

합금 조성과 전류조건이 CoFeNi 3원계 합금의 자기특성에 미치는 영향

정원용* · 김현경 · 이정오

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

(2005년 8월 10일 받음, 2005년 8월 17일 최종수정본 받음)

CoFeNi 합금은 HDD, MEMS 분야에서 head core 재료로 쓰이는 permalloy(FeNi)합금보다 뛰어난 우수한 자기적 특성을 가진 재료로써 최근 많이 연구되어지고 있다. CoFeNi 합금의 조성과 전기도금 시 전류조건에 따른 미세구조와 결정학적 특성이 자기 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 높은 포화자화와 낮은 보자력을 갖는 CoFeNi 삼원계 합금을 전기도금 방식으로 제조하는데 성공하였다. 포화자화 1.9 T, 보자력 0.16 A/m를 갖는 대표적인 CoFeNi film의 조성은 $Co_{30} Fe_{34} Ni_{36}$ (at%)이며, 미세결정립과 fcc-bcc 상의 혼재가 낮은 보자력을 갖는 요인임을 XRD, TEM의 결과로부터 확인 하였다.

주제어 : 연자성, CoFeNi, 전기도금, 보자력

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 device으로 넓어지고 있다[2]. 전기 도금 법으로 연자성 재료의 개발 초기에는 제조하기가 용의하고 낮은 잔류응력을 가진 permalloy($Fe_{20}Ni_{80}$) 합금이 개발되어 정보기록용 자기헤드에 사용되었다. 그러나 이 재료의 포화자화값은 1 T 내외로 너무 낮아 최근에는 포화자화값이 크고 보자력은 낮은 새로운 CoFeNi 3원계 합금개발에 대한 연구가 진행되고 있다[1-9]. 현재 연구결과[3]는 코발트 30~65 at%, 철은 20~30 at%, 니켈이 10~30at%인 다양한 합금 개발이 진행되고 있으며, 이 연자성재료의 특성은 포화 자화 값이 1.9~2.1 T 내외, 보자력은 80~160 A/m이다. 포화 자화 값을 높이기 위하여 코발트와 철의 비율은 3 대 7의 비율을 유지하면서 니켈의 함량이 낮은 새로운 합금을 개발하여야 한다. 또한 micro magnetic device에서는 자기회로에서 가 할 수 있는 자장의 세기가 매우 제한적임으로 낮은 자기장에서 자화 되어야 device에 응용하기가 용의하다[2]. 따라서 3원계 합금에서 최대한 낮은 자기장에서 포화될 수 있는 3원계 합금 개발이 중요하다.

본 실험에서 3원계 합금의 합금원소의 함량과 전류 밀도를 조절하여 포화 자화 값은 2 T 내외이며, 보자력은 80 A/m 이하인 새로운 합금개발을 시도하였다. 또한, 전기 화학적 방법으로 새로운 고풍성 3원계 합금의 연자성 재료를 개발하고자

하였다. 이를 위하여 3원계 코발트, 니켈과 철의 조성과 전기 도금 시에 전류 조건을 변화시켜 생성되는 상과 크기를 제어 하였다. 새로 개발된 연자성 합금의 자기특성은 VSM (Vibration Sample Magnetometer, Lake shore, USA)으로 측정하고, 도금 시에 생성된 상은 X-선회절분석기(XRD)와 투과전자현미경(TEM)으로 조사하였다.

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 cm²이었다. 상대전극과 기준전극으로는 각각 백금 평판과 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 전류밀도는 5~40 mA/cm² 사이에서 변화시켰으며, 전류는 정전류와 펄스 전류로 실험을 행하였다. 도금용액은 용액 내에 니켈, 코발트와 철의 농도를 $CoSO \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 의 시약으로 조절하였으며, 도금 시에 첨가제로 Ascorbic acid와 Saccharin을 사용하였다.

제조된 합금의 자기 특성은 진동시료자력계(VSM Lake shore 7300, 25°C)로 분석하였으며, X-선 회절분석기(XRD, Bruker), 그리고 CoFeNi 합금의 성분분석은 EPMA, 투과전자현미경(TEM, Philips CM30, 200 kV)으로 미세구조와 결정학적 특성이 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

코발트-철-니켈 3원계 합금에서 철과 코발트의 비를 고정시

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

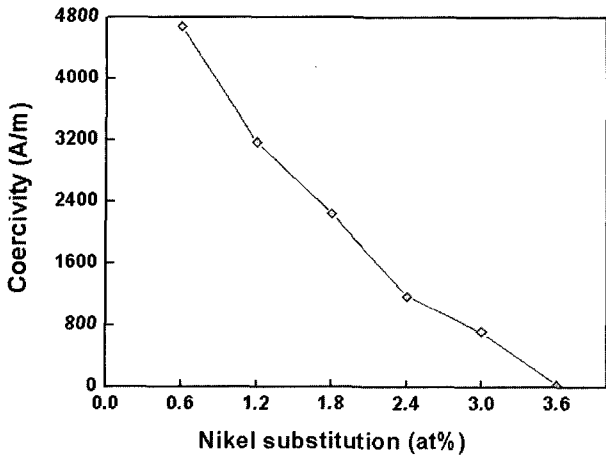


Fig. 1. Variation of coercivity with nickel substitution for iron and cobalt in $(Co_{4.5}Fe_{5.5})_{10-x}Ni_x$ alloy.

키고 니켈의 함량을 최대한으로 줄여 낮은 보자력을 얻을 수 있는 합금의 비율에 관한 실험을 수행하였다. Fig. 1은 $(Co_{4.5}Fe_{5.5})_{10-x}Ni_x$ 합금에서 니켈의 함량을 변화시키면서 보자력의 변화를 나타낸 것이다.

실험의 결과 니켈의 함량이 증가할수록 보자력은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 니켈의 함량이 증가할수록 포화자화 값은 감소하므로 니켈의 함량이 증가하여도 보자력이 급격히 감소하지 않는 조성범위 내에서 니켈의 함량을 고정하였다. 본 실험의 결과 니켈이 36 at% 이상 증가하여도 보자력의 감소는 크지 않았다. 이 결과를 이용하여 CoFeNi 3원계 합금에서 Ni의 함량을 보자력이 낮은 36 at% 부근으로 고정하였으며 이때, 전기도금에 사용된 도금액 조성은 다음의 Table I 과 같다.

전기 도금하는 동안 결정의 크기와 방향에 영향을 주는 변수는 전류밀도와 전류의 파형이다. Fig. 2는 Co-Ni-Fe 합금의 정전류 전기도금 시 전류밀도에 따른 보자력을 나타낸 것이다.

CoFeNi 도금 용액이 일정하더라도 전류 밀도의 변화가 도금되는 CoFeNi의 조성의 변화를 야기 시키며, 또한 전류밀도가 증가하면서 도금속도의 변화를 가져와 결정의 방향과 크기의 변화를 야기 시킨다. 이에 따른 결과로 전류밀도가 25 mA/cm²일 때에 보자력 값이 가장 낮았다.

Fig. 3은 Co-Ni-Fe 합금의 전기도금 시 25 mA/cm² 전류 밀도로 펄스로 흘려 전기 도금 하여 이때에 전류가 흐르는 시간(on time)에 따른 보자력을 나타낸 것이다.

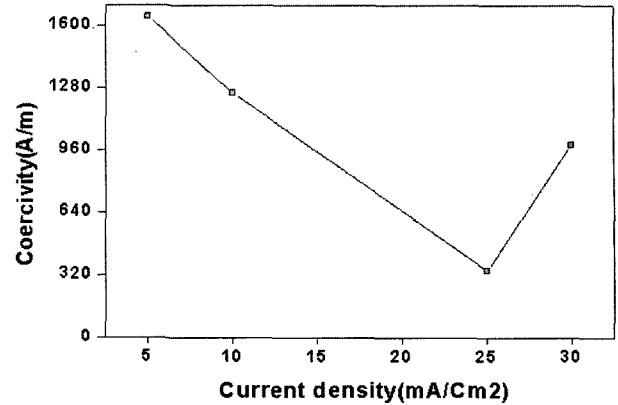


Fig. 2. Effect of continuous current density on electrodeposited $Co_{28.3}Fe_{33.1}Ni_{38.6}$ film coercivity (off time 0.1 sec).

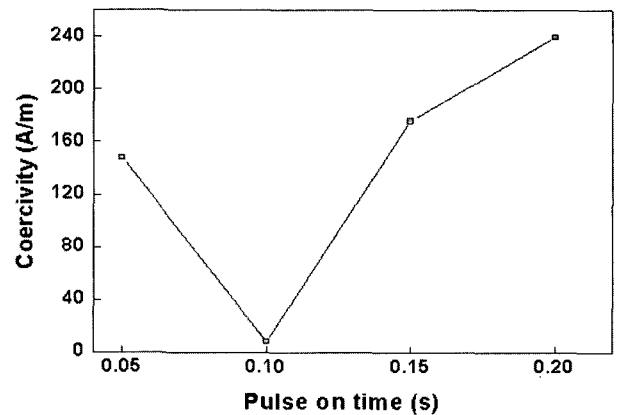


Fig. 3. Effect of pulse on time electrodeposited $Co_{29.6}Fe_{34.2}Ni_{36.2}$ film coercivity.

펄스 전류의 on time 시간을 제어하여 도금 시에 생성되는 결정의 크기를 제어하였으며, 본 실험의 결과로는 0.1 sec 전류 주기가 보자력이 낮았다. 그러나 실질적으로 도금되는 합금의 보자력은 전류밀도와 펄스의 간격이 동시에 영향을 미친다. 본 실험의 결과는 25 mA/cm²의 전류밀도일 경우 펄스 on time 0.1 sec일때 가장 낮은 보자력을 나타내었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 투과전자현미경으로 관찰된 bright field 상, dark field상과 회절 패턴을 보여준 것이다. Fig. 4는 도금 시 정 전류로 도금된 CoFeNi의 시편이며, Fig. 5는 펄스 상태의 전류로 도금된 시편이다. Fig. 4와 Fig. 5의 (c)에서 각각 보여 지는 것으로 정 전류로 도금된 시편은 fcc상으로 구성되어 있으며, 펄스로 도금시편은 fcc상과 bcc상이 혼재되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 (a), (b)에서는 각

Table I. Basic bath composition and operation condition for electrodeposited CoFeNi soft magnetic film.

Additive	CoSO ₄ · 7H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O	NiSO ₄ · 6H ₂ O	Ascorbic acid	Saccharin
M	0.07 M	0.06 M	0.5 M	0.06 M	0.5 M

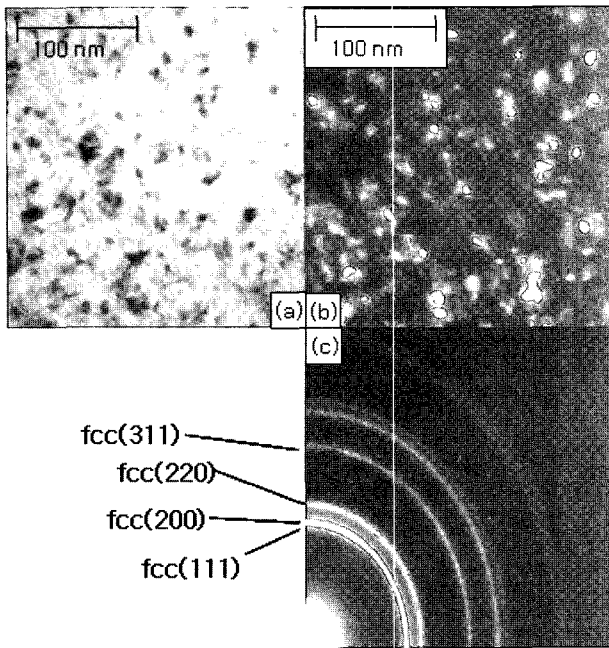


Fig. 4. TEM (a) Bright field and (b) Dark field TEM images and (c) electron diffraction pattern of electrodeposited $\text{Co}_{28.3}\text{Fe}_{33.1}\text{Ni}_{38.6}$ film at with continuous current.

자의 크기도 작으며, 균일하였다. TEM의 결과로부터 bcc와 fcc상이 혼재되어 있을 때 입자 크기가 작으며 균일하다는 것을 확인할 수 있었다. CoFeNi 합금의 보자력을 지배하는 가장 큰 요인 중 하나는 입자의 크기이다[4]. 본 실험의 결과 생성된 입자의 크기가 15~20 nm이면 단자구 상태보다 크며, 5~7 nm는 단자구 보다 작은 것으로 판단된다. 따라서 다자구 상태로 입자가 존재하면 입자 안 자벽이 존재하여 자화 시에 자벽에 이동에 의하여 보자력이 증가하게 되는 것으로 판단 된다. 그러나 입자의 크기가 단자구 보다 작으면 입자 내에 자벽이 존재하지 보자력은 감소하게 된다[5].

CoFeNi 3원계 Phase diagram 에서 상을 결정하는 중요한 원소는 철이다. 일반적으로 fcc상은 3원계에서 Fe가 적은 영역에서 생성되며, 철이 풍부한 영역에서 bcc상이 생성되는 것으로 보고되어있다. 본 실험에서는 동일한 도금조건하에 정전류와 펄스 전류인 경우 생성되는 상의 변화가 나타났다. 이는 펄스로 도금 시에 도금 된 CoFeNi 박막내에 철의 함량이 증가하면서 bcc상이 생성된 것으로 판단된다. 또한 fcc와 bcc 상 이 동시에 생성되면서 생성되는 입자의 크기를 줄인 것으로 판단된다. Fig. 6에서 정전류와 펄스 전류인 경우 도금된

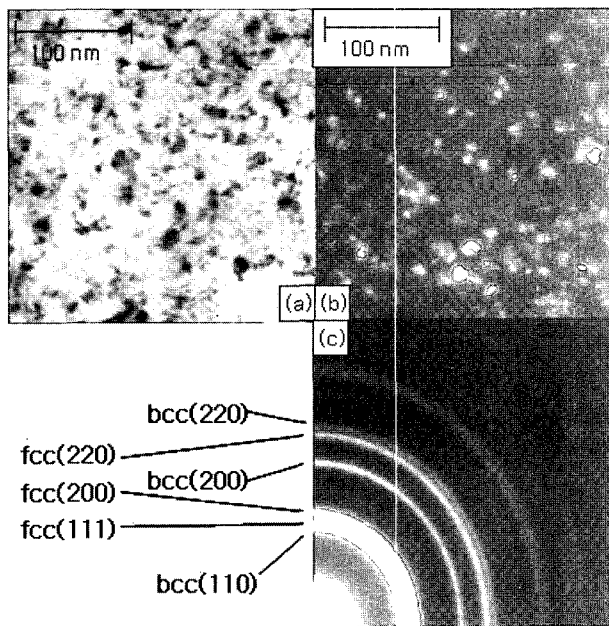


Fig. 5. TEM (a) Bright field and (b) Dark field TEM images and (c) electron diffraction pattern of electrodeposited $\text{Co}_{29.6}\text{Fe}_{34.2}\text{Ni}_{36.2}$ film at with pulse current.

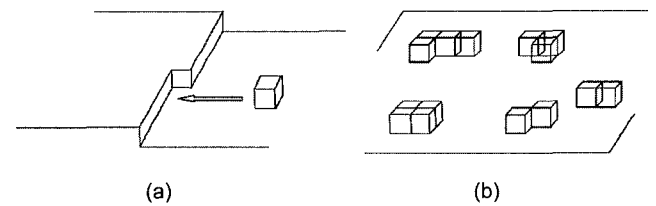


Fig. 6. Crystallization of the electrodeposited metal (a) build-up existing crystal (b) nucleation and formation of new crystal.

각의 결정립의 크기를 알 수 있다. 펄스로 도금된 시편의 입자의 크기는 5~7 nm이며 보자력은 6.4 A/m, 정 전류로 도금 시편의 입자크기는 15~20 nm, 보자력은 344 A/m이었다. 펄스로 도금된 시편의 입자가 정전류로 도금된 시편에 비하여 입

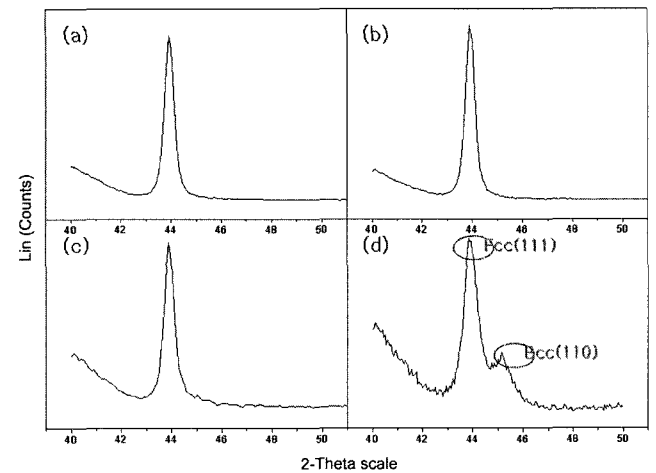


Fig. 7. x-Ray diffraction pattern of CoFeNi electrodeposited with (a) continuous current, (b) pulse current on/off time (0.01 s/0.1 s), (c) pulse current on/off time (1.0 s/0.1 s), (d) pulse current on/off time (0.1 s/0.1 s).

는 양상을 표시하였다.

도금 시 결정이 생성되면서 일정한 방향을 갖고 성장할 수도 있으며, 아니면 핵생성 새로운 결정 방위를 갖고 도금될 수도 있다. 핵생성은 새로운 결정을 형성하기 때문에 fcc와 bcc가 혼재한 상이 생성될 가능성이 높아지며, 혼재된 상에 의하여 결정립이 미세화 되어 보자력이 낮아지는 것으로 판단된다. 본 실험에서는 정 전류 보다 펄스 전류로 도금하는 것이 새로운 핵생성 촉진시키므로 특정 방위를 가지지 않고 5~7 nm 크기의 미세화 된 결정립이 생성되고, 이에 따라 CoFeNi의 보자력을 감소시키는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 도금 시에 전류를 펄스 파형으로 줄때에 도금되지 않는 시간(off time)을 고정하고 도금되는 시간(on time)을 변화시켜 이에 따른 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다.

on time이 0.1 sec일 때만 fcc와 bcc가 혼재된 상으로 존재하고 정 전류인 경우와 나머지 on time 조건에서는 fcc상만이 존재하였다. 정 전류로 도금된 시편과 펄스 파형으로 도금할 때에 on time 0.1 sec인 시편의 경우 투과전자현미경의 분석 결과와 X-선 회절곡선의 결과에서 fcc와 bcc상이 혼재한다는 동일한 결과를 얻었다.

전기 도금 시에 전류를 펄스로 전류를 가할 때에 on time과 off time의 조절은 도금 시 조성을 균일하게 유지하는 효과와 핵생성을 촉진시켜 입자의 미세화를 촉진 한다는 것을 알 수 있다. 실제 본 실험에서 on time이 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 8은 코발트의 함량 변화에 따른 CoFeNi 합금에서 포화 자화 값과 보자력의 변화를 나타낸 것이다.

CoFeNi 합금에서 니켈의 함량을 고정시키고 철과 코발트의 함량을 변화시킨 시편의 포화 자화 값은 크게 변화하지 않았다. FeCo계 합금에서 Co의 함량이 0 at%에서 40 at%로 함량이 변화하면서 포화 자화 값이 10% 내외로 변화가

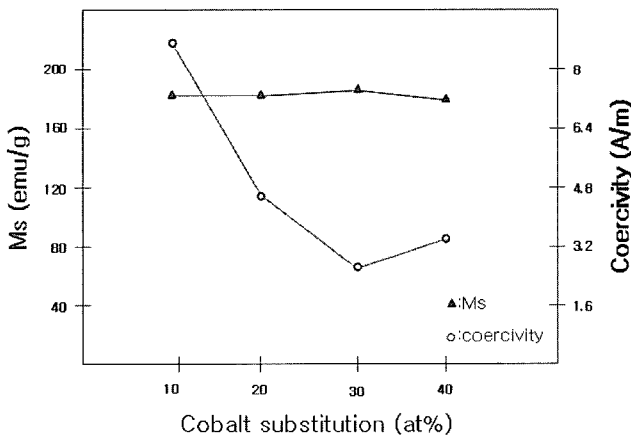


Fig. 8. Variation of saturation induction and coercivity with Cobalt substitution for Iron in $(Co_xFe_{(1-x)})_{64}Ni_{36}$ alloys.

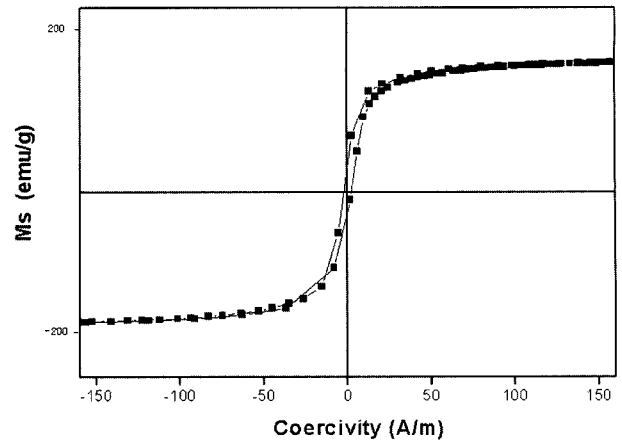


Fig. 9. Hysteresis loop of electrodeposited $Co_{30}Fe_{34}Ni_{36}$ alloy film.

있으며, 최대 자화 값을 갖는 코발트의 함량은 30 at%이다. 그러나 본 실험의 결과 CoFeNi계 합금에서는 코발트의 함량 50 at%까지 포화자화 값의 변화는 크지 않았다. 그리고 철과 코발트의 비가 7대 3인 경우 가장 낮은 보자력 값을 나타내었다.

Fig. 9는 펄스 전류 밀도 25 mA/cm^2 으로 전기 도금된 $Co_{30}Fe_{34}Ni_{36}$ 합금의 자기이력곡선을 나타낸 것이다. 이 합금은 1.9 T의 포화자화 값을 갖고 보자력은 0.16 A/m이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 고 특성 연자성 재료를 구현하기 위하여, 용액 조성 및 전류밀도를 변화시켜 CoFeNi 합금박막을 전기 도금 방식으로 제조하였고, 전기 도금된 막의 미세구조와 상이 합금의 자기적 특성 변화에 미치는 영향을 규명 하고자 하였다.

CoFeNi 합금 조성에서 연자성 특성이 우수한 새로운 $Co_{30}Fe_{34}Ni_{36}$ 합금 박막을 개발하였다.

전기 도금 시에 정 전류를 흘렸을 때 보다 펄스 전류를 흘렸을 때 CoFeNi의 입자 크기는 5~7 nm로 매우 작고, 막 내에 존재하는 상은 fcc와 bcc가 혼재하여 도금된 막의 보자력은 0.16 A/m로 매우 낮았다. 이는 전기도금 시에 조성과 전류 조건을 제어하여 합금의 조성, 미세구조와 상을 제어하면 새로운 연자성 재료를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의글

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] H.-S. Nam, T. Yokosima, T. Nakanish, T. Osaka, Y. Yamazaki, and D. N. Lee. ELSEVIER, Thin Solid Film, **384**, 288(2001).
- [3] S. Pinitsoontorn, G. A. Badini Confalonieri, H. A. Davies, and M. R. J. Gibbs. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **290-291**, 1528(2005).
- [4] T. Osaka. PERGAMON, Electrochimica Acta, **45**, 3311(2000).
- [5] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada. Letters to Nature, **392**, (1998).
- [6] D. Kim, D.-Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. A. Sumodjo, and N. V. Myung. Electrochimica Acta, **48**, 819(2003).
- [7] L. Perez, K. Attenborough, J. De Boeck, J. P. Celis, C. Aroca, P. Sanchez, E. Lopez, and M. C. Sanches. ELSEVIER. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **242-245**, 163(2002).
- [8] Y. Sverdlov, Y. Rosenberg, Yu. I. Rozenberg, R. Zmood, R. Erlich, S. Natan, and Y. Shacham-Diamand. ELSEVIER, Microelectronic Engineering, **76**, 258(2004).
- [9] E. H. du Marchie van Voorthuysen, F. Tten Broek, N. G. Chechenin, and D. O. Boerma. ELSEVIER, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **266**, 251(2003).

The Effect of Composition and Current Condition on Magnetic Properties of Co-Fe-Ni Soft Magnetic Alloy

Won Young Jeung*, Hyun Kyung Kim, and Jeong Oh Lee

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

(Received 10 August 2005, in final form 17 August 2005)

CoFeNi alloys are some of the most studied soft magnetic materials because of their applications as write-head core materials in HDD and MEMS. Ternary CoFeNi films with high saturation magnetic flux density, B_s and low coercivity, H_c were successfully grown by electrodeposition. The optimal composition was $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{36}$ (at%), and B_s and H_c were 1.9 T and 0.16 A/m, respectively. The XRD and TEM results show that the low H_c of the CoFeNi films was due to very fine crystal particles and mixed fcc and bcc phases.

Key words : soft magnetic material, CoFeNi, electrodeposition, coercivity