

Fe/Co 다층박막의 연자기적 성질

김택수, 임영언, 김종오

충남대학교 재료공학과

Soft Magnetic Properties of Fe/Co Multilayer Films

T.S. Kim, Y.E. Ihm, and C.O. Kim

Dept. of Material Engineering Chungnam National University, 305-647, Daejeon, Korea

초 록 RF & DC magnetron sputtering 장치를 이용하여 Ar과 Ar+N₂혼합가스분위기에서 Fe/Co 및 Fe-N/Co-N 다층박막을 각각 제조하였다. 제작된 다층박막을 100°C~500°C로 각각 1시간씩 열처리하였다. Fe막의 두께와 열처리 온도에 따른 Fe/Co 다층박막의 포화자화와 보자력을 측정하고, 투자율을 조사하였다. Fe/Co(70Å/15Å) 다층박막에서 포화자화는 1.8T, 보자력은 1.8Oe이다. 보자력은 열처리 온도 250°C까지는 일정한 값(1.8Oe)을 가지나, 250°C-300°C에서는 약간 증가하고, 300°C 이상에서는 갑자기 증가한다. 질소 유량비(N₂/Ar+N₂)가 4%인 조건에서 제작한 Fe-N/Co-N 다층박막의 보자력은 5Oe이고, 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하다가 250°C에서 최소값, 2Oe를 나타내고 그 이상의 온도에서 급격히 증가한다.

Abstract Fe/Co and FeN/CoN multilayer films were prepared by using RF and DC magnetron sputtering technique with Ar or a mixture of Ar and N₂ gas. Annealing treatment was carried out in a vacuum at temperatures between 100°C and 500°C for 1hour. Saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) of Fe/Co multilayer films were investigated as a function of Fe layer thickness and annealing temperature. Permeability (μ) was also examined. Saturation magnetization of 1.8T and coercivity of 1.8Oe were obtained for the as-deposited Fe/Co(70Å/15Å) multilayer film. The Coercivity(H_c) did not change from 1.8 Oe till the annealing temperature 250°C and then increased rapidly at higher annealing temperatures above 300°C. Coercivity(H_c) measured for the as-deposited FeN/CoN multilayer film was 5 Oe. It decreased gradually with annealing up to 250°C, and then increased rapidly at higher temperatures.

1. 서 론

헤드재료는 초기에 Ni를 약 78% 함유한 78% Permalloy계가 주류를 이루었으나, 자기 헤드의 마모에 대한 대책으로 경도를 높인 고경도 Permalloy가 채용되었으며, Video용으로 Fe-Al계, Fe-Al-Si계 등으로 대체되고 있다.

한편, VTR에서 사용되는 헤드재료로는 고주파에서 주파수 특성이 우수한 Ferrite계 재료가 개발되었다. 이 재료는 투자율이 높고

이 논문은 1992년도 교육부 지원 한국 학술진흥재단의 대학 부설 연구소 과제 학술 연구 조성비에 의하여 연구되었음.

보자력이 타재료에 비해 작지만 Ferrite 단결정 제조상 여러가지 기술이 필요하고, 단위중량당 제조단가가 매우 높고 포화자화값이 낮은 단점이 있다.

최근 컴퓨터의 소형화, 대용량화 추세에 따라서 외부 기억장치에 쓰이는 기록매체도 소형화, 고밀도화를 추구하는 방향으로 발전해가고 있으며 고보자력화 및 사용 주파수의 고주파수화가 요구된다. 이에 따라 헤드재료도 낮은 보자력, 높은 포화자화, 고주파에서 낮은 Hysteresis loss, 마찰에 견딜 수 있는 우수한 내마모성, 높은 투자율 등의 자기적 특성을 갖는 새로운 헤드재료에 대한 연구가 진

행되고 있다. 최근에 와서는 헤드재료가 갖추어야 할 자기적 특성을 상당히 만족시키는 새로운 재료(Pure Fe, Fe-Co, Fe-N)로 2종류의 박막을 교대로 입힌 다층막 자기헤드재료^{1~3)}에 관한 연구가 관심의 대상이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Fe/Co, Fe-N/Co-N 다층막을 RF & DC magnetron sputtering법으로 Ar 분위기와 Ar+N₂분위기하에서 제작하여 이 박막의 결정구조를 조사한 후 이들 다층막의 포화자화, 보자력 및 투자율의 Fe막의 두께의존성 및 열처리 온도 의존성을 각각 조사하였다.

2. 실험방법

Fe/Co, Fe-N/Co-N 다층막을 RF & DC magnetron sputtering(제인테크닉사, model : JM SS-43MR) 장치로 증착하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 70mm로 고정시켰으며 기판은 기판홀더에 부착하였다. Chamber내의 back ground pressure는 로터리펌프와 기름확산펌프를 사용하여 $2\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr까지 도달시켰다. 타겟은 99.9% 순도의 Fe와 Co타겟(High purity chemical co.)로 직경은 4inch 두께는 0.45mm로 하였다. 기판은 18mm×18mm 크기의 정방형인 Corning cover glass로 증크롬산 용액에 새척한 후 중성세제, 증류수 및 메틸알코올과 아세톤으로 초음파 세척하여 기판의 기름 및 먼지와 수분을 제거하여 기판홀더에 장착하였다. 막의 제조조건은 sputtering 전에 chamber내의 진공도를 $2\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr로 유지한 후 sputtering 기체들을 주입하여 Fe는 RF-sputtering method, Co는 DC-sputtering method로 하였다. sputtering 기체는 순도 99.999%의 Ar과 N₂를 사용하였고 이를 MFC(Mass Flow Controller MKS co.)로 유량을 조절하여 주입하였다. Fe/Co다층막 제작시 Co layer의 두께는 15Å으로 고정시키고 Fe layer의 두께는 60Å-200Å으로 변화시키면서 각각 25번씩 교대로 증착시켰다. Fe, Co layer의 두께조절은 target와 기판사이에 있는 shutter로 조절하였다. Fe-N/Co-N 제작시에는 Ar과 N₂를 동시에 주입시켰으며 총 주입 기체유량(F_{total})은 30sccm으로 하였으며 총 주입 기체유량에 대한 질소 유량비(F_{N2}/F_{total})는 3~10%로 변화시켰다.

열처리 조건에 따른 자기적 특성을 조사하기 위하여 Fe/Co, Fe-N/Co-N 다층막을 증착기 내에 장착된 heater에 올려 놓은 후 진공도를 5×10^{-6} Torr까지 유지한 후, 100°C~500°C로 각각 1시간씩 열처리하였다.

막의 두께는 Surface Profiler(Tencor alpha-step, 200)를 사용하여 측정하였다. 열처리 온도변화에 따른 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku 제 2028형)를 사용하여 결정구조를 조사하였다. RF & DC magnetron sputtering 법으로 제작된 Fe/Co, Fe-N/Co-N 다층막의 자기적 특성인 보자력 값과 포화자화값을 측정하기 위하여 시료진동형자력계(Vibrating Sample Magnetometer : EG & G model 155)로 측정하였다. 박막의 투자율(μ)은 다층막 위에 ferrite core로 만든 헤드를 올려놓은 후 주파수를 10KHz에서 5MHz까지 변화시키면서 inductance값의 변화를 impedance analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Co층의 두께를 15Å으로, Fe층의 두께를 70Å으로 하여 각각 25번씩 교대로 증착하여 제작한 Fe/Co다층막의 열처리 온도변화에 따른 X-선 회절상의 변화를 나타낸 것이다. 제작된 박막의 구조는 broad한 α -Fe상 (110)의 peak 부근만 보이며, 150°C의 열처리온도에서는 (110)peak크기가 증가할 뿐만아니라 (200) peak도 존재한다. (200) peak의 크기는 열처리온도가 증가함에 따라서 점차 증가하고, 이것은 열처리 온도의 증가에 따라 막면의 수직 방향으로 [100]방향의 결정 성장이 이루어지고 있음을 나타내고 있다.

그림 2는 Fe/Co 박막에서 비정질 구조와 결정질 구조의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 비정질 구조에서는 깨끗한 단면구조가 볼 수 있으며, 결정질 구조에서는 조대한 주상정 구조를 볼수 있다. 이는 X선 회절 패턴에서 보는 바와 같이 열처리온도가 증가하면 막면에 수직 방향으로 결정 성장이 이루어 짐을 알 수 있다.

그림 3는 질화시킨 Fe-N/Co-N 다층막의 열처리 온도변화에 따른 X-선 회절상의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3에서 제작한 박막의 회절상은 α -Fe상 (110)의 peak부근이 broad

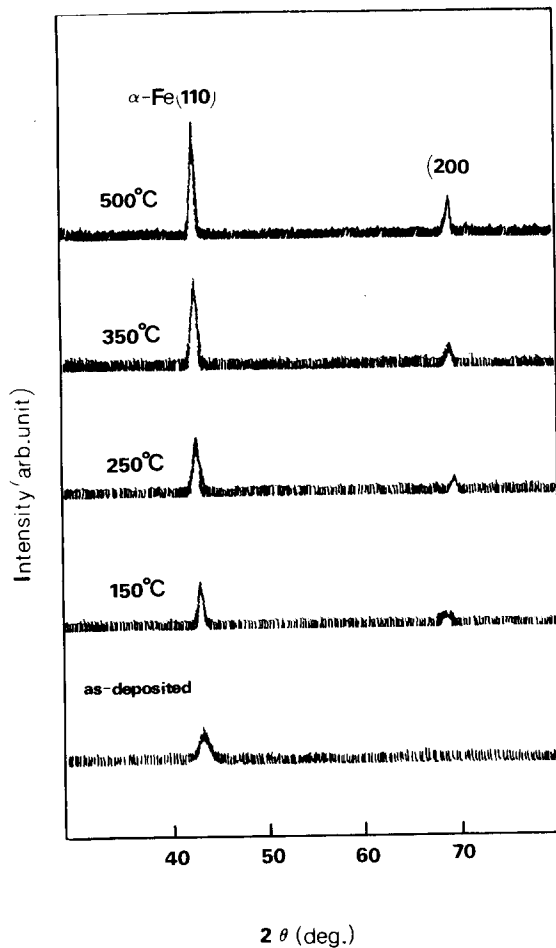
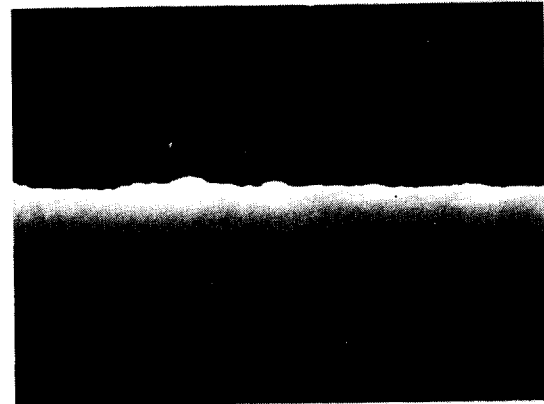


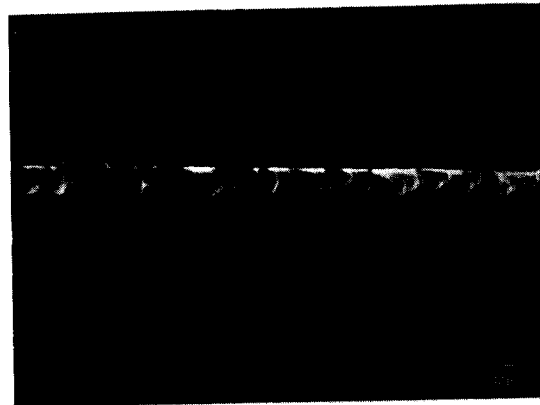
Fig. 1 Changes of X-ray diffraction patterns with the annealing temperature of the Fe/Co(70 Å/15 Å) multilayer film

하게 나타나는 것으로 보아 질소 원자가 고용된 것으로 판단된다. 한편 열처리 온도를 점차 증가시킴에 따라 250°C 정도에서 Fe₄N의 (200) peak가 나타나는 것으로 보아 고용되어 있던 질소와 Fe가 서로 결합하여 질화물이 형성되었으며, 400°C 이상에서는 질화물의 peak가 사라지는데 이는 질화물의 질소가 해리가 되어 일어나는 것으로 판단된다.

그림 4는 250°C에서 열처리하고 N₂/(Ar+N₂) 유량비가 4%인 조건에서 증착된 다층막의 Auger depth profile 결과이다. 그림 4에서 다층막이 좋은 주기성을 가지고 증착되었음을 알 수 있으며, Fe와 N에 대한 peak의 배열에



(a) as - deposited



(b) 350°C

Fig. 2 Cross sectional SEM images of Fe/Co(70 Å/15 Å) multilayer film (a) as-deposited (b) 350°C

서 N이 Co보다 Fe에 대한 선별적으로 결합했음을 보인다. 이러한 관찰은 그림 3의 XRD에 의해 조사한 결과 인, Fe-N상은 존재하지만 Co-N상은 존재하지 않음과 잘 일치한다. 또한 Co층에 약 50%의 Fe농도가 존재하는 것은 열처리 동안에 두 층간의 상호 확산에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 5는 Co층의 두께를 15 Å으로 고정시키고 Fe층의 두께를 70 Å-200 Å로 변화시켜 제작한 Fe/Co 다층막의 Fe층 두께변화에 따른 보자력(H_c)의 변화를 나타낸 것이다. 보자력은 Fe층의 두께가 100 Å에 이르기까지 점진적으로 증가하다가 100 Å 이상에서 급증한다. 보자력의 최소값은 Fe층의 두께가 70 Å에서 1.80e이다. 보자력의 최소값을 갖는 최적 두께가 존재하는 것은 Satio¹⁾ 등이 설명한 바와같이 자기 변형 효과에 의하여 박막내 응력

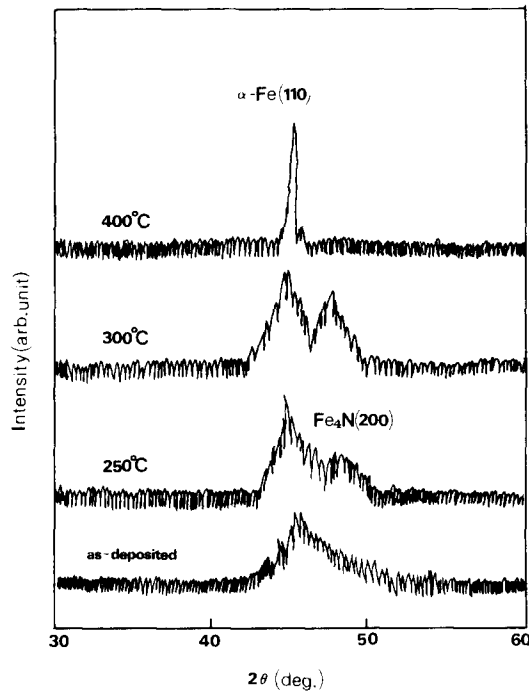


Fig. 3 Changes of X-ray diffraction patterns with the annealing temperature of the Fe-N/Co-N multilayer film ($N_2/(Ar+N_2) = 4\%$)

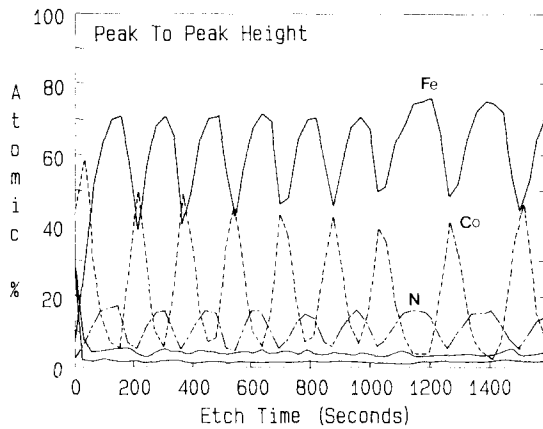


Fig. 4 Auger depth profile of Fe-N/Co-N multilayer film deposited at a condition; $N_2/(Ar+N_2) = 4\%$, annealing = $250^\circ C/1hr$

이 유기되어 수직자기 이방성을 증가시키기 때문인 것으로 고찰된다.

그림 6는 Fe/Co($70\text{\AA}/15\text{\AA}$) 다층박막의 열처리 온도변화에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. 보자력은 열처리 온도가 $250^\circ C$ 까지는

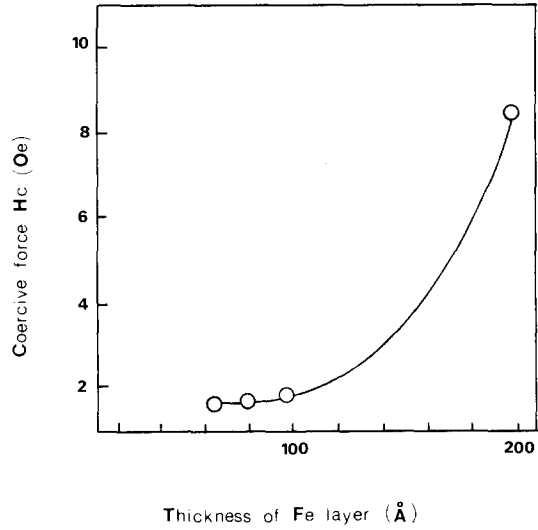


Fig. 5 Dependence of coercive force on Fe layer thickness of the Fe/Co multilayer film

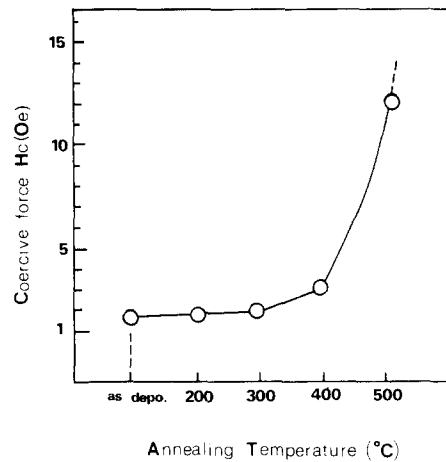


Fig. 6 Dependence of coercive force on the annealing temperature of the Fe/Co($70\text{\AA}/15\text{\AA}$) multilayer film

일정한 값($1.80Oe$)을 지나, $250^\circ C-300^\circ C$ 에서 증가하고 $300^\circ C$ 이상에서는 갑자기 증가한다. $250^\circ C-300^\circ C$ 에서 보자력의 증가는 그림 1의 XRD의 결과에서 증착 상태에서의 $\alpha-Fe$ 상의 (110)만 존재하다가 $250^\circ C$ 이상에서 막의 수직방향으로 $[100]$ 방향의 새로운 결정이 우세하게 성장하는 것에 기인하는 것으로 고찰된다.

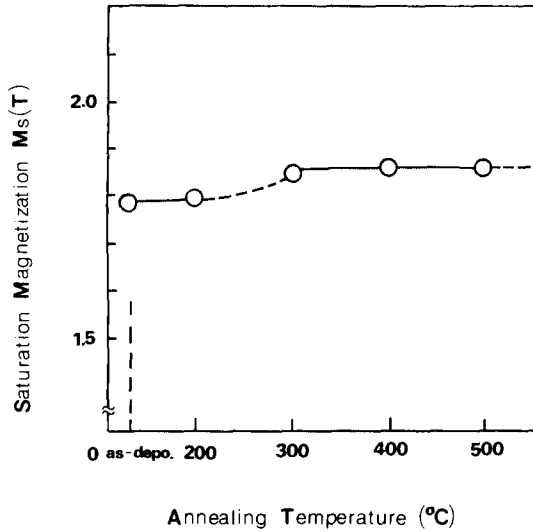


Fig. 7 Dependence of saturation magnetization on the annealing temperature of the Fe/Co (70 Å/15 Å) multilayer film

그림 7은 Fe/Co(70 Å/15 Å) 다층막의 열처리 온도변화에 따른 포화자화의 변화를 나타낸 것이다. 포화자화값은 열처리 온도가 250 °C까지는 변화가 없으나 250°C-300°C에서 1.8T에서 1.9T로 증가하다 온도가 그이상 증가하여도 변화가 없다. 이러한 증가는 Slater-Pauling curve에 의하면 Fe-Co 합금계에서 Co의 atomic %가 30%가 될때까지 자기모멘트 값이 증가하는 것으로 보아 Fe와 Co의 계면에서 상호확산(interdiffusion)으로 인하여 Fe-Co합금화가 일어나는 것으로 사료된다.

그림 8은 Fe/Co(70 Å/15 Å) 다층막의 주파수 변화에 따른 투자율값의 변화이다. 투자율은 주파수 0.5MHz까지는 큰 변화가 없다가 그 이후부터 갑자기 감소하여 2MHz에서 1070이 된다.

그림 9는 Fe-N/Co-N 다층막의 질소 유량비(N₂/(Ar+N₂)) 변화에 따른 보자력의 변화이다. 보자력은 (N₂/(Ar+N₂)) 유량비가 4%에서 제작한 막의 경우 가장 적은 50e이다. 이는 XRD 결과에서와 같이 유량비가 4%에서 질화물층에서 Fe₄N의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 10은 유량비에 따라 가장 적은 보자력을 나타내는 4%을 선정하여 이의 열처리 온도 변화에 따른 보자력을 조사한 결과이다.

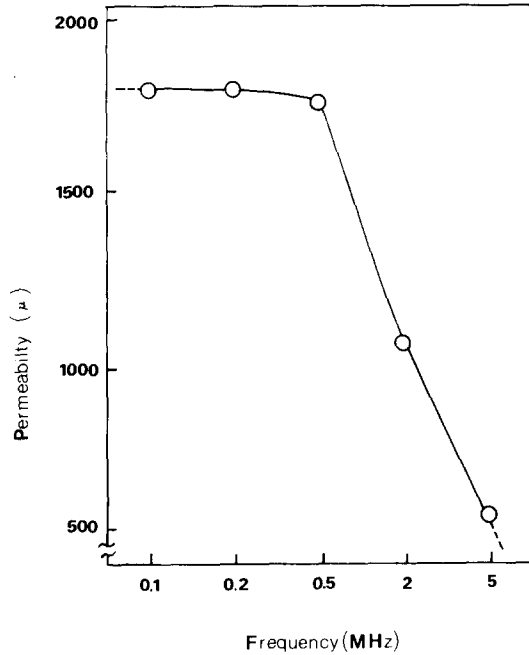


Fig. 8 Dependence of permeability on the frequency of the Fe/Co (70 Å/15 Å) multilayer film

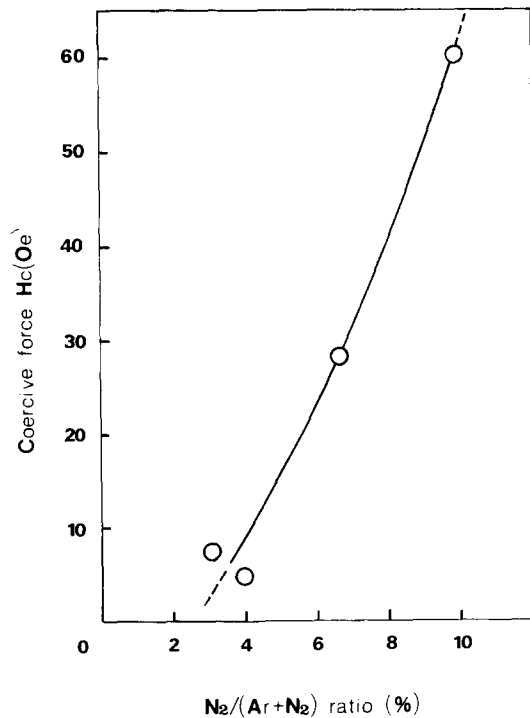


Fig. 9 Dependence of coercive force on the N₂/(Ar+N₂) ratio of the Fe-N/Co-N multilayer film

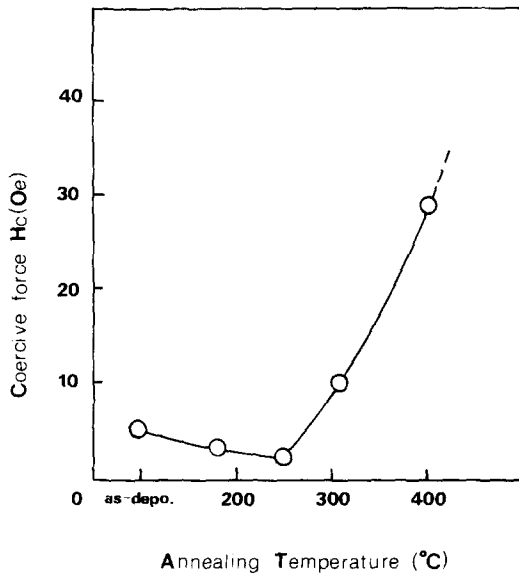


Fig. 10 Dependence of coercive force on the annealing temperature for the Fe-N/Co-N multilayer film ($N_2/(Ar+N_2) = 4\%$)

보자력은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하다가 250°C에서 최소값, 20Oe를 나타내고 그이상의 온도에서 급격히 증가한다. 이러한 250°C에서 최소값을 나타내는 것은 X-ray 결과에서와 같이 질소와 Fe의 질화물 형성과 제작한 상태에서 Fe에 고용된 N에 의한 내부 응력이 열처리에 의해 이완되어 기인하는 것으로 판단되며, 400°C 이상에서는 Fe의 질화물이 분해되어보자력이 증가하는 것으로 사료된다.⁵⁾

4. 결 론

RF & DC magnetron sputtering 장치를 이용하여 Ar과 Ar+N₂ 혼합가스 분위기에서 Fe/Co 및 Fe-N/Co-N 다층박막을 각각 제조하였다. 박막 제조시 혼합가스 N₂(Ar+N₂) 유

량비와 제작된 박막을 열처리 온도변화에 따른 자기적 성질을 측정하여 다음과 같은 결론이 얻어진다.

1. Fe target는 RF power 90W로 Ar flow는 20sccm, Co target는 DC power 2w로 Ar flow는 40sccm하여 Co층의 두께를 15Å으로 고정시키고 Fe층의 두께를 70Å-200Å로 변화시키면서 각각 25번씩 교대로 증착하여 제작한 박막에서 Fe층의 두께가 70Å일때 포화자화(Ms)가 1.8T, 보자력(Hc)이 1.8Oe이다.
2. Fe/Co 다층막의 열처리시, 보자력은 열처리온도가 250°C까지는 일정한 값, 1.8Oe이고, 250°C-300°C에서 증가하며, 300°C 이상에서는 갑자기 증가한다. 포화자화값은 열처리온도 300°C까지 변화가 없으나 250°C-300°C에서 1.8T에서 1.9T로 증가하고 열처리온도가 그이상 증가하여도 변화하지 않는다.
3. 초투자율은 주파수 500KHz까지 약 1800이고, 주파수 증가에 따라 감소하였으며, 주파수가 2MHz에서 1070이다.
4. 질소 유량비($N_2/(Ar+N_2)$)가 4%인 조건에서 제작한 Fe-N/Co-N 다층박막의 보자력, Hc는 50Oe이고, 250°C로 열처리 하면 20Oe로 감소한다.

참고문헌

1. M. Naoe, M. Yamanaka N. Tenda, IEEE Trans. Magn. MAG-21, 1900(1985)
2. Y. Nagai and M. Senda, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L1541(1987)
3. Y. Nagai and M. Senda, and T. Toshima, J. Appl. Phys. 63, 1136(1988).
4. N. Satio, et al., J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, 1116(1964).
5. Y. Hoshi, M. Seki, and M. Naoe, Japan. J. Appl. Phys. 13, 289(1989).