

열처리가 FeSiB 연자성 박막의 자기특성에 미치는 영향

홍종욱 · 장태석* · 박종완†

한양대학교 신소재공학부

*선문대학교 재료화학공학부

Effect of Heat Treatment on The Magnetic Properties of FeSiB Thin Film

Jong-Wook Hong, Taesuk Jang* and Jong-Wan Park†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Division of Material and Chemical Engineering, Sunmoon Univ., Asan Si, Choongnam 336-708

(2002년 10월 22일 받음, 2002년 11월 18일 최종수정본 받음)

Abstract We have prepared magnetic thin films of FeSiB by sputtering and examined microstructure and magnetic properties of the annealed films in order to investigate the feasibility of the films to microsensor application. Effects of vacuum annealing on the magnetic properties of $Fe_{84}Si_6B_{10}$ films have been examined as a function of temperature. The heating rate and the holding time were 10 K/min and 1 hour, respectively. Vacuum condition was held during cooling to prevent oxidation of the films. The coercivity did not show any noticeable change (~ 1500 A/m), although the grain size of the crystalline phase in the annealed films increased gradually up to about 16 nm until 673 K. However, both the grain size and the coercivity increased steeply when the annealing temperature increased over 723 K. Since the saturation magnetization is closely related to the phase evolution, the variation of the saturation magnetization of the annealed films was similar to that of the ribbon materials; the thin films were transformed from amorphous to crystalline with α -(Fe,Si) phase by increasing annealing temperature.

Key words: Heat Treatment, Magnetic Properties, FeSiB, Thin Film

1. 서 론

현재 비정질 자성 합금을 이용한 여러 가지 센서가 상업적으로 널리 사용되며, 이 중에서 가장 많이 사용되고 있는 도난 방지 시스템, 일명 electronic article surveillance (EAS) 시스템의 magnetoelastic 태그에 적용되는 센서를 소형화 시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 현재 사용되고 있는 태그는 리본 합금 형태의 bias magnet 부분과 resonator 부분으로 구성되어 있으며, 보호 대상 물품에 개별적으로 부착된다. 만일 이 태그가 부착된 물품이 안테나를 통과하게 되면, 안테나에서 송출되는 자장에 의해 태그의 자성에서 발생하는 전압 peak가 안테나 내의 코일에 감지되어 경보장치가 작동하게 된다. 그러나 계산카운터에서 다른 세기의 자장을 발생시켜 그로 인한 전압발생이 최소가 되게 해주면 경보음이 울리지 않게 된다.^{1,2)} 자성 센서로서의 우수한 특성을 보이기 위해 resonator 재료가 갖추어야 할 점은 큰 포화자화값, 큰 자왜값, 큰 투자율, 낮은 보자력, 적은 자력손실, 낮은 결정이방성계수 등이다. 이런 점들 때문에 현재 제조되고 있는 대부분의 magnetoelastic 태그에는 비정질 리본이 사용되고 있다. 그러나, 리본 합금의 태그는 제조과정도 복잡하거나 제조단가 또한 많이 드

는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 자성박막을 이용한 태그를 개발하기 위한 연구의 첫 단계로서, 진공증착법을 이용하여 resonator로 사용 가능한 비정질 연자성 박막을 제조하고자 한다. 이와 같이 비정질 연자성 재료의 박막화가 가능하게 되면, 센서 자체의 소형화를 가져올 수 있을 뿐만 아니라, on chip 형태의 batch process로 공정을 단순화 할 수 있음과 동시에 비정질 합금의 두께를 월등히 줄여, 기능의 향상 및 대량생산을 통한 제조 단가의 하락을 기대할 수 있다. 일반적으로 M-E 센서용 비정질 합금의 특성은 합금의 조성과 구조에 따라 크게 달라진다. 그러므로, 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 비정질 리본의 조성과의 유사한 조성을 갖는 FeSiB 비정질 자성 박막을 제조한 후 열처리에 따른 결정화 온도, 결정구조, 보자력, 포화자화값 등의 변화를 고찰하여 미세구조와 자기특성의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

목표 조성이 $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 인 비정질 자성박막을 DC magnetron sputter를 이용하여 증착하였다. 이 때 base pressure는 2.7×10^{-4} Pa로 하였고, Ar 분위기 하에서 전력은

† E-mail: jwpark@hanyang.ac.kr

64 W, process pressure는 0.2 Pa로 유지하였으며, 균일한 비정질 박막을 얻기 위해 기판을 수냉하며 회전시켰다. 기판은 자성 및 열처리에 의한 영향을 최소화하기 위하여 corning glass를 사용하였고, 증착 전 유기물과 미세입자를 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 이소프로필알콜과 탈이온수로 10분간 초음파 세척 후 질소가스로 불어서 건조시켰다. 또한 자성 측정 시의 크기 factor를 조절하기 위해 1.3 cm×0.85 cm의 mask를 사용하였으며, 0.1 μm의 두께를 갖는 자성박막을 성막시켰다. 증착된 막의 조성은 inductively coupled plasma (ICP)를 이용하여 분석하였고, 열처리 후 기판과 막 사이의 확산 영향을 조사하기 위해 Auger electron spectroscopy (AES)로 depth profile를 측정하였다. 진공열처리는 6×10^{-3} Pa에서 실시하였으며, 승온속도를 10 K/min으로 하여 목표온도에 도달한 후 1시간 동안 유지시켰다. 이 때, 열처리 온도는 thmogravi-metric analyzer (SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA)로 실시한 예비 실험 결과에 따라, 상변화가 생기는 온도인 500, 700, 850 K 부근에서 각각 473, 523, 673, 723, 823, 873 K로 설정하였다. 진공 열처리된 시편의 보자력 및 포화자화값은 vibrating sample magnetometer (VSM)를 이용하여 측정하였고, 박막의 구조 및 결정립 크기는 Cu Kα X선 회절 분석을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 as-depo 상태와 473~873 K에서 열처리한 FeSiB 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다. 열처리 전에는 거의 비정질 상태였으나, 열처리 후에는 결정화가 진행되면서 전체적으로 Si가 고용된 α-Fe가 상당히 많이 형성되는 것을 알 수 있었다. 본 시편과 비슷한 조성을 갖는 리본 합금을 열처리한 결과에서는 723 K에서 α-Fe와 metastable한 Fe2B상이 존재한다고 보고되었으나, 본 실험에서는 관찰되지 않았다.^{3~5)} 열처리에 따른 결정립 크기의 변화와 이러한 결정립 크기의 변화가 보자력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 FWHM값을 구하여 결정립 크기를 계산하였다.^{6, 7)}

Fig. 2는 열처리 온도의 증가에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이, 열처리 온도가 723 K에 이를 때까지는 결정립 크기가 12 nm에서 약 17 nm로 서서히 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 24 nm 이

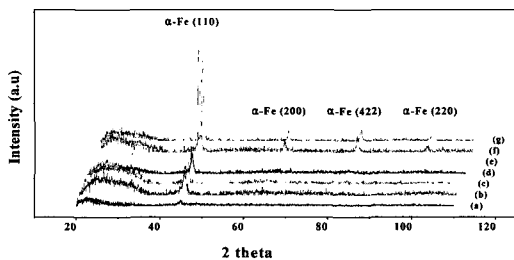


Fig. 1. X-ray spectra of FeSiB thin films : (a) as-depo state, (b) ~ (g) : annealed 1hr, at 473K, 523K, 673K, 723K, 823K, and 873K, respectively.

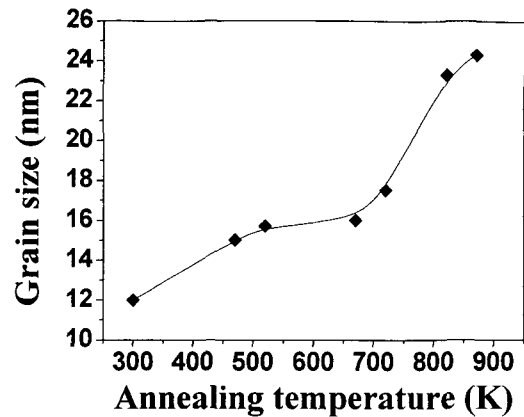


Fig. 2. Variation of grain size of FeSiB films with the annealing temperatures.

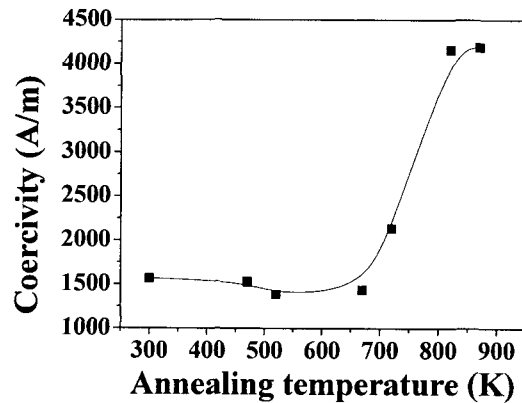


Fig. 3. Variation of coercivity of FeSiB films with the annealing temperatures.

상으로 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 열처리 온도가 비교적 낮을 때 결정립 크기의 증가속도가 느린 것은, 673 K 이하에서는 비정질 상태로 부터의 결정상의 핵 생성이 결정립 성장보다 훨씬 우세하게 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 열처리 온도가 더욱 증가하게 되면 결정립 성장이 본격적으로 일어나면서 결정립 크기 또한 크게 증가하는 것으로 보인다.⁸⁾

한편, 열처리 온도의 변화에 따른 보자력의 변화를 살펴 보면, Fig. 3에 나타난 바와 같이 열처리 온도가 700 K에 이를 때까지는 보자력에 큰 변화가 없으나, 723 K 이상에서는 보자력이 급격히 증가함을 알 수 있다. 그러나, 리본 합금을 723 K에서 열처리 하였을 때 열처리 전보다 보자력이 감소하는 현상은⁹⁾, 박막의 경우에는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이것은 진공증착된 박막의 경우, 리본 합금보다 내부의 구조적 결함이 상대적으로 적어 열처리가 자기적 연성화에 큰 영향을 주지 않기 때문인 것으로 생각된다.¹⁰⁾

Fig. 2와 3을 비교할 때, 열처리 온도가 상승함에 따라 보자력이 급격히 증가하는 것은 열처리 온도가 상승함에 따라 결정립의 크기가 급격히 증가하는 것과 같은 경향을 보이며 서로 비례하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 결정립 크기의 변화에 따른 보자력의 변화

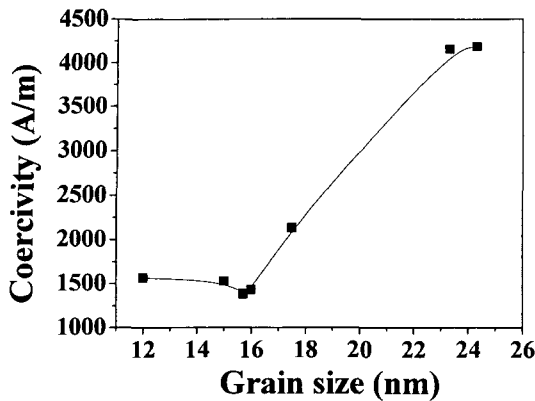


Fig. 4. Effect of grain size on the coercivity of FeSiB thin films.

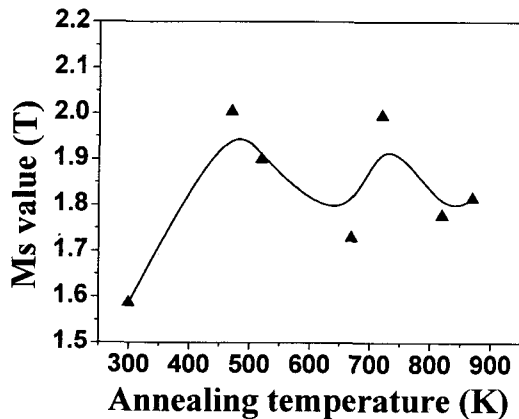


Fig. 5. Variation of saturation magnetization of FeSiB films with the annealing temperatures.

를 나타내었다. 위의 결과에서 예상할 수 있듯이, 열처리 온도가 723 K에 이를 때까지는 결정립 크기의 증가와 관계없이 보자력은 거의 변화하지 않았다. 이것은 결정립 크기의 증가에 따른 보자력의 증가량과, 열처리에 의해 시편 내부의 defect가 감소하여 자구벽 이동이 용이해지면서 나타나는 보자력의 감소량이 서로 상쇄되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, defect가 거의 소멸된 것으로 생각되는 723 K 이상에서는 결정립의 성장에 따라 보자력이 급격히 증가하고 있는데, 이것은 결정화가 완전히 일어나면서 자구벽 이동을 억제하는 효과가 상승하기 때문인 것으로 생각된다.^{10,11)}

Fig. 5는 열처리에 따른 포화자화값의 변화를 나타낸다. 포화자화값의 전반적인 변화는 리본 합금의 경우와 유사하였는데, 이는 포화자화값이 재료의 내부구조보다는 조성에 의존하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 비교적 낮은 온도에서 열처리한 후에 포화자화가 증가하는 효과는 리본 합금에서보다 진공증착한 박막에서 훨씬 크게 나타났다. 그러나 열처리 온도가 계속 증가함에 따라 포화자화값의 감소, 증가 및 감소가 반복되는 현상은 아직 확실히 규명되지 않아 보다 세밀한 연구가 필요할 것으로 보인다. 다만, 723 K에서 열처리하였을 때 포화자화가 증가한 것은 α -Fe의 석출이 일어나면서 스핀 상호작용이 증가하였기 때문이고¹²⁾, 그

보다 높은 온도에서는 α -Fe에 Si이 고용되면서 포화자화가 다시 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

비정질 Fe₈₄Si₆B₁₀을 DC magnetron sputter로 성막한 후 열처리에 따른 미세구조, 보자력 및 포화자화값의 변화를 관찰한 결과, 열처리 온도가 673 K 이하일 때는 리본 합금에서와는 달리 열처리에 따른 보자력의 변화가 크게 나타나지 않았다. 그러나, 그 이상의 온도에서는 리본 합금의 경우와 마찬가지로 결정립 크기에 비례하여 보자력 값이 크게 증가하였다. 포화자화값은 473 K에서 열처리하였을 때 크게 증가하였는데, 이는 as-depo 상태에서 film 내부에 존재하는 잔류 stress가 열처리에 의해 제거되었기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 진공 증착 후 비교적 낮은 온도에서의 열처리로 보자력의 실질적인 변화없이 포화자화값을 향상시킴으로써, 자성박막의 연자성 특성을 개선할 수 있었다. 또한, 673 K까지 열처리를 실시하여도 보자력이 크게 변화하지 않는 것으로 보아 nano 크기의 결정상이 형성된 박막에서는 온도에 따른 보자력의 변화가 비교적 적으며, 따라서 현재의 리본형 연자성 재료보다 보자력의 조절이 용이할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구비 지원 [R01-1997-000-00048-0]에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 논 문

1. R.C. O'Handley, J. of Mater. Eng. Performanc, 2(2), 211 (1993).
2. C.K. KIM and R.C. O'Handley, Metal. Mater. Trans. A, 27A, 3203 (1996).
3. J.Y. Bang, R.Y. Lee, J. Mater. Sci, 26, 4961 (1991).
4. C.K. Kim, Mat. Sci. Eng. B-Solid, 39, 195 (1996).
5. Alicja zaluska, Henryk Matyja, J. Mater. Sci. 18, 2163 (1983).
6. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1978), p. 284.
7. Mark Rubinstein, V.G. Harris, Peter Fubitz, J. Magn. Magn. Mater. 234, 306 (2001).
8. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. 185, 353 (1998).
9. H. Kronmuller, J. Appl. Phys. 52(3), 1859 (1981).
10. H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 24, 159 (1981).
11. G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 26(5), 1397 (1990).
12. B.K. Min, J.S. Song, D.Y. Jeong, H.S. Kim, J.S. Heo, J. Magn. Magn. Mater. 248, 1 (2002).