

최신 도금 기술

임 석 원
강릉영동대학 신소재과

Advanced Plating Technology

S. W. Lim

Dept. of Advanced Materials Engineering, Gangneung Yeongdong College, Gangneung 210-792, Korea

1. 서 론

「High-tech, 도금이 없으면 Low-tech」 라는 말은 도금기술의 중요성을 극단적으로 표현한 것이다. 도금기술은 전자부품의 납땀이나 기계부품의 내마모성 향상 등, 소위 제품의 성능향상에 없어서는 안 되는 기술이다. 그럼에도 불구하고, 환경대책의 명목 하에 대기업은 자사공장으로부터 도금공정을 배제하고 있다. 도금을 모르는 기술자가 급증하고 있는 것이다. 정말 이대로 괜찮은 것일까?

도금에는 전기도금이나 무전해도금 등의 수용액을 사용하는 습식도금과 스퍼터링이나 진공증착 등, 수용액을 사용하지 않는 건식도금이 있다. 본 기고에서는 습식도금의 최신기술에 대해 논하기로 한다.

2. 도금의 진보

도금이 최근 대기업 사이에서 주목을 모으고 있는 이유로는, 다른 생산기술에 비해 비용절감을 꾀하기 쉽다는 장점이 있기 때문이다. 예를 들어, 전기도금의 하나인 barrel 도금은 제품을 barrel이라고 하는 원주나 육각주 등의 망 용기에 넣어 도금조 속에서 마구 회전시켜 도금을 실시한다. 비용절감을 목적으로, 이 공정에서 하루에 처리하는 제품수를 2배로 늘렸다고 하자. 일반적인 장치산업이라면, 2배의 수량을 처리하기 위해서는 2대의 장치가 필요하게 되나, 도금의 경우 반드시 그렇지만은 않다. 1톤 당 처리량의 자유도가 높기 때문에 barrel에 2배의 제

품을 넣어도 처리시간이 다소 길어지는 것만으로 한 번에 처리가 가능하기 때문이다. 결국 도금은 1톤의 양을 증가시켜 비용을 낮추는 데에 매우 적합한 생산기술이다.

도금은 소재의 표면에 금속피막을 형성함으로써 방식성이나 내마모성 등 새로운 기능을 부여할 수 있다. 예를 들어, 강산성액이나 부식성가스를 사용하는 반도체 제조장치의 챔버부품을 제조하려고 한다. 도금을 사용하지 않으면 부품의 소재로서 Ti합금과 같은 고가의 소재가 필수이다. 그러나 방식성이 높은 Ni-W도금 등을 사용하면 소재는 강과 같은 저렴한 재료로도 해결할 수가 있다. 대기업이 도금기술에 눈을 돌리는 이유는, 실은 다른 이유도 있다. 대기업이 도금의 지식이나 기술을 잃어버리고 있기 때문이다.

1970년대 이후, 일본의 도금산업을 둘러싼 환경은 극적인 변화를 이루어 왔다. 1970~1980년대, 도금회사의 대부분은 일본경제의 성장과 함께 자동차부품이나 전자부품 분야에서 사업규모를 확대하였다. 그러나 1990년에 들어서면서 대량생산의 시대가 끝나고 다품종 소량생산의 시대로 돌입하였다. 인건비가 저렴한 아시아 각국의 공장도 두각을 나타내었다. 그리고 2000년대, 가격이 낮은 도금은 해외에서, 기능성이 높은 도금은 국내 도금회사로의 외주로 조달하는 분업체제가 시행되고 있다. 대기업이 외주화를 추진한 결과, 도금공정이 자사공장으로부터 사라지게 되었다. 그로인해, 일본도금회사의 80~90%가 가맹되어 있는 전국도금공업조합연합회의 통계에 따르면, 1999년 4월 2228개사였던 회원수가 2009년 4월

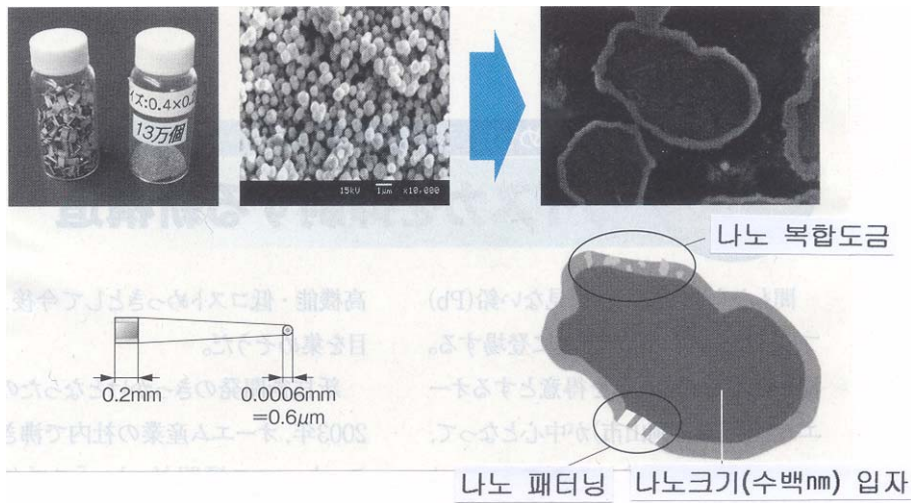


그림 1. 나노도금으로의 진화과정.

1660개 회사로 감소하였다.

이러한 상황 속에서도 각고의 노력을 기울여 높은 기술력을 키우거나 세계와의 경쟁에 이길 수 있는 제품을 개발하는 여러 기업들이 있다. 그 내용 가운데 최신의 3가지 도금기술에 대해 설명하면서, 업계나 분야의 틀에 얽매이지 않고 자유로운 발상으로 그 기술의 응용방법을 찾아내었으면 한다.

3. 나노도금

이제까지의 도금상식을 벗어나 혁신적인 기술로 신 경지를 열어가고 있는 회사는 후쿠이시에 위치하고 있으며, 주로 전자부품이나 반도체부품을 취급하는 Kiyokawa 도금공업이다. 그 새로운 경지란, 모재의 크기가 수백 nm, 그곳에 도금하는 막두께가 수십 nm, 패터닝 등의 피막제어도 나노레벨의 「나노도금」인 것이다. 그림 1은 나노도금으로의 진화과정을 나타낸 것이다. 전자부품의 미세화가 진행되는 상황에서, Kiyokawa 도금공업은 전자부품업체의 요망에 따라 미세한 chip으로의 도금을 실시하던 중, 직경 0.6 µm의 분체에 도금하는 기술을 확립하였다. 현재는 수백 nm의 입자에 막두께 수십 nm의 도금을 하고, 도금형태도 나노수준으로 제어할 수 있는 「나노도금」이 가능하게 되었다.

1963년 창업한 이 회사는 원래 미세한 전자부품에

도금처리를 하는 기술로 높이 평가되어 왔다. 전자부품 중에서 현재 최소크기인 「0402」(0.4×0.2 mm)에도 대응하여 이 분야에서 최고의 시장점유율을 지니고 있다. 나노도금은 바로 이 연장선상에 있는 기술이다. 그러나 더 하나 나노도금의 개발에 불가결한 기술이 있는데, 이것이 니켈수소(Ni-MH)전지의 (-)극재로 사용하는 수소저장합금으로의 복합도금기술이다[그림 2(a)].

Ni-MH전지에는 알칼리 전해액을 사용한다. (-)극의 수소저장합금에는 알칼리 환경에 강한 Ni계 합금이 사용되는데, 이 합금에는 수소의 저장·방출기능을 향상시키는 Mn이나 Co, Al 등이 함유되어 있다. 그러나 이 물질들은 알칼리액에 침해되어 용해가 발생하기 때문에, 전지를 사용하지 않고 장시간 방치하면 이 금속들이 전해액에 용출하여 열화를 초래한다. 이것을 방지하기 위해서는 수소저장합금의 미세한 입자에 Ni도금을 하는 것이 유리하다. 그러나 입자전면을 도금으로 덮어버리면, 가장 중요한 수소의 출입이 불가능하게 된다. 그래서 개발한 것이 Ni에 PTFE(poly-tetra-fluoro-ethylene, 불소수지) 분체를 혼합시켜 복합도금을 하는 방법이다. 도금막의 두께는 PTFE 분체의 크기보다도 작기 때문에 PTFE는 도금표면에 노출된다. 본래 PTFE 분체는 발수성이 높으며 도금과는 잘 융합되지 않는다. 그 때문에 분체와 도금사이엔 좁은 통로가 생겨 이곳을 통하여

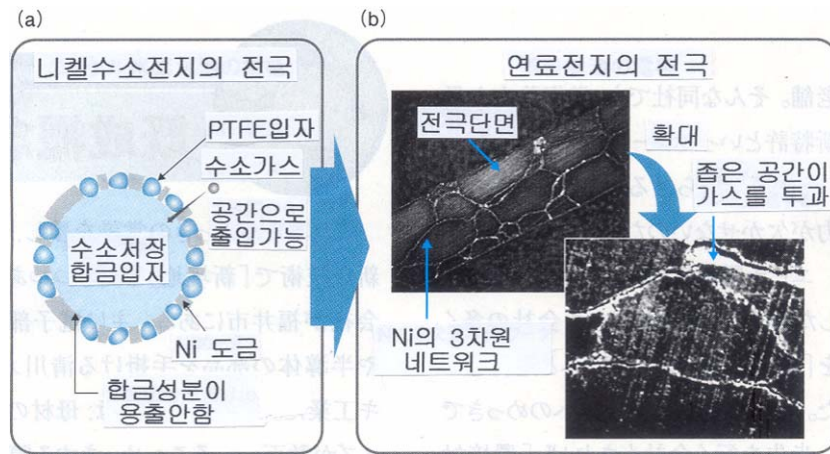


그림 2. Ni수소전지와 연료전지 전극으로의 활용.

수소가스가 출입하는 원리이다.

Kiyokawa 도금공업이 이 도금을 전지관련의 업체로부터 의뢰받은 것은 약 15년 전이다. 수소저장합금의 직경은 당시 100 μm이었으나, 그 후 30 μm, 5 μm으로 점차 미세화 되어 그때마다 새로운 도금법을 도출하지 않으면 안 되었다. 직경이 한자라수 씩 작아지면 이제까지의 접근방법이 통용되지 않기 때문이다. 크기가 갱신될수록 약 3년을 소비하였다고 한다. 그런데 2차전지의 주류는 2000년경을 경계로 Ni-MH전지로부터 Li이온전지로 바뀌어, 결국 회사에는 1 μm 정도의 입자에 10 nm 수준의 도금을 실시할 수 있는 기술만이 남은 것이다.

이 나노기술을 활용하려고 다음으로 주목한 것이 연료전지의 전극이다[그림 2(b)]. 연료전지에는 고분자고체전해질형 연료전지(PEFC)나 다이렉트메탄올형 연료전지(DMFC), 알칼리전해질형 연료전지(AFC) 등 다양한 종류가 있다. 그러나 전극에 요구되는 주요 기능은 어떠한 전지라도 ①도전성 ②촉매의 담지성 ③수소와 산소의 투과성 ④내산·알칼리성의 4가지이다. 산·알칼리 환경에 강한 특성을 지닌 PTFE 분체에 Ni도금을 실시하면 도전성을 지니게 할 수가 있으며, 더욱이 가스가 통과하는 길을 확보할 수 있다고 생각한 것이다.

전극은 Ni도금된 PTFE 분체를 가압하여 만들고, 촉매인 백금(Pt)을 그곳에 담지한다. 가압과정에서 형성된 Ni의 3차원 네트워크가 도전성을, Ni과

PTFE 사이의 미세한 틈이 가스의 투과성을 발휘한다. 또한 연구단계이나 AFC를 이용하여 전극특성을 확인하였다.

4. 복합도금

드디어 이제까지 유례가 없던 무연뿔납도금이 시장에 등장하였다. 전자부품에 대한 도금에 숙련되어 있는 OM산업이 그 중심에 있었다. 휘스커(whisker)억제의 성능은 기존품에 비해 향상되었으며, 금(Au)도금을 대신할 고기능·저비용 도금으로서 앞으로 주목을 모을 것이다.

신기술개발의 계기가 된 것은 2003년 OM산업의 사내에서 일어난 하나의 의문이었다. 주석(Sn) reflow 도금(Sn도금에 열처리를 한 것)은 5000시간이 경과하여도 휘스커가 발생하지 않는다. 이 메커니즘을 규명할 수단 있으면, Sn reflow의 신뢰성을 향상시킬 수는 없을까 하는 의문이었다. 당시 OM산업이 전기회사에 Sn reflow의 활용을 권유하여도 대부분의 회사로부터 이론적인 증거가 없다는 이유로 도입이 거부되었다. 이에 기술책임자는 우선 휘스커의 발생과 그 억제 메커니즘에 대한 해명에 적극적으로 연구하기 시작하였다.

그 결과, 휘스커발생의 주요인이 도금층 내에서 발생하는 「내부응력」과 외부로부터의 압력에 의해 발생하는 「외부응력」의 두가지라는 사실을 밝혀내

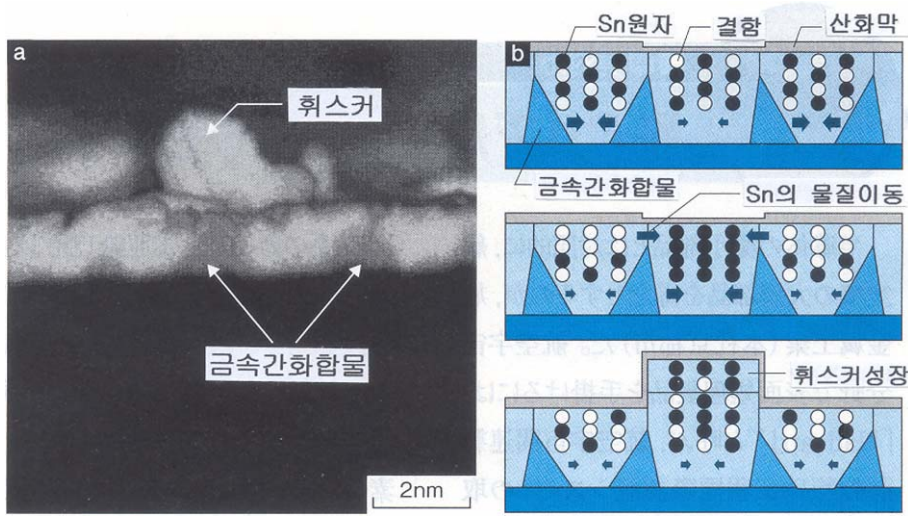


그림 3. 내부응력에 의한 휘스커 발생 메커니즘.

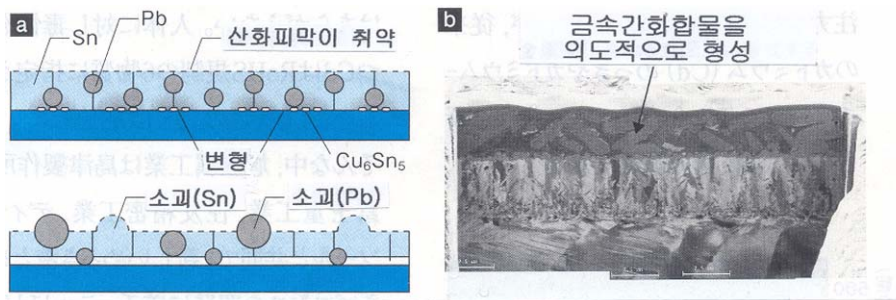


그림 4. Pb와 신개발 도금의 휘스커 억제 메커니즘.

었다. Sn의 결정에 이 응력이 가해짐으로서, 마치 치약의 튜브를 누르면 치약이 나오는 것과 같이 수염형상의 물질(휘스커)이 성장하는 것이다. 또한 실증 이 지체되어 왔던 내부응력의 원인인 변형의 발생 메커니즘에 대해서도 명확하게 밝혀내었다. 그 주원 인은, 하지와 Sn도금 사이에 발생하는 금속간화합물 (예를 들어 하지가 Cu인 경우에는 Cu_6Sn_5)이다. 이것이 도금층의 Sn 결정립계에 파고 들어가듯이 불균 일하게 생성하여, Sn 결정내에 변형을 일으키고 있는 것이다[그림 3(a)] [1].

일반적으로 변형은 Cu_6Sn_5 가 성장함에 따라 불균 일하게 발생한다. 그렇게 되면 잔류응력이 높은 영역 에서 낮은 영역으로 Sn이 이동하고, 그곳에서 휘스 커의 성장이 관찰된다[그림 3(b)]. 이에 대해 Sn

reflow는 열처리에 의해 Cu_6Sn_5 가 균일하게 형성되 기 때문에 Sn이 이동하기 어려워져서 휘스커가 성장 하기 어려워지는 것이다.

또한 Sn-Pb도금에 있어서 Pb의 휘스커 억제기구 (Pb함유 뿔납에 있어서 Pb의 효과)에 대해서도 해명 하였다[2]. 실제 Pb에는 몇가지의 효용이 인정되었다. 예를 들어, 도금층에 변형을 야기하는 Cu_6Sn_5 도 Pb 가 존재함으로써 균일하게 형성된다. 또한 반대로 도 금층에 변형이 발생하여도 Pb가 Sn 대신에 잔류응 력이 높은 영역에서 낮은 영역으로 이동한다[그림 4(a)].

이와 같은 새로운 내용은 휘스커를 억제할 도금의 필요조건을 제시해 주었다. 즉, ①휘스커 발생의 원 인이 되는 Cu_6Sn_5 의 불균일형성을 제한할 것 ②변

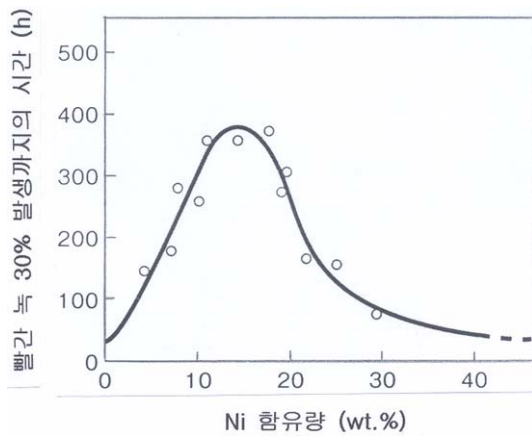


그림 5. 도금액 중 Ni함유량과 내식성과의 관계.

형이 발생하여도 그것을 완화시킬 기능을 지닌 「제3층」을 갖게 할 것 등이다. 그림 4(b)는 이와 같은 조건으로 실시된 신행복합도금의 단면사진이다. 기본적인 구성은 Sn reflow 도금과 동일하다. 열처리를 함으로서 Cu_6Sn_5 는 비교적 균일하게 형성되었다. Sn reflow와의 차이는, Sn도금층 중에 Sn과 다른 물질로 이루어진 금속간화합물을 균일하게 도입하였다는 점이다. 이것이 반대로 Cu_6Sn_5 가 불균일하게 형성되어 변형이 발생하여도, 그것을 완화시키는 「제3층」으로서 작용하는 것이다.

그러나 이것만으로도 아직 불충분하다고 한다. Sn의 이동이 결정사이에서 일어나면 결국 어딘가로부터 휘스커가 발생해 버린다. 그리하여 고안해 낸 것이, Sn 결정자체를 크게 하는 것이다. 결정자체가 크면 결정사이에서 이동이 일어나도 변형은 쉽게 완화할 수 있다는 생각이다. 그 구체적인 방법에 대해서는 「결정의 방향을 일치시킨다」라는 것 이외에는 아직 명확히 되어있지 않다.

5. 환경대응

반도체의 정밀부품과는 대조적으로, 항공기의 대형 부품을 전문으로 하는 곳이 Asahi 금속공업이다. 항공우주분야에서 표면처리부품을 다루기 위해서는 Nadcap(National Aerospace and Defense Contractors Accreditation Program)이라 불리는 항공우주관련제품에 대한 특수공정 인증시스템의 취득이 필

수이다. Asahi 금속공업은 일본에서 그의 제1호로서 기술력은 최고로 확신할 수 있는 기업이다. 이 회사가 최근 주력해온 연구 중 하나가, 종래의 Cd도금이나 Cd-Ti합금도금을 대신할 수 있는 새로운 도금기술의 개발이다.

Cd계의 도금은 ①Zn이상의 높은 내식성을 발휘한다 ②수소취화에 강하다 등 우수한 특성을 지니고 있다. 이 때문에 항공기분야에서는 혹독한 부식환경에 노출되어 있는 다리관련부품이나 수소취화에 약한 인장강도 1200 MPa 이상 고강도강 등의 도금에 중요시되어 왔다. 그러나 밀어닥치는 환경규제의 파도에는 피할 수가 없었다. 인체에 대해 독성을 지닌 Cd은 RoHS규제(Restriction of Hazardous Substances Directive)의 6물질에 지정되는 등, 탈 Cd의 움직임이 가속되었다. 그러한 가운데 Asahi 금속공업은 다른 관련업체들과 공동으로 새로운 도금액과 도금프로세스의 개발에 착수하여 기술적인 목표를 설정하기에 이르렀다.

새로운 도금기술에는 Cd계의 도금과 동등이상의 내식성, 수소취화에 대한 우수한 내성이 요구되었다. 개발된 도금액은 Zn-Ni합금계(Zn이온, Ni이온 이외에 Na이온, 수산이온 등을 함유)이며, 특히 Cd계와 동등이상의 내식성을 실현하기 위하여 Zn이온과 Ni이온의 함유량을 매우 세밀하게 조정하였다. 구체적으로 말하면, 도금층 중 Ni의 공석률(함유량)이 12~18%(엄밀히 제어할 수 있는 경우에는 12~15%)에서 가장 높은 내식성을 나타내고 있다. 그림 5는 염수분무시험을 실시하여 빨간 녹이 30% 발생할 때까지의 시간을 측정해 본 결과로, Ni함유량(도금층 중 Ni의 공석률) 12~18% 정도에서 높은 내식성을 발휘하는 것을 알 수 있다.

또한 계면활성효과를 얻기 위하여 통상 첨가하는 수용성 cationic polymer류의 양을 종래의 1/10 이하로 억제하였다. 수소취화를 방지하기 위해서는 수용성 cationic polymer류가 적을수록 바람직하기 때문이다. 한편으로 계면활성효과에 의한 도금층의 밀착성 저하가 염려되었으나, 극소량을 첨가한 수용성 cationic polymer류의 효과와 도금의 전처리를 충분히 행하여 표면의 이물질들을 완전히 제거함으로써 당초의 염려를 불식시켰다.

이 새로운 도금처리 프로세스를 상세히 설명하면

다음과 같다. ①우선 탈지나 표면의 활성화를 위하여 전처리를 실시한다. ②도금액에 침적한다. ③표면을 세정하고 5시간 이내에서 방치한다. ④시판의 Zn도금 혹은 Zn-Ni합금 도금액의 3가 Cr화성처리액을 이용하여 화성피막을 형성한다. ⑤다시 표면을 세정한다. ⑥ $191\pm 14^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 baking(수소취화제거) 처리를 한다. Baking 시간은 4시간 이상이며 강도가 높은 것에서는 12시간 이상으로 한다. 수용성 cationic polymer류를 줄인 만큼 도금층에 요철이 나타나는데, 그 때문에 baking시 고강도강 내부로 들어왔던 활성수소원자가 외부로 쉽게 방산된다고 한다. 이로서 도금프로세스가 모두 종료하는 것이다.

실은 Cd계 도금을 대체할 Zn-Ni합금 도금은 이미 미국 Boeing사가 개발하였다. 단 Asahi 금속공업의 경우에는 충분한 내식성을 얻을 수 없었기 때문에,

도금층 위에 6가 Cr에 의한 표면처리를 실시하였던 것이다. 말할 필요도 없이 6가 Cr도 Cd과 마찬가지로 RoHS 규제물질로 지정되는 등 사용할 수 없는 기रो에 있다. Asahi 금속공업이 개발한 Zn-Ni합금 도금에서는 Boeing사 이상으로 내식성을 향상시키는 데에 성공하였기 때문에, 자기수복성이 없는 등 6가 Cr보다 내식성이 열세인 3가 Cr에 의한 표면처리라도 충분하였던 것이다.

참고문헌

1. Murakami et al. : Journal of Japan Institute of Metals, **72**(3) (2008).
2. Murakami et al. : Journal of Japan Institute of Metals, **72**(9) (2008).