

FeZrN/SiO₂ 연자성 다층 박막의 자기적 성질

김택수 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

Magnetic Properties of FeZrN/SiO₂ Soft Magnetic Multilayer Thin Films

T. S. Kim and C. O. Kim

Dept. of Materials Engineering Chungnam National University,

305-764, Daejeon, Korea

초 록 RF magnetron reactive sputtering법으로 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}/SiO₂(250 Å) 다층 박막을 FeZrN의 두께를 변화시키면서 제조하고, 제조된 박막을 진공 열처리하여 열처리 온도에 따른 포화자화, 보자력, 고주파에서의 투자율 그리고 열적 안정성을 조사하였다. Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}/SiO₂(250 Å) 다층 박막은 FeZrN의 두께가 800 Å 이상일 때 좋은 연자성을 나타내었다. Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}(800 Å)/SiO₂(250 Å) 다층 박막을 450°C로 열처리 했을 때 포화자속밀도 (1.08 T), 보자력 0.41 Oe, 1 MHz에서의 실효 투자율은 3000이상의 연자성을 나타내었다. 그 이유는 X-선 회절 분석 결과 열처리에 의해서 ZrN 미결정이 석출하여 α-Fe 결정 성장이 억제되어 우수한 자기적 성질이 나타난다고 판단된다. 이때 α-Fe 입자 크기는 40~50 Å, ZrN의 입자 크기는 10~15 Å이다. 그리고 실효 투자율의 주파수 의존성에서 단층막에서는 5 MHz 이상에서 실효 투자율이 급격히 감소하는 경향을 보였으나, 다층막에서는 40 MHz까지 실효 투자율이 1600이 되어 고주파에서의 연자성이 개선되었다.

Abstract Thin films of Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}/SiO₂(250 Å) were fabricated by RF magnetron reactive sputtering method. The saturation magnetization and coercivity as a function of annealing temperature and thickness of Fe-Zr-N, effective permeability at high frequencies, and thermal stability were investigated. Film of Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}(800 Å)/SiO₂(250 Å) was annealed at 450°C. These films exhibited magnetic softness with saturation flux density of 1.08 T, coercivity of 0.41 Oe and effective permeability about 3000 at 1 MHz. It is assumed that a good magnetic softness is obtained because grain growth of α-Fe is prohibited due to the precipitation of ZrN nanocrystals. This is confirmed by X-ray diffraction method. The grain sizes of α-Fe films turned out to be 40~50 Å and the grain sizes of ZrN nanocrystals were 10~15 Å. Effective permeability of FeZrN single-layer film showed the tendency to decline rapidly when frequency is over 5 MHz. Multilayer film was improved in high frequency softness so that its effective permeability is 1600 up to the frequency of 40 MHz.

1. 서 론

최근 자기 기록 분야에서 2000 Oe 이상의 고보자력을 갖는 기록 매체가 도입되고 있다. 고보자력 기록 매체에서 자화 반전을 시키기 위한 헤드 재료는 고포화 자속 밀도가 필요하다. 또한 자기 헤드의 재생 출력을 높이기 위해서는 고주파에서 고투자율을 갖는 것이 요구된다. 현재 사용되고 있는 퍼머로이(permalloy) 합금이나 샌더스트(sendust) 합금은

투자율은 높으나 포화 자속 밀도가 10 kG 정도로 낮아 고보자력 매체에 대응하기에는 불충분하다. 또한 고온의 유리 용착(glass bonding) 과정이 포함된 헤드 공정에 적용하기 위해서는 550°C까지 연자기 특성이 열화되지 않는 내열성을 갖추어야 한다. 따라서 최근에는 결정 자기 이방성 및 자왜값은 크지만 고포화 자속 밀도를 나타내는 Fe-TM(Zr, Hf, Ta)에 (N, B, C) 등을 첨가하여 결정립 미세화에 따른 실효 결정 자기 이방성(K)의 감소

와 국소 이방성 분산의 감소 효과에 의해 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe계 미결정 박막에 대한 연구가 진행되고 있다^{1~6)}. 이러한 Fe-Zr-N 단층막이 좋은 연자기적 특성을 보이지만, 고주파에서의 연자기적 특성을 개선시키기 위해서 일반적으로 박막의 다층화가 시도되고 있다. 특히 그 중간층이 비자성 절연체인 경우에는 자성층 간의 정자기적 결합(magnetostatic coupling)을 일으켜 자구 구조를 제어할 수 있고, 두께가 감소되는 효과로 인하여 고주파에서의 와전류 손실이 감소되어 고주파 특성을 향상시킬 수 있다^{7~10)}

본 연구에서는 고포화 자속 밀도와 고주파에서의 고투자율을 나타내는 FeZrN/SiO₂계 연자성 박막을 FeZrN의 두께를 변화시키면서 제조하고, 제조된 박막을 진공 열처리하여 열처리 온도에 따른 자기적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

RF magnetron reactive sputtering으로 박막을 제조하였으며, 타겟트는 직경 4 inch인 순도 99.9%의 SiO₂와 Fe_{89.5}Zr_{10.5} 합금 타겟트를 사용하였다. Fe-Zr-N은 스퍼터 챔버내에 Ar과 N₂를 혼입하고 총가스유량(Ar+N₂)과 질소 유입량을 5%로 하고 박막 두께는 스퍼터링 시간을 조절하여 성막하였다. 이때 스퍼터링 조건은 투입 전력 300W, Ar+N₂ 가스 압력 6mTorr로 하였다. 중간층인 SiO₂는 투입 전력 90W, Ar 압력 6 mTorr로 250Å로 성막하였다. 그리고 진공 열처리시 막외부로의 질소 방출 억제를 목적으로 보호층 SiO₂를 투입 전력 90W, Ar 압력 6 mTorr로 1000Å 정도 성막하였다. 기판은 Corning glass (#7059)를 사용하였으며, 열처리는 5×10⁻⁶Torr 이하의 진공에서 각각 350, 450, 550, 650°C로 한시간 동안 행하였다.

박막의 포화자속밀도와 보자력은 진동 시료형 자속계(VSM)로 측정하였으며 실효 투자율은 웨라이트 코아법을 사용하였다.

박막의 결정 구조와 결정립의 크기 및 미세조직은 X선 회절과 SEM을 이용하여 분석하였으며, 막의 조성은 EPMA(electron probe micro analysis)와 Si 웨이퍼 위에 시료를 약 900Å 증착하여 RBS로 분석하였다.

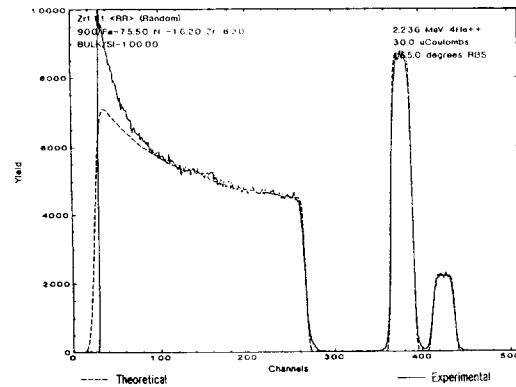


Fig. 1. The RBS analysis of Fe-Zr-N thin film.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 N₂ 분압이 5%, Ar+N₂ 가스 압력 6 mTorr에서 증착한 Fe-Zr-N 합금박막의 RBS 분석 결과이다. Fe-Zr-N 박막은 비정질과 결정질의 경계 조성인 Fe₇₂₋₇₆Zr₇₋₁₀N₁₅₋₁₈의 조성범위에서 연자성을 나타낸다고 보고되고 있다^{11~14)}. 자성층인 Fe-Zr-N 합금 박막의 조성이 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}임을 알 수 있다. 이러한 단층 박막은 열처리 온도 450°C, 두께 1.2μm에서 포화자속밀도 1.6 T, 1MHz에서의 실효 투자율은 3000 이상의 연자성을 나타내고 열처리 온도 550°C까지도 투자율 2500 정도의 열적 안정성을 나타내었다.

Fig. 2는 450°C에서 열처리한 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}/SiO₂(250Å) 다층 박막에서 Fe-Zr-N 박막의 두께에 따른 포화 자속 밀도, 보자력 및 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 포화 자속 밀도는 FeZrN 박막의 두께가 증가할수록 포화 자속 밀도가 증가한다. 이는 일반적으로 예상할 수 있는 사실이며 이들 다층박막의 포화 자속 밀도는 단층박막에 비하여 낮은 1.08 T정도를 나타내고 있다. 보자력은 FeZrN 박막의 두께가 증가할수록 감소하다가 800Å 이상에서는 거의 일정하다. 실효 투자율은 FeZrN 박막의 두께가 증가할수록 800Å 이상에서는 3000으로 거의 일정하다. 이와같이 400Å에서 연자기 특성이 나쁜 이유는 중간층에 비하여 자성층의 두께가 얇아지면 자성층간의 정자기적 결합이 감소하여 다층화 효과를 기대할 수 없기 때문이다^{15, 16)}.

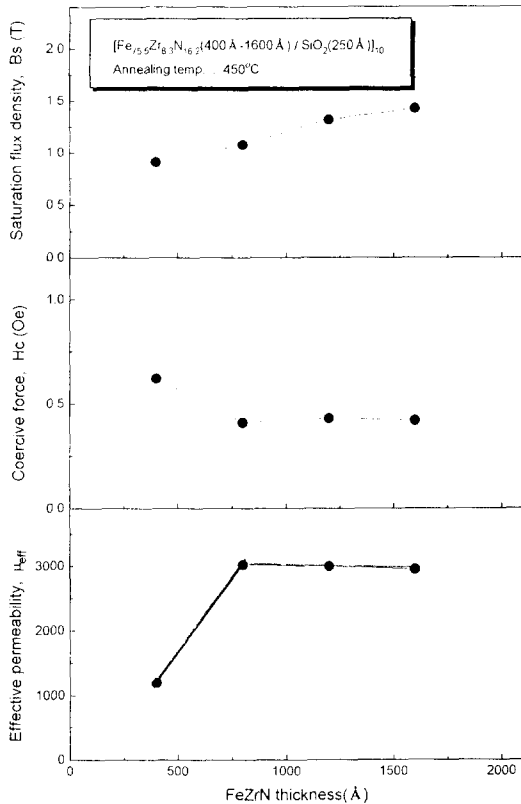


Fig. 2. Saturation flux density, coercive force and effective permeability(1 MHz) as a function of FeZrN layer thickness.

Fig. 3은 질소 분압 5%에서 제조한 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}(800 Å)/SiO₂(250 Å) 다층 박막에서 열처리 온도에 따른 포화 자속 밀도, 보자력 및 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 포화 자속 밀도는 증착된 상태에서는 0.81 T 정도의 값을 보이다가 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행되어 450°C에서 1.08T로 증가하고 그 이상의 온도에서는 거의 일정하다. 보자력은 열처리 온도가 350°C까지는 0.6 Oe로 일정하다가 450°C에서 0.41Oe로 감소하고 그 이상의 온도에서는 급격히 증가한다. 실효 투자율은 450°C에서 3031 값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하여 보자력과 거의 반비례하는 경향을 나타내고 있다. 이렇게 450°C에서 우수한 연자기 성질이 나타나는 이유는 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}(800 Å)/SiO₂(250 Å) 다층 박막이 증착된 상태에서는 비정질 또는 비정질과 결정질이 혼재되어 있는 구조에서 열처리 온도가 상승함에 따라 결정화가 이루어질

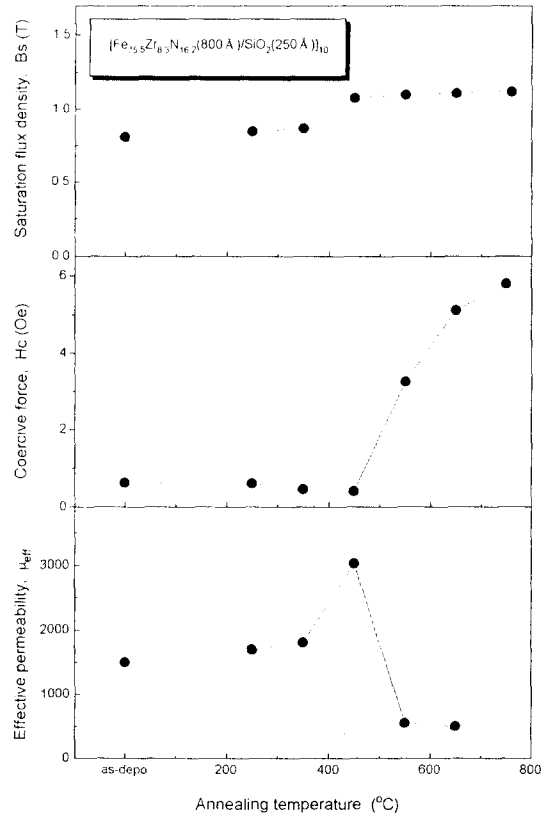


Fig. 3. Saturation flux density, coercive force and effective permeability(1 MHz) as a function of annealing temperature.

때 미결정 ZrN의 석출에 의해 α-Fe 상의 성장이 억제되어 나타난다고 판단된다. 그리고 550°C에서는 결정립이 성장함에 따라 부분적으로 계면에서의 확산이 일어나 자성층에 대한 산소확산이 일어나 연자기 특성이 열화되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 질소 분압 5%에서 제조한 Fe_{75.5}Zr_{8.3}N_{16.2}(800 Å)/SiO₂(250 Å) 다층 박막에서 SEM으로 관찰한 열처리 온도에 따른 단면 구조 사진이다. 증착된 상태에서는 비정질 구조에 가깝기 때문에 아주 깨끗한 단면 구조를 볼 수 있으며, 450°C에서는 아주 미세한 결정입자가 형성되어 있음을 확인할 수 있고 계면에서의 상호 확산은 보이지 않았으며, 550°C에서는 결정입자가 상당히 성장되어 있고 입자 성장에 의한 부분적으로 계면에서의 상호 확산을 확인할 수 있다. 또한 전체 다층 박막에서의 열처리 온도에 관계없이 균일한 적층구조를 관찰할 수 있다.

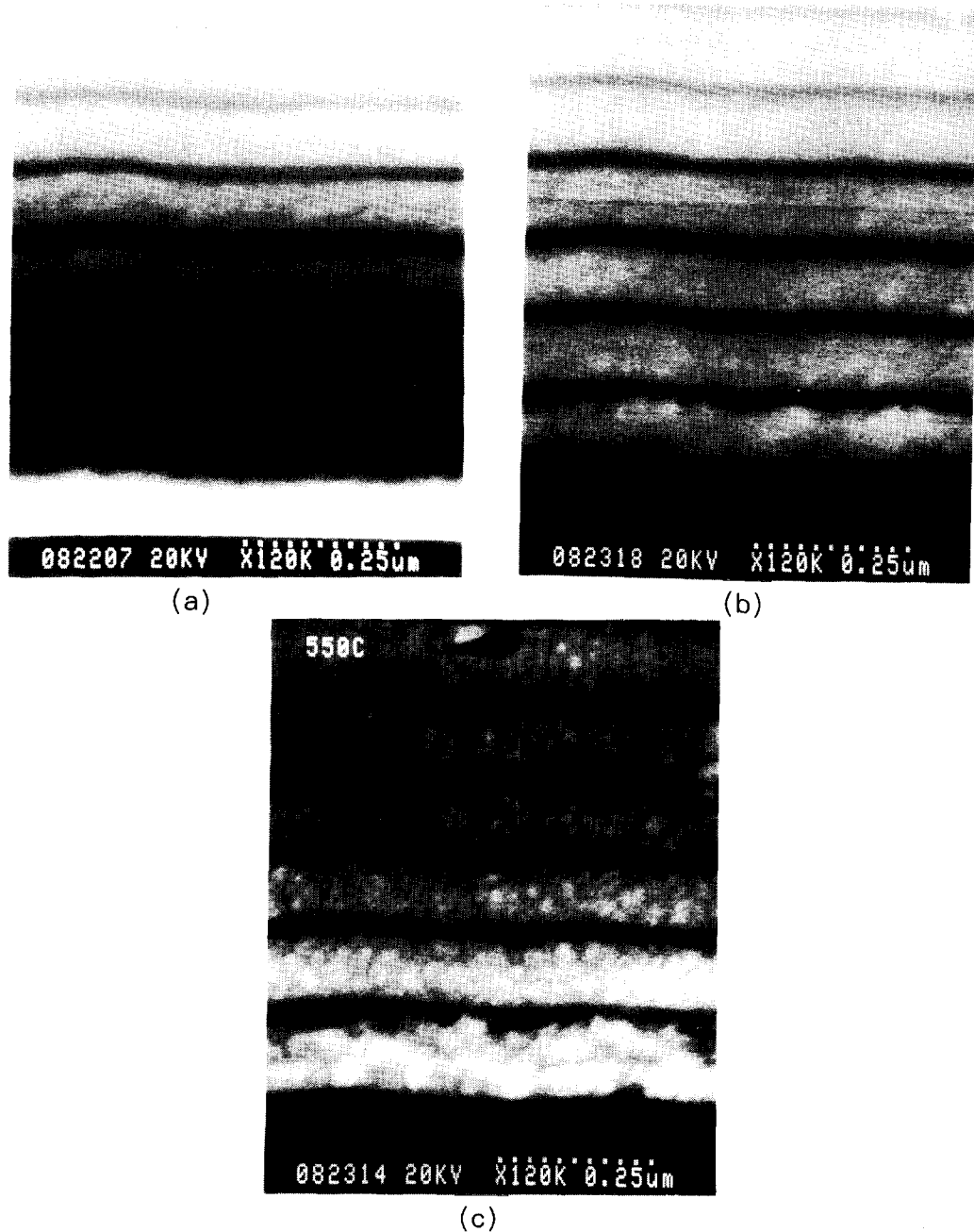


Fig. 4. Cross sectional SEM images of $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}$ multilayer films. (a) as-depo. (b) 450°C (c) 550°C

Fig. 5는 450°C에서 열처리한 $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}$ (800 Å)/ SiO_2 (250 Å) 다층 박막의 주파수 변화에 따른 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다. FeZrN 단층막에서의 실효 투자율은 주파수가 5MHz까지는 3000 정도의 값을 유지하지만 그 이상의 주파수에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}$ (800 Å)/ SiO_2 (250 Å) 다층 박막에서는 40 MHz

까지 투자율이 1600 정도의 값을 보여 단층막에서의 급격한 감소는 보이지 않아 고주파에서의 자기적 특성이 개선된 것으로 보인다. 이러한 이유는 다층박막에서 중간층이 비자성 절연체인 경우에는 자성층간의 정자기적인 결합을 일으켜 자구 구조를 제어할 수 있고, 두께가 감소하는 효과로 인하여 고주파에서의 와전류 손실이 감소하여 고주파 특성이 향상

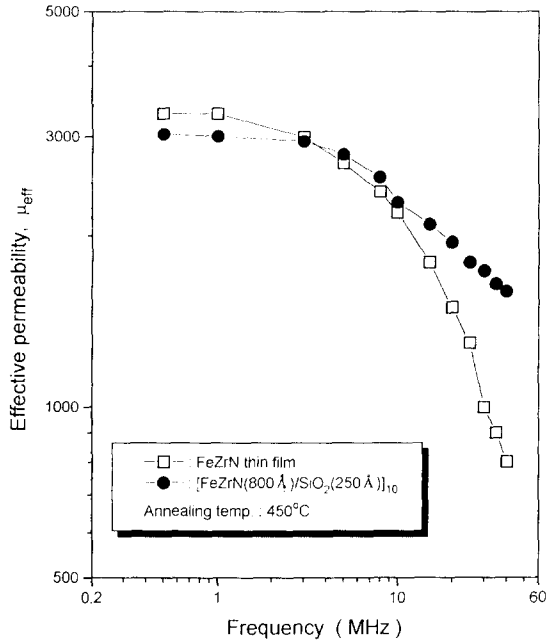


Fig. 5. Frequency characteristics of effective permeability for the Fe_{75.5}Zr_{8.3}Ni_{16.2}/SiO₂ multilayer films.

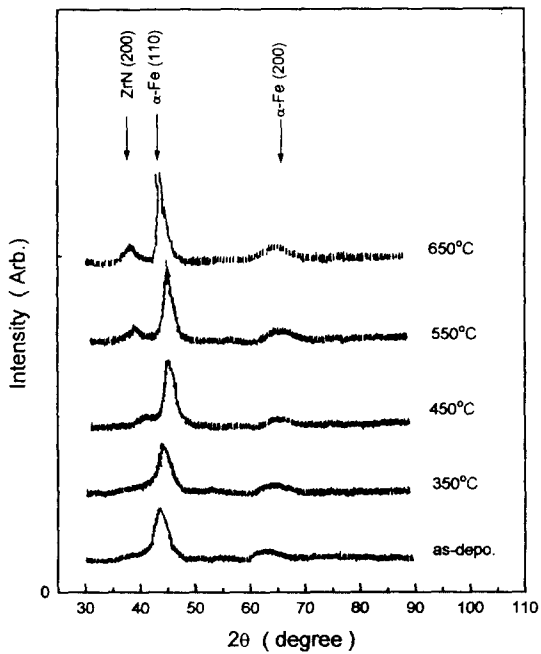


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Fe_{75.5}Zr_{8.3}Ni_{16.2}/SiO₂ films as a function of annealing temperature.

되었다고 판단된다.

Fig. 6은 열처리 온도에 따른 Fe_{75.5}Zr_{8.3}Ni_{16.2}

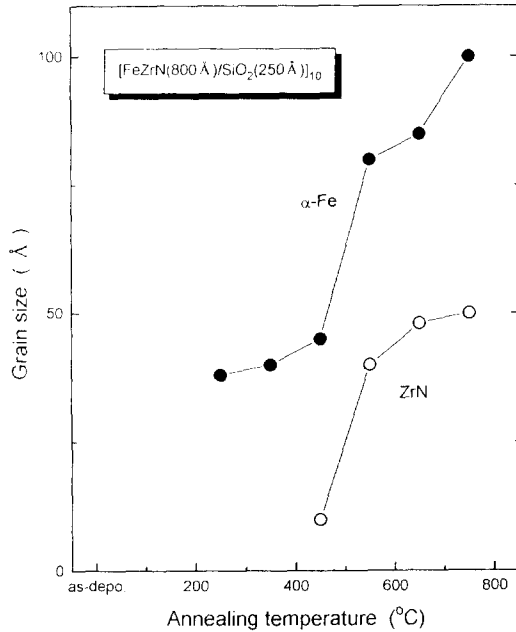


Fig. 7. Dependence of grain on the annealing temperature of Fe_{75.5}Zr_{8.3}Ni_{16.2}/SiO₂ multilayer film.

(800 Å)/SiO₂(250 Å) 다층 박막의 X-선 회절 패턴의 변화를 나타낸 것이다. 증착된 상태에서는 43°~44° 부근에 폭이 넓은 피크가 관찰되어, 비정질 또는 비정질과 결정질이 혼재한 상태를 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 α-Fe(110)의 피크가 서서히 증가하고, 450°C 이상에서 ZrN(200)이 나타나기 시작한다. Fe와 Zr, Fe와 N의 화합물이 보이지 않고, N은 Zr과 우선적으로 결합하고 있다고 생각된다. 또 α-Fe의 반가폭을 살펴보면 250~450°C 사이에는 급격한 감소는 보이지 않아, 50 Å 미만의 입경을 유지하고 있다. 이러한 이유는 온도의 상승을 동반하는 결정화 과정은 완만하고, 그 사이 α-Fe의 미결정상과 비정질상으로부터 석출한 ZrN이 혼재하는 미결정 구조가 유지된다고 생각된다. 이러한 이유 때문에 450°C까지 안정한 연자기 특성을 이룰 수 있다. 550°C에서는 250~450°C에서 일어나는 경향을 벗어나 α-Fe 피크의 반가폭이 급격히 감소하였고, ZrN의 피크도 보다 뚜렷하게 되었다. 이러한 사실로부터 550°C에서 α-Fe와 ZrN의 입경이 커진다고 생각할 수 있고, 그것이 연자기 특성의 열화에 관계가 있다고 판단된다.

그림 7은 $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}(800\text{Å})/\text{SiO}_2(250\text{Å})$ 다층 박막에서 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴의 $\alpha\text{-Fe}$ (110)와 ZrN 면의 반가폭으로 부터 계산한 결정립의 크기를 나타낸 것이다. 그림에서 $\alpha\text{-Fe}$ 와 ZrN의 결정립 크기는 450°C 까지는 각각 $40\sim 50\text{Å}$, $10\sim 15\text{Å}$ 이고, 550°C 이상에서는 각각 $80\sim 100\text{Å}$, $45\sim 55\text{Å}$ 이다. 따라서 우수한 연자기 성질을 갖기 위해서는 결정립 크기가 $\alpha\text{-Fe}$ 는 50Å 미만, ZrN은 15Å 미만을 갖어야 한다.

4. 결 론

RF magnetron reactive sputtering 장치를 이용하여 $\text{Ar}+\text{N}_2$ 혼합가스와 Ar 분위기에서 $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}/\text{SiO}_2(250\text{Å})$ 다층 박막을 제조하였다. 박막 제조시 FeZrN의 두께를 변화시키면서 제조하고, 제조된 박막을 진공 열처리하여 열처리 온도 변화에 따른 자기적 성질을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}/\text{SiO}_2(250\text{Å})$ 다층 박막은 FeZrN의 두께가 800Å 이상일 때 좋은 연자성을 나타내었다.

2) 가장 우수한 연자기적 성질을 나타내는 $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}(800\text{Å})/\text{SiO}_2(250\text{Å})$ 다층 박막은 450°C 로 열처리 했을 때 포화자속밀도 (1.08 T), 보자력 0.41 Oe, 1 MHz에서의 실효 투자율은 3000 이상의 연자성을 나타내었다. 그리고 실효 투자율의 주파수 의존성에서 40 MHz까지 실효 투자율이 1600이 되어 고주파에서의 연자성이 개선되었다.

3) $\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{8.3}\text{N}_{16.2}(800\text{Å})/\text{SiO}_2(250\text{Å})$ 다층 박막을 550°C 로 열처리 했을 때 결정 입자가 상당히 성장되어 있고 입자 성장에 의한 부분적으로 계면에서의 상호 확산에 의해서 연자성이 열화되었다.

참 고 문 헌

1. N. Hasegawa and M. Satio, J. Magn. Soc. Jpn., **14**, 313 (1990)
2. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamachi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044 (1988)
3. N. Nakanish, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 371 (1991)
4. N. Nakanish, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Appl. Phys., **70**(10), 6244 (1991)
5. K. Nago, H. Sakakima and K. Oscano, IEEE trans. Magn., Mag-28(5), 2943 (1992)
6. K. Terunuma, H. Kawashima and K. Terazono, J. Magn. Soc. Jpn., **16**, 257 (1992)
7. J.S.Y. Feng and D.A. Tompson, IEEE Trans. Magn. **13**, 1521 (1977)
8. Y. Nagai and M. Senda, J. Appl. Phys., **64**, 4180 (1988)
9. J.I. Guzman, P.V. Koeppe and M.H. Kryder, IEEE Trans. Magn. **24**, 3069 (1988)
10. N. Kataoka, T. Shima and H. Fujimori, J. Appl. Phys., **70**, 6283 (1991)
11. G. Betz and G.K. Wehner, "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Applied Physics, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1983), Chap. 2.
12. Noriaki Taneko, Yutaka Shimada and C. Miyakawa, Jap. J. Appl. Phys., **30**(8), 1687 (1991)
13. N. Taneki, Y. Shimada, K. Fukamichi and C. Miyakawa, Jap. J. Appl. Phys., **30**(2A), L195 (1991)
14. Y. Iitake and Y. Shimada, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 361 (1991)
15. J.C. Slonzewaki, J. Appl. Pyhs., **37**, 1286 (1966)
16. M. Masuda, T. Utsunomiya, T. Fuji and S. Uchiyama, Jpn. J. Appl. Phys., **11**, 1783 (1972)