

Succinate-Citrate 계 무전해 도금에 의한 수직자기 박막의 자성특성

김영우 · 박정일 · 고석수* · 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

*한양대학교 공과대학 재료공학과

Magnetic Properties of a Perpendicular Magnetic Film Made by Electroless Plating in a Succinate-Citrate Containing Bath

Yeong-Woo Kim · Jung-Il Park · Suck-Soo Koh* · Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133

*Dept. of materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133

ABSTRACT

An electroless plating bath for normal orientation of HCP-structure of Co-P to the film plane was developed. An ammonical succinate-citrate bath containing $MnSO_4$, $NiSO_4$ was studied

Ni was codeposited into the films in order to decrease the saturation magnetization (MS) since low MS is necessary to decrease the magnetizing field. Mn was also codeposited to increase perpendicular orientation of Co-P film.

Effects on film composition and magnetic properties were studied in connection with following four factors such as concentration of $NiSO_4$ and $MnSO_4$, bath temp and pH.

1. 서론

코발트의 hcp구조에 관한 c-축 수직 성장에 관해 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 이들 보고에 의하면,^{1,2)} Co합금 박막에 텅스텐을 넣어주면 소지에 대해 c-축을 수직화 해주며 망간을 넣어 주면 더욱 효과적이라고 보고 되어 있다. 또한 수직자기 기록 매체는 수직 이방성 자기장 H_k 가 감자화장(de-magnetizing field) $H_d=4\pi M_s$ (M_s : 포화자화) 보

다 커야 좋은데 Co박막에 Ni를 공석시키면 이 M_s 의 크기를 감소시켜준다고 보고 되어 있다.

따라서 앞논문에서 보고된 succinate-citrate를 착화제로 한 무전해 도금욕에서 $MnSO_4$ 와 $NiSO_4$ 의 첨가에 따른 영향과 도금온도 및 pH에 대한 박막의 자성특성 및 몰농도 조성비를 구하여 자성특성에 대한 수직배향성과 농도조성의 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 시료

사용된 시약은 모두 특급 시약으로 금속염으로는 CoSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4 를 사용했으며 환원제로는 NaH_2PO_2 를, pH 완충제로는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용했다. 착화제는 0.5M sodium succinate와 0.5M sodium citrate를 복합하여 사용했으며 소지 표면의 환성화를 위해 SnCl_2 , PdCl_2 용액을 사용했고 etching을 하기 위해 HCl 용액을 사용했다. 소지로는 두께 2 mm, 넓이 $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 인 순도 99% 이상인 구리판을 사용했다.

2.2 시편의 전처리

시편의 도금면을 평탄하게 만들기 위해 emery paper로 연마하였다. 순서는 No. 200에서 No. 1200 순으로 연마한 다음 polisher로 마무리 작업을 끝냈다. 준비된 시편은 10% HCl etching액속에 3분간 담은후 수세하고 즉시 SnCl_2 (1g/l)와 HCl(1cc/l)의 혼합액속에 5분간 sensitization 시켰으며 그후 즉시 뜨거운 증류수 (90~100°C)로 수세하였고 다음에 PdCl_2 (0.1g/l)와 HCl(1cc/l)의 혼합 용액속에 5분간 환성화 시켰다.

다음 1M NaOH 용액중에 3분간 넣은다음 증류수로 수세하였다. 전처리를 끝낸 시편은 즉시 도금욕에 넣어 도금을 하였다.

2.3 도금액 준비 및 육조성

500cc의 폴리에틸렌 컵을 도금조로 사용하였으며 물중탕으로 간접 가열시켰다. 도금액 부피는 300 cc로 하였다. 액 준비는 녹기 어려운 금속염을 우선 녹인다음 그밖의 첨가물을 열을 가하면서 조금씩 세척기 속에서 용해 시키고 거름종이로 걸렀다. 항온조에 도금조를 넣기전에 전보(8)에 표시한 바와 같이 도금액을 반응 pH값보다 0.5정도 높게 pH를 맞추었다. 대표적인 육조성을 Table. 1에 나타내었다.

Table 1. Basic bath composition for Co-alloy plating.

Chemicals	Concentration/M
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.5
Succinate	0.5
Citrate	0.05
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.03
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.008
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.04

bath Temp: 75°C

bath pH (adjusted by NaOH): 8.5

2.4 실험장치 및 조건

실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 도금을 하기전에 도금액은 설정한 도금온도에서 5분간 유지시켰으며 이때 다시 pH를 맞추었다. 도금 반응시간은 120분으로 하였으며 반응 도중 pH의 값은 Fig. 1에 나타난 바와같이 주사기로써 매 5분마다 0.4cc의 28% 암모니아수를 넣어 욕의 pH값을 조절하였다. 이때의 오차범위는 ± 0.1 로 하였다. 환류냉각기를 사용하는 대신 고무관을 사용하여 공기냉각시켰으며 고무관의 길이는 약 40cm정도였다. 도금 반응이 끝난 시편은 즉시 뜨거운 증류수 (80~90°C)로 세척하여 건조시켰다.

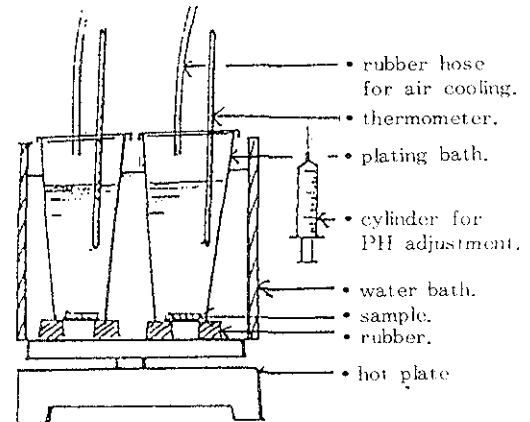


Fig. 1. Apparatus for experiment.

2 - 5 자성특성 및 성분분석

Co합금 박막의 자성특성은 자동시료 자성측정기 (VSM-II Toei Kogyo-Japan)로써 박막의 수직에 대한 자성을 측정하였다. 박막의 조성을 알아보기 위해 뜨거운 물은 염산속에 도금박막을 녹인다음 플라즈마 성분 분석기(Span III - B Argon Plasma Emission Spectrometer)로써 Co, Ni, Mn, P의 몰함량비를 구하였다.

또한 도금 박막의 수직결정 상태를 보고자 전자현미경 (JSM 350 F Jeol)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MnSO₄ 농도에 대한 영향

기본 도금욕에 MnSO₄를 첨가하므로써 생기는 도금 박막의 조성변화와 자성특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)를 보면 Co의 mole%는 Mn의 석출에 따라 77mole%부터 60mole%로 직선적으로 감소하였으나 Ni의 mole%는 거의 변화하지 않았다. P의 mole%도 초기에 약간 감소하는 경향이 있었으나 그 후에도 거의 MnSO₄의 농도에 무관하였다. Mn은 0.02M MnSO₄까지는 박막에 석출되지 않았으나 0.02M에서 부터는 MnSO₄ mole%가 점차적으로 증가하였다.

Fig. 2 (b)에 표시된 바와같이 0.04M MnSO₄에서 수직배양인 (002)면에 대한 X-선 회절의 최대강도를 나타내다가 MnSO₄의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며 또한 보자력(Hc)도 X-선 회절의 최대강도와 마찬가지로 0.04M MnSO₄농도에서 최고값을 나타내었다.

한편 MnSO₄의 농도가 점차 증가함에 따라 각형비는 계속증가를 보이다가 0.04M에서 거의 수평을 보였다. 그러므로 MnSO₄의 농도가 0.04M일때 보자력, 배향성 각형비 모두가 가장 큰값을 나타냈으며 특히 Co박막중에 Mn의 함량이 0.5mole%정도 있을때에 가장 높음을 알았다.

이 도금욕에서는 다른 도금욕과는 달리 Mn이 함유되지 않아도 상당한 수직배향성이 있음을 알수 있

었다. 이때 보자력은 1500 Oe정도이고 각형비는 0.2 정도였다. 참고로 Fig. 3에 수직자성에 대한 전형적인 hysteresis곡선을 나타내었다.

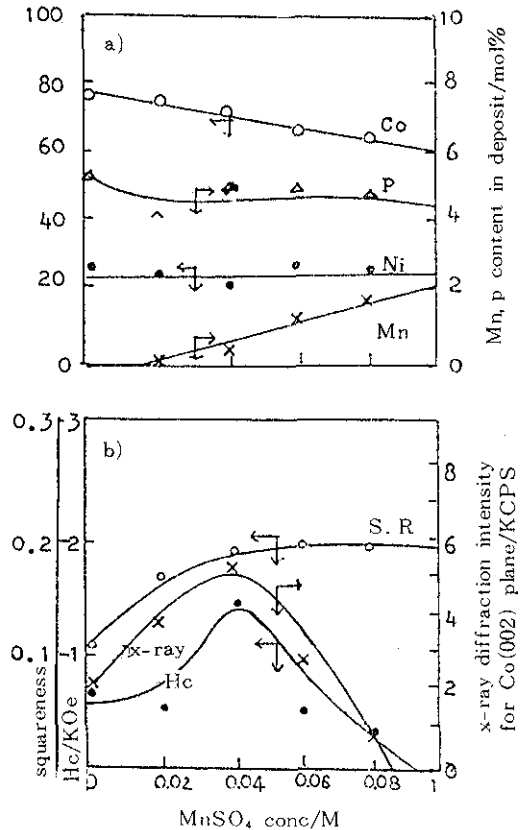


Fig. 2. MnSO₄ concentration effect on film composition and magnetic properties using Cu substrate.

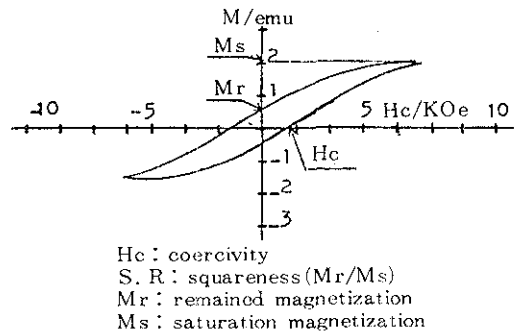


Fig. 3. Typical hysteresis loop for plated film measured perpendicular (L) using Cu substrate.

3. 2 NiSO₄에 대한 영향

기본 조성인 도금액중에서 NiSO₄ 첨가에 따른 박막의 조성 및 자성특성을 그림-4에 표시하였다. 그림.4 (a)를 보면 NiSO₄의 농도증가에 관계없이 석출박막중의 Mn함량은 거의 일정하며 약 0.5mole% 값 값을 지나 Ni의 함량은 직선적으로 증가하였다. 박막의 Ms값을 낮춰 주교자 첨가된 Ni은 그림 4(c)에 나타난 바와같이 Ni의 함량이 증가됨에 따라 Ms값이 직선적으로 낮아졌다.

한편 보자력 및 각형비의 자성특성은 NiSO₄의 농도가 0.008M 근처에서 최고값을 보이며 X-선의 (0 02)면에 대한 peak와 잘 일치 하였다. 각형비가 완만한 곡선을 나타내는 반면 보자력은 회절 peak와 비슷한 형태를 취한다. 0.004-0.006M사이의 NiSO₄ 농도에서는 X-선 회절 선도에 (100)면에 대한 peak가 아주작게 나타날뿐 (002)면을 전혀 나타나지 않았다가 0.008M NiSO₄ 농도에 도달하면 아주작은 (001)면은 그대로 있으면서 (002)면이 매우크게 약 100배의 크기로 나타났으며 0.012M 이상에서는 (100)면과 (002)면에 대한 peak가 모두 없었졌다. 이것은 박막중의 Ni의 함량비가 25mol% 이상 될때 Co의 결정구조 상태가 hcp의 (002)면이 점차 감소하며 35mol%에서는 (100), (002)면 모두 없어지고 d값이 2.08인 구조만이 일부형성됨을 X-ray 회절로 확인하였다. 따라서 수직 배향에 관한 (002)면은 Co 합금중의 Ni함량에 따라 매우 큰 영향을 받고 있음을 알았다.

3. 3 pH에 대한 영향

도금액의 pH에 따라 석출물의 조성비에 매우 큰 변화를 나타내었다. Fig.5(a)에서 pH의 증가에 따라 Ni과 Mn의 함량비는 계속 감소하였으며 pH8.8 이상에서는 Mn이 거의 석출하지 않았다. 이것은 PH값의 증가에 따라 옥의 불안정 즉, 옥중 Mn(OH)₂ 및 Ni(OH)₂ 등이 형성되어 석출되지 않았던 것으로 생각된다.

pH8.3에서는 매우 많은 인이 석출된 특이한 현상을 나타내었다. 이때의 p의 함량은 24mol%이다.

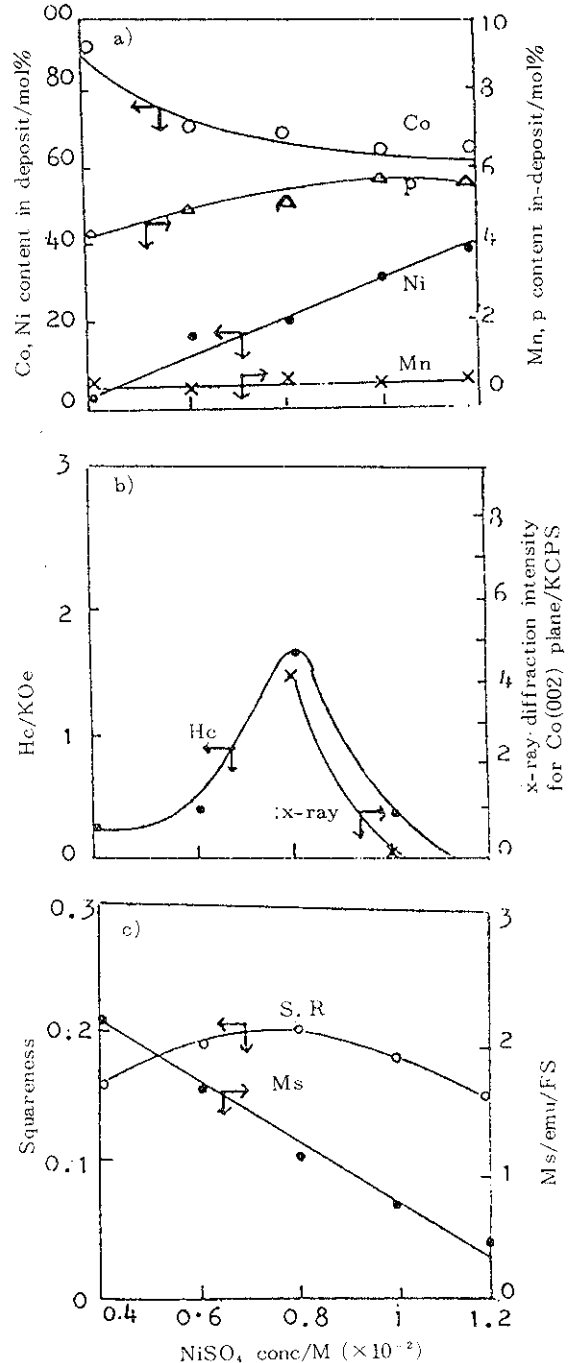


Fig. 4. NiSO₄ concentration effect on film composition and magnetic properties using Cu substrate.

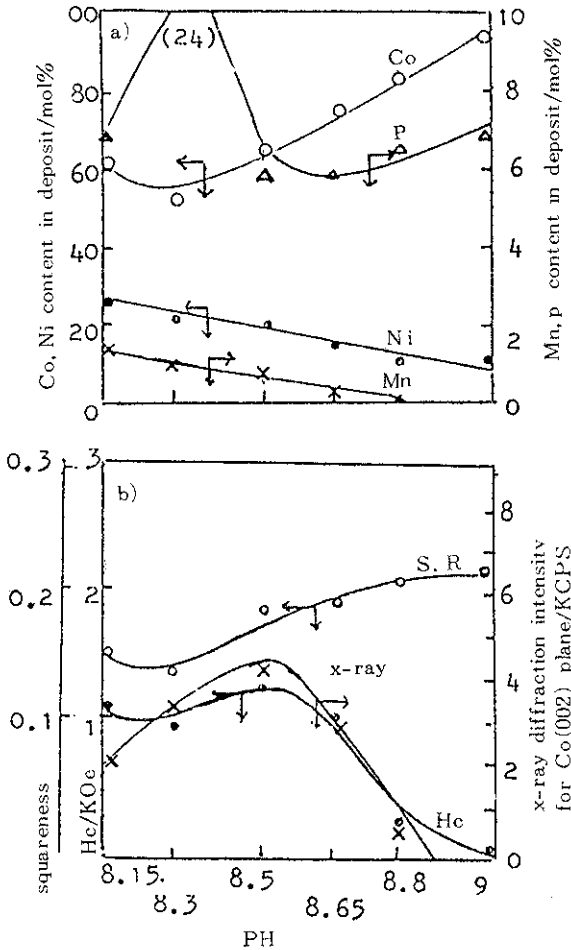


Fig. 5. Various PH effect on film composition and magnetic properties using Cu substrate.

이것은 Co의 원자 2개가 p의 원자 하나가 결합된 꼴이며 orthorhombic 격자 구조를 갖는 Co_2P 구조와 잘 일치하나 X-선 회절상 대부분 hcp구조를 보이는 바 pH 8.3에서는 orthorhombic 격자의 Co_2P 합금이 일부 형성 되거나 random방위의 결정구조가 생성 되었으리라 생각된다. pH가 8.3보다 증가함에 따라 p함량이 급격히 감소하기 시작하여 pH 8.65에서 최저로 되었다가 다시 서서히 상승하는 경향을 나타내었다.

X-선 회절 peak와 자성특성을 Fig. 5 (b)에 나타

내었다. Co_2P 의 격자 구조가 형성 되리라 생각되는 pH 8.3에서 자성특성 및 회절 peak 모두 다소 낮아짐을 볼 수 있다. 각형비는 줄곧 증가하는 반면 보자력 및 (002)면의 X-선 회절 peak는 pH 8.65에서 급격히 줄어들었으며 그대신 (001)면에 대한 peak가 상당히 크게 나타내었다. 이 경향은 위에서 설명한 바와같이 옥의 분해 때문에 일어난 것이라 생각된다. pH 8.5에서 보자력이 가장 큰값을 보였고 (002)면에 대한 최고 peak와 잘 일치 하였다.

3. 4 온도에 따른 영향

온도에 따른 석출물의 조성변화를 Fig. 6 (a)에 표시 하였다. 온도 70~90°C의 범위에서 대체로 Ni, Mn, P의 함량이 증가 하였다.

Fig. 6 (b)에는 자성특성 및 X-선 회절 peak의 크기를 표시 하였다. Ni의 함량이 증가함에 따라 자성은 85°C까지 증가 추세를 보이나 그 이상의 높은 온도에서는 Ni 함량이 많아도 자성이 나빠짐을 알 수 있었다. 그리고 전 온도 범위에서 수평면에 대한 (100)면의 peak는 아주 적었다. 85°C 이상의 온도에서 자성특성이 나빠지는 것은 X-선 회절에서의 (002)면의 급격한 감소로 인해 수직배향성이 나빠짐에 따른 원인이라고 생각된다. 그러므로 수직배향성이 85°C 이상에서는 아주 좋지 않아 배향성이 직접 자성 특성에 영향을 주었으리라 생각된다. 즉 (002) plane의 배향성이 사라지고 random방위의 결정구조가 생성된다는 것이다. 결국 80~85°C 사이에 자성특성은 가장 좋은 값을 보여주었으나 (002)면에 대한 회절 peak는 온도가 낮을수록 큰값을 보여준다는 반대현상이 나타남을 알 수 있었다. 그러므로 (002)면과 자성특성을 고려해 보전도 도금은 75~80°C가 좋을 것이라 생각된다.

위에서 본 이들 최적 조건하에 박막의 수직 배향을 보고자 Ni-P박막 (30 μm)을 소지로 하여 Co-N-Mn-P 4원 합금도금을 했다. 준비된 시편을 뿌러뜨려 파단면을 본 사진이 Fig. 7에 나타내었다. 대체로 수직결정 상상을 보이며 마치 나무들이 뻗어선 모양이었다.

Co합금 박막의 두께는 약 6.5 μm 이다. 이 최적욕

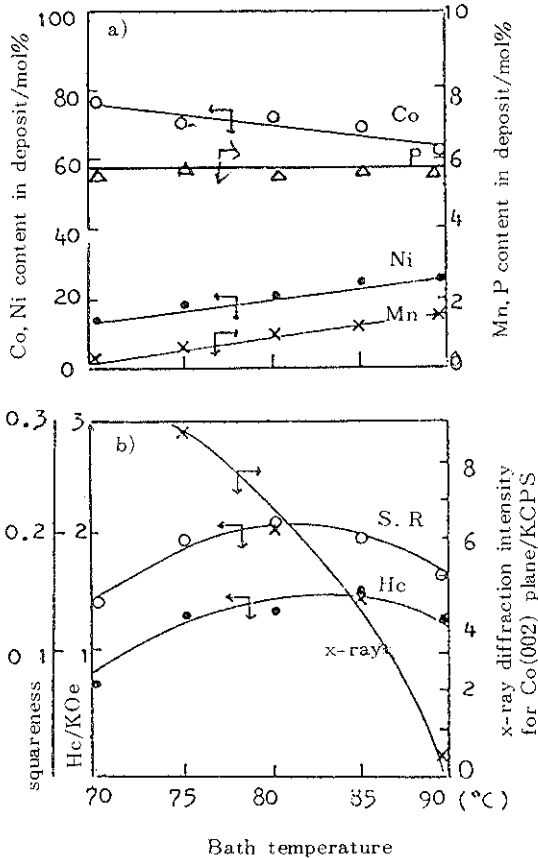


Fig. 6. Bath temperature effect on film composition and magnetic properties using Cu substrate.

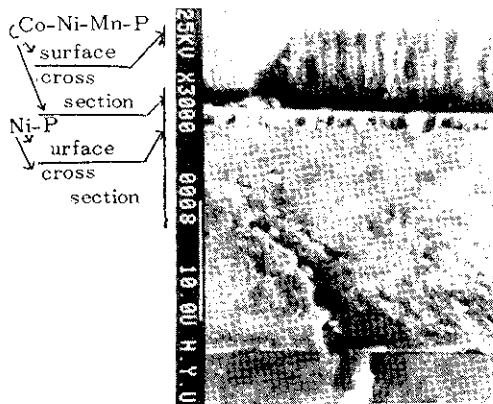


Fig. 7. Scanning electron micrograph showing a cross section of film under optimum condition listed in Table-2 using Ni-P substrate.

조성에서의 자성특성을 Table.2에 표시하였다. 대체로 좋은값을 보였다.

Table 2. Magnetic property of Co-Ni-Mn-P film under optimum condition using Cu substrate.

Saturation magnetization : MS	4.479 emu/FS
Coercive force : HC	1470 Oe
Squareness Mr/Ms	0.209

4. 결론

암모니아성 Succinate-Citrate 도금욕에서 $MnSO_4$, $NiSO_4$ 의 농도 및 pH, 온도변화에 따른 자성특성, 박막의 조성 및 수직 배향성에 대하여 조사해 보았다.

$MnSO_4$ 의 농도가 0M일때도 상당한 수직 배향성을 보였으며 0.04M에서 자성특성 및 수직배향이 가장 좋음을 알았다.

Ms값을 낮춰 주고자 첨가된 $NiSO_4$ 는 농도가 증가함에 따라 포화 자화값 Ms가 상당히 떨어지는 것을 볼수 있었으며 최적 농도는 0.008M이었다. 특히 (002)면 성장에는 Co함금중의 Ni함량이 크게 영향 줌을 알았다.

pH에 따른 영향도 상당히 큰것을 볼수 있었다. pH가 증가할수록 욱이 불안정하여 Ni, Mn의 함량이 감소함을 보여주며 pH8.3에서 높은 인의 함량을 보였다. 이는 orthorhombic 격자구조를 가진 일부 Co_2P 의 생성을 뜻한다고 생각한다. pH의 최저값은 pH8.5정도이며 자성 특성이 가장좋은 것(002)면의 X-선 회절 peak값이 잘 일치 됨을 볼수 있었다.

또한 온도가 낮을수록 회절 peak값은 증가하나 자성특성은 오히려 감소함을 보였다. 최적 온도 조건은 75~80°C였다. 위의 최적 조건에서 석출된 도금층은 수직 배향성이 매우 좋았으며 자성특성에서 포화자화 (Ms)는 4.479emu/FS였고 보자력(Hc)는 1470 Oe였으며 각형비(Mr/Ms)는 0.209로 좋은값을 보였다.

참고문헌

1. T. Osaka and N. Kasai, J. metal Finishing Soc. of Japan **32**, 309 (1981)
2. T. Osaka, F. Goto, N. Kasai, and Y. Suganuma, J. Electrochem. soc. of Japan, **49**, 792 (1981)
3. K. Aoki, S. Iseki, O. Takno, and S. Ishibashi, J. Metal Finishing Soc of Japan **19**, 301 (1988); O. Takano, *ibid*, **23**, 406 (1972)
4. M. G. Miksic, R. Travieso, A. Arcas, and R. H. Wright, J. Electrochem. Soc of Japan **113**, 360 (1966)
5. T. Osaka and H. Nagasaka and F. Goto. *ibid*, **128**, 1686 (1981)
6. R. M. Bozorth "Ferromagnetism" p441. D. Van Nostrand, New York (1951)
7. T. Osaka, N. Kasai, and I. Koiwa J. Electrochem Soc of Japan, **130**, 568 (1983)