

## Citrate Baths로부터 전기도금된 나노결정립 CoW 합금 박막/후막의 응력변화에 대한 연구

조익종 · 박덕용<sup>†</sup> · 인현만

한밭대학교 응용소재공학과

(2006년 9월 28일 접수 : 2006년 11월 24일 채택)

### Study of Stress Changes in Nanocrystalline CoW Thin/Thick Film Alloys Electrodeposited from Citrate Baths

Ik-Jong Cho, Deok-Yong Park<sup>†</sup>, and Hyun Man Ihn

Department of Applied Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Republic of Korea

(Received September 28, 2006 : Accepted November 24, 2006)

#### 초 록

도금용액 내 텅스텐 이온 농도, 전류밀도, 도금용액 pH의 변화가 CoW 박막/후막의 화학조성, 전류효율, 잔류응력, 표면형상, 미세결정 구조, 결정립 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여, citrate 도금용액으로부터 전기도금공정에 의해 나노결정립 CoW 박막/후막 합금을 제조하였다. CoW 박막/후막에서 전기도금된 텅스텐 함량은 도금용액내의 텅스텐 이온 농도, 전류밀도, pH를 증가시킴에 따라 증가하였다. CoW 박막/후막에서 잔류응력은 도금용액내의 텅스텐 이온 농도와 pH를 증가시킴에 따라 감소함을 관찰하였다. CoW 박막/후막은 0.02 M로부터 0.08 M 범위의 텅스텐 이온 농도에서 hcp Co [(100), (002)]와 hcp Co<sub>3</sub>W [(002), (201)]의 혼합된 상들을 나타내었다. 그러나 0.1 M로부터 0.2 M 범위의 텅스텐 이온 농도에서는 비정질에 가까운 상들을 나타내었다. 5, 10, 25, 100 mA·cm<sup>-2</sup>의 전류밀도에서 CoW 박막/후막은 hcp Co (002)와 hcp Co<sub>3</sub>W [(200), (002), (201)] 상들로 구성되어 있다. 그러나 50과 75 mA·cm<sup>-2</sup>의 전류밀도에서는 비정질에 가까운 상들을 나타내었다. 8.7의 도금용액 pH에서 CoW 박막/후막은 hcp Co (002)와 hcp Co<sub>3</sub>W [(200), (002), (201)]상들을 나타내었다. 그러나 8.7 이하의 도금용액 pH에서는 비정질에 가까운 상을 나타내었다. CoW 박막/후막의 최적 전기도금조건은 0.08 M의 텅스텐 이온농도, 10 mA·cm<sup>-2</sup>의 전류밀도, 8.7의 도금용액 pH로 관찰되었다.

**Abstract :** Nanocrystalline CoW thin/thick film alloys were electrodeposited from citrate baths to investigate the influences of metal ion concentration, current density and solution pH on chemical composition, current efficiency, residual stress, surface morphology, and microstructure of the film. Deposit W (tungsten) content in CoW thin/thick film increased with increasing W ion concentration, current density, and solution pH in the plating bath. It was observed that residual stress in CoW thin/thick film decreased with increasing W ion concentration and solution pH. CoW thin film exhibited mixed phases of hcp Co [(100) and (002)] and hcp Co<sub>3</sub>W [(002) and (201)] at W ion concentration with 0.02 to 0.08 M. The microstructure of CoW thin film at W ion concentration of 0.1 to 0.2 M was close to amorphous phase. The dominant phases were found to be hcp Co (002) and hcp Co<sub>3</sub>W [(200), (002) and (201)] at the current densities of 5, 10, 25, and 100 mA·cm<sup>-2</sup>. CoW thin film at the current densities of 50 and 75 mA·cm<sup>-2</sup> was close to amorphous phase. At solution pH 8.7, CoW thin film exhibited hcp Co (002) and hcp Co<sub>3</sub>W [(200), (002) and (201)]. Below solution pH 8.7, CoW thin film exhibited amorphous microstructure. The optimum electrodeposition conditions for CoW thin/thick film were found to be W ion concentration of 0.08 M, current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup>, and solution pH 8.7.

**Key words:** Residual stress, CoW thin films, Electrodeposition, Nanocrystalline.

#### 1. 서 론

높은 용융점(3410°C) 및 높은 밀도(19.3 g/cm<sup>3</sup>)를 갖고 있는 텅스텐(W) 및 텅스텐 합금은 기술적 및 경제적 측면에서 중요

\*E-mail: dypark@hanbat.ac.kr

한 금속 중의 하나이다. 텅스텐은 낮은 선팅창 계수( $4.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), 높은 인장강도(4.0 MPa), 높은 탄성강성을(34 GPa), 우수한 열전도율( $210 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 높은 경도를 갖고 있다. 철(Fe)이 납(Pb)처럼 약해지는 온도(700~800°C)에서도 상대적으로 높은 강도를 나타내며, 또한 상대적으로 높은 부식저항성을 갖고 있다. 그러나 질산(nitric acid)과 불산(hydrofluoric acid)의 혼합물에 의하여 쉽게 부식된다. 연성과 1000°C 이상의 온도에서 저항성이 단점이다. 이러한 특성들로 인하여 회귀성 및 높은 가격에도 불구하고 텅스텐은 전구의 필라멘트, 로켓 모터의 노즐, 고속도 공구강, Pyrex 유리, 전기접점, 부식방지용 합금 등의 많은 공학적 및 산업적인 응용분야를 갖고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 텅스텐의 높은 용융점 때문에 텅스텐 합금을 제조하고 처리하기가 비교적 어렵다. 분말야금법, CVD법, 전기도금법, 무전해도금법 등과 같은 텅스텐 합금을 만들기 위한 여러 가지 방법 중에서, 전기도금법과 무전해도금법은 다른 공정들에 비해 저렴한 가격, 크기 조절의 용이성, 비교적 낮은 제조온도(상온~80°C), 도금 박막의 미세구조 및 특성을 조절 할 수 있는 등 많은 유리한 점이 있다. 전기도금공정에 의하여 만들어지는 각종 금속 박막(1 nm~1  $\mu\text{m}$  두께의 범위), 후막재료들의 가장 큰 특징은 제조공정 중에 변화시킬 수 있는 여러 가지 변수(전류밀도, 도금용액 중 금속이온농도, 도금용액의 교반, pH, 도금용액의 온도, 첨가제 등)들의 변화에 따라 결정립의 크기를 비정질(amorphous)로부터 수십 나노미터의 크기로 다양하게 제조할 수 있다는 특징이 있다.<sup>2)</sup>

텅스텐을 전기도금 공정을 통해 제조하려는 시도는 약 140년 전으로 거슬러 올라간다. 텅스텐은 수용액으로부터 단독으로 전기도금이 될 수 없고, 다른 금속들과 함께 도금을 하는 경우 도금이 가능하다고 알려져 있다. Fink와 Jones<sup>3,4)</sup>가 1931년에 sodium carbonate와 sodium tungstate를 함유한 도금 용액으로부터 순수한 텅스텐을 전기 도금 공정으로 제조하였다고 주장하였으나, 이는 미량의 Fe이 함께 도금된 W-Fe 합금이라는 것이 후에 입증되었다.<sup>5)</sup> 현재까지 수용액 혹은 유기용액으로부터 순수한 텅스텐 상태로 전기도금을 할 수 있는 방법은 없고, 텅스텐을 함유한 용융염으로부터 도금할 수 있다. 이들 용융염 용액으로부터 얻은 텅스텐은 powdery 혹은 dendritic 형상을 나타낸다. Iron group 금속(Fe, Co, Ni)과 텅스텐 합금의 codeposition의 경우 전기도금공정을 통해 쉽게 얻을 수 있다. 전기도금에 의해 얻어진 텅스텐 합금의 텅스텐의 함량은 도금용액에 사용된 complexing agent의 종류에 따라 달라지며, citrate를 함유한 도금용액이 tartrate 혹은 malate를 함유한 도금용액보다 높은 텅스텐 함량을 나타낸다고 보고되었다. 그러나 Clark와 Holt<sup>6)</sup>는 citrate농도가 증가함에 따라 텅스텐 함량과 faradaic efficiency의 감소를 보고하였다. 또한 전류밀도도 전기도금된 텅스텐 합금 층의 텅스텐 함량 및 faradaic efficiency에 영향을 미친다고 보고되었다. Hoar와 Bucklow<sup>7)</sup>는 전기도금된 CoW 합금에서 전류밀도(current density, CD)를 증가시키기에 따라 텅스텐 함량이 약간 증가하고 전류효율은 감소한다고 보고하였다. 한편, Brenner<sup>8)</sup>들은 ammoniacal citrate bath로부터 도금된 NiW 합금의 경우 전류밀도를 증가시키기에 따라 텅스텐 함량의 상당한 증가가 일어난다고 보고하였다. 도금용액의 온도는 텅스텐 함량에는 적은 영향을 미치지만, 합금의 경도와 전류효율에 영향을 미치므로 중요한 변수이다. 상온에서 전기도금된 합금은 미세 crack과 함께 약하다고 보고되고 있다. Ammoniacal citrate bath로부터 얻은 텅스텐 합금에서 faradaic efficiency와

텅스텐 함량은 온도를 증가시키기에 따라 증가하고, tartaric acid와 boric acid를 함유한 ammonia-free 도금용액으로부터 전기도금된 텅스텐 합금의 텅스텐 함량에 미치는 온도의 영향은 적다고 보고되었다.<sup>9)</sup> Younes와 Gileadi<sup>10)</sup>는 citrate acid만을 함유한 ammonia-free 도금용액의 경우 도금용액의 온도는 텅스텐 함량에 영향을 미치지 않지만 faradaic efficiency는 도금용액의 온도에 따라 증가한다고 보고 하였다. 텅스텐 합금의 induced codeposition에 대하여 제시된 여러 가지 이론들은 Yunes와 Gil'èadi의 최근 논문에 잘 정리되었다.<sup>11)</sup> Deposition potential과 전류밀도 사이의 관계를 연구하려는 시도는 iron-group 금속들과 텅스텐의 codeposition의 기구를 이해하고자 하는 연구자들 사이에서 상당한 관심을 끌었다. Ammoniacal citrate 도금용액에서 텅스텐 합금의 deposition potential은 iron-group 금속들 자체에 비해서 positive로 관찰되었다.<sup>9)</sup> 이러한 경향은 상대적으로 높은 전류밀도에서 관찰되었고 낮은 전류밀도에서는 관찰되지 않았다. 전류밀도와 potential의 관계에 대한 수많은 연구에도 불구하고 induced codeposition의 기구에 대한 새로운 내용들은 얻어지지 않고 있다. 텅스텐의 induced codeposition의 기구를 설명하기 위한 여러 가지 이론들이 제시되었지만, 어떤 이론도 실험적으로 입증되지 않았다. Holt와 Vaaler<sup>10)</sup>는 1948년에 텅스텐 및 Ni과 W을 교대로 도금하였다. 1개의 텅스텐 층이 도금되었을 때 더 이상의 텅스텐의 도금은 되지 않았으나 Ni은 첫 번째 텅스텐 층위에 도금되었다고 보고하였다. 또한 새로운 Ni층이 도금될 때 마다 다른 텅스텐 층이 계속적으로 도금될 수 있었다고 하였다. 그러나, 이러한 self-inhibition 효과에 대한 원인은 밝혀지지 않았다. 현대에 와서 텅스텐이 Ni위에 underpotential deposited (UPD) 층으로서 도금되기 때문에 텅스텐 금속이 한 층 형성되자마자 다른 텅스텐 층이 도금되지 않았다고 밝혀졌다. UPD 개념은 그 당시 도입되지 않았으며, X-ray diffraction (XRD) 연구를 통해 Ni에 층으로 된 구조와 일치하지 않는 텅스텐 고용체가 형성이 되었음이 밝혀졌다. 더욱이 합금에서 텅스텐 농도는 20 atom% 이하로 밝혀졌다. Davis와 Gentry<sup>11)</sup>는 Ni이 있을 때 텅스텐의 deposition potential이 합금 내에 있는 금속들 사이의 상호작용 에너지로 인하여 더욱더 positive한 값으로 이동한다고 주장하였다. 이것은 텅스텐의 deposition potential이 너무 negative하여 수용액 속에서 얻을 수 없다는 가정을 근거로 하였다.

텅스텐 합금의 도금에 대하여 최근에도 많은 연구가 발표되고 있지만 아직 정확히 이해되지 못하고 있다. 대부분의 연구들은 induced codeposition의 기구를 평가하기 보다는 텅스텐 함량을 증가시키고 합금의 특성을 증가시키는 연구에 집중되고 있다. Donten과 Stojek<sup>12)</sup>는 비정질 CoW 합금에서 텅스텐 함량을 증가시키기 위해 pulse electroplating 방법을 사용하였다. 이들 합금은 적은 양의 boron과 phosphorous를 함유하고 있다. 그들은 대칭적인 current pulse를 이용하면 CoW 합금의 텅스텐 함량을 41.4 atom%까지 증가시킬 수 있음을 보였다. 그러나 비대칭적인 current는 합금의 텅스텐 함량을 감소시켰다. 합금의 텅스텐 함량에 미치는 pulse 형태의 효과 혹은 일반적으로 pulsing 효과를 설명하기 위한 기구는 제안되지 않았다. Pulse deposition은 smoothness와 부식에 대한 저항성을 증가시키고 합금의 brittleness를 감소시킨다고 알려져 있다.

자성 CoW 박막 합금은 마모저항성 및 부식저항과 함께 우수한 자기적 성질을 갖고 있다. 따라서 computer read/write heads, microelectromechanical systems (MEMS), ultra large

scale integration (ULSI) 소자로의 응용 가능성 때문에, 최근 많은 연구가들에 의해 전기도금공정을 사용해 수용액으로부터 iron group(cobalt, nickel, iron)금속과 함께 텅스텐 합금을 제조하는 연구들이 수행되어 왔다.<sup>13-15)</sup> 텅스텐은 코발트와 함께 강한 합금을 형성하며, 우수한 자기적 성질, 우수한 인장강도, 전기화학적 성질, 우수한 부식 저항성과 같은 특성을 나타낸다. 일부 연구자들이 전기도금의 변수와 자기적 성질 사이의 관계에 대하여 CoW 박막의 자기적 특성을 연구해 왔지만, 이들의 관계는 아직까지 명백히 규명되지 않았다. 또한 CoW 박막을 하드코팅재료로서 응용하기 위해서는 박막이 갖는 잔류응력(residual stress)에 대한 연구가 중요함에도 불구하고 이에 대한 체계적인 연구는 현재까지 보고되지 않고 있는 실정이다. 본 연구는 citrate bath로부터 전기도금 공정을 이용하여 제조된 나노결정립 크기를 갖는 CoW 합금 박막을 특성을 연구하기 위하여, 전기도금 시 도금용액 중의 W 이온의 농도, 전류밀도, pH의 변화가 도금된 Co 및 W의 함량, 전류효율, CoW 합금 박막의 스트레스, 미세구조 및 표면 형상에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

전기도금 공정을 이용해 나노결정립 크기를 갖는 CoW 합금 박막/후막을 제조하기 위해 본 실험에서 사용된 실험 장치의 개략도는 본 그룹에 의해 이미 제출된 논문에 나타내었다.<sup>16)</sup> 본 연구에 사용한 도금용액의 조성 및 도금조건을 Table 1에 나타내었다. 도금용액은 1급 시약을 사용하였으며, 소수점 3째 자리까지 측정된 후 de-ionized water에 용해하여 제조하였다. 금속 코발트(Co) 및 텅스텐(W)의 공급원으로서 각각  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 코발트와 텅스텐 합금도금을 가능하게 하기 위하여 착체형성이 필요하므로 complex agent로서 ammonium citrate[( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>·H·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]를 사용하였으며,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 supporting electrolyte로서 사용하였다. 도금용액의 pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$  혹은  $\text{HCl}$ 을 사용하여 조절하였으며, 양극으로는 금속 cobalt 판을 사용하였다. 음극전류효율은 전기도금 실험 전과 후에 측정된 무게의 차이로부터 계산되었다.<sup>16)</sup> 도금된 CoW 합금 박막의 스트레스는 deposit stress analyzer(Model 683, Specialty Testing & Development Co.)와 copper test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co.)을 사용하여 측정하였다. 음극으로 사용된 copper test strip은 일정한 도금표면적 7.74 cm<sup>2</sup>를 갖고 있다. CoW 합금 박막/후막의 도금은 copper

test strip의 두 개의 다리 중 한쪽 면은 폴리머로 라미네이션하여 CoW 합금 박막이 도금이 되지 않도록 하였으며, 다른 한쪽 면은 폴리머로 라미네이션을 하지 않아 CoW 합금 박막이 도금되도록 하였다. 도금 전, 양극으로 사용된 Co 판은 20 vol.% 질산( $\text{HNO}_3$ )에 3분 동안 침지하고 de-ionized water로 수세하여 산화 스케일 및 불순물을 제거하였다. 도금용액은 전기도금 과정 중에 교반하지 않고 상온에서 실시하였다. CoW 합금 박막의 스트레스의 측정은 deposit stress analyzer를 사용하여 deflection method로 측정하였으며,<sup>16)</sup> Stoney에 의해 제시된 방정식을 이용하여 계산되었다.<sup>17-19)</sup> 도금용액 중의 텅스텐 이온 함량 변화가 CoW 합금 박막/후막에 도금되는 Co와 W의 함량, 스트레스, 표면형상, 미세조직, 전류효율 등에 미치는 영향을 관찰하기 위하여,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 0.126 M, pH는 8.7, 전류밀도는 10 mA·cm<sup>-2</sup>의 조건하에서 일정하게 유지한 후,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 0.02~0.25 M의 범위에서 변화시켰다. 전류밀도의 영향을 관찰하기 위하여  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 0.126 M,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 0.08 M, pH 8.7의 조건으로 고정시킨 후 전류밀도를 5에서 100 mA·cm<sup>-2</sup>의 범위에서 변화시켰다. 또한, solution pH의 영향을 관찰하기 위하여  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 0.126 M,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 0.08 M, 전류밀도는 10 mA·cm<sup>-2</sup>의 조건으로 고정시킨 후, pH는 4.3에서 8.7의 범위에서 변화시켰다. 전기도금된 CoW 합금 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, Model JSM-6300, JEOL Ltd.)을 사용하였으며, 도금된 Co와 W의 함량을 측정하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Model ISIS, Oxford Instruments)를 사용하였다. 전기도금된 CoW 합금 박막/후막의 미세조직 분석 및 결정립 크기의 측정을 위해 XRD(X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIGAKU)를 사용하였다. XRD 분석은 Cu K $\alpha$  radiation을 사용하여 0.03° 증가 속도로 2 $\theta$  값이 30°~100°의 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 W 이온 함량에 따른 도금 특성 변화

도금용액 중의 텅스텐 이온 농도 변화에 따른 영향을 관찰하기 위하여 도금용액 내의 W 이온 농도를 0.02 M부터 0.25 M까지 변화를 시켰으며, W 이온 농도 변화 외의 다른 도금조건들은 일정하게 고정시켰다. Citrate bath로부터 전기도금공정에 의해 제조된 CoW 합금 박막에서 도금용액 내의 텅스텐 이온 농도 변화에 따른 Co 및 W함량변화, 전류효율, 잔류응력 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1a에 나타낸 바와 같이, 도금용액 내의 W 이온 농도를 0.02 M에서 0.25 M로 변화시킴에 따라 Co 함량은 약 89 atom%에서 77 atom%로 감소한 반면, W 함량은 약 11 atom%에서 23 atom%로 증가하였다. Brenner<sup>20)</sup>는 전기도금된 텅스텐 합금 중의 W 함량을 결정짓는 가장 중요한 변수로서 도금용액 중의 W 이온 농도라고 하였다. W 농도가 증가함에 따라, FeW 및 CoW 합금에서는 W 함량은 증가되다가 약 50 wt.%(23 atom%)에서 60 wt.%(32 atom%)까지의 최대치를 갖는다고 보고하였다. 또한 NiW 합금에서는 약 30 wt.%(12 atom%)를 나타낸다고 하였다. 또한, Younes와 Gileadi<sup>1)</sup>도 ammoniacal citrate 도금용액으로부터 전기도금한 NiW 합금으로부터 비슷한 최대의 텅스텐 함량을 얻었다. 그러나 암모니아가 없는 도금 용액에서는 도금용액의 텅스텐 이온 농도를 증가 시킴에 따라 약 76 wt.%(50 atom%)의 높은 텅스텐 농도를 얻

Table 1. Bath compositions and operating conditions (unless otherwise noted) for CoW thin films electrodeposited citrate baths (M=mol dm<sup>-3</sup>)

hemical/condition	Concentration (M)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.126
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02 to 0.25
( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.33
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.93
Current density	5 to 100 mA cm <sup>-2</sup>
Solution pH	4.3 to 8.7
Temperature	Room temp.
Agitation	None

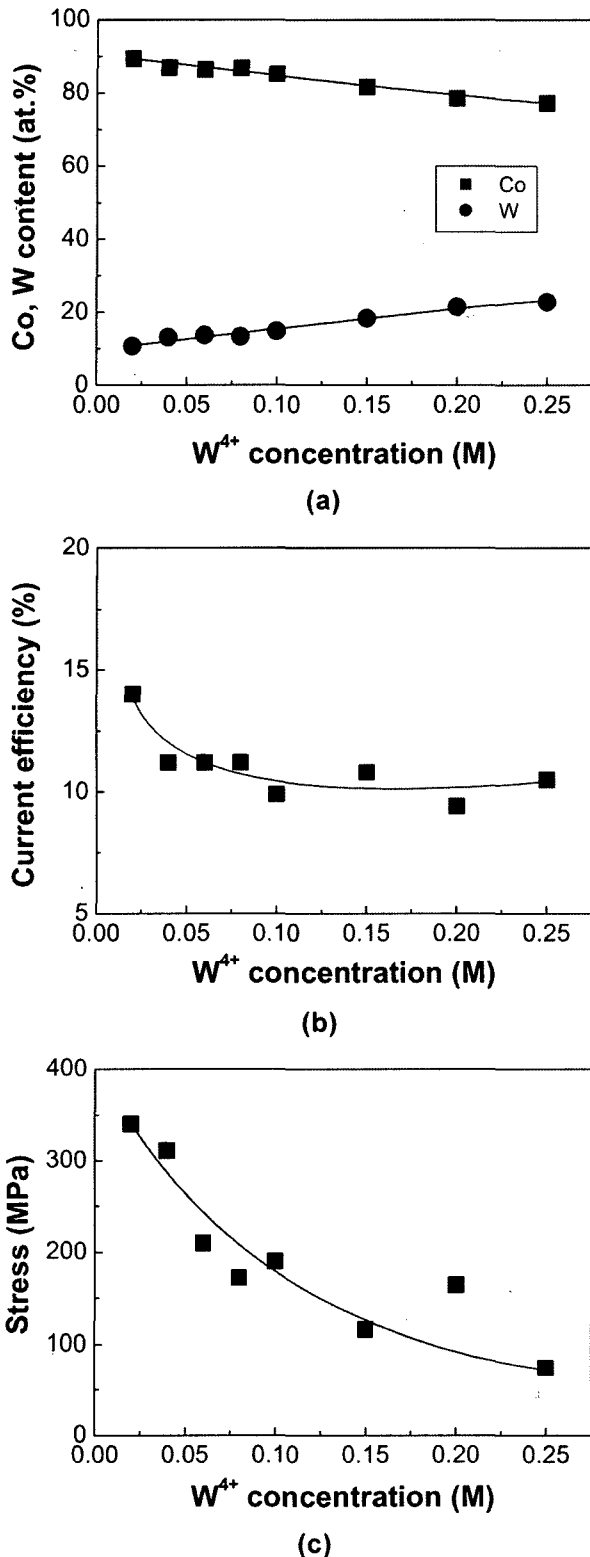


Fig. 1. Dependence of film composition, current efficiency and residual stress on  $W^{4+}$  concentration in CoW thin films: (a) film composition, (b) current efficiency, and (c) stress.

었다고 보고하였다. 본 연구에서 얻은 CoW 합금 박막의 W 함량은 23 atom%로서 Brenner<sup>8)</sup>등이 발표한 텅스텐 함량 값과 유사한 경향을 나타내고 있다. 도금 용액 중의 텅스텐 이온 농도

에 따른 전류효율의 변화는 Fig. 1b에 나타난 것처럼, 텅스텐 이온 농도가 0.02 M에서 0.25 M로 증가함에 따라 전류 효율은 14%에서 10%로 약간 감소하고 있다. Younes와 Gileadi<sup>1)</sup>는 전기도금에 의해 제조된 iron group 원소들과 W과의 합금의 경우 합금 내 W 함량이 증가할수록 전류효율은 감소한다고 하였다. 또한 Svensson<sup>21)</sup>등은 tartrate ammoniacal 도금 용액을 사용하여 pH 8.5,  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 도금 용액 중 W과 Co 이온 몰 비의 변화에 따른 전류 효율을 측정하였다. 그는 40°C, 55°C, 70°C에서 전기도금을 한 경우 각각 35%, 70%, 68%의 전류효율을 얻었다고 보고하였다. 본 그룹에서 이미 보고한 이전의 연구에서도 도금 온도를 증가시키면 전류효율이 증가하는 결과를 보고하였다.<sup>22)</sup> 따라서 전류효율은 텅스텐 농도의 변화에 따라 약간 영향을 받지만, 그보다는 도금온도에 강하게 의존한다고 판단된다. 도금용액 중의 W 이온 농도가 CoW합금 박막의 잔류응력에 미치는 영향을 Fig. 1c에 나타내었다. 도금 용액 중의 W 이온 농도가 0.02 M에서 0.25 M로 증가됨에 따라, CoW 합금 박막의 응력은 tensile stress mode를 나타내며, 340 MPa에서 74 MPa로 감소하고 있다. 전기도금에 의해 제조된 CoW 합금의 경우, 기존에 발표된 대부분의 연구가 CoW 합금에서 W 함량을 증가시키는 연구 및 텅스텐의 induced codeposition 기구를 밝히는 연구<sup>1)</sup>에 집중되어 있고, CoW 합금의 경도를 측정 한 연구들은 일부 보고되고 있으나,<sup>20)</sup> 스트레스에 대한 연구는 최근까지 거의 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구의 결과를 서로 비교할 수 있는 전기도금 된 CoW합금 박막의 응력 데이터를 다룬 논문을 찾을 수 없었다.

CoW 합금 박막의 표면 형상에 미치는 도금용액 내의 W 이온 농도의 효과를 Fig. 2에 나타내었다. 0.02 M(약 10 atom% W함량)에서 0.04 M(약 13 atom% W 함량)의 W 이온 농도의 경우, submicron fiber(침상) 형상을 나타내고 있으나, 0.06 M에서 0.1 M의 경우에는 smooth한 표면을 나타내며, 0.15 M에서 0.25 M의 농도 범위에서는 nodule 형태의 표면 형상을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. Hamid<sup>23)</sup>는 pH 3.5에서 6까지의 sulfate 도금 용액으로부터 얻은 CoW 합금 박막의 표면 형상을 관찰하였다. 그는 CoW 합금 내의 텅스텐 함량이 3 wt.%(1 atom%)에서 10 wt.%(3.4 atom%)까지의 경우 표면 형상이 미세한 결정립으로 된 구조를 나타내며, 15 wt.%(5.35 atom%)인 경우 submicron 크기의 fiber 형상을 갖는다고 보고하였다. 한편 Svensson<sup>21)</sup>은 pH 8에서 9.5이고, 도금용액의 온도가 40°C에서 90°C인 ammoniacal 도금 용액으로부터 전기도금 된 CoW 합금 박막의 표면 형상을 관찰하였다. 35 wt.%(14.7 atom%)의 W 함량을 갖는 CoW 합금의 경우 밝고, 미세한 크랙이 형성된 박막을 얻었다고 보고하였다. 본 연구에서 얻은 전기도금된 CoW합금의 경우, 0.06 M에서 0.1 M의 텅스텐 이온 농도에서 약 35 wt.%(15 atom%)의 W 함량을 갖는 CoW 합금은 smooth한 표면 형상을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Svensson<sup>21)</sup>이 15 atom%(35 wt.%)의 텅스텐 함량을 갖는 CoW 합금에서 얻은 smooth한 표면 형상과 일치한다. 또한 Hamid<sup>23)</sup>가 얻은 15 wt.%(5.4 atom%)의 낮은 텅스텐 함량을 갖는 CoW 합금에서 얻은 submicron fiber 형태의 표면 형상과 본 연구의 10~13 wt.%를 갖는 CoW 합금 박막의 표면 형상과 일치한다. 그러나 Svensson<sup>21)</sup>이 보다 낮은 22 wt.%의 W 함량을 갖는 CoW 합금 박막이 35 wt.%의 W 함량을 갖는 CoW 합금 박막의 경우보다 덜 smooth(약간의 submicron fiber 형상도 관찰됨)한 CoW 합금 박막의 표면이 관찰된 결과와 비교해 볼 때, 텅스텐

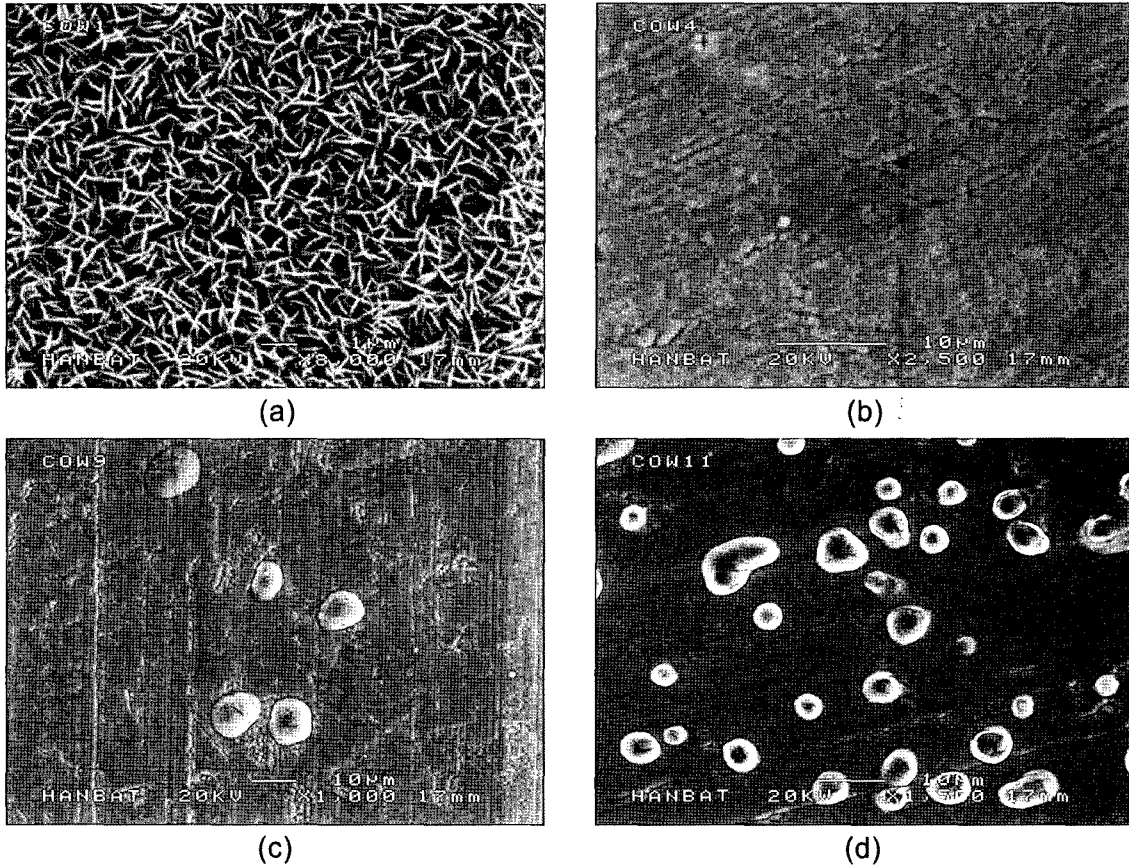


Fig. 2. Effects of  $W^{4+}$  concentration on surface morphology of CoW thin films: (a) 0.02 M, (b) 0.08 M, (c) 0.15M, and (d) 0.25 M.

함량의 표면 형상은 W 함량에 따라 CoW 합금의 표면 형상에 결정된다고 판단하기 보다는 anion, 도금온도, pH 등과 같은 다른 여러 가지 변수에 의해 결정된다고 판단된다.

도금용액 내의 W 이온 함량의 변화가 CoW 박막 합금의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위해 Fig. 3과 같이 XRD 실험을 실시하였다. 도금 용액 내의 W 이온 농도의 함량이 0.02 M에서 0.08 M의 경우 hcp Co[(100), (002)]상과 hcp  $Co_3W$  [(002), (201)]상들이 혼합된 미세 조직을 나타내고 있으며, 0.1 M

에서 0.25 M의 경우 XRD diffraction peak의 line broadening 으로부터 비정질에 가까운 상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 비정질 CoW 합금은 Donten과 Stojek<sup>12)</sup>에 의해 ammonia citrate을 함유한 도금 용액으로부터 얻은 CoW 합금에서도 관찰되었다. 그러나 본 연구에서 사용된 실험조건이 Donten 과 Stojek<sup>12)</sup>이 CoW 합금 박막 제조 시 사용한 도금 온도, substrate 종류, 도금용액의 성분 등과 같은 그들의 실험 조건과 서로 상이하므로, 이러한 비정질 CoW 합금 박막의 형성은 도금 조건에 강하게 의존한다고 판단된다. 도금 용액 중 텅스텐 이온 농도의 함량이 0.02 M에서 0.08 M의 경우 40 nm에서 60 nm의 결정립 크기를 갖고 있으며, 결정립의 크기는 XRD diffraction peak로부터 Scherrer formula를 이용하여 계산하였다.

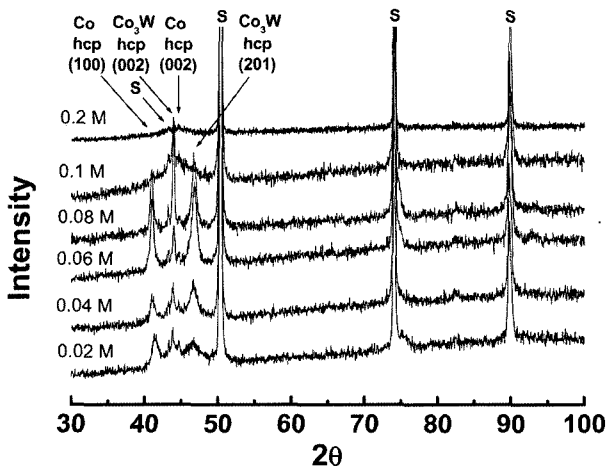


Fig. 3. XRD patterns of CoW thin films as a function of  $W^{4+}$  concentration.

### 3.2 전류밀도(current density, CD)의 변화에 따른 도금 특성 변화

전기도금 시 전류 밀도의 변화가 CoW 합금 박막에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 전류밀도를  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 까지 변화시켰으며, 전류 밀도 이외의 다른 도금 조건들은 일정하게 고정시켰다. Citrate bath로부터 전기도금에 의해 제조된 CoW 합금 박막에서 전류밀도의 변화가 W 및 Co 함량, 전류 효율, 잔류응력에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 전류밀도가  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 으로 증가함에 따라 CoW 박막 합금내의 Co 함량은 86 atom%에서 81 atom%로 약간 감소하였으며, W 함량은 14 atom%에서 19 atom%로 증가함을 관찰할 수 있다(Fig. 4a). 이러한 결과는 Hoar과 Bucklow<sup>7)</sup>에 의해

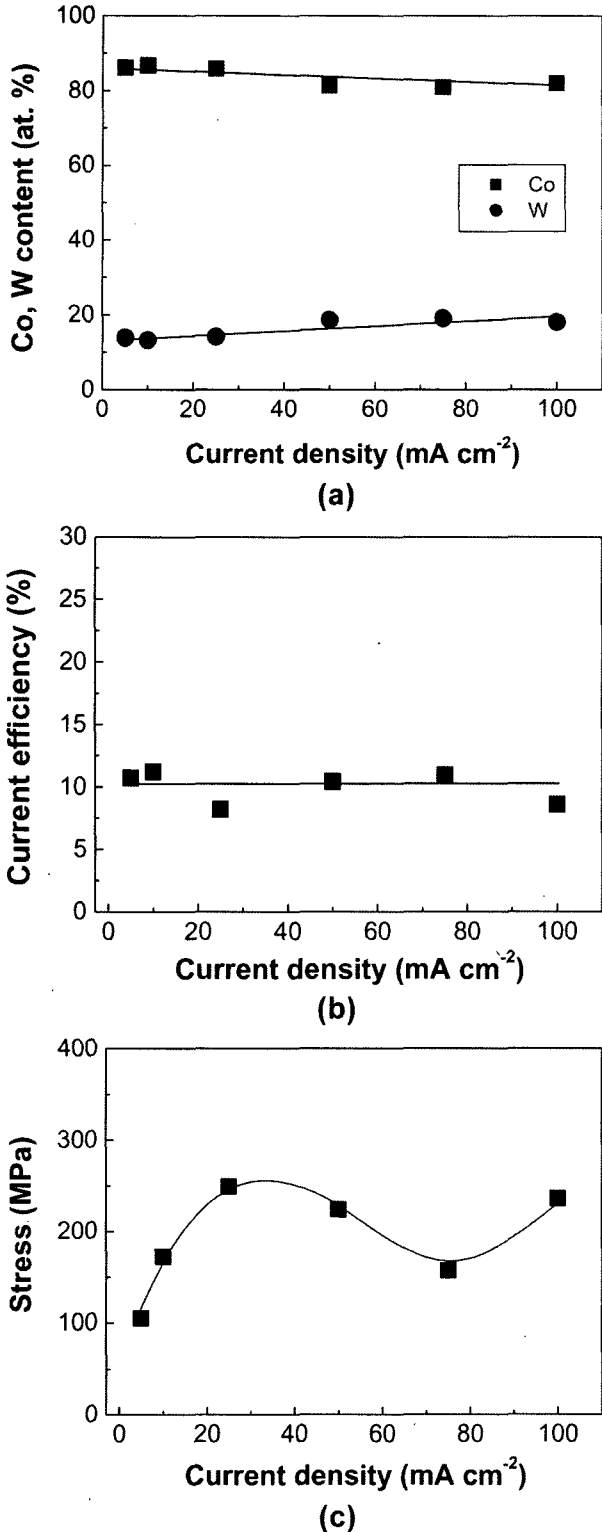


Fig. 4. Dependence of film composition, current efficiency and residual stress on current density in CoW thin films: (a) film composition, (b) current efficiency, and (c) stress.

보고된 경향과 일치하고 있다. 반면 ammoniacal citrate 도금용액으로부터 도금된 NiW 합금의 경우, Brenner등<sup>8)</sup>은 전류밀도를 증가시키에 따라 텅스텐 함량의 상당한 증가가 관찰된다고

보고하였다. CoW 합금 박막의 전기도금 시 가해진 전류밀도의 변화에 따른 전류효율의 변화는 Fig. 4b에 나타난 바와 같이, 가해진 전류밀도의 변화와는 무관한 약 10%의 일정한 값을 나타내고 있다. 전기도금에 의해 제조된 CoW 합금 박막에서 전류밀도가 잔류응력에 미치는 영향을 Fig. 4c에 나타내었으며, 가해주는 전류밀도가 5 mA·cm<sup>-2</sup>에서 100 mA·cm<sup>-2</sup>으로 증가함에 따라, 25 mA·cm<sup>-2</sup>의 전류밀도까지는 스트레스가 약 130 MPa에서 약 250 MPa까지 증가하지만, 50 mA·cm<sup>-2</sup>에서 75 mA·cm<sup>-2</sup>까지는 250 MPa에서 150 MPa로 감소한 후 다시 250 MPa까지 증가하는 경향을 나타내고 있다.

전기도금 시 가해주는 전류밀도가 CoW 합금 박막의 표면 형상에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 전류밀도가 10 mA·cm<sup>-2</sup> 이하 일 때 가장 smooth한 표면 형상을 갖고 있음이 관찰되었으며, 전류밀도가 25 mA·cm<sup>-2</sup> 이상인 경우 nodule 형태의 표면 형상으로 변화되고 있다. 이는 전류밀도가 증가할수록 CoW 합금 박막의 전기도금 되는 속도가 증가하므로, 높은 전류밀도에서는 치밀한 박막(smooth 표면)이 얻어지지 않는다고 판단된다.

CoW 합금 박막의 전기도금 시 전류밀도의 변화가 CoW 박막 합금의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 6과 같이 XRD 실험을 행하였다. 가해진 전류밀도가 5 mA·cm<sup>-2</sup> 부터 25 mA·cm<sup>-2</sup>와 100 mA·cm<sup>-2</sup>인 경우 hcp Co(002) 상과 hcp Co<sub>3</sub>W[(200), (002), (201)] 상이 혼합된 형태의 미세조직을 나타내고 있다. 그러나 전류밀도가 50 mA·cm<sup>-2</sup>와 75 mA·cm<sup>-2</sup>인 경우에는 적은 양의 hcp Co<sub>3</sub>W(002)와 Co<sub>3</sub>W(200) peak를 제외하고는 2θ 값이 40°에서 50° 사이 broad diffraction peak이 관찰되는 것으로부터 CoW 합금 박막이 비정질에 가까운 미세조직을 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 전류밀도 변화에 따른 미세조직의 변화(Fig. 6)와 응력의 변화(Fig. 4c)를 관련시키면 비정질에 가까운 미세조직을 갖는 시편이(전류밀도 75 mA·cm<sup>-2</sup> 경우) 낮은 응력 값을 갖는 경향을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 도금용액 중 텅스텐 이온 농도 변화에 따른 미세조직의 변화(Fig. 3)와 스트레스 변화(Fig. 1c)에서도 관찰된다. 즉, W 함량이 0.1 M 이상으로 증가되면서 미세조직은 비정질에 가까운 상을 갖게 되며 스트레스 역시 150 MPa 이하로 감소함을 알 수 있다. 그러나 전류밀도가 5 mA/cm<sup>2</sup> 경우 비정질 상이 아닌 hcp Co<sub>3</sub>W 구조를 나타내며 100 MPa의 최소응력을 나타내는 것으로 보아 미세조직과 응력이 서로 관련이 없다고 판단된다. 이러한 경향은 pH 변화에 따른 경우에는 비정질 상을 갖는 CoW의 응력이 높은 정반대의 경향이 나타나므로 CoW 합금박막의 미세구조와 응력 사이에는 관련이 없다고 판단된다. 이러한 결론은 3.3절에서 XRD 실험을 통한 pH 변화에 따른 CoW 박막 합금의 미세구조 차이 부분에서 다시 논의될 것이다. 전류밀도의 값이 50 mA·cm<sup>-2</sup>와 75 mA·cm<sup>-2</sup>인 경우를 제외하고, CoW 합금 박막에 존재하는 상들의 결정립 크기가 40 nm에서 60 nm로 측정되었다. 그러나 50 mA·cm<sup>-2</sup>와 75 mA·cm<sup>-2</sup>의 경우, XRD 결과로부터 각각 관찰된 적은 양의 hcp Co<sub>3</sub>W (002) [50 mA·cm<sup>-2</sup> 경우]와 hcp Co<sub>3</sub>W (200)[75 mA·cm<sup>-2</sup> 경우] peak 들을 제외하면 거의 비정질에 가까운 미세조직을 갖고 있음을 알 수 있다.

### 3.3 pH 변화에 따른 도금 특성 변화

전기도금 시 도금용액의 pH 변화가 CoW 합금 박막에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 pH를 4.3부터 8.7까지 변화시켰으며, pH 외의 다른 실험 조건들은 일정하게 고정시켰다. CoW

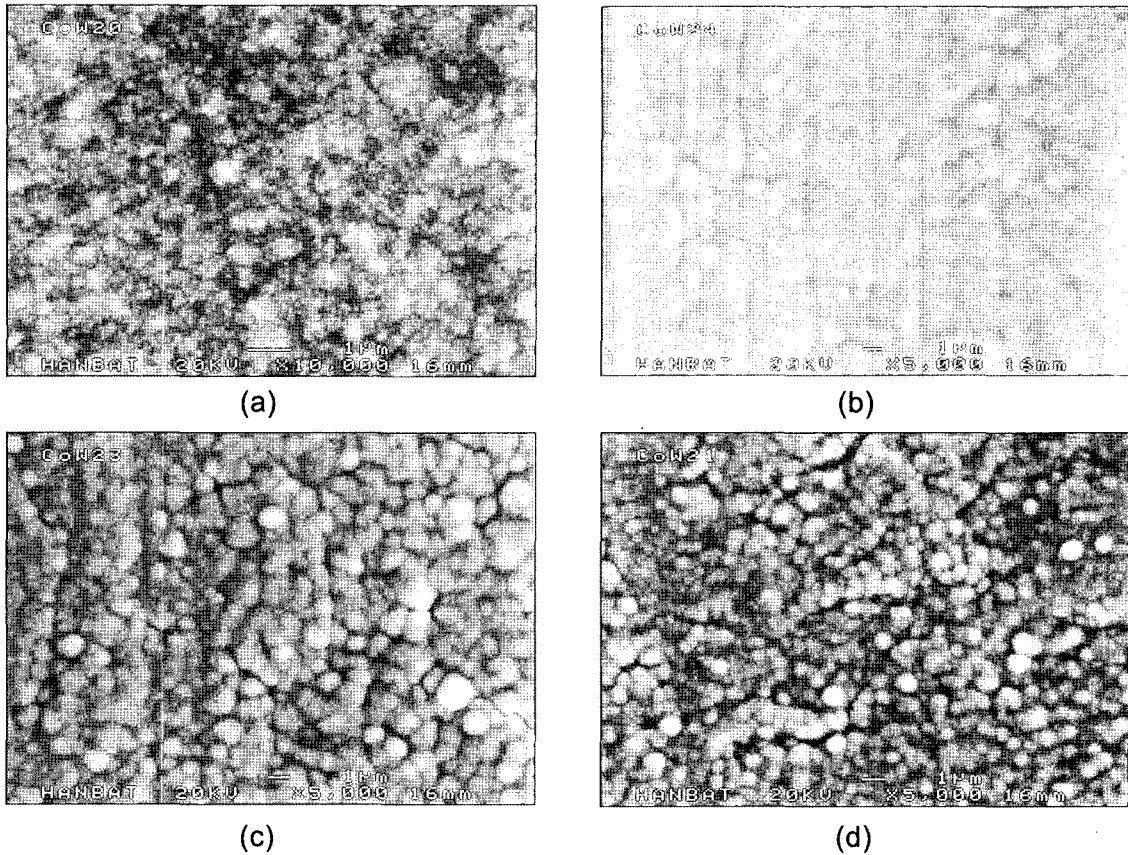


Fig. 5. Effects of current density on surface morphology of CoW thin films; (a)  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (b)  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (c)  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and (d)  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

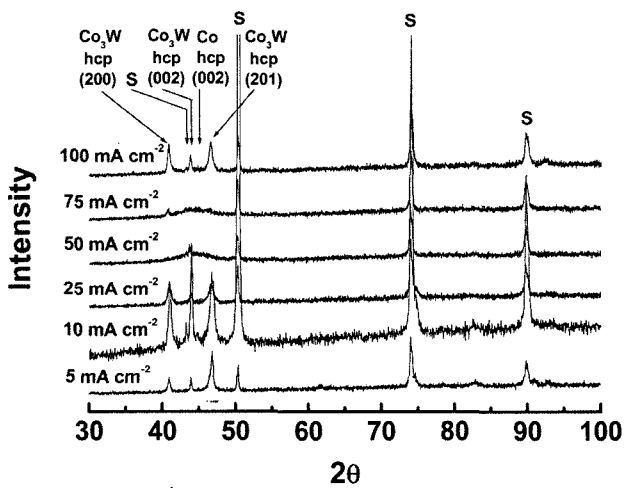


Fig. 6. XRD patterns of CoW thin films as a function of current density.

합금 박막의 전기도금 시 도금 용액의 pH가 CoW 합금 박막의 Co 함량 및 W 함량, 전류효율, 잔류용력에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 도금용액의 pH를 4.3에서 8.7로 변화시키기에 따라 CoW 합금 박막의 Co 함량은 93 atom%에서 87 atom%로 약간 감소하였으며, W 함량은 7 atom%에서 13 atom%로 증가하였다(Fig. 7a). Brenner<sup>20)</sup>는 acid(산성) 도금용액에서 pH를 2에서 5로 증가시키기에 따라 CoW, NiW, CoNiW 합금에서 W 함

량이 단지 수 퍼센트의 증가하였다고 보고하였으며, Fe-W 합금의 경우 변화가 없었다고 보고하였다. 또한 Hoar과 Bucklow<sup>7,24)</sup>는 전기도금에 의해 얻어진 CoW 합금에서 nonammonical 도금 용액에서 pH를 2에서 8까지 증가시키는 경우(도금온도:  $60^\circ\text{C}$ ) W 함량이 약 10%에서 80%까지 증가하며, ammonical 도금용액에서 pH를 2에서 9까지(도금온도:  $90^\circ\text{C}$ ) 증가시키는 경우, W 함량이 20%에서 40%까지 증가한다고 보고하였다. 도금용액의 pH 변화에 따른 W 함량의 이러한 급격한 변화는 pH의 값 보다는 도금용액 중에 존재하는 iron-group 금속들의 이온의 특성의 변화에 의한 것이라고 하였다.<sup>20)</sup> 즉, 산성인 도금용액에서는 iron-group 금속 이온들이 단순한 이온들로서 존재하지만, 염기성인 도금용액에서는 complex ions들로서 존재하기 때문이라고 주장하였다. 그러나 본 연구에서 관찰된 pH 증가(4.3에서 8.7)에 따른 상대적으로 낮은 W 함량 증가는 도금용액 중에 존재하는 iron-group 금속(Co) 이온들의 특성에 의한 영향도 있지만, 그 보다는 도금 온도에 의한 영향이 더욱 크다고 판단된다. CoW 합금 박막에 대한 본 연구 그룹의 이전 연구에서도 도금용액의 온도를 상온에서  $70^\circ\text{C}$ 로 증가시키기에 따라 W 함량이 약 15 atom%에서 약 25 atom%까지 증가하는 경향을 관찰하였다.<sup>22)</sup> Fig. 7b에 나타난 것처럼 도금용액의 pH가 4.3에서 6.0으로 증가함에 따라 전류효율은 24%에서 37%로 증가하지만, 7.0에서 8.0로 증가함에 따라 다시 점차적으로 11%까지 감소함을 나타내고 있다. pH 6에서 7 사이의 범위에서 최대의 전류효율을 나타내고 있다. Brenner<sup>20)</sup>는 acid bath에서 도금용액의 pH가 전류효율에 매우 큰 영향을 미친다고 보고하였

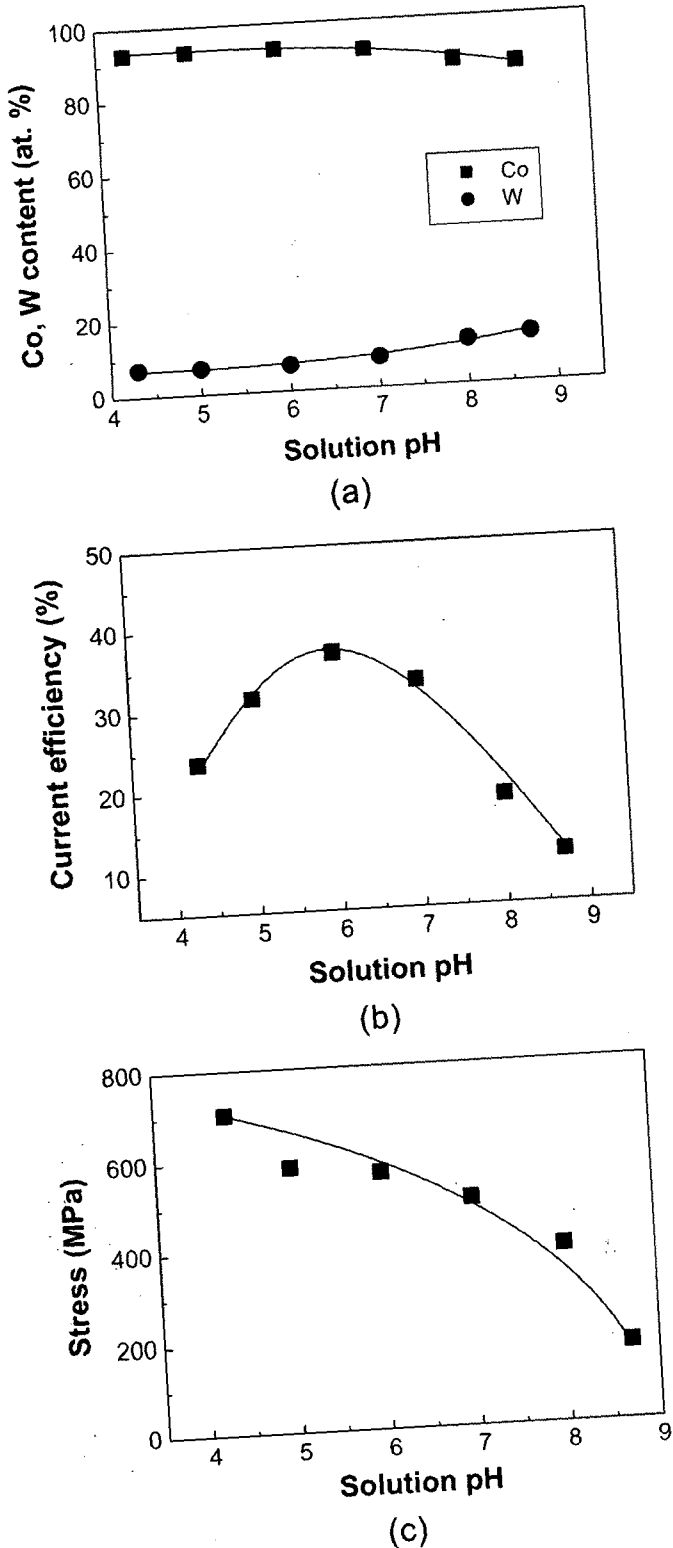


Fig. 7. Dependence of film composition, current efficiency and stress on solution pH in CoW thin films: (a) film composition, (b) current efficiency, and (c) stress.

다. CoW와 NiW 합금에서 pH를 2까지 감소시키면 전류효율이 상당히 감소한다고 하였다. 한편 nonammoniacal 도금용액에서는 (도금온도: 60°C) pH 2에서 4로 증가시킴에 따라 전류효율

은 약 40%에서 약 85%까지 증가하지만 5 이상에서 8까지의 pH에서는 수% 정도로 급격히 감소하는 경향을 보고하였다. 이러한 경향은 본 연구의 결과와도 유사한 경향을 나타내지만 ammoniacal 도금용액에서 (도금온도: 90°C)는 최대 20%의 낮은 전류효율을 보고하였으며, pH 2에서 5로 증가시킴에 따라 전류효율은 약 20%에서 수% 대로 감소하며, pH를 5에서 8까지 증가시키는 경우 다시 20%까지 증가하는 경향을 보고하였다.<sup>20)</sup> 따라서 전류효율은 도금용액 중의 pH 변화 뿐만 아니라, 도금용액의 종류 및 도금온도에 따라 강하게 의존한다고 판단된다. CoW 합금 박막의 응력은 Fig. 7c에 나타낸 것처럼 도금 용액 중의 pH를 4.3에서 8.7로 증가시킴에 따라 705 MPa에서 172 MPa로 감소함을 관찰할 수 있다.

CoW 합금 박막의 표면 형상에 미치는 도금 용액의 pH 변화 효과를 Fig. 8에 나타내었다. 도금용액 중의 pH가 4.3에서 8.0인 경우에는 submicron fiber 형상의 표면 형상을 나타내지만, pH가 8.7인 경우엔 밝고 smooth한 표면 형상(Fig. 2b)을 관찰할 수 있다. 또한 pH가 증가할수록 submicron fiber 형상은 더욱 더 조밀하게 형성됨을 알 수 있다. 따라서 표면 형상은 다른 도금조건들(W 이온 농도, 전류밀도)에 비해 도금용액 pH에 강하게 의존함을 알 수 있다. 본 연구에서 관찰된 도금용액의 pH 변화에 따른 표면 형상의 급격한 변화를 일으키는 이유는 밝혀지지 않았으며, 보다 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

CoW 합금 박막의 전기도금 시 도금용액의 pH가 CoW 박막 합금의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 9와 같이 XRD 실험을 하였다. pH가 4.3에서 8.0인 경우에는 대부분의 peak 강도가 낮고, 강한 peak broadening이 관찰되는 것으로 보아 비정질에 가까운 나노결정립 크기를 갖는 것으로 판단된다. 그러나 pH가 8.7인 경우 hcp Co (002) 및 Co<sub>3</sub>W[(200), (002), (201)] 상이 혼합되어 있는 미세조직을 갖는 것으로 관찰되었다. XRD peak의 broadening 결과로부터, pH가 8.0 이하의 경우 일부 관찰된 peak로부터 계산된 결정립 크기로 19 nm부터 52 nm의 범위를 가짐을 알 수 있다. 또한 pH 8.7인 경우 56 nm의 평균 결정립 크기를 갖는 것으로 계산되었다.

#### 4. 결 론

Citrate 도금용액으로부터 전기도금공정에 의해 제조된 나노결정립 CoW 박막/후막 합금에서 도금용액 내 텅스텐 이온 농도, 전류밀도, 도금용액의 pH 변화에 따른 CoW 박막의 W 함량, 전류효율, 표면특성, 미세결정 구조 및 결정립 크기, 전류효율의 영향에 대한 연구를 수행하였다. W 함량이 감소하고, 전류밀도가 증가할수록 CoW합금 박막의 응력은 증가하는 경향을 나타내었으며, pH가 증가할수록 응력은 감소하였으며, pH가 8.7인 경우 최소의 값을 나타내었다. 전류 효율의 경우 W 함량 증가 할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 전류밀도에는 무관한 일정한 값을 나타내었다. 또한, pH가 증가한 경우에는 pH 6.0에서 35%의 최대값을 나타냈고, pH 8.7에서 최소값을 나타내었다. 도금된 박막의 화학 조성의 경우, W 함량, 전류밀도, pH가 증가할수록 W함량은 증가하며, Co 함량은 감소하였다. XRD 결과로부터 평균 결정립 크기는 약 45 nm로 계산되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과



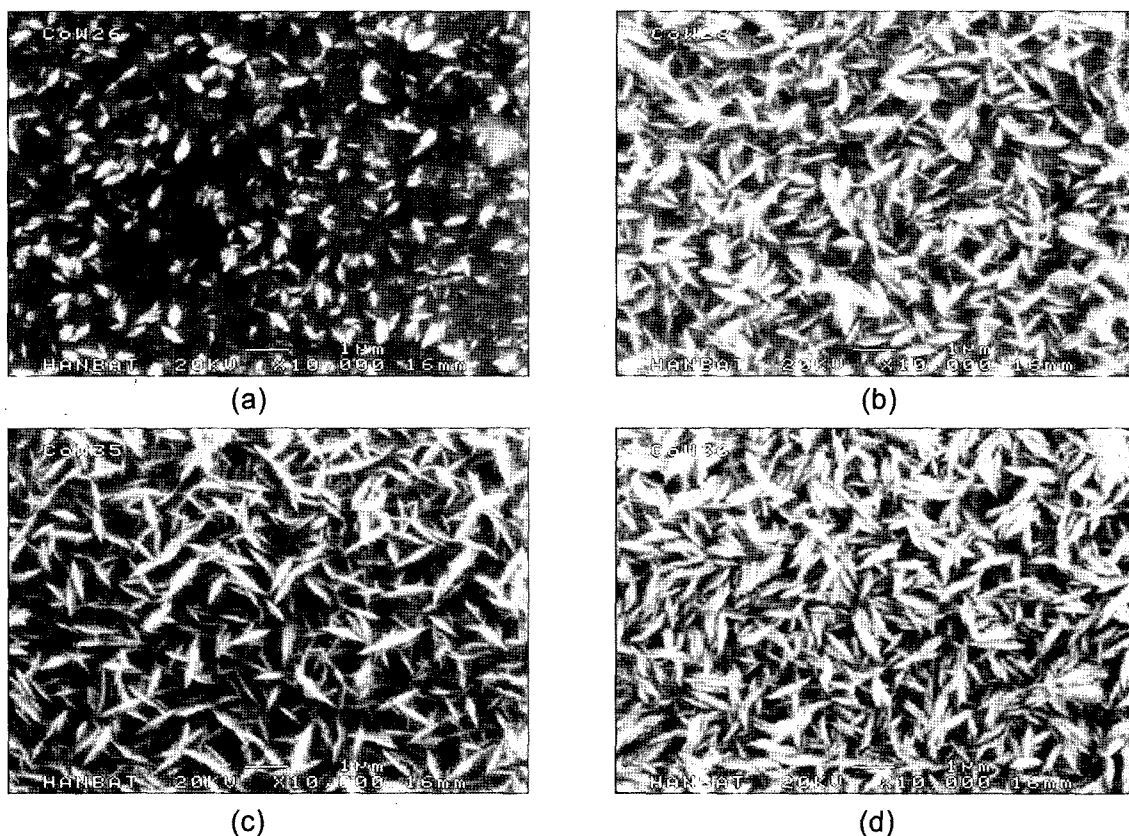


Fig. 8. Effects of solution pH on surface morphology of CoW thin films: (a) pH 4.3, (b) pH 6.0 (c) pH 7.0, and (d) pH 8.0.

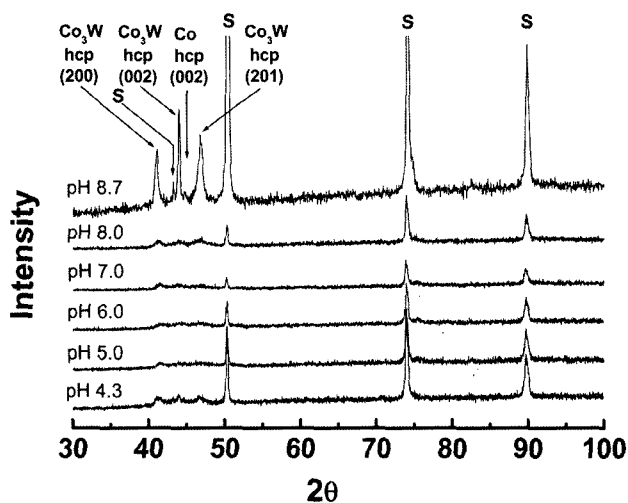


Fig. 9. XRD patterns of CoW thin film alloys as a function of solution pH.

로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

### 참고문헌

1. O. Younes and E. Gileadi, "Electroplating of Ni/W Alloys: I. Ammoniacal Citrate Baths", *J. Electrochem. Soc.*, **149**(2), C100 (2002).
2. D.-Y. Park, N. V. Myung, M. Schwartz, and K. Nobe, "Nanostructured Magnetic CoNiP Electrodeposits: Structure-Property

- Relationships", *Electrochim. Acta*, **47**, 2893 (2002).
3. C. G. Fink and F. L. Jones, "The Electrodeposition of Tungsten from Aqueous Solutions", *Trans. Electrochem. Soc.*, **59**, 461 (1931).
4. C. G. Fink and F. L. Jones, "The Electrodeposition of Tungsten from Aqueous Solutions", *Chem. & Met. Eng.*, **38**, 449 (1931).
5. J. Kashima and F. Fukushima, "Electroplating with Tungsten. III.IV.", *J. Electrochem. Soc. Japan*, **15**, 33 (1947).
6. W. E. Clark and M. L. Holt, "Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from a Citrate Bath", *J. Electrochem. Soc.*, **94**, 244 (1948).
7. T. P. Hoar and I. A. Bucklow, "On the Electrodeposition of Tungsten-Cobalt Alloys from Aqueous Solutions", *Trans. Inst. Met. Finishing.*, **32**, 186 (1955).
8. A. Brenner, P. S. Burkhead, and E. Seegmiller, "Electrodeposition of Tungsten Alloys Containing Iron, Nickel, and Cobalt", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **39**, 351 (1947).
9. D. R. Markwell and M. L. Holt, "A Study of Cathode Potentials in Aqueous Tungstate Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 488 (1957).
10. M. L. Holt and L. E. Vaaler, "Electrolytic Reduction of Aqueous Tungstate Solution", *J. Electrochem. Soc.*, **94**, 50 (1948).
11. G. L. Davis and C. H. R. Gentry, "The Electrodeposition of Tungsten", *Metallurgia*, **53**, 3 (1956).
12. M. Donten and Z. Stojek, "Pulse Electroplating of Rich-in-Tungsten Thin Layers of Amorphous Co-W Alloys", *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 665 (1996).
13. P. C. Adricacos and N. Robertson, "Future Directions in Electroplated Materials for Thin-Film Recording Heads", *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 671 (1998).
14. C. Liu, T. Tsao, G.-B. Lee, J.T.S.Leu, Y.W. Yi, Y.-C. Tai, and C.-M. Ho, "Out-of-Plane Magnetic Actuators with Electroplated Permalloy for Fluid Dynamics Control", *Sensors and Actuators*, **78**, 190 (1999).
15. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, B. Israel, and Y.

- Sverdlov, "Evaluation of Electroless Deposited Co(W,P) Thin Films as Diffusion Barriers for Copper Metallization", *Microelectronic Eng.*, **55**, 297 (2001).
16. D.-Y. Park, K. S. Park, J. M. Ko, D.-H. Cho, S. H. Lim, W. Y. Kim, B. Y. Yoo, and N. V. Myung, "Electrodeposited Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> Nanocrystalline Thin Films: Structure-Property Relationships", *J. Electrochem. Soc.*, **153**(12), C814-C821 (2006).
  17. J. W. Dini, *Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publ., Park Ridge, NJ, 1993, ch.9.
  18. B.-Z. Lee and D. N. Lee, "Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whiskers", *Acta Mater.*, **46**, 3701 (1998).
  19. K.-N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman (Eds.), *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists*, Macmillan Publishing Company, New York, New York, 1992, Chap. 4.
  20. A. Brenner, *Electrodepositions of Alloys*, Academic Press Inc., New York, NY, 1963.
  21. M. Svensson, U. Wahlström, and G. Holmbom, "Compositionally Modulated Cobalt-Tungsten Alloys Deposited from a Single Ammoniacal Electrolyte", *Surf. Coat. Technol.*, **105**, 218 (1998).
  22. D.-Y. Park and J.-M. Ko, "Magnetic Properties of Nanocrystalline CoW Thin Film Alloys Electrodeposited from Citrate Baths", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **6**(4), 236 (2003).
  23. Z. A. Hamid, "Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants", *Mater. Lett.*, **57**, 2558 (2003).
  24. I. A. Bucklow and T. P. Hoar, "Electrodeposition of Tungsten-Cobalt Alloys", Final report, Directorate of Weapons Research (Defense) W.R.(D) Report No. 15/55. Distributed by T.P.A 3. Tech. Information Bureau for Chief Scientist Ministry of Supply, England, 1955.