

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 19, No. 4, Dec. 1986

〈연구논문〉

피로인산염욕으로부터 Co-P자성막의 무전해 도금

조 정산, 고 석수*, 이 주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

*한양대학교 공과대학 재료공학과

Electroless Plating of Co-P Magnetic Films from Pyrophosphate Bath

Jung-San Jo, Suck-Soo Koh* and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering
Hanyang University, Seoul, 133.

*Dept. of Materials Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul, 133.

ABSTRACT

Using sodium pyrophosphate as complexing agent, the characteristics and the magnetic properties of the films deposited from electroless cobalt plating bath have been studied. The result obtained are as following;

1. It was found that the optimum bath compositions consisted of 0.1M cobalt sulfate, 0.2M sodium hypophosphite as reducing agent, 0.4M sodium pyrophosphate as complexing agent and 0.5M ammonium sulfate as buffer agent, whereas good operating conditions were the bath of pH 10.5 adjusted with ammonia and 70°C of bath temperature, respectively.
2. The coercive force and the squareness of magnetic films were increased with deposition from the low temperature bath.
3. The phosphorous content in Co-P films deposited from these bath was relatively higher than that from Brenner bath. It was assumed to be due to codeposition of phosphorous from the pyrophosphate anion in the solution.

1. 서 론

최근 플라스틱 도금으로서 무전해 도금이 각광받게 되면서 기능도금으로서 응용범위가 넓어지고 있다. 그 예로 PCB(printed circuit board) 에서의

through hole 구리도금이나 또는 전기적 기계적 성질이 우수하여 첨단소재로 각광을 받고 있는 Ni-P¹⁻²⁾ Ni-B³⁾ 및 금⁴⁾ 등의 무전해 도금은 각종 소재에 다양한 기능성을 부여하게 되었으며 특히 코발트를 소재로 한 무전해 자성 도금이 발표되면서⁵⁾ 강자성

박막의 제조법으로 더욱 주목받게 되었다. 그리하여 무전해 코발트 도금 피막이 고밀도 자기 기록재로 응용되면서부터 더욱더 진보를 거듭한 결과, 이들 피막은 audio, video, computer 분야에 유망한 재료로서 가치를 인정받게 되었다.

일반적인 무전해 코발트 도금은 소위 Brenner 형욕⁹⁻¹¹⁾으로서 많은 연구가 행해져 왔다. 그러나 이들의 연구는 보통 구연산염이나 주석산염을 착화제로 사용하는데 이 욕은 도금속도가 낮기 때문에 90℃ 정도의 높은 온도에서 하고 있다. 원래 무전해 도금의 장점은 플라스틱 등 비전도성 소지 위에 직접 도금이 가능하다는 것인데 이처럼 높은 온도에서 도금할 경우 소지의 연화 및 변형이란 문제가 대두되어 보다 낮은 온도에서 도금할 수 있는 새로운 도금욕 개발이 중요한 과제로 부각되었다.

한편 무전해 Ni-P 도금에 있어서 70℃ 정도에서도 충분한 도금속도를 나타내는 소위 피로인산염욕의 연구¹²⁾에 착안하여 본 연구는 피로인산나트륨을 착화제로 한 무전해 Co-P 도금욕의 개발을 목적으로 욕조건, 피막자성 및 석출거동을 고찰하여 저온형 무전해 Co-P 도금의 실용 가능성에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

도금욕 시험은 500ml 용량의 3구 플라스크를 사용하여 물 증탕에 의한 간접 가열로 소정의 온도를 유지하였다. 소지로는 동판(15×50×0.1mm)을 사용하였고 전처리는 일반적인 방법^{13, 14)}으로 하였다.

도금속도는 표면적 15cm²인 소지를 도금욕에서 10분간 도금시킨 후 도금 전후의 중량변화를 mg으로 나타내어 표시하였고 석출된 피막의 두께는 금속코발트의 비중을 8.9로 하여 중량법으로 구하였으며 욕의 안정성은 도금속도, 피막의 외관 및 도금 후 도금욕의 침전이나 기포의 유무로 판별하였다.

도금된 피막의 자성측정은 일본 Riken Denshi 제 Riten BHV-60의 B-H Curve Tracer를 사용하여 hysteresis curve를 그려 보자력(coercive force, Hc)

과 각형비(squareness, Br/Bs)를 계산하였고 피막의 조성은 미국 Spectrometrics제 SpanIII-B Argon Plasma Emission Spectrometer를 사용하여 분석하였으며 결정 성장과정은 일본 JOEL사 JSM 350F의 전자현미경으로 관찰하였고 결정구조는 일본 Rigaku제 X-ray Diffractometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

무전해도금은 욕의 pH, 온도, 조성 및 농도에 의하여 도금속도가 정해진다. 그래서 우선 기본욕을 정하기 위하여 Table 1에 표시한 바와 같이 각종 조성 및 농도를 택하여 예비실험한 결과 도금욕이 안정하고 석출속도가 빠를 뿐만이 아니라 피막의 외관도 우수한 것을 0.1M 황산코발트, 0.2M 차아인산나트륨, 0.4M 피로인산나트륨 및 0.5M 황산암모늄 용액이었으므로 이를 기본욕으로하여 각종 욕조건과 도금속도 및 피막자성의 관계를 검토하였다.

Table 1. Bath composition and concentration ranges

Composition	Concentration range (M)
CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.015 - 0.15
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	0.05 - 0.3
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	0.2 - 0.6
(NH ₄) ₂ SO ₄	0 - 0.9

Bath temp. (°C) : 30 - 90

pH (adjusted with NH₄OH) : 9 - 11

3 - 1. pH의 영향

기본욕을 택하여 이 용액의 pH를 9에서 11까지 암모니아수로 변화시켰을 때의 도금속도와 석출된 피막의 자성특성을 각각 Fig. 1 및 2에 표시하였다.

모든 자성특성은 도금 시간을 조절하여 시료면의 피막 두께를 1μm로 일정하게 한 것에 대한 측정값이다.

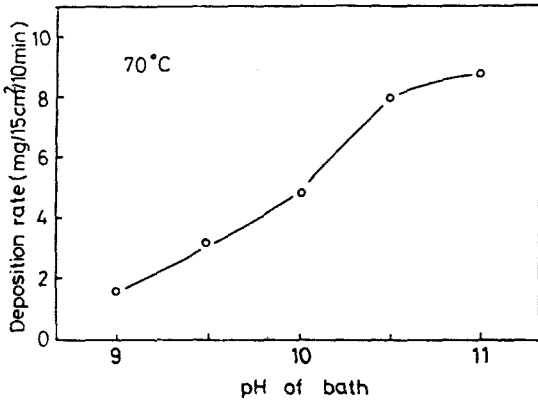


Fig. 1. Effects of pH of bath on the deposition rate.

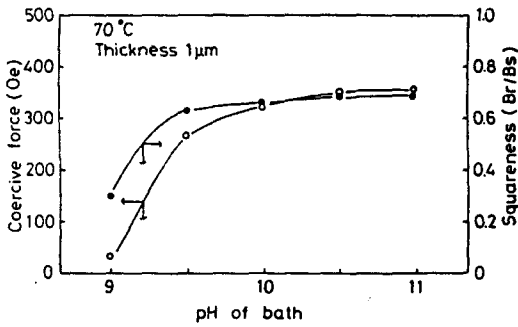


Fig. 2. Effects of pH of bath on the magnetic properties of Co-P films.

pH 9에선 도금속도가 낮지만 pH가 증가함에 따라 도금속도는 상승하였으나 그러나 pH 11 이상에 암모니아 과량으로 인한 침전이 발생하여 욱의 불안정함을 알 수 있었다. 한편 pH 9에서 석출된 피막의 자성은 매우 작았으나 pH 9.5 이상에서는 경질자성 특성이 나타나기 시작하여 pH 10.5에서 최대값을 나타내었다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유로 pH 9에서는 암모니아의 농도가 낮기 때문에 보다 안정한 코발트-피로인산의 착화합물이 우선적으로 생성되어 도금속도가 저하되고 그 결과 석출입자가 미세화되어 강자성체의 초미립자에서 볼 수 있는 superparamagnetic한 거동을 취하여 보자력과 각형비의 저하를 초래한다고 생각된다. 그러

나 pH가 9.5 이상이 되면 욱 중의 암모니아 농도가 증가하므로 코발트-암민-피로인산의 복합착화합물이 형성되어 도금속도의 상승과 더불어 석출입자의 크기도 커지면서 단자구 구조로 이행하게 되어 보자력과 각형비가 증가하게 된다고 생각된다.

3 - 2. 온도의 영향

기본욕 조건에서 온도를 30°C부터 90°C까지 변화시켰을 때의 도금속도 및 피막 자성에 대한 영향을 검토하였으며 이를 Fig. 3 및 4에 표시하였다.

온도가 상승함에 따라 도금속도가 급격히 증가하였으나 70°C 이상에서는 완만한 증가를 보였고, 90°C 이상의 온도에서는 피막의 외관이 좋지 않았고 또 도금 후 욱내에 침전이 생기는 것으로 보아 도금욕의 안정성이 저하되었음을 알 수 있었다. 한편 자성특성은 온도가 상승함에 따라 저하하는 경향이 있었으며 오히려 낮은 온도에서 석출된 피막이 높은 각형비와 보자력을 나타내었다. 이러한 경향으로 보아 본 욱은 저온형 무전해 Co-P도금욕으로 적합한 조건을 갖고 있는 것으로 생각된다. 이상의 결과로 욱의 안정성과 빠른 도금속도 및 양호한 자성특성을 얻을 수 있는 욱조건으로 pH 10.5와 온도 70°C를 선택하였다.

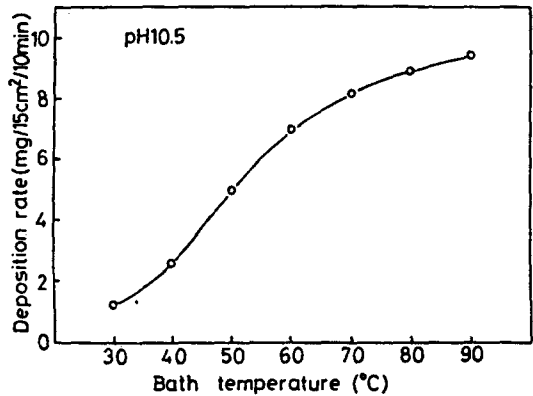


Fig. 3. Effects of bath temperature on the deposition rate.

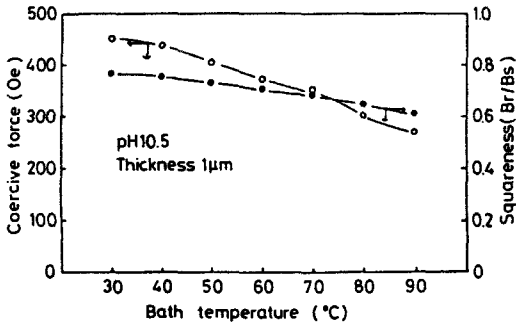


Fig. 4. Effects of bath temperature on the magnetic properties of Co-P films.

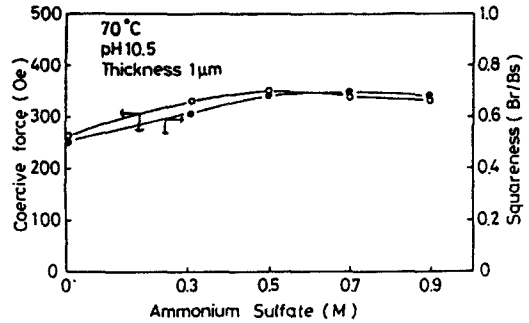


Fig. 6. Effects of CoSO_4 concentration on the magnetic properties of Co-P films.

3-3. 성분 농도의 영향

3-3-1. 황산코발트 농도의 영향

기본욕 조건에서 욕 중의 황산코발트 농도를 변화시켰을 때의 도금속도와 피막자성에 미치는 영향을 검토하였으며 그 결과를 Fig. 5 과 Fig. 6에 표시하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 황산코발트 농도가 0.05M 이하에서는 도금속도가 낮았으며 농도 증가에 따라 도금속도는 상승하였다. 그러나 황산코발트 농도가 0.15M에 도달하면 욕 내에 침전이 발생

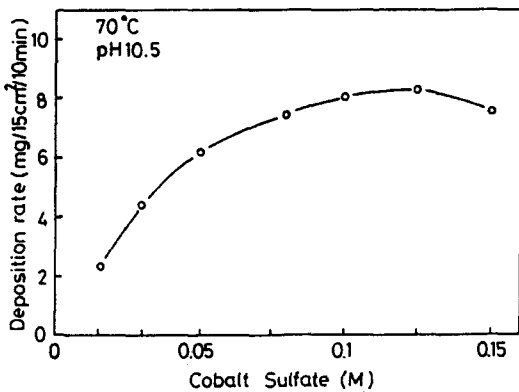


Fig. 5. Effects of CoSO_4 concentration on the deposition rate.

되고 석출된 피막의 외관 역시 좋지 않았다. 이 이유는 황산코발트의 저농도에서는 매우 안정한 착화합물을 형성하게 되므로 도금속도가 낮아지는데, 반대로 고농도에서는 착화제 농도가 상대적으로 낮게 되므로 착화합물을 형성하지 못한 코발트이온이 수산화코발트의 형태로 침전을 일으키게 되어 욕의 안정성이 떨어지는데 기인한다고 생각된다.

Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 자성특성은 황산코발트 농도 0.05M 이하에서는 상당히 낮은 값을 갖고 있으나 0.075M 이상에서부터 높은 포화값을 갖게 된다. 즉 황산코발트의 농도가 낮을 때 낮은 보자력을 나타내는 것은 도금속도에서 언급했듯이 상대적인 착화제 농도 증가에 따라 매우 안정한 착화합물이 형성되고 따라서 석출된 결정입자가 미세화되어 이로 인해 자성저하가 초래되는 것으로 사료된다.

3-3-2. 차아인산나트륨 농도의 영향.

기본욕조건에서 차아인산나트륨 농도를 변화시켰을 때의 도금속도에 대한 영향을 Fig. 7에 표시하였다. 환원제 농도가 증가함에 따라 환원력이 증가하여 도금속도도 증가하지만 환원제가 0.25M 이상에서는 농도 과량으로 인해 욕 내에서 자연분해가 일어나 욕이 불안정해지고 피막의 외관 역시 좋지 않았다.

환원제 농도 변화에 따른 자성 변화를 Fig. 8에 표시하였다. 환원제 농도가 0.2M일 때까지는 자성

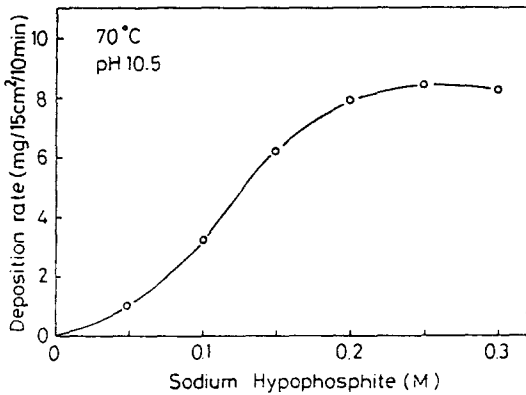


Fig. 7. Effects of NaH_2PO_2 concentration on the deposition rate.

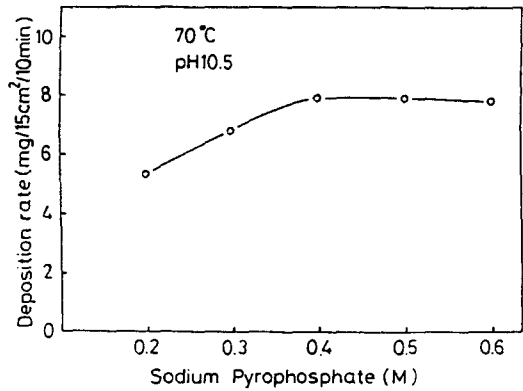


Fig. 9. Effects of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ concentration on the deposition rate.

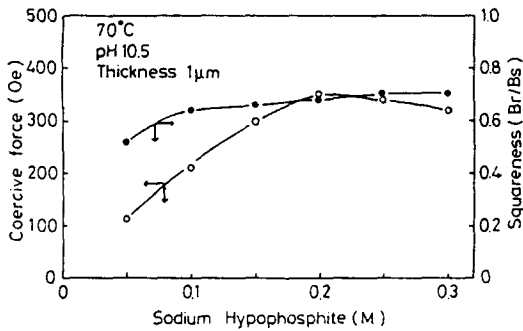


Fig. 8. Effects of NaH_2PO_2 concentration on the magnetic properties of Co-P films.

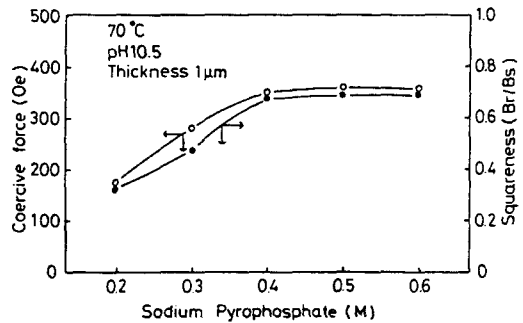


Fig. 10. Effects of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ concentration on the magnetic properties of Co-P films.

이 거의 직선적으로 증가하다가 그 이상의 농도에서는 저하되고 있다. 이러한 경향을 나타내는 것은 환원제 농도가 증가함에 따라 피막 중의 인 함유율이 증가하게 되어 단자구의 비율이 증가하므로 보자력이 증가하게 되나 환원제 농도가 과잉이 되면 피막 중의 인 함유율이 너무 많아져서 결정입자가 미세화되어 보자력이 저하되어가는 것으로 생각된다.

3-3-3. 피로인산나트륨 농도의 영향

상기와 같은 방법으로 기본욕조건에서 착화제인 피로인산나트륨의 농도를 변화시키면서 도금속도 및 피막자성의 영향을 검토하였으며 결과를 Fig. 9 과 Fig. 10에 표시하였다.

본 착화제의 역할은 코발트의 착화합물을 형성시키므로서 알칼리성 용액 중에서도 Co^{+2} 가 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 침전되는 것을 방지하는데 있다.

착화제 농도가 0.2M 부근에서는 도금속 중에 다량의 침전이 발생되고 욕이 상당히 불안정하였으나 0.2M에서 0.4M까지는 욕의 안정성이 향상되어 도금속도가 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 도금속도의 완만한 감소를 나타내었다.

자성 변화는 0.4M 까지 증가하다가 그 이상의 농도에서는 보자력 350Oe 및 각형비 0.7로 포화값을 나타내었다. 이상의 결과로 착화제 0.4M의 농도가 최적농도 범위라 생각된다.

3-3-4. 황산암모늄 농도의 영향

기본욕조건에서 pH완충제의 역할을 하는 황산암모늄 농도를 변화시켰을 때의 도금속도 및 피막자성의 영향을 검토하였으며 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 표시하였다.

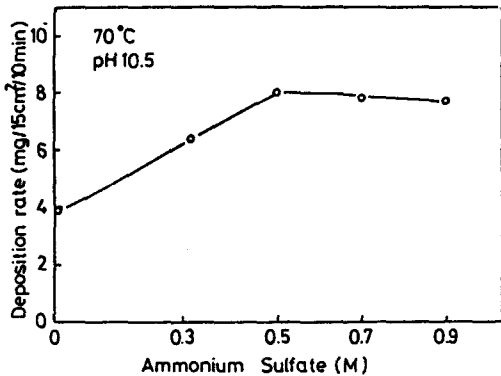


Fig. 11. Effects of $(NH_4)_2SO_4$ concentration on the deposition rate.

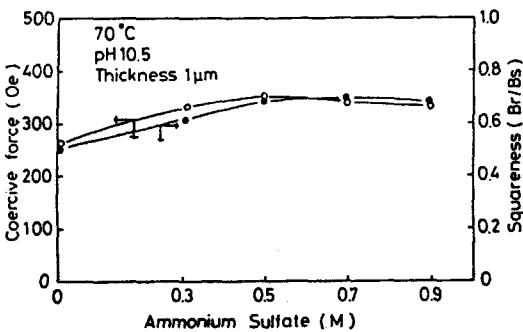


Fig. 12. Effects of $(NH_4)_2SO_4$ concentration on the magnetic properties of Co-P films.

본 욕에서 pH 완충제의 역할은 첫째, 석출되는 피막 근방의 pH 저하를 방지하고, 둘째, 코발트-암민-피로인산의 복합착화합물의 형성에 관여하여 Co-P의 석출을 용이하게 하는 동시에 욕의 안정성을 향상시켜 주는 것이다. 그러므로 도금속도는 pH 도금속도는 pH 완충제를 넣지 않았을 경우에는 낮

았지만 황산암모늄 농도가 0.5M일 때는 석출이 잘 일어났으며 자성특성도 역시 0.5M인 때가 제일 좋았다. 이상의 결과로 미루어 보아 황산암모늄 농도는 0.5M이 최적농도라 생각된다.

이상과 같이 도금속도와 욕의 안정성 및 양호한 피막자성체를 얻게 되는 도금욕조성 및 도금조건을 감안한 결과 최적조건으로 다음과 같은 결과를 얻었으며 이를 Table 2에 나타내었다. 이 때의 도금속도는 $7.8mg/15cm^2/10min$ 이고 피막자성은 보자력 $350Oe(1\mu m)$ 이었으며 각형비는 0.7이었다.

본 피로인산염 욕은 온도가 낮을 수록 Fig. 4에 표시한 바와 같이 피막자성이 증가하므로 플라스틱에 대한 저온욕으로 실용 가능성이 있을 것이 예상된다.

3-4. 석출된 피막의 조성

Table 2의 최적조건에서 석출된 피막에서 코발트와 인의 함량을 구해본 결과 종래의 무전해 Co-P도금욕의 피막은 인의 함유율이 3~4%였음⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾에 반해 본 Co-P막은 최적조건에서 석출된 피막 중의 인 함유율은 5%이었다. 이렇게 인의 함유율이 약간 높은 이유는 본 도금욕에서 Co-P 막이 석출될 때에 환원제인 차아인산이온으로부터 P가 혼입되는 것 이외에 착화제인 피로인산이온에서도 P가 석출되기 때문인 것으로 생각된다. 도금욕의 pH를 9에서 11까지 변화시켰을 때의 인 함량 변

Table 2. Optimum condition of Electroless Co-P plating

Bath condition	Optimum condition
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1M
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.2M
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	0.4M
$(NH_4)_2SO_4$	0.5M
Bath temp.	70°C
pH (adjusted with NH_4OH)	10.5

화를 Fig. 13에 표시하였다. pH가 증가할수록 인 함유율은 감소하여 pH10 이후에는 5%정도로 일정해진다. 이러한 경향과 자성특성과를 연관시켜 보면 인 함유율과 자성특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

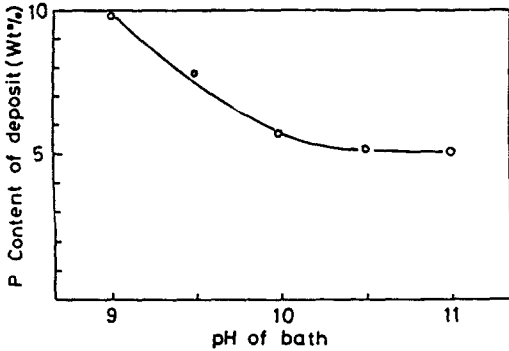


Fig. 13. Relations between phosphorous content of the deposited film and pH of bath.

3 - 5. 결정입자의 성장과정 및 결정구조

입자의 성장과정을 전자현미경으로 관찰한 사진

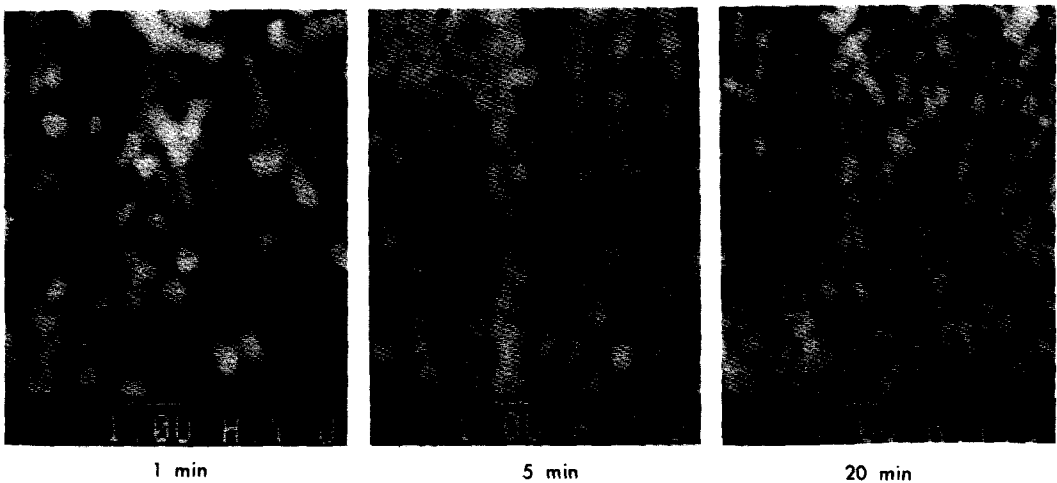


Fig. 14. Scanning electron micrographs of Co-P films produced by immersion time on copper substrate

을 Fig. 14에 표시하였다.

여기서 (a)는 1분간 도금시킨 표면으로서 코발트의 핵이 표면에 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며 (b)는 5분간 도금했을 때의 표면으로 큰 핵 주변에 작은 핵들이 성장해 올라오는 과정이라 볼 수 있고 시간이 경과되어 20분간 도금했을 때인 (c)는 작은 핵이 모두 성장하여 표면이 일정한 높이로 유지되었음을 볼 수 있었다.

Fig. 15은 pH변화에 따라 석출된 도금막의 X-선 회절 pH가 증가함에 따라 (100)면이 성장함을 볼 수 있었다. 여기서 (100)면이 우선적으로 배향하는 경향은 일반적으로 무전해 코발트 도금의 도금속도가 빠른 욕에서 나타나는 것으로 그때의 결정입자는 커지고 또 입자가 커질수록 보자력이 높아지는 경향이 있다고 보고되어 있다.⁶⁾

X-선 회절도에서 (100)피크와 (101)피크의 존재는 α -코발트임을 명시해 주고 있으며 β -코발트의 (200)피크가 없는 것으로 보아 본 연구에서 만들어진 무전해 코발트 피막은 hcp구조의 α -코발트⁷⁾로 되어 있음을 알 수 있었다.

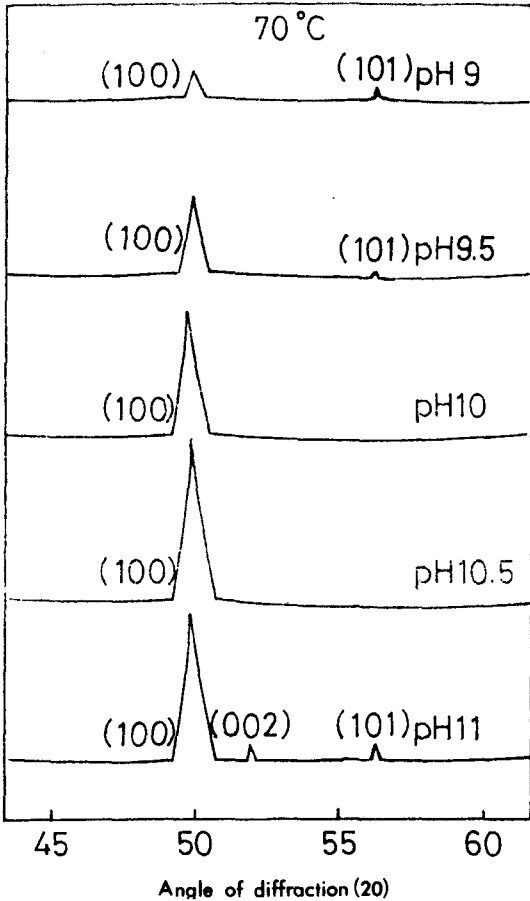


Fig. 15. Change in X-ray diffraction patterns of the films deposited from the various pH of bath

4. 결 론

강자성 박막 제조방법 중의 하나인 무전해 Co-P 도금은 대개 비교적 높은 온도에서 조업하게 되므로 조업온도를 낮추고 특성이 양호한 피막을 얻는다는 것은 매우 중요하다. 본 연구는 도금시 욕의 온도를 낮추기 위하여 착화제로 피로인산나트륨을 사용하여 욕조건 및 피막의 자성특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 피로인산염 욕은 Brenner형 욕 보다 도금속도가 훨씬 빨랐다.

(2) 피로인산염 욕은 온도가 상승함에 따라 도금속도는 증가하지만 욕의 안정성은 감소하는 경향이 있다. 한편 온도를 낮출수록 자성은 증가하므로 70°C 정도의 온도에서 조업할 저온형 무전해 도금에 적합하다.

(3) 피로인산염 욕은 pH에 따라 자성 및 인 함유율에 영향을 받았으며 일반적인 Co-P 자성막 보다 인 함유율이 약간 높아 최적조건에서 약 5% 범위였으나 경질자성막의 인 함유율의 범위인 3~6% 내에 있어 자성막의 이용이 가능함을 알았다.

(4) 충분한 도금속도와 욕의 안정성을 갖는 최적 조건에서의 자성은 보자력이 3500e, 각형비는 0.7 였었다.

참고문헌

1. A. Brenner and G. E. Riddle : J. Res. Nat. Bur. Stds., **37**, 1(1946) : Proc. Am. Electroplater's Soc., **33**, 16(1946).
2. R. N. Ducan : Products Finishing, **46**(12), 46 (1982).
3. G. A. Dibari : Metal Finishing, **81**(12), 31 (1983).
4. N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay and L. Salerno : ibid. **81**(8), 35(1983).
5. L. A. D'Asarro, S. Nakahara and Y. Okinaka : J. Electrochem. Soc., **127**, 1935(1980)
6. R. D. Fisher and W. H. Chilton : ibid. **109**, 485(1962).
7. K. Ito : J. Metal Fin. Soc. Japan, **27**, 38, (1976).
8. F. Goto, et al. : Ibid. **33**, 414(1982).
9. Y. Moradzadeh : J. Electrochem. Soc. **112**, 891(1965).
10. R. D. Fisher and W. H. Chilton : Plating, **54**, 537(1967).
11. O. Takano and S. Ishibashi : J. Metal Fin. Soc. Japan, **19**, 237(1968).

12. M. Schwartz : AES Proceedings, **47**, 176 (1960).
13. I. Kiflawi and M. Schlesinger : J. Electrochem. Soc. , **130** (4), 872(1983).
14. T. Osaku, H. Nagasaka and F. Goto : *ibid.* **128**, 1686(1981).
15. O. Takano and S. Ishibashi : J. Metal Fin. Soc. Japan, **19**, 139(1968).
16. O. Takano : *ibid.*, **23**, 406(1972).
17. K. Aoki, S. Iseki, O. Takano and S. Ishibashi : *ibid.* **19**, 301(1968).