≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 15, Number 3, June 2005

유기첨가제에 의한 전기도금 니켈-구리 박막의 물성변화

이정주 · 홍기민*
충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 궁동 220, 305-764

(2005년 4월 7일 받음, 2005년 6월 15일 최종수정본 받음)

전기도금 방법으로 제작된 니켈과 니켈-구리 합금박막에 미치는 유기첨가제(organic additive)의 영향을 조사하였다. 유기첨가제를 가하여 도금하는 니켈 박막의 경우 순수한 전해액만을 이용하여 도금한 박막과는 다른 결정성을 갖는다. 도금조건을 일정하게 한 후 니켈-구리의 합금 박막용 전해액에 유기첨가제를 가하면 구리와 니켈의 조성비율이 변화하는데 유기첨가제의 성분과 농도에 따라 니켈의 함유율이 65~95 % 영역에서 조절이 가능하다. 유기첨가제에 의한 이러한 물성의 변화는 자성의 변화를 유도하여 도금 박막의 자기저항의 증가와 감소에도 기여하는 것으로 나타났다.

주제어 : 니켈, 구리, 박막, 자기저항, 유기첨가제, 전기도금

I. 서 론

니켈과 코발트 등의 자성체 박막과 이들의 합금 박막은 일반적으로 진공증착 방법을 이용하여 제작된다. 최근에는 전기도금으로 이들 박막을 제작하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있고, 순수한 자성체와 자성합금에 관한 물성이 많이 연구되고 있다. 전기도금 방법은 다량생산의 경우 비용이 저렴하고 속도가 빠르며 많은 경우에 높은 순도를 유지할 수 있다는 장점이 있다. 최근에는 도금용액에 첨가되는 유기화합물, 즉 유기첨가제 (organic additive)가 주목을 받고 있는데 이는 유기첨가제의 조성과 농도에 따라 도금된 금속의 물리적 성질을 변화 혹은 조절할 수 있기 때문이다[1-3].

유기 첨가제에는 그 기능에 따라 여러 가지로 분류할 수 있는데 이들이 도금과정에서 미치는 전류밀도의 변화에 따라 크게 가속제 (accelerator)와 억제제 (suppressor)로 구분할 수 있다. 가속제는 분자량이 ~500 g/mole 이하인 유기화합물로써, 도금금속(M)의 $M^{++} \rightarrow M^{+}$의 환원과정에서 전하의 전이를 용이하게 하는 촉매제이다. 억제제는 분자량이 1000 g/mole 이상의 무거운 유기화합물로써, 금속표면에 흡착되어 금속이온의 환원을 방해하는 물질을 지칭하는데, 이는 도금이온의 확산거리(diffusion length)를 대단히 짧게 단축시켜, 결과적으로 확산거리가 도금하고자 하는 표면의 구조에 무관하게 균일하게 만드는 효과를 갖는다. 온도와 전압 등 도금조건을 일정하게 유지시키고, 전해액에 가속제를 가하면 도금속도가 향상되고, 억제제를 가하면 반대로 도금속도를 낮출 수 있다.

본 연구에서는 전기도금방법을 이용하여 자성체 박막을 제작하고, 유기 첨가제를 자성 금속 전해용액에 가함으로써 발생하는 금속의 물리적 성질의 변화를 조사하였다. 먼저 구리와 니켈의 도금에 영향을 미치는 수 종의 유기화합물의 특성조사를 위해 니켈 전해액과 구리 전해액의 도금전극에서의 반응특성을 전기화학적 방법으로 분석하였고, 이들 중 니켈의 결정성(crystalline orientation)에 영향을 미치는 유기화합물의 효과를 알아보았다. 다음으로는 이들 유기화합물이 첨가된 니켈전해액과 구리 전해액의 혼합용액으로 전기도금방법을 이용하여 두께 ~1 μm 의 니켈-구리의 합금박막을 제작하였다. EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis)를 이용하여 성분의 변화를 정량적으로 분석하고 그에 따르는 자기저항의 변화를 통해 유기첨가제가 물성의 변화에 미치는 영향을 알아보았다.

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

II. 실험 방법

전기도금용 니켈 전해액은 $Ni(H_2NSO_3)_2 \cdot 4H_2O$, H_2SO_4, HCl을 이용하여 제조하였고, 구리전해액은 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, H_2SO_4 등을 이용하여 제조하였다. 니켈-구리의 동시도금(co-deposition)을 위하여는 이 두 전해액을 혼합하여 사용하였다. 사용된 전해액의 조성과 농도는 Table I에 정리하였다.

니켈용 유기첨가제의 특성 중 가속특성과 억제특성의 분석

Table I. Composition of electrolyte used for co-deposition of copper-nickel thin films

Material	Quantity
$Ni(H_2NSO_3)_2 \cdot 4H_2O$	490 g/L
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4 g/L
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	19 g/L
H_3BO_4	19 g/L
H_2SO_4	9.2 g/L
HCl	2.6 mg/L

을 위해 potentiostat(EG&G, 273)으로 CV(cyclic voltammetry) 시스템을 구성하였는데, 이에는 Ag/AgCl 기준전극, 스텐레스 스틸 상대전극 및 백금 작용전극 등 3개의 전극을 이용하여 구성하였다[4]. 이를 이용하여 유기첨가제의 영향 즉, 농도에 따른 전류밀도의 증감을 측정하였다. 전기도금은 potentiostat을 전원으로 하여 기준전극, 상대전극 및 작용전극 등을 이용하는 3-전극 방법(three-terminal method)을 이용하였다[4]. 기준전극은 CV와 동일한 Ag/AgCl 전극이고, 상대전극은 백금판이며, 도금이 이루어지는 작용전극은 실리콘 웨이퍼 표면에 금을 진공증착하여 사용하였다. 금 박막의 두께는 ~0.5 μm 이고, 상온에서 0.9~1.3 V의 정전압을 가하여 도금된 금속 박막의 두께는 ~1 μm이다. 작업전극인 금박막의 표면거칠기는 AFM(Atomic Force Microscope)로 측정한 결과 rms 거칠기가 ~20 nm이고 XRD(X-ray diffractometer)로 분석한 결과 Au(111)방향이 우세한 다결정 박막임을 알 수 있었다[5]. 니켈-구리 합금박막의 조성비는 EDX을 통하여 분석하였으며 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 박막의 결정구조를 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

SPS(Bis-(3-sulfopropyl)-disulfide), SAPS(Saccharin-N-3-propanesulfonic acid), DPS(N-Dimethyldithiocarbamic acid (3-sulfopropyl) ester), 및 PPS(1-(3-Sulfopropyl)-pyridinium betaine) 등 유기첨가제의 농도에 따른 구리도금 전류밀도의 변화를 측정한 결과를 Fig. 1에 보였다. SPS, SAPS와 PPS를 첨가하는 경우 그 농도에 비례하여 도금 전류 밀도가 증가하는 경향을 보였다. DPS의 경우는 특이하게도 낮은 농도에서는 전류밀도를 향상시키고 높은 농도에서는 전류밀도를 감소시키는 기능이 있음을 알 수 있다.

동일한 유기첨가제를 니켈도금액에 가하는 경우 전류밀도

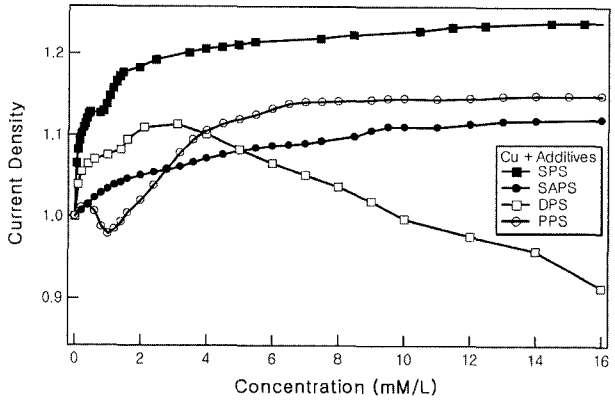

Fig. 1. Change of current density caused by the organic additives in the copper plating electrolyte.

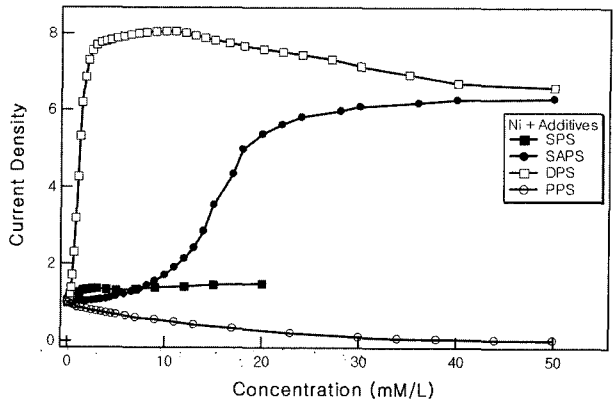

Fig. 2. Change of current density caused by the organic additives in the nickel plating electrolyte.

의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. SPS, SAPS와 DPS는 그 강도는 상이하나 모두 니켈도금 과정의 전류밀도 향상에 기여하는데, 특이하게도 PPS의 경우에는 전류밀도를 감소시키는 억제효과를 나타내는 것을 알 수 있다. 단일 유기첨가제가 전기도금과정에서 하는 역할을 설명하기 위한 여러 시도가 있고 이들 중 일부는 구리의 도금 과정을 설명하는데 정성적으로 성공적이지만, PPS에 대한 이러한 특성의 변화에 적용하기 위해서는 다른 접근이 필요하다[6].

다시 이들 첨가제를 니켈-구리 합금 도금용 전해액에 가하는 경우 모든 첨가제는, Fig. 3에 보인 바와 같이, 전류밀도의 증가에 기여하고 있음을 알 수 있다. DPS의 경우 구리 도금액에서는 상대적으로 약한 가속제-억제제이나 니켈도금에는 대단히 강한 가속제이므로 니켈이 포함되어 있는 합금용 전해액에서 가속제의 역할이 구리용 억제제로써의 역할을 극복하는 것으로 판단된다. 마찬가지로 PPS의 경우에는 니켈도금에서는 약한 억제제이지만 구리도금에서는 강한 가속제이므로 합금도금의 과정에서는 가속제로 작용하고 있음을 알 수 있다.

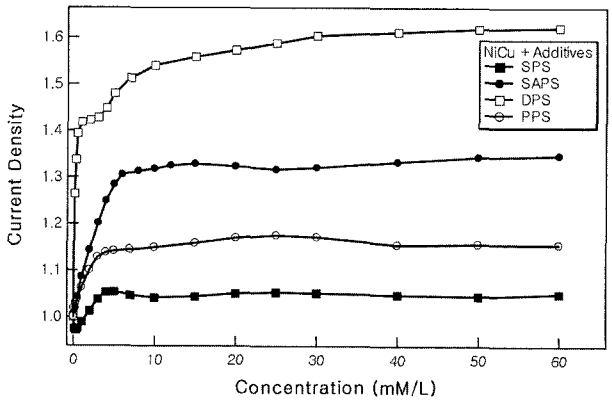

Fig. 3. Change of current density due to the organic additives during the copper-nickel co-deposition.

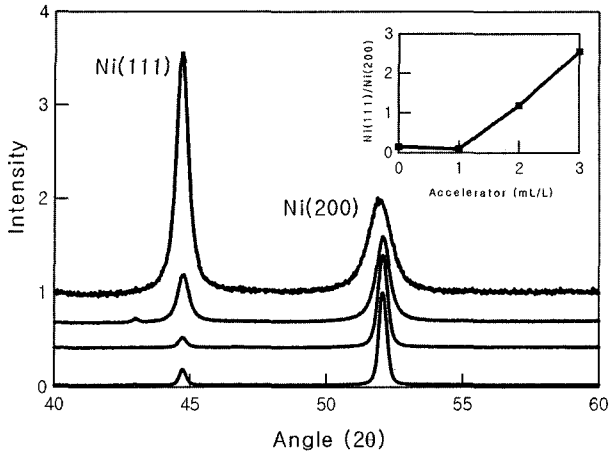

Fig. 4. Change of crystalline orientation caused by PPS. The bottom XRD peak curve is from the pure nickel film, indicating that Ni(200) is a dominant orientation. The Ni(111) peaks increased as PPS was added.

도금 온도와 전압 등의 조건은 일정하게 유지하고, PPS의 농도만을 변화시키며 제작한 니켈박막의 물성 중 결정성을 XRD를 이용하여 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PPS가 가해지지 않은 경우가 최하단의 그래프이며 PPS의 농도가 각각 1.0, 2.0, 3.0 mL/L로 가하여 제작된 박막의 XRD 결과를 순차적으로 상단에 배열하여 비교하였다. 전해액만을 사용한 경우 니켈박막의 결정은 대체로Ni(200)이 우세하고 상대적으로 미약한 Ni(111)을 보여주고 있다. PPS의 농도 증가에 따라 Ni(111)이 점차로 증가하여 Ni(111) 대비 Ni(200)의 비가 역전되는 것을 알 수 있다. 이는 PPS의 첨가에 따라 도금박막의 결정이 작아지는 경향과 관련이 있는 것으로 추정되며 보다 정확한 원인의 규명은 TEM 구조분석을 통하여 이루어질 예정이다. 이와 유사한 경향은 다른 첨가제 즉 SPS, DPS 및 SAPS 등에서도 발견할 수 있는데[5] 이는 유기첨가제의 첨가에 따라서 도금되는 자성체의 결정구조를 변화시킬 수 있음을 알려주고 있다. 특히 니켈의 경우 그 결정방향에 따라 easy axis 등의 자성이 변화하므로 [7] 동일한 조건에서 유기첨가제의 단순 첨가만으로 자성이 변화한다는 것은 대단히 흥미로운 현상으로 보인다.

니켈-구리 합금 도금용 전해액에 유기첨가제를 가하면서 도금을 한 후 그 조성을 EDX로 분석하였다. 순수한 전해액만을 사용하여 도금한 경우 구리와 니켈의 조성비는 10 : 90 인데, SPS, SAPS, DPS 및 PPS를 첨가하는 경우 그 비율이 변화하였다. Fig. 5는 니켈-구리 합금박막의 유기첨가제에 따른 조성비의 변화를 나타낸 것이다. SAPS, DPS, PPS를 첨가하면 합금 중에 포함되는 니켈의 양이 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히 DPS의 농도에 따라 니켈의 조성비가 가장 많이 변화하는데 65에서 90 %까지 크게 감소하는 것을 볼

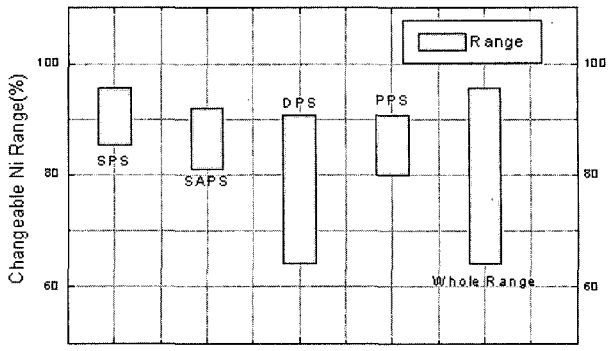

Fig. 5. Variation of nickel concentration as the organic materials such as SPS, SAPS, DPS, and PPS were added.

수 있었다. 그리고 SPS는 낮은 농도에서는 95 %로 니켈조성비가 증가하다가 농도가 높아질수록 니켈의 조성비가 낮아짐을 알 수 있다.

니켈-구리 합금박막의 도금용액에 유기첨가제를 가하여 도금된 박막의 자기저항변화를 조사하였는데, 유기첨가제의 종류에 따라 자기저항은 감소와 증가의 두 가지 상이한 경향을 나타내었다. PPS, DPS 및 SAPS의 첨가는 자기저항을 감소시켰으며 SPS의 첨가는 자기저항을 증가시켰다. DPS의 미량 첨가에 따른 자기저항의 감소를 Fig. 6에 보였으며 SPS의 첨가에 따른 자기저항의 증가를 Fig. 7에 보였다. 이는 일반적인 이방성 자기저항(anisotropic magnetoresistance, MR)의 경향을 나타내고 있다[8-11]. DPS는 극미량의 첨가에 따라 MR이 50~70 % 정도 감소하였고 SPS를 첨가는 경우 MR은 농도에 따라 최고 163 % 까지 증가하는 경향을 보였다. 구리와 니켈의 합금은 그 농도에 따라 두 원소 상호간의 위치에 용해되는 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다[12]. 앞에서 보인 바와 같이 유기첨가제에 의해 구리와 니켈의 조성비가 달라짐에 따라 자기저항이 변화한다는 것은 알 수 있으나, 그

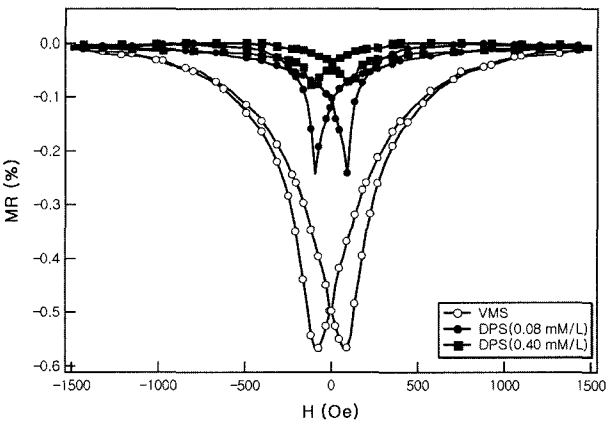

Fig. 6. Magnetoresistance curves of the copper-nickel thin films with the addition of DPS.

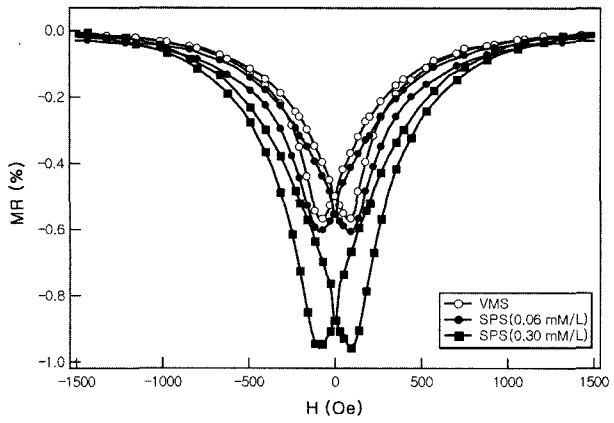

Fig. 7. Magnetoresistance curves of the copper-nickel thin films with the addition of SPS.

증감에 대한 정량적인 분석은 향후 해결해야 할 과제이다.

IV. 결 론

자성체의 전기도금에 미치는 유기첨가제의 영향을 조사하였다. 유기첨가제의 전기화학적 기능은 CV를 이용하여 조사하였고, 두께 ~1 μm 의 박막을 도금하여 물성의 변화를 알아보았다. 니켈의 경우 PPS의 첨가에 따라 결정성이 Ni(200)에서 Ni(111)으로 점진적으로 변화한다는 것을 알 수 있었다. 구리-니켈의 합금박막 도금에 유기첨가제를 가하는 경우 첨가제의 종류에 따라 자기저항이 감소하는 경우와 증가하는 경우의 상이한 결과를 나타내었다. PPS, DPS 및 SAPS는 자기저항을 감소시켰으며 SPS는 자기저항을 증가시키는 경향을 보였다. 유기첨가제를 사용하면 박막의 결정구조의 변화를 시킬 수 있으며 이를 통하여 자성의 변화를 유도할 수 있고, 나아가 자기저항의 감소 및 증가를 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 고기능성 자성재료 연구 센터와 특정기초사업의 지원에 의해 수행 되었읍니다.

참고문헌

[1] V. M. Dubin *et al.*, IEEE Proc. International Interconnect Technology Conference, **1**, 271(2001).
[2] V. M. Dubin, K. Hong, and N. Baxter, U.S. Patent No. 6,491,806.
[3] K, Hong, J.-K. Kim, S.-K. Lee, *et al.*, Phys. Stat. Sol., **241**, 1681(2004).
[4] A. Bard and L. Faulkner, Electrochemical Methods, Wiley, New York(2001).
[5] J. Lee and K. Hong, in preparation.
[6] M. Tan and J. N. Harb, J. Electrochem. Soc., **150**, C420(2003).
[7] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic materials, Addison-Wesley, Reading(1972).
[8] H. W. Zhao, M. Lu, J. Du, and H. R. Zhai, J. Appl. Phys., **82**, 485(1997).
[9] B. Zhao, X. Yan, and A. B. Pakhomov, J. Appl. Phys,, **81**, 5527(1997).
[10] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett., **64**, 2304(1990).
[11] P. P. Fresitas, L. Berger, and J. F. Silvain, J. Appl. Phys., **61**, 4385(1987).
[12] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park(1986).

Property Change by Organic Additives in Electroplated Nickel-copper Thin Films

Jungju Lee and Kimin Hong*
Department of Physics, Chungnam National University, 220 Gung Dong, Daejeon 306-764, Korea

(Received 7 April 2005, in final form 15 June 2005)

We investigated the effects of organic additives on the properties of nickel-copper thin films prepared by electroplating. Compared with thin films fabricated by pure electrolyte only, the films utilizing organic additives show different crystalline orientations. With no alteration of plating conditions simply adding the organic materials changed the composition of copper and nickel. The concentration of nickel could be varied to 65-95% depending on the species and concentration of the additives. The change of material property has contributed to the increase or decrease of the magnetoresistance.

Key words : nickel, copper, thin film, magnetoresistance, organic additive, electroplating