

알루미늄 양극산화 피막의 구조 및 형상이 자기적 특성에 미치는 영향

권용덕, 박용수

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of structure and morphology of anodized Al thin film on magnetic properties

Yong-Duck Kwon and Yong-Soo Park

Dept. of Metallurgical Engineering

Yonsei University, Shin-Chon Dong, 134 Korea

Abstract

In this study, magnetic properties of anodized Al film deposited with ferro-magnetic metals in the capacity of perpendicular magnetic recording media were measured and evaluated to find out the role of structure and morphology of the oxide films on magnetic characteristics. The object of this work was to present the conditions of magnetic thin film formation with more superior magnetic property. Anodizing was carried out under various conditions, and then the anodized film were electro-deposited with Co, Ni, Fe and their alloys. Coercive force and residual magnetization in perpendicular direction increased as the pore length of anodized film increased. It was attributed to the increase of the amount of deposited metal and the ratio of length/diameter of pores. Morphology of anodized films in phosphoric acid was not similar to that of sulfuric acid, and thin films in the former solution had perpendicular magnetic anisotropy because of large diameter, irregular length and distribution of the pores. It was found that magnetic properties of the thin films, which had double layer of two metals, were dominated by the metal electrodeposited on the surface of the anodized oxide film.

1. 서 론

최근 수요가 급증하고 있는 자기기록 재료에 대하여 기록 밀도의 증가를 위한 연구가 많이 진행되고 있으며 그 방법에 있어 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째 방법으로는 결정학적 이방성을 이용한 것으로 자기기록에 이용되는 박막을 CVD, PVD, Sputtering, 진공증착법을 통해 만드는 방법으로서, 박막의 형성에 있어서 결정 성장시 특

정 방향의 성장을 보이는 특성을 이용하는 것이다. 두번째 방법은 형태학적 이방성을 이용하는 것으로서 Al의 양극산화 피막은 이러한 특성을 이용할 수 있는 기본적인 재료를 제공해 준다. Al의 산화 피막은 가늘고 긴 pore를 가지므로 Co, Fe, Ni등의 자성금속을 석출시키면 표면에 수직 방향으로 결정 성장을 하고 이로 인하여 특정 방향으로 우수한 자기적 성질을 가지게 되어 높은 기록밀도의 자기기록 재료가 될 수 있고 또한 보

다 저렴한 가격으로 생산 할 수 있는 기초를 제공할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 여러 조건으로 Al 양극산화 피막을 생성, 그들 각각에 전착시킨 Co, Fe, Ni 자성 박막의 자기적 특성을 변화시켜 조사하고 더욱 우수한 자기기록 밀도를 가진 박막을 얻을 수 있는 Al 양극산화 피막의 형성 조건을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

시편은 순도가 99.5%인 공업용 알루미늄으로 0.3mm 두께의 압연재를 사용하였다. 시편의 크기는 $500 \times 100 \text{mm}^2$ 가 되도록 절단하여 사용하였으며, 시편의 두께가 양극산화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.2mm 두께의 시편도 일부 사용하였다.

실험은 먼저 시편의 크기를 일정하게(표면적: 50cm^2)하여 racking한 뒤, $80^\circ\text{C} - 5\%$ NaOH 용액 중에서 2분간 etching하고, $20^\circ\text{C} - 10\%$ HNO₃ 용액 중에서 1분간 desmutting을 행하였다. 이와 같이 전처리된 시편을 사용하여 황산, 옥살산, 인산, sodium bisulfate 수용액에서 양극산화 실험을 행하였다. 실험상 변수로는 전류밀도, 양극산화 시간, 황산의 농도, 용액의 온도를 변화시켜 가며 각각의 영향을 고려하고자 하였다. 양극산화는 용액이 바뀔 때 따라 기공의 형상이 크게 변화하는 것으로 알려져 있어^{1)~3)}, 황산 이외에 인산, sodium bisulfate, 옥살산, sulfamic acid, malonic acid 등의 용액에서 표준적인 조건으로 양극산화 실험을 행하였다. Co의 전기도금은 CoSO₄·7H₂O 50g/l, boric acid 30g/l, 글리세린 20ml/l를 혼합한 용액에서 a.c. 15V, 10분간 행하였다. Ni 및 Fe의 도금은 Cobalt sulfate 대신 Ni-sulfate를 첨가하며 나머지는 동일 조성으로 행하였다. 암모니아수로 pH를 조절하였으며, Fe이온이 있는 경우 침전물의 형성을 방지하기 위하여 pH 4로, 다른 금속의 도금 용액 pH는 6으로 조절하였다. 이와 같은 실험을 통하여 제조된 자성 박막을 전자 현미경 관찰, 자기적 성질 분석(V.S.M.), X-선 회절분석, EPMA, 두께 측정 등을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 양극산화 조건이 자기적 성질에 미치는 영향

3.1.1 시간의 영향

15% 황산용액, 15°C , $1 \text{A}/\text{dm}^2$ 의 조건에서 양극산화 시간이 길어짐에 따라 피막의 두께가 증가함을 SEM사진 결과로부터 확인할 수 있었다. 양극산화 시간이 길어짐에 따라 도금된 자성 박막은 Fig. 1(a)와 같이 수평 방향의 보자력은 일정하였고 수직 방향의 보자력은 Co, Ni 모두 증가하였으며 Ni의 경우가 Co보다 보자력의 증가 정도가 큰 것으로 나타났다. 이와 같이 보자력이 증가한 것은 일정한 기공의 크기에서 기공의 길이가 증가함에 따라 점차 그 형상이 침상으로 바뀌는 것에 기인하는데, 즉 기공의 길이/직경의 비가 증가하고 이 기공의 형상과 흡사한 석출금속의 구조 때문이라고 생각한다. 전류자화와 포화자화값이 모두 증가하는 것을 Fig. 1(b)와 Fig. 1(c)을 통하여 알 수 있는데, 이 두 값이 석출금속의 양에 비례한다는 보고에⁴⁾⁷⁾ 비추어 볼 때 피막증가에 따라 일정 시간 도금치리로 석출된 금속의 양이 증가하게 된다는 것을 추론할 수 있다. 5분 양극산화한 시편은 Co도금이 원활히 되지 못하고 갈색 피막을 형성하였는데 이런 결과로 피막의 두께가 너무 두껍거나 얇으면 균일한 도금층을 얻을 수 없음을 알 수 있었다. 수직자화에서는 M_r 을 어느 정도 낮추어야 하는데, 피막이 두꺼워지면 보자력은 증가하지만 M_r 과 M_s 값이 너무 커서 오히려 나쁜 결과를 가져오게 된다. 각형비는 Fig. 1(d)에서 나타났듯이 Co는 거의 일정하고 Ni도 그리 큰 감소를 나타내지 않았는데, 이러한 결과로부터 각형비는 양극산화 처리 시간에 그다지 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

3.1.2 전류밀도의 영향

전류밀도가 증가함에 따라 pore size가 증가함을 관찰하였는데⁵⁾, Fig. 2는 양극산화의 전류밀도를 변화시킨 후 Co, Ni, Fe를 도금한 자성 박막의 자기이력곡선을 나타낸 것으로 이력곡선의 면적이 증가하고 기울기도 증가함을 알 수 있다.

Fig. 3은 전류밀도에 따른 자기적 성질의 변화

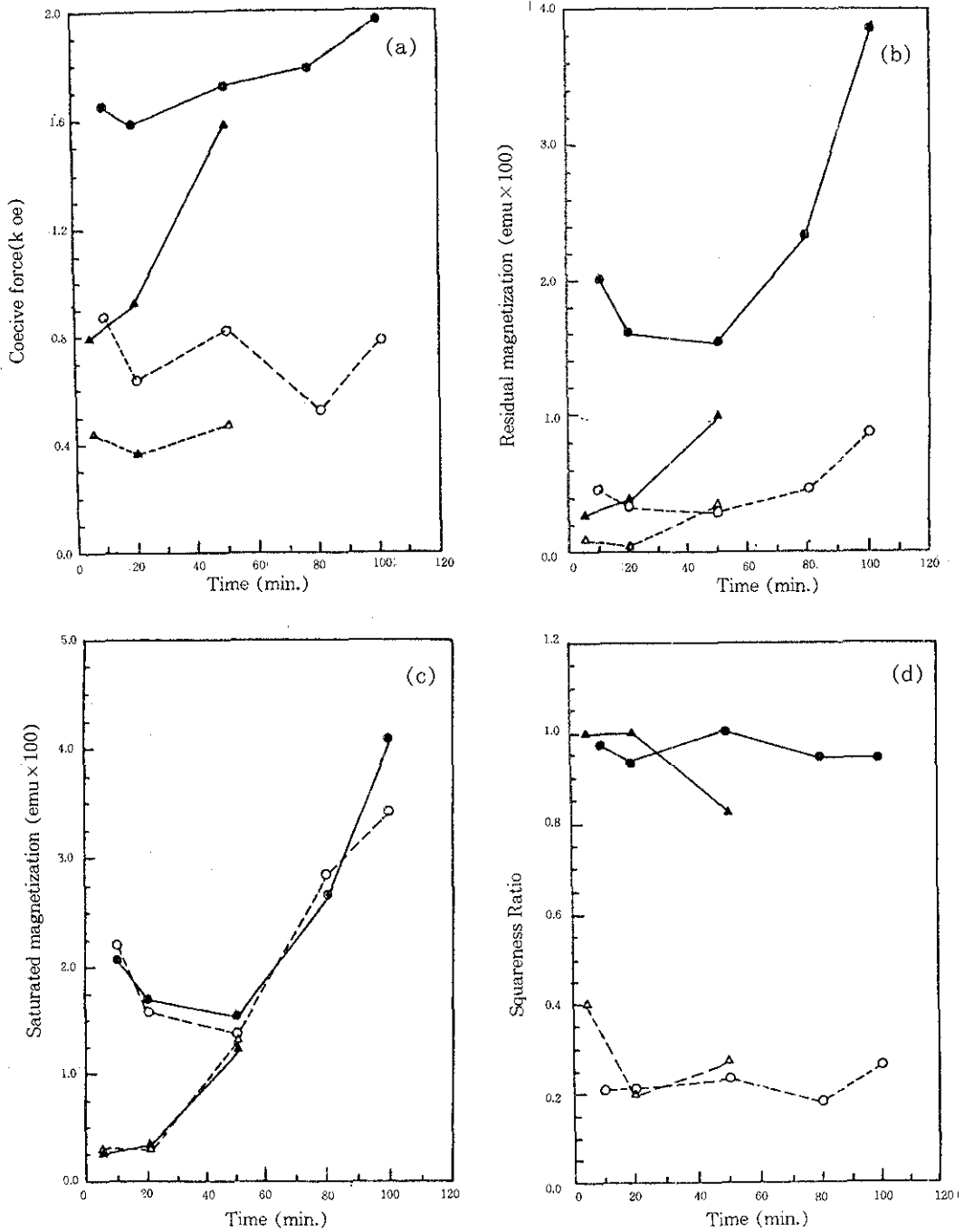


Fig. 1. Magnetic properties of electro-deposited layers with various anodizing time (15% H_2SO_4 , 15°C, 1A/dm²)

$\circ \cdots \circ$: Co, Long. direction, $\bullet \cdots \bullet$: Co, Perp. direction
 $\triangle \cdots \triangle$: Ni, Long. direction, $\blacktriangle \cdots \blacktriangle$: Ni, Perp. direction)

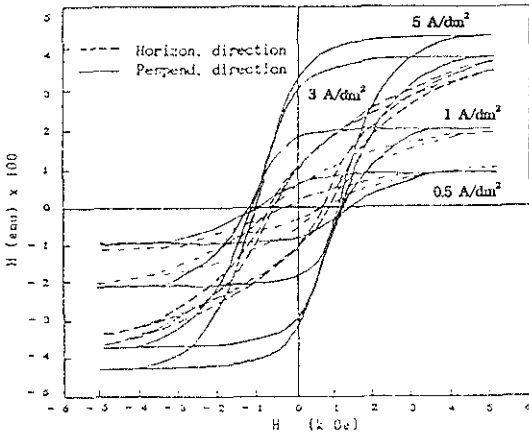


Fig. 2. Magnetic properties of electro-deposited layers with different anodizing current densities. (15% H_2SO_4 , 15°C, 20min.)

로, 수직방향의 보자력은 Co는 증가 후 감소, Fe는 감소 후 증가, Ni은 일정하였고 수평방향의 보자력은 거의 일정하였다. 이는 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 전류밀도가 0.5, 3.0, 5.0 A/dm^2 으로 변화되면 기공의 크기가 400, 925, 850 Å으로 변화되고 피막 두께는 2.6, 13, 30.8 μm 로 변화되는 결과로 설명된다. 보자력의 변화는 Co의 경우에 있어서 형태학적 이방성을 잘 따르는 금속이므로 기공단면의 형상이 넓어짐에 따라 수직방향의 형태이방성의 감소가 생기게 된다. 0.5에서 1.0A/ dm^2 로 전류밀도가 증가될 때 Co의 보자력이 증가되는 이유는 피막두께 증가에, 1.0에서 5.0A/ dm^2 증가시 감소되는 이유는 기공의 직경 증가에 기인된다고 생각된다. 반면 Fe와 Ni은 결정학적 이방성이 형태학적 이방성보다 크게 작용하여 Co와는 달리 적은 보자력 변화의 경향을 보이는 것으로 생각된다. 잔류자화와 포화자화의 값은 대부분 증가하였는데, 이는 앞절에서 설명한 바와 같이 기공직경의 증가로 인하여 석출금속의 양이 증가되었기 때문이라 생각된다.

3.1.3 용액의 온도의 영향

온도의 변화에 따른 자성박막의 자기적 성질 변화는 일정하지 않았는데, 이는 여러 온도에서 같은 양극산화 시간을 가지더라도 피막의 두께가 변하고 pore size도 함께 변하여 복합적인 형상 변화가 자기적 성질에 영향을 주기 때문이라고 생각

된다. 잔류자화와 포화자화는 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 온도 증가에 따라 30°C의 경우는 두께 증가에, 50°C의 경우는 기공의 크기 증가에 기인되어 석출금속의 양이 증가하였기 때문이다.

3.1.4 용액의 농도의 영향

황산의 농도를 5, 15, 20, 30, 40, 50%로 변화시키면서 3A/ dm^2 , 15°C, 20분간 양극산화를 했을 때, 피막 두께가 6, 7, 24 μm (15, 30, 50%에서)로 증가하였고 기공의 크기도 증가하였다. 기공의 크기 증가는 피막의 화학적 용해작용이 활발하기 때문이며, 피막의 두께 증가는 전기화학적 인 피막의 성장속도가 큰 까닭이라고 추측할 수 있다. 자기적 성질 변화는 온도의 영향과 마찬가지로 여러가지의 황산 농도에서 같은 양극산화 시간을 가지더라도 피막의 두께가 변하고, pore size도 함께 변하여 복합적인 형상변화가 자기적 성질에 영향을 주기 때문이라고 생각된다.

3.2. 용액에 따른 자기적 성질

양극산화 피막은 용액이 바뀔때 따라 기공의 형상이 크게 바뀐다고 알려져 있는데, 본 실험에서는 황산 이외에 옥살산, Sodium bisulfate, 인산, sulfamic acid, malonic acid 등의 용액에서 양극산화를 행하여 용액의 영향을 고려하였다. 전기도금 후 자기이력곡선을 측정하고 관찰한 양극산화 피막의 형상은 Fig. 5과 같다. 황산용액에 양극산화를 행한 후 Co를 도금한 자성박막은 수직방향의 자기적 성질이 수평방향의 자기적 성질보다 우수하고 차이도 커서 수직기록매체에 적합함을 알 수 있었다. 반면 인산용액에서의 도금피막은 황산과 달리 수평방향의 이방성이 크며 이력곡선이 좁아서 고밀도 기록에는 부적당하였다. Fig. 5을 보면 인산용액에서의 양극산화 피막은 기공의 직경이 150-200nm으로 매우 크며 피막두께도 얇고 기공의 형성과 분포도 불규칙함을 알 수 있다. 이와 같은 피막의 형상은 인산의 경우 얇고 짧은 석출금속의 구조로 인하여 수평방향의 이방성이 큰 자기적 성질을 나타내는 것으로 생각된다.

Sulfamic산과 말론산의 경우는 도금이 되지 않았는데 이는 표면에 다공질층이 없는 장벽층을 갖는 barrier형 양극산화 피막을 형성하기 때문이며

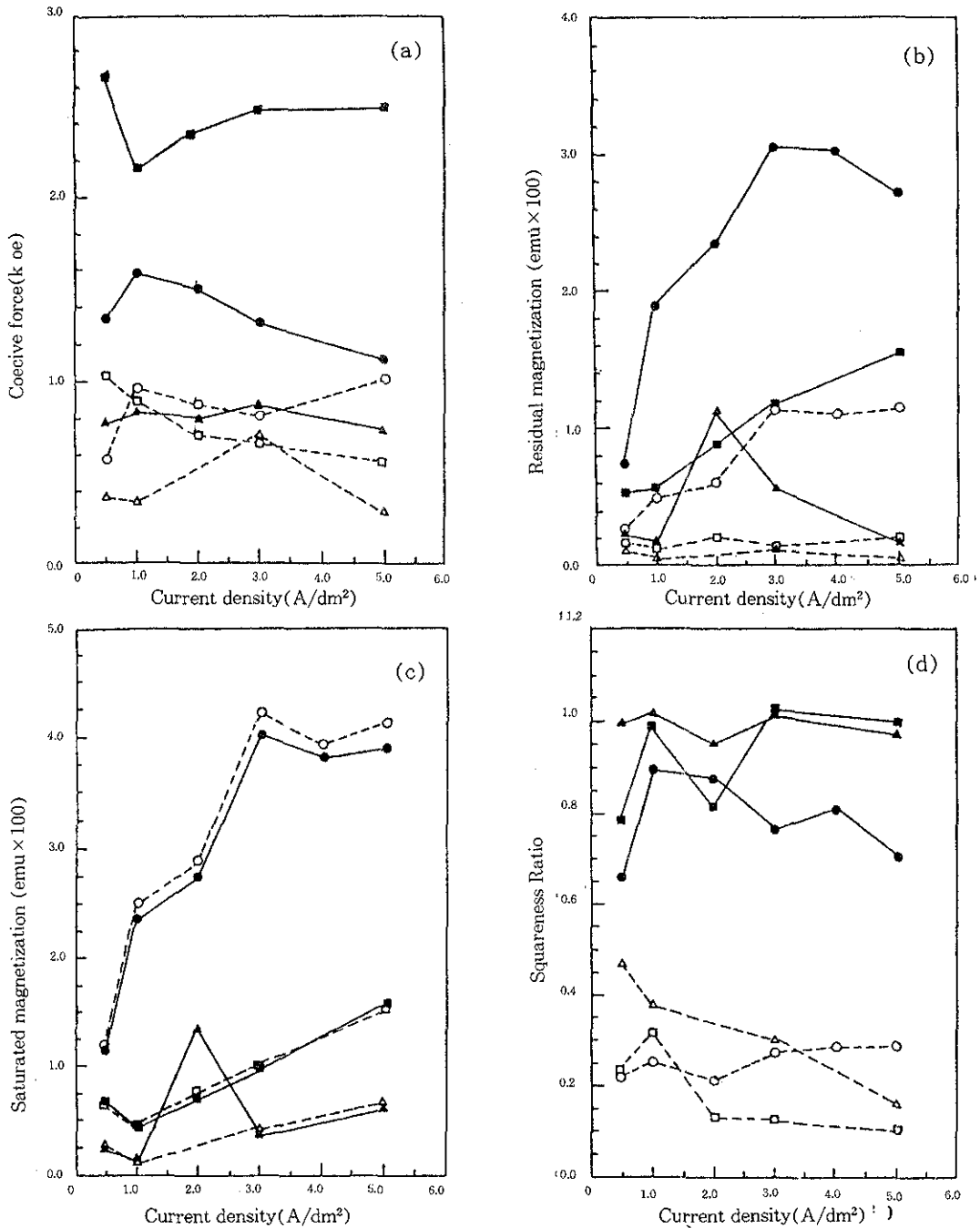


Fig. 3. Hysteresis curves for different current densities on anodized films.
 (15% H₂SO₄, 15°C, 20min.)
 (○··○ : Co, Long. direction, ●··● : Co, Perp. direction
 △··△ : Ni, Long. direction, ▲··▲ : Ni, Perp. direction
 □··□ : Fe, Long. direction, ■··■ : Fe, Perp. direction)

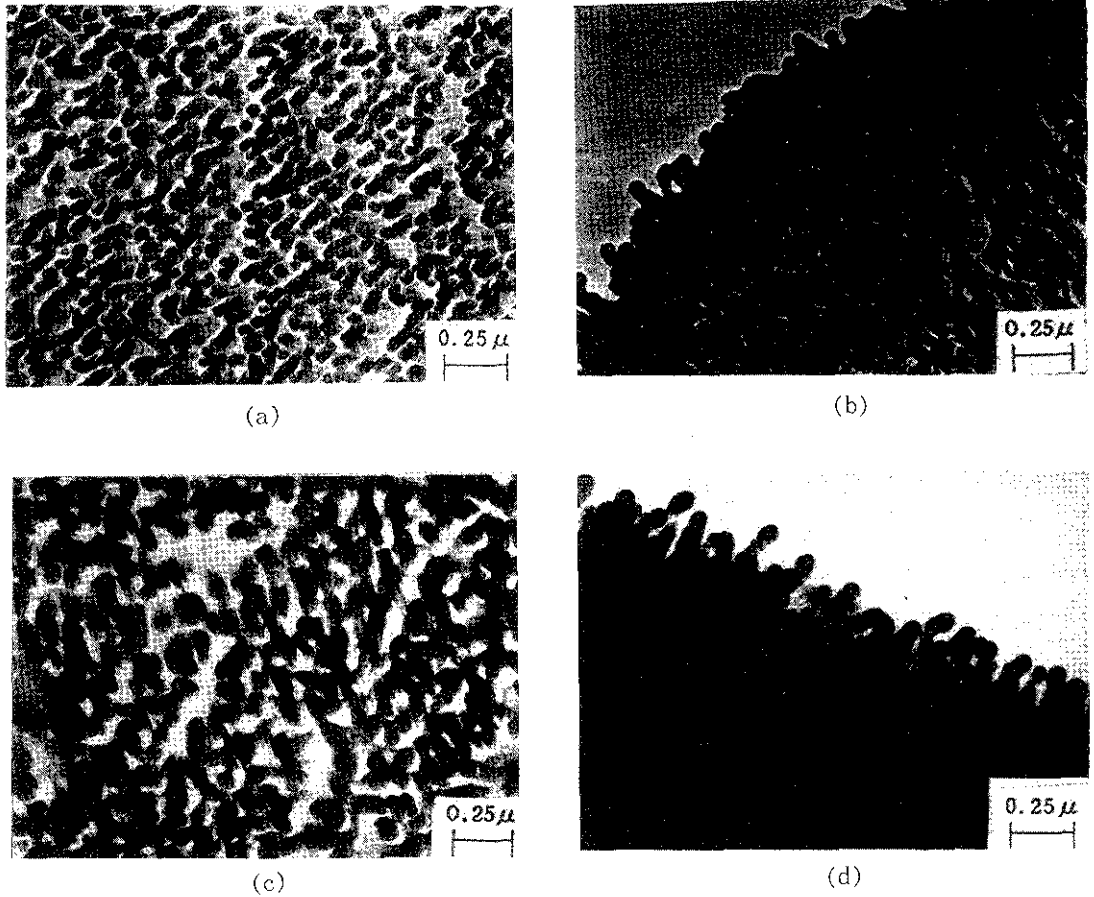


Fig. 4. T.E.M.- micrographs showing the effect of current density on pore size.

(by 2-stage replica method, $\times 40,000$)

(a) 15% H_2SO_4 , 15°C, 0.5A/dm², 20min

(b) 15% H_2SO_4 , 15°C, 3.0A/dm², 20min

(c) 15% H_2SO_4 , 15°C, 5.0A/dm², 20min

(d) Lateral shape of (c)

전자 현미경관찰로도 다공질형 산화피막을 대표하는 기공이 관찰되지 않았다.

Sulfamic bisulfate의 양극산화 피막에 도금한 자성박막의 자기이력곡선은 황산과 거의 유사한 자기적 특성을 나타낸다. 옥살산의 양극산화피막의 경우도 거의 비슷한 자기이력곡선을 보였는데, 이는 sodium bisulfate와 옥살산에서의 양극산화 피막에서 기공의 직경과 피막의 두께가 황산과 유사하기 때문으로 생각된다. 따라서 기공의 구조와 형상이 자기적 성질에 지배적으로 기여함을 알 수 있다.

3.3. 산화피막중 각 석출금속의 자기적 성질

Fe, Co, Ni 세 가지 금속을 sodium bisulfate 용액에서 도금했을 때, Ni이 단독석출 된 경우 작은 Hc, 작은 Mr 좋은 각형성을 나타냈으며 Fe의 경우는 이력곡선이 넓고 크며, 큰 Hc, 큰 Mr, 큰 α (투자율 혹은 이력곡선의 기울기)을 보이며 Co는 앞의 두 금속의 중간정도의 Hc, 큰 Mr, 큰 이력곡선의 기울기가 특징으로 나타났다. Fig. 6(a), (b)는 금속의 석출상태를 확인하기 위한 E.P.M. A 분석으로 사진에서 알 수 있듯이 석출금속은 알



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. T.E.M.— micrographs of the surface prepared in various kinds of electrolytes. (by 2—stage replica method, (a), (b) ; x20,000 (c), (d) ; x40,000)

- (a) Anodized surface in phosphoric acid
- (b) Lateral shape of (a)
- (c) Anodized surface in sodium bisulfate
- (d) Anodized surface in oxalic acid

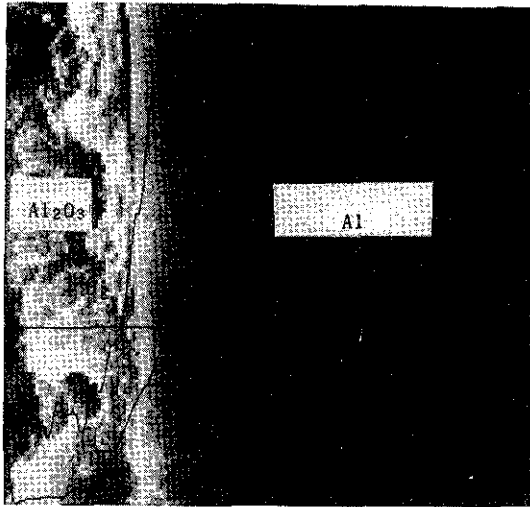
루미늄과 산화물의 계면에 집중되어 나타났는데, 이로부터 석출되는 부분이 기공의 밑바닥 부분이며 석출금속이 산화피막과 알루미늄의 계면에서부터 산화피막의 표면으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

3.4. 황산피막중에서 합금도금과 이중도금의 자기적 성질 변화

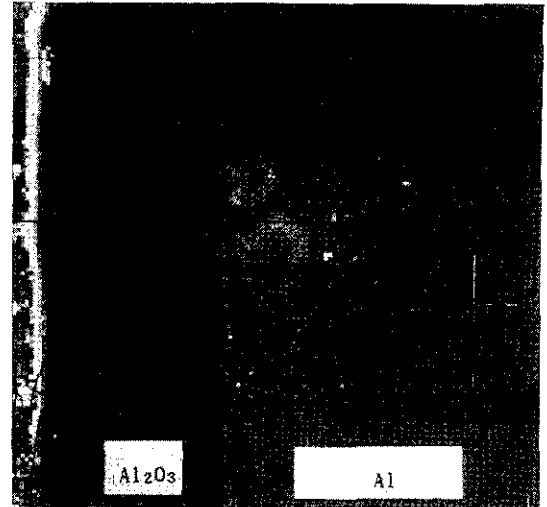
3.4.1 각 금속이 합금도금된 경우

합금도금은 Co-Ni, Co-Fe, Fe-Ni의 합금도금을 행하였는데, 단독도금의 경우들의 중간을 차

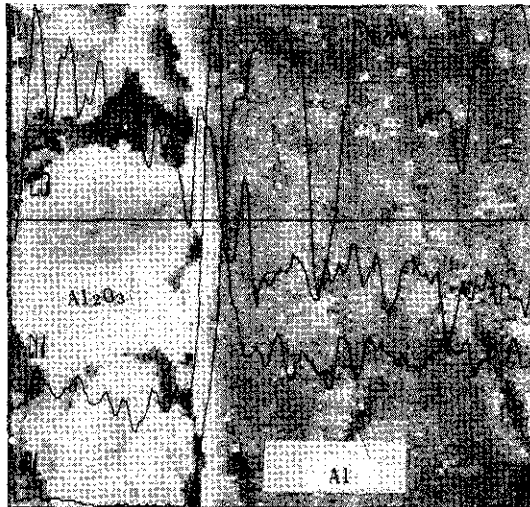
지하는 자성치를 가지며, Fe가 존재하는 합금의 경우는 Fe의 성질을 많이 따르는 것을 보였는데, Fig. 7(a) 그림은 합금도금한 경우의 자기이력곡선을 나타낸 것이다. 이와 같은 합금도금은 모두 황산용액의 양극산화 피막 위에 도금하였으며, 각 금속의 sulfate를 1:1로 혼합하고 붕산, 글리세린을 첨가, pH 6(철염이 있으면 pH 4), 상온에서 교류로 15V, 10분간 행하였다. 금속황화물이 50% : 50%의 비를 가지는 도금용액에서는 석출되는 금속이 1 : 1의 고용체를 형성한다는 보고^{2),4)}에 따라서 각각 25g/l씩 첨가하여 혼합한 도금용



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. E.P.M.A. line profiles

- (a) Al and Co in the substrate electrodeposited with Co,
- (b) Al and Fe in the substrate electrodeposited with Fe,
- (c) Al, Ni and Co in the substrate electrodeposited with Co/Ni

액을 사용하였으며, X-선 회절분석으로는 조성을 확인할 수 없었으나, 거의 1:1의 조성으로 석출한다고 추측된다. 따라서 합금도금을 하면 단독 석출 금속의 경우의 중간정도의 자기적 성질을 가진다고 생각되며, Fe와 다른 금속이 합금도금이 되면 자기이력곡선이 Fe와 비슷한 것으로 보아 석출될 때 다른 금속보다 많은 양이 석출되는 전기화학적 성질을 가지기 때문이라고 추측된다.

3.4.2 각 금속이 이중도금된 경우

Fig. 7(b), (c), (d) 그림은 각 금속을 순차적으로 석출시켜 이중층을 형성한 경우의 자기이력

곡선이다. 그림에서 나타난 바와 같이 합금도금과 유사한 자기이력곡선을 나타내었으며, 바깥쪽 layer의 금속이 자기적 성질을 좌우한다고 판단된다. 예를 들면, Fig. 7(b)에서 볼 수 있는 것처럼 Fe와 Ni의 이중층의 경우, Ni/Fe layer와 같이 Fe가 외부에서 석출된 경우는 Fe의 단독도금의 경우와 흡사한 양상을 나타내었고, Fe/Ni layer와 같이 Ni이 양극산화피막의 바깥층에 석출된 경우는 Ni단독도금의 경우에 비해 큰 보자력과 잔류자화의 값을 가지지만 우수한 각형성 등의 Ni의 특성을 많이 포함하는 자기적 성질을 보였

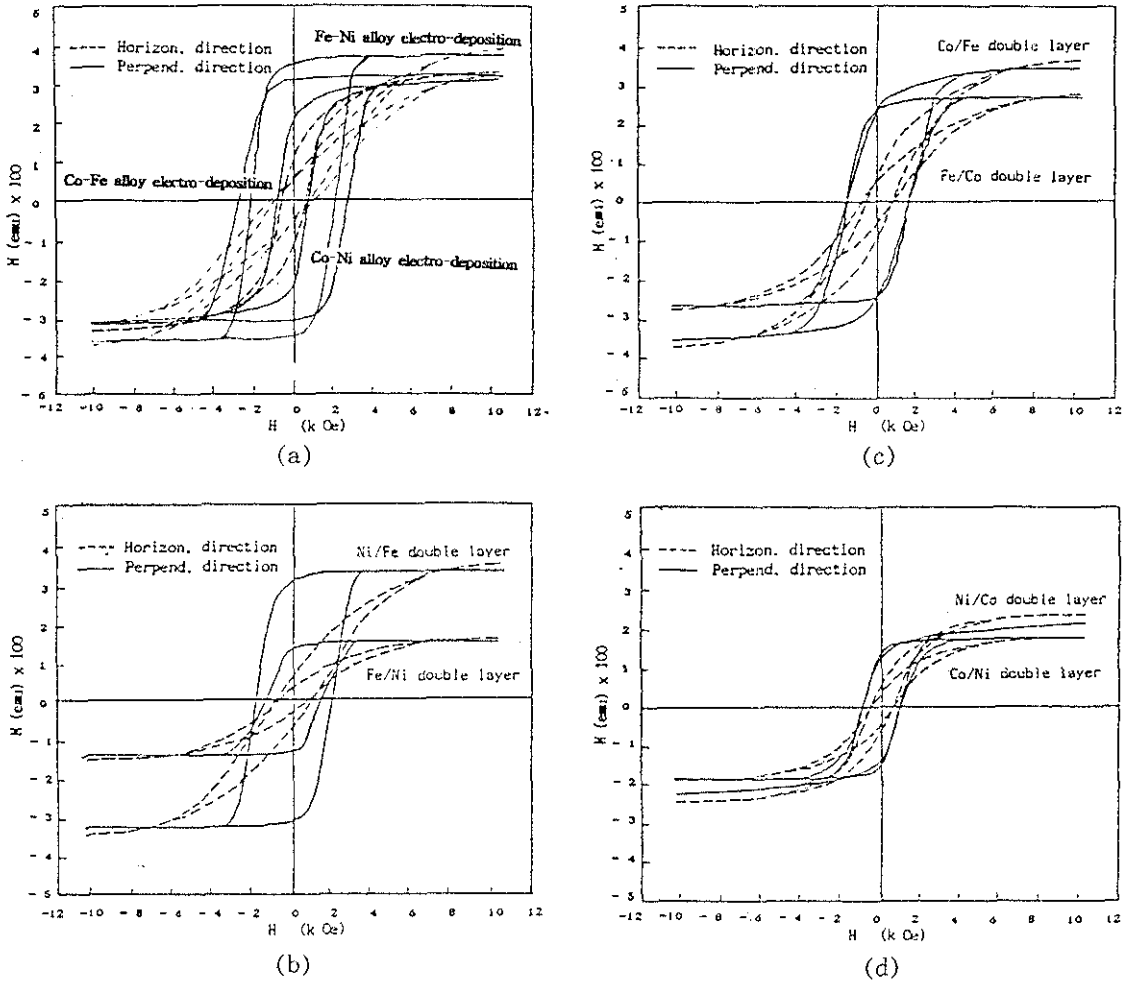


Fig. 7. M-H hysteresis curves of anodized films electrodeposited with Fe-Ni alloy and double layer of these metals

다. X-선 회절분석 결과 산화피막은 broad한 pattern을 가지며 peak가 없는 것으로 보아 비정질임을 알 수 있었다. 석출금속의 X-선 회절 pattern에서는 금속의 석출금속 및 존재를 확인할 수 있을 뿐 석출분포는 알 수 없었다. 석출금속의 구조는 X-선 회절분석 결과 Fe의 경우는 α -bcc, Co의 경우는 hcp, Ni의 경우는 fcc로 추정되지만, 합금도금의 경우에는 Ni과 Fe의 가장 큰 peak와 Co의 두번째 Peak의 d값이 2.02Å 근방이므로 고용체임을 확인할 수 없었다.

Fig. 7(c)의 Co-Fe와 Co/Fe, Fe/Co에서도 Fig. 7(b)와 흡사한 양상을 보였으며, Fig. 7(d)

의 Co-Ni, Co/Ni, Ni/Co의 이중도금도 같은 경향을 나타내었다. 그런데 Fig. 7(d)에서 이중도금은 모두 잔류자화 값의 감소를 보였는데, 이는 연속적인 석출이 진행되지 못하여 이중도금의 경우 석출도금의 양이 합금도금보다 작기 때문이라고 추측된다. 이상과 같은 실험을 통하여 Fe, Co, Ni 등의 ferro-magnetic 금속이 전기도금된 알루미늄 양극산화 피막의 자기적 성질은 피막의 바깥층에 도금되어 있는 자성금속의 성질을 따른다고 생각된다. 이와 같은 이중층의 석출상태를 Fig. 6 (c)와 같이 E.P.M.A. 관찰을 통하여 알 수 있었는데, Co/Ni 이중층으로 먼저 도금된 Ni가 알루미늄

늪과 산화물의 계면에서 핵생성하여 약간 성장한 후 다음에 도금된 금속인 Co가 외부까지 석출하고 있으며, 이중층(Double layer)의 형성을 확인할 수 있었다. 두 금속의 사이에서 피막 내부로 갈수록 Co의 양이 점차 감소되며 Ni가 석출된 층까지 검출되는 것으로 보아 두 도금금속의 석출상태가 명백히 구분되는 이중층으로 구성된 것은 아니라고 생각된다.

4. 결 론

1. 기공의 길이가 증가할수록 수직 방향의 보자력과 잔류자화값이 증가하였다. 이는 석출금속의 양이 증가하고, 기공의 길이/직경비가 증가하기 때문이라고 생각된다.
2. 기공의 크기가 증가함에 따라서 Co의 보자력은 증가한 후 감소하였는데 증가하는 것은 피막두께의 증가에, 감소는 기공의 직경증가에 기인된 것으로 생각된다. 잔류자화는 기공의 크기가 증가하면 증가되는데, 기공율의 증가에 따른 석출금속의 양이 증가되기 때문이다.
3. 인산의 기공형상은 황산과 달랐는데, 큰 기공의 직경, 불규칙한 길이, 불규칙한 기공의 분포로 그 위에 도금된 자성박막은 수평방향의 이방성을 갖는다. 옥살산과 sodium bisulfate에서 양극산화한 후 도금된 자성박막은 황산에서의 것과 유사한 자기적 성질을 가지는 것으로 나타났다.
4. 양극산화 피막 위에 합금을 도금한 경우의 자기적 성질은 단독도금한 경우의 중간 정도를

나타내었고, 이중도금을 행한 경우의 자기적 성질은 표면에 석출된 금속이 이중층의 자기적 성질을 결정하는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1990년도 연세대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Kawai and R. Ueda : J. electrochem. Soc., 122, (1975), 32
2. 川合 慧, 石黒 郁夫, 上田 隆三, 輕金屬, 25 (1975) 159
3. S. Wernick : "The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its alloys", ASM International, Finishing Publication Ltd., 1, (1987), 455-459
4. 川合 慧 : 輕金屬, 23 (1973) 151
5. R.B. Mason : J. Electrochem. Soc., 102 (1995) 671
6. 星野 重夫 : 金屬表面技術, 36 (1985) 335
7. 川合 慧, 石黒 郁夫, 吉本 寛 : 輕金屬, 27 (1977) 428
8. N. Tsuta : IEEE Trans. on Magnetics, 23 (1987) 2242
9. K.I. Arai : IEEE Trans. on Magnetics, 23 (1987) 2245
10. 高橋 俊郎 : 金屬表面技術, 40 (1989) 1341