무전해 코발트계 석출막에 미치는 기판의 영향

한창석[†] · 천창환 · 한승오^{*}

호서대학교 국방과학기술학과, ^{*}호서대학교 융합기술연구소

Effect of Substrate on Electroless Co-Base Deposited Films

Chang-Suk Han[†], Chang-Hwan Chun, Seung-Oh Han^{*}

Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University

^{*}Institute of Fusion Technology, Hoseo University 165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City Chungnam 336-795, Korea

(2009년 4월 1일 접수 : 2009년 6월 5일 최종수정 : 2009년 6월 8일 채택)

Abstract The deposition behavior and structural and magnetic properties of electroless Co-B and Co-Fe-B deposits, as well as the amorphous ribbon substrates, were investigated. These Co-based alloy deposits exhibited characteristic polycrystalline structures and surface morphology and magnetic properties that were dependent on the type of amorphous substrates. The catalytic activity sequence of the amorphous ribbon electrodes for anodic oxidation of DMAB was estimated from the current density-potential curve in the anodic partial electrolytic bath that did not contain the metal ions. Both the deposition rate and potential in the initial region were obtained in order of the catalytic activity, depending on the alloy compositions of the substrates. The deposition rate linearly varied against the deposition time. The initial deposition potential may have also determined the structural and magnetic properties of the deposit based on the thickness of μm order. Furthermore, a basic study of the electroless deposition processes on an amorphous ribbon substrate has been carried out in connection with the structural and magnetic properties of the deposits.

key words electroless Co-base deposition, rapid-quenched amorphous ribbon, electrochemical polarometry, catalytic activity sequence.

1. 서 론

액체금속 비정질리본에 Co계 전석박막을 형성시킨 2층 구조의 재료를 자기기록매체로 응용하는 것에 대하여 검토되었으며,¹⁾ 리본 기판의 합금조성에 따라 전석층 구조 및 자기특성이 다르다는 보고가 있다.²⁾ 전석법은 전해석출법과 무전해석출법으로 분류된다. 무전해석출법은 전석욕 내의 환원제에 의하여 금속이온이 기판(전극)상에 금속으로서 석출하는, 즉 전기화학적 산화환원반응에 의하여 진행되며, 금속인 음극 환원반응과 환원제인 양극 산화반응과의 부분반응으로 분리된다. 부분반응에 대한 개념도를 Fig. 1에 나타내었으며, 음극 분극곡선은 절대값을 나타낸다. 부분반응의 교점을 혼성전위라고 하며,³⁾ 교점에서의 전위는 석출전위이며 전위값은 석출속도에 대응한다. 무전해 석출반응에서 부분반응을 분리하는 것은 어렵지만, 부분적인 음극 및 양극 분극곡선의 교점을 혼성전위라고 생각하면 석출전위 및 석출속도를 추정할 수 있다. 현재까지 수행된 연구에 의하면 기판 위에 두꺼운

전석물을 형성시켜 전극 촉매활성을 평가한 결과, 석출속도와 전극 촉매활성 서열과의 일치성이 우수하다고 보고되었다.^{4,5)} 또한, 석출전위가 전석액의 생성 및 결정성장에 영향이 있다는 보고도 있다.⁶⁾ 따라서, 기판의 합금조성에 의존하는 전석막구조 및 자기특성이 초기 전석과정에 많은 영향을 미친다고 판단하여 기판자체의 전극촉

Fig. 1. Schematic polarization curves for a mixed potential electrode.

[†]Corresponding author

E-Mail : hancs@hoseo.edu (C. -S. Ha)

매활성⁷⁾을 활용하였다. 본 연구는 무전해석출법을 이용하여 얻은 Co계 석출에 대한 기관자체의 전극촉매활성과 전석막구조 및 자기특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

기관으로 사용한 액체급냉 비정질리본의 조성을 Table 1에 나타내었다. 전석을 실시하기 전에 roll면을 산성에 강한 테이프로 피복하고, 기관표면을 10%HF 용액과 10% 염산용액으로 화학연마 후 증류수로 세정하여 전해욕에 넣었다. 비교하기 위하여 사용한 다결정 Cu 기관은 $\text{SnCl}_2 + \text{PdCl}_2$ 용액으로 촉매활성화처리를 하였다. 본 실험에 이용한 전석욕 및 전석조건을 Table 2에 나타내었으며, 환원제로는 dimethylamine-borane(DMAB)을 사용하였다. 일정한 온도로 유지되는 항온조 속에 300 ml 비이커를 넣어 전해조로 이용하였다.

전석욕 및 금속염, 환원제를 제거한 양극, 음극 부분욕을 이용하여 전기화학적 분극(i-E)곡선을 측정하였으며, 부분욕인 양극 분극곡선으로부터 전극촉매서열을 평가하였다. 전석 전후의 질량차로부터 석출량을 구하였고, 전석막의 조성분석에는 원자흡광법을 이용하였다. SEM으로 전석막의 표면형상을 관찰하였고, XRD를 이용하여 결정상 및 우선배향성을 확인하였으며, 시료진동형 자력계(VSM)를 이용하여 자기특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분극거동과 혼성전위

Table 2의 B욕을 이용하여 무전해 Co-Fe-B 합금석출의 DMAB 농도의존성을 분극거동에 의해 고찰하였다.

Table 1. Species and alloy compositions of amorphous ribbons.

Species	Composition (at%)
N	$\text{Ni}_{76}\text{Si}_4\text{B}_{20}$
F	$\text{Fe}_{84}\text{Si}_1\text{B}_{15}$
C	$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_9\text{Mo}_2$

DMAB 농도를 0.0125~0.05 M으로 한 전석욕을 이용하여 Ni기(시료N) 리본 위에 CoFeB 합금막을 형성시켰다. Fig. 2(a)에 석출속도(t) 및 전석막의 조성(Fe함유량)을 나타내었다. DMAB 농도가 높아질수록 석출속도는 빨라지

Fig. 2. (a) Deposition rate t and Fe content of deposits and (b) partial anodic and cathodic i-E curves of respective amorphous ribbons.

Table 2. Bath compositions and deposition compositions for electroless CoB(A) and CoFeB(B&C) deposition.

Chemicals / M	A ; CoB	B ; CoFeB	C ; CoFeB
Na-citrate	0.1	0.1	0.1
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.05	0.04	0.04
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	0.01	-
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	0.01
DMAB	0.025	0.025	0.025
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.03	0.03	0.02
pH (adjusted by NH_4OH)	9.0	9.0	9.0
Bath temp.	343 or 358 K	358 K	358 K

지만, Fe 함유량은 40 at% 정도인 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 전석막을 전극으로 하여 양극 및 음극 부분옥에 대한 i-E곡선 측정결과이다. DMAB 농도에 관계없이 부분 음극 i-E 곡선은 같은 경향을 나타내지만, DMAB 농도가 높아질수록 부분 양극 i-E 곡선이 (-) 전위방향으로 이동하는 것에 의하여 혼성전위, 즉 석출전위가 (-) 방향으로 이동하여 석출속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 따라서, 양극 산화개시전위에 의하여 환원제인 양극 산화에 대한 전극촉매활성에 대한 서열평가가 가능한 것을 알 수 있다.

3.2 비정질리본의 전석거동

아인산나트륨을 환원제로 한 무전해 CoP 석출에 대하여 리본 위에 전석막의 석출가능성을 알아보기 위하여 리본기판 자체를 전극으로 이용하여 분극측정을 실시하였다. 천이금속원소와 반금속원소의 합금인 리본전극의 촉매활성 서열은 주로 천이금속원소가 대표로 되며, 반금속원소의 종류 및 함유량에는 크게 영향을 받지 않는다.⁸⁾ 이것이 환원제 DMAB에 대해서도 성립한다고 가정하면, 초기 리본 위에 석출하는 것은 리본전극의 촉매활성(기판자체의 전극촉매활성)이 석출전위를 결정한다고 생각할 수 있다. Fig. 3은 Ni기(시료A), Co기, Fe기 리본 및 촉매활성화처리를 실시한 다결정 Cu기판을 전극으로 이용하여 DMAB를 환원제로 한 양극 부분옥의 i-E 측정결과이다. 비정질 리본전극의 양극 산화개시전위는 Cu기판보다 (-)이며, 기판자체의 촉매활성 서열이 Ni기>Fe기>Co기>Pd/Cu 순서로 나타났다. 이 결과는 금속을 전석시킨 막을 전극으로서 평가한 촉매활성 서열(Ni>Co>Pd)^{4,5)}과 잘 일치한다. 이와 같은 4종류의 기판에 대응하는 전체

옥을 이용하여 Co 단일체 및 Co-Fe 합금석출에 대하여 조사하였다. Table 2와 같이 Co-B옥은 옥의 온도를 85 °C로 한 A옥, Co-Fe-B옥은 B옥을 각각 이용하여 얻은 석출량을 석출시간에 대하여 Fig. 4(a) 및 (b)에 나타내었다. Fig. 4(a)의 Co 단일체 석출은 초기 석출속도가 Ni기>Fe기>Co기의 순서로 작아지며, Fig. 3에 나타낸 기판자체의 촉매활성서열과 잘 일치한다. Ni기 및 Fe기의 석출속도는 석출시간에 대하여 2단계로 변화하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Co 전극에 비하여 Ni 및 Fe 전극은 촉매활성이 크기 때문에 초기 석출속도는 빠르지만, Co-B가 전석된 후에는 Co 전극으로 되어 석출속도가 느려지기 때문이라고 생각할 수 있다. 한편, Co기 및 Cu 기

Fig. 3. Partial anodic curves of respective ribbon and activated copper electrodes.

Fig. 4. Deposit mass of (a) Co-B and (b) Co-Fe-B against the deposition time.

Fig. 5. Surface SEM images for Co-Fe-B deposits electrolessly-deposited on (a), (c) Fe-based and (b), (d) Co-based (C) amorphous ribbon substrates.

판의 석출속도는 느리며 거의 직선적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이것은 기판자체의 전극촉매활성과 Co 전극의 전극촉매활성이 큰 차이가 없기 때문이며, Fig. 4(b)로부터는 모든 기판이 석출속도가 석출시간에 대하여 2단계로 변화하며, 초기 석출속도와 기판자체의 전극촉매활성서열이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Co-Fe전극의 촉매활성서열은 합금조성에 따라 Fe 및 Co 전극 사이에 위치한다.⁷⁾ 따라서, Ni기, Fe기 리본은 1단계에 비하여 2단계의 석출속도가 느리고, Co기 리본과 Cu 기판은 2단계의 속도가 빠르다고 생각할 수 있다. 따라서, 기판 자체의 전극촉매활성서열이 초기 석출속도에 영향을 미치며, 영향을 미치는 범위는 석출시간을 전석막의 두께로 환산하면 거의 0.5~1 μm 정도인 것을 알 수 있다.

Fig. 5(a) 및 (b)는 Fe기, Co기 리본상에 전석된 합금막의 표면형상이며, Co 단일체 막의 표면은 평탄성이 우수하기 때문에 SEM관찰이 불가능하였다. 전석시간은 30 및 60분이다. 기판조성 및 석출시간에 의존하여 결정립형상 및 크기가 다르며, 기판자체의 촉매활성 차이, 즉 석출전위 차이가 전석시간 60분 정도까지 석출거동에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3 전석박막의 구조 및 자기특성

최대 석출속도가 기대되는 Ni기 리본을 기판으로 사용하여 Co-B 및 Co-Fe-B의 전석막구조 및 자기특성에

Fig. 6. Deposit mass for electroless Co-B and Co-Fe-B deposition on Ni-based (N) ribbons, under different conditions from that for Fig. 4.

대한 전석시간의존성을 조사하였다.

욕 속에서의 석출 및 pH변화를 작게 할 목적으로 전석욕 및 전석조건을 변화시켰다. Co-B욕은 A욕의 온도를 70 °C 이상으로 하고, Co-Fe-B욕은 C욕을 사용하였다. 전석 전후의 pH변화는 0.1 이내 이었다. Fig. 6은 Co-B 및

(a)

(b)

(c)

Fig. 7. (a) Magnetization curves of bilayer samples, Co-B and Co-Fe-B electrolessly-deposited on Ni-based (N) ribbons. (b) and (c) magnetic properties, M_s ratio, H_c and M_r/M_s of (b) Co-B and (c) Co-Fe-B, respectively

Co-Fe-B의 전석 석출량에 대한 시간의존성이다. Fig. 4에 나타난 결과와 동일하게 석출량이 전석시간에 대하여

(a)

(b)

Fig. 8. (a) Intensity ratio and half-width value of hcp Co (00·1) peak for Co-B. (b) Crystalline preferred orientation of bcc Fe phase for Co-Fe-B.

2단계로 변화하였다.

Fig. 7(a)는 Ni기 리본상에 전석시간을 120분으로 하여 Co-B 및 Co-Fe-B막을 형성시킨 2층 시료의 면내방향으로 자장을 인가시켜 얻은 자화곡선이며, 기판으로 사용한 Ni기 비정질 리본은 상온에서는 비자성이기 때문에 그림에 나타난 곡선은 전석층의 자화곡선이다. Co-B 전석막은 잔류자화가 작고, 회전과정은 수직자화에 기인한다. 또, 시료면 내에서는 리본기판의 축(transverse axis)이든 이것에 수직인 축(longitudinal axis)이든 어떠한 방향으로 자장을 인가하여도 동일한 자화곡선을 얻을 수 있었다. 한편, Co-Fe-B합금 전석막은 각진 형태의 자화곡선을 나타내었으며, 스핀은 면내방향으로 배열하고 있지만 축방향에 대하여 이방성이 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7(b)와 (c)는 전석시간을 제어하여 형성된 2층 시료의 자화곡선으로부터 Co-B막과 Co-Fe-B막에 대한 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 및 잔류자화비(M_r/M_s)이다. 단, M_s 에 대해서는 전석시간이 120분이며 포화자화비(M_s ratio)로

나타내었다. Co-Fe-B막은 리본축에 평행(흑색)한 방향과 수직(백색)한 방향으로 자장을 인가하였다. Fig. 7(b)와 같이 Co-B막의 M_s 는 석출시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있으며, H_c 는 60분 정도까지는 감소하지만, 이후 증가하며 M_r/M_s 도 60분을 경계로 다른 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. M_s 가 증가하는 것은 B함유량 또는 욕의 내부로부터 불순물이나 산화물과 같은 생성물이 석출시간에 따라 감소한다고 생각할 수 있으며, H_c , M_r/M_s 가 석출시간과 함께 변화하여 Fig. 6에 나타낸 석출거동의 전이점(2단계로의 이동점)에서 다른 경향이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 7(c)의 Co-Fe-B합금 전석막의 자기특성은 Co-B막과 동일하게 M_s 는 석출시간에 따라 증가하며, 리본축에 평행한 방향으로 자장을 인가(흑색)하면 H_c , M_r/M_s 모두 전석시간 75분까지는 감소하고, 그 이후 일정한 값을 나타내었다. 리본축에 수직방향으로 자장을 인가하면 석출시간에 대하여 자기특성은 명확한 경향을 나타내지 않지만, H_c 와 M_r/M_s 의 변화는 일치하는 것을 알 수 있다. M_s 의 변화는 Co-B막과 동일하며, 특히 Co-Fe의 합금조성이 변화하였을 가능성도 생각할 수 있다. Co-Fe-B합금막도 Co-B막과 동일하게 자기특성 이동점과 석출거동 이동점이 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8(a) 및 (b)는 Co-B막 및 Co-Fe-B막의 결정상 및 우선배향성에 대하여 XRD를 이용하여 얻은 결과이다. Co-B막은 hcp-Co상, Co-Fe-B막은 bcc-Fe의 고용상이며, Fig. 8(a)의 우측에 hcp-Co(00·1) 회절피크의 반치폭을 나타내었다. 전석시간 60분 이전에는 회절피크 강도가 작고, 리본기판의 회절피크와 중첩되어 해석이 불가능하였다. 동일 회절피크의 강도를 막두께(석출량)로 제거하고, 전석시간 120분에서 석출한 막의 결과를 피크강도비로서 좌측에 나타내었다. 피크강도비는 전석시간 60분까지는 서서히 감소하며, 그 이후 급격히 증가하는 결과를 얻었다. Fig. 8(b)는 bcc-Fe의 각 결정방위의 피크강도비로부터 우선배향성을 평가한 결과이다. 전석시간에 관계없이 (211)면방위로 우선배향 되어 있으며, 전석시간 75분까지는 우선배향도가 급격히 증가하지만 그 이후에는 증가량이 작은 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 6 및 Fig.

7(b)의 전석거동 및 자기특성 변화와 잘 일치한다.

Co-B 및 Co-Fe-B전석 모두 석출시간 60~75분 정도에서 2가지 석출거동을 나타내며, 전석막구조 및 자기특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이것은 2가지 형태를 나타낸 초기 석출에서는 기판자체의 전극촉매활성에 의하여 석출속도 및 석출전위가 율속되어 석출전위에 의존하여 핵생성 및 결정핵 성장과정이 기판조성에 따라 다르게 되어 μm 정도의 막두께까지 영향을 미치기 때문에 전석막 형성시에는 기판조성의 영향을 반드시 고려하여야 한다.

4. 결 론

1. 비정질리본의 Co계 무전해 석출에 대하여 리본합금 조성에 의존한 기판자체의 전극촉매활성은 석출초기의 전석속도 및 전석전위를 결정한다.
2. 전석속도는 전석시간에 대하여 2단계로 변화하며, μm 정도의 막두께까지 전석막의 표면형태, 구조, 자기특성에 영향을 미치며, 2단계로의 석출속도 이동점과 특성에 대한 전이점의 일치성이 우수하다.

참 고 문 헌

1. T. Osaka, A. Sugiyama and T. Yokoshima, *Mat. Integ.*, **19**, 39 (2006).
2. S. M. Rashwan, A. E. Mohamed, S. M. Wahaab and M. M. Kamel, *J. of Appl. Electrochem.*, **33**, 1035 (2003).
3. C. Wagner and W. Traud, *Z. Elektrochem.*, **44**, 391 (1931).
4. I. Ohno, O. Wakabayashi and S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2323 (1985).
5. M. Uhlemann, A. Krause and A. Gebert, *J. Electroanalytical Chemistry*, **577**, 19 (2005).
6. N. A. Pangarov and S. D. Volmer, *Electrochim. Acta.*, **7**, 139 (1962).
7. R. Bertazzoli and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **38**, 671 (1993).
8. N. Fujita, H. Onoue, M. Inoue, M. Izaki and T. Fujii, *Mag. Soc. Jpn*, 883 (2001).