

전착법을 이용한 Co계 합금박막의 표면형태와 자기특성과의 관계

한창석^{1†} · 김상욱²

¹호서대학교 자동차ICT공학과, ²호서대학교 나노바이오트로닉스학과

Relation between Magnetic Properties and Surface Morphology of Co-Base Alloy Film by Electrodeposition Method

Chang-Suk Han^{1†} and Sang-Wook Kim²

¹Department of ICT Automotive Engineering, Hoseo University

²Department of Nanobionics, Hoseo University 201, Sandan7-ro, Seongmun-myeon, Dangjin City, Chungnam 31702, Republic of Korea

(Received September 18, 2017 : Revised September 18, 2017 : Accepted October 20, 2017)

Abstract In this study, we investigated the overpotential of precipitation related to the catalytic activity of electrodes on the initial process of electrodeposition of Co and Co-Ni alloys on polycrystalline Cu substrates. In the case of Co electrodeposition, the surface morphology and the magnetic property change depending on the film thickness, and the relationship with the electrode potential fluctuation was shown. Initially, the deposition potential(-170 mV) of the Cu electrode as a substrate was shown, the electrode potential(E_{dep}) at the T_{on} of electrodeposition and the deposition potential(-600 mV) of the surface of the electrodeposited Co film after T_{off} and when the pulse current was completed were shown. No significant change in the electrode potential value was observed when the pulse current was energized. However, in a range of number of pulses up to 5, there was a small fluctuation in the values of E_{dep} and E_{imm} . In addition, in the Co-Ni alloy electrodeposition, the deposition potential(-280 mV) of the Cu electrode as the substrate exhibited the deposition potential(-615 mV) of the electrodeposited Co-Ni alloy after pulsed current application, the E_{dep} of electrodeposition at the T_{on} of each pulse and the E_{imm} at the T_{off} varied greatly each time the pulse current was applied. From 20 % to less than 90 % of the Co content of the thin film was continuously changed, and the value was constant at a pulse number of 100 or more. In any case, it was found that the shape of the substrate had a great influence.

Key words catalytic activity of electrode, electrodeposition, Co and Co-Ni alloys, electrode potential, deposition potential, Cu substrate.

1. 서 론

도금법은 용액 내의 금속이온이 전극에서 전자를 받아 금속으로 석출하는 습식법에 의한 박막형성법이다. 도금법은 크게 2가지로 구분되는데, 하나는 전해 셀에 외부로부터 전위를 인가하는 전해석출과, 또 다른 하나는 용액 내의 환원제에 의해 금속이온이 환원되는 무전해석출이 있다. 저자들은 액체도금법으로 제작한 비정질리본(천이금속과 metalloids 금속의 합금)을 기판으로 사용하

여, 이 기판 위에 Co 및 Co-Fe합금을 전해석출 및 무전해석출로 제작하고, 제작한 박막의 구조 및 자기특성이 박막 두께에 의존하는 것을 조사하여 보고하였다.¹⁾ 일반적으로는 습식법뿐만 아니라 기상법으로 박막을 형성시킬 때에는 기판의 결정구조, 구조결함, 평탄성, 청정성 등이 박막 형성의 초기과정에 영향을 미치기 때문에, 이와 같은 기판의 영향에는 재현성은 없다고 알려져 있다.²⁻⁵⁾ 특히, 결정질 전착막에서는 전착응력이 박막구조 및 자기특성에 영향을 미치기 때문에 복잡하다. 전기화학적인 반

[†]Corresponding author

E-Mail : hancs@hoseo.edu (C.-S. Han, Hoseo Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응에서는 전극에서 전자를 주고받을 때에 전극표면의 Fermi에너지 준위가 관여하기 때문에, 저자들은 기판표면에서 전자를 주고받는 것에 주목하여 이것을 전기화학적인 관점에서 검토하였다.

무전해 석출거동은 환원제인 양극산화에 대한 전극의 촉매활성, 즉, 전극(금속 M)상으로 금속 M의 석출에 대하여 정의된 전극의 촉매활성으로 결정된다.⁶⁾ 그러나 기판(M) 위에 원소가 다른 금속(M')이 무전해 석출되는 경우, 초기과정에서는 기판 M 위에 이것과는 다른 금속 M'의 석출로 정의되는 촉매활성이 석출거동을 지배하는 것이 명백하며, 이것을 기판자체의 전극 촉매활성이라고 하였다.¹⁾ 비정질리본 전극의 촉매활성은 조성(주로 천이 금속원소)에 의존하는 것을 알았다(본 논문에서는 기판과 전극의 단어를 병용하였으며, 전자는 박막제작 등의 물리적인 작용이 있는 경우에 사용하였고, 후자는 전기 화학적인 관점에서 평가하는 경우에 사용하였음).

전해석출에서는 전착전위를 제어하는 것이 전류를 제어한 경우에 비해서 보다 균일한 조직형상을 얻을 수 있다. 한편, 전류를 제어한 경우에는 전위가 변동할 가능성이 있다. 일반적으로 동일한 용액 내에서 기판과 전착물의 침적전위는 다르기 때문에, 이 차이가 초기단계에서 과전압으로 변동을 초래한다고 판단된다. 전해석출

에서는 석출의 과전압이 핵 발생 및 석출물의 형태를 결정한다고 보고되어 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 단일 금속인 다결정 Cu 기판 위에 Co 및 Co-Ni합금의 석출에 대한 초기 전착과정과 전착막의 표면형태 및 자기특성과의 관계를 조사하는 것을 목적으로 하며, 정전류 펄스를 통전하여 박막을 제작하는 것과 동시에 전극전위 거동을 평가하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 다결정 Cu평판(순도 99.9%)을 사용하였다. 미리 샌드페이퍼(#1500)로 기계연마한 기판표면의 10 mm 폭인 4면 이외의 부분을 내약용성 및 절연성이 있는 테이프로 피복하고, 5% 염산용액으로 산세처리한 후 도금욕(plating bath) 내에 침적시켰다. 비교를 하기 위하여 알루미늄분말(입경 0.05 μm)로 버프연마한 기판을 사용하였다. 단, 이 기판에서는 3 mm 폭의 4면에 전착을 실시하였다.

Co 및 Co-Ni합금욕, Zn욕의 조성과 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 이와 같은 욕(bath)을 질소가스로 3시간 정도 배기처리한 후, 항온조 내에서 일정한 온도로 유지하여 교반(회전수 500 rpm)하면서 전착을 실시하였다.

Table 1. Chemicals and chemical composition of electrolyte, and conditions of electrodepositions.

Chemicals(g/L)	Co	Co-Ni	Zn
CoSO ₄ ·7H ₂ O	14.14	9.84	-
NiSO ₄ ·6H ₂ O	-	3.96	-
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	14.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	13.20	13.2	-
pH of bath	5.0 (with NH ₄ OH)	5.0 (with NH ₄ OH)	4.5 (with NH ₄ OH)
Temperature(K)	313	313	313

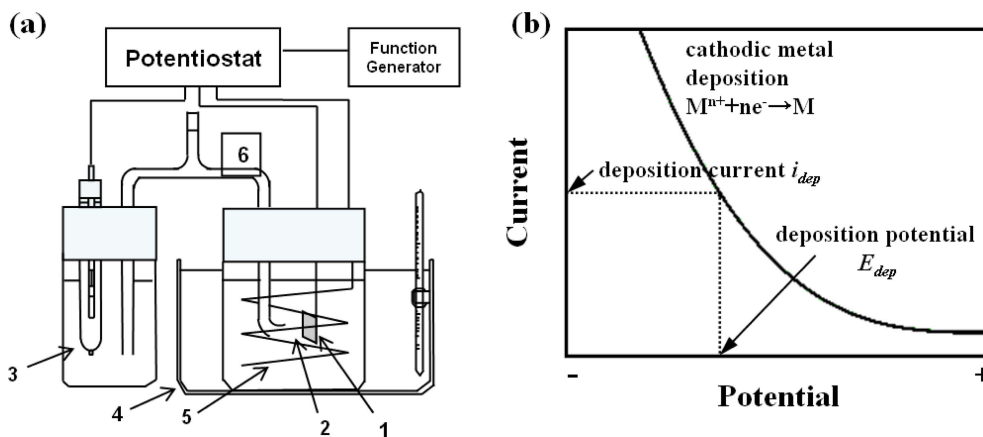


Fig. 1. (a) Experimental setup of electrodeposition and polarization measurement. Electrolytic cell is constructed by 1 : Working electrode (substrate), 2 : Luggin capillary, 3 : Reference electrode (SCE), 4 : Water bath, 5 : Counter electrode (Pt wire), and 6 : Salt bridge. (b) Illustration of cathodic polarization curves, which describes the relationship between deposition current, i_{dep} , and deposition potential, E_{dep} .

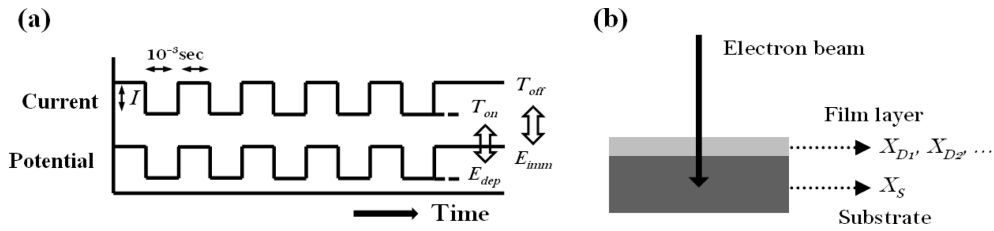


Fig. 2. (a) Measurement of electrode potential during electrodeposition by pulsed current. Deposition potential, E_{dep} is obtained in applying pulsed current, T_{on} , and immersion potential, E_{imm} , current free, T_{off} . (b) Detection of alloy elements of film layer (X_{D1} , X_{D2} , ...) by EDAX. X_S is that of substrate, which corresponds to the film thickness, because electron beam goes through film layer into substrate.

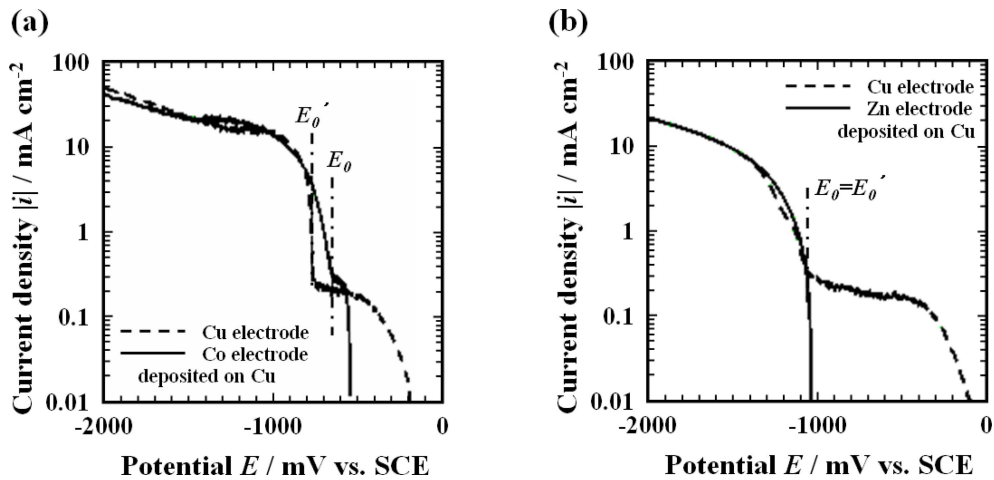


Fig. 3. (a) Cathodic polarization curves of Co bath. E_0 and E_0' are defined as the electrode potential starting Co deposition, on Cu electrode (substrate) and Co electrode (deposit), respectively. (b) Cathodic polarization curves of Zn bath. $E_0 = E_0'$ for Zn electrodeposition.

전기화학적 분극측정은 일반적인 방법으로, potentiostat와 function generator를 조합한 자동분극측정시스템(Hokuto-Denko HZ-1 Q)을 이용하여 2 mV/s의 속도로 전위 주사를 하면서 전해셀(Fig. 1(a) 참조)에 흐르는 전류값을 측정하였다. 상대전극(Counter electrode)으로는 백금선, 참조전극(Reference electrode)으로는 포화calomel전극(SCE)을 사용하였다. 음극 분극곡선(전위-전류곡선)의 개념도를 Fig. 1(b)에 나타내었으며, 이 곡선은 전극-용액 간에 인가한 전위와, 그 때에 전위셀에 흐르는 전류값을 나타내었다. 전착 시의 전류값(i_{dep})과 전극전위(E_{dep})의 관계를 나타내지만, 실제로 i_{dep} 에는 수소발생 등의 부가적반응의 성분을 포함하고 있다. 본 실험에서는 직사각형 펄스전류를 제어한, 즉 정전류펄스 전착법을 사용하여 박막을 제작함과 동시에 전극전위 측정도 실시하였다.

통전시킨 전류와 이것에 대응한 전극전위의 개념도를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 본 실험에서는 펄스폭을 10^{-1} s로 하였지만, 펄스 통전 및 차단 시의 농도분극은 생성 또는 소멸되었다고 생각할 수 있으며,⁸⁾ 정전류 전착에 가까운 거동에서, 전류값(I) 펄스를 통전할 때(T_{on})에는 전착 시의 전극전위(E_{dep})에, 차단할 때(T_{off})에는 전극표면의

침적전위(E_{imm})에 근사하였다.

X선 에너지 분산형분석법(EDAX)으로 전착막의 조성을 분석하였다. Fig. 2(b)에 나타낸 것과 같이 얇은 박막인 경우에 전자선은 기관까지 도달하기 때문에 박막의 성분(X_{D1} , X_{D2} , ...)과 기관의 성분(X_S)이 검출되지만, X_S 를 박막 두께에 대응하는 양이라고 생각하여 각각의 박막 성분으로부터 박막을 구성하는 원소의 함유량을 구하였다. 단, 이 EDAX 분석장치에는 조성에 대한 표준교정 기능이 없어 $\pm 5\%$ 정도의 상대오차가 포함된다. 또, 박막의 표면형태를 원자간력현미경(AFM)으로 관찰하였으며, 자화곡선을 진동시료형 자력계(VSM)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cu전극의 분극거동

Fig. 3(a)는 Co욕을 사용하여 음극분극곡선을 측정된 결과이다. 실선은 Co전극(Cu전극 상에 충분히 두껍게 Co가 전착한 전극)을 이용한 분극곡선이다. 침적전위보다 낮은 전위에서 Co전극의 침적전위(-550 mV vs. SCE)로부터 전류값은 증가하며, Co가 석출하기 시작한 것을

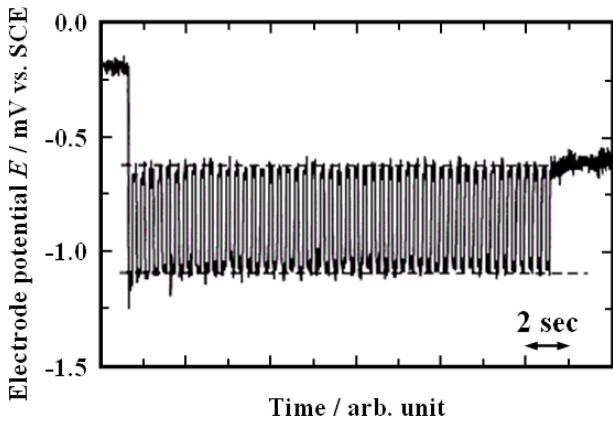


Fig. 4. Electrodeposition of Co by pulsed current ($I = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) on Cu substrate polished by emery paper (#1500). Electrode potential, E during electrodeposition for pulse number 50. The dotted lines are the saturated values of immersion potential, E_{imm} , and deposition potential, E_{dep} .

알 수 있다. 점선으로 나타낸 Cu전극의 경우에는 침적 전위로부터 -750 mV (본 논문에서는 모두 vs. SCE이기 때문에, 이 표기를 생략한다)까지는 전류값 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이하이며, 일반적으로 이 전위영역에서는 Co의 석출은 일어나지 않는다고 판단된다. -800 mV 보다 낮은 전위에서는 실선과 점선이 거의 중첩되어 동일한 분극거동을 나타내었다. 여기서, Co전극의 침적전위는 Co석출의 개시전위와 일치하지만, Cu전극 상에서는 일치하지 않는 점에 주목하여야 한다. 그래프에 나타낸 것과 같이 전착물로의 석출개시전위를 E_0 , 기판으로의 석출개시전위를 E'_0 으로 정의한다. 전착 핵의 발생 및 표면형태를 결정하는 전기화학포텐셜에 관계하는 석출의 과전압(η)은 전착시의 전극전위(E_{dep})를 사용하여

$$\eta = E_{dep} - E_0 \quad (1)$$

$$= E_{dep} - E'_0 \quad (\text{단, } E'_0 \neq E_0 \text{ 인 경우}) \quad (2)$$

로 정의된다. 따라서 Cu전극으로의 Co전착은 식 (2)의 경우이며, 적어도 제1층에서는 Co전극으로의 Co석출과는 다른 과전압을 나타낸다. 단지, 분극곡선의 전류값은 전극의 표면 거칠기에 의존하지만, 그래프에 나타낸 E_0 및 E'_0 의 차이가 표면 거칠기에는 영향을 미치지 않는다는 것을 실험적으로 확인하였다. 그러나 여기에서 정의한 과전압은 핵 발생 및 핵 성장의 반응저항, 전하이동의 반응저항, 농도 분극에 기인하며, 전착초기 과전압의 변화는 주로 핵 생성, 성장의 반응저항 및 농도분극에 기인한다고 판단되지만, 본 논문에서는 절대량으로서는 논의하지 않는 것으로 한다. 비교를 하기 위하여, Zn욕을 사용하여 Cu전극으로의 Zn석출과 Zn전극으로의 Zn석출에 대한 음극분극곡선을 측정된 결과를 Fig. 3(b)에 나타내

었다. Co욕을 사용하였을 때와는 다르게, Cu전극, Zn전극 모두 Zn석출의 개시전위에 큰 차이는 없으며, Co석출과 같은 초기과정에서의 석출 과전압의 차이는 존재하지 않는다고 판단되었기 때문에, 본 연구에서는 Co석출에 초점을 맞추었다.

3.2 정전류 펄스법에 의한 Co 전착

Cu기판 위에 정전류 펄스를 통전시켜 Co박막을 제작하였다. 본 실험에서는 T_{on} 및 T_{off} 모두 10^{-1} s 로 하였다. $I = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 펄스 수를 10~200으로 하였으며, 이 중에서 펄스 수가 50일 때의 전극전위 측정결과가 Fig. 4이다.

처음에는 기판인 Cu전극의 침적전위(-170 mV)를 나타내고, 각 펄스의 T_{on} 일 때에는 전착 시의 전극전위(E_{dep}), T_{off} 일 때와 펄스전류의 통전완료 후에는 전착된 Co박막 표면의 침적전위(-600 mV)를 나타낸다고 판단된다. 그래프에 각 전극전위가 일정한 값에 도달하였다고 생각되는 값을 점선으로 나타내었다. 펄스전류를 통전시킬 때 어떠한 전극전위값도 큰 변화는 없지만, 펄스 수 5까지의 범위에서는 E_{dep} 및 E_{imm} 의 값에 작은 변동이 있는 것을 알 수 있다. 여기에서 T_{on} 일 때의 전극전위와 직전의 T_{off} 일 때의 전극전위(침적전위)의 차이는 1펄스마다 정의되는 석출의 과전압에 관계하는 양이기 때문에, 전착 초기의 변동은 주목해야 한다. 특히, E_{imm} 의 변동은 전착 후의 E_{imm} , 즉 Co의 평형전위보다 낮기 때문에 기판자체의 E_{imm} 의 영향은 아니며, 평형전위의 개념으로 설명할 수 없는 결과이다. 어떠한 메커니즘에 의해 전착초기에 E_{dep} 의 변동이 발생되었지만, Fig. 3(a)에서 정의한 전착초기에서의 E_0 의 변동과 관계가 있다고 판단된다. 또한, 석출의 전류효율을 100%로 가정한 경우, 1펄스로 10 \AA 정도의 박막 두께를 얻었다.

3.3 정전류 펄스법에 의한 Co-Ni합금 전착

Cu기판 위에 같은 방법으로 Co-Ni합금박막을 제작하였으며, 펄스 수는 10~100으로 하였다. Fig. 5(a)는 $I = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 펄스 수가 10일 때의 전극전위 측정결과이다. Fig. 4와 동일하게 기판인 Cu전극의 침적전위(-280 mV)가 펄스전류의 통전 후에는 전착된 Co-Ni합금의 침적전위(-615 mV)를 나타내지만, 각 펄스의 T_{on} 일 때의 전착시의 전극전위(E_{dep}) 및 T_{off} 일 때의 침적전위(E_{imm})가 펄스전류를 통전할 때마다 크게 변동하는 것이 나타났다. 그래프에는 나타내지 않았지만, 보다 많은 펄스전류를 통전시켰을 때에는 Co전착의 경우와 같이 E_{imm} 및 E_{dep} 모두 일정한 값에 도달하였다. 또한, 그래프의 펄스 수 5까지의 E_{imm} 에 주목하면, 각 펄스의 E_{imm} 값은 시간에 대하여 일정한 값을 나타내지 않고, 농도분극의 해

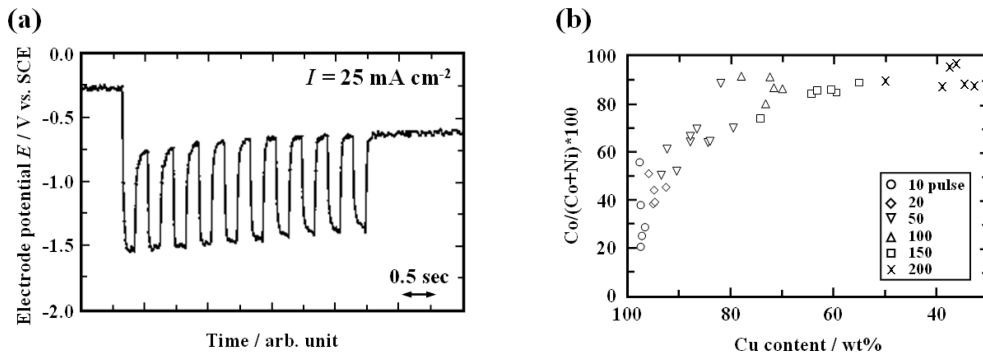


Fig. 5. Electrodeposition of Co-Ni by pulsed current ($I = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). (a) Electrode potential, E during electrodeposition for pulse number 10. (b) Composition of Co in Co-Ni film layers as a function of Cu content (film layer thickness).

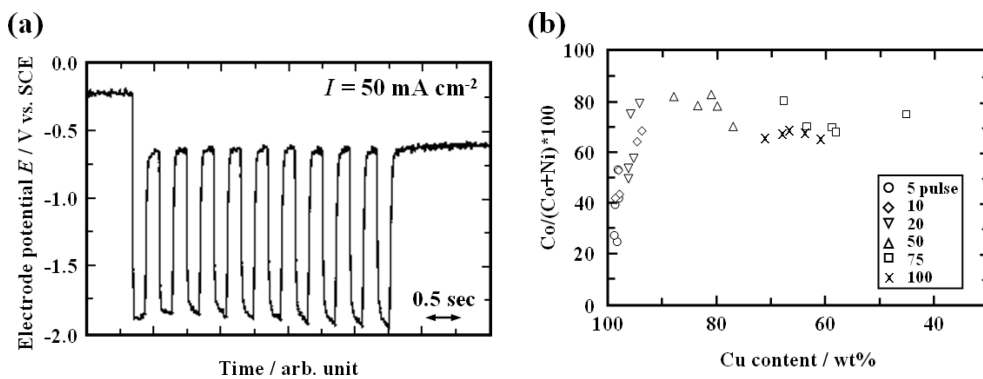


Fig. 6. Electrodeposition of Co-Ni by pulsed current ($I = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). (a) Electrode potential, E . (b) Composition of Co in Co-Ni film layers.

소 및 전착물 표면의 용해를 나타낸다고 판단되는 곡선 형태이지만, 펄스 off의 종료 시에는 거의 일정한 값에 도달하므로, 이 값을 E_{imm} 으로 하였다. Fig. 5(b)는 제작한 박막의 조성분석 결과이다. Co, Ni, Cu원소를 분석하여 Co와 Ni로부터 박막 성분의 함유량을 산출하여 종축에 나타내었다. 횡축의 Cu함유량은 박막 두께에 대응하는 양으로, 100 wt.%는 박막 두께가 0이며, 함유량이 작을수록 박막 두께가 두껍게 되는 것을 의미한다. 또한, 같은 두께를 갖는 시료표면의 다른 장소를 분석한 결과를 하나의 그래프에 나타내었다. 각 시료에서 장소에 따른 조성의 편차는 있지만, 박막의 Co함유량이 적은 쪽부터 20~90 % 정도까지는 연속적으로 변화하며, 펄스 수 100 이상에서는 일정한 값으로 되는 것을 알 수 있다. 또, 동일한 시료에서의 조성편차가 크에도 불구하고, 박막 두께에 대해서는 조성이 연속적으로 변화하는 점으로부터 이 편차는 장소에 따른 박막 두께 편차에 기인한다고 판단된다.

비교를 하기 위하여 $I = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 인 경우의 전극전위 측정결과와 박막의 조성분석결과를 각각 Fig. 6(a) 및 (b)에 나타내었다. Fig. 6(a)와 같이 전착하는 동안 E_{imm}

및 E_{dep} 의 변동은 $I = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 인 경우처럼 크지는 않지만, 전착 초기에 E_{dep} 의 변동이 나타났다. Fig. 6(b)와 같이 박막 내의 Co함유량이 두께에 대해서 20~80 % 정도로 연속적으로 변동하지만, 펄스 수 25에서 조성이 포화되는 점이 Fig. 5(b)에 나타난 결과와는 다르다. 특히, 합금석출의 경우, 합금조성은 전착 시의 전극전위(E_{dep})로 결정되며, 펄스전류 값의 차이에 의해 얻어진 박막 조성의 포화값이 다르다는 것은 설명할 수 있다. 여기에서는 전착초기의 박막 조성의 변동에 주목하기로 한다.

Fig. 5와 Fig. 6을 비교해 보면, 박막 조성의 변동영역은 전착초기의 E_{dep} 및 E_{imm} 의 변동영역과 거의 대응하는 것을 알 수 있다. 따라서 합금욕을 이용한 전착에서, 전착초기에는 전극의 침적전위(E_{imm})가 전극을 구성하는 원소의 조성에 관계하는 양이라는 것을 알 수 있다. 그러나 동일한 욕에서 두꺼운 박막을 제작한 경우에는 Co의 육방최소밀충진구조를 갖는 고용체이었지만, 얇은 박막에서는 상이 분리될 가능성도 있으며, 특히 초기과정에서는 펄스전류의 통전에 따라 조성이 변화한 전극 위에 전착이 일어나 과전압 변화가 예측된다.

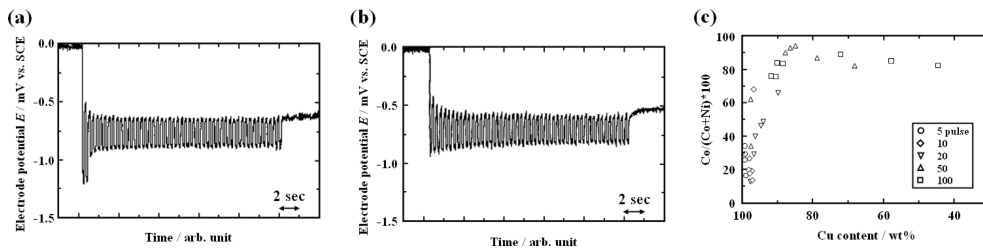


Fig. 7. Electrodeposition of Co and Co-Ni by pulsed current ($I = 25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) on Cu substrate mechanically polished by Al_2O_3 ($0.05 \mu\text{m}$). (a) and (b) Electrode potential, E during electrodeposition of Co and Co-Ni, respectively. (c) Composition of Co in Co-Ni film layers obtained.

3.4 기판의 영향

지금까지는 Co 및 Co-Ni합금 전착의 초기과정에 대한 전기화학적 분석으로 얻은 석출의 과전압 기판과 석출물의 차이가 핵 발생 및 표면형태에 영향을 미치고, 전착막의 조성 및 자기특성을 결정하는 실험결과를 제시하였다. 저자는 정전류전착법에 의한 박막형성에서 동일한 초기과정의 전착거동을 검토하여, 이것이 일반적으로 정의되는 전착의 전극촉매활성과는 다른 기판자체의 전극촉매활성에 지배적이라는 것을 제안하였다.¹⁾ 본 연구의 정전류펄스전착법에서 사용한 펄스 폭 $T_{on} = T_{off} = 10^{-1} \text{ s}$ 는 일반적인 값과 비교하면 큰 값이며, 정전류전착 동안의 과전압 크기를 실제와 비슷하게 평가하기 위한 수단으로서 생각하였지만, 특히 전착 시의 전극전위(E_{dep})에는 T_{off} 일 때의 확산층의 이온농도 회복 등, 펄스전착에 특유한 전착거동이 포함된 정보를 얻을 가능성이 있다. 또 석출의 과전압은 분극곡선에서 정의한 과전압으로부터 수소발생 등의 부반응의 석출에 관계하는 과전압, 용액저항의 성분을 빼 과전압으로 정의되어야 한다. 또한, 펄스전류 통전 시의 E_{imm} 과 분극곡선으로 정의한 E_0 및 E'_0 과의 대응이 불완전하다. 따라서 현 단계에서는 석출의 과전압만을 정량적으로 평가할 수 없으므로, 전극의 촉매활성의 관계를 논의할 수 없다. 또 본 실험에서 실시한 것과 같이 샌드페이퍼로 기계연마한 기판 표면 부근에는 표면거칠기에 의해 표면적이 증가하여 겉보기 상의 전류밀도 크기가 전착초기에서 다르다는 것이 예측되었기 때문에 알루미나 연마분말로 표면을 평탄하게 처리한 기판을 사용하여 조사하였다.

Fig. 7(a)와 (b)는 Co 및 Co-Ni합금용을 이용하여 $I = 25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 펄스 수 5~100의 범위에서 정전류 펄스를 통전시켜 전착막을 제작하여 전극전위를 측정할 결과이다. 단, 그래프는 펄스 수 50인 경우만을 나타내었다. Fig. 7(a)와 같이 Co전착인 경우에는, 전착 시의 전극전위(E_{dep})가 초기의 2펄스에서는 매우 낮은 값을 나타내지만, 이후에는 높게 연속적으로 이행하여 안정하게 된다. 또, 침적전위(E_{imm})는 -500 mV 에서 -650 mV 까지 매우 넓은 범위에서 연속적으로 변동한다. 이 결과는 Fig.

4에 나타난 결과와는 우수한 대응성을 나타내지 않았으며, 전착거동이 기판표면 형상에 많은 영향을 미친다는 것을 시사한다. 특히, 초기의 수 펄스에서 관찰된 E_{dep} 및 E_{imm} 의 상이한 점은, Co전극 상으로의 Co전착에서는 나타나지 않았으며, 농도분극의 생성 및 해소에 기인한다고 판단된다.

Fig. 7(b)에 나타난 Co-Ni합금 전착의 경우도 전착 초기의 E_{dep} 는 낮게 이행하고, E_{imm} 는 높게 이행하며, 변동 영역은 40~50펄스 정도까지 미친다. 이 E_{imm} 의 거동은 Fig. 5(a)에 나타난 결과와는 대응하지 않는다. Fig. 7(c)는 제작한 전착막의 조성분석결과이다. 박막 내의 Co함유량은 17.5~90% 정도까지 연속적으로 변동하며, 변동 영역은 전착 동안 전극전위 변동영역과는 대응하고 있다. 그러나 Fig. 5(b)의 결과와 비교해 보면, 박막의 조성은 어느 경우에도 Ni-rich로부터 Co-rich로 변동하는 것을 나타내고 있음에도 불구하고, T_{off} 일 때의 침적전위의 변동이 전혀 다른 경향을 나타내고 있다. 일반적으로, 기판표면의 형상이 다르면 핵발생 사이트가 다르고, 평활한 면에서는 핵발생이 일어나기 어렵다. 따라서 전착 초기단계에서는 기판물질의 영향을 받게 되며, 평가한 E_{imm} 은 석출물과 기판인 Cu와의 평균적인 양일 가능성이 있다. 또, 전착 초기단계에는 산화물이나 수산화물이 형성될 가능성, 기판원소가 전착층으로 확산하여 합금을 형성시킬 가능성도 있다. 특히, 결정립 형태가 전착 초기 과정에 미치는 영향도 생각할 수 있다. 이와 같은 현상은 전착초기에서의 전극전위변동과 관계가 있다고 추측된다. 그러나 E_{imm} 의 거동은 이와 같은 현상을 반영시킨 결과이며, 전극의 촉매활성을 논의하기 위해서는 전착과정에서의 E_0 의 거동을 직접 평가할 필요가 있다. 또, Fig. 7(b)의 결과에서는 펄스전류를 통전시킨 후의 전극전위가 높게 변위하고 있지만, 완화시간을 고려하면 전착 후 표면에 형성된 흡착층 또는 수산화물 등의 영향을 생각할 수 있다.

Fig. 8은 펄스 수 5~100으로 제작한 Co막의 AFM상이다.

펄스 수가 5일 때는 입경 100 nm 및 650 nm 정도의

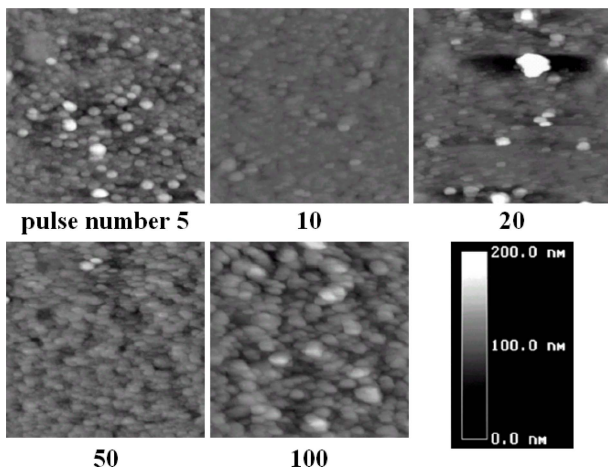


Fig. 8. AFM images of Co deposits for pulse number 5~100 ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$). Indicator means the level of height.

결정립으로 구성되어 있지만, 펄스 수가 10일 때는 300 nm의 결정립뿐이다. 펄스 수 20~100의 범위에서는 500~800 nm 정도까지 결정립 크기가 커지며, 석출의 과전압이 매우 넓은 범위에서 연속적으로 변동한다. 특히, 펄스 수가 5인 초기단계에서 커다란 입경이 나타난 것은 Fig. 7(a)에 나타낸 전착초기의 전극전위(E_{dep})가 비정상적으로 변동하는 것과 관계가 있다고 판단된다. 이와 같이, 입자의 형태가 전극의 촉매활성에 많은 영향을 미친다는 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는, 다결정 Cu기판 위에 Co 및 Co-Ni합금전착의 초기과정에 대하여 전극의 촉매활성에 관계하는 석출의 과전압을 평가하는 것에 의해 검토하였다. Co

전착에서는 표면형태, 자기특성이 박막 두께에 의존하여 변화하며, 전극전위 변동과의 관계를 나타내었다. 또한, Co-Ni합금전착에서는 박막 조성이 연속적으로 변동하며, 변동영역과 전극전위의 변동영역과 우수한 일치성을 나타내었으며, 어느 경우에도 기판의 형상이 많은 영향을 미친다는 결과를 얻었다.

References

1. C. S. Han, C. H. Chun and S. O. Han, Korean J. Mater. Res., **19**, 319 (2009).
2. S. Wang, Y. He, J. Zou, Y. Jiang, J. Xu, B. Huang, C. T. Liu and P. K. Liaw, J. Crys. Grow., **306**, 433 (2007).
3. H. Tang, L. Zhu, Z. Ye, H. He, Y. Zhang, M. Zhi, F. Yang, Z. Yang and B. Zhao, Mater. Lett., **61**, 1170 (2007).
4. J. Woltersdorf and E. Pippel, Thin Solid Films, **116**, 77 (1984).
5. J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, A. Duk, A. Kwasniewski, S. B. Anooz, G. Wagner, A. Devi and R. Fornari, Thin Solid Films, **520**, 239 (2011).
6. A. Molenaar and J. W. G. de Bakker, J. Electrochem. Soc., **136**, 378 (1989).
7. N. A. Pangarov and G. S. Sotirova, Galvanotechnik, **66**, 821 (1975).
8. P. Cettou, P. M. Robertson, and N. Ibl, Electrochim. Acta, **29**, 875 (1984).