

## Effect of $\text{NH}_4\text{Cl}$ on Microstructure and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt/Phosphorus Alloy

Korea Institute of Science and Technology

K. H. Lee\*

Korea Institute of Science and Technology

S. W. Kang

Korea Institute of Science and Technology

G. H. Kim

Korea Institute of Science and Technology

W. Y. Jeung

### 1. 서 론

Co(P) 합금은 전기화학적으로 제조되는 강자성 재료 중 그 자기적 특성이 우수하여 이미 1960년대부터 연구가 진행되었으며<sup>1)</sup> 1980년대까지는 주로 무전해도금에 의해 제조되다가<sup>2-3)</sup> 1990년대 이후부터는 LIGA(Lithographie Galvanoformung Abformung) 공정이나 패터닝 공정과의 공정 통합의 용이성 때문에 전기도금방식이 주류를 이루고 있다.<sup>4-5)</sup> 그러나 전기도금에 의해 제조된 대부분의 Co(P) 합금은 P의 함량이 과다하여 비정질상태로 존재하며 추가적인 열처리 공정이 요구되고 자기적 성질도 좋지 못한 단점이 있었다. 또한 자기적 성질을 제어할 수 있는 요인에 대한 체계적인 연구가 많이 부족한 실정이어서, Co(P)의 응용연구도 제약을 받고 있다. 따라서 보자력이나 각형비와 같은 자기적 성질을 응용분야에 맞게 조절할 수 있는 전기도금 조건의 확립이 필요하다.

염화암모늄은 붕산과 함께 pH 완충제로서 이러한 국부적인 pH 상승을 방지하는데 효과가 크다고 알려져 있다.<sup>6-7)</sup> 본 연구에서는 기존의 연구에서 보고되었던 바와는 달리 용액 중 염화암모늄의 농도에 따라 전기도금된 Co(P)의 자기적 성질이 변하는 현상을 관찰하였으며, 그 원인을 규명하기 위하여 전기화학적 순환전압전류 분석을 통해 염화암모늄이 Co(P)의 전해정출에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 이로부터 예측되는 미세구조적, 결정학적 특성을 TEM 분석을 통해 확인함으로써 전해질 조건과 자기적 성질 사이의 상호관계를 밝히고자 하였다.

### 2. 실험방법

패들셀에 의해 용액 교반이 이루어지는 항온조를 구성하여 모든 실험은  $30 \pm 1$  °C로 유지되도록 하였다. 작업전극은 Si 웨이퍼(100) 위에 Au를 증착한 전극을 사용하였고 용액 중에 노출된 전극면적은  $0.25 \text{ cm}^2$  ( $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ )였다. 정전류 실험에서는 상대전극으로 전해 코발트(99.9%)를 Ti 바스켓에 넣어 사용하였고, 전류밀도는 예비실험 결과를 바탕으로  $3 \text{ A/dm}^2$ 로 고정하였다. 순환전압전류 시험에서 작업전극은 정전류 실험과 동일하며, 상대전극과 기준전극으로 각각 고밀도 흑연판( $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ )과 포화 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 순환전압전류 시험은 Co(P) 합금의 초기 핵생성이나 결정성장에 주는 영향과 전착기구를 고찰하기 위하여 OCP(open circuit potential)에서 음극 방향으로 전위 훑음을 시작하여 그 범위를  $-1.1 \text{ V}$ 에서  $-1.3 \text{ V}$ 까지 단계적으로 변화시키면서 “과교차전위(overcrossing potential :  $E_c$ )”의 변화를 관찰하였다. 양극 훑음의 범위는 음극 훑음에서 생성된 Co(P)의 용해가 충분히 끝나는 전위인  $0.5 \text{ V}$ 로 고정하였다. 예비실험 결과로부터  $-1.25 \text{ V}$  이상으로 음극 훑음을 실시하면 수소발생반응이 시작되어 Co(P)의 전착기구(electrodeposition mechanism)를 파악하기 힘들기 때문에  $-1.3 \text{ V}$  이상의 범위는 본 시험에서 제외하였다. 훑음 속도는  $20 \text{ mV/sec}$ 이었다. 제조된 시편의 자기적 성질은 진동시료자력계를 이용하여 측정되었으며, 결정성 및 미세조직은 TEM 사진과 회절패턴을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 결론

본 연구에서는 염화암모늄을 함유한 전해질에서 Co(P) 자성합금 박막을 전기도금으로 제조하였고 염화암모늄의 농도에 따른 Co(P) 합금의 구조적, 결정학적 특성과 자기적 성질 사이의 상호관계를 밝히고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

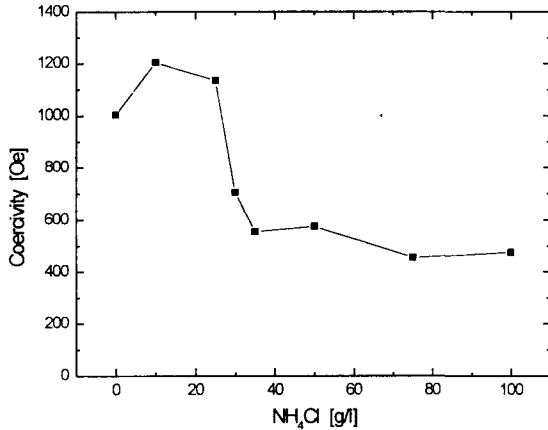


Fig. 1. The Variation of the Coercivities of the Co(P) electrodeposits depending upon the NH<sub>4</sub>Cl concentrations in solution.

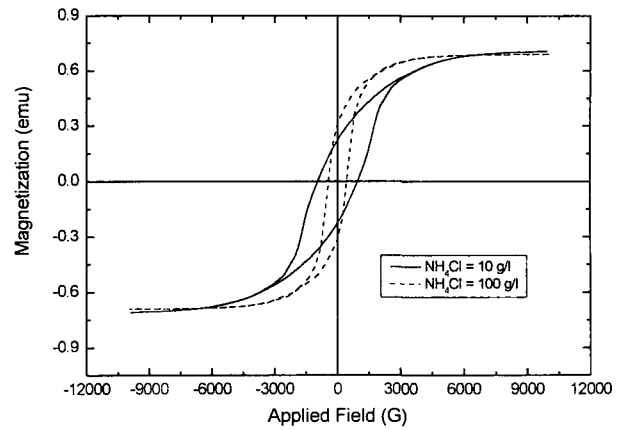


Fig. 2. M-H hysteresis loops of Co(P) films electrodeposited from the solutions containing 10 g/l(solid line) and 100 g/l(dashed line) NH<sub>4</sub>Cl.

pH 완충제로 사용되는 염화암모늄의 농도에 따라 전착된 Co(P)의 자기적 성질이 변화한다. 특히 보자력은 25 g/l의 첨가량을 기준으로 더 적은 양이 첨가되면 1000 Oe 이상의 높은 보자력을 보이고, 더 많은 양이 첨가되면 400에서 500 Oe 정도의 상대적으로 낮은 보자력을 나타내었다.

염화암모늄의 농도에 따른 순환전압전류그림을 비교한 결과 염화암모늄은 Co(P)의 전착과정에서 음극 홀름 시의 분극에 영향을 미치며 용액 중의 염화암모늄의 첨가량이 증가할수록 분극은 감소한다. 또한  $E_d$ 을 변화시키면서  $E_c$ 를 관찰한 결과 Co(P)의 전해정출 과정이 염화암모늄의 농도가 25 g/l 이상에서는 전하이동에 의해 속도론적으로 제어되고 25 g/l 이하에서는 물질이동에 의해 제어됨을 알 수 있다.

염화암모늄의 농도가 10 g/l와 100 g/l인 용액에서 제조된 Co(P)의 단면 TEM 사진과 회절패턴을 통해 염화암모늄의 농도가 높을수록 결정립의 크기가 커지며 c 축의 배향성이 증가한다는 사실을 확인하였다. 염화암모늄의 첨가량이 많아지면 분극도 감소와 전하이동에 의한 전해정출 과정에 의해 결정립의 크기가 커지고 배향성이 증가하여 낮은 자장에서도 쉽게 자화되기 때문에 도금된 Co(P) 합금은 상대적으로 각형성이 좋고 낮은 보자력을 나타낸다.

### 4. 참고문헌

- [1] A. S. Frieze, R. Sard and R. Weil: *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 586
- [2] M. Schlesinger and J. Kisel: *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1989) 1658
- [3] R. O. Cortijo and M. Schlesinger: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1984) 1658
- [4] S. S. Djokic: *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1824
- [5] R. C. DeMattei, A. Watcharapasorn and R. S. Feigelson: *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) D109
- [6] I. Rodriguez-torres, G. Valentin and F. Lapique: *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 1035
- [7] R. Fratesi and G. Roventi: *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 657