<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 44, No. 4, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.4.137>

전기도금법으로 제조한 Ni-Fe 나노박막의 스트레스와 자기적 특성에 미치는 용액의 조건 및 전류밀도의 영향

구본급*

한밭대학교 공과대학 신소재공학부

Effect of Bath Conditions and Current Density on Stress and Magnetic Properties of Ni-Fe Nano Thin Films Synthesized by Electrodeposition Methods

Bonkeup Koo*

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

(Received July 31, 2011; revised August 29, 2011; accepted August 30, 2011)

Abstract

The internal stress and magnetic properties (coercivity and squareness) of Ni-Fe nano thin film synthesized by electrodeposition method were studied as a function of acidic chloride bath conditions (composition and temperature) and current density. Fe deposition patterns were different depending on the temperature of the solution, the stress of film decreased with increasing the solution temperature, and the depending on the amount of Fe deposition showed a parabolic shape. The grain size of film was inversely proportional to stress of thin film. The internal stress of thin film and magnetic properties were deeply relevant, and the stress of thin film had a relationship with bath conditions and grain size of the thin film surface.

Keywords: Electrodeposition, Ni-Fe thin film, Anomalous codeposition, Internal stress, Current efficiency, Coercivity, Squareness

1. 서 론

Ni-Fe 합금 박막재료는 높은 부식에 대한 안정성과 우수한 자기적 특성 때문에 컴퓨터 하드 드라이브의 헤드와 magnetic microelectromechanical system (MEMS) 등에 널리 사용되어지고 있는 연자성 재료이다^{1,2)}.

이러한 나노박막을 제조하는 방법에는 전기도금 공정(electrodeposition)과 무전해도금공정과 같은 의한 도금제조방법(습식)과 진공공정(건식)에 의한 제조방법이 있는데 전기도금에 의한 제조기술은 상온상압에서 비교적 저렴한 장비와 간편한 공정제어를 통해 빠른 도금속도로 복잡하고 정밀한 형상

의 박막을 제조할 수 있고 제조되는 자성합금의 미세구조와 성분조절이 용이한 장점이 있어 최근 컴퓨터 R/W head³⁻⁶⁾, microelectromechanical systems (MEMS)^{7,8)}, ULSI 소자⁹⁾ 및 센서 제조 등에 널리 사용되고 있다.

전기도금법에 의한 Ni-Fe의 재료적 및 자기적 특성에 대해서는 많은 연구가 진행되었다. Brenner¹⁰⁾은 상온에서 Fe와 Ni의 증착 특성을 연구하여 Fe의 증착량이 Ni보다 비정상적으로 크다는 비정상적 동시전착(anomalous codeposition)을 주장한 이래 많은 연구자들이 이러한 현상에 대해 연구하였다^{11,12)}. 또한 Nosang 등¹³⁾은 미세구조에 따른 Ni-Fe 박막의 자기적 특성을 조사하였다. 그러나 강산 영역에서 다양한 온도조건에 대한 연구와 이렇게 제조한 막의 스트레스 특성과 자기적 특성과의 상관관계를

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

체계적으로 규명한 연구는 아직 부족한 상태이다.

본 연구에서는 용액의 pH를 강산인 0.3으로 고정하고 Ni-Fe 용액의 조성, 용액의 온도 및 전류밀도를 변화시키면서 전기도금법으로 Ni-Fe 나노박막을 제조한 후 막의 미세구조와 전류효율 등의 증착 특성을 관찰하였고, 스트레스 특성과 자기적 특성을 측정하여 그들의 상관관계를 규명하였다.

2. 실험 방법

Ni-Fe 박막을 acidic chloride bath를 사용하여 용액을 제조하였다. chloride bath의 용액 조성은 $xMFeCl_2 + (1.5-x)MNiCl_2 + 1.0M CaCl_2 + 0.05ML\text{-ascorbic acid}$ 에 맞게 Ni과 Fe 이온의 비를 달리하여($x=0\sim1.5$) 여러 가지 조성의 용액을 제조하였다. 사용한 시약은 Aldrich 사의 99% 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 여기서 $CaCl_2$ 는 지지 전해질(supporting electrolyte)로 그리고 L-ascorbic acid는 용액에서 Fe 이온의 산화를 최소화하기 위한 목적으로 사용한 첨가제이다. 실험은 25°C와 70°C에서 pH는 0.3으로 고정하여 전기도금을 하였다. 이때 pH의 조정은 HCl과 NaOH로 하였다. 전기도금의 양극으로는 백금 전극을 사용하였고, 음극으로는 그림 1과 같이 면적은 7.74 cm²인 Cu test strip (PN1194, Specialty Testing & Development Co.) 기판을 사용하였다. Cu test strip은 도금된 Ni-Fe 박막의 용력을 측정하기 위해 두 개의 다리로 구성되어 있으며, 각각 다리의 한쪽 면은 폴리머로 도포

Fig. 1. The shape of Cu test strip.

Table 1. Baths and experimental conditions

Baths Conditions	FeCl ₂ (mole)	0~1.5
	NiCl ₂ (mole)	1.5~0
	CaCl ₂ (mole)	1.0
	L'ascobic acid (mole)	0.05
Experimental Conditions	pH	0.3
	Temperature (°C)	25, 70
	Agitation	stirring
	Current Density (mA/cm ²)	5, 20

하여 도금을 방지할 수 있다. 먼저 Cu test strip을 에탄올로 3분간 탈지하였고, 산화막을 제거하기 위해 2분 동안 10 vol.% 황산으로 산세한 후 초순수로 수세하여 전기도금을 하였다. 이 시편을 용액에 넣어 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273을 이용하여 5와 20 mA/cm²까지의 전류밀도로 60 C의 전하량을 주어 제조하였다. 용액의 조성 및 실험조건을 표 1에 정리하여 나타내었다.

제조한 금속 박막을 전자저울로 정밀하게 무게의 변화를 측정하여 이를 통해 식 (1)과 같이 도금 막의 두께를 측정하였다.

$$T = \frac{W}{D \times A} \times 0.394(\text{in/cm}) \quad (1)$$

여기서 T는 도금되는 금속의 두께(in), W는 도금되는 금속의 무게(g), D는 평균밀도(g/cm³), A는 도금된 면적(cm²)을 나타낸다. 평균밀도는 증착된 Fe와 Ni의 양을 가지고 원자량을 이용하여 환산하였다.

한편, test strip 사이의 용력에 의한 벌어짐 정도를 Deposit stress analyzer(Model 683, Specialty Testing & Development Co.)로 측정하여 식 (2)를 이용하여 내부 용력을 계산하였다.

$$S = \frac{U}{3 \times T} \times K \quad (2)$$

여기서 U는 Deposit Stress Analyzer에서 총 벌어진 눈금의 수, T는 도금되는 금속의 두께(inch), K는 시편의 고유 상수로 본 제품의 경우 0.471로 정하였다.

박막의 조성분석은 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. 한편 자기적 특성을 vibrating sample

magnetometer(Model 880, ADE technologies Inc.)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2의 (a)와 (b)는 전류밀도를 5 mA/cm^2 와 20 mA/cm^2 로 하여 서로 다른 두 용액의 온도(25°C , 70°C)에서 제조한 박막에서 에너지 분산 분광기로 측정된 증착된 Fe의 양을 용액 내에 Fe 이온과 Ni 이온의 합에 대한 Fe 이온의 양으로 표시한 조성비로 나타낸 결과이다. 용액의 온도가 70°C 인 경우 용액에 Fe 이온의 양이 많아도 도금된 막에 증착된 Fe의 양이 상대적으로 적게 전착되었다. 이런 현상은 전류밀도가 낮은 경우가 더 심하게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 Fe의 도금 반응도가 70°C 에서는 낮기 때문이라고 사료된다. 문헌에 의하면 이와 같은 현상을 비정상(Abnormal)이라고 한다. 이

러한 Ni-Fe의 비정상적 동시전착은 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔는데^{14,15)} 참고문헌에 의하면 비이상적인 상호증착은 표면의 pH가 ferrous hydroxide를 형성할 만큼 충분할 때 일어나고 이것은 전극 위에 선택적으로 흡착되어 Fe의 증착을 방해하기 때문이라고 설명하고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 한편, 용액의 온도를 25°C 하여 실험한 결과 70°C 에서는 다르게 용액내의 Fe 양이 적어도 도금된 막의 Fe 양이 많이 나왔다. 즉 Fe의 반응성이 Ni 보다 더 크다고 사료되고 이런 현상은 정상 즉 정상적인(Normal) 현상이라 한다. 이러한 현상 역시 전류밀도가 큰 쪽이 더 분명하게 나타남을 알 수 있었다.

그림 3은 20 mA/cm^2 의 전류밀도로 25°C 와 70°C 의 용액으로 제조한 박막의 XRD에 의한 상 분석 결과이다 그림 2의 (b)의 결과에서 25°C 의 용액에서는 Fe의 증착이 용액의 Fe 농도에 대체로 비례하여 생성된 상의 구조는 Fe의 bcc 구조에 Ni원자

Fig. 2. Variation of Fe content with the ratio of Fe ion concentration over total metal concentration of baths: (a) $\text{CD} = 5 \text{ mA/cm}^2$, (b) $\text{CD} = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Fig. 3. XRD patterns of electrodeposited Ni-Fe thin films with different compositions at various solution compositions: (a) 1.5Fe, (b) 1.2Fe+0.3Ni, (c) 0.9Fe+0.6Ni, (d) 0.75Fe+0.75Ni, (e) 0.3Fe+1.2Ni, (f) 1.5Ni.

Fig. 4. Variation of current efficiency with the ratio of Fe ion concentration over total metal ion concentration: (a) CD = 5 mA/cm², (b) CD = 20 mA/cm².

Fig. 5. Variation of film stress of electrodeposited Ni-Fe thin film with the ratio of Fe ion concentration over total metal ion concentration: (a) CD = 5 mA/cm², (b) CD = 20 mA/cm².

가 고용되는 형태로 나타났고, 70°C의 용액에서는 0.9Fe+0.6Ni 용액까지는 fcc 구조를 갖는 Ni에 Fe가 고용되다가 그 이상의 Fe 농도에서는 반대로 bcc 구조를 갖는 Fe에 Ni이 고용되는 형태로 도금 되는 것을 알 수 있었다. 즉 용액의 온도에 따라 그리고 조성에 따라 host 금속이 달라짐을 알 수 있었다. 또한 금속이 각각 증착되는 것이 아니라 합금 형태로 증착된다는 사실을 확인할 수 있었다.

그림 4의 (a)와 (b)는 용액의 온도가 25°C와 70°C인 상태에서 전류밀도를 5 mA/cm²와 20 mA/cm²를 걸어 증착 한 박막의 용액의 조성에 따른 전류효율을 나타낸 결과이다. 전류밀도가 5 mA/cm²인 경우 상온에서는 전류효율이 80% 이하였고, 70°C에서는 Fe 이온의 농도 작은 영역에서는 90% 정도를 나타

냈으나 Fe 이온의 농도가 커질수록 전류 효율은 감소하는 경향을 보였다. 전류밀도가 20 mA/cm²인 경우에는 전류효율은 전 조성 범위에서 두 온도 모두 80% 이상으로 높게 나타났다. 그러나 특이한 점은 두 경우 모두 높은 온도의 용액의 경우 전류 효율이 파동 형태의 곡선을 나타냄을 보았다. 이는 온도가 높은 경우 용액 내의 온도 편차로 인한 교반 과정에서의 대류 현상으로 이러한 결과가 나온 것으로 판단된다.

그림 5의 (a)와 (b)는 전류밀도를 5 mA/cm²와 20 mA/cm²로 하여 증착된 박막의 스트레스를 증착된 Fe의 양에 따라 나타낸 그래프이다. 5 mA/cm² 전류밀도로 증착한 경우 용액 온도가 25°C인 용액으로 증착한 박막의 스트레스는 70°C의 용액에서

증착된 박막의 스트레스 보다 전반적으로 높게 나타났고, 25°C의 용액의 경우 Fe 증착량에 따라 스트레스는 조금씩 감소하다 Fe 이온의 상대농도가 0.8 이상에서 급격히 감소하였다. 그러나 70°C의 용액의 경우는 스트레스는 조성 변화에 따라 포물선 형태를 보였고, Fe 이온농도와 Ni 이온 농도가 같은 x 축의 0.5에서 높게 나타남을 알 수 있었다. 전류 밀도가 20 mA/cm²로 도금한 경우 25°C 용액의 경우 용액의 Fe 농도 증가에 따라 거의 직선적으로 감소하는 모습을 보였고 용액의 온도가 70°C인 경우는 완만한 포물선 형태의 결과를 얻었다.

그림 6은 Fe 증착량에 따른 막의 스트레스 결과이다. Fe의 증착량은 그림 2에서 본 바와 같이 용액의 온도에 따라 달리 나타났으므로 증착된 Fe 양에 따른 스트레스 변화는 그림 5에서의 경향과 약간 다른 경향을 나타낼 수 있었다. 5 mA/cm²의 전류밀도로 증착하는 경우에는 용액의 온도가 25°C로 낮은 경우에는 Fe 증착량이 80 at.%까지 거의 변화가 없다가 이 이상에서는 Fe 증착 양에 따라 스트레스는 급격히 감소하였다. 그러나 70°C의 용액으로 증착된 막은 Fe가 15 at.%일 때 스트레스가 최대를 보이다 감소하였다. 20 mA/cm²의 전류밀도로 증착한 경우는 5 mA/cm²의 전류밀도로 증착한 경우와 유사한 경향을 보였다.

그림 7은 용액의 온도가 25°C와 70°C인 각각 다른 용액을 이용하여 5, 20 mA/cm²의 전류밀도로 제조한 금속 막의 표면의 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조사진이다. 용액온도가 25°C이고 전류밀도가 5 mA/cm²인 조건에서 증착된 박막에서는 입자 크기가 작고 대체적으로 비슷하여 스트레스도 600 MPa

이상으로 크게 나타났다가 순수한 Fe 용액에서는 입자가 약간 커지고 덜 조밀해짐을 알 수 있었고 이것이 스트레스를 감소시킨 것으로 사료된다. 전류밀도가 20 mA/cm²인 경우(b)는 입자 크기는 크게 변화는 없지만 Fe의 농도가 커질수록 막의 표면에 공극이 생기는 것을 확인 하였는데 이것으로 스트레스가 감소된 것으로 사료된다. 용액 온도가 70°C인 경우 Fe나 Ni 단일 금속 박막의 경우가 합금박막보다 입자크기가 큰 것을 알 수 있었다. 이 결과와 앞의 그림 4의 스트레스 결과와 대비해 보면 단일 금속의 스트레스는 약 100 MPa인 반면 합금 조성의 박막에서는 이보다 스트레스가 크게(300 MPa 정도) 나온 것으로 보아 막의 입자 크기와 스트레스는 반비례하는 특성이 있음을 알 수 있다.

그림 8은 70°C 용액에서 증착한 막의 Fe 증착량에 따른 parallel coercivity(보자력)과 squareness(직각도) 결과이다.보자력이란 자성체를 자화시키지 않은 상태로 되돌아가는데 있어 필요한 반대 방향으로 걸어 주어야 하는 외부 자장을 말한다. 그림에서 보는 바와 같이 보자력은 Ni-Fe 증착량에 따라 변하는데 일반적으로 Fe 증착량이 15~20 at.%까지는 급격히 감소하다가 그 이상에서 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 그리고 직각도 역시 Fe 증착량이 10~20 at.%에서 가장 작게 나타났다. 그러나 두 경우 모두 전류밀도에는 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이런 현상은 증착막의 미세구조와 입자크기 이에 따른 스트레스와 관련이 있었다. 즉 입자크기가 작으면 막의 스트레스는 증가하고 보자력과 직각도는 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6. Variation of film stress of electrodeposited Ni-Fe thin film with Fe content: (a) CD = 5 mA/cm², (b) CD = 20 mA/cm².

Fig. 7. Surface morphologies of electrodeposited Ni-Fe thin films with different solution temperature and current density: (a) 25°C, 5 mA/cm², (b) 25°C, 20 mA/cm², (c) 70°C, 5 mA/cm², (d) 70°C, 20 mA/cm².

Fig. 8. Magnetic properties of electrodeposited Ni-Fe thin films with the Fe contents at 70°C bath solution: (a) coercivity, (b) squareness.

4. 결 론

Ni-Fe 나노박막을 여러 가지 조성의 강염산염 용액을 이용하여 25°C와 70°C로 달리하고 5 mA/cm²

와 20 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 전기도금법으로 제조하여 얻은 Ni-Fe 나노 박막의 스트레스 및 자기적특성(보자력, 직각도)을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 25°C의 저온 용액으로 제조한 Ni-Fe 박막에서는 Fe가 더 우선적으로 증착하는 정상적인 전착이 일어났고, 고온인 70°C인 용액으로 제조한 박막은 Fe의 증착이 작게 되는 비정상적인 동시전착이 일어남을 알 수 있었고 막은 합금으로 증착되었다.

2. 용액내의 Fe의 농도가 적을수록 전류 효율이 높게 나타났고, 전반적으로 낮은 전류밀도 보다 높은 전류밀도에서 더 큰 전류 효율을 가진다는 것을 알 수 있었다.

3. 25°C인 용액으로 증착한 박막의 스트레스는 70°C의 용액에서 증착된 박막 보다 전반적으로 높게 나타났고, 25°C에서는 Fe 증착량에 따라 Fe양이 80% 증착된 박막의 경우까지는 스트레스가 크게 변하지 않았으나 70°C에서는 Fe 증착량에 따라 스트레스는 포물선 형태를 보였는데 이는 막의 미세 구조와 관련이 있다고 사료된다. 또한 막의 입자크기와 스트레스는 반비례하는 경향을 보였다.

4. 박막의 자기적 특성(보자력, 각형비)은 Fe 증착량이 10~20 at.% 근처에서 최소가 됨을 알 수 있었고, 이때 스트레스가 큰 것으로 보아 자기적 특성과 스트레스 그리고 입자의 크기는 관련성이 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. F. E. Atalay, H. Kayaa, S. Atalay, S. Tari, J. Alloys and Com. and Phys., 458 (2009) 469.
2. V. S. Rania, S. S. Yoon, B. P. Raoc, C. Kim, Mater. Chem. and Phys., 112 (2008) 1133.
3. R. L. White, R. M. H. New, R. F. W. Pease, IEEE Trans. on Magnetics, 33 (1997) 990.
4. T. Osaka, Electrochim. Acta, 44 (1999) 3885.
5. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, Electrochem. Comm., 7 (2005) 275.
6. 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.
7. F. E. Rasmussen, J. T. Ravnkilde, P. T. Tang, Sensors and Actuators A, 92 (2001) 242.
8. S. Guan, B. J. Nelson, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) C90.
9. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Sverdlov, Mater. Sci. Eng. A, 302 (2001) 18.
10. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press New York, (1963) 84.
11. N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2886.
12. N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2892.
13. N. V. Myung, L. Lim, J. P. Fluerial, M. Yun, W. West, D. Choi, Nanotechnology, 15 (2004) 833.
14. J. Vaes, J. Fransaer, J.-P. Celis, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 3718.
15. J. Vaes, J. Fransaer, J.-P. Celis, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) C56.
16. B. K. Koo, B. Y. Yoo, Surface and Coating Technology, 205 (2010) 740.