≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 2, April 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.2.042

전기도금법을 이용한 니켈-철 박막의 물성과 자성 조절

서호영 · 남경호 · 홍기민*
충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 궁동 220번지, 305-764

(2012년 2월 21일 받음, 2012년 3월 19일 최종수정본 받음, 2012년 3월 21일 게재확정)

니켈-철 합금 박막의 성분을 연속적으로 변화시키는 방법을 조사하였다. 일정한 전해액에 가해지는 도금 전류와 전압의 변화에 따라 박막 내 니켈과 철의 상대적 함유량의 조절이 가능했는데, 그 결과 도금 박막의 보자력, 각형비 및 포화자기장이 변화하였다. 정전류도금과 정전압 도금 방법으로 박막 내 철의 함유량을 증가시킴에 따라 박막의 입도는 증가하였고 보자력은 감소하는 경향을 나타내었다.

주제어 : 전기도금, 박막, 니켈, 철, 조성, 입도, 보자력

I. 서 론

니켈-철 합금 박막은 연자성체의 대표적인 물질로 두 금속의 상대적 함유량에 따른 다양한 자기적 특성의 변화가 있어 자기기록 장치, MEMS(micro electro-mechanical system) 소자 및 각종 센서 소자로 널리 사용되고 있다[1]. 니켈-철 합금 박막을 제작하는 방법 중 전기도금법은 진공 장비를 이용하는 방법에 비하여 낮은 비용으로 고순도의 박막을 빠른 시간에 얻을 수 있다는 장점이 있다[2-4]. 이 방법으로 합금 박막을 제작하는 경우 전류밀도와 인가전압, 도금온도, 전해액의 조성 및 pH 등을 조절하여 박막의 조성을 쉽게 변화 시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

니켈-철 합금 도금용 전해액으로는 $NiSO_4$-$FeSO_4$을 기본으로 하는 조성과[5] $FeCl_2$-$NiCl_2$를 기본으로 한 조성[6] 등 두 종류의 전해액이 주로 사용되고 있다. $NiSO_4$-$FeSO_4$ 기반 전해액은 주로 퍼멀로이의 제작에 주로 이용되고 있으며 다양한 유기첨가제를 활용할 수 있다는 장점이 있지만[7] 우수한 물성의 도금 박막은 철의 함량이 20~30 %의 영역으로 제한된다는 제약 조건이 있다. 반면에 $FeCl_2$-$NiCl_2$ 기반 전해액은 철의 함유량이 80 %인 박막을 얻을 수 있지만 이 경우에도 두 금속의 상대적 함유량을 10 % 이내의 정확도로 조절하기는 용이하지 않다[6]. 이는 전기도금 시 일정한 전류밀도 이상에서는 도금 속도가 지수함수적으로 증가하는 특성에 기인하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 전기도금법으로 조성이 연속적으로 변화하는 니켈-철 합금 박막을 제작하기 위해서는 도금 전류와 전압의 미세한 조절이 필요하다.

본 연구에서는 전기 도금법을 이용하여 니켈-철 박막을 제작 중 도금 조건 즉 공정 변수를 변화함으로써 도금 박막에 대한 물성의 조절을 시도하였다. 전류밀도를 변화시키는 정전류방법과 인가전압을 변화시키는 정전압방법의 적용 과정에 도금온도를 달리하여 니켈과 철의 성분비의 연속적 조절을 시도하였으며, 이에 따르는 결정립 크기와 보자력 등 자성의 변화를 유도하였다.

*Tel: (042) 821-5456, E-mail: kmhong@cnu.ac.kr

II. 실험방법

니켈과 철의 동시도금용 전해액은 0.9 M $FeCl_2 4H_2O$, 0.6 M $NiCl \cdot 6H_2O$, 1.0 M $CaCl_2$, 및 0.03 M L-ascorbic acid를 증류수에 용해하여 제조하였다. 작용전극(working electrode)은 Cu(20 nm)/Ti(20 nm)/Si, 상대전극(counter electrode)은 Pt 판, 기준전극(reference electrode)으로는 상용의 Ag/AgCl 전극을 이용하였다. 정전류도금방법으로는 도금전류밀도를 5~25 mA/cm^2의 영역에서, 정전압도금방법에서는 인가전압을 0.65~0.90 V 영역에서 조절하였다. 전해액의 온도는 20~70 °C에서 10 °C 간격으로 조절하였는데 도금 중 전해액의 온도는 최대 ± 1 °C 이내의 안정도를 유지하였다. EDS(energy dispersive spectrometer, S-4800, HITACHI)로 니켈-철의 성분비를 분석하였고, 입도는 XRD(x-ray diffractometer, Ru-200B, RIGAKU) 분석 스펙트럼에 Scherrer 공식(Scherrer's formula)을 적용하여 측정하였다. AGM(alternating gradiant magnetometer, 2900, MicroMag)으로 보자력, 각형비 및 포화자기장 등을 측정하였다.

III. 연구결과 및 고찰

정전류도금법을 이용하여 제작한 박막의 조성 변화를 조사하였다. Fig. 1에 5, 10, 15, 20, 25 mA/cm^2의 전류밀도와 20~70 °C의 도금액온도에서 정전압 방법으로 제작된 박막 내

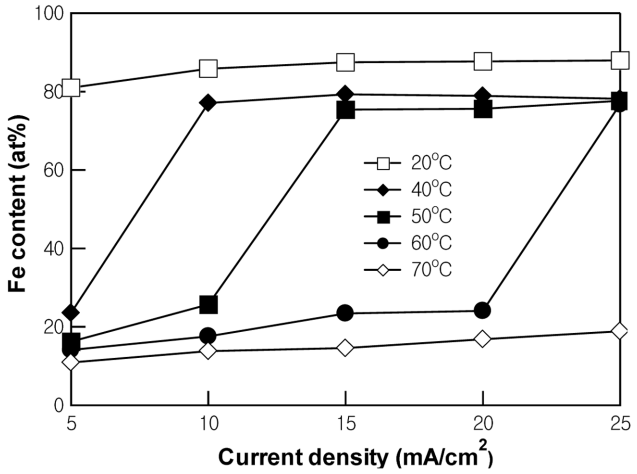

Fig. 1. Variation of Fe content by changes of plating current densities in galvanostatically electroplated Ni-Fe thin films at various bath temperatures.

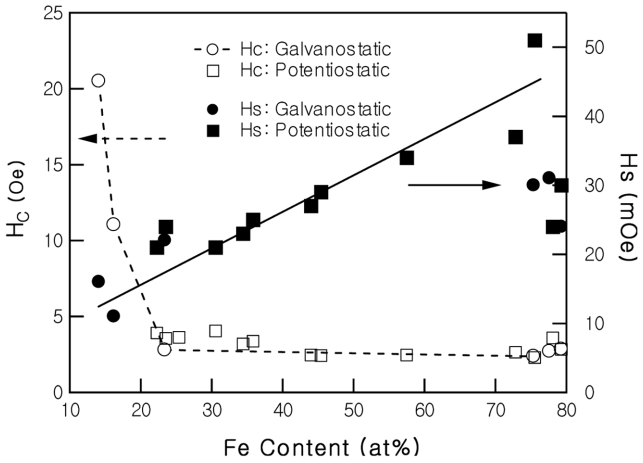

Fig. 3. Changes of coercivity and saturation magnetic field as Fe content in the film was varied between 15 and 80 %.

철 함유량 측정 결과를 보였다. 도금액의 온도가 20°C인 경우 도금전류밀도가 5~25 mA/cm^{2}의 영역에서 변화하여도 박막 내 철의 함유량은 약 80 %를 유지하며 큰 변화를 나타내지 않았다. 도금액온도가 40 °C일 때는 전류밀도의 변화에 따라 철의 함유량이 급격하게 바뀌었는데, 전류밀도가 5 mA/cm^{2}일 때 20 %인 철의 함유량이 10~25 mA/cm^{2}의 전류밀도 영역에서 80 %로 급격히 증가하였다. 철의 함유량이 급격히 증가하는 경향은 도금액 온도가 50, 60 °C일 때에도 나타나는데, 도금액온도가 50 °C일 때는 15 mA/cm^{2}의 전류밀도에서, 도금액온도가 60 °C일 때는 20 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 철의 함유량이 20 %에서 80 %로 급증하였다. 도금액의 온도가 70 °C일 때는 전류밀도의 변화에 무관하게 철의 함유량이 약 20 %에서 변화하지 않았다. 일정한 도금액의 온도 하에서 전류밀도를 미세하게 조절하여도 철 함유량의 점진적인 조절은 용이하지 않았다.

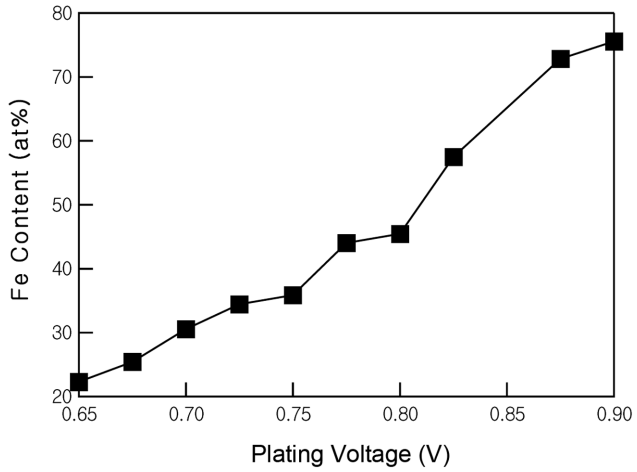

Fig. 2. Dependence of Fe content on plating voltage in potentiostatically electroplated Ni-Fe thin films at 40 °C of bath temperature.

정전류도금법을 이용하는 경우 철의 함유량은 20 %와 80 %의 영역에 국한되어 있으므로 정전압도금방법으로 철의 상대적 함유량을 20~80 % 영역으로 조절하는 방법을 모색하였다. Fig. 2에 보인바와 같이 40 °C의 도금 용액에 가해지는 전압을 0.65 V에서 0.90 V로 점진적으로 증가시킴에 따라 도금 박막 내 철의 함량은 22 %에서 76 %로 거의 선형적으로 증가하였다. 그러나 정전압도금법은 20 % 이하와 80 % 이상의 철 함유량 제작에는 정전류도금법에 비해 안정성이 상대적으로 낮았다. 이러한 특성은 전해액의 온도를 변화하여도 유사한 경향을 보였다.

Fig. 3에 철의 함유량에 따른 보자력과 포화자기장을 정리하였다. 정전류 방법으로는 철의 함유량을 15~25 %의 영역에서 조절할 수 있는데, 철의 함유량 증가에 따라 보자력은 20 Oe에서 4 Oe로 급격히 감소한다. 정전압방법으로 제작한 박막은 철 함유량이 25~80 % 영역에서 분포하며 3~4 Oe의 보자력을 지닌다. 포화자기장은 대체로 철의 함유량에 비례하는 경향을 보이지만 철 함유량이 75 % 이상인 경우에는 선형성에서 벗어남을 알 수 있다.

XRD로 분석한 입도와 보자력과의 관계를 Fig. 4에 보였다. 입도가 7~19 nm의 영역에서 증가함에 따라 보자력은 선형적으로 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 연자성체의 보자력은 입도(D)와 밀접한 관계가 있어, $D < 50$ nm 일때, $H_C \propto D^6$이고, $D > 50$ nm일때, $H_C \propto D^{-1}$의 관계가 있다고 알려져 있다[6]. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 입도가 20 nm 이하인 박막에 대하여 $H_C \propto D^6$보다는 $H_C \propto D^{-1}$의 관계가 나타나고 있는데, 이를 해석하기 위해서는 보다 깊이 있는 분석

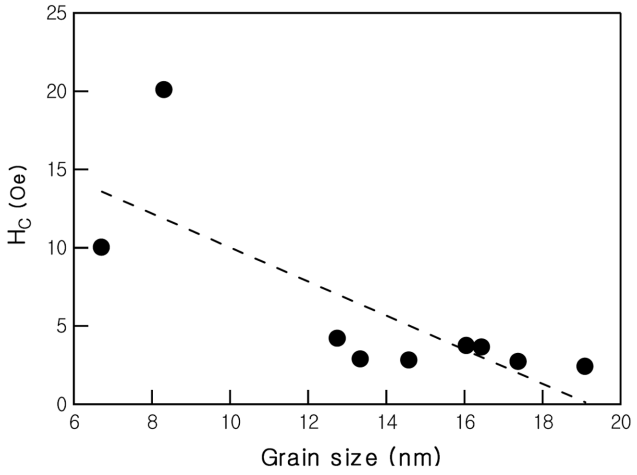

Fig. 4. Dependence of coercivity on grain size of the deposits. The dotted line is a fit to data.

이 필요한 것으로 보인다.

IV. 결 론

전기도금법으로 다양한 비율의 함유량을 갖는 니켈-철 합금박막을 제작할 수 있었다. 정전류 도금법을 이용하여 제작된 박막은 온도에 따라 특정한 전류밀도에서 급격하게 함유량이 변하였고, 정전압도금법을 이용하였을 때 점진적인 함유량 변화를 갖는 박막을 제작할 수 있었다. 또한 도금조건을 변화시켜 결정립의 크기를 조절할 수 있고 결정립의 크기가 증가하면 보자력은 감소하는 경향을 볼 수 있었고. 포화자속밀도를 조절할 수 있음을 보였다. 본 연구에서는 한 종류의 전해액만을 이용하였는데, 철과 니켈 이온의 상대적 함유량과 pH등을 변화시켜 다양한 전해액을 제조하고 넓은 영역의 전류밀도와 정압을 가하면 더 광범위한 영역의 함유량에 대한 미세 조절이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2011년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

참고문헌

[1] P. Kaspar, A. Tipek, M. Malatek, and L. Kraus, J. Magn. Magn. Mater. **254**, 633 (2003).
[2] R. D. Shull and L. H. Bennett, Nanostruct. Mater. **1**, 83 (1992).
[3] M. j. Aus, B. Szpunar, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K. T. Aust, Scripta Mater. **27**, 1639 (1992).
[4] A. M. El-Sheril, U. Erb, V. Krstic, B. Szpunar, M. J. Aus, G. Palumbo, and K. T. Aust, MRS Symp. Proc. **238**, 173 (1993).
[5] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, and J.-Ph. Ansermet, Appl. Phys. Lett. **65**, 3019 (1994).
[6] Y. Rheem, B. Yoo, B. K. Koo, and N. V. Myung, Phys. Status Solidi A **204**, 4021 (2007).
[7] H. Lee, W. Bang, K. Hong, Y.-D. Ko, J.-S. Chung, and H. Lee, J. Kor. Magn. Soc. **19**, 138 (2009).
[8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Wiley, New York (2001).
[9] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26**, 1397 (1990).

Control of Material Properties and Magnetism of Electroplated Nickel-iron Thin Films

Hoyoung Seo, Kyung-Ho Nam, and Kimin Hong*
Department of Physics, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 21 February 2012, Received in final form 19 March 2012, Accepted 21 March 2012)

We have studied a means to control the composition of nickel-iron thin films. By changing current and voltage applied to a electroplating electrolyte we could manipulate the relative concentration of nickel and iron in the thin films, which caused variations of coercivity, squareness, and saturation magnetic field. As we increase the content of iron in the thin films by using potentiostatic and galvanostatic plating, the grain size was increased and the coercivity was reduced.

Keywords : electroplating, thin film, nickel, iron, composition, grain size, coercivity