Electrodeposition법에 의한 Fe-Ni 나노박막 및 나노선 제조 및 특성

구본급, 신동율, 정우람, 정상옥*, 김대용*, 최목련*
한밭대학교, *(주)한국반도체소재

Fabrication and Properties of Fe-Ni Nano Thin Film and Wire by Electrodeposition Method

Bon-keup Koo, Dong-yul Shin, Woo-ram Jung, Sang-ok Jung*, Dae-yong Kim* and Mok-ryeon Choi*
Hanbat National Univ., KOSEM

Abstract : The mechanical properties of micro-hardness and internal stress of Ni-Fe alloy thin film made by electrodeposition method have been measured as a function of bath composition and current density. And also the microstructure of 200Å Ni-Fi nanowires made using anodic aluminum oxide(AAO) templates by electrodeposition method have been observed by SEM as a function of ultrasonic treatment time and bath composition.

Key Words : Electrodeposition, Fe-Ni nanowire and film, stress, anodic aluminum oxide(AAO) templates

1. 서 론

Electrodeposition기술은 상온상압에서 비교적 저렴한 장비를 사용하여 간편한 공정제어를 통해 빠른 속도로 복잡하고 정밀한 형상의 박막을 제조할 수 있을 뿐 아니라 간단한 방법으로 나노선을 제조할 수 있다는 장점 때문에 최근 컴퓨터 read/write head[1], microelectromechanical system(MEMS) [2], ULSI소자[3] 및 센서 등에 사용되는 금속 및 반도성산화물 박막 및 나노선를 만드는데 폭 넓게 이용되고 있다. [4]

Fe-Ni 박막재료는 연자성 재료로 우수한 자기적 특성 때문에 computer 하드 드라이브의 헤드로 널리 사용되어지고 있고, Fe-Ni 나노선 역시 높은자기저항(GMR)재료 및 Patterned magnetic recording media로 사용되다. 한편 Fe는 뛰어난 환원성 때문에 비소나 TCE 등의 난분해성 재료의 분해에 매우 적합한 재료라 알려져 있어 나노분말 또는 나노선을 이용하여 효율적으로 난분해성 재료를 제거할 수 있는 연구도 활발히 진행되어지고 있다.

이러한 나노선을 제조하는 방법에는 nano-lithography, step-edge decoration, template에 의한 방법 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 이용하는 방법에는 폴리머 template이나 anodic aluminum oxide (AAO) template이 있는데 이중 AAO template을 이용하는 것이 나노선을 제조하는 가장 경제적인 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 Fe-Ni 나노박막을 전기화학적 증착법으로 제조하여 박막의 기계적 특성(내부응력 및 미세경도)에 미치는 용액조성과 전류밀도의 영향을 관찰하였고, 또한 Fe-Ni의 나노선을 AAO template을 이용하여 제조한 후 초음파로 응력을 주어 변형되는 형상과 기계적 특성과의 상관관계를 고찰하여 Fe-Ni의 자기적 응용 뿐 아니라 화학적응용의 가능성도 함께 고찰하였다.

2. 실 험

Fe-Ni 박막과 나노선은 acidic chloride bath를 사용하여 용액을 제조하였다. chloride bath의 용액 조성은 x M $FeCl_2$ + (1.5-x) M $NiCl_2$ + 1.0 M $CaCl_2$ + 0.05 M L'ascobic acid를 사용하여 Ni와 Fe이온의 비를 달리하여 여러 가지 조성의 용액을 제조하였다. 여기서 $CaCl_2$는 지지전해질(supporting electrolyte)로 그리고 L'ascobic acid는 용액에서 Fe이온의 산화를 최소화하게하기 위해 첨가된 첨가제이다. 용액은 상온에서 pH는 0.3으로 고정하여 실험하였는데 pH의 조정은 HCl과 NaOH로 하였다. 박막의 제조에는 Specialty Testing & Development사의 PN1194 Cu test strip을 사용하였다. 먼저 test strip을 산 처리 한 후 도금용액에 넣어 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat, Model 173을 이용하여 5-20 mA/cm^2의 전류밀도로 120 C의 전하량을 주어 제조하였다. 제조한 박막은 정밀하게 무게의 변화를 측정하여 이를 통해 도금 막의 두께를 측정하였고 strip 사이의 변형을 deposit stress analyzer(Model 683, Special Testing & Development Co.)로 측정하여 내부 응력을 측정하였고, 도금막의 미세경도를 AKAHSI사 HM-123 Microhardness Tester로 측정하였으며 박막의 조성과 미세구조 그리고 상변화를 SEM과 EDS 및 XRD로 측정하였다.

또한 나노선은 200나노미터의 기공직경과 0.45의 기공률을 갖고 있는 AAO template(Anodisc, Wattman Inc, England)을 이용하여 제조하였다. AAO template 한쪽 면에 전도성을 주기 위하여 seed layer로서 Au를 스파터링 하였다. 그런 후 AAO template를 상온에서 용액에 넣어 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 5, 10, 20mA/cm^2의 전류밀도로 60 C의 전하량을 주어 제조하였고, 도금이 끝난 후 AAO template를 5 M NaOH 용액으로 제거하여 나노선

을 얻었다. 나노선을 이소프로필알코올에 보관하였고, 초음파 응력에 의한 변형을 관찰하기 위해 초음파 세척기에 넣어 15분에서 900분 까기 초음파 처리하여 초음파 시간에 따른 나노선의 변형을 전자현미경으로 관찰하여 기계적 성질과의 상관관계를 규명하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 용액에서 Fe이온과 Ni이온의 합에 대한 Fe 이온의 양에 따른 도금막에 도금된 Fe의 양을 EDS로 측정하여 나타낸 결과이다. 용액의 Fe 이온의 양에 따라 포물선 적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Fe의 증착이 더 선택적으로 진행함을 알 수 있었다. 그리고 Fe 이온의 증가에 따라 막의 내부응력과 미세경도는 그림 2에서 보는바와 같이 Ni의 도금양이 많을수록 내부응력은 높게 나타났으며 미세경도는 Fe가 많이 증착될수록 높게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 XRD 측정결과 Ni의 결정구조는 FCC 이며, Fe의 구조는 BCC 이므로 Ni의 연성이 커서 경도가 적게 나타난 것으로 사료된다.

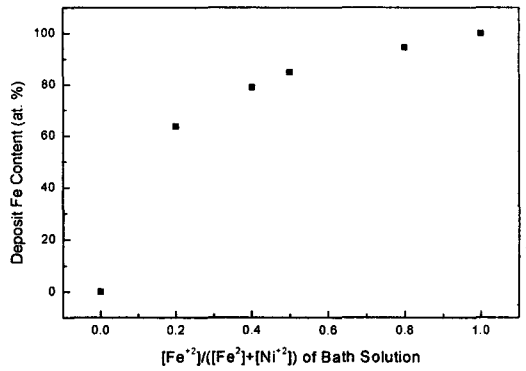

그림1. Fe-Ni 용액내의 Fe이온의 양에 따른 Fe 증착량의 변화.

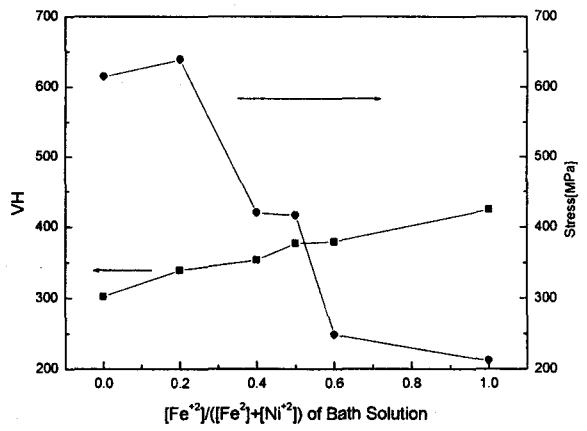

그림 1. Fe-Ni 박막의 미세경도와 내부 Stress.

그림3은 Electrodeposition법으로 제조한 Fe와 Ni 나노선의 초음파 시간에 따른 현상의 변화를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Ni의 경우 초음파시간에 따라 나노선의 형상이 변형되어 단락되지 않고 마치 실지렁이 모양으로 되어짐을 알 수 있었고, Fe 나노선의 경우는 초음파 처리에 따라 나노선이 절단되어 작은 크기로 되어 짐을 알 수 있다. 이는 그림 2의 결과로 보아 Fe는 경도가 높아 초음파 응력으로도 단락되고 Ni는 경도가 낮고 연성이 있어 초음파 응력에 의해 꺾여서 꼬여진다는 것을 알 수 있다.

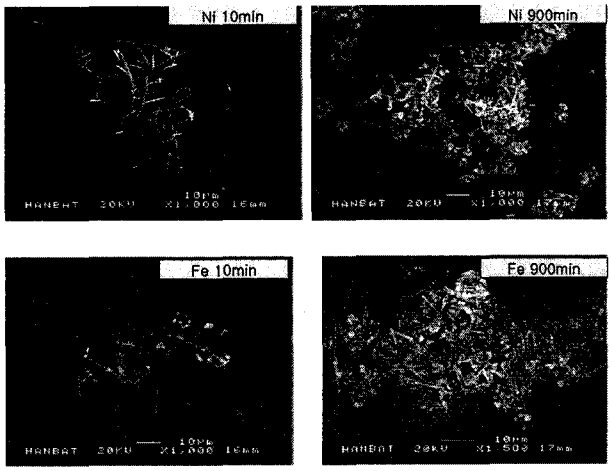

그림 3. 초음파 시간에 따른 Ni, Fe 나노선의 형상변화

4. 결 론

Fe-Ni 나노박막의 경우 용액의 Fe이온의 양에 따라 내부응력은 감소하였고, 미세경도는 직선적으로 증가하였다. Fe-Ni의 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 꺾기고 꼬여지는 형태로 나타났는데 이는 재료의 미세경도와 밀접한 관련성이 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한밭대학교 산학협력중심대학 2차년도 사업의 산학협력과제의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

[1] R. L. White, R. M. H. New and R. F. W. Pease, IEEE Trans. on Magnetics, Vol. 33, No. 1, p. 990, 1997.

[2] F. E. Rasmussen, J. T. Ravnkilde, P. T. Tang, Sensors and Actuators A, Vol. 92, p. 242, 2001.

[3] A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Sverdlov, Materials Science and Engineering, A302, p. 18, 2001.

[4] S. Saedi, M. Ghorbani, Materials Chemistry and Physics, Vol. 91, p. 417, 2005