Electrodeposition법으로 제조한 Ni-Fe 나노박막 및 나노선의 특성에 미치는 용액 조성의 영향

구본급*

한밭대학교 신소재공학부

Effect of Solution Compositions on Properties of Ni-Fe Nano Thin Film and Wire Made by Electrodeposition Method

Bonkeup Koo*

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

(Received Aug. 31, 2010 ; revised October 27, 2010 ; accepted October 30, 2010)

Abstract

The micro Vickers hardness and internal stress of Ni-Fe metal thin film synthesized by electrodeposition method at 25°C were studied as a function of bath composition, and surface microstructure and atomic compositions of thin films were investigated by SEM and EDS. And the shape change of 200 Å Ni-Fe nanowires made using anodic aluminum oxide(AAO) templates by electrodeposition method were observed by SEM as a function of ultrasonic treatment time and bath composition. The Fe deposition contents on the substrate non-linearly increased with Fe ion concentration over total metal ion concentration. In case of low Fe contents film, the grain size is smaller and denser than high Fe contents deposited films, and the micro Vickers hardness increased with Fe contents of electrodeposited films. These results affected the shape change of nanowire after ultrasonic treatments.

Keywords: Electrodeposition, Ni-Fe, Nanowire, Thin film, Stress, Templates, Microhardness, Ultrasonic treatment

1. 서 론

Ni-Fe 박막재료는 연자성 재료로 우수한 자기적 특성 때문에 컴퓨터 하드 드라이브의 헤드로 널리 사용되어지고 있고, Ni-Fe 나노선 역시 높은 자기 저항(GMR)재료 및 Patterned magnetic recording media로 사용되고 있다^{1,2)}. 한편 Ni나 Fe는 뛰어난 환원성 때문에 비소(As)나 트리클로로에틸렌(TCE) 등의 난분해성 재료의 분해에 매우 적합한 재료로 알려져 있어 나노분말 또는 나노선(nanowire)을 이용하여 효율적으로 난분해성 재료를 제거할 수 있는 연구도 오래 전부터 활발히 진행되어지고 있다³⁾.

나노박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있으나 electrodeposition(이하 전기도금이라 함)에 의한 제조기술은 상온상압에서 비교적 저렴한 장비와 간편한 공정제어를 통해 빠른 속도로 복잡하고 정밀한 형상의 박막을 제조할 수 있어 최근 컴퓨터 read/write head⁴⁻⁷⁾, microelectromechanical system (MEMS)^{8,9)}, ULSI 소자¹⁰⁾ 및 센서 제조 등에 널리 사용되고 있다.

한편 나노선을 제조하는 방법에는 nano-lithography,^{11,12)} colloidal sedimentation법¹³⁻¹⁵⁾ 및 template에 의한 방법¹⁶⁻¹⁹⁾ 등이 있는데 이중 template에 의한 방법은 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 수십에서 수백 나노미터 직경의 나노선을 제조할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 이러한 template를 이

*Corresponding author. E-mail : koobk@hanbat.ac.kr

용하는 방법에는 폴리머 template이나 anodic aluminum oxide (AAO) template 등이 있는데 이중 AAO template를 이용하는 방법이 나노선을 제조하는 가장 경제적인 방법으로 알려져 있다. 이러한 AAO template는 높은 기공 밀도 [$10^2 \sim 10^3/\mu\text{m}^2$]를 갖고 있기 때문에 금속 및 반도체산화물의 나노선 제조에 많이 이용되고 있다²⁰⁾.

본 연구에서는 Ni-Fe 나노박막을 전기도금법으로 제조하여 박막의 내부응력 및 미세경도 등과 같은 기계적 특성에 미치는 용액조성의 영향을 관찰하였고, 또한 Ni-Fe 나노선을 AAO template를 이용하여 제조한 후 초음파로 응력을 주어 변형되는 형상과 기계적 특성과의 상관관계를 고찰하여 다양한 형태로 변형된 나노선으로 하여금 난분해성 재료를 제거하는 소재로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

Ni-Fe 박막과 나노선은 acidic chloride bath를 사용하여 용액을 제조하였다. chloride bath의 용액 조성은 $x \text{ M FeCl}_2 + (1.5-x) \text{ M NiCl}_2 + 1.0 \text{ M CaCl}_2 + 0.05 \text{ M L-ascorbic acid}$ 를 사용하여 Ni과 Fe 이온의 비를 달리하여 ($x=0 \sim 1.5$) 여러 가지 조성의 용액을 제조하였다. 사용한 시약은 Aldrich 사의 99% 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 여기서 CaCl_2 는 지지전해질(supporting electrolyte)로 그리고 L-ascorbic acid는 용액에서 Fe 이온의 산화를 최소화하기 위한 목적으로 사용한 첨가제이다. 실험은 25°C 에서 pH는 0.3으로 고정된 상태에서 행하였고, 이때 pH의 조정은 HCl과 NaOH로 하였다. 전기도금의 양극으로는 백금 전극을 사용하였고, 음극으로는 면적은 7.74 cm^2 인 Cu test strip(PN1194, Specialty Testing & Development Co.) 기판을 사용하였다. Cu test strip은 도금된 Ni-Fe 박막의 응력을 측정하기 위해 두 개의 다리로 구성되어 있으며, 각각 다리의 한쪽 면은 폴리머로 도포하여 도금을 방지할 수 있다. 먼저 Cu test strip을 에틸알콜로 3분간 탈지하였고, 산화막을 제거하기 위해 2분 동안 10 vol.% 황산으로 산세 한 후 초순수로 수세하여 전기도금을 하였다. 이 시편을 용액에 넣어 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273을 이용하여 20 mA/cm^2 의 전류밀도로 60 C의 전하량을 주어 제조하였다. 용액의 조성 및 실험조건을 표 1에 정리하여 나타내었다. 제조한 금속 박막을 전자저울로 정밀하게 무게의 변화를 측정하여 이를 통해 도금 막의 두께를 측정하였고, test strip

Table 1. Composition of chloride bath and experimental conditions

FeCl_2	0~1.5 M
NiCl_2	1.5~0 M
CaCl_2	1.0 M
L'ascobic acid	0.05 M
pH	0.3
Temperature	25°C
Agitation	stirring
Current Density	20 mA/cm^2

사이의 응력에 의한 벌어짐 정도를 Deposit stress analyzer(Model 683, Special Testing & Development Co.)로 측정하여 내부 응력을 측정하였다. 또한 전기도금 막의 미세경도를 Micro hardness Tester(HM-123, AKAHSI)로 측정하였다. 한편, 박막의 조성 분석은 에너지 분산 분광기(Energy Distribution Spectroscopy, EDS, EX-205 7593H, Horiba)로 측정하였으며 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-6300, JEOL Ltd.)으로 관찰하였고, X선 회절기(XRD, Model D/MAX 2500H, RIKAKU)로 상변화를 측정하였다.

또한 나노선은 200 nm의 기공직경과 0.45의 기공률을 갖고 있는 AAO template(Anodisc, Wattman Inc., England)를 이용하여 제조하였다. AAO template 한쪽 면에 전도성을 주기 위하여 그리고 seed layer로서 Au를 스퍼터링 하였다. 그 후 AAO template를 슬라이드 글라스에 붙인 후 상온에서 용액에 넣어 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 20 mA/cm^2 의 전류밀도로 60 Coulomb(C)의 전하량을 주어 제조하였다. 도금이 끝난 후 AAO template를 5 M NaOH 용액으로 제거하여 나노선을 얻었다. 나노선을 이소프로필알코올에 보관하였고, 초음파 응력에 의한 변형을 관찰하기 위해 주파수 40 kHz, 파워 150 W의 국내 S사의 초음파 세척기에 넣어 900분까지 초음파 처리하여 초음파 시간에 따른 나노선의 변형을 전자현미경으로 관찰하였고, 기계적 성질과의 상관관계를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 용액에서 Fe 이온과 Ni이온의 함에 대한 Fe 이온의 양에 따른 기판에 도금된 Fe의 양을 EDS로 측정하여 나타낸 결과이다. 기판에 도금된 Fe의 양은 용액의 Fe 이온의 양에 따라 비 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Fe의 전착이 더 선택적으로 진행함을 알 수 있었다. 이러한 현

Fig. 1. Variation of Fe composition with the ratio of Fe ion concentration over total metal ion concentration.

Fig. 2. XRD patterns of Ni-Fe thin film electrodeposited at 25°C with various solution composition: (a) $x=1.5$, (b) $x=0.75$, (c) $x=0$.

상은 Ni-Fe 도금에서 나타나는 전형적인 anomalous codeposition 현상이다. 이러한 Ni-Fe의 anomalous codeposition은 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔는데^{21,22)} anomalous codeposition은 표면의 pH가 ferrous hydroxide를 형성할 만큼 충분할 때 일어나고 이것은 전극 위에 선택적으로 흡착되어 Ni 증착을 방해하기 때문이라고 설명하고 있다²³⁾.

그림 2는 전기화학적으로 증착한 Ni-Fe 금속 박막의 상분석 결과이다. Fe 용액으로 제조한 박막의 경우($x=1.5$) 우선배향은 (110)인 체심입방구조(BCC)임을 알 수 있었고, Ni 용액의 ($x=0$) 경우 주 결정 피크는 면심입방구조(FCC)의 (111) 피크임을 알 수 있었다. 용액 조성이 1:1 즉 Fe 이온농도와 Ni 이온 농도가 같은 용액($x=0.75$)으로 제조한 박막의 상분석 결과 FCC 상은 보이지 않고 BCC 상만 보인

(a)

(b)

(c)

Fig. 3. Surface morphologies of electrodeposited Ni-Fe thin film with different solution compositions: (a) $x=1.5$, (b) $x=0.75$, (c) $x=0$.

것으로 보아 Fe에 상대적으로 양이 적은 Ni 고용되어 BCC 상만 보였고 이때 주 결정 피크는 BCC의 (211)임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 그림 1에서 설명한 내용을 뒷받침하는 결과라고 사료된다.

그림 3은 각각 다른 용액으로 제조한 금속 막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fe 함량이 많은 박막의 미세구조는 그림 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 구상(granular) 구조를 보인 반면 Ni은 Fe와 전혀 다른 모양인 주상에 가까운 길쭉길쭉한 형태로 성장하는 것을 알 수 있었다. 또한 Fe

Fig. 4. Variation of micro Vickers hardness and stress of electrodeposited films with the ratio of Fe ion concentration over total metal ion concentration.

의 함량이 적은 경우(b)가 Fe의 함량이 많은 (a)의 경우보다 입자 크기가 작고 치밀한 것을 알 수 있었다.

그림 4는 Fe 이온의 증가에 따라 막의 내부응력과 미세경도 결과이다. 높은 stress는 박막의 벗겨짐(peeling) 현상을 일으킬 수 있으므로 매우 중요하다. 그림 4에서 보는 바와 같이 순수한 Fe 박막의 stress는 200 MPa 정도로 나타났으나 Ni의 양이 증가할수록 stress는 증가하여 순수한 Ni의 경우 약

600 MPa 이상으로 크게 나타남을 알 수 있었다. 금속박막의 내성적인(intrinsic) 스트레스는 주로 박막과 기판사이의 격자상수의 차이에 기인하며, 외성적인(extrinsic) 스트레스는 불순물의 양과 박막의 입자크기에 영향을 받는데 이것이 내성적 요인보다 더 크게 작용한다. Ni-Fe 합금인 경우 Fe에 Ni에 치환 될수록 stress가 증가한 것은 입자 크기가 약간씩 감소하여 나타났거나 상대적으로 stress가 큰 Ni이 치환되면서 증가한 것으로 사료된다. 그리고 Fe의 함량이 적어질수록 stress 커지는 것은 입자의 크기가 작아지는 것에 기인한다고 사료된다²⁴⁾. 한편 미세경도는 Fe가 많이 증착될수록 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 미세경도는 재료의 연성 특성과 관련이 있다. XRD 측정결과 Ni의 결정구조는 FCC이며, Fe의 구조는 BCC이므로 Ni의 연성이 커서 경도가 적게 나타난 것으로 사료된다. 즉 BCC 구조를 갖는 Fe는 FCC 구조를 갖는 Ni보다 취성이 크다고 판단할 수 있다.

그림 5는 전기도금법으로 제조한 Fe와 Ni 나노선의 초음파 시간대에 따른 현상의 변화를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Ni의 경우 초음파시간에 따라 나노선의 형상이 변형되어 단락되지 않고 마치 실지렁이 모양으로 꼬이고 있음을 알 수 있었고, Fe 나노선의 경우는 초음파 처리에 따라 나노선이 절단되어 작은 크기로 되어 짐을 알 수 있다. 한편

Fig. 5. SEM photographs of Ni-Fe nanowire shapes with ultrasonic treatment time.

Fe와 Ni이 합금 형태로 된 경우는 초음파 처리 시간에 따라 형태 변화가 크지 않은 것을 알 수 있었다. 이는 그림 2의 결과로 보아 Fe는 경도가 높아 초음파 응력으로도 단락되고 Ni은 경도가 낮고 연성이 있어 초음파 응력에 의해 꺾여서 꼬여진다는 것을 알 수 있으며, 합금인 경우 적당한 초음파 처리에도 변형되지 않을 정도의 연성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

본 실험의 결과 연성이 큰 금속 나노와이어를 초음파 처리를 통해 비표면적이 큰 나노분말로 만들거나, 취성이 큰 금속 나노와이어를 잘게 분쇄하여 가로-세로비가 큰 분말로 만들어 이를 이용한 용도 개발을 하면 매우 우수한 특성을 갖는 재료가 얻어질 것으로 예상된다.

4. 결 론

Ni-Fe 나노박막을 강 염산용액을 이용하여 25°C에서 전기도금법으로 제조하여 박막의 특성(내부응력 및 미세경도)에 미치는 용액조성의 영향과 또한 Ni-Fe의 나노선을 AAO template를 이용하여 제조한 후 초음파로 응력을 주어 변형되는 형상과 기계적 특성과의 상관관계를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ni-Fe 증착에서 Fe가 더 우선적으로 증착하는 anomalous codeposition이 일어남을 알 수 있었고, Ni-Fe 나노박막의 경우 용액의 Fe 이온의 양에 따라 내부응력은 감소하였고, 미세경도는 직선적으로 증가하였다. 한편 Ni-Fe의 나노선을 AAO template를 이용하여 제조한 후 초음파로 응력을 주어 변형되는 형상과 기계적 특성과의 상관관계를 고찰한 결과, Fe 나노선의 경우에는 초음파 시간에 따라 절단되는 경향을 보였고, Ni 나노선의 경우에는 꺾이고 꼬여지는 형태로 나타났는데 이는 재료의 미세경도와 구조에 밀접한 관련성이 있음을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2008년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받았음.

참고문헌

1. F. E. Atalay, H. Kayaa, S. Atalay, S. Tari, J. Alloys

- and Com. and Phys., 469 (2009) 458.
2. V. S. Rania, S. S. Yoon, B. P. Raoc, C. Kim, Mater. Chem. and Phys., 112 (2008) 1133.
3. S. H. Choe, Y. Y. Chang, K. Y. Hwang, J. Y. Khim, J. of KoSES, 4 (1999) 85.
4. R. L. White, R. M. H. New, R. F. W. Pease, IEEE Trans. on Magnetics, 33 (1997) 990.
5. T. Osaka, Electrochim. Acta, 44 (1999) 3885.
6. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Electrochem. Comm., 7 (2005) 275.
7. E. I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J. W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L. T. Romankiw, H. Xu, IBM J. Res. Develop., 49 (2005) 103.
8. F. E. Rasmussen, J. T. Ravnkilde, P. T. Tang, Sensors and Actuators A, 92 (2001) 242.
9. S. Guan, B. J. Nelson, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) C190.
10. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Sverdlov, Mater. Sci. Eng. A, 302 (2001) 18.
11. Y. Xia, G. M. Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed., 37 (1998) 550.
12. B. D. Gates, Q. Xu, J. C. Love, D. B. Wolfe, G. M. Whitesides, Annu. Rev. Mater. Res., 34 (2004) 339.
13. O. D. Velet, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, Nature, 389 (1997) 447.
14. S. H. Park, Y. Xia, Chem. Mater., 281 (1998) 538.
15. B. T. Holland, C. Blanford, A. Stein, Science, 281 (1998) 538.
16. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature, 337 (1989) 147.
17. C. R. Martin, Acc. Chem. Res., 28 (1995) 61.
18. M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, I. A. Aksay, Nature, 390 (1997) 674.
19. N. V. Myung, L. Lim, J. P. Fluerial, M. Yun, W. West, D. Choi, Nanotechnology, 15 (2004) 833.
20. S. Saedi, M. Ghorbani, Mater. Chem. Phys., 91 (2005) 417.
21. N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2886.
22. J. Vaes, J. Fransaer, J.-P. Celis, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 3718.
23. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York, (1963) 84.
24. B. K. Koo and B. Y. Yoo, Surf. Coat. Technol., 205 (2010) 740.