

## 무전해 Ni-Zn-P 도금의 속도 및 안정성에 미치는 첨가제의 영향

오영주<sup>a\*</sup>, 황경진<sup>a</sup>, 정원용<sup>a</sup>, 이만승<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국과학기술연구원 금속공정연구센터, <sup>b</sup>목포대학교 공과대학 신소재공학과

### Effect of Additives on Deposition Rate and Stability of Electroless Black Ni-Zn-P Plating

Young-Joo Oh<sup>a\*</sup>, Kyoung-Jin Hwang<sup>a</sup>, Won-Young Jeung<sup>a</sup>, Man-Seung Lee<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,  
 P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea.

<sup>b</sup>Department of Advanced Materials Science and Eng., Mokpo National University,  
 Chonnam 534-729, Korea.

(Received 25 June 2003 ; accepted 7 August 2003)

#### Abstract

The effect of additives such as complexing agents, stabilizers and boric acid on the bath stability and the deposition rate of electroless black Ni-Zn plating has been examined. The deposits obtained became black and showed an amorphous structure. The significant increasing in the deposition rate was not found when only glycine and citric acid were used as complexing agents. The deposition rate increased up to 3 and 4 times by adding malic acid and glycolic acid as an additional complexing agent, respectively. The stabilizers and the boric acid, however, had little influence on the deposition rate.

*Keywords* : Black Ni-Zn, Electroless plating, Additives, Deposition rate, Stability

## 1. 서 론

디스플레이의 대표적 제품인 브라운관은 고정밀화, 대화면화 및 평면화 등의 기술 혁신으로 고성능화가 진행되고 있고, 비용 대비 효과가 가장 우수한 디스플레이로서 확고한 위치를 구축하고 있지만 이미 수년전부터 브라운관에서는 실현하지 못하는 박형, 경량, 저소비전력 등의 면에서 이점을 가진 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) 등의 FPD(Flat Panel Display)가 급속한 기술혁신을 배경으로 브라운관의 위치를 위협하고 있다<sup>1)</sup>.

FPD의 표시부는 주로 유리위에 ITO(Indium Tin Oxide)라는 투명전도성 박막으로 코팅되어 빛의 투과성을 잃지 않으면서 전기회로를 형성하고 있다.

그러나 ITO는 기존의 금속전극에 비하여 저항이 크므로 ITO막 자체만으로 전극을 형성하게 되면 “구동속도의 저하” 및 “전압강하” 등에 의해 화면의 색이 고르지 못하게 된다. 따라서 ITO 위에 금속전극을 형성하여 전도성을 높이는 것이 필요하다<sup>2)</sup>. PDP의 경우를 예를 들면 현재 스퍼터링법 혹은 프린팅법을 사용하여 금속전극을 형성하고 있다<sup>3)</sup>. 앞으로 FPD는 점점 대화면화와 고정밀화로 진행되어 더욱 길고 좁아진 폭을 가지는 금속전극이 요구되고 있으나, 스퍼터링법은 진공성막장치의 설비투자면에서 그리고 프린팅법은 전극의 폭이 약 50  $\mu\text{m}$ 로 제한된다는 점에서 제약을 가지고 있다. 따라서 포토리소법에 의한 패터닝방식과 도금법이 혼합된 금속전극의 형성방법이 제시되고 있다<sup>4)</sup>. 본 연구는 기초연구의 일환으로써 PDP용 금속전극을 전기도금법으로 형성하기 전 단계에서 ITO상에 도전성을 부여하기 위한 시드(seed) 금속층을 형성하기 위한 연

\*Corresponding author. E-mail : oyj@kist.re.kr

구이며, 방법으로는 전극 제조시 공정비용이 상대적으로 저렴한 무전해 도금법을 선택하였다.

PDP용 금속전극의 하층, 즉 ITO와 접촉하는 부분은 화면의 콘트라스트(contrast)를 높이기 위하여 빛을 흡수하는 흑색을 요구하므로 본 연구에서는 니켈-아연의 흑색합금계를 주요 조성으로 선정하였다. 니켈 무전해도금은 환원제의 종류에 따라 크게 차아인산염을 사용한 니켈-인 도금, 붕소화합물을 사용한 니켈-붕소 도금 그리고 히드라진을 사용한 니켈 도금으로 나뉘어진다<sup>5)</sup>. 본 연구에서는 형성된 도금층이 전극재료로 사용될 것이므로 전기전도도 측면을 고려하면 순수 니켈도금층을 형성하는 것이 유리하나, 히드라진 도금욕은 욕의 안정성면에서 이체서야 실험실 단계를 벗어나는 수준에 있을 뿐이다. 또한 최근 히드라진을 사용한 흑색 니켈도금층에 대한 연구<sup>6)</sup>에서 형성된 흑색니켈 도금층도 그 표면을 개량하여 흑색화한 것으로서 ITO면과 접촉하는 초기 도금층은 기존의 니켈 도금층과 동일한 색상을 보이고 있다. 니켈-붕소 도금도 최근에 안정성이 좋지 않은 SBH(Sodim Borohydride) 대신 DMAB(Dimethyl Amine Borane)을 환원제로 사용하여 많은 연구가 보고 되고 있다<sup>7-10)</sup>. 그러나 본 연구에서는 기초자료가 가장 많은 차아인산염을 환원제로 하는 니켈-아연-인 합금계를 대상으로 하여 도금액의 안정성 및 도금속도에 대하여 조사하였다.

## 2. 방 법

무전해 니켈합금도금을 위한 기관 소재로는 현재 상용화된 PDP 대화면에 사용되는 ITO가 코팅된 유리를 사용하였다. 기관에는 투명전도성박막인 ITO (Indium Tin Oxide)가 약 1300Å 두께로 도포되어 있으며, 면저항은 약  $15 \Omega/\square$ 이었다. 무전해 도금을 수행하기 앞서 ITO코팅층 위의 불순물을 제거하고, 무전해 도금 반응이 일어나기 쉬운 활성조건을 형성하기 위하여 다단계의 전처리를 실시하였다. 우선 70 g/l 탄산나트륨( $\text{NaCO}_3$ )와 20 g/l 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ )의 혼합 탈지 용액에서 90°C로 30분간 정지함으로써 활성면적 위의 유·무기 오염물질을 제거한 후, 상온의 에칭 용액( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:2$ , volume ratio)에 약 20초간 정지시키고, 다시 50°C로 조절된 30 g/l 수산화나트륨 용액에서 30초간 중화하였다. 다음으로 4 g/l 염화팔라듐( $\text{PdCl}_2$ ), 25 g/l 염화주석( $\text{SnCl}_2$ ), 200 ml/l 염산( $\text{HCl}$ )이 혼합된 상온의 촉매 용액에 3분간 침지하였으며, 이를 50°C의 100 g/l 수산화나트륨 용액에 1분간 반응시키는 과정을 거침으로써 전처리 공정을 실시하였다. 전처

리의 각 단계를 거친 후에는 증류수로 세척하였으며, 전처리가 끝난 후 완전히 건조된 시편을 이용하여 무전해 도금을 실시하였다.

흑색 무전해 니켈합금도금을 위해 준비된 용액의 조성은 표 1과 같다. 잘못된 용해 순서에 의한 도금액 제조는 도금액의 자연분해 발생 요인 중 하나이므로, 금속염, 착화제, 안정제, 환원제의 순서로 용해하였으며 각 과정 사이에 일정한 안정화시간을 부여하였다. 도금 반응에 사용된 셀은 이중자켓 구조로 이루어져 있으며, 자켓내부의 수온을 circulator (HAKKE, N3)에 의하여 조절함으로써 셀 내부의 온도를 90°C로 유지하였다. pH는 수산화나트륨, 암모니아수, 황산을 사용하여 조절하였다. 총 반응시간은 1시간으로 정하였으나, 그 이전에 자연분해가 발생한 경우에는 도금액의 분해가 발생한 시점을 최종 반응시간으로 설정하였다. 도금반응 도중 욕 내부에 환원된 흑색니켈합금 분말이 생성되는 순간을 자연분해의 시점으로 정하였다.

Table 1. Basic composition of electroless plating bath

Composition	Concentration (g/l)
Nickel sulfate ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	26.3
Zinc sulfate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	14.4
Ammonium sulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )	0.053
Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )	6.0
Citric acid ( $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	6.0
Lead acetate ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )	0.003
Sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	21.2

무전해 니켈합금도금의 도금층 두께는 광학현미경 (Leica DMR, Leica)으로 ITO상의 도금층 단면을 관찰하여 측정하였다. 니켈합금도금의 표면 성분 분석은 EPMA(LINK PENTAFET 5373, Oxford Group)를 통해 실시하였으며, 결정구조 분석을 위하여 XRD(X-Ray Diffraction, RIGAKU) 패턴을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구 범위 내에서 얻어진 합금도금층은 모두 흑색을 나타내었으며, 니켈 68~72 wt.%, 아연 20~26 wt.%, 인 6~9 wt.%의 조성을 갖고 있었고 그림 1의 XRD 그림에서 보인 바와 같이 비정질로 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 250°C에서 20분 열처리 후, 니켈합금 도금층의 면저항(Sheet resistance)은 두께 10  $\mu\text{m}$ 를 기준으로 약  $0.35 \Omega/\square$ 를 나타내었다. 따라서 인의 함량에 의존하는 니켈합금 도금층들의

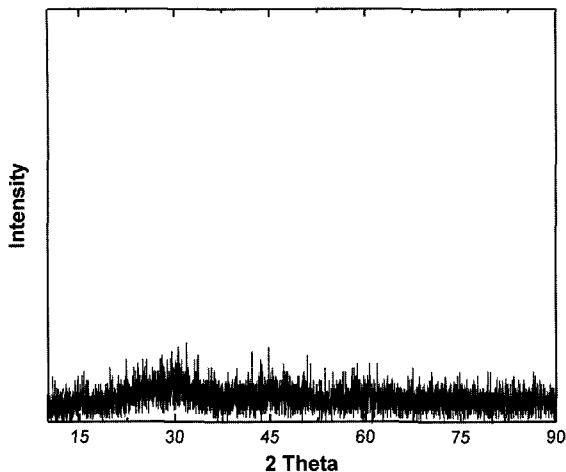


Fig. 1. XRD pattern for the Ni-Zn-P black electroless deposition (power: 5 kW, scanning speed: 10°/min, X-Ray source: 1.54056Å Cu).

비전도도는 첨가제 영향에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보여진다.

### 3.1 무전해 니켈합금도금에 미치는 pH 및 온도의 영향

무전해 도금 반응의 도금 속도, 환원 효율, 안정도 등은 근본적으로 도금액의 조성에 가장 크게 의존을 하지만, 도금 공정이 진행되는 동안의 pH 및 온도 조건에 의해서도 영향을 받는다<sup>11)</sup>. 니켈-인 무전해 도금 속도는 알칼리성 도금액에서보다 산성도금액에서 더욱 빠르다<sup>12)</sup>. 또한 알칼리액의 경우에도 pH 조정제로 암모니아수를 사용한 경우는 암모늄이 직접 니켈이온과 착화제를 형성하여 산성도금액에 상당하는 도금속도를 얻을 수 있으나, 수산화나트륨을 사용한 경우는 수산화물의 침전물 때문에 착화제를 넣어야 하므로 도금속도가 상대적으로 낮다<sup>13)</sup>. 즉, 암모니아수는 환원 경향이 큰 니켈-구연산-아민 착체 형성에 관여하면서 도금 속도가 빠르지만<sup>14)</sup>, 악취 및 가스 발생으로 인한 공정상의 어려움이 발생하며, 형성된 도금층과 ITO면과의 밀착성이 좋지 않아 수산화나트륨을 pH 조정제로 사용하였다.

그림 2는 도금액의 pH 조건에 따른 도금 속도를 측정된 결과를 제시한 것이다. pH 8.5 미만에서는 무전해 도금 반응이 전혀 일어나지 않아 도금 속도를 조사할 수 없었으며, pH 8.5~10.5 사이의 영역에서는 pH 증가에 따라 도금 속도도 증가하였다. pH 10.5에서는 30분 이후 곧 자연 분해가 발생하였다. 온도가 낮아질수록 무전해 도금 반응이 매우 느리게 발생함으로 인해 80°C이하에서는 속도를 비교하기 어려웠으며, 이에 도금액의 온도는 90°C로 유지하였다.

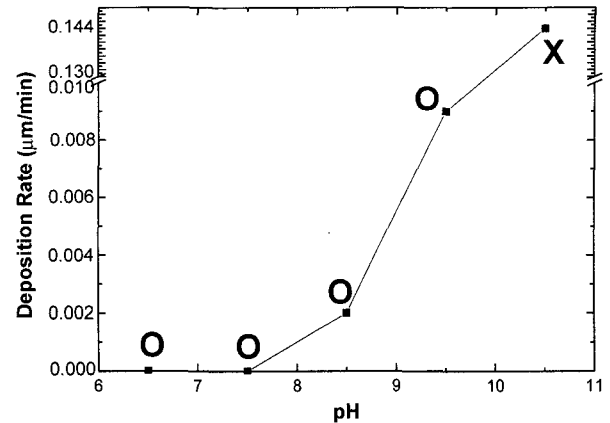


Fig. 2. Variation of deposition rate with pH of solution at 90°C (O: Good stability, X: Bath decomposition).

### 3.2 착화제의 첨가량에 따른 도금속도의 변화

알칼리성 무전해 도금액을 적용한 니켈합금 형성에 있어서 큰 문제 중의 하나는 도금액의 안정성 결여로 인한 자연분해 현상이다. 도금액이 일단 자연분해하면 도금 속도의 예측 및 개선이 불가능하다. 자연분해의 원인은 i) 도금액의 국부과열, ii) 환원제, pH 조정제, 니켈염 등의 국부적 농도 상승, iii) 도금 장치에의 과도한 니켈 석출, iv) pH 상승으로 인한 수산화니켈 등의 침전 생성, v) 전처리 공정으로부터의 Pd 혼입 등이다<sup>15)</sup>. 그러나 본 연구에서는 이중자켓 구조에서 도금액의 교반이 이루어졌으며 니켈염과 환원제를 동시에 용해하였다. 또한 도금 장치에의 니켈 석출 현상이 나타나지 않았으며, 전처리 공정 후 수세와 건조 과정을 거쳤으므로 i), ii), iii), v)의 요인으로 인한 자연분해는 특별히 고려하지 않았다. 따라서 침전물 형성에 의한 자연 분해를 방지함으로써 도금액의 안정성을 유지하고자 하였으며, 이를 위하여 착화제 및 안정제 등의 영향을 관찰하였다. 착화제의 착화 능력이 너무 강하거나 농도가 높을 때에는 도금 반응의 속도를 낮추게 되므로<sup>15)</sup>, 착화제의 종류와 첨가량을 변화시키면서 도금액의 안정성 및 도금 속도를 동시에 고려하였다.

무전해 니켈합금도금의 착화제로서 현재 많이 사용되고 있는 글리신과 구연산의 영향을 우선 고려하였으며, 이들의 첨가량 변화에 따른 무전해 도금 반응의 속도를 조사하였다. 그림 3은 글리신과 구연산의 첨가량을 동일한 양으로 점차 증가시키면서 도금 속도 및 도금액의 안정성을 조사한 결과이다. 글리신과 구연산의 첨가량이 모두 5g인 경우에는 도금 속도가 0.054 µm/min으로서 상당히 빠른 반응이 일어남을 알 수 있으나, 첨가량이 10g 이상인 도금액에서의 반응은 0.008~0.013 µm/min으로서 비교적 낮은 도금 속도로 반응이 진행되었으며 속도

의 변화폭도 매우 작았다. 무전해 도금의 속도론적인 면에서는 두 첨가제의 양이 5g인 경우가 가장 좋은 결과를 나타냈으나, 첨가량 10g 이상에서는 발생하지 않던 도금액의 자연분해가 35분경과 후 일어남으로써 안정적인 도금을 위한 도금액의 조건을 갖추지 못한 것으로 파악되었다. 또한 pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨을 첨가하는 과정에서 니켈을 함유한 수산화물이 형성되기 시작하는 pH는 글리신과 구연산의 첨가량이 증가하면서 점점 높아졌다. 즉, 5g과 10g에서는 pH 6에서 수산화물이 생성되던 도금액이 15g에서는 pH 7.3, 그리고 20g에서는 pH 9까지 상승하였으며, 25g에서는 pH 9.5에서도 니켈의 수산화물이 전혀 형성되지 않았다. 이것은 착화제인 글리신과 구연산의 양이 증가함에 따라 니켈이온과 착체를 형성하는 정도는 증가하고 수산화물로 형성되는 정도는 작아져, 용액 중에서 보다 안정하게 거동한 것으로 판단되며, 이로 인하여 도금액의 자연분해가 발생하지 않았으나 도금 속도는 감소한 것으로 생각된다.

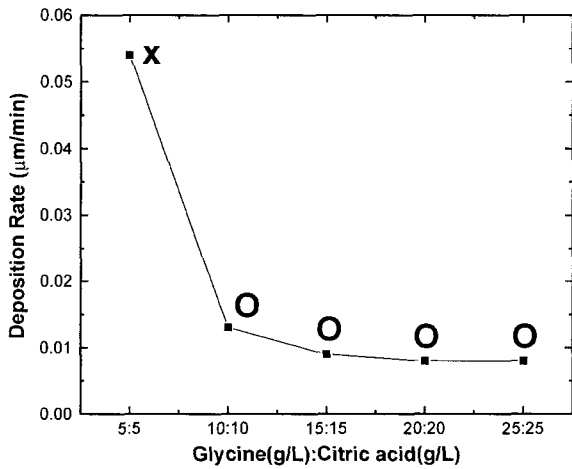


Fig. 3. Variation of deposition rate with amount of complexing agents-glycine and citric acid-at pH 9.5 and 90°C (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

그림 4는 구연산의 양을 15g으로 일정하게 고정하고 글리신의 첨가량을 변화시킴에 따른 무전해 도금 속도의 변화 및 도금액의 안정성을 조사한 것이다. 결과에 따르면, 글리신의 첨가량이 각각 5g과 25g인 경우, 도금 속도는 각각 0.075, 0.083 µm/min으로서 0.009 µm/min인 15g의 기준 조건보다 약 8~9배 가량 빠른 속도를 나타내었으며, 수산화물이 형성되는 pH는 각각 7과 9.3으로 조사되었다. 그러나 두 도금액 모두 반응이 시작된 직후 약 8분을 전후로 하여 상당히 빠르게 자연분해가 발생

하였다. 그림 3의 글리신:구연산=10g:10g인 경우와 그림 4의 5g:15g인 경우 총 첨가량은 20g으로 동일하지만, 전자는 수산화물 생성 시작 pH가 6이며 자연분해가 발생하지 않은 반면, 후자는 수산화물 생성 pH가 7임에도 불구하고 자연분해가 일어났다. 이는 수산화물의 형성 정도보다는 첨가제의 종류에 따른 첨가량 변화가 더욱 민감하게 도금액의 자연분해에 영향을 미친다는 것을 보여준다.

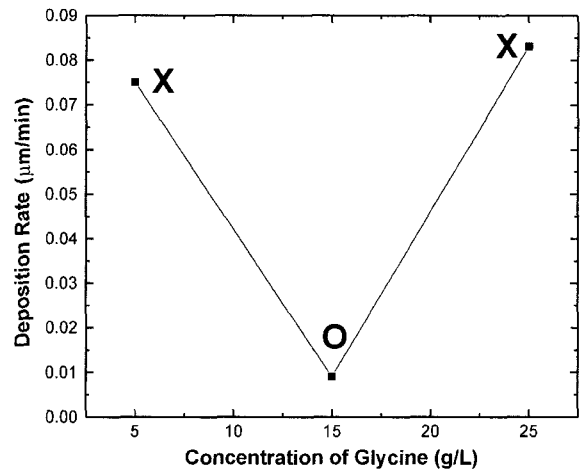


Fig. 4. Variation of deposition rate with amount of glycine at pH 9.5 and 90°C - citric acid 15 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

다음으로 글리신의 양을 15g으로 일정하게 조절하고 구연산의 첨가량을 5~30g까지 변화시킴에 따라 나타나는 무전해 니켈합금도금의 속도 변화와 도금액의 안정성을 관찰하였으며, 그 결과를 그림 5에 도시하였다. 구연산의 첨가량이 15g 미만으로서 5g과 10g인 경우의 도금 속도는 각각 0.036 및 0.035 µm/min이었으며, 수산화물 생성 pH는 5와 6.6이었다. 그러나 이 두 도금액에서는 각각 39분과 48분에 자연분해가 발생하여, 안정성 측면에서 부적합한 것으로 나타났다. 반면, 구연산의 첨가량이 15g보다 많은 도금액에서는 수산화물 생성 pH가 모두 9.3으로 일정하였다. 즉, 구연산의 첨가량이 증가하면서 니켈-구연산 착체가 증가하고 유리 니켈 이온이 감소하였으며, 이에 따라 니켈의 수산화물 혹은 반응생성물과 니켈 이온과의 침전의 양은 저하된 것으로 보인다. 니켈-구연산 착체의 증가는 도금 속도의 감소로 나타나 구연산이 15g 이상일 때의 도금 속도는 0.009~0.012 µm/min의 비교적 일정한 범위의 값을 나타냈다. 이상의 결과로서 기본 착화제로 선택된 글리신과 구연산의 첨가 비율 변화만으로는 액안정성 이외의 도금 속도의 큰 증가는 기대하기 어려움을 알 수 있었다.

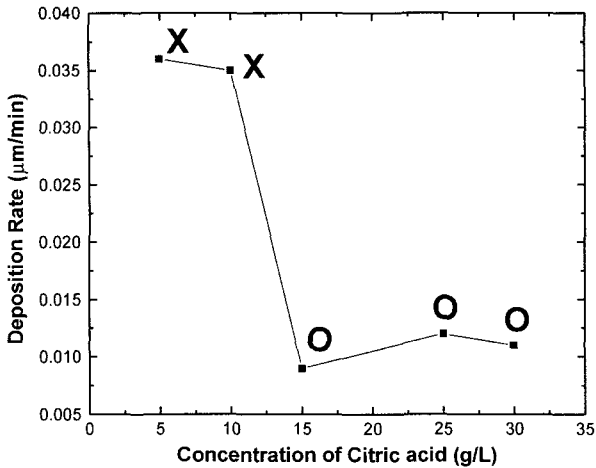


Fig. 5. Variation of deposition rate with amount of citric acid at pH 9.5 and 90°C - glycine 15 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

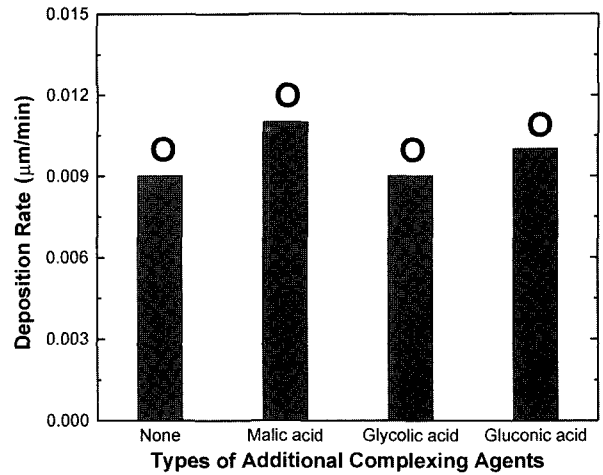


Fig. 6. Variation of deposition rate with types of additional complexing agents at pH 9.5 and 90°C - glycine 15 g, citric acid 15 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

3.3 추가 착화제 첨가에 따른 도금 속도의 변화

무전해 도금액에 있어서 착화제는 용액 중의 금속 이온과 착체를 형성함으로써 반응이 점진적으로 일정하게 발생하는데 중요한 역할을 한다. 그러나 적정 농도의 착화제 첨가는 도금 속도를 향상시키지만, 그 이상이 되면 반응을 억제하므로 두 종 이상의 착화제를 병용함으로써 억제된 도금 속도를 개선하고 있다<sup>14)</sup>. 본 연구에서도 글리신과 구연산만으로는 도금 속도 증가는 기대하기 어려웠으므로 그 이외에 사과산, 글리콜릭산, 글루코닉산을 추가착화제로 선정하여 착화제의 종류와 농도가 무전해 니켈합금도금의 반응 속도 및 도금액의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때의 글리신 및 구연산의 첨가량은 각각 15 g으로 일정하게 유지하였으며, 무전해 도금 반응 속도는 0.009 µm/min이었다. 그림 6은 추가착화제의 첨가량을 15 g으로 고정하고 그 종류를 달리하였을 때 나타나는 각 반응별 도금 속도를 나타낸 결과이다. 추가착화제로서 사과산과 글루코닉산을 첨가한 경우에는 도금 속도가 각각 0.011 및 0.010 µm/min으로써 약간 증가하였으나, 글리콜릭산의 경우 0.009 µm/min으로써 추가착화제를 첨가하지 않은 경우와 같은 속도를 나타냈으며, 세 경우 모두 도금액의 자연분해가 관찰되지 않았다. 도금 속도에 있어서 아주 작은 변화를 보이기는 했지만, 15 g의 동일 첨가량에 대한 추가 착화제 종류의 영향은 그다지 크지 않은 것으로 판단되며, 가장 높은 도금 속도를 나타낸 사과산과 추가 착화제를 첨가하지 않은 경우와 거의 동일한 속도를 나타낸 글리콜릭산의 첨가량을 각각 변화시키면서 무전해 도금 반응을 실시하였다.

그림 7은 글리콜릭산과 사과산의 첨가량 변화에 따른 무전해 니켈합금도금의 반응 속도 변화를 나타낸 것이다. 결과에 의하면, 두 종류의 추가착화제의 첨가량이 일정 농도까지 증가함에 따라 도금 반응의 속도도 증가하다가 최고 속도를 지난 이후 다시 감소하였다. 즉, 글리콜릭산은 첨가량이 60 g/l일 때까지 상승하여 최고 0.036 µm/min에 이르렀다가 그 이후에는 다시 감소하였으며, 사과산은 첨가량이 10 g일 때 최고 속도를 나타내어 0.029 µm/min까지 상승하다가 10 g 이상 첨가한 후부터는 다시 감소하여 거의 일정하게 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이 때 최고 속도는 사과산이 첨가된 경우가 글리콜릭산의 경우보다 약간 낮았으나, 그 때의 첨가량은 사과산이 10 g/l로서 60 g/l가 첨가된 글리콜릭산보다 훨씬 적은 것으로 조사되었다.

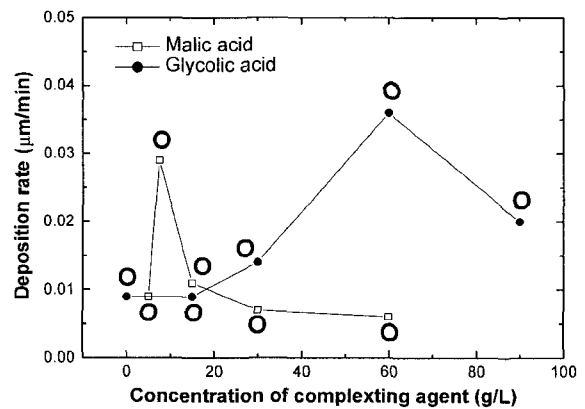


Fig. 7. Variation of deposition rate with amount of malic acid and glycolic acid at pH 9.5 and 90°C - glycine 15 g, citric acid 15 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

최고 속도를 지난 후 도금 반응의 속도가 감소하는 것은 용액 중에 착화제로 존재하는 사과산과 글리콜릭산의 농도가 높아지면서 니켈 이온이 착체를 형성하는 양이 증가함으로써 금속으로의 석출량은 감소한 것으로 판단된다. 또한 모든 경우의 도금액에서 수산화물이 생성되는 pH가 동일하게 8.5였으며, 자연 분해 현상이 발생하지 않아 안정성 측면에서 바람직한 것으로 나타났다.

**3.4 붕산이 무전해 니켈합금도금의 반응 속도에 미치는 영향**

기존의 무전해 니켈도금에 관한 연구에 따르면 수산화나트륨으로 pH 조절시 붕산을 첨가함으로써 용액의 pH를 완충하는 역할과 동시에 반응 속도를 촉진시키는 효과를 얻을 수 있다고 보고 되고 있다<sup>16)</sup>. 따라서 본 연구에서는 용액의 안정성을 위하여 착화제를 첨가할 때 반응의 속도가 저하되는 현상을 개선하고자 붕산의 농도별 무전해 도금반응의 속도를 조사하여 그림 8에 제시하였다. 결과에 따르면 붕산의 농도가 0.3 g/l일 때까지는 거의 일정하던 무전해 도금 반응의 속도는 붕산의 농도가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 0.6 g/l 첨가 시 0.072  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 그리고 0.9 g/l에서는 0.082  $\mu\text{m}/\text{min}$ 까지 상승하였다. 그러나 0.5 g/l까지는 안정하던 도금액의 자연분해가 0.1M의 붕산을 첨가한 용액에서 50분 만에 발생하였으며, 0.9 g/l의 경우에는 34분의 반응 이후 분해 현상이 일어났다. 이로써 높은 농도의 붕산의 첨가는 착화제로 인하여 안정화되었던 도금 반응의 속도를 급속히 향상시키는 잇점은 있으나, 속도를 과도하게 촉진시킴으로써 도금액의 자

연분해 역시 촉진시키는 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 붕산의 농도를 달리하였을 때, 수산화물 생성 pH는 모두 8.5로 조사되었으며 이는 붕산을 첨가하지 않고 착화제인 사과산만을 첨가한 경우와 같은 결과치를 나타낸 것이다. 즉, 수산화물 생성에 대한 붕산의 영향은 매우 작으나, 붕산 농도가 높을 때 자연분해를 촉진하므로 0.5 g/l 안팎의 적정량을 첨가하는 것이 무전해 니켈합금도금의 속도 및 안정성 측면에서 좋은 결과를 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

**3.5 안정제 농도에 따른 도금 속도의 변화**

안정제는 도금액의 자연분해를 방지하고 억제하기 위하여 첨가하며, 적당량을 첨가할 때는 석출속도를 유지하면서 도금액의 안정성이 지켜지지만 과잉 첨가 시에는 무전해 도금 반응을 과도로 억제하거나 정지시키는 경우가 있으므로 주의하여야 한다<sup>17)</sup>. 보통 안정제로는  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  등의 양이온과  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  등의 유기음이온이 결합된 형태의 화합물을 적용한다. 본 연구에서는 안정제로서 아세트산납과 티오요소를 적용하였으나, 티오요소의 경우 아주 낮은 농도에서도 니켈-아연-인 무전해 반응을 억제하였으므로 아세트산납에 대해서만 농도에 따른 도금 속도를 그림 9에 제시하였다. 기존의 3 mg/l에서는 0.009  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도를 나타내던 반응이 5배의 아세트산납 농도인 15 mg/l에서 0.018  $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 상승하였다. 그러나 10배인 30 mg/l에서는 무전해 도금반응이 발생하지 않아 과잉의 안정제 첨가로 인해 무전해 반응이 정지되었음을 확인할 수 있었다.

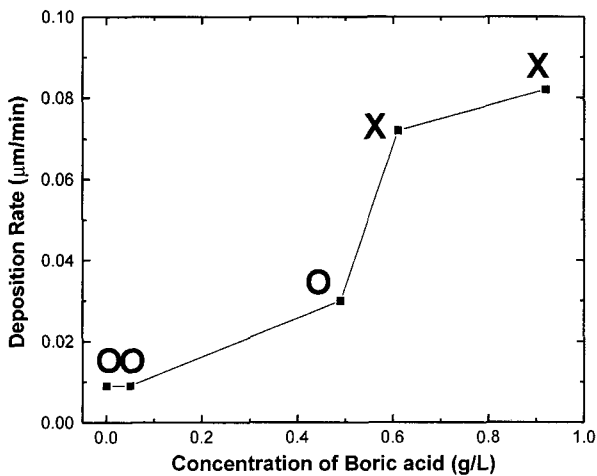


Fig. 8. Variation of deposition rate with amount of boric acid at pH 9.5 and 90°C - glycine 15 g, citric acid 15 g, malic acid 30 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

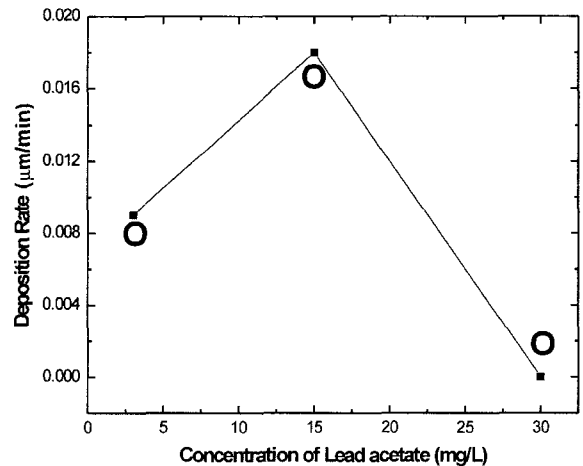


Fig. 9. Variation of deposition rate with amount of lead acetate at pH 9.5 and 90°C - glycine 15 g, citric acid 15 g, malic acid 30 g (○: Good stability, ×: Bath decomposition).

## 4. 결 론

황산니켈, 황산아연, 황산암모늄, 구연산, 글리신을 기본조성으로 한 무전해 도금액에서 온도를 90°C로 조정하여 ITO코팅층 위에 니켈-아연 합금 도금을 행한 주요 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구의 실험 범위 내에서 얻은 니켈-아연 합금 도금층은 비정질 구조의 흑색을 나타내었으며, 그 조성은 니켈 68~72 wt.%, 아연 20~26 wt.%, 인 6~9 wt.%로 구성되어 있었다.

2. pH 10.5 이상에서는 도금액의 자연분해가 발생하며, pH 8.5 미만에서는 무전해 도금반응이 일어나지 않았다.

3. 글리신과 구연산의 기본 착화제량의 변화만으로는 액안정성 이외의 도금 속도의 큰 증가는 없었다.

4. 추가 착화제의 종류에 따라 최대 도금 속도를 나타내는 첨가량이 상이하였으며, 사과산은 10 g/l, 글리콜릭산은 60 g/l로 나타났다. 이 때, 도금 속도는 첨가 전의 도금 속도에 비해 각각 3배 및 4배 증가하였다.

5. 붕산 첨가에 따라 착화제에 의해 억제되었던 무전해 반응의 도금 속도가 향상되었으나, 0.1 mol/l 이상에서는 자연분해가 발생하였다. 또한 안정제인 아세트산납은 15 mg/l 첨가시 최고의 도금 속도가 얻어졌다.

## 후 기

이 연구논문은 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(과제번호 M102KR010001-03K1801-02511) 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 和泉志伸, Plasma display business 最前線, 日本工業調査會, 東京, (1997) 148.
2. 望月 勇, 古澤 克彦, 本間 英夫, 回路實裝學會誌, 13 (1998) 115.
3. 岩井 宣弘, 越石 健司, Plasma 部品・材料 最前線, 日本工業調査會, 東京 (2002) 212.
4. Soo-Je Cho, Byung-Gil Ryu, Myung-Ho Park, SID 02 Digest, (2002) 1072.
5. 齊藤 園, 表面處理, 53 (2002) 2.
6. 田代雄彦, 渡邊大樹, 稻葉裕之, 本間英夫, 表面處理, 5 (2000) 606.
7. 金滿, 東川太一, 飯塚 淳, 逢坂哲彌, 表面技術, 48(11) (1997) 1099-1104.
8. 金滿, 飯塚 淳, 久保宮敬幸, 逢坂哲彌, 表面技術, 50(3) (1999) 294-300.
9. 金滿, 飯塚 淳, 久保宮敬幸, 逢坂哲彌, 表面技術, 50(4) (1999) 353-358.
10. 金滿, 橫島時彦, 久保宮敬幸, 逢坂哲彌, 表面技術, 51(6) (2000) 617-624.
11. 鍍金・表面處理, 康熙澤・李柱性, 文運堂, (1999) 269.
12. 淺原照三, 上田重朋, 佐藤正雄, 長坂秀雄, 松永正久, 向正夫, 鍍金, 金屬表面處理協會, (1968) 171.
13. 石橋知, 折井正規, 手塚統雄, 金屬表面技術, 12 (1961) 94.
14. 無電解鍍金, 金南一・張時性, 東和技術, (1996) 90, 93, 97.
15. 無電解めっき-基礎と應用, 電氣鍍金研究會 編, 日刊工業新聞社, (1994) 34, 54.
16. 石橋 知, 鷹野 修, 吉田 政興, 清水 泰, 15(4) (1964) 135-139.
17. 伊藤英彌, 表面技術, 50(4) (1999) 308-314.