

FeMX (M = Mo, Ta, X = N, C) 박막의 자기 특성 및 미세구조 변화

신동훈 · 최 운 · 김형준 · 남승의

홍익대학교, 금속·재료공학과

서울시 마포구 상수동 72-1

안동훈

LG 전자 기술원

서울시 서초구 우면동 16번지

(1995년 9월 14일 받음, 1995년 10월 23일 최종수정본 받음)

고 포화자속밀도를 갖는 Fe 미세결정 박막의 자기특성 및 미세구조에 미치는 첨가원소의 영향을 조사하였다. Mo 첨가 박막의 경우, Fe₂Mo, Fe₄N, Fe₃₋₂N 상의 생성으로 연자기 특성이 발현되지 않았다. Ta 첨가 박막의 경우, 미세한 TaN, TaC 상이 석출하여 α-Fe 결정립을 효과적으로 미세화 시켰으며 Fe 질화물의 생성도 억제되었다. 이에 따라 우수한 연자기 특성이 발현되었으며 FeTaN 계 박막은 4000, FeTaC 박막은 2700의 높은 투자율을 나타내었다.

I. 서 론

Fe는 단일원소중 가장 큰 포화자속밀도를 갖는 원소로서 진공증착에 의해 제조되어 자기기록 장치의 매체로 사용되고 있다. 그러나 Fe에 이종원소를 첨가함으로써 미세구조를 조절하여 연자기 특성을 갖는 박막을 제조, 응용하려는 연구가 진행중이다[1~3]. Fe기 연자성 박막은 고포화 자속밀도와 고주파수에서 고투자율이 요구되는 분야에 응용되며, 특히 고 보자력화가 추진되는 자기기록 장치의 매체 대응용 헤드에 응용 가능성이 확인되었다[4].

Fe에 첨가되는 결정립 미세화 촉진 이종원소로는 천이 금속과 N, C, B, O 등이 있다. 첨가된 원소는 증착후 열처리시 α-Fe 결정립에 미세하게 석출하여 결정립성장을 저지, 결정립을 미세화 시키는 것으로 알려져 있다[5]. 결정립을 효율적으로 미세화 시키기 위한 석출물의 조건으로는 미세하게 석출하여야 하고, α-Fe의 결정립계에 위치하여야 한다. 앞에서 언급한 천이금속과 N, C 등은 고용점의 석출물을 형성하고 결합성이 좋은 것으로 나타나 있다.

본 실험에서는 Fe에 두종류의 천이금속(Mo, Ta)과 N, C를 첨가하여 천이금속에 따른 자기특성의 변화를 관찰하였고, 우수한 자기 특성을 나타내는 Ta 첨가 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다.

II. 실험방법

본 실험에서는 DC magnetron reactive sputter를 이용하여 1μm 두께의 박막을 제조하였다. Fe는 4" 타깃을 이용하였고 M 원소는 chip을 사용하는 복합타깃 방식을 사용하였다. N과 C는 N₂, CH₄ 가스를 이용하였으며, capacitance manometer를 이용하여 분압단위로 가스의 양을 조절하였다. 초기 진공은 1 × 10⁻⁶ Torr였다. 증착속도는 chip의 갯수나 반응 가스의 분압, 기관-타깃 간의 거리나 증착압력, 인가 전력에 의해 복합적으로 영향을 받았으며 약 300~550 Å/min으로 나타났다. 제조된 박막은 열처리 온도에 따른 자기특성 변화를 관찰하기 위하여 5 × 10⁻⁵ Torr에서 진공열처리를 하였으며 특히, MIG 헤드 제조 공정에서 필수적 유리 융착온도인 500~600℃를 중심으로 행하였다. 열처리시에 박막의 열응력 효과를 최소화하기 위하여 10℃/min의 승온속도와 냉각속도를 유지하였다. 박막의 조성은 RBS로 보정한 AES를 사용하여 박막내 원소의 상대량으로 측정하였다. 보자력과 포화자속 밀도의 측정에는 B-H loop tracer와 VSM을 이용하였고, 투자율의 측정에는 8자 코일법 (figure-8 coil method)을 사용하였다. 열처리 온도에 따른 상변화의 측정에는 XRD를 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 실험에 사용된 천이금속원소의 특징은 Mo는 α-Fe에 많이 고용되나 Ta는 거의 고용되지 않는다. 반응가스

로 첨가된 N, C는 Mo나 Ta와 반응하여 MoN, Mo₂N, TaN, Ta₂N, TaC, Ta₂C 등의 금속간 화합물을 형성하는 원소이다 [6].

Fig. 1에 Fe₈₀Mo₈N₁₂, Fe₈₆Mo₈Ta₆-N, Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}, Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} 박막의 열처리 온도에 따른 자기 특성변화를 나타내었다. Mo가 첨가된 박막은 증착 직후

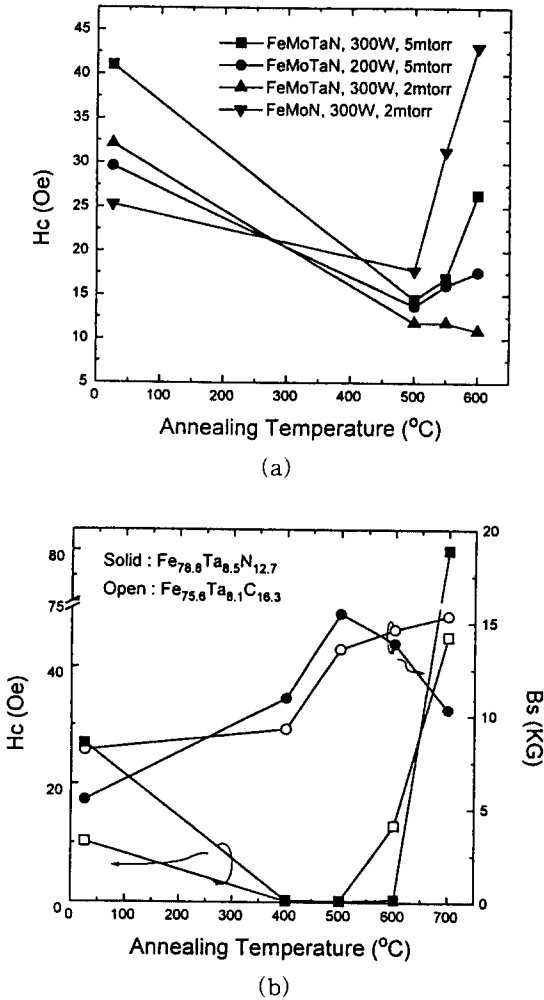


Fig. 1. Change of magnetic properties as a function of annealing temperature.
 (a) Fe₈₀Mo₈N₁₂, Fe₈₆Mo₈Ta₆-N films
 (b) Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}, Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} films

25 Oe 이상의 높은 보자력을 나타내었으며 열처리 후에도 보자력의 감소는 관찰되나 15 Oe 정도로 연자기 특성이 구현되지 않았다. 반면 Ta가 첨가된 박막은 N, C계 모두 0.5 Oe미만의 낮은 보자력이 관찰되었다. Mo와 Ta를

동시에 첨가한 박막은 Mo만 첨가된 박막보다 보자력은 감소하였으나 그 값이 여전히 10 Oe 이상을 나타내었다. 열처리 온도에 따른 자기특성변화 또한 Mo보다 Ta첨가 박막이 우수한 열적안정성을 나타내었다.

포화자속밀도는 모든 박막에서 증착 직후 10 kG 이하의 낮은 값을 나타내었으며 이러한 원인은 비정질 상태에 일부 결정화된 α -Fe가 혼재된 조직에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 500°C 열처리 후에는 Fe 원자의 재배열에 의해 약 13~15 kG까지 포화자속밀도가 증가하였다.

Fig. 2에 Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}, Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} 박막의 열처리 온도에 따른 투자율을 나타내었다.

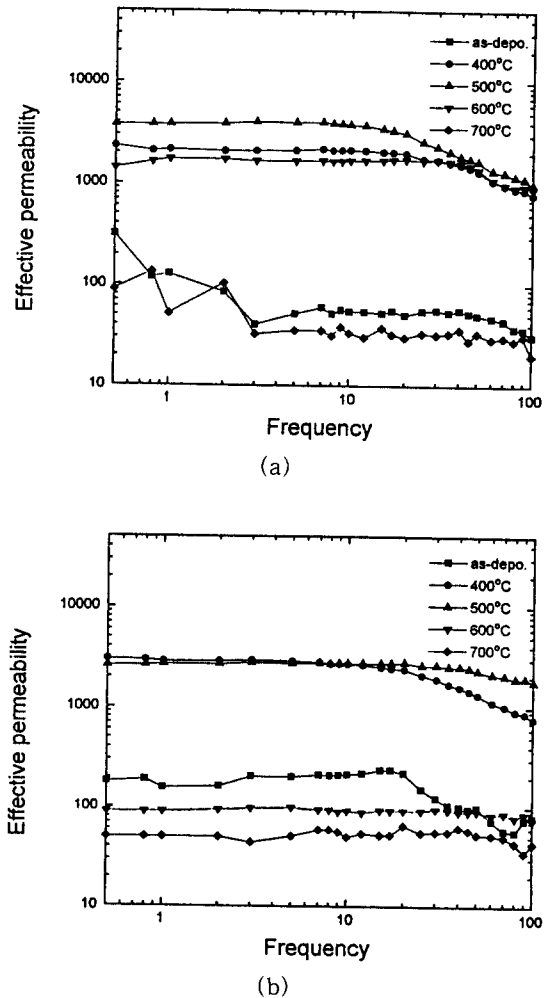


Fig. 2. Change of permeability as a function of annealing temperature.
 (a) Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7} films. (b) Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} films

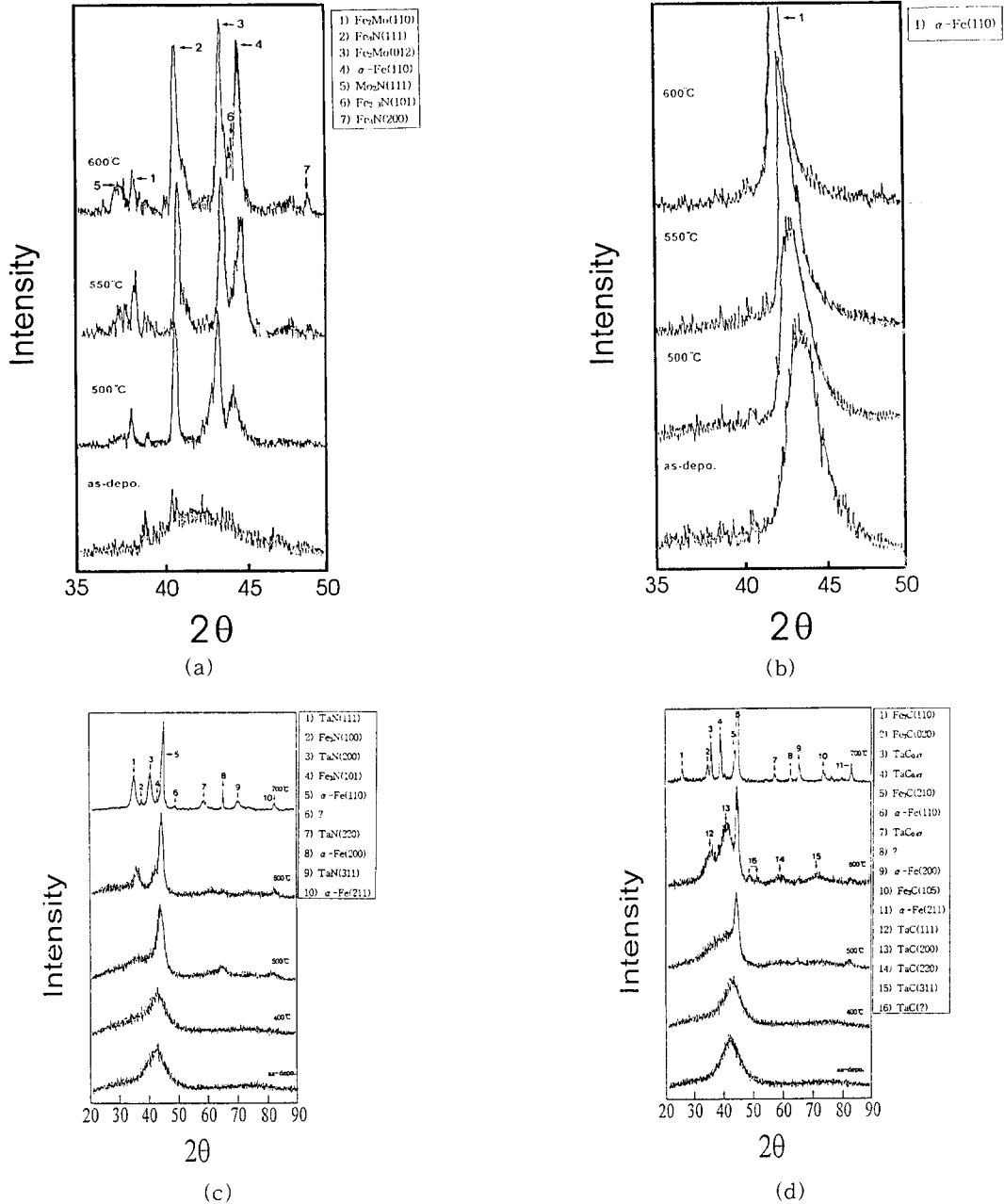


Fig. 3. Change of XRD patterns as a function of annealing temperature.
 (a) $Fe_{80}Mo_8N_{12}$ (b) $Fe_{86}Mo_6Ta_6-N$ (c) $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ (d) $Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3}$

Mo가 첨가된 박막은 높은 보자력을 나타내는 것과 같이 투자율도 300이하의 낮은 값을 보였으나, 5 MHz에서 $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ 박막은 4000의 값을 나타내었으며 $Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3}$ 박막은 2700의 값을 나타내었다. 두계 모두 열

처리 온도가 증가함에 따라 투자율이 증가하여 500°C에서 최대의 값을 나타내었으나 600°C 이상의 열처리에서는 투자율이 감소하는 경향을 나타내었다. 투자율의 열적안정성 역시 보자력의 결과와 일치하였으며 $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ 박

막은 600 °C 열처리까지 1000이상의 투자율을 나타내었으나 Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} 박막은 600 °C 열처리에서 특성이 열화되어 낮은 투자율을 나타내었다.

XRD 결과 Mo와 Ta 첨가 박막의 자기특성 차이는 같은 열처리 온도에서 α-Fe 결정립과 석출물의 성장정도에 기인하는 것으로 확인할 수 있었다. Fig. 3에 Fe₈₀Mo₈N₁₂, Fe₈₆Mo₈Ta₆-N, Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}, Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} 박막의 열처리 온도에 따른 XRD변화를 나타내었다.

그림에서 관찰할 수 있듯이 Mo와 Ta 첨가 박막의 X선 회절경향의 차이점은 석출물의 성장정도이며 Mo를 첨가한 박막은 증착직후에 이미 Fe₂Mo, Fe₄N 화합물이 형성되어 있는 것으로 나타났다. 반면 증착직후 Ta 첨가 박막은 XRD 관찰 결과에서는 비정질상으로 확인되었다. 효율적으로 α-Fe 결정립을 미세화 시키기 위한 석출물의 조건으로는 α-Fe 결정립계의 삼중점에 미세하게 석출되어야 한다. 하지만 X선 회절결과에도 나타났듯이 Mo 첨가 박막의 경우 증착직후에 이미 Fe₂Mo 상이 생성되었으며, 열처리에 따라 성장하는 경향을 나타내었다. Fig. 4에 Fe-Mo, Fe-Ta의 상태를 나타내었다. Fe-Mo 상태를 살펴보면 Mo는 α-Fe에 많은 양이 고용될 수 있다. 즉 증착도중 Fe₂Mo가 형성됨으로서 열처리를 통하여 미세하게 생성되어야 하는 Mo₂N의 양이 적어지고 α-Fe 결정립이 성장한 것으로 판단된다. 또한 Fe₄N과 같은 질화물상은 FCC 구조를 갖으며 17 kG의 포화자속밀도를 나타내지만 연자기 특성을 저해하는 상으로 보고되고 있으며, 본 실험결과에 의하면 열처리 온도가 증가함에 따라 Fe₄N상도 같이 성장하며 Fe₃₋₂N상도 생성되는 것으로 관찰되었다[7, 8]. 반면 α-Fe에 거의 고용되지 않는 Ta를 첨가한 FeMoTaN 박막의 X선 회절경향은 Fe₂Mo나 Fe₄N 상이 생성되지 않았고 순수한 α-Fe만이 확인되었다. 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}이나 Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} 박막의 경우는 증착직후에는 미세한 α-Fe가 혼재된 비정질상으로 관찰되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 α-Fe 결정립이 성장되고 500~600 °C의 열처리에서도 미세한 α-Fe 결정립과 TaN, TaC 등의 석출물만이 관찰되었다. 700 °C 이상의 열처리에서는 TaN이나 TaC가 더욱 성장하고 Fe 질화물이나 Fe 탄화물이 생성되는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 과잉으로 첨가된 반응가스가 열처리 온도가 증가하여 700 °C 이상의 열처리 온도에서는 박막내의 Ta가 TaN과 TaC로 소모되고 남은 잉여의 N과 C가 Fe와 반응하여 Fe 질화물이나 탄화물을 형성하는 것으로 판단된다. Fe 박막의 조성을 살펴보면 N이나 C가 Ta보다 과잉으로 첨가되어 있다. 일반적으로 철이금속보다 약 1~2배

정도의 과잉 첨가 가스가 존재시 우수한 연자기 특성이 발현되는 것으로 보고되고 있다. 이는 첨가되는 반응가스 원소가 작은 원자반경을 가지므로 α-Fe 결정내에 침입형 고용체로 존재하여 먼간거리를 증가시켜 자기탄성효과에 의해 이방성 에너지가 감소하는 것도 연자기 특성이 개선되는 이유로 보고되고 있다[9, 10]. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타난 열처리 온도에 따른 먼간거리 변화의 결과에서 확인할 수 있다.

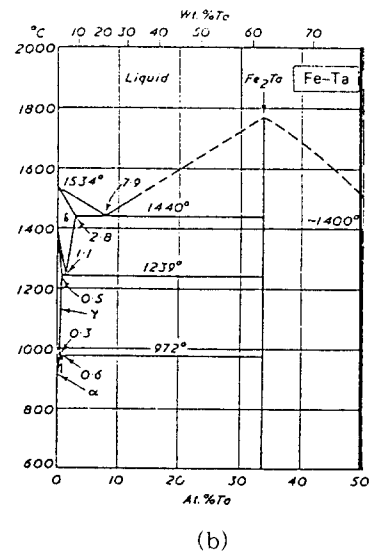
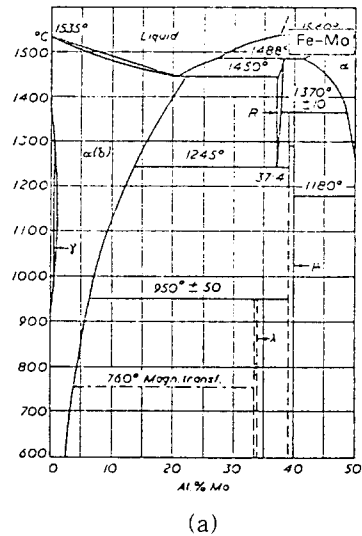


Fig. 4. Equilibrium phase diagram. (a) Fe-Mo (b) Fe-Ta

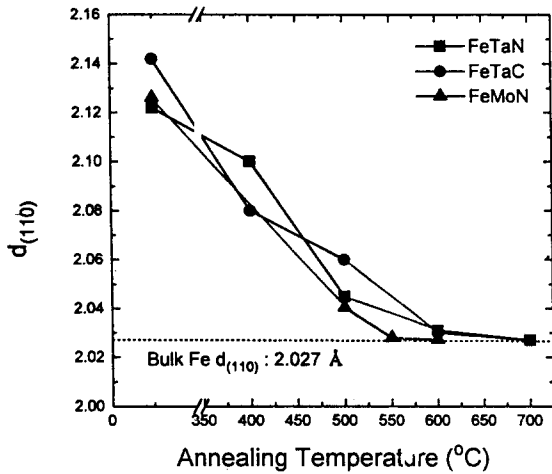


Fig. 5. Change of α -Fe(110) interplanar spacing as a function of annealing temperature for $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ and $Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3}$ films.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 면간거리가 감소하는데 이는 침입형 고용체로 존재하는 N이나 C가 Ta와 석출물을 형성함으로써 면간거리가 감소하는 것으로 판단된다. 가장 연자기 특성이 좋은 500°C에서 $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ 박막에서는 0.89%, $Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3}$ 박막에서는 1.38% 정도의 격자변형률($\Delta d_{110}/d_{110}$) 증가를 보였다. M. Takahashi는 Fe-N계에서 0.28%의 격자변형이 있을때 최소의 이방성 에너지를 갖는 것으로 연구하였고, G. Qui는 Ta첨가 박막에서 1.23%의 격자변형에서 우수한 연자기 특성이 발현되었음을 발표하였다[9, 10]. 700°C의 열처리에서는 α -Fe(110)면의 면간거리가 bulk Fe의 면간거리 2.027 Å와 일치하는 것으로 나타났다. 500°C 열처리 후 FWHM(full width at half maximum)로부터 측정된 결정립의 크기 또한 Mo첨가 박막의 경우 약 200 Å, Ta첨가 박막의 경우 Mo첨가 박막보다 작은 60~70 Å으로 나타났으며 Mo와 Ta를 동시에 첨가한 박막에서는 약 90 Å 정도로 나타났다.

IV. 결 론

1. FeMoN계 박막의 경우 연자기 특성이 발현되지 않았으며 이는 증착시에 생성되는 Fe_2Mo 와 Fe_4N 상이 열처리에 따라 성장하는 원인으로 분석되었다.
2. FeMoN계 박막에 Ta를 첨가한 경우 Fe_2Mo , Fe_4N , $Fe_{3-2}N$ 상의 생성이 억제되었다.
3. $Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7}$ 박막에서는 $B_s: 15$ kG, $H_c: 0.25$

Oe, $\mu': 4000$ (5 MHz), $Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3}$ 박막에서는 $B_s: 14.5$ kG, $H_c: 0.25$ Oe, $\mu': 2700$ (5 MHz)의 우수한 연자기 특성이 발현되었다.

4. Fe계 미세결정박막의 연자기 특성 발현 조건으로는 미세한 α -Fe 결정립과 미세한 석출상의 형성, 약간의 결정격자 변형이 복합적으로 작용하는 것으로 나타났으며 Fe질 화물상이나 Fe 탄화물상의 생성은 연자기 특성을 저해하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 LG전자의 공업기술기반연구비 지원에 의해 수행된 연구입니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. Takahashi and T. Shimatsu, J. Magn. Magn. Mater., **101** 11(1991).
- [2] H. Hoffmann, J. Appl. Phys., **35**(6) 1790 (1964).
- [3] H. Hoffmann, Phys. Stat. Sol., **33** 175(1969).
- [4] T. Okumura, A. Osaka and N. Ishiwata, IEEE Trans. Magn., **MAG-28** 2121(1992).
- [5] N. Hasegawa and M. Saito, 日本應用磁氣學會誌, **14** 313(1990).
- [6] E. A. Brandes, Smithells Metals Reference Book, **Six Edition**, P11-248.
- [7] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita, 日本應用磁氣學會誌, **14** 547(1990).
- [8] Y. Takeshima, N. Ishiwata, T. Korenari and H. Urai, J. Appl. Phys., **73**(10) 6578(1993).
- [9] G. Qiu, E Hoftek and J. A. Barnard, J. Appl. Phys., **73**(10) 6573(1993).
- [10] M. Takahashi and T. Shimatsu, IEEE Trans. Magn., **MAG-26** 1485(1990).

The Magnetic Properties and Microstructures for FeMX (M = Mo, Ta X = N, C) Films.

D. H. Shin, W. Choi, H. J. Kim, S. Y. Nam

*Metallurgical and Material Science, Hong-Ik Univ.
72-1, Sangsu-Dong, Mapo-Gu, Seoul, 121-791 Korea*

D. H. Ahn

*Image and Media Lab. LG Electronics
16, Woomyeon-Dong, Seocho-Gu, Seoul 137-140 Korea*

(Received 14 September 1995, in final form 23 October 1995)

Magnetic properties of FeMoN, FeMoTaN, FeTaN and FeTaC films deposited by DC magnetron reactive sputter were investigated, and correlated with their microstructure. FeMoN films were not shown the soft magnetic properties, because of generated Fe₂Mo, Fe₃₋₂N and Fe₄N phases. Ta added films, however, effectively retarded the α -Fe grain growth and suppressed the generation of Fe nitrides or carbides during heat treatment. The soft magnetic properties of B_s : 15 kG, H_c : 0.25 Oe, μ' : 4000 (at 5 MHz), and B_s : 14.5 kG, H_c : 0.25 Oe, μ' : 2700 (5MHz) were observed in Fe_{78.8}Ta_{8.5}N_{12.7} and Fe_{75.6}Ta_{8.1}C_{16.3} films, respectively.