

Fe-Hf-C계 연자성 박막합금의 자기적 성질

최정옥·이정중

서울대학교 금속공학과

한석희·김희중·강일구

한국과학기술연구원 자성합금연구실

(1993년 2월 5일 받음)

복합타겟 방식의 고주파 2극 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Fe-Hf-C계 극미세 결정 연자성 박막을 제조하여 박막조성, 열처리 조건 및 기판과 그 하지층이 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. Fe-Hf-C계 초미세 결정 연자성 박막은 Hf 8-10 at.%, C 14-18 at.%의 조성범위에서 비정질과 결정질의 경계에 가까운 조성일수록 연자성이 향상되었으며 포화자속밀도 16 kG, 1 MHz에서의 실효투자율 4000 이상의 연자성을 나타내고 600°C 까지도 투자율 3000 정도의 열적안정성을 나타내었다. 기판 및 하지층에 따른 연자성 특성은 미세구조의 변화 보다는 기판/자성막 및 하지층/자성막 간의 상호확산에 의해 주로 영향을 받는 것으로 나타났다.

I. 서 론

최근 고밀도 자기기록 분야에서 금속 테이프나 디스크 등을 이용한 고보자력매체가 도입되고 있다. 이러한 자기 기록 매체에 대응하기 위한 자기헤드 재료는 고포화자속밀도와 고주파에서의 양호한 연자성 특성을 동시에 요구하게 된다. 현재 사용되고 있는 NiFe계(permalloy)나 FeAlSi계(sendust) 및 Co기 비정질 합금은 투자율은 높은 편이나 포화자속밀도가 10kG 정도로 비교적 낮아 고보자력 매체에 대응하기에는 불충분하다. 또한 헤드의 신뢰성을 확보하기 위해 유리용착(glass bonding)공정을 필요로 하는 MIG(Metal in gap)형 헤드에서는 550°C 정도까지 연자성 특성이 열화되지 않는 내열성을 갖추어야 한다. 이러한 관점에서 고포화자속밀도와 내열성을 동시에 보유하는 연자성 박막재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 Fe-TM(Hf, Zr, Ta 등)-(B, C, N, NO)계 등이 보고되었다[1-6]. 이들 재료는 공통적으로 비정질 상태에서부터 열처리에 의해 결정화시켜 극미세 결정을 형성하여 연자성을 향상시키는 것으로 기존의 Co기 비정질 합금의 열적 불안정성을 극복하고 보다 높은 고포화자속밀도를 실현하고 있다.

본 연구에서는 고밀도화, 고주파화에 대응하기 위한 연자성 박막재료로서 고주파에서 고투자율과 고포화자속밀도

를 동시에 보유하는 극미세결정의 Fe-Hf-C계 연자성 박막 재료를 제조하는데 있어 박막의 조성 및 기판과 그 하지층이 자기적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사 고찰해 보기를 한다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용한 스퍼터링 장치는 고주파 2극 마그네트론(RF diode magnetron) 방식이며 타겟트는 직경 10cm인 순도 99.9%의 Fe 원판 위에 Hf 및 C의 소편을 pin-hole형으로 배치한 복합타겟트 방식으로 구성하여 박막의 조성을 다양하게 변화시킬 수 있도록 하였다. 스퍼터링 조건은 투입전력 300W, Ar 가스압력 1 mTorr로 하여 두께 1 μ m의 박을 성막하였다. 기판으로는 Corning glass (# 7059)와 CaTiO₃ 및 Al₂O₃-TiC를 사용하였으며, 기판 하지층으로는 Cr과 SiO₂를 선택하여 하지층의 결정구조 및 두께가 박막의 미세구조와 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리는 진공 중에서 한 시간 동안 행하였다. 제조된 박막의 결정구조와 결정립의 크기는 X선 회절장치를 사용하여 분석하였으며 조성은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)와 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하였다. 박막의 포화자속밀도와 보자력은 진동시료형자속계(VSM)로 측정하였

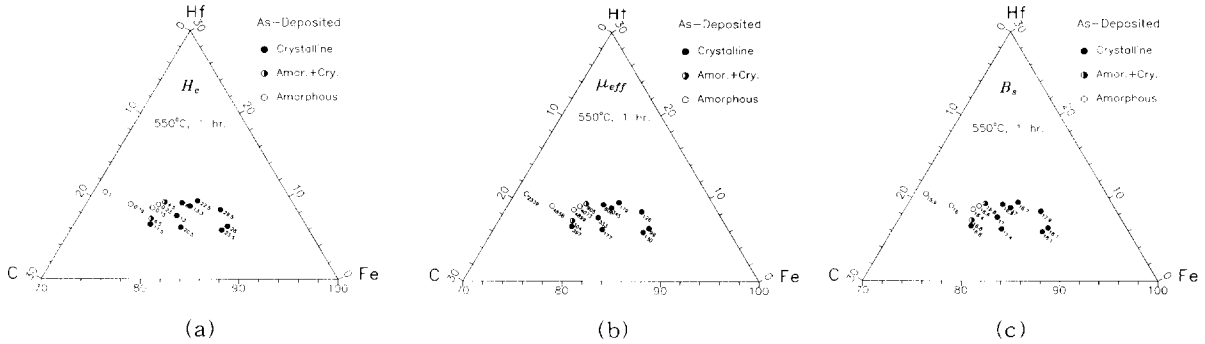


Fig. 1. The dependence of magnetic properties on the composition for the Fe-Hf-C films annealed at 550°C
 (a) Coercive force, (b) Effective permeability(at 1MHz), (c) Saturation magnetization.

으며 박막의 실효투자율은 웨라이트코어법(ferrite core method)[7]을 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 박막 조성에 따른 자기적 성질의 변화

그림 1은 증착된 상태에서 조성에 따른 결정구조의 변화 및 550°C에서 1시간 동안 진공 열처리한 후의 보자력, 실효투자율 및 포화자속밀도를 나타낸 것이다. Hf의 함량이 8 at% 이상이고 C의 함량이 14 at% 이상인 영역에서 비정질이 형성되는 것으로 나타났으며, Hf 8-10 at%, C 14-18 at%의 조성 범위에서 보자력 0.2 Oe, 포화자속밀도 16 kG, 1 MHz에서의 실효투자율 4000 이상의 우수한 연자성 특성을 나타내고 있다. 증착시의 결정구조와 연자성 특성을 살펴보면 초기 결정구조가 열처리 후의 자기적 특성과 밀접한 관련을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, 초기 결정구조가 균질한 비정질 구조를 가질때 열처리에 의해 결정화가 이루어지면서 우수한 연자성을 얻을 수 있다. 철계 극미세 결정의 연자성 발현 기구는 Hoffmann의 미세자화이론, 즉 자화리플이론[8]에 의해 잘 설명되는 것으로 알려져 있는데, 이 이론에 의하면 자기적 결합영역 내의 결정립의 수에 의해 박막의 거시적인 유효결정자기이방성이 결정된다. 결정립의 미세화에 의해 각 결정립의 자화를 평행하게 일치시키려고 하는 결정립간의 상호작용(교환상호작용, 누설자계에 의한 정자기적 결합)이 결정자기이방성에 비해 상대적으로 크게 작용하게 되어 각 결정립의 자화는 결정자기이방성의 자화용이축을 향하기 보다는 박막 전체의 일축자기이방성에 거의 평행한 방향으로 배향하게 되어 결정자기이방성의 효과가 감소하게 된다는 것이다. 따라서 결정자기이방성이

거의 없는 Co기 비정질 박막과는 달리 결정질 상태인 철계 박막에서는 우수한 연자성 특성을 얻으려면 결정립의 미세화에 의해 유효결정자기이방성을 감소시켜야 한다. 본 실험에서 증착시에 결정질 상태이거나 결정질과 비정질의 혼상 조직인 경우에는 열처리 도중에 초기 결정질(primary crystallites)의 과도한 입자성장이 일어나게 되지만 균질한 비정질 조직인 경우에는 열처리에 의해 결정화 될 때 전체적으로 균일한 미세 결정질 조직을 갖게 되어 우수한 연자성을 나타내는 것이라 생각된다. 예를 들어 초기 결정구조가 결정질인 $Fe_{83.9}Hf_{8.4}C_{7.7}$ 박막과 비정질인 $Fe_{74.5}Hf_{9.0}C_{16.5}$ 박막에서 550°C 열처리 후의 α -Fe (110)면의 반가폭(full width at half maximum)으로부터 결정립 크기를 측정해 보면 $Fe_{83.9}Hf_{8.4}C_{7.7}$ 박막의 경우는 80 Å 정도이고 비정질로부터 결정화된 $Fe_{74.5}Hf_{9.0}C_{16.5}$ 박막의 경우는 60 Å 정도로 나타났다. 이때 보자력은 각각 29.5 Oe, 0.2 Oe, 실효투자율은 120, 4800 정도로 초기 비정질로부터 결정화가 이루어질때 HfC 상의 입계 석출에 의해 α -Fe 상의 성장이 더욱 효율적으로 억제되어 훨씬 우수한 연자성이 나타나는 것이라 생각된다. 또한 같은 초기 비정질 박막에서도 비정질과 결정질 경계에 근접한 조성의 박막이 열처리 후에 더 우수한 연자성을 나타내는데 이러한 경향은 Fe-Zr-B계 리본[9]에서도 보고된 것으로 박막 결정립 크기의 균질성과 관련이 있는 것으로 보여진다.

2. 열처리 온도에 따른 자기적 성질의 변화

그림 2는 $Fe_{76.9}Hf_{8.6}C_{14.5}$ 박막합금에서 열처리 온도에 따른 보자력, 실효투자율 및 포화자속밀도의 변화를 나타낸 것이다. 증착된 상태에서는 보자력이 2 Oe 정도로 높고 인바효과[10]로 인해 포화자속밀도는 4 kG 정도로 매

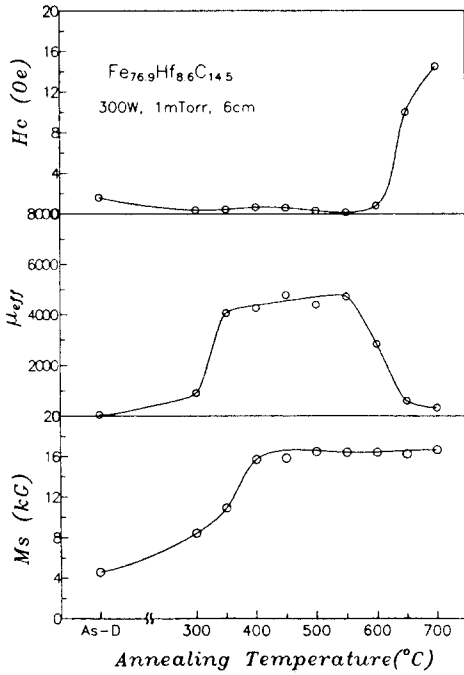


Fig. 2. The change of magnetic properties as a function of annealing temperature for the $Fe_{76.9}Hf_{8.6}C_{14.5}$ films.

우 낮다. 보자력은 열처리온도의 증가에 따라 550 °C까지는 0.3 Oe 정도로 거의 일정한 값을 유지하다가 600 °C에서 0.8 Oe의 값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 급격히 증가하는 경향을 나타내며, 포화자속밀도는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행되어 서서히 증가하다가 400 °C 부근에서 급격히 증가하고 그 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 열처리 온도에 따른 실효투자율의 변화는 보자력과 거의 반대 경향을 나타내어 결정화가 완료되었을 때 4000 이상의 값을 나타내고 600 °C 까지도 3000 정도의 값을 유지하고 있다. 따라서 이 Fe-Hf-C계 극미세 결정 연자성 박막은 MIG 헤드 제조시에 500~600 °C의 고온을 필요로 하는 유리용착공정에서도 충분히 견딜 수 있는 내열성을 갖고 있는 것으로 평가된다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 X선 회절 도형을 나타낸 것으로 포화자속밀도가 급격히 증가하였던 400 °C 부근에서 α -Fe (110)면의 회절피크가 나타나기 시작하며 이는 400 °C 정도에서 포화자속밀도가 증가하는 것과 잘 일치하고 있다. 600 °C 이상의 온도에서 연자성 특성이 열화되

는 주된 원인은 결정립의 성장 및 α -Fe 상의 결정립계로 HfC가 성장하여 α -Fe 결정립간의 정자기적인 결합이 감소하기 때문이라 생각된다.

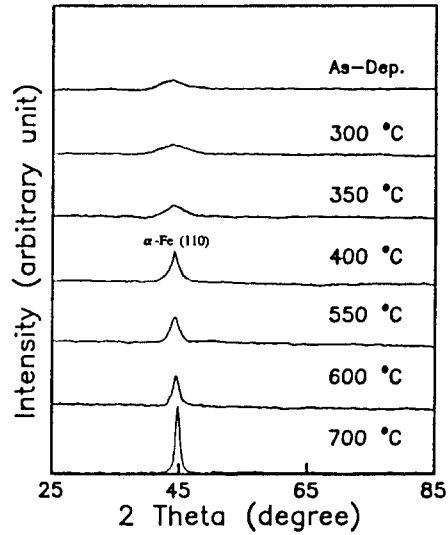


Fig. 3. The change of X-ray diffraction patterns as a function of annealing temperature for the $Fe_{76.9}Hf_{8.6}C_{11.5}$ films.

3. 기판 및 하층에 따른 자기적 성질의 변화

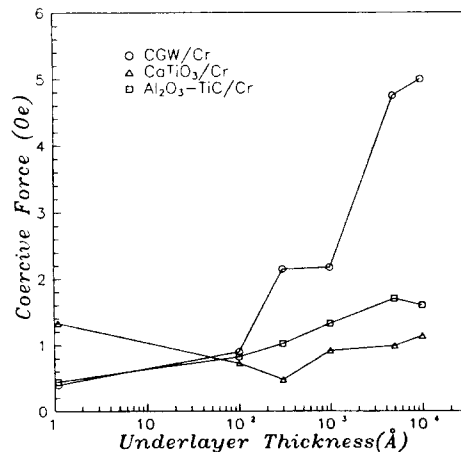


Fig. 4. The effect of Cr underlayer thickness on the coercive force for the $Fe_{76.5}Hf_{9.6}C_{13.9}$ films annealed at 550 °C.

그림 4는 하지층이 결정질 상태인 Cr에 대하여 하지층 두께에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 하지층을 깔지 않고 기판 위에 바로 자성막을 증착하였을 경우에 Corning glass 나 Al_2O_3 -TiC 기판 모두 대략 0.4 Oe 의 보자력을 나타내지만 $CaTiO_3$ 기판의 경우는 1.3 Oe 정도로 높은 보자력을 나타내고 있다. Cr 하지층의 두께가 증가함에 따라 Corning glass 나 Al_2O_3 -TiC 기판에서는 보자력이 증가하여 연자성 특성이 열화되지만 $CaTiO_3$ 기판에서는 300 Å 까지는 보자력이 감소하다가 그 이상의 두께로 증가하게 되면 보자력이 다시 증가하여 우수한 연자성을 나타내는 최적 두께가 존재하는 것을 알 수 있다.

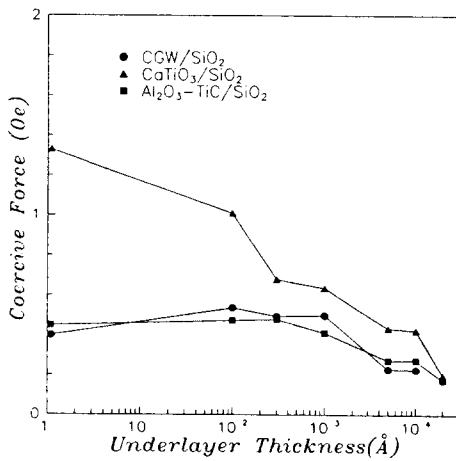


Fig. 5. The effect of SiO₂ underlayer thickness on the coercive force for the Fe_{76.5}Hf_{9.6}C_{13.9} films annealed at 550 °C.

그림 5는 비정질 구조를 갖는 SiO₂를 하지층으로 하였을 때 하지층 두께에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 하지층 두께가 증가함에 따라 하지층을 깔지 않았을 때 낮은 보자력을 나타내는 Corning glass 나 Al_2O_3 -TiC 기판의 경우에는 대체적으로 완만한 감소경향을 보이지만 하지층을 깔지 않았을 때 높은 보자력을 나타내는 $CaTiO_3$ 기판의 경우에는 하지층이 두꺼워 짐에 따라 보자력이 급격히 감소하여 연자성 특성이 현저히 개선되는 것을 알 수 있다. 이와같은 하지층의 영향을 해석하기 위해 연자성을 지배하는 주요 인자라고 생각되는 결정립 크기를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 결정립의 크기는 $60 \pm 10 \text{ \AA}$ 범위에서 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보아 기판의 결정구조나 하지층의 결정구조 및 두께에 거

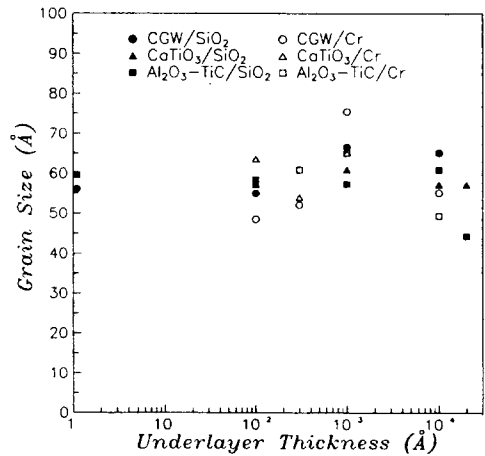
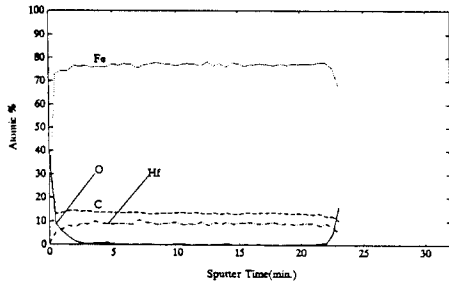


Fig. 6. The dependence of grain size on the different substrates with various underlayer thickness for the Fe_{76.5}Hf_{9.6}C_{13.9} films annealed at 550 °C.

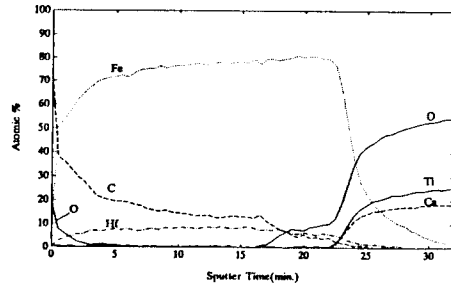
의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 한편 우선배향이 변화하게 되면 막전체의 자기이방성에너지가 변화하게 되어 연자성 특성이 변화하게 되지만[11], 우선배향성에 있어서도 하지층의 결정구조나 두께에 따라 변화가 거의 없이 (110) 면 배향을 나타내고 있어 그림 4, 5와 같은 결과를 나타내는 데에는 다른 영향이 작용하고 있으리라 생각된다.

그림 7(a)-(d)는 기판 하지층의 종류 및 유무에 따른 박막 두께 방향으로의 조성 분포를 AES에 의해 측정하여 나타낸 것이다. 하지층이 없을 때 낮은 보자력을 나타내는 Corning glass의 경우 자성막과 기판 사이에 성분 원소들의 확산이 거의 일어나지 않아 자성막과 기판 사이의 계면이 매우 명확하다(그림 7(a)). 그러나 하지층을 깔지 않았을 때 높은 보자력을 나타냈던 $CaTiO_3$ 기판의 경우를 보면 기판으로 부터 자성막으로 산소의 확산이 일어났음을 볼 수 있다(그림 7(b)).

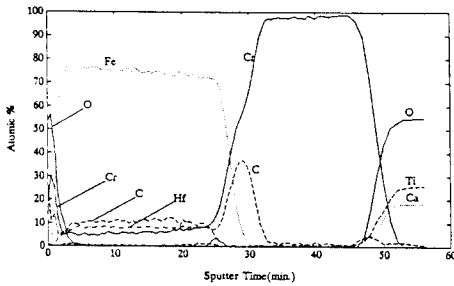
Cr을 하지층으로 하였을 때에는 Cr 원소가 자성막으로 확산하여 일부는 박막 표면에 편석이 되어 있으며 또한 Cr 하지층 영역이나 Cr 편석이 일어난 막표면 부분에서 역시 C이 편석되어 있다. 그러나 하지층이 없을 때 기판에서 자성막으로의 산소의 확산이 심하게 일어났던 $CaTiO_3$ 기판의 경우 Cr 하지층에 의해 산소의 확산이 억제되었음을 알 수 있다(그림 7(c)). Cr은 막내부에서 결정립계에 편석된 형태로 존재할 것으로 생각되는데 이것이 결정립간의 정자기적인 결합을 차단시켜 결정립이 미세화되어도 유효결정자기이방성이 감소되는 효과가 줄어



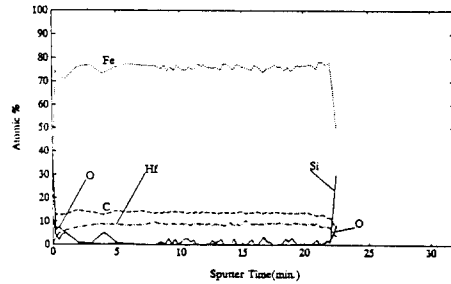
(a) Fe-Hf-C(3000Å) / Corning 7059



(b) Fe-Hf-C(3000Å) / CaTiO₃



(c) Fe-Hf-C(3000Å) / Cr(3000Å) / CaTiO₃



(d) Fe-Hf-C(3000Å) / SiO₂(3000Å) / CaTiO₃

Fig. 7. The AES depth profiles for Fe_{70.5}Hf_{9.6}C_{13.9} films deposited onto the different substrates and underlayers and subsequently annealed at 550 °C.

들어 연자성 특성이 열화되었을 것으로 추측된다. 그러나 CaTiO₃ 기판에서 Cr 하지층이 300 Å 일 때까지 보자력이 감소하는 것은 산소 확산의 억제에 의한 연자성 향상의 효과가 Cr 편석에 의한 연자성 저해 효과 보다 더 크기 때문에 나타나는 결과라고 생각된다. 하지층이 SiO₂인 경우에는 Cr과는 달리 열적으로 매우 안정하여 자성막과의 상호 확산은 보여지지 않으며 특히 산소확산이 심하게 일어났던 CaTiO₃ 기판의 경우 SiO₂ 하지층에 의해 산소의 확산이 차단되었음을 볼 수 있다(그림7(d)), 따라서 SiO₂ 하지층 두께의 증가에 의해 연자성 특성이 현저히 개선되는 것은 주로 산소의 확산 억제 효과가 주요한 원인인 것으로 판단된다.

IV. 결 론

복합타겟 방식의 고주파 2극 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Fe-Hf-C계 극미세 결정 연자성 박막을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe-Hf-C계 초미세 결정 연자성 박막은 Hf 8-10 at.

%, C 14-18 at. %의 조성범위에서 비정질과 결정질의 경계에 가까운 조성일수록 연자성이 향상되었으며 포화자속밀도 16 kG, 1MHz에서의 실효투자율 4000 이상의 연자성을 나타내었다. 또한 이 연자성 박막은 600 °C 까지도 투자율 3000 정도를 나타내어 양호한 열적안정성을 갖는 것으로 나타났다.

2) Corning glass 나 Al₂O₃-TiC 기판에서는 하지층을 깔지 않았을 때에도 우수한 연성을 나타내고 SiO₂ 하지층 두께가 증가함에 따라 연자 특성이 약간 개선되지만 CaTiO₃ 기판에서는 SiO₂ 하지층에 의해 연자성 특성이 현저히 향상되었으며 Cr 층에 대해서는 적정 두께가 존재하였다. 이러한 결과는 자성막/기판 및 자성막/하지층 간의 상호확산의 관점에서 해석할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 국방과학연구소 장기기초연구비 지원에 의해 수행된 것입니다. 이에 감사를 드립니다.

- [4] K. Nakanish, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Magn. Soc. Jap., **15**, 371(1991).
- [5] K. Nago, H. Sakakima and K. Ihara, J. Magn. Soc. Jap., **15**, 365(1991).
- [6] Y. Watanabe, H. Oura and N. Onozato, IEEE Trans. Magn. **MAG-26**, 1500(1990).
- [7] N. Kumasaka, N. Saito, Y. Shiroish, K. Shiiki, H. Fujiwara and M. Kudo, J. Appl. Phys., **55**, 2238 (1984).
- [8] H. Hoffman, J. Appl. Phys., **35**, 1790(1964).
- [9] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, **31**, 743(1990).
- [10] K. Shirakwa, S. Ohnuma, M. Nose and T. Masumoto, IEEE Trans. Magn., **MAG-16**, 686(1980).
- [11] S. Chikazumi and S. H. Charap, Physics of Magnetism, John Wiley & Sons, New York (1964) pp.182-184.

참 고 문 헌

- [1] H. Sakakima, K. Osano, K. Ihara and M. Satomi, J. Magn. Magn. Mat., **93**, 349(1991).
- [2] N. Hasegawa, M. Saito, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki and T. Watanabe, J. Magn. Soc. Jap., **14**, 313(1990).
- [3] N. Hasegawa, M. Saito, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki and T. Watanabe, J. Magn. Soc. Jap., **14**, 319(1990).

The Magnetic Properties of Fe-Hf-C Soft Magnetic Thin Films

J.O. Choi and J.J. Lee

Dept. Metallurgical Engineering, Seoul National University

S.H. Han, H.J. Kim, and I.K. Kang

Magnetic Alloys Lab., Korea Institute of Science and Technology

(Received 5 February 1993)

Thin films of soft magnetic Fe-Hf-C alloys with nanoscale crystallites were investigated in this study. The films were fabricated by an RF diode magnetron sputtering apparatus and subsequently annealed in vacuum. The soft magnetic properties of the films were observed to differ depending on the different substrates such as Corning 7059, CaTiO₃ and Al₂O₃-TiC with various underlayer(Cr, SiO₂) thickness. This results may be due to the interdiffusion between the substrate and the magnetic layer and/or between the underlayer and the magnetic layer, rather than the microstructural change such as grain size. The Fe-Hf-C films with high permeability up to 4000(at 1 MHz) and saturation magnetization up to 16 kG were obtained in the vicinity of phase boundary between the crystalline and amorphous state when the size of α -Fe grains is about 5 nm. And also the films were found to have thermal stability up to 600 °C.