

## CoP 합금의 전기도금 시 NH<sub>4</sub>Cl의 영향에 관한 연구

이관희<sup>†</sup> · 정원용

한국과학기술연구원 금속공정연구센터  
(2002년 1월 23일 접수; 2002년 3월 5일 채택)

### Effect of NH<sub>4</sub>Cl on the Electrodeposition of Cobalt/Phosphorus Alloy

Kwan Hyi Lee<sup>†</sup> and Won Young Jeung

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea  
(Received January 23, 2002; Accepted March 5, 2002)

#### 초 록

본 연구에서는 염화암모늄을 함유한 전해질에서 CoP 자성합금 박막을 전기도금 방식으로 제조하고 염화암모늄의 첨가량이 다른 용액에서의 CV 등 전기화학적인 분석을 통해 핵생성과 결정화(electrocrystallization)에 미치는 영향을 고찰하여 자기적 성질과의 상호관계를 밝히고자 하였다. 용액 중에 첨가된 염화암모늄은 첨가량이 많을수록 분극도를 감소시키고, charge transfer에 의해 electrocrystallization 과정을 속도론적으로 제어함으로써 결정립의 크기가 커지고 orientation factor가 증가된다. 이러한 구조적, 결정학적 변화가 CoP 도금층의 자기적 성질을 변화시킴을 관찰하였다.

**Abstract :** In this study, the effect of ammonium chloride on the electrodeposition of CoP magnetic alloy film was investigated. The correlation between the electrodeposition condition and the magnetic properties was tried to elucidate by the electro-analytical tests such as cyclic voltammetry. It was observed that the magnetic properties of the films were varied extensively with the ammonium chloride contents in the solution. The reason why the magnetic properties of the films were varied with the addition of ammonium chloride was thought that the addition of ammonium chloride controlled the electrocrystallization of CoP kinetically by charge transfer and increased the grain size and the orientation factor. This may cause the variation of the magnetic properties of CoP films.

**Key words :** CoP, NH<sub>4</sub>Cl, electrodeposition, hard magnet

#### 1. 서 론

CoP 합금의 전기화학적인 제조는 크게 무전해도금(electroless plating)과 전기도금(electrodeposition)의 두 가지 방향으로 연구가 진행되었다. 환원제의 사용으로 인해 자연스럽게 인 합금이 얻어지는 무전해도금법은 1960년대에 이미 몇몇 연구자들에 의해 연구되어 왔으며<sup>1,2)</sup> 1980년대와 1990년대 초에는 CoP 합금을 자기저장재료와 메모리 디스크에 응용하게 되면서 무전해도금에 대한 연구가 활발히 이루어졌다<sup>3-5)</sup>.

최근에는 MRAM(magnetic random access memory)과 초고 밀도 자기저장재료 분야 그리고 액츄에이터나 밸브 등을 초미세 구조로 구현하는 MEMS(micro electro mechanical system) 기술에 있어서 초미세 패터닝된 강자성체 합금의 수요가 매우 크다. 특히 전기도금 방식은 CVD, PVD와 같은 진공증착방식에 비해 높은 중형비의 패터를 매립하는 능력이 뛰어나고 경제성이 좋기 때문에 각광받고 있다<sup>6,7)</sup>. CoP 합금은 전기도금방식으로 제조될 수 있는 강자성 합금 중 자기적 특성이 우수하여

몇몇 연구자들에 의해 연구되어왔다<sup>8-11)</sup>. 그러나 대부분의 연구에서 제조된 CoP 합금은 P의 함량이 과다하여 비정상상태로 만들어졌고, 자기적 성질을 제어할 수 있는 요인에 대한 체계적인 연구가 많이 부족한 실정이며, 그에 따른 응용분야도 제약을 받고 있다. 따라서 보자력을 비롯한 자기적 성질을 응용분야에 맞게 조절할 수 있는 전기화학적인 제조 조건의 확립이 필요하다.

전기도금용 전해질에서 염화암모늄은 필수적인 첨가물로서 아연, 니켈, 코발트 등의 도금액은 대부분 금속염과 염화암모늄의 혼합용액으로 구성된다. 염화암모늄이 도금액에 필수적으로 사용되는 주된 이유는 지지전해질(supporting electrolyte)의 기능으로 염화암모늄이 첨가되었을 때 나타나는 여러 가지 효과에 대해 그 동안 많은 연구가 이루어졌다<sup>12-16)</sup>. Barcelo 등<sup>12)</sup>은 높은 암모늄 농도를 보유한 염화물 도금액이 합금 도금층의 균일도 향상에 효과가 큰 것으로 보고하였으며, Baugh<sup>13)</sup>는 전극 표면의 산소분자와 산화층을 제거하는 효과에 주목한 바 있다. Marozzi 등<sup>16)</sup>은 최근 염화암모늄이 니켈 도금층에 미치는 영향에 대한 연구를 통해 산성도금액에 암모늄 이온을 첨가함으로써 니켈 도금층의 기계적 성질을 현저히 상승시킬 수 있음을 보고하였으며, 그 원인으로 용액 중 염화암모늄 농도가 상승하

<sup>†</sup>E-mail: kwanhyi@kist.re.kr

면서 전극에 인가할 수 있는 전류밀도가 급격히 상승하고 이로 인해 니켈 도금층과 기판 사이의 접착성과 기계적 저항성이 향상된다고 설명하였다. 그러나 단순한 용액전도도 향상으로 인한 전류밀도의 상승 뿐 아니라 도금이 진행되면서 국부적으로 상승하는 전극표면 pH를 감소시키고,  $Ni(NH_3)_n^{2+}$  ( $2 \leq n \leq 6$ )와 같은 착화합물을 형성시키는 염화암모늄의 기능에 기인한다고 설명하였다.

Marozzi 등의 연구에서 살펴본 것처럼 염화암모늄은 지지전해질 외에도 pH 완충제와 착화제(complexing agent)의 기능도 수행한다. 도금에서 pH는 가장 중요한 변수 중의 하나로서 pH가 6 이상으로 상승하면 니켈, 아연, 코발트 등 대부분의 금속은 금속상으로 전착되지 못하고 수산화물로 전착된다<sup>17</sup>). 또 도금액의 bulk pH는 높지 않더라도 전극 계면에서 일어나는 전극 반응에 의해 국부적으로 pH가 상승할 수 있으며 이는 원치 않는 수산화물의 석출로 이어진다. 염화암모늄은 pH 완충제로서 이러한 국부적인 pH 상승을 제어하는데 효과가 큰 것으로 보고되고 있다<sup>18-20</sup>). 특히 Ji 등은 전극 표면 pH 측정장치를 고안하여 염화암모늄이 음극 표면 pH의 국부적인 상승을 막는데 매우 효과적이며, 완충제로서 작용함을 밝힌 바 있다<sup>20</sup>). 또한 착화합물 형성을 위한 착화제로서의 기능에 대해서도 이미 여러 연구를 통해 보고되었다<sup>18,20,21</sup>).

본 연구에서는 기존의 연구에서 보고되었던 바와는 달리 CoP 전기도금 과정에서 염화암모늄의 함량에 따라 CoP의 자기적 성질이 변화하는 현상을 관찰하였으며, 그 원인을 규명하기 위하여 염화암모늄이 CoP의 전착기구에 미치는 영향을 고찰하였다. 특히 cyclic voltammetry와 같은 전기화학적 분석을 통해 핵생성(nucleation)과 결정화(electrocrystallization)에 미치는 영향을 살펴보고, 이로부터 예측되는 구조적, 결정학적 특성과 자기적 성질 사이의 상호관계를 밝히고자 하였다.

## 2. 실험 방법

(100) 방향의 Si 웨이퍼 위에 Ti와 Au를 각각 1000Å, 2000Å 씩 올린 전극을 작업전극으로 사용하여 정전류로 CoP 시편을 제조하였다. 전류밀도는 예비실험 결과를 바탕으로 3 A/dm<sup>2</sup>로 고정하였으며 양극으로는 전해 코발트(99.9%)를 Ti basket에 넣어 사용하였다. 전해질은  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  100 g/L와  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  100 g/L로 구성되었으며, 유도합금화(induced codeposition) 되는 인은  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 를 10 g/L 넣어 공급하고  $NH_4Cl$ 의 양을 0에서 100 g/L의 범위에서 변화시키며 그 영향을 살펴보았다. 모든 용액은 분석급 시약으로 18 MΩ 이상의 Milli-Q 초순수를 이용하여 30±1°C에서 제조하였다. 용액 교반은 paddle cell<sup>22)</sup>을 이용하여 분당 50회의 왕복속도로 고정하였다. 제조된 시편의 자기적 특성은 진동시료자력계(Vibrating Sample Magnetometer)와 MOKE(Magneto Optic Kerr Effect) 장비를 이용하여 측정하였다.

CV 시험은 작업전극(0.5 cm×0.5 cm)과 실험조건을 정전류 실험과 동일한 조건 하에 EG&G 273A를 이용하여 실시하였으며, 상대전극과 기준전극은 각각 고밀도 흑연판(7 cm×7 cm)과 포화 칼로멜 전극(SCE)이었다. CV 시험은  $NH_4Cl$ 의 함량 변화가 CoP 합금의 초기 핵생성이나 결정성장에 주는 영향과 전착기구를 고찰하기 위하여 OCP에서 cathodic 방향으로 scan을 시작하여 scan 범위를 -1.1 V에서 -1.3 V까지 단계적으로 변화시키고 이 때 "overcrossing 전위( $E_c$ )"의 변화를 관찰하였다. Anodic scan 범위는 cathodic scan에서 생성된 CoP의 dissolution이 충

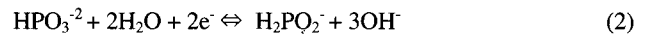
분히 끝나는 전위인 0.5 V로 고정하였다. 예비실험 결과로부터 -1.25 V 이상으로 cathodic scan을 실시하면 수소발생반응이 시작되어 CoP의 전착기구(electrodeposition mechanism)를 파악하기 힘들기 때문에 -1.3 V 이상의 범위는 본 시험에서 제외하였다. Scan 속도는 20 mV/sec이었다.

## 3. 결과 및 고찰

Co의 전기도금은 아래의 식 (1)에 의해 나타내어 질 수 있다.



또한 인은 단독으로는 도금할 수 없는 재료이며 유도합금화 현상(induced codeposition)<sup>23)</sup>에 의해서 철족(Fe, Ni, Co) 금속과의 합금 도금에 의해서만 가능하다. 이 때 인의 도금은 아래의 식 (2),(3)에 의해 나타내어진다.



위의 반응들과 함께 철족 금속에 도금에서는 대부분 수소발생 반응이 수반되며 산성용액에서는 식 (4)에 의해 나타낼 수 있다.



식 (1)~(4)에 의한 CoP 합금의 전착기구를 Fig. 1에 도식화하였다. Fig. 1에서 알 수 있는 것처럼 도금이 시작되면 전극 반응에 의해 수산화 이온이 발생하며 전극표면에 국부적인 pH 상승을 유도하게 되어 CoP 합금이 아닌 수산화물이 얻어질 수 있다. 따라서 이러한 pH 상승을 막기 위해 염화암모늄과 같은 pH 완충제의 첨가가 필수적이다.

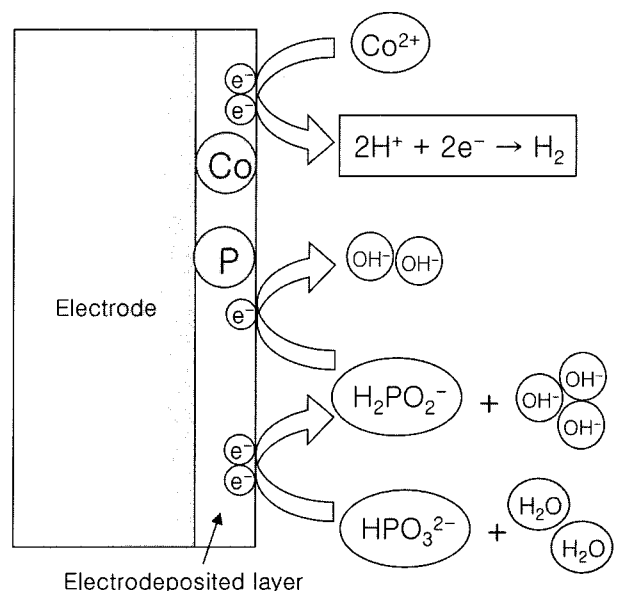


Fig. 1. The mechanism of the electrodeposition of the cobalt/phosphorus alloy.

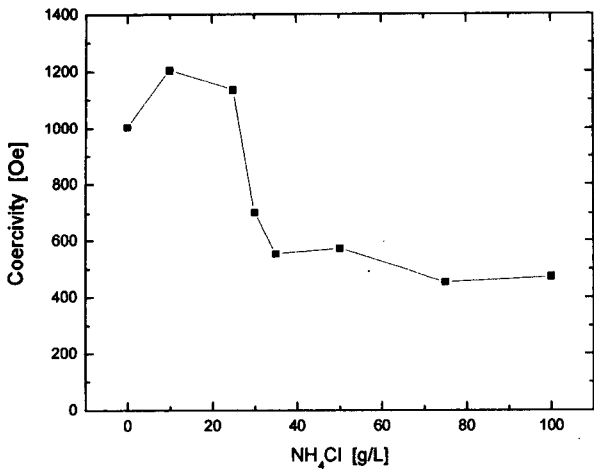
Fig. 2(a)에는 용액 중 염화암모늄의 양을 변화시키면서 정전류 전기도금 방식으로 제조한 CoP 합금의 보자력 변화를 나타내었다. Fig. 2(a)에서 용액 중의 염화암모늄의 양에 따라 도금된 CoP 합금 박막의 보자력이 많은 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 용액 중 25 g/L의 염화암모늄 첨가량을 기준으로 그보다 많으면 CoP의 보자력이 450에서 550 Oe의 상대적으로 낮은 값을 보이며, 그 보다 적은 양이 함유되었을 때에는 1000 Oe 이상의 높은 보자력 값을 보였다. 도금액에 첨가된 염화암모늄은 지지전해질이나 pH 완충제, 착화제 등으로의 쓰임새가 보고되고 있으나 자기적 성질에 영향을 미친다는 연구결과는 없었으며 이는 매우 특이한 현상으로 보여진다.

Fig. 2(b)에는 염화암모늄의 함유량에 따른 CoP 합금내의 P의 함량을 EDS로 분석한 결과를 나타내었다. 용액 중의 염화암모늄의 함량이 변화되어도 도금된 CoP 합금 내의 P의 함량은 1.5~1.75 at%의 범위에서 일정하게 유지되었다. 이는 Fig. 2(a)에서 살펴본 바와 같이 염화암모늄의 첨가량에 따른 CoP 합금의 보자력이 변하는 현상이 CoP 합금 내의 성분변화 때문에 나타나는 현상이 아님을 의미한다. Djokic에 의해 정전류 전기도금된 CoP의 경우에는 Fig. 1(b)의 결과보다 상대적으로 많은

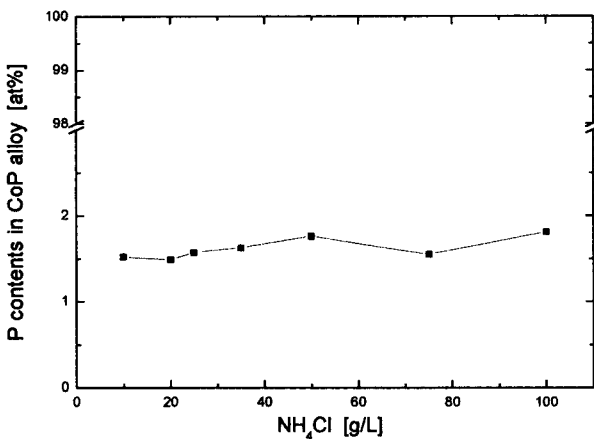
P가 함유되어 전기도금된 직후 비정질 상태를 보이기 때문에 CoP 합금을 열처리하였을 때 비정질에서 결정질로 결정구조가 변화하였고, 이로 인해 열처리에 의한 보자력 변화가 예측될 수 있었다<sup>9)</sup>. 또한 무전해도금된 CoP 합금에서 P의 함량이 변화하면서 CoP의 보자력을 비롯한 자기적 성질이 변화된 예는 Schlesinger 등에 의해 연구된 결과들로부터 찾아볼 수 있다<sup>3,4)</sup>. 그러나 Fig. 2(a),(b)의 결과에서는 열처리나 P 함량의 변화 없이 pH 완충제로 도금액 내에 일정량이 첨가되었던 염화암모늄의 용액 중 첨가량에 따라 보자력이 변화되었다. 이는 염화암모늄이 전극 표면에서의 pH 완충효과 외에도 CoP 전착기구(electrodeposition mechanism)에 큰 영향을 미치고 있으며 성분의 변화 없이 도금조직 내의 구조적, 결정학적 변화를 유발시켰음을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 염화암모늄의 첨가량이 다른 용액에서의 CV 등 전기화학적 분석을 통해 핵생성과 결정화(electrocrystallization)에 미치는 영향을 고찰하고자 하였으며 자기적 성질과의 상호관계를 밝히고자 하였다.

Fig. 3에는 100 g/L씩의  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10 g/L의  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  그리고 25 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 함유된 수용액에서 측정된 전형적인 cyclic voltammogram을 나타내었다. Scan 속도는 20 mV/sec 였으며 용액의 온도와 pH는 각각 30°C와 5.5 였다. OCP(open circuit potential)에서 시작된 scan은 cathodic 방향으로 -1.1 V까지 진행되었으며 다시 anodic 방향으로 0.5 V까지 실시하였다. -1.1 V에서 cathodic scan을 종료하고, anodic scan을 시작하면 기존의 cathodic scan에서 나타난 그래프와 두 군데의 교차점을 관찰할 수 있다. -0.75 V 부근에서 나타나는 첫번째 교차점은 "nucleation potential( $E_N$ )"로 알려진 값이며<sup>24)</sup>, -1.1 V와  $E_N$ 의 범위에서 cathodic scan 시 나타나는 전류밀도가 anodic scan 시의 전류밀도보다 큰 것은 전극표면 근처에서의  $\text{Co}^{2+}$  농도의 감소에 의한 현상으로 생각된다. Anodic scan이 더 진행되면 -0.65 V 부근에서 또 하나의 교차점이 나타나며 Fletcher에 의해 "overcrossing potential( $E_C$ )"로 정의된 전위이다<sup>25)</sup>.  $E_N$ 과  $E_C$ 사이에서는 anodic scan 시의 전류밀도가 오히려 cathodic scan 시의 전류밀도보다 크게 나타나며 이로부터 Co 표면에서  $\text{Co}^{2+}$ 의 환원반응이 일어나는 것이 이중전극 Au 표면



(a) The Variation of the Coercivities of the CoP electrodeposits



(b) P contents in CoP films measured by EDS

Fig. 2. The Variation of the Coercivities (a) of the CoP electrodeposits and the P contents (b) in CoP depending upon the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  concentrations in solution

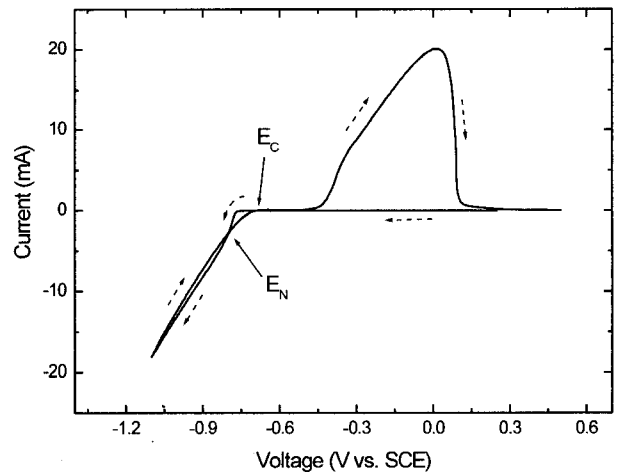


Fig. 3. The typical cyclic voltammogram measured in the solution containing 25 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The scanning was conducted at 20 mV/sec and 30°C. The area of the working electrode was 0.25 cm<sup>2</sup> (0.5 cm × 0.5 cm).

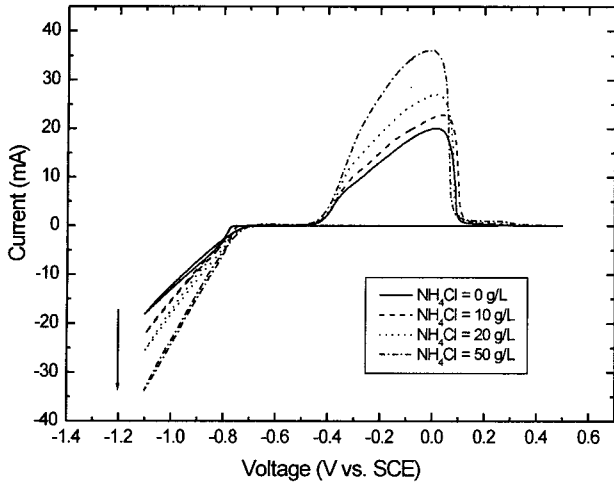


Fig. 4. The cyclic voltammograms measured in the solutions containing 0, 10, 25 and 50 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , respectively. The area of the working electrode was  $0.25 \text{ cm}^2$  ( $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ ).

에서 일어나는 것보다 에너지가 덜 소모된다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 추가적인 anodic scan에서는 cathodic scan에서 생성된 CoP의 anodic dissolution에 의한 peak가 나타난다. 또한 이러한 전체적인 cyclic voltammogram의 양상은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 용액 중 첨가량에 무관하게 동일한 형태로 관찰되었다.

Fig. 4에는 용액 중의 염화암모늄의 함량을 각각 0, 10, 20, 50 g/L로 변화시키면서 측정한 cyclic voltammogram이다. Scan 속도는  $20 \text{ mV/sec}$ 이었으며 cathodic scan에서 anodic scan으로 scan 방향이 바뀌는 전위인 switching potential( $E_\lambda$ )은 수소발생 반응의 영향 없이 순수한 영향을 보기 위해  $-1.1 \text{ V}$ 로 고정하였다. Fig. 4의 cyclic voltammogram은 Fig. 3과 비교할 때 곡선의 형태는 거의 일치하지만 cathodic scan 시의 분극도(polarizability)가 변화하는 것을 알 수 있다. 즉, 용액 중의 염화암모늄의 첨가량이 증가할수록 분극도는 감소하는 경향을 보인다. 본 연구팀은 이전 연구에서 용액 중 구리이온 농도의 변화를 통해 분극도를 변화시키고 다공성그물구조의 전극을 이용하여 구리를 도금한 결과, 분극도가 구리도금에 많은 영향을 미치며 특히 용액의 균일 전류밀도 분포력(throwing power)를 좌우하는 요인으로 작용할 수 있으며, 분극도가 클 때 도금된 조직은 연성보다 취성이 크며 이는 결정립의 크기가 미세화 되기 때문이라고 예측한 바 있다<sup>26,27</sup>. 또한 분극도는 도금된 조직의 결정립의 크기와 밀접한 관련이 있으며, 분극도가 큰 상태에서 도금된 금속의 내부조직일수록 결정립의 크기가 작아진다고 알려져 있다<sup>24</sup>. 따라서 Fig. 4에서 염화암모늄의 첨가량이 많을수록 분극도가 감소하므로 결정립의 크기가 상대적으로 커진다고 예측할 수 있다.

Fletcher 등에 의하면 핵의 성장 시 작용하는 속도론적 제어 기구는  $E_\lambda$ 를 변화시키면서  $E_C$ 를 관찰함에 의해 확인할 수 있으며<sup>25</sup>, 본 연구에서도 이를 확인하기 위하여  $-1.10 \text{ V}$ 에서  $0.05 \text{ V}$  간격으로  $-1.30 \text{ V}$ 까지  $E_\lambda$ 를 바꾸어 CV 시험을 진행하면서  $E_C$  값의 변화를 관찰하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 함량이 10, 20, 50 그리고  $100 \text{ g/L}$  일 때의 네가지 용액에 대한 실험의 결과이며, 이는 Fig. 2의 실험 결과에 따라 높은 보자력을 보이는 영역과 낮은 보자력을 보이는 영역에 속하는 대표적인 용액들이다.  $-1.3 \text{ V}$  이상에서는 수소 발생 반응에 의해 순수한 CoP의 electrocrystallization 과정

Table 1. Variation of "overcrossing potential ( $E_C$ )" according to the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  content in the solution

| $E_\lambda$       | $\text{NH}_4\text{Cl}$ in solution [g/L] |                   |                   |                   |
|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
|                   | 10                                       | 20                | 50                | 100               |
| $-1.10 \text{ V}$ | $-695 \text{ mV}$                        | $-697 \text{ mV}$ | $-695 \text{ mV}$ | $-693 \text{ mV}$ |
| $-1.15 \text{ V}$ | $-707 \text{ mV}$                        | $-700 \text{ mV}$ | $-695 \text{ mV}$ | $-692 \text{ mV}$ |
| $-1.20 \text{ V}$ | $-719 \text{ mV}$                        | $-703 \text{ mV}$ | $-695 \text{ mV}$ | $-690 \text{ mV}$ |
| $-1.25 \text{ V}$ | $-724 \text{ mV}$                        | $-705 \text{ mV}$ | $-693 \text{ mV}$ | $-686 \text{ mV}$ |
| $-1.30 \text{ V}$ | $-731 \text{ mV}$                        | $-707 \text{ mV}$ | $-692 \text{ mV}$ | $-685 \text{ mV}$ |

을 반영한다 할 수 없으므로 실험범위에서 제외하였다. Table 1에 나타낸  $E_C$ 의 변화는 Fig. 2에 나타난 보자력에 따라 CoP의 electrocrystallization 과정이 서로 다르게 속도론적으로 제어됨을 의미한다. 즉, 상대적으로 작은 보자력을 나타내었던  $50 \text{ g/L}$  용액과  $100 \text{ g/L}$  용액의 경우  $E_\lambda$ 가 증가하여도  $E_C$ 는 거의 일정하게  $-695 \text{ mV}$ 로 유지되거나 미세하게 anodic 방향으로의 이동이 보인다. 이는 이들 용액에서 전기도금되는 CoP의 electrocrystallization이 charge transfer에 의해 속도론적으로 제어됨을 의미한다. 그러나 높은 보자력을 나타내었던  $10 \text{ g/L}$ ,  $20 \text{ g/L}$  용액은  $E_C$  값이 cathodic 방향으로 이동하는 것이 관찰되며  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 함량이 더 적은  $10 \text{ g/L}$  용액에서 더욱 뚜렷하다.  $E_C$ 가 cathodic 방향으로 이동한다는 것은 전기도금 시에 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 의미하며 electrocrystallization 과정이  $E_\lambda$ 가 커질수록 mass transfer에 의해 속도론적으로 제어된다고 할 수 있다.

전극 표면에서 핵이 성장하는 속도는 전극 계면에서 전착된 원자가 격자에 합쳐지는 과정과 도금되는 이온이 핵으로 확산하는 과정에 의해 좌우된다. 특히 mass transfer에 의해 electrocrystallization 과정이 제어되는 상황에서는 도금되는 이온이 핵으로 확산하는 과정이 활발하지 못하면 핵이 성장하는 속도가 핵생성 속도보다 느려져서 결정립의 크기가 작아진다. 또한 핵으로의 이온의 확산 과정은 농도분극으로 나타나기 때문에 용액의 분극도가 커질수록 결정립은 작아지는 경향을 보인다. 비슷한 이유로 CoP 전해질에 첨가된 염화암모늄은 첨가량이 많을수록 용액 내의 분극이 감소하고 핵의 성장 속도가 증가하여 결정립의 크기가 상대적으로 크게 분포된다. 그러나 염화암모늄의 첨가량은  $25 \text{ g/L}$ 를 임계량으로 하여 이보다 많이 첨가되었을 때에는 charge transfer에 의해 electrocrystallization 과정이 진행된다는 것을 Table 1을 통해 확인한 바 있다. 즉 정전류로 전극에 인가되는 전하량이 같다면 분극도가 달라지더라도 더 이상 도금된 CoP의 결정립의 크기에 영향을 미치지 않으며, Fig. 2에서  $25 \text{ g/L}$  이상의 염화암모늄이 첨가된 용액에서 제조된 CoP 합금의 보자력이 거의 동일한 보자력을 보이는 것은 이러한 이유라고 할 수 있다.

Fig. 5는 염화암모늄의 함량이  $10 \text{ g/L}$ 인 용액과  $50 \text{ g/L}$ 인 용액에서 얻어진 CoP 합금의 자기이력곡선으로 염화암모늄의 첨가에 의해 나타나는 구조적 특성과 자기적 특성의 상호관계를 잘 드러낸다. 이들 두 용액은 Fig. 2의 염화암모늄의 첨가량에 따른 보자력 분포에서 각각 높은 보자력과 낮은 보자력을 보이는 영역에 속하는 대표적인 용액들이다. 앞에서 언급한 것처럼  $10 \text{ g/L}$ 의 염화암모늄 함량은 분극에 의해 결정성장속도가 느린 영역으로 핵생성 속도가 상대적으로 빠르기 때문에 결정립이 미세화되어 결정립의 크기가 상대적으로 작은 상태에 있다고 할 수 있다. 반면에  $50 \text{ g/L}$ 에서 측정된 결과는 결정성장이 charge transfer에 의해 지배되며 결정성장에 대한 분극효과가 작기 때

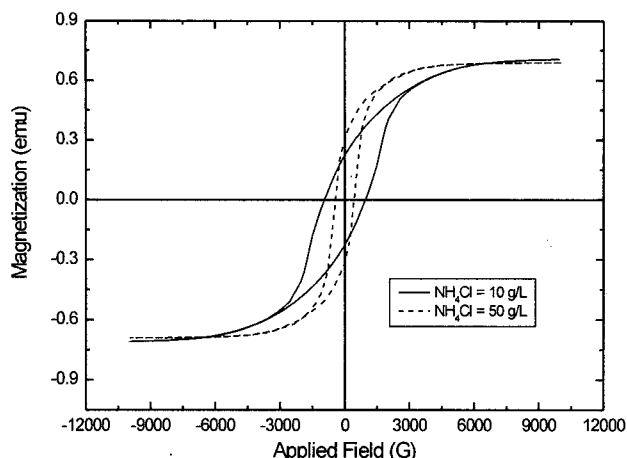


Fig. 5. M-H hysteresis loops of CoP films electrodeposited from the solutions containing 10 g/L(solid line) and 50 g/L(dashed line)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

문에 결정립의 성장이 상대적으로 촉진된다.

염화암모늄의 함량이 증가하여 결정립의 크기가 커지면 CoP 결정의 orientation factor가 증가한다. 이 때 CoP의 자화 용이 방향(magnetization easy direction)과 결정 성장 방향이 일치하여 쉽게 자화되고 낮은 자장에도 포화된다. 그러나 결정립의 크기가 성장하여 낮은 보자력을 갖는다. 반대로 임계치 이하의 염화암모늄이 첨가되어 도금과정 중 핵생성이 활발한 상태에서 결정립의 크기가 작아진 10 g/L 용액의 경우에는 orientation factor가 감소하고 결정립의 크기가 단일 자구(magnetic domain)의 크기에 근접하여 보자력이 증가하고 높은 자장에서 포화될 수 있다.

본 연구에서 전기화학적 핵생성 및 결정화에 대한 고찰을 바탕으로 도금조건과 자기적 성질의 상호관계를 정립하고자 하였으며, 높은 보자력을 갖는 CoP 합금을 제조하여 MRAM이나 초고밀도 자기저장재료의 응용가능성을 보였다. 하지만 좀 더 구체적인 상호관계는 재료의 결정과 조직에 대한 금속학적인 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 염화암모늄을 함유한 전해질에서 CoP 자성합금 박막을 전기도금 방식으로 제조하고 이 때 CoP의 전기도금에 미치는 염화암모늄의 영향을 살펴보았다. 이를 통해 MRAM이나 초고밀도 정보저장재료 등의 응용으로 새롭게 주목받고 있는 CoP 합금을 전기화학적으로 제조할 때 발생하는 구조적, 결정학적 특성과 자기적 성질 사이의 상호관계를 밝히고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염화암모늄은 CoP 전착용액에 첨가되어 CoP의 자기적 성질에 많은 영향을 미치며 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 나타낸다.

2. Cyclic voltammetry를 실시하여 "switching potential( $E_s$ )"을 변화시키면서 "overcrossing potential( $E_C$ )"을 관찰한 결과 CoP의 electrocrystallization 과정이 염화암모늄의 첨가량이 25 g/L 이상일 때는 charge transfer에 의해 속도론적으로 제어되고,

25 g/L 이하일 때에는 mass transfer에 의해 속도론적으로 제어됨을 확인하였다.

3. 염화암모늄의 첨가량이 다른 용액에 대한 cyclic voltammogram을 비교한 결과 염화암모늄은 CoP의 전착과정에서 cathodic scan 시의 분극도(polarizability)에 영향을 미치며 용액 중의 염화암모늄의 첨가량이 증가할수록 분극도는 감소하는 경향을 보인다.

4. 염화암모늄의 첨가량이 많아지면 분극도 감소와 charge transfer에 의한 electrocrystallization에 의해 결정립의 크기가 커지고 orientation factor가 증가하여 낮은 자장에서도 쉽게 자화가 되기 때문에 도금된 CoP 합금은 상대적으로 각형성이 좋고 낮은 보자력을 나타낸 것으로 추정된다.

#### 참고문헌

1. A. S. Frieze, R. Sard and R. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 586 (1968).
2. R. D. Fisher, W. H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 485 (1962).
3. M. Schlesinger and J. Kisel, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1658 (1989).
4. R. O. Cortijo and M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2800 (1984).
5. M. Mirzamaani, L. Romankiw, C. McGrath and J. Karasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2813 (1990).
6. T. M. Liakopoulos, W. Zhang and C. H. Ahn, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 5154 (1996).
7. H. J. Cho and C. H. Ahn, *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 686 (2000).
8. N. V. Myung, H. Yang, M. Schwartz, J. W. Judy, C. K. Yang and K. Nobe, meeting abstracts in 198th ECS meeting, **2000-2**, 583 (2000).
9. S. S. Djokic, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1824 (1999).
10. R. C. DeMattei, A. Watcharaporn and R. S. Feigelson, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, D109 (2001).
11. J. Sinnecker, M. Knobel, K. R. Pirota, J. M. Garcia, A. Asenjo, and M. Vazquez, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4825 (2000).
12. G. Barcelo, J. Garcia, M. Sarret and C. Muller, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 1249 (1994).
13. L. M. Baugh, *Electrochimica Acta*, **24**, 669 (1979).
14. A. B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret and C. Muller, *Electrochim. Acta*, **44**, 3377 (1999).
15. C. Muller, M. Sarret and M. Benballa, *Electrochim. Acta*, **46**, 2811 (2001).
16. C. A. Marozzi and A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta*, **45**, 2111 (2000).
17. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, 1st Eng. Ed., New York (1966).
18. I. Rodriguez-torres, G. Valentin and F. Lapique, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1035 (1999).
19. R. Fratesi and G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 657 (1992).
20. J. Ji, C. Cooper, D. B. Dreisinger and E. Peters, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 642 (1995).
21. R. Pfiz and G. Strube, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **74**, 158 (1996).
22. US Patent 3,652,442 (1972) and 4,102,756 (1978).
23. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol. I, 78, Academic Press, New York (1963).
24. J. W. Dini, *Plat. Surf. Finish.*, **75**, 11 (1988).
25. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 267 (1983).
26. K. H. Lee, H. Y. Lee and W. Y. Jeung, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **3**, 152 (2000).
27. K. H. Lee, H. Y. Lee and W. Y. Jeung, meeting abstracts in 198th ECS meeting, **2000-2**, 638 (2000).