해 도금에 있어서 소지(素地)재료와 그 전처리

* 무전해 도금 → 표면의 촉매작용이 도금반응에 중요 역할

3-3-1. 금속재료

* 금속표면; 녹, 산화막, 유지, 지문, 먼지, 고온가공 및 annealing 에 의한 두껍게 성장한 산화물(스케일) → 반응에 방해!

(1) 녹 제거

① 산세

* 산세 또는 산피클링(acid pickling)
  - 비교적 장시간 산용액에 침적
  - 금속표면의 흑피 또는 두꺼운 녹을 제거
* 산침적(acid dipping)
  - 비교적 짧은 시간 산용액에 침적
  - 탈지에 의해 생긴 엷은 산화막 또는 변질층을 용해제거하여 표면을 활성
* 에칭(etching) 또는 부식
  - 상온가공에 의해 생긴 표면의 변질층을 용해시켜 변형이 없는 결정면을 노출시키기 위한 산처리
* 산세척(acid cleaning)
  - 물때 등을 비교적 높은 온도의 산에서 제거하는 것

무기산: 황산, 염산, 질산, 인산, 불산, 설파민산 등

유기산: 구연산, 주석산, 글루콘산, 옥살산, 개미산 등

② 전해산세법 (전기화학적으로)

* 단시간내에 탈스케일의 목적을 달성하고자 하는 경우
* 산용액을 전해액으로 하여 청정화 하려는 금속을 음극 또는 양극으로 하여 전해
* 음극산세
  - 음극표면에 발생하는 수소가스의 발포에 의해 스케일의 기계적 박리를 촉진
  - 표면의 금속산화물을 환원시켜 용해를 촉진하는 것이 가능
  - 수소취성을 피하는 것이 불가

③ 알칼리성 녹제거법 (산세보다 공격성이 약해 안전)

* 산세에서와는 달리 over pickling 이 없다.
* 수소가스의 발생이 적으므로 수소취성 위험이 없다.
* 도막과 그 외의 더러움도 녹과 함께 제거된다.
* 녹제거 처리 후의 수세, 중화 등의 조작이 간단하다.
* 알칼리성액에서는 유해물의 발생이 없다.
* 처리시간이 비교적 길다. (30~60min)
* 처리온도가 높다. (90~100℃)
* 소지금속이 거칠어지지 않는 대신 작은 부분요철 내부의 녹을 없애기 힘들다.

※ 녹제거용 알칼리 액의 대표적 조성

- 가벼운 녹과 더러움의 제거 : 수산화나트륨과 글루콘산나트륨(9:1~4:1)의 혼합물 60~120g/L 수용액을 80℃ 이상에서 사용
- 현저한 녹과 더러움 제거 : 위 혼합물을 240~360g/L 의 진한 용액 이용

(2) 탈지

* 녹진행을 막기 위하여 도포된 그리스(grease)와 녹저지 기름
* 압연에 이용되었던 윤활유 또는 그 분해물
* 절삭가공시의 절삭유
* 담금질시 이용된 담금질유(quenching oil)
* 연마시의 연마유
* 지문
* 먼지 부착물

⇒ 도금에 얼룩발생,
밀착력 감소 →박리, 피트(pit), 부풀음 등의 원인

* 용제탈지법, 알칼리액탈지법, 계면활성제탈지법, 전해탈지법, 증기탈지법 등

(3) 금속재료별 무전해도금 처리 (표면처리필요)

- 금속의 촉매작용의 유무, 강약에 따라 세 부류로 분류

① basic metals and surface active metals(비(卑)금속과 촉매성 금속)

* 비(卑)금속소지(예;Al, Mg)
: 초기에는 이온치환반응에 의해 엷은 flash 도금이 되고 석출금속의 촉매작용으로 계속 반응진행 → 임의 두께의 도금이 됨.

* 촉매활성형 금속(Fe, steel, Ni)
: 자발적으로 반응시작 → 밀착성이 좋은 피막 얻음.

② noble metals and passivated metal (귀금속과 부동태화 금속)

* 촉매성질이 약한 귀금속(Cu, Ag 등)
* stainless steel, 몰리브덴 강
* sensitizing + activating 처리
* $PdCl_2$ 또는 $PtCl_2$ 의 염산산성용액에 피도금체를 침적
→ 이온치환에 의해 표면에 Pd 또는 Pt를 환원시켜 촉매성을 부여
* 외부전원 또는 전지를 이용하여 도금액 중에서 피도금체에 cathode pulse를 순간적으로 부여 → 도금반응시작 직후 전원 off
* 도금액 중에서 피도금체에 Al 또는 Fe 같은 비(卑)금속을 접촉
→ 내부전지작용으로 반응을 시킴 (반응 시동법): galvanic initiation

③ catalytically poisoning metals (촉매독으로 되는 금속)

* 촉매독성을 가지는 금속이 도금용액 중에 혼입
→ 환원석출을 하여 피도금체 표면의 촉매작용 소실 → 도금방해
* Bi, Sb, As, Cd, Zn, Mn, Pb : 무전해도금의 소지로 사용하면 안됨.

3-3-2. non-metallic materials (비금속재료) → 촉매입자 부착이 필요

- 부도체 ⇒ 무전해 도금

① sealing (봉공처리)

* 다공성 재료 (목재, 헝겊, 종이, 피혁, 성형고무, 석고, 자기 등)
→ 침적 → 도금액이 소지내로 침투 → 추후에 문제 발생
* 봉공처리 : 가열용융왁스, 유기용매에 녹인 왁스, 락카 또는 레진 용액중에 침적 또는 표면에 분무

② destraining (annealing 처리 또는 변형방지 처리)

* 플라스틱 등의 성형품 → 성형가공에 의한 잔류변형층 존재
* 적당한 온도에서 가열 서냉에 의한 변형 제거

③ surface roughening(표면조화) or satenizing (사텐화)

* 플라스틱, 유리 등의 평활한 표면 → 밀착성이 나쁨
* 표면을 조화(粗化)하여 접촉면적 증대
* anchoring effect (고리효과)

④ surface cleaning

* 플라스틱 제품의 표면-이형제, 유지, 지문 등의 더러움

→ surface roughening에서 대부분 제거

→ 일부 잔유물이 있는 경우 탈지에 의한 청정화

⇒ 친수성으로도 할 수 있음.

⑤ sensitizing (민감화)

* 금속의 석출핵이 되는 촉매활성금속의 미립을 표면 각 부분에 일률적으로 환원분포시키기 위하여 특별한 환원제용액에 적시는 방법
* 도금금속의 석출핵 생성이 용이하게 하는 작업

예) 염산산성제일주석용액 ($SnCl_2$+HCl)

⑥ surface activating (표면활성화)

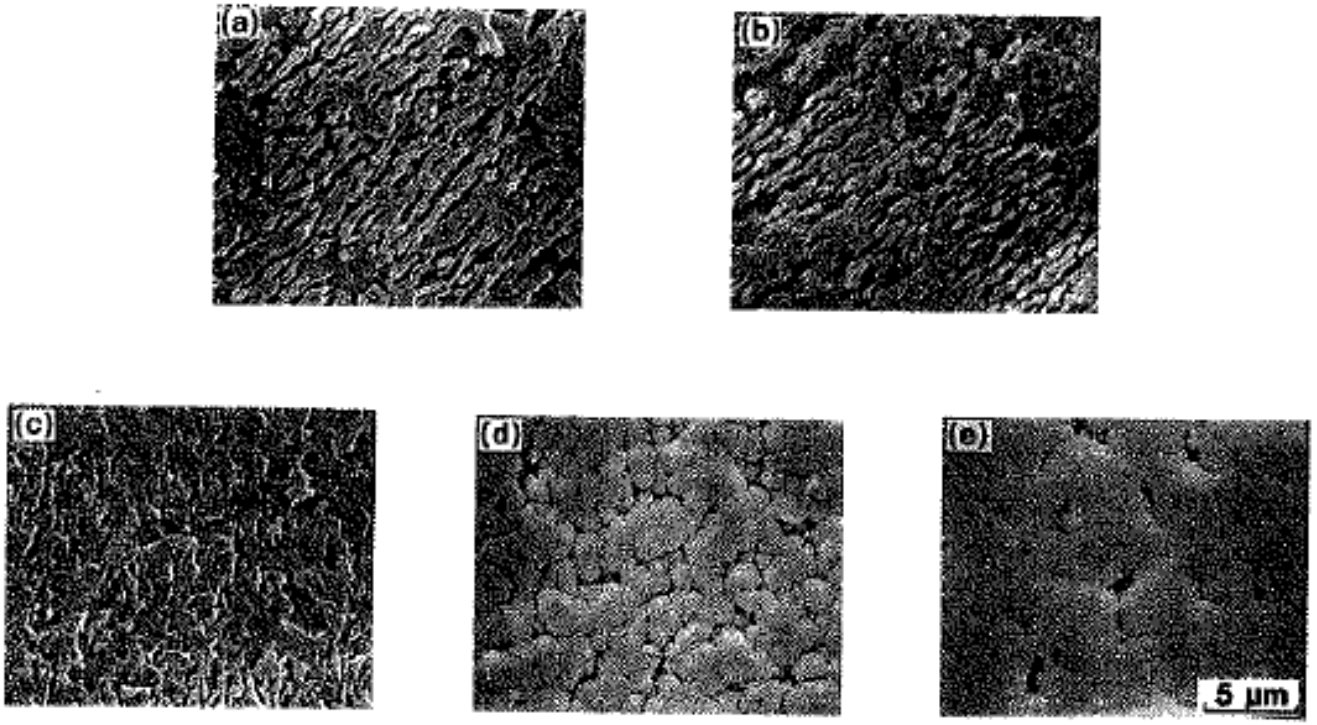
* 도금금속의 성장핵, 도금반응의 촉매로 작용하는 미립자를 피도금체 표면에 부착하여 표면의 활성화(activation)를 조작하는 것

예) Pd, Au, Ag 등의 염류용액

⑦ preplating dip (예비침적)

* 부품에 부착한 활성화액이 무전해도금액 중에 혼입하는 것을 방지.
* 도금액에 침적하기 직전 환원제 용액에 침적

그림 4·5 폴리프로필렌수지 위에 성장하는 무전해도금피막



(a) 폴리프로필렌수지의 에칭표면
(b)~(e) 시간에 따른 도금동

그림 4·6 폴리프로필렌수지의 에칭표면 모식도

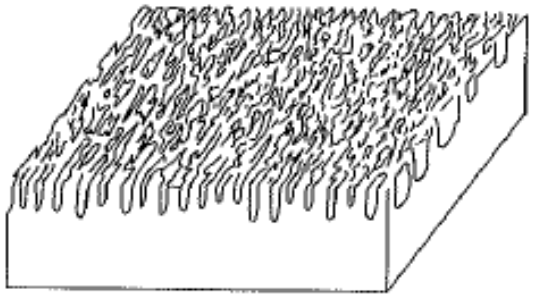


그림 4·7 무전해도금층의 성장과정(a)~(d)과 밀착기구

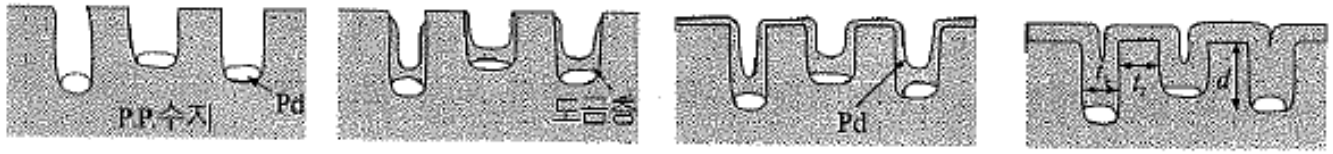
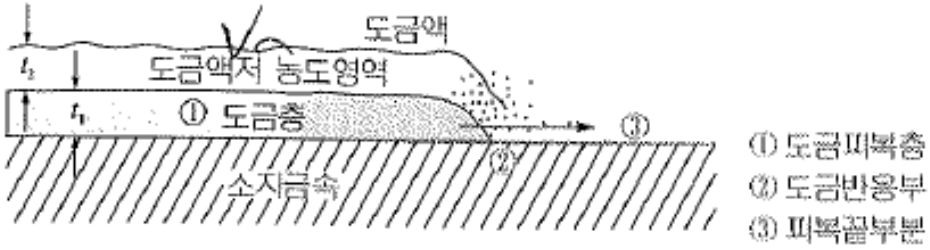
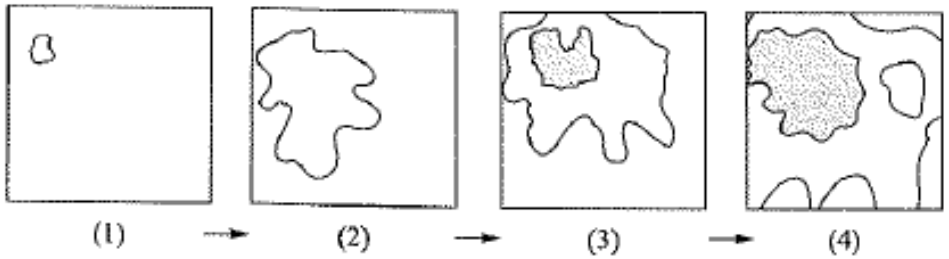


그림 4·8 무전해도금 성장기구의 모식도

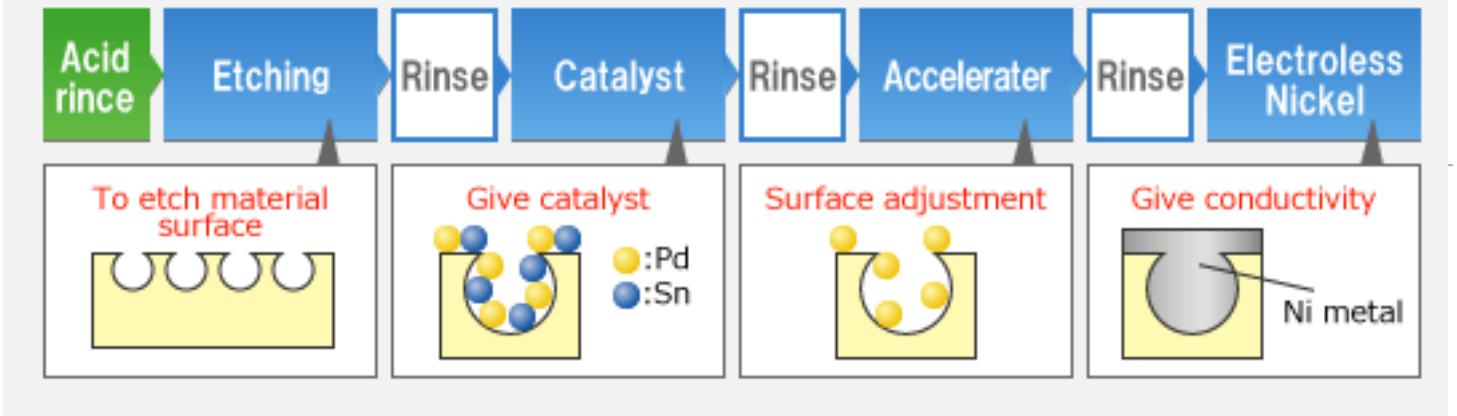


(a) 판단방향에서 관찰한 것

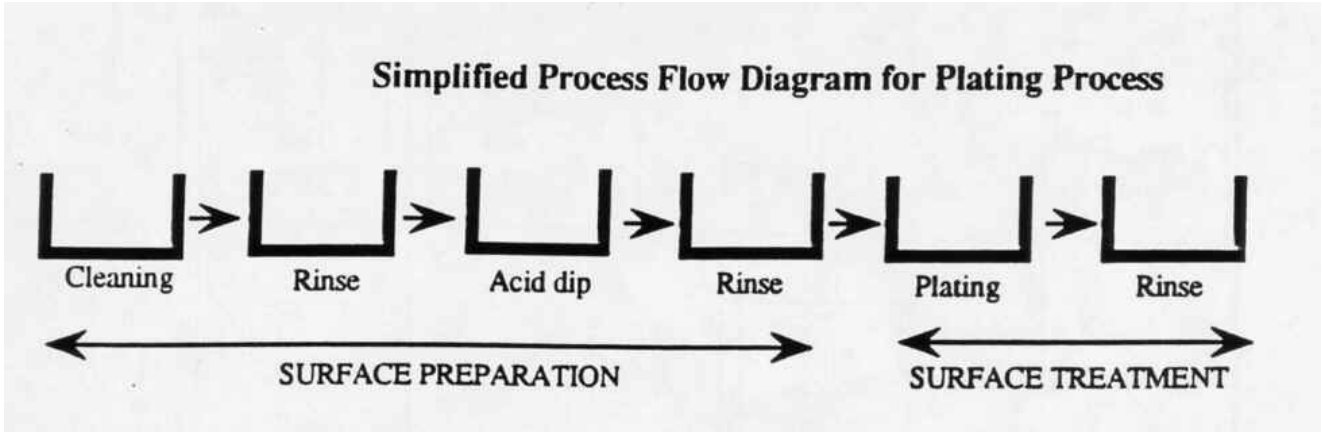


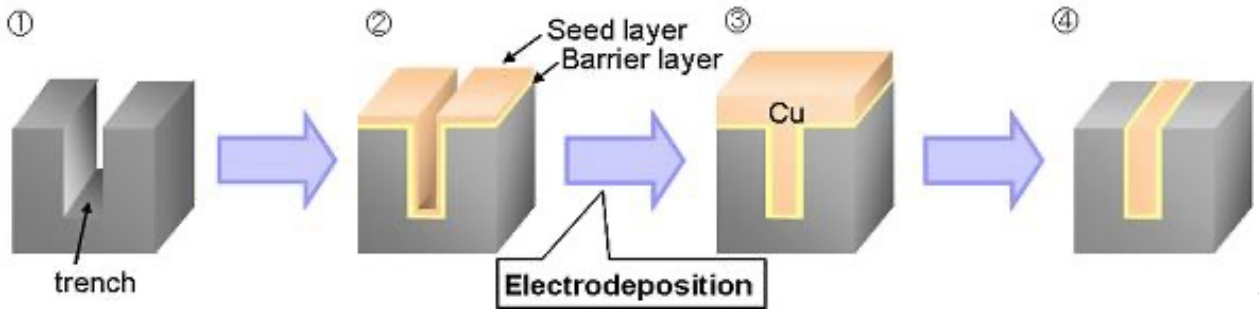
l_1: 한층의 도금 피막두께
l_2: 도금액의 저농도영역의 두께

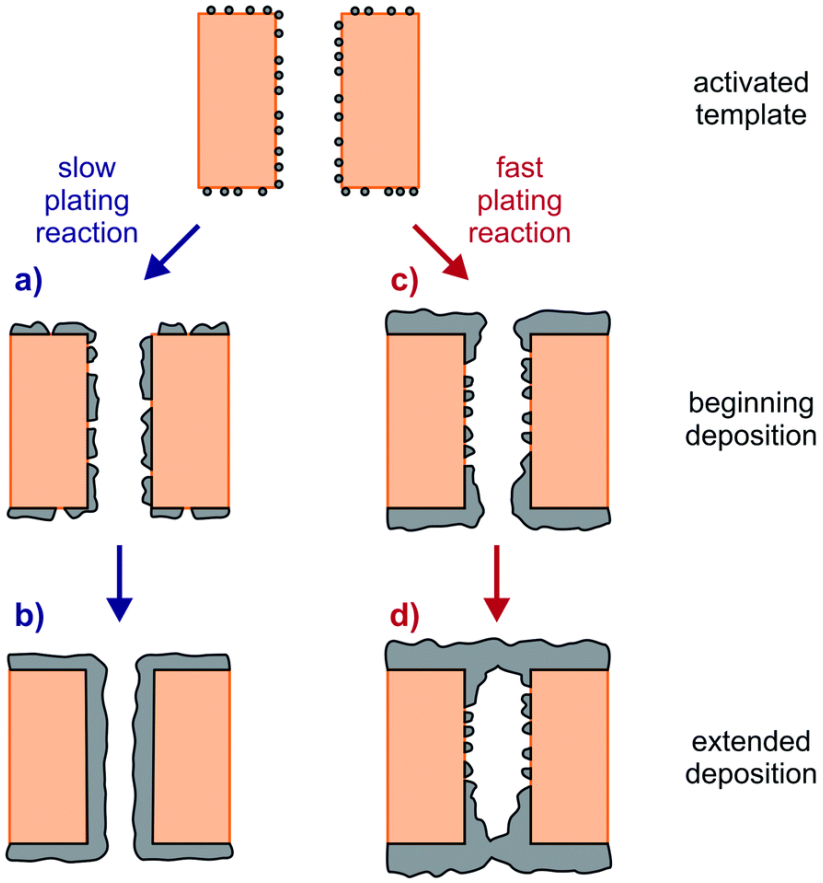
(b) 평면방향에서 관찰한것

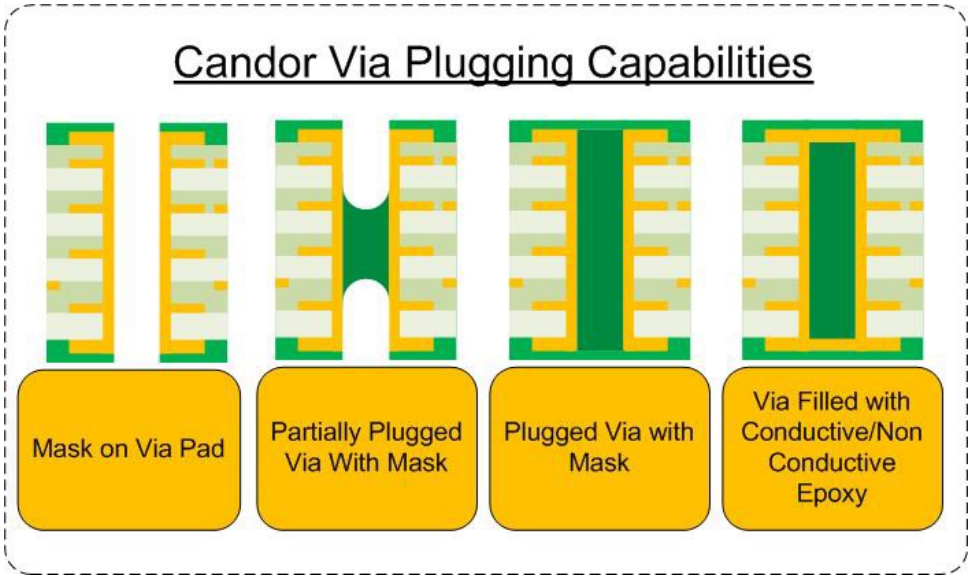


http://www.yuken-ind.co.jp/en-US/technology/knowledge/knowledge05.html

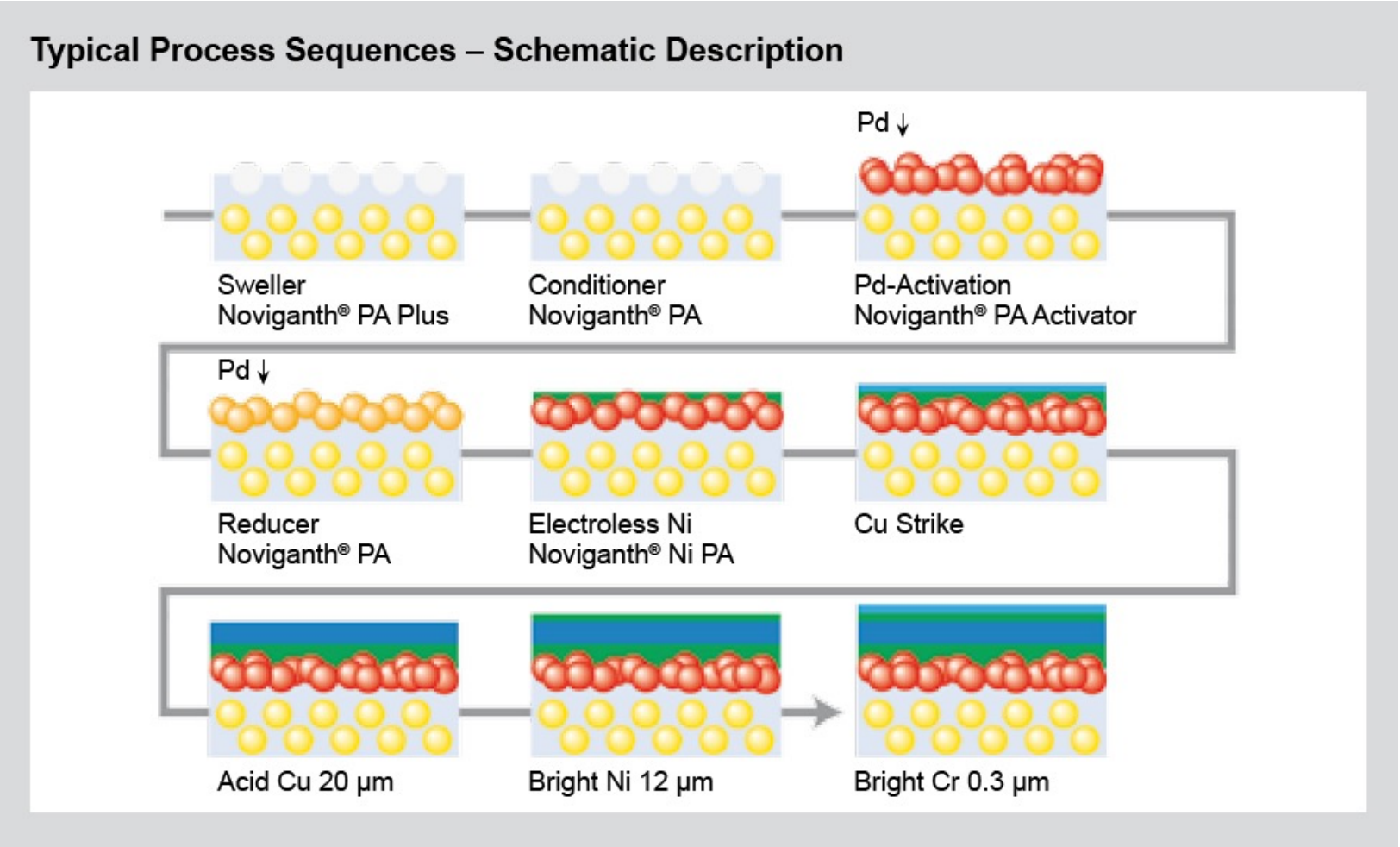




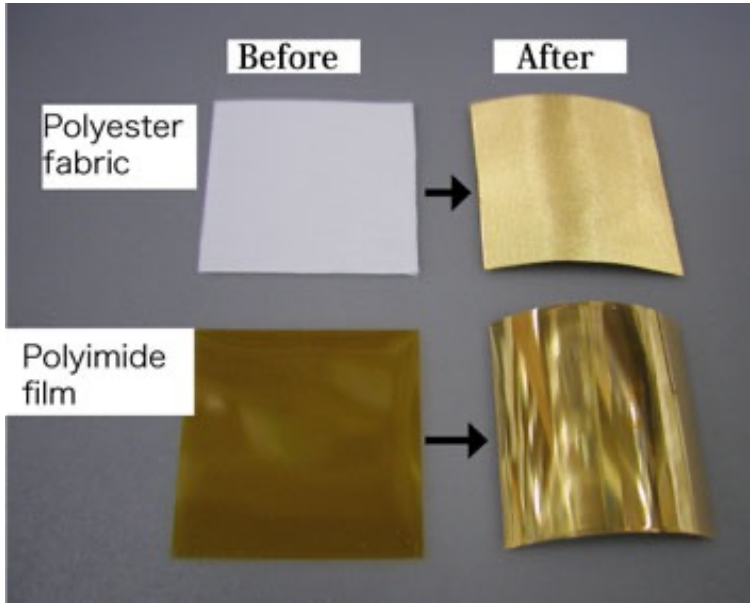




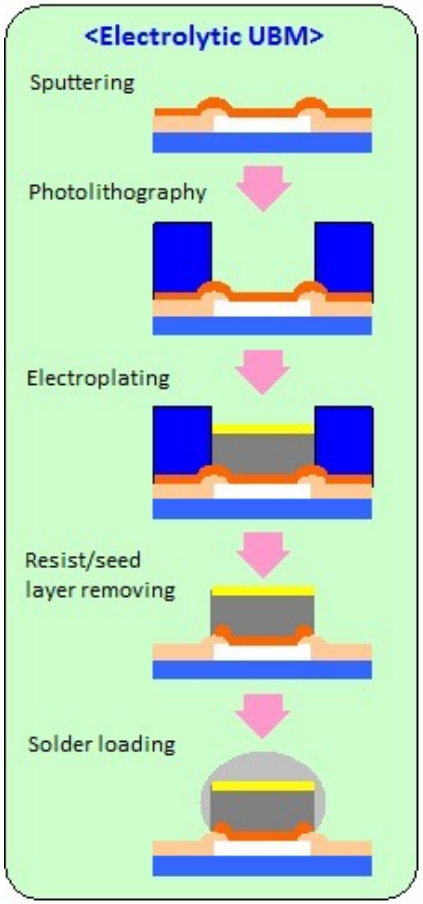
http://www.candorind.com/candor_manufacturing_capabilities



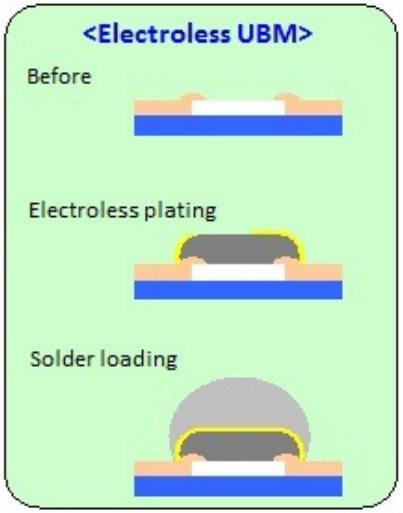
Noviganth® PA is especially designed for pretreatment of mineral-filled polyamide substrates, which are increasingly used in the manufacture of automotive parts such as door handles. The process is ideally suited for the automotive industry's move to reduce
Cr(VI)-usage in the pretreatment stages of plating on plastics.
(http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/plating-on-plastics/noviganthr-pa.html)

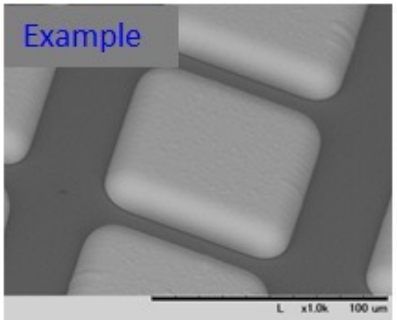


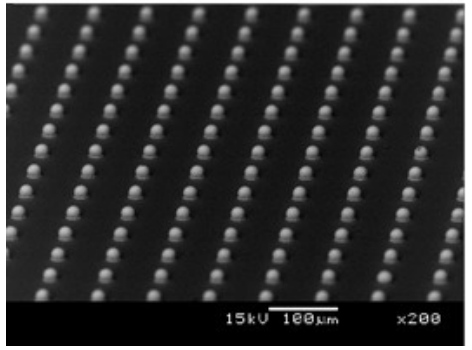
Cyan-free electroless gold plating with high adhesion to various plastic films (http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2008/20081105_2/20081105_2.html)

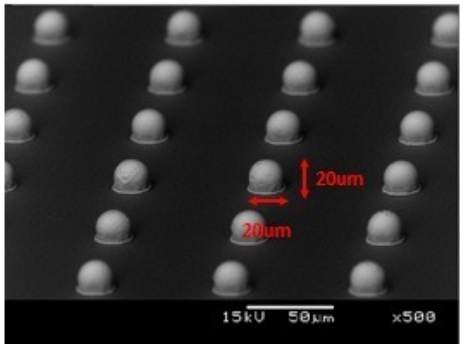


Shorten the process to 1/4!









·Enable a plating even for isolated Al pads

·Enable a quick delivery, low cost, and saving resources due to the cut of the seed-sputtering and the photolithography process.
(http://www.kiyokawa.co.jp/english/technology/technology.asp?hed=36)