

스퍼터링법으로 제조된 CoNbZrPd 비정질 박막의 특성

민복기, 김현식, 송재성, 오영우, 허정섭  
 한국전기연구원 전기재료연구부, 경남대학교 신소재공학부

Characteristics of Amorphous CoNbZrPd Thin Films Deposited by Sputtering

B. K. Min, H. S. Kim, S. J. Song, Y. W. Oh, J. S. Her  
 KERI, Div. of Electrical Materials, Kyungnam Univ, Div. of Advanced Materials Engineering

**Abstract** - 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 CoNbZrPd 비정질 연자성 박막을 제조하여 Pd의 첨가 효과와 자장중 열처리에 의한 특성 변화에 대해 연구하였다. Pd가 4.34 at% 첨가된 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 박막은 비정질 구조이며, Pd 첨가에 의해 보자력은 0.54 Oe으로 감소하였으며, 이방성 자계는 10.45 Oe로 Pd를 첨가하지 않은 CoNbZr 비정질 박막 보다 특성이 향상되었다. Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막은 400 °C까지 비정질 상을 유지하고 있지만, 연자기 특성이 열화되어 보자력이 증가하고 이방성 자계가 급격히 감소하였지만, 포화 자화는 크게 변화하지 않았다.

편의 개수로 조절하였으며, 비정질의 CoNbZrPd 박막을 제조하기 위해 증착시 기판을 20 °C로 일정하게 유지하였다. 표 1에 본 연구에서 사용한 증착 조건을 나타내었다.

표 1 CoNbZrPd 박막의 증착 조건

Parameter	Conditions
Vacuum	Less than $5 \times 10^{-7}$ torr
Substrate	Si-wafer (20 °C)
Target	Co <sub>87.56</sub> Nb <sub>12.5</sub> Zr <sub>3.5</sub> (4")
Chip	Pd (5x5x1 mm <sup>3</sup> )
Power	200 W
Ar Pressure	2 mtorr
Film Thickness	1.3 ± 0.2 μm
S-T distance	50 mm

1. 서 론

고주파용 박막 자기소자용 자심재료는 전기 비저항이 크고 포화자속 밀도가 높으며 보자력이 작고 이방성 자계가 크고 자왜가 영이어야 한다는 요구조건을 만족해야 하며, 현재는 퍼말로이, Fe, Co-계 비정질 박막, Fe, Co-계 결정질 박막 등이 주로 사용되고 있다. 그러나 지금까지 개발된 박막 자기소자용 자심재료는 이러한 요구 조건들을 동시에 만족하지 않은 실정이다. 한편 이들 재료 중에서 특히 Co-초기천이금속계 비정질 연자성 박막은 고포화자화, 저보자력, 영자왜 상수로 박막 자기소자의 자심재료 및 자기헤드로서 우수한 연자기 특성을 가지고 있어 박막 자기소자용 자심재료로 응용될 가능성이 가장 높다.

최근에는 CoAlO계와 FeAlO계의 결정질 박막이 고저항 연자성 박막으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 CoAlO박막에 Pd를 첨가한 조성에서 이방성 자계가 상당히 증가하여 고주파 특성이 향상되었다고 보고하였다. 그러나 CoAlOPd 연자성 박막은 전기 비저항과 이방성 자계가 큰 반면에 보자력이 크고, 포화자화와 투자율이 낮다는 단점이 있다. 그리고 Pd 첨가의 효과에 대한 연구는 결정질 박막에만 국한되어 있으며, 비정질 박막에 대한 연구와 열처리에 의한 특성 변화에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 연자기 특성이 우수하고, 자왜가 영인 Co<sub>84</sub>Nb<sub>12.5</sub>Zr<sub>3.5</sub> 타겟 위에 Pd 소편을 장착하여 복합 타겟 방식으로 CoNbZrPd 비정질 연자성 박막을 제조하여 Pd의 첨가 효과와 자장중 열처리에 의한 특성 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 제조

본 연구에서는 CoNbZrPd 비정질 합금 박막을 제조하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였으며, Co<sub>84</sub>Nb<sub>12.5</sub>Zr<sub>3.5</sub> 조성의 타겟 위에 Pd 소편을 장착한 복합 타겟 방식으로 CoNbZrPd 합금 박막을 Si-wafer 위에 증착하였다. 특히 Pd의 첨가량은 Pd 소

2.2 열처리 및 특성 평가

증착된 CoNbZrPd 연자성 박막의 열처리에 의한 특성 변화를 관찰하기 위해 자장중 열처리 장치를 이용하여 진공도를 10<sup>-5</sup> torr 이하로 한 후, 250~400 °C의 온도 범위에서 1 시간 동안 등온 열처리를 행하였다. 이때 인가자장은 1.5 kOe로 고정하여 회전자장중 열처리 (rotational field annealing, RFA)와 일축자장중 열처리 (uniaxial field annealing, UFA)를 행하였다. 회전자장중 열처리의 경우 회전수를 20 rpm으로 고정하였으며, 표 2에 본 실험에서 행한 열처리 조건을 나타내었다.

증착된 CoNbZr+Pd 연자성 박막의 자기적 특성은 진동시료형 자력계 (VSM)를 이용하여 인가자장 50 Oe에서 보자력 (H<sub>C</sub>)과 포화 자화 (4πM<sub>s</sub>)를 측정하였으며, 이방성 자계 (H<sub>k</sub>)는 VSM으로부터 측정된 자기 이력 곡선으로부터 구하였다. 증착된 CoZrNbPd 박막의 구조분석과 성분분석은 각각 XRD 및 EPMA으로 분석하였다.

표 2 회전 자장중 열처리 및 일축 자장중 열처리 조건

Conditions	Annealing	
	RFA	UFA
Temperature (°C)	250~400	250~400
Heating (°C/min)	10	10
Vacuum (torr)	< 10 <sup>-4</sup>	< 10 <sup>-4</sup>
Holding time (min)	60	60
Magnetic field (kOe)	1.5	1.5
rpm	20	0

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 증착된 CoNbZr+Pd 박막의 특성

그림 1은 증착 전력 200 W, 증착 압력 2 mtorr에서 증착한  $\text{Co}_{91.50}\text{Nb}_{6.80}\text{Zr}_{1.70} + \text{Pd}$  박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로, 본 연구에서는 CoNbZr+Pd 비정질 박막을 제조하기 위해 Si 기판을 수냉하였다. 그림에서와 같이 증착된 CoNbZrPd 비정질 박막은 Pd 첨가량에 관계없이 halo 패턴을 나타내므로 본 연구에서 증착된 CoNbZrPd 박막은 모두 비정질 상을 형성함을 알 수 있다.

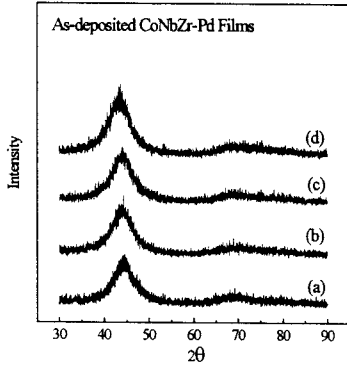


그림 1 증착된 CoNbZr-Pd 박막의 XRD 회절 패턴  
(a)  $\text{Co}_{91.50}\text{Nb}_{6.80}\text{Zr}_{1.70}$  (b)  $\text{Co}_{87.56}\text{Nb}_{6.45}\text{Zr}_{1.65}\text{Pd}_{4.34}$   
(c)  $\text{Co}_{83.73}\text{Nb}_{6.22}\text{Zr}_{1.45}\text{Pd}_{8.60}$  (d)  $\text{Co}_{80.26}\text{Nb}_{6.13}\text{Zr}_{1.40}\text{Pd}_{12.21}$

그림 2에 CoNbZr 비정질 박막에 Pd 첨가량에 따른 CoNbZrPd 비정질 박막의 포화 자화( $4\pi M_s$ )와 보자력( $H_c$ )의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 포화 자화는 Pd 첨가량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 Pd의 첨가량이 증가함에 따라 강자성 원자인 Co의 함량을 감소하므로 전체적으로 포화 자화 값이 감소된다고 생각된다. 또한 용이축의 보자력 변화는 전체적으로 1 Oe 이하의 낮은 값을 나타내고 있다. Pd를 첨가하지 않은  $\text{Co}_{91.50}\text{Nb}_{6.80}\text{Zr}_{1.70}$  비정질 박막의 경우 보자력은 1 Oe 이하의 낮은 값을 나타내었다. 또한 Pd의 첨가량이 증가함에 따라 보자력은 감소하여 Pd가 4.34 at% 첨가된  $\text{Co}_{87.56}\text{Nb}_{6.45}\text{Zr}_{1.65}\text{Pd}_{4.34}$  비정질 박막에서 가장 낮은 0.54 Oe의 보자력을 나타내고, Pd가 6.2 at% 이상 첨가되면 보자력은 증가하기 시작하여 Pd가 8.6 at% 이상 첨가되면 보자력은 0.95 Oe 이상의 값을 가진다.

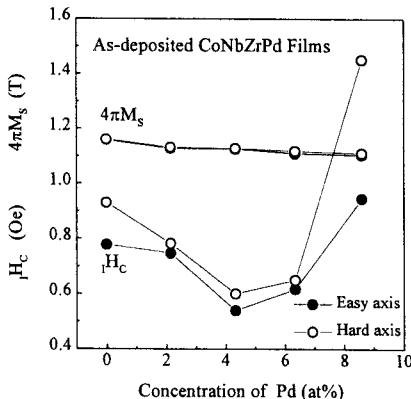


그림 2 Pd 첨가량에 따른 CoNbZrPd 비정질 박막의 포화자화와 보자력의 변화

그림 3은 Pd 첨가에 따른 CoNbZr 비정질 박막의 이방성 자계( $H_k$ )의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 비정질 연자성 박막의 자기 이방성은 박막 제조 시 타겟 아래에 설치된 영구 자석의 누설 자속에 의해 유도된 것으로 생각된다. 이러한 이방성 자계는 Pd의 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 Pd의 첨가량이 4.34 at%일 때 10 Oe 이상의 값을 가지며, Pd가 7 at% 이상에서는 Pd를 첨가하지 않은 조성보다 이방성 자계가 감소한다.

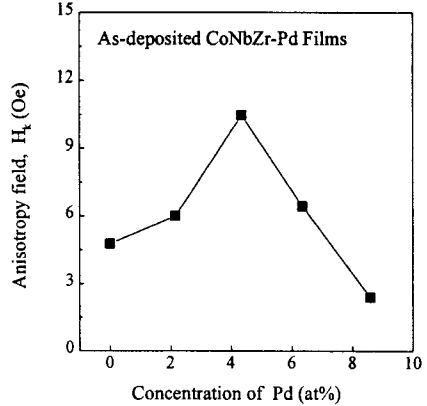


그림 3 Pd 첨가량에 따른 CoNbZr+Pd 비정질 박막의 이방성 자계의 변화

이상의 결과로부터 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 복합 타겟 방식으로 제조한 CoNbZrPd 비정질 박막은 Pd 첨가량에 관계없이 모두 비정질이고,  $\text{Co}_{87.46}\text{Nb}_{6.45}\text{Zr}_{1.65}\text{Pd}_{4.34}$  비정질 박막의 경우 보자력은 0.54 Oe로 가장 작은 값을 가지며, 포화자화가 1.1 T 이상이며 이방성 자계가 10.54 Oe이며 Pd를 첨가하지 않은  $\text{Co}_{91.50}\text{Nb}_{6.80}\text{Zr}_{1.70}$  비정질 박막 보다 향상된 연자기 특성을 나타내었다. 그러나 증착된 비정질 CoNbZr+Pd 연자성 박막의 자기 이방성의 방향은 불규칙하였으며, 이를 제어하기 위해 진공 중에서 회전 및 일축 자장중 열처리를 행하였다.

#### 3.2 열처리된 CoNbZrPd 박막의 특성

그림 4는 앞선 결과에서 연자기 특성이 가장 우수한  $\text{Co}_{87.56}\text{Nb}_{6.45}\text{Zr}_{1.65}\text{Pd}_{4.34}$  비정질 박막의 열처리 온도에 대한 XRD 회전 패턴의 변화를 나타낸 것이다. CoNbZrPd 비정질 박막은 400 °C까지는 비정질 상을 유지하며, 500 °C에서 결정화가 일어나기 시작하여 650 °C에서 결정화가 완전히 일어남을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 결정화가 일어나지 않은 400 °C까지 열처리하여 특성을 조사하였다.

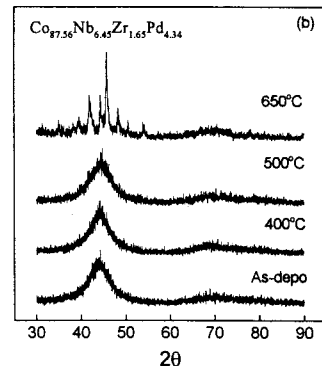


그림 4 열처리 온도에 따른  $\text{Co}_{87.56}\text{Nb}_{6.45}\text{Zr}_{1.65}\text{Pd}_{4.34}$  비정질 박막의 XRD 회절 패턴의 변화

### 3. 결론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 CoNbZr 타겟 위에 Pd 소편을 장착하여 복합 타겟 방식으로 CoNbZrPd 비정질 연자성 박막을 제조하여 Pd의 첨가 효과와 자장중 열처리에 의한 특성 변화에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증착된 박막은 Pd의 함량에 관계없이 모두 비정질 상이었으며, Pd의 첨가량이 4.34 at%인 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 연자성 박막의 경우 보자력은 0.54 Oe의 가장 작은 값을 보였다. 또한 포화 자화는 1.13 T, 이방성 자계는 10.45 Oe의 값을 나타내었으며, Pd를 첨가하지 않은 Co<sub>91.50</sub>Nb<sub>6.80</sub>Zr<sub>1.70</sub> 비정질 박막의 연자기 특성 보다 향상되었다.

(2) Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막은 400 °C 까지 비정질 상을 유지하고 있지만 연자기 특성이 열화되어 보자력이 증가하고 이방성 자계가 급격히 감소하고 포화 자화는 크게 변화하지 않았다. 또한 열처리 방법에 의해 이방성을 제어할 수 있으며, 350 °C에서 일축자장중 열처리를 행하였을 경우 이방성 자계는 12 Oe로 가장 높은 값을 가졌다.

#### (참고 문헌)

- [1] Y. Shimada, "Recent developments of micro-magnetic devices and related technologies", 日本電氣學會マグネティックス研究會 MAG-97-1, pp. 1~2 (1997)
- [2] 김현식, 송재성, 오영우, "습식 식각법으로 제조된 박막 인덕터의 임피던스 특성", 한국전기전자재료학회지, 10권, 8호, pp. 813~818(1997)
- [3] S. Ohnuma, T. Masumoto, "Soft magnetic Co based films with high electrical resistivity", 日本電氣學會マグネティックス研究會 MAG-96-158, pp. 1~9(1996)
- [4] S. Chikazumi, "Physics of ferromagnetism" John Wiley & Sons, 2nd, pp. 551~580(1997)
- [5] S. Ohnuma, T. Masumoto, "Development of soft magnetic films with high electrical resistivity", 日本電氣學會マグネティックス研究會 MAG-97-2, pp. 3~8(1997)
- [6] M. Miura, H. Katahashi, M. Muramori and M. Kajiyama, "Annealing Behavior of Magnetic Anisotropy in CoNbZr Films" IEEE Trans. Magn., Vol. 24, No. 5, pp. 2215~2220(1988)
- [7] 김현식, 민복기, 송재성, 오영우, "Co<sub>89</sub>Nb<sub>8.5</sub>Zr<sub>2.5</sub> 비정질 박막의 이방성에 미치는 열처리 효과", 한국전기전자재료학회지, 11권, 6호, pp. 486~492 (1998)

그림 5는 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막의 보자력과 포화 자화의 변화를 나타낸 것으로 보자력의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하여 400 °C에서 1시간동안 열처리하였을 경우 보자력이 급격히 증가하여 연자기 특성이 열화됨을 알 수 있다. 또한 포화 자화의 경우 400 °C까지는 열처리 온도 변화에 관계 없이 일정한 값을 나타낸다. 또한 열처리 방법에 따라서 특성변화는 크게 없음을 알 수 있다.

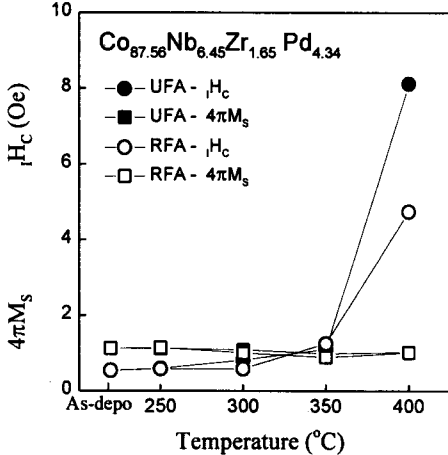


그림 5 열처리 온도에 따른 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막의 보자력과 포화 자화의 변화

그림 6는 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막의 열처리 온도에 따른 이방성 자계의 변화로 그림에서와 같이 일축자장 중에서 열처리(UFA)를 행한 경우 350 °C에서 이방성 자계는 12 Oe의 가장 높은 값을 나타내며, 400 °C에서 급격히 감소한다. 이는 그림 5에서와 같이 400 °C에서 보자력의 증가에 의한 연자기 특성이 열화되었기 때문이라 생각된다. 또한 회전자장 중에서 열처리(RFA)를 행한 경우 이방성 자계는 열처리 온도가 증가함에 따라 점차로 감소하여 400 °C에서는 이방성 자계가 거의 0이 되어 등방성이 됨을 알 수 있다.

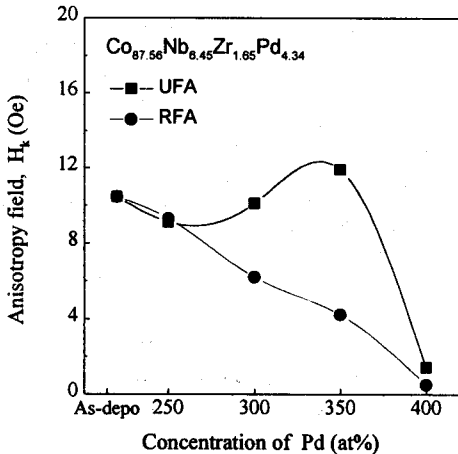


그림 6 열처리 온도에 따른 Co<sub>87.56</sub>Nb<sub>6.45</sub>Zr<sub>1.65</sub>Pd<sub>4.34</sub> 비정질 박막의 이방성 자계의 변화