

## 전해액 내 사카린의 농도 변화에 의한 전기도금 니켈-철 퍼멀로이 박막의 미세구조와 자기적 특성 변화

이호준 · 방원배 · 흥기민\*

충남대학교 물리학과, 대전광역시 유성구 공동 220번지, 305-764

고영동 · 정진석

승실대학교 물리학과, 서울특별시 동작구 상도동 511, 156-743

이희복

공주대학교 물리교육학과, 충청남도 공주시 신관동 182, 314-701

(2009년 7월 20일 받음, 2009년 8월 3일 최종수정본 받음, 2009년 8월 3일 게재확정)

전기도금 니켈-철 퍼멀로이 박막에 대한 사카린의 영향에 대해 조사하였다. 1  $\mu\text{mol/L}$  이하 농도의 사카린이 도금용 전해액에 첨가되면, 도금 박막의 결정립 크기를 감소시키고, 표면 거칠기를 낮추는 효과가 있다. 이러한 물성의 변화는 자기적 특성 중 보자력의 감소와 투자율과 자기임피던스의 증가로 나타난다. 결정립 크기의 감소는 증분투자율과 자기임피던스의 증가와 매우 밀접한 상관관계를 나타내고 있다. 사카린은 전기도금 연자성 퍼멀로이 박막에 유용한 첨가제이며 사카린의 농도변화로 연자성의 조절 가능성을 보였다.

**주제어** : 전기도금, 퍼멀로이, 사카린, 첨가제, 자기임피던스, 투자율, 보자력

### I. 서 론

니켈-철 퍼멀로이 박막은 MEMS(micro electro-mechanical system)소자와[1-3], 자기임피던스(magnetoimpedance, MI)소자로 이용된다[4]. 퍼멀로이 박막의 대표적인 특성은 낮은 보자력( $H_C$ )과 높은 투자율( $\mu$ )이다[5]. 퍼멀로이는 결정립의 크기( $D$ )가 보자력에 큰 영향을 미치는데,  $D < 50 \text{ nm}$  일때,  $H_C \propto D^6$ 이고,  $D > 50 \text{ nm}$ 일때,  $H_C \propto D^{-1}$ 의 관계가 있다고 알려져 있다[6].

증분투자율은 자성재료의 고주파 특성을 분석하기 위해 이용된다. 증분투자율은 직류자기장을 고주파 자기장으로 변조하여 측정하게 되는데, 측정의 관점에서는  $H_{max}$ 가 외부 자기장일 때, 투자율 비율(Permeability Ratio, PR),  $PR = \Delta\mu/\mu(H_{max}) = |\mu(H)/\mu(H_{max})| - 1$ 로 정의 된다[7].

전기도금 방법은 낮은 비용과 빠른 공정으로 고품질 소재를 제작할 수 있다는 장점이 있어 많은 연구 그룹에서 지난 수 년간 퍼멀로이 박막의 제작에 전기도금을 이용하였다[8, 9]. 대부분의 전기도금을 이용한 금속박막 도금 공정에서는 고순도 무기 전해액을 이용해왔다. 그러나 최근 전해액에 미량의 사카린(Saccharin)과 그 유도체를 첨가하면 도금 박막의 구조가 변화하고 그에 따라 자기적 특성이 향상된다는 보고가 있

다[10-12]. 사카린이 전기도금 퍼멀로이 박막의 특성의 향상에 기여하는 점은 잘 알려져 있지만 그 원인과 농도의 영향 등은 완벽히 설명되고 있지 않다[10]. 본 연구에서는 사카린의 첨가가 퍼멀로이 박막의 자기적 특성 변화에 미치는 영향을 체계적으로 분석하기 위해 사카린의 농도 변화에 따르는 소재의 특성 변화와 자기적 특성 변화의 상관관계를 조사하였다.

### II. 실험 방법

전자-빔 증착방식으로 p타입 실리콘 기판 위에 20 nm 두께의 구리박막을 제작하여 작용전극(working electrode, cathode)로 이용하였다. 구리기판의 결정구조는 대부분 Cu(111)방향이었고, 일부 Cu(100)방향이 관측되었다. 전기도금용 전해액 조성은  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 을 이용하였다[13]. 전기도금은 정전압 방식으로써 Ag/AgCl 기준전극, 백금 판 상대전극, 구리기판 작용전극 등을 이용하는 3 단자 방식을 채택하였다[14]. 전원으로는 정전압 발생장치(Potentiostat, SI 1286, Solartron)를 사용하였다. 도금 전해액의 온도는  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 이고, pH는 3.5 로 조절하였다. 박막두께는 도금시간으로 조절하였고, SEM(scanning electron microscopy)으로 두께를 확인하였다. 기판의 면적은  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 로 고정하였으며 1500초 도금하는 경우 두께는 2.7~2.8  $\mu\text{m}$  이었다. 전해액

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

내의 사카린 농도의 범위는 0~1  $\mu\text{mol/L}$ 이다.

도금 전류밀도에 대한 사카린의 영향은 정전압발생장치를 이용하는 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 분석하였다[14]. EPMA(electron probe microanalysis)로 조사한 퍼멀로이 박막 내의 니켈과 철의 구성비는 각각  $76 \pm 2\%$ 와  $24 \pm 2\%$ 이다. 도금 박막의 결정구조는 XRD(X-ray diffraction)로 분석하였으며 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여  $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 의 면적에서 rms(root-mean-square) 표면거칠기를 측정하였다. 보자력은 고감도 자화측정기(AGM, alternating gradient magnetometer, 2900, MicroMag)로 상온에서 측정하였다. 자기임피던스 비율(magnetoimpedance ratio, MIR) 측정은 시료 축의 길이방향으로  $\pm 300 \text{ Oe}$ 의 자기장을 인가하여 측정하였다.

### III. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 동일한 도금 조건 하에서 사카린 농도를 변화하였을 때 도금된 박막의 XRD 분석 결과이다. 사카린이 첨가되지 않은 경우 박막의 Ni-Fe(111)의 크기가 크고, Ni-Fe(200)의 크기는 상대적으로 작다. 그러나 사카린의 농도 증가에 따라 Ni-Fe(200)의 크기가 상대적으로 증가하는 경향을 보인다. 결정립의 크기는 XRD 결과와 Scherrer's formula를 이용하면 계산할 수 있는데, 이 결과와 표면거칠기와의 상관관계를 조사하였다. Fig. 2에 사카린 농도가  $1 \mu\text{mol/L}$ 까지 증가함에 따라 나타나는 Ni-Fe(111)과 Ni-Fe(200)의 결정립 크기와 표면거칠기의 변화를 보였다. 표면거칠기는 7.6 nm에서 3.3 nm으로 낮아지고, Ni-Fe(111)의 결정립 크기는 17.7 nm에서 9.8 nm으로, Ni-Fe(200)의 결정립 크기는 8.4 nm에서 4.0 nm

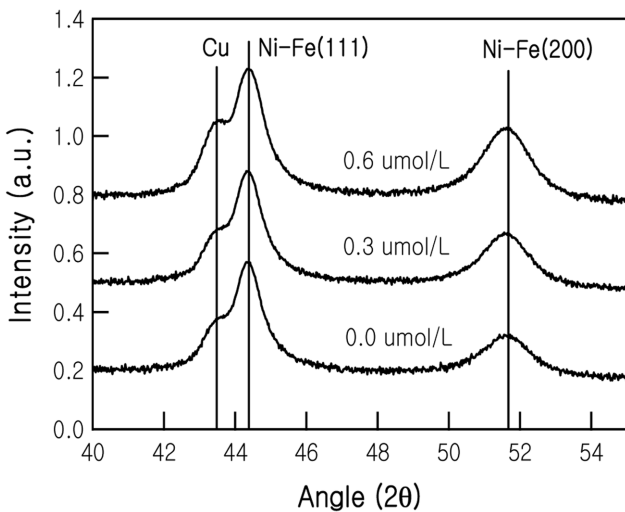


Fig. 1. The XRD spectra of electroplated Ni-Fe Permalloy thin films prepared with varying Saccharin concentration.

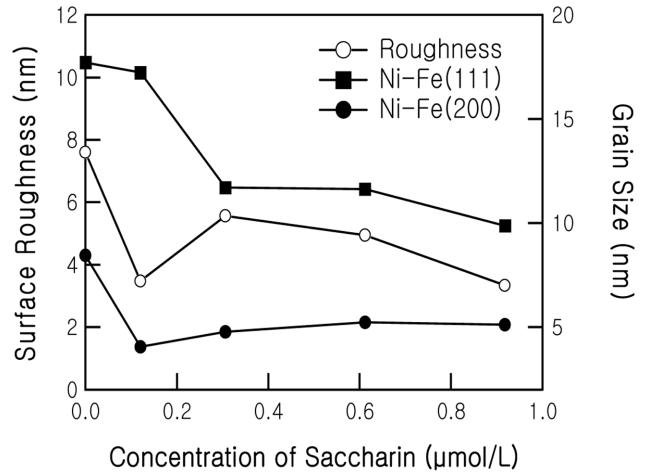


Fig. 2. The correlation between the rms surface roughness and the grain sizes of the thin films.

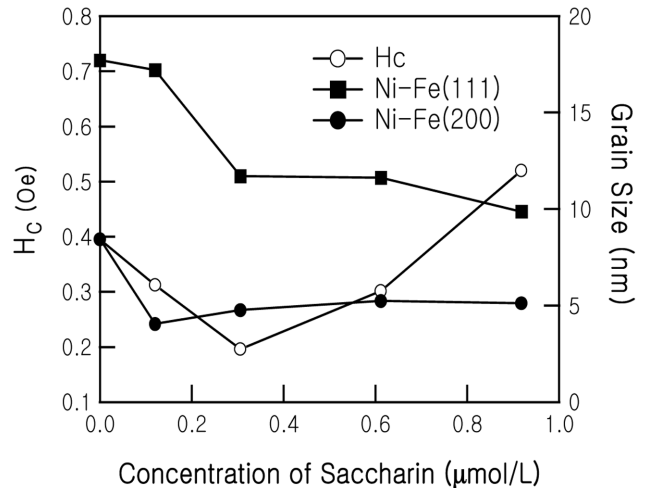


Fig. 3. The variation of coercivity as the grain sizes decrease in proportion to the Saccharin concentration.

로 각각 감소하였다. 특히 Ni-Fe(111)의 결정립 크기는 0.9  $\mu\text{mol/L}$ 에서 가장 작았고, Ni-Fe(200)의 결정립 크기는 0.1~0.9  $\mu\text{mol/L}$  사이의 농도영역에서 낮아지는 경향을 보인다.

이 결정립의 범위에서 자기적 특성은 결정립 크기와 결정 구조는 밀접한 연관이 있는 것으로 알려져 있다[15]. Fig. 3은 사카린 농도에 비례해 감소하는 결정립의 크기와 보자력과의 상관관계이다. 즉, 0.1~0.6  $\mu\text{mol/L}$ 의 사카린 농도 영역에서 결정립의 감소에 따라 보자력이 0.4 Oe에서 0.2 Oe으로 50% 감소하였으며 이는 사카린의 첨가가 박막의 결정립 크기를 감소시키고, 그에 따라 보자력이 감소함을 나타내고 있다. 전기도금 박막의 경우 잔류 응력이 자기적 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나 사카린에 의한 영향은 무시할 수 있어 고려하지 않았다.

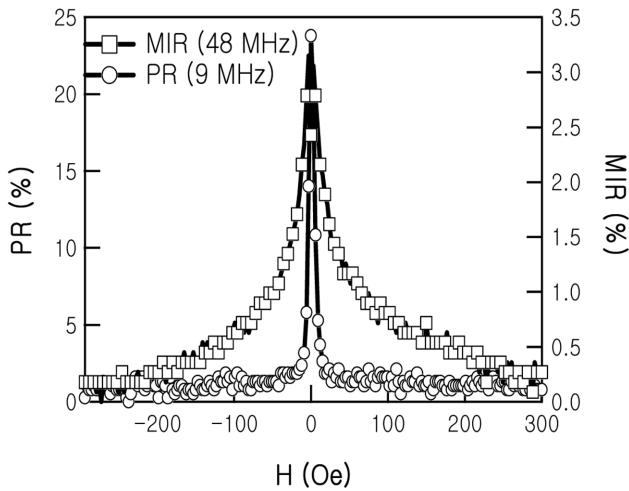


Fig. 4. MIR and PR characteristics of the Permalloy thin films.

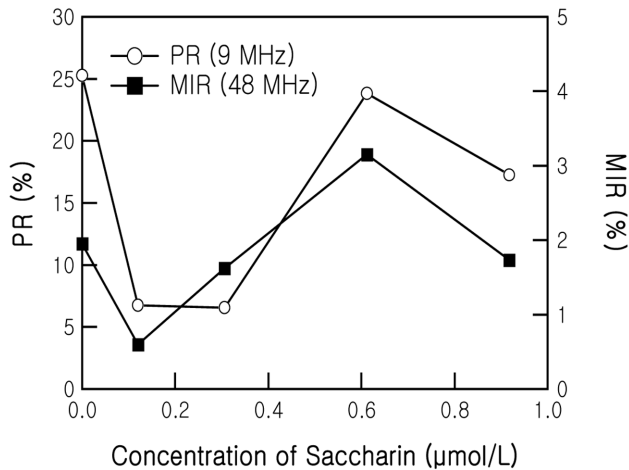


Fig. 5. Variations of PR and MIR with Saccharin concentration.

Fig. 4는 이들 박막에 대한 MIR과 PR의 변화를 측정된 결과 중 일부이다. 고주파 영역에서 시료를 측정된 결과 MIR과 PR은 각각 48 MHz와 9 MHz에서 가장 큰 값을 나타냈다. 사카린의 농도 변화에 따르는 PR과 MIR의 변화를 Fig. 5에 보였다. 사카린의 농도가 0.6  $\mu\text{mol/L}$ 인 경우 MIR과 PR이 최대값을 나타냈는데, 최대 PR은 23 %였으며 최대 MIR은 3 %였다. 즉, 사카린은 퍼멀로이 전기도금 과정에서 도금 물질의 결정방향을 변화시키고 결정립 크기를 감소시키는 기능이 있으며, 그 결과 보자력의 감소와 투자율의 증가에 기여하는 것으로 보인다.

#### IV. 결 론

전기도금 니켈-철 퍼멀로이 박막의 미세구조와 자기적 특

성에 미치는 사카린의 영향에 대해 조사하였다. 전기도금 시 전해액에 사카린을 첨가하면 결정 방향, 표면거칠기 및 결정립의 크기 등 도금 박막의 미세구조가 변화한다. 특히, 사카린이 0.3~0.9  $\mu\text{mol/L}$ 의 농도로 첨가되면, 박막의 표면거칠기와 결정립의 크기를 크게 낮출 수 있다. 또한 표면거칠기는 결정립의 크기와 밀접한 상관관계가 있음을 보였다. 그 결과 사카린의 농도를 조절함으로써 퍼멀로이 박막의 보자력을 낮추고 MIR과 PR의 증가를 유도할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구원의 연구 사업 2006-S-074-02와 시스템 2010사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] M.-H. Bao and W.-Y. Wang, Future of Microelectromechanical Systems (MEMS). *Sens. Actuators A*, **56**, 135 (1996).
- [2] P. Ripka, A. Platil, P. Kaspar, A. Tipek, M. Malatek, and L. Kraus, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254**, 633 (2003).
- [3] M. Knobel and K. R. Pirota, *J. Magn. Magn. Mater.*, **33**, 242 (2002).
- [4] Nosang V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, and Paulo T. A. Sumodjo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **265**, 189 (2003).
- [5] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, 1972).
- [6] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1397 (1990).
- [7] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, 4th Ed. (Van Nostrand, Princeton, 1956).
- [8] C. Cheung, G. Palumbo, and U. Erb, *Scripta. Metall. et Mater.*, **31**, 735 (1994).
- [9] H. V. Venkatesetty, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 403 (1970).
- [10] H. L. Seet, X. P. Li, Z. J. Zhao, Y. K. Kong, H. M. Zheng, and W. C. Ng, *J. Appl. Phys.*, **97**, 10N304 (2005).
- [11] S.-H. Kim, T. Kang, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo, Y.-W. Kim, T.-H. Yim, and H.-Y. Lee, *Magnetic Materials, Process, and Devices VII and Electrodeposition of Alloys* (Ed. S. Krongelb, The Electrochemical Society, Pennington, 2003).
- [12] W. Bang, J. Bae, K. Hong, Y.-D. Ko, J.-S. Chung, and H. Lee, *Property Change of Electroplated Permalloy Thin Films by Organic Additives*, *Journal of the Korean Magnetics Society*, **17**(3), 133 (2007).
- [13] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, and J.-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(23), 3019 (1994).
- [14] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* (Wiley, New York, 2001).
- [15] M. J. Aus, B. Szpunar, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K. T. Aust, *Scripta. Metall. et Mater.*, **27**, 1639 (1992).

## **Microstructure and Magnetic Properties of Electroplated Ni-Fe Permalloy Thin Films by Saccharin Concentration in Electrolytes**

**Hojun Lee, Wonbae Bang, and Kimin Hong\***

*Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

**Young-Dong Ko and Jin-Seok Chung**

*Department of Physics, Soongsil University, Seoul 158-743 Korea*

**Heebok Lee**

*Department of Physics Education, Kongju National University, Kongju 314-701 Korea*

(Received 20 July 2009, Received in final form 3 August 2009, Accepted 3 August 2009)

We studied the effects of Saccharin on the properties of electroplated Ni-Fe Permalloy thin films. When 0 to 1  $\mu\text{mol/L}$  of Saccharin was added to the plating electrolyte, the grain sizes of the deposits are found to decrease, which reduces the surface roughness and the coercivity and increases the permeability and magnetoimpedance. The reduction in the grain sizes is strongly correlated with increases in the incremental permeability and the magnetoimpedance. We demonstrated that Saccharine is a useful additive for the electrodeposition of soft Permalloy thin films and that the softness can be adjusted by varying the concentration of Saccharin.

**Keywords** : electroplating, permalloy, saccharin, additive, magnetoimpedance, permeability, coercivity