

전해법에 의한 퍼말로이 박막의 제조

최영식, 김성은, 강탁, 손헌준*

서울대학교 공과대학 금속공학과, *서울대학교 공과대학 자원공학과

Fabrication of Permalloy Thin Film by Electrodeposition

Young-Sik Choi, Seong-Eun Kim, Tak Kang, and Hun-Joon Sohn*

Dept. of Metallurgical Eng., Seoul Nat. Univ., Seoul 151-742

*Dept. of Mineral and Petroleum Eng., Seoul Nat. Univ., Seoul 151-742

Abstract

The electrodeposition of permalloy thin film on various substrates was carried out using a paddle cell. The magnetic properties of film deposited were affected mostly by the Fe content in permalloy film and the effect of heat treatment in the presence of applied magnetic field was investigated. The optimum conditions for the electrodeposition of permalloy for the application of thin film head were presented in terms of iron concentration in bath and applied current density.

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발달로 정보산업기기가 날로 경박단소화함에 따라, 정보의 저장 및 재생에 사용되는 자기헤드용 연자성 박막재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 연자성 재료는 고밀도의 정보기록과 고속의 정보 전달을 위해 낮은 보자력과 높은 투자율의 자성을 지닌 재료가 요구된다. 니켈과 철의 중량비가 80 : 20인 퍼말로이(permalloy) 합금 박막은 보자력이 작고 투자율이 높은 자기적 성질을 가지고 있어 자기기록용 박막 헤드의 재료로서 주목을 받았다.^{1,2)}

퍼말로이 합금박막을 제조하는 방법에는 증착법, 전기도금법, 스파터링법이 있으나, 이 중 전기도금법에 의해 제조된 퍼말로이 박막의 자기적 성질이 우수하여 전기도금법이 박막 헤드의 상업적 생산에 많이 이용되고 있다.³⁾

전해법에 의한 퍼말로이 자성박막은 도금층의 구조와 응력, 조성등에 따라 자기적 성질이 민감하게 변하므로 도금조건의 엄격한 조절이 필요하다.⁴⁻⁹⁾ 용액온도는 도금층의 잔류응력에 영향을 주며, 응력이 작을수록 자기변형값은 작아진다. 사카린과 치오요소와 같은 첨가제는 응력완화제로서 도금층의 응력을 낮추어 주어 퍼말로이 박막의 보자력을 낮추어 준다.⁹⁾

도금조는 음극면 전류밀도의 불균일을 완화시킬 수 있도록 현재 paddle cell(또는 Romankiw cell)³⁾에서 퍼말로이 도금을 행하고 있으며 이 경우 도금된 박막은 일정한 두께 및 조성 분포를 가지는 것으로 알려져 있다. 퍼말로이 도금시 철이온이 용액에서 니켈이온과 함께 존재할 때, 용액중 철이온의 농도에 비해 더 빠른 속도로 석출하는 소위 이상합금현상을 나타내며¹⁰⁾ 철은 퍼말로이 합금 박막에 중량비로 20% 정도 함유되므로 도금용액중

에는 니켈이온에 비해 매우 적은 양의 철이온 농도를 유지하여야 한다. 박막중 철함량은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하다가 최대값에 이르며, 그 이후에는 감소하는 경향을 보이고 철이온은 양이 매우 적으므로 수소 발생 반응과 아울러 확산제어로 전착되며 교반은 일정조성을 유지하는 목적에서 매우 중요하다.⁴⁾ 또한 퍼말로이 박막은 일방향 자기이방성을 갖는 것이 바람직하며, 도금중 음극면에 평행한 자장을 걸어주면 일방향 자기이방성을 가진 퍼말로이 박막을 제조할 수 있다.⁵⁾

본 연구에서는 위와 같이 paddle cell을 제작하여 자기기록 및 재생 박막헤드용 퍼말로이 도금시의 여러가지 변수들에 따른 최적조건을 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Paddle cell

앞에서 언급한 바와같이 퍼말로이 도금은 철이온과 수소이온의 전착이 확산율속하에서 이루어지므로 교반속도에 따라 도금층의 조성은 크게 영향을 받으며 조성불균일은 퍼말로이 박막의 자기적 성질에 나쁜 영향을 준다. 박막헤드용 퍼말로이 도금층내 철의 조성은 음극중심과 외곽과의 조성편차가 1%이내여야 하므로 도금시 교반방법은 매우 중요하다.^{3, 5)} 조성불균일을 최소화하기 위해서는 음극 표면에 새로운 용액이 계속 공급되어야 하고, 음극면 전체에 걸쳐 균일한 교반을 해주어야 한다. 이를 위하여 Romankiw가 개발한 paddle cell은 음극면에 평행한 paddle을 2mm 떨어진 거리에서 수평으로 왕복시켜 음극면 전체에 균일한 교반을 하여 주므로 퍼말로이 도금시 널리 사용되는 방법이다. Paddle cell 교반장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 모터의 원형운동을 직선운동으로 바꾸어 주고, 안정된 직선운동이 이루어지도록 레일을 설치하였다. 레일위를 왕복운동하는 paddle은 음극 표면에 층류의 용액흐름을 제공하고 또한 셀은 음극표면에 새로운 용액이 항상 공급되도록 설계되었다.

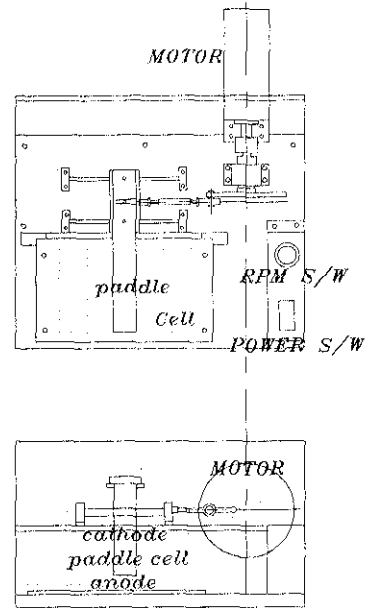


Fig. 1. Schematic diagram of agitation system.

2.2 도금액 조성과 도금조건

도금액은 황산염 및 염화물 혼합용액을 기본으로 하여 문헌에 보고된 용액조성과 첨가제의 양을 변화시켜 평활하고 광택성이 우수한 도금층을 얻을 수 있도록 만들었으며 도금액의 조성과 도금조건은 Table 1.에 나타내었다. 첨가제 중 Na lauryl sulfate는 음극면에 발생하는 수소 기포를 신속하게 제거하기 위한 계면 활성제로 사용하였고, 용액 전도도의 향상이 음극 중심과 외곽의 조성편차를 줄여주므로 NaCl을 도금액에 첨가하였다. 또한 응력 완화제로 Na saccharin을, pH원충제로 boric acid를 사용하였다.¹¹⁾

제작된 도금층의 조성은 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 분석하였다. 또한 자성특성 중 하나인 보자력은 지름 3 인치인 원판위에 도금된 퍼말로이 합금박막을 지름 6mm의 원형으로 편칭하여 시편 지지대에 양면테이프를 이용하여 붙인 후 진동시편자력계(VSM)를 이용하여 측정하였다. 보자력을 측정하기 전에 VSM 보정을 반드시 실시하여 연자성 재료의 측정에서 생길 수 있는 오차를 최소화하였다. 박막의 실효투자율은 ferrite core method 를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 도금층의 자기적 성질

Fig. 2는 Table 1의 고전류밀도 bath에서 구리

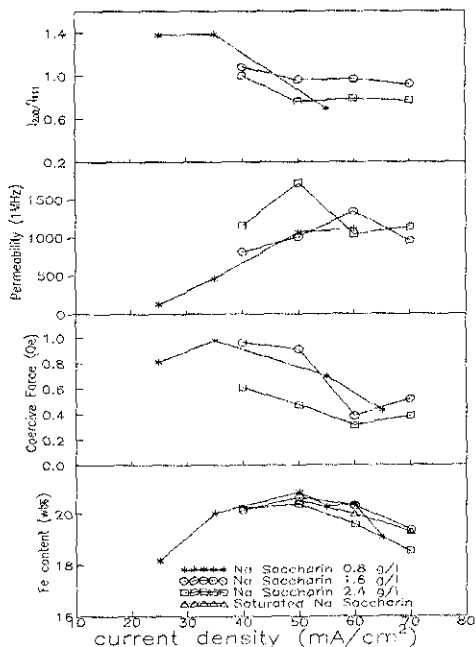


Fig. 2: Dependences of Fe content, magnetic properties, textures on current density for Ni-Fe thin films electrodeposited at various Na saccharin concentrations (plating solution : high current density bath, substrate : Cu plate)

Table 1. Compositions and experimental conditions of the bath for Fe-Ni alloy platings

	High current density bath	Low current density bath
Nickel chloride	109 g/l	39 g/l
Nickel sulfate	-	16.3 g/l
Iron sulfate	5.5 g/l	1.6 g/l
Boric acid	25 g/l	25 g/l
Na saccharin	2.4 g/l	2.4 g/l
Na lauryl sulfate	0.2 g/l	0.1 g/l
NaCl	30 g/l	30 g/l
Temp.	45°C	30°C
pH	2.5	2.5
Stirring speed	90 cycles/min.	90 cycles/min.

판을 음극면으로 사용하여 도금하였을 때, 도금층의 조성, 자기적 성질 및 집합계수를 나타낸 그림이다. 30mA/cm²에서부터 70mA/cm²까지의 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 철의 조성이 20±1%의 퍼말로이 조성을 얻을 수 있었고, 보자력은 최소 0.3 Oe까지 낮출 수 있었다. 그러나 고주파(1MHz) 투자율은 1000과 1500사이로 그다지 우수한 자성을 보이지 않았다. (200)면과 (111)면의 XRD 피크비는 0.8근처로 도금층은 무질서하게 배향하고 있으며 퍼말로이 도금층의 무질서한 배향은 Bornstein등의 연구 결과와 일치한다.¹²⁾

Fig. 3는 Table 1의 저전류밀도 bath에서 구리판을 음극면으로 사용하여 도금하였을 때, 도금층의 조성, 자기적 성질 및 집합계수를 나타낸 그림이다. 10mA/cm²에서부터 20mA/cm²까지의 넓은 전류밀도 범위에 걸쳐 퍼말로이 조성을 얻을 수 있었고, 보자력은 고전류밀도와 비슷한 크기를

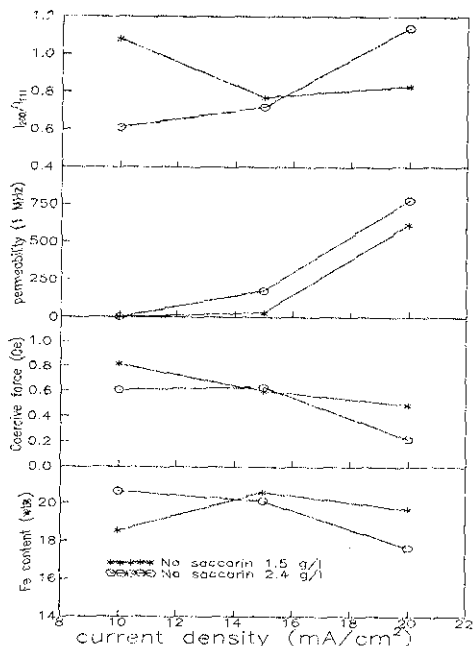


Fig. 3: Dependences of Fe content, magnetic properties, textures on current density for Ni-Fe thin films electrodeposited at various Na saccharin concentrations (plating solution : low current density bath, substrate : Cu plate)

보였다. 그러나 투자율은 고전류밀도 bath에 비해 오히려 감소하였고 도금층의 우선 성장면은 고전류 밀도 bath와 마찬가지로 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 Table 1의 용액조성에서 Si 웨이퍼에 도금한 경우이다. Si 웨이퍼 표면에 seed layer로 금, 구리, 퍼말로이를 1000 Å 두께로 입힌 후, 이것을 음극으로 사용하였다. 조성 및 우선방위는 Fig. 2, Fig. 3와 거의 차이가 없었으나 자기적 성질은 크게 달라졌다. 보자력은 최소 0.15 Oe이며 투자율은 최소 1500 이상 최대 2800에 이르는 자기적 성질을 나타낸다. 마그네틱 요크용 자성박막으로 실용성 있는 도금층(4 μ m)의 자기적 성질이 보자력 0.5 Oe 이하, 투자율이 1500 이상이므로 본 연구에서 얻어진 도금박막은 실용화가 가능하다고 생각된다. Fig. 4의 실험결과는 도금층의 평활도가 매우 중요하다는 것을 보여준다. 구리판은 압연면의 표면조도(surface roughness)로 인해 표면 돌출부위에 세쇄자극을 형성하지 못한 자유극(free pole)의 형성이 용이한 반면, Si 웨이퍼에 씨앗층(seed layer)을 깔고 도금한 경우 표면의 평활도

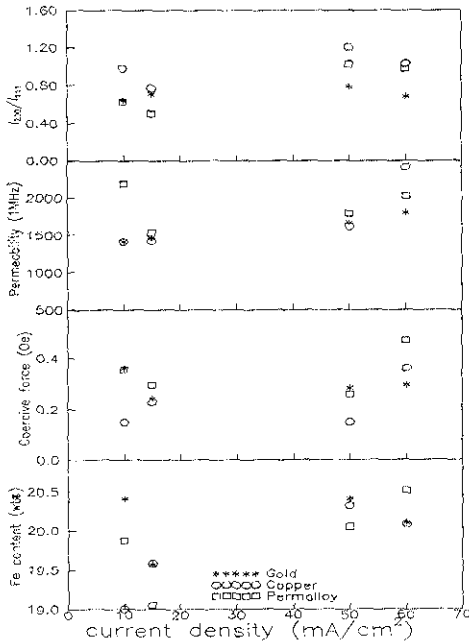


Fig. 4. Dependences of Fe content, magnetic properties, textures on current density for Ni-Fe thin films electrodeposited (substrate: Si wafer, seed layer: Gold, Copper, Permalloy)

가 크게 증가하여 자유극의 형성을 방해하므로 자기적 성질을 향상시키는 것으로 생각된다.

3.2 자장의 영향

퍼말로이 도금시 자장의 부가는 도금층에 자기이방성을 주는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 자장의 부가는 ferrite자석을 도금조 외부에 붙인 후 탄소강으로 요크를 만들어 주어 도금면 전체에 약 300 Oe 정도의 균일한 자장이 가해지도록 설계하였다. 자장을 가하지 않고 도금할 경우 도금층은 자기이방성을 보이지 않는다. 자장부가에 따라 퍼말로이 박막은 Fig. 5, Fig. 6과 같이 자화용이축(magnetic

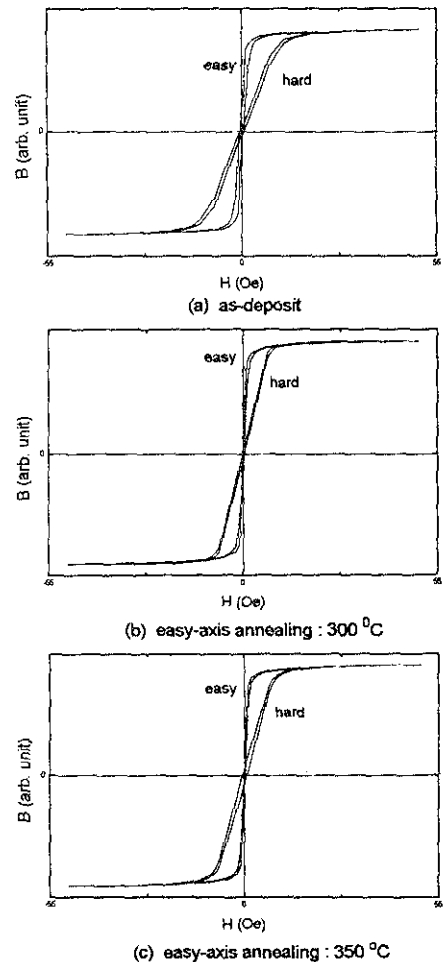


Fig. 5. B-H curves after heat treatment in easy-axis magnetic field (Fe weight percent : 24.3, 1 Hr. heat treatment)

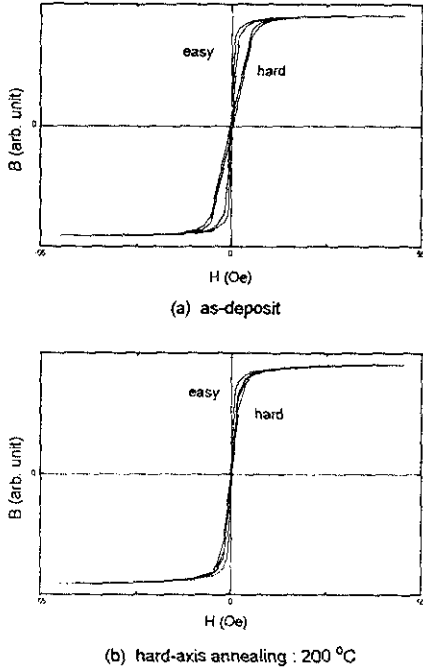


Fig. 6. B-H curves after heat treatment in hard -axis magnetic field (Fe weight percent : 22.0, 2 Hr. heat treatment)

easy axis)과 자화곤란축(magnetic hard axis)이 형성되어 측정방향에 따라 자기이력곡선이 달라지는 자기이방성을 나타낸다. 자기헤드로 사용되는 자성박막은 고주파 특성이 우수한 자화곤란축 방향을 사용하므로 자장을 가하며 도금하여 박막에 자기이방성을 형성시키는 것이 바람직하다.

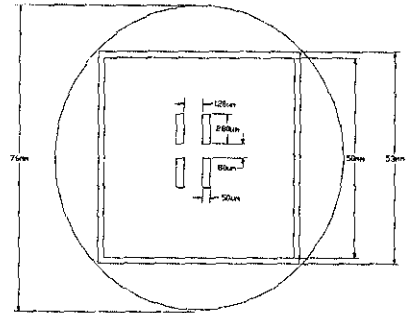
Fig. 5는 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화이다. 도금층중 철의 조성은 24.3%이며, 도금층의 두께는 4 μ m이다. 자장중 도금으로 생긴 자화용이축 방향으로 1 kOe의 자장하에 정해진 온도에서 1시간동안 열처리하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력은 점점 감소하며 300 $^{\circ}$ C의 온도에서 최소값을 가진다. 300 $^{\circ}$ C이상의 온도에서 보자력은 다시 증가하는데, 이는 열처리에 따라 도금층의 잔류응력이 감소하다가 대략 300 $^{\circ}$ C이상의 온도에서 Fe₂Ni의 석출로 인해 보자력이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 6는 22.0% Fe 도금층의 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화이다. 자장중 도금으로 생긴 자화곤란축 방향으로 1 kOe의 자장하에 각 온

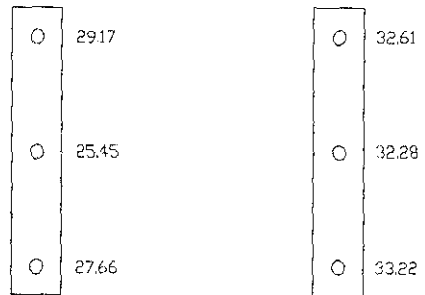
도에서 2시간 열처리하였다. 200 $^{\circ}$ C의 열처리 온도에서 도금중 생긴 자기이방성이 상실된다. 열처리에 따라 잔류응력이 감소하므로 보자력이 감소하는 것을 알 수 있다.

3.3 조성 균일성

Table 1의 고전류밀도 bath는 철과 니켈이온의 양이 저전류밀도 bath 보다 훨씬 많아 4 μ m 두께로 도금시 용액중 철이온의 양이 변화하는 정도가 0.55%로 매우 작으므로 용액의 관리가 수월하다. Fig. 7 (a)는 3인치 유리관 위에 1000 \AA 두께로 구



(a)



(b)

(c)

Fig. 7. (a) Schematic diagram of PR pattern
 (b) Distribution of Fe content in high current bath ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : 5.5\text{g/l}$, current density : 60mA/cm^2)
 (c) Distribution of Fe content in low current bath ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : 1.9\text{g/l}$, current density : 15mA/cm^2)

리를 seed layer로 스파터한 후 50mm×50mm 사각면에 PR 코팅한 형태를 나타낸다. 50 μ m×280 μ m의 도금될 사각면이 50mm×50mm의 사각형 전체에 균일하게 분포하고 있다. 그러나 실제 공정에서 Fig. 7 (a)와 같이 PR을 6 μ m의 높이로 마스크한 음극면에 도금할 때 고전류밀도 bath는 매우 큰 조성 불균일성을 나타낸다. Fig. 7 (b)는 (a)와 같이 마스크한 음극위에 고전류밀도 bath에서 도금할 경우, Fig. 7 (c)는 저전류 밀도 bath에서 도금할 경우 정중앙의 한 사각형(50 μ m×280 μ m)에서 위치에 따른 도금층 철조성의 변화를 보여준다. Fig. 7 (b,c)에서 보듯이 고전류 밀도 bath는 저전류 밀도 bath보다 조성불균일성이 매우 크다.

3. 4 용액 중 철 함량이 도금층 조성에 미치는 영향

저전류 bath의 철이온의 양은 고전류 bath에 비해 약 1/3 정도로 4 μ m 두께로 25cm²의 면적에 도금시 용액중 철이온의 양이 변화하는율은 약 6%로 매우 크다. 따라서 철이온은 황산염의 형태로 도금액에 계속 공급해야 용액의 조성 균일성이 유지된다. 도금액중 철이온의 양이 도금층 조성에 미치는 영향을 알아보기 위해 도금액중 철함량을 변화시키며 실험하였다. 음극으로는 PR이 마스크되어 있지 않은 구리 암연판을 사용하였다. Fig. 8의 (a)는 도금될 음극면을 보여준다. Fig. 8의 (b-f)는 도금 후 이상단의 사각면(25mm×25mm)에 5mm의 간격으로 (a)와 같이 선을 그은 후 교차점에서 1mm²의 면적에 대해 조성을 분석한 결과이다. 모서리부근의 철조성이 중심에 비해 1.3~3.1% 정도 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 모서리 부근의 전류밀도 집중으로 인해 고전류밀도에서 전착된 층내 철함량의 감소에 따른 결과이며 Horkans⁽⁴⁾의 자료와도 잘 일치하고 있다.

3. 5 전류밀도에 따른 도금층 조성 균일성의 변화

전류밀도의 증가에 따라 도금층에서의 철조성은 저전류밀도 영역에서는 급격히 증가하다가 고전류

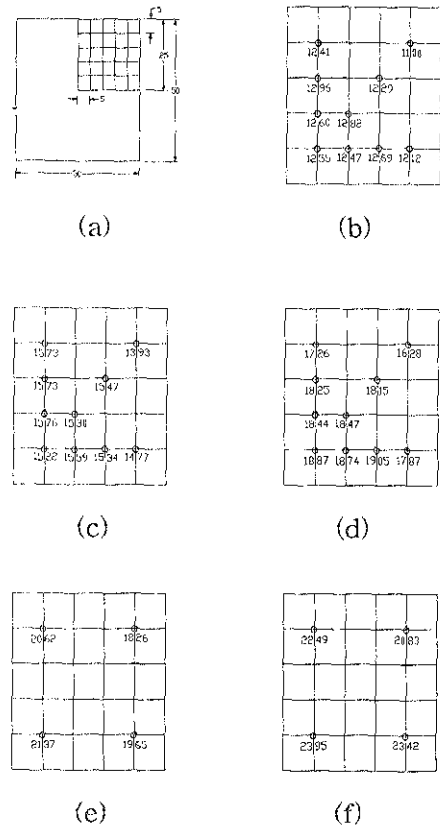


Fig. 8. Fe weight percent of electroplated Ni-Fe alloy (plating current density : 15 mA/cm², stirring speed : 30cm/sec)
 (a) Plane of cathode (50mm×mm)
 (b) FeSO₄ · 7H₂O : 1.0g/l
 (c) FeSO₄ · 7H₂O : 1.2g/l
 (d) FeSO₄ · 7H₂O : 1.4g/l
 (e) FeSO₄ · 7H₂O : 1.6g/l
 (f) FeSO₄ · 7H₂O : 1.8g/l

밀도 영역으로 넘어가면 도금층의 조성은 완만히 감소한다.¹⁵⁾ Fig. 8에서 보듯이 모서리부근에서의 조성감소를 줄이기 위하여 전류밀도를 바꾸며 실험하였다.

Fig. 9 (a)는 9mA/cm²의 낮은 전류밀도에서 구리판위에 도금한 후 위치에 따른 철조성의 변화를 보여주며 (b-d)에 비해 조성불균일성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 피말로이 조성을 맞추기 위해 용액중 철함량을 1.5g/l로 낮추어 실험한 결과

를 Fig. 10에 나타내었다. 전류밀도 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 도금면 전체에 걸쳐 철함량이 $20 \pm 0.5\%$ 의 균일한 조성분포를 갖는 퍼말로이 도금층을 얻을 수 있었다.

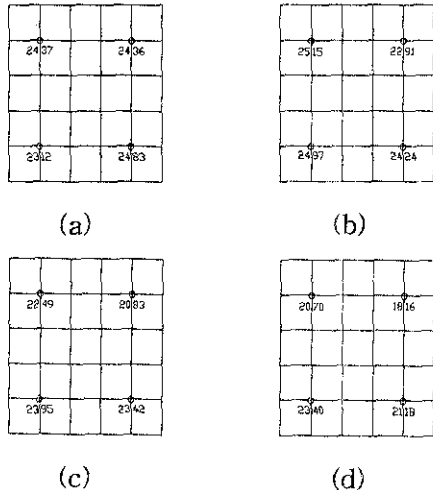


Fig. 9. Fe weight percent of electroplated Ni-Fe alloy (bath composition : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.8g/l)

- (a) current density : $9\text{ mA}/\text{cm}^2$
 (b) current density : $12\text{ mA}/\text{cm}^2$
 (c) current density : $15\text{ mA}/\text{cm}^2$
 (d) current density : $18\text{ mA}/\text{cm}^2$

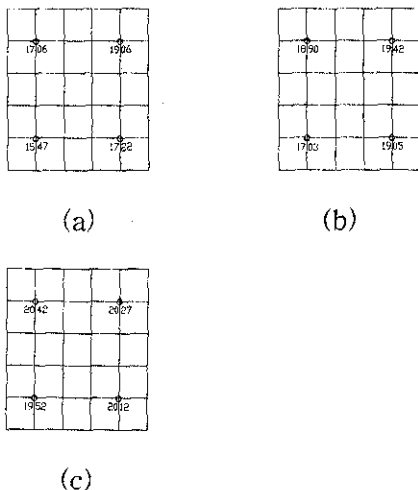


Fig. 10. Fe weight percent of electroplated Ni-Fe alloy (bath composition : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.5g/l)

- (a) current density : $7\text{ mA}/\text{cm}^2$
 (b) current density : $9\text{ mA}/\text{cm}^2$
 (c) current density : $11\text{ mA}/\text{cm}^2$

4. 결 론

본 연구는 퍼말로이 도금층의 고주파 투자율의 향상을 위해 도금 기관의 영향을 조사하였으며 도금중 자장의 부가가 도금층 자기이방성에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 패터닝 되어있는 음극면에 도금할 때 조성균일성을 향상시키는 방안으로 저전류밀도 bath를 사용하였으며, 전류밀도와 용액 중 철함량을 변화시켜 균일한 퍼말로이 조성분포를 갖는 도금조건을 얻고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) 도금기관으로 실리콘 웨이퍼를 사용한 경우 구리판을 사용한 경우보다 고주파 투자율이 대략 2배 정도 크게 향상되었다. 이는 압연 구리판의 표면조도로 인해 자유극의 형성이 용이하여 자구의 회전을 방해하기 때문으로 생각된다. 도금중 자장의 부가는 도금층에 일축자기이방성을 형성시켜 자화 혼란축 방향의 고주파 대응 특성을 향상시키는 데 도움을 준다.

(2) 어니일링에 따른 퍼말로이 박막의 보자력감소는 도금중 잔류응력의 감소에 기인한다. 자화용이축 방향으로 자장중 열처리 할 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력은 점차 감소하여 300°C 의 온도에서 1시간 열처리 할 경우 보자력은 최소 값을 가진다.

(3) PR이 패터닝 되어있는 음극면에 도금할 경우 고전류밀도 bath에 비해 저전류밀도 bath가 균일한 조성분포를 나타내며 전류밀도를 $9 \sim 11\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 도금할 경우 도금면 전체에 걸쳐 균일한 조성분포를 갖는 퍼말로이 도금층을 얻을 수 있다.

후 기

본 연구는 과학재단의 우수 연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며 또한 삼성종합기술원 및 한국과학기술연구소의 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Tsang, P. Kasiraj and M. Krounbi : J. Appl. Phys., 63(8) (1988) 2938
2. W. Lems : Philips Res. Rept., 22(1967) 388
3. L. T. Romankiw : Proceedings of the Symposium on "Magnetic Materials, Processes and Devices", The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Proceedings 92 (10) (1992) 135
4. S. Hessami and C. W. Tobias : J. Electrochem. Soc., 136(12) (1989) 3611
5. L. T. Romankiw, E. E. Castellani, and V. Powers : U. S. Patent 4, 102, 756 (1978)
6. L. T. Romankiw : U. S. Patent 4, 003, 768 (1977)
7. R. E. Jones, Jr., and W. Nystrom : U. S. Patent 4, 190, 872 (1980)
8. P. G. Bischoff, D. J. Rauch, V. D. Ret-ort : Patent 3, 853, 715 (1974)
9. L. T. Romankiw : Proceedings of the Symposium on "Magnetic Materials, Processes and Devices", The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Proceedings 90 (8) (1990) 361
10. H. Dahms and I. M. Croll : J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 771
11. L. T. Romankiw : Proceedings of the Symposium on "Electrodeposition Technology, Theory and Practice", The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Proceedings, 87(17) (1987) 285
12. J. G. Bornstein, C. H. Lee, L. A. Capuano and D. A. Stevenson : J. Appl. Phys., 65 (5) (1989) 2090
13. J. V. Powers and L. T. Romankiw : U. S. Patent 3, 652, 442 (1972)
14. J. Horkans : J. Electrochem. Soc., 126 (11) (1979) 1861
15. Michal Matllosz : J. Electrochem. Soc., 140 (8) (1993) 2272