

〈研究論文〉

니켈 도금의 조직 변화에 대한 연구

최현주*, R. Weil**

Variation of the structure of Nickel
Electrodeposit with Thickness

H. J. Choi and R. Weil

Abstract

The surface structure of nickel electrodeposits and the variation of structure with thickness was observed by examination of cross sections using a transmission electron microscope. The thickness of the epitaxial deposit layer, which copied the orientation of the substrate grain, depended on the presence of certain substances in the plating solution.

Thicker epitaxial layers were obtained on [100] than on [110] oriented grains. The transition to a non-epitaxial layer occurred by the formation of hillocks and repeated twinning.

초 록

니켈 도금의 표면 조직과 두께에 따른 조직의 변화를 투과 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다. epitaxial deposit 층의 두께는 도금 용액 속에 들어있는 외부 물질에 따라 변화하게 되며, substrate의 결정 방향에 따라 또한 변화한다. (110)면 보다는 (100)면에 도금했을 때 epitaxial deposit 층의 두께가 더 큰 것을 알 수 있었다. non-epitaxial 층으로 변화되는 과정은 hillock의 생성과 계속되는 Twinning에 의해 이루어졌다.

1. 서 론

이 연구는 실제 도금에 이용되는 범위의 두께를 가진 니켈 도금에 관계된다. 두께 100nm의 deposits의 조직은 앞에서 연구 되었다.¹⁻⁷⁾ 앞서 행했던 전기 도금의 초기 단계의 연구로 deposits의 성질과 첨가하는 시약의 역할을 결정하는 인자들에 대해서 잘 이해할 수 있었다. 초기 단계의 deposit의 조직은 집합과 내부 응력에 영향을 미치는데 이것은 보통 도금의 초기에 최대가 된다.

매우 얇은 deposit에 대해 이미 행해진 연구의 가장 중요한 결과는 3차원의 crystallites가 발달해서 substrate를 덮는 층으로 연결 된다는 것이다. 첨가 시약과 다른 외부 물질이 도금액 속에서 내부응력에 미치는 영향은 crystallites의 응집으로서 설명되었다.⁵⁾ dislocations, twins, voids와 같

은 결정 결함의 발달도 crystallites의 형성과 응집에 관련되고 있다.^{3,4,8)} 이러한 결함들은 기계적 성질을 결정해 준다.

두꺼운 deposits의 성질을 설명하기 위해서는 두께 증가에 따른 성장 기구의 변화를 결정해야 했다. 이러한 문제들을 알기 위해서는 투과 전자 현미경을 이용하여 deposits의 단면을 분석하여 조직을 두께의 함수로서 결정해 주어야 한다. TEM 분석법은 작은 3차원 crystallites를 분석할 수 있는 유일한 방법이며 이 방법은 전자가 투과할 수 있게 충분히 얇은 sample을 필요로 한다. 그리고 TEM을 사용한 연구는 scanning electron microscopy 또는 light metallography를 이용한 electrodeposits의 단면 조사와는 상당한 차이가 있다. TEM 분석을 위한 단면의 준비는 시편의 두께가 100nm 밖에 되지 않으므로 매우 어렵다. 그리고 이 방법은 Weil과 Jacobus⁹⁾가 electrodeposits의 조직을 설명하기 위해서 행해졌을 뿐이다.

* 한양대학교 금속과

** Dept of materials and metallurgical eng.,
Stevens Institute of Technology.

2. 실험 방법

두 종류의 Cu substrate가 사용되었다. 한 종류는 (100)면이 표면에 평행이고 다른 한 종류는 (110)면과 평행한 면을 가지고 있다.

이러한 Cu substrate의 준비에 대해서는 앞에서 설명하였다. ³⁾ 도금액으로는 112 g/l NiSO₄·6H₂O와 30 g/l H₃BO₃을 쓰며 최고 순도의 화학 약품과 유기물질의 오염이 전혀 없는 증류수를 사용하였다. 앞서 행했던 연구³⁾에서와 같이 첨가 시약은 5×10⁻³ mol/l 농도의 saccharin과 6×10⁻⁶ mol/l의 phenosafranine이었다. 용액은 상온에서 48 시간동안 1 mA/cm²로 예비 전해처리되었다. 어떤 용액은 40°C에서 72 시간동안 1 mA/cm²로 예비 전해처리되었으며 pH는 3.0±0.1으로 전류밀도는 2.5 mA/cm²였다. 모든 도금은 상온에서 행해졌다.

두 종류의 시편을 도금하였는데 그중 한 종류는 단면의 조직에 대한 연구를 위해서이고 다른 한 종류는 표면에 평행한 조직에 대한 연구를 위한 것이다. 단면의 조직을 조사하기 위한 sample은 약 50~70 μm의 두께로 도금하였다. Cu substrate는 chromic/sulfuric acid solution³⁾으로 용해시켰다. 20 nm 두께의 비정질 니켈-인 합금을 니켈 deposit가 시작되는 지점을 알 수 있게 하기 위해 substrate가 있었던 곳에 도금시켰다. Ni-P 합금을 도금하기 전에 sample의 반대 표면은 Ni-P 도금이 안 되도록 락카를 칠하였다. Ni-P 도금을 한 후에 락카를 제거하고 유기물질을 함유하는 sulfamate 용액으로부터 원래의 deposit 표면과 Ni-P층 위에 전체 두께가 약 3mm가 되도록 도금하였다. 유기물질을 함유하는 sulfamate solution은 sulfate 용액으로부터 얻은 조직과 쉽게 구별되, 그 조직은 매우 적은 입자의 deposit를 형성한다.

deposit의 표면에 수직인 75 μm 두께의 시편을 자르기 위해서 다이아몬드 톱을 사용했다. 지름이 약 3mm인 원반형의 시편을 잘라서 에머리 연마지(emery paper)로 두께가 40 μm가 될 때까지 연마했다. 이 시편들은 이온 연마 방법(이온화된 불활성기체를 substrate에 충돌시켜 연마하는 방법)으로 더욱 얇게 만들었다. 시편을 관통하는 하나의 작은 구멍이 생기면 그 구멍 주위의 부분들은 전자가 투과할 수 있을 정도로 충분히 얇다.

foil을 얇게 만들기 위해서는 전해연마 보다는 이온 연마 방법이 사용되는데 그 이유는 Cu sub-

strate의 바로 옆에 부착된 deposit층을 보존하기 위해서이다. 이온 연마 방법을 사용하였을 때만이 이층을 보존하는 것이 가능하였다. 왜냐하면 니켈과 Ni-P 합금의 이온 연마 속도는 거의 같으나 전해연마되는 속도는 아주 다르기 때문이다. 시편의 두번째 type도 sulfate 용액에서 도금되었는데 3×5 cm의 면적을 가지며 0.3 cm 간격으로 잘려진 5개의 2.5 cm 길이와 나비 0.3 cm의 strip의 형태이다.

0.1 μm 두께의 니켈이 Cu 시편의 한쪽 면에 deposit된 후에 맨 처음의 strip은 용액으로부터 제거되었다. 다른 strip들도 deposit 두께가 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 μm가 deposit되면 같은 방법으로 제거되었다. TEM으로 직접 검사할 수 있는 0.1 μm 두께의 sample을 제외한 다른 sample들은 substrate에 근접해 있는 면 위에서만 ion milling을 실시했다. 이렇게 해서 여러가지 두께의 얇은 박의 sample을 얻는다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 Epitaxial 층에서의 Crystallite의 형성

얇게 된 시편의 TEM 사진은 매우 얇은 니켈 deposit에서 이미 발견되었던 crystallite의 형성과 응집이 epitaxial 층에서도 역시 많이 나타나는 것을 보여주었다. 매우 얇은 deposits에서는 분리된 crystallite가 substrate를 덮고 있는 층으로



Fig.1 Background 조직을 보여주는 epitaxial layer 조직의 TEM 사진

Transmission electron micrograph of the structure of the epitaxial layer showing the background structure due to crystallite coalescence in a nickel deposit plated in sulfamate solution.

응집되기 전에 직접 관측되었다. ³⁾ 응집된 후에는 이 연구의 경우에서와 같이 *crystallite*에 대한 증거를 간접적으로 알 수 있다. 아래에 인용한 3가지의 관찰은 *crystallite* 형성과 응집의 성장 *mechanism*이 두꺼운 *electrodeposits*에서도 역시 일어난다는 결론을 입증해 주고 있다. *epitaxial deposit* 조직의 형태는 *substrate*에 인접한 조직과 같은데 그곳에서도 *discrete crystallite*가 관찰되었다. ³⁾ *epitaxial* 층을 통하여 *crystallite* 성장 *mechanism*이 계속 된다는,

첫번째 실험증거는 *deposit* 표면위에서 볼 수 있는 조직에서 알 수 있다. Fig.1에서의 화살표는 *crystallite*의 불완전한 응집에 기인되는 것으로 여겨지는 작은 *block*으로 이루어진 *back-ground* 조직을 가리킨다. 그 *block*의 크기는 약 5~10 μm 인데 이것은 매우 얇은 *deposits*에서 볼 수 있는 *discrete crystallite*의 크기와 같다. 이 조직은 *deposition*이 끝나는 순간에 응집이 완전치 못한 *deposits*의 표면에서만 볼 수 있었다. *deposit* 표면에 *ion milling*을 행하면 *back-ground* 조직의 형태를 없애게 된다. Fig.1에서 보여진 조직이 0.1~3.2 μm 의 층 전반에 걸쳐 형성 되었음을 명백하게 알 수 있다.

두번째 실험적 증거는 *ion milling*으로 형성되는 결함에 관한 것이다. 같은 면적의 100 nm 두께의 *deposit*가 *ion milling*을 하기 전 후에 비교되었다. *milling* 후에 아주 작은 *dislocation segments*가 이미 고찰한 것과 같이 결정형의 불완전한 응집으로 생각되는, Fig.1에서의 *background* 조직선 사이로 확장되는 것을 알 수 있다. 어떤 곳에서는 더 큰 *dislocation segment*가 *ion milling*에 의해 생긴다. 이러한 *segment*는 *back-ground* 조직의 선의 방향을 변화시켰다. 이러한 결과는 *ion milling*에 의해 야기되는 결함과 *electrodeposition* 과정에서 생긴 조직 사이에 존재하는 관계를 나타낼 수 있다. 작은 *dislocation* 또는 방향을 변화시킨 *dislocation*들은 단지 *ion milling*(이온연마)된 전기 도금한 니켈에서만 볼 수 있으며 다른 방법으로 즉, 구조에 의해 만들어진 니켈에서는 볼 수 없다. 이 전위들은 아마 *ion milling*으로 생긴 것으로 추측된다. 왜냐하면 *crystallite*가 서로 결합하여 생긴 결합에서는 *ion milling*에 의한 *attack*을 더 받기 쉽기 때문이다. *ion milling*에 의한 *attack*은 *crystalline* 응집으

로 인해서 생겨난 *vacancy*들과 합쳐져서 작은 전위를 형성하게 되는 *vacancies*를 만든다. 많은 경우에서 이러한 전위들은 작은 *loop*로 관측된다. *ion milling*으로 야기된 전위들은 *epitaxial* 층의 단면을 통해서도 똑같이 나타났다. 그러므로 *epitaxial* 층의 도금한 상태의 조직은 *crystallite*의 형성과 응집으로부터 발달한 것이라고 생각 되었다. ³⁾ *substrate*에 인접한 조직과 같다는 결론을 내릴 수 있다.

*epitaxial deposit*에서의 *crystallite*의 성장 기구에 관한 세번째 증거는 단면을 *dark-field mode*를 이용한 *TEM*으로 조사해 봄으로써 알 수 있다. 이 방법은 앞에서 ³⁾ 설명되었다. 일단의 결정면이 전자 *beam*에 대하여 Bragg의 법칙을 따르는 *deposit dreaas*는 *light contrast*로서 나타난다. 그러므로 다른 *contrast*를 가진 인접 *area*는 그들의 이웃과 결정 방위가 같지 않다. *epitaxial* 층의 단면을 통하여 작은 *light areas*가 *discrete crystallites*³⁾와 같은 크기를 가진 것으로 보여졌다. 그러므로 그들의 이웃과 방위가 같지 않은 3차원 *crystallite*가 *epitaxial* 층을 통하여 응집후에도 존재함은 명백하다.

epitaxial 층에 *crystallite*의 형성과 응집이 계속된다는 결론은 실제 문제와 관련지을 수 있음을 암시해 준다. 침가시약의 효과와 중요한 성질을 결정하는데 있어서의 그들의 역할에 관한 결과는 ⁵⁻⁷⁾ 더 두꺼운 *deposits*에도 적용될 수 있음을 알려준다. 내부응력에 대한 설명⁵⁾ 역시 두꺼운 *epitaxial deposits*에서도 적용될 수 있게 된다. 기계적 성질을 결정하는 전위의 형성과 내식성에 영향을 미치는 *voids*의 생성에 있어서 *crystallite*의 역할도 적용될 수 있다.

3-2 Epitaxial에서 non Epitaxial 에로의 변환

초기 *electrodeposit*의 방향은 *substrate grain*의 방향과 같거나 특히 관계가 있다. *deposit*의 두께가 두꺼워 질수록 *substrate*의 영향은 없어지며 조직과 성질은 도금조건과 도금액 ¹⁰⁾의 조성에 의해서만 결정된다. *substrate*의 영향이 사라지면 *deposit*는 *non-epitaxial*하게 성장한다. 니켈 도금에서 *epitaxial*로부터 *non-epitaxial* 성장으로의 변환은 *sample*의 단면에서 보여졌다. 변환에 관해 이미 알고 있는 지식들은 여러가지 두께

에서의 표면 조직에서만 얻어졌다. 변환이 일어나는 epitaxial 층의 두께는 deposit의 결정 방향과 도금액 속의 어떤 외부 물질의 존재에 의존한다.

가장 두꺼운 epitaxial 층(약 $50 \mu\text{m}$)은 (100) 면이 substrate에 평행할 때와 deposition이 두 번 예비 전해 처리된 첨가물질이 없는 용액에서 일어날 때 얻어진다. 한편 예비 전해 처리된 도금액에서 (100) 면 위의 deposition은 단지 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 epitaxial 층으로 된다. 도금액에 phenosafranine을 첨가해도 epitaxial 층의 두께에 거의 영향이 없다. 그러나 두 번 예비 전해 처리된 도금액에 saccharin을 첨가하면 epitaxial 층이 단지할 때 epitaxial 층은 한번 예비 전해 처리된 용액으로부터 얻은 deposit의 epitaxial 두께는 $0.2 \mu\text{m}$ 였다. (100) 면이 substrate에 평행하고 saccharin이 도금액 속에 존재할 때 epitaxial 층 두께가 극부적으로 변하는 것은 non-epitaxial 성장으로 변환하기 전에 일어나는 hillocks의 형성에 기인된다. 결정 방향과 첨가제의 효과에 관한 결과는 다른 조사의¹¹⁻¹⁵결과와 정성적으로 일치된다.

hillocks의 형성, 즉 epitaxial deposit의 표면 위에 작은 돌출부는 non-epitaxial deposit에로의 변환보다 먼저 일어난다. Fig.2는 한번 예비 전해

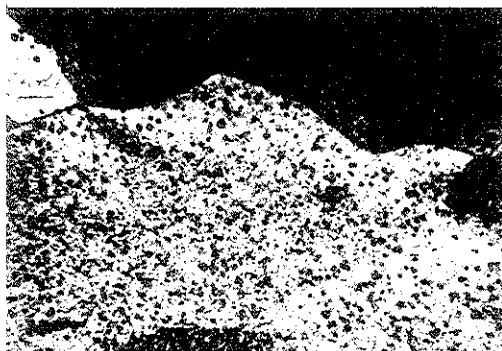


Fig.2 표면에 나타난 hillock의 TEM사진

Transmission electron micrograph showing hillocks (black dots) on the surface of a $0.2\text{-}\mu\text{m}$ -thick deposit.

처리된, 첨가제를 포함하지 않은 용액으로부터 얻은 $0.2 \mu\text{m}$ 두께의 deposit의 표면 위에 검은 점으로 나타난 비교적 저 배율의 hillocks를 보여준다. 가장 많은 hillocks의 밀도를 가진 입자는 표면에 평행한 (110) 면임을 알 수 있다. phenosafranine의 첨가시는 hillock를 $0.2 \mu\text{m}$ 의 두께로

도금된 (110) 면의 입자 위에서 볼 수 있다. 그러나 saccharin이 첨가 시작일 때 (110) 면 입자에서의 billock는 $0.1 \mu\text{m}$ deposits에서 이미 나타나 있다.

Fig.3에서 hillocks의 피라밋 모양은 epitaxial 층 맨 꼭대기의 모양에서 명백하게 나타난다. Fig.3

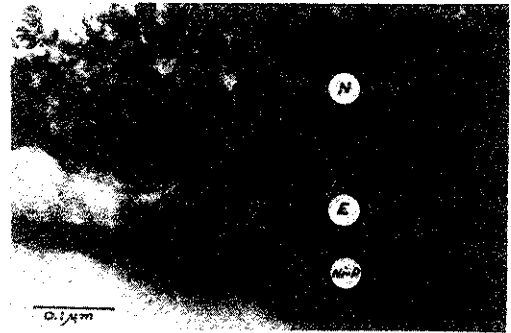


Fig.3 epitaxial과 non-epitaxial 층을 보여주는 단면의 TEM사진

Transmission electron micrograph of a cross section of a deposit showing the epitaxial non-epitaxial layers.

The pyramidal feature (E) appears at the top of the epitaxial layer.

은 한번 예비 전해 처리된 saccharin을 포함하고 있는 용액에서 [110] 방향의 입자 위에 deposit된 조직이다. 극히 미세한 입자의 non-epitaxial deposit는 hillocks 위에 형성되었다. 그것은 Fig.3에서 쉽게 볼 수 없지만 적당한 두께의 표면에 평행한 deposit sample을 조사해 보면 non-epitaxial 성장이 hillocks의 꼭대기에서 시작되는 것을 알 수 있다. 그리고 그것은 twin 형성 보다는 먼저 일어난다.

(100) 면이 substrate에 평행한 면에, 두 번 예비 전해 처리된 용액에서 도금된 deposits에서 hillocks의 크기가 훨씬 더 크다. 이러한 조건 아래서는 이미 말했듯이 epitaxial layer가 가장 두껍다. Fig.4에서는 넓은 피라밋 형의 hillock의 일부분만이 epitaxial 층의 기울어진 표면으로부터 명백하게 보여진다. epitaxial과 non-epitaxial 층 사이의 변환 구역은 수많은 twins으로 이루어져 있는데 이것은 Fig.3에서 보여진 작은 hillocks 위에 형성된 것들 보다는 훨씬 큰 것이다.

hillocks의 크기와 hillocks 위에 형성된 twins의 크기는 epitaxial 층의 방향과 도금액 중의 어



Fig.4 epitaxial 층, twin 및 non-epitaxial 층을 보여주는 단면의 TEM 사진.

Transmission electron micrograph of a cross section of a deposit, about 50 μm from the substrate, showing parts of a large epitaxial hillock (E), a non-epitaxial area (N) and twins in the transition region (T).

면 외부 물질의 존재에 의해서 결정된다. 이러한 두 모양의 크기는 non-epitaxial 층의 크기에 영향을 미친다.

4. 결 론

1) 니켈 도금에서 외부 물질에 의해 lateral 성장이 저해되는 조건 하에서는 3차원 crystallite의 생성과 응집이 일반적인 성장 기구로 보여진다.

2) epitaxial에서 non-epitaxial 성장으로의 변환은 hillock의 생성에 의해서 시작된다.

참 고 문 헌

1. S.Nakahara and R.Weil, J.Electrochem. Soc., 120, 1462(1973).

2. R.Weil and J.B.C.Wu, Plating, 60, 622 (1973).
 3. R.Weil and G. J. Stanko and D.E.Moser, Plat. & Surf. Fin., 63, 34(Sept. 1976).
 4. R.Weil, H. Feigenbaum and K.Raghunathan, ibid, 64, 54 (Oct.1977).
 5. H. Feigenbaum and R.Weil, ibid, 66, 64 (May 1979).
 6. H. Feigenbaum and R.Weil, J.Electrochem. Soc., 126, 2085 (1979).
 7. K.Raghunathan and R.Weil, Plat. & Surf. Fin. 64, 54, (April 1980).
 8. K.Raghunathan and R.Weil, Surface Tech. 10, 331 (1980).
 9. R.Weil and W.N. Jacogus Jr., plating, 53, 102 (1966).
 10. J.Amblard, I.Epelboin, M. Froment and G.Maurin, J. Appl. Electrochem., 9, 233 (1979).
 11. J. B. de Cusminsky, Electrochim. Acta, 15, 73 (1970).
 12. P. Sibley and P.A. Brook, Electrodeposition and Surface Treatment, 2, 1977 (1973/74).
 13. B. Rivolta, L.P. Bicelli and G. Razzini, J. Phys. D. Appl. phys., 8, 2025 (1975).
 14. I. Gundiler and L.E. Murr, Thin Solid Films, 37, 387 (1976).
 15. M. R. Chodkowski and R.Weil, J. Electrochem. Soc., 124, 1678(1977).

□ 질 의 응 답 □

□ 크롬도금욕의 회수 재이용율을 높였더니 크롬도금의 피복력이 나빠졌는지 4부에 도금불량이 많이 발생하는데 현장에 적합한 어떤 대책이 있는지?

Ⓢ 최근 다단 향류수세 방식이나 회수액 농축법이 보급되어 도금액의 재 이용이 많아졌으나 이때 회수액의 정화작업이 충분치 않으면 욕중에 황산의 양과 3가 크롬에 이상이 없더라도 유해불순물이 축적해서 피복력이 떨어지는 것이다.

일반적으로 크롬도금욕중에 축적하는 불순물로서는 철, 아연, 구리 등의 금속과 염소 등의 음이온이 있으나 피복력을 낮추는 것은 니켈도금욕 또는

수도물중에서 들어 들어온 염소이온이다. 피복력에 대한 염소이온의 영향은 극히 민감하여 그 허용량이 50~100 ppm으로 엄격히 지켜져야 되는데 염소이온을 욕중에서 간단히 경제적으로 제거하는 방법은 현재 알려져 있지 않다. 그러므로 현 단계에서는 전공정의 니켈도금욕중의 염화니켈분이 들어 들어가지 않도록 수세를 완전히 할것과 크롬도금액중에 보급하는 물중에 함유된 염소이온을 될수 있는대로 제거하는 방법을 고려해야 하는 2가지 점을 주의해서 지켜야 한다.