

Naphthalene Trisulfonic Acid가 니켈 전착층의 표면 특성에 미치는 영향

이주열^{a*}, 김 만^a, 권식철^a, 김정환^a, 김인곤^b

^a한국기계연구원 표면기술연구센터, ^b동명대학교 재료금속공학과

Effects of Naphthalene Trisulfonic Acid on the Surface Properties of Electrodeposited Ni Layer

Joo-Yul Lee^{a*}, Man Kim^a, Sik-Chol Kwon^a, Jung-Hwan Kim, In-gon Kim^b

^aSurface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials
 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^bDepartment of Materials and Metallurgical Engineering, Dong-eui University, Kaya-dong,
 San-24, Busanjin-Ku, Busan 614-714, Korea

(Received 3 January 2006 ; accepted 27 January 2006)

Abstract

The effects of an organic additive, naphthalene trisulfonic acid (NTSA), contained in the nickel sulfamate bath on the surface properties of the electrodeposited nickel layer were investigated through electrochemical technique, x-ray diffraction analysis, and microscopic observation. The addition of NTSA facilitated the oxidation process of electrodeposited nickel layer during anodic scan and also increased the hardness and internal stress of the nickel film as the applied current density became higher. It seems that NTSA modulated the deposit structure during electrodeposition and so induced higher distribution of (110) orientation with respect to (200). With the increase of the NTSA in the bath, nickel layer was formed in small grain size, which resulted in enhanced surface evenness and brightness.

Keywords : Nickel film, Nickel sulfamate bath, Organic additive, Naphthalene trisulfonic acid

1. 서 론

전주는 전기 도금 원리를 사용하여 후막 형태의 독립체(free form object)를 제조하는 금속 부품 제조 기술이다. 전주 기술은 금속 표면의 미세한 형태 변화를 재생할 수 있어서 고도의 정밀도와 공간적 정확성이 요구되는 분야 - LIGA 공정의 미소 부품, wave-guide, compact disc 제조용 master 및 각종 mold/dies 등 - 에 사용되어 왔을 뿐만 아니라, 효율적이고 경제적인 공정 특성으로 인해 큰 size의 제품이나 대량 생산이 요구되는 분야 - 전기/전자 기기, 식음료용 여과기, screen printing

cylinder 등의 금속 foil이나 mesh, 항공기 날개의 유선형 구조물 등 - 에도 사용되고 있다¹⁻³⁾.

전주품 제조시 Ni, Cu, Fe, Ag, Al, Au 및 Au 합금 등의 다양한 금속이 사용되고 있으나⁴⁻⁶⁾, 특히 Ni 재료의 전주품은 strength, toughness, ductility, 내식성 면에서 우수하여, 현재 전주 공정으로 제조되는 금속 부품 재료의 95% 이상을 차지하고 있다¹⁾. 기질 금속 위에 전착된 상태로 사용되는 전기 도금체와는 달리, 전주체는 mandrel로부터 분리되어 사용되므로 전착층의 내부 인장 응력과 내부 압축 응력을 최소화하여 뒤틀림을 제어하는 것이 전주 공정에서는 가장 중요하다. 따라서, sulfamate 계 Ni 용액, sulfate계 Ni 용액, fluoborate계 Ni 용액 등이 상용화되어 있지만, 그 중 sulfamate계 Ni 용

*Corresponding author. E-mail : leeact@kmail.kimm.re.kr

액이 전주 공정에서 선호되는 것은 Ni 전착물의 내부 응력이 작을 뿐만 아니라 용액의 조성이 단순하고 안정되며, 작업의 신뢰도가 높기 때문이다. 또한, Ni 용액은 유기물 첨가제의 혼입에 의해 다양하고 우수한 표면 특성이 발현되기도 하는데, 예를 들면 표준 Ni 용액에 적절한 유기물 첨가시 Ni 전착층의 경도는 200 Hv로부터 500~600 Hv로 증가한다⁷⁾.

본 연구에서는 Ni 전주층의 내부 응력 제어를 위해 전주 용액 내에 유기물 첨가제인 naphthalene trisulfonic acid, sodium salt(NTSA)를 혼입하였을 때 첨가 전후의 전기 화학적인 특성과 물리적 특성 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 Ni 전착 용액은 445 g/l $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 36 g/l H_3BO_3 , 1 g/l wetting agent, 0~3 g/l 1,3,6-naphthalene trisulfonic acid, trisodium salt (NTSA)로 구성되었으며, 용액의 온도는 55°C, pH는 3.8로 유지되었다. NTSA의 전기화학적 거동을 관찰하기 위해 수행된 전압-전류 순환 곡선 실험에서는 작업 전극, 상대 전극, 기준 전극으로 테프론에 장착된 stainless steel rod (Type 304, Alfa, dia. 2.0 mm), 백금 판, SCE(saturated caromel electrode) 전극이 각각 사용되었으며, Ni 전착 과정에 대한 전기 화학적인 특성은 Gamry PC4/FAS1 potentiostat(Gamry Instruments)을 통해 측정되었다.

전류 밀도에 따른 경도 및 실시간 잔류 응력은 Ni 전주 장치 내에 센서와 양극이 마주 보도록 설치되도록 고안된 실험실 장비를 사용하여 측정되었다⁸⁾. 전주 공정은 센서 감응부의 온도가 도금욕의 온도인 50°C에 도달되면 시작되었으며, 전착된 Ni 전주층의 두께는 200 μm 였다.

NTSA가 Ni 박막의 구조적 특성과 표면의 물리적 형상에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, Ni 전착층은 상기 용액 조건에서 양극(Ni 평판)과 음극(STS 평판)으로 구성된 2-전극 시스템에 60 mA/cm²의 정전류를 30분간 인가하여 형성하였다. Ni 전착층의 결정 방위는 XRD(D/MAX-3C, RIGAKU CORP.)로써 측정되었고, 표면 형상은 주사 전자 현미경(SEM, JSM-5800, JEOL)을 사용하여 관찰되었다.

3. 결 과

그림 1은 nickel sulfamate 도금 용액 내에 혼입된 NTSA 함량에 의한 stainless steel 전극의 개회

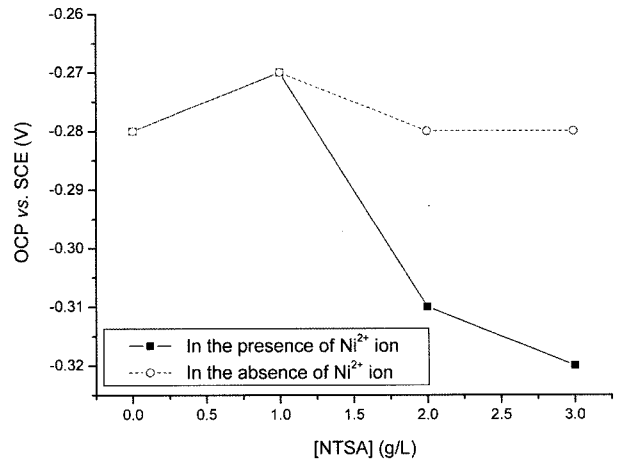


Fig. 1. Transition of open circuit potentials of stainless steel electrode (Type 304) in the Ni sulfamate solution containing different concentration of NTSA. Solution: 445 g/l $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 36 g/l H_3BO_3 , 1 g/l wetting agent, pH3.8 (55°C).

로전위(open circuit potential, ocp) 변화를 측정하는 것이다. Ni^{2+} ion을 포함하지 않는 전해질 용액 내에서의 ocp는 NTSA 혼입량과 무관한 경향을 나타내었으나, 용액 내에 기준 농도의 Ni^{2+} ion이 존재하는 조건에서는 ocp가 NTSA의 농도 증가에 따라 변화하였다. 전극의 ocp는 전극과 용액 계면에 흡착되는 전기화학적 활성종의 분포와 연관되어 있다. 용액 내에 1 g/l NTSA가 첨가되었을 때 ocp는 무첨가제 용액 조건과 유사하거나 약간 높은 전위값을 나타내는데, 이는 NTSA 화합물 자체의 특성이 반영된 결과로 보인다. 한편, NTSA의 혼입량이 증가함에 따라 ocp는 감소하여 3 g/l NTSA의 혼입에 의해 +40 mV의 전위 이동이 발생하는데, 이 값은 Nernst 식에 따르면, 전극 표면에 흡착하는 전기 화학적 활성종의 분포가 1/20로 감소한 경우에 해당한다.

그림 2는 NTSA가 Ni의 전착 과정과 탈착 과정에 미치는 효과를 살펴보기 위하여 순환 전압-전류 곡선을 얻은 것이다. NTSA의 첨가량에 관계없이 Ni 전착 과정의 전체적인 개형 - Ni 전착 과전위, 전류 밀도, 환원 전하량 등 - 은 동일하였으나, 탈착 과정 중 0~-0.3 V 전위 영역에서 보이는 산화 전류의 크기에서는 NTSA 농도에 따라 차이를 보였다. 이는 NTSA가 Ni의 전착 반응의 열역학적 상수나 속도론적 상수에 영향을 주지 않지만, 전착 구조 변화를 유발시킴으로써 탈착 거동의 차이를 유도한 것으로 보인다.

그림 3은 NTSA 농도에 따른 Ni 전주층의 경도 변화를 인가 전류량에 따라 나타낸 것이다. NTSA

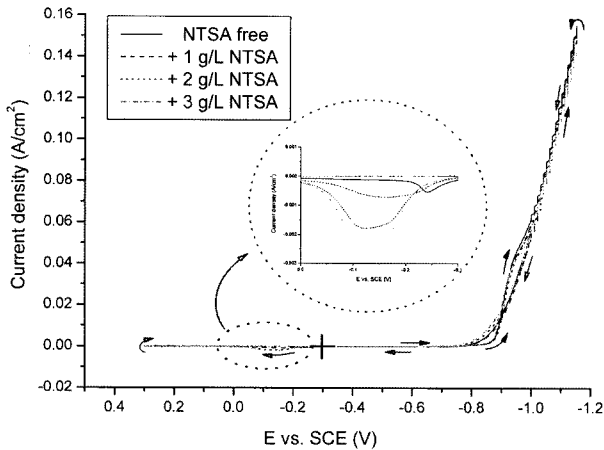


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Ni electrodeposition in the Ni sulfamate solution with various concentration of NTSA. Solution: 445 g/l Ni((NH₂SO₃)₂), 36 g/l H₃BO₃, 1 g/l wetting agent, pH3.8 (55°C). Scan rate=25 mV/s.

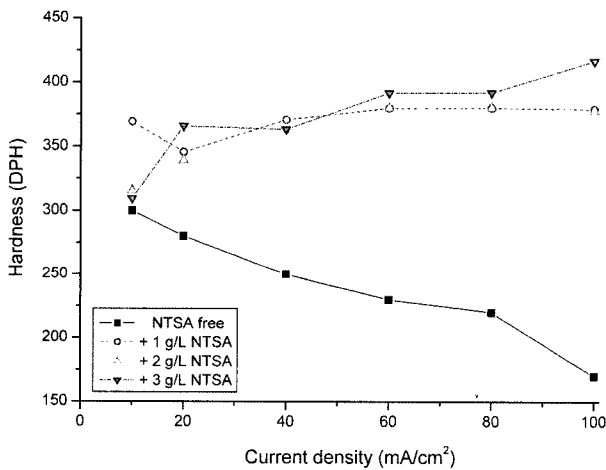


Fig. 3. Change of hardness of Ni electroformed layers as a function of applied current densities in the Ni sulfamate solution containing various concentration of NTSA. Solution: 445 g/l Ni((NH₂SO₃)₂), 36 g/l H₃BO₃, 1 g/l wetting agent, pH3.8 (55°C). Film thickness: 200 μm.

를 첨가하면 전주층의 경도는 무첨가제 용액에 비해 전반적으로 향상되었다. 특히, 인가 전류 밀도가 높아질수록 무첨가제 용액에서는 전착된 Ni 전주층은 현저한 경도 감소를 보인 반면, NTSA가 포함된 용액에서는 경도 증가 경향이 유지되었다. 용액 내에 1g/l NTSA가 첨가된 경우 전류 밀도에 따른 경도 변화는 거의 없었다. 한편, NTSA의 농도가 2g/l 이상일 때에는 Ni 전주층의 경도는 NTSA에 대한 농도 의존성을 거의 보이지 않는데, 이는 NTSA의 CMC(critical micelle concentration)과 연관되어 있을 것으로 추정된다⁹⁾.

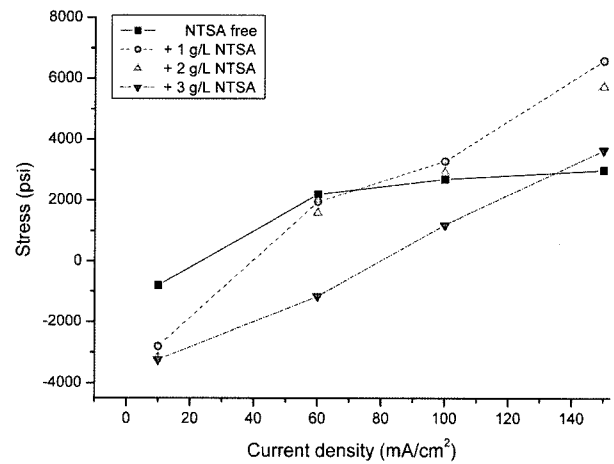


Fig. 4. Change of stress of Ni electroformed layers as a function of applied current densities, which were obtained in the same condition of Fig. 3.

그림 4는 NTSA 농도에 따른 Ni 전주층의 잔류 응력 변화를 인가 전류량에 따라 측정한 결과이다. 무첨가제 용액에서는 Ni 전주층의 잔류 응력이 전류 밀도 증가에 따라 증가하나, 60 mA/cm² 이상의 전류 밀도 인가시에는 일정하게 유지되었다. NTSA가 포함된 용액의 경우, Ni 전주층의 잔류 응력은 전류 밀도에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 고농도의 NTSA가 혼합된 용액에서는 첨가시에는 저농도의 NTSA 첨가 조건에 비해 잔류 응력 증가 기울기가 작게 나타났다.

정밀도가 요구되는 전주 부품의 경우, 높은 경도와 함께 잔류 응력을 ±1500 psi 수준으로 유지하는 것이 필요하다. 따라서 전자파 차폐용 Ni 전주층 제조를 위해서는 Ni 전주 용액 내에 NTSA의 첨가 농도를 3 g/l 이상으로 하고 인가 전류 밀도를 60~100 mA/cm²로 설정하는 것이 적절한 전주 조건임을 알 수 있다.

그림 5는 니켈 전주 용액 내에 혼합된 NTSA의 양에 따라 전착된 Ni 박막의 구조적 특성 변화를 XRD로 관찰한 결과이다. 60 mA/cm²의 전류 밀도 인가에 의해 전착된 Ni 박막은 (111)면, (200)면 및 (220)면이 혼합된 배향을 가졌고, (111)면에서 상대적으로 강한 회절 피크가 나타났다. 니켈 금속은 (111) 면이 자화 용이 방향이고, (200)면이 자화 억제 방향이므로, (111) 면을 상대적으로 많이 갖는 전착층의 전자파 차폐 특성이 우수할 것으로 예상된다. 각 Ni 전착층의 (111)면의 회절 피크 크기와 (111)면/(200)면의 회절 피크 비율을 비교해보면, NTSA가 혼합된 용액에서 전착된 Ni 박막이 무첨가제 용액에서 전착된 Ni 박막보다 높은 값을 가지며, 특히 NTSA가 2 g/l 첨가된 용액에서 얻은 Ni

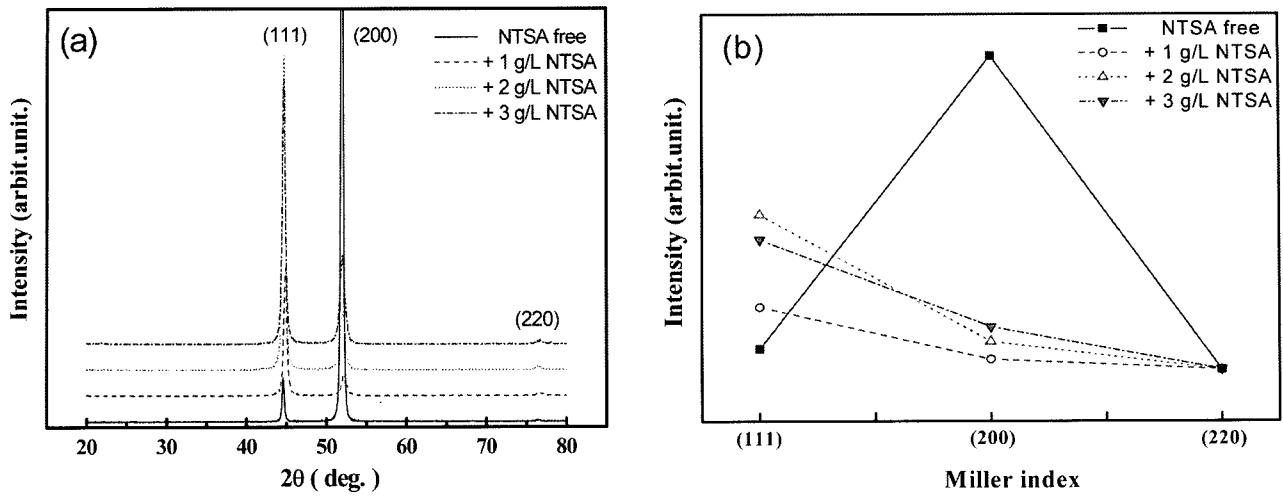


Fig. 5. X-ray diffractograms (a) and crystal orientation distributions (b) of Ni electrodeposited layers prepared at constant current density of 60 mA/cm^2 for 30 minutes in the Ni sulfamate solution containing various concentration of NTSA. Solution: $445 \text{ g/l Ni}((\text{NH}_2\text{SO}_3)_2)$, $36 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$, 1 g/l wetting agent, pH3.8 (55°C).

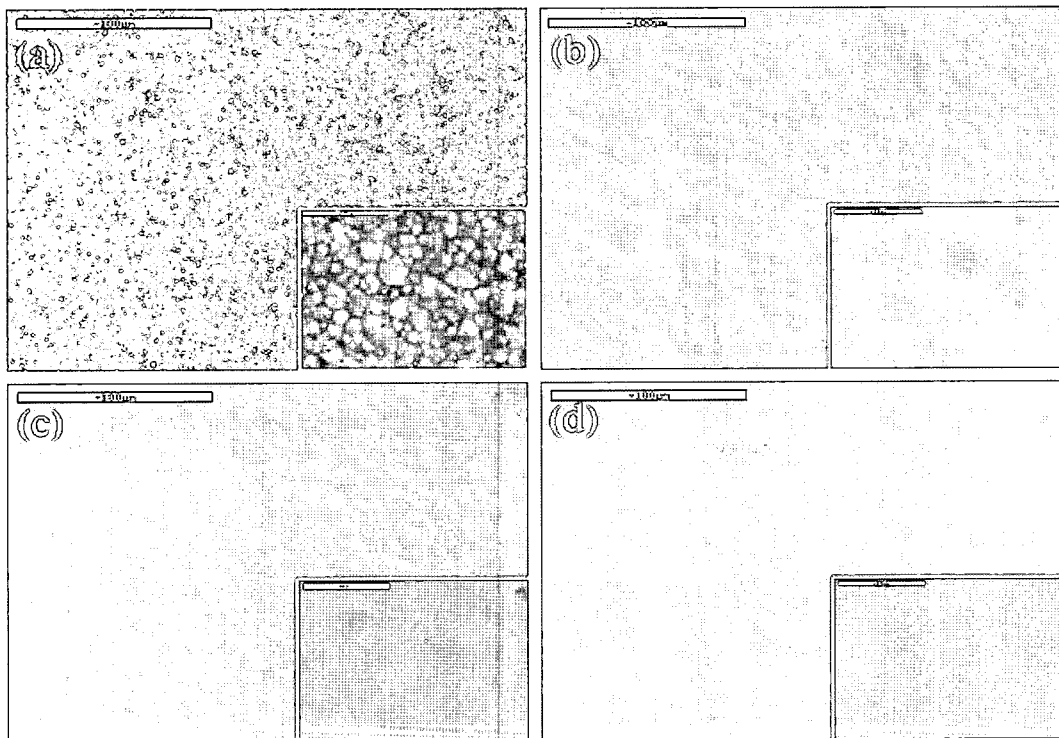


Fig. 6. SEM images of Ni electrodeposited layers obtained in the same condition of Fig. 5. (a) NTSA free, (b) 1 g/l NTSA added, (c) 2 g/l NTSA added, (d) 3 g/l NTSA added (magnification = $\times 500$ (overall view) and $\times 5,000$ (enlarged view)).

박막의 (111)면 회절 피크가 가장 강함을 볼 수 있다. 이는 유기물 첨가제인 NTSA의 혼입에 의해 Ni 전착층의 자기적 특성을 변화시킬 수 있음을 의미한다.

그림 6은 니켈 전착 용액 내에 혼입된 NTSA의 양에 따라 전착된 Ni 박막의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 무첨가제 용액에서 전착된 Ni

박막의 Ni grain은 불규칙적인 크기와 불균일한 분포를 가진 반면, NTSA가 혼입된 용액에서는 Ni grain의 크기가 작고 균일한 분포를 가지는 Ni 박막이 얻어졌다. 이러한 표면 특성의 변화는 박막의 휘도에 영향을 미쳐 Ni 전착 용액 내에 첨가된 NTSA 농도가 높아질수록 전착된 Ni 전착층의 광택도는 향상되었다.

4. 결 론

(1) Ni sulfamate 전주 용액에 혼입된 NTSA는 Ni 전착 반응에 대한 과전위는 발생시키지 않지만, NTSA의 농도에 비례하여 음극 표면에서 흡착되는 Ni^{2+} 이온량이 감소하였고 Ni 전착층의 산화 반응이 유도되었다.

(2) 무첨가제 Ni sulfamate 전주 용액 내에서는 인가 전류 밀도 증가시 Ni 전착층의 경도는 급격하게 감소하나, 잔류 응력은 완만한 증가세를 보였다. 한편, NTSA가 혼입된 용액에서 인가 전류 밀도가 증가함에 따라 전착된 Ni 전착층은 경도와 잔류 응력이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

(3) Ni sulfamate 전주 용액 내에 NTSA가 3 g/l 이상 혼입되고, 인가 전류 밀도를 60~100 mA/cm²로 유지하는 것이 Ni 전착층에 높은 경도와 함께 낮은 잔류 응력 특성을 부여하는 조건이었다.

(4) Ni sulfamate 전주 용액 내에 혼입된 NTSA는 Ni 전착층의 결정 구조를 변화시키며, 2 g/l NTSA가 첨가되었을 때 (110) 배향의 분포도가 가장 높은 Ni 박막을 얻을 수 있다. 그리고, 용액 내의 NTSA 농도에 증가함에 따라 Ni 전착층의 표면 형상은 균일하고 높은 광택도를 나타내었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어 연구 개발 사업의 일환인 차세대소재성형기술 개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. T. Hart, A. Watson, *Metal Finishing*, 98 (2001) 388.
2. P. K.D. V. Yarlagadda, P. Christodoulou, V. Subramanian, *J. Mater. Process. Tech.*, 89-90 (1999) 231.
3. H. Yang, S.-W. Kang, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 40 (2000) 1065.
4. T. Kagotani, R. Kobayashi, S. Sugimoto, K. Inomata, K. Okayama, J. Akedo, *J. Magnetism & Magnetic Mater.*, 290 (2005) 1442.
5. W. M. Kim, D. Y. Ku, I. K. Lee, Y. W. Seo, B. K. Cheong, T. S. Lee, I.H. Kim, K. S. Lee, *Thin Solid Films*, 473 (2005) 315.
6. Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, J. H. Sim, K. Kim, J. Joo, M. S. Kim, J. Y. Lee, S. H. Jeong, S. W. Byun, *Curr. Appl. Phys.*, 1 (2001) 439.
7. T. Takei, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1325.
8. I. Kim, K. Kang, J. Lee, S. C. Kwon, M. Kim, J. Y. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 38 (2005) 14.
9. J.-Y. Lee, J.-W. Kim, B.-Y. Chang, H.-T. Kim, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C333.