

반응성 스퍼터링에 의해 제조된 Fe-Hf-N 박막의 연자기 특성에 미치는 열처리 영향

김경일 · 김병호 · 김병국* · 제해준*

고려대학교 재료공학과, 서울 736-701

*한국과학기술연구원 재료연구부, 서울 736-791

(2000년 7월 3일 받음, 2000년 7월 23일 최종수정본 받음)

Fe-Hf-N 연자성 박막의 물리적, 자기적 특성에 미치는 열처리 영향에 대하여 고찰하였다. Fe-Hf-N 연자성 박막을 질소 분위기에서 열처리 할 경우 표면에 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 로 구성된 산화층이 생성되었고, 이 산화층 아래 Fe-Hf-O-N 층이 생성되었다. 열처리 온도의 증가에 따라 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 산화층과 Fe-Hf-O-N 층의 두께가 증가하였고, Fe_2O_3 - Fe_3O_4 산화층을 제외한 박막의 두께는 열처리전과 같았다. 열처리한 박막에서 표면에 생성된 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 산화층의 두께를 제외하고 계산한 박막의 연자기 특성은 열처리 전의 연자기 특성에 비해 약간 떨어지는 것으로 나타났다. 그러므로, Fe-Hf-O-N 층은 박막 전체의 연자기 특성을 크게 떨어뜨리지 않으며, 열처리 후 박막 전체의 연자기 특성은 Fe-Hf-O-N과 Fe-Hf-N의 다층막의 연자기 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

I. 서 론

정보산업 기기의 고성능화 소형화 추세에 따라 이에 소요되는 각종 전자부품들도 고기능화 고집적화의 방향으로 기술 발전이 이루어지고 있다. 정보저장 기기의 소형 고기록밀도화를 위해서는 자기부품의 고성능화 소형화가 이루어져야 하고, 따라서 여기에 내장되는 연자성 재료의 고성능화도 필수적인 조건이 된다. 또한 연자성 재료는 고속의 정보전달 및 고밀도 정보기록에 따른 전자기기의 고주파화에 잘 대응할 수 있어야 한다.

현재 고주파용 고폭화자속밀도 연자성 박막으로는 Fe계 초미세결정(nano-crystalline) 연자성 박막이 가장 적절한 것으로 알려져 있으며, Fe계 초미세결정 박막으로는 Fe-N계, Fe-Al-N계, Fe-TM-N계(TM = Hf, Zr, Ta, Nb 등), Fe-TM-C계 등이 있다[1,2]. 이 중 Fe-N계 박막은 포화자속밀도가 높으나 열처리에 의해 연자기 특성이 열화되기 쉽고 내열온도가 350~450°C 정도로 매우 낮기 때문에 실용상 많은 제약이 따르고 있다[2-7]. 그러나 Fe-TM-N계 및 Fe-TM-C계 박막은 550°C 정도에서도 연자기 특성이 열화되지 않고, 16 KG 정도의 높은 포화자속 밀도와 0.5 Oe 이하의 보자력, 10 MHz에서 3500 이상의 유효투자율을 갖는 우수한 연자기 특성을 보이고 있다[8-11]. 이들 박막은 성막중에 형성된 전이 금속의 질화물(TM-nitrides)이나 탄화물(TM-carbides)이 α -Fe의 결정립 성장을 억제하여 미세한 α -Fe 결정립이 형성되어 고밀도

기록매체와 고주파수에 대응하는 우수한 물질로 보고되어 있다[10,11].

향후, 이들 박막들은 고용량 HDD용 GMR(Giant Magneto Resistance) 헤드용 다층 박막 소재, 박막 인덕터 소재, VCR 및 tape drive용 MIG(Metal-in-Gap) 헤드 소재로 활용될 것으로 전망되고 있다.

본 연구는 MIG 헤드와 관련된 것으로서, MIG 헤드 제조시 연자성 박막은 유리 접합 공정을 위하여 질소 분위기에서 2차의 열처리 공정(400~600°C)을 겪게 되며, 이 때 박막의 산화 또는 결정립 성장에 의한 연자기 특성의 열화 등의 문제가 발생할 수 있다. 현재, Fe계 초미세결정 연자성 박막의 열처리에 의한 열화 현상에 대한 정확한 분석이 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Fe계 초미세결정 연자성 박막 중 높은 포화자속밀도를 갖는 재질인 Fe-Hf-N 박막을 이용하여, 질소 분위기에서 열처리한 후의 박막의 연자기 특성 및 구조변화를 조사하여, Fe-Hf-N 박막에 미치는 열처리 영향을 알아보고자 한다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용된 Fe-Hf-N 박막 시편은 Fe-Hf의 비가 89:11(at%)인 합금 타겟을 사용하여 reactive RF magnetron sputtering 방법으로 Ar+N₂ 분위기에서 제조되었다. 박막을 증착시키기 전에 초기 진공도를 1×10^{-7} Torr 이하로 하였으며, Ar + N₂ 가스를 흘려주어 작업진공

이 1×10^{-3} Torr가 되게 하였다. 박막은 (001)면의 Si 단결정 기판 위에 $1.8 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 의 두께로 증착하였다. 투입 RF 전력과 질소 가스의 분압을 변화시켜 박막의 조성을 조절하여 최적의 박막 조성을 찾았다. 증착시 박막과 기판과의 반응을 억제하고 접착력을 높이기 위하여 박막과 기판 사이에 Cr 층을 100~150 Å의 두께로 증착하였다. 증착된 최적 조성 박막의 연자기 특성은 포화자속밀도 16 KG, 보자력 0.5 Oe, 10 MHz에서의 유효투자율이 3500이었다.

최적 조성의 Fe-Hf-N 박막을 관상로를 사용하여 질소 분위기에서 열처리를 하였다. 6N 고순도 질소 가스를 200 SCCM의 속도로 흘려주며 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시켰다. 열처리 온도는 400°C 부터 550°C 까지 변화시키고, 열처리 시간은 20분으로 고정하였다.

박막의 두께 측정은 Stylus Profiler(P-1 Longscan Profiler, TENCOR)를 이용하여 측정하였다. 포화자속밀도 (B_s , saturation magnetic flux density)와 보자력(H_c , coercivity)의 측정은 VSM(VSM 5, TOEI KOGYO CO. LTD)을 이용하여 자화용이축 방향으로 외부 인가자장 100 Oe를 가하여 측정하였다. 포화자화값($4\pi M_s$)과 포화자속 밀도와는 $B_s = 4\pi M_s + H$ 의 관계가 있으나 연자성 박막시편의 경우 $4\pi M_s \gg H$ 이므로, 본 실험에서는 포화자속 밀도 B_s 와 포화자화값 $4\pi M_s$ 를 동일하게 취급하였다. 유효투자율(μ_{eff})의 측정은 Permeability Measuring System (MMS 5000, RYOWA Electronics CO. LTD)을 사용하여 자화공란축 방향으로 0.1~100 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. AES(PHI-670) 분석을 통하여 박막의 표면에서부터 기판까지의 depth profile을 하여 증착 상태 및 열처리 후 박막 내부의 조성변화를 측정하였다. Depth profile의 속도는 $115 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 속도로 측정되었다. 박막의 결정상 및 성장방위는 XRD(RINT/DMAX-2500, RIGAKU) 장비에 thin film attachment를 장착하고, $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 126 mA)를 사용하여 분석하였다. 박막 표면과 단면의 미세구조 변화는 SEM(S-4200 FE-SEM, HITACHI)을 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 질소 분위기에서 열처리 온도를 400°C 에서 550°C 까지 변화시켜 열처리한 Fe-Hf-N 박막의 연자기 특성 변화를 측정된 결과를 나타내었다. 점선으로 표시한 것은 열처리 전 Fe-Hf-N 박막의 연자기 특성을 나타낸다.

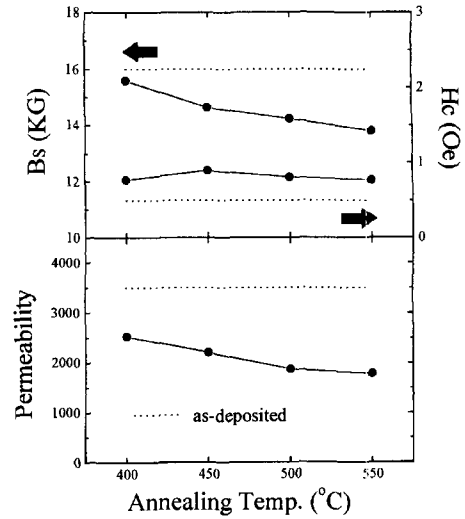


Fig. 1. Effect of annealing temperature on effective permeability, saturation magnetization (B_s) and coercivity (H_c) of Fe-Hf-N thin films annealed in N_2 gas.

400°C 에서 550°C 까지 열처리한 박막의 열처리후 연자기 특성은 포화자속밀도가 14~15.5 KG 정도로 떨어지고, 보자력은 0.7~0.8 Oe 정도로 증가되며, 10 MHz에서의 유효 투자율은 1800~2500 정도로 떨어졌다. 열처리 온도가 높아질수록 포화자속밀도와 투자율이 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 열처리 전과 400°C 및 550°C 에서 열처리한 박막의 표면 및 단면의 SEM 미세구조 사진을 나타내었다. 열처리 후 박막 표면의 미세구조가 완전히 변화됨을 알 수 있으며, 단면의 미세구조 사진에서 표면의 구조가 변한 것을 확인할 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 그 정도가 심화됨을 알 수 있다. 550°C 열처리 경우의 단면 미세구조 사진에서 보면 표면에 가까운 영역의 미세구조가 원래보다 거칠어져 있음을 알 수 있다. 즉 표면뿐 아니라 표면에 근접해 있는 박막 내부의 미세구조도 상당한 변화가 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 400°C 및 550°C 에서 열처리한 박막의 AES depth profile 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)의 400°C 열처리 경우 박막 표면에는 Fe와 O 성분으로 이루어진 두께 약 1000 Å 정도의 층이 생성됨을 알 수 있으며, 그 아래에는 O의 양이 균일한 두께 1400 Å 정도의 Fe-Hf-O-N 층이 존재함을 알 수 있다. 그 이상의 내부에서는 원래의 열처리 전의 조성이 나타났다. 열처리 온도가 550°C 인 Fig. 3(b) 경우에는 Fe와 O 성분의 층의 두께가 약 2000 Å 정도로 늘어나며, 그 아래의 Fe-Hf-O-N 층의 두께가

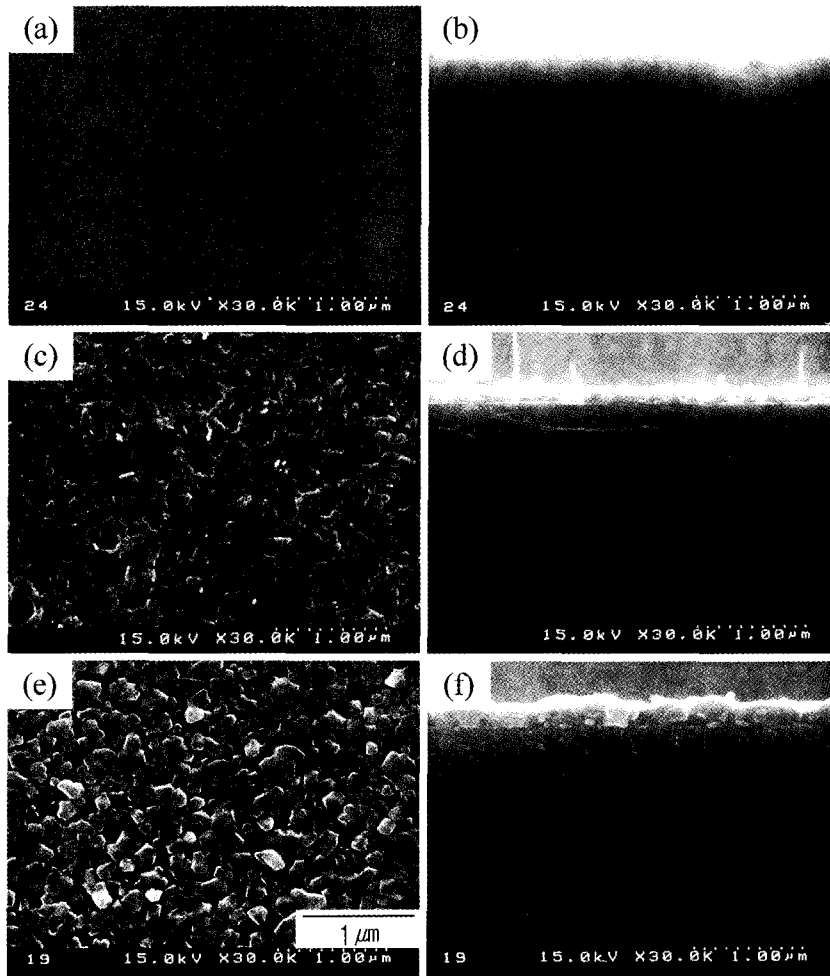


Fig. 2. SEM microstructures of surfaces and cross-sections of as-deposited and annealed Fe-Hf-N thin films. (a), (b) as-deposited, (c), (d) annealed at 400 °C in N₂ gas, (e), (f) annealed at 550 °C in N₂ gas.

약 4500 Å으로 급격히 증가됨을 알 수 있다. Fig. 2에서 열처리한 박막의 표면의 미세구조가 심하게 변함을 관찰하였다. 이러한 미세구조 변화는 표면에 새로운 상이 생성됨을 의미하며 그 성분은 Fe와 O로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 이 상의 조성이 Fe가 약 55 at%, O가 약 45 at%임을 감안할 때, Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 두상이 혼재함을 유추할 수 있다. Fe-Hf-O-N 층의 조성을 살펴보면, 산소의 양은 12 at% 정도로 균일하며, Fe-Hf-N 조성과 비교하여 Fe는 미량 감소하고, Hf은 거의 조성이 변하지 않으며, N의 양이 현저히 감소함을 알 수 있다. 그러므로 표면에 검출되는 Fe 성분은 Fe-Hf-O-N 층에서의 Fe가 확산되어 나온 것으로 생각된다. 또한 이 층에서는 산소의 양이 균일한 점으로 미루어 단순히 산소가 확산된 것이 아

니라 새로운 산화물이 형성되었을 것으로 유추된다[12].

Fig. 4에는 증착상태와 400 °C, 450 °C, 550 °C에서 열처리한 박막의 XRD 결과를 나타내었다. 증착상태의 박막은 미세결정 구조의 XRD 패턴을 나타낸다. 400 °C 열처리에서 Fe₂O₃ 상이 나타났으며, 450 °C 이상에는 Fe₃O₄ 상도 생성됨을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 3의 AES depth profile 결과에서 예상했듯이 박막의 표면위에 형성된 산화층은 Fe₂O₃와 Fe₃O₄로 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 5에는 Fig. 2(f)의 550 °C 열처리한 박막의 SEM 단면사진과 Fig. 3(b)의 AES depth profile 결과를 겹쳐서 나타내었다. 그림에서 보면 박막 표면에 생성된 Fe₂O₃-Fe₃O₄ 산화층과 박막과의 경계가 확연히 구분된다. 이 산화층을 제외한 박막의 두께를 측정하면 열처리 전의 박막

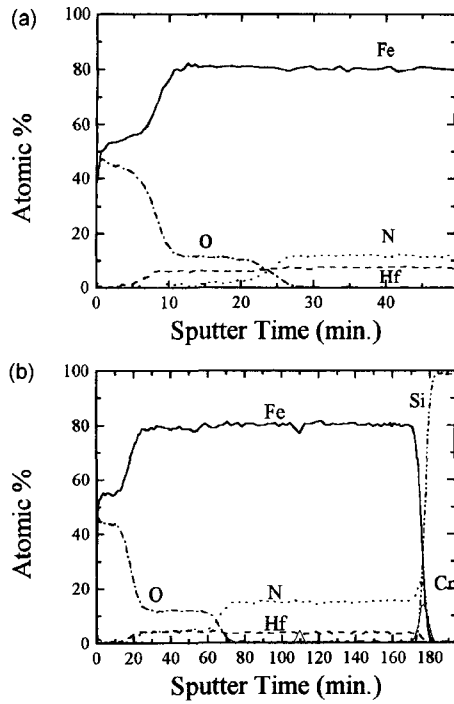


Fig. 3. AES depth profiles of Fe-Hf-N thin films annealed at 400 °C (a) and 550 °C (b) in N₂ gas.

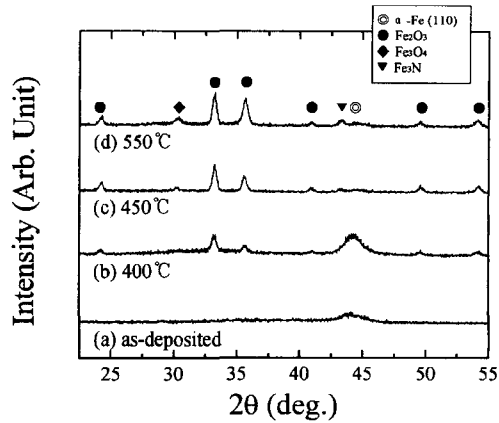


Fig. 4. XRD diffraction patterns of Fe-Hf-N thin films annealed at various temperatures in N₂ gas. (a) as-deposited, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C.

두께와 거의 일치함을 알 수 있다. 또한 박막 내부의 Fe-Hf-O-N 층과 미세구조가 거친 부위의 위치가 거의 비슷함을 알 수 있다. 그러므로 박막 내부의 Fe-Hf-O-N 층의 미세구조는 내부의 Fe-Hf-N 층과는 다를 수 있다.

Fe-Hf-O-N 층의 결정구조를 분석하기 위하여 다음과

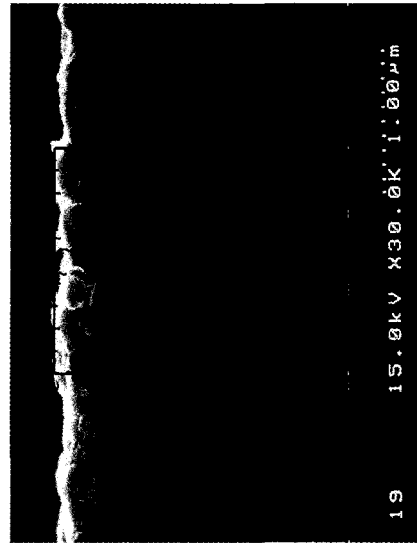


Fig. 5. SEM micrograph overlapped with AES depth profile of Fe-Hf-N thin film annealed at 550 °C in N₂ gas.

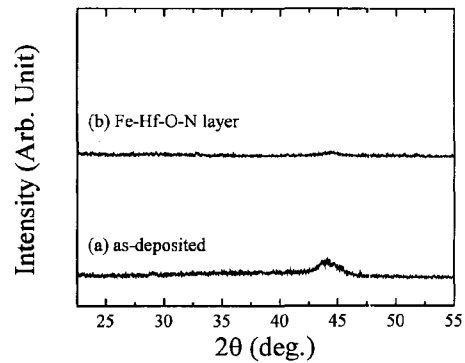


Fig. 6. XRD diffraction patterns of as-deposited Fe-Hf-N thin film (a) and Fe-Hf-O-N layer (b).

같이 XRD 시편을 준비하였다. 증착 상태의 박막을 550 °C에서 열처리하고, 다시 450 °C에서 열처리하여 Fe-Hf-O-N 층의 두께를 8500 Å 정도로 증가시켰다. 이렇게 열처리된 박막에서 표면의 Fe₂O₃-Fe₃O₄ 산화층을 연마하여 제거한 후, XRD 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fe-Hf-O-N 층의 상분석 결과, 열처리 전보다 α-Fe의 피크 높이가 감소하였으며 그외에 다른 피크는 검출되지 않았다. 즉, 예상과 달리 산화물의 피크가 나타나지 않았다. 이러한 현상에 대해 정확한 분석이 필요한 것으로 판단되나, 다음과 같이 유추할 수 있다. Fe-Hf-N 박막에서 HfN이 α-Fe 입계에 석출되어 α-Fe 입자의 성장을 억제하는 것으로 알려져 있다[10,11]. 이러한 HfN 입자는 매우 작

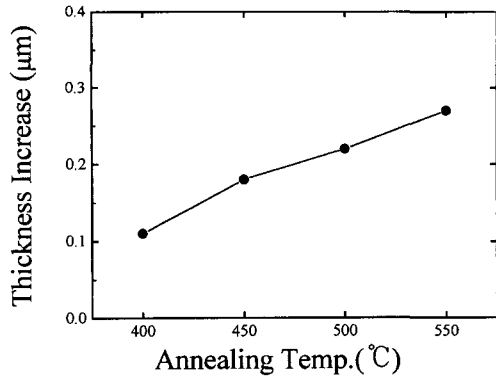


Fig. 7. Thickness increase of Fe-Hf-N thin films after annealing in N₂ gas.

아 XRD에서는 검출되지 않는다. 그러므로 Fe-Hf-O-N 층에 존재하는 산소는 Fe보다 산화가 잘되는 Hf과 결합함으로써 HfO₂가 생성되며, 이러한 HfO₂는 미세한 α-Fe 입자의 입계에 석출되는 형태로 존재할 것이므로 HfO₂의 입자는 XRD에서 검출되지 않을 정도로 작은 것으로 생각된다.

박막의 연자기 특성 측정에서 포화자속밀도와 투자율을 측정할 때는 박막의 두께를 고려해야 한다. 그러므로 열처리 후의 박막의 연자기 특성 변화를 정확히 분석하기 위해서는 표면 산화층의 두께를 제외시켜야 한다. Fig. 7에는 Fe-Hf-N 박막의 열처리 전·후의 측정된 두께의 증가량을 나타내었다. 박막의 두께는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 AES depth profile과 XRD 결과 및 SEM 단면사진에서 알 수 있듯이 박막 표면에 생성되는 표면 산화층의 두께가 온도가 증가함에 따라 두꺼워지기 때문이다.

Fig. 8에는 Fig. 1에서 나타난 열처리 후 측정된 두께로 계산한 박막의 연자기 특성과 표면 산화층 두께를 제외한 값, 즉 열처리 전의 두께로 계산한 결과를 비교하여 나타내었다. 표면 산화층의 두께를 제외하여 계산한 결과를 보면 포화자속밀도가 열처리 전의 값과 비슷하게 나타나며, 유효 투자율도 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이는 박막 내부에 생성된 Fe-Hf-O-N 층이 연자기 특성을 크게 떨어뜨리지 않음을 의미한다. 그러므로 이러한 Fe-Hf-O-N 층도 연자기 특성을 지님을 알 수 있다. Makino[12]가 실험한 Fe_{51.5-54.9}-Hf_{11-12.2}-O_{34.1-36.3} 연자성체의 연자기 특성을 보면 포화자속밀도 11~12 kG, 보자력 0.8~1.2 Oe, 10 MHz에서의 유효투자율이 1100~1800으로 보고되어 있다. Fig. 8에서의 Fe-Hf-O-N 층의 조성은 대략 Fe₇₈-Hf₅-O₁₂-

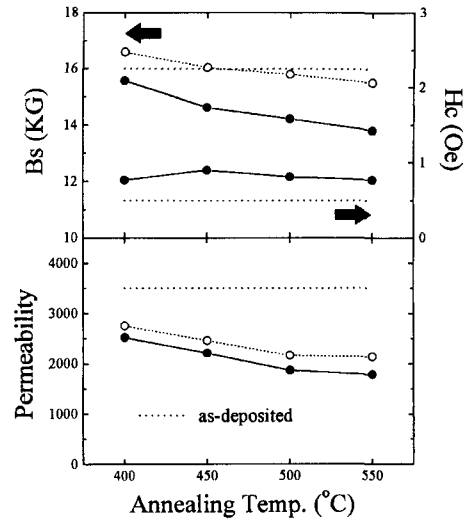


Fig. 8. Effect of annealing temperature on soft magnetic properties of Fe-Hf-N thin films annealed in N₂ gas.

—●— : Calculated with thickness after annealing.
 ...□... : Calculated with thickness before annealing.

N₅ 정도로 나타나며, Makino가 보고한 연자성체보다 Fe 양은 많고, O 양이 적은 것을 알 수 있다. 그러므로 이러한 Fe-Hf-O-N 층의 연자기 특성은 Makino가 보고한 연자성체 값보다 뛰어날 것으로 유추되나, 본 연구의 Fe-Hf-N 박막보다는 약간 떨어질 것으로 예상된다. 이런 이유로 열처리된 박막이 열처리 전 박막에 비해 연자기 특성이 약간 떨어지며, 열처리 온도가 올라감에 따라 포화자속밀도가 떨어지는 것도 이러한 Fe-Hf-O-N 층이 증가하기 때문임을 알 수 있다. 결론적으로 질소 분위기에서 열처리된 Fe-Hf-N 박막은 새로이 생성된 Fe-Hf-O-N 층과 나머지 Fe-Hf-N 층과의 다층막의 연자기 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

포화자속밀도 16 KG, 보자력 0.5 Oe, 10 MHz에서 유효 투자율 3500을 갖는 Fe-Hf-N 박막을 이용하여, 질소 분위기에서의 열처리 시 박막의 연자기 특성 및 물리적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. Fe-Hf-N 박막을 질소 분위기에서 열처리할 경우 박막 표면의 산화로 인하여 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ 표면 산화층이 생성되었으며, 이로 인하여 박막 두께가 증가하였으며, 포화자속밀도는 15.5~14 KG, 보자력은 0.7~0.8 Oe, 10 MHz

에서의 유효투자율은 1800~2500으로 연자기 특성이 급격히 떨어졌다.

2. 박막 표면에 생성된 Fe₂O₃-Fe₃O₄ 산화층 아래의 박막 내부에는 약 12 at% 조성의 산소량이 균일한 Fe-Hf-O-N 층이 생성되었으며, 이 층에서의 Fe 양은 미량 감소하고, Hf은 거의 변화가 없으며, N은 현저히 줄어든 것으로 나타났다. 이러한 Fe-Hf-O-N 층은 열처리 온도가 증가함에 따라 두께가 증가하였다.

3. 질소 분위기에서 열처리한 박막에서 표면의 Fe₂O₃-Fe₃O₄ 산화층을 제외한 박막의 두께는 원래의 값과 거의 일치하였다. 그러므로 열처리 전의 두께로 계산한 박막의 연자기 특성은 포화자속밀도와 투자율이 약간 떨어지는 점을 제외하고는 열처리 전 박막의 연자기 특성값과 비슷해짐을 알 수 있었다.

4. 질소 분위기에서 열처리한 박막 내부에 생성된 Fe-Hf-O-N 층은 박막 전체의 연자기 특성을 크게 떨어뜨리지 않는 것으로 나타났으며, 박막 전체의 연자기 특성은 Fe-Hf-O-N와 Fe-Hf-N 다층막의 특성이 나타나는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] 김희중, 한국과학기술연구원, 연구보고서, BSE1064-3840-1(1990).
- [2] O. Kohmoto, IEEE Trans. Magn., **27**(4), 3640(1991).
- [3] S. Wang, M. H. Kryder, J. Appl. Phys., **67**(9), 5134(1990).
- [4] M. Takahashi, H. Shoji, T. Shimatsu, H. Komaba, T. Wakiyama, IEEE Trans. Magn., **26**(5), 1503(1990).
- [5] T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20**, 492(1972).
- [6] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka and A. Sakuma, J. Appl. Phys., **76**, 6637(1994).
- [7] C. Gao, W. D. Doyle and M. Shamsuzzoha, J. Appl. Phys., **73**, 6579(1993).
- [8] H. J. Ryu, J. J. Lee, S. H. Han, H. J. Kim, I. K. Kang, J. O. Choi, IEEE Trans. Magn., **31**(6), 3868(1995).
- [9] J. O. Choi, J. J. Lee, S. H. Han, H. J. Kim, I. K. Kang, J. Appl. Phys., **75**(10), 5785(1994).
- [10] K. Terunuma, M. Miyazaki, H. Kawashima and K. Terazono, J. Magn. Soc. Jpn., **14**, 257(1990).
- [11] K. Nakanishi, O. Shimizu and Y. Yoshida, J. Magn. Soc. Jpn., **15**, 369(1991).
- [12] A. Makino and Y. Hayakawa, Materials Science and Engineering A, **181-82**(2), 1020(1994).

The Effect of Annealing on Soft Magnetic Properties of Fe-Hf-N Thin Films Prepared by Reactive Sputtering

Kyong-Il Kim, Byong-Ho Kim, Byung-Kook Kim* and Hae-June Je*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Materials Science and Technology Division, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received 3 July 2000, in final form 23 July 2000)

The purpose of this study is to investigate the effect of annealing conditions on physical and magnetic properties of Fe-Hf-N thin films. When the thin films were annealed in N₂ gas, a surface oxide layer, comprised of Fe₂O₃ and Fe₃O₄, was formed at the surface of the thin films and a Fe-Hf-O-N layer was also formed under this surface oxide layer. It was found that the thicknesses of the surface oxide layer and the Fe-Hf-O-N layer increased, as the annealing temperature increased. It was also found that if the thickness of the surface oxide layer was excluded in the property calculation, the soft magnetic properties of the annealed thin films were not much different from those of the as-deposited thin films. Therefore, it was suggested that the Fe-Hf-O-N layer formed under the surface oxide layer did not lose significantly the soft magnetic properties of the Fe-Hf-N films and the Fe-Hf-N films annealed in N₂ gas showed the soft magnetic properties of the Fe-Hf-N and Fe-Hf-O-N multi-layers.