

## 전기도금 시 외부자기장이 CoPtP 합금의 자기 특성에 미치는 영향

정원용\* · 박호동

한국과학기술연구원 재료연구부, 서울 성북구 하월곡동 39-1, 136-791

(2005년 8월 10일 받음, 2005년 8월 15일 최종수정본 받음)

전기도금 시 외부자기장을 인가하여 CoPtP 합금을 제조하였을 경우 인가 자기장이 합금의 결정성장 방향과 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하였다. 전기 도금 시에 도금되는 박막의 수직방향으로 외부의 자기장을 0에서 1 T까지 인가하여 CoPtP 합금을 제조하였다. 외부의 인가자기장이 없을 경우에는 합금의 성장이 fcc (111)과 hcp (002)가 혼합된 형태를 나타내지만, 외부 인가자기장이 1 T일 경우에는 hcp (002)의 형태로만 이루어졌다. CoPtP 합금은 columnar 형태로 성장을 하고 성장이 진행됨에 따라서 합금의 입자크기가 커지게 됨을 확인하였고, 자기장이 존재하는 경우는 CoPtP의 두께가 200 nm까지는 cell의 크기가 Co의 단자구 크기 이하인 20 nm 이하로 제어되고 박막에 수직방향으로 자화 용의축인 (002)방향으로 hcp 결정의 성장이 유도되었다. 이를 통하여 자기적 성질이 가장 우수한 박막의 두께를 정할 수 있었으며 전류밀도를 제어하여 보자력 6.1 kOe, 각형비 0.9의 우수한 자기적 특성을 나타내는 CoPtP 합금의 전기도금 조건을 확립하였다. CoPtP 합금의 자기적 특성을 VSM을 통하여 확인하였으며 결정방위와 미세구조조직은 XRD와 TEM을 통하여 조사하였다.

주제어 : CoPtP, 외부자기장, 전기도금, 우선결정방향, 자기적 특성

### I. 서 론

최근 초고밀도 자기저장재료나 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 분야에서 수직자화 강자성체를 전기화학적으로 제조하는 연구가 활발히 진행 중이다[1, 2]. 이는 자기 저장재료에 있어서는 저장밀도를 높일 수 있고 MEMS 분야인 액추에이터에서는 구동전압을 낮출 수 있을 뿐 아니라 센서 등에서는 감도를 높일 수 있는 장점이 있기 때문이다[3, 4]. 그러나 전기 도금된 자성박막은 형상자기이방성에 의하여 in-plane 방향으로 쉽게 자화되는 경향을 보인다. 따라서 수직 방향으로 자화용이 방향을 나타내어 결정자기 이방성 특성을 갖는 강자성체의 자기적 특성을 제어하기 위해서는 결정학적 방위에 미치는 조건을 제어하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 수직방향으로의 자기적 특성을 제어하기 위하여 전기도금 시 외부 자기장[5-8]을 가하여 결정의 성장방향을 제어하였다. 전기도금 시 외부 자기장의 영향은 이미 여러 연구자들에 의해 보고되었다. Mogi 등은[9] 전기도금 시 전류에 수직하게 자기장을 가했을 때 로렌츠 힘에 의해 물질전달의 효과가 상승함에 의해 확산층의 두께를 감소시켜 도금 층의 형상을 변화시킨다고 보고 하였다. 또한 O'Reilly 등은 [10] 전기도금 시 외부자기장의 영향은 전류에 자기장이 수직하게 가해질 때 로렌츠 힘이 발생하며 이 힘은 일반적인 교반과 같은 효과를 나타낸다고 하였다 또한, 이 힘은 용액내의  $Cu^{2+}$  이온이나  $Bi^{3+}$  이온과 같은 상자성 이온과 반자성

이온들의 물질 전달을 촉진시키며 도금 속도에 영향을 미친다고 보고하고 있다. 이러한 영향들은 주로 전기도금 시 용액 내에서 로렌츠 힘과 magneto-hydrodynamic 현상에 의하여 발생하는 물질전달 측면에 따른 영향들만을 고찰한 것이다.

본 연구에서는 현재까지 전기화학적으로 제조된 강자성 재료 중에서 경자성 특성(permanent magnetic property)이 가장 월등한 재료로 알려진 CoPtP 합금을 전기도금에 의해 제조하였으며 이 때 외부 자기장을 인가하고 도금층의 자기적 성질이 변화하는 현상을 관찰하였고, 그 원인을 규명하기 위하여 외부 자기장이 CoPtP 합금의 결정화 과정에 미치는 영향을 고찰하였다. XRD와 같은 분석을 통해 외부 자기장이 Co의 전해정출(electrocrystallization)[11-13]에 미치는 영향을 살펴보고, 이로부터 예측되는 구조적, 결정학적 특성과 자기적 성질 사이의 상호관계를 밝히고자 하였다.

### II. 실험 방법

CoPtP 합금 박막을 전기화학적으로 제조하기 위해서 3-전극 전기화학셀을 구성하였으며, 모든 실험은  $40 \pm 0.1^\circ C$ 의 온도를 유지하고, pH는 8.4로 고정하여 진행하였다. 작업전극은 Si 웨이퍼(100) 위에 Au(2000 Å)와 Ti(200 Å)를 증착한 전극을 사용하였고 용액 중에 노출된 전극면적은  $1 \text{ cm}^2 (1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm})$ 였다. 상대전극과 기준전극으로는 각각 고순도 Co(99.9%) 평판과 포화 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였으며, 전류밀도는 5~20 mA/cm<sup>2</sup>으로 변화시키면서 교반 없이 실험하였다.

\*Tel: (02) 958-5422, E-mail: wyjeung@kist.re.kr

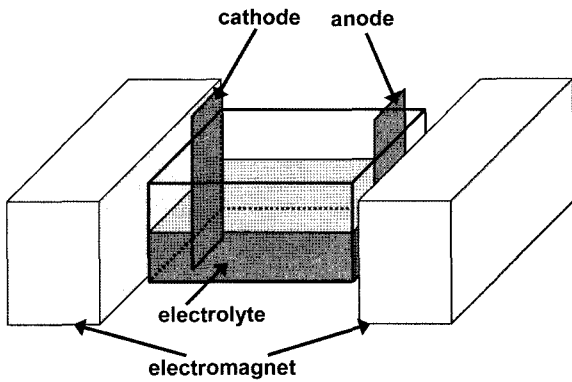


Fig. 1. Schematic illustration of the electrodeposition system.

또한 전기도금 시 외부 자장의 영향을 밝히기 위해서 Fig. 1 과 같이 전기화학 셀은 구성하였으며 두 개의 전자석 (electromagnet)을 서로 마주보게 하여 작업 전극에 수직 방향으로 0~1 Tesla까지 자기장을 변화시키면서 가하였다. 전해질은 0.1~0.15 M의  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.45 M의  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.01 M의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 0.05 M의  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 의 용액을 사용하였다. 제조된 합금의 자기적 성질은 진동시료자력계(VSM, Lake Shore 7300, USA, 25°C)를 통하여 분석하였고, X선 회절분석기(XRD, Bruker D8 advance, Germany, 25°C), 투과전자현미경(TEM, Philips CM30, Netherlands, 200 kV) 등으로 미세구조와 결정학적 특성이 자기적 성질에 미치는 영향을 밝히고자 하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 전기 도금된 CoPtP 합금에 대하여 외부에서 인가한 자장이 합금의 자기적 특성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 외부 자장을 가하지 않고 전기 도금한 200 nm 두께의 CoPtP 합금과 외부 자장을 0.25 T씩 증가시켜 1 T까지 인가

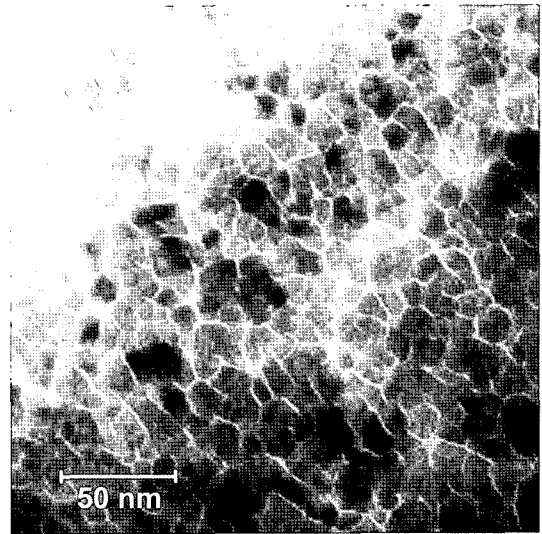


Fig. 3. Bright field TEM image of CoPtP alloys.

하여 전기 도금한 200 nm 두께의 CoPtP 합금의 수직방향으로의 자기적 성질을 나타내었다. 외부에서 인가한 자장의 세기가 커질수록 합금의 보자력과 각형비가 증가하는 것을 알 수 있다. 외부에서 인가한 자장이 1 T 일 때와 외부에서 자장을 인가하지 않았을 때의 합금의 자기적 성질을 비교하면 보자력은 각각 6.1 kOe와 5.1 kOe으로 20 % 향상 되었으며, 각형비는 각각 0.9와 0.73으로 23 % 향상 되었다. 영구자석의 보자력은 합금 상의 결정자기 이방성과 전기 도금 시에 생성되는 입자의 크기, 각형비는 결정의 성장 방향과 입자의 크기에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[14].

Fig. 3은 전기도금으로 제조된 CoPtP 합금의 전자 현미경 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 cell 구조를 가지고 있으며, cell의 지름은 9~20 nm이고 cell boundary의 폭은 2~3 nm 이다. Cell boundary는 밝은 조도를 갖으며 매우 균일하게 분포되어 있고, cell과 cell boundary의 구분이 뚜렷한 것을

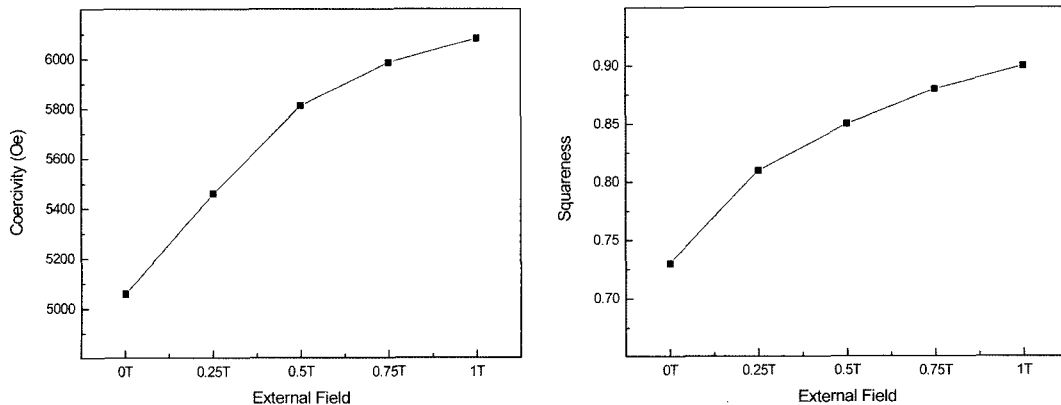


Fig. 2. Magnetic properties of CoPtP alloys according to the various external magnetic field.

알 수 있다. Cell boundary의 성분분석 결과 P-rich상으로 밝혀졌으며 유도 도금된 P의 분포가 cell boundary 전체에 고르게 분포하고 있다. Co의 단자구상은 상자성인 P-rich상에 둘러싸여 있어서 자구벽은 이 cell boundary에 존재 할 것으로 여겨진다. 이와 같은 구조를 가진 경자석의 보자력은 꽃음 기구(pinning mechanism)[15, 16]에 지배된다. CoPtP 합

금의 보자력이 최대치를 갖게 하려면 cell의 크기가 Co의 단자구 크기로 존재하여야 하며, Co의 자구벽의 크기와 cell의 크기를 일치시켜야 한다. 본 실험에서 보자력이 6 kOe이상의 값을 나타내는 가장 큰 이유는 앞에서 제시한 조건과 전기 도금 시에 제조된 CoPtP 합금의 구조가 일치하기 때문으로 여겨진다.

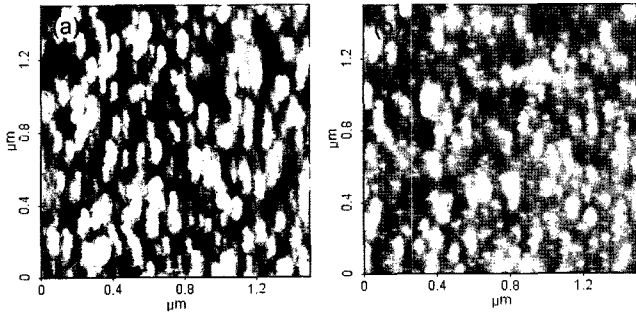


Fig. 4. AFM images of electrodeposited CoPtP films: (a) without magnetic field, (b) with magnetic field (1 T).

Fig. 4는 전기도금 시에 자장을 걸지 않았을 때와 외부 자장을 1 T를 인가하였을 때 때 합성된 CoPtP 합금의 표면을 AFM으로 분석한 이미지를 나타내었다. 표면 거칠기(roughness)는 자기장 하에서 도금되었을 경우가 더 평활한 것으로 나타났으며, 전기도금 시 자기장을 인가하여 합성된 합금의 결정 크기가 자기장을 인가하지 않고 합성한 합금의 결정 크기보다 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 전자현미경 사진에서 확인한 Co 입자의 크기가 전기도금 시 외부 자장의 영향으로 감소되었음을 반증한다.

Fig. 5는 두께 1 μm CoPtP 합금 도금 시에 0.5 T의 인가 자장을 걸었을 때와 자장을 걸지 않았을 때에 X선 회절 피크를 나타냈으며, 자장을 걸지 않았을 때에 Co의 fcc (111)과 hcp (002) 피크가 혼재 되어 있었고, 자장을 인가하였을 경우에는 hcp (002)만 존재하였다. CoPtP 합금에 도금 층에 수직으로 hcp (002)면이 성장하면 도금층의 수직면과 Co의 자화용이 축이 일치함으로 각형비를 향상시킬 수 있다. 또한 Co의 입자의 크기가 단자구 상태이면서 각기의 방향이 일

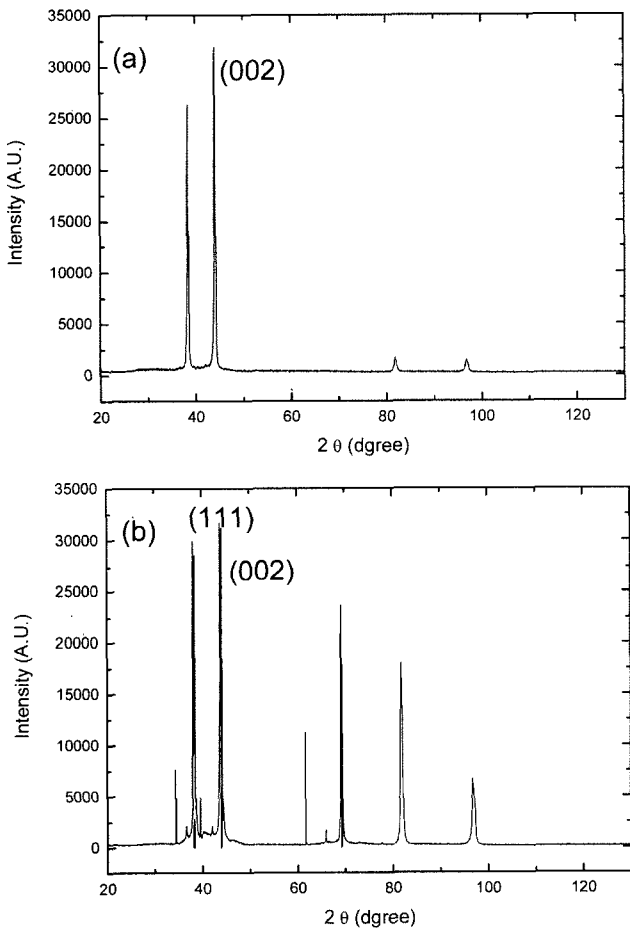


Fig. 5. XRD peaks of electrodeposited CoPtP alloys: (a) with magnetic field, (b) without magnetic field.

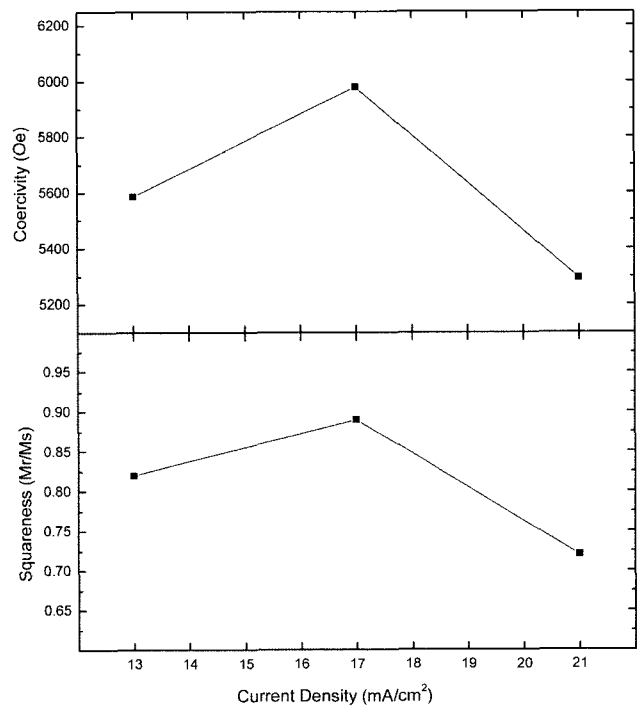


Fig. 6. Dependence of coercivity and squareness on the plating current density for CoPtP alloys electrodeposited with magnetic field.

치하여 각형비를 증가시킬 수 있다.

Fig. 6은 전기도금 시 1 T의 외부자기장 하에서 전류밀도가 합금의 자기적 특성에 미치는 영향을 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라서 보자력과 각형비가 점차 증가함을 보이다가 전류밀도가 17 mA/cm<sup>2</sup>에서 보자력과 각형비가 가장 우수함을 알 수 있다. 전류밀도가 17 mA/cm<sup>2</sup> 보다 더 증가하게 되면 보자력과 각형비가 급격하게 감소하게 된다. 적정 전류밀도에서 전기도금 된 합금의 보자력과 각형비의 자기적 성질이 가장 우수한 값을 나타내는 것은 앞서 서술한 바와 같이 Co 입자의 크기가 단자구의 크기와 일치하면서 입자의 결정 방위가 자화용이 축 방향으로 성장하였기 때문으로 여겨진다.

Fig. 7은 1 T의 자기장하에서 전기도금 된 CoPtP 합금의 도금 두께에 따른 보자력과 각형비를 나타내었다. 보자력과 각형비는 두께가 증가함에 따라서 점차 증가하여 두께 200 nm에서 최대치를 보였으며, 합금의 도금두께가 1 μm까지 증가하면 보자력은 약간 감소하지만 각형비는 급격하게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8은 전기도금 된 CoPtP 합금의 단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. CoPtP 합금이 도금되면서 성장된 조직의 형태를 살펴보면 columnar 성장구조를 보이고 있으며, 합

금이 성장함에 따라서 결정의 크기가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 도금 시간이 길어져 도금 두께가 두꺼워 질수록 Co 입자의 직경이 커지면서 점차 평균입도가 Co의 단자구보다 커지게 되어 보자력과 각형비의 감소를 유발하게 된다. Fig. 7에서 도금된 시편의 두께가 두꺼워지면 보자력의 감소는 크기 않고, 각형비의 감소가 급격히 일어나는 이유는 다음과 같다. 보자력은 cell의 크기에 영향을 받으므로 두께가 두꺼워지면서 단자구상태로 존재하는 Co와 다자구 상태로 존재하는 Co의 cell이 혼재하기 때문에 보자력의 감소는 크지 않다. 그러나 각형비는 Co의 다자구 상태로 존재하는 수가 점차 많아지고 cell의 크기가 커지기 때문에 급격히 감소하는 것으로 여겨진다.

Fig. 9는 두께를 10 μm까지 성장시켜 합성한 CoPtP 합금의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 이 경우 Co의 fcc (111) 방향과 hcp (002) 방향의 피크가 주를 이루고 있는데,

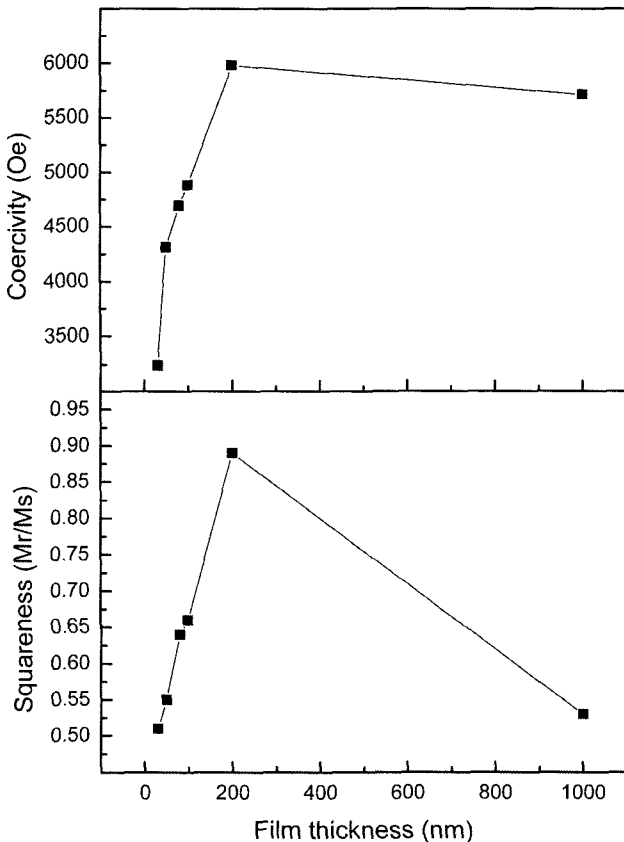


Fig. 7. Dependence of coercivity and squareness on the film thickness for CoPtP alloys electrodeposited with magnetic field.

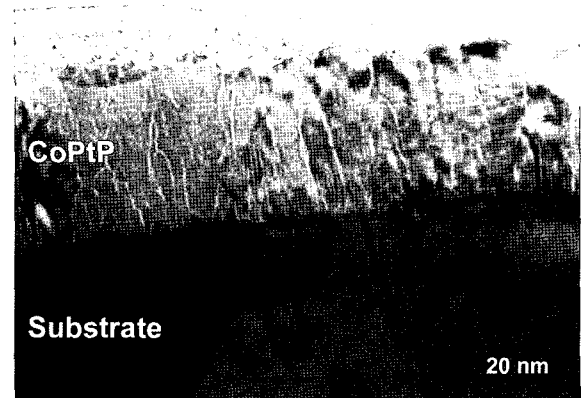


Fig. 8. Cross-sectional TEM image of CoPtP alloys.

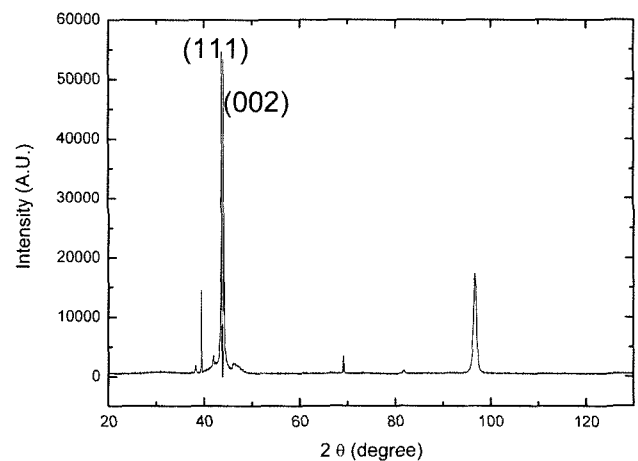


Fig. 9. XRD peaks of CoPtP alloys with 10 μm thickness.

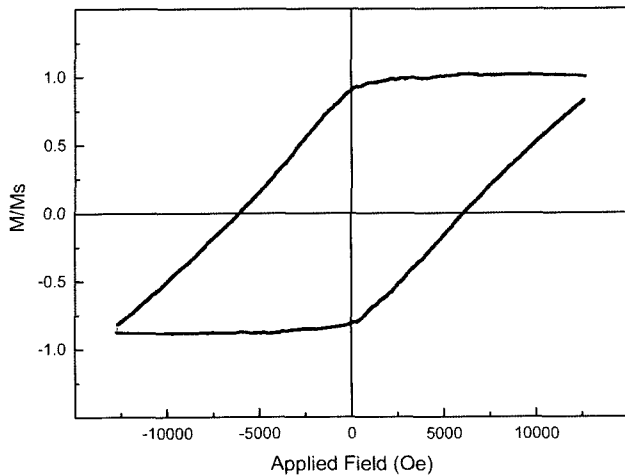


Fig. 10. Perpendicular magnetic hysteresis loop for CoPtP alloys electrodeposited with magnetic field.

이는 자장을 가하지 않고 기저층을 Au를 사용하였을 경우에 성장된 Co의 방위이다. 두께가 커지면서 방향성은 초기에 성장된 방향을 유지하고 박막면에 수직한 방향으로 성장함을 알 수 있다. CoPtP 도금 시에 도금된 합금의 방향을 결정은 기저층에 큰 영향을 받는 것으로 되어있다[16]. 본 실험결과에서도 기저층으로 Au를 사용하여 도금된 Co의 결정방위를 Co의 자화용이 축으로 일치시킬 수 없어서 각형비를 향상시킬 수 없었다. 그러나 기저층으로 Au를 사용하여도 도금 시에 인가자장을 1 T까지 걸어주면 도금된 Co의 결정방위가 박막의 수직 방향과 Co의 자화용이 축과 일치시킴으로 각형비를 0.9까지 향상시킬 수 있었다.

Fig. 10은 1 T 자장 하에서 전기도금 한 CoPtP 합금의 수직방향의 자기이력곡선을 VSM으로 측정하여 나타낸 것이다. 각형비가 0.91이고 보자력이 6 kOe 이상인 200 nm 두께의 CoPtP 합금 박막을 제조할 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 현재까지 전기화학적으로 합성한 자기 재료 중에서 경자성 특성이 가장 우수한 CoPtP 합금 박막을 제조하였다. 전기도금 방식으로 합금을 제조하면서 동시에 합금의 성장 방향으로 자장을 인가하여 강자성 상인 Co의 cell의 크기, 상자성인 P-rich상의 cell boundary와 결정 성장 방향을 제어하였다. 외부의 자장이 CoPtP 합금의 전기 도금시에 cell의 크기와 Co의 단자자구의 크기, 자벽의 두께와 cell boundary와 일치시키고, cell과 P-rich상으로 확실하게 구별하는 역할을 하였다. 또한 결정의 성장방향을 Co의 hcp (002)

방향으로 성장시키는 역할을 하여 기저층과 수직한 방향으로 Co의 자화용이 축과 합금의 성장방향을 일치시키는 역할을 하였다. 그 결과 CoPtP 합금의 자기적 특성이 보자력 6.1 kOe, 각형비 0.9를 나타내는 매우 우수한 경자성 합금을 제조할 수 있었다. 도금 시에 CoPtP의 두께가 200 nm 보다 두꺼워지면 cell의 크기가 커지면서 보자력과 각형비가 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노바이오-신기술융합(NT-IT)사업 (나노 정보소재 합성기술 개발, M1-0326-05-0000)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] T. M. Liakopoulos, W. Zhang, and C. H. Ahn, IEEE Trans. Magn., **32**, 5154(1996).
- [2] H. J. Cho and C. H. Ahn, IEEE Trans. Magn., **36**, 686(2000).
- [3] T. M. Liakopoulos, W. Zhang, and C. H. Ahn, IEEE Trans. Magn., **32**, 5(1996).
- [4] T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, and Y. Suganuma, J. Electrochem. Soc., **130**, 568(1983).
- [5] M. Chatelut and O. Vittori, Electrochimica Acta, **42**, 2355(1996).
- [6] A. Chiba, K. Kitamura, and T. Ogawa, Surface and Coatings Tech., **27**, 83(1986).
- [7] J. M. D. Coey and G. Hinds, J. Alloys and Compounds, **326**, 238(2001).
- [8] S. Ge, X. Ma, C. Li, and W. Li, J. Magn. Magn. Mater., **226-230**, 1867(2001).
- [9] I. Mogi and M. Kamiko, J. Cryst. Growth, **166**, 276(1996).
- [10] C. O'Reilly, G. Hinds, and J. M. D. Coey, J. Electrochem. Soc., **148**, 674(2001).
- [11] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Paradave, J. Electroanalytical Chem., **521**, 95(2002).
- [12] M. Palomar-Paradave, I. Gonzalez, A. B. Soto, and E. M. Arce, J. Electroanalytical Chem., **443**, 1250(1998).
- [13] A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Paradave, and I. Gonzalez, Electrochimica Acta, **41**, 2647(1996).
- [14] B. D. Cullity, Magnetic anisotropy & Fine particles and thinfilms, Addison-Wesely Pub. Co.(1972).
- [15] K. H. Lee, G. H. Kim, and W. Y. Jeung, Electrochem. Commun., **4**, 605(2002).
- [16] K. H. Lee, G. H. Kim, and W. Y. Jeung, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40**, 805(2002).
- [17] I. Zana, G. Zangari, and M. Shamsuzzoha, J. Magn. Magn. Mater., **292**, 266(2005).

## Effects of an External Magnetic Field During Electrodeposition on the Magnetic Properties of CoPtP Alloys

W. Y. Jeung\* and H. D. Park

*Materials Science & Technology Division, KIST, Seoul 136-791, Korea*

(Received 10 August 2005, in final form 15 August 2005)

We have investigated the effects of an external magnetic field on the growth direction and the grain size of electrochemically prepared CoPtP alloys. Electrodeposited CoPtP alloys were synthesized by applying an external magnetic field with 0 to 1 T to the perpendicular direction of the films. In the electrodeposited CoPtP alloys without external magnetic field, the growth direction of the alloys was mixed by fcc (111) and hcp (002), but only hcp (002) was observed in the alloys with 1 T external magnetic field. CoPtP alloys were grown as the columnar growth and the grain size increases with growing the alloys. With applying an external field, the grain size of the alloys was controlled less than 20 nm which is smaller than single domain of Co, and the easy axis of alloys, hcp (002) direction, was grown perpendicular to the films up to 200 nm. We could obtain the optimal thickness of the alloys and electrodeposition condition from the above results. Coercivity and squareness of CoPtP alloys taken out-of-plane are 6.1 kOe and 0.9, respectively. The magnetic properties of CoPtP alloys were measured by VSM, and the microstructural characterization and crystalline orientation measurement of the alloys were carried out by TEM and XRD.

**Key words :** CoPtP, external field, electrodeposition, preferred orientation, magnetic properties