

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea  
Vol. 9, No. 1, March, 1986

〈연구논문〉

무전해도금에 의한 코발트-인 박막의 자성에  
미치는 도금조건의 영향

최병익 · 여운관\* · 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과  
\*홍익공업전문대학 금속공학과Influences of Plating Conditions on Magnetic Properties  
of Co-P Thin Films by Electroless Plating

Byoung Ik Choi, Woon Kwan Yeo\*, Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering  
Hanyang University, Seoul, 133\*Dept. of Metallurgical Engineering,  
Hongik Technical College, Seoul, 121

## ABSTRACT

Influences of pH, temperature, and composition of bath on the deposition rate and the magnetic properties were studied for two kinds of electroless Co-P plating bath.

The results obtained are as follows.

Ammonia alkaline citrate bath was more stable than ammonia alkaline tartrate bath, and the film deposited from citrate bath gave a higher squareness. The magnetic properties of the film obtained from citrate bath greatly depended upon pH.

Under the optimum conditions, the film deposited from citrate bath had coercive force of 330 Oe and squareness of 0.67. However the films deposited from tartrate bath had coercive force of 300 Oe and squareness of 0.58.

## 1. 서 론

최근 전자제산기등의 기록매체로서 강자성 박막이 이용되고 있으며 보통  $1\mu\text{m}$ 이하의 Co, Ni, Fe 및 그 합금박막 등이 사용되고 있다<sup>1)-4)</sup> 자성 박막은 그 이용에 따라 높은 보자력의 경질

자성막과 높은 투자율의 연질 자성막으로 대별된다. 경질 자성막인 Co-P, Co-Ni, Co-Ni-P 등의 합금 박막은 고밀도 자기 기록의 특색을 나타내므로 녹음, 녹화용 고밀도 자기 disk, 자기 drum 및 자기 tape 등에 이용되고 있다. 한편 연질 자성막으로

는 80% Ni~20% Fe 및 이것에 Co, Mo, P, 등을 첨가한 것이 있으며 주로 전자 계산기용 기록소자로 이용되고 있다.

이러한 박막은 진공 증착법, 전기 도금법 및 무전해 도금법 등으로 제조되고 있으며 Morrison<sup>7)</sup>은 상기의 각 방법으로 만든 경질 자성막의 기록 특성 및 그 제조 공정을 비교한 결과 장래에는 무전해 도금법이 보다 유리한 자성 박막 제조법이 될 것이라고 하였다.

이러한 관점에서 본 연구에 있어서도 강자성 박막의 제조에 이용되는 무전해 도금욕 중 Co-P 도금욕을 선정, 착화제로서 시트르산나트륨 (sodium citrate) 및 타르타르산나트륨 (sodium tartrate)를 사용하여 이때의 도금 속도 및 석출된 도금 피막의 자성에 미치는 pH, 온도 및 농도 변화의 영향을 서로 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 욕 조성 및 도금 욕조

일반적으로 욕이 안정하고 도금속도가 빠르며 석출된 도금 피막의 외관이 좋았던 ammonia alkaline citrate 욕(A-C 욕)과 ammonia alkaline tartrate 욕(A-T 욕)을 기본욕 조성으로 택하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 도금 욕조서는 환류 냉각기를 부착한 500ml 용량의 3구 플라스크를 사용하였고 물중탕에 의한 간접 가열 방식으로 소정의 온도를 유지하였다. 이때 시약은 모두 특급 시약을 사용하였다.

Table 1 Bath Composition

Composition	A-C bath*	A-T bath**
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.05M	0.05M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.20M	0.20M
Sodium citrate	0.20M	-
Sodium tartrate	-	0.50M
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50M	0.50M

\* ammonia alkaline citrate bath

\*\* ammonia alkaline tartrate bath

### 2-2 시편의 전처리

소지로서는 0.1mm 두께의 구리판을 1.5cm × 5cm의 크기로 잘라 다음과 같은 전처리를 하여 사용하였다.

즉, 구리판을 산화마그네슘 연마제를 사용하여 연마한 다음 연성 세제를 사용하여 1차 탈지시킨 후 에탄올을 용매로 하여 약 5분간 초음파 세척을 하였다. 그 후 탈지시킨 시편을 잘 건조시킨 후 10% HCl 용액 중에서 약 5초간 etching시킨 다음 SnCl<sub>2</sub> (1g/l) + HCl (1ml/l) 용액 중에서 약 3분간 sensitization시켰다. 그 다음 PdCl<sub>2</sub> (0.1g/l) + HCl (1ml/l) 용액 중에서 약 3분간 activation시킨 후 1N NaOH 용액 중에서 1분간 acceleration시켜 도금을 행하였다. 이때 석출된 도금 피막의 두께는 금속 코발트의 밀도를 8.9로 하여 중량법에 의해 계산하였다.

### 2-3 도금 피막의 분석 및 자성 측정

석출된 도금 피막 중의 인 함량은 미국 Spectrometrics 제 Span III-B Argon Plasma Emission Spectrometer를 사용하여 분석하였으며 도금막의 구조는 일본 Rigaku 제 X-ray diffractometer를 사용하였다.

자성 측정은 일본 Riken Denshi 제 Model Riten BHU-60의 B-H curve tracer를 사용하여 시료면에 평행으로 최고 2,500 Oe의 자장을 가하여 작성한 hysteresis로부터 보자력(coercive force, Hc) 및 각형비(squareness, Br/Bs)를 계산하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1 pH의 영향

암모니아수를 가하여 pH를 7에서 11까지 변화시켰을 때의 도금 속도 및 석출된 도금 피막의 자성에 미치는 영향을 검토하였으며 이를 Fig. 1 및 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 욕 모두 pH 8.5부근부터 도금 속도의 급상승을 보였고 pH 10에서 최고값을 나타낸 후 그 이상의

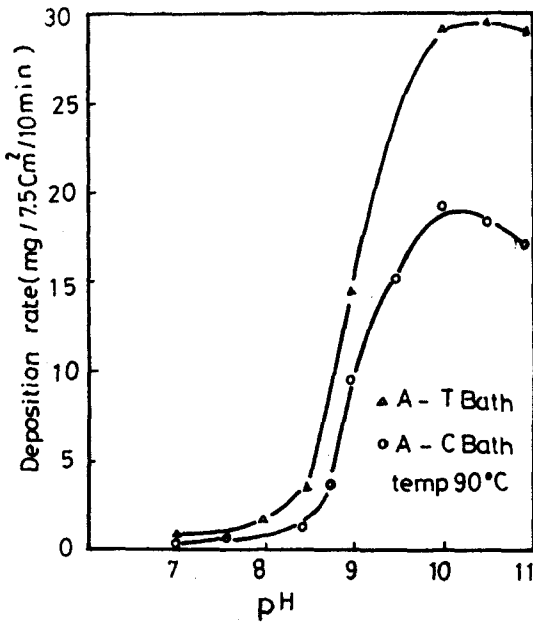


Fig. 1 Influence of solution pH on the deposition rate.

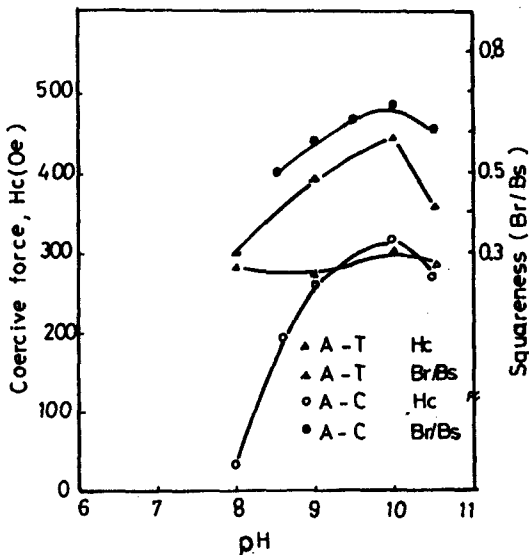


Fig. 2 Influence of solution pH on the magnetic properties of deposited films.

pH에서는 도금 속도가 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이 원인을 A-C욕으로 예를 들면 pH 8.5 이하의 영역에서는 도금액중의  $Co^{3+}$ 와 암모니아의 착화합물인 코발트암민 (cobaltamine) 착화합물의 형성보다 오히려 더 안정한  $Co^{3+}$ 와 citrate의 착화합물이 형성되어 있어 그 결과 도금 속도의 저하가 일어난다고 생각된다. 이 안정한 시트르산코발트 착화합물 영역에서는 석출 입자의 크기에도 영향을 주어 superparamagnetic 한 거동을 나타내는 초 미립자를 형성한다는 보고도 있으며<sup>9)</sup> 이러한 결과로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Hc 및 Br/Bs도 낮은 값을 나타낸다고 생각된다. 한편 pH가 8.5 이상이 되면 도금액 중의 용존 착화합물은 점차 시트르산코발트 착화합물로부터 Co-citrate-amine 착화합물로 옮겨지며 소위 암민 착화합물의 특성이 차차 지배적이 되어 도금 속도의 상승과 함께 석출 입자의 평균 크기도 증가하게 되며 이 결과 석출물의 구조가 단자구(單磁區) 또는 다자구(多磁區) 구조로 이행하기 때문에 Hc 및 Br/Bs가 증가하게 된다고 생각된다. pH가 10이상이 되면 다시 안정한 코발트암민 착화합물이 형성되어 도금 속도의 저하가 일어난다고 생각된다.

A-T욕에 대해서도 A-C욕의 경우와 동일한 설명을 할 수 있으며 특히 Co-tartrate 착화합물의 안정도 상수가 Co-citrate 착화합물의 안정도 상수에 비해 작은 값을 갖기 때문에<sup>9), 10)</sup> 도금 속도가 커진다고 생각된다.

### 3-2 인(P) 함량의 영향

A-C욕에 있어서 pH의 변화에 따른 피막중의 P 석출 함량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 P의 함량은 pH의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며 Fig. 2에서와 같이 pH가 증가함에 따라 Hc가 증가하는 것과 관련지어 볼때 P의 함량이 증가할수록 Hc가 감소하는 것은 결국 P가 코발트 금속 결정 성장에 억제제의 역할을 하여 미세한 코발트 결정을 형성하기 때문이라고 생각된다. 이때 석출된 도금 피막 중에 P가 혼입되는 메카니즘에는 여

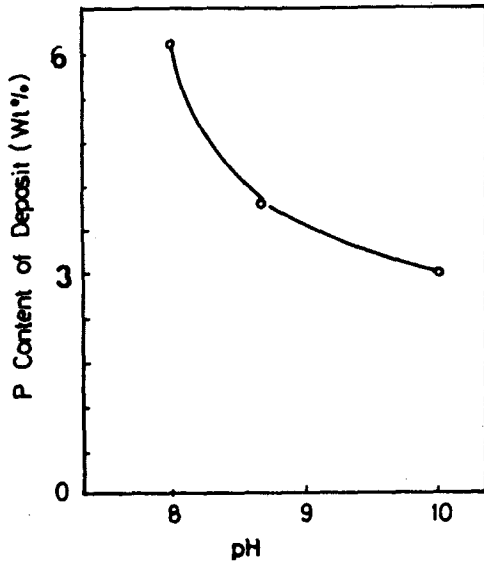
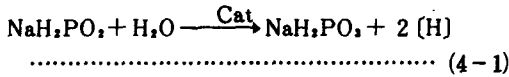
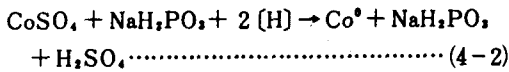


Fig. 3 Relation between phosphorus of the deposited film and solution pH.

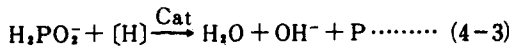
러가지가 제안되고 있으나<sup>(11-13)</sup> A. Brenner에 의하면<sup>(14)</sup> 먼저  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 가 물을 환원시켜 발생기 수소를 식 (4-1) 식과 같이 생성하며



이때 생성되는 발생기 수소는 식 (4-2) 와 같이  $\text{Co}^{2+}$  을 환원 석출시킨다고 하였다.



한편 소지 표면에 흡착되어 있던 차아인산근의 일부도 발생기 수소에 의해 식 (4-3) 과 같이 역시 환원되어 피막 중으로 혼입, 결국 석출된 도금 피막은 P를 함유한 Co-P 합금이 된다고 하였다.



본 실험에 사용된 도금욕에서 석출된 도금 피막 중에 혼입된 P의 함량은 약 3~6 wt/g이었다.

### 3-3 온도의 영향

기본 조성인 A-C욕 또는 A-T욕에서 pH 변화에 따른 도금 속도 및 자성의 영향을 검토한 결과 pH 10인 때가 가장 우수하였으므로 이 조건하에서 온도 변화에 따른 도금 속도 및 도금 피막의 자성에 미치는 영향을 검토하였으며 이를 Fig. 4 및 Fig. 5에 표시하였다. 여기서 A-T-10 및 A-C-10의 끝 부분의 10은 pH10인 때를 나타낸 것이다. 두 도금욕 모두 온도 상승에 따라 도금 속도의 현저한 상승을 보이고 있다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 온도 변화에 따른 자성의 변화는 그다지 크지 않고 단지 Hc에 있어서 약간의 저하를 나타내었다.

### 3-4 농도의 영향

#### 3-4-1 황산코발트 농도의 영향

착화제의 농도를 일정하게 유지시키고 황산 코발트 농도를 변화시켰을때의 도금속도 및 자성에 미치

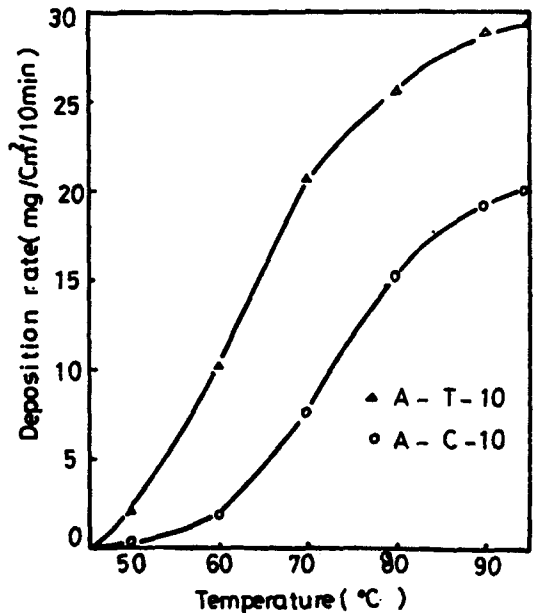


Fig. 4 Influence of bath temperature on the deposition rate.

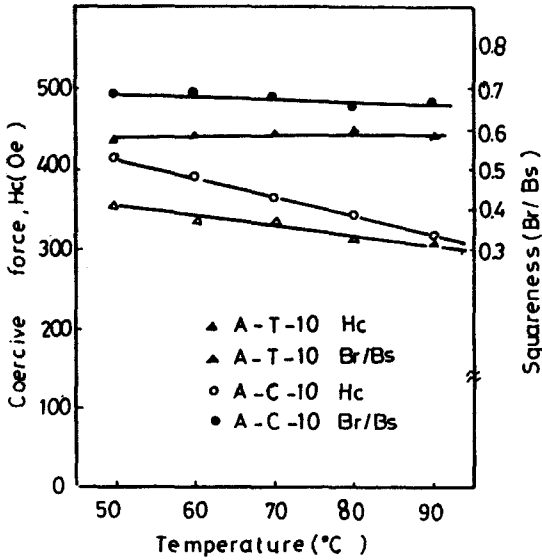


Fig. 5 Influence of bath temperature on the magnetic properties of deposited films.

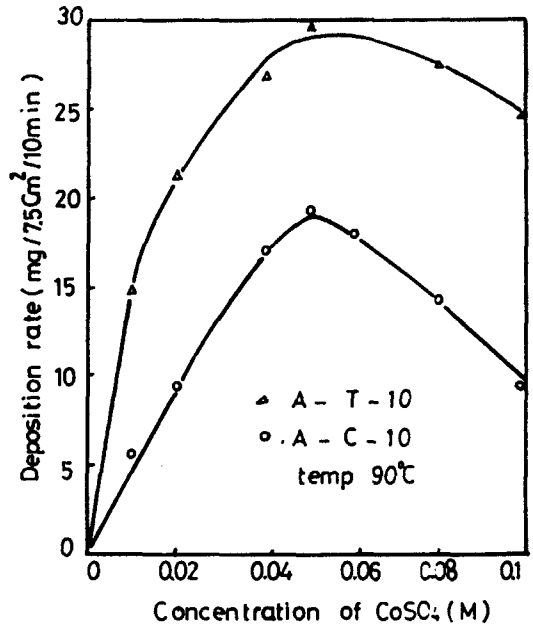


Fig. 6 Influence of CoSO<sub>4</sub> concentration on the deposition rate.

는 영향을 검토하였으며 그 결과를 Fig. 6 및 7에 표시하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 두 도금욕 모두 황산코발트 농도가 0.05mol/l까지는 도금 속도의 증가를 보이나 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 즉 황산 코발트 농도가 0.05mol/l이하 영역에서는 코발트 농도가 적어짐에 따라 착화제 농도의 상대적 증가에 따라 안정한 착화합물이 형성되어 도금 속도의 저하 및 Hc의 감소를 초래한다고 생각된다. 한편 황산코발트 농도가 0.05mol/l이상이 되면 착화제 농도가 상대적으로 감소하게 되어 착화합물을 형성하지 못한 Co<sup>2+</sup> 이온이 알칼리성 도금액 중에서 Co(OH)<sub>2</sub> 형태로 침전하게 되며 이때 소지 표면에도 부착되어 활성 표면에서 환원되어야 할 Co<sup>2+</sup>의 확산 이동을 방해, 결국 도금 속도의 저하가 일어나게 된다고 생각된다. 한편 석출된 도금 피막의 자성에 미치는 황산코발트 농도의 영향을 살펴보면 A-C욕의 경우에는 0.05mol/l까지 Hc가 증가한 후 일정한 값을 갖는데 비해 A-T욕에서는 0.03mol/l농도 이상에서 감소하는 경향을 보이고 있다.

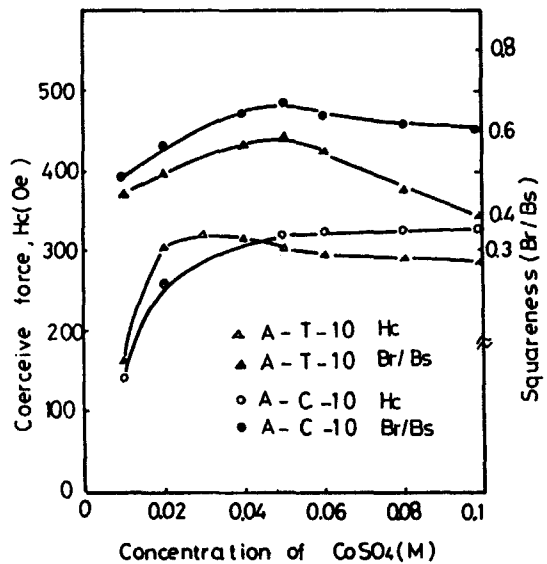


Fig. 7 Influence of CoSO<sub>4</sub> concentration on the magnetic properties of deposited films.

3-4-2 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 농도의 영향

환원제인 차아인산나트륨 농도의 변화에 따른 도금 속도 및 도금 피막이 자성에 미치는 영향을 Fig. 8 및 9에 표시하였다.

도금 속도는 Fig. 8에 표시한 바와 같이 두 도금욕 모두 환원제 농도가 0.2mol/l까지 급격한 증가를 보였으나 0.2mol/l 이상이 되면 일정한 도금 속도를 나타내었다. 한편 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 농도가 0.25 mol/l 이상이 되면 도금욕의 자연 분해가 일어나기 쉬워져 욕이 불안정하고 도금 피막의 외관 역시 매우 좋지 않은 상태를 나타냈으며 이러한 경향은 A-T 욕에서는 더욱 현저히 나타났다.

도금 피막의 자성에 미치는 영향은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 A-C 욕의 경우 차아인산나트륨 농도 0.1mol/l까지는 보자력의 급격한 증가를 보였으나 그 이상의 농도에서는 완만한 증가를 나타냈으며 Br/Bs의 경우에는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 농도에 거의 영향을 받지 않고 일정한 값을 나타냈다. 한편 A-T

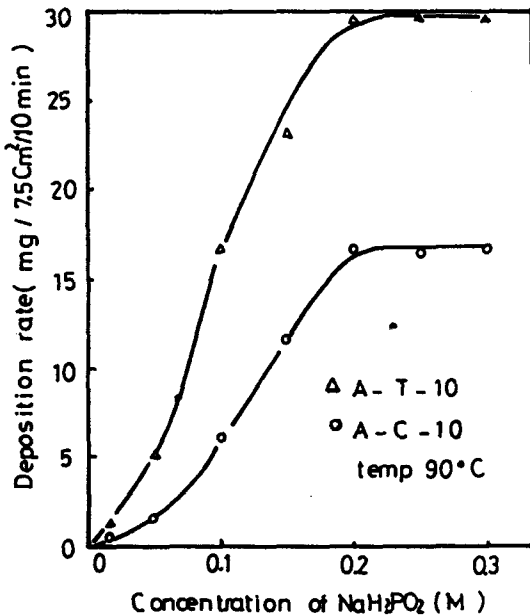


Fig. 8 Influence of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> concentration on the deposition Rate.

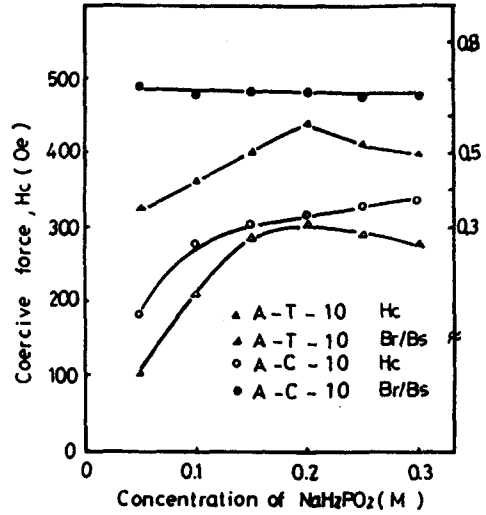


Fig. 9 Influence of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> concentration on the magnetic properties of deposited films.

욕의 경우에는 보자력 및 각형비 모두 0.2mol/l까지 급격한 증가를 나타냈으나 그 이상의 농도에서 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향의 차이는 각각의 욕 특성에 기인하는 것으로 추정된다.

3-4-3 착화제 농도의 영향

착화제 농도의 변화에 따른 도금 속도 및 자성에 대한 영향을 Fig. 10 및 11에 표시하였다.

일반적으로 무전해 도금욕의 석출 거동은 욕의 pH 및 착화제의 종류에 따라 크게 영향을 받게 되는데 본 욕에 있어서도 두 도금욕 모두 알칼리성이기 때문에 Co<sup>2+</sup>은 때때로 Co(OH)<sub>2</sub>의 침전을 생성하게 되며 따라서 본 실험에 사용된 착화제의 가장 중요한 역할은 이러한 침전을 방지하는데 있고 한편으로는 pH 완충 작용을 겸하게 된다.

도금 속도에 미치는 착화제 농도의 영향을 나타낸 Fig. 10을 보면 A-C 욕의 경우 시트르산나트륨 농도가 증가함에 따라 도금 속도는 급격히 감소하고 있으며 그 이유는 착화제 농도 증가에 따라 안정한 시트르산코발트 착화합물이 형성되기 때문이라고

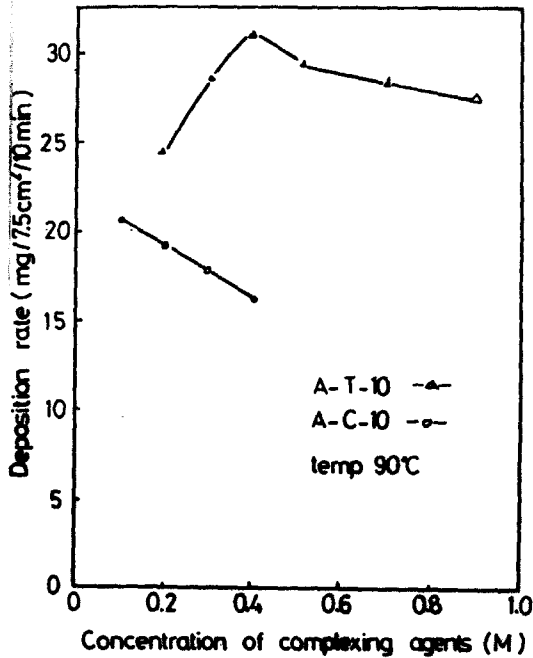


Fig. 10 Influence of complexing agents concentration on the deposition rate.

생각된다. 그러나 A-T욕의 경우 타르타르산 나트륨 농도 0.4mol/l까지는 도금 속도의 상승을 보인 후 그 이상의 농도에서 완만히 감소하는 매우 다른 경향을 보이는데 이는 타르타르산코발트 착화합물의 안정도상수가 시트르산코발트 착화합물의 안정도 상수보다 작기 때문에 일어나는 현상이라고 생각된다. 한편 보자력의 경우에도 Fig. 11에 표시한 바와 같이 두도금욕 모두 유사한 경향을 보이고 있는데 즉 A-C욕의 경우 시트르산나트륨 농도 0.3mol/l에서 Hc가 최고값을 나타낸 후 그 이상의 농도에서 다시 감소하며 Br/Bs는 0.2mol/l까지 증가후 그 이상의 농도에서 일정한 값에 달한다. 한편 A-T 욕에서는 타르타르산나트륨 농도 0.5mol/l에서 Hc의 최고값을 나타내고 그 이상의 농도에서는 완만히 감소하며 각 형비에 있어서는 0.5mol/l농도까지 증가한 후 일정한 값에 달하게 됨을 알았다.

3-5 피막 두께의 영향

A-C욕에 대해서 도금 시간에 따라 석출된 도금 피막의 두께 및 보자력의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 피막의 두께는

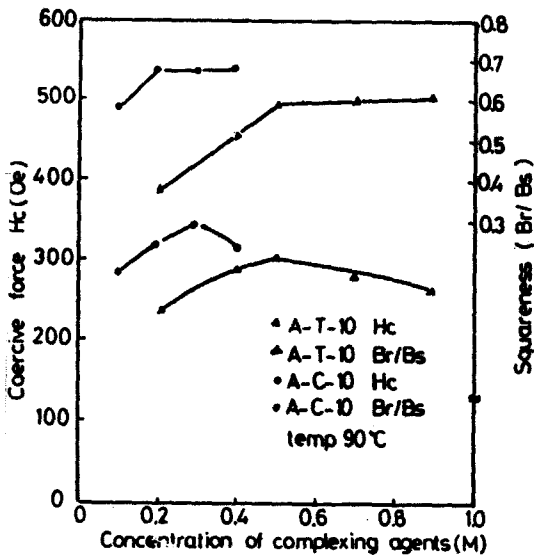


Fig. 11 Influence of complexing agents concentration on the magnetic properties of deposited films.

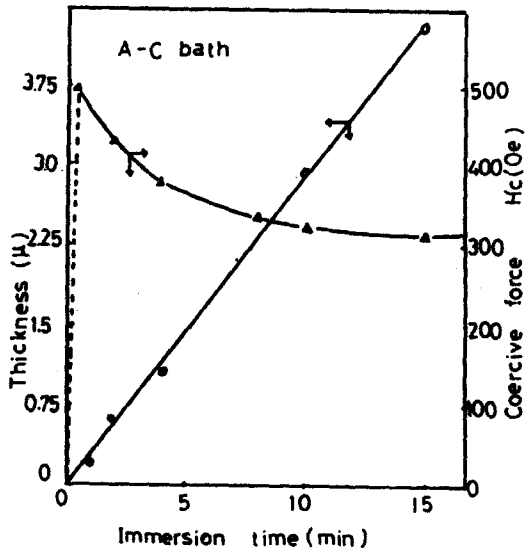
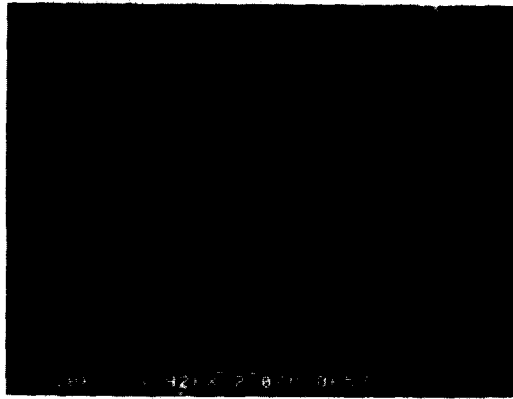


Fig. 12 Relation among immersion time, film thickness and coercive force.

도금 시간에 따라 일정한 비율로 증가하였으나 보자력의 경우에는 30초간 도금한  $0.1\mu\text{m}$  두께에서 약 500Oe의 높은 보자력을 나타냈으나 도금두께의 증가에 따라 차차 감소하는 경향을 보였고 10분간 도금한  $2.4\mu\text{m}$  부근부터 일정한 값을 나타내었다. 이러한 경향의 원인을 검토하기 위하여 구리소지를 활성화만 시킨것과 30초, 3분 및 15분간 도금한 면의 전자 현미경 사진을 찍었으며 이를 Fig. 13에 나타내었다. 먼저 활성화된 소지 표면에 30초 정도의 도금으로 석출된 약  $0.1\mu\text{m}$  두께층은 superpa-

ramagnetic 한 거동을 나타내는 미세한 입자가 석출되고 도금 시간이 경과함에 따라 결정 입자가 점차 성장하여 단자구(單磁區) 구조를 이루고 도금 시간이 더욱 길어지면 결정 입자는 다자구(多磁區) 구조로 이행하여 보자력이 감소한 후 점차 일정한 값을 나타내게 된다고 생각된다. 한편 본 실험에 사용한 B-H curve tracer로서는  $0.1\mu\text{m}$  이하의 두께에서는 자성 측정이 불가능하였으므로 참고로 예상되는 값을 점선으로 나타내었다.



(a) activated surface



(b) 30 sec



(c) 3min



(d) 15min

Fig. 13 Scanning electron micrographs of Co-P film on copper with various surface condition produced by immersion.



3-6 pH 변화에 따른 석출층의 X-선 회절도

A-T욕의 pH 변화에 따른 X-선 회절도의 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 낮은 pH 영역으로부터 높은 pH 영역으로감에 따라  $\alpha$ -Co의 (110)면이 감소하는 반면  $\alpha$ -Co의 (100)면이 성장하는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 금속 코발트결정에는 육방결정(hcp)의  $\alpha$ 형과 면심입방결정(fcc)의  $\beta$ 형의 2종류가 있으며 전해 석출된 코발트 금속은 (hcp)와 (fcc)가 혼재하는 반면<sup>16),17)</sup> 무전해 석출된 코발트 금속에는 (hcp)의  $\alpha$ 형만이 석출된다고 보고되어 있다.<sup>18)</sup> 본 실험에서도 (hcp)만이 석출됨을 확인할 수 있었다.

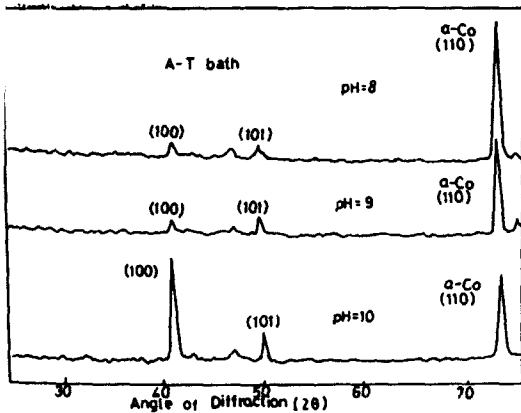


Fig. 14 Changes in X-ray diffraction patterns of deposited films with pH of the A-T bath.

#### 4. 결론

강자성 박막의 제조시 이용되는 무전해 도금욕 중 Co-P도금욕을 택하여 A-C욕 및 A-T욕에 대해 도금 속도 및 도금 피막의 자성에 미치는 도금욕 조건의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) A-C욕의 경우, 도금 속도는 작으나 도금욕

이 안정하고 일반적으로 높은 각형비의 피막을 얻을 수 있었다. 그러나 pH변화에 따라 자성에 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있었다.

(2) A-T욕의 경우, 도금 속도는 매우 크나 도금욕이 불안정하여 석출되는 도금 피막의 외관이 대체로 무광택이고 낮은 각형비를 갖는 경향이 현저하였다. 그러나 A-C욕에 비해서 욕 조건의 변화에 따른 자성의 변화가 심하지 않은 장점을 지니고 있었다.

(3) 최적 조건 하에서 석출한 도금 피막의 자성은 A-C욕의 경우 보자력(Hc) 330 Oe 및 각형비(Br/Bs) 0.67의 값을 나타냈으며 A-T욕의 경우에는 보자력(Hc) 330 Oe 및 각형비(Br/Bs) 0.58을 나타내었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) R. D. Fisher and W. H. Chilton; *J. Electrochem. Soc.* **109**, 485(1962).
- 2) J. S. Judge, et al; *ibid* **112**, 681(1965)
- 3) Y. Maradzadeh; *ibid* **112**, 891(1965)
- 4) M. G. Miksic, et al; *ibid* **113**, 360(1966) al
- 5) J. S. Judge, et al; *plating* **54**, 533(1967)
- 6) J. H. Kefalas; *ibid* **54**, 543(1967)
- 7) J. R. Morrison; *Electrochem. Tech.* **6**, 419 (1968)
- 8) O. Takano and S. Ishibash; *J. Met. Fin. Soc. Jpn* **19**, 139(1968).
- 9) O. Takano, et al; 姫路工大研究報告(日本), No. 19, A76(1966); No.20, A125(1967)
- 10) G. Salvago and P. L. Cavallotti; *Plating* **59**, 665(1972).
- 11) J. P. Randin and R. F. Weightman; *ibid* **54**, 523(1967).
- 12) R. M. Lukes; *ibid* **51**, 969(1964).
- 13) A. Hickling and D. Johnson; *J. Electroanal. chem.* **13**, 100(1967).

- 14) A. Brenner and G. Riddell; *J. Res. Nat. Bur. Std.* **37**, 31(1946).  
15) K. Aotani; *Denki kagaku* **18**, 370(1950)  
16) G. T. Finch, H. Wilman L. Yang; *Disc, Grad. Soc.* No. 1 "Electrode process", 144(194  
17) K. Aoki, et al; *J. Met. Fin. Soc. Jpn* **19**, 301(1968)