

Al 소지상에 무전해 Ni도금시 응력 변화

권진수*, 최순돈

영남대학교 금속공학과, *LG통신 오산연구소 개발실

The Change in Residual Stress of Electroless Nickel Deposits on Aluminum Substrate

J. S. Kwon* and S. D. Choi

Dept. of Metallurgical Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749

* R & D Division, LG electronics, Osan 447-150

Abstract

The internal stress of acidic electroless nickel deposits on zincated aluminum was determined by spiral contractometer.

Several plating conditions such as inhibitor and complexing agent concentrations and pH affecting the internal stress were studied. The resulting intrinsic stress contribution to the total stress was discussed in terms of phosphorous content of the deposit, solution pH, and surface morphology. However, the most important was found to be thermal stress for the total stress of Al substrate, because of high thermal expansion coefficient of the aluminum substrate.

1. 서 론

Al합금을 소지로 하는 무전해 Ni도금은 대체재료로 오래 전부터 각광을 받고 있으며 기계부품 및 전자부품의 내마모재, 또는 자기기록디스크의 소지 금속 등에 이용된다.^{1, 2)}

Al상의 무전해 Ni도금을 성공적으로 수행하기 위해서는 산화피막 방지와 더불어 내부응력 제거가 중요시되고 있다.³⁾ 산화피막을 방지하는 방법으로는 징케이트(zincate)법이 많이 사용되고 이는 Zn

을 포함한 징케이트욕에서 기전력 차이를 이용하여 Al소지상에 Zn을 치환하는 방법이다.^{4, 5)} 도금층의 응력은 탄성응력인 내부 잔류응력으로 존재하며 이러한 응력을 제거하기 위해서는 도금액 및 도금조건을 적당히 조절하여야 한다. 내부 잔류응력은 도금층의 구부러짐과 박리 등을 유발시키는데 Bartlett 등⁶⁾이나 Parker와 Shah⁷⁾은 박판시편을 사용하여 소지금속의 휨의 정도로서 응력을 측정하였으며 소지금속의 재질에 따라 응력의 부호가 바뀔을 관찰하였다. Shemenski 등⁸⁾은 Be을 소지로 할

때 무전해 도금층의 용액은 열처리와 소지금속의 종류에 따라 용액이 달라진다고 보고하였다. Parker와 Shah⁷⁾는 saccharin을 첨가함으로써 S에 의한 용액변화를 관찰하였고 첨가제의 종류에 따라 무전해 Ni도금층의 용액이 변화함을 제시하여 주었다.

상용 Al소지상 무전해 Ni도금에 대해 가장 많이 사용되는 착화제 및 안정제인 lactic 산, glycolic 산 그리고 thiourea의 첨가에 의한 잔류용력에 관한 연구는 거의 이루어진 바 없으므로 본 연구에서는 내부용력 측정에 있어 보다 민감한 나선형 용력 측정장치(Spiral Contractometer)를 사용하여 위에 언급한 첨가제 및 착화제 함량변화가 내부용력에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편제작 및 전처리

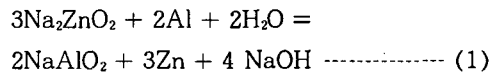
용력 측정에 사용된 시편은 1050 Al이며 폭 10 mm, 두께 0.25mm, 길이 60mm의 냉연판이며, 지름이 20mm의 나선형으로 가공하였다. 시편의 한쪽 면은 PVC수지로 도금액을 차단하였으며 이 수지와 소지금속의 밀착성을 높이기 위하여 아세톤과 perchloro-ethylene으로 탈지하고 증류수로 세척한 후 용제에 녹여 가능한 한 얇은 보호막으로 하였다.

Ni이 도금될 Al소지의 산화막 제거와 산화피막의 재생성 방지를 위해 징케이팅법을 사용하였다. Al소지상에 Ni을 균일하게 형성시키려면 소지상에

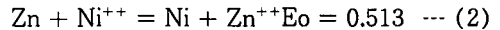
먼저 적당량의 Zn피막을 균일하게 입혀야 한다. Zn피막이 두꺼울 때는 소지금속과 Ni층 사이에 Zn가 다량 남게 되어 박리의 원인이 되기도 한다.⁹⁾ Keller와 Zelle⁴⁾에 의하면 희석 징케이팅용액(dilute zincate solution)이 가장 얇은 피막을 형성하며 2중 징케이팅 처리로 더욱 얇고 치밀한 Zn층을 얻는다고 보고하였다. 따라서 여기서의 징케이팅 처리는 2중 징케이팅법을 사용하였다.

먼저 perchloro-ethylene으로 30분간, 그리고 탄산나트륨 23g/l와 인산나트륨 23g/l의 65ml 용액에 3분간 침적하여 탈지한 후, 50 vol % 질산용액으로 활성화 처리하였다. 다음 2중 징케이팅 처리를 하였으며 각 징케이팅 처리 사이에 진한 질산으로 5초간 침적하였다.¹⁰⁾ 여기에서 사용한 징케이팅 용액의 성분을 Table 1에 나타내었다.

Al시편 위에 Zn층이 형성되는 반응식¹¹⁾은 다음과 같다.



이 Zn층은 무전해 도금시 다음과 같은 반응으로 Ni과 치환된다.



2. 2. 무전해 Ni도금

무전해 Ni도금에서 사용된 Ni원으로는 NiSO₄, 착화제로는 차아인산나트륨(NaH₂PO₂ · H₂O), 착

Table 1. Composition of zincate solution.

Material	NaOH	ZnO	FeCl ₃	Sodium-gluconate	Catechol
g/l	100	15	15	5	5

Sodium-gluconate : HOCH₂(CHOH)₄COONa

Catechol : C₆H₄(OH)₂

Table 2. Composition of electroless nickel Solution.

Constituent	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D	Bath E
Complexing Agent	L : 0.3 M	L : 0.3 M	L : 0.3 M	L : 0.2~0.6 M	G : 0.1~0.5 M
Acetic Acid	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M
Sodium Acetate	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M
Nickel Sulfate	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M
Sodium Hypophosphite	0.3 M	0.3 M	0.3 M	0.3 M	0.3 M
Thiourea	0 ppm	1 ppm	2 ppm	1 ppm	1 ppm
< pH 4.6 >					

L : Lactic Acid (CH₃CH(OH)COOH)

G : Glycolic Acid(HOCH₂COOH)

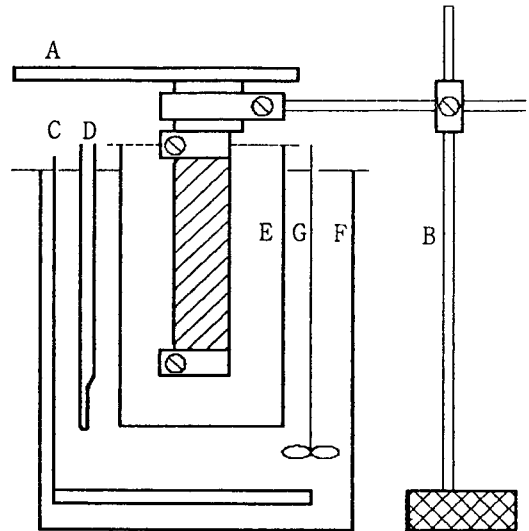
화제로는 lactic 산과 glycolic 산, 억제제로는 thiourea를 사용하였다.

Table 2에 보는 바와 같이 먼저 Ni원, 환원제 및 착화제의 농도를 일정하게 유지하고 pH 3.8-5.4 범위에서 억제제 함량을 변화시켜 잔류용력을 관찰하고, pH 4.6에서 가장 많이 사용되는 농도인 1ppm으로 억제제 농도를 고정시킨 후 착화제 농도변화에 의한 잔류용력 변화를 관찰하였다.

Fig. 1에서와 같이 온도변화를 방지하기 위해 도금조는 2중조로 만들었으며 바깥 항온수조를 교반하였다. 도금온도를 90±0.05°C로 유지하였으며 pH 변화를 매 10분마다 NaOH를 첨가하여 조절하였고 1시간 동안 무전해도금을 실시하였다.

2. 3. 응력 측정

도금층의 잔류응력 측정은 Stoney¹²⁾에 의해 도금층의 잔류응력을 보가 응력을 받는 경우에 비유하여 도금층의 잔류응력 공식을 유도하였다. Brenner와 Senderoff¹³⁾는 보다 정밀한 응력측정을 위해 나선형 응력측정장치를 개발하였다. 그들은 Stoney가 제시한 식을 다음과 같이 나선형 시편의 각모멘트 향으로 변환시켰다.



A : Spiral Contractometer B : Holding Stand C : Heater
D : Thermoregulator E : Plating Bath F : Water Bath G : Stirrer

Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

$$\sigma = \frac{ET(T+t)P\theta}{6\pi clt} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 E, T, l, t, c는 각각 소지금속의 탄성계수 및 두께, 도금부의 길이 및 두께를 나타내고, c는 helix의 외경, P와 θ는 spiral의 pitch와 spiral부의 비틀림각(angular deflection)을 나타낸다.

위 식은 탄성계수를 정확히 알고 있을 때 사용이 가능한 식이다. 일반적으로 가공재용 Al박판은 가공정도에 따라 탄성계수가 다르며, 이를 규격화하기 위해 열처리할 때 연성이 커서 잔류응력 측정이 어렵다. 따라서 이러한 경우에는 굽힘 모멘트의 관계식을 이용한 시편상수의 항 K를 도입하여 탄성계수가 포함되지 않은 다음과 같은 표현식을 얻을 수 있다.

$$\sigma = \frac{2K\theta}{PTt} \dots\dots\dots (4)$$

시편상수 K는 spiral 시편을 응력계에 장착하여 여러 하중에 대해 비틀림 각도를 구함으로서 결정되어 진다.

$$K = \frac{g \times dR/2}{\theta} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 g는 하중, dR은 spiral의 직경을 나타낸다.

응력 측정에 사용된 장치는 Yamamoto-Metkishikenki사의 Spiral Contractometer이며 K값은 응력 측정에 많은 오차를 유발할 가능성이 크므로 3회 이상 측정하여 평균값을 구하였다. 도금이 끝난 직후 측정장치를 도금조에서 꺼내어 남아있는 용액을 세척하고 상온에서 다시 응력을 측정하여 열응력을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. pH 및 억제제의 영향

3.8-5.4의 pH 범위에서 고유 잔류응력 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 Bath A은 억제제인 thiourea를 첨가하지 않았을 경우이며 Bath B와 Bath C는 thiourea를 각각 1ppm, 2ppm 첨가한 경우이다. 안정제가 첨가되지 않은 Bath A에서는 pH 5.0과 5.4일 때 옥의 분해가 급격히 일어나서 정량적인 고유 잔류응력 측정이 불가능하였다. 측정 결과, 위의 도금옥은 모두 pH가 증가할수록 더

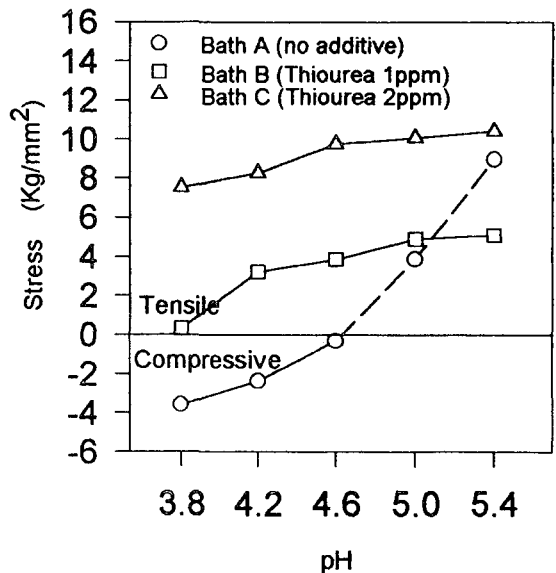


Fig. 2. Effect of Thiourea concentrations on intrinsic stress as a function of pH.

욱 큰 인장응력을 나타내었다

pH 변화에 따른 무전해도금층의 P함량을 살펴 보면 Fig. 3과 같이 pH 증가로 P함량이 감소함을 알 수 있다. 이는 다음 반응에 의해 hypophosphite이온이 소지의 활성표면에 흡착된 활성수소에 의해 분해되어 P와 OH⁻가 생성되기 때문이다.¹⁵⁾

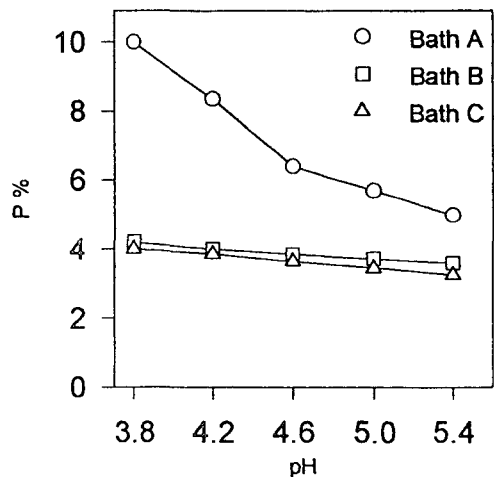
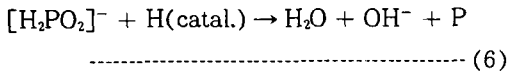


Fig. 3. Effect of pH on P contents in electroless nickel deposits.



고유 잔류응력의 pH 변화량에 따른 도금층내 P 함량과의 함수관계를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 P분석 결과와 비교하면 pH 변화에 따른 도금층내 P함량의 변화는 3.6-4.2임에도 불구하고 상당히 큰 5kg/mm²의 인장응력 변화를 나

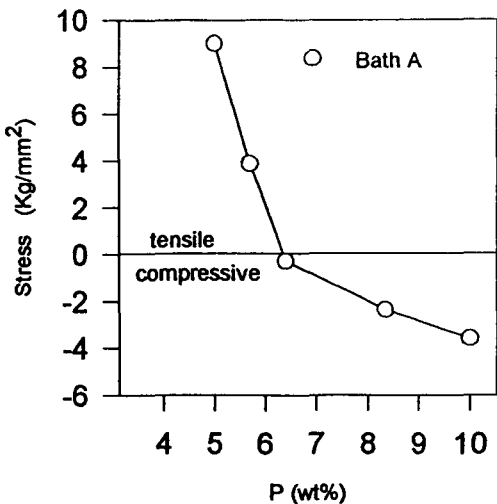


Fig. 4. Effect of P contents on intrinsic stress for Bath A.

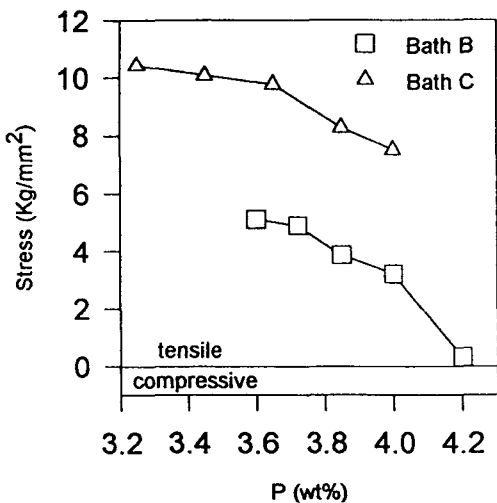


Fig. 5. Effect of P contents on intrinsic stress for Bath B and Bath C.

타내었다. 또한 도금층내 P함량이 증가할수록 고유 잔류응력은 압축응력쪽으로 변화하였다. 이는 과포화된 P로 인해 Ni도금층이 팽창하였기 때문이며 다른 소지에 대해 징케이트 처리없이 무전해도금한 Parker와 Shah⁷⁾ 결과와 일치한다.

억제제인 thiourea의 첨가에 따른 고유 잔류응력 변화는 Fig. 2와 같이 억제제의 첨가량이 증가할수록 더 큰 인장응력을 나타내었다. thiourea는 도금욕내의 미세한 부유물의 활성표면에 흡착하여 욕의 분해를 방지할 뿐만 아니라 여분의 양은 소지일부에 흡착하여 반응(6)의 진행을 억제하므로 이 첨가제의 함량증가로 P의 함량이 줄어들고 그 결과 인장응력이 커짐을 알 수 있다. Sallo 등⁶⁾에 의하면 thiourea첨가로 도금층에 소량 S가 존재한다고 하였다. 마찬가지로 Parker와 Shah⁷⁾에 의하면 saccharin이나 coumarine 첨가시 S가 역시 도금층에 혼입되었으며 응력변화는 인장에서 압축으로 변화하였다. 따라서 여기에서의 응력변화는 S함량 변화에 기인된 것으로 볼 수 없다.

위에 언급한 바와 같이 도금층내 P함량 증가시 압축응력이 증가하는 경향을 보이고 있지만 도금층내 P함량이 고유 잔류응력의 절대치를 결정하는 것은 아니다. 즉 Bath B와 Bath C에서 P의 함량이 같더라도 고유 잔류응력이 다를 수 있다. 따라서 고유 잔류응력은 도금층내의 P함량 뿐만 아니라 그 외 인자에 의해서도 크게 변화함을 알 수 있다.

3. 2. 착화제 농도의 영향

pH 4.6에서 착화제 농도를 변화시키면서 고유 잔류응력을 관찰하고 아울러 P의 공석량을 조사하였다. 조건 D는 lactic산을 착화제로 사용한 경우이며 0.1-0.6M로 농도를 변화시킴에 따라 Fig. 6과 같이 고유 잔류응력의 감소를 관찰할 수 있었으며 glycolic산의 경우에는 농도의 증가에 따른 고유 잔류응력의 감소가 더욱 심하게 일어났다. 그러나 Fig. 7과 같이 P분석의 결과는 조건 D의 경우

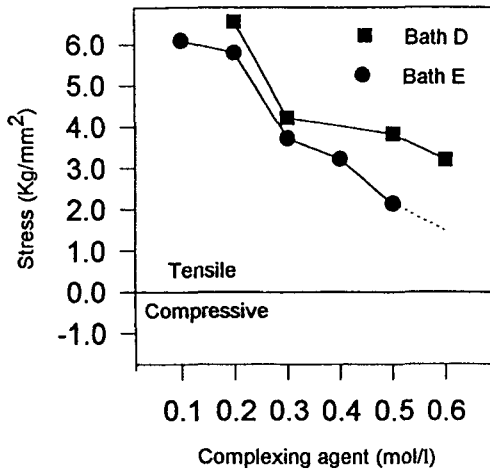


Fig. 6. Effect of complexing agent concentrations on intrinsic stress.

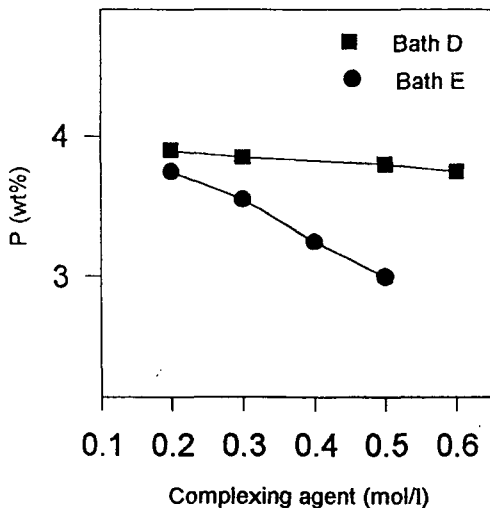


Fig. 7. Effect of P contents on complexing agent concentrations.

에는 lactic산의 농도에 거의 무관하고 조건 E의 경우에는 glycolic산의 농도증가로 도금층내 P함량이 약간 감소하였다. 도금층의 용력은 전향과 반대로 P함유량의 감소에도 불구하고 고유 잔류용력은 압축용력쪽으로 이동하였다.

Glycolic산을 착화제로 사용한 경우 Fig. 8과 같이 농도가 0.5M/l에서 Ni₃P가 관찰되었다. 대부분의 무전해 Ni도금층에서 볼 수 있는 과포화되거나

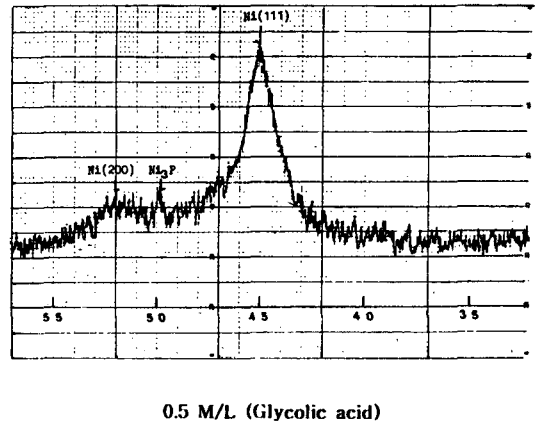


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of Ni-P deposit for Bath E containing 0.5 mol/l Glycolic acid.

비정질 상태로 P가 존재할 경우¹⁶⁾에 비해 glycolic산의 첨가로 Ni₃P로 결정화하면 용력이 더욱 압축 방향으로 이동됨을 알 수 있다. 그러나 glycolic산이 0.5M 이하 첨가시 Ni₃P 상이 관찰되지 않지만 용력이 여전히 압축 방향으로 이동되는 사실로 미루어 Ni₃P 결정화에 따른 고유 잔류용력 변화의 기여 정도는 그리 크지 않은 것으로 예상된다. 오히려 도금층의 표면조직의 변화가 고유 잔류용력에 보다 큰 영향을 미칠 것으로 기대된다.

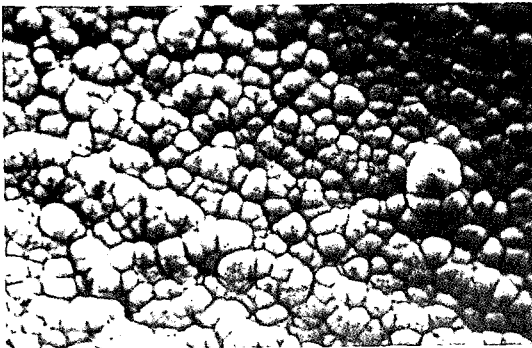
3. 3. 도금층의 표면조직

도금층의 P함량만이 고유 잔류용력의 대표적인 함수가 아님을 전향에서 알았다. 따라서 도금층의 표면조직이 고유 잔류용력과 밀접한 관계가 있음을 기대할 수 있다. Bath A의 경우 Fig. 9와 같이 pH의 증가에 따라 crystallite의 크기가 증가하였다. 이러한 crystallite 크기의 증가는 입계 면적을 감소시키고 따라서 도금층에 인장 고유 잔류용력을 유발시킨다고 볼 수 있다. 그러나 다른 도금조건에서는 crystallite의 크기와 고유 잔류용력과는 무관하게 변화하였다. 따라서 crystallite의 크기보다는 colony의 응집상태가 영향을 줄 것으로 보고 Fig. 10과 같이 colony의 응집이 작은 경우와 큰 경우

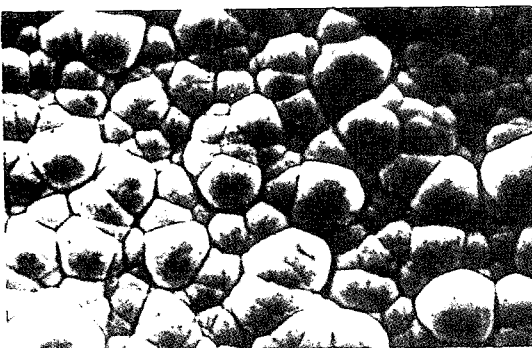
두 형태로 분류하여 고찰하였다. colony간의 응집이 큰 경우에는 도금층이 수축함으로써 더 큰 인장응력을 보여질 것으로 기대된다. Bath A의 표면조직 Fig. 9에서 pH 증가로 colony의 응집이 커지고



(a) pH 4.2

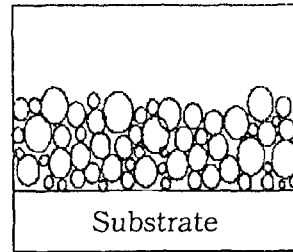


(b) pH 5

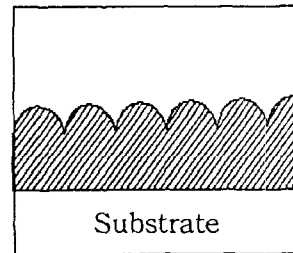


(c) pH 5.4

Fig. 9. Scanning electron micrographs of Ni-P deposits for Bath A.



Type A



Type B

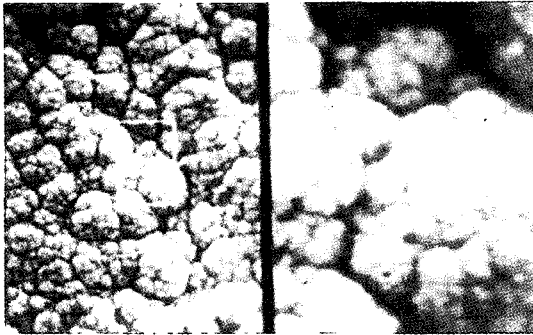
Fig. 10. Two types of agglomeration of electroless nickel deposits.

따라서 인장응력을 보임을 알 수 있다. Bath B과 Bath C도 마찬가지로의 경향을 보였다. 같은 pH조건에서 도금한 Bath A, Bath B, Bath C의 표면조직을 살펴보면 역시 응집이 큰 표면조직이 큰 인장응력을 나타내었다.

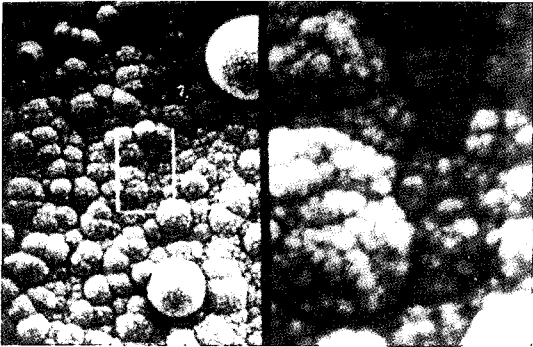
마찬가지로 Bath D에서 착화제의 함량 증가 및 Bath D와 Bath E의 동일한 착화제 조건에서 colony 형태를 비교할 때 Fig. 11과 같이 colony 간의 응집이 클수록 더욱 큰 인장응력을 보였다.

3. 4. 전체 잔류응력

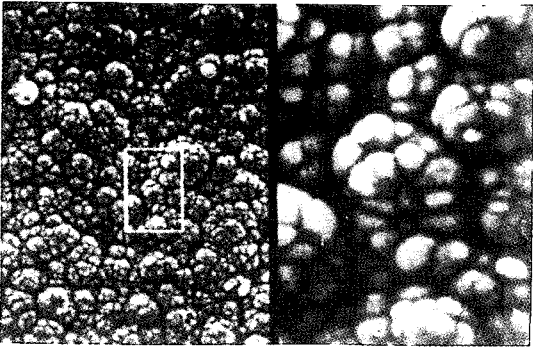
도금층의 내부응력은 고유 잔류응력(*intrinsic residual stress*)과 외적 잔류응력(*extrinsic residual stress*)으로 분류할 수 있으며¹⁷⁾ 고유 잔류응력은 도금층이 형성되면서 도금층 구조에 의한 자체 내부응력을 뜻하고 외적 잔류응력은 열팽창계수 등의 차이에 의해 발생하는 열응력(*thermal stress*) 등으로 구분 지을 수 있다. 도금이 끝난 직후



(a) 0.4 M/L



(b) 0.6 M/L



(c) 0.4 M/L

Fig. 11. Scanning electron micrographs of Ni-P deposits for Baths D and E.

의 응력은 전체 잔류응력(total residual stress) σ_r 이며 열응력 σ_H 과 고유 잔류응력 σ_i 의 합이다.

$$\sigma_r = \sigma_i + \sigma_H \text{ ----- (7)}$$

열응력은 주로 소지금속과 도금층의 열팽창계수 차이에 의해 생겨나며 다음과 같이 온도의 함수로 나타낼 수 있다.¹⁸⁾

$$\sigma_H = E(T_B - T_R)(1 - 3k + 6k^2)(\alpha_F - \alpha_S) \text{ (8)}$$

여기에서 T_B, T_R 은 도금욕과 상온의 온도이며, k 는 도금층과 소지금속의 두께 비, α_F 와 α_S 는 도금층과 소지금속의 열팽창계수를 나타낸다. 위 식에서 보는 바와 같이 열응력은 도금층과 소지금속의 열팽창계수 차이에 의해 부호가 결정되고 α_F 는 $4.1 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 는 $7.2 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ¹⁹⁾ 임으로 열응력은 전적으로 압축응력을 나타낸다. 도금층에 약간의 압축응력이 있으면 좋은 밀착력을 가지므로 pH 4.2-4.6에서 0.3M lactic산에 1ppm thiourea를 첨가하여 도금한 경우가 가장 바람직한 도금층을 얻을 수 있다.

본 실험 결과로는 이러한 열팽창계수 차이에 의한 응력의 감소가 전체응력의 거동에 큰 영향을 미침을 알 수 있고 Parker와 Shah⁷⁾의 경우와 같이 Bath A에서는 전 pH범위에서 압축응력을 받고 있는 경향과 일치한다. Fig. 12에서는 열응력에 의해 전체응력이 전체적으로 감소함을 나타내고 있

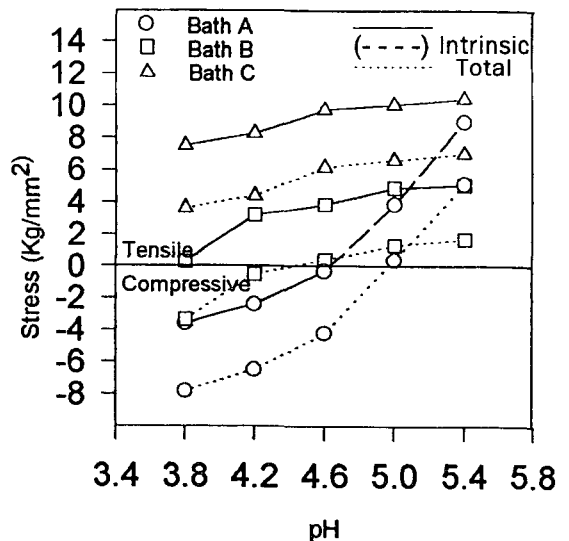


Fig. 12. Variation of intrinsic and total stresses with pH.

다. 도금속도와 표면 광택성과 함께 열응력을 고려하면 Bath B의 pH 4.2-4.6 조건에서 가장 양호한 압축 고유 잔류응력을 얻을 수가 있으나 도금속도가 느려 비경제적이다. 결국 전체 잔류응력은 소재의 종류에 따라 응력의 차이를 일으킬 것이고 밀착력의 관점으로 볼 때 사용 목적에 따라 소지금속의 선택이 중요함을 알 수 있다.

4. 결 론

Al소지상에 무전해 Ni도금을 실시하여 잔류응력을 측정하였다. 이때 도금욕의 pH, 억제제 농도, 착화제 농도를 변화시켰으며 도금층의 P함량도 조사하였다. 얻어진 응력은 열응력과 고유 잔류응력으로 구분하였고 이 중 고유 잔류응력을 주로 고려하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 착화제의 농도가 일정할 때 도금층내의 P함량에 따라 고유 잔류응력이 변화하였으며, P함량의 증가에 따라 압축응력쪽으로 이동하였다.
- 2) 착화제의 농도 변화에 따른 내부응력의 변화는 도금층의 P함량과는 무관함을 보였고 glycolic 산의 경우는 P함량의 증가에 따라 오히려 더욱 인장응력이 형성되었다. 이는 도금층내의 P함량 이외에 표면조직 등이 영향을 미친 것으로 보여진다.
- 3) 도금층의 colony의 응집정도가 클수록 더욱 인장응력을 나타내었다. 이는 응집정도가 클수록 도금층이 수축하였기 때문이다.
- 4) 도금층과 시편의 전체응력은 Al소지인 경우 열팽창계수가 커서 고유 잔류응력에 의한 것보다 열응력에 의한 영향이 더 크다.
- 5) 밀착력이 우수한 도금조건은 도금후 도금층에 약간의 압축응력을 보이는 pH 4.2-4.6에서 0.3M lactic산에 thiourea 1ppm을 첨가한 도금액으로 무전해 니켈도금할 때이다.

참 고 문 헌

1. N. Feldstein : J. Plating, Feb.(1974) 146
2. D. W. Baudrand : J. Plating and Surface Finishing, Dec.(1983) 24
3. R. Weil : J. Plating, Dec.(1970) 1231
4. F. Keller and W. G. Zellely : J. Electrochem. Soc., 97(1950) 143
5. A. E. Wyszinski : Trans. Inst. Metal Finishing, 45(1967) 147
6. B. C. Bartlett, L. Cann, and J. L. Hayward : J. Plating, Feb.(1969) 168
7. K. Parker and H. Shah : J. Plating, Mar. (1971) 230
8. R. M. Shemenski, J. G. Beach, and R. E. Maringer : J. Electrochem. Soc., 116(1969) 402
9. G. O. Mallory : J. Plating and Surface Finishing, Jun. (1985) 86
10. G. S. Petit : J. Plating and Surface Finishing, Jun.(1979) 568
11. 박수훈 : "무전해 니켈도금층의 미세조직과 상변태에 미치는 열처리 영향", 박사학위논문, 서울대학교(1986)
12. G. G. Stoney : Proc. Roy. Soc., A82(1909) 172
13. A. Brenner and S. Senderoff : J. Res. Nat. Bur. Std., 42(1949) 89
14. B. D. Barker : Surface Technology, 12 (1981) 77
15. J. S. Sallo, J. Kivel, and F. C. Albers : J. Electrochem. Soc., 110(8) (1963) 890
16. G. G. Gawrilov : Chemical Nickel Plating, Portcullis Press(1979)
17. C. Baldwin and T. E. Such : Trans. Inst. Met. Finishing, 46(1968) 73
18. W. D. Kingery : "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, N.Y. (1968) 48
19. H. E. Boyer : Metal Handbook, ASM (1985)