

## 전기 도금된 CoFeNi계 박막의 결정크기와 방향성이 자기특성에 미치는 영향

정원용\* · 김현경 · 박창빈

한국과학기술연구원 금속공정 연구센터, 서울시 성북구 하월곡동 39-1번지, 136-791

(2006년 10월 4일 받음, 2006년 10월 18일 최종수정본 받음)

CoFeNi 합금은 HDD, MEMS 분야에서 head core 재료로 쓰이는 permalloy(FeNi)합금보다 뛰어난 우수한 자기적 특성을 가진 재료로써 최근 많이 연구되어지고 있다. 전기도금된 CoFeNi 합금 박막의 열처리에 따른 미세구조 변화와 결정학적 특성이 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. 삼원계 합금을 열처리하면 전기도금 시 결정의 크기와 결정구조의 변화가 자기특성에 영향을 미친다. 이를 조사하여 열처리를 통하여 얻어지는 CoFeNi계 박막의 자기 특성을 향상시키고자 하였고, 300~400 °C까지 열처리를 함으로써 보자력을 최소화하고 포화자화 값을 증가시켰다. 포화자화 값의 증가는 bcc상의 생성으로 야기되는 것으로 판단된다.

주제어 : CoFeNi, 전기도금, 연자성, 방향성, 보자력, 열처리

### I. 서 론

전기 도금 법으로 제조된 연자성 박막은 정보기록용 자기 헤드의 중심으로 80년대 초반부터 IBM을 주축으로 개발되어 왔다[1]. 최근에는 전기 도금법으로 제조된 연자성 합금 박막의 응용 범위가 수직자화기록매체의 하지층이나 MEMS (micro electromechanical system)의 electromagnetic micro device 으로 확대되고 있다[2]. 전기 도금 법으로 연자성 재료의 개발 초기에는 제조하기가 용이하고 낮은 잔류응력을 가진 permalloy(Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>) 합금이 개발되어 정보기록용 자기헤드에 사용되었다. 그러나 이 재료의 포화자화 값은 1 T 내외로 너무 낮아 최근에는 포화자화 값이 크고 보자력은 낮은 새로운 CoFeNi 3원계 합금개발에 대한 연구가 진행되고 있다[1-6]. 현재 연구결과[3]는 코발트 30~65 at%, 철은 20~30 at%, 니켈이 10~30 at%인 다양한 합금 개발이 진행되고 있으며, 이 연자성 재료의 특성은 포화 자화 값이 1.9~2.1 T 내외, 보자력은 80~160 A/m이다. 포화 자화 값을 높이기 위하여 코발트와 철의 비율은 3대 7의 비율을 유지 하면서 니켈의 함량이 낮은 새로운 합금을 개발하여야 한다. 또한 micro magnetic device에서는 자기회로에서 가할 수 있는 자장의 세기가 매우 제한적이므로 낮은 자기장에서 자화 되어야 device에 응용하기가 용이하다[2]. 따라서 3원계 합금에서 최대한 낮은 자기장에서 포화될 수 있는 3원계 합금 개발이 중요하다.

본 실험에서는 최근 개발된 CoFeNi 합금조성을 이용하여 전기도금 박막제조하고, 이것을 열처리하여 도금 시에 함유된

수 있는 불순물의 제거와 생성된 상의 안정화를 시도하였다. 열처리시에 결정립의 크기와 상의 변화가 삼원계 합금의 자기특성에 미치는 영향을 규명하고 이를 통하여 포화 자화 값은 2 T 내외이며, 보자력이 우수한 전기도금박막을 개발하고자 하였다[5].

### II. 실험 방법

CoFeNi 합금 박막을 전기화학적 방법으로 제조하기 위하여 3-전극 전기화학적 셀을 구성하였으며, 모든 실험은 40°C의 온도를 유지하고, pH는 3.5~4.5 사이에서 진행하였다. 작업 전극은 Si 웨이퍼(100) 위에 Ti(200 Å)와 Au(2000 Å)를 증착한 전극을 사용하였고, 노출된 전극면적은 1 cm<sup>2</sup>이었다. 상대전극과 기준전극으로는 각각 백금 평판과 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 전류밀도는 5~40 mA/cm<sup>2</sup>로 변화시켰으며, 전류는 정전류와 펄스 전류로 실험을 행하였다. 또한 전기도금 시 외부 자장의 영향을 밝히기 위해서 두 개의 연구 자석을 서로 마주보게 하여 작업 적극에 수직인 방향으로 0~0.4 T까지 자기장을 가하였다. 도금용액은 용액 내에 니켈, 코발트와 철의 농도를 CoSO · 7H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O의 시약으로 조절하여 Co<sub>30</sub>Fe<sub>34</sub>Ni<sub>36</sub>을 기본조성으로 하였다. 도금 시에 Table I과 같이 첨가제로 Ascorbic acid와 Saccharin 등을 사용하였고 여기에 CuSO · 7H<sub>2</sub>O 0.0002 M을 첨가하여 Co<sub>29.94</sub>Fe<sub>34.99</sub>Ni<sub>36.93</sub>Cu<sub>0.14</sub> 합금을 제조 하였다. 전기도금 박막의 두께는 1~3 μm 내외로 하였다.

열처리용 홀더에 CoFeNi 시편을 담아 수직로에 넣고 열처리를 실시하기 전 먼저, 오일 로터리 진공펌프(Oil rotary vacuum pump)로 10<sup>-3</sup> torr로 진공을 잡고, 터보 진공펌프

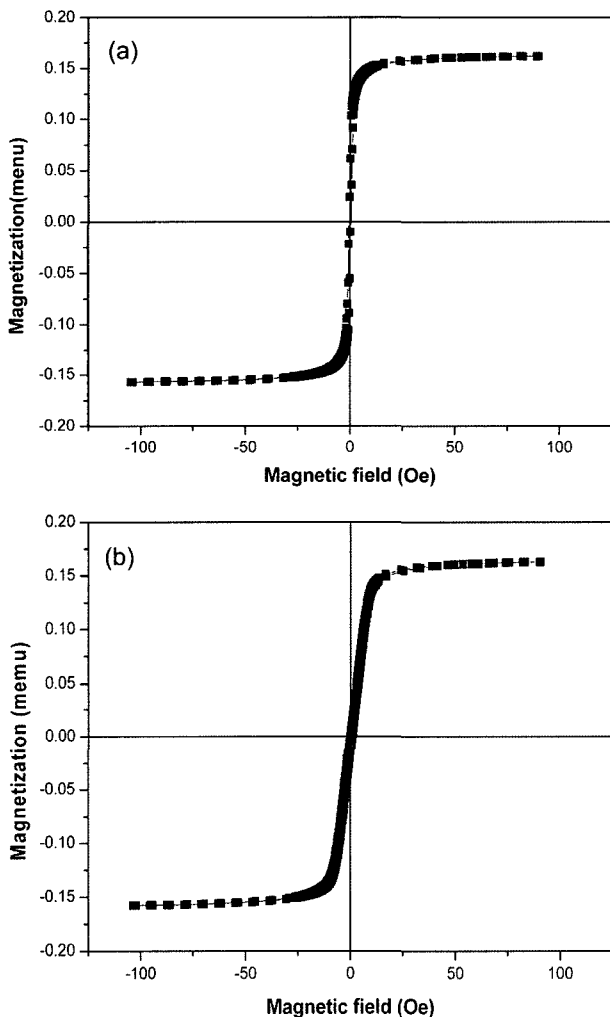
\*Tel: (02) 958-5422, E-mail: wyjeung@kist.re.kr

**Table I.** Basic bath composition and operation condition for electrodeposited  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  soft magnetic film.

Additive	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ascorbic acid	Saccharin
M	0.07 M	0.06 M	0.5 M	0.06 M	0.5 M

(Turbo vacuum pump)로  $10^{-6}\sim 10^{-7}$  torr 정도의 고진공을 잡아 200~500 °C의 열처리를 행하였다.

시편의 자기특성은 진동시료자력계(Vibrating-Sample Magnetometer, Lakeshore 7300, USA, 25 °C)로 분석하였으며, 상의 분석은 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, DY983, Netherlands), 그리고 CoFeNi 합금의 성분 분석은 EPMA (electron probe microanalysis, 1600, Shimadzu-corporation), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, Philips CM30, 200 kV)으로 미세구조와 결정학적 특성을 조사하였다.



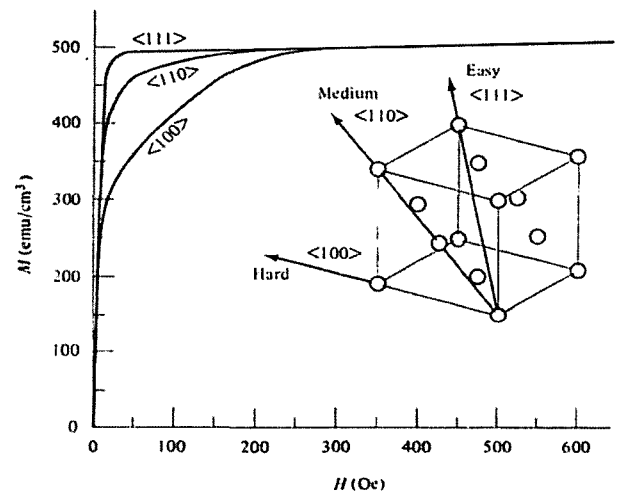
**Fig. 1.** Hysteresis loop of  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  thin film as a field direction (a) parallel direction from the direction of magnetic field orientation (b) perpendicular direction from the direction of magnetic field orientation.

### III. 실험 결과 및 고찰

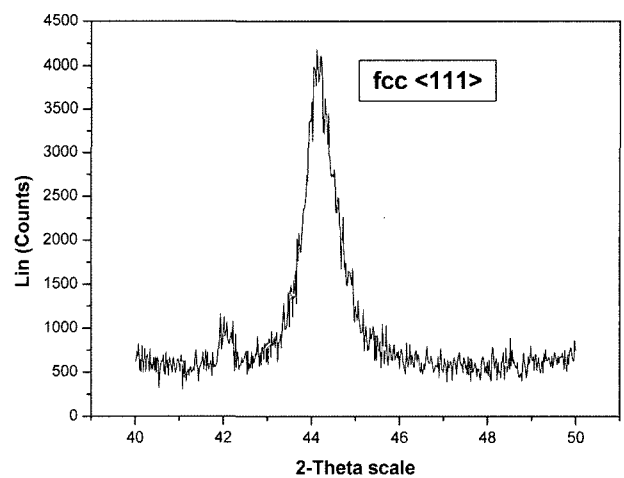
#### 3.1. 도금된 CoFeNi 박막의 방향성

CoFeNi 합금 전기도금 시 200 Oe 자장을 주어 제조된 시편을 전기도금 후 자장 방향이 박막면과 평행한 방향, 수직한 방향의 자기특성을 VSM으로 조사하였다. Fig. 1(a)는 CoFeNi 합금이 전기도금 시 자장 방향이 박막면과 평행한 방향의 자기특성과, 박막면과 수직한 방향의 자기특성(Fig. 1(b))을 표시한 것이다.

도금시 자장과 평행한 방향으로 측정된 시편과 수직한 방



**Fig. 2.** Magnetization curves for fcc phase.



**Fig. 3.** XRD pattern of as-deposited  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  alloy as direction of magnetic field orientation.

향으로 측정된 보자력 값은 각각 0.15 Oe과 0.23 Oe이다. 외부의 자장이 1 Oe에서 측정된 자화량은 자장 방향과 평행한 경우 포화 자화값에 70% 자화되었다. 자장 방향이 박막면과 수직인 경우는 포화 자화 값에 5% 미만으로 자화되었다.

Fig. 2는 결정 구조화상의 단결정 자화 곡선을 나타낸 것이다[8]. fcc의 자화 용이축은 <111> 방향이며, 이 방향에서 수직으로 틀었을 경우 <110> 방향이다. 이로 보아 자장과 평행한 방향으로 도금된 시편의 경우 결정방향이 <111> 방향으로 도금된 것으로 판단된다. 또한 본 조성에서 <111> 방향과

<110> 방향 자화능에 차이를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 전기도금 시 자장 방향이 박막면과 평행한 방향으로 측정된 CoFeNi 합금의 X-선 회절 패턴이다. 이결과로 보아 도금된 시편은 fcc상인 CoFeNi 합금의 특정 <111>방향을 지니고 있으며 이는 측정된 자성특성과 동일한 결과를 얻었다.

### 3.2. 진공 열처리가 CoFeNi의 자기 특성에 미치는 영향

Fig. 4는 CoFeNi의 시편을 200~500 °C까지 진공 열처리를

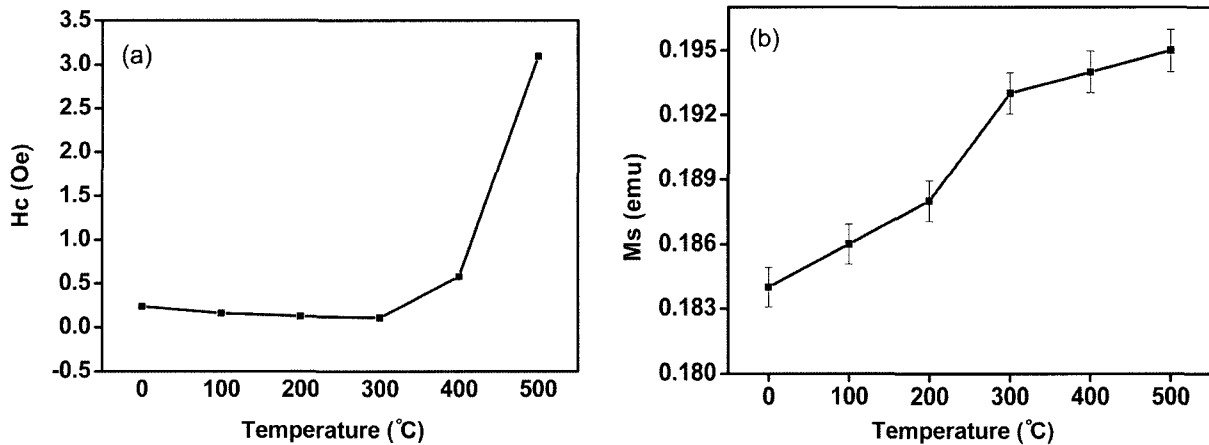


Fig. 4. Magnetic properties of  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  alloys as a function of heat treatment temperature (a) Coercivity (b) Magnetization.

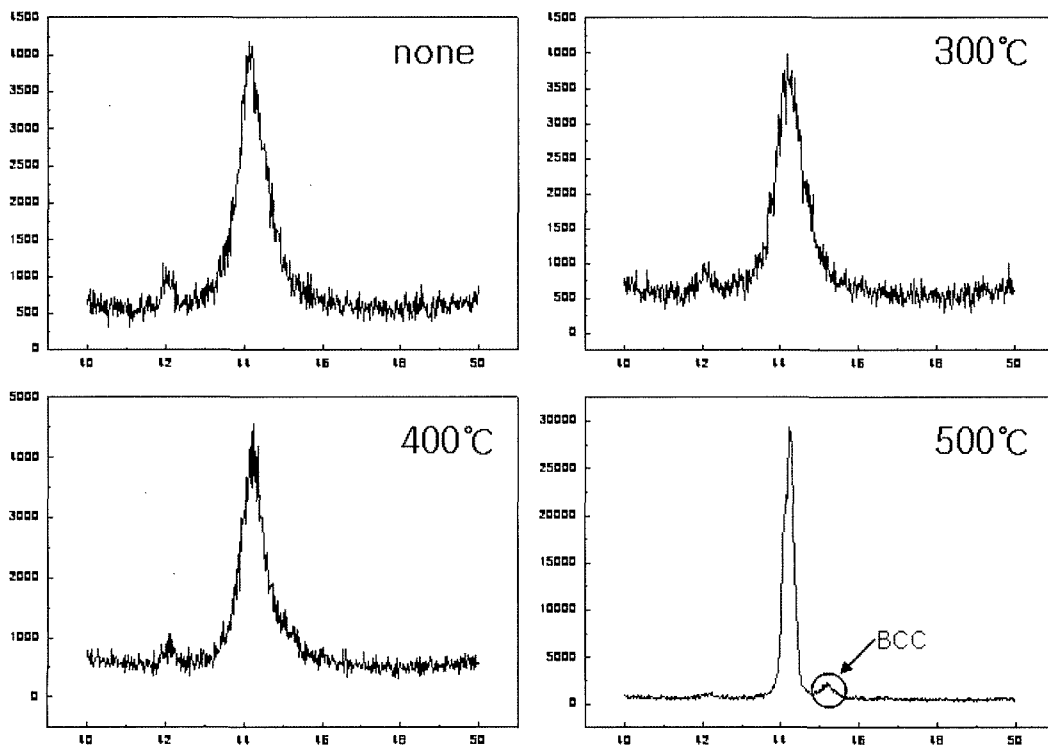


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  thin film prepared by heat treatment (a) none (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

했을 때 CoFeNi의 보자력(a)과 포화자화값(b)을 나타낸 것이다. 일반적으로 열처리를 하면 잔류응력 제거로 인해 보자력이 낮아지는 효과를 얻을 수 있는데, CoFeNi의 가장 좋은 열처리 온도 조건은 300 °C임을 알 수가 있다[7]. 시편을 300 °C에서 진공 열처리하였을 때 0.1 Oe의 보자력을 보여 가장 낮은 값을 나타내었다. 진공 열처리 온도가 400 °C 부터 보자력 값은 서서히 증가하다가, 진공 열처리 온도 500 °C에서 급격히 증가하였다. 포화자화 값은 열처리 온도가 증가할수록 증가하다가 500 °C 부근에서 포화되는 경향을 보였다.

Fig. 5는 열처리하지 않은 시편과 300~500 °C로 열처리하였을 때의 X선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 진공 열처리 온도가 (c)같이 400 °C까지는 거의 비슷한 회절 패턴을 나타냈으나, (d)처럼 진공 열처리 온도인 500 °C의 경우는 주 피크인 fcc 피크 크기가 더 커졌으며, bcc 상을 나타내는 새로운 피크가 나타났다. 이는 열처리시 입자의 성장이 일어나고, 열처리 온도 500 °C에서는 bcc 상이 생성됨을 알 수 있다. 본 실험의 결과로 입자의 성장으로 보자력이 증가하는 것으로 판단되지만, bcc 상의 생성이 보자력을 증가시키는 지는 확실하지 않다.

Chikazumi[9]에 의하면 CoFeNi 합금의 경우에는 fcc상보다 bcc상의 포화자화 값이 높다고 설명하고 있다. 이에 의하면 본 실험에서도 열처리에 의하여 bcc상의 생성으로 포화자화 값이 커지고 있음을 알 수 있다.

**3.3. CoFeNiCu계 박막의 진공 열처리가 자기특성에 미치는 영향**

Fig. 6은 CoFeNiCu의 시편을 200~500 °C에서 진공열처리하였을 때에 보자력(a)과 포화자화 값(b)의 변화를 나타낸 것이다. CoFeNi 박막 시편을 진공 열처리 하였을 경우와 Cu가 첨가된 시편을 진공 열처리 하였을 경우를 비교하여 보면,

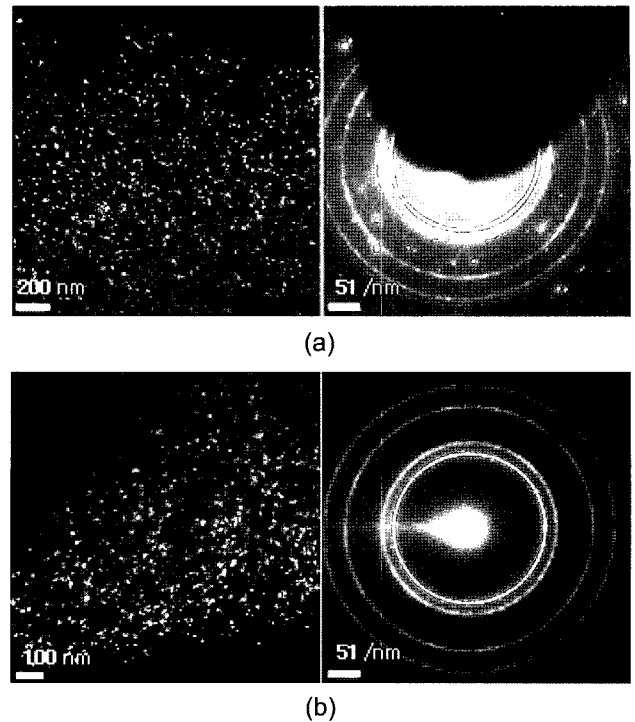


Fig. 7. Dark-field image and ring pattern from as-deposited film of (a)  $Co_{30}Fe_{34}Ni_{36}$  (b)  $Co_{29.94}Fe_{34.99}Ni_{36.93}Cu_{0.14}$ .

Cu가 첨가된 시편의 진공 열처리로 보자력은 감소하지 않았다. 또한 열처리 온도가 400 °C에서 보자력 값은 증가하지 않았는데 이것은 첨가된 Cu가 진공 열처리 온도를 높일 수 있음을 알 수 있다. 이는 첨가된 Cu가 입자의 성장을 억제하기 때문에 야기되는 현상인지 bcc상이 억제 때문인지 확실하지 않다. 그러나 CoFeNi 3원계 합금과 동일하게 열처리 온도가 증가할수록, 포화자화 값이 증가 하였으며, 500 °C 부근에서 포화되는 경향을 보였다.

Fig. 7은 열처리 전의 입자의 크기와 형상을 전자 현미경으

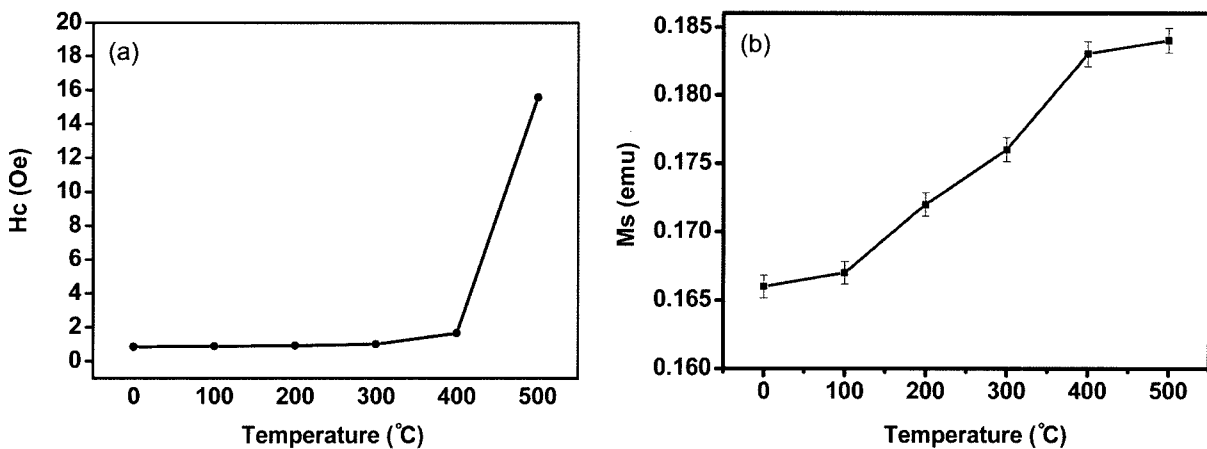


Fig. 6. Magnetic properties of  $Co_{29.94}Fe_{34.99}Ni_{36.93}Cu_{0.14}$  alloys as a function of heat treatment temperature (a) Coercivity (b) Magnetization.

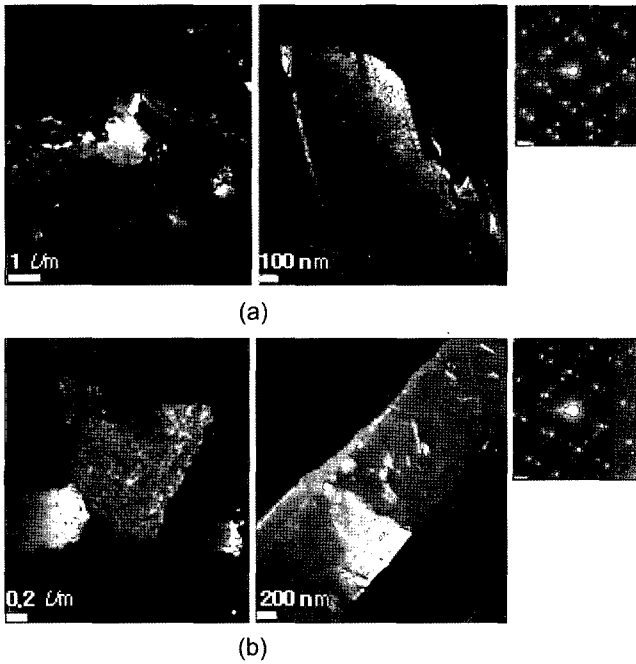


Fig. 8. Dark-field image and corresponding diffraction pattern after heat treatment of (a)  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  (b)  $\text{Co}_{29.94}\text{Fe}_{34.99}\text{Ni}_{36.93}\text{Cu}_{0.14}$ .

로 관찰한 dark-field 이미지이다. 도금된 CoFeNi 시편의 입자의 크기는 10~20 nm로 균일하게 분포되어 있으며, CoFeNiCu계 합금 박막의 입자의 크기는 20~40 nm의 크기로 분포되어 있다. Cu가 첨가된 경우에서 입자의 크기가 커서 Cu가 첨가되지 않은 경우보다 보자력이 높게 측정되었다.

Fig. 8(a)와 같이 이 시편을 500 °C에서 열처리하였을 경우 CoFeNi 시편의 입자의 크기는 2 μm까지 성장하였으며, 이때의 회절 패턴을 보면 고농도의 twin으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 이 twin 면을 보면 (111)면이 시편의 평행된 방향으로 놓여져 있는데 이는 열처리 후에 결정의 방향이 시편의 평행방향으로 (111)면이 성장되었음을 알 수 있다. Fig. 8(b)와 같이 CoFeNiCu의 시편을 500 °C에서 열처리하였을 경우 1 μm까지 성장한 입자와 0.2 μm의 입자가 혼재되어 있고 또한, 성장된 입자의 방향은 <111>과 <110> 방향이 혼재되어 있음을 알 수 있다. 이 실험 결과로 CoFeNi 합금에 Cu가 열처리 시에 입자의 성장을 억제시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 그러나 Cu가 첨가된 합금을 열처리하면 <110> 방향의 입자가 나타나 각형비가 감소한다.

Fig. 9는 열처리 전과 500 °C에서 열처리 되었을 경우의

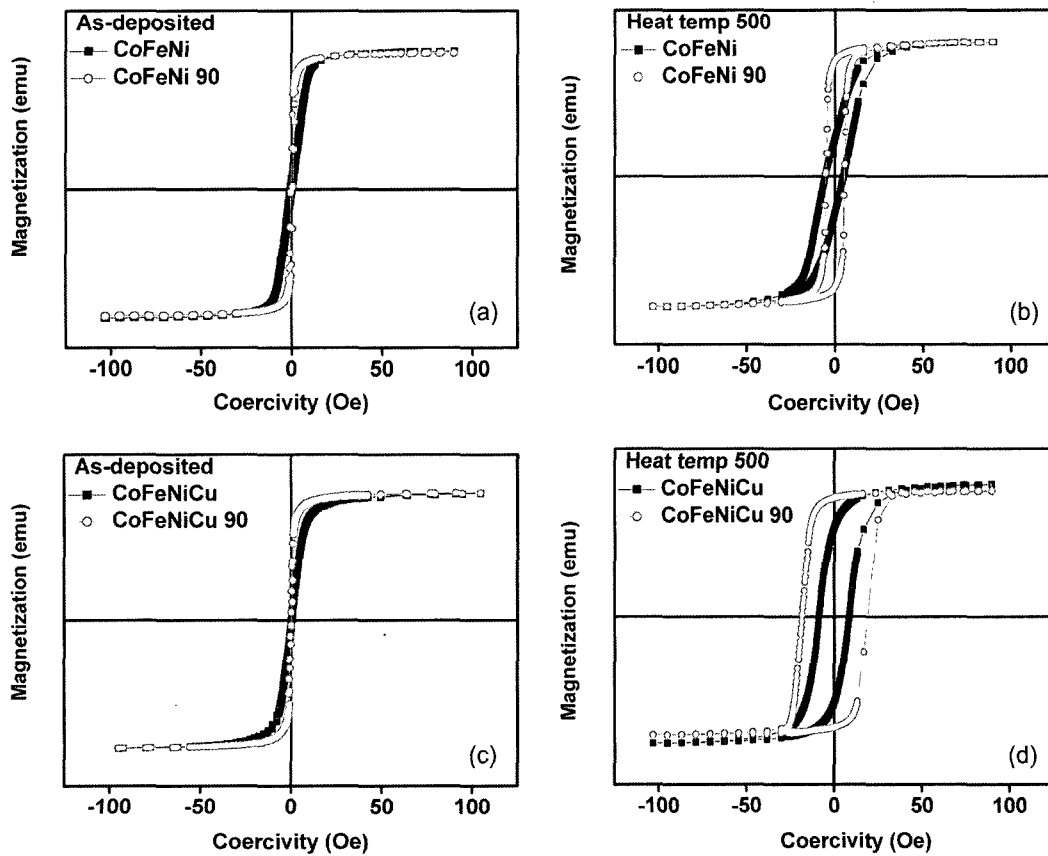


Fig. 9. Hysteresis of  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  and  $\text{Co}_{29.94}\text{Fe}_{34.99}\text{Ni}_{36.93}\text{Cu}$  thin film as a field direction,  $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$  (a) as-deposited (b) after heat treatment 500 °C,  $\text{Co}_{29.94}\text{Fe}_{34.99}\text{Ni}_{36.93}\text{Cu}$  (c) as-deposited (d) after heat treatment 500 °C.

CoFeNi 합금과 CoFeNiCu 합금의 자화 이력곡선을 나타낸 것이다. 열처리전인 CoFeNi(a)와 CoFeNiCu(c) 합금의 자화 이력곡선의 차이는 거의 없지만 Cu를 넣었을 시 보자력이 CoFeNi보다 조금 높게나온다. (b)같이 CoFeNi 합금 도금막을 500 °C에서 열처리 하였을 경우에는 결정은 도금막의 평행 방향으로 성장함에 따라 자화용이축 방향 <111> 방향과 자화곤란축 방향인 <111> 방향으로 구분된다. 이것으로 fcc 상인 CoFeNi 합금은 자장과 도금면이 수직인 방향일때 <110> 방향으로 자기특성이 구분되어 진 것을 알 수 있다. Cu가 첨가된 CoNiFeCu 박막을 열처리하면 <111> 방향과 <110> 방향이 혼재하여 나타나 (d)에서 알 수 있듯이 열처리 후에는 각형비가 무너진다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고틱성 연자성 재료를 구현하기 위하여, 도금 시에 가해진 자장과 도금후 열처리가 전기 도금된 막의 미세구조와 상의 변화로 합금의 자기적 특성에 미치는 영향을 규명 하고자 하였다.

Co<sub>30</sub>Fe<sub>24</sub>Ni<sub>36</sub> 합금의 결정이 도금 시 걸어준 외부 자장 방향이 박막면과 평행할 때, <111> 방향으로 성장하고 이 방향이 자화 용이축을 형성한다. Co<sub>29.94</sub>Fe<sub>34.99</sub>Ni<sub>36.93</sub>Cu<sub>0.14</sub> 합금은 도금 시 CoFeNi계에 Cu가 첨가 되어 합금의 결정 성장을 촉진시키며, bcc상의 생성을 억제함을 확인 할 수 있었고, 이 합금의 열처리 시에 결정의 성장을 억제시켜 열처리 후에 보

자력의 증가를 억제하나, 열처리 후에 상의 생성으로 <111> 방향과 <110> 방향이 혼재되어 각형비가 무너지는 경향을 보이는 것을 관찰 할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노바이오 - 신기술융합(NT-IT)사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Y. Zhang and D. G. Ivey, Chem. Mater., **16**, 1189 (2004).
- [2] D. Kim, D.-Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. A. Sumodjo, and N. V. Myung, Electrochemica Acta., **48**, 819 (2003).
- [3] S. Pinitsoontorn, G. A. Badini Confalonieri, H. A. Davies, and M. R. J. Gibbs, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., **290**, 1528 (2005).
- [4] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada, Letters to Nature, **392**, (1998).
- [5] W. Y. Jeung and H. K. Kim, J. of Kor. Mag. Soc., **15**(4), 241 (2005).
- [6] J. O. Lee and W. Y. Jeung, Journal of Applied Physics., **99**, 08B704 (2006).
- [7] C. W. Kim and C. W. Jang, RIST, **16**, 3 (2002).
- [8] B. D. Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison Wesley, New York (1972) pp.209.
- [9] S. Chikazumi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., **54**, 1551 (1986).

## The Effect of Magnetic Property According to Size and Orientation of Crystal for Electroplated Co-Fe-Ni Alloys

Won Young Jeung\*, Hyun Kyung Kim, and Chang Bean Park

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

(Received 4 October 2006, in final form 18 October 2006)

CoFeNi alloys are some of the most studied soft magnetic materials because of their superial properties over FeNi alloys as write head core materials in HDD and MEMS. We studied the effect of magnetic property according to size and orientation of crystal for electroplated Co-Fe-Ni alloys. In case of heat treated ternary alloy, it affect the change of crystal size and structure. In this study, it intends to improve the magnetic properties of CoFeNi-thin film by heat treatment. Minimized coercivity and increased magnetization are due to heat treatment from 300 °C to 400 °C. As a bcc phase formation, it grow to amount of magnetization.

**Key words :** CoFeNi, electro plating, soft magnetic, orientation, coercivity, heat treatment