

퍼멀로이 박막의 형성과 자기 특성에 미치는 무전해도금 조건 및 열처리의 영향

양성훈 · 박종완

한양대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Electroless Plating Conditions and Heat Treatment on The Morphology and Magnetic Properties of Permalloy Thin Films

Sung-Hoon Yang and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

초 목 무전해도금법에 의한 퍼멀로이 박막의 도금 최적조건 규명 및 자기적 특성 향상을 위하여 퍼멀로이 박막의 미세구조 및 자기적 특성 등을 연구하였다. 소지는 알루미늄을 사용하였으며, 환원제는 boron을 포함하는 Ni-Fe-B 도금막이 형성되는 DMAB(dimethylamine borane)를 사용하였다. 도금시 인가된 도금막이 무자장하에서 도금된 도금막과 비교하여 기공이 적고, 조밀한 막이 형성됨을 SEM을 통하여 확인하였다. 도금속도는 온도, pH, DMAB 농도가 증가할수록 증가하였다. 도금막에 함유되는 boron의 함량은 pH가 감소할수록, 온도와 DMAB 농도가 증가할수록 증가하였다. 도금막 보자력값은 300°C에서 1시간 열처리하였을 때 약 4.5Oe로 감소하였고, 포화자기유도값은 3~5kG 정도 증가하였다. 이때 포화자기유도값은 자장하에서 도금된 후 열처리한 도금막이 무자장하에서 도금된 후 열처리한 도금막에 비하여 1.7kG 정도 높았다. 또한 열처리 후의 도금막이 열처리 전의 도금막에 비하여 기공이 적고 조밀한 도금막을 형성함을 볼 수 있었다.

Abstract Microstructure and magnetic properties of permalloy thin film were investigated in terms of optimum plating condition for the permalloy thin film and improvement in magnetic properties by electroless plating. Alumina was used as a substrate and DMAB(dimethylamine borane) as a reducing agent resulting in the formation of Ni-Fe-B deposits. To exploit magnetic field effect plating was performed under two conditions, i.e., with an applied magnetic field and without an applied magnetic field. SEM photographs depict that deposits produced in an applied magnetic field have less porous and denser films compared to those of deposits without magnetic field. Plating rate increased with increasing plating temperature, pH, and DMAB concentration. Boron concentration in deposits was found to be proportional to the increase in the plating temperature and DMAB concentration, inversely proportional to pH. Coercive force of the deposits decreased to about 4.5 Oe after annealing for 1 hour at 300°C, as well as saturation magnetic induction increased by 3~5kG. Saturation magnetic induction of deposits underwent post-annealing after plating in the applied magnetic field was 1.7kG, higher than those of the deposits having post-annealing after plating without the magnetic field. Moreover, the post-annealing improved the density and surface smoothness of the deposits.

1. 서 론

Ni-Fe 합금에 대한 무전해도금은 1966년 A. F.Schmeckenbecher¹⁾가 차아인산염을 환원제로 사용하여 연구한 이래 1982년 M.Matsuoka²⁾ 등

은 DMAB를 환원제로, 1990년 Y.S.Chang³⁾ 등은 하이드라진(hydrazine)을 환원제로 하여 연구한 결과를 발표하였다.

연자성재료는 저탄소강을 시작으로 하여 1940년대 규소강과 퍼멀로이(permalloy)가 개

발되면서 발전하기 시작하여 1950년대에는 페라이트(ferrite) 계통의 연자성합금이 개발되어 왔다^{4,5)}. 이 중 퍼멀로이는 니켈함량이 35%에서 90%에 이르는 Ni-Fe 합금을 말한다⁶⁾. 퍼멀로이는 다른 연자성재료들에 비하여 낮은 보자력과 높은 투자율 등의 자기적 특성을 가지고 있어 예로부터 상업적으로 널리 사용되어 왔으며 아직까지도 변압기, 자기헤드, 자기센서, 철도재료 등으로 다양하게 이용되고 있다^{6~8)}. 이러한 퍼멀로이 박막의 형성은 주로 스퍼터(sputter)나 기상증착법(Vapor Deposition), 전기도금 등의 방법에 의하여 이루어졌다⁹⁾. 그러나, 스퍼터는 그 비용이 많이 들며 Evaporation은 조성을 맞추기 힘들다는 단점을 가지고 있으며, 전기도금법은 소지의 제한을 많이 받는다는 단점을 가지고 있다.

무전해도금은 전기도금에 비하여 도금속도가 느리고, 환원제가 비싸서 경제성이 떨어지거나 피도금체의 형상에 관계없이 균일한 두께의 도금이 얻어지며, 기공이 적고 내식성이 뛰어나며, 부도체 및 반도체에도 도금이 가능하고 활성화 처리에 따라서 선택적 도금이 가능하다는 장점을 지니기 때문에 무전해도금이 활발히 연구되고 있는 실정이다^{9~10)}.

따라서 본 연구에서는 알루미늄을 소지(substrate)로, DMAB를 환원제로 사용하여 무전해도금에 의한 니켈과 철의 조성비가 80:20이 되는 Ni-Fe 도금막 형성의 최적조건을 규명하고, 이때 퍼멀로이 박막의 자기적 특성 향상을 위해 열처리와 도금시 자장을 인가하여 이들 조건이 퍼멀로이 박막의 자기적 특성, 미세구조 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

퍼멀로이 시편 제작

실험에 사용한 도금조의 욕온도는 열선(heat coil)을 사용하여 올렸으며, water pump를 이용하여 욕 안의 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 자장하에서 도금하는 경우에는 구리선을 사용하여 시편에 자장을 걸어주면서 도금을 실시하였다. 실험에 사용한 α -Alumina 소지 표면의 활성화를 향상시키기 위하여 불순물을 제거하여야 하며, 또한 실험의 재현성을 유지시키기 위해서 본 실험에서는 아래와 같은 전처리 과정을 통하여 시편의 세척을 행하였다.

①유기물을 제거하기 위해 비눗물에서 3분간 초음파 세척

②유기물을 제거하기 위해 10% 아세톤 용액에서 3분간 초음파 세척

③밀착력을 향상시키기 위해 10% 황산 용액에서 10분간 세척

각 단계마다 증류수로 3분씩 초음파 세척하였다.

일반적으로 활성화 처리에 쓰이는 금속은 Ag 또는 Pd, Pt 등의 백금족의 금속들이 쓰이는데 본 실험에서는 이중 Pd를 활성화 용액의 금속염으로 사용하였다. 본 실험에서는 활성화 방법으로 민감화(sensitizing)-활성화(activation)법을 사용하였다. 이 방법은 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 민감화 용액에서 민감화 처리를 하여 친수성으로 되어 있는 표면에 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{Sn}^{4+}$ 의 반응을 일으키는 방법이다^{10,11)}. 본 실험에서 사용된 민감화 용액과 활성화 용액의 조성과 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 도금액의 금속염으로는 NiCl_2 와 FeCl_2 를 사용하였으며, 착화제는 sodium tartrate와 glycine을 사용하였고, 환원제로는 B가 도금막에 공석되는 DMAB(dimethylamine borane)를 사용하였다. 도금시 변수로는 pH를 6에서 9까지, 온도를 40°C에서 80°C까지, 환원제인 DMAB 농도를 16mM에서 40mM까지 변화시켰다. 또한 자장의 영향을 살펴보기 위하여 무자장하에서와 10e정도의 자장하에서 형성되는 도금피막의 제반특성을 비교하였다. 도금중 자장을 가해준 방법은 석영관에 구리선을 감은 후 시편을 석영관 사이에 넣고 전류를 가하여 시편에 수평한 방향으로 자장을 발생시켜 주었다. 도금액의 조성 및 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

퍼멀로이 도금막의 특성측정 및 분석

퍼멀로이 도금막의 두께측정은 단차계(α -step)를 이용한 방법과 밀도를 이용한 두 가지 방법을 이용하였다. 먼저 단차계를 이용한 방법은 퍼멀로이 도금막의 일부를 질산과 염산을 포함한 수용액($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{Distilled water} = 1:1:8$)으로 녹인 후 단차계의 탐침으로 긁어서 alumina 표면과 퍼멀로이 도금막의 두께 차이를 측정하고 이를 시간으로 나누어 도금

Table 1. Sensitizing and activation conditions.

	Composition	Temperature	Time
Sensitizing Solution	SnCl ₂ · 2H ₂ O 0.13 M 35% HCl 20ml/l	50°C	5min
Activation Solution	PdCl ₂ 4mM 35% HCl 10ml/l	50°C	5min

Table 2. Composition and Condition of Permalloy Plating Solution

Metal Source	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.04M
	FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.01M
Complexing Agent	Na ₂ C ₂ H ₄ O ₆ · H ₂ O	0.10M
	NH ₂ CH ₂ COOH	0.05M
Reducing Agent	DMAB	16mM~40mM
Plating Condition	pH	6~9
	Temperature	40°C~80°C

속도를 구하였다. 다음 밀도를 이용한 방법에서는 도금전의 질량과 도금후의 질량을 측정하여 질량 차이를 구한 후 이를 면적과 밀도를 나누어 도금속도를 측정하였다. 두 방법으로 측정된 두께는 거의 같은 값을 나타내었다. 본 실험에서는 두가지 방법 중 밀도를 이용한 방법을 주로 사용하였다. 퍼멀로이 도금막에 함유된 boron의 함량은 ICP(inductively coupled plasma)로 분석하였다.

자장하에서와 무자장하에서 도금되고 열처리된 퍼멀로이 피막의 결정구조를 X-ray diffractometer(XRD, Rikaku Geigerflex. RAD-C model)를 사용하여 조사하였다. Cu-K α 를 이용하여 가속전압 25kV, 전류 20mA, 속도는 10°/min로 실험하였다. 또한 자장하에서와 무자장하에서 도금된 퍼멀로이 피막의 표면형상을 주사전자현미경(SEM, JEOL. 35CF)를 사용하여 비교관찰하였다. 열처리 전후의 표면형상 역시 주사전자현미경을 이용하여 비교하였다. 퍼멀로이의 자기적 특성을 알아보기 위하여 자장하에서와 무자장하에서 도금된 도금피막의 이력곡선(hysteresis loop)을 B-H tracer를 이용하여 측정하였다. 또한 열처리에 의한 퍼멀로이 도금피막의 자기적 특성의 변화를 살펴보기 위하여 자장하에서와 무자장하에서 도금된 시편을 진공열처리로를 사용하여 300°C, 고진공(10⁻⁴torr)하에서 1시간 동안 열처리 실험하여 열처리 전과 열처리 후의 도금피막의 자기적 특성을 B-H tracer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

도금속도

온도, pH, DMAB 농도, 시간 등의 변수가 도금속도에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 1은 DMAB 농도 24mM, pH 8에서 1시간 도금했을 때 도금온도의 변화에 따른 도금속도의 변화를 나타낸 것이다. 도금온도가 증가함에 따라 도금속도는 거의 직선적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 자기촉매반응(autocatalytic reaction)이 더욱 활발하게 이루어지기 때문이라고 생각된다¹²⁾.

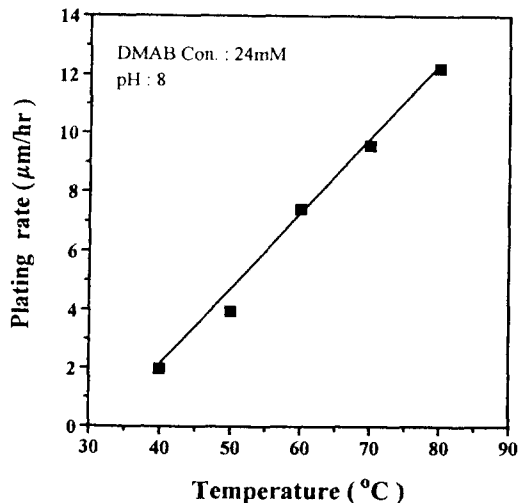


Fig. 1. Effect of plating temperature on plating rate.

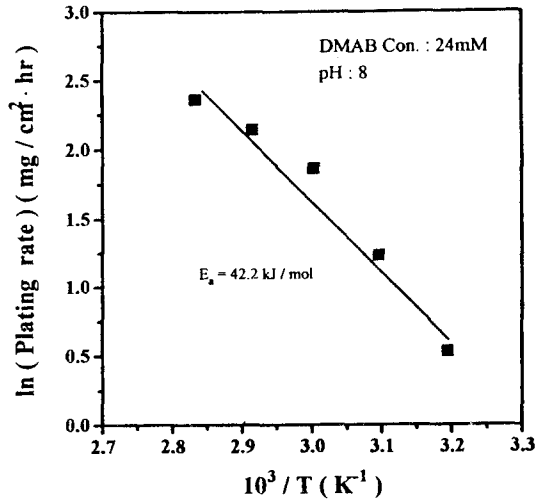


Fig. 2. Arrhenius plot of plating temperature vs. plating rate.

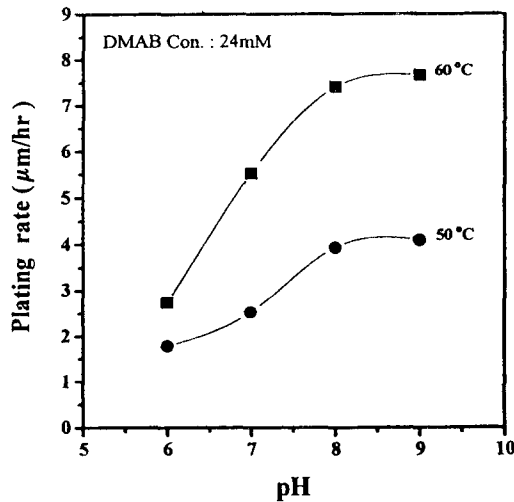


Fig. 3. Effect of pH on plating rate.

Fig. 2는 도금속도와 온도와의 관계를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 그래프에서 직선의 기울기로부터 활성화 에너지(activation energy, E_a)를 구할 수 있다. Arrhenius의 식에 따라 구한 활성화 에너지는 42.3kJ/mol이다.

Fig. 3은 DMAB 농도가 24mM이고, 도금은 온도가 각각 50°C와 60°C에서 pH의 변화에 따른 도금속도의 변화를 도시한 것이다. pH가 6에서 8로 증가함에 따라 도금속도가 증가함을 보여주고 있다. 이와 같이 pH가 증가함에 따라 도금속도가 증가하는 이유는 pH가 증가함

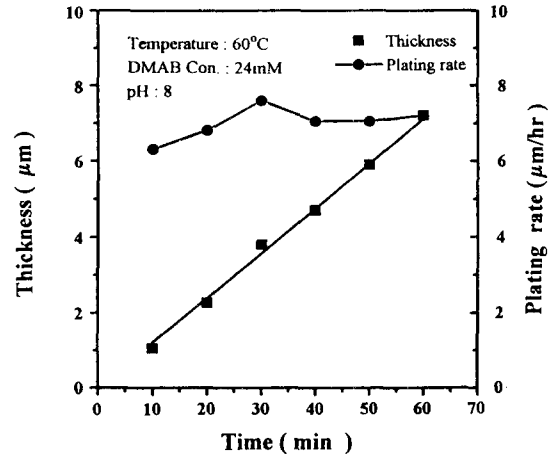


Fig. 4. Effect of plating time on plating thickness and plating rate.

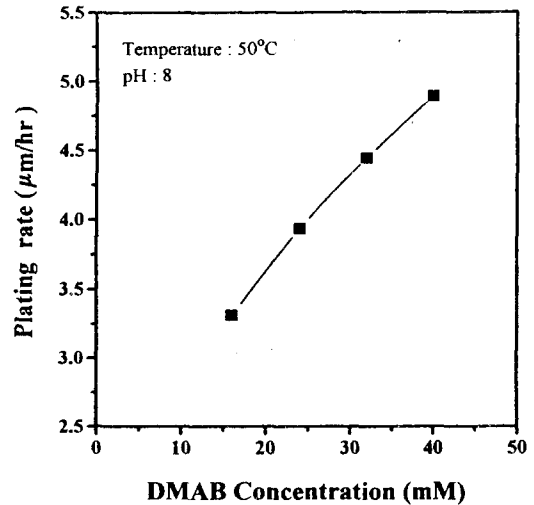


Fig. 5. Effect of DMAB concentration on plating rate.

에 따라 환원제와 금속이온간의 이온화경향의 차이가 증가하여 구동력이 커지기 때문이라고 생각된다. 또한 pH가 감소함에 따라 수소이온 농도는 증가하고, 이에 따라 착염의 용해도가 증가하여 유리이온의 농도는 증가하게 된다. Mallory¹³⁾ 등은 촉매면에서의 유리 이온 농도가 증가하면 환원제의 확산이 방해되어 도금속도가 감소한다고 보고하고 있다. pH 8 이상에서는 도금액의 분해가 일어나기 시작하기 때문에 도금속도의 증가가 둔화되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 시간에 따른 도금두께의 변화를 나

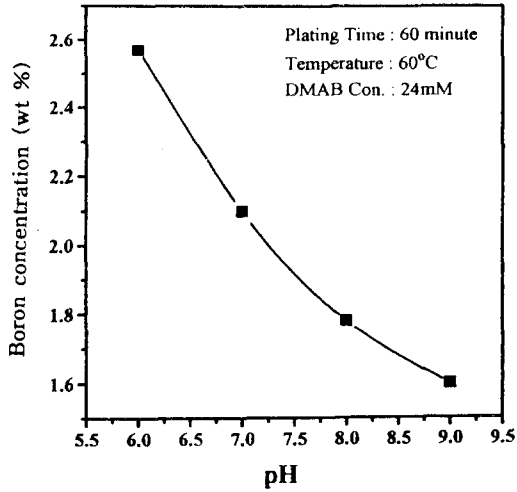


Fig. 6. Effect of pH on boron content in the plated film.

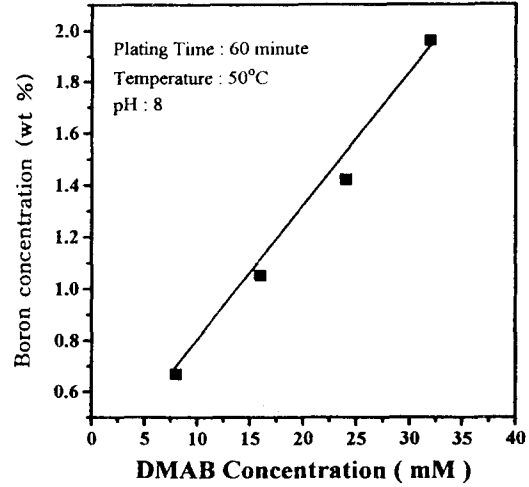


Fig. 8. Effect of DMAB concentration on boron content in the plated film.

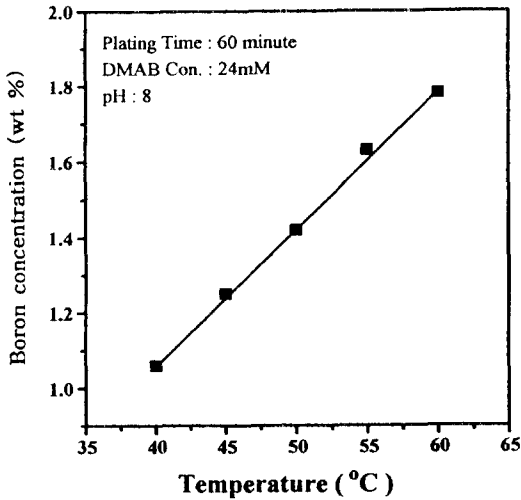


Fig. 7. Effect of plating temperature on boron content in the plated film.

타낸 것이다. 이때의 도금조건은 도금온도가 60°C이고, pH는 8, DMAB 농도는 24mM이다.

도금시간이 증가함에 따라 도금두께는 직선적으로 증가함을 보여주고 있다. 또한 도금속도는 도금시간이 변하여도 거의 일정함을 알 수 있다. 이러한 결과는 치환도금에서 촉매반응이 소지의 표면에서만 일어나기 때문에 반응초기에만 도금이 일어나는 것에 반하여 무전해도금의 경우 자기촉매반응에 의하여 계속적으로 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 DMAB 농도 변화에 따른 도금속도

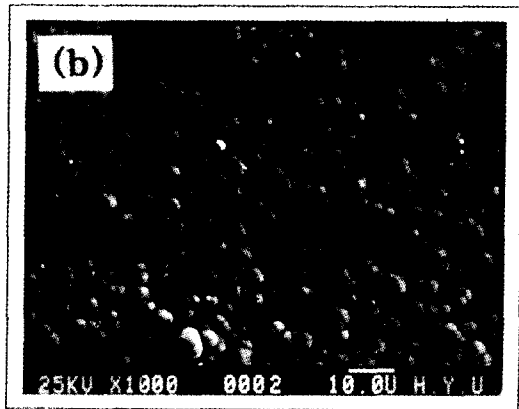
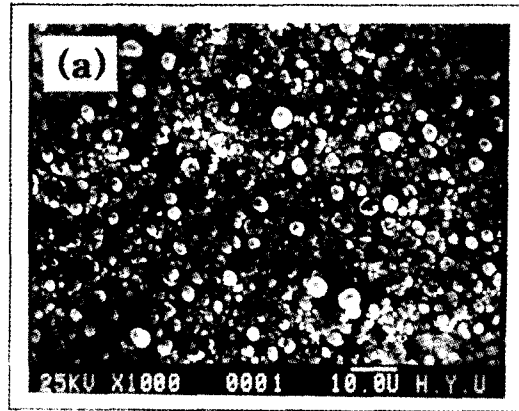


Fig. 9. SEM morphology of permalloy deposits
 (a) plating without magnetic field applied
 (b) plating applied magnetic field of 10e

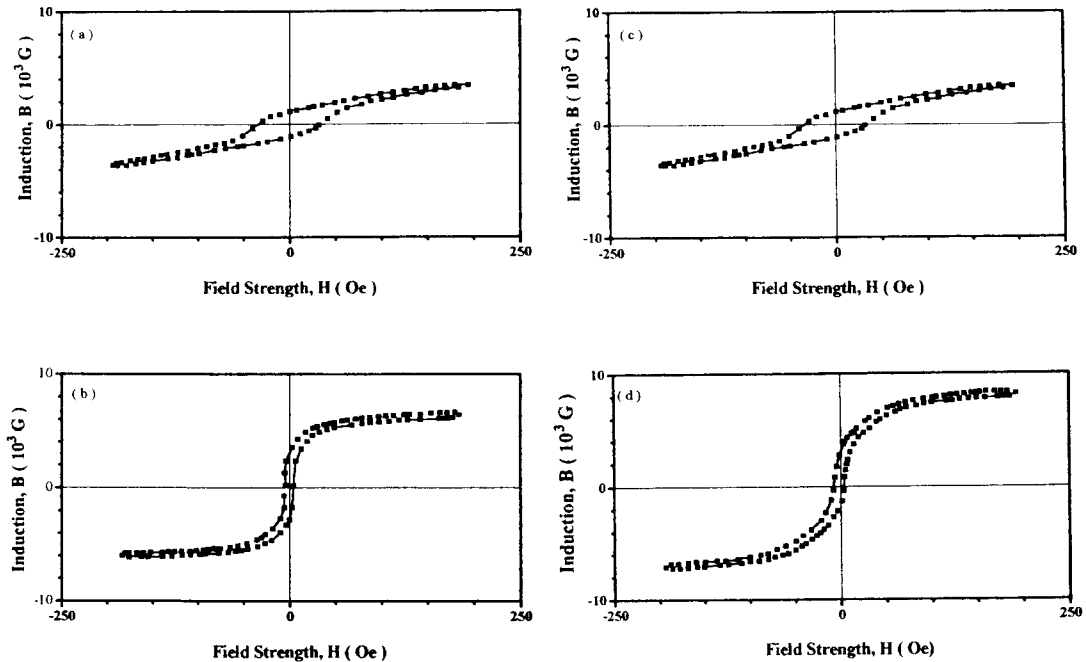


Fig. 10. Hysteresis loops of permalloy deposits
 (a) after plating without magnetic field applied
 (b) after annealing at 300°C, 1hr of the sample (a)

의 변화를 나타낸 것이다. 이때의 도금조건은 도금온도가 50°C이고, pH가 8이었다. DMAB 농도가 증가함에 따라 도금속도는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 DMAB 농도가 증가할수록 환원반응이 더욱 활발하게 일어나기 때문이라고 생각된다.

도금막에 함유된 Boron 함량

온도, pH, DMAB 농도 등의 변수가 도금막에 함유된 boron 함량에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 6은 pH가 변함에 따라 도금막에 함유되는 boron 함량의 변화를 나타낸 것이다. 도금 조건은 도금온도가 60°C이고, DMAB 농도는 24mM이다. 이 그림을 통하여 도금시 pH가 증가함에 따라 boron 함량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 pH가 증가할수록 DMAB의 가수분해반응이 감소하므로 환원반응에 사용될 수 있는 boron의 양이 줄어들어 도금막의 boron 함량이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 도금온도가 변함에 따라 도금막에 함유되는 boron 함량의 변화를 나타내는 것이다. 도금조건은 pH가 8이고, DMAB 농도는

24mM이다. 이 그림에서 도금시 온도가 증가함에 따라 boron 함량이 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 온도가 증가할수록 DMAB가 가수분해반응이 증가하므로 도금막의 boron 함량이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 pH 8, 온도 50°C에서 도금시 DMAB 농도가 변함에 따라 도금막에 함유되는 boron 함량의 변화를 나타낸 것이다.

DMAB 농도가 증가함에 따라 도금막에 함유되는 boron 함량이 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 DMAB 농도가 증가함에 따라 환원반응에 사용될 수 있는 boron의 함량이 늘어나기 때문인 것으로 생각된다.

도금시 가해진 인가자장의 영향

Fig. 9는 자장하에서와 무자장하에서 도금된 시편의 표면형상을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 자장하에서 도금한 경우가 무자장하에서 도금한 경우에 비하여 평활하고 조밀한 표면을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10의 (a)와 (c)는 자장하에서와 무자장하에서 도금된 시편의 열처리 전의 이력곡선

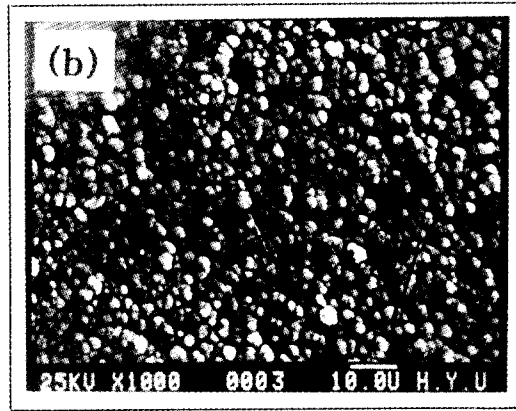
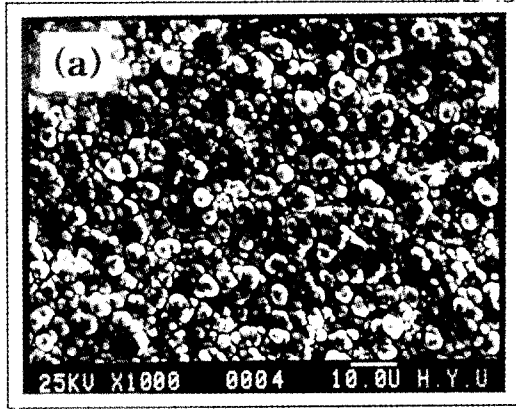


Fig. 11. SEM morphology of permalloy deposits
(a) as plated
(b) after annealing at 300°C, 1hr.

을 나타내는 것이다. 이 그래프에서 보듯이 자장하에서와 무자장하에서 도금된 시편의 열처리 전의 이력곡선은 별 차이가 없음을 보여주고 있다. 그러나, (b)와 (c)를 비교하여 보면 열처리 후 자장하에서 도금된 시편의 자기유도값이 무자장하에서 도금된 시편의 자기유도값보다 1.7kG 정도 커진 것을 알 수 있다. 이는 자장인가시 Magnetic force에 의하여 금속 ion들의 diffusivity에 변화가 일어나 조성이 변화하여 열처리시 퍼멀로이 박막의 자기적 특성향상에 기여함을 알 수 있다.

열처리의 영향

열처리 전과 열처리 후의 표면형상을 SEM을 이용하여 관찰한 Fig. 11에서 알 수 있듯이 열처리 후의 표면이 훨씬 평활하고 조밀한 표면을 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 열처리

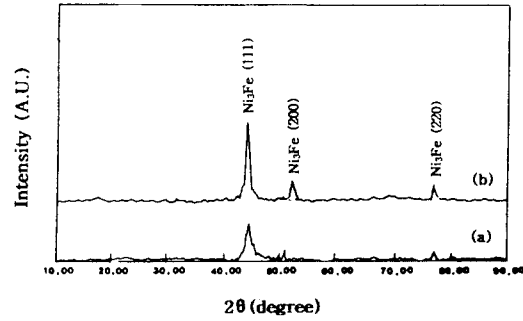


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of permalloy plated without magnetic field applied (a) before and (b) after annealing at 300°C for 1hr.

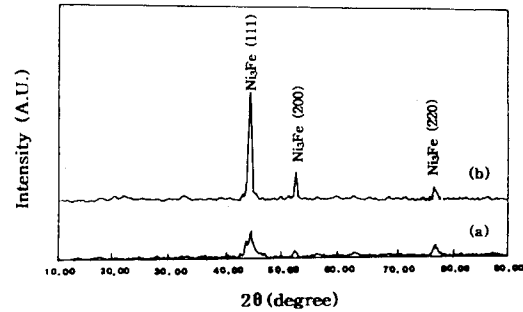


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of permalloy plated with an applied magnetic field 10e (a) before and (b) after annealing at 300°C for 1hr.

에 의하여 도금막에 잔류하던 수소의 제거가 원활해지고 표면 물질의 이동이 용이해졌기 때문이라고 생각된다. 무자장하(Fig. 10 (a)와 (b))와 자장하(Fig. 10 (c)와 (d))에서 도금된 시편의 열처리 효과는 이력곡선에서도 명확히 나타났으며 이들 그림에서 열처리에 의하여 보자력값이 각각 4.50e 정도까지 감소하고 포화자기유도값은 3~5kG 정도 증가되었음을 볼 수 있다. 이는 열처리에 의해 B이 표면으로 diffusion이 일어나게 되고, 이에 따라 포화자기유도 값이 증가된다. 또한 B의 diffusion에 의한 FCC상으로의 결정화촉진 및 stress relief에 의해 보자력이 감소했다고 볼 수 있다¹⁴⁾.

Fig. 12은 무자장하에서 도금된 시편의 열처리 전과 후의 X선회절의 결과이고, Fig. 13은 자장하에서 도금된 시편의 열처리 전과 후의 X선회절의 결과이다. 열처리전 두 시편 모두 주 peak는 Ni,Fe(111)이었고, 열처리한 후

(111)주 peak의 세기가 증가하고, 주 peak의 반가폭이 감소했다. 또한 이로부터 열처리를 통하여 (111)주 peak의 성장과 함께 (220) peak의 성장 및 (200) peak의 발생과 성장이 동시에 일어났음에도 불구하고 주 peak로의 배향성이 더욱 증가되었음을 볼 수 있다. 그리고 자장하에서 도금한 경우의 peak의 세기가 무자장의 경우보다 더욱 증가했음을 알 수 있다.

4. 결 론

퍼멀로이 박막의 자기적 특성을 향상하기 위하여 열처리와 도금시 자장을 인가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 온도와 pH, DMAB 농도가 증가할수록 퍼멀로이의 도금속도는 증가하였다.

2) 온도와 DMAB 농도가 증가할수록, pH가 감소할수록 도금막에 함유되는 boron 함량은 증가하였다.

3) 자장하에서 도금된 퍼멀로이 도금막이 무자장하에서 도금된 퍼멀로이 도금막에 비하여 보다 평활하고 조밀한 표면을 가졌으며, 열처리시 포화자기유도 값도 더 크게 향상되었다.

4) 퍼멀로이 도금막의 보자력 값은 300°C, 고진공하에서 1시간 열처리하였을 때 약 4.50e까지 저하하였으며 포화자기유도값은 3~5kG 정도 증가하였다.

5) 평활하고 조밀한 표면을 갖는 퍼멀로이 피막의 X선 회절의 주 peak가 Ni₃Fe(111)로 배향성을 갖고 있다.

참 고 문 헌

1. A.F. Schmeckenbecher: J. Electrochem. Soc., Vol. 113, No. 8, p778 (1966)
2. M. Matsuoka and T. Hayashi: Plating and Surface Finishing, Vol. 69, p53 (1982)
3. Y.S. Chang and I.J. Heieh: Plating and Surface Finishing, Vol. 77, p52 (1990)
4. G.E. Fish: Mat. Sci. Eng., Vol. B3, No. 4, p457 (1989)
5. T. Jagielinski: Mat. Sci. Eng., Vol. B3, No. 4, p467 (1989)
6. E.P. Wohlfarth: Ferromagnetic Materials, Vol. 2, Ch. 2, North-Holland Publishing Company (1980)
7. D. Jiles: Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, 1st ed., Ch. 12, Chapman & Hall (1991)
8. B.D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, 1st ed., Ch. 13, Addison-Wesley Publishing Company (1972)
9. 浅原照三, 上田重朋 et al: 無電解 メッキ, 金屬表面技術協會 (1968)
10. 廉熙澤, 李柱性: 鍍金·表面處理, 文運堂 (1993)
11. Y.H. Wang and C.C. Wan: Plating and Surface Finishing, Vol. 69, p59 (1982)
12. G.O. Mallory: Plating, Vol. 58, p319 (1971)
13. G.O. Mallory: Plating and Surface Finishing, Vol. 72, p64 (1985)
14. W. Thomas Evans and M. Schlesinger: J. Electrochem. Soc., Vol. 141, p78 (1994)