



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 6, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.6.255>

Fe-Hf-N 연자성 박막의 자기적 특성에 미치는 박막 두께의 영향

최종운, 강계명*

서울과학기술대학교 신소재공학과*

The Effect of Thicknesses on Magnetic Properties of Fe-Hf-N Soft Magnetic Thin Films

Choi Jong-Won, Kang Kae-Myung*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, 139-743, Korea

(Received October 20, 2011 ; revised December 6, 2011 ; accepted December 30, 2011)

Abstract

The thickness dependence of magnetic properties was experimentally investigated in nanocrystalline Fe-Hf-N thin films fabricated by a RF magnetron sputtering method. In order to investigate the thickness effect on their magnetic properties, the films are prepared with different thickness ranges from 90 nm to 330 nm. It was revealed that the coercivity of the thin film increased with film thickness. On the contrary, the saturation magnetization decreased with film thickness. On the basis of the SEM and TEM, an amorphous phase forms during initial growth stage and it changes to crystalline structure after heat treatment at 550 °C. Nanocrystalline Fe-Hf-N particles are also generated.

Keywords: Fe-Hf-N thin film, RF magnetron sputtering method, Saturation magnetization

1. 서 론

전자부품들의 고기능화·고집적화는 전자부품 소재의 박막화·고성능화를 요구하게 되었다. 더욱이 각종 전자부품에서 핵심 역할을 담당하는 연자성 소재에 대한 소형화와 박막화 및 고주파 기능향상의 문제가 대두되어, 이에 관한 연구가 주요 연구의 대상이 되고 있다.

정보저장매체의 경우, 고밀도의 기록능력을 위한 Fe계 연자성 재료는 고폭화 자속밀도와 고주파에서 고투자율을 동시에 보유하는 연자성 재료로 연구 개발에 관한 다양한 연구 결과가 보고되고 있다. 80년대 이후, Fe계 연자성 박막의 개발은 철합금 박막을 비자성 중간층이나 강자성 중간층으로 다층화하여 Fe의 결정립을 미세화하는 방법이 있다¹⁻³⁾. 또한 순

철을 N₂ 분위기 하에서 반응시켜 질화막을 만들거나, 질화막과 비질화막을 적층하는 방법이 있으며⁴⁾, 순철에 합금원소(Hf, Zr, Ta)를 첨가하여 형성된 비정질구조를 결정화하여 미세결정구조를 갖는 고기능성 연자성 소재 제작법 등이 보고되고 있다⁸⁻¹¹⁾.

특히 Fe-M계(Hf, Zr) 비정질 자성박막은 고주파 분위기 하에서도 우수한 연자기 특성을 보유하고 있으나, 비정질구조를 초미세 결정구조로의 변환을 위한 추가적 열처리 공정이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 열처리 공정이 불필요한 3원계 Fe-M-X계 자성박막의 연구가 주목을 받게 되었다¹²⁾. 게다가 박막공정기술과 결정립 미세화기술의 적용으로 Fe-M-X계 결정질 박막연구는 전자부품의 초소형화와 고주파영역 사용범위의 확장에 우수한 자기적 특성을 가지는 것으로 보고되고 있어, 최근 이에 관한 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다¹³⁾.

Fujimori는 Fe-Hf-C 연자성 박막으로 포화자속밀

*Corresponding author. E-mail : littbird@seoultech.ac.kr

도가 20 kG, 10~20 MHz 고주파수 범위에서 투자율이 우수한 연자기 특성을 보고하고 있고¹⁴⁾, Ryu 등은 Fe-Hf-C-N 연자성 박막으로 포화자속밀도가 17.5 kG, 보자력 0.15 Oe인 연자기 특성이 우수한 박막을 제작하였다¹⁵⁾. Fe-M-X계 자성 박막의 우수한 연자기 특성은 박막 내 미세결정구조와 박막의 두께에 크게 의존하는 것으로 연구·보고되고 있다¹⁶⁾. 그러나 3원계 Fe-M-X계 자성박막에서 연자기 특성에 중요한 역할을 하는 박막 내 미세결정구조의 결정화 거동과 박막의 두께 영향에 관한 결정학적 연구는 논의대상으로 있어, 이의 연구는 Fe계 합금박막 소재 연구의 과제로 있다.

본 연구에서는 RF 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 출력전압 250 W에서 Fe-Hf 비정질 박막을 성장시킨 후, 550 °C N₂가스 분위기 하에서 열처리된 Fe-Hf-N 결정질 박막을 본 연구의 박막 시험재로 제작하였다. 또한 스퍼터링 시간을 달리 하여 박막의 두께가 각기 다른 Fe계 연자성 박막을 제작하였고, 제작된 각 박막의 연자기적 성질 변화를 박막의 두께 변화에 따른 자기적 특성과 페라이트계 박막 내 α -Fe 미세결정립 변화와의 상관관계로 조사, 규명하고자 하였다. 이때 박막의 두께와 미세결정립의 관찰은 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM: Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope)과 투과전자현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)을 이용하여 관찰, 조사하였다.

2. 실험 방법

기판은 10 × 70 mm 크기의 (001) 단결정 Si 웨이퍼 2개와 코닝유리 (#7059) 1개씩을 사용하여, RF 스퍼터링 증착에 사용하였다. 각 증착 조건마다 박막의 밀착성과 특성에 영향을 주는 오염물질을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 아세톤에서 5분간 세척 후, 메탄올에서 5분간 세정하였고, 고순도 질소가스를 분사하여 건조시킨 후 실험에 사용하였다. 그림 1(a)는 기판의 개략도이고, Fe-Hf 연자성 박막의 증착실험 시, 타겟이 아래쪽, 기판이 위쪽으로 설치된 상향 스퍼터링 형태로 타겟을 음극으로 하는 음극 스퍼터링 장치의 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착하여 박막을 제작하였다. 또한 타겟의 아래에 영구자석 2개를 중심부와 가장자리에 링 형태로 설치하여, 그 누설자계에 의해 플라즈마를 발생시키는 Ar⁺들을 타겟 근처 링 형태로 집중시켜 박막의 증착속도를 RF의 출력에 비례하여 증가시키도록 설계된 증착기를 사용하였다.

실험에 앞서 RF 고주파 마그네트론 스퍼터 내,

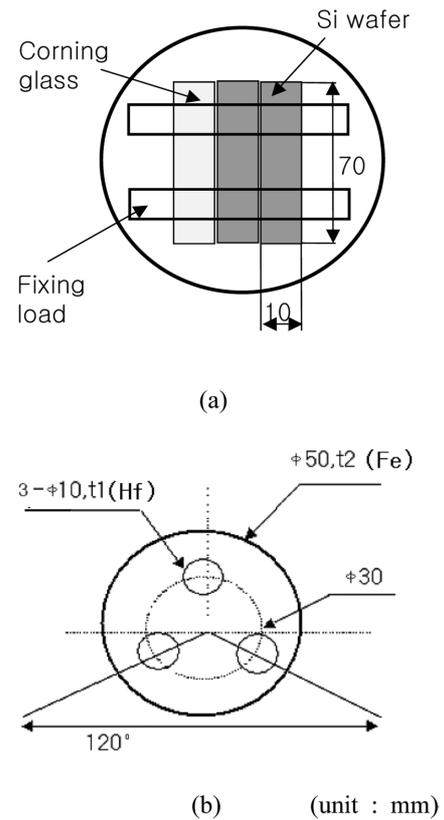


Fig. 1. The schematic diagram of the substrate and target for RF sputtering; (a) substrate, (b) target.

Fe 타겟의 자기 차폐력 영향평가를 위하여 측정된 본 장치의 유효 최대출력은 250 W이었고, 이를 본 실험의 출력으로, 타겟과 기판 간 거리 간격은 3 cm로 하여 코닝유리 기판에 다섯 개의 다른 증착시간으로 증착실험하였다. 증착실험 전, 진공조 내 진공도는 110⁻⁶ Torr 이하로 하여 잔류가스의 영향을 최소화시켰고, 주 스퍼터링에 앞서 타겟의 산화 및 오염을 제거하고 진공조 내에 남아있는 가스 방출을 위하여, 실험하고자 하는 조건에서 예비 스퍼터링을 30~40분간 실시하였다.

그림 1의 (b)에 나타내었듯이, 실험에 사용된 타겟은 두께 2 mm, 지름 2인치의 원형으로 순도 99.99%인 Fe 타겟을 사용하였고, 그 표면위에 두께 1 mm, 지름 10 mm 원형 형태로 각각 120도 떨어진 편환 형태로 배치하여, 박막 제조 시 Hf 양의 조절이 용이하도록 복합 타겟 방식으로 구성하였다. 즉, 타겟 위 두께 1 mm, 지름 10 mm 원형인 Hf 조각편 2개가 부착된 복합타겟으로 출력전압과 타겟과 기판의 거리간격 조건에서 실험하였다. 이들 Fe-Hf 박막제조 스퍼터링 실험 조건을 표 1에 나타내었다.

각각의 RF 스퍼터링으로 제조된 Fe-Hf 박막을 550 °C, N₂가스 분위기 하에서 60분간 열처리시켜 Fe-Hf-N 연자성 박막을 제작하였다. 550 °C 열처리

Table 1. The experimental conditions for RF sputtering

Parameter	Sputtering Condition
Pre-vacuum	< 110 ⁻⁶ Torr
Sputtering gas	Ar gas
Ar gas pressure	50 sccm
Total vacuum	2.1-2.410 ⁻³ Torr
Target (T)	99.99% Fe target (t 2 mm, ϕ2inch), Hf (t 1 mm, ϕ10mm) pellets
Substrate (S)	(001) Si wafer, Corning Glass #7059
T-S distance	3 cm
RF input power	250 W
Coating time	30, 60, 90, 120, 150 min

온도는 Fe-Hf 이원계 상태도로부터 α-Fe상을 얻을 수 있는 온도로 나타난 550 °C를 본 실험의 열처리 온도로 결정하였다¹⁷⁾. N₂가스 분위기 열처리로는 열처리 전 진공도를 110⁻⁶Torr 이하로 하여 잔류가스의 영향을 최소화시켰고, 이때 N₂가스의 유입량은 20 sccm, 내부 진공도는 20 mTorr로 하여 열처리하였다. N₂ 유입량과 열처리온도 및 시간을 동일하게 하여, 다섯 개의 다른 Fe-Hf 연자성 박막의 두께 변화에 따른 Fe-Hf-N 연자성 박막의 자기적 특성과 결정구조와의 관계를 모색하고자 하였다.

FEG-SEM (Hitachi, s-4300)을 이용하여 성장된 박막의 두께를 조사하였고, 박막의 연자기적 성질은 시료진동형자력계(Vibrating Sample Magnetometer, Lakeshore Cryotronics, VSM, Ideas-vsm 735)를 사용하여 상온에서 자성을 측정하였다. 이때 포화자속밀도 10 kOe로 완전 포화시킨 상태에서, 최대 100 Oe의 자장을 가하여 자기적 특성을 측정하였다. 측정실험 전, 웨이퍼 기판의 자기적 특성과 실제 박막의 자기적 특성의 편차를 줄이기 위하여 먼저 웨이퍼의 자기적 특성을 측정하여 백그라운드로 한 다음, 실제 박막의 자기특성의 M-H곡선을 구하여, 자속밀도(Ms)와 보자력(Hc)을 측정하였다.

TEM 관찰은 연마, 디스크 절단, 딤플링 및 이온 밀링의 순서로 TEM 관찰용 시험편을 준비하였다. 웨이퍼면 쪽으로만 100~150 μm 두께로 연마하였고, 초음파디스크절단기(Fischione Instrument, 170)로 반경 3 mm 원형의 딤플을 제작하였다. 이온 밀링에 앞서 딤플그라인더(Fischione Instrument, 150)를 이용하여 웨이퍼면 쪽으로 그라인딩하여 다이아몬드 페이스트를 10 μm, 5 μm, 1 μm의 3단계로 하였고, 이온 밀러(Fischione Instrument, 1010)를 이용하여 웨이퍼면 쪽으로만 밀링이 되도록 하여 최종 TEM 시편을 제작하였다. 이들 시험편을 가속전압 200 kV TEM (JEOL, JEM-2010)으로 Fe-Hf-N 박막 내 나노입자로 성장된 미세 α-Fe상을 관찰, 조사하였다.

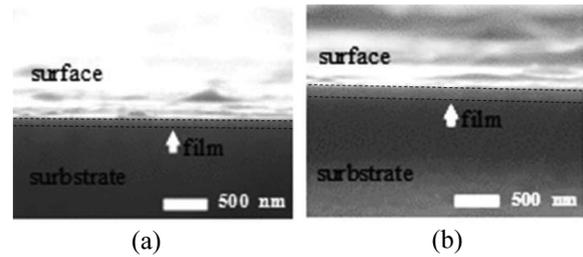


Fig. 2. The surface thickness of the Fe-Hf thin film observed by the FEG- SEM image. (X10,000); (a) 240 nm, 90 min, (b) 270 nm, 120 min.

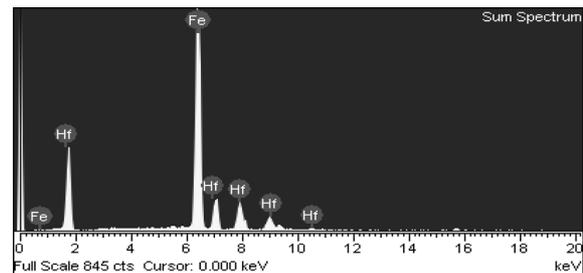


Fig. 3. The analysis of elements of the Fe-Hf thin films by the TEM-EDXS.

또한 제한시야회절패턴(SADP, Selected Area Diffraction Pattern)으로 결정구조를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

FEG-SEM을 이용하여 Fe-Hf 박막 두께를 조사한 결과, RF 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 두께도 증가하였다. 즉, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분으로 증착시킨 박막의 두께는 90 nm, 170 nm, 240 nm, 270 nm, 330 nm로 각각 조사되었다. 90분, 120분 증착조건 하 박막 두께의 FEG-SEM 관찰사진을 그림 2에 나타내었다.

RF 스퍼터링 증착시간 조건에 따른 Fe-Hf 박막 내 Hf량의 조사는 TEM-EDXS (Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통하여 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. EDXS 분석조사 시 국소영역에서 특정 물질이 검출이 되지 않도록 배율을 10,000배로 고정하고, 스캔 화면 전체로 5개 부위를 조사하여 평균값을 구하였다. 증착시간에 따라 달리 조사된 증착 두께 변화와는 무관하게 Fe 87.43 at%-Hf 12.57 at%로 측정되어, 전 시료에서 균일한 Hf의 양으로 조사되었다.

진동시료자속계를 이용하여 상온에서 측정한 Fe-Hf 박막 소재의 자기적 성질은 전 두께 범위에 걸쳐 자기적 특성을 보이지 않는 것으로 조사되었다. 그림 4(a)는 가장 박막의 두께가 두꺼운 330 nm의

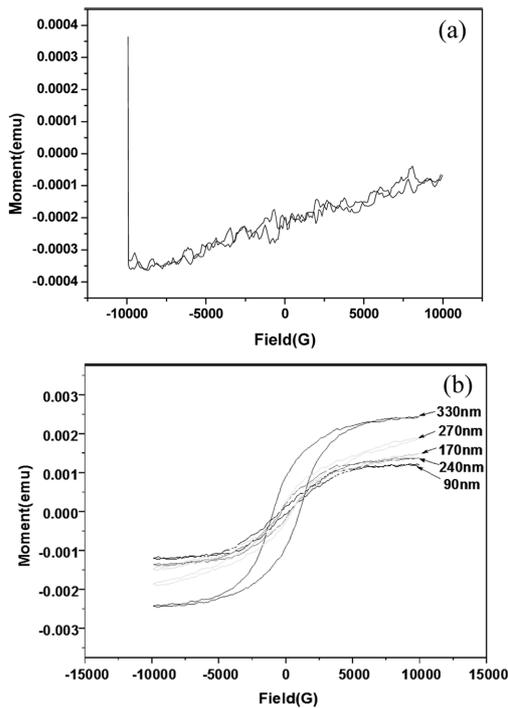


Fig. 4. M-H curves of the Fe-Hf thin films; (a) as-deposited of 330 nm, (b) heat-treated thin films with film thickness.

시험편에서 얻은 자기이력곡선으로 자기적 성질은 나타나지 않았다. 이는 초기 박막의 형성 시 나타나는 비정질결정상의 현상으로서, 본 실험의 초기 소재에서도 비정질상으로 자기적 특성은 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 5종의 박막 두께를 달리하는 각각의 시험편의 N₂ 열처리 후, 각 시험편의 자기적 특성을 측정된 결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 앞서 예비보상실험으로 기판에 기인한 백그라운드 성분이 제외된 박막만의 고유의 자기적 특성곡선을 얻을 수 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이 박막의 두께 변화에 따라 자속밀도(Ms)와 보자력(Hc)이 변화하는 것을 볼 수 있다. 또한 박막의 두께가 증가할수록 연자성의 대표적 특징인 각형성이 뚜렷해지는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 조사하지는 못하였으나, 이는 N₂가스 분위기 열처리 시 결정화 단계와 함께 결정상의 수직배열화에 따른 방향성의 증가가 그 주요 인자로 사료된다.

표 2에 열처리된 Fe-Hf-N 박막의 두께별 자속밀도와 보자력의 측정 결과를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이, 박막 두께가 증가함에 따라 자속밀도는 감소하고 보자력은 증가하는 것으로 조사되었다. 두께 90 nm에서는 136.26 G, 306.52 Oe였던 자기적 성질이 최대 두께의 330 nm에서는 92.57 G, 868.52 Oe로 측정되었다. 이는 Fe-Hf-N 박막 내 미세조직의 변화에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 초기 박막과 열처

Table 2. The magnetic properties of the Fe-Hf-N thin films

Thickness	Magnetization (Ms, G)	Coercivity (Hc, Oe)
90 nm	136.26	306.52
170 nm	99.66	328.45
240 nm	62.09	394.52
270 nm	70.11	437.31
330 nm	92.57	868.52

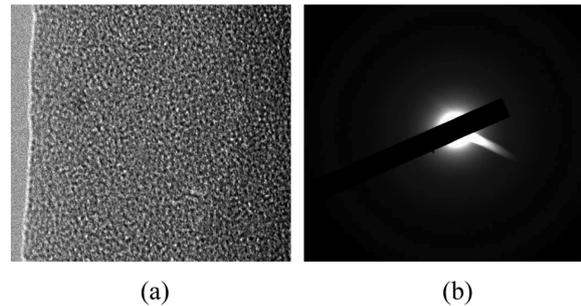


Fig. 5. TEM Micrograph and the diffraction pattern of Fe-12 at% Hf thin film as-deposited.(X100K); (a) bright field image, (b) SADP.

리된 박막의 미세조직 변화를 TEM으로 관찰한 분석 결과를 그림 5와 그림 6에 각각 나타내었다.

그림 5는 Fe-Hf 박막 소재 중, 270 nm 두께 증착 소재를 TEM으로 관찰한 사진이고, 그림 6은 90 nm와 330 nm 두께의 열처리 박막의 사진이다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 결정질상이 없는 전형적인 비정질상임을 알 수 있었고, 또한 SADP 회절 패턴도 분석에서도 비정질상을 나타내고 있다. 이는 앞서 자기적 특성의 측정 결과에서도 나타났듯이 박막의 형성초기에는 아직 자성을 갖는 결정질의 입자가 성장하지 않아 비정질상으로 존재함을 알 수 있다.

그림 6(a), (b)는 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-N 박막 사진으로서, 앞서 그림 5와는 대조적으로 결정질상과 함께 나노입자로 성장된 미세 α-Fe상을 볼 수 있다. 이를 TEM 회절패턴으로도 관찰하여 그 결과를 그림 (c), (d), (e)에 각각 나타내었다. 그림 6(a)는 90 nm 두께의 TEM 박막 사진으로 미세한 결정상이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 그림 6(b)는 330 nm 두께의 TEM 박막 사진으로 α-Fe 결정립이 보다 선명해지는 것을 볼 수 있다. 이들의 α-Fe 결정립 크기는 약 ~10 nm 정도로 아주 미세한 α-Fe상과 결정질상으로 조사되었다. 박막 두께의 증가가 결정질화를 촉진하게 되고, 또한 α-Fe상이 더욱 현저해지는 것으로 조사되었다. 그러나 두께 변화와는 무관하게 그 결정립 크기의 변화는 없으므로 조사되었다. 한편 결정상의 분석을 위한 SADP

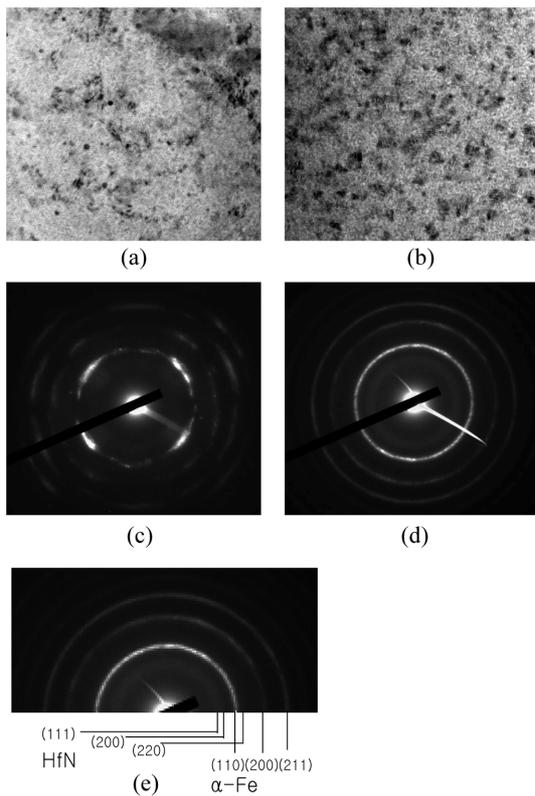


Fig. 6. TEM micrographs and the electron diffraction pattern of Fe-12 at% Hf thin film. (a) 90 nm film after thermal treatment, (b) 330 nm film after thermal treatment (c) SADP of 90 nm film after thermal treatment, (d) SADP of 330 nm film after thermal treatment and (e) index of SADP 330 nm film after thermal treatment.

회절패턴을 조사한 결과를 그림 6(c)와 그림 6(d)에 각각 나타내었고, 그림 6(e)는 그림 6(d)의 SADP에 대한 회절패턴을 분석한 결과를 나타내었다. 회절상 분석에서 Fe-Hf-N 박막 시험편들은 박막의 두께에 상관없이 모두 BCC 구조를 갖는 α -Fe상과 FCC 구조의 HfN 상의 혼합상으로 존재하는 것으로 분석되었다.

본 실험의 결과, 박막 내 미세조직은 초기 박막 소재의 경우 비정질상으로 성장하는 것을 알 수 있었고, 열처리과정으로 미세한 α -Fe상과 HfN의 혼합상으로 변환되는 것을 알 수 있었다. 또한 박막의 두께는 결정립의 크기와는 무관하지만, 결정질상의 혼합상인 미세조직에는 그 영향이 있는 것으로 나타났다. 이는 열처리에 따라 박막의 성장 시 박막에 생성된 잔류응력이 자기적 성질의 특성 변화에 주요 인자로 작용하는 것으로 일종의 가공현상의 집목으로 사료된다. 따라서 박막의 두께 증가가 자속밀도의 감소로, 보자력의 증가로 나타나는 것으로 생각되며, 연자성 특성은 박막의 조직과 밀접

한 관계를 가지는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Fe-Hf-N 연자성 박막의 두께에 따른 자기적 성질의 변화에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 연자성 박막의 두께 증가는 자속밀도의 감소와 보자력의 증가로 나타나, 연자성의 주요 특성인 각형성과 관계하고 있음을 확인할 수 있었다. TEM 미세조직 관찰 결과, α -Fe 결정립 크기는 ~ 10 nm 였으며, 결정입계에 미세하게 분산된 HfN 석출물이 α -Fe 결정입상의 입자 성장을 억제하여 두께에 무관하게 결정립이 변화하지 않는 것으로 나타났다. 박막의 두께에 따른 자기적 특성의 변화는 박막 두께에 따른 열처리 시 박막에 생성된 잔류응력이 자성 특성변화의 주요 인자로 사료된다.

참고문헌

1. D. H. Ahn, IEEE Trans. Magn. 11 (1998) 60.
2. Y. Kawamura, T. Itoi, T. Nakamura, A. Inoue, Metar. Sci. Eng. A304 (2001) 735.
3. W. Seiko, Y. Hoshi, H. Shimizu, J. Magn. Magn. Mater. 235 (2001) 196.
4. A. Paesano, E. Y. Honda, M. A. Rocha, J. B. M. da Cunha, B. Hallouche, Thin Solid Films. 458 (2004) 165.
5. Z. S. Zhang, F. Pan, Thin Solid Films. 375 (2000) 192.
6. Z. S. Zhang, M. Zhang, F. Pan, J. Magn. Magn. Mater. 192 (1999) 53.
7. H. Ohtaki, T. Koizumi, A. Iwamoto, I. Kanazawa, F. Komori, Y. Ito, Appl. Surf. Sci. 130 (1998) 828.
8. K. H. Kim, H. W. Choi, S. R. Kim, K. Y. Kim, S. H. Han, H. J. Kim, IEEE Trans. Magn. 36 (2000) 2656.
9. C. Kuhrt, J. Magn. Magn. Mater. 157 (1996) 235.
10. H. J. Ryu, J. J. Lee, S. H. Han, H. J. Kim, I. K. Kang, J. O. Choi, IEEE Trans. Magn. 31 (1995) 3868.
11. A. Makino, Y. Hayakawa, IEEE Trans. Magn. 31 (1995) 3874.
12. J. O. Choi, J. J. Lee, S.H. Han, H. J. Kim, I. K. Kang, J. Korean Magn. Soc. 3 (1993) 23.
13. T. S. Kim, J. O. Kim, J. H. Lee, S. J. Youn, J. Y. Kim, J. Korean Magn. Soc. 6 (1996) 317.
14. H. Fujimori, Scripta Metal. Mater. 33 (1995) 1625.
15. H. J. Ryu, J. O. Choi, S. H. Han, H. J. Kim, J. J. Lee, I. K. Kang, J. Korean Magn. Soc. 5 (1995) 519.
16. K. H. Kim, Y. H. Kim, J. Kim, S. H. Han, H. J. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 215 (2000) 428.
17. T. B. Massalski, H. Okamoto, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, USA. (1990) 1710.