

KrF Pulsed Laser Ablation 법으로 제조한 Nd_xFe_{90.98-x}B_{9.02} 박막의 자기특성

김상원 · 양충진

포항산업과학연구원 소재연구부분 전자기연구팀
경북 포항시 남구 효자동 산 32, 790-330

(1997년 11월 29일 받음, 1997년 12월 20일 최종수정본 받음)

KrF 엑시머 Laser Ablation 법으로 (100)Si 기판위에 NdFeB 박막을 제조하였다. Nd_xFe_{90.98-x}B_{9.02} ($x = 17.51 \sim 27.51$) 조성의 타겟을 사용하고, 레이저광에너지밀도를 2.75~5.99 J/cm², 기판온도를 620~700 °C로 하여 제공정 조건이 박막의 자기특성, 결정배향성 및 미세조직에 미치는 영향을 조사한 결과, 증착상태의 시편에서 우선결정배향성은 관찰되지 않았으나 $4\pi M_s \approx 7$ kG, $4\pi M_r \approx 4$ kG 및 $H_c = 300 \sim 1000$ Oe인 자기특성이 얻어졌다. 증착 속도는 에너지밀도의 증가에 따라 직선적으로 증가 하였으며, 기판온도 증가에 따라서는 현저한 변화가 관찰되지 않았다. 3 J/cm²의 에너지밀도가 최적의 조건이었으며, Nd량의 증가에 따라 $4\pi M_s$ 의 현저한 감소없이 $4\pi M_r$ 과 H_c 가 증가하는 경향이 확인되었다.

I. 서 론

1984년 탁월한 경자기특성 (hard magnetic properties)을 나타내는 3원 NdFeB계 벌크(bulk)영구자석합금의 발견이래, 경자기 특성 발현기구의 명확한 해명과 제조공정의 최적조건을 도출하고자 하는 연구가 활발하게 수행되어 왔으나[1], NdFeB계 박막의 제조법 및 특성에 관한 연구는 상대적으로 많지 않다. 그러나 최근 NdFeB계 박막은 마이크로파 장비가 소형 및 경량화됨에 따라 효율적 MMIC(monolithic microwave integrated circuit) 화를 위한 바이어스(bias) 자장용 영구자석으로서의, 혹은 마이크로모터(micromotor)와 마이크로액츄에이터(microactuator)등과 같은 마이크로기계 및 마이크로전자(micromechanics 및 microelectronics)분야에서의 활용에 대한 기대로 박막화에 대한 관심이 고조[2-8]되고 있다.

한편, NdFeB계 박막은 상호교환작용(exchange coupling)에 의한 잔류자화값의 증가에 관한 유용한 정보를 제공하는데, Skomski 등 몇몇 연구 group은 상호교환결합한 nanocomposite의 이론적 계산을 실증하기 위해서 10~20 nm의 경자성 및 연자성 물질의 극박막으로 구성된 다층막의 제조를 제안하고 있다[9-11]. 이와같은 2차원의 계는 각각의 단층막 두께를 벌크재료에서의 결정입경보다 훨씬 더 정확하게 제어할 수 있는 이상적 방안이 되기 때문이다.

따라서, 본 논문에서는 양질의 자석박막제작 및 향후 NdFeB/Fe₃B 혹은 NdFeB/Fe 다층막의 제작에 관한 기초정보의 획득을 목적으로 3원계 이상의 화합물박막제작에 유용하게 활용되는 레이저어블레이션(laser ablation)법[12-14]을 이용하여 일련의 NdFeB 단층박막을 제작하고, 박막의 자기특성에 미치는 공정변수의 영향을 체계적으로 조사·검토한 결과를 보고한다.

II. 실험 방법

2.1 시편제조

반응실의 초기진공을 4×10^{-6} Torr 이하로 한 후, 기판온도를 상온~700 °C에 도달하게 하여 각각의 온도에서 20 nm의 펄스폭(pulse width)과 파장이 248 nm인 KrF 엑시머 레이저광을 활용하여 박막을 제작하였다. 레이저어블레이션시 아르곤해로 제작한 직경이 50 mm, 두께가 5 mm인 Nd_xFe_{90.98-x}B_{9.02} ($x = 17.51 \sim 27.51$) 타겟을 레이저광의 입사방향으로부터 45° 기울게 위치시켰으며 타겟의 경제적 이용 및 균일한 플룸(plume)을 얻기 위하여 3.3 rpm으로 회전시켰다. 타겟은 매실험으로 홀더에 장착될 때마다 1500 번까지의 사포로 연마하여 경면상태를 유지하도록 하였다. 이것은 레이저어블레이션시 증착속도와 밀접한 관계가 있기 때문이다. 그리고 기판은 $10 \times 10 \times 0.5$ mm³ 크기의 (100)Si 단결정을 사용하였으며 타겟의 중심부로부터 기판 중앙부까지의 거리를 5

cm로 고정하였고, 박막제조시 두께의 균일화를 위하여 기관홀더를 3 rpm으로 회전시켰다. 어블레이션시 증착 속도와 관계있는 타겟표면에서의 에너지밀도는 레이저 펄스주파수(repetition rate)를 10 Hz로 고정한 후 초점거리가 50 cm인 볼록렌즈로 타겟표면에서의 광의 면적을 조절함으로써 2.75~5.99 J/cm²로 변화시켰고 각각의 조절단계에서 레이저에너지미터 (Molelectron Detector Inc.)를 사용하여 그 값을 확인하였다. 기관표면에서의 온도는 기관홀더의 발열체 수명을 고려하여 5 °C/min의 승온속도로 가열하여 목적온도에 도달케 하였다. 어블레이션으로 박막의 형성이 끝난 후, 시편의 급냉은 기관면에서 박막의 박리 및 균열을 발생시키므로 300 °C까지 3.3 °C/min 속도로 온도를 내린 후 상온까지 노냉시켰다. 이와 같은 방법으로 0.2~0.3 μm 두께의 박막 시편을 제조하였다.

2.2 분석 및 평가

박막의 두께는 α-step (Tencor Instrument Inc.)을 이용하여 측정하였으며 정확한 두께의 측정을 위하여 시편당 3~5개소의 두께를 측정 후 평균값을 구하여 그 값을 박막의 두께로 하였다. 자기특성은 시편진동형자력계(VSM)을 이용하여 최대 16 kOe의 자기장을 박막면에 대하여 평행 혹은 수직방향으로 인가하여 측정된 M-H 곡선으로부터 평가하였다. 박막의 결정배향성은 Rigaku사의 XRD-MXC를 사용하여 얻어진 회절도로 분석·평가하였다. Ni 필터를 사용하여 Cu-K_{α1} (λ=1.5405 Å), K_{α2} (λ=1.5443Å) 선이 나오게 하였으며 사용한 전류와 전압은 150 mA, 50 kV였다. 박막의 미세구조 및 표면형상은 투과전자현미경(TEM) 및 주사전자현미경(SEM)로 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1 레이저광에너지밀도가 박막의 자기특성에 미치는 영향

레이저광에 의해 타겟으로부터 증발되는 물질은 레이저광과 고체물질(bulk target) 간의 상호작용으로 에너지밀도에 비례하여 증가함으로써 에너지밀도가 박막의 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

Fig. 1에는 한예로 Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02} 타겟을 사용하여 680 °C의 기관온도에서 증착한 박막에서 얻어진 증착 속도의 에너지밀도의존성을 나타내었다. 박막의 두께는 에너지밀도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이와 같은 경향은, 유전체 박막에서 얻어진 결과이

기는 하나 에너지밀도변화에 따른 박막의 직선적 혹은 포물선적 두께변화에 대한 기존의 보고[15-16]와 정성적으로 잘 일치하고 있으며 물질의 종류에 관계없음을 알 수 있다.

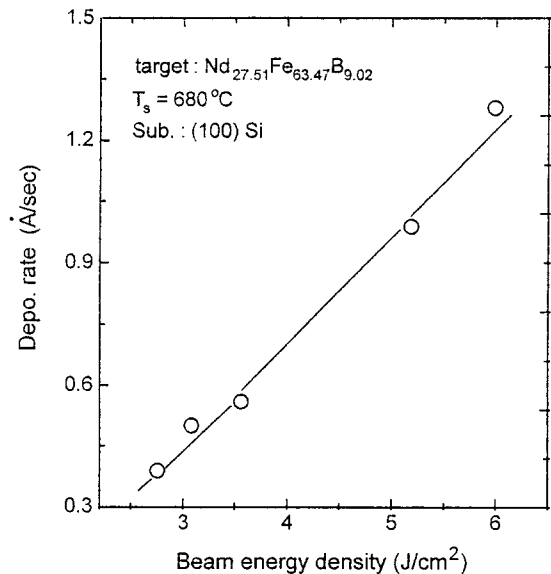


Fig. 1. Laser beam energy density dependency of deposition rate of Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02} films on (100)Si deposited at a substrate temperature of 680 °C.

Fig. 2에는 상기 시편에서 얻어진 자기특성중 포화(4πM_s) 및 잔류자화값(4πM_r) 그리고 보자력(H_c)을 나타내었다. 자기특성은 16 kOe의 인가자기장에서 측정된 값이며 그림의 원점은 막면에 대하여 평행방향으로 자기장을 인가했을 때, 검은점은 막면에 대하여 수직방향으로 자기장을 인가했을 때 반자기장의 효과를 보정하고 얻은 값이다. 그리고 괄호안의 값은 M-H 곡선의 각형성을 나타내는 것으로 본 연구에서는 4πM_r/4πM_s로 정의하였다. 그림에서 에너지밀도변화에 따른 4πM_s는 평행 혹은 수직방향에 관계없이 거의 변화가 없으나 수직방향의 4πM_r은 에너지밀도가 감소할수록 증가하는 경향이 있으며 3.08 J/cm²일 때 극대값을 나타내고 각형성 또한 0.52로 극대값을 나타내고 있다. 이 변화는 에너지밀도변화에 따른 평행방향의 4πM_r 거동과는 반대의 경향을 나타내고 있다. 한편 보자력도 에너지밀도가 감소할수록 증가하는 경향이 나타나며 3.08 J/cm²일 때 1000 Oe 정도의 최대값이 나타났다. 이는 자화용이축이 막면에 대하여

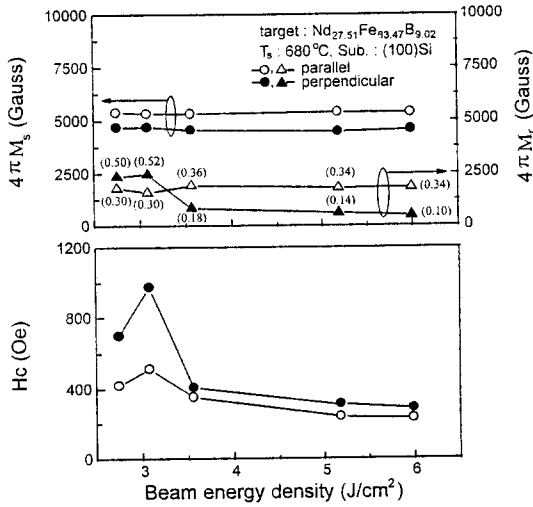


Fig. 2. Laser beam energy density dependency on the magnetic properties of $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ film on (100)Si deposited at a substrate temperature of 680 °C.

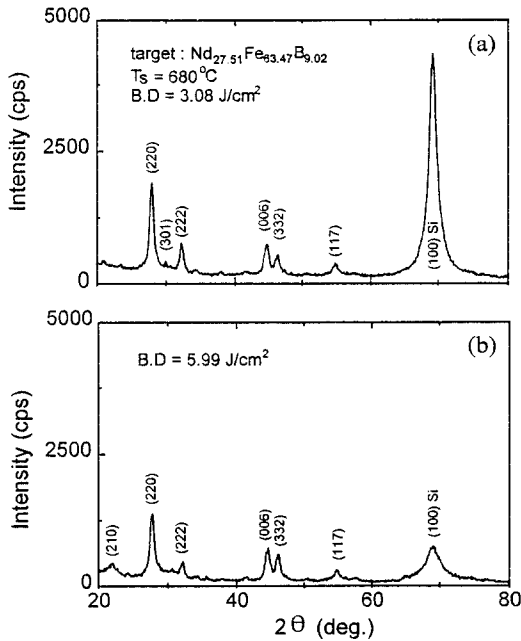


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ films grown at 680 °C with a lasing beam density of (a) 3.08, and (b) 5.99 J/cm², respectively.

수직방향으로 형성되어 있음을 시사하고 있는데 후술할 X선 실험결과에서 다시 언급한다.

Fig. 3에는 3.08, 5.99 J/cm²의 에너지밀도에서 제조된 시편의 X선 회절도를 나타내었으며 회절선의 위치로 보아 제조된 박막은 $Nd_2Fe_{11}B$ 단상의 것이라 판단된다. α -Fe의 존재유무에 대해서는 TEM 관찰결과에서 언급한다. 에너지밀도에 따라 회절선의 강도에 있어서는 다소 차이가 있으나 5.99 J/cm²일 때 (210) 회절선이 더 존재하는 것을 제외하면 회절선의 위치는 동일하다. 앞서 시사된 바와 같이 자화용이축이 막면에 대하여 수직방향으로 형성되어 있음을 분명히 하기 위하여 $Nd_2Fe_{11}B$ 상의 용이축인 c 축과 회절도상의 각 결정면이 이루는 각도를 계산하였다. 계산결과가 0°에 가까우면 각 결정의 c 축은 막면에 대하여 평행방향쪽으로 존재하며, 90°에 가까우면 그 반대가 되므로 막면에 대하여 수직방향으로 자기장을 인가하였을 때 보자력이 크고 각형성이 양호한 자기이력곡선이 얻어지게 된다. 회절도상에는 c 축과 완전하게 90°를 이루는 (006)면 이외에 (210), (220), (222), (332) 및 (117) 결정면 회절선이 존재한다. 각 결정면에 대한 각도의 계산에 의하면 5.99 J/cm²일 때 나타난 (210) 결정의 경우 c 축은 막면에 대하여 평행방향쪽으로 존재하고 나머지 결정면은 수직방향쪽으로 존재함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2의 $4\pi M_s$ 및 각형성의 결과를 (210) 회절선 하나로 설명하기에는 다소 무리가 있으나 정성적 설명은 가능하다. 단, 보자력의 차이는 이 결과로만으로는 설명되지 않는다. 이 부분의 설명을 위하여 박막의 미세구조를 TEM을 통하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타낸다. (a)는 3.08 J/cm², (b)는 5.99 J/cm²에서 제조한 시편의 10 만배 확대상이며 각각에 대한 전자회절상을 함께 나타내었다. (a)에서의 결정입경은 약 10~15 nm, (b)에서는 그것의 배이상인 30~40 nm 정도를 나타내는 등 에너지밀도에 따른 결정입경의 차가 현저함이 관찰된다. 이 결과는 두 가지 상반되는 어블레이션된 입자의 충돌효과로 설명된다. 첫째는, 입자 충돌시 증착층의 표면에 많은 결함을 발생시켜 이것들에 의해 새로운 핵생성 위치가 제공되어 결국 작고 수많은 결정립이 생성되는 것이고, 둘째, 입자의 충돌시 증착층 표면에 있는 원자들에 그들의 충돌에너지를 전달하여 표면원자들의 이동도를 높임으로써 결정립 크기를 증가시키는 것이다. 결정립의 크기는 이 두 가지 효과중 어느 것이 더 지배적이냐에 따라 결정되는데, 결정립의 크기와 관련하여 에너지밀도가 증가하였을 때의 위의 실험결과는 둘째의 효과가 더 지배적이었다는 것을 알 수 있다. 결국 5.99 J/cm²에서 제조한 시편의 보자력이 작았던 것은, 큰 결정입경에서 유발되는 입계에 의한 피닝(pinning)효과가

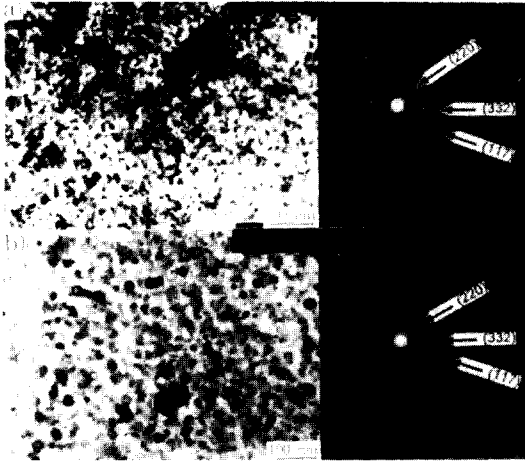


Fig. 4. TEM micrographs and electron diffraction patterns of $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ films deposited at $680\text{ }^\circ\text{C}$ with a lasing beam density of (a) 3.08 , and (b) 5.99 J/cm^2 , respectively.

3.08 J/cm^2 보다 상대적으로 작았기 때문으로 추정된다. 한편 전자회절상의 링 패턴 (ring pattern)에서 α -Fe 위치에 해당되는 링이 관찰되지 않는 것으로부터 제조된 박막은 $Nd_2Fe_{14}B$ 단상임이 분명하게 되었다.

3.2 기판온도가 박막의 자기특성에 미치는 영향

레이저어블레이션 박막은 입자가 높은 에너지를 가진 상태로 기판에 도달하여 형성되므로 원하는 결정상태는 기판온도를 조절함으로써 쉽게 얻을 수 있고, 박막증착 후 열처리가 필요하지 않다는 것이 장점이다[17]. 제조 공정상 낮은 기판온도에서의 박막제작이 바람직하나 현재의 타겟조성범위로 보아 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정화 개시온도는 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 이상[18-20]이 될 것으로 판단되므로 기판온도를 $620\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 범위로 변화시켜 박막성장에 미치는 기판온도의 영향을 조사하였다. 증착속도는 고온이 될수록 0.63 \AA/sec 에서 0.4 \AA/sec 로 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 어블레이션된 입자의 활발해진 표면이동 (surface migration)으로 나타난 결과로 생각된다.

Fig. 5에는 $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ 타겟을 사용하여 최적의 에너지밀도인 3.08 J/cm^2 로 증착한 박막에서 얻어진 자기특성의 기판온도의존성을 나타내었다. 그림에서 결과점의 표시는 Fig. 2와 동일한 의미의 것이다. $620\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 기판온도가 증가할수록 인가자기장의 방향에 관계없이 $4\pi M_s$, $4\pi M_r$ 은 다소 증가하고 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 를 제외하면 수직자기장인가시의 각형성은 평행자기장인가시보다 양

호한 양상을 보이고 있다. 한편 H_c 도 이와 동일한 경향으로 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 급격히 증가하여 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 부터는 큰 변화가 관찰되지 않으며 수직자기장인가시의 값이 평행자기장인가시보다 배이상 큰 값을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 기판온도를 경계로 하여 온도가 상승하면 자화용이축의 방향이 막면에 대하여 평행에서 수직으로 변화하여 형성됨을 추정할 수 있다.

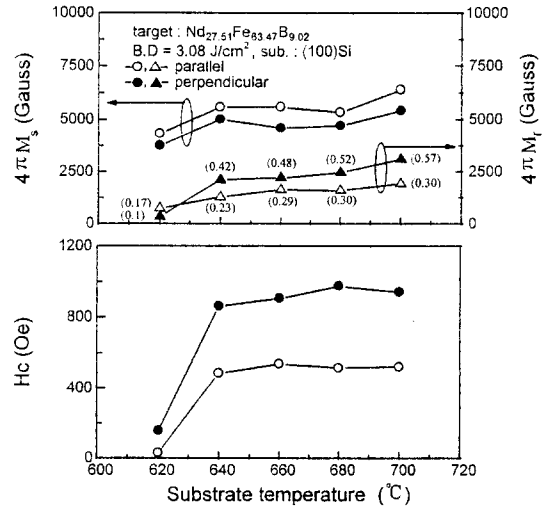


Fig. 5. Substrate temperature dependency on the magnetic properties of $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ film on $(100)Si$ deposited at a lasing beam energy density of 3.08 J/cm^2 .

결정배향성을 확인함으로써 상기의 사실을 확인하기 위하여 X선 회절실험의 결과를 Fig. 6에 나타낸다. $680\text{ }^\circ\text{C}$, $620\text{ }^\circ\text{C}$ 의 결과를 예로 나타내었는데 어느쪽도 회절선의 위치 및 강도로 보아 $Nd_2Fe_{14}B$ 단상의 것이며 결정성장정도도 비교적 양호하나 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 와는 달리 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우 (311)회절선이 크게 관측되는 등 결정배향성에 있어서는 상이함을 알 수 있다. Fig. 3에서와 마찬가지로 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 용이축인 c축과 (311)결정면간의 각도를 계산한 결과 22° 정도가 되어 c축은 막면에 대하여 평행방향쪽으로 가까워지게 된다. 따라서 자화용이방향이 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 와는 반대가 되며 이로써 자기특성중 $4\pi M_r$ 및 각형성의 거동이 설명된다. 한편 결정성장정도가 비교적 양호함에도 불구하고 인가자기장 방향에 관계없이 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 시편에서 나타난 현저히 작은 H_c 는 설명되지 않으므로 박막의 미세구조를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타낸다. (a)는 $620\text{ }^\circ\text{C}$, (b)는 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제조한 시편의 10

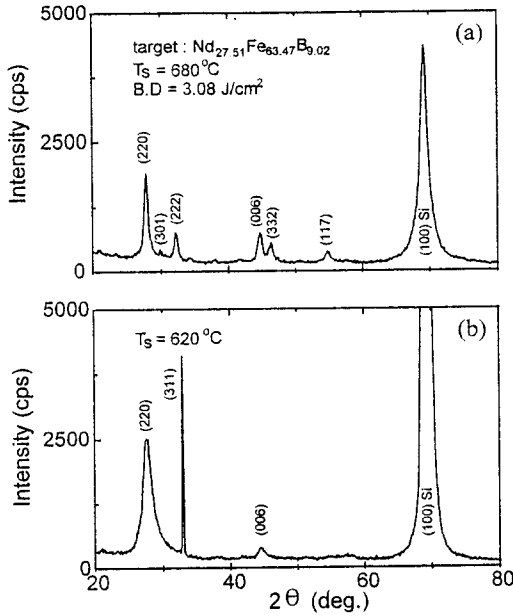


Fig. 6. X-ray diffraction patterns showing the effect of substrate temperature for the films grown at (a) 680, and (b) 620 °C, respectively, with a lasing beam density of 3.08 J/cm².

난배 확대상이며 각각에 대한 전자회절상을 함께 나타내었다. (a)에서의 결정입경은 10 nm 이하이며, (b)에서는 그것의 배이상인 10~15 nm 정도를 나타내는 등 기관온도에 따른 결정입경의 차를 알 수 있다. 동일한 에너지밀도에서 제작된 시편이므로 이미 언급한 결정입경에 미치는 에너지밀도의 영향을 배제하면 순수하게 기관온도 차이에서 발생된 결과로 판단할 수 있다. 저온인 620 °C에서 결정입경이 작은 것은 고온에 비하여 활발하지 못한 원자의 표면이동(surface migration)이 막의 표면에 핵생성을 유발시키는 결함을 지속적으로 발생시켜 결정성장을 상대적으로 억제시켰기 때문으로 생각된다. 한편 이와 같은 미세구조는 자기특성에도 영향을 준다. 일반적으로 결정입경이 단자구의 크기에 비하여 작을 경우 개개 결정립의 자화방향은 무질서하게 되고 서로 상쇄하여 전체로서의 자화값은 없어지게 되며 마치 한개 한개의 결정이 상자성의 원자자기모멘트와 같이 열진동하게 되는 이른바 초상자성(superparamagnetism)상태가 된다[21]. 이 상태가 되는 결정입경은 상온에서 수 nm가 되며, 자기특성으로서 보자력은 급감하게 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 620 °C에서 제조된 시편의 결정입경은 상기 상태

의 입경보다는 다소 크고 단자구보다는 작은 불안정한 상태의 크기로 되어 있음에 연유하여 다소 작은 $4\pi M_s$ 및 H_c 의 크기가 정성적으로 설명된다.

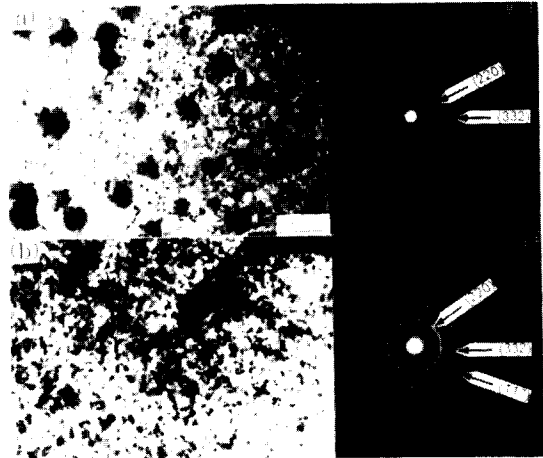


Fig. 7. TEM micrographs and electron diffraction patterns of $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ films grown at (a) 680, and (b) 620 °C, respectively, with a lasing beam density of 3.08 J/cm².

3.3 조성이 박막의 자기특성에 미치는 영향

박막의 자기특성은 조성에 민감하게 변화할 것이므로 $Nd_2Fe_{14}B$ ($Nd_{11.77}Fe_{82.35}B_{5.88}$)의 화학양론적 조성의 타겟을 비롯하여, B의 함량을 대폭 높인 $Nd_{13}Fe_{70}B_{17}$, Nd의 함량을 높인 $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ 등등의 조성 가진 7 종류의 타겟으로 박막을 제작하고 자기특성을 평가한 결과, Fe 혹은 B의 량이 많으면 각각 박막중 과잉의 α -Fe가 생성되고, 결정화 온도를 높이는 효과를 나타내어 보자력이 현저하게 작아지는 등 경자기특성이 열악하게 되며, B의 량이 일정할 때 Fe에 비하여 Nd량이 상대적으로 많으면 비교적 양호한 경자기특성이 발현되는 것을 확인하였으므로 본 보고에서는 B의 량을 고정하고 Nd량을 변화시킨 $Nd_xFe_{90.98-x}B_{9.02}$ ($x = 17.51 \sim 27.51$) 조성에서의 결과에 대해서만 언급한다.

Fig. 8에 $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ 타겟을 사용하여 최적의 에너지밀도인 3.08 J/cm², 680 °C의 기관온도에서 증착한 $Nd_xFe_{90.98-x}B_{9.02}$ 박막의 Nd농도 x의 의존성을 나타낸다. 그림에서 결과점의 표시방법은 전술한 내용과 동일하다. x가 증가함에 따라 인가자기장의 방향에 관계없이 $4\pi M_s$ 는 감소하고, $4\pi M_r$ 및 각형성은 인가자기장의 방향에 따라 감소 혹은 증가의 경향을 나타내는데 $x = 26$ 부근에서 그 크기가 역전되며 $x = 27.51$ 에서 수직자기

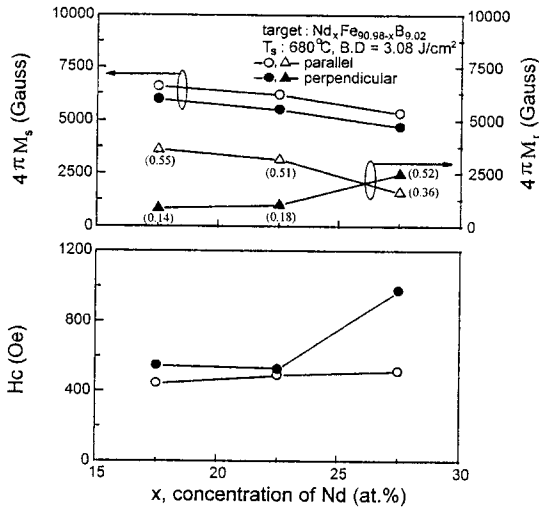


Fig. 8. The effect of Nd content of target on the magnetic properties of films on (100)Si deposited at 680 °C with a lasing density of 3.08 J/cm².

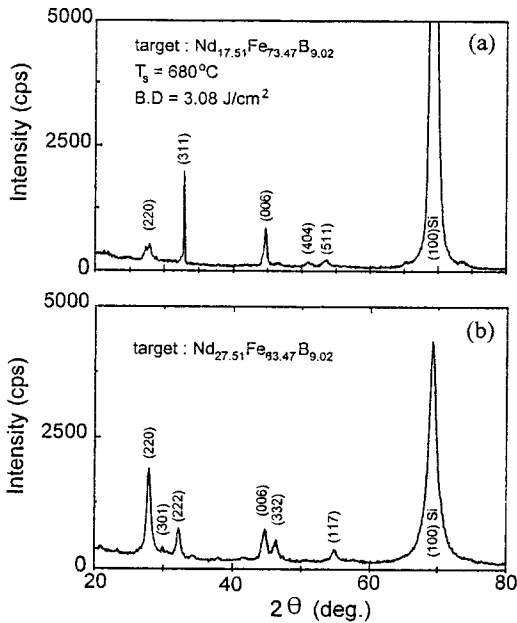


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of films grown at 680 °C with a lasing beam density of 3.08 J/cm² for the films of (a) Nd_{17.51}Fe_{73.47}B_{9.02}, and (b) Nd_{27.51}Fe_{63.57}B_{9.02}, respectively.

장인까지 큰 값이 얻어졌다. 또한 H_c 도 상당히 증가한

값을 나타내고 있다. 이 결과도 자화용이축의 방향이 막면에 대하여 평행에서 수직으로 변화하여 형성됨을 의미하고 있다. x에 따른 결정배향성의 차이를 Fig. 9에 나타낸다. x = 17.51, 27.51의 결과를 예로 나타내었는데 기판온도의 효과와 유사한 결과가 얻어졌다. 즉 620 °C일 때 (311) 회절선이 크게 성장해 있었던 것과 마찬가지로 x가 작을 때 (311) 회절선이 크게 관측되어 자화용이축이 막면에 대하여 평행방향쪽으로 가까워짐을 알 수 있다. 결국, 이와같은 결과들은 기판온도 혹은 Nd량을 변화시킴으로써 결정배향성 즉 자화용이축의 방향을 제어할 수 있다는 중요한 의미를 내포하고 있다. x에 따른 박막내의 결정방향, 결정입경, 입계면 및 minor 상의 차이를 보다 명확히 관찰한 고분해능 TEM 상을 Fig. 10의 (a), (b)에 나타낸다. (a), (b)는 각각 x = 27.51, 17.51의 박막에서 얻어진 결정격자상(lattice image)이다. (a)에서 관찰영역 내에서의 결정입경은 12 nm 정도였으며, 박막면에 대하여 [221], [222] 및 [220] 방향을 나타내는 Nd₂Fe₁₄B 결정이 거의 대부분을 차지하고 일부 Fe₃B 결정이 관찰된 반면, Fig. 9의 X선 실험결과와는 달리 [006] 방향의 Nd₂Fe₁₄B 결정은 관찰되지 않았다. 검고 가는 화살표는 격자면 간격과 거의 동일한 3~4 Å 두께의 결정입계 접촉면을 지시하고 있다. 한편, (b)는 대부분의 결정이 회고 굵은 화살표로 표시된 [212] 방향의 Nd₂Fe₁₄B 이고, 일부 [200]과 [221] 방향의 Nd₂Fe₁₄B 결정도 있음을 보여주고 있으며, 식별가능한 결정입계 접촉면 없이 분포하고 있는 18 nm 정도의 결정립이 관찰된다. x에 따른 H_c의 차이는 상기의 결정입경 차이에 연유하는 것으로 판단되며 결정입경의 구체적 역할에 대해서는 Fig. 4, Fig. 7에서 이미 언급하였다. x의 증가에 따른 결정입경의 감소는 680 °C의 기판온도에서의 증착 과정에 있어서 과잉의 Nd가 결정입계로 배출되고 어느정도 두께의 Nd-rich 입계가 결정립의 성장을 방해하였기 때문이며 그 정도는 x와 관계있는 것으로 생각된다.

이상에서 NdFeB 박막의 자기특성에 미치는 조성 및 제조공정변수의 영향 등 현상형에서 고려가능한 변수에 대한 실험을 수행하였으며 그 결과에 대하여 면밀히 검토하였다. 그러나 본 연구에서 얻어진 비교적 열악한 자기특성중 특히 보자력의 최대값은 1000 Oe 정도로 레이저어블레이션법을 활용한 H. Lemke의 결과[22]와는 유사하나 기존의 스퍼터링법으로 얻은 값[2-8]에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내었다. 그 원인으로서, 본 연구에서 제조한 시편이 (001)면의 완벽한 우선결정배향성(preferred orientation)이 없었다는 것과 산화에 의한 시편의 오염가능성 등이 지적되며, 보다 근원적으로

박막제조법상의 상이에서 발생하는 미지의 것도 있을 것으로 사료되나 현재로서는 분명히 알고 있지 못하며 향후 연구에서 밝혀질 것이다.

IV. 결 론

Laser Ablation 방법으로 제조한 NdFeB 박막의 자기특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

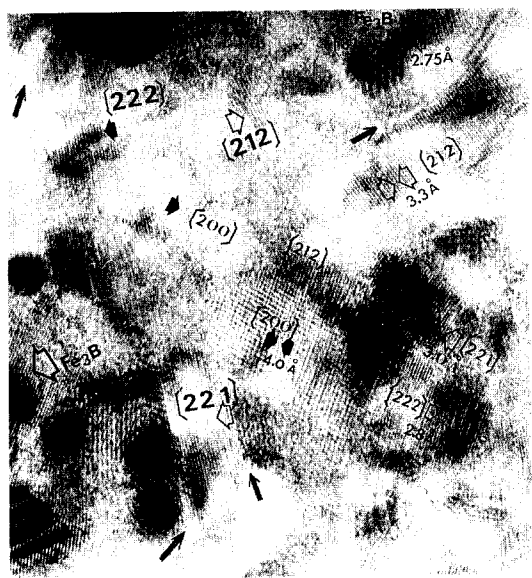
- 1) 제작된 전체시편의 XRD 실험에서 관찰된 회절선은 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정으로부터의 것이었으며 우선배향성은 관찰되지 않았다. 한편 자기특성으로 $4\pi M_s$, $4\pi M_r$ 및 H_c 는 각각 ~ 7000 Gauss, ~ 4000 Gauss, $300\sim 1000$ Oe의 값을 나타내었다.
- 2) $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$ 타겟사용시, $620^\circ C$ 이상으로 기판 온도가 상승할수록, $680^\circ C$ 의 기판온도에서는 레이저 광에너지밀도가 작을수록 각형비 및 보자력이 증가하는 등 경자기특성은 양호해졌다. 특히 $3.08 J/cm^2$ 일 때 최적이었다.
- 3) 자기특성은 타겟의 조성에 크게 의존하였으며, $Nd_2Fe_{11}B$ 의 조성에 비하여 상대적으로 Fe량이 작고 B가 많을수록 연자기특성을 나타내며, $Nd_xFe_{(91.98-x)}B_{9.02}$ 에서 x가 증가할수록 양호한 경자기특성을 나타내었다.
- 4) 2), 3)에서의 자기특성은 막면에 대하여 수직으로 자기장을 인가하였을 때가 평 행시보다 양호하였는데, 이는 기판면에 대하여 $Nd_2Fe_{11}B$ 상의 용이축인 C축에 각도상으로 90° 에 가까운 면을 가지는 결정의 생성에 기인하였다.
- 5) 본 연구에서 최고의 경자기특성을 나타낸 시편에 있어 $Nd_2Fe_{11}B$ 상의 결정립 크기는 고분해능 TEM 실험에서 $12 nm$ 정도인 것으로 관찰되었다.

감사의 글

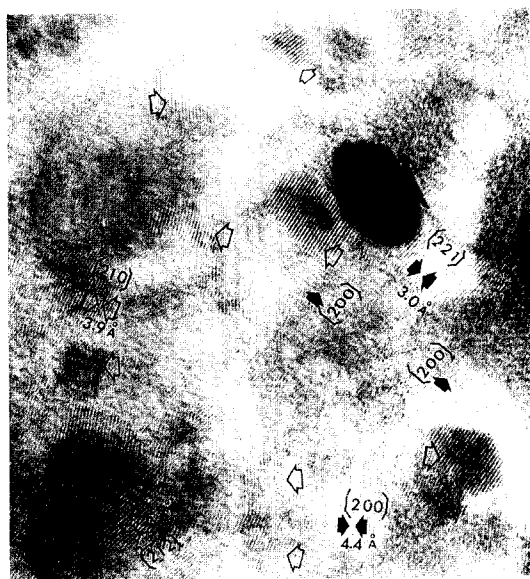
본 연구는 과학기술처 특정연구개발사업중 미래원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55, 2083(1984).



(a)



(b)

Fig. 10. High resolution TEM micrographs showing the grain aspect of films grown at $680^\circ C$ with a lasing beam density of $3.08 J/cm^2$ for the films of (a) $Nd_{27.51}Fe_{63.47}B_{9.02}$, and (b) $Nd_{17.51}Fe_{73.47}B_{9.02}$, respectively.

- [2] F. J. Cadieu, J. Appl. Phys. **61**, 4105(1987).
- [3] F. J. Cadieu, T. D. Cheung, L. Wickramasekara, and N. Kamprath, IEEE Trans. Mag., **MAG-22**, 752(1986).
- [4] K. D. Aylesworth, Z. R. Zhao, D. J. Sellmyer, and G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. **64**, 5742 (1988).
- [5] S. Yamashita and J. Yamasaki, J. Appl. Phys. **70**, 6627(1991).
- [6] H. Lemke, T. Lang, T. Goddenheinrich and C. Heiden, J. Magn. Mag. Mat., **148**, 426(1995).
- [7] B. A. Kapitanov, N. V. Kornilov, Ya. L. Linetsky, and V. Tsvetkov, J. Magn. Mag. Mat., **127**, 289(1993).
- [8] D. D. Stancil, Microwave Opt. Technol. Lett. **2** (3), (1989).
- [9] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Mag., **MAG-27**, 3588(1991).
- [10] T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller, Phys. Rev. **B 49**, 6100(1994).
- [11] R. Skomski and J. M. D. Coey, IEEE Trans. Mag., **MAG-29**, 2860(1994).
- [12] S. Otsubo, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, T. Maeda, A. Morimoto and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **28**(11), 2211 (1989).
- [13] G. M. Davis and M. C. Gower, Appl. Phys. Lett. **55**(2), 112 (1989).
- [14] P. Dorsey, R. Seed and C. Vittoria, IEEE Trans. Magn. **MAG-28**(5), 3216 (1992).
- [15] G. M. Davis and M. C. Gower, Appl. Phys. Lett. **55**(2), 112 (1989).
- [16] A. Morimoto, S. Otsubo, T. Shimizu and T. Ogawa, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **191**, 31 (1990).
- [17] Y. Omata, K. Tanaka, Y. Nishikawa and Y. Yoshida, Proc. ICF 6, Tokyo and Kyoto, 393 (1992).
- [18] T. Suzuki and Y. Shimada, IEEE Trans. Mag., **MAG-22**(5), 1095(1986).
- [19] H. Lemke, S. Muller, T. Goddenheinrich and C. Heiden, Phys. Stat. Sol. (a)**150**, 723(1995).
- [20] H. Homburg, Th. Sinnemann, S. Methfessel, M. Rosenberg and B. X. Gu, J. Magn. Mag. Mat., **83**, 231(1990).
- [21] 太田 恵造, 磁気工学の基礎, 共立出版社, (1973) p. 335.
- [22] H. Lemke, C. Echer and G. Thomas, IEEE Trans. Mag., **MAG-32**(5), 4404(1996).

Magnetic Properties of $\text{Nd}_x\text{Fe}_{90.98-x}\text{B}_{9.02}$ Thin Films Grown by a KrF Pulsed Laser Ablation Method

S. W. Kim and C. J. Yang

*Electromagnetic Materials Lab., Research Institute of Industrial Science &
Technology (RIST), P. O. Box 135, 790-600 Pohang, Korea*

(Received 29 November 1997, in final form 20 December 1997)

NdFeB films have been grown onto Si(100) substrate by a KrF pulsed laser ablation of the targets of $\text{Nd}_x\text{Fe}_{100.98-x}\text{B}_{9.02}$ ($x=17.51\sim 27.51$) at the substrate temperature of $620\sim 700$ °C and the laser beam energy density of $2.75\sim 5.99$ J/cm². The films exhibit no preferred orientation, however, good hard magnetic properties were produced from as-deposited condition: $4\pi M_s \simeq 7$ kG, $4\pi M_r \simeq 4$ kG, and $H_c = 300\sim 1000$ Oe. The deposition rate was not greatly influenced by changing the substrate temperature, but it increases linearly by increasing the beam energy density. The beam energy density of 3 J/cm² gave the optimal condition to have the highest $4\pi M_r$ and H_c as well. The higher content of Nd induces a higher coercivity and $4\pi M_r$ at the same time without prominent change in $4\pi M_s$.