



<연구논문>

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

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 53, No. 1, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.1.1>

Sulfamate-Chloride Bath에서 Co 농도의 변화에 따른 Ni-Co 필름의 특성 변화

윤필근, 박덕용*

한밭대학교 신소재공학과

Property Changes of Ni-Co Film with the Change of Co Concentration in Sulfamate-chloride Bath

Pilgeun Yoon and Deok-Yong Park*

Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Korea

(Received 10 December, 2019 ; revised 31 December, 2019 ; accepted 2 January, 2020)

Abstract

Sulfamate-chloride baths were fabricated to study the properties of the electrodeposited Ni and NiCo thin films. The dependences of current efficiency, deposit composition of Ni and Co, residual stress, surface morphology and microstructure of electrodeposited Ni and NiCo thin films on CoCl_2 concentration in sulfamate-chloride baths were investigated. The current efficiency was measured to be more than about 90%, independent of the changes of CoCl_2 concentration in the baths. Residual stress of Ni and NiCo thin films was increased from about 45 to about 250 MPa with varying CoCl_2 concentration from 0 to 0.210 M CoCl_2 in the baths and then reached to a plateau, about 250 MPa above 0.420 M CoCl_2 concentration. Nodular surface morphologies were observed at most CoCl_2 concentrations in the baths except 0.210 M. NiCo thin film electrodeposited from the bath with 0.210 M CoCl_2 concentration showed an acicular surface morphology. Pure Ni thin film consists of FCC(111), FCC(200), FCC(220), and FCC(311) peaks without any preferred orientation. On the other hand NiCo thin films make up of HCP(100), FCC(111), HCP(101), FCC(200), FCC(220) or HCP(110), FCC(311) or HCP(112) and FCC(222) peaks. It was revealed from the analysis of XRD result that FCC(111) peak at the NiCo thin film electrodeposited from the bath with 0.084 M CoCl_2 concentration can be regarded as the preferred orientation. However the peak of the preferred orientation was changed to FCC(220) or HCP(110) above 0.084 M CoCl_2 concentration in the baths. Then the intensity of FCC(220) or HCP(110) peak was gradually decreased with increasing CoCl_2 concentration further. The crystalline size of pure Ni thin film was observed to be about 53 μm and those of NiCo thin films were in the range of 35-45 μm .

Keywords: Electrodeposition; Ni thin film; NiCo thin film; sulfamate-chloride bath; thin film properties

1. 서 론

전기도금 공정을 사용하여 제조된 NiCo 필름은 장식용, 각종자석(특히 희토류 자석)의 부식방지용,

MEMS(microelectromechanical systems), LIGA, 전자 소자(자성기억 소자, 광기록 소자, 스핀트로닉스 등) 및 여러 가지 다른 공업(자동차, 화학 공정 등)들에 응용가능성으로 인해 많은 연구가 이루어져 왔다[1-8].

그러나 전기도금 된 NiCo 필름에 대한 다양한 연구가 수행되었음에도 불구하고, 대부분의 연구들이 NiCo 필름의 기계적인 특성, 자성 NiCo 필름의 MEMS 소자로의 응용, 변칙공석(anomalous co-

*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

deposition), 도금용액 내에서 음이온(anion) 효과, 전기화학적 특성 등을 위주로 연구되었다[2,9-14]. 각종 자석(특히 희토류 자석)의 부식방지용, MEMS 소자, 전자소자 등에 NiCo 필름을 적용할 때, NiCo 필름의 높은 잔류응력은 다양한 소자들의 제조 불량(도금 필름의 박리, 도금된 필름에 크랙 유발 등)을 초래하기 때문에 NiCo 필름의 잔류응력에 대한 연구는 필수적이다. 따라서 전기도금 공정으로 NiCo 필름을 제조할 때, NiCo 필름의 특성들에 영향을 미치는 도금용액의 화학성분(음이온의 종류, 농도 등)과 전기도금 시에 사용되는 조건들(전류밀도, pH, 도금 온도 등)에 대한 다양한 연구가 필요하다.

본 그룹은 Chloride 용액에서 전기도금 된 NiCo 필름의 특성(전류효율, Ni과 Co의 함량 비율, 잔류응력, 표면형상, 미세조직)들에 미치는 도금 조건(도금용액 내에서 CoCl_2 의 농도, 전류밀도, 도금용액의 pH)들의 변화에 대한 연구를 수행하였다[15]. 상기 연구 결과는 낮은 Ni 농도(0.2 M NiCl_2) 및 낮은 Co 농도(0.206 M CoCl_2), 상온에서 수행된 연구 결과이므로 전자소자들에 사용하는데 문제가 없는 연구 결과로 판단된다. 그러나 일반 공업용 목적(부식방지용)으로 사용되는 NiCo 필름의 경우에는 실용적인 연구 결과가 아니라고 생각되며, 따라서 실제 공업용으로 사용되는 높은 Ni 농도와 높은 Co 농도를 갖는 도금용액 및 상대적으로 높은 도금온도에서 제조된 NiCo 필름에 대한 연구가 수행될 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 전기도금 공정으로 제조된 NiCo 필름의 특성들을 연구하기 위하여 도금용액 내의 Ni과 Co 함량을 각각 0.711 M과 0.840 M로 높이고, 도금온도 역시 50°C 로 하였다. Ni sulfamate를 주성분으로 하고, 소량의 Ni chloride를 혼합하여 전기도금 용액을 제조하였다. 제조된 Ni sulfamate-chloride 도금용액에 Co chloride의 함량을 변화시켜, 전기도금 된 NiCo 필름의 음극전류효율(이하 전류효율 이라 함), 잔류응력, 표면 형상 및 미세조직의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

Ni sulfamate 염과 Ni chloride 염을 혼합하여 Ni sulfamate(94.09 %)-chloride(5.91 %) 도금용액을 제조하였다. 도금용액 내의 CoCl_2 함량의 변화가 전기도금 된 NiCo 필름에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 CoCl_2 농도를 0.084 M로부터 0.840 M까지 변화시켰다. Table 1에 본 연구에 사용된 Ni 및 NiCo 도금용액의 조성과 도금조건을 나타내었다. Ni

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

	Chemicals /conditions	Concentration (M) /conditions
Chemicals	$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.669 M
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.042 M
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0~0.840 M
	H_3BO_3	0.728 M
	Additive	None
Conditions	Current density	5 mA/cm ²
	Solution pH	4.0
	Temperature	$50 \pm 1^\circ\text{C}$
	Agitation	None
	Bubbling	None
	Substrate	Cu test strip (PN 1194)
	Film thickness	3.25 μm

sulfamate의 경우에는 electronic grade를 갖고 있는 Ni sulfamate 60(Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd. Japan)을 사용하였으며, Ni chloride의 경우에는 Eramet International 사(France)의 제품을 사용하였다. 나머지 화공약품들은 모두 1급 시약을 사용하였다. 도금용액의 pH buffer로서 H_3BO_3 가 사용되었으며, NaOH 혹은 HCl을 사용하여 도금용액의 pH를 조절하였다. 도금액의 온도는 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 으로 조절하였으며, 교반 및 기포 발생을 하지 않는 조건에서 실험을 수행하였다.

Cu test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co. USA)이 음극으로 사용되었으며, Ni plate(25 mm × 135 mm × 1 mm)이 양극으로 사용되었다. 전기도금 된 Ni 및 NiCo 필름의 잔류응력 및 전류효율을 측정하기 위하여 사용된 Cu test strip은 일정한 도금표면적(7.74 cm²)을 갖고 있다. Deposit stress analyzer(Model 683, Specialty Testing & Development Co., USA)를 사용하여 deflection method로 잔류응력을 측정하였으며, 잔류응력은 Stoney에 의해 제시된 방정식을 이용하여 계산하였다[15]. 잔류응력 측정 실험에 사용된 도금조는 일정한 크기를 갖고 있는 플라스틱 용기(PCB 셀(PAC2), 정도시험기연구소, 한국)가 사용되었다. 도금조의 양쪽 끝에 2개의 양극 Ni plate를 각각 설치하고, 각각의 Ni plate 양극으로부터 12 cm 떨어진 중앙에 copper test strip 음극을 설치하였다[15]. Cu test strip 음극에 Ni과 NiCo 필름들을 전기도금하기 위하여 음극을 3분 동안 에탄올에 침지하여 탈지하였다. 또한 탈지처리 된 Cu test strip 음극은

활성화 처리를 하기 위하여, 2분 동안 10~15 vol.%의 황산용액에 침지하여 산세를 실시하였다. 전기도금 용액의 온도는 AC 220 V 티타늄 히터(온도 및 공기조절 유닛 TAU 1, 정도시험기연구소, 한국)를 사용하여 조절하였다.

이론적인 전류효율을 구하기 위하여 Faraday의 법칙을 사용하였으며, 이론 도금량과 실제 도금량을 비교하였다[15]. 실제 도금량은 음극에 전기도금된 Ni 및 NiCo 필름의 무게변화를 소수점 4째 자리의 정밀도를 갖고 있는 저울(OHAUS, model EPG 214C, USA)을 사용하여 측정하였다. 전기도금을 할 때 전류공급을 하기 위하여 Potentiostat/Galvanostat (Model 263A 혹은 273, EG&G Princeton Applied Research, USA)을 사용하였다.

전기도금으로 제조된 Ni과 NiCo 필름의 전류효율, 잔류응력, 표면 형상 및 미세조직 변화들을 관찰하기 위하여 도금용액 내의 CoCl_2 농도를 0~0.840 M의 범위에서 변화시켰다. CoCl_2 농도 외의 다른 화학약품들의 농도[도금용액의 성분: 0.669 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.042 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.728 M H_3BO_3 , 첨가제: 없음] 및 도금조건(전류밀도: 5 mA/cm², pH 4.0, 박막 두께: 3.25 μm)들은 일정하게 하였다.

전기도금된 Ni 및 NiCo 필름의 표면 형상 및 화학성분은 SEM(scanning electron microscope)(model JSM-6300, JEOL Ltd. Japan)과 EDS(energy-dispersive spectroscopy, model ISIS, Oxford Instruments, UK)을 사용하여 관찰하였다. 전기도금된 Ni 및 NiCo 필름의 미세조직은 XRD(X-ray diffractometer)(model D/MAX 2500H, RIKAKU, Japan)로 얻어진 회절 피크를 분석하여 관찰하였다. XRD 분석은 Cu K_α radiation을 사용하였으며, 0.03°/sec, 30~100°의 2 θ 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다. 전기도금된 Ni과 NiCo 필름의 결정입자의 크기는 XRD 회절피크를 가지고 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다[15].

3. 결과 및 토의

Sulfamate-chloride 도금용액에서 CoCl_2 의 농도를 변화시키기에 따라, 전기도금된 Ni 및 NiCo 필름의 전류효율 및 잔류응력의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. CoCl_2 의 농도를 변화시키는 것과 관계없이 약 95 %의 높은 전류효율을 나타내고 있음을 Fig. 1(a)에서 관찰할 수 있다.

Park 등은 전기도금된 NiCo 필름에 대한 연구를 수행하였다[15]. 그들은 도금용액 내에서 CoCl_2 농

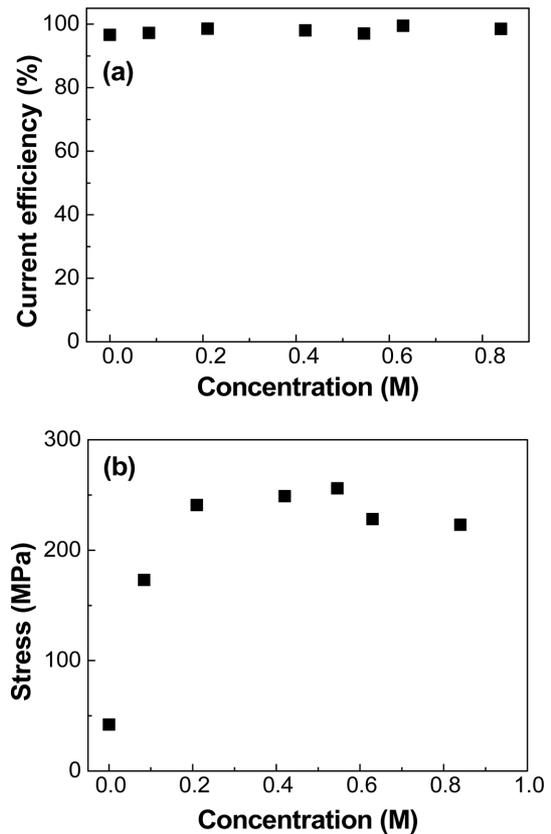


Fig. 1. Current efficiency and residual stress of Ni and NiCo thin films electrodeposited on Cu test strip as a function of CoCl_2 concentration in the plating baths: (a) current efficiency, and (b) residual stress.

도의 변화(0-0.206 M), 도금용액의 pH 변화(2-6) 및 전류밀도의 변화(1-25 mA·cm⁻²)에 관계없이 약 90% 이상의 높은 전류효율을 보고하였다[15]. 전기도금 초기에는 음극 주변의 Ni^{2+} 이온과 Co^{2+} 이온들이 음극표면에서 환원되어 NiCo 필름을 형성한다. 전기도금이 계속 진행됨에 따라 약 90% 이상의 높은 전류효율(일정한 도금속도)을 유지하기 위하여 음극으로부터 보다 멀리 떨어진 거리에 있는(bulk 용액 쪽) Ni^{2+} 이온과 Co^{2+} 이온들이 음극 쪽으로 이동하여 음극표면에 공급되어, 음극표면에서 환원되어야 한다. 비록 상기 연구가 비교적 낮은 Ni^{2+} 이온 농도(0.2M)와 낮은 Co^{2+} 이온 농도(0-0.206 M)에서 수행되었지만, 약 90 % 이상의 높은 전류효율이 관찰된 원인은 bulk 용액 쪽으로부터 음극 표면 쪽으로 Ni^{2+} 이온들과 Co^{2+} 이온들의 확산 속도가 충분히 빠르기 때문에, 음극표면에서 일어나는 Ni^{2+} 이온들과 Co^{2+} 이온들의 환원 속도를 따라가지 못하여 일어나는 확산지배공정(diffusion control process)이 발생하지 않았기 때문이라고 판단된다. 그러나 상기 연구와 비슷한 조건으로 실험된 NiCo

필름에 P(도금용액 내에 0.146 M의 NaH_2PO_2 의 첨가)를 제3원소로 첨가한 경우에는 Co 농도의 변화와 관계없이 약 45 % 정도의 낮은 전류 효율을 보고하였다[16]. 이러한 전류 효율의 감소는 Ni의 전기도금에서 첨가제로서 saccharin을 첨가하여 Ni 필름에 S를 co-deposition 시킨 경우에도 관찰되었다[17]. Yoon 등은 도금용액 중의 Ni^{2+} 이온의 농도가 높은 경우(0.7 M), 약 90 % 이상의 높은 전류효율을 얻었다. 그러나 도금용액 내의 Ni^{2+} 이온 농도가 0.2 M로 낮을 때, saccharin의 함량을 증가시킨 경우에 약 15~25% 정도의 음극 전류효율의 감소를 관찰하였다[17]. Ni 도금용액에 saccharin을 첨가하는 경우에 S(황)이 co-deposition 되고, 이에 따른 전류효율의 감소는 광택 니켈도금용액의 특징이라고 하였다[17,18]. Ni 전기도금에서 확산지배공정을 나타내는 Ni^{2+} 이온의 최소 농도는 0.2 M Ni^{2+} 이온 농도라고 제안하였으며, 이는 S의 co-deposition에 기인한다고 보고하였다[19].

따라서 Ni 혹은 NiCo 필름의 전기도금에서 확산지배공정의 발생은 도금용액 내의 Ni^{2+} 이온 혹은 Co^{2+} 이온의 농도에 의존하기보다는 S(황) 혹은 P(인)의 co-deposition에 강하게 의존한다고 판단된다. 본 연구는 S(황) 혹은 P(인)을 co-deposition 시키지 않은 Ni 및 NiCo 필름의 경우이므로 확산지배공정으로 인한 전류효율의 감소를 관찰할 수 없었으며, 본 연구의 모든 도금 조건들에서 약 90 % 이상의 높은 전류효율을 얻었다고 판단된다. 이는 이전에 발표된 다른 연구 결과와도 잘 일치함을 보여주고 있다[15-17,19-20].

Fig. 1(b)는 도금용액 내의 CoCl_2 농도 변화에 따른 Ni 및 NiCo 필름들의 잔류응력의 변화를 나타낸다. CoCl_2 가 첨가되지 않은 도금용액으로부터 전기도금된 순수한 Ni 필름의 경우, 42 MPa의 잔류응력을 나타냈다. CoCl_2 의 농도가 0.210 M로 증가함에 따라 잔류응력은 241 MPa까지 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.420~0.840 M CoCl_2 의 농도 범위에서는 223~250 MPa의 잔류응력 범위를 나타내는 것으로 관찰되었다.

전기도금 공정에 의하여 제조된 Ni 필름의 잔류응력에 대해서는 많은 연구가 발표되어 왔으나, NiCo 필름의 잔류응력의 경우는 상대적으로 적은 수의 연구가 발표되었다[1,15-17,19-21]. 도금용액의 화학성분의 종류(chloride, sulfate, sulfamate, 혹은 Watt type), Ni^{2+} 이온의 농도, 첨가제의 유무, 전기도금조건(전류밀도, 도금용액의 pH, 도금온도 등)들은 Ni 박막의 잔류응력에 직접적인 영향을 미치며, 이들의 변화에 따라 다양한 응력범위(인장응력으로

부터 압축응력까지)를 나타낸다고 알려져 있다[1]. 또한 황(S, sulfur)계 유기물 첨가제(예: saccharin)와 같은 첨가제를 함유하고 있는 도금용액으로부터 도금된 Ni 필름의 경우에는 황(S)의 co-deposition으로 인해 인장응력으로부터 압축응력으로 천이가 일어난다고 보고되었다[1,20]. 일반적으로 Ni 필름의 잔류응력의 크기는 chloride 도금용액으로부터 도금된 Ni 필름의 경우가 가장 높은 인장응력을 나타내며, sulfamate 도금용액으로부터 도금된 Ni 필름의 경우가 가장 낮은 인장응력을 나타낸다고 (chloride 도금용액 > sulfate 도금용액 > sulfamate 도금용액) 알려져 있다[1]. 0.856~1.522 M NiSO_4 과 0.126~0.252 M NiCl_2 를 혼합하여 제조한 Watt type nickel 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 필름은 125~185 MPa의 인장응력을 나타내며, 1.141 M NiSO_4 와 0.147 M NiCl_2 를 혼합하여 만든 basic semi-bright nickel 도금용액으로부터 제조된 Ni 필름의 경우에 35~150 MPa의 인장응력을 나타낸다고 보고되었다. 또한 1.2~1.8 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 와 0~0.126 M NiCl_2 를 혼합하여 만든 Ni sulfamate 도금용액으로부터 제조된 Ni 필름의 경우에는 0~55 MPa의 인장응력을 나타낸다고 보고되었다[1]. 본 연구의 경우에는 0.669 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 와 0.042 M NiCl_2 을 혼합하여 제조된 sulfamate-chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 필름이 약 42 MPa의 인장응력을 나타내었으며, 이는 기존에 보고된 결과(0~55 MPa)와 유사한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다[1]. 한편 Fig. 1(b)에서 도금용액 내의 CoCl_2 의 농도가 0.840 M까지 증가함에 따라 NiCo 필름의 잔류응력은 223~250 MPa의 범위까지 상당히 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. Park 등은 0.2 M NiCl_2 의 도금용액에서 CoCl_2 의 농도를 0.206 M까지 증가시킴에 따라 NiCo 필름의 잔류응력이 약 145 MPa의 인장응력으로부터 약 260 MPa까지 증가함을 보고하였다[15,22]. Fig. 1(b)에서 관찰된 NiCo 필름의 잔류응력 값과 Park 등이 보고한 NiCo 필름의 잔류응력 값은 상당히 일치하는 경향을 나타내고 있다. 이는 본 연구에서 도금용액 내의 Co^{2+} 농도를 증가시키기 위하여 CoCl_2 가 사용되었으며, 이로 인해 Co^{2+} 농도가 0.210~0.840 M의 범위가 되면 도금용액에서 sulfamate과 chloride의 상대적인 혼합비율이 77.2(sulfamate):22.8(chloride)~45.8(sulfamate):54.2(chloride)의 범위가 된다. 따라서 NiCo 필름이 sulfamate 도금용액에서 나타나는 낮은 잔류응력보다는 chloride 도금용액에서 나타나는 높은 잔류응력을 갖게 되었다고 판단된다. 그럼에도 불구하고 sulfamate 도금용액과 chloride 도금용

액의 비율이 NiCo 필름의 잔류응력에 미치는 영향에 대하여는 좀더 상세한 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 2에 도금용액 내의 CoCl_2 농도 변화에 따라 전기도금 된 Ni 및 NiCo 필름에서 Ni과 Co 함량의 변화를 나타내었다. 도금용액 내에서 CoCl_2 농도가 0.210 M까지 증가함에 따라 NiCo 필름에 도금되는 Co의 양은 초기에 급격히 증가 하는 경향을 나타내었으며, 0.420~0.840 M CoCl_2 의 범위에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 도금용액 내 CoCl_2 농도가 0.210 M로 증가됨에 따라, NiCo 필름에 전기도금 되는 Co의 함량은 76 wt.%까지 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. 이후 CoCl_2 농도가 0.420 M로부터 0.840 M로 증가함에 따라 Co의 함량은 88 wt.%로부터 94 wt.%로 증가하였다. NiCo 필름의 전기도금에서 전착되는 Ni과 Co의 함량비율은 도금용액 내에서 Ni^{2+} 농도와 Co^{2+} 농도의 강하게 의존한다는 것은 잘 알려진 사실이다[1]. Park 등은 도금용액 내의 NiCl_2 농도를 0.2 M로 일정하게 유지하고, CoCl_2 농도를 0.206 M까지 증가시키는 경우(NiCl_2 농도: CoCl_2 농도 = 1:1) 전착되는 Co의 함량이 약 80 at.%까지 증가하고, Ni의 함량은 약 20 at.%까지 감소한다고 보고하였다[15,22]. 도금용액 내의 금속이온(Ni^{2+} 농도와 Co^{2+} 농도) 농도를 일정하게 한 후, Co에 대한 Ni의 비율을 변화시키면, 5 %에서 98 %까지의 Co 함량을 갖는 NiCo 필름이 얻어진다고 보고되었다[1].

도금용액 내의 Ni^{2+} 이온 농도와 Co^{2+} 이온 농도의 비의 차이가 1:1로 거의 없는 경우(NiCl_2 농도: CoCl_2 농도 = 0.20 M:0.206 M)에 최대 전착되는 Co 함량은 약 80 %까지 증가한다[15,22]. 그러나 도금용액 내의 Ni^{2+} 이온 농도와 Co^{2+} 이온 농

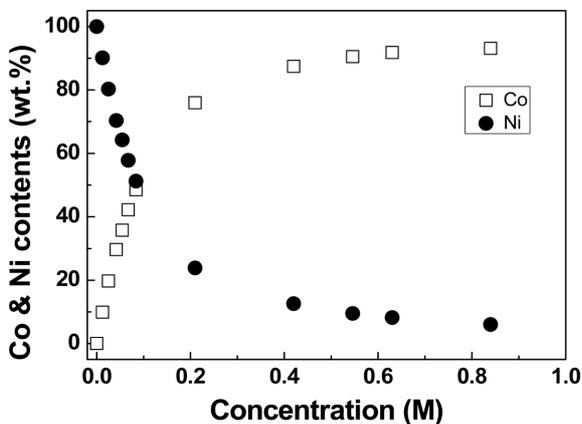


Fig. 2. Ni and Co contents in Ni and NiCo thin films electrodeposited on Cu test strip with the change of CoCl_2 concentration in the plating bath.

도의 비의 차이가 비교적 큰 경우 [$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 농도: CoCl_2 농도 = 1.55~1.86 M:0.00062~0.0232 M]에는 전착되는 Co 함량은 5 % 정도로 보고되었다. 또한 Ni^{2+} 이온 농도와 Co^{2+} 이온 농도의 비의 차이가 1:1로 거의 없는 경우 [$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 농도: CoCl_2 농도 = 0.697 M: 0.696 M]에 전착되는 Co 함량이 98 %까지 증가한다고 보고하였다[1].

본 연구의 경우, 0.669 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 농도와 0.840 M CoCl_2 농도가 사용되었기 때문에 Ni^{2+} 이온 농도와 Co^{2+} 이온 농도의 비의 차이가 1:1.26이다. 따라서 Ni^{2+} 이온 농도와 Co^{2+} 이온 농도의 비의 차이가 비교적 작기 때문에 전착되는 Co 함량은 94 wt.%가 얻어지는 결과를 얻었으며, 이러한 결과는 상기 기술한 실험 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다[1].

도금용액 내의 CoCl_2 농도 변화에 따른 Ni 및 NiCo 필름의 표면형상을 Fig. 3에 나타내었다. 도금용액에 CoCl_2 를 첨가하지 않은 용액으로부터 전기도금 된 Ni 필름의 경우에 작은 혹(nodule)이 밀

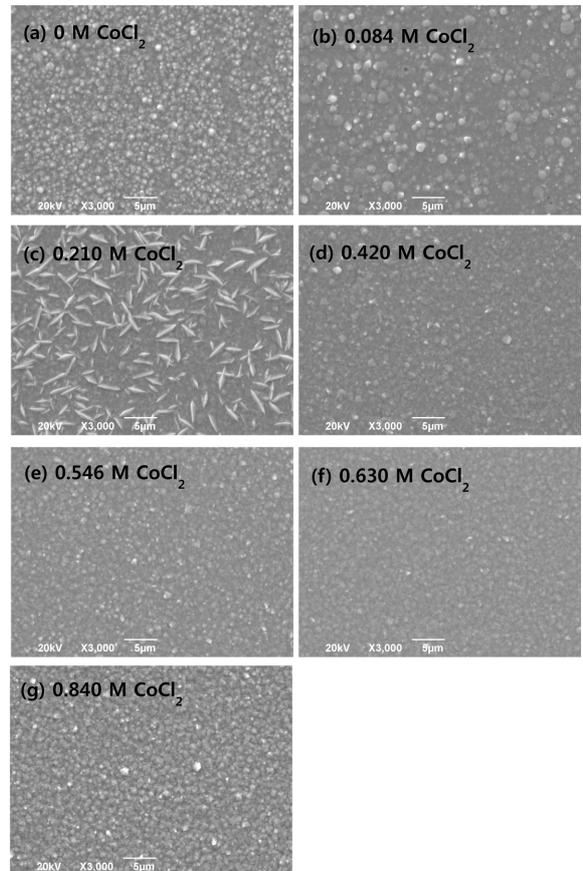


Fig. 3. Dependence of surface morphology of the Ni and NiCo thin films electrodeposited on Cu test strip as a function of CoCl_2 concentration in the plating baths: (a) 0 M, (b) 0.084 M, (c) 0.210 M, (d) 0.420 M, (e) 0.546 M, (f) 0.630 M, and (g) 0.840 M.

집된 것과 같은 표면 형상을 나타내었다. 도금용액에 CoCl_2 를 0.210 M까지 증가시키는 경우에 전기도금된 NiCo 필름의 경우 침상결정체(acicula) 모양의 표면형상을 나타내었으나, 0.546~0.630 M CoCl_2 의 농도에서는 다시 작은 혹(nodule)이 밀집된 모양의 표면 형상이 관찰되었다. 작은 혹(nodule)이 밀집된 것과 같은 Ni 박막과 비교해 볼 때, CoCl_2 의 농도가 증가하는 경우에 NiCo 필름의 표면 형상은 작은 혹(nodule)의 밀도가 감소하고, 점점 더 smooth한 표면형상을 갖고 있음을 관찰할 수 있다.

Park 등은 saccharin과 같은 유기물 첨가제가 첨가되지 않은 chloride 용액으로부터 전기도금된 Ni 및 NiCo 필름의 표면형상은 작은 혹(nodule) 형태의 거친 형상을 나타낸다고 보고하였다[15,22]. 전기도금에 의하여 제조된 Ni 및 NiCo 필름에서 어떤 조건이 표면형상에 가장 큰 영향을 미치는지에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 않고 있다. 현재까지 saccharin과 같은 유기물 첨가제를 첨가하지 않은 도금용액으로부터 제조된 Ni과 NiCo 필름의 경우에는 일반적으로 작은 혹(nodule)이 밀집된 표면형상을 갖는다고 발표되었다[15,19-20,22]. Saccharin을 첨가제로 첨가한 도금용액으로부터 전기도금된 Ni과 NiCo 합금 필름은 smooth한 표면형상을 나타내며, 이러한 smooth한 표면형상은 도금용액의 종류(chloride bath, sulfate bath, Watts bath 혹은 sulfamate bath)와 관계없이 관찰되었다고 보고되었다[1,20]. Saccharin은 Ni과 NiCo 필름의 전기도금에서 carrier 역할 및 Ni 혹은 NiCo 성분과 함께 co-deposition 되는 황(S)의 주요한 공급원으로 작용하기 때문에 smooth한 표면형상이 얻어진다고 알려져 있다[1,20]. 그러나 어떤 조건들[전기도금 용액의 성분(양이온의 농도, 음이온의 종류, supporting electrolyte의 종류) 및 전기도금 조건(전류밀도, 도금온도, 용액의 pH등)]이 표면 형상에 가장 큰 영향을 미치는지는 아직 정확히 알려진 바는 없다.

본 연구의 경우, saccharin과 같은 유기물 첨가제를 첨가하지 않은 도금용액으로부터 전기도금을 하여 Ni과 NiCo 필름을 제조하였기 때문에 작은 혹(nodule)들이 밀집된 표면형상을 갖는다고 판단된다. 이는 기존에 보고된 결과들과 잘 일치한다고 판단된다[1,15,19-20,22]. 그러나 0.210 M CoCl_2 농도에서 관찰된 침상결정체(acicula) 형태의 표면형상[Fig. 3(c)]에 대한 원인은 아직 설명할 수 없으며, 이에 대한 더욱 상세한 연구가 필요하다고 판단된다.

Fig. 4는 전류밀도 및 도금용액 내의 CoCl_2 농도 변화가 Ni 및 NiCo 필름의 XRD 피크(미세조직)들에 미치는 영향을 나타낸다. 도금용액에 CoCl_2 를 첨

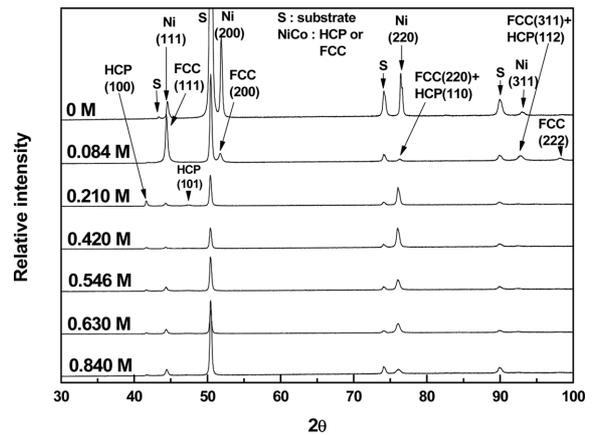


Fig. 4. XRD patterns of Ni and NiCo thin films electrodeposited on Cu test strip with the change of CoCl_2 concentration in the plating baths; relative intensity vs. CoCl_2 concentration. (S: substrate)

가하지 않은 용액으로부터 전기도금된 Ni 필름의 경우에 FCC(111), FCC(200), FCC(220) 및 FCC(311) 피크들로 구성되어 있음을 알 수 있으며(JCPDS file No.: 4-850), FCC(200)과 FCC(220) 피크들의 상대강도가 다른 피크들에 비하여 높게 관찰되었지만 특별한 우선방위(preferred orientation)는 관찰되지 않았다. 한편 NiCo 필름들은 HCP(100), FCC(111), HCP(101), FCC(200), FCC(220) 혹은 HCP(110), FCC(311) 혹은 HCP(112), FCC(222) 피크들로 구성되어 있다(JCPDS file No.: 4-850 & 5-727 & 15-806). 0.084 M CoCl_2 농도의 용액으로부터 전기도금된 NiCo 필름에서 FCC(111) 피크가 우선방위(preferred orientation)로 관찰되었으며, 0.210~0.420 M CoCl_2 농도의 용액으로부터 전기도금된 NiCo 필름의 경우에 FCC(220) 혹은 HCP(110) 피크가 우선방위로 나타났다. 도금용액 내 CoCl_2 농도가 0.640 M로부터 0.840 M로 증가함에 따라 FCC(220) 혹은 HCP(110) 피크의 강도는 점차적으로 감소하였으며, 우선방위가 사라지는 경향을 나타냈다.

Yoon 등은 1.533 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 과 0.021 M NiCl_2 를 혼합하여 제조한 sulfamate-chloride 도금용액으로부터 도금된 Ni 필름의 경우 다른 피크들[FCC(111), FCC(220), FCC(311), FCC(222)]의 상대강도 보다 FCC(200) 피크의 상대강도가 매우 높은 것을 관찰하였으며, FCC(200) 피크를 우선방위(preferred orientation)라고 보고하였다[19]. 또한 Park은 chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 필름의 경우에 특별한 우선방위를 관찰하지 못하였으나, saccharin을 첨가한 경우엔 FCC(111) 피크의 강도가 다른 피크들[FCC(200), FCC(220), FCC(311)]의

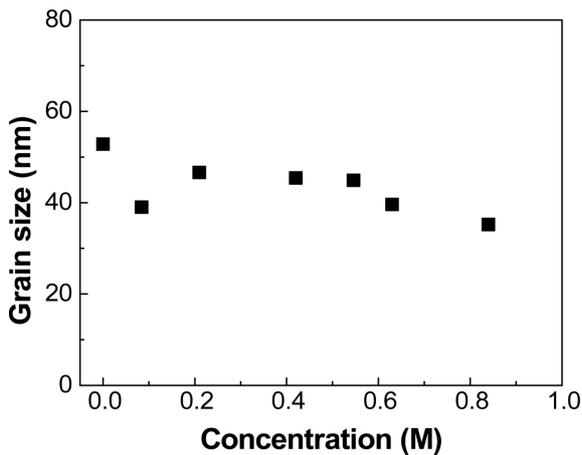


Fig. 5. Average crystalline size calculated from the peaks in XRD pattern for Ni and NiCo thin films electrodeposited on Cu test strip as a function of CoCl_2 concentration in the plating baths.

강도보다 상당히 높게 측정되어, FCC(111) 피크가 우선방위라고 보고하였다[20]. 또한 Park 등은 NiCo 필름에서 FCC(111)과 FCC(200) 피크들의 강도가 다른 피크들[HCP(110), FCC(220), FCC(311)]의 강도보다 상당히 높게 측정되었으나 특별한 우선방위는 관찰하지 못하였다. 그러나 saccharin을 첨가한 경우에 FCC(111) 피크가 우선방향으로 관찰되었다[22]. 한편 0.2 M NiCl_2 , 0.206 M CoCl_2 , 0.146 M NaH_2PO_2 를 혼합한 용액으로부터 제조된 Co-Ni-P 합금 박막에서는 강한 우선방위[HCP(002) 피크]를 관찰하였다[16].

따라서 본 연구의 XRD 분석 결과와 상기 연구들의 결과들을 비교해 보면 sulfamate-chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 필름의 경우엔 강한 우선방향[FCC(200)]이 관찰되지만, chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 필름의 경우에는 특정한 우선방위가 관찰되지 않았다[15,19,22]. 본 연구에서 0.084 M Co 농도를 함유한 NiCo 합금 필름의 경우에 FCC(111) 피크가 우선방향으로 관찰되었지만, 그 외 다른 CoCl_2 농도에서는 우선방위가 관찰되지 않았다. 그러나 saccharin을 첨가하여 황(S)이 codeposition 되거나, NaH_2PO_2 가 첨가되어 인(P)이 codeposition 되는 경우, Ni-Co-S 혹은 Ni-Co-P 필름에서는 강한 우선방위가 관찰되었다[15,16,22]. 따라서 Ni 및 NiCo 필름에서 관찰되는 우선방위는 도금용액에 첨가되는 첨가제의 성분들(saccharin 혹은 NaH_2PO_2)에 강하게 의존한다고 판단된다.

Fig. 5는 도금용액 내 CoCl_2 농도 변화에 따른 Ni 및 NiCo 필름의 평균 결정립 크기를 나타낸다. Ni 필름의 경우에 약 53 μm 의 결정립 크기가 관찰되

었으며, NiCo 필름의 경우에는 35~45 μm 의 결정립 크기를 갖고 있음이 관찰되었다. 전기도금 공정에 의하여 제조되는 Ni 및 NiCo 필름의 경우에 나노 크기의 결정립을 가지며, saccharin을 첨가하여 황(S)이 codeposition 되는 경우에는 결정립 미세화에 의하여 더욱 작은 나노결정립이 얻어진다는 것은 잘 알려진 사실이다[1,15-17,21-22].

4. 결 론

전자부품의 방식용에 많이 사용되는 Ni sulfamate 용액에 소량의 Ni chloride 용액을 첨가하여 제조한 도금용액과 이 용액에 CoCl_2 를 첨가하여 전기도금 Ni과 NiCo 필름을 제조하였다. Ni과 NiCo 필름의 특성들에 대한 연구를 위하여 도금용액 내의 CoCl_2 농도를 변화시켰으며, 이에 따른 전류효율, 잔류응력, 전착 필름에 Ni과 Co 함량, 표면 형상 및 미세 구조의 변화들을 조사하였다.

전류효율은 도금용액 내의 CoCl_2 의 변화에 관계없이 약 90 % 이상으로 높게 관찰되었다. 본 연구에 사용된 전기도금용액 내의 높은 Ni^{2+} 이온 농도 (0.711 M: 0.669 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 + 0.042$ M NiCl_2) 및 Co^{2+} 이온 농도(0~0.840 M)로 인하여 확산 지배 공정이 일어나지 않았기 때문에 약 90 % 이상의 높은 전류효율이 얻어졌다고 판단된다. Ni 및 NiCo 필름의 잔류응력의 경우, CoCl_2 의 농도가 증가할수록 173~256 MPa의 범위까지 증가하였다. 이는 Co의 함량 변화를 위하여 CoCl_2 를 첨가하였기 때문에 도금용액의 성분이 sulfamate 도금용액으로부터 sulfamate 성분과 chloride 성분이 혼합된 용액으로 되었기 때문이라고 판단되었다.

도금용액 내 CoCl_2 의 농도가 증가할수록 Ni 및 NiCo 필름에 전착되는 Co 함량이 94 wt.%까지 증가하였으며, 도금용액 내의 금속이온 농도가 높은 상태에서 얻은 다른 연구 결과들과 잘 일치하였다.

도금용액 내 CoCl_2 의 농도의 증가와는 관계없이 작은 혹(nodule)들이 밀집된 표면 형상이 관찰되었으며, 0.210 M CoCl_2 농도에서는 침상결정체(acicula)의 표면 형상이 관찰되었으며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

Ni 필름은 특별한 우선방위(preferred orientation)가 관찰되지 않았으며, 이는 기존의 연구들과 유사한 경향을 나타냈다. NiCo 필름의 경우에 0.084 M CoCl_2 농도에서는 우선방위가 관찰되었으나, 그 이상의 CoCl_2 농도에서는 우선방위가 변하였다. 그럼에도 불구하고 NiCo 필름에서 CoCl_2 농도보다는 도금용액에 saccharin의 첨가에 의한 황(S)의 co-

deposition 혹은 NaH_2PO_2 의 첨가에 따른 인(P)의 co-deposition이 강한 우선방위(preferred orientation)를 초래한다고 판단된다. Ni 및 Ni-Co 필름의 결정립 크기는 나노 크기를 갖는 것으로 관찰되었으며, 이는 기존에 발표된 결과들과 유사한 경향을 갖는 것으로 조사되었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 연구가 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

- [1] M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 4th ed. Wiley-Interscience, New York (2000) 139-199 & 555-559.
- [2] H. H. Yang, N. V. Myung, J. Yee, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe, J. W. Judy, Ferromagnetic Micromechanical Magnetometer, Sens. Actuators A, 97-98 (2002) 88-97.
- [3] J. W. Judy, R. S. Muller, Magnetically Actuated, Addressable Microstructures, J. Microelectromech. Syst., 6, (1997) 249-256.
- [4] K. Kataoka, S. Kawamura, T. Itoh, K. Ishikawa, H. Honma, T. Suga, Electroplating Ni Microcantilevers for Low Contact-force IC Probing, Sens. Actuators A, 103 (2003) 116-121.
- [5] F. Czerwinski, A. Zielinska-Lipiec, J. A. Szpunar, Thermal Instability of Ni Electrodeposits Applied in Replication of Optical Recording Devices, Acta Mater., 47 (1999) 2553-2566.
- [6] C. A. Moina, M. Vazdar, Electrodeposition of Nano-sized Nuclei of Magnetic Co-Ni Alloys onto n-Si (100), Electrochem. Commun., 3 (2001) 159-163.
- [7] S. M. Allameh, J. Lou, F. Kavishe, T. Buchheit, W. O. Soboyejo, An Investigation of Fatigue in LIGA Ni MEMS Thin Films, Mater. Sci. Eng. A, 371 (2004) 256-266.
- [8] C.-C. Hu, C.-Y. Lin, T.-C. Wen, Textural and Electrochemical Properties of Watts Nickel-deposited Titanium Electrodes, Mater. Chem. Phys., 44 (1996) 233-238.
- [9] N. Fenineche, C. Coddet, A. Saida, Effect of Electrodeposition Parameters on the Microstructure and Mechanical Properties of Co-Ni Alloys, Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 75-81.
- [10] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 775-782.
- [11] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II. Mathematical Model, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2892-2900.
- [12] D. Golodnitsky, Yu. Rosenberg, A. Ulus, The Role of Anion Additives in the Electrodeposition of Nickel-Cobalt Alloys from Sulfamate Electrolyte, Electrochim. Acta, 47, (2002) 2707-2714.
- [13] D. Golodnitsky, N. V. Gudin, G. A. Volyanuk, Study of Nickel-Cobalt Alloy Electrodeposition from a Sulfamate Electrolyte with Different Anion Additives, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 4156-4163.
- [14] A. Bai, C.-C. Hu, Effects of Electroplating Variables on the Composition and Morphology of Nickel-cobalt Deposits Plated through Means of Cyclic Voltammetry, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3447-3456.
- [15] 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ Nanocrystalline Thin Films: Structure-property Relationships, J. Electrochem. Soc. 153(12) (2006) C814-C821.
- [16] D.-Y. Park, N.V. Myung, M. Schwartz, K. Nobe, Nanostructured Magnetic CoNiP Electrodeposits: Structure-property Relationships, Electrochimica Acta 47 (2002) 2893-2900.
- [17] P.G. Yoon, D.-Y. Park, Effects of Ni Concentration on Residual Stress in Electrodeposited Ni Thin Film for ^{63}Ni Sealed Source, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol. 50, No. 1 (2017) 29-34.
- [18] P.C. Crouch, H.V. Hendricksen, Trans. Institute of Metal Finishing, 61 (1983) 133.
- [19] P.G. Yoon, D.-Y. Park, Effects of the Changes of Current Density and Additive Concentration on Ni Thin Films in Ni Sulfamate-chloride Electrodeposition Baths, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol. 51, No. 1 (2018) 62-70.
- [20] D.-Y. Park, Study of Stress Changes in Nanocrystalline Ni Thin Films Electrodeposited from Chloride Baths, J. Korean Electrochem. Soc. 14 (2011) 163-170.
- [21] P.G. Yoon, D.-Y. Park, Influence of Changes of Ni Concentration in Baths Fabricated by Dissolving Metal Ni Powders on Properties of Electrodeposited Ni Film, J. Korean Inst. Surf. Eng., Vol. 52, No. 2 (2019) 78-83.
- [22] 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(2) (2005) C23-C25.