

Electroforming을 이용하여 제조한 Ni 기판의 기계적 특성 및 내마모 거동 분석

이승이 · 장석현 · 이창민 · 최준혁 · 주진호 · 임준형[†] · 정승부 · 송 건*

성균관대학교 신소재공학부, *수원과학대학 신소재응용과

Characterizations of the Mechanical Properties and Wear Behavior of Ni Plate Fabricated by the Electroforming Process

Seung Yi Lee, Seok Hern Jang, Chang Min Lee, Jun Hyuk Choi, Jinho Joo, Jun Hyung Lim[†],
Seung-Boo Jung and Keun Song*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyeonggi,
440-746, Korea, *Dept. of Application of Advanced Materials, Suwon Science College, Gyeonggi 445-742, Korea

(2007년 8월 27일 받음, 2007년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract We fabricated the Ni plate by electroforming process and evaluated the microstructure, mechanical properties and wear behavior of the Ni plate. Specifically, the effects of addition of wetting agents, SF 1 and SF 2 solutions, on the microstructure and properties were investigated. The microstructure and surface morphology were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM), respectively, and friction coefficient was measured by the ball-on-disk method. We found that the microstructure and mechanical properties of Ni plate were changed with kind and amount of wetting agents used. The hardness and tensile strength of Ni plate formed without wetting agents was 228 Hv and 660.7 MPa, respectively, while when wetting agent was added, those were improved to be 739 Hv and 1286.3 MPa. These improvements were probably due to the finer grain size and less crystallization of Ni. In addition, when both wetting agents were added, the friction coefficient was reduced from 0.73 to 0.67 which is partially caused by the improved hardness and smooth surface.

Key words Ball-on-disk method, Electroforming, Friction coefficient, Microstructure, Wetting agents.

1. 서 론

기존의 전자제품 및 소재 관련 업계와 기술계의 최대 관심은 전자 부품의 경박단소화와 성능향상이 주 목적이었다. 따라서 전자 소자를 소형화하기 위해 wafer나 PCB(Printed Circuit Board)의 소자 집적기술의 미세화가 요구되며, 이에 따른 소자 집적기술로는 SOC(System-On-Chip), SOP(System-On-Packaging), SIP(System-In-Packaging) 등의 기술이 개발되었다. SOC 기술은 전자 소자로 이루어지는 시스템이 하나의 칩으로 집적되는 기술을 의미하며, 하나의 칩 속에 시스템이 존재하는 개념이다. 이 기술은 고집적, 초정밀 pattern이 가능하기 때문에 부품이 초소형화, 고성능화가 될 수 있으나, 지향하는 회로 통합에는 기술적 한계가 있다. SOP와 SIP 기술은 디지털 칩과 RF 등 주변 부품들까지 하나의 시스템으로 통합함으로써 완성품 크기를 획기적으로 줄일 수 있다는 큰

장점이 있으나 아직 실용화 되지 않고 있다.¹⁻³⁾ 반면에 전자제품을 초소형화하기 위해 PCB위의 BGA(Ball Grid Array)방식의 반도체소자 실장 기술이 채택되고 있다. BGA를 형성하기 위한 방법에는 솔더볼(solder ball)을 직접 PCB위에 배열하는 방식과 크립형태의 솔더를 PCB 위에 도포한 후 리플로우(reflow)공정을 통하여 BGA를 형성하는 방식이 있다. 각종 전자 기기 및 통신기기 등 제품의 소형화, 경량화, 기능화의 요구에 잘 부합되어, 현재 상당히 보편적으로 사용되고 있다.⁴⁾ 이 공정에서 솔더를 도포할 때 metal mask가 필요하고, 소형화를 위해서는 metal mask의 미세한 피치(pitch)가 구현되어야 한다. Metal mask는 수천-수만번의 squeezing 공정에 사용되기 때문에 우수한 내마모 특성이 기본적으로 요구된다. 따라서 기계적 특성이 우수하고 재료 가격이 저렴한 stainless steel 304(SUS 304)재료가 주로 metal mask로 사용되고 있다.

일반적으로 metal mask 제작방식은 Nd:YAG 레이저 방식과 photoetching 방식, 엑시머(excimer) 레이저 방식, additive 방식 등이 있다. 첫째, Nd:YAG 레이저 방식

[†]Corresponding author
E-Mail : jhlim@htcs.skku.ac.kr (J. H. Lim)

은 빠른 생산속도를 가지지만 레이저 빔의 크기 제한으로 미세피치 구현이 어렵고 열이 발생하여 패턴 내벽이 손상되는 단점이 있다.⁵⁾ 둘째, photoetching 방식은 레이저 방식보다 제작속도가 느리며 미세한 패턴으로 식각하기 어렵고 또한 패턴 내벽이 불균일하게 형성되는 단점이 있다. 셋째, 엑시머레이저 방식은 짧은 파장으로 미세피치구현은 가능하고 단 시간에 패턴을 식각하기 때문에 열로 인한 손상을 줄일 수 있다. 그러나 장비가 고가이고 생산단가가 높은 단점이 있다.⁶⁾ 앞에서 언급한 방식의 단점을 보완하는 방법으로 additive 방식이 있다. Additive 방식은 photolithography 공정과 electroforming (전주도금) 공정을 이용하여 양각의 패턴에 Ni 도금층을 만든 후 분리하여 구현하고자 하는 metal mask를 제조하는 방식이다. 이 방식은 미세 피치 구현이 가능하므로 소형화와 고밀도 집적이 필요한 실장기술에 metal mask 제조가 가능한 장점을 가지고 있다.⁷⁾ 그러나 Ni plate는 상용화된 SUS 304 metal mask에 비해 낮은 기계적 특성이 단점으로 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 additive 방식으로 Ni metal mask를 개발하기 위해 전주도금 공정을 이용하여 Ni plate를 제조하였다. 특히 Ni의 낮은 기계적 특성을 보완하기 위하여 wetting agent를 첨가하였으며, wetting agent의 종류 및 첨가유무에 따른 미세조직, 기계적 특성 및 내마모 특성 변화에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

전주도금공정에서 음극은 SUS 304(400 mm×400 mm×0.1 mm)를 사용하였고, 양극은 티타늄바스켓에 크라운 타입의 Ni을 장입하였고, 음극의 전류밀도는 1 A/dm², pH는 4.0으로 제어하였다. 도금 용액 내에 불순물을 제거하기 위해 카본필터로 전처리 과정을 실시한 후 불순물도금을 하여 도금용액의 순도를 높이고, 도금층의 내부응력을 제거하였다. 불순물도금 후에 본 도금을 실시하였으며, 본 도금 순서는 탈지, 수세2단, 니켈도금, 수세2단으로 하였다. 음극(SUS 304) 표면의 유기물을 제거하기 위해 탈지제를 50 g/L의 농도와 60°C의 온도로 1시간 동안 탈지 후 Ni 도금을 실시하였다. Ni 도금용액은 Ni·(NH₂SO₃)₂·4H₂O 500 ml/L, H₃BO₃ 45 g/L, wetting agent(M. K CHEM & TECH)인 SF 1, SF 2 첨가유무에 따라 용액을 제조한 후에 4 시간 동안 도금을 실시하였다. Wetting agents를 첨가하지 않은 시편을 'SF 0', wetting agent SF 1을 첨가한 시편을 'SF 1', wetting agent SF 2를 첨가한 시편을 'SF 2', wetting agent SF 1과 SF 2를 모두 첨가한 시편을 'SF 12' 라고 명명하였다. 시편의 크기는 400 mm×400 mm, 도금 두께는 50 μm로 제조하였고, 도금공정의 개략도는 Fig.

1에 나타내었다.

내마모 특성평가는 ball-on-disk type의 마모시험기를 이용하여 마모시험을 실시하였으며, 마모시험기는 Fig. 2에 나타내었다. 마모시험 disk는 SUS 재질로 두께 5 mm, 직경 110 mm의 disk형으로 가공하여 준비하였다. SUS disk에 접착제를 이용하여 시편을 접착한 후 1축 가압하여 disk와 시편의 접착성이 우수하고 표면이 평평한 내마모 시편을 제조하였고 상대마모재료는 직경이 7 mm인 SUS ball을 사용하였다. 시험조건은 대기 중에서 무윤활 조건으로 수직하중 0.1 kgf, 선속도 0.1 m/s, 총 마찰거리

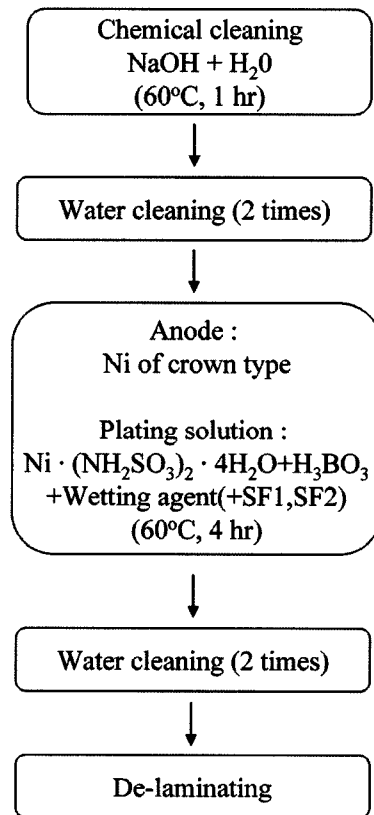


Fig. 1. The flowchart of electroforming experimental procedure.

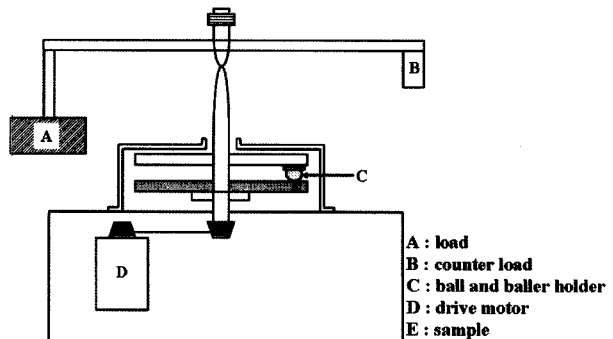


Fig. 2. Schematic diagram of ball-on-disk type tribotester.

는 10,000 m 조건으로 실험을 실시하였으며 PC를 이용하여 마모시험 동안에 마찰력의 변화를 로드-셀을 이용하여 연속적으로 측정하였으며, 상분석은 X-선 회절분석기(BRUKER-D8)를 이용하여 평가하였다. 마모된 표면은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitachi-1000)을 이용하여 관찰하였고, 결정립 크기와 결정성을 확인하기 위해 투과전자현미경(transmission electron microscopy, JEM-3010)으로 관찰하였다. 표면조도는 원자력간현미경(atomic force microscopy, APEM-1000)을 접촉방식으로 시편 내 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 의 영역에서 측정하였다. 시편의 경도를 측정하기 위해 마이크로 비커스경도계(micro vickers hardness tester, MVK-H2)를 이용하여 하중 3 kg으로 10초 동안 압입한 후, 각 시편마다 5회 측정하여 평균값으로 계산하였다. 인장강도는 만능 시험기(INSTRON8841)를 사용하였고, ASTM E 8M-90a 규격을 참고로 하여 게이지 길이 25 mm, 폭 6 mm, 두께 $50 \mu\text{m}$ 의 시편을 제작하였다. 인장시험 분위기는 상온의 대기 중에서 실시하였고, crosshead speed는 1 mm/min의 조건으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni 도금용액에 wetting agents 첨가 유무에 따른 상 분석을 위해 X-ray 회절분석을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 시편의 표면에서 순수한 Ni이 형성된 것을 확인하였으며 다른 2상은 관찰되지 않았다. 또한 Ni peak은 Ni(200)면과 Ni(111)면이 시편의 표면에 형성된 것을 확인할 수 있었으며, Ni(220)면은 형성되지 않았다. 우선 성장을 하지 않은 경우의 Ni 재료는 (111)면이 가장 높은 강도값을 가지고 (200)면이 두 번째로 높은 강도값을 가지며, (200)면에 대한 (111)면의 상대 강도비는 2.4이다. 반면에 Fig. 3의 시편들은 모두 (200)면이 (111)면 보다 높은 강도값을 가지고 있어 (200)면으로 우선성장이 일어

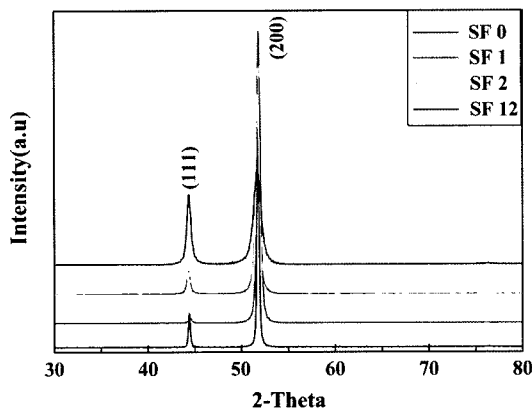


Fig. 3. XRD patterns of the Ni plates.

났음을 알 수 있다. SF 0와 wetting agents를 한 종류만 첨가한 SF 1과 SF 2 시편인 경우 (200)면에 대한 (111)면의 상대 강도비는 각각 0.17, 0.02, 0.12로 유사하게 나타났으며, (200)면의 반가폭(Full Width at half maximum)값은 0.28 ~ 0.56 범위로 측정되었다. 그러나 SF 12의 경우 상대 강도비는 0.77로써 우선 성장의 정도가 가장 낮았다. 또한 (200)면의 반가폭은 0.82로 측정되어 SF 0, SF 1, SF 2 시편들에 비해 상대적으로 작은 결정립이 형성되거나 결정성이 저하된 것으로 사료된다.

Ni 도금용액에 wetting agents 첨가 유무에 따른 경도와 인장강도값 변화를 Table 1에 나타내었다. Wetting agents를 첨가하지 않은 시편 SF 0는 228 Hv로 가장 낮은 경도를 나타내었다. 일반적으로 ASTM 규격에서 Ni을 24% 냉간 압연한 경우 경도값은 188 Hv인 것에 비해 본 실험에서 제조한 Ni plates는 ASTM 규격보다 더 우수한 경도값이 측정되었다.⁸⁾ SF 1과 SF 2인 경우 경도값은 각각 294와 404 Hv로 증가하였으며, SF 12인 경우에는 739 Hv로써 SF 0에 비해 약 3배 이상 높은 경도값이 측정되었다. 또한 인장강도는 SF 0, SF 1, SF 2, SF 12가 각각 660.7, 667.3, 942.1, 1286.3 MPa로 측정되었으며 경도값의 경향과 유사하였고 이는 미세조직의 변화에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 wetting agents 첨가 유무에 따른 미세조직 변화를 관찰하기 위해 TEM 분석을 하였다. Fig. 4(a)는 SF 0의 TEM image이다. 결정립의 크기는 $1.0 \mu\text{m} \sim 1.3 \mu\text{m}$ 로 측정되었으며, 국부적으로 결정립의 크기 차이가 존재하였다. Fig. 4(b)는 SF 12의 TEM image로써 SF 0

Table 1. Effect of wetting agents on microhardness and tensile stress.

Sample	Microhardness/Hv	Tensile Stress/MPa
SF 0	228	660.7
SF 1	294	667.3
SF 2	404	942.1
SF 12	739	1286.3

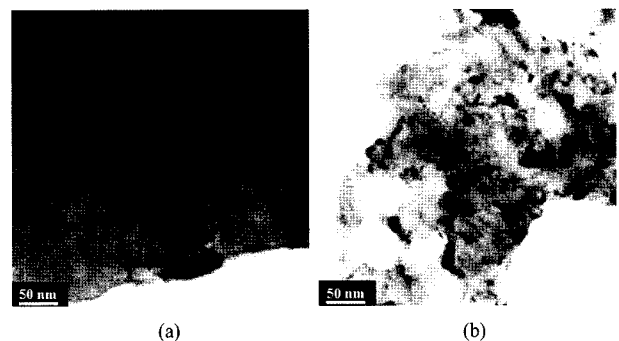


Fig. 4. TEM images of (a) SF 0, (b) SF 12 ($\times 50,000$).

의 경우에 비해 결정립의 크기는 $0.4 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ 으로 더 미세하였으며, wetting agents 첨가에 따른 2상이나 불순물은 관찰되지 않았다. Wetting agents는 C-H-O기의 유기물로 구성되어 있으며 도금 시 음극표면에 코팅되어 핵 성장을 방해함으로써 결과적으로 결정립 성장을 제한하게 된다. Table 1에서처럼 SF 1의 경도값과 인장강도값이 SF 0에 비해 증가한 이유는 부분적으로 미세한 결정립 크기와 연관이 있는 것으로 사료된다.⁹⁾ 일반적으로 결정립의 크기는 기계적 성질에 영향을 주며, 항복응력과 결정립 크기는 Hall-Petch 관계식이 성립된다.

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{-1/2} \quad (1)$$

여기서 σ_y = 항복강도, σ_i = 입내에서 전위의 이동을 방해하는 마찰응력, k = 상수, d = 결정립의 직경

이 식에서 대부분의 결정질 재료의 항복강도는 결정립 크기가 미세할수록 증가한다. 또한 결정립이 미세할수록 항복강도뿐만 아니라 피로강도도 향상된다.¹⁰⁾ Fig. 4에서 SF 12가 SF 0보다 결정립 크기가 약 2배 감소한 것을 확인할 수 있었고, Hall-Petch 관계식에서 나타낸 것과 같이 미세한 결정립은 강도를 향상시키는 효과가 있는 것을 예상할 수 있다.

강도 및 경도값을 향상시키는 다른 이유로는 결정립과 비정질의 분포에 따른 영향이라고 사료된다. 비정질 재료는 원자들의 배열이 무질서하기 때문에, 전위의 활동도가 매우 작아 변형을 시키기 어렵다. 그러므로 일반적인 금속보다 훨씬 더 높은 탄성계수와 강도 및 경도값을 가진다. Fig. 3에서 SF 12의 상대 강도비와 반가폭을 비교해 보았을 때 결정성이 SF 0보다 감소한 것을 간접적으로 알 수 있으며, TEM image에서도 SF 12가 비정질화된 영역이 더 많이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 SF 12가 SF 0보다 상대적으로 낮은(즉 비정질화가 높은)것을 의미하며, 이러한 조직 변화가 SF 12가 SF 0보다 높은 경도값과 강도값을 갖는데 기여하는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 wetting agents 첨가 유무에 따른 표면 조도 변화를 나타내었다. SF 0시편의 RMS(Root mean square) 값은 121.6 nm로 가장 높은 값으로 측정되었고, SF 1시편의 RMS값은 42.1 nm로 SF 0보다 3배정도 감소하였다. SF 2와 SF 12의 RMS값은 각각 9.12 nm와 11.39 nm로 측정되었다. SF 0시편이 높은 표면조도를 가지는 이유는 미세조직에서 관찰할 수 있었던 결정립의 크기가 조대하고 불균일한 것과 연관이 있는 것으로 사료된다. 반면에 결정립 크기가 미세한 SF 12시편은 SF 0보다 RMS가 10배 이상 낮은 좋은 표면조도 특성을 보였다.

Fig. 6은 wetting agents 첨가 유무에 따른 시편의 마찰계수를 나타내었다. Wetting agents를 첨가하지 않은

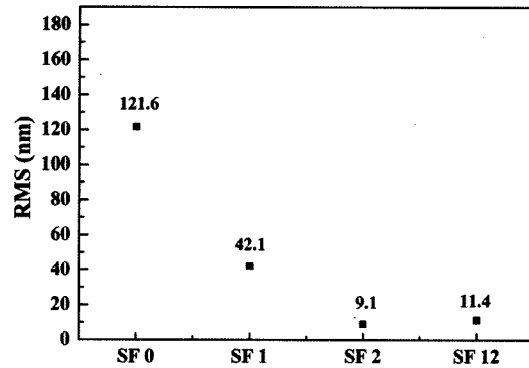


Fig. 5. RMS values of Ni plates.

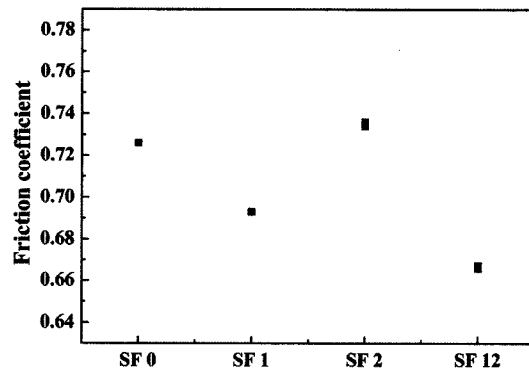


Fig. 6. Effect of wetting agents on friction coefficient of Ni plates.

SF 0시편의 마찰계수는 0.72로 측정되었다. SF 0인 경우 높은 RMS값으로 초기의 마모 기구에 영향을 줄 것으로 판단되며, 마모 시험 초기에 절삭마모를 유도할 것으로 사료된다. SF 1과 SF 2시편은 마찰계수가 각각 0.69와 0.73으로 측정되었으며 SF 12시편은 0.67로 가장 낮은 마찰계수를 얻을 수 있었다.

일반적으로 마모량은 Archard's law에서 설명되는데,

$$Q = KLN/H \quad (2)$$

여기서 Q 는 마모량이고, K 는 마모계수, L 은 마모거리, N 은 하중, H 는 경도를 의미한다.

마모계수 K 는 $m^{2.4}$ 비례하는 관계를 가지므로,

$$Q = m^{2.4} LN/H \quad (3)$$

여기서 m 은 마찰계수이다. 그러므로 마모량은 마찰계수와 비례하고 경도에 반비례한다.¹¹⁾

일반적으로 마모는 물질의 표면에서 마찰운동에 의해 부분적으로 혹은 전체적으로 모재에서 떨어져 나가는 현상을 의미한다. 마모는 그 원인에 따라 크게 응착마모 (adhesive wear), 절삭마모 (abrasive wear), 부식마모 (corrosive wear), 피로마모 (fatigue wear) 등으로 구분된다. 응착마모는 두 표면이 접촉하여 상대운동을 할 때,

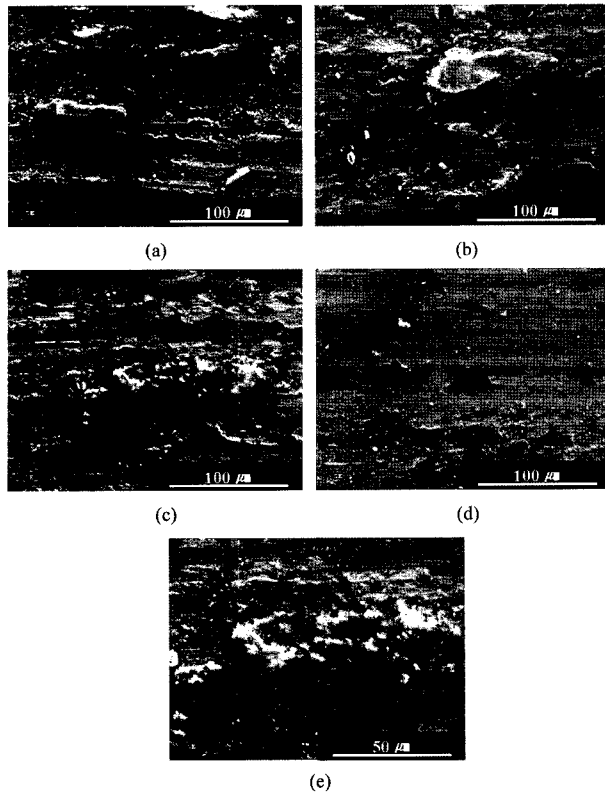


Fig. 7. SEM micrographs of worn surface: (a) SF 0, (b) SF 1, (c) SF 2, (d) SF 12 ($\times 500$) and (e) SF 2 ($\times 1.0$ k).

두 표면의 원자들간에 존재하는 인력에 의하여 두 접촉면이 응착되어서 한 접촉면으로부터 파편이 떨어져 나오는 형태의 마모를 의미한다. 절삭마모는 거칠고 단단한 표면이나 혹은 거친 입자를 포함한 표면이 연한 표면과 상대운동을 할 때 연한표면에 절삭작용을 함으로써, 연한 표면의 물질이 제거되는 형태의 마모를 의미한다.⁸⁻⁹⁾

SF 2에서 가장 높은 마찰계수가 측정된 이유는 단지 경도와 인장강도 값의 상관관계로 해석하기가 용이하지 않다. 마모시험 후 시편의 마모된 표면영역의 미세조직을 SEM으로 관찰하였으며 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 SF 0의 미세조직으로 미세조직에서 응착된 파편이 적고, 매끄러운 형상을 관찰할 수 있었으며 초기에는 절삭마모와 응착마모가 동시에 발생하지만 최종 마모 기구는 절삭마모가 지배적으로 발생되었음을 알 수 있었다. Fig. 7(b)는 SF 1의 미세조직으로 SF 0와 유사한 거동으로 마모된 것을 확인 할 수 있다. Fig. 7(c)는 SF 2의 미세조직으로 초기 마모기구는 SF 0와 SF 1과 동일한 절삭마모와 응착마모 거동을 보이지만 최종 마모는 응착마모가 지배적으로 발생한 것으로 판단된다. 이를 확인 하기 위해 Fig. 7(e)에 고배율로 미세조직을 확인하였다. 마모된 표면에서 절삭분이 응착된 영역이 관찰되었고, 이는 마찰계수의 상승을 유도한 것으로 보여진다. 일반적

으로 마모시험 초기에는 절삭마모에 의해 마모가 시작되며, 초기 절삭마모에 의한 마찰계수를 배제하여야 신뢰성이 있는 마찰계수를 얻을 수 있다. 절삭마모가 발생된 후 시편표면이 균일한 형상을 얻게 되면 절삭마모와 응착마모에 의해 마모가 진행 된다. 마모시험 시 절삭분이 원활하게 제거가 되지 않는 경우 절삭분이 시편표면에 응착되어 응착마모가 발생되어 마찰계수를 증가시키는 원인이 되나¹²⁾ SF 2 시편에서 응착마모가 최종마모기구가 된 이유는 명확하게 이해되지 않고 있다. Fig. 7(d)는 SF 12의 미세조직으로 마모면이 깨끗하고 응착된 파편도 가장 적어 최종마모가 SF 0와 SF 1과 동일한 절삭마모임을 관찰 할 수 있었다. 이는 우수한 표면조도와 경도값에 의해 모재에서 마모 초기에 절삭마모가 적게 발생한 이후 응착마모도 적게 발생되어 4개의 시편 중 가장 낮은 마찰계수를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Electroforming을 이용하여 wetting agents 첨가 유무에 따른 니켈기판을 제조하였고, 미세조직, 경도, 인장강도, 표면조도 및 내마모 특성을 분석하였다. 경도에서는 wetting agents를 모두 첨가한 SF 12 시편이 첨가제를 첨가하지 않은 SF 0보다 경도는 3배 이상 증가하였고, 인장강도는 2배 이상 높은 특성을 보였다. 그리고 XRD와 TEM image를 통하여 SF 12가 SF 0보다 결정립 크기가 약 2배정도 미세하고 상대적으로 비정질화 되었음을 이로 인해 확인할 수 있었으며, 이로 인해 인장강도와 경도가 향상된 것으로 사료된다. SF 12는 다른 시편과는 달리 마모된 단면이 매끄럽고, 응착된 파편이 적어 절삭마모 중심으로 마모 거동이 발생하였으며, 마찰계수가 0.67로 가장 우수한 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-04) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala, IEEE Transactions on Advanced Packaging, 27(2), 241 (2004).
2. D. Y, C. Lie, X. Yuan, L. E. Larson, Y. H. Wang, A. Senior, and J. Mecke, 3rd International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology, Beijing, China Aug 2002 p. 30.
3. W. Jianhua, M. J. Anderson, D. Collier, G. Guth, Electronic Components and Technology Conference, Reno, USA, May 2007 p. 986.
4. A. Hasan, D. Sato, Electronic Components and

- Technology Conference, 2004. Proceedings.54th, Las Vegas, USA, Jun 2004 p. 326.
5. C. Q. Wang, L. Reekie, Y. T. Chow and W. A. Gambling, Optics Communications, 167, 155 (1999).
 6. L. R. Harriott, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, New York, USA, March 1999 p. 595.
 7. T. Hart and A. Watson, Metal Finishing, 98, 388 (2000).
 8. J. R. Davis, 19, ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, p.19, J. R. Davis The Materials Information Society, USA, (2000).
 9. P. Sibley, P. A. Brook, Electrodeposition and Surface Treatment, 2, 177 (1973).
 10. T. G. Nieh, J. G. Wang, Intermetallics, 13(3-4), 377 (2005).
 11. L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, Materials Chemistry and Physics, 99(1), 96 (2006).
 12. K. Holmberg, Surface and Coatings Technology, 56(1), 1 (1992).