

## Fe-Zr-N 연자성 박막의 자기적 성질

김택수 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과  
대전광역시 유성구 궁동 220번지, 305-764

이중환 · 윤선진

한국전자통신연구소 반도체연구단  
대전광역시 유성구 가정동 161번지, 305-600

김좌연

호서대학교 공과대학 재료공학과  
충남 아산시 배방면 세출리 산 29-1, 336-795

(1996년 7월 2일 받음, 1996년 10월 29일 최종수정본 받음)

RF magnetron reactive sputtering 법으로 Fe-Zr-N 박막을 제작하여 열처리 온도와 질소 분압의 변화에 따른 포화자화, 보자력, 고주파에서의 투자율 그리고 열적 안정성을 조사하였다. Fe-Zr-N 박막은 비정질과 결정질의 경계 조성인  $Fe_{72-78}Zr_{7-10}N_{15-18}$ 의 조성범위에서 연자성을 나타내었다. 이러한 박막은 포화자속밀도 1.55 T, 1 MHz에서의 실효 투자율은 3000 이상의 연자성을 나타내고 열처리 온도 550 °C 까지도 실효투자율 2500 정도의 열적 안정성을 나타내었다. X-선 회절 분석 결과 열처리에 의해서 ZrN 미결정이 석출하여  $\alpha$ -Fe 결정 성장이 억제되어 우수한 연자기적 성질이 나타난다고 판단된다. 이때  $\alpha$ -Fe 입자 크기는 40~50 Å, ZrN의 입자 크기는 10~15 Å이었다.

### I. 서 론

최근 자기 기록 분야에서 2000 Oe 이상의 고보자력을 갖는 기록 매체가 도입되고 있다. 고보자력 기록 매체에서 자화 반전을 시키기 위한 자기 헤드 재료는 고포화 자속 밀도가 필요하다. 또한 자기 헤드의 재생 출력을 높이기 위해서는 고주파에서 고투자율을 갖는 것이 요구된다. 현재 사용되고 있는 퍼머로이(permalloy) 합금이나 센더스트(sendust) 합금은 투자율은 높으나 포화 자속 밀도가 10 kG 정도로 낮아 고보자력 매체에 대응하기에는 불충분하다. 또한 고온의 유리 용착(glass bonding) 과정이 포함된 헤드 공정에 적응하기 위해서는 550 °C 까지 연자기 특성이 열화되지 않는 내열성을 갖추어야 한다. 따라서 최근에는 결정 자기 이방성 및 자왜값은 크지만 고포화 자속 밀도를 나타내는 Fe-TM(Zr, Hf, Ta)에(N, B, C) 등의 원소를 첨가하여 결정립 미세화에 따른 실효 결정 자기 이방성(K)의 감소와 국소 이방성 분산의 감소 효과에 의해 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe계 미결정 박막 및 리본에 대한 연구가 진행되고 있다<sup>[1-6]</sup>.

본 연구에서는 고포화 자속 밀도와 고주파에서 고투자

율을 나타내는 Fe-Zr-N 계 연자성 박막을 질소 분압에 따라 제조하고, 제조된 박막을 진공 열처리하여 열처리 온도에 따른 자기적 성질을 조사하였다.

### II. 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron reactive sputtering 법으로 박막을 제조하였으며, 타겟트는 직경 4 inch인 순도 99.9%의  $Fe_{89.5}Zr_{10.5}$  합금 타겟트를 사용하였다. Fe-Zr-N은 스퍼터 챔버내에 Ar과  $N_2$ 를 혼입하고 총가스 유량(Ar +  $N_2$ )과 질소 유입량을 조절하여 박막내의 질소 함량을 변화시키면서 성막하였다. 이때  $N_2$  가스의 분압은 0~15 %범위로 변화시켰다. 스퍼터링 조건은 투입 전력 300 W, Ar +  $N_2$  가스 압력 6 mTorr로 하여 박막 두께 1.3  $\mu$ m 내외로 하였다. 진공 열처리시 막외부로의 질소 방출 억제를 위하여 보호층  $SiO_2$ 를 투입 전력 90 W, Ar 압력 6 mTorr로 1000 Å정도 성막하였다. 기판은 Corning glass (#7059)를 사용하였으며, 열처리는  $5 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 진공에서 한시간 동안 행하였다.

박막의 포화자속밀도와 보자력은 진동시료형자속계

(VSM)로 측정하였으며 실효 투자율은 웨이트 코아법을 사용하였다. 박막의 결정 구조와 결정립의 크기 및 미세 조직은 X선 회절을 이용하여 분석하였으며, 막의 조성은 EPMA와 Si 웨이퍼 위에 시료를 약 900 Å 증착하여 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 분석한 표준 시편을 기준으로 하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하였다.

### III. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 질소 분압에 따른 자기적 성질 변화

Fig. 1은 Fe<sub>89.5</sub>Zr<sub>10.5</sub> 타겟트를 사용하여 투입 전력 300 W, 스퍼터링 압력 6 mTorr에서 스퍼터링 법으로 제조한 FeZrN 박막의 N<sub>2</sub> 분압에 따른 박막의 조성 의존성을 나타낸 것이다. N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 박막의 N 함

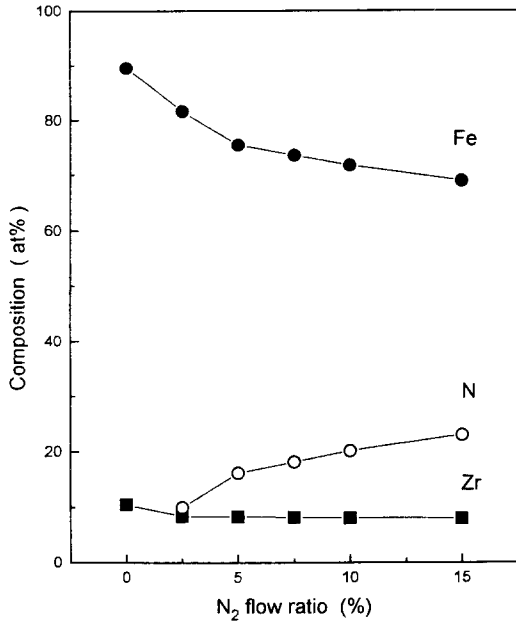


Fig. 1. Dependence of composition on the N<sub>2</sub> flow ratio of Fe-Zr-N films.

량은 증가하고, Fe와 Zr은 감소하는데 Fe의 조성 감소폭이 Zr 감소폭에 비하여 상대적으로 크다. 이러한 이유는 질량 효과(mass effects)와 결합 효과(bonding effects) 사이의 균형에 의하여 결정되어 진다고 알려져 있다<sup>17)</sup>. 질량 효과는 구성 원자와 Ar 원자 사이의 질량차가 작은 원소, 가장 작은 원자량을 가진 원소, 그리고 가장

큰 스퍼터율을 가진 원소가 합금내에서 가장 큰 스퍼터율을 가진다는 것이다. 결합 효과는 원자간 결합력이 가장 작은 원소, 가장 작은 승화 에너지를 가지는 원소가 가장 큰 스퍼터율을 가진다는 것이다. 본 실험의 경우 Fe와 Zr에 있어서는 Fe가 Zr보다 원자량이 작으므로 Fe 스퍼터율이 Zr 스퍼터율보다 크고, N<sub>2</sub>가 첨가 될 때에는 N의 원자량이 Fe나 Zr의 원자량 보다 작기 때문에 스퍼터율이 N에 비하여 상대적으로 작은 Fe가 조성의 감소폭이 크게 된다.

Fig. 2는 450 °C에서 열처리한 FeZrN 합금 박막에서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 포화자속밀도, 보자력 및 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 포화자속밀도는 N<sub>2</sub> 분압이 5 %에서 최고값 1.55 T을 보이고, N<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 감소하여 N<sub>2</sub> 분압이 15 %인 경우 1.25 T이다. 이는 N<sub>2</sub> 분압이 증가하게 되어 Fe 함유량의 감소와 과잉 질소에 의하여 열처리 후에 α-Fe 보다 상대적으로 포화자화값 낮은 철화철 상들이 나타나 낮은 포화자화 값을 나타내는 것으로 사료된다. 보자력은 N<sub>2</sub> 분압 2.5 %에서 0.4 Oe

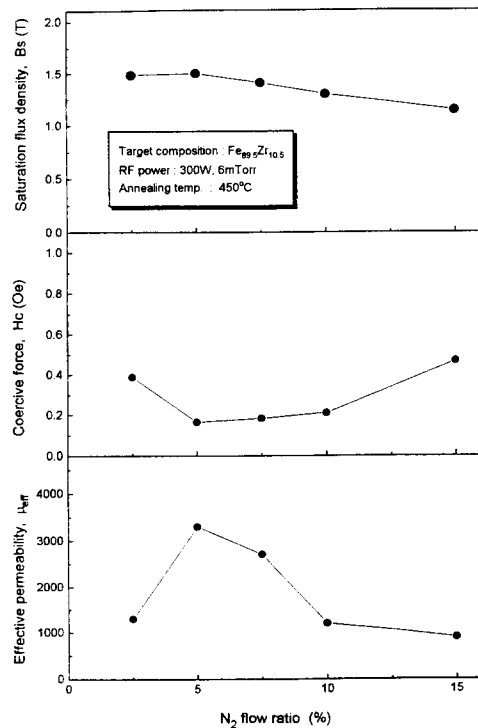


Fig. 2. Saturation flux density, coercive force and effective permeability (1MHz) as a function of N<sub>2</sub> flow ratio.

이지만, 5%에서 최소값 0.2 Oe를 나타내며 그 이상으로 N<sub>2</sub> 분압이 증가하면 보자력은 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 실효 투자율은 N<sub>2</sub> 분압 5%에서 최고 3300을 나타내며 N<sub>2</sub> 분압이 그 이상으로 증가하게 되면 다시 감소하여 보자력과 거의 반비례하는 경향을 나타내고 있다. 이와같이 N<sub>2</sub> 분압 5~7.5%에서 보자력 0.2~0.3 Oe, 포화자속밀도 1.5~1.55 T, 1 MHz에서의 실효 투자율 3000 이상의 우수한 연자기 성질이 나타내고 있다. Noriaki Taneko, Yutaka Shimada<sup>[8]</sup> 등에 의해 보고된 바와같이 FeZrN 박막을 400 °C 이상으로 열처리했을 때 박막의 구조가 P<sub>N<sub>2</sub></sub> < 5%에서 α-Fe와 Zr, P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 5~10%에서 α-Fe와 미결정 ZrN, P<sub>N<sub>2</sub></sub> > 10%에서 Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2</sub>N으로 구성되어 있다. 따라서 N<sub>2</sub> 분압 5~7.5%에서 FeZrN 박막이 비정질 또는 비정질과 결정질이 혼재한 상태에서 결정화가 이루어질 때 미결정 ZrN의 석출에 의해 α-Fe 상의 성장이 억제되어 우수한 연자기 성질이 나타난다고 생각된다.

Fig. 3은 N<sub>2</sub> 분압에 따른 FeZrN 합금 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. N<sub>2</sub> 분압이 2.5%에서는 비정질 특유의 broad한 패턴이 나타나고, N<sub>2</sub> 분압이 5, 7.5%에서는 α-Fe와 ZrN 상이 혼재되어 있는 비정질과 결정질의 경계 상태이고, N<sub>2</sub> 분압이 10% 이상에서는 다시 비정질 상태를 나타낸다<sup>[9]</sup>.

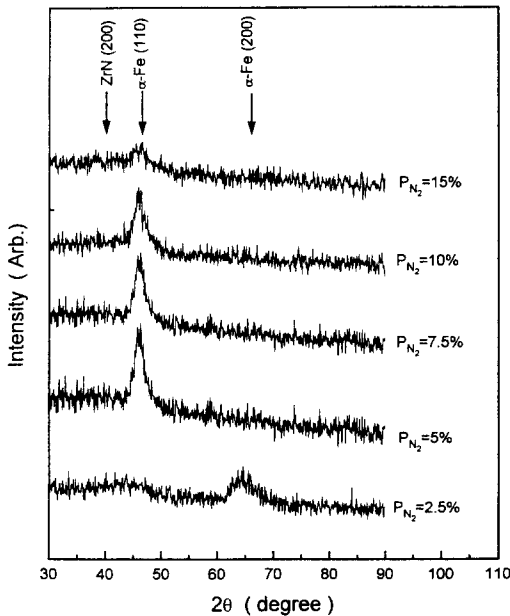


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the as-deposited Fe-Zr-N films as a function of N<sub>2</sub> flow ratio.

## 2. 열처리 온도에 따른 자기적 성질 변화

Fig. 4는 N<sub>2</sub> 분압이 5%, Ar+N<sub>2</sub> 가스 압력 6 mTorr에서 증착한 Fe-Zr-N 합금박막의 RBS 분석 결과이다. 증착한 Fe-Zr-N 합금 박막의 조성이 Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub>임을 알 수 있다.

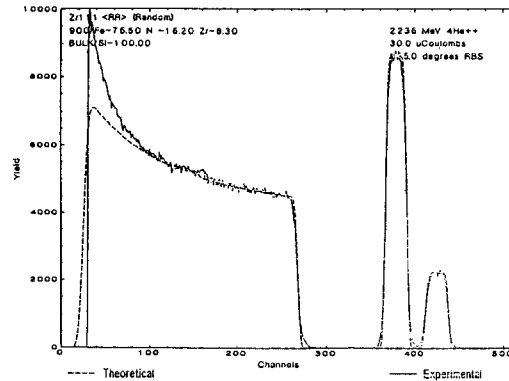


Fig. 4. The RBS analysis of Fe-Zr-N thin film.

Fig. 5는 N<sub>2</sub> 분압이 5%, Ar+N<sub>2</sub> 가스 압력이 6 mTorr인 분위기에서 증착한 Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub> 합금 박막의 AES depth profile이다. 전체적으로 조성이 균일하게 증착되어 있고, 스터터링 하는 동안에 막내에 산소, Ar 등이 첨가되지 않음을 확인하였다.

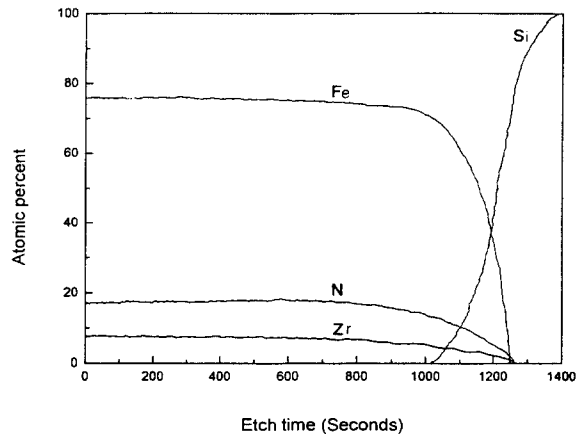


Fig. 5. The AES depth profiles of Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub> film.

Fig. 6은 최적의 연자기 특성을 나타내는 질소 분압 5%에서 제조한 Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub> 합금 박막에서 열처리 온

도에 따른 포화자속밀도, 보자력 및 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 포화자속밀도는 증착상태에서는 1.1 T 정도의 값을 보이다가 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행되어 450 °C에서 1.55 T로 증가하고 그 이상의 온도에서는 거의 일정하다. 보자력은 열처리 온도가 350 °C까지는 0.4 Oe로 일정하다가 450, 550 °C에서 0.2 Oe로 감소하고 그 이상의 온도에서는 급격히 증가한다. 실효 투자율은 450 °C에서 3300 값을 나타내고 550 °C에서도 3000 정도의 값을 나타내며 그 이상의 온도에서는 급격히 감소한다. 따라서 Fe-Zr-N계 미세 결정 연자성 박막은 MIG 헤드 제조시 유리 용착 온도인 550 °C에서 충분히 견딜수 있는 내열성을 갖고 있다고 평가된다.

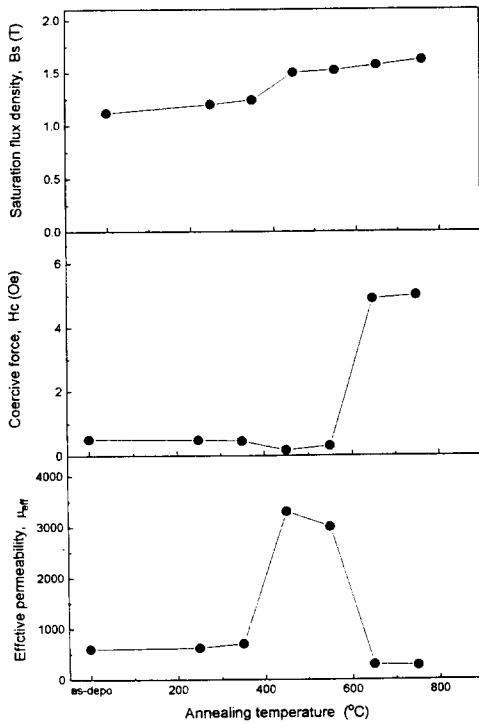


Fig. 6. Dependence of saturation flux density, coercive force and effective permeability (1 MHz) on the annealing temperature of the  $Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}$ .

Fig. 7은 주파수 변화에 따른  $Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}$  합금 박막의 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 실효 투자율은 1 MHz에서 3300 이상의 값을 나타내고 5 MHz에서도 2500 정도의 값을 나타내며 그이상의 주파수로 증가되면 실효 투자율은 급격히 감소하는 경향을 나타낸다.

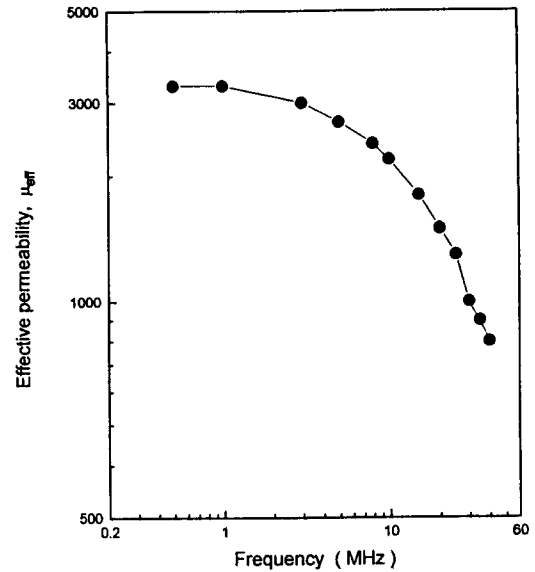


Fig. 7. Frequency characteristics of effective permeability for the Fe-Zr-N film annealed at 450 °C.

Fig. 8은 열처리 온도에 따른  $Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}$  합금 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증착된 상태에서

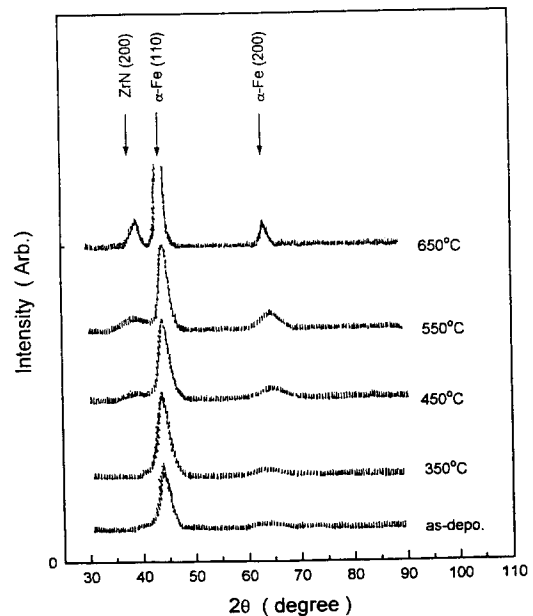


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Fe-Zr-N films as a function of annealing temperature.

는 43~44° 부근에 폭이 넓은 피크가 관찰되며, 비정질 또는 비정질과 결정질이 혼재한 상태를 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe(110)의 피크가 서서히 증가하고, 450 °C 이상에서 ZrN(200)이 나타나기 시작한다<sup>[10]</sup>. Fe와 Zr, Fe와 N의 화합물이 보이지 않고, N은 Zr과 우선적으로 결합하고 있다고 생각된다. 또  $\alpha$ -Fe의 반가폭을 살펴보면 350~550 °C 사이에는 급격한 증가는 보이지 않고, 50 Å 미만의 입경을 유지하고 있다. 이러한 이유는 온도의 상승을 동반하는 결정화 과정은 완만하고, 그사이  $\alpha$ -Fe의 미결정상과 비정질상으로부터 석출한 ZrN이 혼재하는 미결정 구조가 유지된다고 생각된다. 이러한 이유 때문에 550 °C까지 안정한 연자기 특성을 이룰 수 있다. 650 °C에서는 350~550 °C에서 일어나는 경향을 벗어나  $\alpha$ -Fe 피크가 급격히 증대하였고, ZrN의 피크도 보다 뚜렷하게 되었다. 이러한 사실로부터 650 °C에서  $\alpha$ -Fe와 ZrN의 입경이 급격히 커진다고 생각할 수 있고, 그것이 연자기 특성의 열화에 관계가 있다고 판단된다.

Fig. 9는 Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub> 합금 박막에서 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴의  $\alpha$ -Fe (110)와 ZrN 면의 반가폭으로부터 계산한 결정립의 크기를 나타낸 것이다.

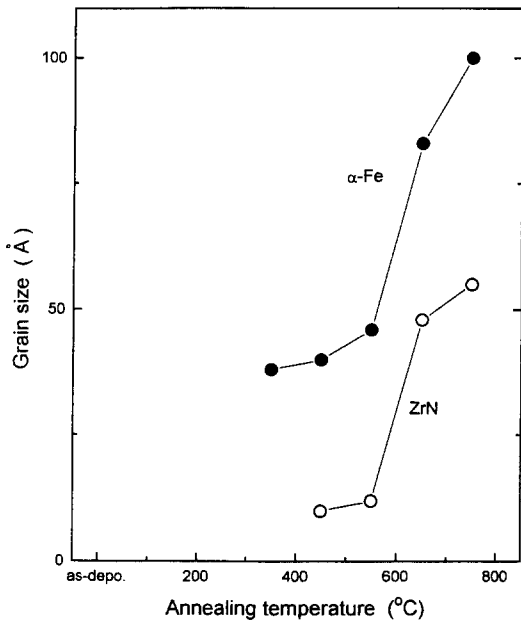


Fig. 9. Dependence of grain size on the annealing temperature of Fe<sub>75.5</sub>Zr<sub>8.3</sub>N<sub>16.2</sub> film.

그림에서  $\alpha$ -Fe와 ZrN의 결정립 크기는 550 °C까지는

각각 40~50 Å, 10~15 Å이고, 650 °C 이상에서는 각각 80~100 Å, 45~55 Å 이다. 따라서 우수한 연자기 성질을 갖기 위해서는 결정립 크기가  $\alpha$ -Fe는 50 Å 미만, ZrN은 15 Å 미만을 가져야 한다.

#### IV. 결 론

RF magnetron reactive sputtering 장치를 이용하여 Ar + N<sub>2</sub> 혼합가스 분위기에서 Fe-Zr-N 박막을 제조하였다. 박막 제조시 혼합가스 N<sub>2</sub> / Ar + N<sub>2</sub> 유량비와 제작된 박막의 열처리 온도 변화에 따른 자기적 성질을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① Fe-Zr-N계 미세 결정 연자성 박막은 Fe<sub>72-78</sub>Zr<sub>7-10</sub>N<sub>15-18</sub>의 조성 범위에서 비정질과 결정질의 경계에 가까운 조성일수록 연자성이 향상되었으며 이때의 스퍼터링 조건은 N<sub>2</sub> 분압이 5~7.5 %, Ar+N<sub>2</sub> 가스 압력 6 mTorr임을 알 수 있었다.
- ② 5% N<sub>2</sub> 분압에서 제작한 가장 우수한 연자기적 성질을 나타내는 제작한 박막은 포화자속밀도 1.55 T, 보자력 0.2 Oe, 1 MHz에서의 실효 투자율 3300 이상의 연자성을 나타내었다. 또한 이 연자성 박막은 550 °C까지도 실효 투자율 2500 정도를 나타내어 양호한 열적 안정성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] N. Hasegawa and M. Satio, J. Magn. Soc. Jpn., **14**, 313(1990).
- [2] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044(1988).
- [3] N. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 371(1991).
- [4] N. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Appl. Phys., **70**(10), 6244(1991).
- [5] K. Nago, H. Sakakima and K. Oscano, IEEE Trans. Magn., **Mag-28**(5), 2943(1992).
- [6] K. Terunuma, H. Kawashima and K. Terazono, J. Magn. Soc. Jpn., **16**, 257(1992).
- [7] G. Betz and G. K. Wehner, "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Applied Physics, edited by R. Behrisc (Springer, Berlin, 1983), Chap. 2.
- [8] Noriaki Taneko, Yutaka Shimada and C. Miyakawa, Jap. J. Appl. Phys., **30**(8), 1687

(1991).  
[ 9 ] N. Taneki, Y. Shimada, K. Fukamichi and C. Miyakawa, Jap. J. Appl. Phys., **30(2A)**, L195

(1991).  
[10] Y. Iitake and Y. Shimada, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 361 (1991).

## Magnetic Properties of Fe-Zr-N Soft Magnetic Thin Films

T. S. Kim and C. O. Kim

*Dept. of Materials Engineering Chungnam National University,  
305-764, Daejon, Korea*

J. W. Lee and S. J. Yun

*Semiconductor Division, Electronics and Telecommunications Research Institute,  
Yusong, P. O. Box 106, Daejon, Korea*

J. Y. Kim

*Dept. of Materials Engineering Ho Seo University,  
337-795, Asan, Korea*

(Received 2 July 1996, in final form 29 October 1996)

Thin films of Fe-Zr-N were fabricated by rf magnetron reactive sputtering method. The saturation magnetization and coercivity as functions of annealing temperature and partial pressure of nitrogen gas, effective permeability at high frequencies, and thermal stability were investigated. Magnetic softness was exhibited in the composition range of  $\text{Fe}_{72-78}\text{Zr}_{71-10}\text{N}_{15-18}$  which was boundary between polycrystalline and amorphous structure. These films exhibited magnetic softness with saturation magnetic flux density of 1.55 T and effective permeability of about 3000 at 1 MHz. These films also exhibited thermal stability by sustaining effective permeability of 2500 or above as the temperature was raised to 550 °C. It is assumed that good magnetic softness is obtained because grain growth of  $\alpha$ -Fe is prohibited due to the precipitation of ZrN nanocrystals. The grain sizes of  $\alpha$ -Fe films were 40~50 Å and the grain sizes of ZrN nanocrystals were 10~15 Å.