ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 50, No. 1, 2017.
https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.1.29

<연구논문>

^{63}Ni 밀봉선원용 Ni 전기도금 박막에서 Ni 농도가 잔류응력에 미치는 영향

윤필근, 박덕용*
한밭대학교 신소재공학과

Effects of Ni Concentration on Residual Stress in Electrodeposited Ni Thin Film for ^{63}Ni Sealed Source

Pilgeun Yoon, Deok-Yong Park*
Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Republic of Korea

(Received December 28, 2016 ; revised February 3, 2017 ; accepted February 6, 2017)

Abstract

Chloride plating solution was fabricated by dissolving metal Ni powders in a mixed solution with HCl and de-ionized water. Effects of Ni^{2+} and saccharin concentrations in the plating baths on current efficiency, residual stress, surface morphology and microstructure of Ni films were studied. In the case of 0.2 M Ni^{2+} concentration, current efficiency was decreased to about 65 % with increasing saccharin concentration, but, in the case of 0.7 M Ni^{2+} concentration, it was shown more than 90 % with the increase of saccharin concentration. Residual stress of Ni thin film was appeared to be about 400 MPa up to 0.0244 M saccharin concentration at the 0.2 M Ni^{2+} concentration and surface morphology with severe cracks was observed in the range of 0.0487~0.0975 M saccharin concentration. Residual stress of Ni thin films was measured to be about 750 MPa without saccharin addition and 114~148 MPa at the range of 0.0097~0.0975 M saccharin concentration for the 0.7 M Ni^{2+} concentration. Relatively low residual stress values (114~148 MPa) of the Ni films at the range of 0.0097~0.0975 M saccharin concentration may be resulted from codeposition of S from saccharin. Ni films at 0.7 M Ni^{2+} concentration showed smooth surface morphology and were independent of saccharin concentration. Ni films at 0.7 M Ni^{2+} concentration consist of FCC(111), FCC(200), FCC(220) and FCC(311) peaks and the intensities of FCC(111) and FCC(200) peaks increased with increasing saccharin concentration. Also, the average grain size decreased with increasing saccharin concentration from about 30 nm to about 15 nm.

Keywords: ^{63}Ni sealed source, Electrodeposition, Current efficiency, Residual stress, Microstructure

1. 서 론

베타선(β−) 붕괴를 하는 방사성동위원소 ^{63}Ni은 반감기가 약 100년에 이르는 장수명 핵종이다. 이때 방출되는 베타(β) 에너지는 평균 17.43 KeV 이고, 최대 약 67 KeV 이다. 방사성동위원소 ^{63}Ni은 전지(nano-nuclear battery), 전자포획검출기, thermoluminescence dosimeter(TLD), 폭발물 탐지기, 유해가스 탐지기, microirradiator 등에 사용되고 있다 [1-4].

방사성동위원소 ^{63}Ni 박막/후막을 제조하는 방법으로는 여러 가지 방법[chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition(PVD), 무전해도금, 전기도금 등]들이 제안되고 있다. 방사성동위원소를 사용하여 박막/후막을 제조할 때는 여러 가지 제약들(hot-cell 작업, 방사성 물질 폐기처리 등) 때문에 챔버 등의 오염을 방지하고, 단순한 제조 방법

*Corresponding Author: Deok-Yong Park
Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University
Tel: +82-42-821-1278 ; Fax: +82-42-821-1592
E-mail: dypark@hanbat.ac.kr

이 사용되어야 한다. 이를 위하여 주로 전기도금 방법이 사용된다 [3].

전기도금 공정을 이용하여 방사성동위원소 밀봉선원으로 사용되는 ^{63}Ni 박막/후막을 제조하는 경우, ^{63}Ni 분말을 적절한 용액에 용해하여 도금용액을 만든 후, 최적 도금조건을 찾아야 한다. 그러나 여러 가지 전기도금조건들이 ^{63}Ni 박막/후막의 특성에 미치는 영향을 연구하는 것은 ^{63}Ni 분말의 수급 및 방사능의 차폐 방법 등의 어려움 때문에 그리 간단하지 않다.

전기도금을 이용하여 ^{63}Ni 박막/후막을 제조할 때, 도금용액 내에 있는 ^{63}Ni 이온($^{63}Ni^{2+}$)의 환원에 의해 ^{63}Ni 원자로 환원되는 과정과 Ni 이온(Ni^{2+})을 Ni 원자로 환원시켜 Ni 박막/후막을 제조하는 과정은 다음과 같이 거의 유사하다.

$$^{63}Ni^{2+}+2e^- \rightarrow {}^{63}Ni \quad (1)$$

$$Ni^{2+}+2e^- \rightarrow Ni \quad (2)$$

본 연구에서는 이와 같은 특성을 참고하여 방사성 동위원소 ^{63}Ni 분말 대신 금속 Ni 분말을 HCl과 DI-water에 용해시켜 chloride 도금용액을 제조하였다. 이 용액으로부터 얻은 최적의 전기도금 조건을 이용하여, 금속 Ni 분말대신 방사성동위원소 ^{63}Ni 분말을 HCl과 DI-water에 용해시켜 전기도금 공정으로 밀봉선원용 ^{63}Ni 박막/후막을 제조 할 수 있을 것이다. 전류밀도, 용액의 pH, 첨가제(saccharin)의 변화가 미치는 영향은 본 그룹에 의해 이미 발표된 논문에 보고되었다 [5-6].

본 연구에서는 도금용액 내 Ni^{2+} 농도와 saccharin(첨가제)의 농도 변화가 전기도금 된 Ni 박막/후막의 전류효율, 잔류응력, 표면형상, 미세조직에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

Ni chloride 도금용액을 제조하기 위하여 금속 Ni 분말을 DI-water와 HCl을 혼합한 용액에 용해하였다. 상세한 도금용액 제조 공정은 이전에 발표된 논문에 기술되어 있다 [6]. 본 연구에 사용된 Ni 도금용액의 전체 조성 및 도금조건을 표 1에 나타내었다. 도금용액을 제조하기 위하여 사용된 화공약품은 모두 1급 시약을 사용하였으며, 소수점 3째 자리까지 무게를 측정하였다. Ni^{2+}의 공급원으로서 Ni 금속 분말(고순도화학, 99 %, 45 μm, Japan)을 사용하였으며, 이 Ni 분말을 HCl(JUNSEI, 35 %, Japan)과 DI-water를 9:1 비율로 혼합한 용액에 용해하였다. H_3BO_3가 도금용액의 pH buffer로서 사용되었으며, 도금용액의 pH는 HCl 혹은 KOH를 사용하여 조절하였다.

Table 1 Bath compositions and operating conditions (unless otherwise noted) for Ni thin films electrodeposited from chloride baths.

Chemicals	Ni^{2+}	0.2 M or 0.7 M
	HCl	180 mL/L
	H_3BO_3	0.4 M
	Saccharin	0~0.0975 M
Conditions	Current density	10 mA/cm^2
	Solution pH	4
	Substrate	Cu test strip (1194)
	Temperature	Room temp.
	Agitation	None
	Film thickness	3 μm or less

Saccharin은 전기도금으로 제조된 Ni 필름의 잔류응력, 표면 형상, 미세조직 및 결정립 크기 변화를 관찰하기 위하여 사용되었다. 양극으로는 Pt 전극(mesh 형태, 25 mm × 135 mm × 1 mmt)이 사용되었으며, 음극으로는 Cu test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co. USA)이 사용되었다. Cu test strip은 일정한 도금표면적(7.74 cm^2)을 갖고 있으며, 전기도금 된 Ni 박막/후막의 잔류응력 및 전류효율을 측정하기 위하여 사용되었다. Deposit stress analyzer (Model 683, Specialty Testing & Development Co., USA)를 사용하여 deflection method로 잔류 응력을 측정하였으며, Stoney에 의해 제시된 방정식을 이용하여 계산되었다 [7-10]. 잔류응력 측정 실험에 사용된 도금 조로서 polycarbonate 수지의 플라스틱 용기가 사용되었다. 양극 Pt mesh를 도금조의 양 끝 쪽에 각각 설치하고, 각각의 Pt 양극으로부터 7.5 cm 씩 떨어진 중앙에 copper test strip 음극을 설치하였다 [7]. 전기도금하기 전에 copper test strip 음극은 3분 동안 에탄올에 침지하여 탈지하였으며, 2분 동안 10~15 vol. % 황산으로 산세를 실시하여 활성화 처리를 하였다. 음극전류효율은 Faraday의 법칙을 이용하여 이론적으로 계산되었으며, Cu test strip에 전기도금 된 Ni 의 무게변화는 소수점 4째 자리의 정밀도를 갖고 있는 저울(OHAUS, model EPG 214C)로 측정하였다. 전류효율은 전기도금 전과 후의 무게 측정 값을 이론 값과 비교하였다 [7]. 전기도금을 할 때 전류공급을 하기 위하여 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat (Model 263A 혹

은 273)이 사용되었다.

도금용액 내의 Ni^{2+} 농도가 전기도금 된 Ni 박막의 전류효율, 잔류응력, 표면형상 및 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 0.2 M과 0.7 M의 농도가 사용되었다. Ni^{2+} 농도 외의 다른 조건(HCl 농도: 180 mL/L, H_3BO_3 농도: 0.4 M, 전류밀도: 10 mA/cm^2, 용액 pH: 4, 도금 두께: 3 μm 혹은 이하)들은 일정하게 하였다. 도금용액은 전기도금 과정 중에 교반을 하지 않고 상온에서 실시하였다. 또한 도금용액 내의 saccharin 농도가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 saccharin 함량을 0~0.0975 M까지 변화시켰으며, saccharin 함량 외에 다른 조건(Ni^{2+} 농도: 0.2 M 혹은 0.7 M, HCl 농도: 180 mL/L, H_3BO_3 농도: 0.4 M, 전류밀도: 10 mA/cm^2, 도금 두께: 3 μm 혹은 이하)들은 일정하게 하였다. 전기도금 된 Ni 필름의 표면 형상 및 화학성분은 SEM (scanning electron microscope, Model JSM-6300, JEOL Ltd.)과 EDS (energy-dispersive spectroscopy, model ISIS, Oxford Instruments)를 각각 사용하여 관찰하였다. 전기도금 된 Ni 필름의 미세조직은 XRD (X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIKAKU)로 얻어진 회절 피크를 분석하여 관찰하였다. XRD 분석은 Cu K_α radiation을 사용하였으며, 0.03°/sec, 30~100°의 2θ 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다. 전기도금 된 Ni 필름의 결정입자의 크기는 Ni로부터 얻은 모든 XRD 회절 피크에 대해 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다 [7].

3. 결과 및 토의

그림 1은 chloride 도금용액으로부터 전기도금 된 Ni 필름에서 도금용액 내의 Ni^{2+} 및 saccharin의 농도 변화가 전류효율 및 Ni 필름의 잔류응력에 미치는 영향을 나타낸다. 그림 1(a)에 나타낸 바와 같이 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우, saccharin이 첨가되지 않은 조건에서는 100 %에 가까운 높은 전류효율을 나타내지만, saccharin 농도가 높아질수록 전류효율이 약 85 %로부터 약 65 %까지 감소하는 경향을 나타내었다. 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우, saccharin 농도 변화와 관계없이 90 % 이상의 높은 전류 효율을 나타내고 있다. 양극 효율이 약 100 % 이고 첨가제가 없는 Ni 도금용액에서 음극 전류효율은 96 % 이상으로 보고되었으며, 첨가제가 첨가된 광택 Ni 도금에서는 90 % 정도를 나타낸다고 보고되었다 [11]. Park 등은 NiCo 합금 도금에서 Co^{2+}를 첨가하지 않은 도금용액으로부터 도금 된 pure Ni의 경우(실험조건: Ni^{2+} 0.2 M, NaCl 0.7 M, H_3BO_3 0.4 M,

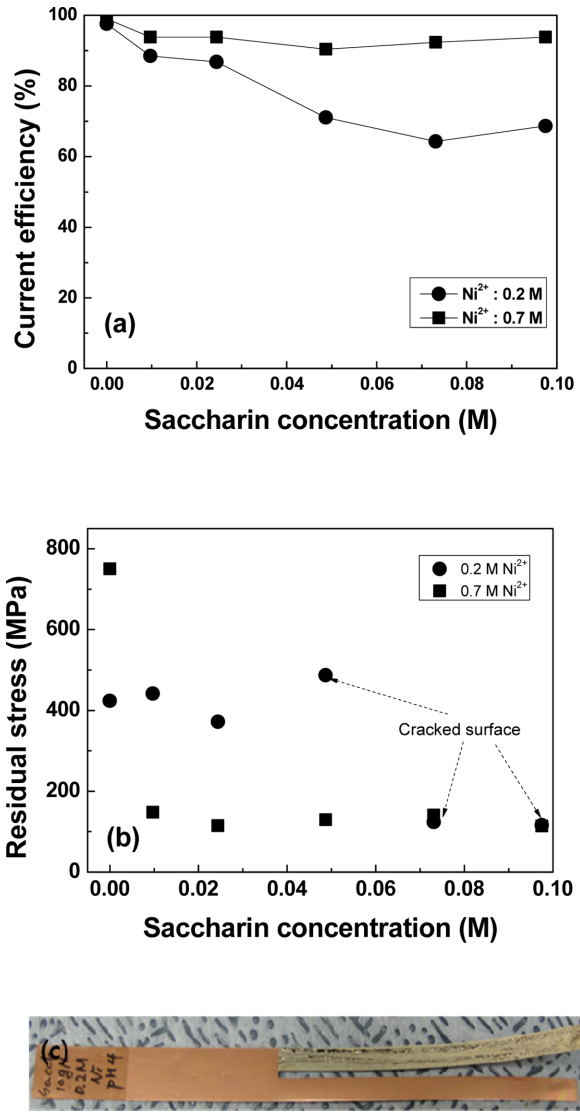

Fig. 1. Current efficiency and residual stress of Ni thin films electrodeposited on Cu test strip as a function of Ni^{2+} and saccharin concentrations in the baths: (a) current efficiency, (b) residual stress [(Ni^{2+}: 0.2 M & 0.7 M, HCl: 180 mL/L, H_3BO_3: 0.4 M, saccharin: 0~0.0975 M, pH: 4, film thickness: 3 μm or less, room temp., agitation: none)] and (c) the cracked Ni thin film at 0.2 M Ni^{2+} and 0.0487 M saccharin concentration in Fig. 1(b).

pH 4, 10 mA/cm^2, 무교반, 상온)에 saccharin 을 첨가하기 전과 후에 각각 95 %와 90 %의 음극 전류효율을 나타낸다고 보고하였다 [7]. 또한 pure Ni 도금에서 전류밀도 변화(1 ~ 25 mA/cm^2)와 관계없이 saccharin을 첨가 하기 전과 후의 음극 전류효율이 95 %와 90 %로 관찰되었음을 보고하였다 [12]. 본 연구의 0.7 M Ni^{2+} 농도와 0.2 M Ni^{2+} 농도에서 saccharin을 첨가하지 않은 경우 모두 약 100 %에 가까운 전류효율을 나타냄으로써, 기존에 보고되었던 결과들과 유사한 경향을 나타낸다. 0.7 M Ni^{2+}

농도의 경우 saccharin을 첨가함에 따라 다소 전류효율은 감소하지만, 90 % 이상을 유지함을 알 수 있다. 10 % 정도의 음극 전류효율 감소는 광택 니켈도금용액의 특징이라고 보고하였다 [13]. 그러나 그림 1(a)의 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우 saccharin을 첨가함에 따라 기존에 보고되었던 약 90 %의 전류효율보다 감소한 약 65 %를 나타내고 있다. 전기도금 초기에 음극(Cu test strip) 근처에 있는 Ni^{2+} 이온들이 환원되며, 고갈된 후에 일정한 도금속도를 유지하기 위하여 음극으로부터 보다 떨어진 거리에 있는 Ni^{2+} 이온들이 음극 쪽으로 이동하여 음극 표면에 공급되어야 한다. 그러나 낮은 Ni^{2+} 농도(0.2 M)에서 전기도금을 하는 경우, Ni^{2+} 이온의 확산 속도가 음극에서 소모되는 Ni^{2+} 이온의 환원 속도를 따라가지 못하는 확산지배공정(diffusion control process)으로 되어 전류효율의 저하가 발생했다고 판단된다. 또한 soluble 양극(Ni 판)이 아닌 insoluble 양극(Pt mesh)이 본 실험에서 사용되었기 때문에 확산지배공정(diffusion control process)이 더욱 심해져서 음극전류효율의 저하를 초래 한 것으로 판단된다. 그림 1(a)의 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우 saccharin의 양과 관계없이 90 % 이상의 전류효율을 나타낸 것은 Ni^{2+} 이온의 농도가 0.2 M Ni^{2+} 농도 경우보다 3.5배 높아서 음극에서 소모(환원)되는 데 필요한 Ni^{2+} 이온의 공급이 원활하였기 때문이라고 판단된다.

그림 1(b)는 도금용액 내의 Ni^{2+} 및 saccharin 농도 변화에 따른 Ni 필름의 잔류응력 변화를 나타낸다. 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우 saccharin이 첨가되지 않은 경우에 약 420 MPa의 인장응력을 나타내며, saccharin 농도가 0.0244 M까지 증가되어도 잔류응력은 크게 변화가 없는 약 370 ~ 440 MPa를 나타내었다. 0.0487 M saccharin 농도의 경우 Ni 필름에 crack이 발생되었으며, 그림 1(c)에 나타낸 것과 같이 substrate(Cu test strip)으로부터 박리가 일어나기 시작하였다. 0.0731 ~ 0.0975 M saccharin 농도에서는 높은 잔류응력으로 인한 전체 Ni 필름에 걸쳐 crack이 발생하였으며, substrate으로부터 전체적인 Ni 필름의 박리가 일어났다. 이로 인해 잔류응력의 방출이 이루어져, 약 110 MPa의 잔류응력이 관찰되었다. 한편 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우, saccharin이 첨가되지 않았을 때 약 750 MPa의 매우 높은 잔류응력을 나타내었다. 0.0097 M saccharin이 첨가된 경우 Ni 필름의 잔류응력은 약 140 MPa로 급격히 감소하였으며, 0.0244 M 이상이 첨가되는 경우 115 ~ 140 MPa 범위의 잔류응력을 나타내었다. 본 연구의 그림 1(b)에 나타낸 잔류응력 결과는 일반적으로 saccharin을 함유한 Ni 도금용액으로부터 전기도금 된 Ni 박막이 압축응력을 나타낸다는 결과들과 비교하면 상당히 다른 결과임을 알 수 있다 [5, 11-12, 14]. Dini는 Ni 전기도금 용액에 S를 함유한 첨가제를 소량 첨가할 경우[0.000048~0.00048 M (0.01 ~ 0.1 g/L)]에 잔류 응력의 급격한 감소가 일어난다고 하였다 [8]. S를 함유한 유기물 첨가제를 도금용액에 첨가한 경우, Ni 도금 박막의 잔류응력 값이 인장응력 모드로부터 압축응력 모드로 변함을 관찰하였으며, 이는 S가 Ni과 codeposition 되었기 때문이라고 주장하였다 [14]. 현재까지 발표된 여러 가지 연구 결과에 의하면, 전기도금 된 Ni 박막/후막에서 나타나는 압축응력은 대부분 Ni과 S의 codeposition과 관련이 있다고 보고되고 있다 [11-12]. 또한 대부분의 연구 결과에서 S계 첨가제를 함유한 도금용액으로부터 제조된 pure Ni은 압축응력을 나타낸다고 보고되었다 [8]. 그러나 본 연구의 그림 1(b)에 나타낸 바와 같이, 0.2 M Ni^{2+} 농도 및 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우에 0.0097 ~ 0.0975 M의 saccharin을 함유한 도금용액으로부터 Ni 박막이 전기도금 되었음에도 불구하고, 약 400 MPa(0.2 M Ni^{2+} 농도)과 약 110 ~ 750 MPa(0.7 M Ni^{2+} 농도)의 인장응력이 각각 관찰 되고 있다. 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우, saccharin이 도금용액에 첨가 되었으나 Ni이 전기도금 될 때 S가 Ni과 codeposition 되지 않았음을 의미한다. 이로 인해 saccharin 양의 증가에도 불구하고 약 400 MPa의 인장응력을 나타내고, 0.0487 M 이상의 saccharin에서는 높은 잔류응력으로 인하여 Ni 필름 표면에 심한 크랙(crack)이 발생하였다. Ni과 S가 codeposition 되기 위해서는 Ni의 환원 전위 값과 S의 환원전위 값이 충분히 가까워야 하지만, 그렇지 않았음을 의미한다. 그러나 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우 잔류응력 값의 급격한 감소(약 750 MPa → 약 114 ~ 148 MPa)는 Ni^{2+} 이온 농도의 증가로 인해 Ni의 환원 전위 값과 S의 환원전위 값이 충분히 가까워져 Ni과 S가 codeposition 되었기 때문이라고 판단된다. 압축응력을 나타내는 Ni 필름에서 S의 검출은 S의 함량이 너무 미량이어서 분석에 어려움이 많다고 보고되었으며, 본 연구에서도 EDS를 통한 황의 검출은 1 % 보다 매우 작게 측정되었다 [7]. 일반적으로 전기도금에 의하여 제조된 박막/후막에서 잔류응력은 크게 4가지 정도로 구분된다 [14].

① 소지(substrate) 금속과 전기도금(electroplated) 금속 간의 격자상수 차이.

② 전기도금 초기에 형성되는 수많은 TEC (three dimensional epitaxy crystallites)들이 합칠 때 인접면이 완벽히 맞지 않아 하부에 빈공간이 형성될 때.

③ 결정립 성장 시 결정립 간의 연속성을 유지하

기 위하여 유입되는 전위, 쌍정, 공공 등의 격자결함.
④ 불순물의 유입.

전기도금 초기에는 형성된 전기도금 필름의 응력 상태가 소지금속의 영향을 받기 때문에 ①과 ②가 중요하다. 전기도금 필름의 두께가 두꺼워지면 소지금속의 영향을 덜 받아 나머지 인자들이 주된 원인으로 작용한다. 이들 중 전위 이론이 니켈 전기도금에서 나타나는 잔류응력을 가장 체계적으로 설명하고 있다고 알려져 있다 [8, 14]. 본 연구의 경우는 전기도금 필름이 형성되는 초기의 잔류응력을 측정하였기 때문에 pure Ni의 경우 인장응력을 나타내지만, S의 첨가로 인하여 소지금속과 전기도금된 Ni 사이의 격자상수 차이가 줄어들어 잔류응력이 감소됐다고 판단된다.

0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우, saccharin 농도 변화에 따른 Ni의 표면형상을 그림 2에 나타내었다. Saccharin 농도 변화에 관계없이 Ni 필름은 매우 smooth한 표면을 나타내고 있다. 전체적으로 saccharin 농도 변화는 표면 형상에 영향을 거의 미치지 않았다.

그림 3은 도금용액 내의 saccharin 농도 변화가 Ni 필름의 XRD 피크들(미세조직)에 미치는 영향을 나타낸다. 도금용액에 saccharin을 첨가하지 않은 경우 FCC(111), FCC(200), FCC(220) 및 FCC(311) 피크들이 관찰되었다. Saccharin 농도가 증가할수록 FCC(111) 및 FCC(200)의 피크들의 강도가 증가하였으며, 나머지 피크들[FCC(220) 및 FCC(311)]의 강도는 거의 증가하지 않았다. Park은 saccharin을 첨가한 경우 및 saccharin을 첨가하지 않은 경우, 전기도금 된 Ni 필름에서 FCC(111) 피크의 강도가 다른 피크들[FCC(200), FCC(220), FCC(311)]의 강도보다 상당히 높게 측정되어, FCC(111) 피크가 Ni 필름의 우선방향(preferred orientation)이라고 보고하였다 [12,15]. 본 연구의 경우도 이들 결과와 일치하는 것으로 나타났으며, saccharin 함량이 증가할수록 우선방향인 FCC(111) 피크의 강도가 증가하는 경향을 나타내었다.

도금용액 내의 saccharin 농도 변화가 Ni 필름의 결정립 크기에 미치는 영향을 그림 4에 나타냈다. 도금용액에 saccharin을 첨가하지 않은 경우 Ni 필름의 결정립은 약 30 nm 정도의 크기를 나타내며,

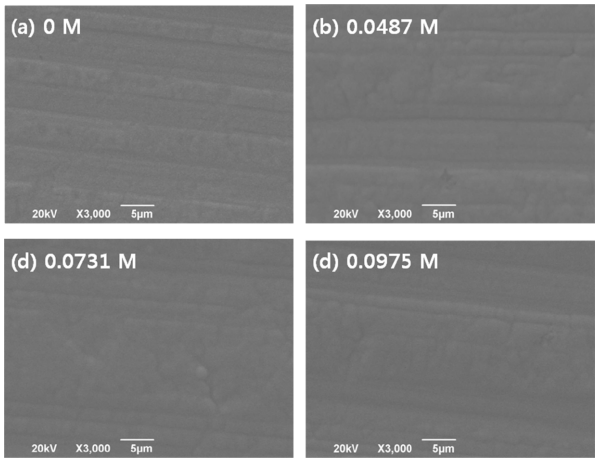

Fig. 2. Dependence of surface morphology on saccharin concentrations in Ni thin films coated on Cu test strip: (a) 0, (b) 0.0487, (c) 0.0731, and (d) 0.0975 M. (Ni^{2+}: 0.7 M, HCl: 180 mL/L, H_3BO_3: 0.4 M, current density: 10 mA/cm^2, pH: 4, film thickness: 3 μm or less, room temp, agitation: none).

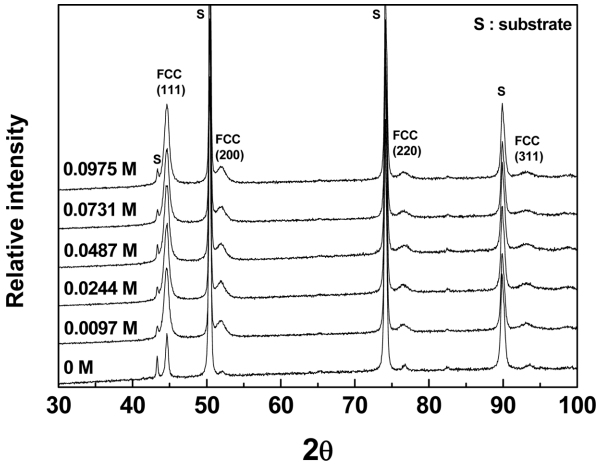

Fig. 3. XRD patterns of Ni thin films coated on Cu test strip as a function of 0~0.0975 M saccharin concentrations (Ni^{2+}: 0.7 M, HCl: 180 mL/L, H_3BO_3: 0.4 M, current density: 10 mA/cm^2, pH 4, film thickness: 3 μm or less, room temp, agitation: none).

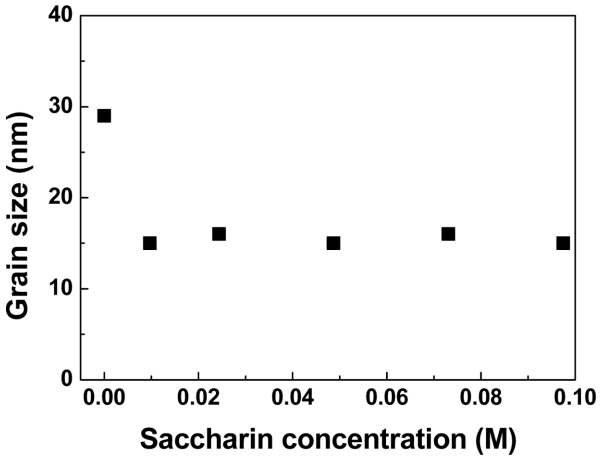

Fig. 4. Average crystalline size calculated from the line broadening of all the peaks in XRD pattern as a function of saccharin concentrations, using the classical Scherrer relationship for Ni thin films coated on Cu test strip. (Ni^{2+}: 0.7 M, HCl: 180 mL/L, H_3BO_3: 0.4 M, current density: 10 mA/cm^2, pH 4, film thickness: 3 μm or less, room temp, agitation: none).

saccharin을 0.0097 M 이상 첨가한 경우 약 15 nm로 상당히 미세해짐을 관찰할 수 있다. 이러한 황을 함유한 saccharin에 의한 결정립 미세화 효과는 Ni 도금에서는 잘 알려진 사실이다 [11-12, 15].

4. 결 론

HCl과 DI-water를 9:1 비율로 혼합한 용액에 금속 Ni 분말을 용해하여 chloride 도금용액을 제조하였다. 이 용액을 이용하여 전기도금공정에 의하여 제조된 Ni 필름의 특성에 미치는 도금용액 내의 Ni^{2+} 이온 농도 및 saccharin 농도의 영향에 대한 연구가 수행되었다. 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우 saccharin의 첨가에 따라 전류효율의 감소가 관찰되었다. 이는 전기도금이 진행됨에 따라 낮은 Ni^{2+} 농도 때문에 음극 표면 쪽으로 Ni^{2+} 이온의 확산 속도가 음극 표면에서 Ni^{2+} 이온 소모(Ni의 환원) 속도를 따라가지 못하는 확산지배공정(diffusion control process)에 기인한다고 판단되었다. 0.2 M 및 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우 모두에서 saccharin을 0.0975 M까지 함유한 도금용액으로부터 전기도금 된 Ni 박막은 140 ~ 750 MPa의 인장응력을 나타냈다. 0.2 M Ni^{2+} 농도의 경우 Ni이 전기도금 될 때 saccharin에 포함되어 있는 S가 Ni과 codeposition 되지 않았기 때문에 약 400 MPa의 잔류응력을 나타냈다고 판단되며, 0.7 M Ni^{2+} 농도의 경우 S가 Ni과 codeposition 되어 잔류응력의 감소가 이루어졌다고 판단된다. Saccharin의 첨가는 Ni 필름의 성장 방향에 영향을 미쳤으며, 결정립 미세화를 초래하였음이 관찰되었다.

References

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

[2] S.D. Cooper, M.A. Moseley, E.D. Pellizzari, Surrogate standards for the determination of individual polychlorinated biphenyls using high-resolution gas chromatography with electron capture detection, Anal. Chem. 57 (1985) 2469-2473.

[3] M. Kumar, J. Udhayakumar, S.S. Gandhi, A.K. Satpati, A. Dash, M. Venkatesh, An electrochemical method for the preparation of ^{63}Ni source for the calibration of thermoluminescence dosimeter (TLD), Appl. Rad. Isot. 67 (2009) 1042-1049.

[4] J.L. Steeb, Nickel-63 Microirradiators and Applications, Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology (2010).

[5] K.-Y. Park, Y.R. Uhm, S.J. Choi, D.-Y. Park, The effects of current density on the grain size of electroplated thick film nickel(Ni) by using Ni metal powder dissolved chloride bath, J. Kor. Magn. Soc. 23 (2013) 12-17.

[6] P.G. Yoon, K.-Y Park, Y.R. Uhm, S.J. Choi, D.-Y. Park, Effects of electrodeposition conditions on properties of Ni thin films electrodeposited from baths fabricated by dissolving metal Ni powders, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 48 (2015) 73-81.

[7] D.-Y. Park, K.S. Park, J.M. Ko, D.-H. Cho, S.H. Lim, W.Y. Kim, B.Y. Yoo, N.V. Myung, Electrodeposited $Ni_{1-x}Co_x$ nanocrystalline thin films: structure-property relationships, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C814-C821.

[8] J.W. Dini, Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publ. Park Ridge, NJ (1993) 279, 331 & 339.

[9] B.-Z. Lee, D.N. Lee, Spontaneous growth mechanism of tin whiskers, Acta Mater. 46 (1998) 3701-3714.

[10] K.-N. Tu, J.W. Mayer, L.C. Feldman, Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists, Macmillan Publishing Company, New York, New York, 1992, Chap. 4.

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

[12] D.-Y. Park, Study of stress changes in nanocrystalline Ni thin films eletrodeposited from chloride baths, J. Korean Electo-chem. Soc. 14 (2011) 163-170.

[13] P.C. Crouch, H.V. Hendricksen, Trans. Institute of Metal Finishing, 61 (1983) 133.

[14] R. Weil, The origins of stress in electrodeposits plating, Plating, 57 (1970) 1231-1237, 58 (1971) 50-56, 58 (1971) 130-146.

[15] D.-Y. Park, R.Y. Song, J.M. Ko, B.Y. Yoo, N.V. Myung, Stress changes of nanocrystalline CoNi thin films electrodeposited from chloride baths, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) C23-C25.