

# 마이크로 금형 제작을 위한 니켈-코발트 합금 전주기술개발

신승한\* · 정명기\* · 김영석\* · 한성호\* · 허영무\*\*

## Ni-Co Alloy Electroforming for Micro Mold Fabrication

S. H. Shin, M. K. Jeong, Y. S. Kim, S. H. Han, and Y. M. Hur

### Abstract

The factors affecting Ni-Co alloy electroforming were investigated to determine the optimum bath composition and electroplating parameters, like pH, temperature, and current density, suitable for high speed fabrication of a micro mold with longer lifetime. To obtain alloy deposits having uniform thickness and composition, electroplating parameters were finely tuned with home-made electroforming apparatus. Ni-Co alloy deposits had linearly increased Co with  $\text{Co}^{2+}$  ion concentration in electroplating bath, and showing 412HV<sub>0.05</sub> of Vickers hardness at 23wt% of Co content. For Ni-Co alloy, sulfonate and diol related organic additives were very effective to alleviate its residual stress and surface roughness. The maximum deposition rate was 106  $\mu\text{m/hr}$  at 10ASD and the tensile strength of alloy deposit was 2 times larger than that of Ni only case.

**Key Words :** Ni-Co Alloy, Electroforming, Micro Mold, Organic Additives, Hardness, Deposition Rate, Tensile Strength

### 1. 서 론

전주기술은 전기도금을 이용하여 mandrel 또는 master라 불리우는 소지위에 도금한 후 도금층만을 분리하여 부품을 만들거나 정밀한 형상의 표면을 복제하는 금속 성형공정의 하나이다. 선진국에서는 이미 1940년 이래로 통상적인 가공방법으로는 불가능하거나 어려운 제품제작에 활용하여 정밀기계부품, 의료, 광학, 섬유, 우주항공, 반도체, MEMS, 나노 등 여러 산업분야에 응용 발전하여 왔다. 그러나 국내에서는 기술적 한계로 인해 플라스틱 사출금형, 스티커, 홀로그램, PCB, 메탈마스크 등 적용분야는 아주 국한되어 있는 실정이다.

최근 고분자소재용 미소금형 제조에 전주기술의 응용이 확대되면서 니켈뿐만 아니라 니켈합금

전주에까지 관심이 고조되고 있다. 니켈합금전주는 합금피막의 요구조건에 따라 Co, Fe, Mn, W, P 등 다양한 원소를 합금원소로 선택 가능하다는 장점이 있다. 그러나, 국내 전주기술은 설파민산 니켈을 중심으로는 활발히 진행되어 왔으나, 니켈합금 전주에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이는 전주기술이 전류밀도, 도금액 조성, pH, 온도, 교반조건 등과 관련된 복합기술로서 최적의 피막 제조를 위해서는 도금액 개발과 함께 적절한 전주장비 개발이 병행되어야 하는 복잡한 작업이기 때문이다.

본 연구에서는 정밀 플라스틱 사출용 미소금형의 장수명화를 위해 경도, 내마모성, 저응력 특성 등이 탁월한 Ni-Co계 합금피막의 고속 제조를 목적으로 합금도금액 제조 및 전주장비 개발을 시도하였다.

\* 한국생산기술연구원 나노표면기술팀

\*\* 한국생산기술연구원 정밀금형팀

## 2. 니켈합금 전주 기초기술 개발

### 2.1 합금도금액 개발

기초 도금액은 전주관련 참고문헌, 기술특허 등을 토대로 황산니켈 대비 피막응력이 2~3 배 낮고, 니켈 전주도금에 가장 일반적으로 사용되는 설과민산 니켈을 기본으로 제조하였다. 본 실험에서 사용된 합금도금액의 기본조건은 표 1 과 같다.

Table 1 Bath composition of Ni-Co alloy

성분	합량
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300~450g/L
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1~20%
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	30~45g/L
pH	3~5
온도	38~60℃
전류밀도	1~10ASD

합금도금액내 최적 Co 함량을 결정하기 위해 비이커를 이용한 기초 실험을 수행하였다. 도금액 내 Co<sup>2+</sup> 이온 함량이 증가함에 따라 전착피막내 Co 함량은 선형적으로 변화하였으나, 경도는 최고값을 보였다 감소하는 포물선 형태의 거동을 보였다. 이러한 기초실험을 토대로 경도가 최고점을 보이는 Co<sup>2+</sup> 이온의 함량 6wt%를 최적 합금함량으로 결정, 전류분포 균일화 및 고속도금시 액 온도 유지 등을 위한 lab 용 전주도금장비를 개발하였다.

### 2.2 전주도금용 장비개발

전기도금시 전류분포는 전극과 시편의 물리적 형태에 따른 1차 전류분포와 욱조건, pH, 전류밀도 등에 의한 2차 분포로 크게 나누어 진다. 전류분포 조절이 가능해야 두께 및 성분 편차가 적은 금속피막을 얻을 수 있으므로 차폐막을 이용한 전류밀도 조절, 원활한 도금액 이동 및 액 온도 상승 방지를 위한 고속 액순환 및 열교환이 가능한 장비를 개발하는 것은 대단히 중요하다.

비이커 실험을 통해 얻어진 시편의 경우, 피막의 두께편차가 약 20~37%임에 비해, 그림 1 에 제시된 전주도금장비를 사용한 경우, 전류밀도 10ASD로 도금시 10% 이내의 두께편차를 얻었다. 이는 하향분사식 액순환 및 차폐막과 시편사이의 좁은 간격, 차폐막상의 hole 분포, 시편홀더 등의

개선을 통해 국부적 전류밀도 증가가 차단되어 초래된 현상으로 판단된다.

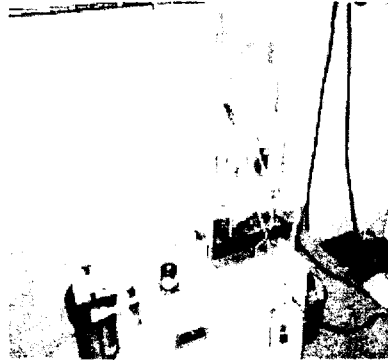


Fig. 1 Lab scale electroforming apparatus (ver.3).

### 2.3 합금도금 첨가제 결정

비교적 도금시간이 긴 전주도금의 경우, 초기 비균일 석출에 의한 표면돌기로의 전류집중에 의해 전류분포 편차가 가중되기 때문에 주어진 전류밀도, 온도, pH 에서 유기첨가제의 최적 성분, 첨가량 등의 결정은 대단히 중요하다. 이는 초기에 석출된 금속입자의 모양 및 공간적 분포 등의 관찰을 통해 판단할 수 있으며, 첨가제 종류에 따른 Ni-Co 합금피막의 석출거동을 다음 표 2 에 제시하였다.

Table 2 SEM photos of Ni-Co alloy deposits with different additives

		소지(SUS 316), 배울(50K)			
시간		A	B	C	D
1"					
3"					

전체적으로 유기첨가제가 첨가되면 석출된 금속입자가 원형을 유지하고 시편표면에 전체적으로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 특히, 니켈도금에 효과적인 술폰산계, 다이올계 등을 복합적으로 사용한 경우 가장 이상적인 석출 거동을 보임을 알 수 있다.

표면의 pit 방지를 위해 계면활성제 첨가를 통한 도금액의 표면장력 조절이 필요하였다. 그러나, 과량 첨가시 다량의 거품을 유발하므로 첨가량을 소량으로 제한하거나, 비거품성 대체 물질이 필요하였다.

### 3. 니켈합금 전주피막의 기계적 특성평가

#### 3.1 잔류응력

합금피막의 잔류응력은 Deposit Stress Analyzer (미국 Specialty & Development)를 사용하여, 잔류응력 측정용 Be-Cu 합금 스트립의 벌어진 거리로 식 (1)에 의해 잔류응력을 계산하였다.

$$S = \frac{U}{3T} \times K \quad (1)$$

여기서 S는 잔류응력(psi)이며, U는 스트립이 벌어진 증가량의 총합계, T는 피막두께(inches), K는 스트립 보정상수를 나타낸다.

Ni-Co 합금피막의 잔류응력 최소화를 위한 최적 첨가량 결정을 위해 응력완화제 첨가에 따른 피막 잔류응력변화를 측정하여 결과를 그림 2에 제시하였다.

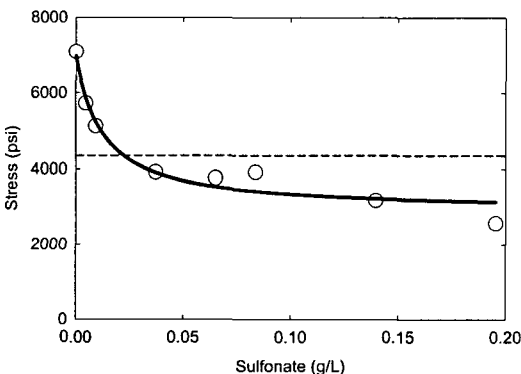


Fig. 2 Residual stress of Ni-Co alloy deposit as a function of sulfonate content.

응력완화제 미첨가시 도금피막에는 7089psi 값의 인장응력이 발생하다가, 응력완화제의 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 점차 감소함을 알 수

있다. 그림에는 제시되어 있지 않으나, 0.3g/L 이상이 첨가되면 잔류응력이 압축방향으로 바뀌면서 다시 증가하였다.

#### 3.2 인장강도 및 경도

실험을 통해 결정된 액조성 및 전주장비를 사용하여 전류밀도 10ASD에서 Ni-Co 합금피막의 전착속도는 평균적으로 약 106  $\mu\text{m/hr}$ 이었다. Ni-Co 합금피막의 경도는 미소경도계로 Vickers 경도를 측정하였다. Ni-Co 합금의 피막경도는 피막내 Co 함량이 23%일 경우, 최대 412H<sub>v</sub>로 순수 Ni 피막에 비해 약 39% 향상된 값을 보였으나, 비이커를 이용한 기초 실험결과와 비교시 좀 더 향상 가능할 것으로 판단된다.

전주피막의 인장강도는 공업규격 KSB0802 법에 의거하여 측정하였다.

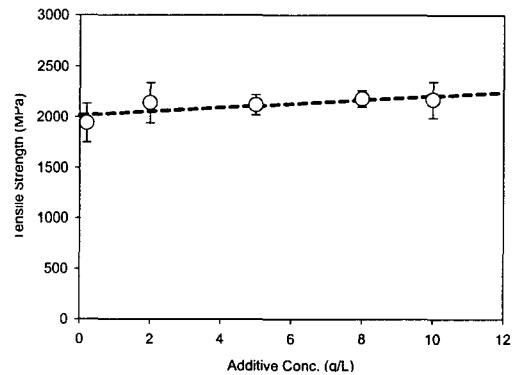


Fig. 3 Tensile strength of Ni-Co alloy deposit with different amount of additives.

유기첨가제 함량에 따른 Ni-Co 합금피막의 인장강도 변화는 그리 크지 않았으나, 첨가제가 증가함에 따라 약간 증가하는 것으로 관찰되었다. 이것은 피막내 잔류응력 완화에 의한 현상으로 설명할 수 있을 것이다. 또한, 첨가량 증가에 따른 인장강도 변화가 미미하므로 유기첨가제는 소량 첨가해도 일정한 값 이상의 기계적 물성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

### 4. 결론

마이크로 금형 제작용 니켈합금 전주도금에 대

한 기본 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ni-Co 합금피막의 Co 함량은 도금액내  $\text{Co}^{2+}$  농도에 선형적으로 비례하였고, 경도는 약 30wt% Co 에서 최대치를 보인후 감소하였다.

(2) 동일한 두께 및 조성의 합금 전주피막을 얻기 위해서는 pH, 온도 및 전류밀도 등 도금변수의 균일 조절이 필수적임을 알 수 있었다.

(3) 균일 물성 및 치수안정성이 높은 합금피막을 얻기 위해서는 피막의 잔류응력, pit 방지, 표면 특성 조절이 필수적이고 이를 위한 유기첨가제로 sulfonate 계열의 응력완화제, diol 계열의 제 2 광택제가 탁월한 효과를 보였다.

## 참 고 문 헌

- (1) M.-C. Chou, H. Yang, and S.-H. Yeh, 2001, "Micro-composite electroforming for LIGA technology", *Microsystem Technology*, Vol. 7, pp. 36~39.
- (2) S. Goldbach, R. de Kermadec, and F. Lopicque, 2000, "Electrodeposition of Ni-Co alloys from sulfamate bath", *J. of Appl. Electrochem.*, Vol. 30, pp. 277~284.
- (3) A. Bai, C.-C. Hu, 2002, "Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry" *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 3447~3456.