

무전해 Co-Mn-P 합금 도금층의 자기적 특성

윤성렬 · 한승희* · 김창욱*

한국과학기술연구원 금속연구부

*광운대학교 화학공학과

Magnetic Properties of Electroless Co-Mn-P Alloy Deposits

S.R. Yoon, S.H. Han* and C.W. Kim*.

Metals Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

*Dept. of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701

(1998년 9월 2일 받음, 1999년 1월 6일 최종수정본 받음)

초 록 합금박막형 자기기록매체의 제작방법은 스퍼터링과 무전해 도금방법이 주로 이용되고 있으며, 미국이나 일본 등에서는 스퍼터링 방법에 비하여 대량생산이 용이하고, 도금조건에 따라 다양한 특성의 합금박막을 제조할 수 있는 무전해 도금방법을 이용한 합금자성박막에 대하여 많은 연구를 하고 있지만 국내에서는 이에 관한 연구가 매우 미약한 실정이다. 따라서 이 연구에서는 차아인산이수소나트륨을 환원제로 사용한 무전해 도금법을 이용하여 corning glass 2948 유리기판 위에 Co-Mn-P 도금층을 제조할 때, pH 및 온도에 따른 석출속도, 합금조성 및 미세구조와 자기적 특성을 고찰하였다. 무전해 Co-P 도금층은 석출전위에 따라 산성에서 석출되지 않고 알칼리성에서만 환원석출반응에 의해 형성되었으며, 석출속도는 pH와 온도가 증가할수록 상승하여 pH 10, 온도 80°C 일 때 가장 우수하였다. 자기적 특성은 pH 9, 온도 70°C 일 때 보자력 870Oe, 각형비 0.78로 가장 우수하였으며, 이때, Co-P 도금층의 인(P)의 함량은 2.54%, 두께는 0.216 μ m였다. 결정배향은 β -Co의 fcc는 발견되지 않았고, α -Co의 hcp (1010), (0002), (1011) 방향의 결정배향을 확인할 수 있었으며, (1010), (1011) 방향이 우선 배향한 것으로 보아 수평자기벡터를 형성함을 확인할 수 있었다. 무전해 Co-Mn-P 도금층은 Co-P 도금층에 비해 보자력의 경우 100Oe 정도 증가하였지만, 각형비에 있어서는 큰 변화가 없었고, 결정배향 또한 Co-P 도금층과 마찬가지로 α -Co (1010), (1011) 방향이 우선 배향하여 수평자기벡터를 형성함을 확인할 수 있었다.

Abstract Usually sputtering and electroless plating methods were used for manufacturing metal-alloy thin film magnetic memory devices. Since electroless plating method has many merits in mass production and product variety compared to sputtering method, many researches about electroless plating have been performed in the United State of America and Japan. However, electroless plating method has not been studied frequently in Korea. In these respects the purpose of this research is manufacturing Co-Mn-P alloy thin film on the corning glass 2948 by electroless plating method using sodium hypophosphite as a reductant, and analyzing deposition rate, alloy composition, microstructure, and magnetic characteristics at various pH's and temperatures. For Co-P alloy thin film, the reductive deposition reaction occurred only in basic condition, not in acidic condition. The deposition rate increased as the pH and temperature increased, and the optimum condition was found at the pH of 10 and the temperature of 80°C. Also magnetic characteristics was found to be most excellent at the pH of 9 and the temperature of 70°C, resulting in the coercive force of 870Oe and the squareness of 0.78. At this condition, the contents of P was 2.54% and the thickness of the film was 0.216 μ m. For crystal orientation, we could not observe fcc for β -Co. On the other hand, (1010), (0002), (1011) orientation of hcp for α -Co was observed. We could confirm the formation of longitudinal magnetization from dominant (1010) and (1011) orientation of Co-P alloy. For Co-Mn-P alloy deposition, coercive force was about 100Oe more than that of Co-P alloy, but squareness had no difference. For crystal orientation, (1010) and (1011) orientation of α -Co was dominant as same as that of Co-P alloy. Likewise we could confirm the formation of longitudinal magnetization.

1. 서 론

최근에는 하드디스크 및 고밀도 기록용 자기기록매체로 금속박막형 매체가 많이 사용되고 있으며, 이러한 금속박막형 자기기록매체는 코발트를 주체로 하는 합금계 박막이 고밀도 자기기록의 특징을 살려서 자기드럼, 자기디스크, 자기테이프 등 주로 컴퓨터용 보조기록장치로 사용되고 있다.

이와같이 기록매체로 이용되는 합금자성박막은 일반적으로 보자력(Hc)이 100Oe 이상인 경질자성막과 100Oe 이하인 연질자성막으로 크게 나뉘어지며, 그 제작법은 진공증착, 스퍼터링(sputtering) 등의 물리적 방법과 전기도금, 무전해도금 등의 수용액을 사용하는 화학적 방법으로 나뉘어진다. 이 중에서 무전해도금법에 의한 자기기록매체의 제작은, 매체의 고밀도화에 필요한 고보자력(high coercive

force) 과 각(squareness) 형성이 양호한 균일한 막두께의 자성박막을 얻을 수 있고 대량생산이 가능하다는 이유 때문에 일찍부터 연구대상이 되어왔다.¹⁾

이와 같은 무전해도금법에 의한 자성박막의 연구는 1962년 R.D. Fisher²⁾에 의해 시작되었고, 1966년부터 미국에서는 IBM³⁾을 중심으로 하여 컴퓨터에 이용하는 연구가 활발히 진행되었다.

이 연구에서는 자기기록매체의 소형화에 따라 알루미늄 기판의 대체가 가능한 유리 기판위에 무전해 도금법을 이용한 자성층의 형성 가능성을 확인하고자, 자성층을 제조하여 그 미세구조와 자기적 특성을 분석, 고찰하였다. 또한 무전해 Co-P 도금시 가장 우수한 석출속도, 밀착력, 자기특성 등을 나타내는 도금조건(즉, 도금용액의 pH와 온도)을 기준으로 하여 금속염(MnSO₄)의 농도를 변화시키면서 형성한 Co-Mn-P 합금 도금층의 석출속도, 합금조성, 인(P)의 함유량 및 미세구조 변화에 따른 자기적 특성을 분석하여, 수평 또는 수직자기기록매체에 응용할 수 있는 방법을 고찰하여 보았다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 시약

이 연구에서 사용한 코발트를 주체로 하는 무전해 도금용액의 조성은, A. Brenner,⁴⁾ G. Gutzeit,⁵⁾ L.F. Spencer,⁶⁾ G.O. Mallory⁷⁾ 등이 제시하였던 도금용액의 조성과 지금까지 계속 연구해 왔던 연구 결과를 바탕으로 선택하였다. 예를 들면, 금속염에 대한 환원제의 비율은 차아인산이수소나트륨의 경우, G. Gutzeit⁵⁾에 의하면 0.25~0.6, L.F. Spencer⁶⁾는 0.3~0.4의 비율이 용액의 불안정성을 막아 줄 수 있는 적정비라고 보고했으며, 지금까지의 연구 결과에서도 무전해 도금에 있어 금속염에 대한 환원제는 몰비율로 2배 정도일 때 도금속도 및 도금용액이 안정하다고 판단되었다. 따라서 금속염을 0.1M로 선택했을 경우 환원제는 0.2M 정도가 적정비라 판단되었으며, 착화제의 경우는 G. O. Mallory⁷⁾가 주장했던 방법을 기준으로 선정하였다.

이러한 기준에 의하여 무전해 도금용액을 만들기 위한 금속염으로는 황산코발트[CoSO₄·7H₂O] (0.1mol/l), 황산망간[MnSO₄] (0.02~0.10mol/l)을 사용하였고, 환원제로는 차아인산이수소나트륨[NaH₂PO₂·H₂O] (0.2mol/l)을 사용하였다. 도금효과를 향상시키고 도금용액의 자기분해를 방지하기 위한 착화제와 안정제로는 각각 구연산나트륨[Na₃C₆H₅O₇·2H₂O] (0.2mol/l)과 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄] (0.5mol/l)을 사용하였다. pH 9, 온도 70℃, pH 조절제로는 28% 암모니아수[NH₃·OH] (9mol/l)를 사용하여 무전해 코발트 도금용액에 MnSO₄를 첨가할 때, 코발트 도금층의 합금조성, 인(P)의 석출량 등을 확인하고, 이에 따라 결정배향 및 회절강도의 변화와 자성특성을 확인하였다. 도금에서는 물의 청정도가 중요하기 때문에 도금용액을 만들기 위해 사용한 증류수는 2차 증류하여 이온교환수지를 통과시킨 것으로서 비전기 저항값이 5×10⁶(Ω·m) 이상인 것을 사용하였다. 실험에 사용된 시약

은 모두 1급이었다. 또한 자성층 형성을 위한 기판(substrate)으로는 유리를 선택하였는데, 그 이유는 현재 사용되고 있는 알루미늄 합금과 같은 금속재질은 자기기록매체의 소형화에 따라 두께가 얇아져야 하나, 두께가 얇아지면 변형될 가능성이 있으므로 이러한 금속기판의 대체 가능성을 모색하는 한편 유리의 표면 편평도가 금속재질에 비하여 우수하기 때문이었다. 사용된 유리기판은 corning glass 2948이었으며, 시편의 크기는 75×25×0.96(mm)였다.

2.2 도금효과 측정방법

2.2.1 석출속도 및 두께측정

무전해 도금에서는 기판의 각 부분에 균일하게 도금층이 형성되기 때문에 간단히 석출량으로 두께를 계산할 수 있다. 이 연구에서는 코발트의 석출량으로부터 두께를 산출하였으며, 또한 도금층의 단면을 SEM을 이용하여 5만배 확대하여 측정·확인하였다.

석출량으로부터 계산한 두께측정 방법은 코발트의 비중을 8.9로 하여 식(1)에 의하여 구하였다.

$$\text{Thickness} = \frac{\text{Weight}}{\text{Density} \times \text{Area}} \quad (1)$$

2.2.2 도금층의 합금조성 측정

도금용액의 농도, pH, 온도에 따라 석출된 도금층의 조성 및 석출된 도금층의 자기적 특성에 영향을 미치는 Mn의 함량 및 환원제로 인하여 금속과 함께 석출되는 인(P)의 함량을 확인하기 위하여 ICP-AES와 EDX를 이용하여 성분을 분석하였으며, ICP-AES를 통하여 분석된 성분들은 보통 ppm으로 나오는데 이것을 용액의 부피와 용해시킨 금속의 질량으로 환산하여 도금층에 함유된 성분을 wt.%로 얻을 수 있었다.⁸⁾

2.2.3 자기적 특성 측정

무전해 코발트 도금층이 형성된 기판을 10×10(mm)로 절단한 뒤, 진동형 자력계(vibrating sample magnetometer)에서 도금층에 외부자장을 10KOe까지 인가하면서 얻은 자기이력곡선으로부터 보자력 및 각형비를 구하였다.

2.2.4 X-선 회절분석

도금층의 미세조직 변화를 확인하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선 회절분석은 tube voltage 20mA에 구리타겟을 사용했으며, 주사각도는 20~80°범위에서 5°/min.으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무전해 Co-P 도금

3.1.1 pH 변화에 따른 석출속도 및 인(P) 함량의 변화

차아인산이수소나트륨(NaH₂PO₂)을 환원제로 사용하는 무전해 도금에서는 환원제로 인하여 도금층에 인(P)이 함께 석출된다.^{9,10)} 예를 들면, 무전해 니켈 도금의 경우에는 인(P)의 석출량이 pH 및 온도에 따라 대략 5~12% 정도 니켈과 함께 석출되고, 석출된 인(P)은 니켈의 결정배향을 방해하는 요소로 작용한다. 따라서 무전해 니켈 도금보다 석출조건이 까다로운 무전해 코발트 도금에서 pH가 무전해 코발트 도금층의 석출속도, 결정배향성 및 자기적 특성

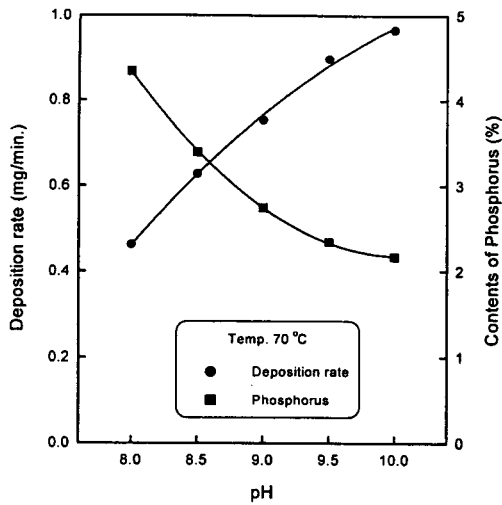


Fig. 1. Variation of the P content and the deposition rate with various pH.

과 도금층에 포함되는 인(P)의 함량에 어떤 영향을 미치는가를 확인하였다. 그림 1에서 보면 pH 7에서는 도금층을 형성하지 못하였고, 그 외에는 pH가 증가할수록 석출속도가 증가하였다. 그러나 pH 11에서는 과도한 양의 암모니아수에 의한 수산화 코발트의 생성으로 도금용액이 불안정해지면서 자발적 분해를 일으켰다. pH에 따른 무전해 Co-P 도금층의 표면특성은 사진 1에서 보는 것과 같이 pH 8에서는 석출입자들이 성장하지 못하고 코발트핵의 형태로 남아 있었으며, pH 9와 pH 10에서는 석출입자들이 잘 발달되어 조밀하고, 평활도도 우수한 것으로 확인되었다. 그러나 pH 10에서는 pH 9에 비하여 석출속도도 우수하고, 조직도 치밀하였지만 결정배향의 회절강도가 pH 9보다는 덜 발달하였으며, 두께도 급속한 반응으로 인하여 pH 9보다는 균일하지 못하였다.

3.1.2 온도변화에 따른 석출속도 및 인(P) 함량의 변화

pH변화에 따른 석출속도와 도금층의 표면 등을 검토한 결과 pH 9일 때 가장 적당하다고 판단되었기 때문에 pH

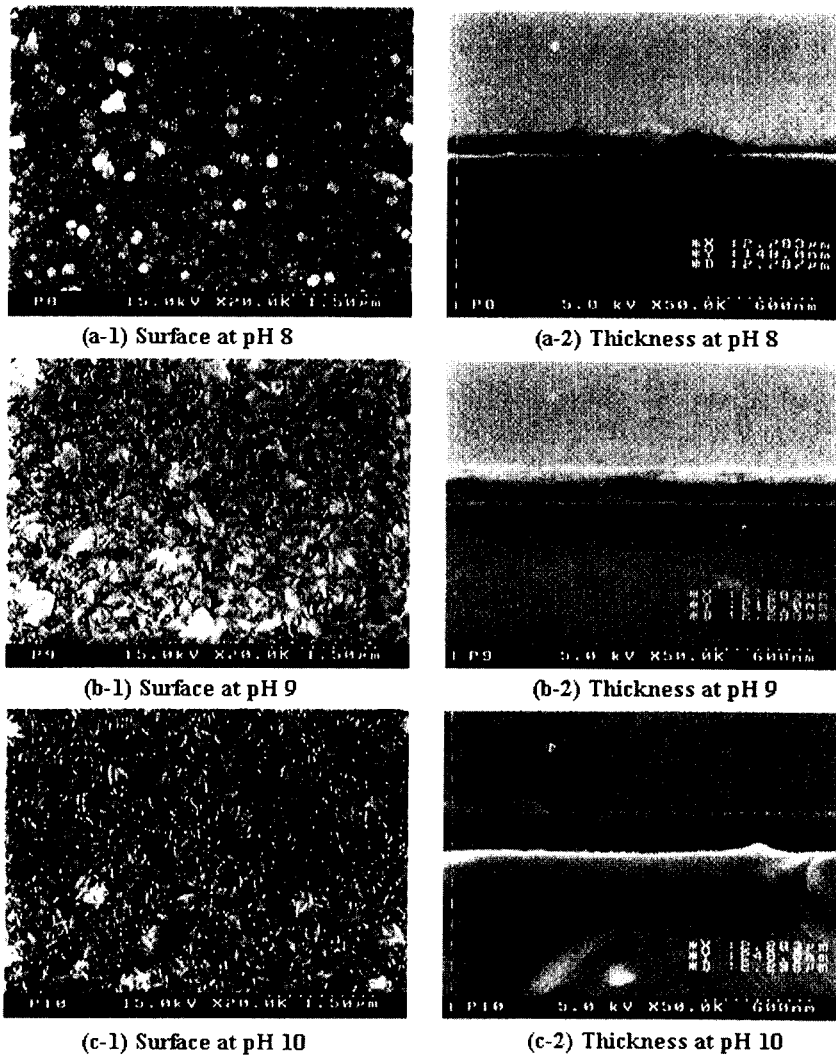


Photo 1. Surface and thickness of electroless Co-P plating with various pH.

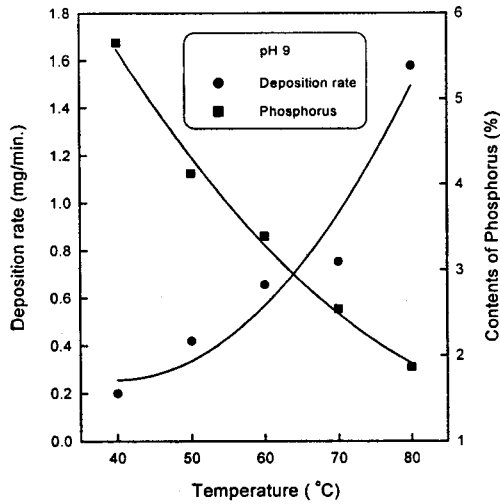


Fig. 2. Variation of the P content and the deposition rate with various temperature.

를 9로 고정하고, 온도가 무전해 코발트 도금층의 석출속도, 자기적 특성 및 결정 배향성과 코발트 도금층에 포함되어 있는 인(P)의 석출량에 어떤 영향을 미치는가를 확인하기 위하여 온도를 40~90°C까지 10°C씩 변화시켜 도금층을 형성하였으며, 이에 대한 결과를 그림 2에 나타내었다. 단지 석출량으로만 판단한다면 80°C가 좋았으나, 80°C에서 석출된 도금층은 급속한 반응으로 인하여 표면 밀착력 등이 상대적으로 불량하였기 때문에 적당한 온도라고 판단하기 어려웠고, 오히려 70°C에서 도금층의 밀착력이 우수하고 결정배향 상태도 좋았다. 90°C에서는 급격한 반응으로 인한 도금용액의 분해반응으로 도금층을 형성하지 못하였다. 이 외에 비교적 낮은 온도인 40°C와 50°C의 경우에는 반응에 충분한 에너지를 갖지 못하기 때문에 사진 2의 (a-1)에 나타난 것과 같이 코발트 금속의 석출입자가 성장하지 못하고 형성 단계에서 멈추었고, 60°C 이상에서는

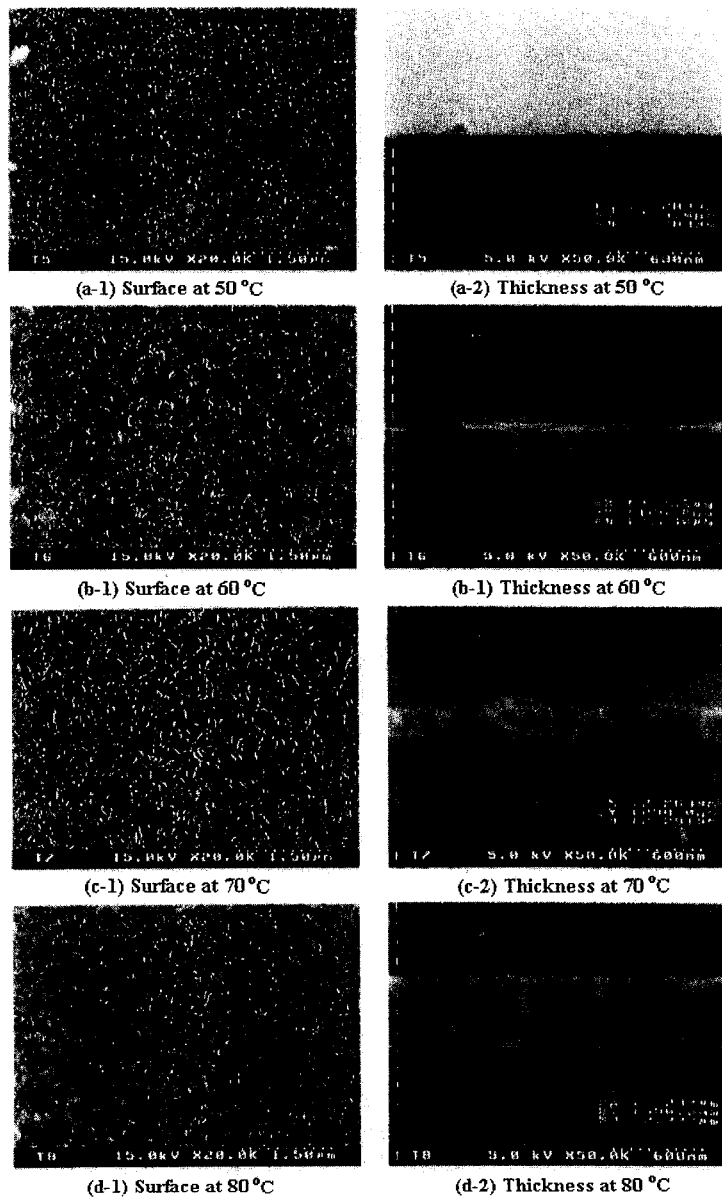


Photo 2. Surface and thickness of electroless Co-P plating with various temperature.

사진 2의 (b-1)에 나타난 것과 같이 코발트 금속의 석출입자가 어느 정도 형성되었으나, 결정배향의 상태가 좋지 않았다. 이와 같은 온도변화에 따른 무전해 Co-P 도금층의 표면특성 및 두께의 변화는 사진 2에 나타내었다.

온도에 따른 인(P)의 석출량은 pH를 변화시킬 때와 마찬가지로 코발트의 석출속도가 증가할수록 인(P)의 함량은 감소하였으며 온도에 따라 2~5% 정도만 코발트와 함께 석출되었다.

3.1.3 무전해 Co-P 도금층의 미세조직

그림 3에서 보면, pH 8일 때는 pH 9와 외관상으로는 차이가 없었으나, 결정배향은 일어나지 않았다. 따라서 사진 1의 (a-1)에서 보면 pH 8에서 결정배향이 일어나지 않은 이유는 석출입자가 20 Å보다 작은 미립자를 형성하였기 때문이다. pH 9에서는 충분한 회절강도를 나타내었으며, 이때의 결정배향면 또는 배향축이 (1010), (0002), (1011)상태로서 α-Co의 hcp 구조임이 확인되었다. 또한 pH 10에서는 급격히 회절강도가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이와 같이 회절강도가 감소하는 이유는 사진 1의 (c-1) 표면사진에도 나타나듯이 석출입자의 미세화 때문이라 생각되었다. 그리고 무전해 코발트 도금에서 pH 9를 기준으로 도금용액의 온도변화에 따른 결정배향을 관찰한 결과는 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 40°C, 50°C, 60°C에서는 비결정형으로 확인되었으며, 이는 도금용액의 온도조건이 맞지 않아 금속코발트의 석출입자가 완전히 발달하지 않은 이유 때문이라 생각되었다. 이와 같은 현상은 사진 2에서 확인할 수 있으며, 온도가 70°C, 80°C인 경우에는 α-Co의 결정배향이 잘 발달된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 도금용액의 온도가 80°C일 때는 결정배향에 있어서는 70°C와 차이가 없었고, 도금속도 측면에서는 70°C에 비하여 2배정도로 월등히 우수하였지만, 급격한 반응으로 인하

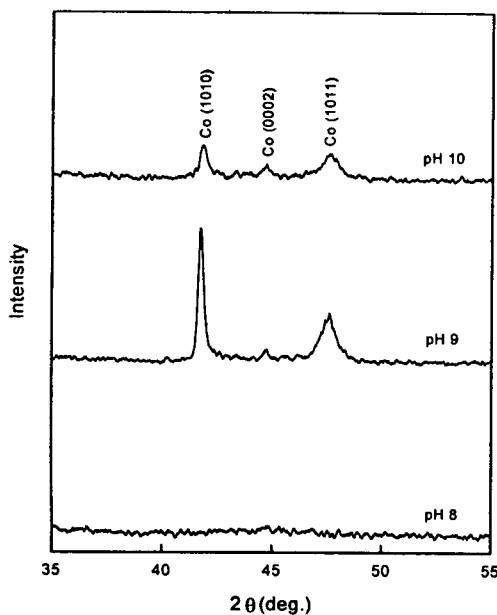


Fig. 3. XRD patterns of electroless Co-P plating with various pH.

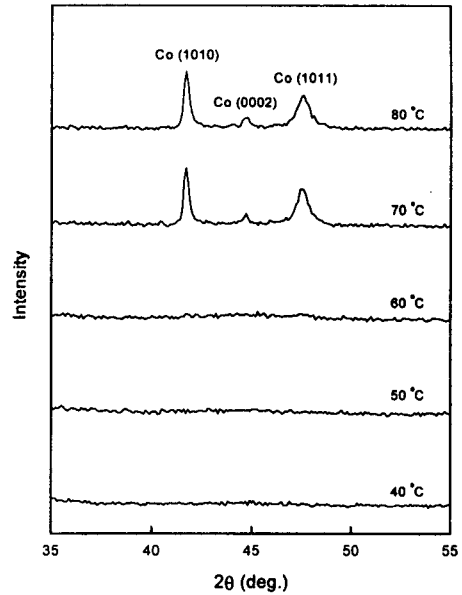


Fig. 4. XRD patterns of electroless Co-P plating with various temperature.

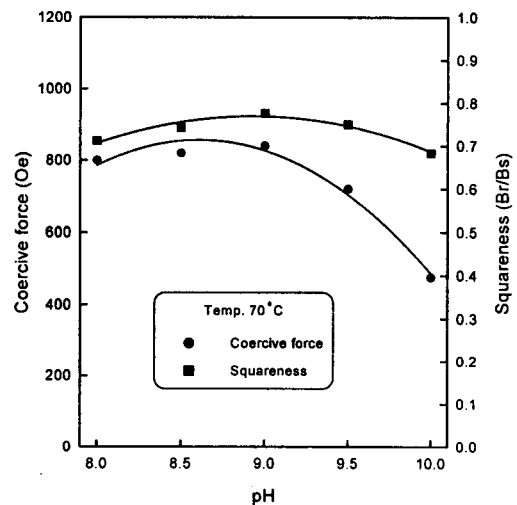


Fig. 5. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various pH.

여 도금층의 밀착력 등이 상대적으로 불량하였다.

3.2 무전해 Co-P 도금층의 자기적 특성

3.2.1 pH 변화에 따른 보자력과 각형비의 변화

무전해 도금에서 가장 중요한 인자로 작용하는 pH와 도금온도에 따른 자성특성의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 pH 8에서 pH 9까지는 보자력 값이 820 ± 200e로 큰 변화가 없었으나, pH 10에서는 보자력값이 476Oe으로 pH 9에 비해 거의 1/2로 감소하였다. 그러나 각형비에 있어서는 0.776으로 pH 변화에 따라 크게 변화하지는 않았지만, pH 10에서는 0.683으로 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 pH가 증가하면서 보자력이 감소하는 것은 코발트 도금층의 석출입자가 미세화되었기 때문이다.

3.2.2 온도변화에 따른 보자력과 각형비의 변화

무전해 Co-P 도금용액의 pH를 9로 고정시키고 온도에 따른 자기적 특성에 관하여 고찰하였으며, 이에 대한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보면, 40°C에서 석출된 도금층의 보자력은 300Oe이었고, 50°C에서는 480Oe, 70°C에서는 870Oe으로 온도가 증가할수록 보자력이 증가하는 경향을 나타내었지만, 80°C에서는 석출입자가 미세화되어 보자력값이 760Oe으로 약간 감소하는 경향을 보였다. 그러나 각형비에 있어서는 0.7 ± 0.05 범위에서 큰 변화가 없었다. 이와 같은 결과를 볼 때, 무전해 코발트 도금층의 자기적 특성은 결정배향의 회절강도보다는 인(P)의 함유량에 따른 석출입자의 크기에 따라 변화하는 것으로 생각되었다.

3.2.3 도금층 두께에 따른 보자력과 각형비의 변화

이 연구에서 제조된 무전해 Co-P 도금층은 α-Co (0002) 면이 면내에 수평하게 배향되었기 때문에 수평자기

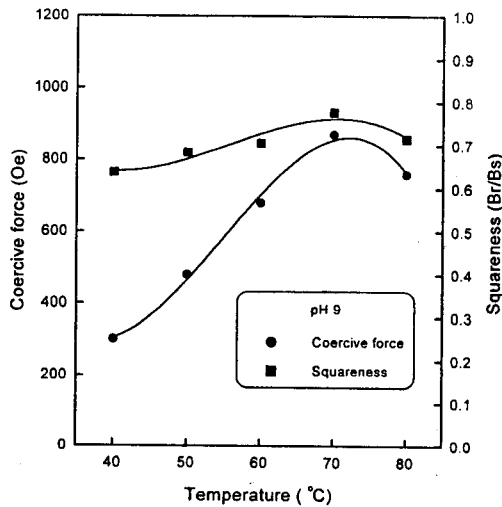


Fig. 6. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various temperature.

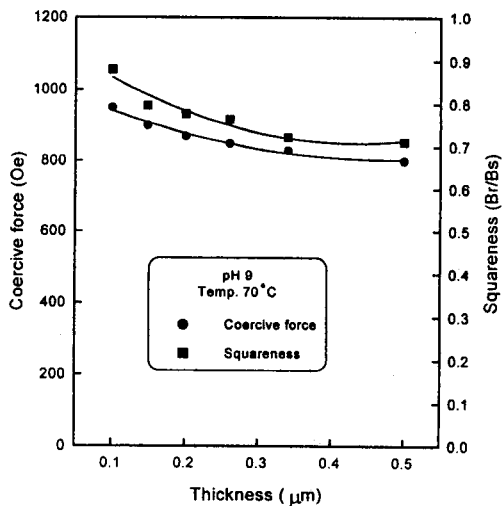


Fig. 7. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various thickness.

기록매체에 응용할 수 있다. 그러나 수평자기기록매체로 두께에 따라 반자계를 형성하기 때문에 두께에 따른 자성특성에 대하여도 확인하였으며, 이에 대한 결과는 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보면 보자력은 0.1μm일 때 950Oe, 0.2μm일 때 870Oe, 0.5μm에서 800Oe으로 두께에 따라 100Oe 정도씩 감소하는 경향을 나타내었고, 각형비 또한 보자력이 감소함에 따라 감소되어 0.1μm일 때는 0.879였던 것이 0.5μm이 되면서 0.711로 0.168 정도의 차이를 보였다.

3.3 무전해 Co-Mn-P 합금도금

3.3.1 MnSO₄ 농도변화에 따른 합금조성의 변화

무전해 Co-Mn-P 도금층의 합금조성은 ICP-AES와

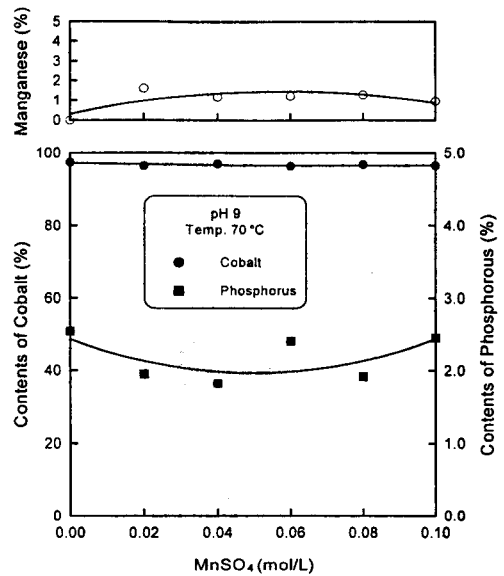


Fig. 8. Metal compositions of electroless Co-Mn-P plating with various MnSO₄ concentration.

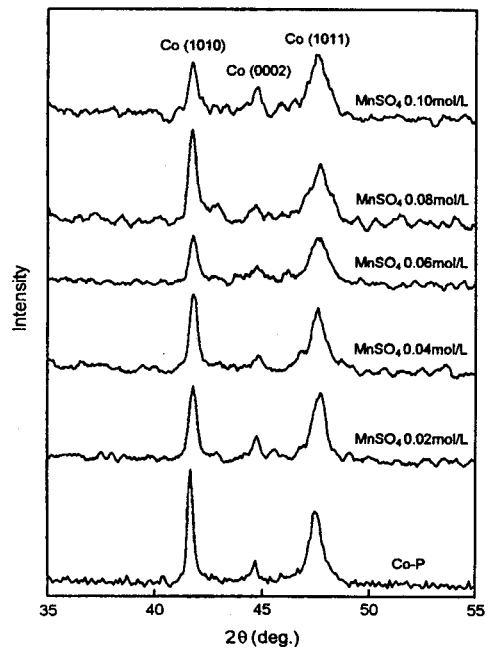


Fig. 9. XRD patterns of electroless Co-Mn-P plating for various MnSO₄.

EDX로 분석하였으며, 이에 대한 결과를 그림 8에 나타내었다. 연구결과 도금층의 석출속도는 무전해 Co-P 도금의 석출속도와 차이가 없었으며, 인(P)의 석출량 또한 2% 정도로 pH 9, 온도 70°C의 무전해 Co-P 도금층의 인(P)의 석출량과 차이가 없었다. 그러나 Mn의 석출량은 $MnSO_4$ 의 몰비에 관계없이 2% 미만으로 석출되었다. 이와 같이 첨가량에 관계없이 2% 미만의 석출량을 보이는 것은 Mn의 전극전위¹¹⁾가 Mn^{2+} 일 때 -1.185, Mn^{3+} 일 때 -0.283으로 표준수소전극전위에 비해 낮기 때문에 무전해 도금에서 석출량이 작게 나타나는 것이라 생각되었다.

3.3.2 무전해 Co-Mn-P 도금층의 미세조직

Mn의 결정구조는 bcc 구조의 α , δ 형과 simple cubic의 β 형, fcc의 γ 형 4가지가 존재하는데, 그림 9의 XRD 측정 결과를 보면 무전해 Co-Mn-P 도금층에서 Mn의 결정배향은 나타나지 않고, 무전해 Co-P 도금과 마찬가지로 α -Co(0002) 방향이 면내에 수평하게 발달하는 경향을 보였고, 회절강도는 약간 낮은 경향을 보였다. 이와 같이 회절강도가 낮아지면서 회절피크의 반가폭이 무전해 Co-P 도금층에 비하여 넓어지고 유연한 현상을 나타내는 것은 Co-

Mn-P 도금층의 석출입자에 어떠한 요인이 작용된 것으로 사료되며, 사진 3에서 보면 $MnSO_4$ 몰비의 변화에 따른 석출입자는 변화가 없음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과로 보아 무전해 Co-Mn-P 도금층은 무전해 Co-P 도금층과 마찬가지로 α -Co(0002) 방향이 면내에 수평하게 발달하였으므로 수평자기기록매체는 응용할 수 있으나 수직자기기록매체는 응용이 어려울 것으로 보인다.

3.3.3 무전해 Co-Mn-P 도금층의 자기적 특성

무전해 Co-Mn-P 도금층은 무전해 Co-P 도금층에 비해 석출입자의 크기만 약간 증가하였고, $MnSO_4$ 의 몰비에 관계없이 Mn의 석출량도 2%미만이었으며, 결정배향 또한 무전해 Co-P 도금층과 비교하여 변화가 없다. 무전해 Co-P 도금층의 보자력은 8700e이었고, 각형비는 0.776이었으나 무전해 Co-Mn-P 도금층은 $MnSO_4$ 의 몰비에 관계없이 보자력은 약 9000e이었고, 각형비는 0.807로 약간 상승하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 자기적 특성이 증가하는 것은 무전해 Co-P 도금에 비하여 석출입자가 증가하였기 때문이며, 이와 같은 자기적 특성의 결과는 그림 10

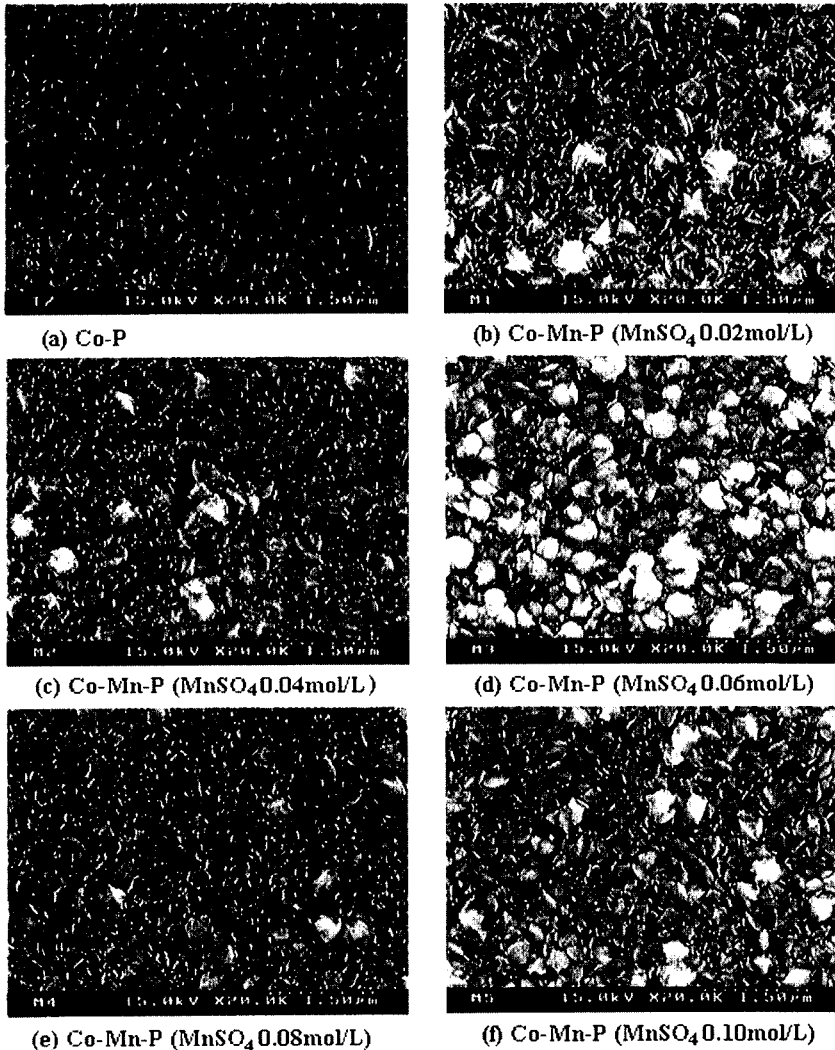


Photo 3. Surface of electroless Co-Mn-P plating.

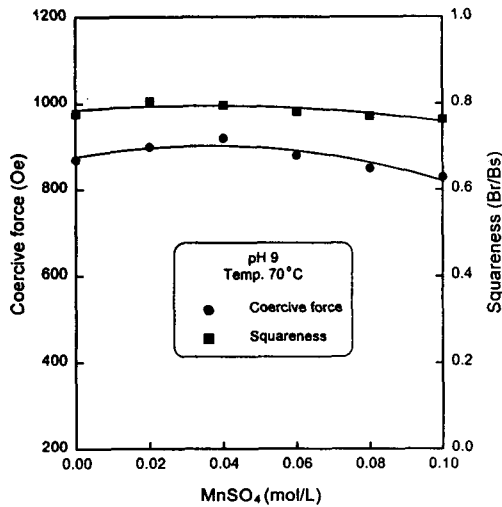


Fig. 10. Magnetic properties of electroless Co-Mn-P plating with various MnSO₄.

에 나타내었다.

4. 결 론

Corning glass 2948을 기관으로 하여 환원제로 차아인산이수소나트륨을 사용하고, pH조절제로 28% NH₄OH, 착화제로 구연산나트륨을 사용한 무전해 코발트 도금에서 pH와 온도가 도금층에 미치는 영향을 파악하여 자기기록매체에 사용하기 위한 무전해 코발트 도금의 적정 도금조건을 확립하였다. 이러한 결과를 바탕으로 무전해 코발트 도금에 MnSO₄를 첨가하여 무전해 3원 합금 도금층을 형성하고 ICP-AES, SEM, XRD 등을 이용하여 합금박막의 석출속도, 합금조성 및 미세구조를 관찰하였으며, 이에 따른 자기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 무전해 코발트 도금층을 형성할 때, 석출속도와 합금 조성 및 결정배향성 등을 종합적으로 판단한 결과 pH 9, 온도 70°C일 때 가장 우수한 특성을 나타냈으며, 도금층 두께는 10분간 도금하였을 때 0.216μm였고, 인(P)의 석출량은 2.540%였다.

2) pH 9, 온도 70°C의 도금조건에서 제조된 무전해 코발트 도금층의 결정배향은 (1010), (1011)방향으로 우선 배향된 α-Co hcp 결정구조를 가지고 있다. 이러한 결정구조는 면내에 수평하게 배향된 것으로 수직자기기록매체로는 적합하지 않고, 수평자기기록매체에 응용할 수 있으며, 이 때의 보자력은 870Oe, 각형비는 0.78이었다.

3) 무전해 Co-Mn-P 도금의 경우에는 MnSO₄의 첨가량에 관계없이 거의 일정하여 Mn의 석출량이 2% 미만이었다. 인(P)의 석출량 또한 Co-P 도금층과 차이가 없어 2% 정도였고, 석출속도 또한 큰 차이가 없어 pH 9, 온도 70°C에서 10분간 도금하였을 때, 도금층의 두께는 2μm였다.

4) 무전해 Co-Mn-P 도금층의 미세구조는 결정배향에 있어 Co-P 도금층과 차이가 없는 α-Co (1010), (1011) 방향으로 우선 배향됐으나, 회절강도는 약간 감소하였고, 보자력은 900Oe, 각형비는 0.807로 무전해 Co-P 도금층과 큰 차이가 없었다. 따라서 무전해 Co-Mn-P 도금박막은 수평자기기록매체에 응용할 수 있으나 수직자기기록매체로는 응용이 어렵다고 생각된다.

5) 무전해 Co-P, Co-Mn-P 도금층의 미세구조와 합금 조성을 고찰한 결과 결정배향에 관여하는 것은 인(P)의 함량이라는 결론을 얻었다. 인(P)의 함량이 2% 이상에서는 α-Co hcp(0002) 방향이 면내에 수평하게 발달했다.

감사의 글

이 연구는 1998년도 광운대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa and Goto, J. Electrochem. Soc., **130**, 568 (1968)
2. R.D. Fisher, W.H. Chilton, J. Electrochem. Soc., **109**, 485 (1962)
3. D.E. Speliotis et al, IEEE Trans., Magn., 2-3, 208 (1966)
4. D. Johnson, J. Electrochem. Soc., **13**, 100 (1967)
5. G. Gutzeit, A. Kreig, U.S. Pat. 2, 658, 841 (1953)
6. L.F. Spencer, Metal Finishing **72**, 35 (1974)
7. G.O. Mallory, Plating **61**, 1005 (1974)
8. R.E. Whan, Metal Handbook, **10**, 9th Ed., American Soc. for Metal (1982)
9. J.P. Marton and M. Schlesinger, J. Electrochem. Soc., **128**, 165 (1968)
10. G.G. Zusmarovich, Metal Science and Heattreatment Russia No.4, 48 (1960)
11. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1211 (1984)