

Chloride Bath로부터 전기도금된 나노결정립 니켈 박막의 잔류응력 변화에 대한 연구

박덕용*

한밭대학교 신소재공학부 응용소재공학전공

(2011년 4월 25일 접수 : 2011년 6월 30일 채택)

Study of Stress Changes in Nanocrystalline Ni Thin Films Electrodeposited from Chloride Baths

Deok-Yong Park*

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

(Received April 25, 2011 : Accepted June 30, 2011)

초 록

첨가제 농도, 전류밀도, 도금용액 pH가 Ni 박막의 잔류응력, 표면형상, 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 chloride 도금용액으로부터 나노결정립 Ni 박막이 제조되었다. Ni 박막에서 잔류응력은 첨가제인 saccharin의 농도가 증가함에 따라 인장응력모드(약 150 MPa)로부터 압축응력모드(약 -100 MPa)로의 천이가 관찰되었다. Ni 박막의 미세구조는 도금용액 내에 saccharin의 유무에 따라 변화되었다. Saccharin이 첨가되지 않은 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 박막은 주로 FCC(111) 과 FCC(200) 상들로 구성되어 있다. 그러나 Saccharin이 첨가된 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 박막은 FCC(111), FCC(200), FCC (311) 상[때로는 FCC (220)]들로 구성되어 있다. 전류밀도는 Ni 박막의 잔류응력에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 2.5~2.5~10 mA·cm⁻²의 전류밀도에서 가장 낮은 압축응력 값(약 -100 MPa)을 나타내었다. 도금용액의 pH 도 역시 Ni 박막의 잔류응력에 영향을 미쳤다. 한편, 도금용액에 saccharin의 첨가는 Ni 박막의 결정립 크기에 영향을 나타내었다. Saccharin이 첨가되지 않은 경우 Ni 박막의 결정립 크기가 약 60 nm로 측정되었으며, saccharin 함량이 0.0005 M 이상 첨가된 경우 Ni 박막의 결정립 크기가 24~38 nm로 측정되었다. Ni 박막의 표면 형상은 saccharin이 첨가됨에 따라 nodular 형상으로부터 매끄러운(smooth) 형상으로 변화되었다.

Abstract : Nanocrystalline Ni thin films were electrodeposited from chloride baths to investigate the influences of additive concentration, current density and solution pH on residual (or internal) stress, surface morphology, and microstructure of the films. It was observed that residual stress in Ni thin film was changed from tensile stress mode (about 150 MPa) to compressive stress mode (about -100 MPa) with increasing saccharin concentration as an additive. Microstructure of Ni thin films was changed with/without saccharin in baths. Ni thin films electrodeposited from saccharin-free bath mainly consisted of both FCC(111) and FCC(200) phases. However, Ni thin film electrodeposited from the baths containing saccharin exhibited FCC(111), FCC(200) and FCC (311) phases [sometimes, FCC (220)]. Current density influenced residual stress of Ni thin films. It was measured to be the lowest compressive stress value (about -100 MPa) in range of current density of 2.5~10 mA·cm⁻². Solution pH also influenced residual stress of Ni thin film. Addition of

*E-mail: dypark@hanbat.ac.kr

saccharin in baths affected grain size of Ni thin films. Grain sizes of Ni thin films were measured to be about 60 nm without saccharin and 24~38 nm with more than 0.0005 M saccharin concentration. Surface of Ni thin films was changed from nodular to smooth surface morphology with addition of saccharin.

Keywords : Residual stress, Ni thin films, Electrodeposition, Nanocrystalline, MEMS/NEMS.

1. 서 론

전기도금방법에 의해 제조된 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막은 자성특성 및 높은 부식저항성으로 인하여, 자기 기억장치(magnetic storage), 스핀트로닉스(spintronics), 광기록장치(optical recording devices), integrated sensors와 같은 전자소자,¹⁻²⁾ MEMS (microelectromechanical systems),³⁻⁶⁾ LIGA⁷⁾ 등의 응용 분야의 발전과 함께 최근 활발히 적용되고 있다. 전기도금 방법에 의해 제조된 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막은 전기도금 용액의 종류 혹은 전기도금 조건에 따라 고유의 잔류응력(residual 혹은 internal stress)을 나타낸다. 높은 잔류응력을 갖는 전기도금 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막을 실제 전자소자에 적용 시, 전자소자로부터 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막이 박리됨으로써 소자 자체의 성능을 발휘하지 못하게 하는 경우가 많이 발생한다. 이러한 잔류응력의 적절한 조절은 소자의 성능을 좌우하는 중요한 사항임에도 불구하고 체계적인 연구가 이루어져 있지 않다. 이는 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막을 만들기 위해 사용되는 도금용액의 종류(chloride 용액, sulfate 용액, sulfamate 용액, 혹은 Watt 용액) 및 전기도금 시 사용되는 여러 가지 변수(금속이온농도, 전류밀도, 용액의 pH, 교반, 도금용액의 온도 등)들이 너무 다양하기 때문이기도 하다.

전기도금 공정에 의해 생성된 Ni 혹은 Ni 합금 박막/후막의 잔류응력은 전기도금 박막의 결정화 과정(electrocrystallization process) 혹은 수소(H), 황(S), 다른 원소들과 같은 불순물의 codeposition의 결과로서 박막/후막 내부에 생성되는 힘으로 정의된다.⁸⁾ 이러한 잔류응력은 인장응력 모드(tensile stress mode) 혹은 압축응력 모드(compressive stress mode)의 형태로 나타난다. 인장응력 모드를 갖는 전기도금된 Ni 박막의 경우, Ni 금속 격자에서 Ni 원자 사이의 평균 거리가 평형값(equilibrium value) 보다 클 때 발생하며, Ni 원자 사이의 거리를 좀더 가깝게 하려는 힘을 일으킨다고 알려져 있다. 따라서 인장응력 모드를 갖는 전기도금된 Ni 박막은 도금된 기지(substrate)로부터 부착력이 충분하지 않은 경우 떨어져 나오게 된다. 또한 압축응력 모드를 갖는 전기도금된 Ni 박막의 경우도 마찬가지로 Ni 원자들의 거리가 평형거리보다 가까워지며, 도금된 기지로부터 부착력이 충분하지 않은 경우 떨어져 나오게

된다. Wekua⁹⁾와 Snaches¹⁰⁾은 전기도금 박막/후막에서 잔류응력을 일으키는 원인에 대한 설명으로서 전위 이론을 발표하기도 했다. 일반적으로 전기도금된 Ni 박막/후막에서 잔류응력의 크기는 도금용액 성분 및 제조 조건 변수에 따라 다양하게 변한다고 알려져 있다. 첨가제를 첨가하지 않은 Watt 용액의 경우 125~185 MPa의 인장응력을 나타낸다고 알려져 있으며, sulfamate 용액에서는 보다 낮은 0~55 MPa의 범위의 인장응력을 나타낸다고 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 이러한 내부응력은 도금용액 내의 음이온의 종류 및 전기도금 조건에 따라 다양한 값들을 나타내기 때문에 실제로 전자소자에 응용하기 위해서는 사용하고자 하는 도금용액 및 박막/후막 제조조건에 따른 잔류응력 값을 정확히 측정하여 적용하는 것이 매우 중요하다. 그러나 이에 대한 체계적인 연구는 그다지 많이 수행되지 않고 있다.

본 논문에서는 chloride bath로부터 전기도금 공정을 이용하여 제조된 나노결정립 크기를 갖는 Ni 박막의 잔류응력 특성을 연구하기 위하여, 전기도금 시 도금용액 중의 첨가제의 농도, 전류밀도, 용액의 pH 변화를 변수로 사용하였으며, 이에 따른 미세구조 및 표면 형상의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

전기도금 공정을 이용해 나노결정립 크기를 갖는 Ni 박막을 제조하기 위해 본 실험에서 사용된 전기도금 실험 장치의 개략도는 본 그룹에 의해 이미 제출된 논문에 나타내었다.¹²⁾ 본 연구에 사용한 도금용액의 조성 및 도금조건을 Table 1에 나타내었다. 도금용액은 1급 시약을 사용하였으며, 무게를 소수점 3째 자리까지 측정 한 후 de-ionized water에 용해하여 제조하였다. 금속 니켈(Ni)의 공급원으로서 각각 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. NaCl은 전기도금 용액의 전기전도도를 높이기 위하여 supporting electrolyte으로서 사용하였다. H_3BO_3 는 도금용액의 pH buffer로 사용하였으며, saccharin(sodium o-benzoic sulfimide)은 Ni 박막의 잔류응력을 변화시키기 위하여 첨가제로서 사용하였다. 도금용액의 pH는 KOH 혹은 HCl을 사용하여 조절하였으며, 양극으로는 금속 Ni 판을 사용하였다. 전기도금 공정에 의해 Ni 박막의 제조를 위해 사용한 장비는 EG&G Par potentiostat/

Table 1. Bath compositions and operating conditions (unless otherwise noted) for Ni thin films electrodeposited chloride baths ($M = \text{mol dm}^{-3}$)

Chemicals/conditions		Concentration (M)
Chemicals	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2
	NaCl	0.7
	H_3BO_3	0.4
	Saccharin	0~0.05
Conditions	Current density	1~25 mA cm^{-2}
	Solution pH	2~6
	Temperature	Room temp.
	Agitation	None
	Film thickness	3 μm

galvanostat (model 263A 혹은 273)을 이용하여 일정한 전류밀도(galvanostatically) 조건에서 제조하였다. 또한 도금용액은 전기도금 과정 중에 교반 하지 않고 상온에서 실시하였다. 음극전류효율은 전기도금 실험 전과 후에 측정된 샘플의 무게를 소수점 4째 자리의 정밀도를 갖고 있는 저울(OHAUS, model EPG 214C)을 사용하여 측정하여 이론 값과 비교하여 계산되었다.¹²⁾

Ni 합금 박막의 잔류응력의 측정은 deposit stress analyzer (Model 683, Specialty Testing & Development Co.)와 copper test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co.)을 사용하여 deflection method로 측정하였으며,¹²⁾ Stoney에 의해 제시된 방정식을 이용하여 계산되었다.^{10,13-14)} 음극으로 사용된 copper test strip은 일정한 도금표면적 7.74 cm^2 를 갖고 있다. Ni 박막의 도금은 copper test strip의 두 개의 다리 중 한쪽 면은 폴리머로 라미네이션하여 Ni 박막이 도금이 되지 않도록 하였으며, 다른 한쪽 면은 폴리머로 라미네이션을 하지 않아 Ni 박막이 도금되도록 하였다. 도금 전, 양극으로 사용된 Ni 판은 15 vol.% 염산(HCl)에 3분 동안 침지하고 de-ionized water로 수세하여 산화 스케일 및 불순물을 제거하였다.

본 연구의 전기도금 실험 과정 중에서 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 0.2 M, NaCl은 0.7 M, H_3BO_3 는 0.4 M로 항상 일정하게 고정하였다. 도금용액 중의 첨가제의 함량 변화가 Ni 박막의 잔류응력, 표면형상, 미세조직, 전류효율에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 전류밀도는 10 mA cm^{-2} 와 용액의 pH는 4로 고정하였으며, saccharin의 양만을 0~0.048 M로 변화시켜 실험을 수행하였다. 또한 전류밀도의 영향을 관찰하기 위하여 전류밀도 외 다른 조건들을 (pH : 4, saccharin의 양 : 0.01 M) 일정하게 유지한 후, 용액의 전류밀도를 1~25 mA cm^{-2} 의 범위에서 변

화시켰다. 도금용액 pH의 영향을 관찰하기 위하여, pH의 다른 조건들을 (전류밀도 : 10 mA cm^{-2} , saccharin의 양 : 0.01 M) 일정하게 유지한 후, 용액의 pH를 2~6의 범위에서 변화시켰다. 모든 실험의 경우, 도금된 박막의 두께는 3 μm 로 일정하게 하였다.

전기도금된 Ni박막의 표면형상 및 화학성분(황)을 관찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscope, model JSM-6300, JEOL Ltd.)과 EDS(energy-dispersive spectroscopy, model ISIS, Oxford Instruments) 각각 사용하였다. 전기도금된 Ni 박막의 미세조직 분석 및 결정립 크기의 측정을 위해 XRD(X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIGAKU)를 사용하였다. XRD 분석은 Cu $K\alpha$ radiation을 사용하여 0.03° 증가 속도로 2 θ 값이 30°~100°의 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni에서, 도금용액 내의 첨가제(saccharin)의 농도, 전류밀도, 도금용액 pH의 변화에 따른 Ni 박막의 잔류응력 변화를 나타내었다. 도금용액 중의 첨가제인 saccharin의 농도 변화가 잔류응력 변화에 미치는 영향을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 이를 위하여 saccharin의 농도는 0 M로부터 0.05 M까지 변화를 시켰으며, saccharin농도 외의 다른 도금조건들은 일정하게 고정시켰다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 saccharin의 농도를 변화시키에 따라, 내부응력은 약 145 MPa의 인장응력 모드로부터 약 -100 MPa의 압축응력 모드로 천이가 이루어지고 있음을 관찰할 수 있다. 즉 saccharin이 도금용액에 첨가되지 않았을 때는 144 MPa의 인장응력 모드의 잔류응력(Fig. 1(a)에서 ■로 표시)을 나타내고 있으나, 매우 적은 양 [0.0005 M(0.1 g/L)]의 saccharin을 도금용액에 첨가함에 따라 잔류응력은 압축응력 상태(-54 MPa)로 급격히 변하고 있음을 알 수 있다. 또한 saccharin함량이 0.0024 M (0.5 g/L) 이상에서는 saccharin의 양과 관계없이 일정한 압축응력(약 -80 MPa) 상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. Weil은¹⁵⁾ 황(sulfur)계 유기물 첨가제를 함유한 도금용액으로부터 전기도금된 Ni의 경우 황이 codeposition 되어 잔류응력이 인장응력 모드로부터 압축응력 모드로 천이가 일어난다고 보고하였다. 또한 압축응력 모드를 나타내는 Ni 박막/후막은 bright Ni 도금용액에 첨가된 carrier와 유사한 황을 함유한 유기 첨가제 함유하고 있는 용액으로부터 얻어진다고 보고되고 있다. 또한 현재까지 알려진 바로는 압축응력을 갖는 Ni 박막/후막의 경우 거의 대부분이 황의 codeposition과 관련이 있다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서도

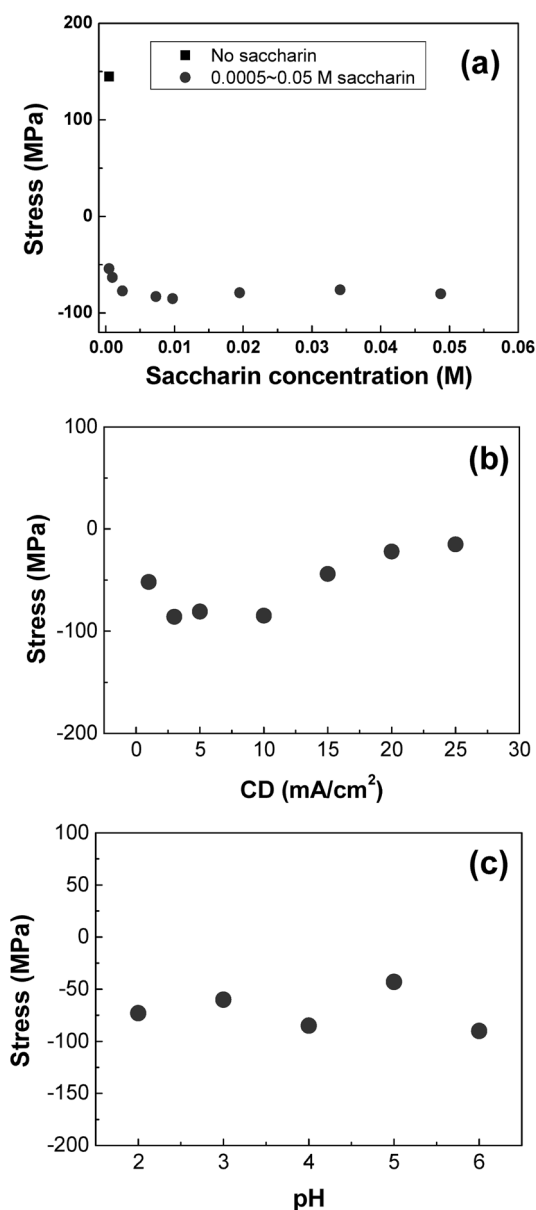


Fig. 1. Dependence of residual stress on saccharin concentration, current density and solution pH in Ni thin films electrodeposited from chloride baths: (a) saccharin concentration, (b) current density, and (c) solution pH.

saccharin의 첨가에 따라 인장응력 모드로부터 압축응력 모드로 전이는 saccharin에 함유되어 있는 황이 전기 도금 공정 중에 Ni 박막에 codeposition 되었기 때문이라 할 수 있다. Dini도¹⁰⁾ 전기도금용액에 황을 함유하고 있는 대부분의 첨가제를 소량을 첨가할 경우(0.01~0.1 g/L),

잔류 응력의 급격한 감소가 일어난다고 보고하였으며, 본 연구에서 관찰된 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 한편, 본 연구에서는 saccharin을 첨가하지 않은 경우, Ni 박막에 144 MPa의 인장응력 모드의 잔류응력이 존재하는 것으로 측정되었다. 0.856~1.522 M의 nickel sulfate과 0.126~0.252 M의 nickel chloride를 혼합하고 첨가제가 포함되지 않은 Watts Ni 도금용액으로부터 도금한 Ni의 경우, 125~185 MPa의 인장응력이 측정되었다고 보고되었으며, 1.2~1.8 M의 nickel sulfamate과 0~0.126 M의 nickel chloride를 혼합하고 첨가제가 포함되지 않은 Ni sulfamate 도금용액으로부터 도금된 Ni의 경우, 0~55 MPa의 잔류응력이 측정되었다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 또한 0.856~1.522 M의 nickel sulfate과 0.126~0.252 M의 nickel chloride를 혼합하고, 첨가제를 포함하지 않은 basic semi-bright 도금용액의 경우, 35~150 MPa의 인장응력이 측정되었다.¹¹⁾ 본 연구로부터 측정된 Ni 박막의 잔류응력 값은 Ni sulfamate 도금용액으로부터 측정된 잔류응력 값보다는 높지만, Watts Ni 도금용액으로부터 측정된 잔류응력 값과는 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 saccharin을 첨가하기 전과 후의 음극전류효율은 약 95%와 약 90%로 각각 측정되었으며, saccharin의 첨가는 약간의 전류효율의 감소를 일으킴을 알 수 있다.

Fig. 1(b)는 도금용액에 saccharin을 0.01 M 첨가하고 pH 4에서, 전류밀도의 변화에 따른 Ni 박막의 잔류응력 변화를 관찰한 것이다. 전류밀도 외의 다른 조건들은 일정하게 유지하였다. 전류밀도가 3, 5 및 10 mA·cm⁻²의 경우에 최대 압축응력(약 -80 MPa)을 나타내고 있다. 전류밀도가 25 mA·cm⁻²로 증가할수록 잔류응력이 -15 MPa까지 감소함을 알 수 있다. 대부분의 Ni 박막의 잔류응력 측정 결과들이 황계 첨가제를 포함하지 않은 도금용액들로부터 얻은 결과들로서 도금용액 내의 음이온의 종류 및 비율에 따라 또한 실험 조건에 따라 대체로 0~185 MPa의 다양한 인장응력 모드 값을 발표하고 있다.¹¹⁾ Kim등은 LCD back light unit에 응용하기 위하여 chloride가 없는 Ni sulfamate 용액에서 첨가제 없이 Ni 도금을 한 결과 10~60 mA·cm⁻²의 전류밀도 구간에서 -2~6 MPa의 내부 응력이 측정되었다고 보고하였다.¹⁶⁾ Zentner등은¹⁷⁾ Watts 도금용액을 사용하여 55°C의 도금온도 및 pH 3에서 도금한 Ni의 경우, 90 mA·cm⁻²에서 약 100 MPa의 최소의 인장응력 값을 나타내며, 90 mA·cm⁻² 보다 낮은 전류밀도에서는 내부응력 값이 점차로 증가하여 10 mA·cm⁻²에서는 약 200 MPa까지 증가하며, 90 mA·cm⁻² 보다 높은 전류밀도에서는 다시 내부응력 값이 증가한다고 보고하였다. 따라서 전기도금된 Ni의 경우, 전류밀도에 따른 내부응력의 변화는 전류밀도 보다는 도금용액의 종류(용액 내 음이온의 종

류 : chloride, sulfate, Watts, sulfamate)에 보다 의존하는 것으로 판단된다. 그림에도 불구하고 Fig. 1(b)에서 관찰된 압축응력 모드의 잔류응력은 도금용액에 포함된 0.01 M의 saccharin 첨가에 의한 영향이며, 전류밀도의 변화에 따라 응력 값이 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 전류밀도가 $3\sim 10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에서 최대 압축응력이 관찰되고 있으며, $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이하 이거나 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이상으로 증가되면 압축응력이 감소함을 관찰할 수 있다.

Fig. 1(c)는 도금용액에 saccharin을 0.01 M 첨가하고 전류밀도를 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 를 유지한 상태에서 pH를 변화 시킴에 따라, Ni 박막의 잔류응력 변화를 관찰한 것이다. Fig. 1(c)에서 도금용액의 pH와 상관없이 압축응력 모드의 내부응력을 나타내는 것은 첨가제인 saccharin의 영향으로 판단된다. 도금용액의 pH에 따라 잔류응력 값은 -43 MPa (pH 5)로부터 -91 MPa (pH 6)까지 약 2배 정도의 차이를 나타내고 있다. 그러나 pH 변화에 따른 잔류 응력 값은 일정한 경향을 나타내고 있지는 않으며, 이러한 데이터 값들의 scattering은 전기도금 실험 결과로부터 얻은 그래프에서는 자주 관찰되는 현상으로서 이를 설명할 수 있는 방법은 현재까지 없다고 판단된다. Weil¹⁵⁾ 전기도금에 의해 제조된 Ni에서 도금용액의 pH가 4~6까지 범위에서 급격한 증가가 관찰되었다고 보고 하였다. Zentner등은¹⁷⁾ Watts 도금용액을 사용하여 55°C 의 도금온도 및 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에서 도금한 Ni의 경우, pH 4에서 약 120 MPa 의 최소 내부응력 값을 나타낸

다고 보고하였다. pH 4보다 낮은 경우, 내부응력 값은 점차로 증가하다가 pH 1에서 약 200 MPa 까지 증가하며, pH 4보다 높은 경우 내부응력 값은 급격히 증가하여 pH 5.7에서 약 510 MPa 까지 증가한다고 보고하였다. 따라서 전기도금된 Ni에서 잔류응력의 증가 혹은 감소는 pH뿐만 아니라 도금용액 내 음이온의 종류 및 전기도금 조건에 강하게 의존함을 알 수 있다.

Fig. 2는 chloride bath로부터 전기도금된 Ni 박막에서, saccharin 함량 변화에 따른 표면 상태의 변화를 나타내고 있다. Saccharin 함량변화 외의 다른 도금조건들은(전류밀도 : $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 용액의 pH : 4, 무교반, 도금온도 : 상온, Ni박막두께 : $3\text{ }\mu\text{m}$) 일정하게 하였다. Fig. 2(a)는 Ni 도금용액에 saccharin을 첨가하지 않은 경우로서, nodule 형태의 거친 표면 구조를 나타내고 있다. 그러나 매우 적은 양의 saccharin을 첨가한 경우 [0.0005 M (0.1 g/L)], 표면은 Fig. 2(b)와 같이 Fig. 2(a)에 비해 상당히 smooth한 표면 구조로 변화됨을 관찰할 수 있다. 한편, saccharin을 0.0073 M (1.5 g/L)과 0.05 M (10 g/L)로 많이 첨가한 경우 모두 표면 거칠기는 Fig. 2(b)에 비해 더 이상 smooth해지지 않고, 유사한 형상을 갖고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 saccharin의 함량만으로는 Ni 박막의 표면을 보다 smooth하게 하는 것에는 한계가 있다고 판단된다. 이는 saccharin은 유기화합물로서 carrier(혹은 brighteners of the first class, secondary brighteners, control agent라고도 함) 역할을 하며 Ni과

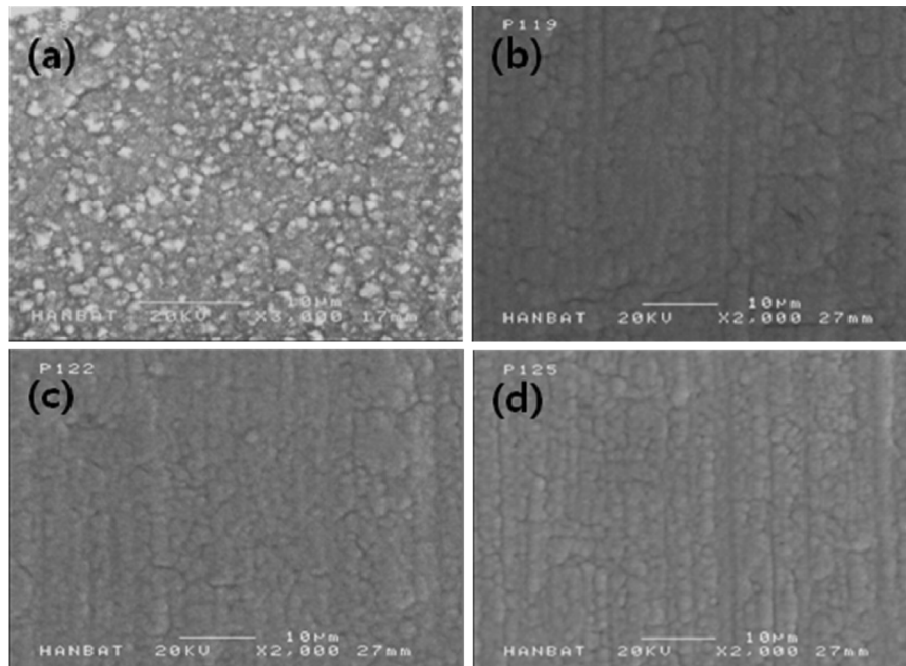


Fig. 2. Dependence of surface morphology on saccharin concentration : (a) 0 M, (b) 0.0005 M, (c) 0.0073 M and (d) 0.05 M.

함께 codeposition 되는 황(S)의 주요한 공급원이다. Saccharin의 주요한 기능은 결정립 미세화, 첨가제가 없는 도금용액 bath로부터 matte 혹은 dull한 표면 형상을 갖는 Ni에 비해 보다 광택을 증가시키는 것이다.¹¹⁾ Ni 도금에서 광택의 향상은 도금된 Ni 금속 층의 표면이 얼마나 매끄러워서(smooth) 빛을 정반사 할 수 있느냐의 문제로서, 광택이 우수하기 위해서는 Ni이 도금되는 소지금속의 평활도가 매우 중요한 요소이다. 또한 Ni 도금 층이 평활도가 우수한 소지금속 위에서 핵 생성하여 성장할 때 어떠한 성장기구를 갖고 자라는가에 의존한다. 그러나 이러한 성장기구를 결정하는 요인에 대해서는 아직 정확히 알려진 바는 없다.

Fig. 3은 chloride bath로부터 전기도금된 Ni박막에서 전류밀도 변화에 따른 표면 상태를 나타내고 있다. 전류밀도 변화 외의 다른 조건들은(saccharin 함량 : 0.01 M, 용액의 pH : 4, 무교반, 도금온도 : 상온, Ni박막두께 : 3 μm) 일정하게 하였다. 비록 saccharin 함량이 0.01 M로서 동일하지만 전류밀도가 증가할수록 Ni 박막의 표면이 약간 거칠어짐을 관찰할 수 있다. 이는 전류밀도가 증가할수록 도금되는 속도가 증가하기 때문에 도금 속도가 느린 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 상대적으로 smooth하고 치밀한 Ni 박막이 형성되나, 도금속도가 증가할수록 표면 상태는 거칠어지는 경향을 나타내며, 도금속도가 빠른

25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 경우에는 보다 거친 박막이 형성되기 때문이라고 판단된다.

Fig. 4는 chloride bath로부터 전기도금된 Ni 박막에서 도금용액의 pH 변화에 따른 표면 상태를 나타내고 있다. 도금용액 pH 변화 외의 다른 조건들은(saccharin 함량 : 0.01 M, 전류밀도 : 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 무교반, 도금온도 : 상온, Ni박막 두께 : 3 μm) 일정하게 하였다. 도금용액의 pH가 4인 경우, 가장 smooth한 표면이 얻어졌다. Ni박막의 표면형상에 미치는 pH효과는 거의 연구되지 않고 있다. 이는 pH 보다는 첨가제(carrier, brightener 혹은 auxiliary brightener)의 영향에 따라 표면 형상이 결정되는 경우가 대부분이기 때문이라 판단된다. Fig. 2, 3 및 4의 표면형상 결과로부터, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. Chloride 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 박막의 표면 형상은 saccharin의 첨가에 가장 많은 영향을 받고, 전류밀도 및 도금용액의 pH에 어느 정도 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 5 및 Table 2는 도금용액에 saccharin을 첨가하지 않았을 때와 첨가 하였을 때, Ni 박막의 XRD pattern 변화 및 grain 크기 측정 결과를 각각 나타낸 것이다. Saccharin 함량변화 외의 다른 도금조건들은(전류밀도 : 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 용액의 pH : 4, 무교반, 도금온도 : 상온, Ni 박막두께 : 3 μm) 일정하게 하였다. Saccharin을 첨가

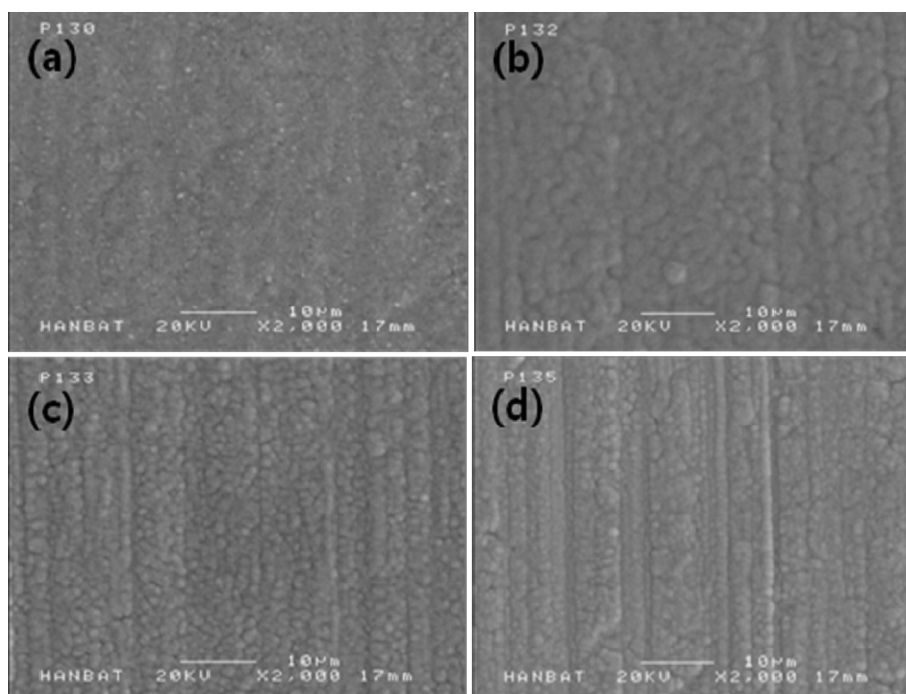


Fig. 3. Dependence of surface morphology on current density : (a) 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and (d) 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

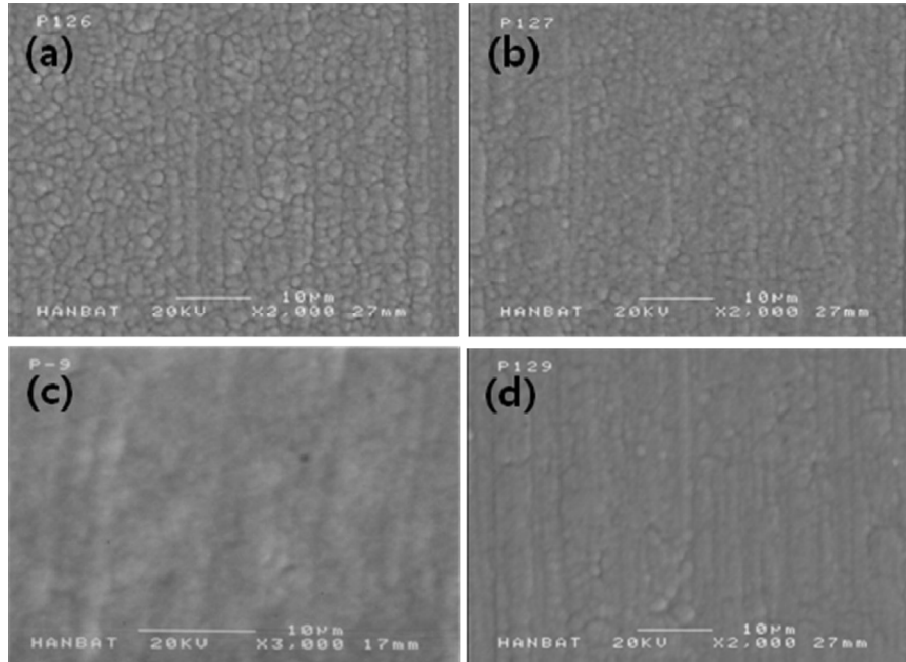


Fig. 4. Dependence of surface morphology on solution pH : (a) pH 2, (b) pH 3, (c) pH 4, and (d) pH 6.

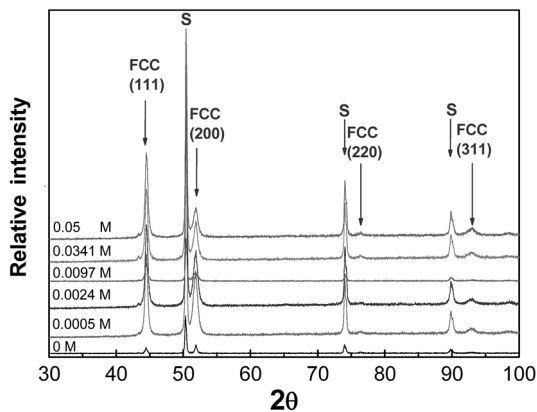


Fig. 5. XRD patterns of Ni thin films as a function of saccharin concentration. (S : substrate).

하지 않은 chloride bath들로부터 전기도금된 Ni 박막은 FCC(111)와 FCC(200)의 두 가지 상들로, 구성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 0.0005~0.05 M의 saccharin이 첨가되는 경우 FCC(111)와 FCC(200) 상들뿐만 아니라 FCC(311) 상이 관찰되고 있으며, 0.0341 M의 saccharin이 첨가된 경우 FCC(220) 상들이 관찰되고 있다. 또한 saccharin이 첨가된 경우 dominant phase 인 FCC(111)의 강도가 증가하고, FCC(111) 및 FCC(200)의 peak들의 line broadening이 관찰되었다. 도금용액에 saccharin을

Table 2. Dependence of grain size on saccharin concentration for Ni thin films electrodeposited from chloride baths.

Saccharin concentration		Grain size (nm) of each phase			
g/L	Mol.	FCC (111)	FCC (200)	FCC (220)	FCC (311)
0	0	59	59	-	-
0.1	0.0005	37	25	-	25
0.2	0.0010	40	28	-	28
0.5	0.0024	37	25	-	23
1.5	0.0073	39	28	-	28
2	0.0097	39	26	-	-
4	0.0195	36	27	-	30
7	0.0341	38	28	30	12
10	0.05	38	25	-	22

넣지 않았을 때, Ni 박막의 dominant phases 인 FCC (111)과 FCC(200)로부터 계산된 평균 결정립 크기는 Table 2에서와 같이 모두 59 nm로 측정되었다. 그러나 도금용액에 0.0005~0.05 M의 saccharin을 첨가하였을 때, 평균 결정립 크기는 FCC(111)은 38 nm와 FCC(200)는 27 nm로 각각 측정되었다. 또한 FCC(311)의 경우 24 nm로 측정되었다. 이는 saccharin을 첨가한 도금용액으로부터 전기도금된 Ni 박막의 XRD peak들의 line

broadening 결과와 잘 일치하고 있다. 평균 결정립의 크기는 Scherrer 공식을 이용하여 계산하였다.¹²⁾ EDS를 사용하여 0.01 M의 saccharin을 첨가한 도금용액으로부터 제조된 Ni 박막에서 황(sulfur)의 양을 측정된 결과 0.15 atom%(detection limit 이하)로 측정되었다. 비록 매우 미량의 황이 검출되었으나, saccharin은 황의 공급 원으로서 Ni 도금박막의 잔류응력을 효과적으로 감소시킬 뿐 아니라(Fig. 1), 표면형상의 변화(Fig. 2), dominant phase의 변화(Fig. 5) 및 결정립의 미세화(Table. 2)를 일으키는 것으로 판단된다. 이외에도 본 연구 그룹의 TEM(transmission electron microscopy)에 의해 이미 발포된 바와 같이,¹²⁾ saccharin은 Ni박막의 성장 초기에 substrate에 약 110 nm 두께의 비정질 Ni이 형성된 후 나노결정립 크기의 Ni 박막이 성장하는 성장기구의 변화도 보고되었다. 그러나 현재까지 saccharin의 첨가가 Ni박막의 성장기구에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 정확한 기구는 밝혀지지 않은 상태이며, 이를 밝히기 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다.

4. 결 론

Chloride 도금용액으로부터 전기도금공정에 의해 제조된 나노결정립 Ni 박막에서 도금용액 내 saccharin의 농도, 전류밀도, 도금용액의 pH 변화에 따른 내부응력, 표면특성, 미세결정 구조 및 결정립 크기, 음극 전류효율의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 도금용액 내의 saccharin의 첨가는 Ni 박막에서 인장응력 모드로부터 압축응력 모드로의 전이를 일으켰으며, 표면 형상, 미세조직, 결정립 크기에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. Saccharin의 첨가에 따른 음극전류효율은 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 결정립 미세화, dominant phases의 변화, smooth한 표면 형상이 얻어졌다. 상기 변화에 대한 원인으로는 saccharin내에 함유되어 있는 황(sulfur)에 기인한 것으로 판단된다. 또한 전류밀도가 높을수록 표면형상은 거칠어졌으며, 도금용액의 pH는 특히 표면형상에 많은 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 가장 smooth한 Ni 박막은 10m A·cm⁻²의 전류밀도, pH 4, 0.01 M saccharin 농도에서 얻어졌다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 연구가 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. F. Czerwinski, A. Zielinska-Lipiec, and J.A. Szpunar,

- "Thermal instability of ni electrodeposits applied in replication of optical recording devices" *Acta Mater.*, **47**, 2553 (1999).
2. C.A. Moina and M. Vazdar, "Electrodeposition of nano-sized nuclei of magnetic Co-Ni alloys onto n-Si (100)" *Electrochem. Commun.*, **3**, 159 (2001).
 3. J.W. Judy, R.S. Muller and H.H. Zappe, "Magnetic microactuation of polysilicon flexure structures" *J. Microelectromech. Syst.*, **4**(4), 162 (1995).
 4. J. W. Judy and R. S. Muller, "Magnetically actuated, addressable microstructures" *J. Microelectromech. Syst.*, **6**, 249 (1997).
 5. K. Kataoka, S. Kawamura, T. Itoh, K. Ishikawa, H. Honma, and T. Suga, "Electroplating Ni micro-cantilevers for low contact-force IC probing" *Sens. Actuators, A*, **103**, 116 (2003).
 6. H. H. Yang, N. V. Myung, J. Yee, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe, and J.W. Judy, "Ferromagnetic micromechanical magnetometer" *Sens. Actuators, A*, **97-98**, 88 (2002).
 7. S. M. Allameh, J. Lou, F. Kavishe, T. Buchheit, and W.O. Soboyejo, "An investigation of fatigue in LIGA Ni MEMS thin films", *Mater. Sci. Eng., A*, **371**, 256 (2004).
 8. M. Ya. Poperaka, Internal Stress in Electrolytically Deposited Metals, transl. from Russian, Indian National Scientific Documentation Center, New Delhi, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, DC, 1970.
 9. R. Weil, Plating, "The origins of stress in electrodeposits", **57**, 1231 (1970); **58**, 137 (1971).
 10. J.W. Dini, Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publ. Park Ridge, NJ, 1993, pp. 339 and 331.
 11. Modern Electroplating, 4th ed., G. A. Di Bari, M. Schlesinger, and M. Paunovic, Editors, pp. 139-199, Wiley-Interscience, New York (2000).
 12. D.-Y. Park, K.S. Park, J.M. Ko, D.-H. Cho, S.H. Lim, W.Y. Kim, B.Y. Yoo, and N.V. Myung, "Electrodeposited Ni_{1-x}Co_x nanocrystalline thin films: structure-property relationships", *J. Electrochem. Soc.*, **153**(12), C814-C821 (2006).
 13. B.-Z. Lee, D.N. Lee, "Spontaneous growth mechanism of tin whiskers", *Acta Mater.*, **46**, 3701 (1998).
 14. K.-N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman (Eds.), Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists, Macmillan Publishing Company, New York, New York, 1992, Chap. 4.
 15. R. Weil, "The origins of stress in electrodeposits", *Plating*, **58**, 50 (1971).
 16. I. Kim and P.F. Mentone, "Electroformed nickel stamper for light guide panel in LCD back light unit" *Electrochim. Acta*, **52**, 1805-1809 (2006).
 17. P. Zentner, Brenner, and Jennings, "Physical. properties of electrodeposited metals", *Plating*, **39**, 865, 1229 (1952).