

무전해도금법에 의한 Co-Ni-P 박막의 자기적특성에 관한 연구

김창욱 · 이 철 · 윤성렬 · 정 인

광운대학교 화학공학과

A Study on the Magnetic Properties of the Co-Ni-P thin Plate by Electroless Plating

C.W. Kim, C. Lee, S.R. Yoon and I. Joung

Kwang Woon University Department of Chemical Engineering 447-1

Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 132, Korea

초 록 본 연구에서는 무전해 도금법으로 polyester film 상에 Co-Ni-P 박막을 석출시키고, pH, 온도 그리고 도금용액의 농도에 따른 도금속도 및 석출된 도금박막의 합금조성과 합금조성에 따른 자기적 특성을 고찰하였다. 무전해도금의 석출속도는 pH 8.5, 온도 90°C일때 가장 좋았으며, 자기적 특성도 이 때가 가장 좋았다. 합금조성은 pH와 착화제의 농도에 따라서는 크게 변화하였으나, 그 밖의 인자들에 의해서는 변화하지 않았다. 최적조건에서 만들어진 박막의 합금조성은 코발트가 78%, 니켈이 16%, 인이 6%였고, 보자력은 370 Oe, 각형비는 0.65였다. 박막은 합금조성에 따라 경질자성막과 연질자성막의 두가지 형태로 변화했고, 니켈이 30% 이상 공석(共席)되었을 때, 연질자성막으로 되었다. 연질자성막일때, 합금박막의 결정구조는 니켈이 강하게 배향된 비정질 형태를 나타냈고, 경질자성막일때는, 코발트(101)과 (100)면으로 배향된 α -코발트의 hcp 결정구조를 나타내었다.

Abstract The thin plate of Co-Ni-P was deposited on the polyester film by the electroless plating method. Through present experiments, deposition rates and metal compositions of the plates were determined according to compositions of solution, pH and temperature. Also, magnetic properties of plates were examined according to metal compositions. Considering magnetic properties and deposition rates of electroless plating, the best condition was obtained as pH of 8.5 and 90°C. It was observed that metal compositions were evidently varied by the pH of solutions and the concentration of complex agents. However, they were not affected by other factors. At the optimum condition, the composition of the plate was Co(78%), Ni(16%), and P(6%). Also, it was found that the coercive force was 370 Oe, and squareness was 0.65 at this condition. Magnetic properties(hard or soft) of thin plates were determined by metal compositions. Therefore, the plate became soft magnetic plate as the composition of nickel increased over 30 per cents. The crystal structure of the soft magnetic plate was found to be amorphous in which it was strongly oriented to the (111)phase of nickel. On the other hand, the hard magnetic plate was found to be hcp crystalline of α -cobalt which was oriented to the (101)phase of cobalt and the (100)phase of cobalt.

1. 서 론

정보를 기록하는데 자성체를 사용하려는 시도는 1898년 V. Poulsen이 전류로 바꾼 음성 신호를 강선에 저장하는 방법을 최초로 발견함으로써 자기기록방식이 제시되었다. 현재, 고밀도 자기기록용 매체로 이용되는 것을 페라이트분말 도포막과 합금자성박막이 주로 사

용되고 있는데, 기록밀도 측면에서 본다면 합금자성박막이 보다 유리하고, 효과적인 것으로 나타나 있다.

자성박막은 일반적으로 보자력(H_c)이 100 Oe 이상의 경질자성막과 수 Oe 이하의 연질자성막으로 크게 나누어지며, 어느것이나 다 기록매체로 이용되고 있다. 경질자성막에는 Co-Ni, Co-P, Co-Ni-P, Co-Mn-P, Co-Zn-P

Table 1. Compositions and Conditions of Sensitization Solution⁽¹⁰⁾

Compositions	Concentration
SnCl ₂ HCl(37%)	6~10 g/ℓ 10ml/ℓ

Sensitization conditions : Temp.=20~25°C
Time=3min.

Table 2. Compositions and Conditions of Activation Solution⁽¹⁰⁾

Compositions	Concentration
PdCl ₂ HCl(37%)	0.1~1.0 g/ℓ 0.5ml/ℓ

Sensitization conditions : Temp.=20~25°C
Time=30sec.

Table 3. Compositions and Electroless Co-Ni-P plating

Compositions	Concentration(mol/ℓ)
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.05
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.05
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.2
NH ₄ Cl	0.5

등의 Co를 베이스로 하는 합금계 박막이 고 밀도 자기기록의 특징을 살려서 자기드럼, 자기디스크, 자기테이프 등 주로 전자계산기용으로 사용되고 있다.

이러한 자성박막의 제작법에는 진공증착, 스퍼터링 등의 물리적인 방법과 전기도금, 무전해도금 등, 수용액을 사용하는 화학적방법으로 나누어진다. 이러한 자성박막 제작방법 중에서 생산성이나 cost면에서 볼때, 물리적인 방법보다는 화학적인 방법이 유리하기 때문에 화학적인 방법의 연구가 최근 활발하게 진행되고 있고, 화학적인 방법 중에서도 무전해도금은 전기도금과 달리 전기적에너지를 사용하지 않고 환원제가 함유된 수용액에서 금속이온의 환원으로 금속을 석출시키는 방법^(1,2,3,4)으로 1946년 Brenner와 Riddel에 의해 환원제로 formaldehyde를 사용하는 Ag 도금을 시초로 시작되었다. 그 후 Goldenstein⁽¹⁾이 환원제로 sodium phosphinate(NaH₂PO₂)를 사용하여 금속이온을 석출시켰으며, 이와 같은 연구를 바

탕으로 여러분야에서 무전해도금을 이용하고 있다. 국내에서도 기능성도금으로 무전해도금을 이용하여 ceramics 표면위에 Ni-P 도금을 하여 전자재료용 소지에 응용하거나, W-Ni-P 복합분말을 만들어 활성화소결에 응용한 연구·보고^(5,6)가 있다. 이러한 무전해도금은 표면상태, 전류밀도, 전극과의 거리에 따라 도금상태와 도금두께가 다른 전기도금과 달리, 균일하게 도금되며 부착력도 우수하여 아무리 복잡한 형태의 소지라도 균일한 두께로 도금시킬 수 있다. 또한 도금물질의 석출입자가 미세하고 부착력이 강하여 과거 장식도금에서 기능성도금으로 전환되고 있으며, 최근에는 전자재료용 뿐 아니라 균일한 막두께와 자기적으로 균질한 피막을 얻을 수 있는 장점을 이용하여 자기기록매체에도 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 알칼리성 무전해 Co-Ni-P 도금용액을 선정하여 Co-Ni-P 합금자성박막을 제조하고, Co-Ni-P 합금자성박막의 석출속도 및 pH, 온도, 도금용액의 농도변화에 따른 합금조성에 관하여 연구·고찰하고, 합금조성에 따른 자기적특성을 조사함으로써 미래형 자성박막에 응용할 수 있는 방법을 모색하고자 한다.

2. 실험 및 측정방법

실험 및 시료제작

Electroless plating 공정은 Fig. 1과 같이 시행하였으며, 좀 더 실제적인 응용성을 고려하여 substrate는 자기기록 tape으로 사용되고 있는 polyester film을 사용하였다.

탈지를 목적으로 하는 Alkaline cleaning과 polyester film표면에 친수성으로 부여하여 도금의 밀착성을 향상시키는 conditioning 및 chemical etching은 ASTM에 따라 Fig. 1에 나타난 방법으로 시행하였고, 이 외에 무전해도금에서 가장 중요한 감수성 및 활성화 용액과 도금용액은 Table 1, 2, 3과 같은 조성과 조건으로 시행하였다.

측정방법

무전해도금용액은 Table 3의 조성을 이용하여 0.05mol비로 변화시켜 최적조건을 설정하였고, Fig. 1와 같은 방법으로 제조된 Co-Ni-P도금박막의 자기적특성은 VSM을 사용하여 측정하였으며, 이 때 외부자장을 3000 Oe까지

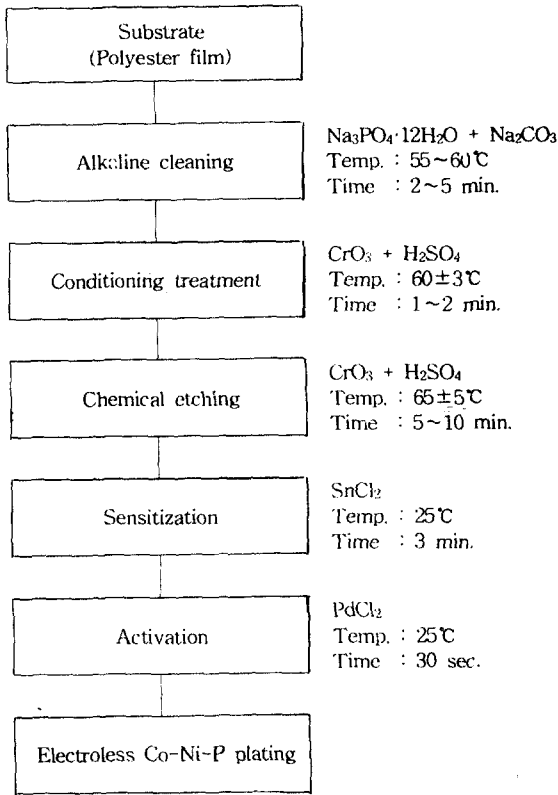


Fig. 1. Flow chart of electroless Co-Ni-P plating process

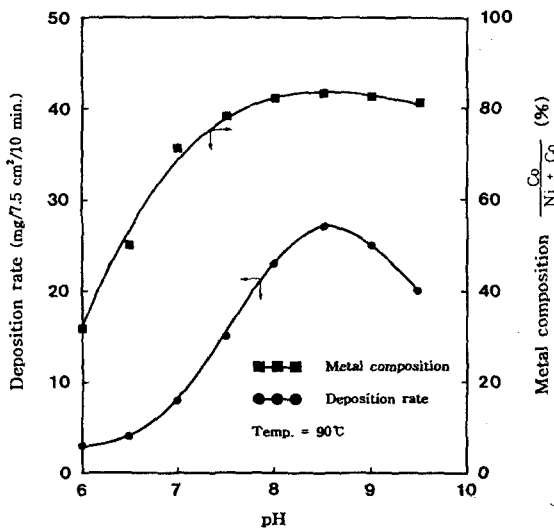


Fig. 2. Influence of pH on the deposition rate and the metal compositions

형성하여 작성한 자기이력곡선으로부터 coercive force 및 squareness를 구하였다. 그리고

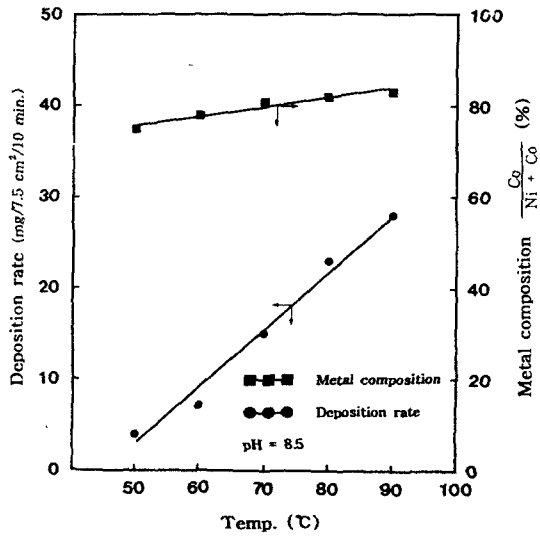


Fig. 3. Influence of temperature on the deposition rate and the metal compositions

결정구조는 XRD를 이용하였고, 합금조성의 함량은 ICP를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

도금속도와 합금조성에 따른 pH의 영향

pH에 따른 도금속도 및 Co, Ni의 석출비를 알아보기 위하여 pH를 2N-NaOH로 pH6에서 10까지 변화시켰다. Fig. 2와 같이 도금속도는 pH가 상승함에 따라 급상승하였으며, pH 8.5에서 최고값을 나타내었다. 그 이상에서는 다시 도금속도가 감소하였다. pH 8.5이상에서 도금속도가 감소하는 이유는 Co^{2+} 와 Ni^{2+} 이온이 pH 조절제로 사용하는 2N-NaOH의 OH^- 이온과 결합하여 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 과량 생성하기 때문에 도금속도가 감소된다고 생각한다. 그리고 pH 9.5 이상에서는 도금용액의 자연분해로 도금을 할 수 없었다.

합금조성에 있어서는 pH가 높을수록 Ni보다는 Co의 석출이 유리하고, pH 8 이상에서는 80%Co-20%Ni로써 거의 일정한 Co의 석출을 보였다. 따라서 Ni이온 : Co이온이 1 : 1인 도금용액에서는 pH변화로 약 30%~80%의 Co석출을 조절할 수 있다.

도금속도와 합금조성에 대한 온도의 영향

온도에 따른 도금속도 및 합금조성에 대한 영향을 알아보기 위하여 도금온도를 50°C에

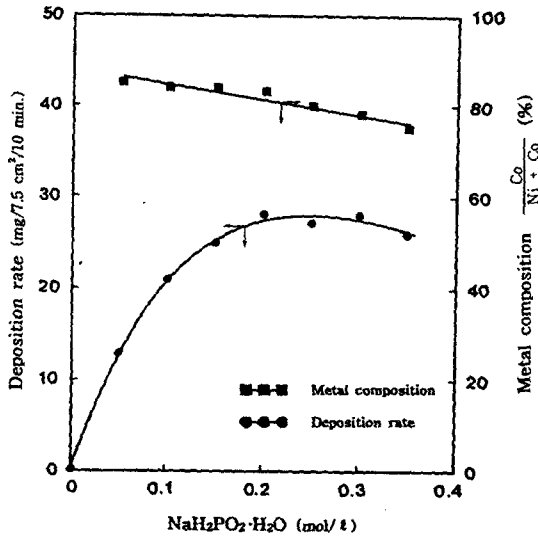


Fig. 4. Influence of $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on the deposition rate and the metal compositions

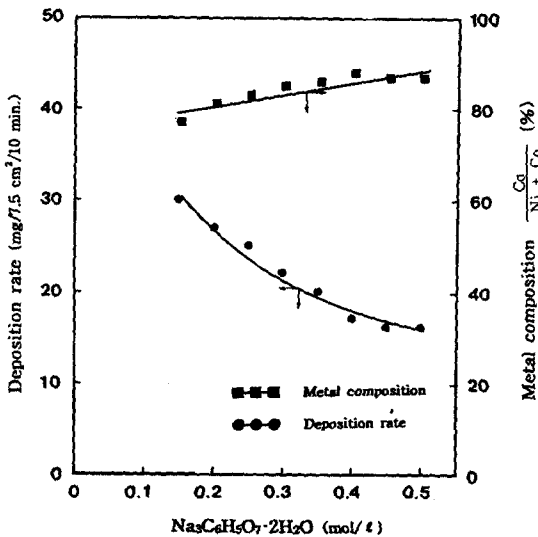


Fig. 5. Influence of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the deposition rate and the metal compositions.

서 90°C까지 10°C씩 변화시켜 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 50°C 이상에서는 온도상승에 따라 도금속도가 급격히 상승하였으나 50°C 이하에서는 반응이 잘 일어나지 않았으며, 95°C 이상에서는 도금용액의 자연분해로 도금을 할 수 없었다. 합금조성은 75%~80% 정도의 Co의 석출을 보였다. 온도에 따라 뚜렷한 차이는 없었지만, 온도가 높은 쪽이 비교적 Co석출에 유리함을 알 수 있었다.

도금속도와 합금조성에 대한 환원제의 영향
 도금용액 중 환원제는 도금에 있어서 금속 이온을 환원시키는 작용을 하기 때문에 도금속도에 큰 영향을 미친다. 본 실험에서는 환원제로 sodium phosphinate($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고, 환원제 농도에 따른 도금속도 및 합금조성에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 환원제의 농도가 0.2mol/l까지는 급격한 상승을 보였으나, 그 이상에서는 뚜렷한 변화가 없었고 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 0.25mol/l 이상에서는 도금용액이 불안정하고, 도금박막의 표면 역시 매우 좋지 않은 상태를 나타내었다. 환원제의 농도가 증가할수록 도금속도가 약간 감소하는 현상은 급격한 환원작용으로 인한 도금용액의 불안정화 때문이라 생각한다. 따라서 도금피막의 표면상태나 Co의 석출량 등으로 미루어 볼때, 환원제의 양은 0.2mol/l가 가장 적당했다. 합금조성에 있어서는 환원제의 변화에 따라 뚜렷한 차이는 없었지만 환원제의 양이 적을수록 비교적 Co의 석출이 유리하였다.

도금속도와 합금조성에 대한 착화제의 영향
 Sodium hydroxide (NaOH)를 pH조절제로 사용하는 무전해도금은 금속이온에 착화제를 첨가하여 착이온상태로 만들지 않으면 침전이 생겨 도금용액으로 사용할 수 없다. 본 실험에서 사용한 sodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)는 착화제로써 도금용액의 침전을 방지할 뿐 아니라 pH 완충작용도 겸하는 역할을 한다. 착화제의 영향은 Fig. 5에 나타내었다. 착화제의 농도가 0.2mol/l이하에서는 도금용액이 불안정하였으며, 도금피막의 표면도 매우 불량하였다. 도금용액이 불안정해지는 이유는 구연산기가 Co 또는 Ni과 대개 1:1의 결합물비의 착화물을 형성하는 것과 독자적인 Co 또는 Ni이온 보다 착화물이 안정도가 높기 때문에 적당한 양 이상의 착화제가 없으면 도금용액은 불안정해진다. 착화제의 농도가 증가하면 도금용액은 안정되고, 석출피막의 외관은 향상하지만 도금속도는 감소된다. 이러한 이유를 감안할 때, 착화제의 가장 적당한 농도는 금속이온의 2배 mol양, 즉, 0.2mol/l가 가장 적당한 양이었다.

합금조성에 있어서는 sodium citrate 농도의

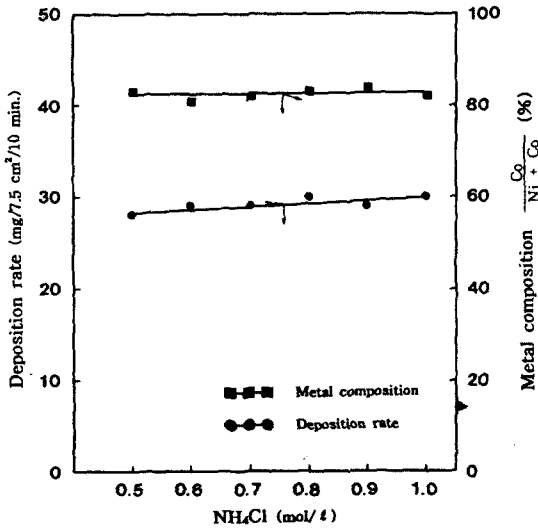


Fig. 6. Influence of NH₄Cl on the deposition rate and the metal compositions

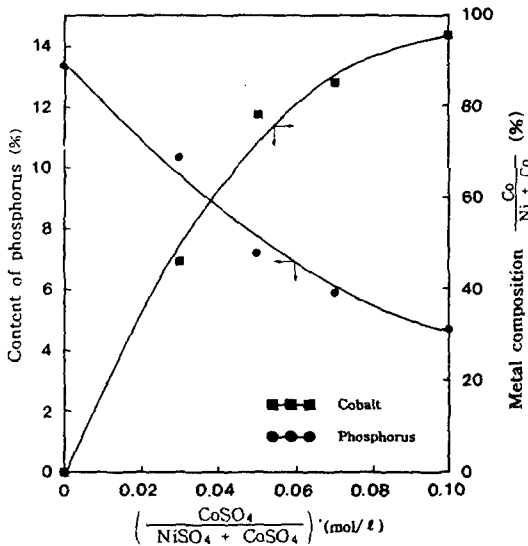


Fig. 7. Content of P on the metal compositions

Table 4. The Concentration Ratio of the Cobalt and the Nickel

Sample No.	1	2	3	4	5
CoSO ₄ (mol/l)	0.10	0.07	0.05	0.03	0.00
NiSO ₄ (mol/l)	0.00	0.03	0.05	0.07	0.10

증가가 합금박막 중의 Co함량을 높이며, 이것은 각 단독 도금용액에 있어서 sodium citrate 농도의 증가에 수반하는 도금속도의 저하율이

Co 도금용액보다는 Ni 도금용액에서 현저하므로 예상된 결과와 일치하는 것이다.

도금속도와 합금조성에 대한 안정제의 영향
안정제는 피도금물의 표면이외에서 환원반응이 일어나는 것을 억제하는 목적을 가지고 있다. 즉, 도금용액의 자연분해 등을 억제하고, 도금속의 노화에 동반한 침전 등이 환원제와 반응하여 격심한 H₂가스가 발생하는 것을 방지한다. 본 실험에서 사용한 안정제는 ammonium chloride(NH₄Cl)로 안정제의 농도 변화에 따른 도금속도 및 합금조성에 대한 영향은 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 의하면 0.5mol/l ~ 1.0mol/l 까지 증가할수록 80%Co-20%Ni의 조성에 거의 변화가 없었다. 그리고 안정제는 0.4mol/l 보다 적은 양에서는 도금용액의 자연분해로 도금을 할 수 없었고, 0.5mol/l 부터 정상적으로 도금이 되었다. 안정제는 도금속도나 합금조성에는 영향을 미치지않고, 다만 도금용액의 안정상태에만 관계가 있었다.

합금조성에 대한 인(P)의 함량

합금조성에 따라 공석되는 P의 함량은 차이를 보였고, 자기적 특성도 P의 함량에 따라 각기 다른 특성을 나타내었다. 따라서 합금조성에 따라 P의 함량이 어떻게 변화하는가를 알아보기 위하여 Table 4와 같은 금속염의 농도변화로 합금박막의 조성에 따라 P의 함량이 어느정도 공석(共席)되는가를 확인하였고, 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

합금금속의 Co의 양이 증가할수록 P의 양은 감소하였고, 이 때 혼입된 P은 corecive force에 영향을 미쳐, 일반적으로 P이 많은 피막일수록 corecive force는 낮아지지만, P의 함량과 corecive force가 정확한 상관관계를 나타낸다고 단정할 수는 없었다. corecive force는 P의 함량 뿐 아니라 피막의 결정구조에도 영향을 받기때문에 이 관계를 정확히 설명하기는 상당히 복잡하였고, 앞으로 더 연구되어야할 과제라 생각한다.

합금조성과 각형비의 관계

Fig 8은 금속이온의 조성비에 따른 squareness를 나타낸 것으로, Co의 양이 증가할수록 squareness가 증가하였으며, Co가 80% 정도 일 때 squareness는 0.65로 최대였다. Co가 70%이하이면 squareness가 급격히 감소함을 볼

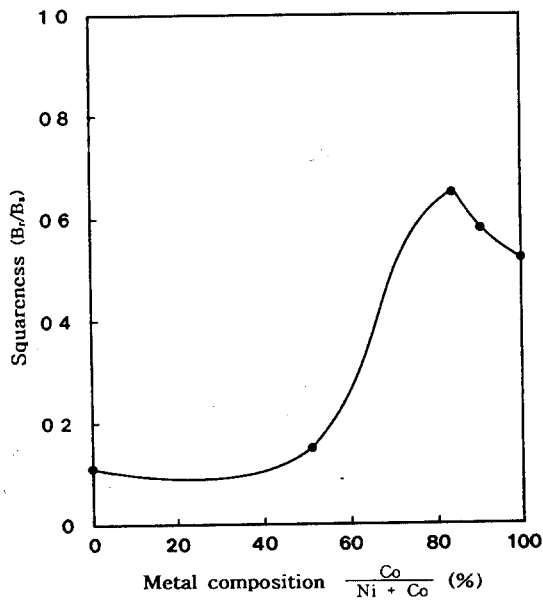


Fig. 8. Relation between metal compositions and squareness(B_s/B_s)

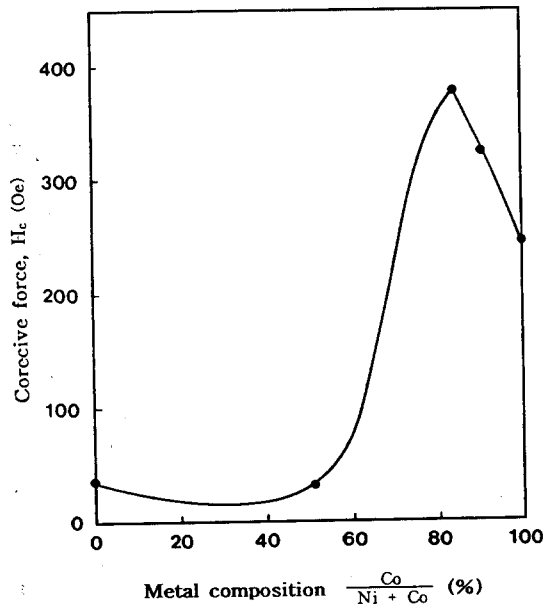


Fig. 9. Relation between metal compositions and corecive force(H_c)

수가 있는데, 이것은 Ni이 일정량 이상으로 존재할 때, Ni로 인한 합금막 표면의 “거칠음” 현상이 석출결정의 방위배열을 어지럽히기 때문이라 생각된다.

합금조성과 보자력의 관계

corecive force의 경우도 Co가 80% 정도일

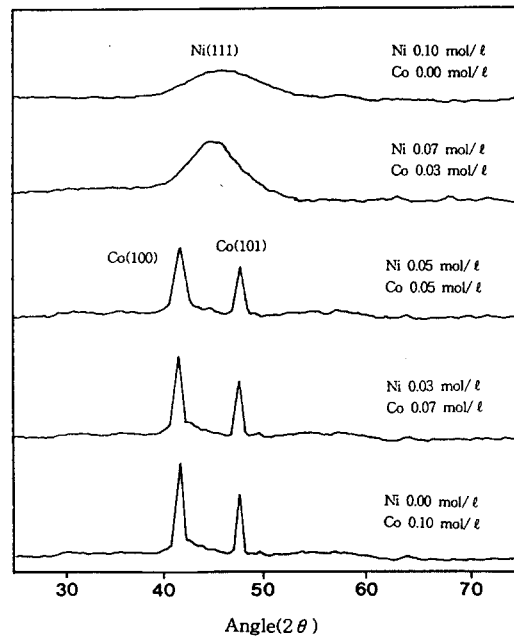


Fig. 10. X-ray diffraction patterns with various metal compositions.

때 370 Oe으로 최고를 나타냈다. 반면에 Co가 70%미만으로 석출되면 앞의 경우와는 반대로 corecive force가 32 Oe까지 급격히 감소하였다. 이와같이 corecive force가 합금조성에 따라 변화하는 것은 Ni의 혼입이 20% 미만일 경우에는 Co결정이 paramagnetic한 거동을 나타내는 초미립자로 형성되는 것을 견제하여 corecive force를 높이지만, 그 이상 존재하면 표면 “거칠음” 현상을 일으켜 잔류자계(residual magnetic field)를 감소시키기 때문이라 생각한다. 순수 Co-P의 경우에는 230Oe 전후의 corecive force를 나타낸다. 합금조성에 따른 corecive force의 관계는 Fig. 9에 나타내었다.

합금조성에 따른 X-ray 분석

이상의 실험결과로 볼 때, 합금조성에 따라 자기특성의 차이를 보였다. 이것은 합금조성에 따라 그 결정구조가 다르다는 것을 암시하는 것이다. Fig. 10은 Table 4의 합금조성에 따라 제조된 도금막을 X선 회절분석한 것이다.

일반적으로 Co금속의 결정은 조밀육방결정(Hexagonal Closed-packed Crystal, hcp)의 α 형과 면심입방결정(Face Centered Cubic, fcc)의 β 형 두 종류가 있으며, 전해 석출된 Co금

속은 hcp와 fcc가 혼재하는 반면, 무전해 석출된 Co금속은 hcp의 α 형만이 나타난다고 보고되어 있다¹¹⁾.

Fig. 10에서 보면, Ni이 30% 이상 공석되었을 때, $2\theta=44.5^\circ$ 의 (111)면에서 완만한 형태의 peak를 나타내는데, 이것은 합금막 중에 혼입된 P이 Ni matrix를 비정질(amorphous)화 하기 때문이고, Ni의 (111)면의 배향(orientation)이 Co의 (100)과 (101)면 보다 강하게 배향하기 때문에 완만한 형태만이 나타나는 것이다. 하지만 Ni함량이 20% 이하로 공석하면, Co의 (100), (101)면이 강하게 나타나고, (101)면 보다 (100)면이 우선적으로 배향하면 결정입자가 커지는데, 결정입자가 어느정도 까지 커질수록 corecive force가 높아지는 경향이 있다. 그러나 순수 Co의 경우는 석출입자의 크기가 paramagnetic한 거동을 나타내는 초미립자를 형성하기 때문에 Ni이 20% 정도 공석한 합금막보다 corecive force 및 squareness가 감소되는 현상이 있었다. 이러한 X-선회절분석결과는 Takano가 보고한 현상¹²⁾과 일치함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

자기기록매체(Magnetic recording media) 제조방법의 하나인 무전해 Co-Ni-P도금에 있어, 도금막의 석출속도 및 pH, 온도, 금속이온, 환원제 등 농도변화에 따른 합금조성과 합금조성에 따른 자기적특성을 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 무전해 Co-Ni-P 자성박막을 제조할 때, 합금조성과 도금속도에 대한 무전해 Co-Ni-P 도금욕의 최적농도는 금속염(CoSO_4 , NiSO_4) 0.1M, 환원제(NaH_2PO_2) 0.2M, 착화제($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0.2M, 안정제(NH_4Cl) 0.5M이었고, pH=8.5, 온도는 90°C 였다.
- 2) 최적조건에서 석출된 도금피막의 합금조성은 Co가 약 78%, Ni이 약 16%, P이 약 6

% 정도였고, 이때의 corecive force는 370 Oe, squareness는 0.65였다.

3) 최적조건에서 석출된 도금피막의 금속코발트 결정은 (101)면과 (100)면으로 배향된 α 형hcp 결정구조를 가지고 있었고, 니켈의 결정배향은 나타나지 않았다.

4) Co-Ni염의 농도비에 의하여 corecive force는 32~370 Oe까지, squareness는 0.1~0.65까지 임의로 조절할 수 있었다.

이상의 실험결과로 보아, 본 연구는 고밀도 자기기록매체인 미래형 자성박막의 제조에 크게 도움이 될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 神戸徳藏, NP 시리즈 無電解のめつき, 1st, Ed., 鎭書店, (1984)
2. McGraw-Hill, Encyclopedia of Science & Technology, Mcgraw-Hill co., 4, 544 (1977)
3. A.W. Goldstein, W. Rostoker, F. Scho-ssberger & G. Gutzeit, J. Electrochem. Soc., 104, 104, (1957)
4. M. Paunovic, Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metal, Plating, 1163 (Nov. 1968)
5. 김창욱, J. KWU., 15, 143 (1986)
6. 정인, 광운대학교 석사학위논문, (1992)
7. A. Brenner & G.E. Riddel, J. Research Nat'l Bru. Standards, 37, 1 (1968)
8. G. Salvago & P.L. Gavllotti, Plating, 59, 665 (1972)
9. A. Hickling & D. Johnson, J. Electroanal. Chem., 13, 100 (1967)
10. ASTM, B727-83, (1988)
11. G.T. Finch, H. Wilman, L. Yang, Disc. Frad. Soc., No. 1, 144 (1947)
12. O. Takano, Ibid., 23, 406 (1972)