

# Texture Formation of Electroplated Nickel and Nickel Alloy on Cu Substrate

Jae-Geun Kim\*, Sun-Wang Lee, Ho-Jin Kim, Gye-Won Hong and Hee-Gyoun Lee

*Korea Polytechnic University, 2121 Jungwang-dong Siheung-shi, Gyunggi-do, Korea*

19 August 2005

## 구리 기판에 전착시킨 니켈과 니켈합금의 집합조직 형성

김재근\*, 이선왕, 김호진, 홍계원, 이희균

### Abstract

Nickel and nickel-tungsten alloy were electroplated on a cold rolled and heat treated copper(Cu) substrate. 4 mm-thick high purity commercial grade Cu was rolled to various thicknesses of 50, 70, 100 and 150 micron. High reduction ratio of 30% was applied down to 150 micron. Rolled texture was converted into cube texture via high temperature heat treatment at 400-800°C. Grain size of Cu was about 50 micron which is much smaller compared to >300 micron for the Cu prepared using smaller reduction pass of 5%. 1.5 km-long 150 micron Cu was fabricated with a rolling speed of 33 m/min and texture of Cu was uniform along length. Abnormal grain growth and non-cube texture appeared for the specimen anneal above 900°C. 1-10 micron thick Ni and Ni-W film was electroplated onto an annealed cube-textured Cu or directly on a cold rolled Cu. Both specimens were annealed and the degree of texture was measured. For electroplating of Ni on annealed Cu, Ni layer duplicated the cube-texture of Cu substrate and the FWHM of in plane XRD measurement for annealed Cu layer and electroplated layer was 9.9° and 13.4°, respectively. But the FWHM of in plane XRD measurement of the specimen which electroplated Ni directly on cold rolled Cu was 8.6°, which is better texture than that of nickel electroplated on annealed Cu and it might be caused by the suppression of secondary recrystallization and abnormal grain growth of Cu at high temperature above 900°C by electroplated nickel.

*Keywords* : electroplating, nickel, tungsten, Cu, abnormal grain growth, cube-texture

### I. 서론

금속 모재 위에 집합조직을 갖는 세라믹 완

충층을 제조한 후 그 위에 epitaxial하게 고온 초전도 박막을 도포하여 제조하는 박막형 고온 초전도 선재는 높은 통전특성으로 인해 차세대 모터, 발전기, 변압기 등 초전도 전력기기에 널리 사용될 것으로 기대된다.

\*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319  
e-mail : hglee@kpu.ac.kr

YBCO 초전도 박막에서는 YBCO 단위정의 a-b 평면을 따라 많은 전류가 흐르므로 코팅층은 c축으로 잘 배향이 되어야 하는 동시에 a-b 축 평면상으로 결정방향으로 정렬이 잘 이루어져야 하는 양축 집합조직 (biaxial texture)이 되도록 하는 것이 매우 중요하다.

특성이 우수한 YBCO 박막 선재를 만드는 방법은 크게 두 가지로 구별할 수 있는데 첫 번째는 미국 Los Alamos 국립연구소의 초전도 연구팀에서 개발한 IBAD (Ion-Beam-Assisted Deposition) 방법이다 [1-3]. 이것은 기판 위에 완충층을 스퍼터링으로 증착시키면서 보조 ion beam을 조사시켜 biaxial texture를 갖도록 성장시키고, 그 위에 YBCO 박막을 epitaxial growth시키는 기술이다. 이 방법은 random한 결정구조를 갖는 금속 기판 위에 직접 biaxial texture를 발생시키는 기술이다. 두 번째는 미국 Oak Ridge 국립연구소에서 개발한 RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 법이다. 이는 압연과 열처리를 통해 재결정을 시켜 biaxial texture를 갖는 기판을 제조한 후 그 위에 완충층 및 초전도 박막을 epitaxial하게 성장시키는 방법으로 이를 이용하여 1 MA/cm<sup>2</sup> 이상의 전류를 흘릴 수 있다고 보고되고 있다 [4].

이때 형성된 texture는 FCC 금속의 대표적인 재결정 집합조직인 cube texture이다. RABiTS법은 대량생산에 적합하고 경제성이 뛰어나 YBCO의 기판 제조 방법 중에 가장 적합한 방법으로 평가되고 있다 [5, 6]. 현재 RABiTS 기판 제조에 널리 사용되고 있는 금속은 니켈 혹은 니켈 합금으로 강자성체로서 교류손실을 많이 발생할 수 있어서 이 특성을 개선하는 것이 필요한데 구리는 비자성체이므로 교류손실 면에서 Ni 보다 우수하다고 평가할 수 있다. 또한 구리는 니켈 혹은 니켈 합금보다 연성이 좋고, 가공이 쉽기 때문에 압연하기 쉬운 장점이 있고, 열전도와 전기전도도가 뛰어나며, Ni 보다 가격이 저렴하여 경제성도 우수하다고 할 수 있어서 구리 혹은 구리 합금을 이용하여 RABiTS 기판을 제조하고자 하였다. 그러나 구리는 고온에서 쉽게 산화되므로 이를 방지 하

기 위하여 Ni과 같은 내 산화성 금속을 코팅하여 사용하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 RABiTS 방법으로 구리와 니켈의 복합체로 구리표면에 니켈을 전착하는 방법으로 집합조직이 있는 금속 모재를 제조하고자 하였다. 이를 위해서 두 가지 다른 공정법을 연구하였는데, 구리를 압연하고 열처리한 표면에 니켈을 전착하는 공정과 압연된 구리 기판 표면에 Ni을 전착한 후 열처리하여 집합조직을 갖는 금속기판을 제조하였다. 각 공정 변수에 따른 집합조직 및 미세조직의 변화에 대해 연구 하였다.

## II. 실험방법

실험에 사용한 구리는 시중에서 판매되는 상용 bus bar를 구입하여 사용하였으며, 표 1은 이 시료의 조성을 XRF (X-ray Fluorescence)로 분석한 결과로서 구리의 순도는 99.6 %이다. 4 mm 두께 시험편을 33 meter/min의 빠른 속도로 250  $\mu$ m까지 30%의 압하율로 압연하였다. 그 이후에는 3.6 meter/min의 느린 속도에서 10 % 이하의 압하율로 50, 70, 100, 150  $\mu$ m의 두께로 냉간 압연하였다. 압연 시 시편의 비틀림을 방지하고자 압연 양방향에서 7 kg의 인장력을 주면서 냉간 가공 하였다. 실험은 온도 변수에 따른 집합조직을 관찰하기 위해 냉간 압연된 구리를 400, 500, 600, 700, 800, 900 $^{\circ}$ C에 1시간 동안 각각 열처리를 하였으며, 승온 속도는 5  $^{\circ}$ C/min이고 냉각은 로냉을 하였다. 열처리 시의 분위기는 96 % Ar + 4 % H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용한 환원 분위기에서 시행하였다. 전착 실험의 전처리로는 산세와 수세를 행하였으며, 열처리된 구리를 0.07 A로 5분간 Ni과 Ni-W을 전착시켰다. Ni 전착에 사용된 전해액으로는 염화니켈,

Table 1. 실험에 사용한 구리의 조성.

Cu	Zn	Sn	P	Fe	S
99.6	0.181	0.106	0.0497	0.0183	0.0138

황산니켈, 붕산으로 이루어진 Watts solution을 사용하였고, Ni-W 전착은 W이 함유된 전해액을 사용하였다. 양극으로는 전해 니켈판을 사용하였으며, 음극으로는 면적이  $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 인 시험편을 사용하였다. W의 함유량은 XRF로 분석한 결과 11 at.%이다.

냉간 압연된 구리에 0.07 A로 5분간 Ni과 Ni-W을 전착을 한 후  $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 열처리 하였다. 전해액과 열처리 조건은 위의 실험과 동일한 조건으로 하였다.

시험편의 집합조직을 Cu K $\alpha$ 선을 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절 분석과 4 circle goniometer를 이용하여 극점도를 측정하여 분석하였다. 미세조직은 표면을 에칭한 후 광학현미경으로 관찰하였고, 표면 미세조직 관찰을 위해 SEM (Scanning Electron Microscope)을 사용하였다

### III. 결과 및 고찰

구리의 집합조직은 냉간 압연과 열처리에 의해 발달하며 열처리 온도에 의해 크게 영향을 받는다. 압연된 구리를  $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 각각 1시간 동안 열처리하여 열처리 온도에 따른 구리의 집합조직 및 미세조직 변화를 분석하였다.

그림 1은 압연 후  $700, 800, 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 구리의 미세조직이다.  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료의 경우에는 많은 쌍정이 관찰되고, 입계가 서로 평행하며 각이 진 것을 볼 수 있다. 쌍정면이 서로 수직 혹은 평행하게 배열되어 있는 경향이 있으며 이로부터 구리 입자가 양측 정렬되어 있다고 짐작할 수 있다. 구리의 경우 stacking fault 에너지가  $78\text{ ergs/cm}^2$ 으로 니켈의  $128\text{ ergs/cm}^2$  보다 상대적으로 작으며, 따라서 재결정 과정에서 니켈 보다 쌍정이 더 쉽게 발달하게 된다. 그런데  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료의 경우에는 이축 배향성이 없고 grain size가 매우 큰 미세 조직이 관찰되는데 이는 2차 재결정에 의한 abnormal grain growth가 일어났다는 것을 의미한다. 그림 2는  $600, 700, 800,$

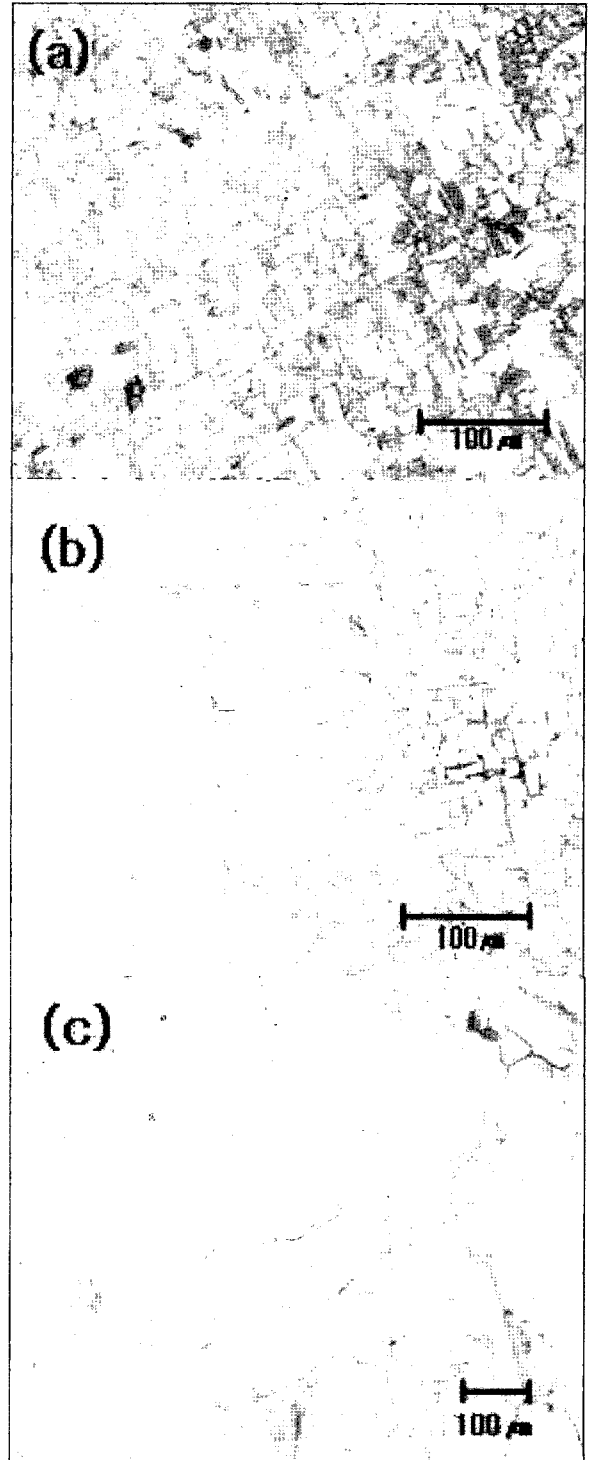


Fig. 1. Microstructure of Cu annealed at (a)  $700^\circ\text{C}$  (b)  $800^\circ\text{C}$  (c)  $900^\circ\text{C}$  in 96% Ar + 4%  $\text{H}_2$  atmosphere.

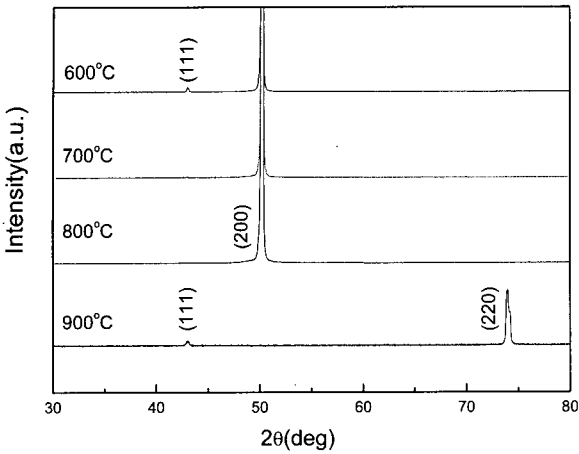


Fig. 2. XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan results of Cu tapes heat-treated at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere.

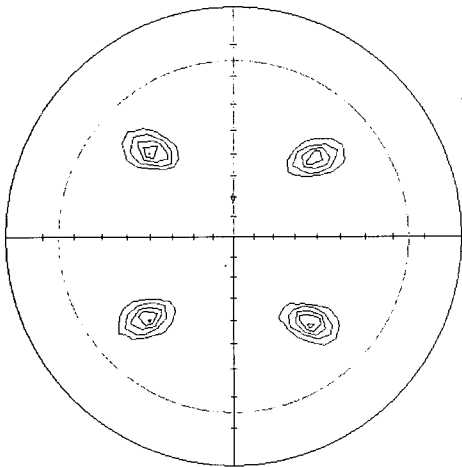


Fig. 3. Cu (111) pole figure of heat-treated Cu after rolling (annealing condition ; 800°C for 1hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

900°C 열처리한 구리의 X-선 회절 패턴이다. 600°C에서 열처리한 시료에서는 (200) 면 이외에 (111) 면이 나타났으며 이는 입자성장이 완전하게 일어나지 않았기 때문으로 사료된다. 700, 800°C에서 열처리한 경우 (200) peak만 나타났다. 그러나 이보다 높은 900°C에서 열처리한 경우에는 (220) peak이 높게 나타났으며, 이는 앞의 미세조직에서 본 바와 같이 2차 재결정이 일어났기 때문으로 2차 재결정 입자는

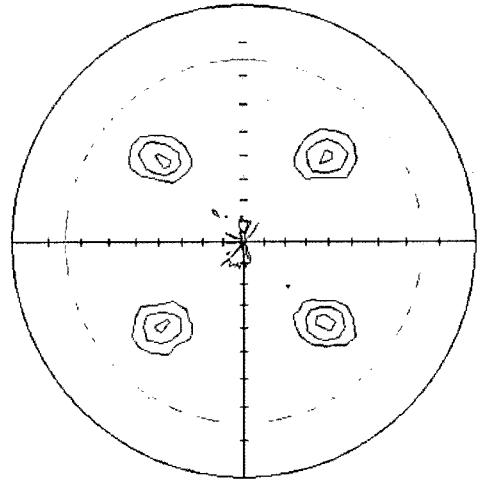


Fig. 4. Ni (111) pole figure of electroplated nickel on heat-treated Cu.

(220) 방위가 이루어 것으로 생각된다.

그림 3은 800°C에서 1 hr 열처리한 구리의 (111) 극점도이다. In-plane 집합조직의 반가폭은 (FWHM) 9.9°로 (111) 극점도에서 (111) 극점의 대칭성이 있는 {100}<001> cube texture가 잘 발달 되었음을 알 수 있다.

그림 4는 800°C에서 1시간 동안 열처리하여 cube texture를 갖는 구리 위에 전착한 Ni의 (111) 극점도이다. In-plane 집합조직의 반가폭은 (FWHM) 13.4°로 전착한 니켈도 구리 모재와 같은 {100}<001> cube texture를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 전착 시 니켈이 구리와 epitaxial한 방위관계를 갖고 성장하였기 때문이다. 구리와 니켈의 격자상수는 각각 3.6148 Å와 3.52 Å로 격자불일치도가 2.62 %로 작아서 epitaxial한 성장이 일어난 것으로 생각된다. 구리 위에서 니켈의 epitaxial 성장에 대한 많은 보고가 있으며 [7, 8], 구리 위에 니켈의 성장 시 두께가 증가함에 따라 epitaxial한 방위관계로부터 벗어나는 입자의 성장이 일어나는 것으로 알려져 있는데, 이는 막의 두께가 증가함에 따라 발생하는 응력이 커지는 것이 주 원인으로 알려져 있다. 그림 4의 극점도에서는 {100}<001> cube texture 이외에 (111) 방위도 일부 관찰되는데 이는 아직 완전한 공정조건이 확립되지

않은 결과로 이를 개선하기 위한 다른 공정 변수를 조절하는 것이 필요하다는 것을 보여준다.

그림 5는 압연된 Cu에 Ni을 전착한 후 800 °C에서 1시간 동안 열처리한 Ni (111) 극점도로서 {100}<001> cube texture가 발달 되었음을 알 수 있으며, In-plane 집합조직의 반가폭은 (FWHM) 8.6°로 열처리한 구리에 전착된 경우보다 {100}<001> cube texture가 더 강하게 형성된 것을 알 수 있다. 즉 냉간 압연된 구리에 Ni을 전착한 다음 열처리한 시료에서 Ni 표면의 집합조직이 압연 후 열처리한 구리(그림 3)나 압연 후 열처리한 구리에 Ni을 전착한 시료(그림 4)와 비교해 볼 때 texture가 향상됨을 알 수 있다. 앞서 900°C에서 열처리한 구리의 경우 2차 재결정으로 인해 texture가 발달하지 않았다. 2차 재결정은 구리의 순도 및 표면에너지에 의해 영향을 받으며, 따라서 니켈이 전착된 시료에서 2차 재결정 여부를 살펴보았다. 그림 6은 압연된 구리 위에 니켈을 전착한 시료를 900°C에서 1시간 열처리하였을 때의 단면 미세조직이다. 입자의 크기가 대략 50 μm으로 2차 재결정이 일어나지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 매우 흥미로운 현상으로 니켈이 구리 속으로 확산되어 입계에 에너지를 변화시키거나 혹은 구리의 표면에 에너지를 변화시켰기 때문으로

사료된다.

그림 7과 그림 8은 압연한 구리 위에 Ni 과 Ni-W을 전착 한 후 900°C에서 1시간 열처리 한 시료의 Ni-(W) (111) 극점도이다. 그림 7과 그림 8의 in-plane 집합조직의 반가폭은 (FWHM) 9.7°와 11.3°으로 측정되었다. 800 °C에서 열처리한 결과와 비교하면 반가폭이 약간 크게 측정되었지만 Ni을 전착하지 않고 압연한 구리를 900 °C에서 열처리한 결과와 비교해 볼 때 집

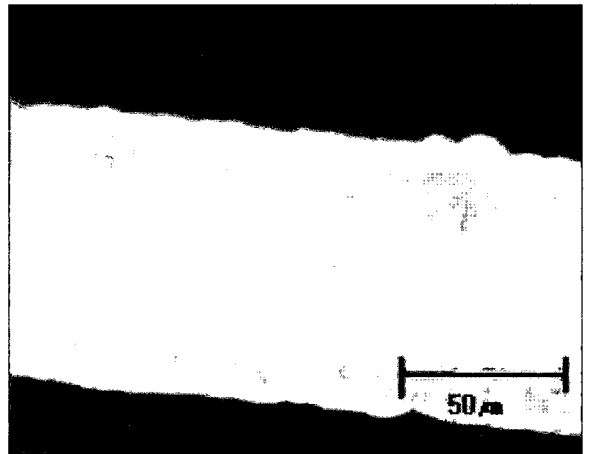


Fig. 6. Cross sectional microstructure of nickel-Cu composite substrate, electroplated on cold-rolled Cu substrate, after annealing at 900°C for 1hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere.

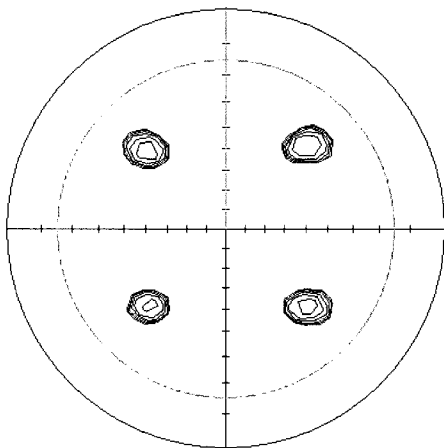


Fig. 5. Ni (111) pole figure after annealing of electroplated nickel on cold-rolled Cu substrate (annealing condition ; 800 °C for 1hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

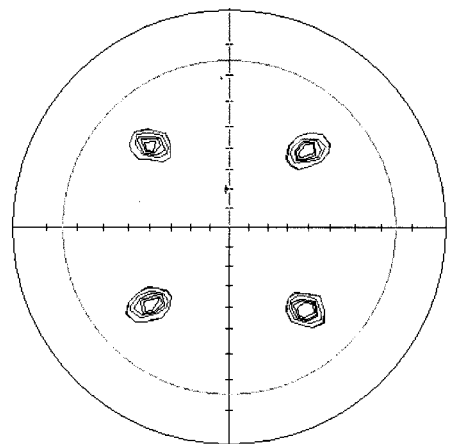


Fig. 7. Ni (111) pole figure after annealing of electroplated nickel on cold-rolled Cu substrate (annealing condition ; 900°C for 1 hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

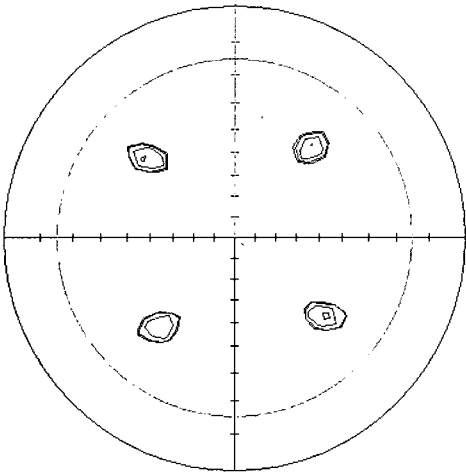


Fig. 8. Ni-W (111) pole figure after annealing of electroplated nickel on cold-rolled Cu substrate (annealing condition ; 900°C for 1 hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

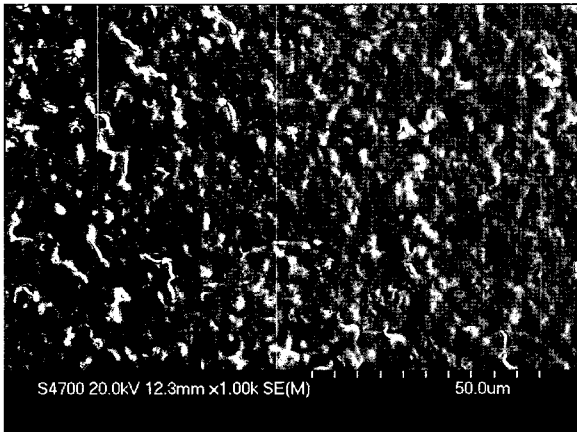


Fig. 9. SEM surface view of Ni after annealing of electroplated nickel on cold-rolled Cu substrate (annealing condition ; 900°C for 1hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

합조직이 잘 발달하였다고 할 수 있다. 이는 표면의 니켈에 의해 2차 재결정이 억제되어 {100}<001> 방위의 입자가 잘 성장할 수 있었기 때문으로 생각되며 일반적으로 열처리 온도가 높으면 집합조직이 잘 발달하므로 적절한 공정변수를 선택하면 더 높은 온도에서 열처리하여 더 우수한 집합조직을 얻을 수 있을 것으로 기대하고 있다. 그림 9와 그림 10은 압연된 구리에 Ni과 Ni-W 전착 후 900°C 열처리한

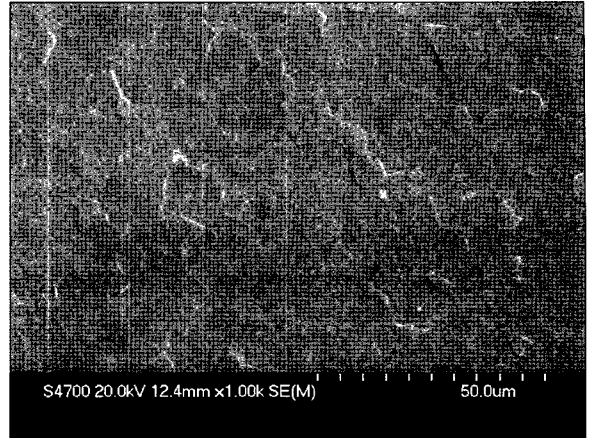


Fig. 10. SEM surface view of Ni-W after annealing of electroplated nickel on cold-rolled Cu substrate (annealing condition ; 900°C for 1hr in 96% Ar + 4% H<sub>2</sub> atmosphere).

시료의 SEM 사진이다. 그림 9의 Ni 전착층의 표면은 매끄럽지 않고 거칠게 관찰되나, 그림 10의 Ni-W 전착층의 표면은 매끄럽고 깨끗한 것을 볼 수 있다. 기관의 거칠기가 증가하면 coated conductor의 초전도 특성이 저하되며, 따라서 순수한 니켈보다 Ni-W 합금을 전착한 Cu/Ni-W 복합재가 coated conductor의 기관으로 보다 적합한 것으로 생각된다

#### IV. 결론

{100}<001> cube texture를 갖는 Cu/Ni(-W) 복합 기판을 전착방법에 의해 제조하였다. 구리를 압연한 후 700°C 이상의 온도에서 열처리 하였을 때 {100}<001> cube texture가 발달하였다. {100}<001> cube texture를 갖는 구리 위에 전착한 니켈은 구리와 epitaxial한 방위를 갖고 성장하였으나 일부 Ni (111) 방위가 발달하였다 압연된 구리에 니켈을 전착한 후 800°C에서 1 시간 동안 열처리한 경우 전착된 니켈이 구리 모재 보다 우수한 {100}<001> cube texture을 나타내었고, 구리를 열처리 한 후 니켈을 전착하는 방법보다 우수한 texture를 형성하였으며, Ni (111) 방위도 발달하지 않았다.

압연된 구리 표면에 열처리 전에 Ni 및 Ni-W

합금을 전착하여 열처리하는 '경우' 표면의 Ni 및 Ni-W 합금에 의하여 2차 재결정이 억제되어 열처리 온도가 높은 경우에도 Ni 및 Ni-W 합금 전착층이 우수한 {100}<001> cube texture를 보였으며 향후 최적화 실험을 통하여 더 우수한 집합조직을 얻을 수 있는 가능성이 있는 것으로 생각된다.

Ni과 Ni-W 전착층 표면을 관찰한 결과 Ni-W 표면이 매끄럽고 깨끗한 것을 관찰할 수 있으므로, 구리를 압연한 다음 Ni-W 합금을 전착하고 900℃ 이상의 열처리조건을 최적화 하면 금속기판으로 가장 적합할 것으로 사료된다.

### Acknowledgments

This research(R-2004-0-194) was supported by a grant from Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE), Republic of Korea

### References

- [1] Y.Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett., 60, 769 (1992).
- [2] Y.Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Sadakata and K. O. Kohno, J. Appl. Phys., 74, 1905 (1993).
- [3] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, W. R. Blumenthal, I. H. Campbell, J.D cotton, J. Y. coutler, W. L. Helts, M. P. Maley, H. F. Safer and J. L. Smith, Appl. Phys. Lett., 67, 2397 (1995).
- [4] D. P. Norton, C. Park, C. Prouteau, D. K Christen, M. F. Chisholm, J. D. Budai, S. J. Pennycook, A. Goyal, E. Y. Sun, D. F. Lee, D. M. Kroeger, E. Specht, M. Paranthaman, N. D. Browning, Mat. Sci. and Eng, B, 56, 86 (1998).
- [5] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martain, C. E. Klabunde, E. Hatfield and V. K. Silkka, Appl. Phys. Lett, 69, 1975 (1996).
- [6] A. Goyal, J. D. Budai, D. M. Kroeger, D. P. Norton, E. D. Specht, and D. K Christen,, US patent No. 5,741,377, (1998).
- [7] R.Nueunthel, T. Gleitsmann, P. Pouloupoulos, A. Scherz, J. Lindner, E. Kosubek, Ch. Litwinski, Z. Li, H. Wende, K. Baberschke, S. Stolbov, T.S. Rahman, Surface Science, 531, 53 (2003).
- [8] M. Amblard, G. Froment, N. Spyrellis, E. Trevisan-Southeyrand, Electrochemica Acta, 28(7) 909 (1983).