

## Co-Ni-P합금도금층의 자기적 성질에 관한 연구

백민선\* 김영근\*\* 강탁\*\* 손헌준\*\*\*

\* 삼성전관 종합연구소

\*\* 서울대학교 공과대학 금속공학과

\*\*\* 서울대학교 공과대학 자원공학과

### Magnetic Properties of Electrodeposited Co-Ni-P Alloys

M.S. Paik\*, Y.K. Kim\*\*, T.Kang\*\*, H-J.Sohn\*\*\*

\* Research & Development Center, Samsung Electron Cevices

\*\* Department of Metallurgical Eng., Seoul National Univ.

\*\*\* Department of Mineral & Petroleum Eng., Seoul National Univ. 151-742

#### Abstract

Co-Ni-P alloys were electrodeposited from  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -sulfate-hypophosphite baths under various plating conditions. Their effective anisotropic magnetic fields which is one of the important properties for magnetic recording materials were investigated as the function of alloy compositions and c-axis orientation. The preferred orientation and the contents of Ni and P depend on the pH of solutions and also on the current density. It was found that the alloy films deposited from the solutions of pH4 at high current density had c-axis orientation parallel to the growth direction and the effective anisotropic fields sufficient for perpendicular magnetic recording application.

#### 1. 서 론

컴퓨터에서 정보를 기록할 때 사용되는 자기기록용 매체로는 레ایت 분말 도포막과 코발트 합금 박막이 주로 사용되고 있는데 기록 밀도의 측면만을 고려한다면 코발트 합금 박막이 더 유리하다<sup>1)</sup>. 코발트 합금 박막의 제작 방법으로는 전기 도금법, 무전해 도금법 그리고 진공 증착법이 있는데 전기 도금법에 의해 제작된 박막은 다른 방법에 의한 박막보다 자기적 성질이 다소 불균일하다는 단점은 있지만 생산 선비 및 제조 비용이 저렴하고 대량 생산에 적합하다는 경제적인 장점을 갖고 있다. 기존의 자기기록 방식은 먼대기록 방식(longitudinal magnetic recording mode)으로 이때 기록 밀도를 높이기 위해서는 합금 원소를 첨가하거나 박막의 배향성을 조절함으로써

기록 매체의 항자력을 높여야 한다<sup>2)</sup>. 한편 먼대 자기기록 방식에서 보다 기록밀도를 높이기 위하여 자화 백터를 매체면에 대하여 수직으로 형성시켜 자기모멘트간의 상호 감자 현상을 제거한 수직 자기기록 방식(perpendicular magnetic recording mode)이 새로이 제안되고 있다<sup>3,4)</sup>. 이 때의 기록 매체는 우선 수직 자기 이방성(perpendicular magnetic anisotropy)을 가져야 한다.

전기 도금법으로 제작된 코발트 박막은 도금 조건을 제어함에 따라 조밀<sup>5)</sup>방정 코발트의 자화용이축인 c 축의 배향성을 조절할 수 있는데 지금까지의 연구 결과를 살펴 보면 도금 용액의 pH가 높을 때 c 축이 박막면에 대해 수직으로 성장한다고 알려져 있다<sup>5,6)</sup>. 그런데 순수한 코발트 전기 도금 박막은 결정 이방성의 축이 수직으로 존재 하더라도 큰 포화자화

값 때문에 전자 에너지가 크게 되므로 수직 방향으로 자화용이축이 형성되지 않아 수직 자기기록 매체로 이용할 수 없다<sup>7)</sup>. 반면에 결정 이방성의 방향이 수평으로 존재하는 경우에는 항자력이 100Oe 이하로 낮으므로 면내 자기기록 매체로 이용되기에도 부적합하다.

이러한 문제를 해결하는 방법은 수직 자기기록 매체의 경우 합금 원소를 첨가하여 포화자화를 낮춤으로써 전자 에너지가 낮아져 수직 이방성을 갖게하며, 면내 자기기록 매체의 경우에는 합금 원소가 박막의 미세 구조와 결정립 크기를 변화시키도록 함으로써 항자력을 증가시키는 것이다. 이 연구에서는 Co-Ni-P 합금 박막을 중심으로 전기 도금을 행하여 합금 원소의 첨가에 따른 자기적 성질의 변화를 수직 방향과 수평 방향에 대해 조사하여 이들이 자기기록 매체로서의 기본적인 특성을 갖게 되는 지를 알아 보았다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 도금 실험

도금할 때 사용한 실험장치는 그림 1과 같다. 전해조의 크기는 5cm×5cm×8cm 이고 1리터의 용액을 항온조에 넣어 온도를 조절한 후 순환펌프로 용액을 분당 800ml의 속도로 순환시켰다. 음극은 원판형의 구리박판(0.05mm)을 1200연마지에 연마한 후 묽은 황산 용액에서 10초간 산세하고, 아세톤 속에서 초음파 세척을 20분 한 후 건조시켜 테프론제 홀더에 끼워 사용하였으며 홀더를 DC모터에 연결하여 300 rpm으로 회전시켰다. 양극은 전해코발트를 4.5cm×4.5cm의 크기로 절단한후 호마이카로 마운팅판을 사용하였다. 도금 용액은 GR급 시약을 증류수에 용해하여 제조하였으며 묽은 황산과 수산화나트륨 수용액으로 pH를 조절하였다. 코발트-인, 코발트-니켈, 및 코발트-니켈-인 합금도금을 할 때 사용한 기본 도금액은 표 1과 같다.

표 1. Basic plating solutions for cobalt alloy depositions

	(g/l)		
	Co-P	Co-Ni	Co-Ni-P
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 100	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 100
NH <sub>4</sub> Cl	100	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 30	NH <sub>4</sub> Cl 100
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	variable	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O variable	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 25
			NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O variable

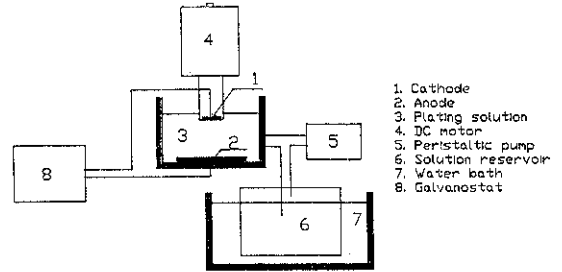


그림 1. A schematic diagram of the experimental apparatus for the deposition of cobalt alloy.

2.2. 도금층의 조성분석

제작된 박막의 성분은 X선 형광분석기로 분석하였는데 도금 기판이 순동판이므로 도금된 상태로 측정이 가능하였다. 조성을 달리하는 코발트-인계, 코발트-니켈계, 코발트-니켈-인계의 표준시료를 가지고 형광 X선강도의 비와 조성과의 관계식을 구하여 박막의 조성을 분석하였다.

2.3. 자기적 성질 측정

박막의 자기적 성질은 Toei Kogyo Co. Ltd. 의 모델 VSM-5 진동 시료형 자력계를 이용하여 최대 인가 자계 16 KOe로 수직방향과 수평방향의 히스테리시스 곡선을 그리고 이로부터 항자력, 잔류자계, 포화자화, 각형성, 수직 유효 이방성자계등을 측정하였다. 자성 물질의 이방성을 측정하는 방법은 토오르크 미터(torque meter)를 이용하는 것이 보통이지만 박막의 경우에는 수직 방향으로 감자계가 작용함으로 수직 방향의 이방성을 토오르크 미터로 정확히 측정하기는 매우 어렵다. 박막에 있어서 수직 방향의 자기 이방성의 크기를 간단히 알아보는 방법으로 유효이방성자계가 많이 사용되는데 이 연구에서도 수평방향의 M-H 곡선의 원점에서 곡선에 접선을 그어 포화자화에 해당하는 자화값에서의 자계를 측정하여 이를 유효이방성 자계로 취하였다.

2.4. 도금층의 결정구조 조사

도금막의 우선 방위를 나타낼 때는 집합조직계수를 사용하거나 한 회절면에서의 X선 록킹커브(X-ray

rocking curve)의 반가폭으로 정량화한다<sup>8)</sup>. 그러나 집합조직계수나 록킹 커브의 반가폭은 X-선 회절 강도에 거의 비례하므로 본 연구에서는 가장 간편한 방법인 특정면의 회절 X선의 강도를 측정하여 도금막의 우선 방위를 나타내었다. X선 회절분석은 Rigaku사의 DMAX-2A에서 구리 타겟과 니켈 필터를 사용하여 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 코발트-인 함유 박막

코발트-니켈-인 3원 합금 도금의 도금 조건을 찾기 위하여 우선 코발트-인 합금 도금을 행하여 2원 합금 도금층의 조성과 자기적 성질이 도금조건에 따라 변화하는 양상을 조사하였다. 이도금층은 그림 2에서 보듯이 도금 용액의 pH가 낮고, 차아인산 나트륨의 첨가량이 많아 질 수록 인 함량이 많아진다. 그러나 전류 밀도나 용액의 온도에 대해서는 인의 함량이 크게 영향을 받지않아 차아인산 나트륨이 50g/l 포함 되고 pH가 7.3인 용액에서는 인이 2-3%인 합금층이 얻어진다.

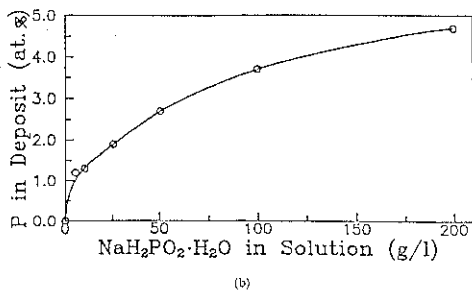
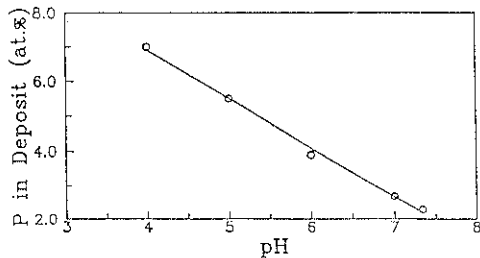


그림 2. Variation of phosphorus content in the cobalt-phosphorous deposits (a) cobalt sulphate 100 g/l, sodium hypophosphite 50g/l, ammonium chloride 100g/l, 60°C, 20mA/cm<sup>2</sup>(b) cobalt sulphate 100g/l, ammonium chloride 100g/l, 60°C, 20mA/cm<sup>2</sup>. pH7

한편 이 합금도금층의 우선배향성을 보면 pH를 7.0으로 일정하게 유지하고 차아인산 나트륨 첨가량을 늘려 갈 때 처음에는 c-축의 수직배향성 즉 (0002)면의 회절강도가 크게 증가하나 차아인산 나트륨의 농도가 50g/l 이상 되면 c-축의 수직배향성이 감소하게 된다. 그림 3은 여러가지 도금조건을 달리하여 얻은 도금층의 (0002)면의 회절강도를 도금층의 인 함량에 대해 도시한 것인데, 인이 1내지 3% 합금되면 도금층의 (0002)면의 회절강도는 매우 크지만 인 함량이 더 증가하면 그 강도가 약해지는 경향을 보이고 있다.

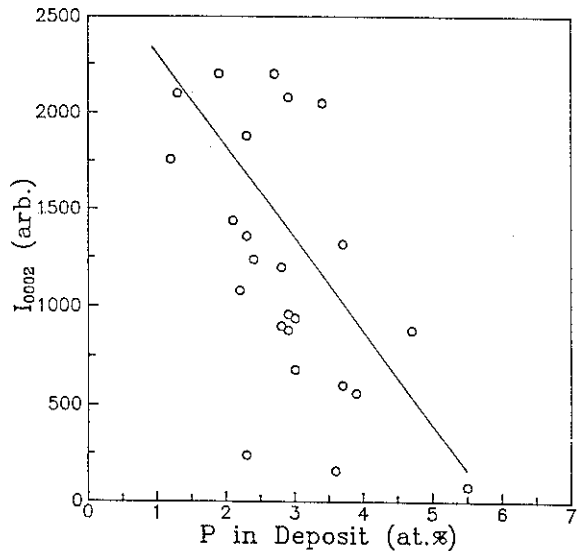


그림 3. Variation of X-ray diffraction intensity of (0002) plane with the content of phosphorous in the cobalt-phosphorous deposits.

코발트의 자화용이축인 c-축이 도금면에 수직하게 되어 있으면 수직 유효 이방성자계가 커지고 또 인이 합금되면 도금층의 포화자화가 감소하게 되며 유효 이방성자계가 커진다. 그런데 코발트-인 합금도금을 할 때 인의 함량이 많아지면 c-축의 수직배향성이 나빠지게 된다.

도금층의 유효 이방성자계가 c-축의 배향성과 인함량 둘 중 어느 것에 더 큰 영향을 받는지 알아 보기 위해 유효 이방성자계를 도금층의 인함량에 대해 그려보면 (0002)면의 회절강도가 500 이하로 매우 작지만 았다면 그림 4와 같이 도금막 층의 인함량에 비례해서 유효 이방성자계가 증가한다. 그러므로 코발트-인 합금도금을 할 때 용액의 pH를 7정도로 높이

고 차아인산 나트륨의 농도를 크게하면 c-축의 수직 배향성이 감소하기는 하지만 그 회전강도 값이 500 이상으로 유지되면서 인이 5%까지 합금되어 그 도금층의 수직 유효 이방성 자계가 5Koe 까지 높아진다.

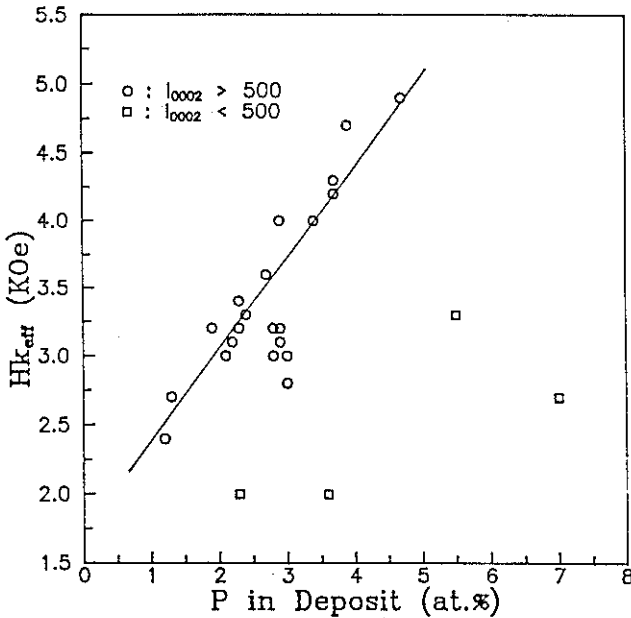


그림 4. Variation of effective anisotropy field with the content of phosphorous in the cobalt-phosphorous deposits.

### 3.2. 코발트-니켈 합금도금

코발트와 니켈의 합금도금을 할 때 도금층 중의 니켈함량은 그림 5에서 보듯이 용액중 니켈이온의 농도에 비해하지만 이상합금전착 현상(anomalous co-deposition)으로 인해 도금층중 니켈/코발트의 조성비는 용액중 니켈/코발트 농도비 보다 매우 작게된다<sup>9)</sup>. 니켈은 포화자화가 484 emu/cc로 코발트의 포화자화 1422 emu/cc보다 상당히 작으므로 니켈을 코발트와 합금시키면 도금막의 포화자화 값을 낮출 수 있다<sup>10)</sup>. 하지만 니켈이 합금 되면 그림 6에서 보듯이 도금층의 c-축 배향성이 나빠지므로 수직자기 이방성을 부여할 수가 없게 된다. 또한 코발트-니켈 합금도금막은 니켈함량이 증가함에 따라 항자력이 감소하기 때문에 면내자기기록 매체로서의 특성도 갖지 못한다.

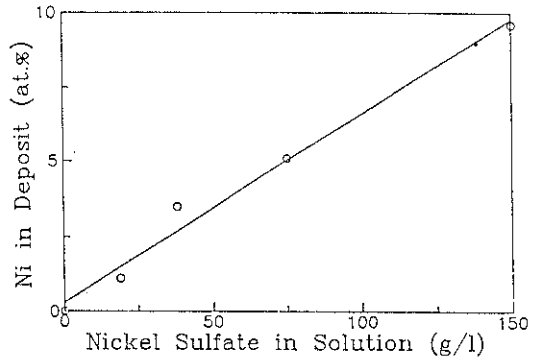


그림 5. Variation of nickel content in the cobalt-nickel alloy deposits with the concentration of nickel sulphate in solution. (pH 6.4, cobalt sulphate 150g/l, 50mA/cm<sup>2</sup>, 20°C)

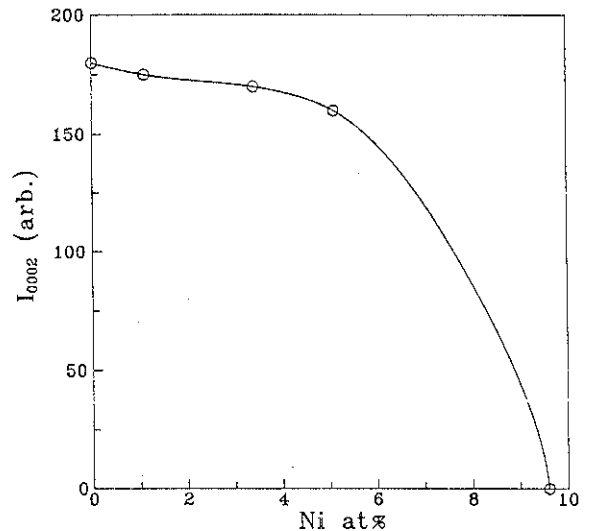


그림 6. Variation of X-ray diffraction intensity of (0002) plane with the content of nickel in the cobalt-nickel deposits. (pH 6.4, current density 50 mA/cm<sup>2</sup> and temperature 20°C)

### 3.3. 코발트-니켈-인 합금도금

코발트 도금막의 포화자화를 낮추면서 동시에 자화율이족인 c-축의 수직 배향성을 높여서 도금막의 수

적 유효이방성 자계를 향상시키기 위해 코발트-니켈 인 합금도금을 행하였다. 이 합금 도금을 할 때 도금액의 pH가 6.3으로 비교적 높으면 전류밀도가 10 mA/cm<sup>2</sup>에서 250 mA/cm<sup>2</sup>까지 변화더라도 도금층의 조성은 크게 달라지지 않는다. 그러나 (0002)면의 회절강도는 전류밀도의 영향을 크게 받아 그림7에서와 같이 저전류밀도에서는 회절강도가 매우 크지만 100mA/cm<sup>2</sup> 이상으로 전류밀도가 높아지면 회절강도가 급격히 낮아진다. 이러한 현상은 코발트 단일도금을 할 때도 관찰되며 전류밀도가 높을 때 음극 표면에서의 수소 발생으로 인한 국부적 pH의 증가 때문으로 설명할 수 있다. 즉 코발트를 도금할 때 용액의 pH가 너무 낮거나 높으면 C 축의 수직 배향성이 나빠지며 pH 7근처에서 수직 배향성이 가장 우수한다. 용액중에 pH 완충제가 포함되어 있지 않거나, 전류밀도가 크면 도금액의 pH가 낮아져 수직 배향성이 좋아진다. 이것은 코발트가 석출 될 때 음극 표면의 pH가 높아지기 때문이라고 설명하고 있다.<sup>1), 12)</sup>

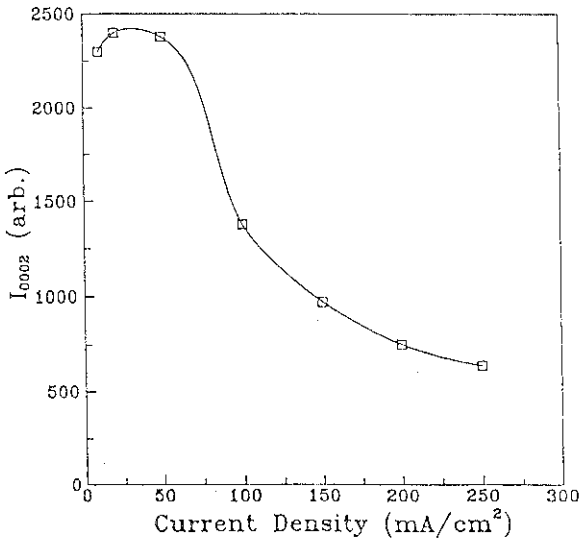


그림 7. Variation of X-ray diffraction intensity of (0002) plane with the current density in the cobalt-nickel-phosphorous deposits. (pH 6.3, cobalt sulphate 100g/l, nickel sulphate 100g/l, sodiums hypophosphite 25g/l, temperature 60°C)

한편 (0002)면의 회절강도가 합금 조성에 따라 변화하는 양상을 조사하기 위해 전류밀도를 20mA/cm<sup>2</sup>로 고정하고 용액을 달리하여 도금하면 그림 8에서 보듯이 니켈이 3%이하로 소량 합금되었을 때는 (0002)면의 회절강도가 증가하나, 니켈의 함량이 많아지면

회절강도는 다시 감소하게 된다. 그러나, c-축의 수직 배향성이 코발트-니켈 2원 합금도금에서 보다 우수한 것은 인이 2% 포함되면서 수직 배향성을 향상시키기 때문이다. 그리고, 수직 방향으로의 유효 이방성 자계는 니켈 함량이 10%가 될 때까지 계속 증가하는데 이것은 도금층의 포화자화각 작아지기 때문이다. 니켈이 10% 이고 인이 3.5% 포함된 도금층에서도(0002)면의 회절강도가 조금 감소되나 수직 방향으로의 유효 이방성 자계는 증가한다. 그러므로 도금층의 인함량을 더욱 높이기 위해 pH를 4.0으로 낮추어 도금을 해 보았다.

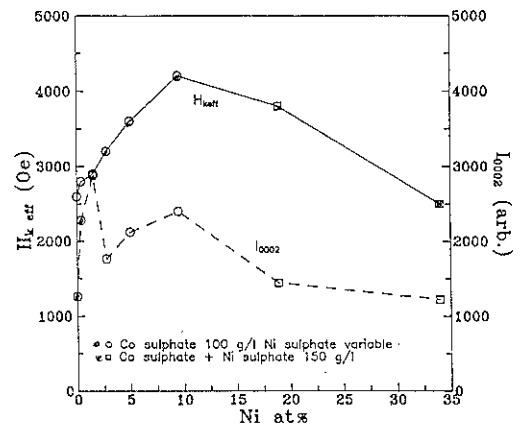


그림 8. Variation of X-ray diffraction intensity of (0002) plane and effective anisotropy field with the nickel contents of deposits. (pH 6.3, current density 20ma/cm<sup>2</sup>, temperature 60°C)

도금액의 pH가 4.0으로 낮아졌을 때도 용액의 황산 니켈과 차아인산 나트륨의 농도에 비해서 도금층중 니켈과 인의 함량이 높아지는 것은 마찬가지이나 pH가 6.3일때 보다 도금층 중의 니켈과 인의 농도가 더 높아지며, 또한 전류밀도의 영향을 크게 받는다. 특히 인의 경우 그림 9에서 보듯이 전류밀도에 따라 인의 함량이 급격히 작아 지다가 100 mA/cm<sup>2</sup> 이상이 되면 거의 변하지 않게 된다. 니켈의 함량도 이와 비슷한 경향을 보인다. 전류밀도는 (0002)면의 회절강도에도 큰 영향을 미쳐서 저전류밀도에서는 c-축이 수직하게 배향되지 않으나 100 내지 200 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 수직방향으로 배향되며, 그 때는그림 10에서 보듯이 수직 방향으로의 유효 이방성 자계도 매우 커진다.

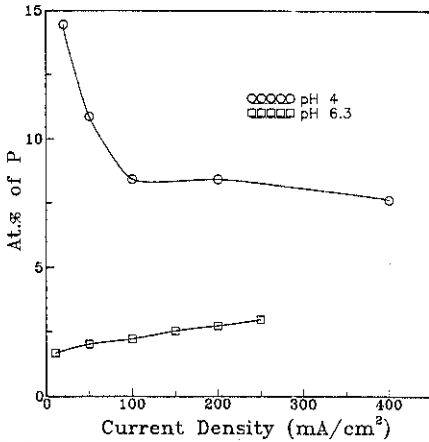


그림 9. Variation of phosphorus contents with the current density. (cobalt sulphate 100g/l, nickel sulphate 100g/l, sodium hypophosphite 25g/l, ammonium chloride 100g/l, temperature 60°C)

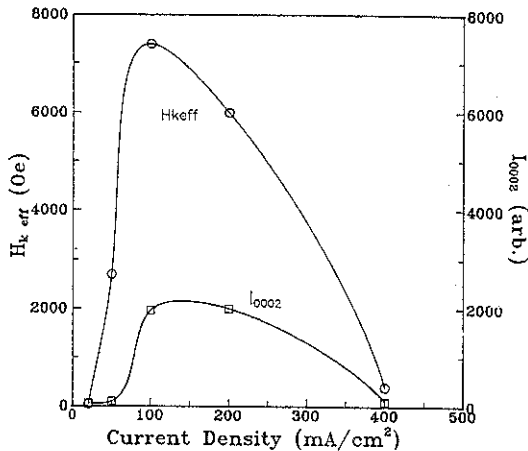


그림 10. Variation of effective anisotropy field and diffraction intensity of (0002) plane with current density. (pH4, cobalt sulphate 100g/l, nickel sulphate 100g/l, sodium hypophosphite 25g/l, ammonium chloride 100g/l, 60°C)

용액의 pH가 6.3일 때는 전류밀도를 50 mA/cm<sup>2</sup>으로 높이면 (0002)면의 회절강도가 약해지는 반면에 용액의 pH가 4.0으로 낮아지면 전류밀도가 100 내지 200 mA/cm<sup>2</sup>로 높여야 (0002)면의 회절강도가 강해진다. 이러한 차이는 앞에선 언급 했듯이 큰 전류밀도로 도금할 때 전극 계면의 pH가 용액 본체의 pH보다 높아지는데 c-축의 수직배향성이 좋아지기 위해서는 pH가 7 근처의 한정된 구간에 속해 있어야 하기 때문이라고 말할 수 있다. 전극 계면의

pH가 높아 질에 따라 석출 되는 인의 함량도 감소하기는 하나 용액 자체의 pH가 높을 때 보다는 많은 7%가 합금되어 코발트-니켈 합금도금층의 수직방향으로의 유효 이방성 자계를 7.5 KOe까지 높일 수 있다. 이 도금층에서 니켈은 포화자화를 낮추며 동시에 원인은 확인할 수 없었으나 c-축의 수직 배향성을 향상 시킴으로써 유효 이방성 자계를 높여 준다.

4. 결 론

코발트 합금도금막이 자기기록 매체로 쓰일 때 가장 기본이 되는 성지인 유효 이방성 자계가 합금조성과 도금조건에 따라 어떻게 달라지는가를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 코발트 도금층에 인이 포함되면 (0002)면의 회절강도가 커지는데 그강도는 인이 2% 포함될 때 가장 크고 그보다 인이 많아지면 점차로 감소한다. 한편 코발트-니켈-인 합금도금에서는 전류밀도의 영향이 현저하였다.
- 2) 합금도금층의 c-축의 수직하게 배향되면 수직 방향으로의 유효 이방성 자계가 코발트 단일 도금에서 보다 훨씬 높아진다. 이것은 인과 니켈이 공석되면서 도금막의 포화자화를 감소시키기 때문이다. 따라서 c-축의 수직배향성을 유지하면서 니켈과 인의 함량이 높은 코발트-니켈-인 합금도금층은 우수한 수직 자기기록 매체로서의 특성을 갖게 된다.
- 3) 황산 코발트 100g/l, 황산 니켈 100g/l, 차아인산 나트륨 25g/l, 염화 암모늄 100g/l, 용액에서 온도 60°C, pH 4.0으로 유지하면서 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 도금하면 수직 유효 이방성 자계가 7.5 KOe인 도금막을 얻을 수 있다.

후 기

이 연구는 1989년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의해 수행 되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. F. E. Luborsky ; IEEE Trans. Mag., MAG-6(1970) 502
2. 鷹野 修, 松田 均, 米田 幹生 ; 金屬表面技術, 32 (1981) 610
3. S. Iwasaki & Y. Nakamura ; IEEE Trans. Mag. MAG - 13 (1977) 1272

4. S. Iwasaki & Y. Nakamura ; IEEE Trans.Mag. MAG- 16 (1980) 71
5. I. M. Croll ; IEEE Trans. Mag., MAG-23, (1987) 59
6. F. R. Morral ; Met. Finish., 62 (1964) 82
7. S. Iwasaki ; IEEE Trans.Mag., MAG-14 (1978) 849
8. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction" Addison - Wesley Pub. Co., Massachusetts (1977) 285
9. A. Brenner ; "Eletrodeposition of Aollys" Vol. I, Academic Press, New York, (1963) 191
10. B. D. Cullity ; "Introduction to MagneticMaterials" Addison-Wesley Pub.Co., Massachusetts (1972) 148
11. 백 민선 ; 서울대학교 박사학위 논문, 1990
12. T. Chen & L. Cavalloti ; J. Appl. Phys., 41 (1982) 201