

## 유기첨가제에 의한 전기도금 퍼말로이 박막의 물성변화

방원배 · 배종학 · 홍기민 \*

충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 공동 220, 305-764

고영동 · 정진석

승실대학교 물리학과, 서울특별시 동작구 상도동 511, 156-743

이희복

공주대학교 물리교육학과, 충청남도 공주시 신관동 182, 314-701

(2007년 5월 7일 받음, 2007년 6월 20일 최종수정본 받음)

퍼말로이 도금용 순수전해액에 유기첨가제(organic additive)를 첨가하여 제작된 박막의 물성과 자성의 변화를 조사하였다. 일정한 도금조건에서 특정한 유기첨가제를 첨가하여 도금한 퍼말로이 박막은 순수한 전해액으로만 제작된 박막과는 결정성과 표면 거칠기가 달라진다. 그 결과로 도금 박막의 보자력 등 자기적 특성이 변화하였다. 유기첨가제에 의한 이러한 특성 변화는 자기임피던스 비율을 최대 20%까지 증가시키는 역할을 하였다.

**주제어** : 전기도금, 퍼말로이, 유기첨가제, 거대자기임피던스

### I. 서 론

니켈과 철 등의 자성체 박막과 합금 박막은 일반적으로 진공증착 방법을 이용하여 제작된다. 최근에는 상대적으로 저렴한 비용, 쉬운 조작, 짧은 제작시간, 고순도 박막 생성의 가능성 등의 장점이 있는 전기도금 방법을 이용해 금속박막 및 합금박막을 제작하고 있다. 이에 따라 전기도금 방법으로 제작된 박막에 대한 자기적 특성이 많이 연구되고 있다. 전기도금은 기본적으로 금속이온이 포함된 전해액만으로도 충분하지만 최근에는 유기첨가제(organic additive)를 도금용액에 첨가하여 표면을 향상시키고, 자기적으로 연하게 변화시키는 등 도금 박막의 물성을 변화시키려는 시도가 이루어지고 있다. 이는 유기첨가제의 조성과 농도에 따라 도금 박막의 자기적 및 물리적 성질을 변화시킬 수 있고, 경우에 따라 원하는 특성을 지닌 박막을 얻을 수 있기 때문이다[1-3].

유기첨가제는 그 조성에 따라 크게 가속제(accelerator)와 억제제(suppressor)로 나누어진다. 가속제는 분자량이 ~500 g/mol 이하인 유기화합물로서, 도금금속(M)의  $M^{++} \rightarrow M$ 의 환원 과정에서 전하의 전이를 용이하게 하는 촉매제이다. 억제제는 분자량이 1000 g/mol 이상의 무거운 유기화합물로서, 금속표면에 흡착되어 금속이온의 환원을 방해하는 물질을 지칭하는데, 이는 도금이온의 확산거리(diffusion length)를 대단히 짧게 단축시켜, 결과적으로 확산거리가 도금하고자 하는 표면의

구조에 무관하고, 균일하게 만드는 효과를 갖는다. 온도와 전압 등 도금조건을 일정하게 유지시키고, 전해액에 가속제를 가하면 도금속도가 향상되고, 억제제를 가하면 반대로 도금속도가 낮아진다[4-6].

본 연구에서는 전기도금 방법을 이용하여 니켈-철 퍼말로이 박막을 제작하고, 유기첨가제를 순수전해액에 첨가함으로써 발생하는 자성체 박막의 자성 및 물성의 변화를 조사하였다. 먼저 니켈 전해액과 철 전해액의 혼합용액 및 유기첨가제를 이용해 전기도금 방법으로 두께 ~2.8  $\mu\text{m}$ 의 퍼말로이 합금박막을 제작하였다. 그 후 유기첨가제가 물성의 변화에 미치는 영향을 알아보고, 또한 이 박막들이 GMI(거대자기임피던스, Giant Magnetoimpedance)소자 제작에 유리한 작은 표면 거칠기, 낮은 보자력 값과 작은 결정립의 특성을 갖고 있어 GMI소자의 제작을 기대할 수 있는지 확인하였다[7].

### II. 실험 방법

전기도금용 퍼말로이 전해액은  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 제조하였다. 사용된 전해액의 조성도와 농도는 Table 1에 정리하였다. 전기도금은 Potentiostat(SI 1286, Solartron)를 사용하여 기준전극, 상대전극 및 작용전극을 이용하는 3-전극방법(three-terminal method)을 이용하였다[8]. 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 이용하였고, 상대전극은 백금 판이며, 도금이 이루어지는 작용전극은 실리콘웨이퍼 위에 구리를 E-Beam으로 진공 증착하여 제작하였다. 실리콘과 구리 사

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

**Table I.** Composition of electrolyte used for co-deposition of Permalloy thin films.

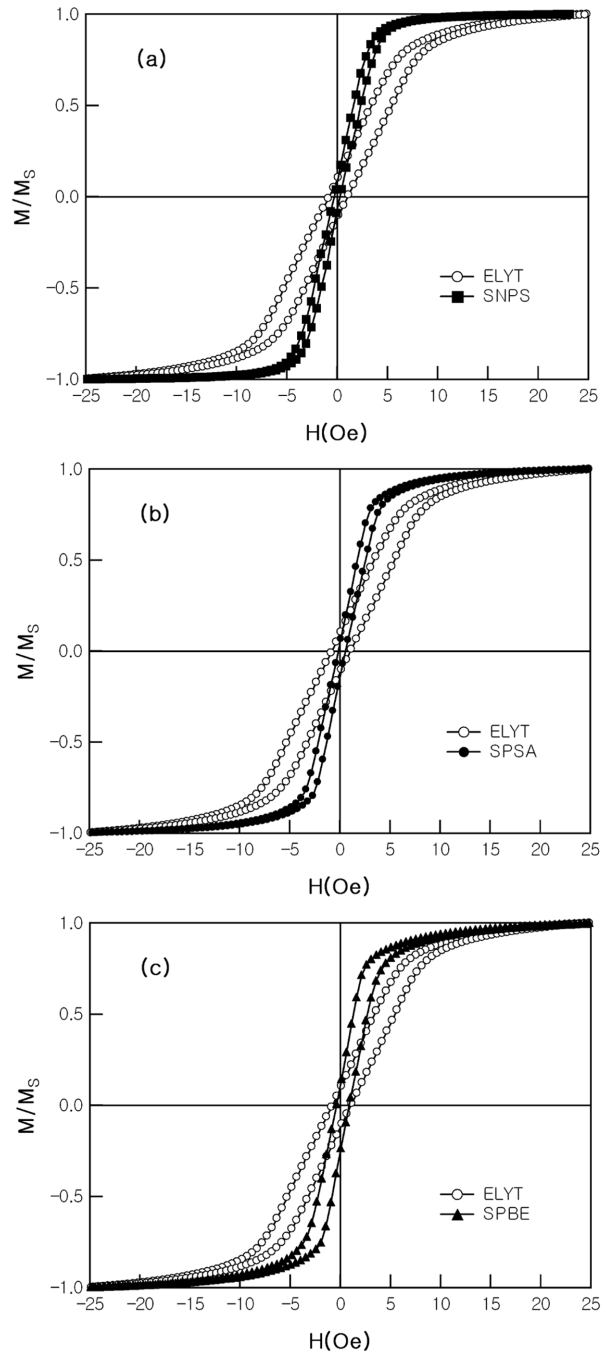
Materials	Quantity
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	15.00 g/l
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2.25 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6.77 g/l
D.I.W.	1 l

이는 접착력을 우수하게 하기위해 타이타늄(Ti)을 사용하였다. 구리박막의 두께는 ~100 nm이고, 상온에서 ~1.3 V의 정전압을 가하여 도금된 금속 박막의 두께는 ~2.8 μm이다. GMI 소자를 기대할 수 있는 전기도금을 이용한 박막을 만들기 위해 본 연구에서는 가속제의 역할을 하는 유기첨가제를 선택하여 박막을 제작하였다.

VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 유기첨가제에 따른 자기적 특성의 변화를 관찰하였고, AFM(Atomic Force Microscope)을 이용해 표면 거칠기를 확인하였다. 또한 XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 유기첨가제가 박막의 결정성(crystalline orientation)에 미치는 영향을 분석하였다. 마지막으로 HP사의 4131A모형을 사용하여 10 mm×2 mm ×2.8 μm 크기의 시료로 자기 임피던스 비율(이하 MIR)을 측정하였는데, 측정 방법은 컴퓨터로 제어 가능한 RF 신호 발생기와 전원 증폭기는 교류전류를 모니터링 하기 위하여 코일과 저항을 직렬로 연결시켰고, 1차 코일에서의 교류전류와 2차 코일에서의 유도 전압은 디지털 멀티미터의 RF/V 탐침으로 측정되었다. 외부 직류 자기장은 솔레노이드에 의해 인가되고, 3 Oe 간격으로 -300 Oe에서 +300 Oe까지 인가하여 상온에서 측정하고, 주파수는 10 MHz~100 MHz의 범위에서 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

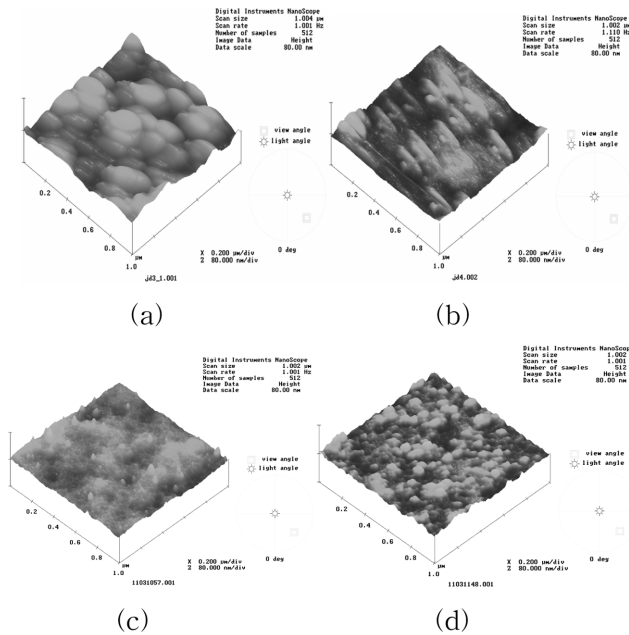
다양한 도금용액의 전기화학적 기능을 분석하여 퍼말로이 박막의 물성이 큰 영향을 미치는 유기첨가제 중 SNPS (Saccharine propanesulfate), SPSA(Sulfopropyl disulfide), SPBE(Sulfopropyl pyridinium betaine) 등 가속제 역할을 하는 유기첨가제를 첨가하여 도금된 퍼말로이의 자화특성을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 Table I의 퍼말로이 순수전해액(이하 ELYT)에 SNPS를 첨가하여 제작된 박막으로써 0.92 Oe의 보자력이 SNPS의 첨가에 따라 0.23 Oe로 약 75%가 감소하였다. Fig. 1(b)는 SPSA를 첨가한 경우로써 보자력 값이 0.36 Oe로 약 60%가 감소하였으며, Fig. 1(c)는 SPBE를 첨가한 경우 보자력 값이 0.63 Oe로 약 30%가 감소하였다. 사용된 유기첨가제 중 SPSA와 SPBE보다는 SNPS가 퍼말로이 박막의 자기적 성질 중 보자력 값을 가장



**Fig. 1.** Comparison of magnetic behaviors of Ni-Fe Permalloy thin films prepared with a pure electrolyte (ELYT) and electrolytes containing (a) SNPS, (b) SPSA, and (c) SPBE.

크게 감소시키는 것을 알 수 있다.

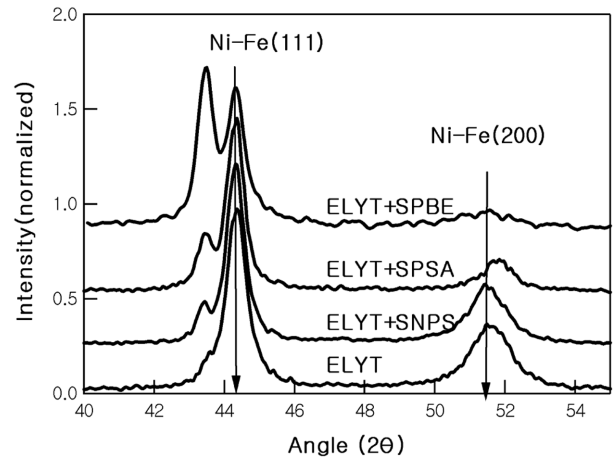
이들 3개의 유기첨가제가 각각 미량 첨가된 전해액으로 제작된 박막을 AFM을 이용하여 rms(root-mean-square) 표면 거칠기(SR, surface roughness)를 측정하였는데, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 ELYT으로 제작된 박막의 표면을 관찰한 것이다. 이 시료의 SR은 7.5 nm이다. 반면에



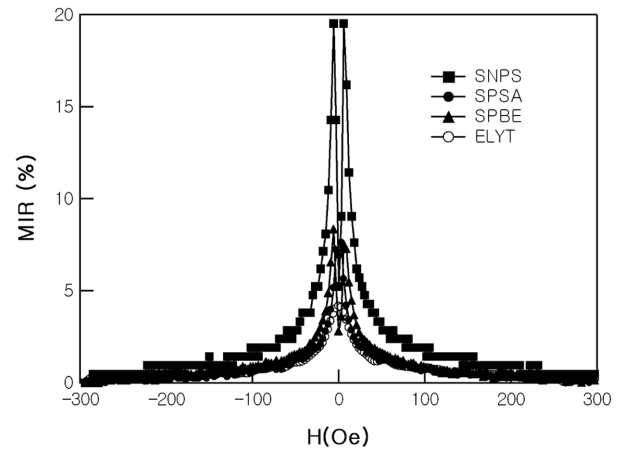
**Fig. 2.** Reduction of surface roughness by additives: (a) Pure electrolyte: SR, 7.5 nm, (b) Pure electrolyte with SNPS: SR, 3.8 nm, (c) Pure electrolyte with SPSA: SR, 4.0 nm, (d) Pure electrolyte with SPBE: SR, 4.7 nm.

Fig. 2(b)는 ELYT에 유기첨가제 SNPS를 미량 첨가하여 제작된 박막의 표면은 거칠기가 향상된 것을 확인할 수 있고, 이 시료의 SR은 3.8 nm로 약 50%가 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 2(c)는 SPSA를 첨가한 시료를 관찰한 결과로써, SR이 4.0 nm로 약 46%가 감소되었다. 또한 Fig. 2(d)는 SPBE를 첨가한 시료인데, 마찬가지로 관찰결과는 SR이 4.7 nm로 약 37% 감소하였다. 이 결과들을 VSM으로 측정된 자기특성 결과와 비교를 해보면 보자력 값을 크게 감소시키는 유기첨가제가 표면 거칠기도 그에 비례하여 감소시킴을 알 수 있다. 이 중 보자력 값을 가장 크게 낮추는 효과가 있는 SNPS를 첨가한 시료가 표면 거칠기를 가장 크게 감소시켰다. 따라서 퍼말로이 전해액에 첨가된 가속제 역할을 하는 유기첨가제들은 보자력 값을 감소시키는 역할과 표면 거칠기를 향상시키는 역할을 하는 것으로 보인다.

도금조건을 일정하게 유지시키고 유기첨가제의 종류만 변화시켜가며 제작된 퍼말로이 박막의 물성 중 결정성 (crystalline orientation)을 XRD를 이용하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. ELYT으로 제작된 시료와 3종의 유기첨가제가 첨가된 퍼말로이 박막의 결정성을 비교하면 모두 Ni-Fe(111)에 비해 상대적으로 Ni-Fe(200)의 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 유기첨가제 종류에 따라 SNPS → SPSA → SPBE의 순으로 Ni-Fe(200)이 감소하였다. 이는 SPBE → SPSA → SNPS의 순으로 보자력 값의 감소하는 경향과는 반



**Fig. 3.** Change of crystalline orientation caused by additives. The bottom XRD peak curve is from pure electrolyte. The Ni-Fe(200) peaks decreased as kinds of additives were added.



**Fig. 4.** Magnetoimpedance curve of the Permalloy thin films with the addition of additives at 46 MHz.

대의 현상이 나타난다. 따라서 유기첨가제는 퍼말로이 합금박막의 결정성 중 Ni-Fe(111)과 Ni-Fe(200)의 상대적 비율을 변화시키는 효과와 표면 거칠기를 감소시키는 두 가지 효과를 지니고 있으며, 그 결과로 도금 박막의 자기적 특성이 변화하는 것임을 알 수 있다.

유기첨가제의 종류에 따른 도금 박막의 MIR 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 보였다. MIR은  $MIR(\%) = \Delta Z / Z(H_{max}) = 1 - |Z(H) / Z(H_{max})|$ 로 정의한다. ELYT에 비해서 가장 MIR이 큰 박막은 SNPS를 첨가한 경우로써 최대 MIR이 약 20%이다. 이 유기 첨가제는 VSM 결과와 AFM 결과에서 본 바와 같이 보자력과 표면 거칠기를 가장 크게 감소시킨 유기첨가제이다. 이는 순수전해액으로 만든 박막보다 MIR을 약 10% 이상 향상시키는 것을 확인할 수 있다. SPSA와 SPBE를 첨가하여 도금된 박막 역시 SNPS보다 크지는 않지

만, 순수 전해액만으로 도금된 경우보다 MIR이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이를 VSM 결과, AFM결과와 비교해보면, 보자력이 감소되고, 표면 거칠기가 향상되어, MIR이 증가하는 관계를 확인할 수 있다.

#### IV. 결 론

두께 ~2.8 μm의 니켈-철 퍼말로이 박막을 전기도금방법으로 제작하였을 때 유기첨가제가 도금 박막의 자성에 미치는 영향을 조사하였다. 유기첨가제 중 가속제인 SNPS, SPSA, SPBE를 각각 미량 첨가할 경우 순수 전해액만을 이용해 도금한 경우보다 표면 거칠기와 보자력이 감소하며, 자화가 더욱 쉽게 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 유기첨가제를 이용하면 박막의 자성의 변화를 조절할 수 있고, 다양한 특성의 연자성체를 제작할 수 있으며 높은 감도의 GMI소자 개발에 활용할 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초사업과 고기능성 자성

재료 연구센터의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 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(b), **241**(7), 1681 (2004).
- [4] J. Lee and K. Hong, J. Kor. Mag. Soc., **198**, 15 (2005).
- [5] M. Tan and J. N. Harb, J. Electrochem. Soc., **150**, C420 (2003).
- [6] A. C. West, J. Electrochem. Soc., **147**, 227 (2000).
- [7] J. B. Yi, X. P. Li, J. Ding, and H. L. Seet, J. Alloy. Compd., **428**(1-2), 230-236(2007).
- [8] A. Bard and L. Faulkner, Electrochemical Methods, Wiley, Chapter 1, New York (2001).

## Properties Change of Electroplated Permalloy Thin Films by Organic Additives

Wonbae Bang, Jonghak Bae, and Kimin Hong\*

Department of Physics, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

Jin-Seok Chung and Young-Dong Ko

Department of Physics, Soongsil University, 511 Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 158-743, Korea

Heebok Lee

Department of Physics Education, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received 7 May 2007, in final form 20 June 2007)

We investigated the changes of the magnetic properties in electroplated Permalloy thin films by a few organic additives added to the plating electrolytes. Under identical electroplating conditions, the crystalline orientations and the surface roughness of the plated thin films were different from those prepared with a pure electrolyte. These property changes reduced the coercivity and increased the magnetoimpedance ratio (MIR) up to 20 %.

**Keywords** : electroplating, permalloy, organic additive, giant magnetoimpedance