

## 무전해 Co-W-P 합금 도금 층의 미세구조와 자기적 특성

윤성렬 · 한승희 · 김창욱  
광운대학교 화학공학과

### Micro-Structure and Magnetic Properties of Electroless Co-W-P Alloy Deposits Formed

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

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

(1998년 10월 2일 받음, 1999년 12월 6일 최종수정본 받음)

**초 록** 본 연구에서는  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (차아인산이수소나트륨)을 환원제로 사용한 무전해 도금법을 이용하여 corning glass 2948 유리기판 위에 Co-W-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, 이 때, Co-P 도금층의 인(P)의 함량은 2.54%, 두께는 0.216 $\mu\text{m}$ 였다. 결정배향은  $\beta$ -Co의 fcc는 발견되지 않았고,  $\alpha$ -Co의 hcp(1010), (0002), (1011)방향의 결정배향을 확인할 수 있었으며, (1010), (1011)방향이 우선 배향한 것으로 보아 수평자기벡터를 형성함을 확인할 수 있었다. 무전해 Co-W-P 도금층의 경우는 자기적 특성에서 보자력은 500Oe, 각형비는 0.6정도의 경향을 보였지만, 결정배향에 있어서는  $\alpha$ -Co (0002) 방향으로 우선 배향하여 수직자기벡터를 형성함을 확인할 수 있었으며, 합금조성에 있어 인(P)의 함량은  $0.8 \pm 0.2\%$ 로 일정하였고, W의 석출량은  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 의 농도가 증가할수록 증가하여 0.1mol/L 일 때 20%이었다. 수소가스를 이용한 환원분위기에서 100°C 간격으로 1시간씩 400°C까지 열처리에 따른 자기적 특성과 미세구조의 변화를 확인하여 본 결과 Co-W-P는 열처리에 따라 표면의 평활도는 향상되었지만, 자기적 특성과 미세구조에는 아무런 변화가 없었다.

**Abstract** In these respects the purpose of this research is manufacturing Co-W-P alloy thin film on the corning glass 2948 by electroless plating method using  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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 $\mu\text{m}$ . For crystal orientation, we could not observe fcc for  $\beta$ -Co. On the other hand, (1010), (0002), (1011) orientation of hcp for  $\alpha$ -Co was observed. We could confirm the formation of longitudinal magnetization from dominant (1010) and (1011) orientation of Co-P alloy. For Co-W-P alloy thin film, coercive force was 500Oe and squareness was 0.6. For crystal orientation, (0002) orientation of  $\alpha$ -Co was dominantly found. Then we could confirm the formation of perpendicular magnetization. The content of P was constant at  $0.8 \pm 0.2\%$  and the content of W increased as the concentration of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  increased. When the concentration of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  was 0.1mol/L, the composition of W was 20%. We observed the changes of magnetic characteristics and microstructure of thin film depositions of Co-W-P by the heat treatment. For heat treatment, the temperature was increased step by step to 100°C, 200°C, 300°C, and 400°C, and it took 1 hour at each step in the reductive condition of hydrogen gas. By the heat treatment, flatness of surface was improved, but there were no changes on the magnetic characteristics and the microstructures.

**Key words** : magnetic memory devices, electroless plating method, coercive force, squareness

### 1. 서 론

정보를 기록하는데 자성체를 이용하려는 시도는 1898년 덴마크의 Valdemar Poulsen이 전류로 바꾼 음성신호를 금속에 저장하는 방법을 최초로 발견함으로써 자기기록방식이 제시되었다.<sup>1)</sup> 합금자성박막은 일반적으로 보자력(Hc)이 100Oe 이상의 경질자성막과 10Oe이하의 연질자

성막으로 크게 나누어지며, 모두 기록매체로 이용되고 있다. 경질자성막에는 Co-P, Co-Ni-P, Co-Fe-P, Co-Zn-P 등의 코발트를 베이스로 하는 합계 박막이 고밀도 자기기록의 특징을 살려서 자기드럼, 자기디스크, 자기테이프 등 주로 컴퓨터용 보조기억장치로 사용되고 있고, 연질자성막으로는 퍼말로이(permalloy) 및 이것에 Co, Mo, P 등을 첨가한 것이 주로 컴퓨터용 기억소자 또는 자기박막헤드

에 비교적 많이 이용되고 있다. 무전해 도금법에 의한 자기 기록매체의 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 되어왔으며<sup>2)</sup>, 1968년 J.R. Morrison<sup>3)</sup>은 상기 각 방법으로 만든 경질자성막의 기록특성 및 그 제조공정을 비교한 결과, 장래에는 무전해 도금법이 보다 유리한 자성박막 제조법이 될 것이라고 전망하였다. 이와 같이 박막의 균일성과 양산성에 특징을 가진 무전해 도금법에 의한 자성박막의 연구는 1962년 R.D. Fisher<sup>4)</sup>에 의해 시작되었고, 1966년부터 미국에서는 IBM<sup>5)</sup>을 중심으로 하여 컴퓨터에 이용하는 연구가 활발히 진행되었으며, 일본에서도 비슷한 시기에 姫始工大의 石橋, 鷹野<sup>6,7)</sup> 등에 의해 도금조건과 박막자성 및 구조에 관하여 다수 보고 되었다. 하드디스크용 자기기록매체는 여러 층으로 구성되어 있으며 금속박막형 자기기록매체의 구조는 그림 1과 같다. 본 연구에서는 자기기록매체의 소형화에 따라 알루미늄 기판에서 대체 가능성이 있는 유리기판 위에 무전해 도금법을 이용한 자성 층의 형성 가능성을 확인하였고, 자성 층을 제조하기 위하여 corning glass 2948을 기판으로 환원제로 차아인산이수소나트륨을 사용하였다. pH조절제로 28% NH<sub>4</sub>OH, 착화제로 구연산나트륨을 사용하는 무전해 도금용액으로 도금 층을 형성할 때, 도금용액의 pH와 온도 등이 무전해 Co-W-P 도금 층의 석출속도, 인(P)의 석출량 및 미세구조와 자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 ICP-AES, XRD, VSM, SEM 등을 이용하여 분석 고찰하였고, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 농도를 변화하여 형성된 Co-W-P 합금 도금 층의 석출속도, 합금조성, 인(P)의 함유량 및 미세구조 변화에 따른 자기적 특성을 분석 고찰함으로써 수평 또는 수직자기기록매체에 응용할 수 있는 방법을 모색하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 및 시약

본 연구에서는 ASTM에 나타난 탈지방법으로 인산나트륨(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)과 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 혼합용액을 이용하여 탈지방하였다. 탈지를 한 후에는 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 각각 30분씩 초음파 세척을 하여 소지표면을 깨끗이 처리하였다. 화학에칭은 기판 표면에 금속을 흡착시키기 위한 가장 중요한 과정으로 화학에칭을 하게되면 감수성처리(sensitization)와 활성화처리(activation)의 효과도 증대된다. 이때 감수성처리를 위하여 감수성용액(SnCl<sub>2</sub>)에 3분간 침적시킨 후, 증류수로 가볍게 흔들어 세척하고 건조시켰다. 그리고 다시 활성화용액(PdCl<sub>2</sub>)에 30초간 침적하여 활성화처리를 한 다음, 감수성처리를 했을 때와 같은 방법으로 세척하였으며, 코발트를 주체로 하는 무전해 도금용액의 조성은, A. Brenner<sup>8)</sup>, G. Gutzeit<sup>9)</sup>, L.F. Spencer<sup>10)</sup>, G.O. Mallory<sup>11)</sup> 등이 제시하였던 도금용액의 조성과 지금까지 계속 연구해 왔던 연구 결과를 바탕으로 선택하였다. 본 연구에 사용된 시약은 모두 1급으로서

무전해 도금용액을 만들기 위한 금속 염으로는 황산코발트[CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O], 텅스텐산나트륨[Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O]을 사용하였고, 환원제로는 차아인산이수소나트륨[NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]을 사용하였으며, 도금효과를 향상시키고 도금용액의 자기분해를 방지하기 위한 착화제는 가지 수가 3개인 각각 구연산나트륨[Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O]을 사용하였기 때문에 착화제의 농도는 0.2M로 선정하였고, 안정제는 황산암모늄[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]으로 실제로 도금반응에는 기여하지 않고, 도금용액의 안정성에만 관여하는 것으로 확인되었으며, 안정제의 양은 대체로 금속 염에 대하여 몰 비율로 5배 정도가 적당하다고 판단되었다. pH조절제로는 28% 암모니아수[NH<sub>4</sub>OH]를 사용하였고, 도금에 있어서 물의 청정도는 중요하기 때문에 도금용액을 만들기 위해 사용한 증류수는 2차 증류하여 이온교환수지를 통과시켰다. 유리기판은 corning glass 2948이었으며, 시편의 크기는 75×25×0.96 (mm)이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 무전해 Co-P 도금

3.1.1 pH 변화에 따른 석출속도 및 인(P) 함량의 변화  
차아인산이수소나트륨(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)을 환원제로 사용하는 무전해 도금에서는 환원제로 인하여 도금층에 인(P)이 함께 석출된다.<sup>9,10)</sup> 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 특성과 도금층에 포함되는 인(P)의 함량에 어떤 영향을 미치는가를 확인하였다. 그림 2에서 보면 pH 7에서는 도금층을 형성하지 못하였고, 그 외에는 pH가 증가할수록 석

Lubricant Layer (20~40 Å)
Carbon Layer (200~600 Å)
Magnetic Layer (200~700 Å)
Cr Layer or Ni-P Fresh Coating (200~2000 Å)
Ni-P Middle Layer (10 $\mu$ m)
Al-Mg Alloy Substrate (Al-5086)

Fig. 1. Structure of magnetic recording media for hard disk.

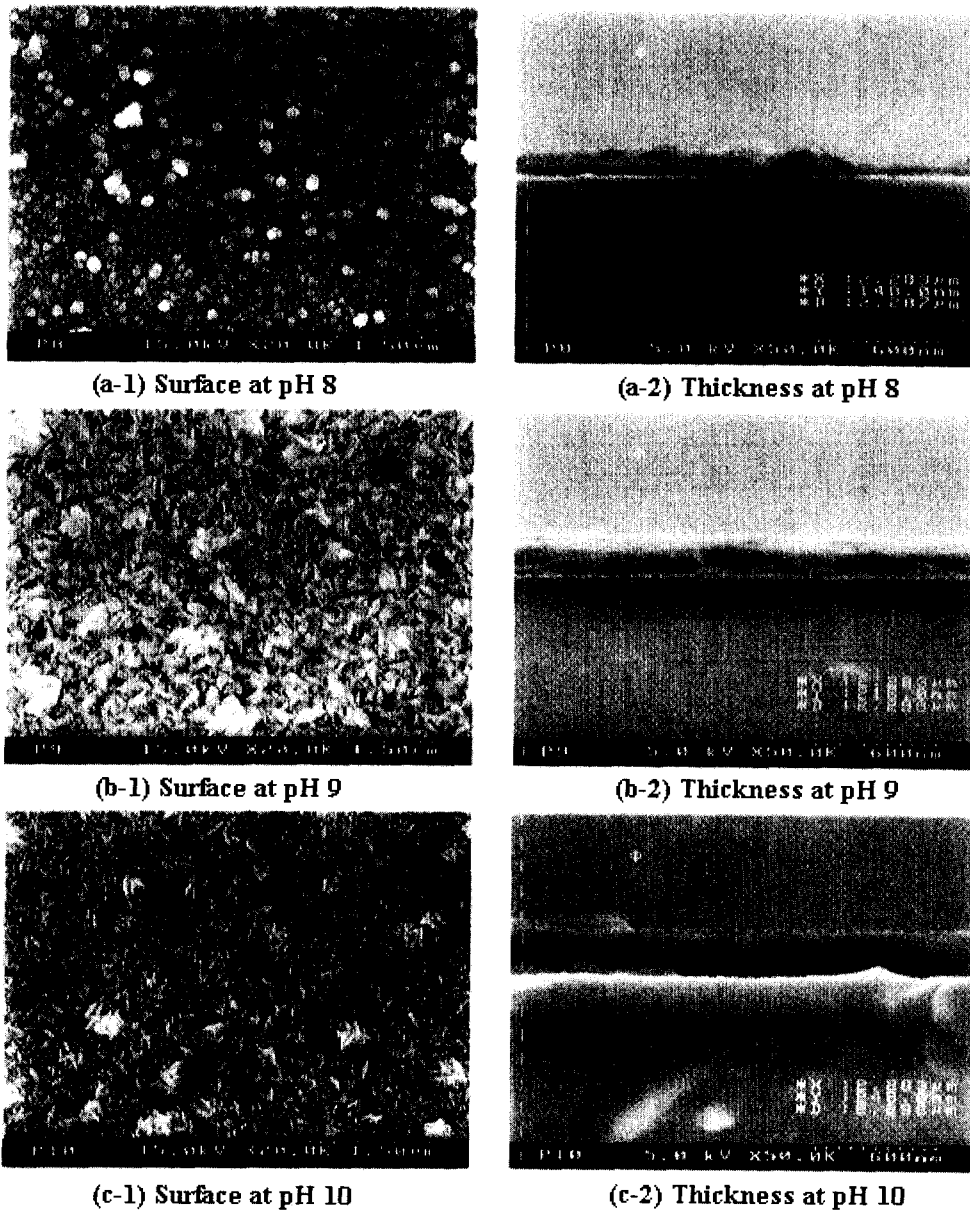


Photo 1. Surface and thickness of electroless Co-P plating with various pH.

출속도가 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 9 보다는 덜 발달하였으며, 두께도 급속한 반응으로 인하여 pH 9보다는 균일하지 못하였다.

3.1.2 온도변화에 따른 석출속도 및 인(P) 함량의 변화  
pH 변화에 따른 석출속도와 도금층의 표면 등을 검토한

결과 pH 9일 때 가장 적당하다고 판단되었기 때문에 pH를 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℃까지 10℃씩 변화시켜 도금층을 형성하였으며, 이에 대한 결과를 그림 3에 나타내었다. 단지 석출량으로만 판단한다면 80℃가 좋았으나, 80℃에서 석출된 도금층은 급속한 반응으로 인하여 표면 밀착력 등이 상대적으로 불량하였기 때문에 적당한 온도라고 판단하기 어려웠고, 오히려 70℃에서 도금층의 밀착력이 우수하고 결정배향 상태도 좋았다. 90℃에서는 급격한 반응으로 인한 도금용액의 분해반응으로 도금층을 형성하지 못하였다. 이 외에 비교적 낮은 온도인 40℃와 50℃의 경우에

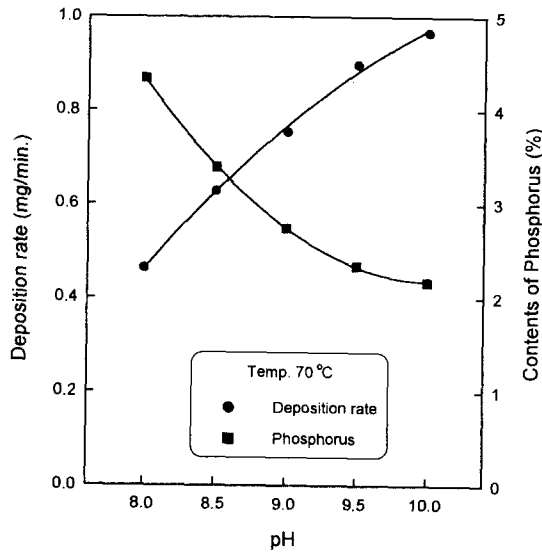


Fig. 2. Variation of the P content and the deposition rate with various pH.

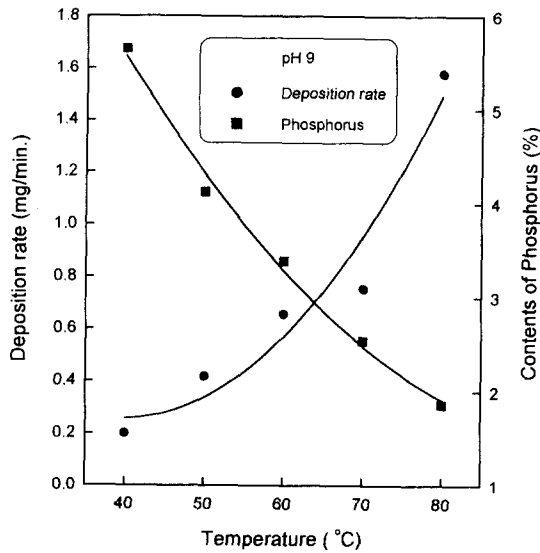


Fig. 3. Variation of the P content and the deposition rate with various temperature.

는 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 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 4에서 보면, pH 8일 때는 pH 9와 외관상으로는 차이가 없었으나, 결정배향은 일어나지 않았다. 따라서 사

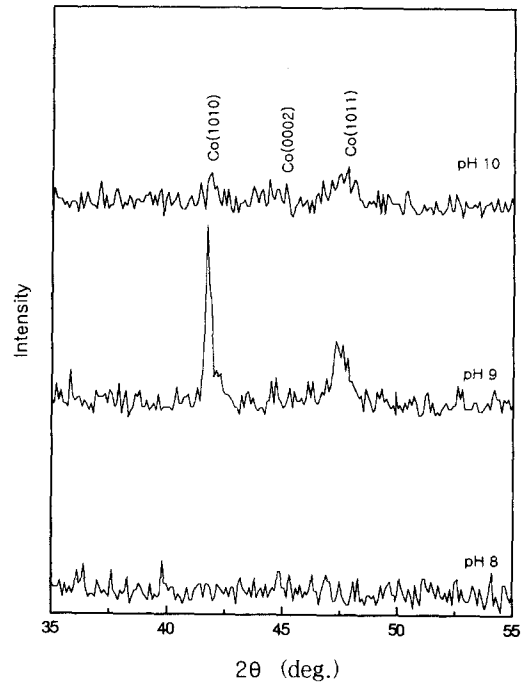


Fig. 4. XRD patterns of electroless Co-P plating with various pH.

진 1의 (a-1)에서 보면 pH 8에서 결정배향이 일어나지 않은 이유는 석출입자가 20 Å 보다 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 5에 나타내었다. 그림 5에서 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 인하여 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 6에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 pH 8에서 pH 9까지는 보자력 값이 820 ± 200e로 큰 변화가 없었으나, pH 10에서는 보자력값이 4760e으로 pH 9에 비해 거의 1/2로 감소하였다. 그러나 각형비에 있어서는 0.776으로 pH 변화에 따라 크

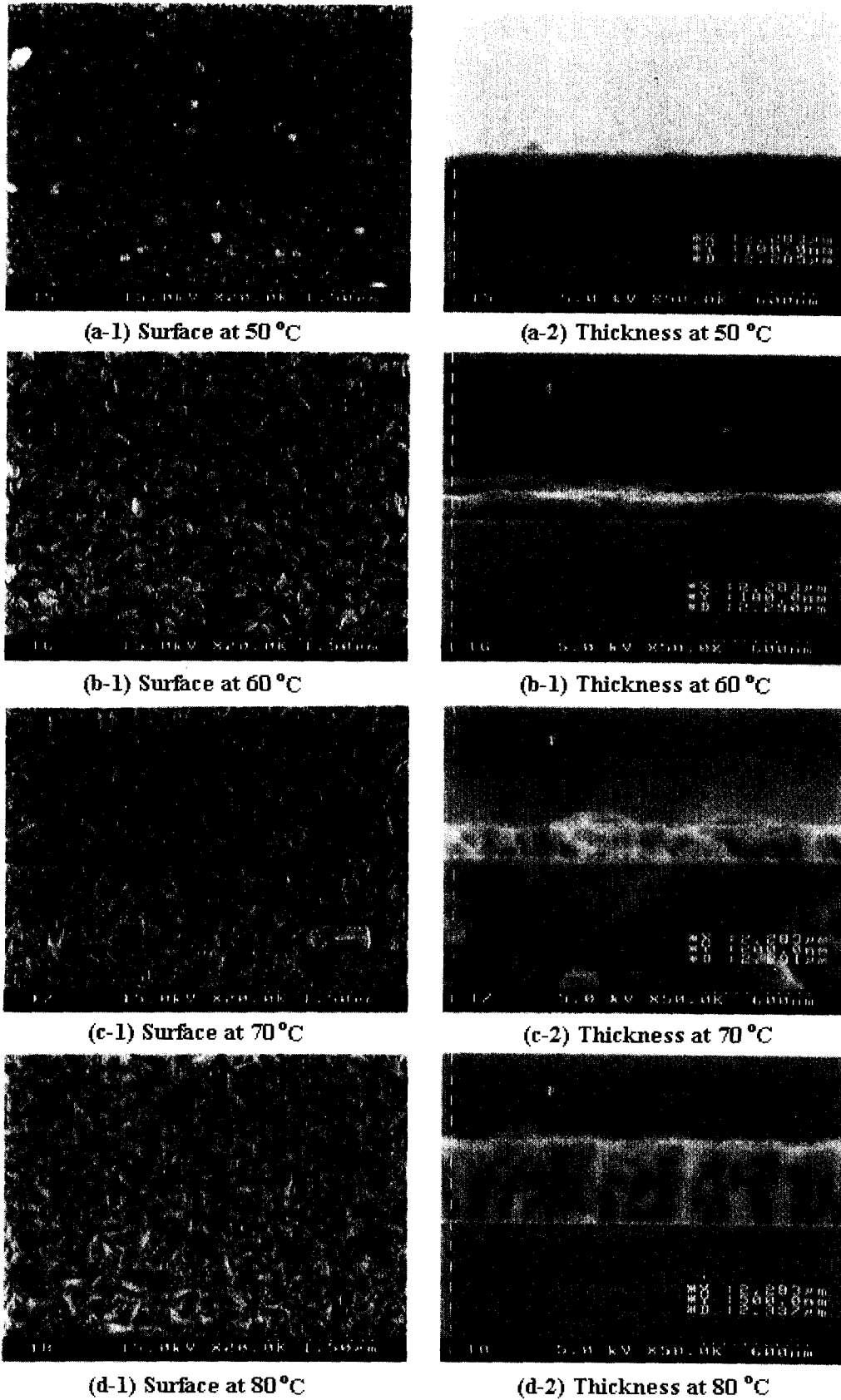


Photo 2. Surface and thickness of electroless Co-P plating with various temperature.

계 변화하지는 않았지만, pH 10에서는 0.683으로 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 pH가 증가하면서 보자력이 감소하는 것은 코발트 도금층의 석출입자가 미세화되었

기 때문이다.

3.2.2 온도변화에 따른 보자력과 각형비의 변화  
무전해 Co-P 도금용액의 pH를 9로 고정시키고 온도에

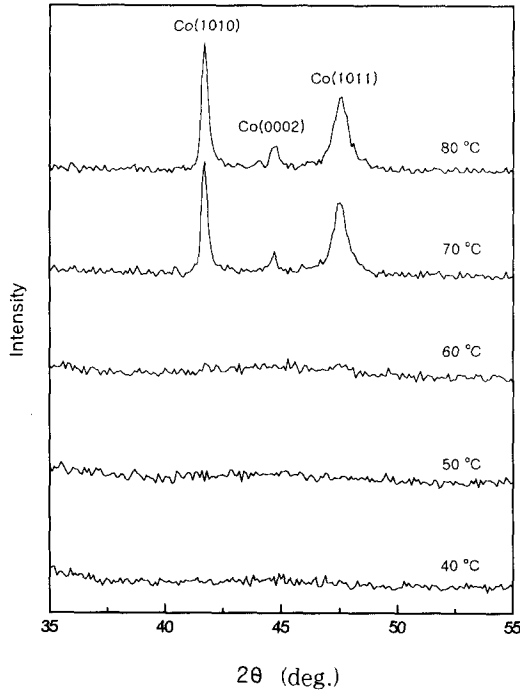


Fig. 5. XRD patterns of electroless Co-P plating with various temperature.

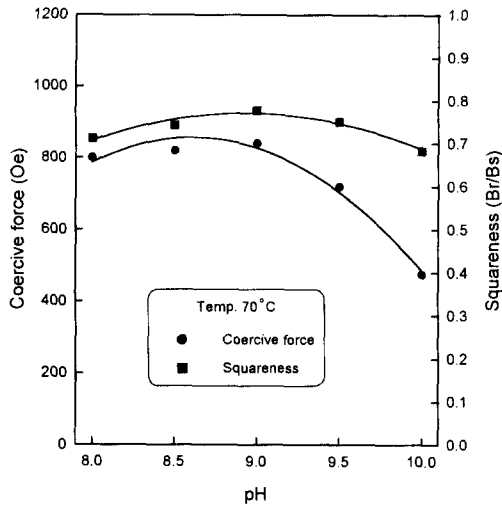


Fig. 6. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various pH.

다른 자기적 특성에 관하여 고찰하였으며, 이에 대한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 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  $0.7 \pm 0.05$  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  $\alpha$ -Co

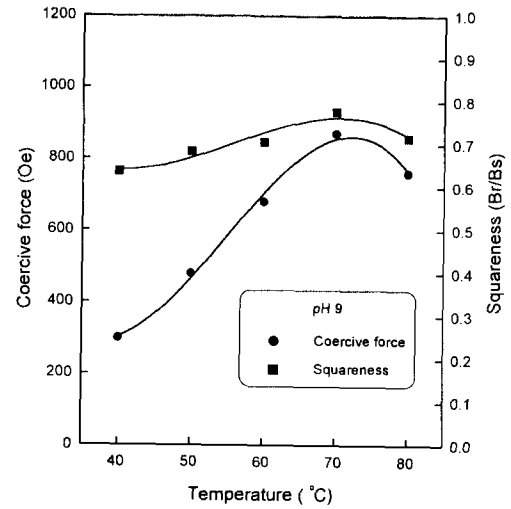


Fig. 7. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various temperature.

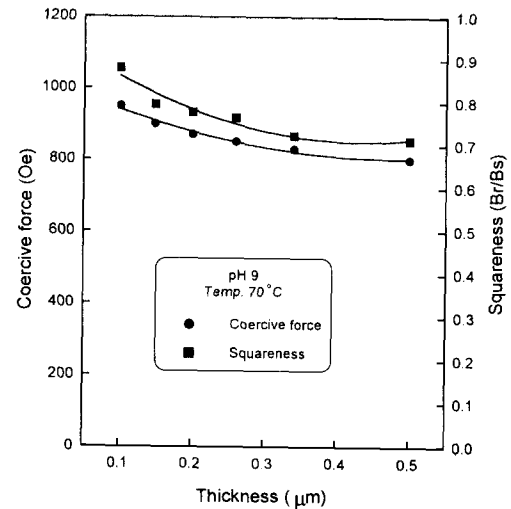


Fig. 8. Magnetic properties of electroless Co-P plating with various thickness.

(0002) 면이 면내에 수평하게 배향되었기 때문에 수평자기 기록매체에 응용할 수 있다. 그러나 수평자기 기록매체로 두께에 따라 반자계를 형성하기 때문에 두께에 따른 자성특성에 대하여도 확인하였으며, 이에 대한 결과는 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 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-W-P 합금도금

#### 3.3.1 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 농도변화에 따른 합금조성의 변화

텅스텐은 단독으로는 도금되지 않지만 코발트를 비롯한 몇몇 금속과 함께 합금도금이 가능한 특이한 성질을 가지고 있다.<sup>13)</sup> Admon<sup>14,15)</sup> 등은 전기도금법을 이용하여 코발트-텅스텐 합금 도금층의 미세구조와 자기적 특성을 측정하였는데 도금용액의 온도와 pH가 높을 때 c축이 수직으로 성

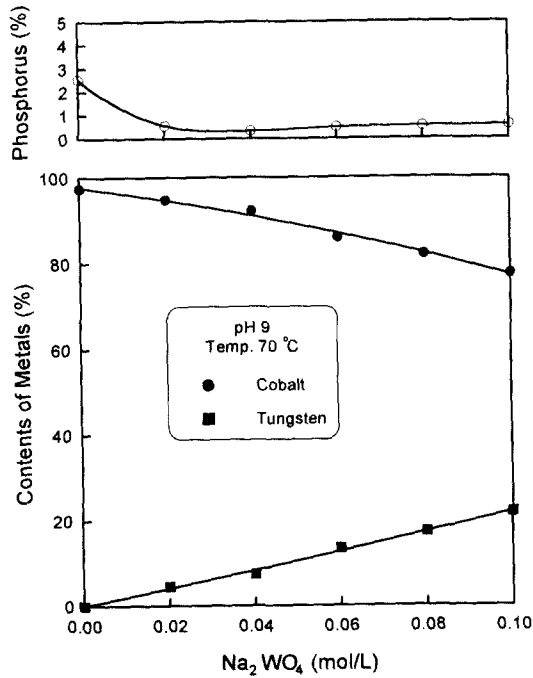


Fig. 9. Metal compositions of electroless Co-W-P plating with various Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> concentration.

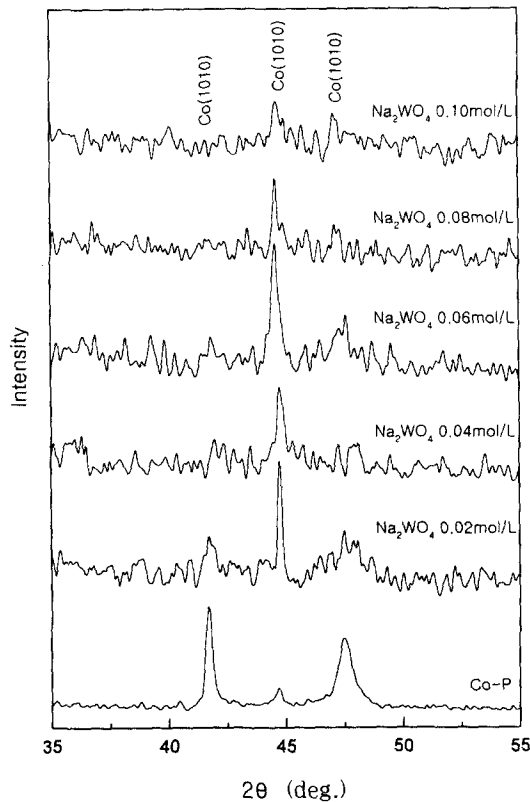


Fig. 10. XRD patterns of electroless Co-W-P plating for various Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

장하며, 이 때 보자력은 높고 각형비는 낮다고 보고하였다. 이 밖에도 전기도금을 이용하여 코발트에 텅스텐을 첨가하여 도금 층의 자기적 특성을 향상시킴과 동시에 내마모성

및 내식성 등의 성질을 향상시키려는 연구<sup>16,17)</sup>는 수행되고 있으나 무전해 도금방법을 이용한 연구동향을 찾을 수 없었다.

무전해 Co-W-P 도금 층의 합금조성은 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 도금 층의 텅스텐 함량이 증가하였으며, CoSO<sub>4</sub>와 1 : 1 정도의 비율로 첨가하였을 때, 약 20% 정도까지 텅스텐이 석출되었다. 그러나 텅스텐은 코발트 단독도금과는 달리 인(P)의 석출을 억제하는 경향을 보였으며, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 농도에 관계없이 약 1%미만으로 인(P)이 석출되었다. 이와 같은 결과는 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온이 인(P)의 석출을 방해한다는 현상이므로 미세구조 또한 변화가 있을 것으로 예측하였다. 이와 같은 무전해 Co-W-P 도금 층의 합금조성은 그림 9에 나타내었다.

### 3.3.2 무전해 Co-W-P 도금 층의 미세조직과 열처리에 따른 변화

무전해 Co-W-P의 미세구조 및 결정 배향은 전기도금의 경우 α-Co(0002)면의 회절강도가 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 양이 증가함에 따라 급격히 감소하여, 텅스텐 함량이 4%보다 큰 경우에는 대체로 (1010)면의 우선 배향을 갖으며, 4%이하에서는 (0002)면의 우선 방위를 갖기 때문에 코발트-텅스텐 전기도금은 텅스텐 함량이 4%만 되어도 수직자기기록매체는 적합하지 않다고 하였다. 그러나 무전해 Co-W-P 도금 층의 경우, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>를 첨가하여 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 함량이 증가할수록 α-Co(1010), (1011)방향이 감소하다 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 양이 0.06mol/L 이상부터는 α-Co(0002)면의 배향만이 확인되었다. 그러나 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 양이 0.08mol/L 이상일 경우 α-Co(0002)면의 배향이 감소하면서 0.10mol/L에서는 비결정형 형태를 나타내려는 경향이 있었다. 즉,

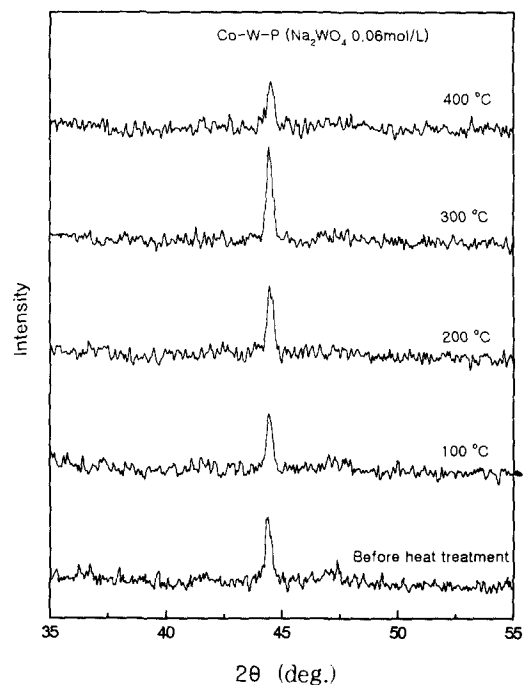


Fig. 11. XRD patterns of electroless Co-W-P plating with various heat treatment.

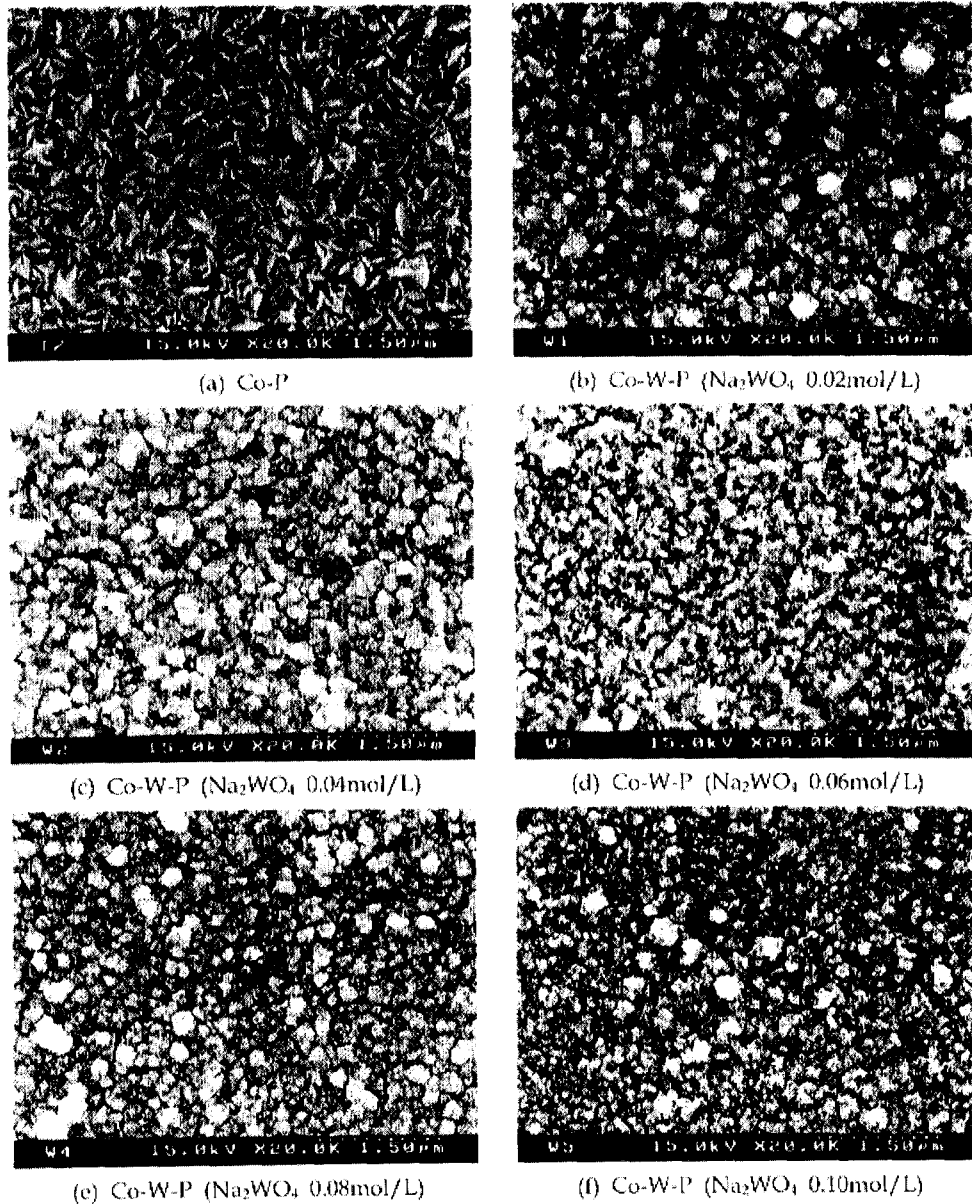


Photo 3. Surface of electroless Co-W-P plating with various concentration.

텅스텐 함량이 15% 부근에서는 무전해 Co-W-P 합금 도금 층이 수직자기기록매체로 응용이 가능하다는 것을 보여주는 것이다. 이와 같은 XRD 분석 결과는 그림 10에 나타내었으며, 석출입자의 결과는 사진 3에서 확인할 수 있다.

무전해 Co-W-P를 100°C 간격으로 수소가스를 이용한 환원분위기에서 400°C까지 1시간 열처리를 시행하였다. 열처리에 이용한 무전해 Co-W-P 도금 층은  $\alpha$ -Co (0002) 면이 가장 우수하게 발달된 0.06mol/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 를 첨가한 것을 이용하였으며, 열처리에 대한 XRD 분석결과는 그림 11에 나타내었다. 그림 11에서 보면 열처리 후의 미세구조의 변화는 Co-P와 Co-Mn-P 도금 층과 마찬가지로 무전해 Co-W-P 합금 도금 층의 경우도 결정배향 및 미세구조에는 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 사진 4에서도 확인할 수 있었다.

### 3.3.3 무전해 Co-W-P 도금 층의 자기적 특성

무전해 Co-W-P의 자성특성은 Co-P와 달리 보자력에 있어 크게 1/2까지 감소하였으며, 이에 대한 결과는 그림 12에 나타내었다. 전기도금의 경우에는 c축이 수직으로 성장한 경우 도금 층의 자구가 단자구 형태로 되어 보자력은 증가하며, 이 때의 보자력값은 40~3000e정도의 값을 갖는다고 했다. 무전해 도금의 경우에는 c축이 수직으로 배향된 경우 보자력 및 각형비가 수평하게 배향된 Co-P 도금과는 달리 감소하는 경향을 보였다.

## 4. 결 론

1) 무전해 코발트 도금층을 형성할 때, 석출속도와 합금 조성 및 결정배향성 등을 종합적으로 판단한 결과 pH 9, 온도 70°C 일 때 가장 우수한 특성을 나타냈으며, 도금층



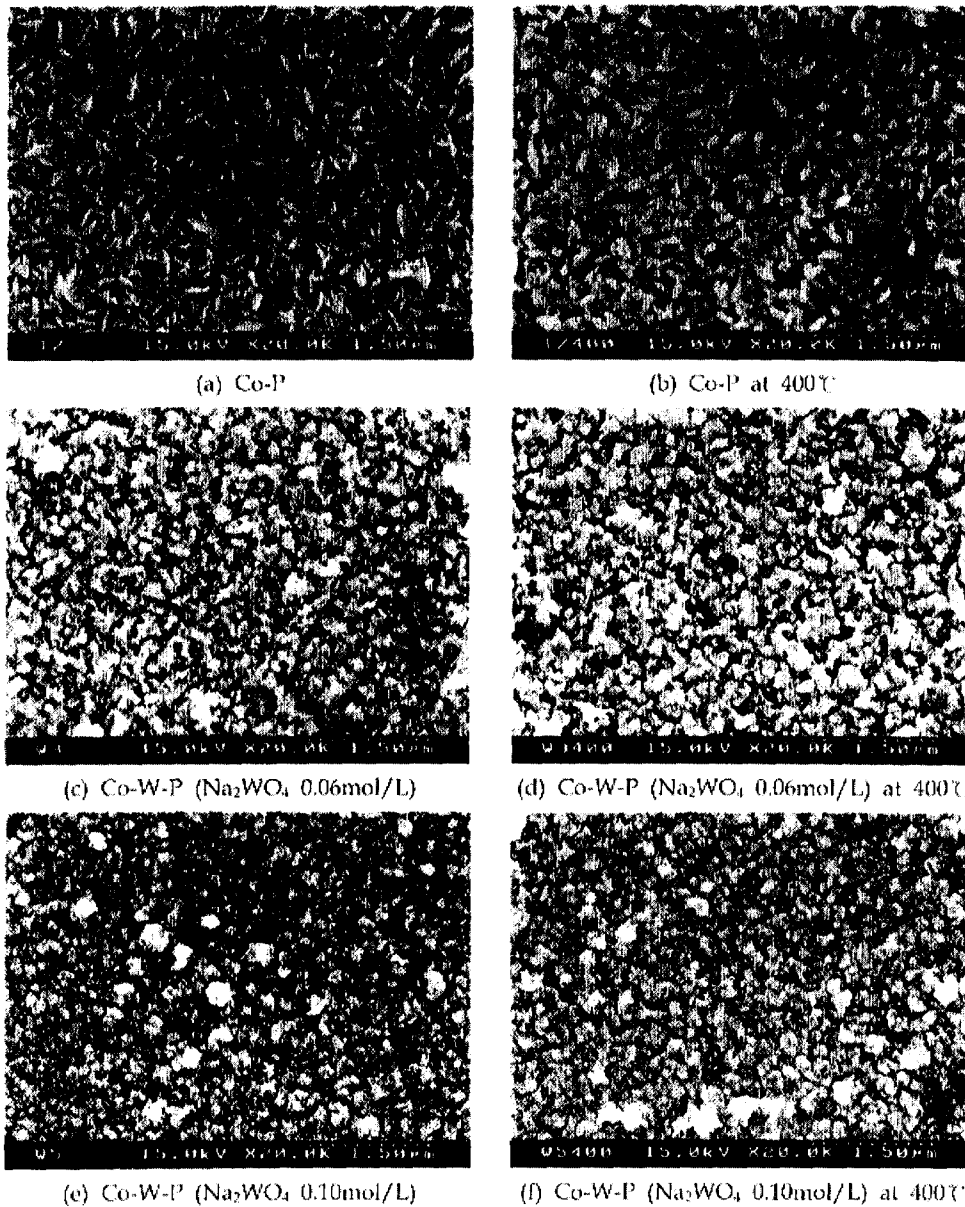


Photo 4. Surface of electroless Co-W-P plating with various heat treatment.

두께는 10분간 도금하였을 때  $0.216\mu\text{m}$ 였고, 인(P)의 석출량은 2.540%였다.

2) pH 9, 온도  $70^\circ\text{C}$ 의 도금조건에서 제조된 무전해 코발트 도금층의 결정배향은 (1010), (1011) 방향으로 우선 배향된  $\alpha\text{-Co hcp}$  결정구조를 가지고 있다. 이러한 결정구조는 면내에 수평하게 배향된 것으로 수직자기기록매체로는 적합하지 않고, 수평자기기록매체에 응용할 수 있으며, 이 때의 보자력은 8700e, 각형비는 0.78이었다.

3) 무전해 Co-W-P 도금 층의 경우에는  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 의 첨가량이 증가할수록 W의 석출량이 증가하였으며, 0.10mol/L를 첨가했을 경우, 20% 정도까지 W이 함께 석출되었고, 인(P)의 석출량은 0.5% 미만으로 무전해 Co-P 도금 층 및 Co-Mn-P 도금 층에 비하여 아주 작은 양이 석출되었다.

4) 무전해 Co-W-P 도금 층의 결정구조는  $\alpha\text{-Co}$  (0002) 면으로 우선 배향 되었으며,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0.06mol/L 일 때, 결정배향성과 회절강도가 가장 우수하였고, 이와 같은 결과는 코발트를 주체로 텅스텐을 공석시키면 수직자기 기록매체로 응용할 수 있다는 것을 보여준 것이다. 그러나 자기적 특성은 무전해 Co-P 도금 층 보다 낮아 보자력이 5000e, 각형비가 0.6이었다.

5) 무전해 코발트 합금 도금 층의 열처리 결과는 Co-P, Co-Mn-P, Co-W-P 모두 미세구조에서는 아무런 변화가 없었고, 수소가스를 이용한 환원분위기에서  $400^\circ\text{C}$ 로 1시간 열처리하였을 때, 미세구조에는 변화가 없었고, 도금표면의 평활성만 증대시켰다.

6) 무전해 Co-P, Co-W-P 도금 층의 미세구조와 합금 조성을 고찰한 결과 결정배향에 관여하는 것은 인(P)의 함

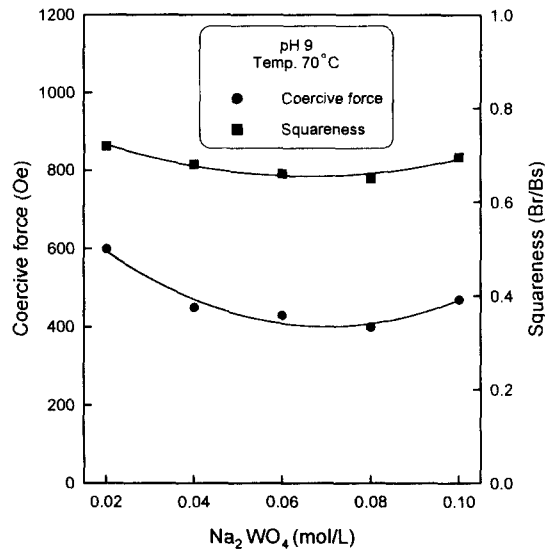


Fig. 12. Magnetic properties of electroless Co-W-P plating with various concentration.

량이라는 결론을 얻었다. 인(P)의 함량이 2% 이상에서는 α-Co hcp(0002) 방향이 면내에 수평하게 발달했으나, 1% 미만 혼입된 Co-W-P 도금박막에서는 (0002) 방향으로 우선 배향했기 때문이다.

참고 문헌

1. 神戸徳藏, 도금기술매뉴얼, 기전연구소, 213 (1991).
2. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa and Goto, *J.*

- Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1968).
3. J. R. Morrison, *Electrochem. Tech.*, **6**, 419 (1968).
4. R. D. Fisher, W.H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 485 (1962).
5. D. E. Spiliotis et al, *IEEE Trans., Magn.*, 2-3, 208 (1966).
6. 鷹野修, 金屬表面處理, 17-8, 406 (1966).
7. 鷹野修, *Ibid*, 23-7, 406 (1972).
8. A. Brenner and G. E. Riddel, U.S. Pat. 2, 532, 283 (1950).
9. G. Gutzeit, A. Kreig, U.S. Pat. 2, 658, 841 (1953).
10. L. F. Spencer, *Metal Finishing* **72**, 35 (1974).
11. G. O. Mallory, *Plating* **61**, 1005 (1974).
12. J. P. Marton and M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 165 (1968).
13. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys," Vol. II., Academic Press, New York, 347 (1963).
14. U. Admon, M.P. Dariel and E. Grundaum, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2002 (1986).
15. U. Admon, M.P. Dariel, E. Grundaum, and J.C. Lodder, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1943 (1987).
16. W. H. Safranck, "The Properties of Electro Deposited Metals and Alloys," AESF, Florida, 77 (1986).
17. C. Barness, *Proceedings of the Institute of metal finishing, Technical Conference, Bournemouth(GB)* (1985).