미결정 FeZrN 박막의 자기특성 및 내식성에 미치는 Cr 첨가 효과

김태영 · 강남석 · 송기창 · 조삼제 · 안동훈
(주)금성사 영상미디어연구소
서울시 서초구 우면동 16, 137-140

(1994년 5월 9일 받음, 1994년 6월 11일 최종수정본 받음)

스퍼터방식으로 제조한 FeZrCrN 미결정박막의 질소 유입량의 변화와 Cr 첨가량 변화에 따라 연자기특성과 내반응성 및 내식성을 조사하였다. 질소 유입량 증가에 따라 포화자속밀도는 감소하고 적절한량(질소 유입량 3%)의 질소가 유입 되었을때 열처리후에도 이방성 분산 감소효과 등에 의하여 우수한 연자기특성이 출현 하였으며, 이때 보자력은 0.4 Oe, 투자율은 5MHz에서 2600 정도를 나타내었다. FeZrN 박막에 Cr을 7.5 at. % 정도 첨가하였을 때 포화자속밀도는 12.5 kg까지 감소하였지만 양호한 연자기특성이 그대로 유지되었고 Cr 첨가에 의해 현저한 내식성의 향상과 접합 glass와의 내반응성의 개선이 있었다.

Ⅰ. 서 론

최근, 자기기록 재생장치의 고밀도화에 따라 고보자력을 갖는 기록매체가 사용되게 되었으며 이러한 매체에 대응하여 자기헤드는 Gap 부위에 연자기특성이 우수한 금속박막을 입힌 MIG (Metal In Gap) type이 사용되고 있는 실정이다. 이러한 MIG 헤드에 사용되는 금속박막은 고포화자속밀도(Bs)가 필요하고 자기헤드의 재생출력을 높이기 위해서는 고투자율을 갖는 것이 중요하다. 또한 고온의 유리융착(glass bonding) 과정이 포함된 헤드공정에 적용하기 위해서는 높은 열적안정성과 접합 glass와의 내반응성 및 헤드의 신뢰성 확보를 위하여 내식성 또한 요구되고 있다. 결정자기이방성 및 자왜가 적어서 우수한 연자기특성이 출현하는 비정질재료인 경우 열적안정성을 위해 첨가된 다수의 비자성원소로 인하여 고포화 자속밀도의 획득에는 한계가 있다. 따라서 최근에는 결정자기이방성 및 자왜값은 크지만 높은 포화자속밀도를 나타내는 Fe에 미세결정화 촉진원소(C, N, B, etc.)를 첨가하여 결정립 미세화에 따른 실효결정자기이방성 〈K〉의 감소와 국소이방성분산의 감소효과에 의해 우수한 연자기특성이 출현하는 Fe계 미결정 박막 및 리본에 대한 연구가 활발히 진행중이다[1-6]. Fe계 미결정 박막에 있어 통상 Fe에 C를 첨가할 경우 고온의 열적안정성과 우수한 연자기특성이 출현하지만 내식성이 현저하게 열화되고[7], 질소를 첨가할 경우에는 효과적으로 내식성에 개선되고 박막의 강도도 증가되는 결과가 보고되고 있다[8, 9].

본 연구에서는 양호한 연자기특성이 출현하고 상대적으로 Fe-M-C (M = Ta, Hf, Zr, etc.) 계에 비하여 내식성이 우수한 것으로 알려진 FeZrN 박막에 Cr을 첨가하여 연자기특성 변화의 고찰과 더불어 접합 glass와의 내반응성 및 박막의 내식성 평가를 통하여 실제 자기헤드 코아재료로써의 적합성 여부를 조사하였다.

Ⅱ. 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron reactive sputtering으로 박막을 제조하였으며, target은 FeZr 합금 target 위에 Cr 칩을 배치하였고 스퍼터 챔버내에 Ar 가스와 질소가스를 혼입하고 총 가스유입량(Ar + N_2)과 질소유입량을 조절하여 박막내의 질소함량을 변화시켰으며 총가스압력 3 mTorr에서 2 μm 내외의 박막을 성막하였다. 기판은 glass (Corning, # 7059)를 사용하였으며 열처리시 산화방지 및 막외부로의 질소방출 억제를 목적으로 SiO_2를 피복한 후 질소 분위기에서 무자장 조건에서 열처리를 수행하였다. 박막의 보자력은 B-H loop tracer로, 포화자속밀도는 VSM, 투자율은 8자 코일법(1~100 MHz)을 이용하여 측정하였고 박막의 구조 및 미세조직은 XRD를 통하여 분석하였으며 막의 조성은 질소분석을 위하여 RBS로 분석한 표준시편을 기준으로하여 XPS로 분석하였다. 또한 Cr 첨가로 인한 박막의 내식성 개선여부를 알아보기 위해 5% NaCl (50℃) 수용액에서 시간에 따른 포화자속 밀도의 감소폭을 측정하였으며 내반응성은 glass bonding 온도(550℃)에서 막막과 접합 glass와의 계면 관찰을 통하여 평가하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 질소유입량에 따른 자기특성의 변화

Fig. 1은 양호한 연자기특성이 출현하는 3mTorr의

sputtering 압력에서 $(Fe_{81.5}Zr_{10.5}Cr_8)-N$ 박막의 N_2 flow ratio (N_2 flow / Ar flow + N_2 flow)에 따른 박막의 조성변화로써 N_2 flow 량이 증가함에 따라 막내의 상대적인 질소함량은 증가하였으며 Fe의 조성 감소폭이 Zr, Cr 감소폭에 비하여 큰데 이것은 스퍼터 챔버내로의 N_2 유입량의 증가함에 따라 target에서의 각 성분원소의 상대적인 스퍼터 yield의 변화 또는 기판에 부착시각원소 상호간의 친화력 정도의 차이에 기인한 것으로 여겨진다. Fig. 2는 N_2 flow 량에 따른 박막의 Bs 변화를 나타낸 그림으로써 3% 전후의 N_2 flow량에서는 성막 직후 7.5 kg의 포화자화값을 나타내나 열처리를 함에 따라 12.5 kg 정도로 증가하였으며, 이는 Fe 량이 상대적으로 낮아지게 되면 성막 직후 비정질상태가 되어 열처리를 함에 따라 결정화가 되어서 포화자화값을 증가시키는 것으로 되어 있다[8]. 한편 N_2 유입량이 5% 이상 과도하게 들어가면 막내의 Fe 함유량의 감소효과 및 과잉질소에 의하여 열처리후에 α-Fe 보다 상대적으로 포화자화값이 낮은 질화철상들이 출현되어 낮은 포화자화값을 나타내는 것으로 생각된다.

Fig 3, 4는 N_2 flow ratio에 따른 보자력 및 투자율의

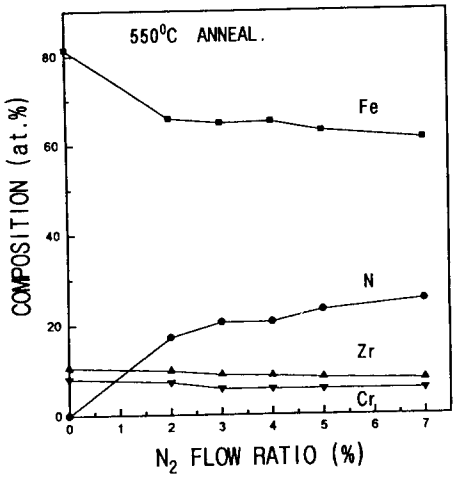

Fig. 1. Composition changes in FeZrCrN thin films annealed at 550℃ with the flow ratio of N_2 gas (N_2 flow / Ar + N_2 flow)

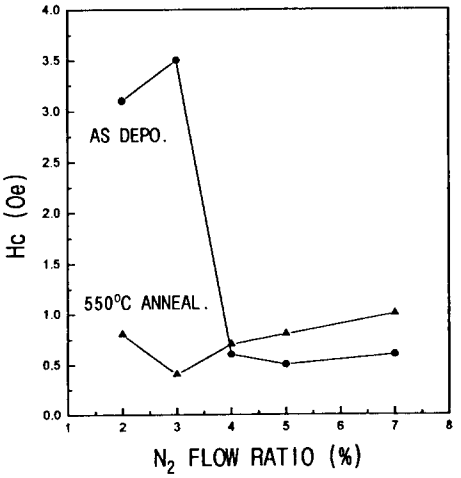

Fig. 3. Coercivity changes in FeZrCrN thin films with the flow ratio of N_2 gas.

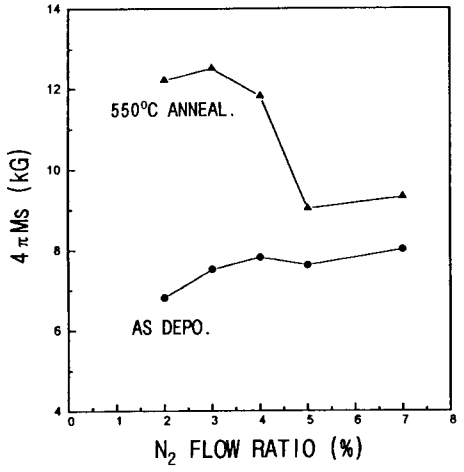

Fig. 2. Saturation magnetization changes in FeZrCrN thin films with the flow ratio of N_2 gas.

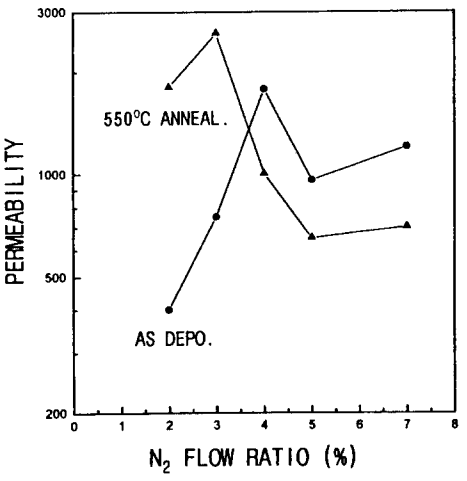

Fig. 4. Permeability changes in FeZrCrN thin films with the flow ratio of N_2 gas at 5 MHz.

변화를 나타낸 그림으로써 N_2 flow ratio 4%를 기점으로 열처리전후의 박막특성에 있어 서로 상이한 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 질소 유입량 4% 이하에서는 보자력이 3Oe 정도의 높은 값을 나타내다가 550℃ 열처리 후에는 1Oe 이하의 양호한 연자기특성이 출현하고 4% 이상에서는 열처리전에 이미 0.5Oe 정도의 우수한 자기특성을 보이다가 열처리를 할 경우 오히려 보자력이 증가하는 결과를 보이고 있다. 투자율은 보자력의 변화와 유사한 거동을 보이고 있는데 N_2 flow ratio 3%인 경우 열처리 전에는 700(5MHz) 정도의 낮은 값을 보이다가 열처리후에는 2600정도로 투자율이 증가하지만 4%이상에서는 열처리후에 투자율이 떨어지는 결과를 보이고 있다.

미결정재료에 대한 보자력의 결정립 크기의 의존성은 Herzer[11], Alben[12]의 random anisotropy theory에 의하여 설명 되고 있다. 결정립이 큰 경우 자화는 결정립내의 자화용이축을 따르게 되어 자화과정은 결정립의 결정자기이방성 K_1에 의해 결정 되지만 결정립 크기가 자기적 결합영역(Lex) 이하로 감소 하면 결정립간의 자기적 교환작용에 의해 각 결정립의 자기모멘트는 서로 평행 하게 되고 자화가 결정립내의 용이축을 따르는 것을 방해하여 실효결정이방성 〈K〉의 효과는 각결정립의 상호작용에 의해 평균화된 값으로 감소하게 된다. 따라서 결정립이 자기적 결합영역 이하인(D〈〈Lex) 미세결정구조인 경우 보자력은 결정립경 (D)의 6승에 비례하는 관계식이 성립 하게 된다.

$$H_c = P_c \frac{K_1^4 D^6}{M_s A^3} \qquad (1)$$

여기서 P_c 는 결정립의 결정대칭성 및 배향 의존계수이고 A 는 각 결정립의 교환상수, K_1 은 결정자기이방성 상수로써 미결정재료에 있어 결정립이 균질하게 감소함에 따라 보자력은 감소되어 양호한 연자기특성이 출현하게 된다.

또한 M. Takahashi [13]에 의하면 Fe 미결정 박막에 있어 Fe에 질소를 첨가할 경우 α-Fe(BCC)의 격자틈새에 존재하는 N 원자에 의하여 α-Fe의 격자변형(BCC→BCT)이 유도되어 총 자기이방성 에너지가 감소하고 또한 첨가된 질소에 의하여 Fe 결정립의 미세결정화가 촉진될 경우 박막의 국소이방성 분산효과(Hoffmann의 자화 ripple theory)의 감소에 의하여 연자기특성이 개선되는 것으로 설명 되고 있다. 자화의 wave fluctuation (자화 ripple)의 원인이 되는 박막의 국소이방성 분산량을 직접적으로 표시하는 구조인자 S는 이상적인 일축이방성 박막에서의 이탈정도를 나타내는 지표가 되는데 S가 감소할수록 연자기특성이 증가 되어 미세결정립 재료의 연자기특성을 평가 하는 중요한 인자가 되며 Hoffmann의 동적 미분자화율 해석에 의하여 정량적으로 구할 수 있다[14, 15, 16]. 여기서 S는

$$S = \frac{K_s \cdot \sigma \cdot D}{\sqrt{n}} \qquad (2)$$

로 표현할 수 있으며, K_s 는 국소 이방성상수, σ는 결정배향과 결정립의 균질성정도를 나타내고 n은 막두께 방향으로의 결정립수를 나타낸다. 따라서 센더스트(FeAlSi)와 같이 결정자기 이방성이 작은 결정질재료인 경우 결정립의 배향성과 결정립의 균질성이 연자기 특성 출현의 관건이 되지만 Fe 미결정재료와 같이 결정자기이방성이 큰 재료에서는 결정립의 미세화에 따른 결정립수의 증가가 중요 하게 된다. 따라서 앞서 설명한 미결정재료의 연자성 출현 이론을 고려할때 Fig. 3, 4에서 적절한량의 질소가 첨가될 경우(N_2 flow ratio 3% 이하) 성막직후엔 비정질 또는 비정질과 결정질이 혼재한 상태에서 연자기특성의 발휘가 이루어지지 않지만 열처리를 할 경우 미세한 입자의 α-Fe의 출현 및 질소에 의한 격자변형 효과에 의해 양호한 연자기특성이 출현 되는 것으로 여겨진다. 그러나 막내에 과도하게 질소가 첨가될 경우 열처리 전에 이미 α-Fe의 일부가 결정화가 되어 연자기특성이 출현하지만 열처리를 할 경우 연자기 특성이 떨어진다.

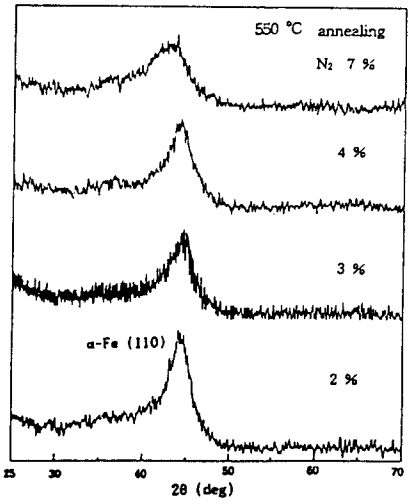

Fig. 5. XRD patterns of FeZrCrN thin films annealed at 550℃ with the ratio of N_2 gas.

이 현상은 N_2 flow ratio에 따른 박막의 열처리후(550 ℃)의 XRD 분석결과인 Fig. 5로서 설명이 된다. 즉 α-Fe(110)회절선의 반치폭을 고려해 보면 질소유입량 2% 에서는 열처리후에 상당한 결정립성장이 일어났지만 질소유입량이 3%로 증가할 경우 결정립성장이 억제되어 앞서의 자기특성결과(N_2 flow ratio 3% 에서 연자기특성 최적)와 일치 하고 질소유입량이 4% 이상으로 증가할 경우 열처리후 과도한 α-Fe 결정립성장이 되지 않았음에도 불구하고 연자기특성이 열화되는 것은 결정립성장 보다는 본실험의 XRD 분석에서는 확실한 peak 의 구분은 어렵지만 막내의 과잉질소에 의한 질화철상(Fe_4N, Fe_3N 등)의 생성에 의한 것으로 생각된다[17]. 회절각도 30°~45° 사이에 peak의 강도는 약하지만 몇가지 가능성이 있는 회절선이 보이고 있으며 특히 N_2 7%의 경우 α-Fe(110) 회절선의 분리도 관측되고 있다. 이들 회절선은 ZrN, CrN, FeNx 등의 질화물상으로 추측된다.

2. 열처리 온도에 따른 자기특성 및 미세구조 변화

Fig. 6은 최적의 연자기특성이 출현 하는 질소유입량 3%에서 제조한 $Fe_{64.9}Zr_{8.8}Cr_{5.8}N_{20.5}$ (at. %) 박막의 열처리 온도에 따른 자기 특성(B_s, H_c) 변화를 나타 낸 그림으로써 포화자속밀도인 경우 성막직후엔 7.5KG 정도의 낮은 값을 보이다가 온도가 상승함에 따라 점차 증가하여 550℃ 열처리후에는 12.5KG 정도의 고 포화자속밀도를 나타 내었다. 보자력은 성막직후에 3.5Oe 이상의 높은 값을 보이다가 온도상승에 따라 감소하여 550 ℃ 열처리후에는 0.4Oe 정도의 우수한 연자기특성이 출현 하였지만 그 이상의 온도에서는 1 Oe 이상으로 증가 하였다. Fig. 7은 열처리 온도 상승에 따른 XRD 분석결과로써 성막직후엔 결정상 발달이 용이 하지 못한 비정질구조를 이루고 있으며 열처리 온도상승에 따라 α-Fe의 미세결정화가 이루어 지고 입계에 형성된 ZrN 상이 결정립성장을 억제하여 고온에서도 미세결정화 효과를 기대 할 수 있지만 600℃ 이상으로 온도가 상승 할 경우 결정립의 과도한 성장이 일어나게 되어 연자기특성의 열화를 초래한다. 즉 성막직후 질소 및 Zr, Cr 등의 첨가원소가 Fe에 혼재된 비정질상태를 이루었다가 온도가 상승함에 따라 α-Fe 의 미세결정화가 이루어지고 Zr, Cr 등이 결정립계로 확산 이동하여 질소와 결합하여 질화상으로 석출되며, 이때 고포화자속밀도를 나타내는 α-Fe 에 의해 박막의 포화자속밀도는 증가하게 되고 α-Fe 결정립 미세효과에 따른 국소이방성 분산효과의 감소에 의하여 양호한 연자기특성이 출현한다. 그러나 보다 온도가 상승할 경우 결정립의 성장을 억제하였던 ZrN 등과 같은 질화상의 열적 불안정에 의하여 결정립성장이 발생하여 연자기특성이 열화되는 것으로 생각된다.

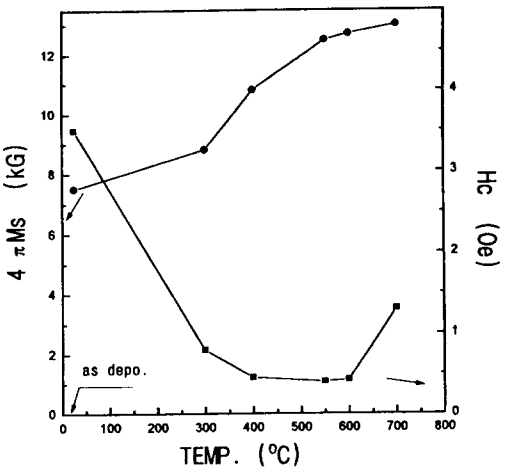

Fig. 6. Saturation magnetization and coercivity changes in FeZrCrN thin film with the annealing temperature(N_2 flow ratio 3%)

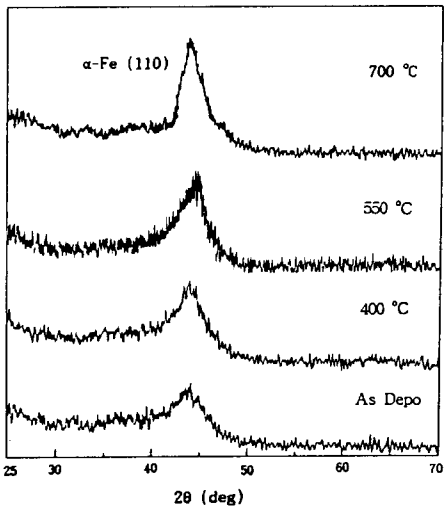

Fig. 7. XRD patterns of FeZrCrN thin films with the annealing temperature(N_2 flow ratio 3%)

3. Cr 첨가량에 따른 박막의 자기특성변화

고포화자속밀도를 나타내는 FeZrN 박막에(15KG 이상) 비자성원소 Cr을 첨가할 경우 막의 내부식성 및 내반응성의 개선 가능성은 있으나 포화자속밀도는 감소 하였다.

Fig. 8은 N_2 flow ratio 3%에서 성막한 FeZrCrN 박막의 Cr 첨가량 변화에 따른 자기특성변화를 나타낸 그림으로써 Cr 량이 증가함에 따라 포화자속밀도는 직선적으로 감소하여 Cr 첨가량 7 at. %에서 12.3kG 정도까지 감소 하였지만 보자력은 0.5 Oe 이하의 양호한 연자기특성을 유지 하였고 그이상으로 Cr 량이 증가하면 연자기특성은 급격히 열화 되었다. Fig. 9는 Cr 첨가량에 따른 박

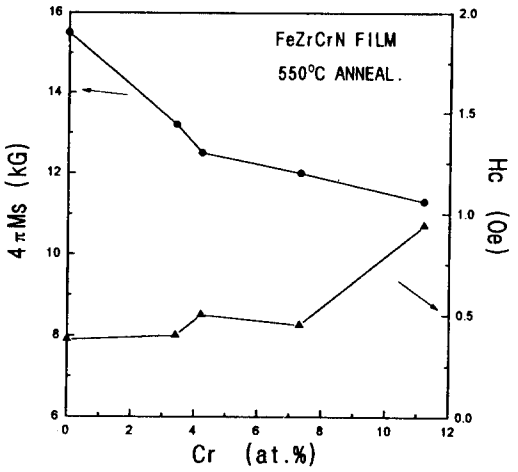

Fig. 8. Saturation magnetization and coercivity changes in $Fe_{92-x}Zr_8Cr_x$ －N thin films annealed at 550℃ with the addition of Cr (N_2 flow ratio 3%)

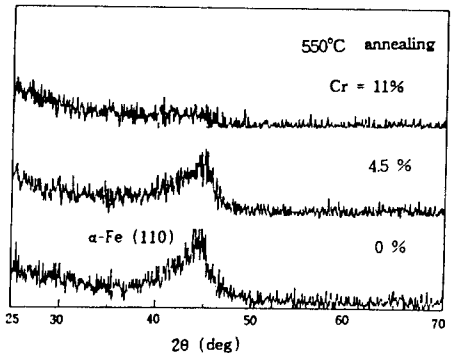

Fig. 9. XRD patterns of $Fe_{92-x}Zr_8Cr_x$ －N thin films annealed at 550℃ with the addition of Cr.

막의 XRD 조사결과로써 Cr을 4.5 at. %를 첨가 하였을 때 FeZrN 3원계 박막과 동일한 미결정구조를 이루었지만 Cr이 11 at. % 이상으로 과도하게 첨가될 경우 열처리후에도 비정질 상태를 그대로 유지 하고 있다. 따라서 Cr이 과도하게 첨가될 경우 연자기 특성을 출현시키는 α-Fe 미결정상의 발달이 용이하지 못하게 되고, 결정립계에서의 비자성원소인 Cr 또는 질소와 결합되어 생성된 질화크롬상에 의하여 각 결정립간의 자기적 교환작용 효과가 감소할 수 있으며 이에 따라 막의 이방성 분산량은 증가하여 박막의 연자기 특성이 열화 되는 것으로 여겨진다.

4. 내식성 및 내반응성 실험

Fig. 10은 각 박막의 상대적인 내식성을 평가 하기 위하여 5% NaCl 수용액(50℃)에서 시간에 따른 포화자속밀도의 감소비율을 나타낸 그림으로써 이때 평가에 사용된 박막은 FeZrN 3원계 박막과 FeZrCrN 4원계 박막이며 상대적인 비교를 위하여 센더스트(FeAlSi)도 함께 평가하였다. FeZrN 3원계 박막인 경우 기존의 우수한 내식성을 갖는 것으로 알려진 센더스트에 비해 동등 이상의 양호한 내식성을 나타내었으며 FeZrN 박막에 Cr을 첨가할 경우에는 현저하게 내식성의 개선이 있음을 알 수 있다.

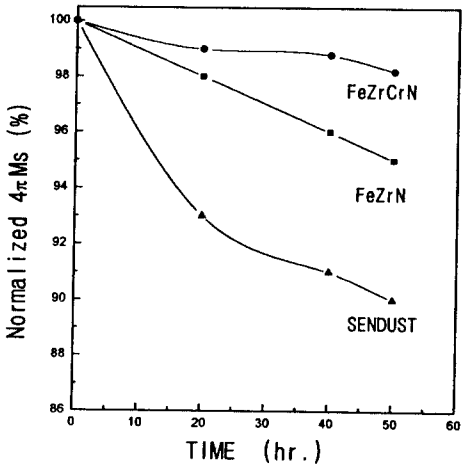

Fig. 10. The change of saturation magnetization by the corrosion test. (5% NaCl solution, 50℃)

Fig. 11은 실제 자기헤드의 제조과정 중의 하나인 유리융착 과정에서 접합유리와 박막과의 반응 및 기포발생 유무를 평가 하기 위하여 페라이트 단결정 기판위에 성막한 FeZrN 박막 및 FeZrCrN 위에 접합 glass를 유리융착 온도인 550℃에서 molding 실험을 한 결과로써 FeZrN 박막인 경우 접합 glass와 계면에서 심한 반응이 관찰되었으나 Cr을 첨가한 FeZrCrN 박막인 경우 현저하게 계면반응이 감소되어 상당한 내반응성의 개선이 있음을 알

수 있다. 실제 자기헤드에서 코아박막과 접합 glass와의 반응이 일어나고 glass 내에 기포가 발생할 경우 glass의 부착력이 감소하여 자기헤드의 신뢰성에 문제가 발생하므로 자기헤드의 코아재료에 적용할 박막은 고온에서 열적안정성을 겸비한 연자기특성의 확보와 더불어 접합 glass와의 반응 및 기포 발생의 유무, 또한 박막의 부식으로 인한 자기헤드 특성의 열화를 방지하기 위하여 박막의 내식성이 동시에 고려 되어야 한다. 따라서 본 연구에서와 같이 FeZrN 박막에 적당량의 Cr을 첨가할 경우 양호한 자기특성을 유지하고 내식성 및 내반응성을 현저히 개선 시킬 수 있음을 알 수 있다.

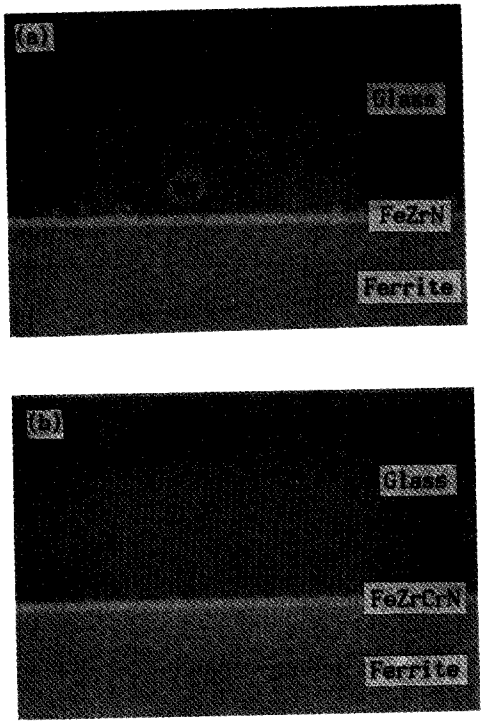

Fig. 11. The test of reactivity with glass for FeZrN and FeZrCrN thin films at 550℃.
(a) FeZrN(x1000) (b) FeZrCrN(x1000)

Ⅳ. 결 론

본 연구에서는 스퍼터방식에 의해 성막한 FeZrCrN 박막의 N_2 flow ratio 변화와 Cr 첨가량에 따른 자기특성의 변화와 내반응성 및 내식성을 조사 하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 질소 유입량 변화에 따라 열처리 전후의 자기특성에 있어 서로 상이한 거동이 발생하였으며 N_2 flow ratio 3%에서 가장 우수한 연자기특성을 얻었고, 이때 B_s = 12.5kG, H_c = 0.4, 투자율은 5MHz에서 2600 정도의 값을 나타 내었다.
2. 질소유입량 3%에서 제조한 FeZrCrN 박막에서 열처리 온도의 상승에 따라 포화자속밀도는 증가하고 보자력은 550℃에서 가장 작은 값을 나타내었으며 보다 높은 고온으로 온도가 증가할수록 결정립성장에 의해 연자기특성이 열화 되었다.
3. Cr을 첨가할 경우 포화자속밀도는 감소하나 Cr 첨가량 7.5 at %까지 연자기특성을 유지할 수 있었으며 내식성의 개선과 접합 glass와의 반응을 억제할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044(1988).
[2] N. Hasegawa and M. Saito, J. Magn. Soc. Jpn., **14**, 313(1990).
[3] N. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 371(1991).
[4] O. Shimizu, K. Nakanishi 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] S. Suwabe, F. Tsunda and T. Nishiyama, IEEE Trans Magn., **Mag-28**(5), 2949(1992).
[8] N. Ishiwata, C. Wakabayashi and H. Urai, J. Appl. Phys., **69**(8), 5616(1991).
[9] M. Kumura, K. Yamauchi and T. Kobayashi, J. Appl. Phys., **61**, 3844(1987).
[10] N. Hasegawa and M. Saito, 電子情報通信學會技術研究報告, **MR89-12**, 9(1989).
[11] G. Herzer, IEEE Trans. Magn., **Mag-26**(5), 1397(1990).
[12] R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys., **49**, 1653(1978).
[13] M. Takahashi and T. Shimatsu, IEEE Trans. Magn., **Mag-26**(5) 1485 (1990).
[14] H. Hoffmann, J. Appl. Phys., **35**, 1790(1964).
[15] H. Hoffmann, IEEE Trans. Magn., **Mag-4**(1), 32(1968).

[16] K. Kempter and H. Hoffmann, Phys. Stat. Sol., **34**, 237(1969).

[17] A. Morisako, K. Takahashi,and M. Matsumoto, J. Appl. Phys., 63(8), 3230(1988).

Effects of Cr Addition on the Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Nanocrystalline FeZrN Thin Films

T. Y. Kim, N. S. Kang, K. C. Song, S. J. Cho and D. H. Ahn

Gold Star Co. Image & Media Lab., Seoul 137-140, Korea

(Received 9 May 1994, in final form 11 June 1994)

With the variation of Cr content and N_2 flow ratio, the soft magnetic properties, corrosion resistance and reactivity of the sputtered nanocrystalline FeZrCrN thin flims were investigated. In case of FeZrCrN thin films, a saturation magnetization was decreased with increasing N_2 flow ratio. In addition, good soft magnetic properties were obtained at the flow ratio of 3% N_2. The $Fe_{64.9}Zr_{8.8}Cr_{5.8}N_{20.5}$ nanocrystalline thin film after annealing at 550℃ exhibited the saturation magnetization of 12.5kG, low coercivity of 0.4 Oe and high permeability of 2600 at 5 MHz. Films containing up to 7.5% Cr showed an enhanced corrosion resistance and reduced reactivity with the bonding glass without degradation of soft magnetic properties, although the saturation magnetization was decreased slightly with the Cr addtion.