ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 23(1), 12-17 (2013) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2013.23.1.012

금속분말 Ni을 용해 한 Chloride Bath로 도금된 니켈후막의 입자크기에 대한 전류밀도 영향

박근용 · 엄영랑 · 최선주*
한국원자력연구원 동위원소 이용 기술 개발부, 대전시 유성구 덕진동 150, 305-353

박덕용
한밭대학교 응용소재공학과, 대전시 유성구 덕명동, 305-719

(2012년 11월 20일 받음, 2013년 2월 13일 최종수정본 받음, 2013년 2월 14일 게재확정)

금속 분말 니켈(Ni)을 HCl용액에 용해시킨 후 H_3BO_3, KOH을 첨가하여 Chloride 도금용액을 제조 후 Ni plate 기판에 도금하였다. 도금두께는 3 μm로 일정하게 유지하였다. 전류밀도를 1~30 mA/cm^2 변화를 준 결과 전류밀도를 증가시킬수록 Ni 후막 표면이 거칠어졌다. 25 mA/cm^{2}와 30 mA/cm^{2}에서는 균열된 표면형상을 관찰하였다. 또한 XRD patterns 변화를 관찰한 결과 전류밀도가 증가할수록 FCC(111)과 FCC(220) 및 FCC(311)상의 강도는 증가한 반면 FCC(200)상의 강도는 감소하는 것을 관찰하였다. 전기도금된 Ni의 수평 및 수직 자화 값을 측정하였는데 기판에 의한 수평자화 값이 크게 나왔고, 코팅층 두께가 증가할수록 수직자화 값이 커지는 것을 확인하였다.

주제어 : 전기도금, 결정립 크기, 첨가제, XRD patterns

I. 서 론

방사성동위원소 ^{63}Ni은 반감기가 100년에 이르는 장수명 핵종으로 베타선(β^-)붕괴를 한다. ^{63}Ni의 베타선 붕괴 특성과 이때 방출 에너지 준위는 반도체 기판에 손상을 주지 않는 범위로, ^{63}Ni을 방사성동위원소 전지 특히, nano-nuclear battery로의 이용이 가능하게 하였다[1-3]. 방사성동위원소 전지로 사용되는 ^{63}Ni은 주로 전기도금 기법에 의하여 제조된다. 전기도금은 최근 20년 사이에 비약적으로 확대되었고 이것을 지탱하는 도금기술도 다양화 되어 각각의 수요분야별로 전문화 되어가고 있다. 일반적으로 도금의 주목적은 장식(decoration)과 방식(anticorrosion)을 목적으로 여겨져 왔지만 최근에는 도금만으로 얻을 수 있는 기능도금이 많아졌다. 특히 전기도금 방법으로 제조된 Ni 후막은 높은 부식저항과 자성특성으로 인하여 각종 정밀 전자소자, Spintronics, MEMS [3, 4] 등의 재료로 주목 받고 있으며 연구가 활발히 이루어지고 있다. 하지만, Ni 도금하는데 있어서 도금용액의 종류, 온도, pH, 전류밀도, 교반속도, 첨가제의 영향, 기지(substrate) 조건, 도금시간 등과 같은 도금에 영향을 미치는 매개변수가 다양하기 때문에 최적의 후막을 얻는데 어려움이 있다. 따라서 다른 연구 논문마다 최적의 Ni 도금조건을 얻는 방법들이 서로 일치하지 않는다. Pin-Qiang[5]는 전류밀도를 50~100 mA/cm^{2}로 증가시킬수록 후막 결정립 크기가 50~20 nm로 감소된다고 보고하였고, 반면에 Aruna[6]는 Ni 후막의 결정립 크기는 전류밀도에 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였다.

한편, 사카린은 첨가제로서 광택제, 결정성장 억제제로서 사용된다. Park[7]은 chloride 도금액에 사카린을 0~10 g으로 변화시켜주면서 전기도금한 결과 Ni 후막의 표면이 매끄러워졌고, 사카린을 첨가하지 않았을 때 FCC(111)과 FCC(200)상의 초기 결정립크기가 모두 59 nm로 측정되었는데, 약 0.1 g의 소량의 사카린(Saccharin Sodium Dihydrate, $C_7H_4O_3NSNa \cdot 2H_2O$)을 첨가하였을 때 각각 38 nm, 27 nm로 감소한다고 보고하였다. 또한 Rashidi[8] 논문에서도 Watts 도금용액에 사카린을 0~3 g을 첨가하여 전류밀도 100 mA/cm^2, pH = 4, 도금액온도 55 ºC의 조건에서 전기도금한 결과 Ni 후막의 평균 결정립 크기가 426~25 nm로 감소하였다고 보고하였다.

본 논문에서는 Ni 금속분말을 HCl과 증류수를 9 : 1로 혼합한 용액에 용해시킨 후 Chloride 도금용액을 제조하였다. 전기도금 공정을 이용하여 전류밀도의 변화에 따라 Ni 후막의 표면 형상, 결정립미세화 및 미세구조 변화에 대해 고찰하였다. 또한, 진동시료자화측정(Vibrating sample magnetometer)을 통하여 도금된 Ni층의 포화자화값을 측정하여 자성체인 Ni의 기본 물성을 확보함으로써 방사성동위원소 ^{63}Ni의 도금

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author:
Tel: +82-42-868-4835, e-mail: choisj@kaeri.re.kr

조건을 도출하였다.

II. 실험방법

금속 니켈(Ni)을 HCl 용액에 용해시킨 Chloride 도금액으로 Ni plate상에 Ni 후막을 얻기 위해 전기도금 공정을 이용하였다. 도금용액과 도금조건은 Table I에 나타내었다. 전기도금 공정으로 Ni 도금을 하기 위해 사용한 장비는 Potentiostat/Galvanostat(Versastat3)로 첨가제의 유무와 전류밀도에 변화를 주어 전기도금을 실행하였다. 도금용액은 Ni 금속분말과 H_3BO_3, KOH로 구성되어있다. 금속 Ni의 공급원으로서 Ni 금속분말(고순도화학, 99 %, 45 μm)를 HCl (JUNSEI, 35 %)과 증류수(de-ionized water)를 9 : 1로 혼합한 용액에 용해시켰고, 도금용액의 pH buffer로 H_3BO_3 사용하였으며, 도금용액의 pH를 조절하기 위해 KOH를 사용하였다. 또한, 첨가제로서 사카린은 후막의 표면 변화와 결정립 미세화를 알아보기 위해 사용하였다. 양극(산화전극, anode)으로는 Pt전극(mesh 형태, 25 mm × 135 mm × 1 mm)을 사용하였고, 음극(환원전극, cathode)으로는 Ni plate(ALDRICH, 순도 99.9 %, 10 mm × 20 mm × 0.125 mm)를 사용하였다. 도금 전에 비눗물로 음극으로 사용될 Ni 기판 cathode 표면의 기름기 및 불순물을 제거하고, 증류수로 수세한 다음 10 vol% HCl에 30초간 침지한 다음 증류수로 다시 수세하여 불순물을 제거하였다.

본 실험에서 Ni 0.2 M(mol/L), H_3BO_3 0.4 M(mol/L)로 일정하게 고정하였고, 도금조건 중 전류밀도가 Ni 후막의 표면에 미치는 영향을 관찰하기 위해 도금용액 pH 4, 도금액 온도 상온, 두께는 3 μm로 일정하게 유지하여 1~30 mA/cm^{2}로 변화시켜 실험을 수행하였다. 또한, 첨가제인 사카린이 Ni 후막의 표면형상과 결정립 크기에 미치는 영향을 관찰하기 위해 사카린의 양을 0 g, 2 g로 변화를 주어 실험을 수행하였다.

전기 도금된 Ni 후막의 표면형상을 알아보기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, model JSM-6300 혹은 JSM-639dc0, JEOL LTD)을 사용하였고, Ni 후막의 미세조직 분석 및 결정립 크기의 측정을 위해 XRD(X-ray Diffractometer, model D/MAX 2500H, Rigaku)를 사용했다. XRD 분석은 Cu Kα radiation을 사용하여 분당 0.03^o 증가 속도로 2θ 값이 30^o~100^{o}의 범위에서 측정하였다. 수평과 수직 방향의 자기이력(hysteresis)곡선은 VSM(Vibrating sample magnetometer, Lake shore 7400)을 이용하여 외부자기장 1.5 T 조건하에서 측정하였다.

Table I. The basic composition of the Chloride bath for electroplating.

Bath composition	Concentration
Ni (Purity 99.9 %)	0.2 M
H_3BO_3 (Assay 99.5 %)	0.4 M
Saccharin (Assay 97~101 %)	0 M, 0.00829 M
Deposition condition	**Value**
Current density	1~30 mA/cm^2
pH	4
Temperature	Room temp.
Thickness	3 μm

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 고순도 Ni 금속분말을 녹인 Chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 후막 표면 형상으로 전류밀도 변화에 따른 표면형상을 나타내고 있다. 전류밀도가 1 mA/cm^{2}에서 30 mA/cm^{2}으로 증가할수록 표면형상은 거칠어지는 경향을 나타냈다. 이는 전류밀도가 증가할수록 도금속도가 증가하기 때문이다. 도금속도가 증가할수록 Ni 도금층의 치밀성은 저하되며 표면의 상태도 거칠게 변화되는 것으로 판단된다. 저 전류(1~5 mA/cm^2)에 비해 상대적으로 전류밀도가 높은 20 mA/cm^{2}나 25~30 mA/cm^{2}에서는 거친 표면 또는 nodule한 표면을 얻거나 pin-hole이 생기고 또한 후막이 균열되는 것을 관찰하였다. 전류밀도가 증가할수록 Ni 도금 층의 치밀성이 저하되어 전착표면 상태는 불규칙하게 되는데 이로 인하여 니켈 도금층에 Pin-hole 등이 야기될 수 있다[10].

Fig. 2는 고순도 Ni 금속분말을 녹인 Chloride 도금용액으로부터 전기 도금된 Ni 후막 표면 형상으로 사카린 유무에 대한 표면 상태를 나타내고 있다. 사카린 함량외의 다른 조건들은(도금액 pH 4, 도금액 온도 상온, 전류밀도 10 mA/cm^2, Ni 후막 두께 3 μm) 일정하게 유지하였다. Fig. 2(a)는 사카린을 첨가하지 않은 것으로서 nodule 형태의 거친 표면 구조를 나타내고 있다. 반면 Fig. 2(b)는 사카린을 2 g 첨가한 것으로서 사카린이 첨가되지 않은 경우보다 표면 거칠기가 완화된 것을 확인할 수 있다. 이는 사카린 내에 포함되어 있는 황(S)의 carrier 역할을 하기 때문이다. 황(S)이 니켈이온과 code-deposition이 되기 때문에 표면 거칠기가 완화된 것으로 판단된다. carrier의 가장 중요한 역할은 결정립 크기를 억제하는 것으로 사카린같은 첨가제를 넣지 않은 도금용액으로 도금을 수행한 경우, 표면 거칠기가 크고 침상형의 형상을 갖는 후막이 형성되는데 비해 사카린과 같은 carrier를 첨가한 경우 구형의 표면형상과 표면 거칠기가 매우 적은 도금층이 형성된다[9-11].

Fig. 3는 고순도 Ni 금속분말을 녹인 Chloride 도금용액에 전류밀도에 따른 Ni 후막의 XRD pattern 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도가 1 mA/cm^{2}일때는 FCC(200)상이 dominant

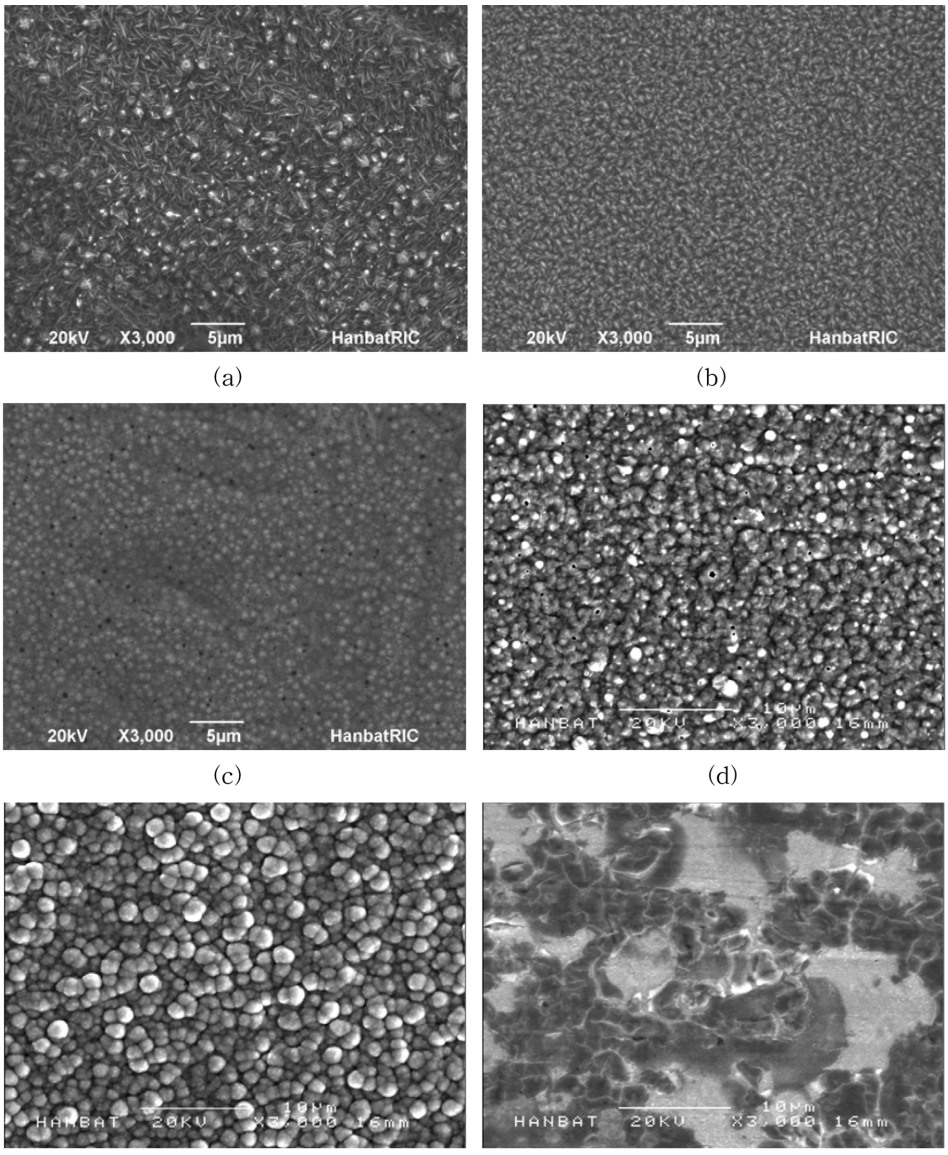

Fig. 1. SEM images for the Ni coated Ni sheet at a current density of (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20, and (f) 25 mA/cm^2 (pH 4, Film thickness 3 μm, room temp.).

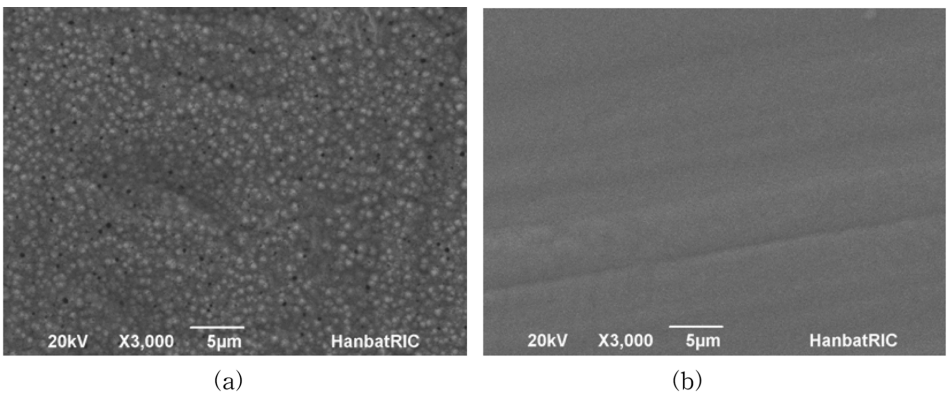

Fig. 2. SEM images for the Ni coated Ni sheet at a current density of 10 mA/cm^2 (a) Saccharin 0 g, (b) Saccharin 2 g/*l*.

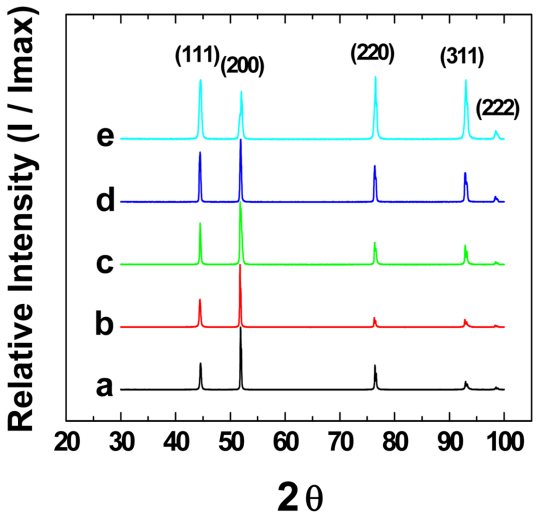

Fig. 3. (Color online) XRD patterns for Ni coated Ni sheet (pH 4, 3 μm, Saccharine 0 g) (a) 1 mA/cm^2, (b) 5 mA/cm^2, (c) 10 mA/cm^2, (d) 15 mA/cm^2, (e) 20 mA/cm^2.

phase이었지만 전류밀도를 증가시킬 경우 FCC(200) peak는 감소하고, FCC(111) peak는 증가하는 것을 관찰되었다. 또한, FCC(220)과 FCC(311)상의 강도도 증가하는 것을 관찰하였다.

Table II는 고순도 Ni 금속분말을 녹인 Chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 후막에서 첨가제의 유무와 전류밀도의 변화에 따른 평균 결정립크기 변화를 나타내었다. 평균 결정립크기는 XRD의 (200) peak의 선폭을 측정하여 Scherrer relationship식으로 계산되었다. 사카린을 첨가하지 않을 때는 전류밀도가 1~10 mA/cm^2 동안에는 감소하다가 15~25 mA/cm^{2}에서는 다시 증가하였고, 사카린을 2 g 첨가하였을 때는 전류밀도가 25 mA/cm^{2}까지 증가하여도 70 nm 이하를 유지함을 확인하였다. 사카린을 첨가함에 따라 높은 전류 밀도에서도 결정립 크기를 일정하게 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 전기 도금된 Ni 후막의 결정립 크기에 대한 첨가제인 사카린의 영향은 결정성장 억제[10, 11], 액내 발생된 수소의 흡수[12, 13], 과전압의 억제[13, 14] 등 여러 mechanisms으로 보고되고 있다. 이런 이유로 사카린을 첨가하지 않은 경우 표면 거칠기가 커지고 입도 성장이 큰 전류밀도영역에서도 사카린을 첨가함으로서 매끄러운 도금층을 형성하며 작은 입도를 유지할 수 있음을 확인하였다.

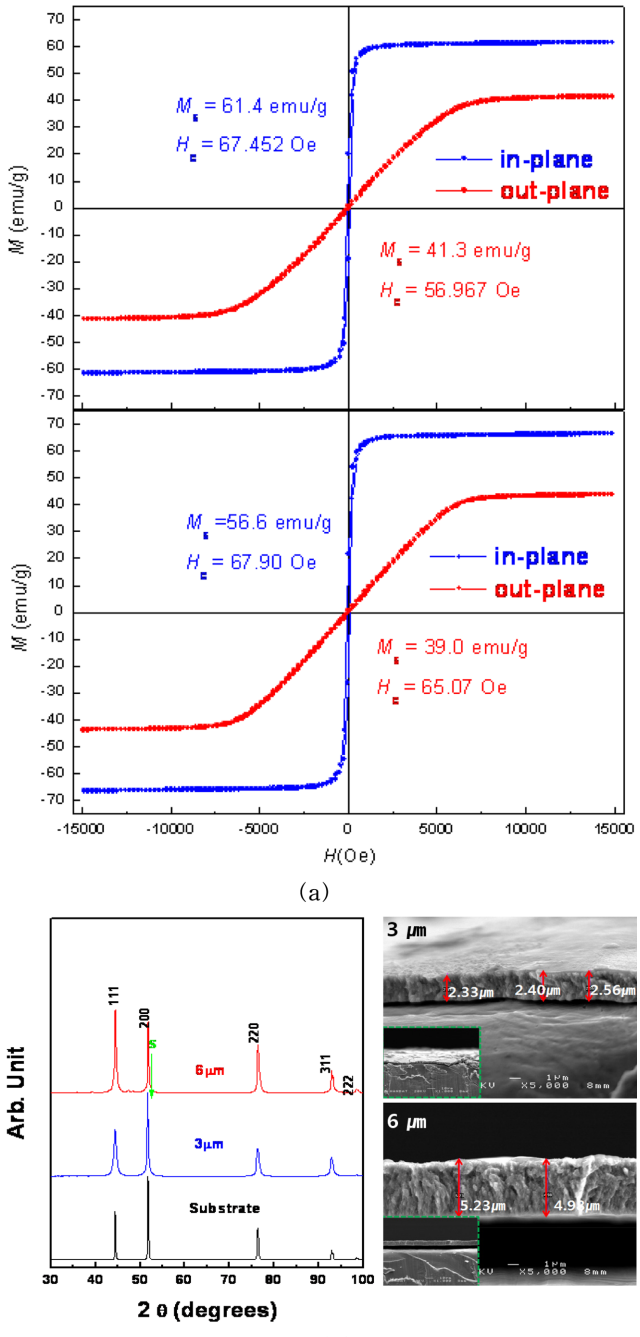

Fig. 4. (Color online) (a) Saturation magnetization and Coercivity measured by VSM and (b) XRD patterns and SEM images of Ni films on Ni plate.

Table II. The average crystalline size calculated from the XRD line broadening of the (200) peak, using the classical Scherrer relationship for Ni coated Ni sheet at a current density of 1, 5, 10, 15, 20, and 30 mA/cm^2 in bath without/with saccharin.

Saccharin concentration		Average Grain size (nm)				
g/L	Mol (mol/L)	1 mA/cm^2	5 mA/cm^2	10 mA/cm^2	20 mA/cm^2	30 mA/cm^2
0 g	0	63.7	59.1	45.3	76.8	83
2 g	0.00829	57.1	57.3	61.8	64.7	65.2

Fig. 4(a)는 고순도 Ni 금속분말을 녹인 Chloride 도금용액으로부터 Ni 기판에 전기 도금된 Ni 후막(Ni/Ni) 시편과 도금 전의 Ni 기판의 수평(In-plane) 및 수직(Perpendicular) 자화(saturation magnetization) 값을 측정한 결과이다. 기판의 수평 자화 값과 수직 자화 값은 56.6 emu/g와 39.0 emu/g이며 수평 및 수직 보자력(coercivity)은 각각 67.9 Oe와 65.07 Oe이다. 수평보자력이 큰 이유는 기판의 결정성장 방향이 수평 (200)방향이기 때문이다. Ni을 3 μm 두께로 전기도금한 후 수평 자화 값과 수직 자화 값은 61.4 emu/g와 41.3 emu/g이며 수평 및 수직 보자력은 각각 67.45 Oe와 56.96 Oe로 수평 자화값의 증가값이 수직 자화 값보다 크며 보자력은 수직보자력의 감소가 커서 도금층이 형성될 때 수평 방향성을 가지지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2의 XRD 측정결과 도금층의 입자 크기가 커짐에 따라 기판의 FCC(200) peak는 감소하고, FCC(111) peak는 증가하는 것과 같은 결과로 볼 수 있다. 실제로 Ni 기판에 도금층을 3 μm와 6 μm 도금한 시편의 XRD를 측정한 결과 Fig. 4(b)와 같이 도금층이 두껍게 형성되면서 XRD의 (111) peak이 더 커지는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

금속분말 Ni을 HCl과 증류수를 9 : 1로 혼합한 용액에 용해시켜 제조한 Chloride 도금 용액으로부터 Ni plate 위에 Ni 후막(Ni/Ni)을 제조하였다. 제조된 Ni 후막에서 전류밀도와 첨가제인 사카린의 유무에 따른 표면 형상과 미세결정구조 및 결정립 크기의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 전류밀도가 증가할수록 제조된 Ni 후막의 입자크기가 커지고 표면이 거칠어짐을 확인하였다. 같은 전류밀도에서 사카린을 첨가하면 표면 거칠기가 적으며 구형의 입자를 얻을 수 있었다. XRD pattern 변화에선 전류밀도가 증가할수록, 도금층 두께가 증가할수록 FCC(111)과 FCC(220) 및 FCC(311)상의 peak가 증가하고, FCC(200)상의 peak는 감소하였다. 이는 진동시료측정으로 얻은 수직 및 수평자화와 보자력에서도 확인할 수 있었다. 또한, 전류밀도가 1~10 mA/cm^{2}으로 증가할수록 평균 결정립 크기가 감소하였고, 10mA/cm^2 이상에서 다시 증가하였다. 사카린을 첨가하였을 때 첨가하지 않을 때 보다 표면 거칠기가 완화되었으며, 입도 크기를 줄일 수 있었다. 전류밀도 10mA/cm^{2}에서 사카린을 2 g 첨가하였을 때 결정립 크기가 43 nm로 가장 작게 측정되었다.

참고문헌

[1] M. Petec, J. S. Wike, B. P. Phillips, and C. A. Sampson, Chemical Technology Division, “Plating Nickel-63 on Copper Coupons” (1989).

[2] Y.-W. Kim, K.-H. Joeng, and I.-K. Hongm, J. Korean Ind. Eng. Chem. **19**, 235 (2008).

[3] J. W. Judy, R. S. Muller, and H. H. Zappe, J. Microelectromech. Syst. **4**, 162 (1995).

[4] J. W. Judy and R. S. Muller, J. Microelectromech. Syst. **6**, 249 (1997).

[5] D. Pin-Qiang, Y. Hui, and L. Qiang, Trans. Mater. Heat Treatment **25**, 1283 (2004).

[6] S. T. Aruna, S. Diwakar, A. Jain, and K. S. Rajam, Surf. Eng. **21**, 209 (2005).

[7] D.-Y. Park, J. Korean. Electro-chem. Soc. **14**, 169 (2011).

[8] A. M. Rashidi and A. Amadeh, Surf. Coat. Technol. **204**, 353 (2009).

[9] Modern Electroplating, 4th ed., G. A. Di Bari, M. Schlesinger, and M. Paunovic, Editors, pp. 139-199, Wiley-Interscience, New York (2000).

[10] T. C. Franklin, Surf. Coat. Technol. **30**, 415 (1987).

[11] D. Mockute and G. Bernotiene: Surf. Coat. Technol. **135**, 42 (2000).

[12] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, and M. Baraniak, Surf. Coat Technol. **183**, 127 (2004).

[13] B. Szeptycka: Russ. J. Electrochem. **37**, 684 (2001).

[14] Y. Nakamura, N. Kaneko, M. Watanabe, and H. Nezu, J. Appl. Electrochem. **24**, 227 (1994).

The Effects of Current Density on the Grain Size of Electroplated Thick Film Nickel(Ni) by Using Ni Metal Powder Dissolved Chloride Bath

Keun Yung Park, Young Rang Uhm, and Sun Ju Choi*

Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), 1045 Daedukdaero, Daejeon 305-353, Korea

Deok-Yong Park

Department of Material Science and Engineering, Hanbat National University Daejeon 305-719, Korea

(Received 20 November 2012, Received in final form 13 February 2013, Accepted 14 February 2013)

Nanocrystalline nickel (Ni) tick films were synthesized by direct current electrodeposition at current density from 1 to 30 mA/cm^2 and pH = 4. The basic composition of the bath, which was prepared by dissolving Ni metal particles in HCl, was 0.2 M Ni ions. The effects of the current density on the average grain size of Ni deposits were investigated by XRD and SEM techniques. The results showed that the surface roughness was decreased as the saccharin addition was increased up to 2 g/*l*. The experimental results showed that the increase in the current density had a considerable effect on the average grain size of the Ni deposits. The perpendicular magnetization was raised as the thickness of coating layer was increased.

Keywords : electrodeposition, grain size, additive, XRD patterns