



## 히드라진에 의한 무전해 흑색 니켈-아연 합금 도금에 대한 연구

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

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

### Study on Electroless Black Ni-Zn Plating Using Hydrazine as a Reducing Agent

Young-Joo Oh<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 2 October 2003 ; Accepted 13 October 2003)

#### Abstract

The effects of the composition and additives on the blackening and deposition rate of electroless Ni-Zn plating have been examined. Hydrazine resulted in lower sheet resistance of the deposit than sodium hypophosphite. Zinc concentration more than 15 wt% and small amount of ammonium sulfate in the deposits were needed in obtaining Ni-Zn deposit with a black color. An optimum condition was obtained for the black Ni-Zn deposit at an appreciable deposition rate.

*Keywords : Black Ni-Zn, Electroless plating, Deposition rate, Hydrazine, Ammonium sulfate*

## 1. 서 론

전보<sup>1)</sup>에서 기술한 바와 같이 PDP(Plasma Display Panel)의 표시부는 유리위에 투명전도성인 ITO(Indium Tin Oxide)박막이 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>. 현재 스퍼터링법 혹은 프린팅법을 사용하여 금속전극을 형성하고 있으나<sup>3)</sup>, 앞으로 FPD는 점점 대화면화와 고정밀화로 진행되어 더욱 길고 좁아진 폭을 가지는 금속전극이 요구되고 있으나 스퍼터링법은 진공성

막장치의 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 PDP용 금속전극을 전기도금법으로 형성하기 전 단계에서 무전해도금법을 사용하여 ITO상에 도전성을 부여하기 위한 시드(seed) 금속층을 형성하기 위한 연구이다.

PDP용 금속전극의 하층, 즉 ITO와 접촉하는 부분은 화면의 콘트라스트(contrast)를 높이기 위하여 빛을 흡수하는 흑색을 요구하므로 본 연구에서는 니켈-아연의 흑색 합금계를 주요 조성으로 선정하였다. 니켈 무전해도금은 환원제의 종류에 따라 크게 차아인산염을 사용한 니켈-인 도금, 붕소화합물을 사용한 니켈-붕소 도금 그리고 히드라진을 사용한 니켈 도금으로 나뉘어 진다<sup>5)</sup>. 차아인산염을 환원제로 사용하는 것이 일반적이거나 이 경우에는 도

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

금층에 니켈과 아연이외에도 다량의 인성분이 함유되어 전기전도도가 니켈-아연만의 도금층에 비하여 저하되므로, 전보<sup>1)</sup>에 이어 본 연구에서는 히드라진을 환원제로 사용하여 인이 함유되지 않는 흑색 니켈-아연 합금도금층을 ITO 면 위에 형성하기 위해 도금액의 첨가제와 액조성 및 실험조건을 변화시켜 도금속도와 흑색화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

무전해 니켈-아연 합금도금을 위한 소재의 전처리 및 실험방법은 전보<sup>1)</sup>에 상세히 기술하였으며, 다른 언급이 없는 한 무전해 도금용액의 기본조성은 표 1과 같다. 총 반응시간은 30분으로 정하였으나, 그 이전에 자연분해가 발생한 경우에는 도금액의 분해가 발생한 시점을 최종 반응시간으로 설정하였다.

Table 1. Basic composition of electroless plating bath

Composition	Concentration (g/l)
Nickel chloride (NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	10.2
Zinc chloride (ZnCl <sub>2</sub> )	2.6
Glycine (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)	3.0
Lead acetate (Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	0.003
Hydrazine (H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O)	50.0

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 얻어진 합금도금층은 EPMA 분석 결과 니켈 84-94, 아연 6-16 wt%의 조성을 갖고 있었으며, 그림 1의 XRD 그림에서 보인 바와 같이 비정질로 이루어져 있다. 또한 니켈-아연 합금도금

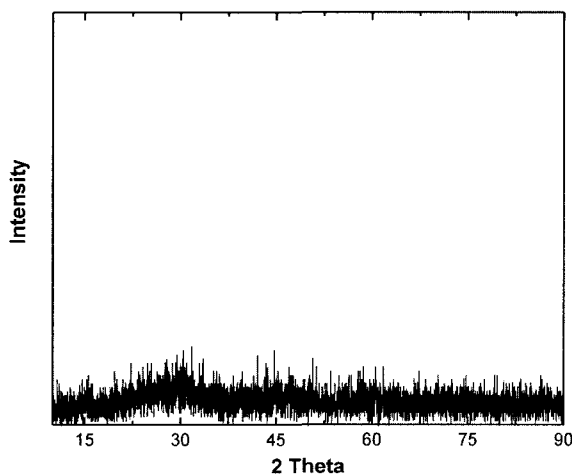


Fig. 1. XRD pattern for the Ni-Zn electroless deposition (power: 5 kW, scanning speed: 10°/min, X-Ray source: 1.54056 Å Cu).

층의 면저항은 두께 10 μm인 경우에 0.20-0.25 Ω/□를 나타냈다. 이것은 동일한 조건에서 차아인산을 환원제로 사용하여 니켈-아연-인 합금층을 형성하였을 때 동일 두께에 대한 면저항이 0.35 Ω/□ 이상이었던 점을 고려하면 전기전도도가 상당히 증가되었음을 알 수 있다.

### 3.1 도금속도

그림 2는 도금액의 pH 변화 따른 도금 속도를 나타낸 것이다. 표 1에 나타낸 액조성을 지닌 도금액의 pH는 알칼리성인 히드라진의 영향으로 인해 약 8.2~8.6 정도를 나타내었다. 도금액의 pH 영향을 조사하기 위해 묽은 황산과 8% 수산화나트륨용액으로 도금액의 pH를 8부터 12까지 변화시키며 실험하였다. 본 연구에서 행한 pH범위에서 도금액의 자연분해는 일어나지 않았으나, pH가 8, 11, 12인 조건에서는 무전해 도금 반응이 거의 진행되지 않아 도금 속도측정도 거의 불가능하였다. 반면에 pH 9와 10에서 무전해 도금속도는 각각 0.028과 0.070 μm/min이었다. 도금층의 두께 측면에서는 pH 10에서 30분 경과 후 2.09 μm를 형성함으로써 pH 9의 0.85 μm보다 약 2.5배 증가한 것으로 조사되었다. 두 조건 모두 1시간 이상의 도금 경과 후까지도 도금액의 자연분해는 관찰되지 않았다.

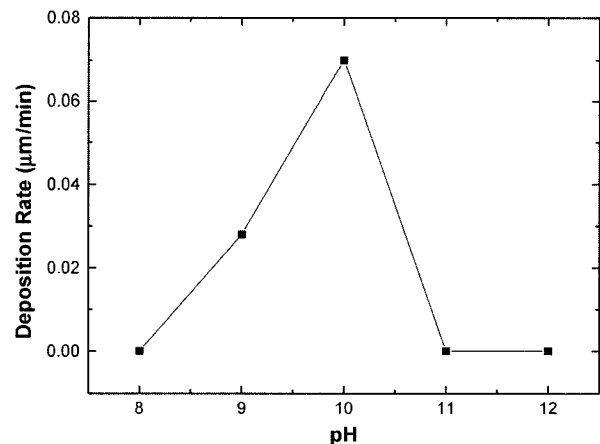


Fig. 2. Variation of deposition rate with solution pH at 90°C (Ni:Zn=1:0.55).

그림 3은 도금액의 pH가 10으로 고정되었을 때 도금액의 온도 변화에 따른 니켈-아연 합금도금의 반응 속도를 도시한 것이다. 도금 반응의 속도는 60°C에서 0.008 μm/min이던 것이 80°C에서 0.023 μm/min로 조금씩 증가하다가, 90°C에서는 60°C의 경우보다 약 9배 이상 향상된 것으로 나타났다. 이때 90°C에서의 도금층의 두께는 2.09 μm였으며, 반

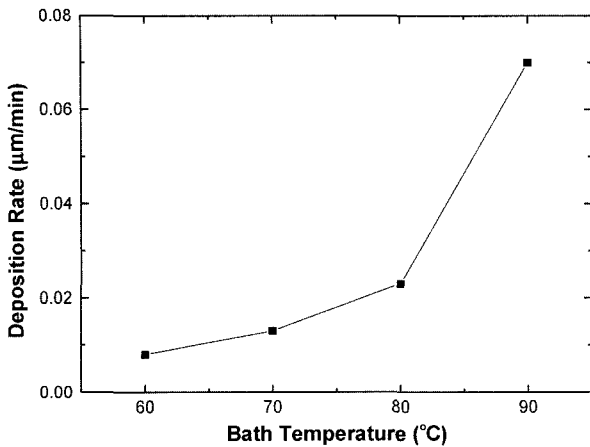


Fig. 3. Variation of deposition rate with solution temperature at pH 10 (Ni:Zn=1:0.55).

속도는 0.07 µm/min이었다. 위의 결과로부터 이후의 실험에서는 도금액의 pH는 10 그리고 온도는 90°C로 일정하게 고정하여 실험하였다.

무전해 도금 반응에 있어서 히드라진의 사용에 대한 연구가 아직까지 활발하지 않은 것은 도금액의 안정성 문제에도 기인하지만, 히드라진의 환원 능력이 차아인산나트륨이나 붕수소화합물 등에 비하여 약하기 때문이기도 하다<sup>6)</sup>. 히드라진의 첨가량을 변화함으로써 얻어지는 도금층의 도금 속도를 그림 4에 제시하였다. 히드라진을 25 ml/l 및 50 ml/l 첨가한 경우에는 0.070 µm/min의 일정한 도금 속도를 나타냈으나, 75 ml/l 첨가 시 0.396 µm/min (11.9 µm)의 속도를 나타냄으로써 약 5.7배가량 상승한 것으로 조사되었다. 그러나 히드라진의 양이 100 ml/l인 경우에는 도금 속도가 다시 감소하여 0.108 µm/min(3.24 µm)를 나타냄으로써, 환원제의 과도한 첨가는 오히려 도금층의 두께를 감소시켜

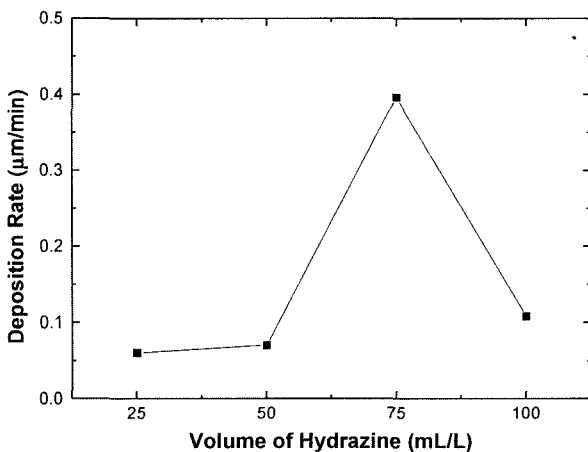


Fig. 4. Variation of deposition rate with the concentration of hydrazine at pH 10 and 90°C (Ni:Zn=1:0.55).

도금 속도를 낮추는 것으로 조사되었다. 이것은 환원제의 능력 혹은 이용효율이 환원제의 농도에 비례하지 않고, 과량의 환원제가 사용되는 경우에는 오히려 도금속도가 감소하는 일반적인 현상으로써, 이는 히드라진이 니켈 석출 반응에만 소비되는 것이 아니라 도금액 중의 수소 가스 발생에도 소비되기 때문이다<sup>6)</sup>.

무전해 도금액에 있어서 착화제는 용액 중의 금속 이온과 착체를 형성함으로써 반응이 점진적으로 일정하게 발생하는데 중요한 역할을 하며 보통 두 종류 이상의 착화제를 병용함으로써 도금 속도를 개선하고 있다<sup>7)</sup>. 본 연구에서는 글리신, 주석산 및 황산암모늄의 첨가량을 변화시키면서 니켈-아연 합금층의 도금속도를 조사하였다.

우선 글리신의 첨가량이 변화함에 따른 결과를 그림 5에 나타내었다. 글리신 첨가량이 3 g/l인 조건에서 도금속도는 0.396 µm/min으로 정점을 이루다가 이보다 농도가 작거나 높은 경우에는 오히려 도금 반응의 속도가 저하됨을 알 수 있었다. 2 g/l의 글리신 첨가 용액에서 도금 속도가 낮은 것은 적은 양의 착화제 첨가로 인하여 도금반응이 일정하게 일어날 수 있을 정도로 금속착체가 충분히 형성되지 못하였기 때문이다. 또한 글리신을 4, 5 g/l 첨가시에는 과잉의 착화제로 인해 착체로 존재하는 금속의 양이 증가하여 도금반응에 참여할 수 있는 유리금속농도가 감소하기 때문이다. 글리신의 첨가량을 3 g/l로 고정된 후, 주석산의 첨가량을 달리하면서 무전해 니켈-아연 합금 도금 반응의 속도를 조사하였다. 그 결과 주석산이 1.5 g/l일 때는 0.20 µm/min으로 약 6 µm의 도금층을 형성하던 반응이 2 g/l 이상의 주석산 농도에서는 전혀 일어나지 않

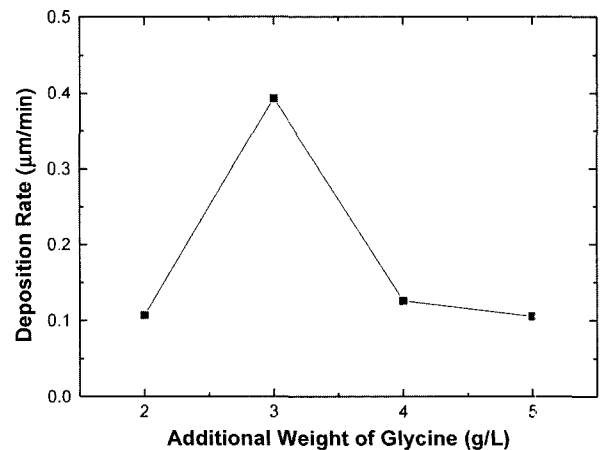


Fig. 5. Variation of deposition rate with the amount of glycine as a complexing agent at pH 10 and 90°C (Ni:Zn=1:0.55, hydrazine=75 ml/l).

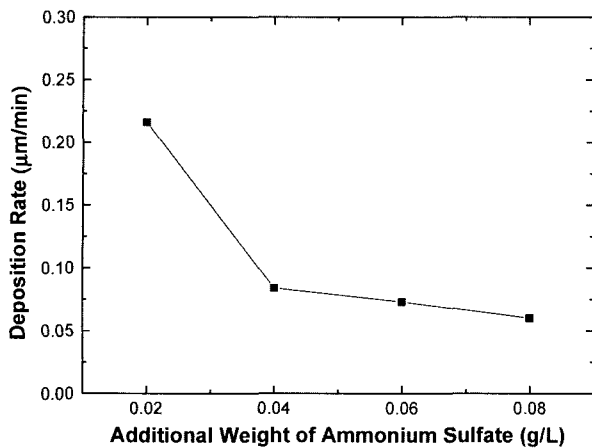


Fig. 6. Variation of deposition rate with the amount of ammonium sulfate at pH 10 and 90°C (Ni:Zn =1:0.55, hydrazine=75 m/l, glycine=3 g/l).

음이 확인되었다. 위의 결과를 바탕으로 글리신과 주석산의 농도를 각각 3 g/l 및 1.5 g/l로 고정하고 황산암모늄의 농도를 변화시킨 경우의 도금속도 변화를 그림 6에 나타내었다. 황산암모늄의 첨가량이 증가함에 따라 도금 반응의 속도는 점차 감소하여 0.02 g/l에서는 0.216 µm/min(6.49 µm)이었던 것이 0.04 g/l 이후부터 서서히 감소하면서 0.08 g/l의 조건에서는 0.060 µm/min(1.21 µm)까지 저하되는 것으로 나타났다. 또한 황산암모늄 0.06 g/l 이하의 조건에서는 도금액의 자연분해가 일어나지 않았으나, 황산암모늄 0.08 g/l 첨가 시 20분 이후 자연분해가 발견되어 황산암모늄의 과도한 첨가는 오히려 도금 속도 및 도금액의 안정성을 해치는 것을 알 수 있었다.

기존의 무전해 니켈도금에 관한 연구에 따르면 수산화나트륨으로 pH 조절시 해리상수가 작은 붕산을 첨가함으로써 용액의 pH가 완충되는 것과 더불어 반응 속도를 촉진시키는 효과를 얻을 수 있다고 보고 되고 있다<sup>8)</sup>. 따라서 본 연구에서도 착화제에 의하여 반응속도가 저하되는 현상을 개선하고자 붕산농도에 따른 무전해 도금 반응의 속도를 조사하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 붕산을 전혀 첨가하지 않은 경우와 비교하면 붕산 첨가량이 5 g/l인 경우 0.300 µm/min(8.93 µm)의 도금 속도를 나타냄으로써 착화제에 의하여 억제되었던 도금 속도가 가장 많이 향상된 것으로 나타났다. 그러나 붕산 첨가량이 증가함에 따라 도금 반응의 속도는 점차 감소하였으며, 15 g/l 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내어 약 0.04 µm/min 정도의 도금 속도를 나타내었다.

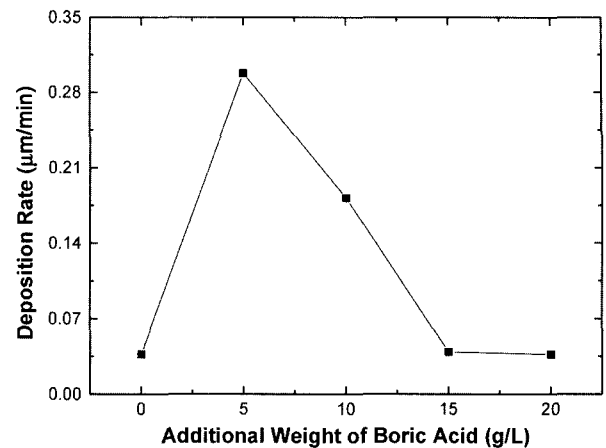


Fig. 7. Variation of deposition rate with the amount of boric acid at pH 10 and 90°C (Ni:Zn=1:0.55, hydrazine=75 m/l, glycine=3 g/l, ammonium sulfate=0.02 g/l).

### 3.2 흑색화

이전부터 전기도금법에 의한 흑색니켈도금<sup>9)</sup>은 이루어져 왔는데, 이때의 도금층은 니켈과 아연의 합금에 황산니켈 등의 혼합물로 이루어진 것으로 생각된다. 히드라진을 환원제로 사용한 무전해 도금법에 의하여 흑색니켈도금층이 형성된다는 보고<sup>10)</sup>도 있지만, 이는 도금층의 표면형상을 미세침상형으로 변환시킴으로써 표면조도가 증가되어 외관상으로 흑색이 되는 것이다. 그러나 본 연구의 궁극적인 목표는 PDP의 버스전극의 형성을 위한 시드도금층으로 흑색니켈합금을 도금시키는 것이며, 이를 위해서는 도금층의 표면보다는 도금층과 투명ITO층과의 접촉면이 흑색이 되어야 한다. 그러나 표면형상을 미세침상형으로 변환시킨 결과, 도금층의 표면은 흑색을 보이는 반면에 뒷면은 일반 니켈도금층과 동일한 색상을 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 아연과 황의 공급원으로써 각각 염화아연과 황산암모늄을 선택하여 그 조성을 변화시켜 무전해 흑색니켈합금도금층을 얻고자 하였다. 우선 황산암모늄의 농도를 0.02 g/l로 고정시킨 후 염화아연의 농도를 조정하여 도금액 중 니켈과 아연의 농도비를 1:0.2에서 1:1까지 변화시킨 결과 농도비가 1:0.55 이상인 경우에만 흑색니켈합금도금층이 얻어졌다. EPMA에 의한 니켈과 아연의 성분분석결과 니켈과 아연의 농도비가 1:0.55인 경우에 도금층내부의 아연의 중량%가 15.4%를 나타내었으며, 농도비가 1:0.2 및 1:0.8인 경우에는 아연의 중량비는 각각 12.5% 및 17.2%이었다. 따라서 합금도금층 중에 아연의 중량비가 약 15% 이상이 되어야만 흑색을 나타낼 수 있었다. 또한 니켈

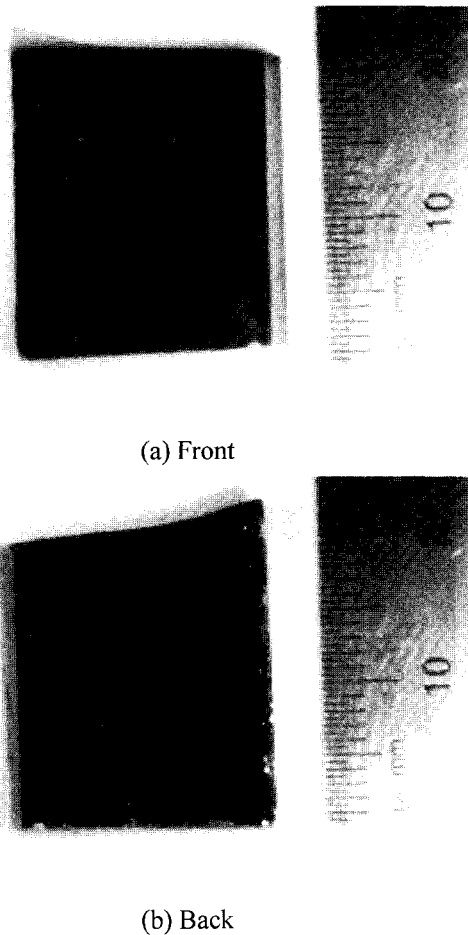


Fig. 8. Photograph of the Ni-Zn electroless deposition faced with ITO glass (Ni:Zn=1:0.55, 0.02 g/l of ammonium sulfate, (b) Ni:Zn=1:0.4 (volume of hydrazien=75 ml/l).

과 아연의 농도비를 1:0.55로 고정하고 황산암모늄의 농도를 0.02 g/l에서 0.06 g/l까지 변화시킨 결과 모두 흑색의 합금도금층을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 흑색 합금도금층은 표면(그림 8(a)) 및 뒷면(그림 8(b)) 모두 흑색을 나타내었다.

#### 4. 결 론

염화니켈, 염화아연, 글리신 및 히드라진을 기본 조성으로 한 무전해 도금액에서 투명 ITO 코팅층 위에 니켈-아연 합금 도금을 수행한 주요 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구의 실험 범위 내에서 얻은 니켈-아연

합금 도금층은 비정질 구조를 나타내었으며, 도금층의 면저항은 히드라진을 환원제로 사용한 경우에 차아인산을 환원제로 사용한 경우와 비교하여 29-43%이상의 감소를 나타내었다.

2. 도금액 중 니켈과 아연의 농도비가 1:0.55 이상이고, 황산암모늄이 미량 존재하는 경우에 흑색의 니켈-아연 도금층을 얻을 수 있었다.

3. 도금층의 흑색화와 도금속도를 동시에 고려할 때 본 연구에서 얻은 최적의 조성 및 실험 조건은 다음과 같다.

- 염화니켈; 10.2 g/l, 염화 아연; 2.6 g/l, 히드라진; 70 g/l, 글리신; 3.0 g/l,
- 황산암모늄; 0.02 g/l, 주석산; 1.5 g/l, 초산납; 0.003 g/l, 붕산; 5 g/l
- 도금액 온도; 90°C 도금액 pH; 10

#### 후 기

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

#### 참고문헌

1. 오영주, 황경진, 정원용, 이만승, 한국표면공학회지 36 (2003) 317.
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 宜弘, 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. 金屬表面技術協會編, 無電解めっき, 朝倉書店, (1968) 79-80.
7. 김남일, 장시성, 무전해도금, 동화기술, (1996) 90, 93, 97, 103.
8. 石橋 知, 鷹野 修, 吉田 政興, 清水 泰, 15(4) (1964) 135-139.
9. 日本めっき技術研究會編, 實用めっき(I), 慎書店 (1981) 182-183.
10. 田代雄彦, 本間英夫, 表面技術, 53 (2002) 31.