



니켈설파메이트 전주층의 물성과 미세구조

김 인 곤*

동의대학교 나노공학부 재료금속공학과

Study on the Mechanical Properties and Microstructure of Nickel Sulfamate Electroform

I. Kim*

Division of Nono-Engineering, Dept. of Materials and Metallurgical Engineering
 Dong-eui University, Busan 614-714

(Received 20 January 2004 ; accepted 2 February 2004)

Abstract

Hardness and internal stress are very important in nickel electroforming. Nickel sulfamate bath has been widely used in electroforming because of its low internal stress and moderate hardness. Nickel sulfamate bath without chloride was chosen to investigate the effect of plating variable such as temperature, PH, current density and sodium naphthalene trisulfonate as addition agent on the hardness and internal stress. It was found that hardness increased with increasing temperature and decreasing current density and ranged from 150~310 DPH. The hardness was highest at 55°C and 10~40 mA/cm². The internal stress increased with increasing current density and decreasing temperature. It was minimum at PH 3.0~3.8. Low internal stress within ±1,500 psi was obtained at both 50°C and 55°C in 10~20 mA/cm². The addition of sodium naphthalene trisulfonate was found to be effective in refine columnar grains thus resulted in decreasing internal stress, increasing hardness and improving brightness.

Keywords : Nickel sulfamate, Hardness, Internal stress, Electroform, Sodium naphthalene trisulfonate

1. 서 론

전주(electroforming)는 전기도금을 이용하여 맨드릴 혹은 마스터라고 불리는 소지물체(전도성, 비전도성)위에 도금한 후 도금층 만을 분리하여 부품을 만들거나 정밀한 형상의 표면을 복제하는 금속 성형공정의 하나이다¹⁾. 선진국에서는 이미 1940년경 이 전주공정을 정밀가공 공법 중의 하나로 분류하여 주조, 스탬핑, 심가공, 단조, 압연, 선반가공 등의 통상적인 가공방법으로는 불가능하거나 어려운 제품제작에 활용하여, 정밀기계부품, 의료, 광학, 섬유, 우주·항공, 반도체, MEMS, 나노등 등 여러 산업 분야에 응용, 발전하여 왔다²⁾. 그러나 국내에서

는 플라스틱 사출금형, 스티커, 홀로그램, PCB, 메탈마스크등 아주 국한된 범위에서 전주의 실례를 찾아볼 수 있어 국내의 니켈전주의 적용분야는 아직 미약한 수준이라고 할 수 있다.

소지금속의 내식성, 기계적 특성 및 외관목적으로 행해지는 수 마이크론 두께의 도금층과는 달리 소지물체에서 분리되어 독립적인 기능을 가지는 전주물체는 그 두께가 수십 마이크론에서 심지어 수cm까지 두껍다. 따라서 도금에서는 그다지 문제가 되지 않는 도금층의 기계적 물성(경도, 강도 및 연성) 및 잔류응력등의 제어는 전주에서 매우 중요하게 된다.

니켈은 우수한 기계적 특성과 내식성으로 전주에서 가장 많이 사용되고 있는 재료이다. 니켈 도금욕에는 Watts, sulfamate, all-chloride, fluoborate 등 여러 종류가 있다. 이들 중 니켈 설파메이트욕은

*Corresponding author. E-mail : igkim@dongeui.ac.kr

1938년 R. Pionlelli와 L. Cambri에 의해 처음으로 소개된 이후 약 30년이 지난 1950년대 Richard Barrett³⁾에 의해 상용화가 이루어져 두꺼운 니켈층이 요구되는 전주와 같은 응용분야에 Watt욕 대신 급속히 확산되었다. 니켈살파메이트욕의 장점을 들면 다음과 같다⁴⁾. (1) 전류 밀도가 높다. 니켈 살파메이트염은 sulfamic산(HSO₃NH₂)의 니켈염 Ni(H₃NSO₃)₂으로 물에 매우 잘 녹는 특성이 있어 도금액 내 니켈이온의 함량이 다른 어떤 니켈염보다 높기 때문이다. 따라서 전류밀도의 향상은 장시간이 소요되는 전주공정의 단점을 해결해 줄 수 있다. (2) 액의 안정성이 높다. 가수분해에 의한 ammonia acid sulphate 형성 반응도 매우 느려 도금액의 수명이 약 3년 이상으로 길다. (3) 잔류응력이 0~4,000 psi로 Watt 욕의 40,000 psi에 비해 약 10정도 낮다. 전주에서 잔류응력은 매우 중요해서 인장응력이 높으면 전주물체는 변형되며, 심한 경우에는 전주과정에서 맨드릴에서 조기 분리되는 경우도 있다. (4) 연성이 25~30%로 황산욕 구리의 10~25%보다 높다. (5) 첨가제를 이용하여 니켈의 기계적 물성과 잔류응력을 향상시킬 수 있다. 예를 들면 잔류응력을 압축응력까지 낮출 수 있고, 경도는 연성의 감소 없이 200 VHN에서 600 VHN까지 향상시킬 수 있다.

니켈살파메이트 전주층의 도금변수(PH, 전류밀도, 온도) 및 액 조성에 따른 잔류응력, 경도, 인장물성 및 미세구조에 대한 연구는 니켈전주제품에 활용하기 위해 이미 1950년~1970년에 걸쳐 광범위하게 이루어졌다⁵⁻¹⁰⁾. 그런데 연구결과를 분석해보면 유사성도 있지만 상반되는 경향성을 보여주기도 하였다. 이러한 차이는 연구자들 간의 실험조건이 다르기 때문인데, 예를 들면 도금액의 교반여부, 교반속도와 방법, 도금액의 조성 및 불순물농도, chloride 첨가여부등의 차이에서 오는 것으로 판단된다. 그러나 실험조건에 대한 상세한 정보가 없어서 비교해석에 어려움이 있었다. 따라서 논문에 발표된 혹은 도금액품회사에서 제시하는 액조성과 실험조건을 참고로 하되 각 연구자들은 자신의 전주시스템 특성과 전주제품을 고려하여 최적의 전주공정을 도출해야 할 필요가 있다. 특히 최근의 정밀전주부품, MEMS나 Nano 스탬프의 경우 엄격한 물성과 칫수의 정밀도가 요구되므로 도금변수를 통한 경도, 연성등의 기계적 물성과 잔류응력의 제어 그리고 이들의 재현성이 매우 중요하다.

본 연구에서는 니켈 휴대폰 키패드 금형, 반사경 및 나노 스탬프 등을 전주공정으로 제작을 위한 기초 자료로 니켈 살파메이트욕에서 도금변수들 즉

전류밀도, 온도, PH 및 첨가제등에 따른 잔류응력과 경도를 살펴보았다. 이렇게 도출된 최적조건으로 니켈 전주 반사경 제작에 활용하였으며, 이에 대한 연구결과는 별도의 논문으로 발표할 예정이다.

2. 실험

2.1 니켈도금

니켈전주욕의 조성과 시험조건을 표 1에 나타내었다.

60% Nickel Sulfamate 용액(NIHON KAGAKU SANGYO Co., LTD)를 구입하여 봉산과 증류수로 43% 용액으로 건욕하였다. 여기에 활성탄을 넣고 12시간 교반하여 활성탄을 필터링 한 후 접은 구리판을 음극으로 해서 24시간 전류밀도 2 mA/cm²에서 약전해를 하였다(dummying). 그런 다음 피팅방지 및 sodium naphthalene trisulfonate를 첨가하였으며, 피팅방지제는 용액의 표면장력이 40 dynes/cm 될 때까지 첨가하였는데 그 양은 5 ml/l였다. 약 3 l 도금액을 5 l 비이커에 붓고 일정한도유지를 위해 항온조내에 설치하여 목표온도에 도달한 후 도금을 시작하였다. PH는 3.8이었다. 도금액은 교반기로 교반시켰다. 도금은 정전류로, 두께 150 μm와 15 μm 두 가지로 나누어 실시하였다. 전자는 경도측정, 후자는 잔류응력측정을 위한 것이다. 도금변수로는 온도, PH, 전류밀도 그리고 첨가제를 택하였고 이들의 변화폭은 표 1에 나타내었다. 용액의 PH증감은 각각 탄산니켈과 쏘파민산을 첨가하여 변화시켰다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 도금장치의 개략도이다.

Table 1. Bath composition and operating conditions of nickel sulfamate electroforming

Nickel sulfamate - solution (180 g/l) - as anhydrous salt Ni(NH ₂ SO ₃) ₂	43% 325 g/l
Nickel as metal	75 g/l
Boric acid	36 g/l
anti-pit agent (W-A129)	5 ml/l (40 dynes/cm)
sodium naphthalene trisulfonate	0, 1, 2, 3 g/l
Temperature	40~60°C
PH	3.0~4.5
Anode	INCO S-Nickel pellets/Ti basket
Cathode	304 stainless steel, Cu-Be alloy
Agitation	vigorous agitation with stirrer
Purification	activated carbon, dummying

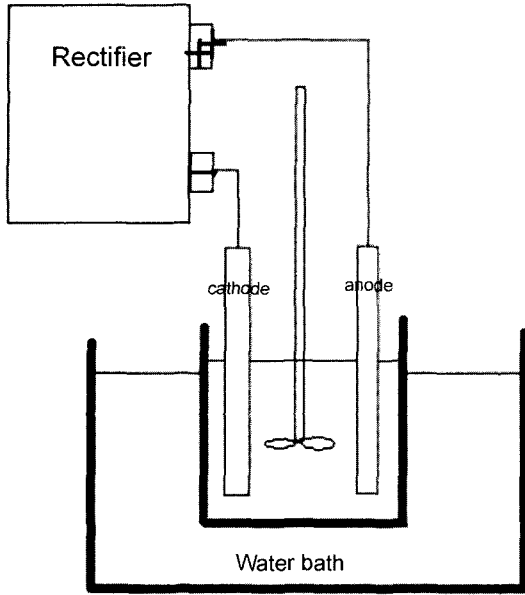


Fig. 1. Schematic diagram of electroforming bath.

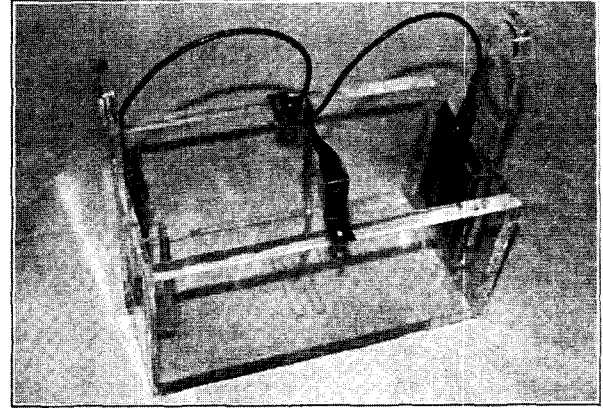
2.2 전주층의 물성

스테인레스강 맨드릴상에 약 150 μm 도금한 후 도금층을 분리하여 에폭시에 마운팅한 다음 연마하여 단면상에서 200 g 하중을 가하여 다이아몬드 미소경도(Mitutoyo MVK-H1)를 측정하였다. 스테인레스강은 표면에 부동태막을 형성하므로 니켈 도금층을 분리하는데 어려움이 없었다.

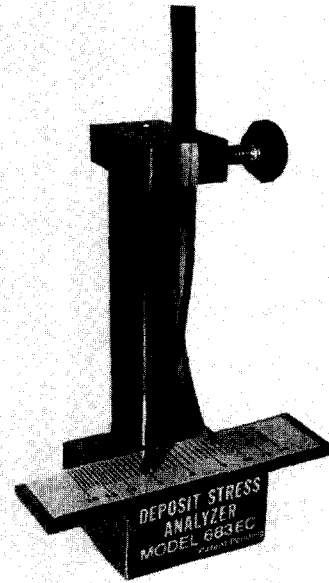
잔류응력은 미국 Specialty Testing & Development Co.사의 Deposit Stress Analyzer로 측정하였다. 그림 2(a)에 나타난 직사각형 잔류응력 측정용 도금조의 양 끝에 니켈 양극이 그리고 중앙에는 Beryllium Copper 합금의 잔류응력 측정용 스트립이 위치하게 된다. 스트립은 두개의 띠 형태로 분리되어 나란히 배치한 형태를 취하고 있는데, 각 띠는 반대방향의 한 면에 내산, 내알카리성의 수지로 코팅되어있다. 따라서 도금은 코팅이 안된 면에서 일어나며, 도금시 잔류응력이 발생하면 두 띠는 반대방향으로 벌어지게 된다. 탄성체인 시험용 스트립의 벌어진 정도는 잔류응력의 크기에 비례해서, 벌어진 거리를 측정하여(그림 2b) 식 $S = U/3T \times K$ 에 의해 잔류응력을 구하였다. 여기서 S는 잔류응력(psi), T는 도금두께(inches), K는 띠 보정상수로 0.439였다. 또한 잔류응력의 부호에 따라 벌어지는 방향도 달라 그 방향을 보고 잔류응력이 인장인지 압축인지를 쉽게 식별할 수 있다. 도금두께는 모든 조건에서 약 15 μm 로 일정하게 하였다.

2.3 미세구조와 결정구조

도금층의 미세구조, 표면형상 및 결정구조는 각



(a)



(b)

Fig. 2. Stress measuring apparatus (a) Deposit stress analyzer plating cell (b) Deposit stress analyzer.

각 광학현미경, SEM(Hitachi S-2400) 그리고 XRD (Rigaku D max 2400)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경도

그림 3은 니켈 쌀파메이트욕에서 전류밀도와 온도가 경도에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보듯이 경도는 온도가 상승하면 증가하고 전류밀도가 증가하면 감소하는 경향을 나타내 보인다. 전류밀도가 가장 낮은 10 mA/cm^2 에서는 경도는 온도에 관계없이 약 300 DPH로 가장 높은 값을 나타내었지만, 모든 온도에서 전류밀도가 높아질수록 경도는 전반적으로 감소하고 있다. 또한 온도가 낮을수록

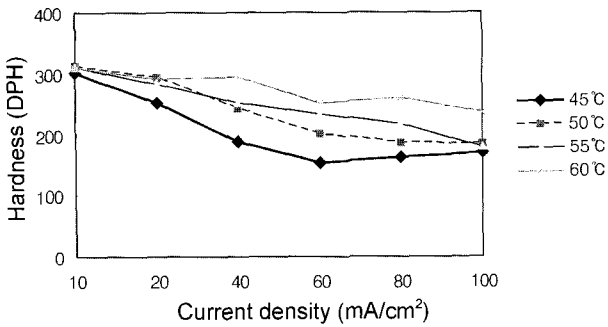


Fig. 3. Effect of solution temperature and current density on hardness.

전류밀도가 증가하면 경도는 다소 급격히 감소하였다. 특이한 점은 45°C에서는 전류밀도가 60 mA/cm² 까지 증가하면 경도가 급격히 감소하다가 이 이상의 전류밀도에서는 오히려 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.

니켈 살파메이트욕의 일반적인 사용온도는 32°C~60°C로 알려져 있으며, 최적온도는 니켈, 붕산, 염소이온, 첨가제 그리고 불순물의 양등의 용액의 화학조성 그리고 전류밀도와 PH, 전해질 교반등의 여러 변수들이 잔류응력 및 경도등에 미치는 영향을 충분히 고려하여 결정되어야 한다. 그림 3의 데이터를 보면 60°C, 10~40 mA/cm²에서 약 300 DPH의 가장 높은 경도값이 얻어졌으나, 이 온도에서는 저온에 비해서 wetting제의 분해와 살파민산의 가수분해가 일어날 우려가 있어 이보다 낮은 온도가 바람직한 것으로 판단하였다. 50, 55°C의 경우 300 DPH의 경도는 60°C에 비해 전류밀도가 다소 낮은 10~20 mA/cm²에서 얻어졌지만 고전류밀도에서는 55°C가 50°C보다 경도가 다소 높았다. 이상의 결과로부터 도금욕의 최적온도는 55°C로 설정하였고, 이 온도에서 첨가제의 영향을 살펴보았다.

그림 4는 55°C에서 sodium naphthalene trisulfonate 첨가량과 전류밀도에 따른 경도변화를 나타낸다. 첨가제를 넣지 않은 경우와는 달리 경도는 전류밀도가 증가하면 오히려 약간 증가하는 경향을 나타내는데, 10~100 mA/cm²의 폭넓은 전류밀도에서도 경도치는 첨가제를 넣지 않은 경우에 비해서 높은 350~400 DPH를 나타내었다. 그리고 첨가제량에 따른 경도변화는 100 mA/cm²이상의 고전류밀도에서 현저히 차이가 나기 시작함을 볼 수 있다. 3 g/l의 경우 경도는 120 mA/cm²까지 계속 증가하여 430 DPH까지 이르렀다. 그림 10과 비교하면 고전류밀도에서 첨가제에 의해 경도가 약 2~2.5배 증가한 것이다. 그러나 첨가제의 양이 이보다 적게 될수록 고전류밀도에서 경도는 더 크게 감소하였으며, 1 g/l

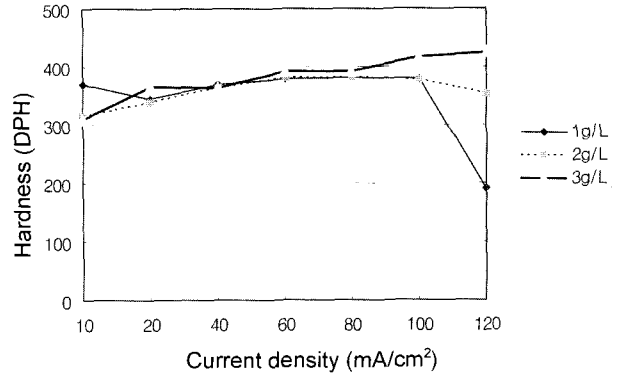


Fig. 4. Effect of sodium naphthalene trisulfonate and current density on hardness.

의 경우 전류밀도 120 mA/cm²에서는 첨가제를 넣지 않은 수준으로 경도치가 급격히 감소하고 있다. Sodium naphthalene trisulfonate 첨가에 따른 경도의 증가는 미세구조에서 설명하기로 한다.

3.2 잔류응력

온도변화가 잔류응력에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 앞의 경도 실험에서 도출한 최적온도 55°C 보다 낮은 온도범위(40~55°C)에서 잔류응력을 측정해 보았다. 그림 5는 건욕 후의 PH 3.8에서 온도와 전류밀도에 따른 잔류응력을 나타낸다. 모든 온도에서 전류밀도가 증가 할수록 잔류응력도 증가하며, 온도가 높을수록 잔류응력은 감소하고 55°C에서 가장 낮은 잔류응력을 나타내었다¹¹⁾. 잔류응력은 대부분 인장응력으로 나타났으나, 55°C, 전류밀도 10 mA/cm²에서는 현저히 줄어 약 700 psi의 압축응력이 형성됨을 볼 수 있다. 그리고 50°C의 잔류응력치는 55°C와 큰 차이를 보이지 않으나, 55°C의 경우가 전류밀도에 따른 잔류응력의 변화폭이 다소 적은 경향을 볼 수 있다. 정밀도를 요하는 전주부품의 경우 잔류응력을 ±1,500 psi 이내로 제어해주어야 하는데 이 데이터로부터 50°C와

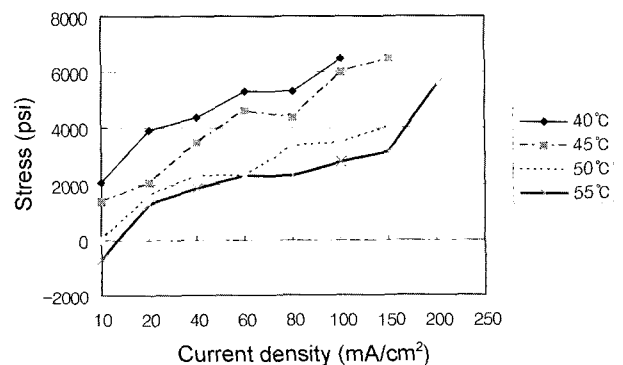


Fig. 5. Effect of solution temperature and current density on internal stress.

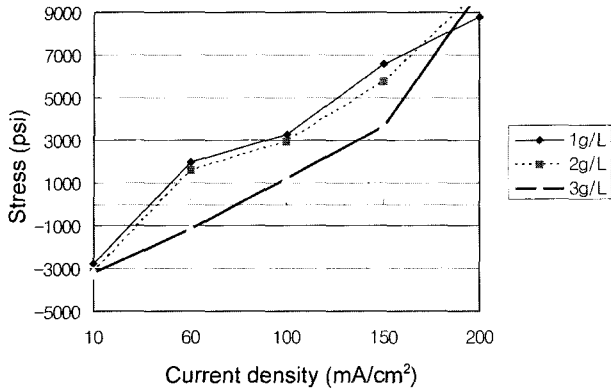


Fig. 6. Effect of sodium naphthalene trisulfonate and current density on internal stress.

55°C의 온도에서 전류밀도 10~20 mA/cm²의 비교적 저 전류밀도조건에서 이 범위에 드는 것을 알 수 있다. 앞의 경도 실험결과와 함께 첨가제를 사용하지 않은 경우 55°C, 10~20 mA/cm²에서 300 DPH의 경도와 ±1,500 psi이하의 잔류응력을 동시에 얻을 수 있었다.

그림 6은 온도 55°C, PH 3.8에서 응력 감소제로 알려진 sodium naphthalene trisulfonate 첨가량에 따른 잔류응력을 나타낸 것이다. 첨가제에 따른 잔류응력변화의 경향성이 다소 떨어지지만, 전류밀도 10 mA/cm²에서는 첨가량에 무관하게 잔류응력이 200 psi 정도 감소해서 3000 psi의 압축응력으로 낮아졌다. 그러나 전류밀도가 높아질수록 첨가량에 대한 경향성에 큰 차이를 보이고 있다. 3 g/l의 경우 전류밀도 150 mA/cm²까지는 가장 낮은 잔류응력을 보이다가 이 이상의 전류밀도에서는 잔류응력이 급격히 증가하여 첨가하지 않은 경우보다 더 높은 잔류응력을 나타내고 있다. Sodium naphthalene trisulfonate가 1과 2 g/l 첨가된 경우 전류밀도가 100 mA/cm² 이상이 되면 3 g/l의 경우와 유사하게 전류응력이 급격히 증가하였다. 이상의 결과로부터 ±1,500 psi의 전류응력이 얻어지는 전류밀도범위는 3 g/l가 첨가되었을 때 60~100 mA/cm²으로 전류밀도가 비교적 높고, 그 폭도 가장 커짐을 알 수 있었다. 그리고 그림 4의 경도데이터에서 보듯이 sodium naphthalene trisulfonate 3 g/l 첨가에 의한 경도의 향상도 함께 얻어져 sodium naphthalene trisulfonate는 유용한 첨가제로 판단된다.

도금변수에 따른 니켈 쌀과메이트욕의 잔류응력 변화 경향성은 Watt욕과 비슷하며, 잔류응력에 가장 큰 변수로 도금욕의 PH를 들고 있다. 본 실험에서는 건욕후의 PH 3.8을 의도적으로 변화시켜 잔류응력을 측정해 보았다. 그림 7에서 보듯이 모든

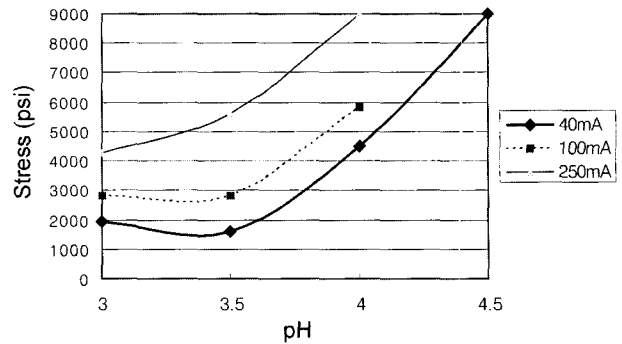


Fig. 7. Effect of pH and current on internal stress.

PH에서 잔류응력은 전류밀도가 증가하면 증가함을 알 수 있다. PH 3, 3.5, 3.8에서의 잔류응력은 큰 차이를 보이지 않고 있지만 PH 4, 4.5로 증가할수록 크게 증가되는 것을 알 수 있다. 따라서 건욕 후 PH 3.8을 3~3.5로 조금 낮추어 줄 필요가 있음을 알 수 있다.

쌀과메이트욕의 잔류응력이 낮은 이유는 sulfamate 산의 $\text{HN}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ 음이온의 환원에 의한 sulfur의 석출에 의한 것으로 알려져 있다¹²⁾. Sulfur는 응력이 많이 생성되는 초기의 핵생성과 성장 시 니켈과 함께 석출되어 인접한 핵들이 결합할 때 형성되는 공간에 자리 잡아 빈자리를 메워 줌으로써 인장응력을 감소시키고 양이 많은 경우 압축응력도 형성된다고 한다¹³⁾. 따라서 sulfur를 함유하는 여러 유기물은 잔류응력 감소에 효과가 있어 Watt욕 뿐 아니라 쌀과메이트욕에도 많이 사용되고 있다. 예를 들면 saccharin, p-toluene sulphonamide, benzenedisulphonate 등이 있다. 그러나 SO_4^{2-} 와 같은 화합물은 안정해서 환원되지 못해 잔류응력 감소효과가 없다. 전류밀도에 따른 전류응력증가는 고 전류밀도에서 수소 환원이 활발해서 상대적으로 sulfur의 환원이 어렵게 되기 때문¹¹⁾으로, 예를 들면 Edwards¹⁴⁾는 30 A/sq ft에서는 S의 함량이 0.006%이지만 300 A/sq ft에서는 0.002%로 현저히 감소하였음을 밝혀내었다. 본 연구에서 사용한 sodium naphthalene trisulfonate도 sulfur을 함유하는 유기화합물로 니켈과 함께 환원되어 응력을 감소시킨 것으로 사료된다. 정확한 전류응력감소 원인을 밝혀내기 위해서는 보다 기초적인 연구가 요망된다.

3.3 미세구조와 경도

그림 8, 9, 10은 전류밀도, 온도 그리고 첨가제에 따른 미세구조를 나타낸다. 모든 미세구조 사진의 하단부는 멘드렐에 인접하고 있다. 첨가제를 넣지 않은 경우(그림 8, 9)의 결정립은 columnar형상으로 스테인레스 맨드렐의 표면에 수직 방향으로, 마치

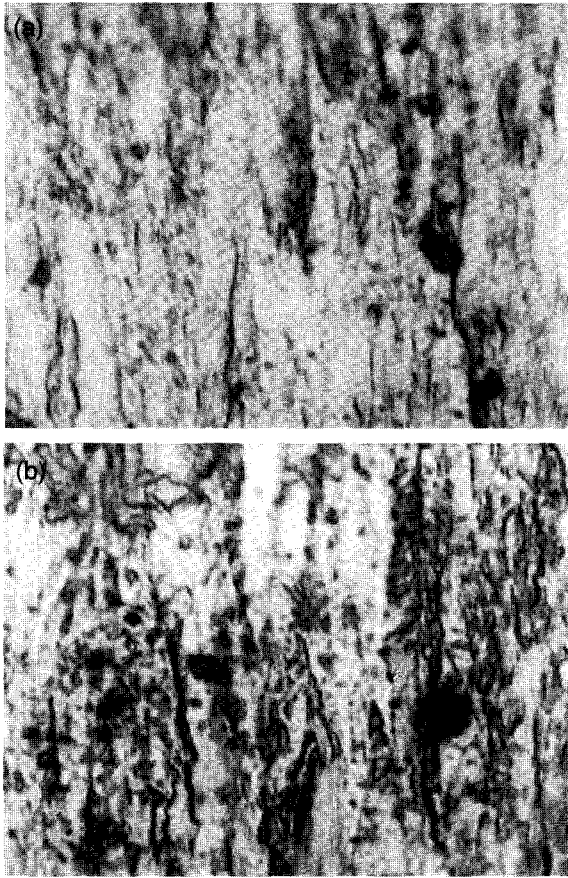


Fig. 8. Optical Micrographs of nickel deposits at (a) 60 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (45°C, PH 3.8: ×500) etchant: 1:1 v/v of lactic acid and nitric acid.

응고 시 일방향으로 성장하는 수지상정구조와 유사함을 볼 수 있다. 45°C의 그림 8과 65°C의 그림 9를 비교하면 온도가 상승할수록 columnar의 폭은 좁아졌고, 전류밀도에 따른 결정립변화는 뚜렷하진 않지만 columnar의 폭이 약간 넓어지는 경향이 관찰되었다.

Sodium naphthalene trisulfonate 첨가제는 니켈전주의 미세구조에 현저한 변화를 가져다주었다. 그림 10에서 보듯이 첨가량이 증가할수록 columnar형상의 붕괴에 따른 결정립의 미세화가 활발히 일어난 것을 알 수 있다. 1 g/l에서는 columnar의 폭이 현저히 줄었지만, 3 g/l에서는 columnar 형태가 아닌 미세한 결정립으로 변화였다. 이러한 결정구조의 변화는 첨가제의 흡착으로 핵생성자리가 크게 증가하여 새로운 결정립이 성장과정에서 끊임없이 생성되기 때문인 것으로 첨가제는 마치 주조 시에 결정립 미세화를 위해 첨가하는 inoculant와 같은 역할을 한 것을 알 수 있다.

따라서 전류밀도의 감소, 온도 증가 그리고 첨가제에 의한 경도증가는 columnar 구조의 변화와 결정립의 미세화에 의한 것으로 사료된다. 그리고 결

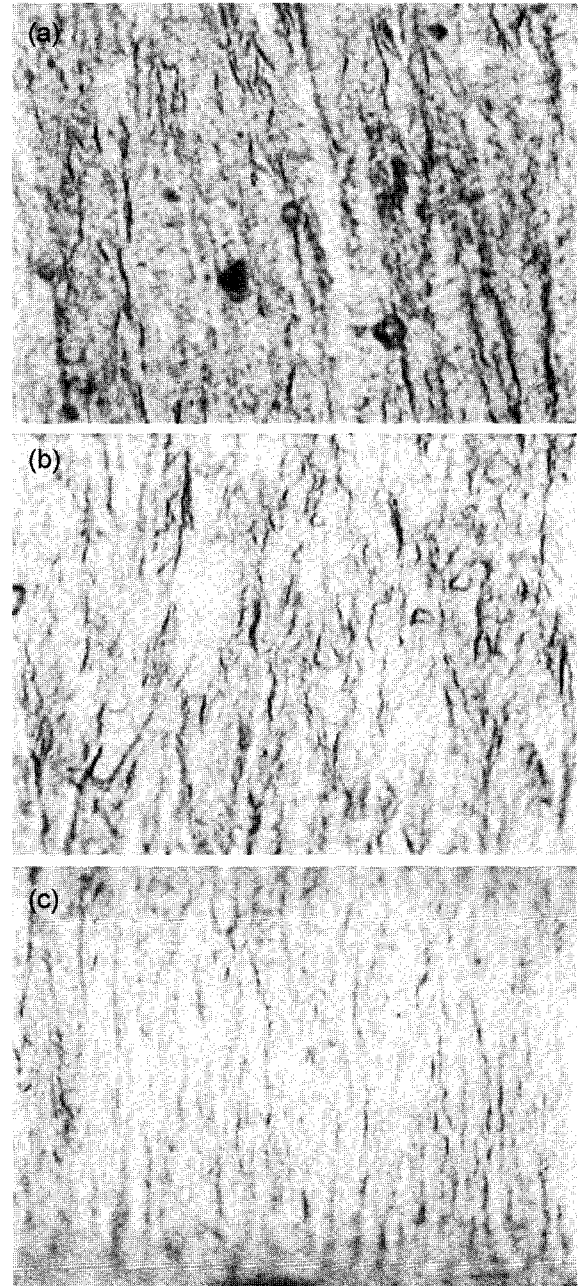


Fig. 9. Optical Micrographs of nickel deposits at (a) 60 mA/cm² (b) 100 mA/cm² (c) 120 mA/cm² (55°C, PH 3.8: ×500) etchant: 1:1 v/v of lactic acid and nitric acid.

정립의 미세화는 잔류응력의 결정립계 이론¹⁵⁾에 따르면 오히려 증가할 것으로 예측되지만 상반된 결과를 가져왔다. 본 연구의 실험결과 만으로는 결정립의 크기에 따른 잔류응력 변화에 대한 정확한 해석이 어려우며, 보다 기초적인 연구가 필요하다.

Columnar 구조는 도금층이 우선방위를 가진 texture형태의 성장을 보여주는 증거로 판단된다. 부동태피막이 존재하는 스테인레스강의 초기 니켈 결정화 과정은 부동태피막이 없는 경우와 달리 소지

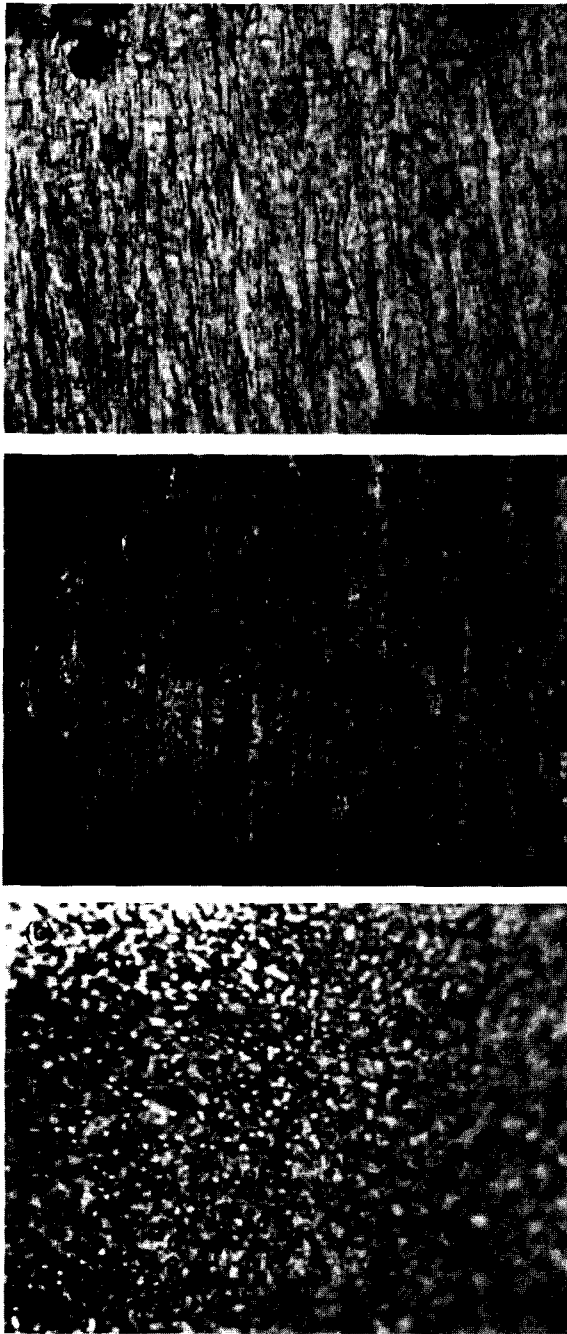


Fig. 10. Optical Micrographs of nickel deposits from the bath containing sodium naphthalene trisulfonate (a) 1 g/l (b) 2 g/l (c) 3 g/l. etchant: 1:1 v/v of lactic acid and nitric acid.

금속의 영향을 받는 에피택시에 의한 성장보다는 progressive한 핵생성기구로 일어난다¹⁶⁾. 더구나 본 실험에 사용된 피팅 방지제는 소지금속의 표면에 흡착하여 핵의 측면성장을 억제할 것이다. Texture 이론¹⁶⁾에 따르면 초기에 생성된 이러한 핵들은 random orientation으로 분포되어 있지만, 성장하면서 이들 중 특정면의 성장이 우선적으로 일어나는 경우가 많다. 이들 결정은 성장 면에 수직으로 도

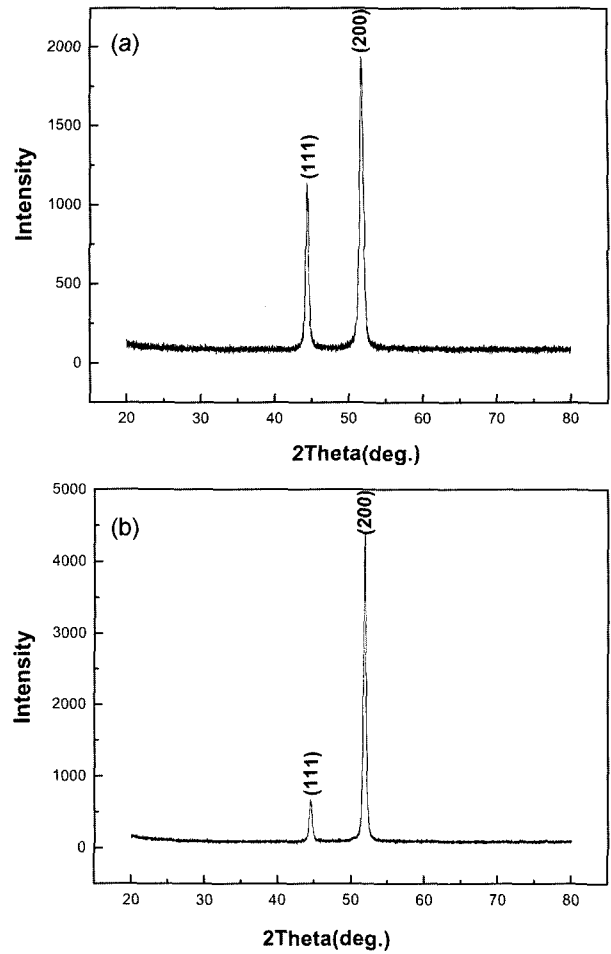


Fig. 11. X-ray diffraction patterns nickel deposits from the bath without addition agent at (a) 10 mA/cm² (b) 120mA/cm².

금층을 가로질러 상당한 두께까지 성장해서 그림 8, 9의 columnar 형태로 나타나는 것으로 사료된다. 니켈도금층의 우선방위는 여러 가지 도금변수 및 불순물, 첨가제 및 소지금속 등의 인자에 영향을 받는데, 불순물이나 첨가제가 없는 싹과메이트나 Watt 욕의 경우 모두 저 전류밀도에서는 (110), 고 전류 밀도에서는 (100) 우선방위가 많이 보고되고 있다¹⁷⁾. 그러나 본 실험에서 첨가제가 없는 경우의 X-선 회절무늬는 그림 11에서 볼 수 있듯이 (200)면과 (111)면만이 나타났다. 이는 그림 8, 9의 columnar 구조 성장방향이 주로 [100] [111]방향인 것을 의미한다고 볼 수 있다. 그러나 sodium naphthalene trisulfonate를 첨가한 경우 그림 12에서 보듯이 (200), (111)면 외 (110)면이 나타났다. 이러한 새로운 면의 등장은 결정립의 미세화에 따른 우선방위의 붕괴 때문인 것으로 판단된다.

첨가제에 따른 결정립 미세화는 또한 도금표면의 휘도를 크게 향상시켰다. 첨가제를 사용하지 않은

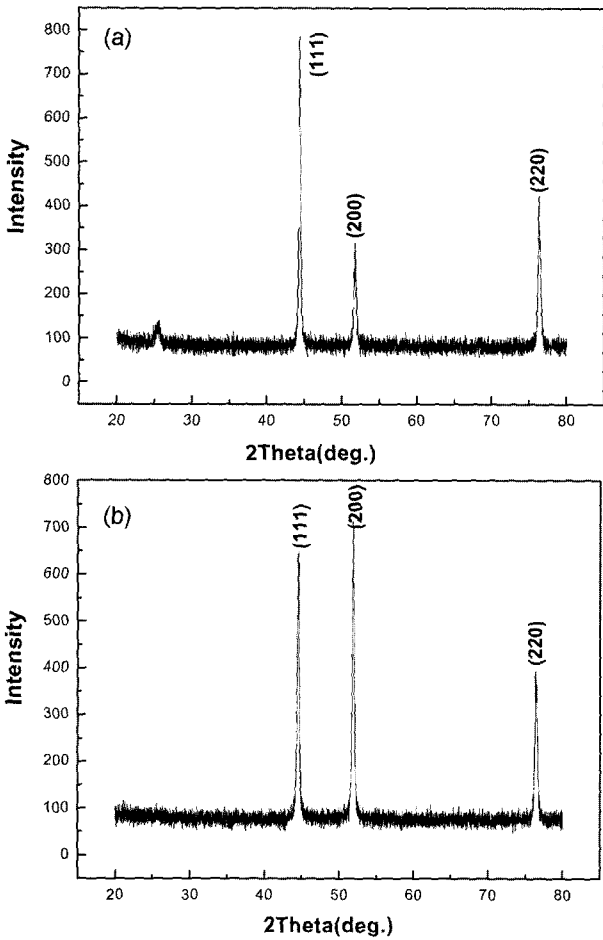


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of nickel deposits from the bath containing 1 g/l sodium naphthalene trisulfonate at (a) 10 mA/cm² (b) 120mA/cm².

경우 표면은 어둡고, 회색 빛깔을 띠었지만 첨가제를 사용한 경우에는 이보다 크게 밝아졌다. 그림 13은 두 표면의 주사전자현미경 사진이다. 그림 13(a)에서 보듯이 columnar구조 표면은 돔(dome) 형태로 평활하지 못하며, 또한 columnar 인접지역이 깊어서 빛의 산란을 초래하여 비교적 어두운 면을 나타낸 반면 결정립의 미세화가 일어난 표면은 그림 13(b)에서 보듯이 보다 평탄해져서 밝게 (semi-bright) 나타났음을 알 수 있었다¹⁸⁾.

4. 결 론

Chloride를 첨가하지 않은 니켈 찻과메이트욕의 온도, 전류밀도, PH 및 첨가제가 경도와 잔류응력에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 경도는 온도가 상승하고(45~60°C), 전류밀도가 낮을수록 증가하였으며, 도금조건에 따라 150

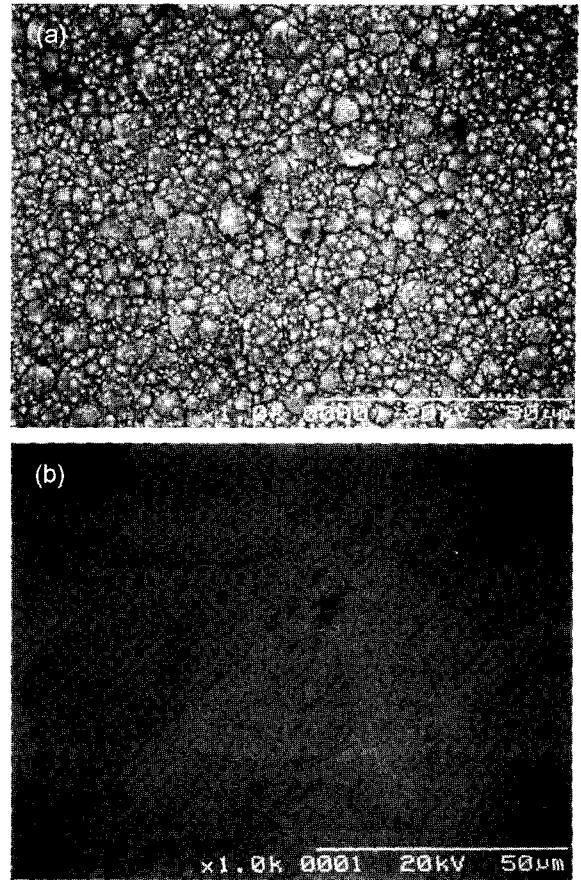


Fig. 13. Scanning Electron Micrographs of the nickel deposits from the bath containing (a) no additive: grey and dull (b) 3 g/l sodium naphthalene trisulfonate: semi-bright.

~310 DPH였다. 최대 경도는 55°C, 10~40 mA/cm²에서 일어났다.

(2) 잔류응력은 PH가 3.0~3.8, 전류밀도 10~150 mA/cm²에서 낮은 수준의 1,000~3,800 psi를 나타내었고, 50°C와 55°C에서 꼭 같이 10~20 mA/cm²에서 ±1,500 psi 이내로 가장 작았다.

(3) 3 g/l의 sodium naphthalene trisulfonate 첨가는 경도향상, 잔류응력감소, 표면 휘도 향상등 여러 측면에서 효과가 있었다. 경도는 특히 고전류밀도에서 크게 향상되어, 55°C, 10~120 mA/cm²의 폭넓은 전류밀도에서 320~430 DPH였다. 잔류응력도 같은 온도에서 60~100 mA/cm²에서 ±1,500 psi 이내에 들었다.

후 기

본 연구는 동의대학교 학술연구비 및 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. ASTM Designation, B 832-93 (Reapproved 1998).
2. M. J. Sole, *Metals and Materials*, 46 (1994) 29-35.
3. J. L. Marti, G. P. Lanza, *Plating*, 56 (1969) 377.
4. D. Baudrand, *Metal Finishing*, July (1996) 15-18.
5. R. C. Barrett, *Plating*, September (1954) 1027-1033.
6. D. A. Fanner, R. A. F. Hammond, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 36 (1958-59) 32-42.
7. R. A. F. Hammond, Nickel Plating from Sulphamate Solution, Part I - The Nickel Sulphamate Solution and It's Applications, *Metal Finishing Journal*, June (1970) 169-176.
8. R. A. F. Hammond, Nickel Plating from Sulphamate Solution, Part II - Properties of Solution, Anodes, Equipment and Operating Conditions. *Metal Finishing Journal*, July (1970) 205-211.
9. R. A. F. Hammond, Nickel Plating from Sulphamate Solution, Part III - Structure and Properties of Deposits from Conventional Solution, *Metal Finishing Journal*, August (1970) 234-243.
10. R. A. F. Hammond, Nickel Plating from Sulphamate Solution, Part IV - Nickel Plating from 'Concentrated' bath (Ni-Speed Process), *Metal Finishing Journal*, September (1970) 276-285.
11. J. L. Marti, *Plating*, January (1966) 61-71.
12. R. J. Kendrick, Proceedings of the 6th International Conference on Electrodeposition and Metal Finishing, (1965) 235-245.
13. R. Weil, *Plating*, 57 (170) 1231.
14. J. Edwards, *Trans. Inst. Metal, Fin.*, 39 (1962) 52.
15. H. Searles, *Plating*, February (1966) 294.
16. R. Weil, *Plating and Surface Finishing*, December (1982) 46-51.
17. T. Fritz, W. Mokwa, U. Schnakenberg, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 55-60.
18. J. K. Dennis, J. J. Fuggle, *Trans. Inst. Met. Fin.*, 46 (1968) 185.