

FeCoSiB 자성박막의 자기적 특성에 미치는 Co 및 열처리의 영향

신현수 · 양성훈 · 장태석* · 박종완

한양대학교 금속공학과, *신문대학교 재료금속공학부
(1999년 7월 19일 접수)

Effects of heat treatment and Co addition on the magnetic properties of FeCoBSi thin film

Hyoun-Soo Shin, Sung-Hoon Yang, Taesuk Jang,* and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University,

Asan Si, Chungnam 336-840, Korea

(Received July 19, 1999)

요 약 - Metalloid의 양이 거의 일정(B, Si 각각 10 at.% 정도)하게 유지되는 상황에서 FeCoSiB 박막내의 Co 함량 증가가 여러 가지 자기적 특성에 미치는 효과, 그리고 열처리 온도와 시간에 따른 막의 자성특성 변화를 관찰해 보았다. dc magnetron sputter를 이용하여 비정질 합금 자성박막을 증착하였으며, 비정질의 막을 형성하기 위하여 기판은 수냉하였다. 막의 조성은 순철 target위에 올려놓는 pellet의 수를 조절하여, 대략 $Fe_{80-x}Co_xB_{10}Si_{10}$ ($X = 8\sim 18$ at.%)로 하였으며, 증착된 막의 조성은 ICP 분석법을 이용하여 조사하였다. Sputtering에 의해 증착된 박막의 결정화 유무는 XRD로 분석하였으며, 보자력과 포화 자화값 등의 자기적 성질은 VSM을 이용하여 측정하였다. 실험결과에 따르면 막내 Co 함량이 증가함에 따라 보자력은 감소하는 경향을 나타내었으며, 포화자화 값은 Co 함량이 대략 10 at.%에 도달할 때까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 현상을 나타내었다. 그리고 증착 과정중에 막에 생기는 잔류응력의 제거효과를 관찰하기 위해 열처리 온도(100, 200, 300°C)와 시간(0~60분)을 변화시키며 실험한 결과, 예상되었던 바대로 잔류응력의 감소로 인해 Co 첨가시와 마찬가지로 보자력이 감소하는 결과를 나타내었다.

Abstract - Effects of Co addition and heat treatment on the magnetic properties of Fe-Si-B thin films were investigated. The compositions of metalloids, i.e. B and Si, in the alloys were kept 10 at.% each. Heat treatments were carried out in the temperature range from 100 to 300°C for up to 60 min. Amorphous thin films of FeCoSiB were deposited on the water-cooled substrates by dc magnetron sputtering. The composition of thin films was controlled by placing proper number of pellets of alloying elements and analyzed by ICP, resulting in $Fe_{80-x}Co_xB_{10}Si_{10}$ ($X = 8\sim 18$ at.%). Saturation magnetization of the alloys increased as Co concentration increased up to 10 at.% and then decreased with further increase of Co concentration. However, coercive force of the films decreased with the increase of Co concentration. Furthermore, the coercive force was also reduced by the annealing due to the residual stress relief.

1. 서 론

현재 비정질 합금을 이용한 여러 자성센서 중에서 가장 상업적으로 많이 이용되고 있는 것은 EAS(Electronic Article Surveillance) system에 사용하기 위하여 상품에 부착시키는 magnetoelastic tag이다. 이러한 tag는 bias magnet 부분과 resonator 부분으로 구성되어 있으

며, 보호 대상인 개개의 물품에 부착되어 진다. 만일 marker가 부착된 물품이 안테나를 통과하게 되면, 안테나에서 내보내어진 자장에 의해 marker에서 발생되는 전압 peak가 안테나 안에 있는 coil에 감지되어 안테나와 연결되어 있는 경보장치가 울리게 된다. 그러나 계산카운터에서 다른 세기의 자장을 발생시켜 그로 인한 전압발생을 최소로 되게 해주면 경보음이 발생하지 않

게 된다 [1]. 자성 sensor로서 우수한 특성을 보이기 위해 resonator 재료가 갖추어야 할 조건은 1) 큰 포화 자화값 2) 큰 자왜값 3) 큰 permeability 4) 낮은 보자력 5) 적은 자력손실 6) 낮은 결정이방성계수 등이다 [2, 3]. 이런 이유들 때문에 현재 제조되고 있는 대부분의 magnetoelastictag는 비정질 ribbon의 형태로 사용되고 있다. 그러나, ribbon 형태의 tag는 제조과정도 복잡하거나 제조단가 또한 많이 드는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 tag로서 사용 가능한 자성박막을 제조하고자 하며, 그 연구의 첫 단계로 진공증착법을 통하여 resonator로 사용 가능한 비정질 연자성 박막을 제조하고자 한다. 이와 같이 비정질 연자성 재료의 박막화가 가능하게 되면, 센서자체의 소형화를 가져올 수 있을 뿐만 아니라, on chip 형태의 batch process로 공정의 단계과정을 줄임과 동시에 비정질 합금의 두께를 월등히 줄여, 기능의 향상 및 대량생산을 통한 제조 단가의 하락을 기대할 수 있다. 일반적으로 M-E sensor용 비정질 합금의 특성은 합금의 조성과 구조에 따라 크게 달라진다 [4]. 그러므로 본 연구에서는 비정질 ribbon 형태로 현재 사용되고 있는 bulk resonator와 유사한 조성을 갖는 박막을 증착하여, Co 첨가량 변화 및 열처리가 박막의 자기특성에 미치는 영향을 조사, 분석하였다.

2. 실험방법

자성박막의 자기적 특성에 미치는 Co의 영향을 조사하기 위해 순철 target 위에 놓이는 B과 Si pellet 수의 비를 3:2 또는 3:3으로 일정하게 고정한 상태에서 Co pellet의 수를 조절함으로써 Co의 함량을 변화시켰다. 이때 증착된 막내의 Si와 B의 조성은 각기 10 at.% 정도인데, 이렇게 고정한 이유는 metalloid 양의 합이 대략 20 at.% 정도인 Fe계 자성합금이 대체적으로 낮은 보자력과 큰 자왜값을 나타내며, 비정질도 쉽게 형성되는 것으로 알려져 있기 때문이다 [5-7]. 이렇게 하여 증착된 막의 조성을 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석법을 통하여 분석해본 결과, B과 Si의 조성은 표 1에 나타난 바와 같이 첨가된 Co pellet 수의 증가에 관계없이 그다지 변화하지 않는 양상을 나타내었으며, Fe의 조성만이 Co 첨가량 증가에 따라 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 이상적인 박막의 조성을 찾기 위하여 B과 Si pellet의 수를 두 가지 유형으로

표 1. Chemical composition of the films

Number of pellets			Film composition (at. %)			
B	Si	Co	Fe	B	Si	Co
2	3		83.05	6.7	10.25	
2	4		76.37	9.14	14.49	
2	5		72.9	7.7	19.4	
3	2		79.94	10.84	9.22	
3	2	0.5	72.75	10.92	8.5	7.83
3	2	1.0	68.46	10.77	9.53	11.24
3	2	1.25	64.56	11.99	9.09	14.36
3	2	2.0	63	9.46	9.1	18.44
3	3		77.29	11.18	11.53	
3	3	0.5	69.18	11.14	11.14	8.54
3	3	1.0	67.59	9.86	11.16	11.39
3	3	1.25	63.39	10.86	11.23	14.52
3	3	2.0	60.51	9.93	11.35	18.21

나누어서 각각에 대한 Co 첨가의 영향을 고찰하였다. 막의 증착을 위한 기판으로는 두께 1 mm의 slide glass를 사용하였으며, mask를 사용하여 77 mm의 막을 증착하였다. 그리고 ICP 분석을 위한 막은 분석의 오차를 줄이기 위해 22 cm의 크기로 시편을 준비하였다. 박막의 균질성을 증가시키기 위해 substrate를 회전시키며 증착하였으며, 두께는 약 5000 Å 정도로 성막되도록 증착조건을 조절하였다.

Sputtering법에 의해 막을 증착하면 일반적으로 막내에는 잔류 압축응력이 존재하게 된다 [8].

이러한 잔류응력은 magnetic spin의 정렬을 힘들게 하므로, 바람직한 낮은 보자력을 갖는 막의 제조를 위해서는 잔류응력의 제거가 필요하다. 그래서 본 실험에서는 막의 결정화가 일어나지 않는 범위 내에서 열처리를 통해 잔류응력을 제거하고자 하였다. 열처리(300°C, 15~60 min.)는 고순도 질소분위기에서 행해졌으며, 열처리 후 역시 고순도 질소분위기에서 공냉하였다. 포화자화값이나 보자력 등의 자기적 특성은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Co 첨가의 영향

일반적으로 Fe-base 비정질 합금의 경우, Co 함량이 10~20 at.% 정도일 경우에는 큰 자왜값과 큰 포화 자화값을 가진다고 알려져 있다 [5-7]. 그래서 본 실험에서는 Co 없이도 어느 정도 큰 값의 자왜값과 낮은 보자력을 가지는 FeSiB 합금에서 Si와 B의 양을 일정하

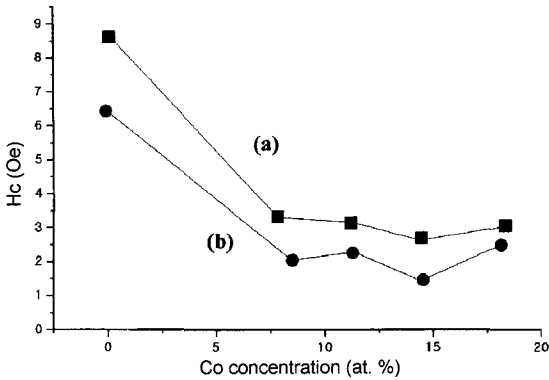


그림 1. Effect of Co addition on the coercivity of amorphous alloys. (a) : B = 10.5±1 at.%, Si = 9±0.5 at.%, (b) : B = 10.5 ±1 at.%, Si = 11.3±0.3 at.%.

게 하고 Co 첨가량을 변화시켰을 때 나타나는 여러 가지 자기특성의 변화를 관찰하였다.

그림 1은 어느 정도 일정한 B과 Si 조성을 가지는 박막에서 Co 첨가량의 증가에 따른 보자력의 변화를 보여주는 그림이다. 여기서 (b)는 (a)보다 약 3 at.% 정도 Si함량이 많은 경우로서, (a)와 (b) 모두 Co함량이 증가함에 따라 막의 결정성은 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나, 보자력은 감소하는 경향을 나타낸다. Co 함량이 약 14 at.% 정도일 때 최소의 보자력을 나타내지만, 7~8 at.% 경우에 비해서 그리 낮은 값을 갖지는 않는다. 보자력은 자벽이동을 방해하는 자벽고착 효과에 의해 주로 설명된다. Kronm ller는 5가지 종류의 자벽고착 효과를 말했는데, 이는 1) 교환에너지와 국부적 이방성의 변동에 의한 것, 2) 화학적 단범위 규칙도 (CSRO : Chemical Short Range Order)를 가지는 cluster에 의한 것, 3) 표면 불규칙성에 의한 것, 4) 국부적 조직 재배열, 5) 격자 결합에 의한 것 등이다 [9, 10]. 이 중에서 격자결합에 의한 효과는 격자결합에 의해 탄성응력이 유발됨으로써 자구를 고착 시키는 것으로서, 이것은 자기변형이 0이 아닌 모든 합금에서 존재하며 열처리에 의해서 완전히 제거하는 것은 불가능한 것으로 알려지고 있다. 그리고 다른 요인에 비해 보자력에 대한 기여가 매우 크기 때문에 보자력이 작은 재료를 얻기 위해서는 자기변형의 크기를 감소시키는 것이 매우 중요하다. 그리고 비정질 FeSiB 합금의 경우 양의 포화자왜값을 가지나, Co의 경우는 -50 ppm 정도의 포화자왜값을 갖는다. 따라서 비정질 FeSiB 합금에 Co가 첨가될 경우, 자왜값은 감소하게 되고, 그로 인해

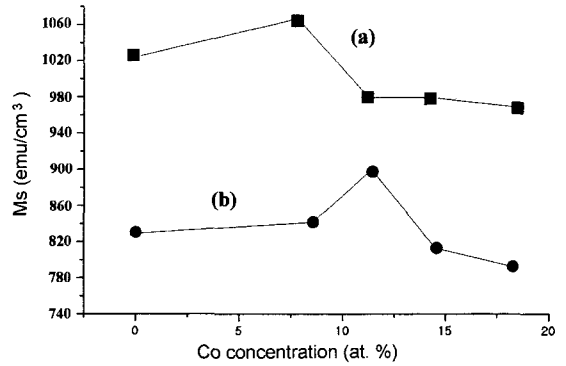


그림 2. Effect of Co addition on the saturation magnetization of amorphous alloys. (a) : B = 10.5±1 at.%, Si = 9±0.5 at.%, (b) : B = 10.5±1 at.%, Si = 11.3±0.3 at.%.

보자력도 감소하게 된다. 또한 그림 6과 연관 지어 생각해 볼 경우, Co 첨가에 의해 보자력이 감소하는 것은 Co 첨가가 막내의 응력분포에 변화를 일으키면서 응력을 완화시키는 역할을 하기 때문인 것으로도 생각할 수 있다. 그러나 정확한 원인을 규명하기 위해서는 향후 세밀한 stress 분석실험이 필요할 것으로 본다.

그림 2는 Co 첨가량의 변화에 따른 포화 자화값의 변화를 나타낸다. Fe이나 Co는 모두 강자성체이지만, Co는 Fe에 비해 상온에서 적은 포화 자화값을 가진다. 그러나 Weiss와 Forrer의 측정에 의하면, Co함량이 약 30 wt.% 정도가 될 때까지는 Fe과 Co로 이루어진 합금의 포화 자화값은 증가한다 [11]. 물론 이들의 실험은 bulk에서의 경우이지만, 본 실험의 결과와도 어느 정도 일치하는 결과를 나타내었다. 즉, (a)의 경우에는 Co 함량이 약 8 at.% 까지 증가하는 동안 포화 자화값이 증가하는 경향을 나타내었고, (b)의 경우에서도 약 12 at.% 정도까지는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 (a)와 (b)에서 최대 포화 자화값이 나타나는 Co의 함량은 약 4 at.%의 차이를 나타내었으며, 전체적으로 (a)보다 (b)의포화자화값이 적었다. 이것은 (b)의 경우 Si 첨가량의 증가로 인해 Fe과 Co의 함량이 상대적으로 감소함에 따라 전체적으로 포화 자화값이 감소한 데에 기인한 것이다 [4].

그림 3은 Fe_{79.94}B_{10.84}Si_{9.22}와 Fe_{64.56}Co_{14.36}B_{11.99}Si_{9.09}의 조성을 가지는 두 박막의 자기 이력곡선을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, Co가 첨가됨에 따라 permeability가 증가하였으며, 보자력 또한 8.679 Oe에서 2.614 Oe로 크게 감소하는 것으로 판명되었다. 이것

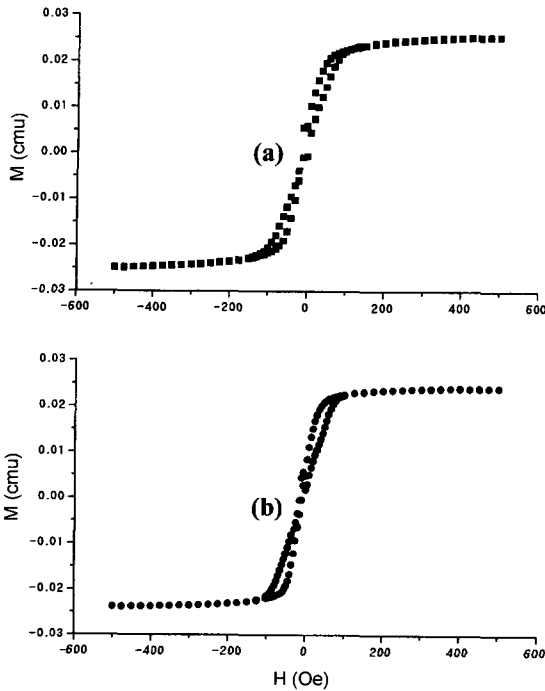


그림 3. Changes in shape of hysteresis loops due to Co addition. (a) : Fe_{79.94}B_{10.84}Si_{9.22}, (b) : Fe_{64.56}B_{11.99}Si_{9.09}Co_{14.36}.

은 앞에서 설명한 바와 같이 Co 첨가에 따른 막내 stress의 완화에 의한 것으로 생각된다.

3.1. 열처리의 영향

그림 4는 잔류응력을 제거하기 위한 열처리 시 열처리 시간이 보자력에 미치는 영향을 잘 나타내고 있다. 예비실험에 의하면 열처리 승온 속도가 10°C/min 이상

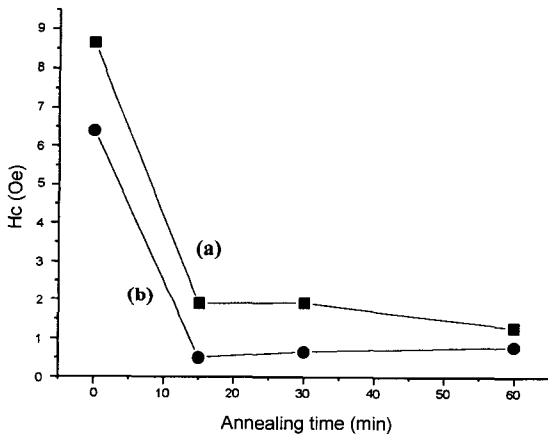


그림 4. Variation of coercivity of the films with the annealing time (at 300°C). (a) : Fe_{79.14}B_{10.84}Si_{9.22}, (b) : Fe_{77.29}B_{11.18}Si_{11.53}.

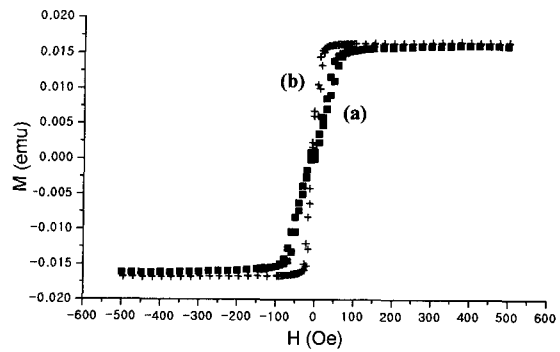


그림 5. Changes in shape of hysteresis loop due to the annealing. (a) : as-deposited film, (b) : annealed at 200°C for 30 min.

으로 높을 경우, 열 응력에 의해 자성박막의 보자력이 열처리 공정 초기에 증가하는 결과를 확인할 수 있었으므로, 이러한 열 응력의 효과를 줄이기 위해서 승온 속도를 5°C/min으로 낮추었다. 그림에 나타난 바와 같이, Fe_{79.94}B_{10.84}Si_{9.22}와 Fe_{77.29}B_{11.18}Si_{11.53} 조성을 가지는 박막을 각각 300°C에서 열처리한 결과, 막의 결정성은 뚜렷한 변화가 없었으나 초기 10분간의 열처리에 의해 막의 보자력은 크게 감소하였으며, 10분 이상의 열처리 시에는 그다지 큰 변화를 나타내지 않았다. 이것은 300°C까지 승온하는 동안이나 300°C에서 열처리한 후 냉각하는 과정에서도 잔류응력의 제거효과가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 Fe_{72.90}B_{7.7}Si_{19.40} 시편을 200°C에서 30분간 열처리 하였을 때 자기 이력곡선의 형태가 변화하는 것을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리에 의해 박막의 투자율이 크게 증가하였으며, 보자력도 5.264 Oe에서 0.382 Oe로 크게 감소하였다.

그림 6은 각기 다른 조성을 갖는 박막을 300°C에서 열처리하였을 때 열처리 시간에 따른 보자력의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, Co 함량이 많은(즉, 보자력이 적은) 막일수록 열처리에 의한 보자력의 감소 폭이 적게 나타나고 있다. 즉, Co를 첨가하지 않은 A의 경우 열처리 전에는 6.415 Oe의 보자력을 나타내나, 300°C에서 30분간 열처리를 해주면 0.642 Oe로 약 5.7 Oe 만큼 보자력이 감소하였다. 그러나 Co 함량이 18.21 at.%인 D의 경우 300°C에서 60분간 열처리를 해주어도 보자력은 1.389 Oe에서 0.5977 Oe로 0.7913 Oe 밖에 감소하지 않았다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 대로 Co를 첨가하면 막이 형성될 때 이미 어느 정도 stress가 완화되어 보자력이 작게 나타날 뿐

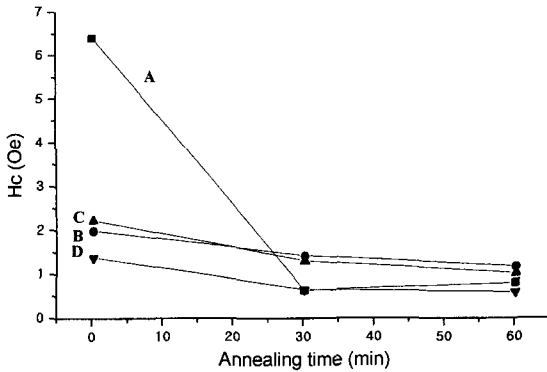


그림 6. Variation of coercivity of the films with the annealing time (at 300°C). The contents of B and Si in the films are B = 10.5±1 at.% and Si = 11.3±0.3 at.%. (a) Co : 0 at.%, (b) Co : 8.54 at.%, (c) Co : 11.39 at.%, (d) Co : 18.21 at.%.

만 아니라, 열처리에 의한 잔류응력의 제거효과도 상대적으로 감소하게 됨을 말해주는 것이다.

4. 결 론

Metalloid의 양이 거의 일정하게(B, Si 각각 10 at.% 정도) 유지되는 상황에서 Co 첨가량과 열처리 조건의 변화에 따른 막의 자성특성 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

Co 첨가량이 약 10 at.%에 이를 때까지는 포화 자화 값이 증가하였으나, 그 이상에서는 감소하였다. 보자력은 Co 첨가에 의해 크게 감소하였다.

막의 결정화가 일어나지 않는 온도 범위(100~300°C)에서 열처리한 결과, 보자력의 감소가 관찰되었다. 이것의 원인으로는 막내에 존재하던 잔류압축응력의 감소로 보이나, 이것의 증명을 위해서는 보다 정밀한 막의 stress측정이 필요할 것으로 예상된다. 그리고 열처리를

한다 할지라도 Co 함량이 많은 막들은 Co함량이 적은 막에 비해 보자력의 감소가 그다지 크게 나타나지 않았다. 이는 Co 함량이 많은 막들은 이미 Co 첨가에 의해 보자력의 감소가 상당히 이루어져서, 열처리를 통한 잔류응력 제거효과를 크게 가지지 못한 결과라고 생각된다. 즉 열처리를 이용한 보자력의 감소는 어느 정도 한계가 있다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구비 지원(KOSEF 97-0300-1101-5)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] C. K. Kim and R. C. O'Handley, Metallurgical and Materials Transactions A, **27A**, 1996, 3203.
- [2] Philip M. Anderson III and Gerald R. Bretts, U.S. patent 4510489, Apr. 1985.
- [3] Giselher Herzer and Bruchkiebel, U.S. patent 5841348, Nov. 24, 1998.
- [4] Richard M. Bozorth, Ferromagnetism, IEEE PRESS, 1993, 67.
- [5] F. E. Luborsky, J. J. Becker, IEEE Trans. Magn., **15**(3), 1979, 1146.
- [6] 김영희, 자기 및 자성재료, 반도체출판사, 1997, 208.
- [7] J. S. Lee and J.-W. Park, J. of Korean Inst. of Metals, **28**(5), 1990, 387.
- [8] Milton Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, 1992, 427.
- [9] H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater., **24**, 1981, 159.
- [10] H. Kronmüller, J. Appl. Physics., **52**, 1981, 1859.
- [11] B. D. Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison-Wesley, 1972, 144.