

Fe-Hf-N 박막의 열처리 후 연자기특성 열화

제해준 · 박재환 · 김영환 · 김병국

한국과학기술연구원 재료연구부

Degradation of Soft Magnetic Properties of Fe-Hf-N Films After Annealing

Hae June Je, Jae-Hwan Park, Young Hwan Kim and Byung-Kook Kim

Materials Sci. & Tech. Div., Korea Institute of Sci. & Tech., Seoul 130-650, Korea

요 약

고포화자속밀도 특성을 갖는 Fe-Hf-N 박막의 진공 분위기 열처리 시 발생하는 연자기 특성 열화현상을 조사하였다. 열처리 온도는 450°C~650°C이며, TEM 분석 및 전자회절법 분석을 통하여 박막의 미세구조와 극부적 미세결정상을 분석하였다. 450°C에서 600°C까지 열처리한 박막의 연자기 특성은 미세화 되어있는 α -Fe 결정립이 성장함에 따라, 열처리 전에 비해 보자력이 0.2 Oe 정도 증가하고 유효투자율이 1500 정도 감소하는 것으로 나타났다. 포화자속밀도는 600°C 이하까지는 0.5 KG 정도 미량 증가하나 650°C에서는 모든 연자기 특성이 급격하게 떨어졌다. 이러한 열화현상은 650°C 열처리시 α -Fe 격자 내에 존재하던 N이 HfN로 석출됨에 따라, α -Fe 결정립이 급격히 성장하여 박막의 미세구조가 초미세 결정구조를 벗어났기 때문인 것으로 나타났다.

Abstract

The purpose of this study is to investigate the degradation of soft magnetic properties of Fe-Hf-N thin films after annealing in vacuum. They were annealed at 450°C~650°C. The microstructure and crystal phase of the selected area of the thin films were analyzed by TEM and SAD. After annealing at 450°C~600°C, the coercivity of the films increased by 0.2 Oe and the effective permeability decreased by 1500 as compared with them before annealing due to the growth of α -Fe crystallites. The saturation magnetic flux density of the films increased by 0.5 KG after annealing under 600°C. However, the soft magnetic properties of the film annealed at 650°C degraded abruptly, which was attributed to the destruction of nano-crystalline microstructure of the film due to the rapid growth of α -Fe crystallites with the segregation of N sited in the α -Fe lattice into HfN.

1. 서 론

정보산업 기기의 고성능화·소형화 추세에 따라 이에 소요되는 각종 전자부품들도 고기능화·고집적화 방향으로 기술 발전이 이루어지고 있다. 정보저장 기기의 소형·고기록밀도화를 위해서는 자기부품의 고성능화·소형화가 이루어져야 하고, 따라서 여기에 내장되는 연자성 재료의 고성능화도 필수적인 조건이 된다. 또한 연자성 재료는 고

속의 정보전달 및 고밀도 정보기록에 따른 전자 기기의 고주파화에 잘 대응할 수 있어야 한다.

현재 고주파용 고포화자속밀도 연자성 박막으로는 Fe계 초미세결정(nano-crystalline) 연자성 박막이 가장 적절한 것으로 알려져 있으며, Fe계 초미세결정 박막으로는 Fe-N계, Fe-Al-N계, Fe-TM-N계(TM=Hf, Zr, Ta, Nb 등), Fe-TM-C계 등이 있다.^{1,2)} 이 중 Fe-N계 박막은 포화자속밀도가 높으나 열처리에 의해 연자기 특성이 열화되

기 쉽고 내열온도가 350~450°C 정도로 매우 낮기 때문에 실용상 많은 제약이 따르고 있다.²⁻⁷⁾ 그러나 Fe-TM-N 계 및 Fe-TM-C 계 박막은 550°C 정도에서도 연자기 특성이 열화되지 않고, 16 KG 정도의 높은 포화자속밀도와 0.5 Oe 이하의 보자력, 10 MHz에서 3500 이상의 유효투자율을 갖는 우수한 연자기 특성을 보이고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 이들 박막은 막 제조 중에 형성된 전이 금속의 질화물(TM-nitrides)이나 탄화물(TM-carbides)이 α -Fe의 결정립 성장을 억제하여 미세한 α -Fe 결정립이 형성되어 고밀도 기록매체와 고주파수에 대응하는 우수한 물질로 보고되어 있다.¹⁰⁻¹¹⁾

향후, 이들 박막들은 고용량 HDD용 GMR(Giant Magneto Resistance) 자기헤드용 다층 박막 소재, 박막 인덕터 소재, VCR 및 고용량 FDD용 MIG(Metal-in-Gap) 자기헤드 소재로 활용될 것으로 전망되고 있다. 이러한 자기부품들의 제조공정에서 연자성 박막은 열처리 공정을 겪게 되며, 이 때 박막의 산화 또는 결정립 성장에 의한 연자기 특성의 열화 등의 문제가 발생할 수 있다. 현재, Fe 계 초미세결정 연자성 박막의 열처리에 의한 열화 현상에 대한 정확한 분석이 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Fe 계 초미세결정 연자성 박막 중 높은 포화자속밀도를 갖는 재질인 Fe-Hf-N 박막을 이용하여, 진공에서 열처리한 후 박막의 연자기 특성 및 구조변화를 분석하여, Fe-Hf-N 박막의 진공 열처리 시 열화현상을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 Fe-Hf-N 박막 시편은 Fe-Hf의 비가 89:11(at%)인 합금 타겟을 사용하여 reactive RF magnetron sputtering 방법으로 Ar + N₂ 분위기에서 제조되었다. 박막을 증착시키기 전에 초기 진공도를 1 × 10⁻⁷ Torr 이하로 하였으며, Ar + N₂ 가스를 흘려주어 작업진공이 1 × 10⁻³ Torr가 되게 하였다. 박막은 (001)면의 Si 단결정 기판 위에 1.8 ± 0.05 μm의 두께로 증착하였다. 투입 RF 전력과 질소 가스의 분압을 변화시켜 박막의 조성을 조절하여 최적의 박막 조성을 찾았다. 증착시 박

막과 기판과의 반응을 억제하고 접착력을 높이기 위하여 박막과 기판 사이에 Cr 층을 100~150 Å의 두께로 증착하였다. 증착된 최적 조성 박막의 연자기 특성은 포화자속밀도 16 KG, 보자력 0.5 Oe, 10 MHz에서의 유효투자율이 3500이었다.

최적 조성의 Fe-Hf-N 박막을 관상로를 사용하여 1 × 10⁻⁶ Torr 이하의 진공 분위기에서 열처리를 하였다. 열처리 온도는 450°C~650°C이며, 열처리 시간은 20분으로 고정하였다.

박막의 두께 측정은 Stylus Profiler(P-1 Longscan Profiler, TENCOR)를 이용하여 측정하였다. 포화자속밀도(B_s, saturation magnetic flux density)와 보자력(H_c, coercivity)의 측정은 VSM(VSM 5, TOEI)을 이용하여 자화용이축 방향으로 외부 인가자장 100 Oe를 가하여 측정하였다. 포화자화값(4πM_s)과 포화자속밀도와의 B_s = 4πM_s + H의 관계가 있으나 연자성 박막시편의 경우 4πM_s ≫ H 이므로, 본 실험에서는 포화자속밀도 B_s와 포화자화값 4πM_s를 동일하게 취급하였다. 유효투자율(μ_{eff})의 측정은 Permeability Measuring System(MMS 5000, RYOWA)을 사용하여 자화근란축 방향으로 0.1~100 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. AES(PHI-670) 분석을 통하여 박막의 표면에서부터 기판까지의 depth profile을 하여 증착상태 및 열처리 후의 박막조성 변화를 측정하였다. 박막의 결정상 및 성장방위는 XRD(RINT/DMAX-2500, RIGAKU)장비에 thin film attachment를 장착하고, CuKα(40 kV, 126 mA)를 사용하여 분석하였다. 박막 표면과 단면의 미세구조는 SEM(S-4200 FE-SEM, HITACHI)을 사용하여 분석하였고, 박막 결정립 크기는 가속전압 200 kV의 TEM(CM30, Philips)을 사용하여 분석하였다. 또한 TEM 분석 시 직경 0.5 μm의 전자회절범 분석을 통하여 극부적 미세 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 최적조건으로 증착된 Fe-Hf-N 박막을 진공 상태에서 열처리 온도를 450°C부터 650°C까지 변화시켜 열처리한 박막의 연자기 특성 변화를 측정한 결과를 나타내었다. 열처리 전 Fe-

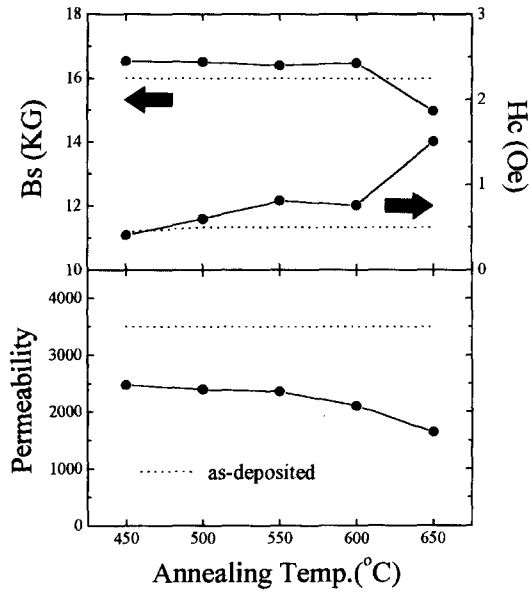


Fig. 1. Effect of annealing temperature on effective permeability, saturation magnetization (B_s) and coercivity (H_c) of Fe-Hf-N thin films.

Fe-Hf-N 박막의 연자기 특성은 점선으로 나타내었다. 450°C에서 600°C까지 열처리한 박막의 열처리 후 연자기 특성은 포화자속밀도 16.5 KG, 보자력 0.5~0.7 Oe, 10 MHz에서의 유효투자율 2000~2500 정

도로, 열처리 전에 비해 포화자속밀도는 0.5 KG 정도, 보자력이 0.2 Oe 정도 커지며 유효투자율은 1500 정도 감소하는 것으로 나타났다. 열처리 온도가 높아질수록 보자력이 점차적으로 증가하고 그에 따라 투자율이 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 미세화 되어있는 α -Fe 결정립이 열처리에 의해 성장됨에 따라 자구가 커져 이방성 분산이 증대되기 때문이다. 이방성 분산이 증가하게 되면 국소자화가 서로 영향을 주어 연자성체의 투자율이 떨어지는 것은 잘 알려져 있다. 포화자속밀도의 경우에는 600°C 이하에서는 미량 증가하는 것으로 나타났다. Fe-Hf-N 박막의 포화자속밀도는 결정구조에 기인하는 특성으로 비정질 상에서 α -Fe 결정상으로 구조가 변함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 증착상태의 박막은 미세구조가 초미세 결정 (nano-crystal)상과 비정질상의 혼상구조로 되어 있으며, 열처리에 의해 비정질상이 초미세 결정 구조로 결정화가 되기 때문에 포화자속밀도가 미량 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 650°C에서 연자기 특성이 급격하게 떨어졌다. 그러므로 600°C 전후의 분석결과를 바탕으로 박막의 열화현상을 조사하였다.

Fig. 2에는 열처리 전과 550°C 및 650°C에서 열

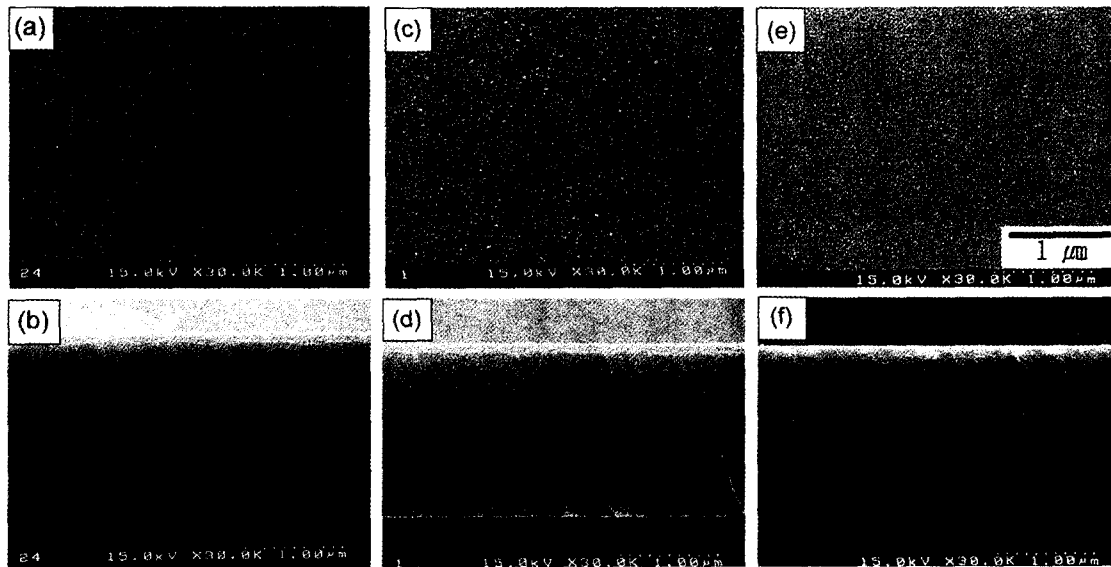


Fig. 2. SEM microstructures of surfaces and cross-sections of as-deposited and annealed Fe-Hf-N thin films. (a), (b) as-deposited, (c), (d) annealed at 550°C, (e), (f) annealed at 650°C.

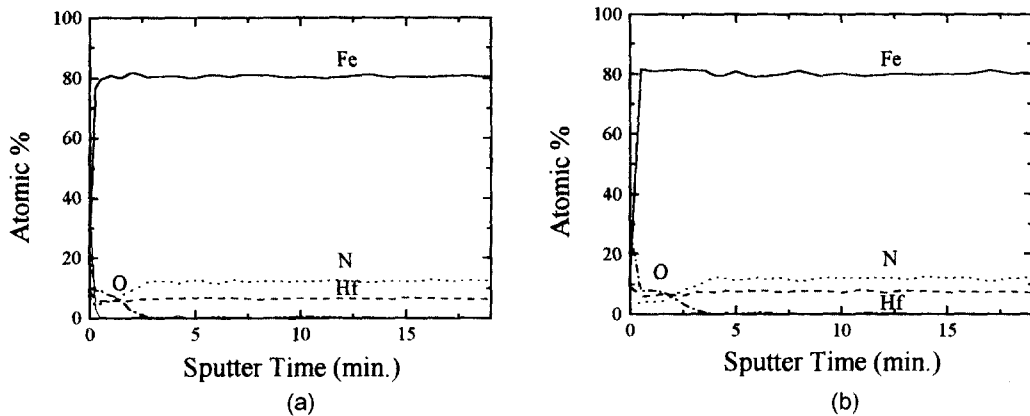


Fig. 3. AES depth profiles of Fe-Hf-N films annealed at 550°C (a) and 650°C (b).

처리한 박막의 표면 및 단면의 미세구조 사진을 나타내었다. 열처리 전후의 박막의 미세구조 사진을 비교해 보면, 표면의 경우에는 거의 변화가 없으나 단면에서는 650°C에서 거칠어졌음을 알 수 있다. 이는 650°C 열처리에서 미세구조상의 변화가 있었음을 의미한다.

Fig. 3에는 550°C 및 650°C에서 열처리한 박막의 표면에서 약 2500 Å까지의 AES depth profile 결과를 나타내었다. 열처리 후 박막표면에 미량의 산소가 검출되며, 그 아래 내부에서의 박막조성은 열처리 전과 조성이 동일하였다. Depth profile 분석시 분석속도가 115 Å/min 정도이므로, 550°C에서 열처리한 박막은 표면에서 약 250 Å 정도까지 산화되는 것으로 나타났으며, 650°C에서 열처리한 박막은 약 350 Å 정도까지 산화되었음을 알 수 있다. 이러한 산화층은 박막의 전체 두께에 비하여 2% 이하에 지나지 않으므로 박막 특성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러므로 Fig. 1의 연자기 특성 결과에서 650°C에서 포화자속밀도가 떨어지는 이유는 표면 산화와 무관한 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 열처리 전 및 450°C, 550°C, 650°C에서 열처리한 박막의 XRD 분석결과를 나타내었다. 열처리 전후의 박막의 XRD pattern은 큰 차이가 없으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 α-Fe 피크가 점차적으로 성장하는 것을 알 수 있다. 박막 XRD 결과의 α-Fe 피크의 변화를 정확히 분석하기 위하여 Fig. 5에는 열처리 온도에 따른 α-Fe

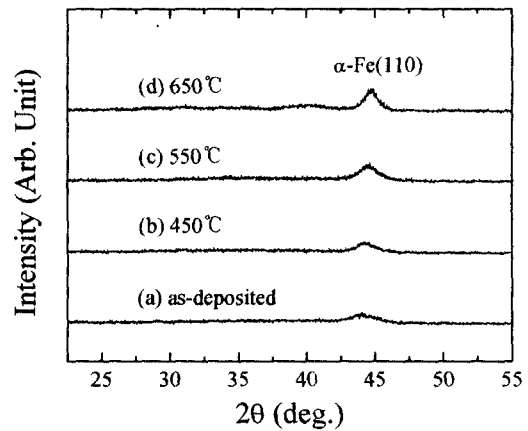


Fig. 4. XRD diffraction patterns of Fe-Hf-N thin films annealed at various temperature. (a) as-deposited, (b) 450°C, (c) 550°C, (d) 650°C.

(110) 피크의 거동을 나타내었다. 여기서 열처리 후의 α-Fe의 피크가 열처리 전의 α-Fe 피크에 비해 폭이 좁아지고 날카로워진 것을 알 수 있는데 이것은 열처리에 의해 α-Fe 결정의 크기가 성장했기 때문으로 생각된다. 열처리 전의 박막에서 나타나는 α-Fe (110) 피크는 정상적인 α-Fe가 나타내는 2θ값 44.67° 보다 저각도인 44°에서 나타나며, 열처리 온도가 올라갈수록 44.67°에 가까워짐을 알 수 있다. 이것은 열처리 전에는 질소 N이 α-Fe의 격자내의 침입형 위치에 존재하여 α-Fe의 격자 간격이 증가하였기 때문이며, 열처리에 의해 N이 HfN로 석출되어 α-Fe의 격자간격이 줄어들어 피크가 44.67° 쪽으로 이동하였다고 생각된다.¹³⁾

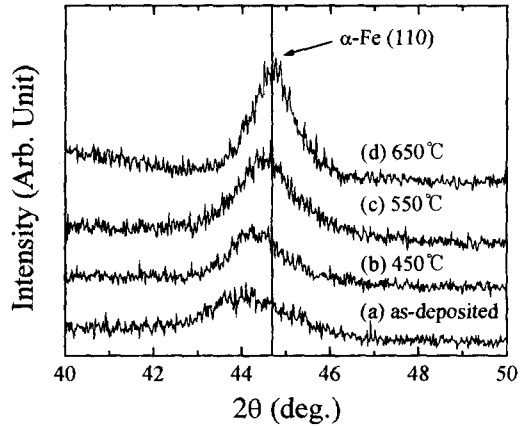


Fig. 5. α -Fe (110) peaks of Fe-Nf-N thin films, shifting to higher angles with increasing annealing temperature. (a) as-deposited, (b) 450°C, (c) 550°C, (d) 650°C.

특히 650°C 열처리 경우에는 α -Fe (110) 피크가 원래의 각도와 일치하는 것으로 보아 α -Fe의 침입형 위치에 존재하던 대다수의 N이 HfN으로 석출되었음을 유추할 수 있다.

Fig. 6에는 열처리 전 및 550°C, 650°C에서 열처리한 박막의 TEM 미세구조 사진을 나타내었다. 열처리 전 및 550°C에서 열처리한 박막의 결정립의 크기는 각각 6 nm 및 7 nm 이었으나, 650°C에서 열처리한 박막의 결정립의 크기는 10 nm로 급격히 증가함을 알 수 있다.

Fig. 7에는 열처리 전 및 550°C, 650°C에서 열처리한 박막의 전자회절범 상을 나타내었다. 열처리 전 박막의 전자회절범 상에서는 약한 HfN 상이 검출되었다. 그러므로 박막 증착시 N은 α -Fe 격자 내부 및 HfN 형태로 존재함을 알 수 있다. 열처리 온도가 550°C에서 650°C로 증가함에 따라 HfN 회절범이 강해지는 것으로 미루어 HfN 상의 석출이 더 많이 일어났음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5의 XRD 결과와 일치한다.

결론적으로 650°C 열처리를 석출된 HfN에 의해 α -Fe 결정 성장은 억제되나, α -Fe 격자 내에 존재하여 결정립을 미세화 시키는 N이 사라짐에 따라 α -Fe 결정립이 급격히 성장하여 박막의 결정구조가 초미세 결정구조를 벗어남에 따라 박막의 연자기 특성이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다.

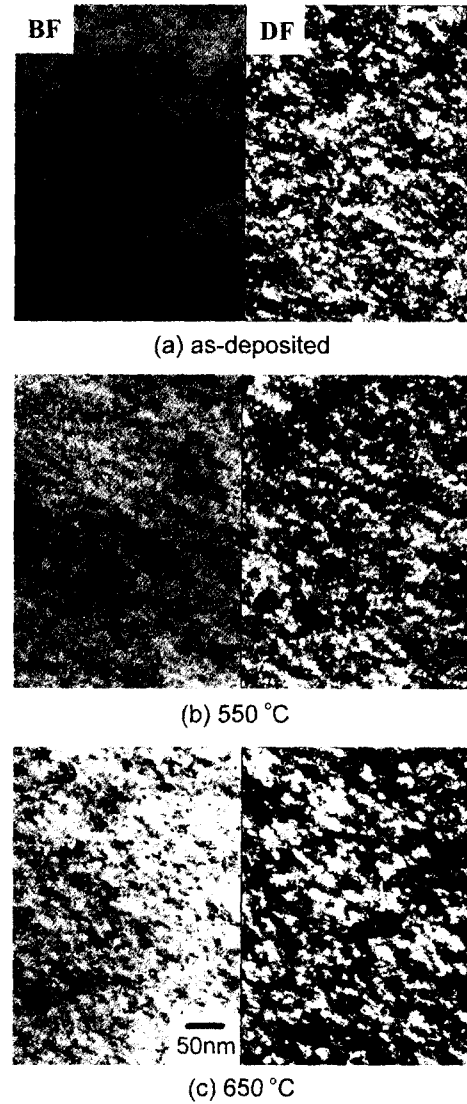


Fig. 6. TEM micrographs of bright and dark field image of Fe-Hf-N thin films annealed at various temperature. (a) as-deposited, (b) 550°C, (c) 650°C.

4. 결 론

포화자속밀도 16 KG, 보자력 0.5 Oe, 유효투자율 3500의 Fe-Hf-N 박막을 이용하여, 진공 분위기에 열처리 시 연자기 특성의 열화현상을 조사하였다. 450°C에서 600°C까지 열처리한 박막의 연자기 특성은 열처리 전에 비해 포화자속밀도 0.5 KG, 보자력 0.2 Oe 정도 커지며 유효투자율은 1500 정

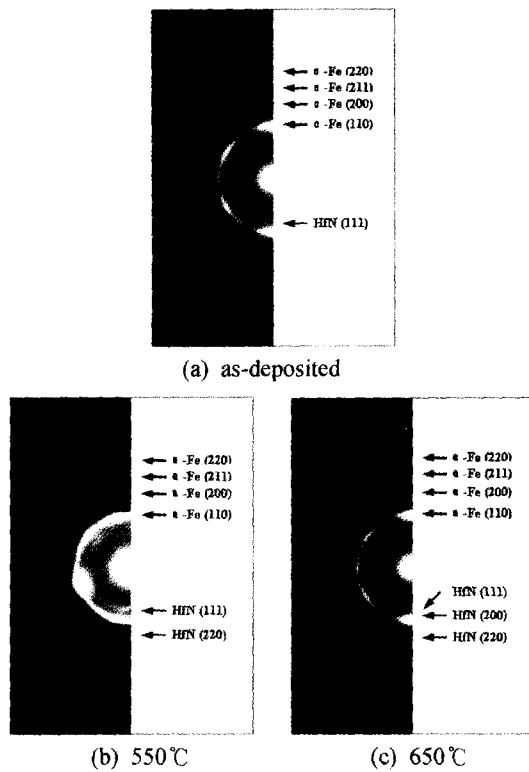


Fig. 7. Transmission electron diffraction patterns of Fe-Hf-N thin films annealed at various temperature. (a) as-deposited, (b) 550°C, (c) 650°C.

도 감소하였다. 열처리 온도가 높아질수록 미세화 되어있는 α -Fe 결정립이 성장하기 때문에 박막의 보자력이 증가하고 투자율이 감소하는 것으로 나타났다. 포화자속밀도는 600°C 이하까지는 미량 증가하나 650°C에서는 박막의 연자기 특성이 급격하게 떨어졌다. 이는 650°C 열처리시 α -Fe 격자 내에 존재하던 N이 HfN로 석출됨에 따라 α -Fe 결

정립이 급격히 성장하여 박막의 미세구조가 초미세 결정구조를 벗어났기 때문인 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 김희중, 한국과학기술연구원, 연구보고서, BSE1064-3840-1 (1990).
- 2) Kohmoto, O., *IEEE Trans. Magn.*, **27**(4), 3640 (1991).
- 3) Wang, S. and Kryder, M. H., *J. Appl. Phys.*, **67**(9), 5134 (1990).
- 4) Takahashi, M., Shoji, H., Shimatsu, T., Komaba, H. and Wakiyama, T., *IEEE Trans. Magn.*, **26**(5), 1503 (1990).
- 5) Kim, T. K. and Takahashi, M., *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 6) Sugita, Y., Takahashi, H., Komuro, M., Mitsuoka, K. and Sakuma, A., *J. Appl. Phys.*, **76**, 6637 (1994).
- 7) Gao, C., Doyle, W. D. and Shamsuzzoha, M., *J. Appl. Phys.*, **73**, 6579 (1993).
- 8) Ryu, H. J., Lee, J. J., Han, S. H., Kim, H. J., Kang, I. K. and Choi, J. O., *IEEE Trans. Magn.*, **31**(6), 3868 (1995).
- 9) Choi, J. O., Lee, J. J., Han, S. H., Kim, H. J. and Kang, I. K., *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5785 (1994).
- 10) Terunuma, K., Miyazaki, M., Kawashima, H. and Terazono, K., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **K**, 257 (1990).
- 11) Nakanishi, K., Shimizu, O. and Yoshida, Y., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **15**, 369 (1991).
- 12) Makino, A. and Hayakawa, Y., *Materials Science and Engineering A*, **181-82**(2), 1020 (1994).
- 13) Chang, W. C., Wu, D. C., Lin, J. C. and Chen, C. J., *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 5159 (1996).