



설파민산 니켈-코발트 합금도금 박막 물성에 대한 실험 연구

구석본^a, 전준미^a, 이창면^a, 허진영^a, 이흥기^{a,b,*}

^a한국생산기술연구원 표면처리그룹

^b과학기술연합대학원대학교 희소소재 및 반도체패키징공학과

A Study on Properties of Electrodeposited Nickel-Cobalt Alloy Films from Sulfamate Solution

Seokbon Koo^a, Junmi Jeon^a, Changmyeon Lee^a, Jinyoung Hur^a, HongKee Lee^{a,b,*}

^aSurface R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

^bCritical Materials and Semiconductor Packaging Engineering, University of Science and Technology, Cheonan 31056, Korea

(Received December 12, 2016 ; revised January 4, 2017 ; accepted January 6, 2017)

Abstract

The electrodeposition of Ni-Co alloy from a sulfamate bath was investigated. The cobalt content in the Ni-Co deposits is more influenced by the temperature or stirring effect than the current density in the process parameters. As cobalt contents in the Ni-Co deposited layer increased from 0 wt.% up to 43 wt.%, hardness value of the layer rised from 400 Hv up to 700 Hv and crystal orientation (111) increased. However, (200) and crystal size significantly reduced. The tensile and yield strength also increased, while the modulus of elasticity showed the maximum value of 10.4 N/mm² at 29 wt.%.

Keywords : Electrodeposition, Ni-Co alloy foil, Hardness, Strain, Tensile strength, Modulus of elasticity

1. 서 론

전기도금법으로 형성된 니켈-코발트 합금도금 박막은 우수한 열전도성 및 내마모성, 높은 부식저항성 등의 장점을 갖고 있으며 니켈도금에 비해 합금도금의 경우 표면경도 및 인장강도도 증가하는 특성을 갖고 있다 [1-3]. 전해주조 방법을 통한 니켈-코발트 합금도금은 MEMS (Micro Electric-Mechanical System) 재료로서 실용화 연구가 많이 진행되고 있으며 [4, 5], 특히 니켈-코발트 박막은 센서, 마이크로액츄에이터 및 마이크로모터 같은 마그네틱-MEMS

장치의 중요한 부분을 차지하고 있다 [6]. 전기도금된 니켈-코발트 합금층의 물리적 특성은 합금층내 코발트 함량에 영향을 받으며, 합금층내 코발트 석출량은 도금액의 조성, 온도, pH, 인가전류밀도 및 교반정도 등 도금공정의 도금조건에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [7, 8].

이에 본 연구에서는 니켈-코발트 박막의 적용에 있어 기초자료로 활용하고자 도금액내 코발트 농도 및 전류밀도 변화에 따라 니켈-코발트 합금층내 코발트 석출량 변화와 박막내 코발트함량에 따른 박막의 표면경도, 결정방위 및 결정자크기, 탄성계수 및 인장강도 변화를 알아보았다.

*Corresponding Author : HongKee Lee

Surface R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology

Tel : +82-32-850-0201 ; Fax : +82-32-850-0250

E-mail : schwein@kitech.re.kr

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 설파민산 니켈-코발트 도금

Table 1. Chemical composition & Plating condition of Ni-Co Electrolyte

Composition	Concentration(g/l)	Plating Parameter
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ Solution	750	- pH : 3.0 ~ 4.0 - Temp. 50 ~ 60°C - Air bubbling - Current Density : 1 A/dm ²
NiCl ₂	7	
CoSO ₄ ·7H ₂ O	(5, 10, 25, 50)	
H ₃ BO ₃	40	
C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.1	
Surfactant	5	

용액의 조성 및 도금조건은 아래 표 1에 나타내 바와 같다. 전류밀도 및 코발트 농도에 따른 니켈-코발트 도금층내 코발트 전착량 및 표면경도 변화를 알아보기 위해 헐셀조를 이용하여 인가전류 1 A로 도금액내 황산코발트 함량을 변화시켜 각 측정용 도금시편을 제작하였다. 도금층내 코발트 함량은 EDS(Bruker)를 사용하여 정량하였다.

코발트 전착량에 따른 합금도금 박막의 결정상 및 인장 특성 파악을 위해서는 스테인레스 기판 (7 × 10 cm²)상에 약 15 mm두께의 합금도금층을 형성시킨 후 표면으로부터 분리하여 12.7 × 80 mm크기의 박막시편으로 제작하였다. 도금은 2 l 부피의 비이커에 정류기(N6702A/Agilent Technology)를 이용하여 전류밀도 1 A/dm², 온도 50 ~ 60°C, 공기교반 4 l/min 조건으로 도금하였으며, 황산코발트 (CoSO₄·7H₂O) 5~50 g/l로 변화시켜 박막내 코발트 석출량을 조절하였다.

상기 도금조건으로 형성된 박막의 결정방위 및 결정자 크기 분석을 위해 X-Ray 회절분석기(X-pert Pro/PANALYTICAL)를 이용하여 2θ 20 ~ 80°, Scan speed 2.64°/min으로 (111)와 (200) 결정방위의 강도와, 각 결정방위에서 피크의 반가폭(full width at half maximum)을 이용하여 Scherrer 식으로 결정자의 변화를 비교분석하였다. 최대하중 2 kN인 인장시험기(UTM/INSTRON)를 이용하여 최대 인장강도 및 탄성계수 변화를 측정하였으며, 표면 경도변화는 비커스경도시험기(HMV-2/SHIMADZU)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 니켈-코발트 합금층의 조성 및 표면경도

전류밀도 변화 및 니켈 농도별 Ni²⁺/Co²⁺ 비에 따른 니켈-코발트 합금도금층내 코발트 함량 변화와 전해질 내 코발트 농도에 따른 도금층내 코발트 석출량과 합금도금 피막의 경도 변화를 각각 그림 1~6에 나타내었다.

그림 1과 2에서 도금액내 황산코발트 농도가 5 g/l

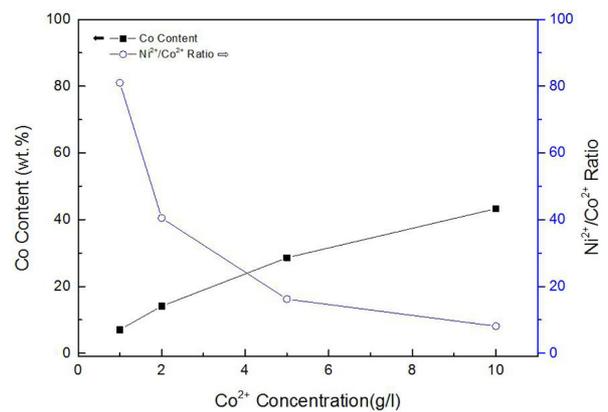


Fig. 1. Relationship between Co Content in Ni-Co deposits and Cobalt sulfate Concentration : (a) Co Content, (b) Ni²⁺/Co²⁺.

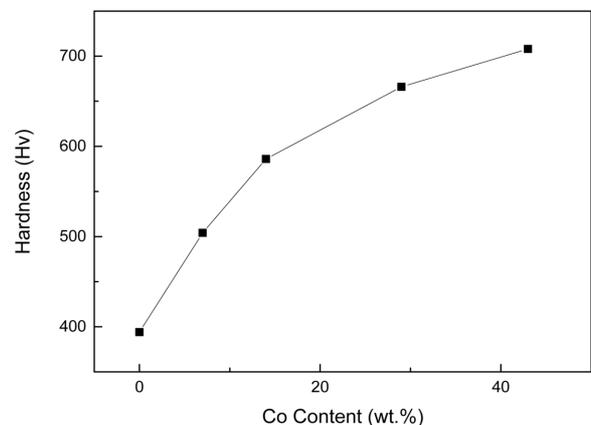


Fig. 2. Hardness variation of Ni-Co alloy deposits with their Co contents.

에서 50 g/l로 증가함에 따라 도금층내 코발트 함량은 7 wt.%에서 43 wt.%로 증가하였으며, 표면 경도는 504 Hv에서 708 Hv로 증가하였다. 특히, 합금층내 코발트 함량이 15 wt.%이상에서 표면경도 증가폭이 둔화되는 것으로 나타났다.

그림 3~6에서 볼 수 있듯이 전류밀도가 0.5 A/dm²에서 6 A/dm²로 증가할수록 합금층내 코발트 함량은 감소하였다. 일반적으로 합금도금시 전류밀도가 증가할수록 친한 금속의 석출량이 증가하고,

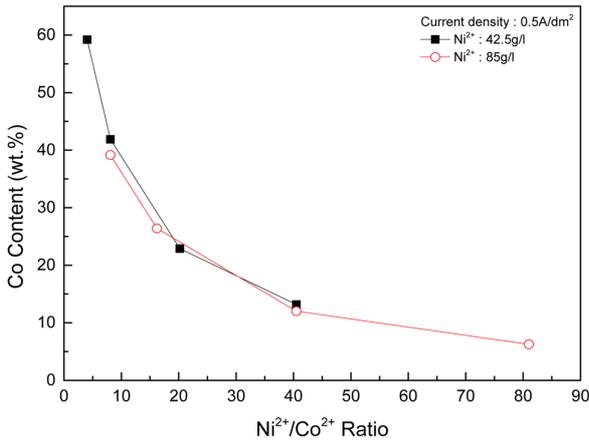


Fig. 3. Cobalt Content of Ni-Co alloy deposits with Current density and Ni²⁺/Co²⁺ Concentration in Electrolyte.

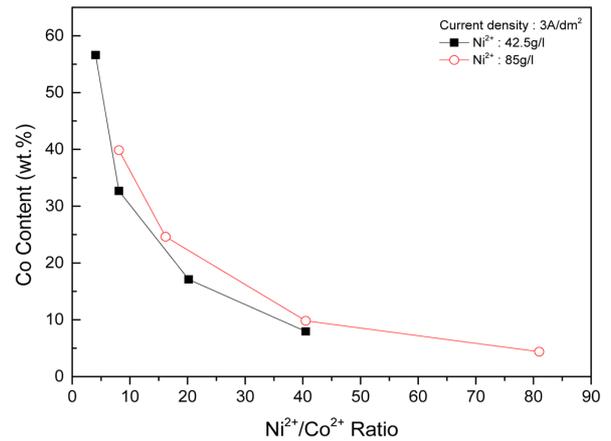


Fig. 5. Cobalt Content of Ni-Co alloy deposits with Current density and Ni²⁺/Co²⁺ Concentration in Electrolyte.

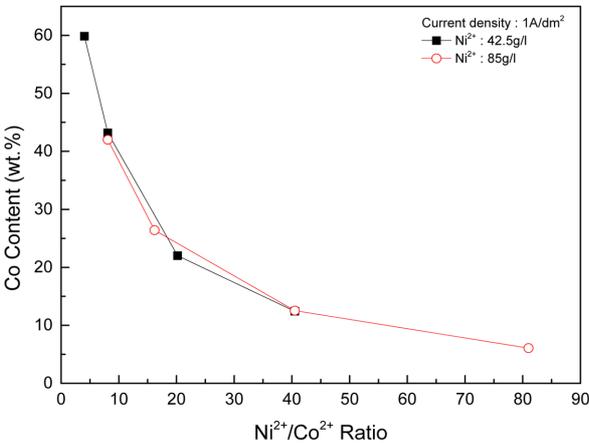


Fig. 4. Cobalt Content of Ni-Co alloy deposits with Current density and Ni²⁺/Co²⁺ Concentration in Electrolyte.

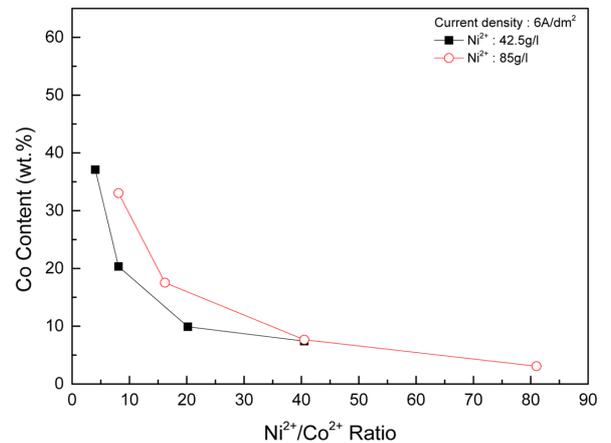


Fig. 6. Cobalt Content of Ni-Co alloy deposits with Current density and Ni²⁺/Co²⁺ Concentration in Electrolyte.

온도가 높을수록 교반 정도가 클수록 귀한 금속의 석출량이 증가한다. 니켈에 비해 친한 금속인 코발트의 석출량이 전류밀도 증가에 따라 감소하는 것을 볼 때 니켈-코발트 합금도금에서 온도와 교반이 전류밀도보다 석출량에 더 영향을 주는 공정인자인 것으로 판단된다.

또한 전류밀도 0.5 A/dm² 과 1 A/dm²의 저전류 밀도에서 전해질내 Ni²⁺ 42.5 g/l와 Ni²⁺ 85 g/l농도에서 형성된 합금도금층의 코발트 함량은 Ni²⁺/Co²⁺ 비와 상관없이 거의 일치하였으나, 3 A/dm²과 6 A/dm²의 전류밀도에서는 Ni²⁺ 42.5 g/l에 비해 Ni²⁺ 85 g/l에서 코발트 함량이 소폭 증가하였다. 이를 토대로 1 A/dm²이하의 저전류 밀도에서는 코발트 석출량이 총 금속이온 농도에 영향을 받지 않으나, 1 A/dm²이상에서 전류밀도가 증가할수록 총 금속이온 농도가 코발트 석출량에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3.3. 결정성장방위 및 입자크기

X-ray 회절 분석장치를 통한 니켈-코발트 합금도금층내의 코발트 함량 0 wt.%, 7 wt.%, 14 wt.%, 29 wt.%, 43 wt.%에 따른 결정방위 및 결정자 크기 분석결과를 그림 7와 8에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 순수 니켈은 fcc(face-centered cubic) 구조의 (200) 방위로 현저하게 성장함을 알 수 있으며, 니켈-코발트 합금층의 코발트 함량이 7~43 wt.%로 증가함에 따라 (200) 방위의 성장은 감소하고, (111) 방위의 성장이 증가하였다. 또한 코발트 함량 43 wt.%까지 결정구조는 fcc 격자구조를 형성하였다. 이때 결정자의 크기는 (200)이 약 30 nm에서 20 nm로, (111)의 경우 약 30 nm에서 10 nm로 감소하였으며, 도금층내 코발트 함량 43 wt.%까지 증가함에 따라 결정구조는 미세해 지는 것으로 나타났다.

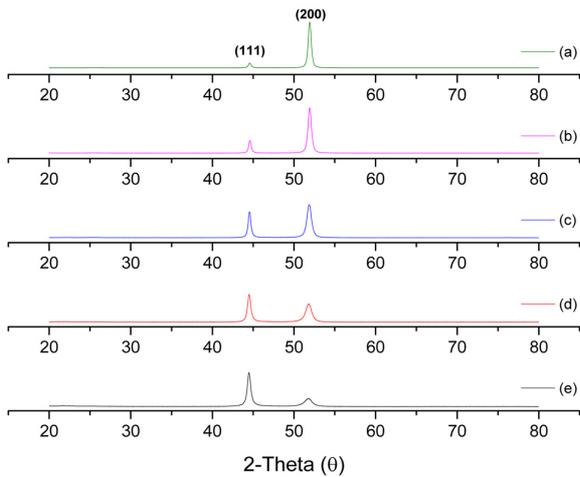


Fig. 7. XRD patterns of Ni-Co alloy deposits with their Co contents : (a) 0wt.%, (b) 7wt.%, (c) 14wt.%, (d) 29wt.%, (e) 43wt.%.

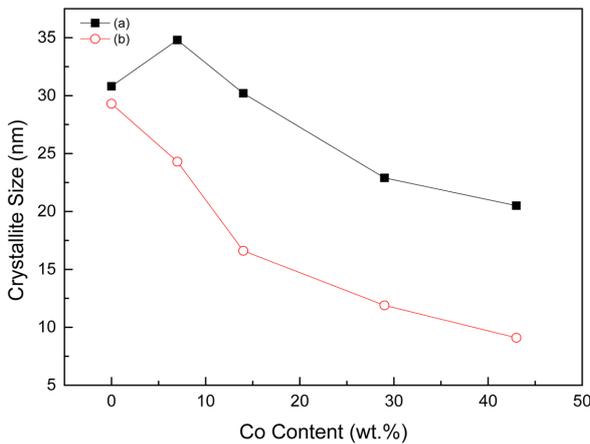


Fig. 8. Crystallite size of Ni-Co alloy deposits with their Co contents : (a) (111) Orientation, (b) (200) Orientation.

3.4. 탄성계수 및 인장강도

상기 실험방법에 따라 제작된 니켈-코발트 박막의 인장시험 결과를 그림 9에 나타내었다. 니켈 박막의 최대 인장강도는 약 1000 N/mm²였으며, 코발트 함량이 7 wt.%에서 43 wt.%로 증가할수록 인장강도도 증가하였다. 코발트 함량이 43 wt.%일 때 최대 인장강도는 약 1800 N/mm²로 나타났다. 인장강도 측정시 박막의 변형량은 코발트 함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.

인장시험결과를 바탕으로 명확한 탄성구간을 선택하기 어려워 0.2 %offset을 적용하여 항복강도를 구하였으며, 탄성계수는 식 (1)과 같이 항복강도와 0.2 %offset을 적용한 변형량으로 구하였다.

$$E = \frac{\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (1)$$

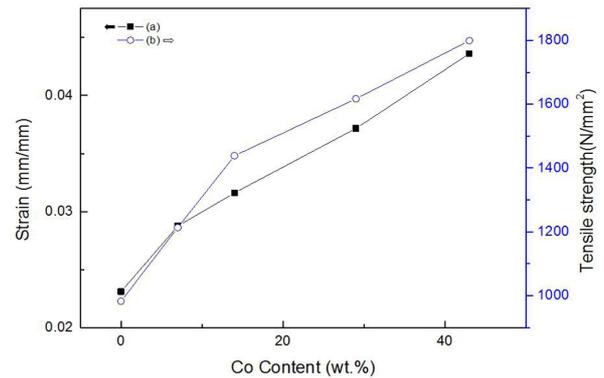


Fig. 9. Tensile Strength and Strain of Ni-Co alloy foil with their Co contents : (a) Strain, (b) Tensile Strength.

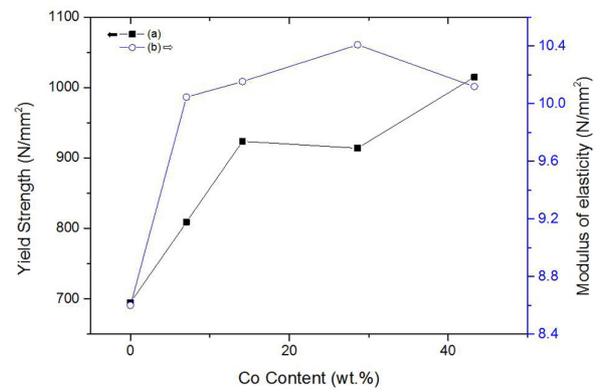


Fig. 10. Yield Strength and Modulus of elasticity of Ni-Co alloy foil with their Co contents : (a) Yield Strength, (b) Modulus of elasticity.

여기서 E는 탄성계수(N/mm²)이며, σ 는 항복강도(N/mm²), $\Delta\epsilon$ 는 변형량의 변이값이다.

그림 10에 니켈-코발트 합금 박막내 코발트 함량에 따른 항복강도와 탄성계수 계산결과를 나타내었다. 항복강도의 경우 코발트 함량 0 wt.%에서 43 wt.%로 증가함에 따라 약 700 N/mm²에서 1050 N/mm²으로 증가하는 경향을 보였으나, 코발트 함량이 14 wt.%와 29 wt.%에서는 약 950 N/mm² 이하로 소폭 하락하는 경향을 나타내었다. 인장강도의 증가는 시료 표면과 평행한 면인 (111) 방위의 증가에 기인하는 것으로 보이며, Hall-petch이론에 따라 합금층내 코발트 함량 증가에 따른 결정립 미세화는 항복강도의 강화를 가져온 것으로 판단된다. 탄성계수의 경우 코발트가 포함되지 않은 니켈박막의 경우 약 8.6 N/mm²을 나타내었으나, 니켈-코발트 합금 박막의 경우 코발트 함량이 증가함에 따라 탄성계수 값은 급격히 상승하다가 29 wt.%에서 약 10.4 N/mm²으로 최고값을 나타낸 후 점차 하락하였다. Babak bakhit et al.에 의하면 Co함량 29 wt.%에서 가장 높은 충전 밀도를 갖는 결정학적 평면을 가진다고 알

려져 있다 [9]. 코발트함량이 약 5~40 wt.% 구간, 즉 고용강화가 지배하는 영역에서는 코발트 함량 변화에 따른 탄성계수 값은 큰 변화를 나타내지 않았다.

4. 결 론

설과민산 니켈 도금욕을 이용하여 니켈-코발트 합금도금후 얻어진 합금도금층의 코발트 전착량에 따른 박막의 물리적/기계적 특성 분석결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 합금층내 코발트 석출량은 7 wt.%에서 43 wt.%로 증가함에 따라 표면 경도는 504 Hv에서 708 Hv로 증가하였으며, 코발트 함량이 15 wt.%이상에서 표면경도 증가폭이 둔화되었다. 니켈-코발트 합금층에서 코발트의 석출량은 전류밀도 보다 온도 및 교반에 더 영향을 받았다.

(2) 니켈-코발트 합금도금층에서 코발트 전착량 43 wt.%까지 코발트가 증가함에 따라 (200) 성장방위가 (111) 방위의 성장으로 변화함을 보였으며, 결정입자는 (111) 및 (200) 방위 모두 감소하였다.

(3) 니켈-코발트 박막의 인장시험 결과 니켈 박막의 최대 인장강도는 약 1000 N/mm²였으며, 코발트 함량이 43 wt.%일 때 최대 인장강도는 약 1800 N/mm²로 증가하였다.

(4) 니켈-코발트 박막의 탄성계수 측정 결과 니켈 박막의 경우 약 8.6 N/mm², 코발트 함량이 29 wt.%에서 10.4 N/mm²로 최대값을 나타내었다.

Acknowledgement

본 연구는 2016년 산업통상자원부의 재원으로 글로벌 전문기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.(과제번호 : 10051962)

References

- [1] Maria Hagarova et al., Microstructure and Properties of Electroplated Ni-Co Alloy Coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, (2015) 9968-9974.
- [2] Liping Wang et al., Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits, *Applied Surface Science*, 242, (2005) 326-332.
- [3] Babak Bakhit, Alireza Akhari, Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, 10(2), (2013) 285-295.
- [4] C. Liu et al, Out-of-plane magnetic actuators with electroplated permalloy for fluid dynamics control, *Sens. Actuators*, 78, (1999) 190-197.
- [5] F. E. Rasmussen et al, Electroplating and characterization of cobalt-nickel-iron and nickel-iron for magnetic microsystems applications, *Sens. Actuators*, 92, (2001) 242-248.
- [6] A. Bianco et al, Microstructural characterisation of Ni, Co and Ni Co fine powders for physical sensors, *Thermochimica Acta*, 269/270, (1995) 117-132.
- [7] A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrodeposition and characterisation of thin layers of Ni Co alloys obtained from dilute chloride baths, *Electrochimica Acta* 45, (2000) 1733-1740.
- [8] D. Golodmitsky, Yu. Rosenberg, The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte, *Electrochimica Acta* 47, (2002) 2707-2714.
- [9] Babak Bakhit, Alireza Akbari, Nanocrystalline Ni-Co alloy Coating, *J. Coat. Technol. Res.*, 10(2), (2013) 285-295.