



## 전착된 나노 결정질 니켈-철 합금의 미세구조 및 물성에 대한 철의 영향

변명환<sup>a\*</sup>, 조진우<sup>b</sup>, 송요승<sup>a</sup>

<sup>a</sup>한국항공대학교 항공재료공학과 표면처리연구실, <sup>b</sup>전자부품연구원 나노정보에너지센터 선임연구원

### Effect of Iron Co-deposited Nickel on the Microstructures and Properties of Electroplated Nanocrystalline Nickel-iron Alloys

Myung-Hwan Byun<sup>a\*</sup>, Jin-Woo Cho<sup>b</sup>, Yo-Seung Song<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, 200-1, Goyang, Korea

<sup>b</sup>Korea Electronics Technology Institute, 68, SeongNam, Korea

(Received 21 July 2005 ; accepted 1 August 2005)

#### Abstract

Nickel-iron nanocrystalline alloys with different compositions and grain sizes were fabricated by electroplating for MEMS devices. The iron content of the deposits was changed by varying the nickel/iron ion ratio in the electrolyte. X-ray diffraction (XRD) analysis was applied for measuring the strength of the texture and grain size of the deposits. The nickel/iron atom ratio of the deposits was analyzed by EDS. The hardness of the alloys was evaluated by Vickers hardness indenter. The internal stress of the deposits was measured by Thin Film Stress Measurement using Stoney's formula. Surface morphology and roughness were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The results of this study revealed that at a grain size of approximately 17~24 nm the hardness, internal stress and roughness depend strongly on the iron content. With increasing the iron content, the hardness and internal stress of the deposits increased. An excellent correlation between the increase in the internal stress and the loss of (200) texture was found.

*Keywords : Electroplating, Nickel-iron alloy, Nanocrystalline, Grain size, Internal stress, Hardness, Roughness*

## 1. 서 론

최근 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 공정 기술이 마이크로 센서, 마이크로 기어, 마이크로 모터, 마이크로 액추에이터, 반도체 검사용 프로브 카드 등과 같은 전자소자나 부품 제조에 성공적으로 적용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 특히, 전기도금은 마이크로 디바이스 제작에 있어 기존의 진공 장비보다 저렴한 비용, 빠른 생산속도 및 다양한 형태의 구조물 형성 가능성 때문에 많은 관심과 이에 따른 연구가 활발히 진행 중이며 실제 많은 산업 분야에 적용되어 오고 있다. 현재까지 많은 재료들이 MEMS공정에 사용되고 있는 실정이다<sup>4-7)</sup>. 이들 중에서도 특히

금, 구리, 니켈 그리고 니켈-철 등이 전기도금 공정 기술에 기반을 둔 디바이스 제조에 주로 사용되어 오고 있다. 니켈-철 합금은 낮은 열팽창계수, 높은 자기 투자율 그리고 훌륭한 기계적 물성으로 인해 과학적이고 실용적인 측면에서 폭넓게 응용되고 있다. 니켈-철 합금 중에서도 특히 퍼말로이(Permalloy, 80Ni-20Fe)나 인바르(Invar, 36Ni-64Fe), 고강도 니켈-철 합금 등이 마이크로 센서, 마이크로 액추에이터 그리고 기타 다른 MEMS 디바이스 제조에 사용되고 있다. 따라서, 전기도금을 통해 제작되는 나노 결정질 니켈-철 합금의 미세구조 및 물성에 대한 면밀한 조사 및 분석을 통하여 MEMS디바이스의 성능을 향상시킬 필요가 있다.

전착된 합금의 내부 응력과 경도는 MEMS 디바이스의 성능에 지대한 영향을 미친다. 전착 중 발

\*Corresponding author. E-mail : baron@keti.re.kr

생될 수 있는 응력은 다음 세가지로 나타낼 수 있다. 첫째, 기판과 전착 층간 격자상수 차이로 인한 격자 불일치에 의해 발생할 수 있는 lattice misfit stress이며, 둘째로 기판과 전착 재료의 열팽창 계수 차이에 기인되는 thermal stress이고, 마지막으로 다른 전착 조건이나 조성에 의해 발생하는 residual or intrinsic stress이다<sup>8)</sup>. 합금 전착에는 수많은 변수가 존재하여 내부 응력에 대한 지배적인 원인을 규명하기는 힘든 실정이다. 어떤 재료에 있어 경도는 일반적으로 재료의 결정립 크기와 타 원소 첨가로 인한 고용 강화 현상에 상당히 의존한다. 니켈-철 합금을 MEMS디바이스 제조에 적용하려는 목적 중에 하나도 합금화를 통한 경도 향상이다. 하지만 철의 함량 비율을 너무 증가시키게 되면 내부 응력 상승 및 부식성 또한 커지게 되어 디바이스 성능 저하를 초래한다.

니켈-철 합금을 전착하게 되면 철부터 이온화되어 흡착하게 된다. 기존의 다른 연구는 입력 전류 파형을 변화시켜 합금 내 철 함량 조절 가능성을 제시하기도 하였다<sup>9-11)</sup>. 하지만 입력 전류 파형을 변화시키게 되면 전착속도의 저하를 유발하게 되며, 이는 실제 MEMS 디바이스 제조 시 생산시간의 증가로 나타나게 된다. 직류 전원에서 전류를 인가하게 되면 합금 내 철 함량은 전해액 내의 철 이온농도에만 의존하게 되어 니켈-철 합금을 빠른 전착속도로 제조할 수 있게 된다. 따라서 직류 전원을 이용한 니켈-철 합금 전착에 있어서 첨가되는 철의 함량에 따라서 합금의 물성은 크게 달라지게 된다.

기존의 연구는 MEMS디바이스 적용에 있어 니켈 단 원소 전착에만 편중되어 왔으며<sup>4,12-14)</sup>, 이에 비해 니켈-철 합금에 대한 적용 사례는 극히 적은 수에 불과하다<sup>5,7,15,16)</sup>. 특히 전착된 니켈-철 합금을 MEMS 디바이스에 적용하는 데 있어, 합금의 특정 결정 성장 면의 peak intensity 증감에 따른 물성 변화에 관한 연구 더욱 미미한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 직류 전원을 통하여 두 개의 전류 밀도 조건에서 철의 함량을 조절하여 전착된 니켈-철 합금의 특정 결정 성장 면의 peak intensity 감소가 니켈-철 합금의 경도와 내부응력에 어떤 영향을 미치는지에 대해서 관찰하였으며 두 조건에서 경향성이 일치함을 알아보았다.

## 2. 실험

본 연구에서는, 음극으로 사용될 기판으로 p-type (100) 4-inch 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 기판

Table 1. Condition of nickel-iron alloy electroplating solution

Contents and conditions	Value
Nickel sulfate (g/l)	180
Iron sulfate (g/l)	1~6
Nickel chloride (g/l)	3
DC current density (A/dm <sup>2</sup> )	2, 4
pH	4.0~4.2
Plating thickness (μm)	40~45
Temperature (°C)	55~60

재료의 면저항은 대략 5-10 μΩ/cm<sup>2</sup>이었다. 기판 위에 존재할 수 있는 유기물을 제거하기 위해 황산과 과산화수소가 4:1로 희석된 용액에서 세정작업을 먼저 진행하였으며, 세정 용액의 온도는 120°C이었고, 세정시간은 30분이었으며, 완료 후 탈 이온화수로 재 세정하였다. 기판에 전도성을 부여하기 위하여 Au와 Cr를 thermal과 e-beam 방식으로 각각 1500Å, 500Å씩, 초당 0.3Å 속도로 하여 증착하였다. 도금 전, 기판표면 청결 및 기판과 전해액 간의 젖음성 향상을 위하여 O<sub>2</sub> plasma 처리를 실시하였다.

본 연구에 사용된 전기 도금조의 용량은 11리터였으며, Table 1은 도금 전해액의 조성 및 조건을 간략하게 나타낸 것이다. 입력 전류 밀도는 직류 전원에서 약 0.8 dm<sup>2</sup>에 해당하는 4-inch 실리콘 웨이퍼의 도금면적을 기준으로 하여 2 A/dm<sup>2</sup>와 4 A/dm<sup>2</sup>로 적용하였다. 다시 말해, 2 A/dm<sup>2</sup>는 면적당 1.6암페어, 4 A/dm<sup>2</sup>는 면적당 3.2암페어의 전류가 입력되는 것을 의미한다. 도금 전해액은 전착 전 불순물을 제거하기 위하여 3시간 동안 카본 필터링 처리를 하였다.

니켈-철 합금의 표면을 주사전자현미경(SEM, JEOL 6330F, Japan)을 이용하여 관찰하였고, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통하여 니켈-철 함량 비율을 측정하였다. 합금의 우선 결정 성장 방위는 X-선 회절(XRD, Seifert 3000PTS, Germany)를 이용하였고, (100)면을 기준으로 하여 쉬어러 방정식(Scherrer formula)를 적용하여 결정립 크기를 계산하였다. 비커스 경도기(Vickers hardness measurement, Akashi MVK-H3, Japan)를 이용하여 전착된 니켈-철 합금의 경도를 측정하였다. AFM (Atomic Force Microscopy, PSIA XE-100, Korea)를 이용하여 합금의 표면 거칠기를 관찰하였으며, 박막응력측정기(Thin film stress measurement, TENSOR FLX2320, USA)를 이용하여 내부 응력을 측정해 보았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Microstructures

일반적으로 니켈-철 합금 도금에서 철의 함량은 전해액 내에서 니켈과 철의 이온농도 비율에 따라 달라진다. 니켈과 철간 이온농도 비율이 감소하면 합금에 고용되는 철의 함량은 증가하게 되며, 이런 증가 현상은 전해액 구성 및 도금 조건에 따라 유동적으로 변화한다.

Table 2 Peak intensity of nickel-iron electroplating with iron content

Sample	d [μm]	J [A/dm <sup>2</sup> ]	Rel. Intensity	
			(1 1 1)	(2 0 0)
Fe 5.28 wt%	38.6	2.0	54	132
Fe 9.99 wt%	34.6	2.0	52	56
Fe 10.76 wt%	36.1	2.0	47	29
Fe 0.20 wt%	44.6	4.0	16	378
Fe 6.98 wt%	39.2	4.0	39	93
Fe 8.80 wt%	43.2	4.0	55	30

고용되는 철의 함량에 따라 합금의 결정 성장 방향이 변하며, 이는 합금의 기계적 물성 변화를 유발한다. 본 연구에서는 니켈과 철간 함량 비율을 EDS를 이용하여 분석하였다. Table 2는 다른 철 함량을 갖는 니켈-철 합금의 (111)과 (200) 면에 대한 peak intensity와 두께를 나타낸 표이다.

Fig. 1은 전착된 니켈-철 합금의 X-선 회절 패턴이다. X-선 회절 패턴을 분석해본 결과, peak width, peak location, peak intensity 의 변화를 관찰할 수 있었다. 첫째, 각 결정면 방향의 peak의 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 변하는 peak broadening 현상이 관찰되었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 각각의 전류 밀도 조건에서 (111)면 방향의 peak width가 고용된 철의 함량에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이 peak width를 쉬어러 방정식(scherrer's formula)에 적용하여 결정립의 크기를 대략적으로 구할 수 있었다. H.Q. Li와 F. Ebrahimi는 나노 단위로 이루어진 재료의 결정립 크기를 계산하는 데 있어 X-선 회절 방법의 유용성에 관한 연구 결과를 발표하기도 하였다<sup>17)</sup>.

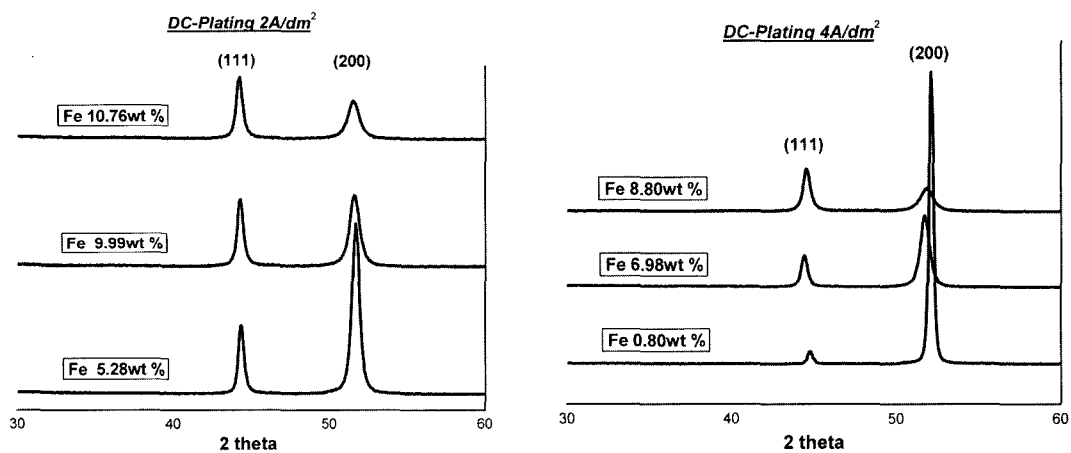


Fig. 1. XRD patterns of the deposits with different iron content.

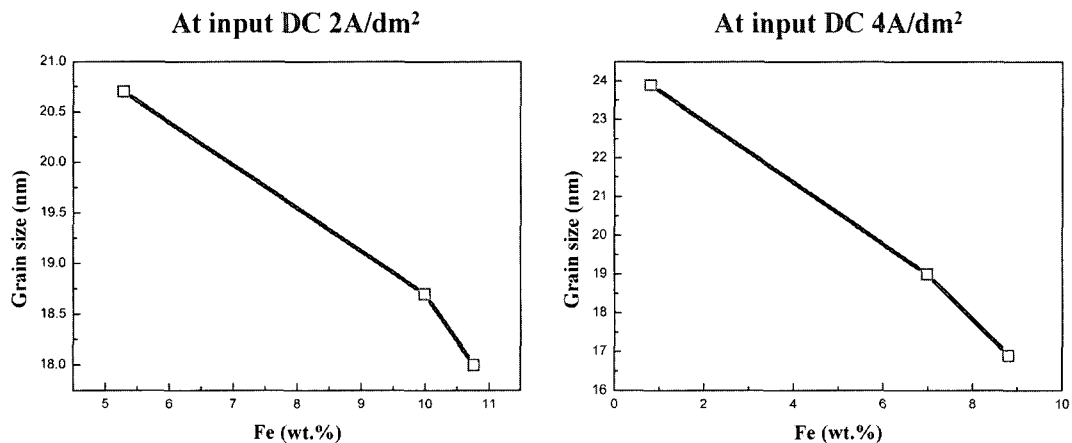


Fig. 2. Grain size distribution with increasing iron content.

Fig. 2는 철의 함량 따른 결정립 크기 변화를 나타낸다. 이 그림에서 보면 철의 함량이 증가할수록 결정립의 크기는 두 전류밀도 조건에서 모두 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 이런 경향성은 전에 보고된 Grimmer<sup>18)</sup>과 Cheung<sup>19)</sup>의 연구결과와 일치하였다. 둘째, 각 결정면 Bragg angle의 변화로 표현되는 peak shift 현상이다. Fig. 1에서 보

는 바와 같이, 각 조건에서 전착된 니켈-철 합금은 면심 입방 구조(FCC: Face Centered Cubic)를 나타냈다. 면심 입방 구조(FCC)의 니켈에 체심 입방 구조(BCC: Body Centered Cubic)의 철이 고용 되어져 있는 것이다. 또한 철 함량의 증가로 인하여 두 전류밀도 조건에서 모두 (111)와 (200)면에 대해 Bragg angle이 변화되었다. 이것은 고용된 철로 인해 니켈의 격자상수 변화로 인한 결과로 판단하였다. 실제로 철의 원자반경은 0.1269 nm로 니켈의 0.1246 nm와 다소 차이를 보인다. 마지막으로, 각 결정 성장 면에 대한 peak intensity의 변화가 관찰되었다. 전착된 모든 니켈-철 합금의 (200)면에 대한 peak intensity가 철의 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 니켈에 있어서 (200)면 방향으로의 발달은 연한 섬유 조직의 증가를 의미한다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 철의 함량 증가와 결정립 크기의 감소에 따라 (200)면에 대한 peak intensity가 감소하였다.

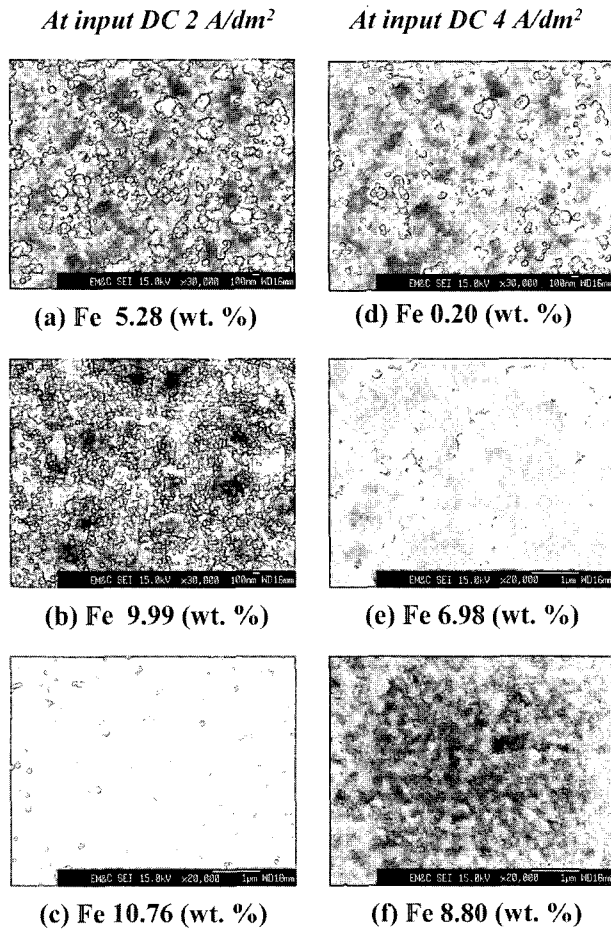


Fig. 3. Surface morphology in different electroplate nickel-iron alloy.

Fig. 3은 이번 실험에서 전착된 니켈-철 합금의 SEM 사진이다. Fig. 3을 통해서 철 함량이 증가함에 따라 니켈-철 합금 표면의 grain boundary가 복잡해짐을 알 수 있다. Fig. 3에서 어렵게 나타나는 부분은 표면 에칭 시 small grain boundary가 없어짐으로 인해 나타난 것으로 사료된다.

### 3.2 Hardness

마이크로 기어, 마이크로 액츄에이터, 프로브 카드와 같은 MEMS 공정과 전기도금을 통해 제작된 디바이스들은 정적 혹은 동적 하중에 견딜 수 있는 경도 값을 가져야 한다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 전착된 니켈-철 합금의 철 함량 증가에 따른 경도 변화와 (111)/(200)면간 peak intensity ratio에 따른 경도 변화를 나타낸다. 합금 내 철의 함량이 증가할수록 결정립이 더욱 미세화되었고 이런 결정립 미

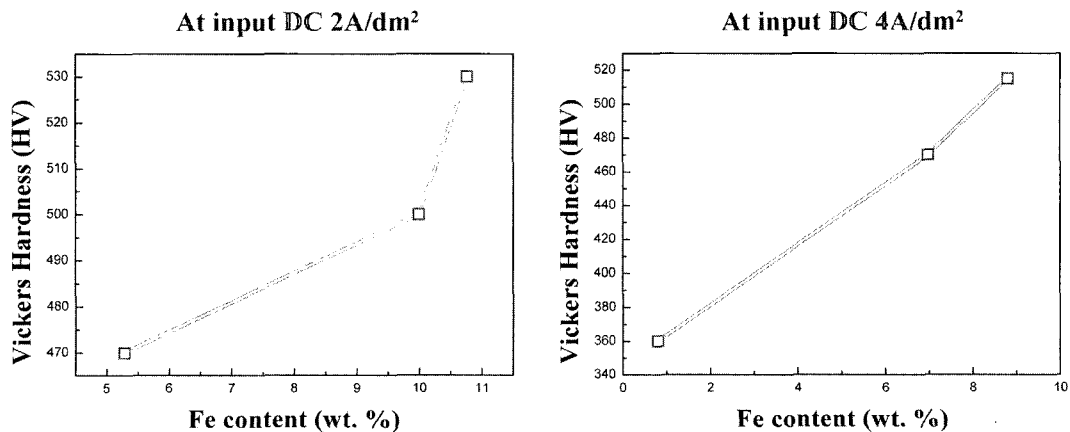


Fig. 4. Variation of hardness with different iron content.

세화는 경도 향상에 큰 영향을 줄 수 있다. 철의 함량 변화에 따른 (111)/(200)면간 peak intensity 비율 변화와 경도간의 연관성이 존재할 수 있다. 기존의 다른 연구는 (111)면의 peak intensity의 변화와 경도 간의 관계에 대한 것이었으나<sup>20)</sup>, 본 연구에서는 (111)면의 peak intensity가 철 함량 변화에 별다른

영향을 받지 않았고 반면 (200)면의 peak intensity의 변화가 크게 나타났다. 경도 증가현상에 대한 또 다른 원인이 Ni<sub>3</sub>Fe라는 면심 입방 구조와 체심 입방 구조의 혼합상을 갖는 듀플렉스 구조에 기인한다고 보고하는 연구 결과도 있다<sup>20)</sup>. 본 연구에서는 이런 듀플렉스 구조에 대한 결과는 발견되지 않았

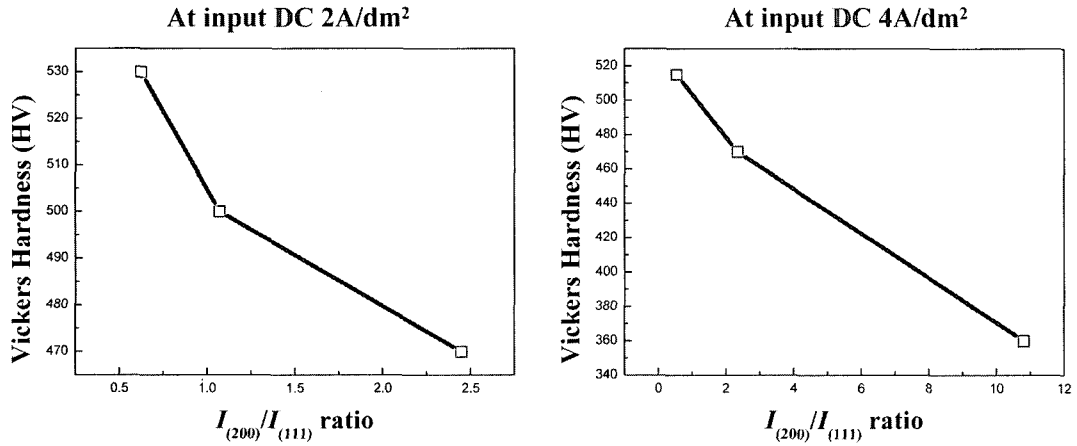


Fig. 5. Variation of hardness with the  $I_{(200)}/I_{(111)}$  ratio.

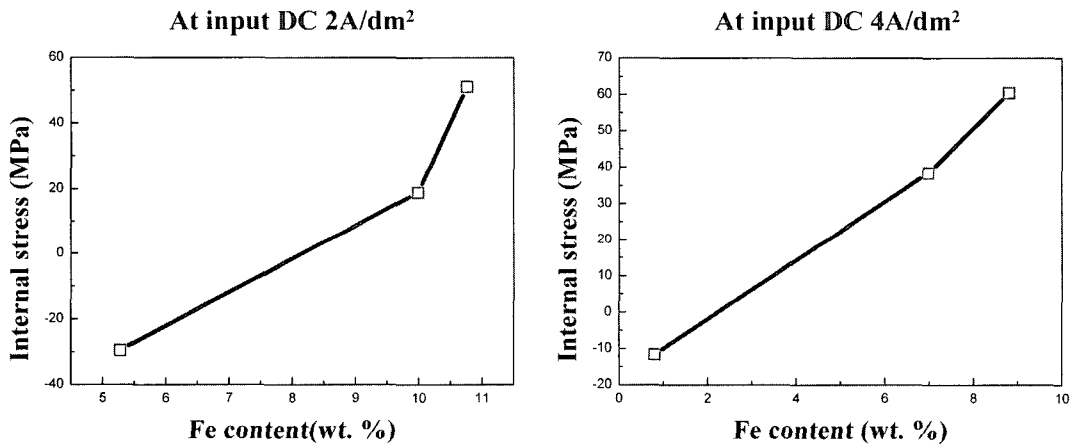


Fig. 6. Variation of internal stress with iron content.

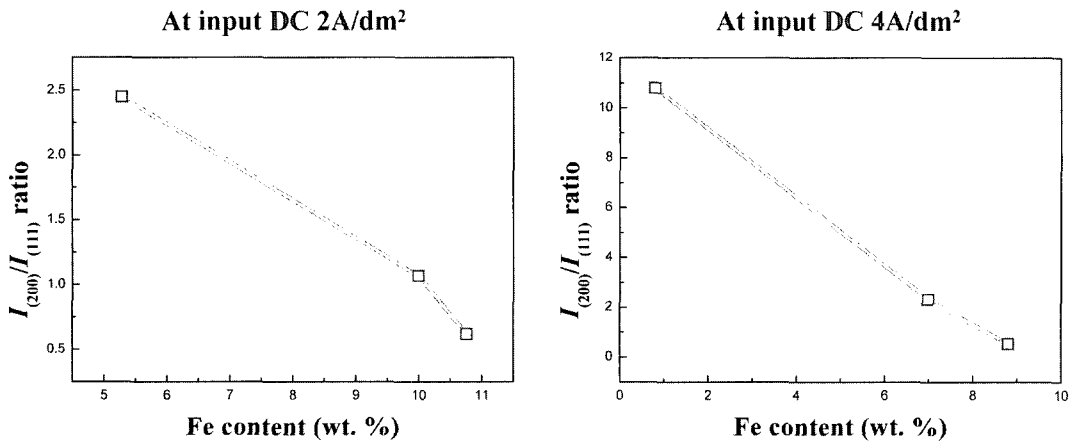


Fig. 7. Variation of the  $I_{(200)}/I_{(111)}$  ratio with iron content.

으며, 다만 니켈-철 합금 전착에 있어 철의 함량 증가로 인한 경도 증가 현상과 (200)면의 peak intensity 변화와의 연관성에 대한 가능성만을 파악할 수 있었다.

Fig. 6와 Fig. 7은 철의 함량에 따른 니켈-철 합금의 내부 응력 변화와 (111)/(200)면간 peak intensity ratio 변화를 각각 나타낸다. 철의 함량이 증가할수록 내부 응력은 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서 내부 응력 측정은 스톤니 방정식(Stoney's formula)에 의거하여 수행되었다<sup>21)</sup>. 일반적으로 내부 응력은 인장 응력과 압축 응력으로 나눌 수 있으며 높은 인장 응력을 갖는 막은 피로 수명이 짧아지게 된다. 또 막의 내부 응력은 부식과 부식 균열을 일으키는 원인을 제공하기도 한다. 본 연구에 사용된 니켈 합금의 슬립 시스템의 경우 니켈의 슬립면인 (111)면을 크게 벗어나진 않는다. 다만 철의 함량 비율이 커짐에 따라 (200)면의 peak intensity의 증가는 내부 응력과의 연관성이 존재함을 간접적으로 보여줄 수 있을 것으로 사료된다.

### 3.3 Surface roughness

MEMS 디바이스 구현에 있어서 전착된 니켈-철 합금의 표면 형상과 조도는 매우 중요한 요소 중 하나이다. Fig. 8은 철 함량에 따른 니켈-철 합금 표면 조도를 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 측정된 사진이다. 철의 함량이 5.28 wt.%, 9.99 wt.%, 10.76 wt.%로 증가할수록 합금 표면의 RMS는 각각 1.919, 4.030, 4.530으로 측정되었다. 철 함량이 증가할수록 결정 성장 핵의 발달은 저해되며 새로운 핵의 생성을 유발하여 구조 내 미세 변형(microstrain)이나 쌍정(microtwin) 생성을 유발할 수 있다<sup>22)</sup>.

## 4. 결 론

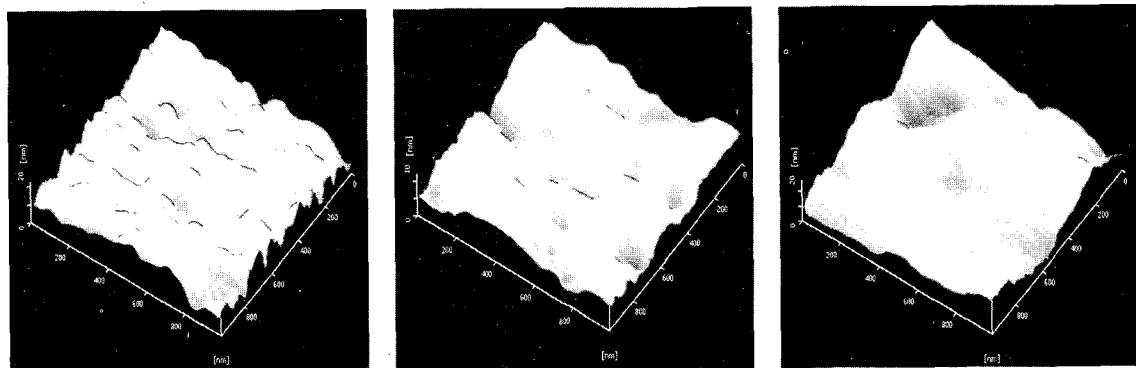
본 연구에서 MEMS디바이스 제조에 적용하기 위하여 니켈-철 합금 전착 시 철의 첨가 함량에 따른 미세구조, 경도, 내부응력 그리고 표면 거칠기의 변화를 관찰하였다. 전착된 니켈-철 합금의 우선 결정 성장 방위는 두 전류 밀도 조건인 2 A/dm<sup>2</sup>와 4 A/dm<sup>2</sup>에서 동일하게 [111]과 [200]이었다. 낮은 철의 함량에서는 (111)면보다 (200)면의 peak intensity가 컸다. 철의 함량이 증가할수록 (200)면의 peak intensity는 감소하는 경향을 보였다. 결정립 크기는 대략 17~24 nm 범위에서 존재하였으며, 철의 함량이 증가할수록 작아지는 경향을 보였고, 이런 결정립 미세화가 경도와 내부 응력의 증가를 유발하였다고 판단하였다. 전착된 니켈-철 합금에서 철의 함량 증가는 (200)면에 대한 peak intensity의 감소를 유발하였다.

## 5. Future works

본 연구에서 밝혀진 니켈-철 합금 전착층의 경도 및 내부응력 증가 현상과 (200)면의 peak intensity 변화와의 관계에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

## 참고문헌

1. K. Kataoka, S. Kawamura, T. Itoh, K. Ishikawa, H. Honma, T. Suga, Sens. Actuators A, 103 (2003) 116.
2. T. Itoh, K. Kataoka, T. Suga, Sens. Actuators A, 97-98 (2002) 462-467.
3. D. J. Nagel, M. E. Zaghoul, IEEE Circuit Dev., 17 (2001) 14.



Fe content 5.28 (wt. %)

Fe content 9.99 (wt. %)

Fe content 10.76 (wt. %)

Fig. 8. AFM surface image of electroplated nickel-iron alloy with iron content.

4. F. E. Rasmussen, J. T. Ravnkilde, P. T. Tang, O. Hansen, S. Bouwstra, *Sens. Actuators A*, 92 (2001) 242.
5. I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, P. Jallen, A. Thayer, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 219.
6. Nosang V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, Paulo T. A. Sumodjo, *J. Mag. Mag. Materials*, 265 (2003) 189.
7. M. C. Chou, H. Yang, S. H. Yeh, *Microsyst. Technol.*, 7 (2001) 36.
8. A. M. El-Sheruk, J. Shirokoff, U. Erb, *J. Alloys. Comp.*, 389 (2005) 140.
9. Y. N. Sadana, Z. H. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, 38 (1989) 299.
10. K. C. Chan, W. K. Chan, N. S. Qu, *J. Mater. Proc. Technol.*, 89-90 (1999) 447.
11. K. P. Wong, K. C. Chan, T. M. Yue, *Surf. Coat. Technol.*, 115 (1999) 132.
12. H. Majjad, S. Basrour, P. Delobelle, M. Schmidt, *Sensors & Actuators*, 74 (1999) 148.
13. S. Roth, L. Dellman, G. A. Racine, N. F. Derooji, *J. Micromech. Microeng.*, 9 (1999) 105.
14. L. S. Stephens, K. W. Kelly, S. S. Simhadri, A. B. McCandless, E. I. Meletis, *J. Microelectromechan. Syst.*, 10 (2001) 347.
15. S. P. Backstrom, C. Riekkel, S. Abel, H. Lehr, H. R. Wenk, *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 118.
16. S. D. Leith, D. T. Schwartz, *J. Microelectromechan. Syst.*, 8 (1999) 384.
17. H. Q. Li, F. Ebrahimi, *Acta Materialia*, 51 (2003) 3905.
18. D. L. Grimmett, Ph.D. Thesis, University of California Los Angeles, Los Angeles, California, U.S.A. (1998).
19. C. Cheung, G. Palumbo, U. Erb, *Scripta Metall. et Mater.*, 31 (1994) 735.
20. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chat-topadhyay, M. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng.*, A304-306 (2001) 408.
21. G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London A*, 82 (1909) 172.
22. Y.-M. Yeh, G. C. Tu, T.-H. Fang, *J. Alloys. Comp.*, 372 (2004) 224.