

# Fe-Hf-N 박막의 미세조직과 자기적 특성에 관한 연구 (A Study on Magnetic Properties and Microstructure on Fe-Hf-N Thin Films)

맹기호, 강계명\*

서울산업대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과

서울산업대학교 공과대학 신소재공학과\*

## 1. 서론

고성능의 정보기록 기기 및 기술이 급속히 발달함에 따라 기록의 대용량, 고밀도가 필요하게 되었다. 고밀도 기록을 위해서는 기록매체의 고보자력화가 필수적이며 자기헤드의 고성능화가 요구된다.

고보자력 기록 매체에 신호를 기록하기 위해서는 자기헤드 갭으로부터 강한 자계가 발생되어 고평화자속밀도를 가져야 한다. 고평화자속밀도를 얻기 위해서는 자기모멘트가 큰 Fe를 기지 원소로 해야 한다. 벌크 상태의 순철은 원래 연자성을 나타내지만 박막화할 경우 조대한 주상정 구조로 성장하여 결정 및 자기이방성이 커지기 때문에 양호한 연자기 특성을 얻는 것은 매우 어렵다. Fe에 소량 첨가 원소를 넣어 포화자속밀도를 가능한 높게 유지시킨 상태에서 미세구조를 제어함으로써 결정자기이방성을 최소화하여, 고평화자속밀도를 가지는 연자성 재료를 개발할 수 있다.

연자성 박막으로는 Fe-N계, Fe-Al-N계, Fe-TM-N계, Fe-TM-C계 등이 있으며, 이들 중 Fe-TM-N계 및 Fe-TM-C계 박막의 연자기 특성이 우수한 것으로 보고 되고 있다. 이들 합금에서는 비정질 박막의 열처리 중에 형성된 초기 천이 금속의 질화물이나 탄화물이 결정립 성장을 억제하여 미세  $\alpha$ -Fe 결정립이 형성되는 것으로 보고 되었다.

본 연구에서는 Fe-Hf-N 박막을 제작하여, 박막의 자기적 특성과 미세조직에 관하여 연구하고자 하였다. 이를 위하여 박막의 두께와 N<sub>2</sub> 함량을 변화시키면서 박막을 제작하였으며, 제작된 박막의 미세조직을 관찰하여 박막의 자기적 특성과 미세조직의 관계에 관하여 연구하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 박막 시편 준비

Fe-Hf-N 박막 시편은 Fe-Hf의 비가 89:11(at%)인 합금 타겟을 사용하여 N<sub>2</sub> 반응성

sputtering 방법으로 Ar+N<sub>2</sub> 분위기에서 제조되었다. 박막을 증착시키기 전에 초기 진공도를 1×10<sup>-6</sup> Torr로 하여 진공조 내의 잔류 가스를 모두 배기한 후, Ar + N<sub>2</sub> 가스를 흘려 주어 작업진공이 0.5×10<sup>-3</sup> Torr가 되게 하였다. 타겟의 크기는 4"이며 박막을 증착하기 전에 RF 투입전력 500W에서 20분간 pre-sputtering을 하여 타겟 표면의 오염물질을 제거하였다. 기판은 12×12mm 크기의 (001)면의 Si 단결정 기판과 Corning glass 7059 기판을 사용하였다. N<sub>2</sub> 함량을 5%로 하고 증착 시간의 변화에 따라 두께를 0.1 μm, 0.3 μm, 0.5 μm, 0.7 μm, 1 μm, 1.5 μm 로 하여 증착 하였다. 또한 두께를 1 μm로 하여 N<sub>2</sub> 함량을 2%, 4%, 7%, 9%, 11%, 13%로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 증착시 기판과의 반응을 억제하고 접착력을 높이기 위하여 박막과 기판 사이에 Cr 층을 200 Å의 두께로 증착하였다.

## 2-2. 박막의 열처리

증가된 박막을 결정화시켜 초미세 결정의 연자성 박막을 제조하기 위해 진공 중에서 박막을 550℃로 20분간 유지하였다.

## 2-3. 측정 및 분석

### 2-3-1. 박막의 자기적 특성 평가

박막의 두께는 Stylus Profiler(P-1 Longscan Profiler, TENCOR)를 이용하여 측정하였고, 박막 외곽선 안쪽으로 1mm지점에서 기판쪽으로 2mm 길이로 4지점을 측정한 후 두께 평균을 내었다.

박막의 포화자속밀도(saturation magnetic flux density, Bs)와 보자력(coercivity, Hc)은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)으로 상온에서 측정하였다. 이때 외부 자장은 자화 용이축 방향으로 1000e를 가하여 측정하였다. 포화자속밀도의 계산식은 아래 식에서와 같이 VSM으로 측정된 자기 모멘트 값과 박막의 체적을 구하여 계산하였다.

$$4\pi M_s = 4\pi \cdot \frac{m}{V} \text{ (Gauss)}$$

- m : magnetic moment (emu), V : volume (cm<sup>3</sup>)

포화자화값 (4πM<sub>s</sub>, saturation magnetization)과 포화자속밀도와는 Bs=4πM<sub>s</sub>+H 의 관계가 있으나 본 실험에 사용된 시편은 4πM<sub>s</sub>>H이므로, 본 실험에서는 포화자속밀도 Bs와 포화 자화값 4πM<sub>s</sub>를 동일하게 취급하였다.

유효투자율의 측정은 Permeability Measuring System(MMS 5000, RYOWA Electronic CO. LTD)을 사용하여 자화공란축 방향으로 0.1~100 Mhz 의 주파수 범위에서 측정하였다.

### 2-3-2. XRD 분석

박막의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD (X-ray diffraction)을 사용하였다. 박막의 XRD 측정시 회절빔은 CuK $\alpha$ 를 사용하여 측정하였다.

### 2-3-3. TEM 관찰

박막의 결정구조와 미세구조를 관찰하기 위하여 TEM을 사용하였다.

TEM 시편의 준비과정은 다음과 같다. Ultrasonic Disk Cutter를 이용하여 직경 3mm의 Disk를 제작하여 40~60 $\mu$ m의 두께로 Sand paper를 사용하여 연마한다. 이렇게 연마된 시편은 Dimpling Grinder를 사용하여 10 $\mu$ m정도의 두께로 만든다. final thinning과정으로 ion milling을 하였다. ion milling과정에서 관찰하고자 하는 면의 반대쪽만을 milling하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 박막의 두께 변화에 따른 특성

Fig. 1.1은 Fe-Hf-N 박막을 N<sub>2</sub>분압을 5%로 하여 박막두께를 변화시키며 기판에 증착시킨 후에 550 $^{\circ}$ C 진공 열처리로에서 20분간 열처리한 시편의 박막두께 변화(0.1 $\mu$ m~1.5 $\mu$ m)에 따른 포화자속밀도, 보자력 및 실효투자율(10MHz)의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 증가할수록 보자력은 감소하고 실효 투자율은 증가하는 경향을 보이고 있다. 0.1 $\mu$ m의 박막두께에서 포화자속밀도의 감소는 두께가 감소할수록 박막 전체에 대한 표면 산화층의 영향이 증가하고 표면 불균일성에 의해 보자력이 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 1.2, Fig. 1.3은 Si 기판과 Glass 기판에서의 박막의 두께 변화에 따른 X-선 회절 결과를 비교한 것이다. Si 기판과 Glass 기판 모두 0.1 $\mu$ m 경우에는  $\alpha$ -Fe(110)면의 회절 피크가 뚜렷하지 않고 거의 비정질에 가까운 회절 형태를 보이고 있고 0.3 $\mu$ m이상의 두께에서는 뚜렷한  $\alpha$ -Fe(110) 결정면에 대한 회절피크가 보이고 있으며 결정면간 거리도 벌크(bulk)  $\alpha$ -Fe(110)결정면의 회절 각도( $2\theta=44.67^{\circ}$ )에 접근하고 있다. 0.1 $\mu$ m 두께의 박막에 있어서는 초기에 포집되어 있던 다량의 N이  $\alpha$ -Fe 고용체 내에 침입하게 되어서 격자내 변형을 일으키고 이때 축적된 변형에너지가 구동력으로 작용하여 대부분 비정질화 된 후 국소적으로 미약한 결정상이 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 1.4는 Si기판에서의 박막 두께변화에 따른 미세조직을 TEM으로 관찰한 것이다. (a), (b), (c)는 각각 박막 두께가 0.1 $\mu$ m, 0.5 $\mu$ m, 1.5 $\mu$ m인 시편의 TEM사진이다. (a)에서 보이는 것과 같이 0.1 $\mu$ m의 박막두께에서는 거의 비정질에 가까운 형상을 볼 수 있으며 (b)에 비해서 (c)의 결정립상의 크기가 더 미세한 것을 확인할 수 있었다.

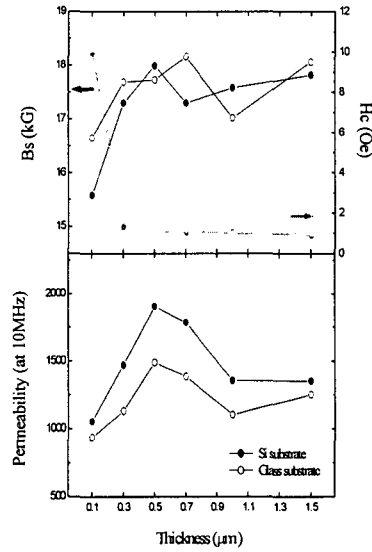


Fig. 1.1. Effect of films thickness on effective permeability, saturation magnetization( $B_s$ ) and coercivity( $H_c$ ) of Fe-Hf-N thin films on Si and glass substrate annealed in vacuum.

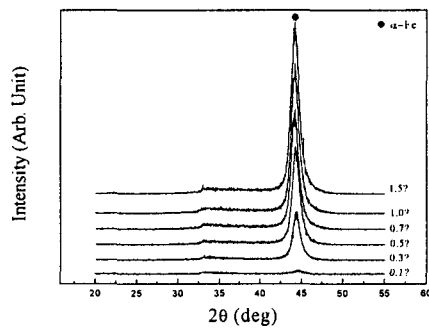


Fig. 1.2. Si substrate

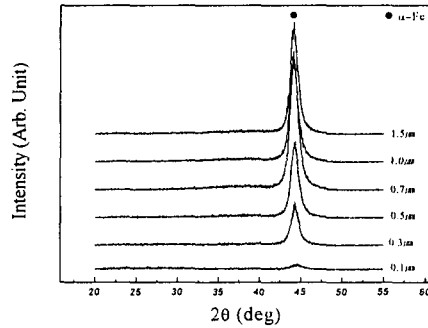


Fig. 1.3. glass substrate

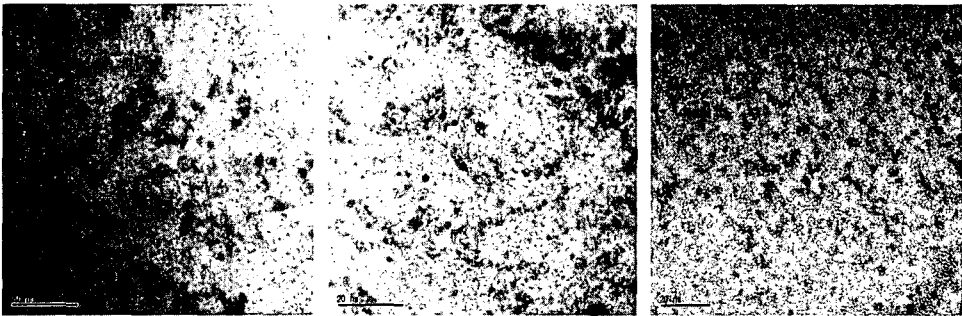


Fig. 1.4. TEM micrographs of the Fe-Hf-N thin films on Si substrate as a variation of thickness.

### 3-2. 박막의 N<sub>2</sub> 분압 변화에 따른 특성

Fig. 2.1은 Si기판에서 박막을 N<sub>2</sub> 분압을 2%~13%로 변화시키면서 박막의 두께를 1 $\mu$ m 증착 시킨 뒤 열처리를 하지 않은 상태에서의 포화자속밀도, 보자력 및 실효투자율(10MHz)의 변화를 나타낸 것이다. 포화자속밀도는 N<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 N<sub>2</sub> 분압이 13%인 경우에는 9.4KG 정도이다. 이러한 감소는 N<sub>2</sub> 분압이 증가하게 되어 Fe 함유량의 감소 효과로 인하여 나타난 결과라 생각되어진다. 보자력은 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 감소하고, 실효 투자율은 보자력에 반비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 실효투자율에 있어서 N<sub>2</sub> 분압이 13%인 경우에는 3400정도의 높은 투자율을 나타내고 있는데 이는 열처리하지 않은 박막에서 비정질화로 인한 자기손실의 영향이 없는 것이라 생각된다.

Fig. 2.2는 Glass 기판에서 N<sub>2</sub> 분압을 변화시켜 1 $\mu$ m두께의 박막을 증착시킨 후 550 $^{\circ}$ C 진공 열처리 후에 나타난 포화자속밀도, 보자력 및 실효투자율(10MHz)의 변화를 나타

낸 것이다. 포화자속밀도는 Si 기판에서와 마찬가지로  $N_2$  분압이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 보자력은  $N_2$  분압이 7% 인 경우에 0.23Oe로 나타내었고  $N_2$  분압이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이와 마찬가지로 실효투자율에 있어서  $N_2$  분압이 7%인 경우에 1800 정도로 가장 높았으며 보자력과 반비례하는 경향으로 나타났다.

Fig. 2.3은 Si 기판에서 열처리를 하지 않은 박막의  $N_2$  분압의 변화에 따른 X 선 회절 결과를 나타낸 것이다. 질소의 첨가에 의하여  $N_2$  분압이 2%에서는 박막의 구조가 거의 비정질 상태이지만  $N_2$  분압이 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe상과 Hf-N상의 혼상구조인 결정질 상태로 바뀌게 된다. 7%에서는 거의 결정질 상태로 바뀌어  $\alpha$ -Fe상의 결정립의 크기는 약 2nm 정도가 되고  $N_2$  분압이 11~13% 로 되면 박막은 비정질에 가까운 형태를 지니게 된다.

Fig. 2.4는 Glass기판에서 550℃ 진공 열처리 후 박막의 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. 열처리를 하지 않은 Si 기판에서와는 달리  $N_2$  분압에 걸쳐서 결정립이 생성되어 있다. 열처리 후에 박막내부의 조성변화에 의하여  $\alpha$ -Fe 결정립이 생성되고  $N_2$  분압이 4%에서 결정립의 생성이 가장 좋게 나타나고 있다. 하지만  $N_2$  분압이 4%일 때 생성된  $\alpha$ -Fe 결정립의 크기는 Si 기판에서의 결정립 크기에 비해 더욱 크므로 이에 의한 보자력의 증가와 실효 투자율의 감소를 보이고 있다.  $N_2$  분압이 7% 이상인 경우에 비정질과  $\alpha$ -Fe 결정립이 혼합된 구조를 보이고 있으며  $N_2$  분압이 증가함에 따라 Si기판에서보다는 미약하지만 국소적으로 비정질화가 일어나고 있다. 비정질화가 되는 원인은 과도하게 혼입된 N이  $\alpha$ -Fe 고용체 내에 침입하게 되고 이에 의해  $\alpha$ -Fe 결정립이 격자변형을 일으키게 되고 이때 축적된 변형 에너지가 구동력으로 작용하여 비정질화 되었을 것이라 생각되어진다.

Fig. 2.5는 Si 기판에서의  $N_2$ 분압에 따른 박막의 미세조직을 TEM으로 관찰한 것이다. (a), (b), (c)는  $PN_2(\%)$ 가 각각 2, 9, 13인 시편의 TEM 사진이다. (a)와 (c)에서는 비정질에 가까운 구조이며, (b)에서는 결정립의 크기가 2nm인 미세한 결정립이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

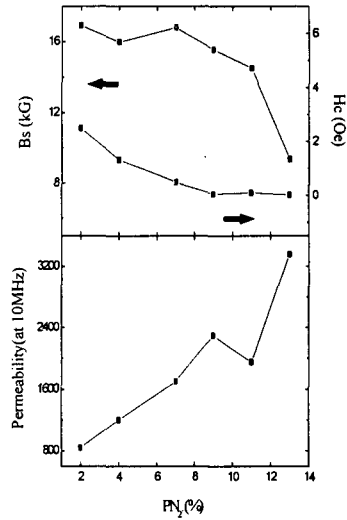


Fig. 2.1. Effect of  $PN_2$  effective permeability, saturation magnetization( $B_s$ ) and coercivity( $H_c$ ) of Fe-Hf-N thin films on Si substrate annealed in vacuum.

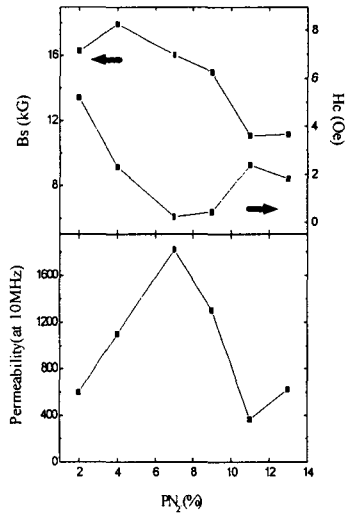


Fig. 2.2. Effect of  $PN_2$  effective permeability, saturation magnetization( $B_s$ ) and coercivity( $H_c$ ) of Fe-Hf-N thin films on glass substrate annealed in vacuum.

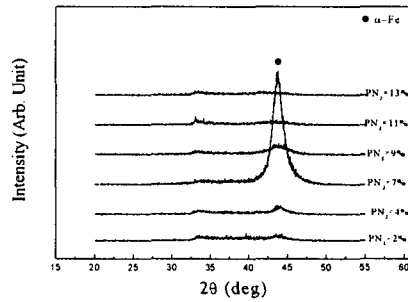


Fig. 2.3. XRD diffraction patterns of Fe-Hf-N thin films on Si substrate as a variation of  $PN_2$

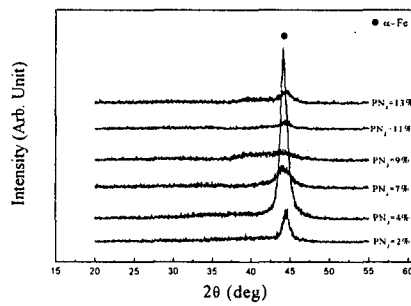


Fig. 2.4. XRD diffraction patterns of Fe-Hf-N thin films on glass substrate as a variation of  $PN_2$  annealed in vacuum.

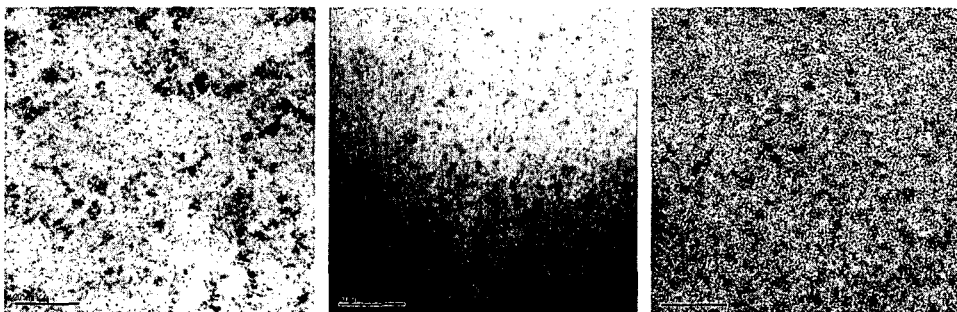


Fig. 2.5. TEM micrographs of the Fe-Hf-N thin films on Si substrate as a variation of  $PN_2$



#### 4. 결론

- 1) 박막의 두께 증가에 따라 보자력은 감소하고 실효투자율은 증가하였으며, 박막의 두께가 증가할수록 미세한 결정립이 형성되었다. 결정립이 미세할수록 보자력이 감소함을 알 수 있었다. 박막의 두께가 0.1 $\mu\text{m}$  경우에 있어서는 박막의 표면의 불균일성에 의하여 보자력이 증가하고 낮은 포화자속밀도 그리고 실효 투자율이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 0.1 $\mu\text{m}$ 의 박막두께에서는 국소적인 결정질을 가지는 비정질상이 형성되었고, 0.3 $\mu\text{m}$ 이상의 박막두께에서는 비정질상과 결정질상의 혼상구조임을 알 수 있었다.
- 2) N<sub>2</sub>분압 7%~9%에서 포화자속밀도 16~18 KG, 1 이하의 보자력 그리고 10MHz 에서의 실효투자율이 1200이상인 연자기 특성을 보였다. 특정 N<sub>2</sub>분압에서 결정립의 크기가 감소하는 것은 박막중에 침입해 들어간 질소가 표면에너지를 줄이고 흡착원자의 유동도를 감소하여 결정립 성장을 억제하기 때문이라고 생각되어 진다. 또한 적정량의 N이 첨가 되어야 열처리시  $\alpha$ -Fe상의 결정립이 미세화되어 보다 좋은 연자기 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. 안동훈, "고성능 자기헤드와 Fe계 연자성 박막", 전기전자재료, 11(12), 60(1998).
2. Osamu Kohmoto, "Recent Development of Thin Film Materials for Magnetic Head", IEEE Trans. Magn., 27(4), 3640(1991).
3. K.H. Kim, H.W. Choi, S.R. Kim, K.Y. Kim, S.H. Han, and H.J. Kim, Member, IEEE, "Magnetic properties and Reliabilities of FeXN(X=Ti, Al, Hf, CoHf, CrHf) Nano Crystal-line Thin Film Head Materials", IEEE Trans. Magn., 36(5), 2656(2000).
4. C. Kuhrt, "Magnetic properties of Nanocrystalline mechanically alloyed Fe-TM-C powder (TM=Ta, Hf, W, Mo, Nb, Zr, and Ti)", ELSEVIER Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 157(158), 235(1996).
5. H.J. Ryu and J.J. Lee, S.H. Han, H.J. Kim and I.K. Kang, J.O. Choi, "Soft Magnetic properties of Fe-TM-C-N(TM: Zr, Nb) Nanocrystalline Films", IEEE Trans. Magn., 31(6), 3868.
6. Akihiro Makino and Yasuo Hayakawa, "Soft Magnetic properties and Microstructure of Nanocrystalline Fe-Hf-N Sputtered Films", IEEE Trans. Magn., 31(6), 3874(1995).
7. 최정욱, 이정중, 한석희, 김희중, 강일구, "Fe-Hf-N계 연자성 박막합금의 자기적 성질", Journal of Korean Magnetics Society, 3(1), 23(1993).
8. 김택수, 김종오, 이중환, 윤선진, 김좌연, "Fe-Za-N 연자성 박막의 자기적 성질", Journal of Korean Magnetics Society, 6(5), 317(1996).
9. B.D. Cullity, Introduction to magnetic Materials, Addison-Wesley Pub. Co., (1972)