

## 자계중 열처리된 FeCoSiB 아몰퍼스박막의 자기적 특성

### Magnetic Properties of FeCoSiB Amorphous Films Annealed in Magnetic Field

신광호\*, 김영학\*\*, 사공건\*\*\*

(Kwang-Ho Shin\*, Young-Hak Kim\*\*, and Geon Sa-Gong\*\*\*)

#### Abstract

To utilize FeCoSiB amorphous films for magnetoelastic sensors, the temperature dependency of magnetization (M-T curve) and the magnetization properties of the amorphous films were investigated in this study. As the amount of cobalt in the films increased, the Curie temperature decreased but the crystallization temperature increased. In addition to this, the crystallization temperature was lower than the Curie temperature in the film containing 20 at% cobalt. The optimized annealing condition was set up by analyzing the M-T curve. And then, the amorphous film that has excellent magnetic properties and uni-axial anisotropy could be prepared for construction of the magnetoelastic sensor devices. The coercive force of the film was below 0.5 Oe and the anisotropic field was about 5 Oe.

**Key Words** : FeCoSiB amorphous film, Magnetoelastic sensor, Curie temperature, Crystallization temperature, Soft magnetic properties, Magnetic anisotropy

#### 1. 서론

아몰퍼스자성체는 장범위 규칙성을 가지지 않아서 결정자기이방성이 없고, 마이크로구조의 균일성에 의해 자벽이동에 방해가 되는 공공(void)이나 석출물이 존재하지 않으므로 이상적인 연자성특성(soft magnetic properties)을 나타낸다. 또한 같은 조성의 결정성 재료에 비하여 전기저항이 높으므로 고주파대역에서의 응용에 유리하다. 아몰퍼스자성체(특히, 철계 아몰퍼스자성체)가 가지는 또 하나의 독특한 특성으로, 연자성과 고자왜(large magnetostriction) 특성을 동시에 가지는, 우수한 자기기계결합특성(magneto mechanical coupling properties)을 들 수 있다[1-3]. 이러한 아몰퍼스자

성체의 우수한 연자성과 자기기계결합특성을 이용하는 고기능성 센서 디바이스(자기탄성효과를 이용한 센서, 이하 자기탄성센서)가 최근 제안되어 주목을 받고 있다[4,5]. 이는 아몰퍼스자성체의 고주파임피던스가 스트레인에 영향을 받는 특성을 이용한 것이다. 연자성과 자기기계결합특성이 우수한 철계 아몰퍼스자성체에 고주파전류를 통전할 때, 고주파저항과 인덕턴스의 변화에 의해서 임피던스의 변화가 나타나게 된다. 고주파저항은 표피효과(skin effect)에 의존하게 되고, 표피효과는 자성체의 투자율에 의존한다. 투자율은 자기기계결합특성을 통하여 인가된 스트레인에 따라 민감하게 변화하기 때문에, 고주파저항이 스트레인에 의존하는 현상이 나타나는 것이다. 또한 자성체에 전류를 통전할 때의 인덕턴스는 재료의 투자율(혹은 투자율을 변화시키는 스트레인)에 의해서 직접적으로 변화하게 된다. 따라서, 인가된 스트레인에 의해서 민감하게 변화하는 임피던스를 검출할 수 있는 것이다. 아몰퍼스자성체의 자기기계결합특성을 통한 고주파임피던스의 변화를 이용하는 센서디바이스를 구성하는 경우, 투자율(특히, 자화회전에 의한)

\* : 경성대학교 멀티미디어공학과

(부산시 대연동 110-1)

Fax: 051-625-1402

Corresponding Author : khshin@star.ks.ac.kr)

\*\* : 부경대학교 전기공학과

\*\*\* : 동아대학교 전기공학과

2003년 5월 28일 접수, 2003년 7월 14일 1차 심사완료,

2003년 7월 25일 최종 심사완료

이 중요한 인자가 되므로 유도자기이방성을 제어하는 것은 매우 중요하고 필수적인 과정이다. 이와 같은 아몰퍼스자성체에 유도자기이방성을 부여하는 방법으로는 주로 자계 중 진공열처리를 실시하는 방법이 사용된다. 그러나, 박막의 제작공정이 최적화되어 있지 않으면 유도자기이방성을 제어하기가 용이하지 않고, 평균자화방위의 제어가 가능하다 하더라도 자기이방성분산이 커지면 센서의 특성이 저하된다. 따라서, 본 논문에서는 FeCoSiB 아몰퍼스박막의 자기이방성제어를 위한 열처리 공정을 최적화하기 위하여, 박막의 조성과 열처리 조건의 변화에 따른 박막의 자기적 특성변화를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

자기탄성센서용 자성박막은 작은 스트레인에 대하여 자기적 특성변화가 민감하고 변화의 폭이 크게 나타나도록 고자왜특성과 연자성특성을 함께 가지고 있어야 한다. 또한 분산이 작은 일축의 유도자기이방성을 형성할 수 있을 것이 요구된다. 철을 다량으로 함유하고 있는 아몰퍼스자성체는 자기기계결합특성이 우수할 뿐 아니라, 제 2의 전이금속(니켈이나 코발트 등)을 적당히 첨가함에 따라 유도자기이방성의 제어도 용이하게 된다[6]. 따라서, 본 연구에서는 자기탄성센서용 박막재료로서  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{76}\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$  아몰퍼스 고자왜박막을 선택하였고, 코발트의 함유량에 따르는 특성의 변화를 조사하였다. 박막제작방법으로는 RF스파터링법을 이용하였으며, 스파터링타겟은 99.99%의 순도를 가진  $\text{Fe}_{72}\text{Si}_{14}\text{B}_{14}$  합금타겟 (직경 75 mm, 두께 4 mm)에 코발트칩 (크기 2 mm × 2 mm, 두께 1 mm)을 배열시킨 복합타겟을 이용하였고, 배열시킨 코발트칩의 수에 따라서 박막의 조성을  $x = 0 \sim 0.2$ 로 제어하였다. 스파터링은 25 mTorr의 Ar 분위기 중에서 이루어졌으며, 진공챔버의 청정도를 높이기 위해서 성막 전에  $2 \times 10^{-7}$  Torr 까지 진공으로 배기 하였다. 박막기판으로는 두께 1  $\mu\text{m}$ 의 산화실리콘이 열산화법으로 형성되어 있는 두께 0.2 mm의 고저항 실리콘 기판 (>1000  $\Omega\text{-cm}$ )을 사용하였고, 박막의 두께는 1  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 열산화막이 형성된 기판을 사용한 이유는, 박막을 미소가공하여 자기탄성센서로 구현하였을 때 기판과 박막패턴간의 절연을 충분히 확보하기 위해서이다. 성막한 박막의 열특성(열-자화특성)을

평가하기 위해서, 박막을 시편의 온도조절이 가능한 진동형 시편 자력계(Vibrating Sample Magnetometer; VSM)을 이용하여, 온도에 따른 자화(magnetization)를 1 T의 자계를 인가하면서 측정하였다. 이 때, 온도는 상온에서 450 °C 까지 변화시켰다. 또한 측정 중 박막이 산화되는 것을 방지하기 위해서, 시편 홀더(holder) 내부의 진공도를  $5 \times 10^{-5}$  Torr 이하로 유지하였다. 열처리조건에 따른 박막의 자화곡선(magnetization curve)을 측정하기 위해서, 박막을 자계 중에서 진공 열처리 하였다. 박막의 열처리는  $1 \times 10^6$  Torr의 진공 중에서 1 kOe의 정자계를 인가하면서 2시간 동안 실시하였다. 이 때, 승온속도와 감온속도는 10 °C/min로 제어하였으며, 열처리온도는 350 °C, 395 °C, 그리고 435 °C로 하였다. 열처리 후, 박막의 자기적 특성을 측정하기 위하여 VSM을 이용하여 자화곡선을 측정하였고, 광학적 방법[7]을 이용하여 박막의 포화자왜(saturation magnetostriction)를 측정하였다. 자화곡선을 측정하기 위한 박막시편은 스파터링 시 금속마스크를 이용하여 직경 5 mm의 원형으로 제작하였으며, 포화자왜를 측정하기 위한 박막시편의 형상(박막과 기판의 모양)은 14 mm × 4 mm로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 제작한 박막의 온도에 따른 자화의 변화를 나타낸 것으로, 박막의 조성을 달리하여 제작한 시편에 대한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, 온도가 증가함에 따라서 자화가 감소하여, 큐리온도에 다다르면 자화가 없어지고, 그 이상의 온도로 증가시키면 자화가 다시 나타나게 됨을 알 수 있다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 자화값이 감소하며 큐리온도에서 없어지는 것은 강자성체가 가지는 본연의 특성이고, 보다 높은 온도에서 다시 자화가 발생하는 것은 아몰퍼스자성체가 결정화되어서 나타나는 현상으로, 이는 같은 조성의 결정질재료의 큐리온도가 아몰퍼스의 큐리온도보다 높기 때문에 나타나는 것이다. 또한 코발트 함유량이 20%인 경우, 온도의 증가에 따라 자화가 완전히 없어지지 않고 약 420 °C부근에서 다시 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 시편의 큐리온도보다 결정화온도가 낮아서 자화가 소멸되기 전에 결정화가 일어나고 온도의 증가에 따라서 자화가 다

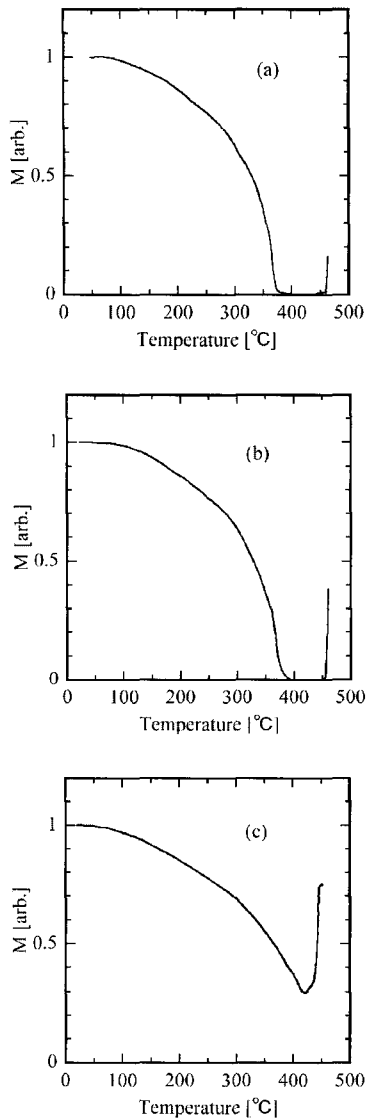


그림 1.  $(Fe_{1-x}Co_x)_{76}Si_{11}B_{13}$  아몰퍼스 박막에 있어서 자화의 온도 의존성; (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 10$ , (c)  $x = 20$ .

Fig. 1. Temperature dependence of magnetization of  $(Fe_{1-x}Co_x)_{76}Si_{11}B_{13}$  amorphous film; (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 10$  and (c)  $x = 20$ .

시 증가하기 때문이다. 그림 1의 결과로부터 박막의 코발트 함량이 증가할수록 큐리온도가 증가하고, 결정화온도는 반대로 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 박막의 큐리온도와 결정화

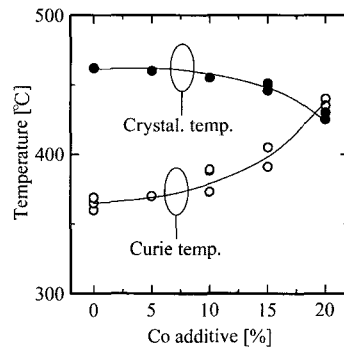


그림 2. FeCoSiB 박막에서의 Co 함량에 따른 큐리온도와 결정화온도의 변화.

Fig. 2. Changes of Curie temperature and crystallization temperature of FeCoSiB films with Co addition.

온도를 조성에 따라서 정리한 그림 2에서 보다 확실하게 알 수가 있다. 아몰퍼스 리본의 조성에 따른 큐리온도와 결정화온도의 변화를 조사한 Hujimori 등[6]은, 코발트의 첨가량이 0 ~ 25 %일 때, 코발트량의 증가에 따라서 큐리온도는 증가하지만 결정화온도는 크게 변화하지 않는다고 보고하고 있다. 그러나, 본 연구에서는 코발트 함량의 증가에 따라 결정화온도가 낮아지고 있다. 이것은 본 연구에서는 코발트의 조성을 변화시키기 위해서 합금타겟 위에 올리는 코발트칩의 수를 변화시키는 방법을 택하고 있어서, 코발트의 함량이 많은 경우, 상대적으로 코발트가 차지하는 비율이 높아지고, 반금속(Si, B)의 양은 감소하기 때문인 것으로 추정된다. 이는 철계 아몰퍼스 자성체의 경우, 반금속의 함량이 상대적으로 감소함에 따라, 자기적인 안정성이 나빠진다는 Sakakima 등의 보고[8]와 일치한다고 볼 수 있다.

아몰퍼스자성박막을 이용하여 자기탄성센서를 구성하기 위해서는 박막의 유도자기이방성이 제어될 수 있고, 이방성분산이 작아야 높은 성능을 가진 센서를 실현시킬 수 있다. 즉, 적당한 열처리조건에서 박막을 처리할 필요가 있으며, 자기이방성의 분산을 작게 하기 위해서는 큐리온도보다는 높고 결정화온도보다는 충분히 낮은 온도에서 열처리를 할 필요가 있다. 이러한 관점에서 본다면, 본 실험에서 제작한 박막 중 코발트의 함량이 20 %에 가까워지면 결정화온도가 큐리온도보다 낮아지기 때문에 최적의 열처리를 수행할 수가 없다. 철

계 아몰퍼스자성체에 코발트를 첨가하는 이유는 자성원자간의 쌍결합(Pair ordering)[9]을 이용한 유도자기이방성을 제어하기 쉽도록 하기 위함이다. 실제로 코발트가 첨가되지 않은 경우, 유도자기이방성의 크기가 작기 때문에(이방성 자계로서 약 1.5 Oe), 아몰퍼스박막을 센서소자로 제작하기 위해서 패터닝하면 패턴의 폭방향으로 반자계가 발생하여 자기이방성을 제어하기가 용이하지 않다. 그러므로 코발트의 함유량이 높을수록 좋으나, 최적의 열처리조건(큐리온도보다 높고 결정화온도보다 낮은)을 확보하기 위한 관점에서 본다면 코발트의 함유량이 낮은 것이 좋다는 것을 그림 1과 그림 2의 결과로부터 알 수 있다. 그림 3은 FeCoSiB 박막을 열처리한 후 이방성자계를 측정된 것으로, 코발트함량의 변화에 따라서 나타낸 것이다. 그림 3에서의 이방성자계는 자화용이축과 자화곤란축에서 측정된 자화곡선의 기울기를 비교하여 평가하였으며, 345 ° C와 395 ° C에서 열처리된 시편을 대상으로 측정하였다. 395 ° C에서 열처리한 경우, 20 %의 코발트를 함유한 시편에 대한 결과를 도시하지 않은 이유는, 결정화로 인하여 자화곡선을 분석하여 이방성자계를 확정할 수 없었을 뿐만 아니라, 결정화가 일어난 경우에는 연자성이 급격히 나빠져 센서용 재료로서 사용하기 어렵기 때문이다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 코발트의 함유량이 증가함에 따라서 이방성자계가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 유도자기이방성이 커지고 있는

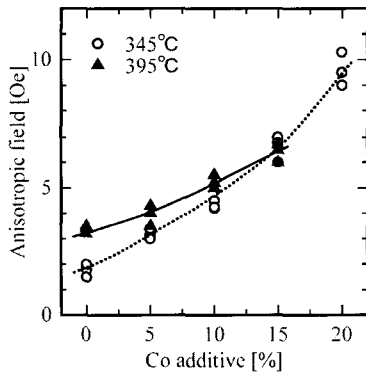


그림 3. FeCoSiB 박막에서의, Co 함량에 따른 이방성자계의 변화.

Fig. 3. Dependence of anisotropic field on the amount of Co addition for annealed FeCoSiB amorphous films.

것을 알 수 있다. 395 ° C에서 열처리한 박막의 이방성자계가 345 ° C에서 열처리한 박막보다 높은 이유는 박막의 큐리온도보다 높은 온도에서 열처리를 수행하였기 때문에 자화방위의 정렬이 보다 우수하게 되었기 때문이다. 15 %의 코발트가 함유된 박막의 경우, 395 ° C에서 열처리한 박막과 345 ° C에서 열처리한 박막의 이방성자계가 동일한 이유는, 열처리 온도(395 ° C)가 결정화온도에 근접해 있어서, 박막내부에서 미세결정화가 시작되었기 때문으로 추정된다.

이상의 결과들을 종합하여 큐리온도와 결정화온

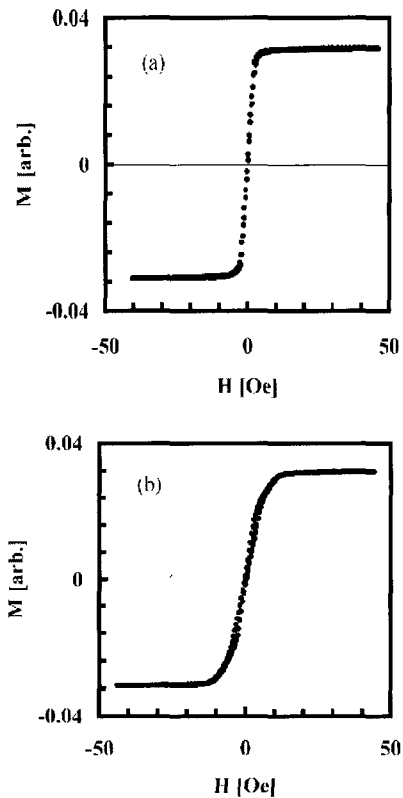


그림 4. 395 ° C에서 열처리된 FeCoSiB 박막(Co 함량 10 %)의 자화곡선; (a)는 자화용이축방향으로, (b)는 자화곤란축방향으로 측정하였음.

Fig. 4. Magnetization curves of FeCoSiB film with 10 % Co annealed in 395 ° C; (a) Parallel to magnetically easy direction, (b) Normal to magnetically easy direction.

도가 적당하게 분리되어 있고, 이방성제어가 용이할 것으로 판단되는, 코발트가 10 % 함유된 시편을 395 °C에서 열처리하여 그 자기적인 특성을 평가하였다. 그림 4는 코발트가 10 % 함유된 박막을 395 °C에서 열처리한 후, 박막의 자화용이축(a)과 자화끈란축(b)으로 측정된 자화곡선을 나타낸 것이다. 이 결과로부터, 제작한 박막은 보자력 0.5 Oe 이하의 우수한 연자성특성을 가지고 있으며, 유도 자기이방성이 잘 제어되어 있다는 것을 알 수 있다. 자화용이축으로 측정된 결과 (그림 4(a))에서 자화곡선이 미소하게 기울어져 있는 것은 측정방향으로 발생하는 박막의 반자계 때문이다. 그림 4의 결과로부터 평가한 이방성자계는 약 5 Oe였다. 한편, 제작한 박막의 포화자왜(Saturation magnetostriction)을 측정된 결과, 약 33 ppm의 값을 나타내었고, 철계의 아몰퍼스자성체가 가지는 본래의 고자왜특성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 자기탄성센서를 구동하기에 적합한 주파수영역인 50 MHz의 주파수에서 투자율을 평가해 본 결과, 열처리를 통하여 자기이방성의 제어가 수행된 경우, 약 1700 정도의 비투자율(relative permeability)을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제작한 FeCoSiB 아몰퍼스 박막은 높은 자왜와 우수한 연자성 특성을 동시에 가진, 즉 우수한 자기기계결합특성을 가지고 있으며, 자기탄성센서를 구동하기에 적합한 박막재료임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

FeCoSiB 아몰퍼스박막을 자기탄성센서용 박막재료로 사용하기 위하여, 열처리조건에 따르는 자기이방성제어특성을 조사하였다. 열처리온도를 결정하기 위하여 자화의 온도특성을 조사한 결과, 코발트의 함유량이 0 %에서 20 %로 증가할수록 큐리온도는 감소하는 반면 결정화온도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 코발트가 20 % 함유된 박막의 경우, 결정화온도가 큐리온도보다 낮아지는 것을 발견하였다. 자화의 온도특성으로부터 유도자기이방성의 제어가 용이한 열처리조건을 확정할 수 있었으며, 이를 통하여, 보자력이 0.5 Oe 이하이고, 이방성자계가 약 5 Oe인 일축자기이방성을 가진 박막을 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. I. Arai, N. Tsuya, M. Yamada, and T. Masumoto, "Giant  $\Delta E$  effect and magnetomechanical coupling factor in amorphous  $Fe_{80}P_{13}C_7$  ribbons", IEEE Trans. Magn., Vol. Mag-12, No. 6, p. 936, 1976.
- [2] K. I. Arai and N. Tsuya, "Magnetomechanical coupling and variable delay characteristics by means of a giant DE effect in iron-rich amorphous ribbon", J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 3, p. 1718, 1978.
- [3] C. Modzelewski, H. T. Savage, L. T. Kabacoff, and A. E. Clark, "Magnetomechanical coupling and permeability in transversely annealed metglas 2605 alloys", IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-17, No. 6, p. 2837, 1981.
- [4] K. H. Shin, M. Inoue, and K. I. Arai, "Strain sensitivity of highly magnetostrictive amorphous films for use in microstrain sensors", J. Appl. Phys., Vol. 85, No. 8, p. 5465, 1999.
- [5] 신광호, 김영학, 사공건, "자성체를 이용한 마이크로 기계량센서", 전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 9, 2001.
- [6] H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi, and S. Ohta, "Amorphous Magnetism II edited by R. A. Levy and R. Hasegawa", p. 393, 1977.
- [7] A. C. Tam and H. Schroeder, "Precise measurements of a magnetostriction coefficient of a thin soft-magnetic film deposited on a substrate", J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 10, p. 5422, 1988.
- [8] H. Sakakima, H. Senno, Y. Yamaguchi, and E. Hirota, "Zero magnetostrictive amorphous alloys with high permeability and high magnetic induction", J. Appl. Phys., Vol. 52, No. 3, p. 2480, 1981.
- [9] S. Taniguchi and S. Yamamoto, "A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions", Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., Vol. A6, p. 330, 1956.