

|                                                                                   |                                                      |                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|  | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                   | (11) 공개번호 10-2016-0077466<br>(43) 공개일자 2016년07월04일 |
| <hr/>                                                                             |                                                      |                                                    |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C25D 1/16 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)                  | (71) 출원인<br>주식회사 포스코<br>경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)  |                                                    |
| (21) 출원번호 10-2014-0187081                                                         | (72) 발명자<br>김진유<br>경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코) |                                                    |
| (22) 출원일자 2014년12월23일<br>심사청구일자 2014년12월23일                                       | 정관호<br>경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)<br>(뒷면에 계속) |                                                    |
|                                                                                   | (74) 대리인<br>특허법인씨엔에스                                 |                                                    |

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **철-니켈 합금 전해액 및 이를 이용한 철-니켈 합금 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 철-니켈(Fe-Ni) 합금의 제조에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전주법(electroforming)을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조하는데 사용되는 전해액 및 이를 이용한 Fe-Ni 합금 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**홍재화**

경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)

**김홍준**

경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)

**박준학**

경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)

**양홍석**

경북 포항시 남구 동해안로 6262 (동촌동, (주)포스코)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전주법으로 Fe-Ni 합금을 제조하는 철 화합물과 니켈 화합물을 포함하는 전해액으로서, 상기 전해액은 중화제 10~200g/L를 포함하는 철-니켈 합금 전해액.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전해액은 철 농도 1~40g/L, 니켈 농도 5~80g/L, pH 안정제 5~40g/L, 응력완화제 1.0~20g/L, 전도보조제 5~40g/L, Fe 환원제 0.2~3.5g/L를 포함하는 철-니켈 합금 전해액.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 중화제는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 및 암모니아수 중 1종 이상인 철-니켈 합금 전해액.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전해액은 pH 1.0~5.0인 철-니켈 합금 전해액.

#### 청구항 5

철 화합물과 니켈 화합물을 포함하는 전해액을 이용하여 전주법으로 Fe-Ni 합금을 제조하는 방법으로서,

상기 전해액 중 중화제의 농도가 10~200g/L이 되도록 중화제를 공급하는 단계를 포함하는 철-니켈 합금의 제조 방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 중화제는 상기 중화제는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 및 암모니아수 중 1종 이상인 철-니켈 합금의 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 전주법으로 Fe-Ni 합금의 제조시, 1~80A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도, 40~90℃의 전해액 온도 및 0.2~5m/sec의 유속으로 행하는 철-니켈 합금의 제조방법.

## 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 본 발명은 철-니켈(Fe-Ni) 합금의 제조에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전주법(electroforming)을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조하는데 사용되는 전해액 및 이를 이용한 Fe-Ni 합금 제조방법에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] Fe-Ni 합금은 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)가 낮아, 유기발광다이오드의 봉지재 및 FMM(fine metal mask)으로 이용되기도 하며, 이차전지의 집전체나 전자소자의 기판으로 각광받고 있는 상황이다.

[0003] 한편, 상기 Fe-Ni 합금을 제조하는 방법으로는 철과 니켈을 잉곳(ingot)으로 주조하고, 압연과 소둔을 반복하여 박막으로 만드는 방법이 있다. 그러나, 이런 잉곳 주조법은 합금의 용해, 단조, 열간압연, 열처리, 냉간압연, 열처리 등의 복잡한 공정을 거쳐야 하며, 압연 공정은 대규모 설비를 필요로 하고, 에너지 소비가 매우 큰 공정이다. 또한, 얇은 박막재를 제조할 경우에 압연과 열처리를 반복해야 하므로 공정이 복잡해짐은 물론, 크라운 등의 형상 결함이 많이 발생해 실수율이 저하되는 문제가 있다.

[0004] 최근 디스플레이나 전자소자의 박막화 경향에 부응하기 위해서는 경제적으로 Fe-Ni 합금 박막을 제공할 수 있어야 한다. 따라서, 낮은 제조비용으로 두께의 조정을 비교적 용이하게 조절할 수 있는 Fe-Ni 합금 제조방법으로 전주법(EF, Electro-Forming)이 있다.

[0005] 상기 전주법은 일반적으로 전해액을 수용하는 전해조 내에 설치된 드럼 또는 벨트 형식의 음극과, 상기 음극에 대향하는 한쌍의 원호 형상의 양극을 설치하고, 급액 노즐을 통해 전해액을 계속적으로 공급하면서, 전류를 통전하여 음극 드럼의 표면에 Fe-Ni 합금을 전착시키는 방법으로 제조한다.

[0006] 상기 전주법에는 전해액이 필요하며, 상기 전해액은 기본적으로 철이온을 공급하는 철 화합물과 니켈이온을 공급하는 니켈 화합물이 포함되어 있으며, 통상은 니켈 도금액에 철이온이 추가된 형태로 이해할 수 있다. 전해액에서의 철, 니켈의 농도와 석출될 때의 철, 니켈의 합금 성분 차이가 있으므로, 유용한 Fe-Ni 합금을 얻기 위해서는 전해액의 금속 이온과 각종 첨가제가 중요하다(특허문헌 1 내지 3).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 등록특허 US4,440,609  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 등록특허 US4,101,387  
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미국 등록특허 US4,052,254

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일측면은 전주법을 이용한 Fe-Ni 합금 제조의 전해액의 pH를 유지하여, 우수한 Fe-Ni 합금을 연속적으로 제조할 수 있는 철-니켈 합금 전해액과 이를 이용한 철-니켈 합금 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일태양은 전주법으로 Fe-Ni 합금을 제조하는 철 화합물과 니켈 화합물을 포함하는 전해액으로서, 상기 전해액은 중화제 10~200g/L를 포함하는 철-니켈 합금 전해액에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또다른 일태양은 철 화합물과 니켈 화합물을 포함하는 전해액을 이용하여 전주법으로 Fe-Ni 합금을 제조하는 방법으로서,
- [0011] 상기 전해액 중 중화제의 농도가 10~200g/L이 되도록 중화제를 공급하는 단계를 포함하는 철-니켈 합금의 제조 방법에 관한 것이다.

## 발명의 효과

- [0012] 본 발명은 전주법을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조하는데 사용되는 전해액에 중화제를 투입함으로써, 합금 제조과정에서 전해액의 pH를 유지시켜, Fe-Ni 합금 제조를 원활히 하며, 전해액의 장수명성을 향상시키고, 우수한 품질의 Fe-Ni 합금을 연속하여 제조할 수 있는 효과가 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 전주법을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조하는 경우에, 전해액에 포함되어 있는 철과 니켈의 높은 내부응력과 석출시 입자 크기 구조에 따라 Fe-Ni의 합금의 특성이 달라지기 때문에, 전해액에 포함되는 첨가제 및 농도가 중요하다.
- [0014] 또한, 균질한 Fe-Ni 합금을 얻기 위해서는 생산 중 전해액의 편차를 제어하는 것이 중요하다. 특히, 전해액 내부의 Fe, Ni 이온 농도 및 각종 이온의 농도를 장시간 편차없이 관리해야 한다. 그러나, 용액 내부에 존재하는 Fe 이온의 경우, 시간이 지날수록  $Fe^{2+}$  상태에서  $Fe^{3+}$ 로 산화되게 된다. 이렇게  $Fe^{3+}$ 의 양이 많아지게 되면, 전해액의 색상이 검어지면서 탁해지게 된다. 전해액이 탁해진 상태에서 제조된 Fe-Ni 합금은 양끝단부의 말림 현상이 심해지게 되며, 심할 경우에는 전주법으로 제막이 불가능하게 된다.
- [0015] 이를 방지하기 위해서, 통상적으로 용액 내부의  $Fe^{3+}$ 의 산화를 방지하기 위해서 산화방지제를 넣어주게 된다. 이렇게 산화방지제를 넣게 되면,  $Fe^{3+}$ 는 다시  $Fe^{2+}$ 로 환원되게 된다. 그러나, 이렇게 산화방지제를 첨가하는 경우에 전해액 내부의 pH가 지속적으로 저하되게 되며, pH가 1 미만으로 내려갈 경우에 전주법으로의 제막이 불가능하게 되는 문제가 발생하였다.
- [0016] 이에 본 발명자들은 이러한 문제를 인지하고, 이를 해결할 수 있는 방법을 고안하여 본 발명에 이르게 된 것이다.
- [0017] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명의 전해액은 전주법을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조함에 있어서 사용되는 철 화합물과 니켈 화합물을 포함하는 전해액에 관한 것이다. 본 발명의 전해액은 철 농도가 1~40g/L, 니켈농도가 5~80g/L, pH 안정제 5~40g/L, 응력완화제 1.0~20g/L, 전도보조제 5~40g/L, Fe 환원제 0.2~3.5g/L, 중화제 10~200g/L를 포함한다.
- [0018] 상기 철 농도와 니켈 농도는 Fe-Ni 합금의 성분에 의해 좌우된다. 상기 철 농도와 니켈 농도가 상기 성분범위보다 낮을 경우에는 Fe-Ni 합금에서 니켈 성분이 낮아지며, 높을 경우에는 전해액에 금속 이온이 너무 많아져, Fe-Ni 합금의 성분이 맞지 않게 된다.
- [0019] 상기 pH 안정제는 합금이 생성되는 pH의 구간을 늘려주는 효과를 발휘하며, 상기 범위보다 적으면 pH 완충 구간이 줄어들게 되며, 상기 범위를 초과하게 되는 경우에는 투입량 대비 더 이상의 효과를 기대하기 어렵다.

- [0020] 응력완화제는 Fe-Ni 합금의 생성시 내부 응력을 줄여주는 효과를 내며, 상기 함량보다 적을 경우에는 합금의 내부 응력이 심해져서 합금의 생성 중 박리되는 문제가 있으며, 상기 범위를 초과하게 되면 투입량 대비 더 이상의 효과를 기대하기 어렵다.
- [0021] 전도보조제는 전해액 내부의 전류를 잘 흐르게 하는 효과를 내어주며, 상기 함량보다 적을 경우 전압이 높아지는 문제가 있으나, 초과범위에서는 투입량 대비 더 이상의 효과를 기대하기 어렵다.
- [0022] Fe 환원제는 전해액 내부에  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 산화되는 것을 방지해 주는 것으로  $Fe^{3+}$ 의 비율이 많아지면 합금의 내부응력이 증가하며, 과다한 경우에는 합금이 생성되지 않으므로, 상기 범위 내로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 전해액의 나머지 용매는 순수인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 초순수를 사용한다.
- [0024] 한편, 상기 중화제는 Fe 환원제에 의해 전해액의 pH가 급격히 저하되는 것을 방지하여, 전해액을 중성화하기 위한 것이다. 상기 중화제로는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ ), 암모니아수 등이 사용된다. 상기 중화제의 양이 10g/L 미만에서는 전해액의 pH 하강을 막기 어려워, 전주법을 이용한 Fe-Ni 합금 제조가 곤란하며, 200g/L를 초과하게 되면 오히려 pH가 과도하게 상승하는 문제가 있다.
- [0025] 본 발명의 전해액은 pH가 1.0~5.0인 것이 바람직하다. 상기 전해액의 pH가 1.0 미만으로 너무 낮거나, 5.0을 초과하여 높아지게 되면, 전주법을 이용한 Fe-Ni 합금 제조가 용이하지 않으므로, 본 발명에서는 상기 전해액의 pH가 1.0~5.0이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이하, 본 발명의 Fe-Ni 합금의 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명의 Fe-Ni 합금은 전주법을 이용하여 제조된다. 전주법을 통한 제조방법은 상기 본 발명의 전해액을 수용하는 전해조에 음극과 양극을 설치하고, 전류장치를 통해 전위를 가함으로써, 음극의 표면에 Fe-Ni 합금이 전착되도록 함으로써 제조된다.
- [0027] 본 발명은 상기 전주법을 이용하여 Fe-Ni 합금을 제조하는 과정에서 전해액 중 중화제의 농도가 10~200g/L이 되도록 중화제를 공급하는 단계를 포함한다. 상기 중화제는 앞서 언급한 바와 같이 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ ), 암모니아수 등이 사용될 수 있다.
- [0028] 상기 전주법을 이용한 Fe-Ni 합금의 제조공정은 본 발명에서 특별히 한정하는 것은 아니나, 바람직한 일례로서, 상기 전주시 전류밀도 1~80A/dm<sup>2</sup>, 전해액 온도는 40 ~ 90℃, 유속 0.2~5m/sec인 것이 바람직하다. 여기서 유속은 공급조에서 제박조로 공급되는 전해액의 속도를 의미한다.
- [0029] 상기 본 발명에 의하면, 전주법으로 연속적으로 Fe-Ni 합금을 제조하더라도, 전해액의 pH가 저하되지 않으므로, 계속하여 우수한 품질의 Fe-Ni 합금을 제조할 수 있다.
- [0030] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0031] (실시예)
- [0032] Fe 농도 17g/L, Ni 농도 35g/L, 첨가제로서 응력완화제 5g/L, 전도보조제 20g/L, 산화방지제 1.0g/L를 포함하는 전해액을 준비한 후, pH 2.0, 전류밀도 25A/dm<sup>2</sup>, 온도 65℃, 유속 1.0m/s의 조건으로, 타이타늄으로 된 원통형의 음극에 Fe-Ni 합금 박막을 제조한 후, 이를 박리시키는 방식으로, 전주법을 이용하여 20μm 두께의 Fe-42wt%Ni 합금 박막을 제조하였다.
- [0033] 이 때, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 전해액에 중화제 NaOH를 투입하고, 48시간 동안 연속하여 합금 박막을

제조한 후 전해액의 상태와 제조된 박막의 상태를 평가하였다.

[0034] Fe-Ni 합금 박막(포일)의 평가

[0035] 1) 포일 형성 : 박막이 터짐이 없이 생성(양호), 포일 형성시 크랙이 가거나 터짐 혹은 형성 불가(불량)

[0036] 2) 포일 말림 : 포일 길이 50cm, 폭 6cm에 양 끝단 들림 2cm 이하 (양호), 2cm 초과 (불량)

[0037] 3) 표면외관 줄무늬 : 표면 백색 줄무늬 5cm X 5cm 안에 줄이 1줄 이상 관찰(불량), 없을 시(양호)

표 1

| 구분    | NaOH 투입량 | Fe-Ni 합금 특성 |           |        | 전해액 pH |
|-------|----------|-------------|-----------|--------|--------|
|       |          | 포일 형성       | 포일 말림     | 표면 줄무늬 |        |
| 비교예 1 | 0g/L     | 불량          | 불량        | 양호     | 0.9    |
| 비교예 2 | 5g/L     | 일부 불량       | 불량        | 양호     | 1.1    |
| 발명예 1 | 10g/L    | 양호          | 양호(1.1cm) | 양호     | 2.0    |
| 발명예 2 | 200g/L   | 양호          | 양호(1.1cm) | 양호     | 2.2    |

[0039] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 범위에 속하는 발명예의 경우에는 48시간이 진행된 후에도 Fe-Ni 합금의 특성이 모두 양호하게 나오는 것을 확인할 수 있었고, 특히 NaOH가 10g/L 이상 첨가된 경우에는 pH의 하강 폭이 완화되며, 포일의 말림 현상이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 반면, 비교예 1에서는 NaOH가 투입되지 않아, 48시간 후 전해액의 pH가 1.0 미만으로 떨어지게 되어, Fe-Ni 합금이 불량하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 범위에 미치지 않은 비교예 2에서는 전해액의 pH가 1.0 미만으로 떨어지지는 않았지만, 계속적인 Fe-Ni 형성시에는 pH가 1.0 미만으로 저하될 우려가 있으며, Fe-Ni 합금의 성상이 열악해지는 문제가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.