

FeTaNC 초미세결정박막의 반응가스 분압에 따른 자기특성 변화

고태혁 · 신동훈 · 김형준 · 남승의

홍익대학교 금속·재료공학과

서울시 마포구 상수동 72-1

안동훈

LG 전자 기술원 영상미디어 연구실

서울시 서초구 우면동 16번지

(1996년 2월 17일 받음, 1996년 7월 16일 최종수정본 받음)

반응가스의 분압과 압력비($P_{CH_4}/P_{CH_4}+P_{N_2}$)가 FeTaNC 박막의 연자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응가스분압 5%에서 가장 우수한 연자기특성을 나타내었는데 포화자속밀도는 N_2 가스와 CH_4 가스가 혼합($P_{CH_4}:20\% \sim 100\%$) 된 조성에서 15~17 kG의 높은 값을 나타내었으며 보자력과 투자율(5 MHz) 도 각각 0.3~0.5 Oe, 2000~4000의 값을 나타내었다. 또한, 반응가스분압 10%에서도 P_{CH_4} 이 30%에서 100%로 조성이 변함에 따라 포화자속밀도 15 kG, 보자력 0.18~0.4 Oe, 투자율(5 MHz) 2000~4000의 우수한 연자기 특성을 얻을 수 있었다. 반응가스분압 15%에서 포화자속밀도는 15 kG 정도로 일정하였으나 보자력과 투자율(5 MHz)은 $(P_{CH_4}/P_{CH_4}+P_{N_2}) < 0.5$ 구간에서 보자력 > 0.5 Oe, 투자율(5 MHz) < 1000 , $(P_{CH_4}/P_{CH_4}+P_{N_2}) > 0.5$ 구간에서 보자력 < 0.5 Oe, 투자율(5 MHz) > 1000 을 나타내었다. 반면 반응가스분압 20%에서는 과도한 반응가스 첨가에 의해 높은 보자력과 낮은 투자율을 나타내어 연자기특성을 얻을 수 없었다. 따라서 Ta 8%의 조성에서 반응가스분압이 20%에서 5%로 감소할수록 연자기특성이 크게 향상된 것으로 관찰되었다.

I. 서 론

최근 정보기록의 고속도화와 대용량화가 진행되는 가운데 [1, 2], 기존의 자기기록매체 헤드재료로 연구되어 온 Ferrite나 Sendust는 낮은 포화자속밀도(5~10 kG) 때문에 고밀도의 차세대 자기기록매체의 적용이 불가능한 실정이며, 따라서 새로운 공정의 개발과 함께 우수한 자기 특성의 박막형 헤드재료 개발에 관심이 집중되고 있다.

Metal-in-gap (MIG) 헤드는 gap부위에 자기특성이 우수한 금속 자성박막을 성막시킴으로써 고 보자력 메탈 테이프 매체에 사용이 가능한 헤드이다. 이에 사용되는 금속 자성박막으로는 높은 포화자속밀도값을 갖고 고주파 투자율이 높은 새로운 재료가 요구되고 있는데 이에 따라 연구되고 있는 재료중 대표적인 것이 Fe계 초미세결정박막이다 [3, 4, 5]. Fe-M-X로 표시되는 Fe계 초미세결정박막은 M 원소로써 X 원소인 C, N, O 등과 강한 결합성을 갖고 탄화물, 질화물, 산화물을 형성하는 천이금속인 IVA, VA 족 (Zr, Hf, Ta, Nb, V)을 사용하여 제조하게 된다 [6]. Fe계 박막은 높은 결정자기이방

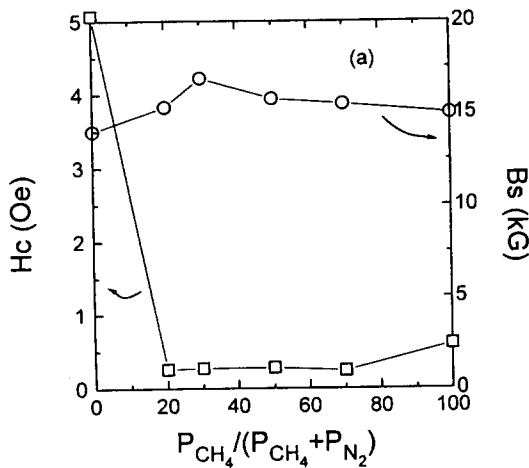
성과 자왜값을 갖고 있지만 Fe내에 거의 고용되지 않는 원소인 Zr, Hf, Ta 등이 sputtering을 통해 박막내에 C, N, O 원소 등과 첨가되어 열처리를 통해 결정립계로 확산, 석출물을 형성함으로써 Fe 결정의 결정립 성장을 효율적으로 억제하여 우수한 연자기특성이 나타나는 것으로 연구되고 있다 [7, 8].

이에 본 연구에서는 M 원소로 Ta, X 원소로는 N과 C를 이용하여 FeTaNC 4원계박막을 제조하였으며 N과 C의 양에 따른 자기적특성과 미세구조의 상관관계를 조사함으로써 연자기특성을 변화시키는 요인을 밝히고자 하였다.

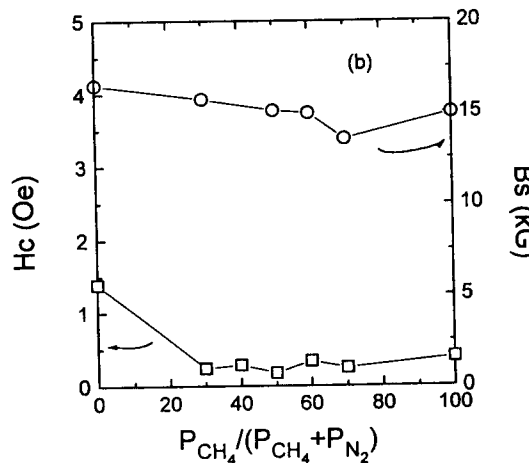
II. 실험 방법

두께 1 μm 의 FeTaNC 박막은 DC magnetron reactive sputtering에 의해 증착하였다. Ta의 조성은 Fe에 Ta chip의 갯수를 조절하는 복합타겟 방식을 이용하였으며 N과 C는 N_2 와 CH_4 반응가스를 사용하였다. 반응가스의 절대압력은 capacitance manometer를 사용하여 조절하였다. 박막제조 조건은 우수한 연자기 특성을 보이

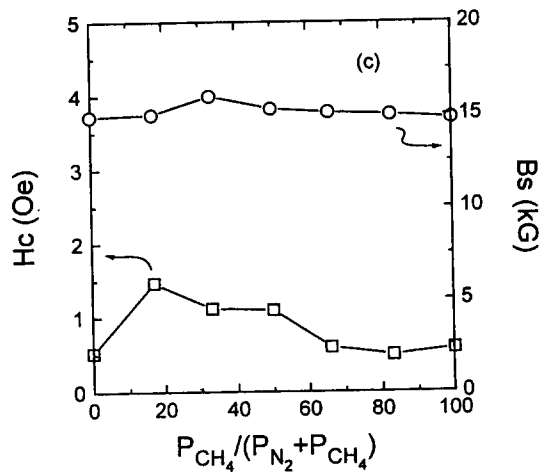
는 Ta 8 % [9]에서 반응가스분압을 5 %, 10 %, 15 %, 20 %로 변화시켰다. 이 때 각 반응가스분압에서 압력비($P_{CH_4} / P_{CH_4} + P_{N_2}$)를 변화시키면서 박막을 제조하였다. 진공도는 1×10^{-6} Torr, 작업압력은 1.5 mTorr, DC 전력은 200 W로 고정하였다. 기판은 Glass(Corning # 7059)를 사용하였으며 증착하는 동안 기판의 온도상승을 억제하기 위해 기판 holder를 수냉하였다. 제조된 박막은 MIG 헤드 제조공정중의 하나인 Glass bonding 단계에서 요구되는 500 °C에서 30분동안 진공 열처리를 행하였다. 포화자속밀도와 보자력, 그리고 이방성자계는 B-H loop tracer와 VSM(Vibrating Sam-



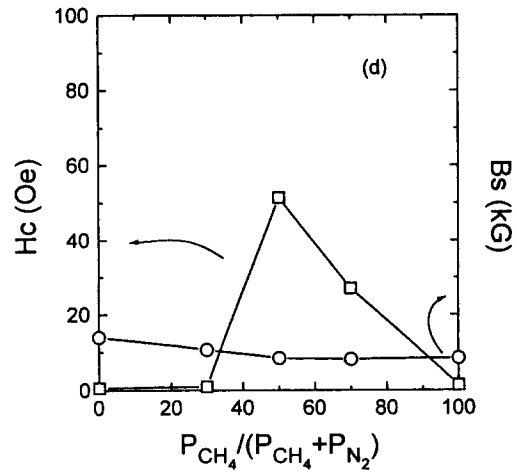
(a)



(b)



(c)



(d)

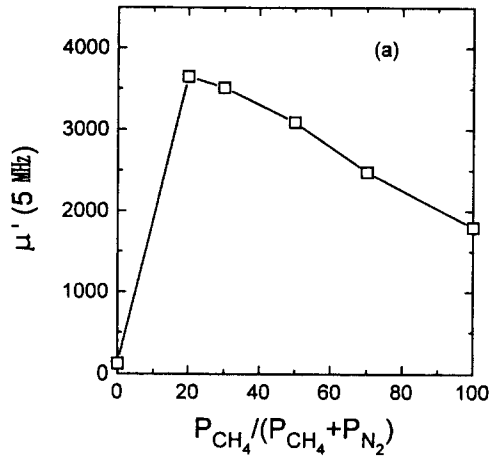
Fig. 1. Change of magnetic properties as a function of gas ratio for partial pressures at (a) 5 % (b) 10 % (c) 15 % (d) 20 %.

ple Magnetometer)을 사용하여 측정하였고 투자율 측정은 Figure-8 coil method를 사용하였다. 또한 Cu K α radiation을 이용한 X-선 회절분석으로 상변화를 관찰하였다.

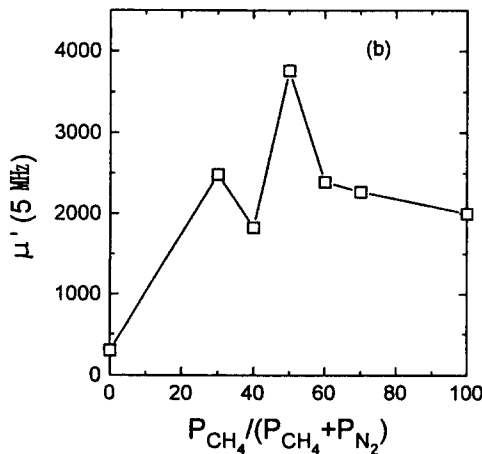
III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 반응가스분압을 5 %에서 20 %까지 변화

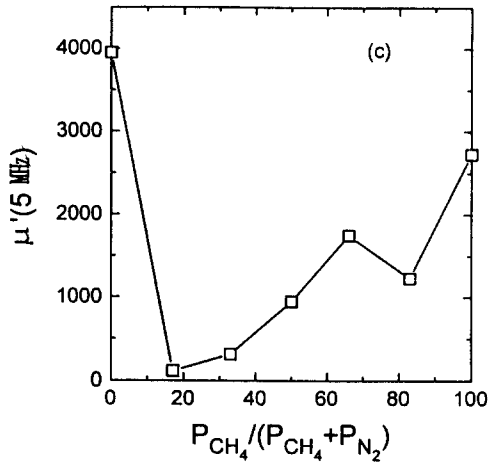
시킨 후 각각의 반응가스분압에서 포화자속밀도와 보자력을 압력비 ($P_{CH_4} / (P_{CH_4} + P_{N_2})$)의 변화에 따라 나타내었다. Fig. 1(a)의 반응가스분압 5%인 경우 P_{N_2} 100% 조성에서 보자력은 5 Oe 이상의 높은 값을 나타내었지만 CH_4 가스가 첨가됨에 따라 (P_{CH_4} : 20%~100%) 0.3~0.5 Oe로 급격히 감소하였다. 포화자속밀도는 P_{CH_4} 20%~ P_{CH_4} 100% 조성에서 15~17 kG의 높은 값을 나타내었다. 반응가스분압 10% (Fig. 1(b))에서도 P_{N_2} 100% 조성에서 1 Oe 이상의 높은 보자력을 나타내고 있지만 CH_4 가스가 첨가됨에 따라 반응가스분압 5%인 경우와 마찬가지로 감소하는 경향을 보였다. 즉, P_{CH_4} 30



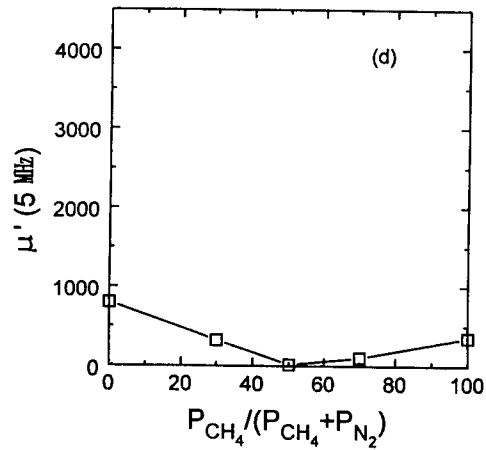
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Change of effective permeability as a function of gas ratio for partial pressures at (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20%.

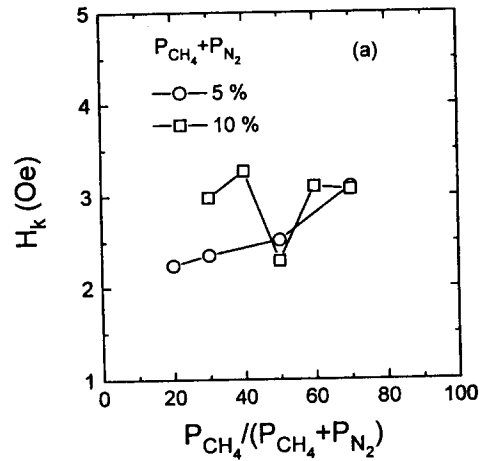
%에서의 0.3 Oe 정도의 낮은 보자력값은 P_{CH_4} 100% 조성까지 유지되었으며, P_{CH_4} 50% P_{N_2} 50% 조성에서 0.18 Oe의 최소값을 나타내었다. 포화자속밀도도 N_2 가스와 CH_4 가스가 혼합됨에 따라 15 kG의 높은 값을 나타내었다. Fig. 1(c)의 반응가스분압 15%에서의 포화자속밀도는 전영역에서 15 kG 정도로 반응가스분압 10%에서와 비슷한 결과를 보였지만 보자력은 다른 경향을

나타내었다. P_{N_2} 100 % 조성에서 0.5 Oe의 보자력은 N_2 가스와 CH_4 가스가 혼합되면서 압력비 ($P_{CH_4}/P_{CH_4} + P_{N_2}$) 가 0.5보다 작은 경우 (P_{N_2} 높은 구간)에서는 1 Oe 이상의 값을 나타내었고 압력비 ($P_{CH_4}/P_{CH_4} + P_{N_2}$) 가 0.5보다 큰 경우 (P_{CH_4} 높은 구간)에서는 0.5 Oe 이하의 낮은 값을 나타내었다. Fig. 1(d)의 반응가스분압 20 %에서는 N_2 가스와 CH_4 가스가 혼합됨에 따라 10~50 Oe의 높은 보자력과 10 kG 이하의 낮은 포화자속밀도를 나타내었다.

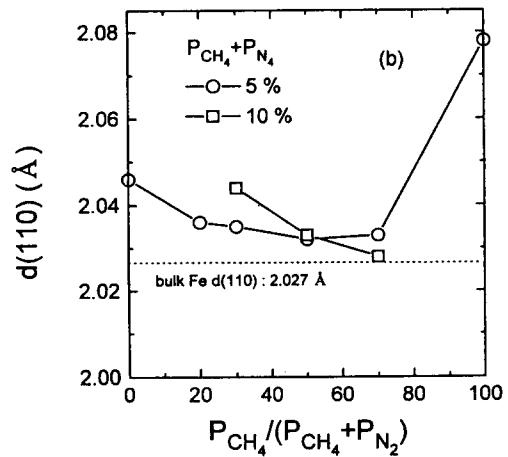
Fig. 2에는 5 MHz에서의 투자율을 나타내었다. 투자율은 보자력의 변화와 반비례하는 거동을 보이고 있는데 반응가스분압 5 % (Fig. 2(a))와 10 % (Fig. 2(b))인 경우 모두 P_{N_2} 100 % 조성에서는 500 이하의 낮은 투자율을 나타내었다. 하지만 CH_4 가스가 첨가된 P_{CH_4} 20 % ~ P_{CH_4} 100 % 조성에서의 값은 2000~4000이었고 P_{CH_4} 20 % P_{N_2} 80 % (반응가스분압 5 %) 조성과 P_{CH_4} 50 % P_{N_2} 50 % (반응가스분압 10 %) 조성에서 각각 3700, 3900의 최고의 투자율을 나타내었다. Fig. 2(c)의 반응가스분압 15 %에서는 P_{N_2} 100 % 조성에서 투자율 4000의 우수한 연자기특성을 나타내고 있지만 CH_4 가스가 첨가됨에 따라 1000이하로 급격히 감소하다가 상대적으로 P_{CH_4} 이 P_{N_2} 보다 높은 구간에서는 1000 이상을 나타내었다. 또한 P_{CH_4} 100 % 조성에서의 투자율은 2700이었다. Fig. 2(d)의 반응가스분압 20 %인 경우 보자력과 마찬가지로 투자율은 1000 이하로 연자기특성이 나타나지 않았다.

연자성재료에서 투자율은 자기이방성과 자왜가 낮을수록, 포화자속밀도가 높을수록 증가하게 된다 [10]. 일반적으로 포화자속밀도는 내재적 성질로서 조성과 결정립내 Fe원자의 배열의 함수이기 때문에 투자율변화 거동을 좌우하는 요소인 자기이방성을 살펴보는 것이 중요하리라 판단된다. 따라서 Fig. 3(a)에 이방성자계를 압력비 ($P_{CH_4}/P_{CH_4} + P_{N_2}$) 변화에 따라 나타내었다. 반응가스분압 5 %인 경우 압력비에 따른 이방성자계는 P_{CH_4} 이 증가함에 따라 2.24 Oe에서 3.1 Oe로 증가하는 경향을 보이고 있는데 이러한 값의 증가는 투자율과 반비례하는 경향을 나타내어 4000에서 2500으로 감소하였다. 반응가스분압 10 %에 대해서도 같은 경향을 보이고 있으며 3900의 최고의 투자율을 나타낸 P_{CH_4} 50 % P_{N_2} 50 % 조성에서 2.29 Oe의 가장 낮은 이방성자계를 나타내었다. 또한 Takahashi의 Fe-N계 연구 결과 [11]에 의하면, Fe내에 침입형 원자로 존재하는 N의 첨가에 의해 BCC에서 BCT로의 격자변형이 일어나게 되어 α -Fe(110)면간거리가 증가하는 격자팽창을 통해 결정립의 전체 자

기이방성에너지가 감소한다고 보고 되고 있으며, 본 실험에서도 α -Fe (110)면간거리를 통해 격자왜 ($\Delta d/d$) 값을 구한 결과 (Fig. 3(b)) 최고의 투자율을 나타낸 P_{CH_4} 20 % P_{N_2} 80 % (반응가스분압 5 %) 조성과 P_{CH_4} 50 % P_{N_2} 50 % (반응가스분압 10 %) 조성에서 각각 44 %, 0.3 %로 측정되었다.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Change of anisotropy field as a function of gas ratio for partial pressures. (b) Change of α -Fe(110) lattice parameter as a function of gas ratio for partial pressures.

이러한 자기적 특성과 미세구조와의 상관관계를 조사하기 위해 XRD를 통해서 상변화 관찰을 행하였다. 각각의 반응가스분압에서 N₂가스와 CH₄가스의 양을 서로 변화시키면서 얻은 회절 peak로써 Fig. 4의 반응가스분압 5%에서는 P_{N₂} 100% 조성에서 Fe-N계 화합물인 Fe₃N peak와 미세한 α-Fe peak이 관찰되었다. Fe₃N 생성물은 박막의 연자기특성을 저해하는 것으로 알려져 있는데 [12] 본 실험에서도 이 조성에서 보자력 5 Oe 이상, 투자율 500 이하의 낮은 값을 나타내었다. CH₄가스의 양이 증가함에 따라 α-Fe peak와 TaN, TaC 석출물 peak이 관찰되었고, Fe-N계 화합물은 나타나지 않았다. 반응가스분압 10%(Fig. 5)에서의 조성 P_{CH₄} 30% P_{N₂} 70%, P_{CH₄} 50% P_{N₂} 50%, P_{CH₄} 70% P_{N₂} 30%에서도 α-Fe peak와 TaN, TaC 석출물 peak이 관찰되었는데, 이러한 TaN(111), TaN(200)와 TaC(111), TaC(200) 석출물은 면간거리가 비슷하고 peak 자체가 broad하여 서로 구분하기는 힘들지만 열처리시 효과적으로 α-Fe의 결정립성장을 억제함으로써 우수한 연자기특성을 출현시키는 요인으로 판단되어지고 있다 [13]. Herzer [14]에 의하면 결정립이 큰 경우 자화는 결정립 내의 자화용이축을 따르게 되어 자화과정은 결정립의 결정자기이방성 K₁에 의해 결정되지만 결정립 크기가 작을 경우, 즉, 자기적 결합영역 이하로 감소하면 각 결정립의 자기모멘트를 서로 평행하게 하려는 결정립간의 교환상

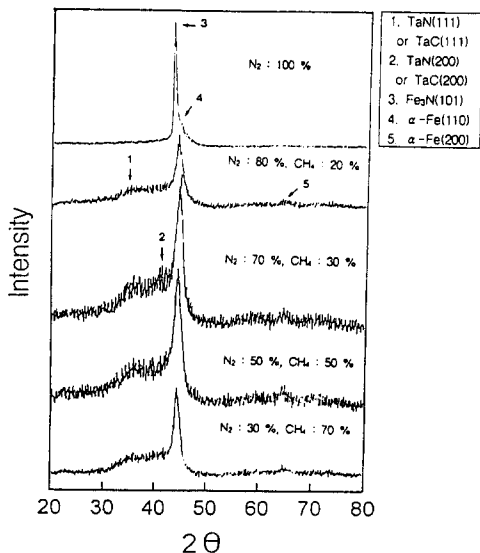


Fig. 4. XRD diffraction patterns for partial pressure of 5% anneals at 500°C.

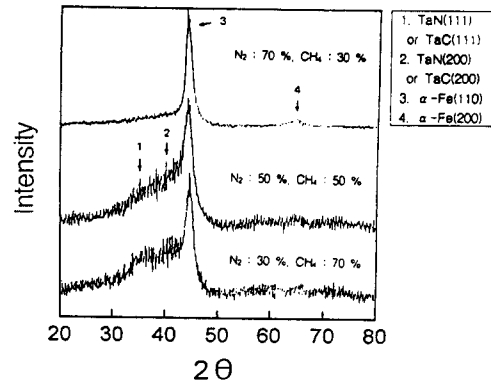


Fig. 5. XRD diffraction patterns for partial pressure of 10% anneals at 500°C.

호작용에 의해 자화는 결정립 내의 용이축을 따르는 것을 방해하여 실효결정자기이방성(K)의 효과는 평균화된 값으로 감소하게 된다는 것이다. 따라서 Fe 미결정재료와 같이 결정자기이방성이 큰 재료에서는 결정립의 미세화가 중요하게 되는데, 반응가스분압 5%와 10%인 경우 전체적으로 모든 압력비에서 500°C 열처리 결과 α-Fe(110) 면의 반가폭(Full Width at Half Maximum)으로 부터 구한 결정립 크기는 40~60 Å 정도였다.

Fig. 6은 반응가스분압 15%에 대한 결과로써 P_{N₂} 100% 조성에서 α-F peak 위치인 44.7°에서 낮은 각도로 많이 이동되고, 변형된 α-Fe peak이 관찰되었는데 이는 α-Fe 격자내에 N이 과다하게 들어가 있는 것으로 판단된다. 따라서 격자왜(Δd/d)를 측정해 본 결과 0.89%이었고 이러한 격자왜를 나타낸 조성에서 연자기 특성이 크게 향상되었다 [11]. N₂가스와 CH₄가스가 혼합된 P_{CH₄} 34% P_{N₂} 66% 조성에서는 α-Fe와 TaN, TaC peak 외에 Fe₄N(111)의 peak이 관찰되었는데, 이는 Ta와의 결합력이 C이 N보다 우세한 것으로 미루어 상대적으로 적은 양의 C이 TaC를 형성하고 Ta와 반응하지 않은 여분의 N이 Fe와 결합하여 생성되어진 것으로 판단된다 [9]. Fe₄N상은 FCC 구조를 갖으며 17 kG의 포화자속밀도를 나타내지만 연자기특성을 저해하는 상으로 보고 되고 있다 [15]. CH₄가스의 양이 증가함에 따라 Fe₃N이나 Fe₄N의 Fe-N계 화합물의 peak은 관찰되어지지 않았고 TaN이나 TaC peak은 미세하게 나타났다.

반응가스분압 20%에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 열처리온도 700°C에 대한 XRD로써 이 조

성에서는 과도한 반응가스 첨가에 의해 500 °C에서도 아직 연자기특성이 나타나지 않아 열처리온도를 증가시켜 보았다. 700 °C로 열처리한 결과, α -Fe와 ζ -TaC_{0.47}를 비롯한 Fe-C계 화합물등의 여러 상들이 생성되었고 자기특성을 측정한 결과 보자력 20~70 Oe, 포화자속밀도 10 kG 이하, 투자율 500 이하를 나타냄으로써 연자기특성을 얻을 수 없었다.

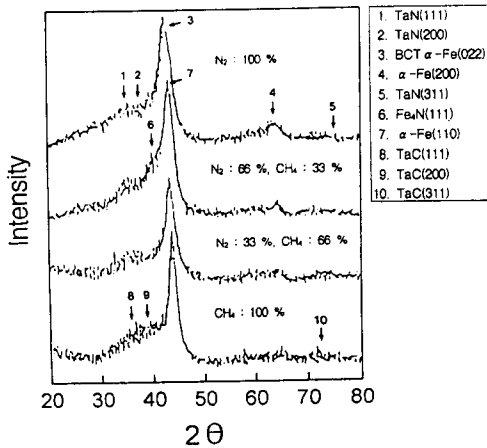


Fig. 6. XRD diffraction patterns for partial pressure of 15 % anneals at 500 °C.

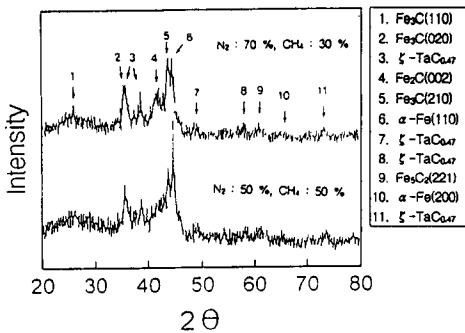


Fig. 7. XRD diffraction patterns for partial pressure of 20 % anneals at 700 °C.

IV. 결 론

DC magnetron reactive sputtering 방법에 의해 제조한 FeTaNC 박막의 반응가스분압에 따른 자기특성과 미세구조의 상관관계에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있

었다.

1. 자기적특성은 다음과 같은 차이를 나타내었다. 반응가스 분압이 낮은 5 %와 10 %인 경우 P_{CH₄} 20 %~P_{CH₄} 100 % 조성에서 15~17 kG의 높은 포화자속밀도와 0.2~0.5 Oe의 보자력을 나타내었으며, 투자율(5 MHz)은 2000~4000의 높은 값을 나타내었다. 반응가스분압이 증가한 15 %인 경우 P_{N₂} 100 % 조성에서 보자력 0.5 Oe, 포화자속밀도 15 kG, 투자율 4000의 우수한 연자기특성을 나타내었지만 CH₄ 가스가 첨가됨에 따라 보자력은 1 Oe 이상, 투자율(5 MHz)은 1000 이하로 감소하였다. 상대적으로 P_{CH₄} 이 P_{N₂} 보다 높은 구간에서는 보자력 0.5 Oe 이하, 투자율(5 MHz) 1000 이상을 유지하였으며 P_{CH₄} 100 % 조성에서의 투자율은 2700이었다.
2. 반응가스분압에 따른 자기적특성의 변화는 격자변형과 상변화차이에 기인하는 것으로 고찰되었다. 가장 우수한 연자기특성을 나타낸 P_{CH₄} 20 % P_{N₂} 80 % (반응가스분압 5%), P_{CH₄} 50 % P_{N₂} 50 % (반응가스분압 10 %)와 P_{N₂} 100 % (반응가스분압 15 %)의 조성에서 격자왜(Δd/d)는 각각 0.44 %, 0.3 %, 0.89 %이었다. 상변화차이를 나타낸 주요한 생성물은 Fe-N계 화합물인 Fe₃N과 Fe₄N으로 관찰되었으며 연자기특성을 저해하는 것으로 나타났다. α-Fe 결정립크기를 측정된 결과 40~60 Å의 크기를 나타내었는데 이러한 미세결정립형성은 XRD peak에서 관찰된 TaN와 TaC 석출물에 의한 결정립 성장 억제효과에 기인되는 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

[1] K. I. Arai, K. Ishiyama, J. Magn. Mater., 133 (1994) 233.
 [2] M. Hayakawa, J. Magn. Mater., 134 (1994) 287.
 [3] H. Hoffmann, J. Appl. Phys., 35(6) (1964) 1790.
 [4] M. Takahashi and T. Shimatsu, J. Magn. Mater., 101 (1991) 11.
 [5] G. Herzer, J. Magn. Mater., 112 (1992) 258.
 [6] K. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Magn. Soc. Jpn., 15 (1991) 371.
 [7] M. Shimatsu, M. Takahashi and T. Wakiyama, J. Magn. Soc. Jpn., 13 (1989) 577.
 [8] K. Nago, H. Sakakima, K. Ihara and K.

- Osano, IEEE Trans. Magn., MAG-28, (1992) 2943.
- [9] 신동훈, 최운, 안동훈, 김형준, 남승의, 한국자기학회지, 5(5), (1995) 874.
- [10] S. Chikazumi and S. H. Charap, Physics of Magnetism, John Wiley and Sons, New York, (1964) pp. 292..
- [11] M. Takahashi and T. Shimatsu, IEEE Trans. Magn., MAG-26, (1990) 1485.
- [12] A. Morisako, K. Takahashi, M. Matsumoto and M. Naoe, J. Appl. Phys., 63(8), (1988) 3230.
- [13] N. Hasegawa and M. Saito, J. Magn. Mater., 103 (1992) 274.
- [14] G. Herzer, IEEE Trans. Magn., MAG-26, (1990) 1397.
- [15] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita, 일본응용자기학회, 14 (1990) 547.

Soft Magnetic Properties of FeTaNC Nanocrystalline Thin Films

T. H. Koh, D. H. Shin, H. J. Kim, S. E. 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 17 February 1996, in final form 16 July 1996)

Magnetic properties and microstructures of FeTaNC thin films, which were deposited by magnetron reactive sputtering method, were investigated as a function of CH₄ and N₂ gas partial pressures. Magnetic properties of FeTaNC films depended on total reactive gas pressure as well as CH₄/N₂ pressure ratios. For reactive gas partial pressures of 5~10 %, optimum magnetic properties were observed in the FeTaNC films with proper CH₄/N₂ ratio. On the other hand, at 15 % of gas partial pressure, FeTaN and FeTaC films showed superior properties to FeTaNC films. Above 15 %, the magnetic properties of films rapidly degraded due to an excess incorporation of C and/or N atoms. Excellent soft magnetic properties of 17 kG of B_s, 0.3 Oe of H_c, and 4000 of μ' (at 5 MHz) were obtained in the FeTaNC films. High permeabilities of FeTaNC films could be explained by the Fe lattice distortion caused by N atoms, hence reduction of magnetic anisotropy. While precipitated TaN and TaC particles effectively suppress the growth of α -Fe grains leading to a good soft magnetic properties, FeN and FeC phases such as Fe₃N, Fe₄N, Fe_xC have detrimental effects.