Journal of Radiation Industry 11(3) : 173~179(2017)

소형 전기도금장치를 이용한 베타전지용 Ni-63 밀봉선원 제작

김진주[1,*] · 최상무[1] · 손광재[1] · 홍진태[1]

[1]한국원자력연구원 하나로이용연구단

Manufacturing of Ni-63 Sealed Source for Betavoltaic Battery Using the Small-scale Electroplating Device

Jin Joo Kim[1,*], Sang Mu Choi[1], Kwang Jae Son[1] and Jintae Hong[1]

[1]*HANARO Operation and Utilization, Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34057, Republic of Korea*

Abstract - The small-scale electroplating device was designed and fabricated for Ni-63 sealed source (foil type) with a high specific activity needed for production of betavoltaic battery. The condition of Ni electroplating was optimized by using fabricated electroplating device to establish a Ni-63 electroplating condition on the Ni foil. The results showed that the optimum surface morphology and thickness of Ni deposit was obtained for 1,758 seconds at a current density of 15 mA · cm^{-2} with 0.5% tween 20. Radioisotope Ni-63 electroplating was implemented under established condition. The radioactivity of Ni-63 sealed source was calculated to 28.8 mCi · cm^{-2}, and the thickness of Ni-63 deposit was about 2.4 μm.

Key words : Betavoltaic battery, Ni-63 sealed source, Electroplating device

서 론

베타전지는 방사성동위원소가 방출하는 베타선의 붕괴 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이다. 베타전지는 수명이 길고 신뢰성이 높으며 단위질량당 에너지 밀도가 높아 재충전 없이 반영구적으로 사용이 필요한 전자기기의 전력원으로 이용할 수 있어 국방, 의료 및 우주산업 등에 폭넓게 활용이 가능하다(Judy *et al*. 1995; Thomas 1995). 베타전지의 에너지원으로는 순수 베타방출 방사성동위원소가 사용되는데, 이때 어떤 방사성동위원소를 사용하느냐가 베타전지의 효율에 큰 영향을 미친다. 순수 베타방출 동위원소에는 Pm-147, Sr-90, H-3, Ni-63, P-32 등이 있으며 이 중 Ni-63은 반감기가 약 100.1년으로 길고 평균 17.4 KeV의 저에너지 베타선을 방출하므로 베타선 흡수체로 사용되는 실리콘 기반 반도체에 손상을 주지 않아 베타전지의 전력원으로 많이 사용되고 있다(Prelas *et al*. 2014).

Ni-63을 사용하는 베타전지의 제작을 위해서는 반도체 위에 직접 Ni-63을 코팅하거나 Ni 또는 Cu와 같은 금속 기판에 Ni-63을 코팅한 후에 반도체 위에 올려 패키징하는 과정이 필요하다. Ni-63을 코팅하는 방법에는 전기도금(전해도금), 무전해도금, 화학증기증착법(CVD) 등이 있으나 작업자의 차폐 및 방사선안전을 고려하여 그 과정이 단순하고 반응 제어가 쉬운 전기도금법이 가장 널리 사용되고 있다(Petek *et al*. 1989; Guoping *et al*. 2013). 전기도금 시 사용하는 일반적인 도금조는 양극 및 음극기판을 도금조 벽면 위쪽에 부착하는 형태로, 1회 도금 시 필요한 도금용액의 양이 약 200 ml이다. 높은 비방사능의 방사성동위원소 용액을

* Corresponding author: Jin Joo Kim, Tel. +82-42-868-4679, Fax. +82-42-866-6217, E-mail. jinjookim@kaeri.re.kr

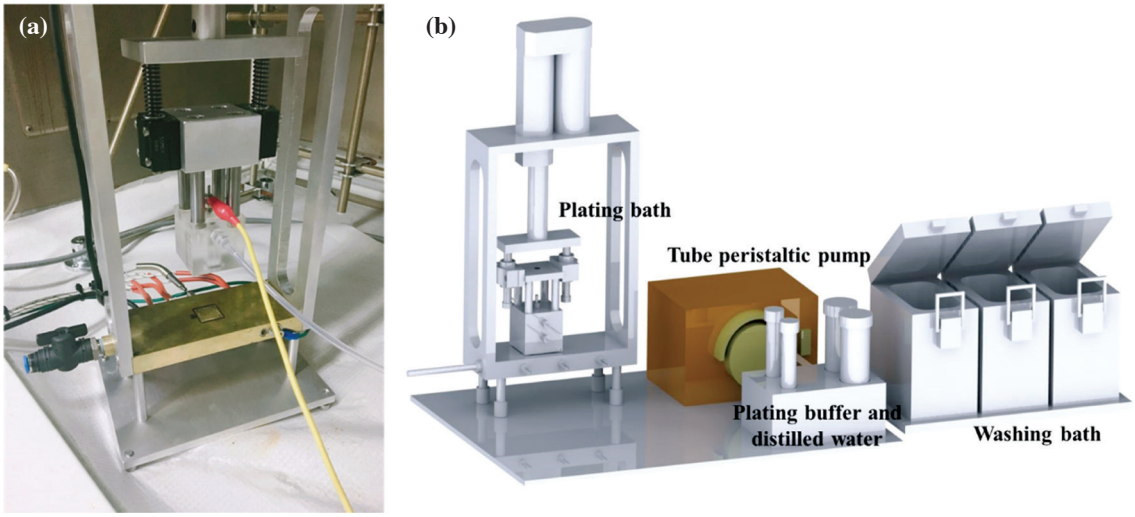

Fig. 1. Photographs of small-scale electroplating device for manufacturing of Ni-63 sealed source: (a) a part of plating bath and (b) rendering image of electroplating device.

사용하는 경우 이를 희석하여 사용해야 하기 때문에 제작하는 방사성동위원소 포일의 비방사능이 낮아진다는 문제점이 있다. 또한 도금조의 상부가 별도의 차폐 없이 외부에 직접 노출되어 있어 방사성동위원소를 다루는 작업을 하기에 어려운 점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 2 ml 이하 소량의 도금용액을 사용하여 높은 비방사능을 가지는 Ni-63을 Ni 포일 위에 안전하고 효과적으로 도금할 수 있는 밀폐형 소량 전기도금장치를 설계하고 제작하였다. 이전의 연구에서 0.2 M Ni 도금용액을 이용하여 반도체 위에 Ni을 코팅하는 도금 조건 최적화 연구(Park *et al*. 2013) 및 환원 반응을 통해 실리콘 웨이퍼 위에 직접 Ni을 코팅하는 무전해도금 조건을 확립하는 연구(Kim *et al*. 2015)를 수행하였다. 본 논문에서는 직접 제작한 전기도금장치를 이용하여 0.05 M Ni 도금용액을 이용한 Ni 도금실험의 최적조건 도출을 위해 전류밀도에 따른 Ni 도금층의 표면 및 단면 형상을 관찰하였으며, 표면 형상에 영향을 미치는 계면활성제의 역할에 대해서도 확인하였다. 이와 같은 기초실험들을 통해 도출된 최적의 도금 조건으로 방사성동위원소 Ni-63을 이용한 전기도금을 수행하였으며 그 결과 베타전지용 Ni-63 밀봉선원 제작 및 Ni-63 전기도금 시스템 구축을 완료하였다.

재료 및 방법

금속 Ni 포일 위에 Ni-63을 도금하여 Ni-63 포일을 만들기 위해 소형 방사성동위원소 전기도금장치를 직접 설계하고 제작하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 도금장치는 도금조, 튜브연동펌프, 컨트롤러로 구성되어 있으며, 도금조

Table 1. The composition of the bath for Ni electroplating

Bath composition	Concentration
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.05 M
H_3BO_3	0.4 M
NaCl	0.7 M
Saccharin	0.000829 M
Deposition condition	**Value**
Temperature	40°C
pH	4

아래에 Ni 포일을 위치시킨 후 튜브연동펌프를 통해 도금용액을 도금조 내부로 주입시켜 도금을 수행한다. 도금조와 튜브펌프는 핫셀 내부에, 컨트롤러는 핫셀 외부에 위치하게 하여 Ni-63 도금 시에 핫셀 외부에서 손쉽게 도금작업을 수행할 수 있도록 제작하였다. 안정 Ni을 이용한 전기도금 기초실험 시 사용한 전원공급장비는 Potentiostat/Galvanostat (Versastat3), Ni-63을 이용한 방사선 작업 시에 사용한 전원공급장치는 직접 제작하여 사용하였다. Ni 도금용액의 조성 및 도금 조건은 Table 1에 나타내었으며 도금용액은 Nickel chloride와 Boric acid, Sodium citrate, Saccharin으로 구성되어 있다. Ni의 공급원으로 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$를 사용하였고 H_3BO_3는 도금용액의 pH buffer로 사용하였다. Saccharin은 도금층 표면의 거칠기를 줄이기 위해 사용하였다(Park *et al*. 2013). 양극은 Pt전극(mesh 형태, 10 mm × 10 mm × 1 mm)을, 음극은 Ni 포일(Sigma, 17 mm × 17 mm × 0.125 mm)을 사용하였으며 증류수로 세척한 양극과 음극은 10 vol% HCl에 1분간 세척한 다음, 다시 증류수로 세척하여 사용하였다.

본 논문에서는 계면활성제의 유무에 따른 Ni 도금층 표면 형상을 알아보기 위해 0.5% tween 20을 첨가한 도금용액과

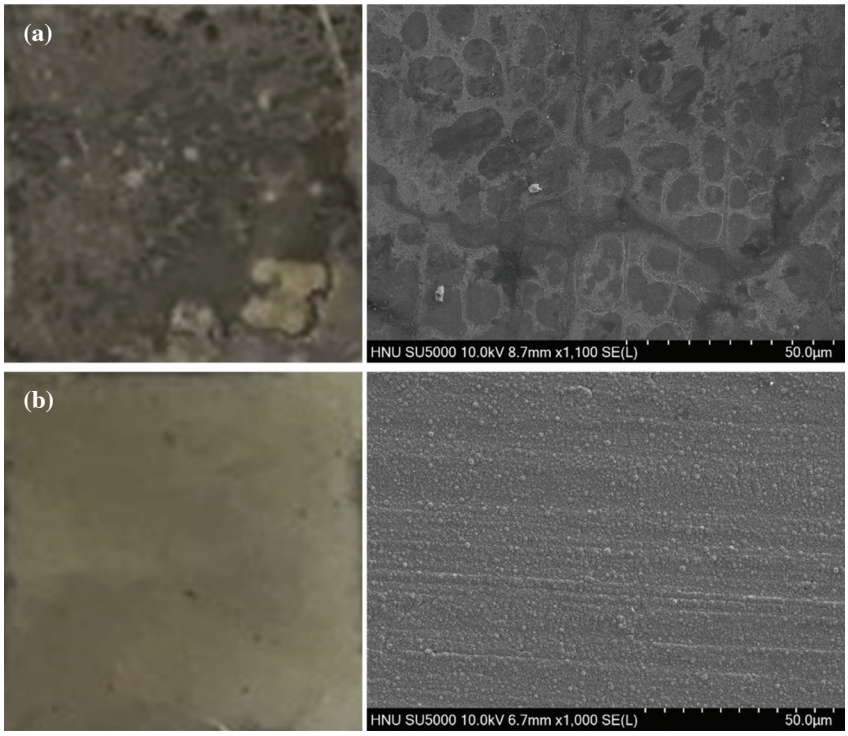

Fig. 2. SEM images of the Ni deposition on Ni foil: (a) without tween 20, and (b) with addition of 0.5% tween 20.

첨가하지 않은 용액을 이용하여 도금 후 표면 형상을 비교하였다. 또 전류밀도에 따른 Ni 도금층의 표면 및 단면 형상을 확인하기 위해 전류밀도는 10, 15, 20, 25 $mA \cdot cm^{-2}$로 변화를 주고 도금용액의 pH는 4, 반응온도는 40°C로 유지하며 도금을 수행하였으며 도금 전과 도금 후의 무게를 측정하여 기록하였다. 도금된 Ni 도금층의 표면 및 단면 형상, 도금층의 두께를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, model JSM-6300 및 JSM-639dc0, JEOL LTD)을 사용하였다.

Ni-63 밀봉선원을 제작하기 위해 Ni-63이 포함된 방사성 도금용액을 이용하여 전기도금을 수행하였다. 안정 Ni을 이용한 기초실험 조건과 동일한 조건에서 전류밀도를 15 $mA \cdot cm^{-2}$로, 도금시간은 1758초로 고정하였으며 기판의 도금 전후 무게를 측정, 비교하여 Ni-63 도금층의 방사능 값을 계산하였다.

결 과

제작한 전기도금장치를 이용하여 도금을 할 때 필요한 도금용액은 약 1.5 ml이며, 도금조 내부에 위치하는 Pt 전극 역시 매우 작고 그물망 형태로 되어 있어 도금 시 양극 아래쪽 표면에 버블이 생겨 전류 흐름을 방해하는 문제가 발생하였다. 이를 해결하기 위해 도금용액에 계면활성제인 tween 20을 0.5% 첨가하여 도금기판 표면 형상을 확인하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)는 tween 20을 넣지 않은 기판의 표면, (b)는 0.5% tween 20을 도금용액에 첨가한 후 도금한 기판의 표면을 육안 및 SEM으로 확인한 결과이다. Tween 20 첨가 없이 도금한 기판의 표면은 균일하게 도금이 되지 않고 핀홀이 생기거나 도금기판에 달라붙은 버블로 인해 군데군데 도금이 되지 않은 것을 확인하였다. 반면 tween 20 첨가 후에는 도금 표면 및 Ni 입자들이 균일하게 잘 증착되었다는 것을 볼 수 있다. 따라서 이후의 실험에서도 0.5% tween 20을 추가한 도금용액을 사용하여 전기도금을 수행하였다.

전기도금장치를 이용한 최적의 도금 조건 도출을 위하여 전류밀도를 10, 15, 20, 25 $mA \cdot cm^{-2}$로 변화를 주며 도금층 표면을 관찰하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 전류밀도 5 $mA \cdot cm^{-2}$에서도 도금을 수행하였으나 Ni 입자들이 Ni 포일 위를 완전히 덮지 못하고 도금층이 제대로 형성되지 않았으며, 10 $mA \cdot cm^{-2}$에서도 약간의 핀홀이 발생하는 것을 볼 수 있었다. 전류밀도가 높아질수록 Ni 입자 크기가 커지고 표면 거칠기가 증가하는 양상을 보였으며, 15 또는 20 $mA \cdot cm^{-2}$에서 비교적 안정적인 도금층 표면이 형성됨을 확인하였다. Fig. 4는 전류밀도에 따른 도금층 두께를 확인한 결과로, 전류밀도가 증가함에 따라 도금층 두께가 약간씩 증가하는 양상을 보였으나 그 차이가 크지는 않았다. Ni-63 도금층 두께가 2.5 μm 이상이 되면 베타입자의 자기차폐 효과로

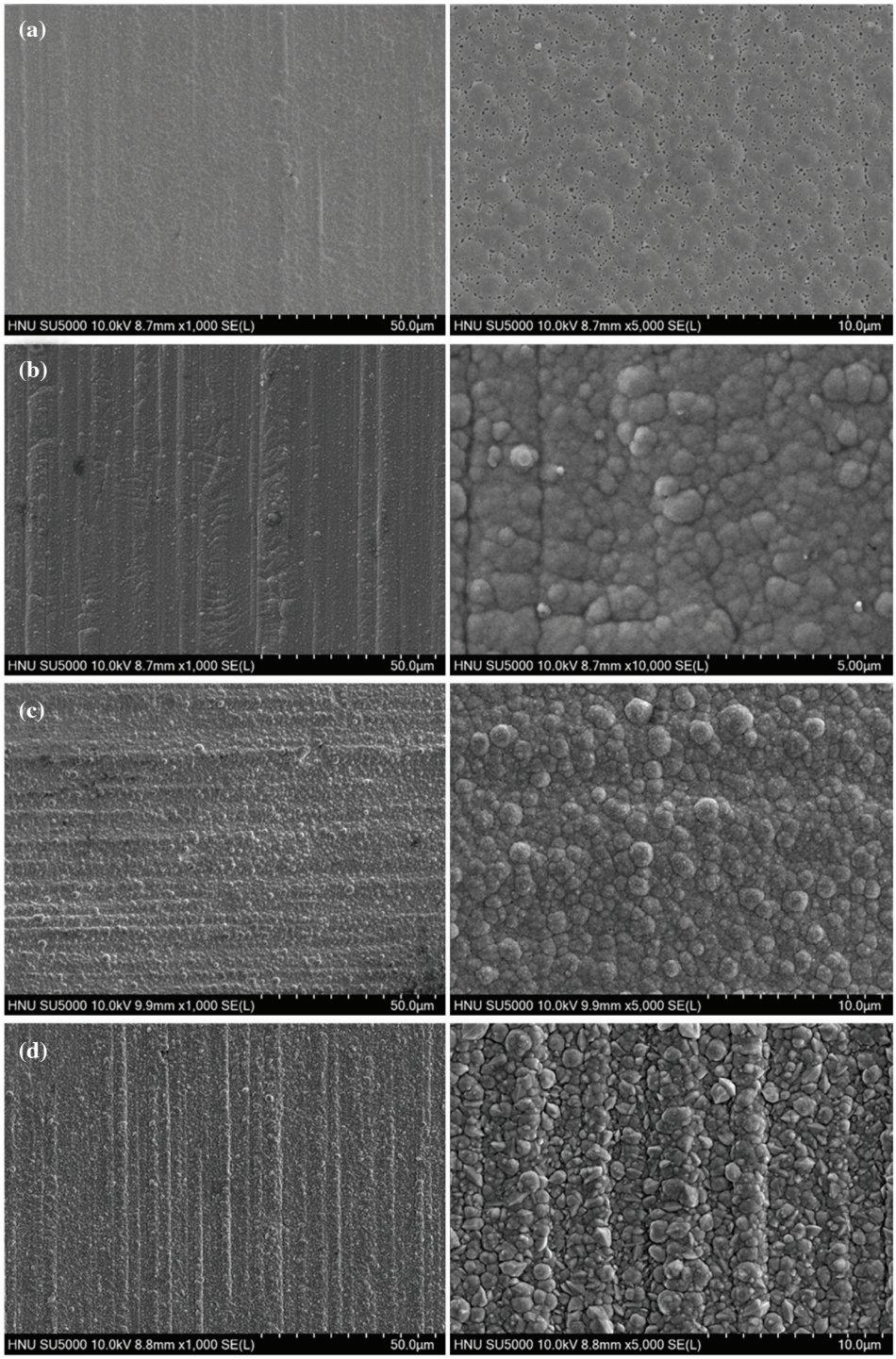

Fig. 3. Surface morphology for the Ni coated Ni foil at a current density of (a) 10, (b) 15, (c) 20, and (d) 25 mA · cm^{-2}.

인해 베타전지의 출력 저하가 발생할 수 있으므로(Kim *et al*. 2015) 도금층의 표면 형상과 두께를 함께 고려하여 이후의 실험에서는 전류밀도를 15 mA · cm^{-2}로 고정하였다.

전류밀도 15 mA · cm^{-2}에서 Ni-63 밀봉선원 제작을 위한 최적의 도금층 두께를 설정하기 위해 도금시간에 변화를 주며 전기도금을 수행한 후 SEM을 이용하여 두께를 확인하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 도금층의 무게 증가량은 도금하기 직전의 Ni 포일 무게를 측정한 후, 도금 후에 완전히 건조시킨 Ni 포일의 무게를 0.0001 g (0.1 mg) 수준으로 측정하여 비교하였다. 도금시간은 9.77분(586초)을 기준으로 하여 2배에서 6배까지 시간을 늘려가며 수행하였고, 패러데이 법칙에 근거하여 도금층 평균 두께가 3 μm가 되는

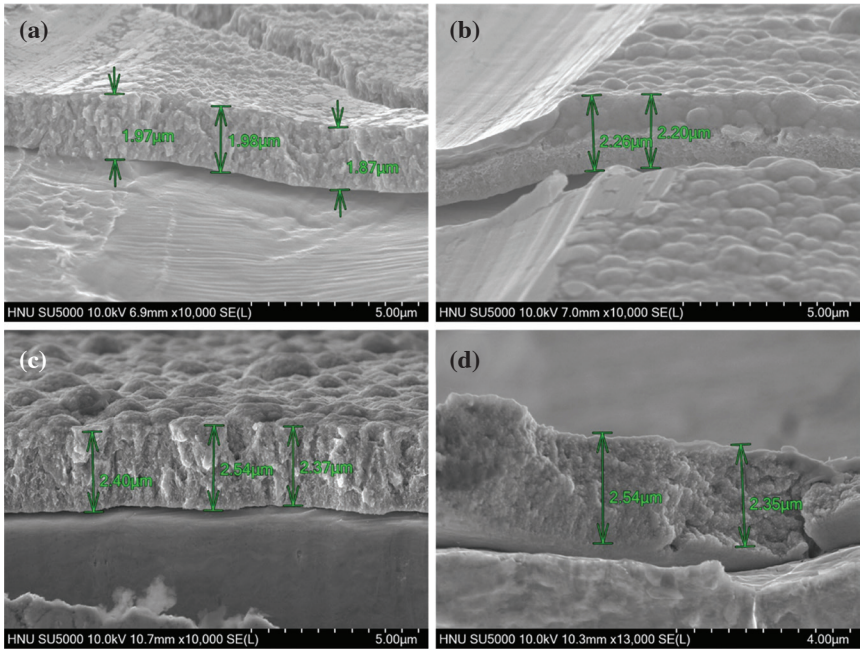

Fig. 4. The sectional shape of Ni deposition at a current density of (a) 10, (b) 15, (c) 20, and (d) 25 mA · cm^{-2}.

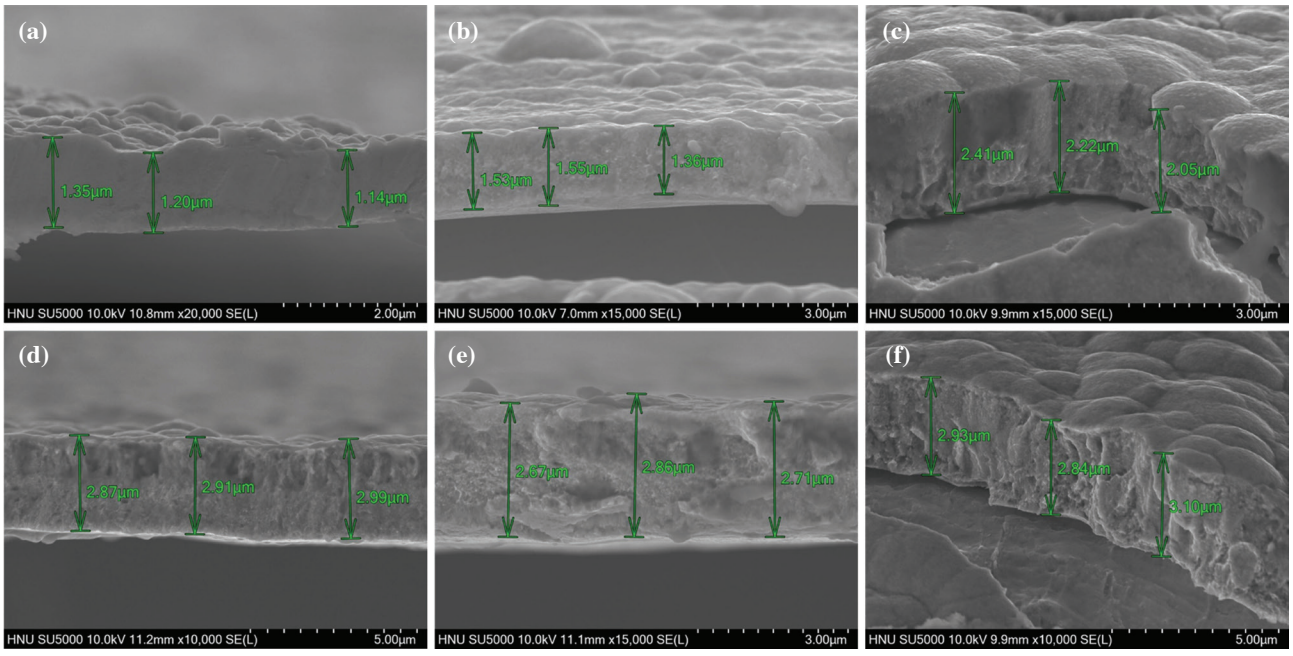

Fig. 5. SEM images of the Ni deposition on Ni foil at a current density of 15 mA · cm^{-2}: (a) 9.77 m, (b) 19.54 m, (c) 29.31 m, (d) 39.08 m, (e) 48.85 m, and (f) 58.62 m.

시간을 기준 시간으로 설정하였다(Bari 1994). Table 2에 도금시간에 따른 도금층의 무게 증가량 및 두께를 나타내었다. 전류밀도 15 mA · cm^{-2}에서 도금시간을 증가시키며 도금을 수행한 결과 도금시간이 길어질수록 도금층의 무게 증가량과 함께 도금층 두께도 증가하는 것을 확인하였다. Ni-63 밀봉선원 제작 시 필요한 도금층의 두께가 약 2~2.5 μm이므로 도금시간은 29.31분(1758초)이 가장 적절한 것으로 판단되며, 이를 정리하여 Fig. 6의 그래프로 나타내어 도금시간 증가에 따라 도금층의 무게와 두께가 일정한 비율로 증가하는 양상을 확인하였다. 방사성동위원소인 Ni-63을 이용한 도금실험 시 도금층의 두께를 정확하게 측정하기가 어려운데, 이 실험 결과를 통해 도금층의 무게 측정값을 이용하

Table 2. Weight and thickness of electroplated Ni as a function of plating time.

	Plating time (min)					
	9.77	19.54	29.31	39.08	48.85	58.62
Weight (mg)	1.1	1.8	2.1	2.9	2.8	3.4
Thickness (μm)	1.37	1.78	2.22	2.88	2.75	2.94

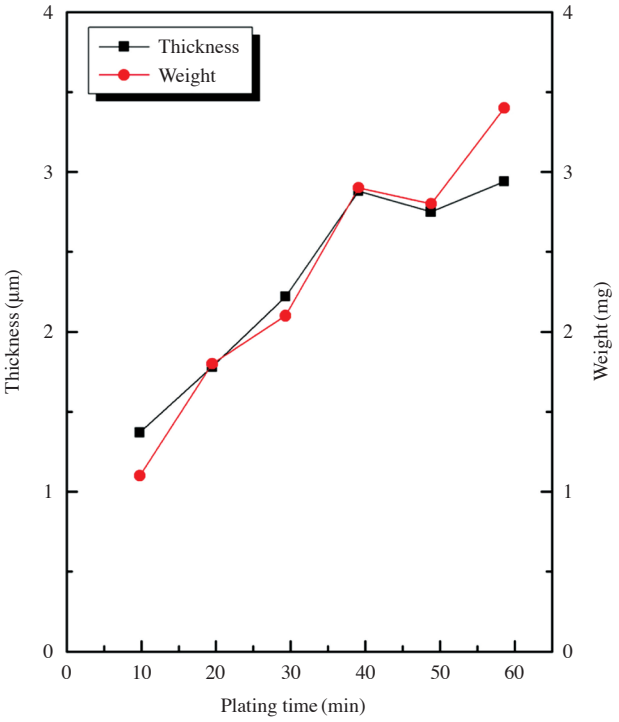

Fig. 6. Weight and thickness of electroplated Ni as a function of plating time.

여 대략적인 Ni-63 도금층의 두께를 예측할 수 있다는 것을 확인하였다.

위의 기초실험 결과를 바탕으로 0.05 M Ni, 0.5% tween 20, 전류밀도 15 mA · cm^{-2} 및 도금시간 1758초라는 최적의 도금 조건을 도출하였으며 이를 바탕으로 방사성동위원소 Ni-63을 이용하여 동일한 조건에서 도금을 수행하였다. 제작한 Ni-63 밀봉선원(포일 형태)을 Fig. 7에 나타내었으며 1 × 1 cm^2 크기로 도금된 밀봉선원을 실리콘 기반 반도체에 접합할 수 있는 4 × 4 mm^2 크기로 가공하였다(반도체 크기: 5 × 5 mm^2). Ni-63 밀봉선원의 방사능량을 계산하기 위하여 도금 전 기판의 무게와 도금 후 건조시킨 기판의 무게를 측정하여 비교하였다. 도금 전 안정 Ni 기판의 무게는 0.3267 g, Ni-63을 도금하고 난 후의 기판 무게는 0.3291 g으로 약 2.4 mg의 Ni-63이 도금되었다고 판단된다. 실험에 사용한 Ni-63의 비방사능이 12 Ci · g^{-1}이었으므로, 이를 이용하여 Ni-63 도금층의 방사능량을 계산해보면 약 28.8 mCi · cm^{-2}, 즉 4 × 4 mm^2 Ni-63 밀봉선원에 약 4.6 mCi의 Ni-63이 도금

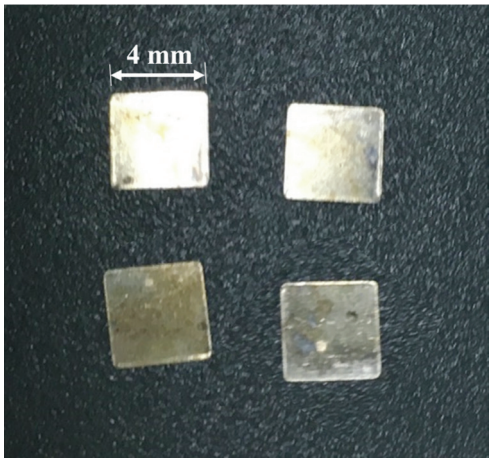

Fig. 7. Image of fabricated Ni-63 foil at current density of 15 mA · cm^{-2}. The size of Ni-63 foil is 4 × 4 mm^2.

되었다는 것을 확인하였다. 또한 도금시간에 따른 무게 증가량과 두께 그래프(Fig. 6)를 바탕으로 Ni-63 도금층의 두께가 약 2.4 μm 정도로 예측된다는 것을 알 수 있다.

고 찰

본 연구에서는 베타전지의 출력을 높이기 위하여 고비방사능 Ni-63 밀봉선원을 제작할 수 있는 소형 전기도금장치를 설계 및 제작하였다. 소형 도금장치는 소량의 높은 비방사능을 가지는 도금용액을 이용하여 효과적이고 안전하게 방사성동위원소 Ni-63을 도금하는 것이 가능하여 작업자의 피폭 저감효과 및 Ni-63 밀봉선원의 비방사능을 높이는 효과를 얻을 수 있었다. 제작한 장치를 이용하여 Ni-63 도금층을 효과적으로 만들 수 있는 전기도금 조건을 확립하였고, 최적화된 조건으로 고비방사능 Ni-63 밀봉선원을 실제로 제작하여 Ni-63 밀봉선원의 대략적인 방사능량을 유추하였다. 그러나 안정 Ni을 이용한 기초실험과 비교하였을 때 Ni-63 도금층의 표면이 상대적으로 균일하지 못하거나 부착력이 떨어지는 문제점이 있어, 향후 Ni-63 도금층 표면을 더욱 균일하게 제작할 수 있는 공정 개발과, 열처리 공정 도입 등을 통한 Ni-63 도금층의 부착력 향상에 대한 연구가 필요하다. 제작한 각각의 Ni-63 밀봉선원은 반도체에 부착 후 패키징 작업을 통해 베타전지로 제작할 예정이다.

결 론

베타전지의 에너지원으로 사용되는 Ni-63 밀봉선원 제작을 위하여 소형 전기도금장치를 설계하고 제작하였다. 제작한 도금장치는 높은 비방사능을 가지는 Ni-63 도금용액을 소량으로 사용하기 때문에 Ni-63 밀봉선원의 비방사능을 향상시키고 작업자의 방사선피폭을 감소시키는 효과가 있으며, 이를 이용하여 안정 Ni 전기도금실험을 수행하였다. 최적의 Ni 도금층을 얻기 위해 계면활성제 유무에 따른 도금층 표면 형상을 확인하였으며 그 결과 0.5% tween 20의 첨가가 표면 형상을 더욱더 좋게 하는 데에 효과가 있음을 확인하였다. 전류밀도 및 도금시간에 따른 도금층의 형상을 SEM으로 확인하여 전류밀도 15 $mA \cdot cm^{-2}$, 도금시간 1758초로 최적의 도금 조건을 확립하였다. 기초실험 결과를 바탕으로 방사성동위원소 Ni-63을 이용하여 고비방사능의 Ni-63 밀봉선원을 제작하였으며 제작된 밀봉선원의 방사능량은 약 28.8 $mCi \cdot cm^{-2}$이며 도금층의 두께는 약 2.4 μm라는 것을 확인하였다.

사 사

이 논문은 산업통상자원부의 지원을 받아n “외부 충전 없이 반영구적으로 사용이 가능한 10 $mWh \cdot cm^{-2}$급 동위원소 기반 전고상 하이브리드 전지 원천기술 개발” 과제에서 수행된 연구이다.

참 고 문 헌

Di Bari GA. 1994. Nickel Plating. ASM Handbook volume 5, Surface Engineering (ASM International), 201-212.

Guoping Z, Jianliang Z and Guotu K. 2013. A simple theoretical model for 63Ni betavoltaic battery. *Appl. Radiat. Isot.* **82**:119-125.

Judy JW, Muller RS and Zappe HH. 1995. Magnetic microactuation of poly-silicon flexible structure. *J. Microelectomech. Syst.* **4**:162-169.

Kim JJ, Uhm YR, Choi BG and Son KJ. 2015. Study of the electroless deposition of Ni for betavoltaic battery using pn junction without seed layer. *J. Nanomaterials* **2015**:1-5.

Park KY, Uhm YR, Choi SJ and Park DY. 2013. The effects of current density on the grain size of electroplated thick film Nickel (Ni) by using Ni metal powder dissolved chloride bath. *J. Korean Magnetic Soc.* **23**(1):12-17.

Petek M, Wike JS, Phillips BP and Sampson CA. 1989. Plating Nickel-63 on copper coupons. Tech. Rep. ORNL/TM-10989.

Prelas MA, Weaver CL, Watermann ML, Lukosi E, Schott RJ and Wisniewski DA. 2014. A review of nuclear batteries. *Prog. Nucl. Energy* **75**:117-148.

Thomas A. 1995. Nuclear batteries: types and possible uses. *Nucleonics* **13**:129-133.

Received: 1 June 2017
Revised: 15 September 2017
Revision accepted: 27 September 2017