

나노 결정립 Fe-Al-O 산화막의 미세구조 변화에 따른 연자기적 특성 분석

이영우 · 박범찬 · 김종오*

충남대학교 신소재공학부, 대전광역시 유성구 궁동 220

문지현

충남대학교 물리학과, 대전광역시 유성구 궁동 220

최용대

목원대학교 광전자물리학과, 대전광역시 서구 도안동 800

(2004년 2월 20일 받음, 2004년 4월 12일 최종수정본 받음)

나노 결정립 구조를 갖는 Fe-Al-O 연자성 산화막을 이온빔 에칭법으로 에칭하면서 연자기적 특성의 변화를 조사하였다. 두께가 감소할수록 보자력과 각형비가 증가하고 AFM 으로 조사한 표면곡률도 증가하는 것으로 보아 결정립의 크기가 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 비정질을 열처리한 나노결정립 연자성 재료와 다르게 성막하는 과정의 온도 상승에 의한 결정성장이 원인으로 판단된다. 따라서 우수한 연자성 박막을 제조하기 위해서는 두께 및 성막시간 등 최적 제조조건을 찾아야 한다. 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 Fe-Al-O 산화막의 경우 900 nm 이상에서 보자력이 1 Oe 이하인 연자성 박막을 얻을 수 있었다.

주제어 : Fe-Al-O, 나노결정립 연자성 재료, 임의 이방성 모델, 결정립 크기

I. 서 론

나노 결정립 구조를 갖는 연자성 합금들에 대한 연구는 꾸준히 이루어지고 있다[1-7]. 주로 비정질 리본으로 제조된 후 500 °C~600 °C의 온도 범위에서 열처리를 함으로서 20 nm 이하의 나노 결정립이 비정질 기지에 생성된다. 이렇게 제조된 나노 결정립 시료들은 0.01 Oe 이하의 작은 보자력과 10^5 이상의 초투자율을 갖기 때문에 우수한 코어 및 변압기 재료로 연구되고 있으며 학문적으로도 나노 구조를 갖는 재료의 자기적 거동에 대한 연구가 이루어지고 있다. 나노 결정립 구조를 갖는 재료의 연자성을 설명하는 대표적인 이론으로 임의 이방성 모델(Random Anisotropy Model)이 있다. 임의 이방성 모델에 따르면 결정립 크기가 작을 때는 인접한 나노 결정립 사이에 존재하는 강자성 교환 결합에 의해서 각 결정립의 이방성이 평균화되어 감소하고 그 결과 우수한 연자성 특성을 나타낸다[5]. 임의 이방성 모델은 Finemet(Fe-Cu-Nb-Si-B) 또는 Nanoperm(Fe-M-B, M = Zr, Hf, Nb) 등과 같은 비정질 재료를 열처리하여 나노 결정립을 갖는 구조로 제조한 시료의 연자기적 특성을 잘 설명하였다. 결정립 크기 D 가 벌크 재료의 자구벽 두께에 해당하는 임계 크기 이하일 때는 재료의 보자력이 D^6 에 비례하여 증가하고 임계 크기 이상일 때는 D^{-1} 에 비례하여 감소한다. 나노 결정립의 크기가 증가하여

결정립의 결정자기 이방성이 전체 시료의 이방성에 대한 기여도가 증가하면 입자간 교환 결합 거리 L 이 감소하고, 결정립 사이의 교환 결합이 감소할수록 결정립의 결정자기 이방성이 전체 시료의 자기적 거동을 지배하여 보자력과 각형비가 증가하게 된다. 따라서 우수한 연자성 재료를 얻기 위해서는 임계 크기 이하의 나노 결정립이 고르게 분포한 미세구조를 생성하는 것이 중요하다. 최근에는 소자의 경박단소화 경향에 따라 나노 결정립 연자성 재료를 박막 형태로 제조하는 연구가 이루어지고 있다[8, 9]. 비정질 리본과 달리 박막은 제조 공정변수에 의해서 시료의 거시적 자기 물성이 다양하게 변화하기 때문에 각 변수들의 최적 조건을 찾는 연구가 수행되어야 한다. 임의 이방성 모델에 따르면 재료의 연자성은 나노 결정립의 크기에 밀접하게 관련되어 있으므로 적정 결정립 크기를 갖는 연자성 박막을 제조하기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 나노 결정립을 갖는 연자성 Fe-Al-O 산화막을 rf magnetron sputtering법으로 제조하고 자기적 특성을 조사하였다. 박막연구에 있어서 적정 박막 두께를 결정하기 위한 연구는 필수적이다. 그러나 박막의 연자성 특성은 조성 및 두께 등의 공정변수에 매우 민감하게 변화하기 때문에 두께를 다르게 제조한 박막들에 대한 비교 연구는 시료들 사이의 편차가 결과에 오차로 작용할 가능성이 크다. 따라서 본 연구에서는 박막 두께에 따른 시료의 자기적 특성 변화를 조사하기 위하여 1300 nm로 성막한 산화막을 이온빔 에칭법으로 에칭하여 두께를 감소시키면서 자기적 특성을 조사하였다.

*Tel: (042) 821-6233, E-mail: magkim@cnu.ac.kr

II. 실험방법

Fe-Al-O 산화막은 reactive rf magnetron sputtering 법으로 제조하였다. 직경 4인치의 Fe 타겟에 Al₂O₃ 칩을 배치한 복합타겟을 사용하였으며 Ar 가스 분위기에 산소 분압이 5%인 혼합 가스를 이용하였다. 성장실의 기본 진공은 5×10⁻⁷ Torr 이하로 유지하였다. 일축이방성을 유도하고자 기판 주위에 자석을 배치하여 성장하는 동안 200 Oe의 자기장을 인가하였다. 박막의 두께를 감소시키기 위하여 사용된 이온빔 에칭 시스템은 카우프만 타입의 이온건을 장착하였으며 기본 진공은 5×10⁻⁶ Torr 이하로 유지하였다. 이온빔을 생성하기 위한 Ar 가스압력은 5×10⁻⁴ Torr이며 가속전압 900 V, 이온빔 전류 35 mA, 입사각 60°의 조건에서 0.1 nm/s의 속도로 에칭하였다. Fe-Al-O 산화막의 자기적 특성은 진동시료형자력계를 이용하여 측정하였다. 원자력 현미경(PSIA, XE-100)과 표면 거칠기 차이를 측정하는 LFM(Lateral Force Microscopy) 기능을 이용하여 1 μm×1 μm 면적에 대한 표면 형상을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

제조된 박막의 기본 물성을 측정된 결과는 다음과 같다. 전자현미분석기(Electron Probe Micro Analys, EPMA)로 조사한 박막의 조성은 Fe_{87.3}Al_{4.2}O_{8.5} at%였으며 포화자속밀도 (4πM_s)는 19.5 kG, 보자력 0.63 Oe, 100 MHz에서의 유효 투자율(μ_{eff})은 2500이었다. 그림 1은 제조된 Fe-Al-O 박막의 자기이력곡선을 보여준다.

박막의 미세구조를 확인하기 위하여 투과전자현미경 분석한 결과를 그림 2에 표시하였다. 투과전자현미경 분석을 통하여 확인한 Fe-Al-O 산화막의 결정립 크기는 평균 6 nm 수준이었으며 등방성의 입자들이 고르게 분포함을 알 수 있었다. 따라서 임의 이방성 모델에서 논의된 입자간 강자성 교

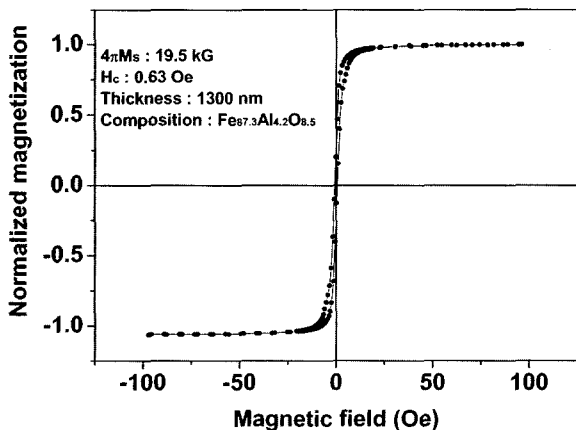


Fig. 1. Magnetic hysteresis loop of Fe-Al-O film.

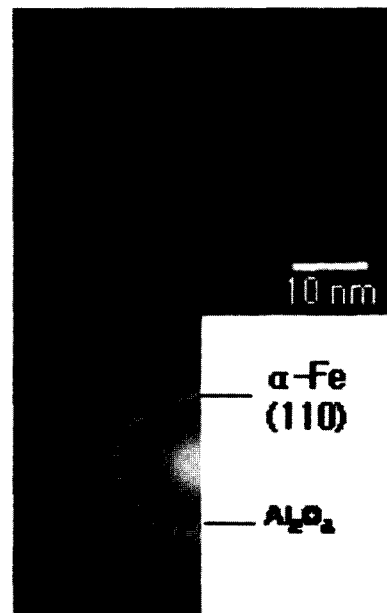


Fig. 2. TEM image and diffraction pattern of Fe-Al-O film.

환 결합이 작용하여 결정립의 유효(effective) 이방성이 감소하고 그 결과 연자성 특성이 나타난다고 판단된다.

이온빔 에칭으로 산화막의 두께를 감소시키면서 자기적 특성을 조사하여 그림 3에 표시하였다. 산화막의 두께가 감소할수록 보자력은 완만하게 증가하다가 두께가 160 nm 이하일 때부터 급격히 증가하고 있다. 자기이력곡선에서 잔류자화를 포화자화로 나눈 각형비(M_r/M_s)는 처음부터 지속적으로 증가하여 460 nm 근처에서 0.9에 도달한 후 완만한 증가를 보이고 있다. 나노 결정립 연자성 재료의 각형비는 재료의 결정자기 이방성이 증가할수록 증가한다. 따라서 Fe-Al-O 산화막의 유효 결정자기 이방성은 두께에 민감하며, 각형비가 증가하는 실험 결과를 고려할 때 Fe-Al-O 산화막의 두께가 감소할수록 결정 자기 이방성이 Fe-Al-O 산화막의 자기적 거동을 지배한다고

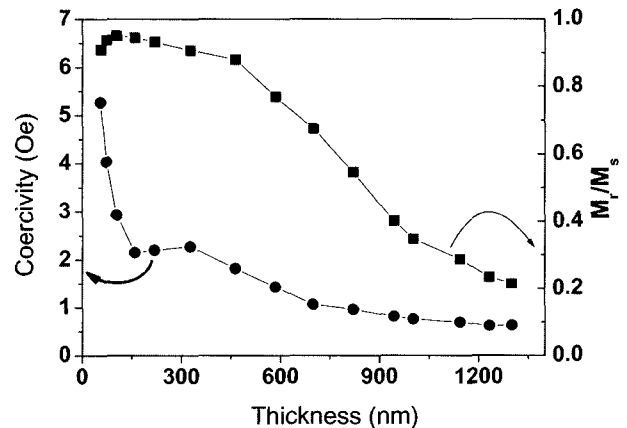


Fig. 3. Coercivity and Squareness of etched Fe-Al-O film.

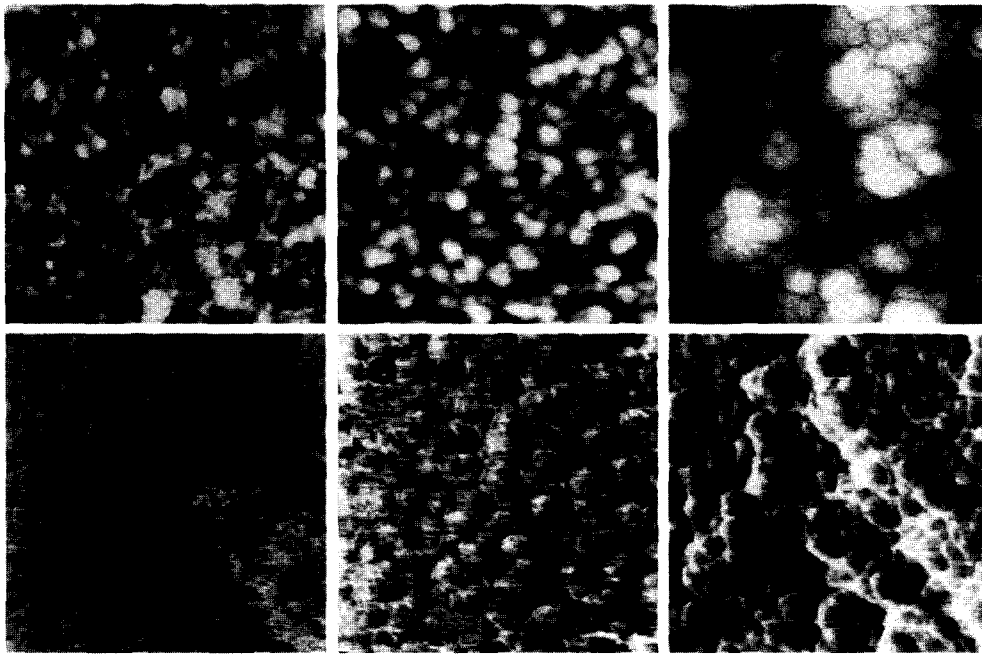


Fig. 4. AFM and LFM images of etched Fe-Al-O oxide film; a(AFM) and d(LFM)-12 minute etching, b(AFM) and e(LFM)-120 minute etching, c(AFM) and f(LFM)-200 minute etching ;The image size of all films is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

판단된다. 임의 이방성 모델은 나노 결정립의 크기, D를 기준으로 보자력 및 초투사율 등의 연자성 특성을 설명하고 있지만 본 실험에서는 단일 시료를 에칭 하면서 실험을 진행하기 때문에 모든 두께에서 투과전자현미경 등을 이용하여 결정립 크기를 직접적으로 확인하기가 어렵다. 이에 대한 대안으로서 원자력현미경을 이용하여 표면 굴곡을 조사하였다. 그림 4는 에칭시간에 따른 표면 형상의 변화를 보여준다. 에칭 시간이 12분일 때는 수십 나노미터 이하의 굴곡이 전체적으로 분포되어 있으나 에칭 시간이 120분과 200분으로 증가함에 따라 표면 굴곡의 직경이 점점 증가함을 알 수 있다. AFM과 동시에 측정된 LFM 사진을 보면 12분 에칭 한 경우에는 마찰력이 전체적으로 균일하고 마찰력의 차이에 의한 미세구조가 관찰되지 않으나 120분과 200분 에칭한 표면에서는 박막의 대부분을 차지하는 결정립 부분과 마찰력의 차이로 다른 조도를 보이는 경계면 부분으로 나누어진다. TEM 사진과 회절패턴으로부터 산화막의 대부분은 Fe 나노 결정립이며 고용도가 매우 작은 Al oxide는 결정립계에 위치한다. 마찬가지로 LFM 이미지에서 결정립 부분은 Fe이며 상대적으로 밝게 보이는 입계 부분은 Al oxide 로 추정된다. 에칭된 Fe-Al-O 산화막의 미세구조는 비정질 Al oxide의 함량이 at% 기준으로 15% 이하이므로 결정립계에 위치한 Al oxide가 Fe 결정립들을 물리적으로 완전히 분리하지 못하고 부분적으로 Fe 결정립들이 서로 연결된 구조를 갖는다.

이온빔 에칭을 한 후에 표면구조가 변화하면 연자적 특

성에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 요인을 제거하기 위하여 가속전압은 1 kV 이하의 저에너지 영역으로, 입사각은 60° 로 설정해서 에칭을 진행함에 따라 표면 거칠기는 유지되거나 감소하도록 하였다. 또한 AFM 이미지상의 표면 굴곡들이 12분, 120분, 200분 에칭 한 후에도 등방적이기 때문에 본 논문에서는 에칭에 의한 표면구조 영향을 고려하지 않았다.

임의 이방성 모델에서는 시료의 보자력은 나노 결정립 크기의 함수로 표현된다. 따라서 보다 직접적인 비교를 위하여 표면 굴곡의 직경을 입자의 크기로 가정하여 계산한 후 입자 크기에 따른 자기적 특성 변화를 비교 조사하였다. 그림 5는 산화막의 두께 변화와 원자력현미경으로 조사된 결정립 크기의 상관관계를 보여준다. 측정 결과를 선형 맞춤을 하여 각 두께에서의 결정립 크기를 계산하였다. 그림 3과 그림 5를 비교함으로써 결정립 크기에 따른 보자력 및 각형비를 고려할 수 있다. 결정립 크기가 증가함에 따라 보자력이 증가하는 것은 나노 결정립들의 유효 결정자기 이방성이 증가하였기 때문으로 판단된다. 임의 이방성 모델을 따르는 나노결정립 재료는 강자성 교환결합이 가능한 입계 결정립 크기(Nanoperm의 Fe 결정립의 입계 크기는 40 nm)가 존재하며 입계 크기 이후에는 보자력이 감소하는 거동이 보고 되었으나 Fe-Al-O 산화물 박막의 경우는 이와 달리 산화막 두께가 55 nm, 결정립 크기 157 nm에 도달할 때까지 보자력이 증가하였다. 그러나 AFM의 굴곡으로부터 계산한 결정립의 크기는 외관상의 크기이며 실제 결정립 크기는 보다 작을 것으로 판단된다. 다

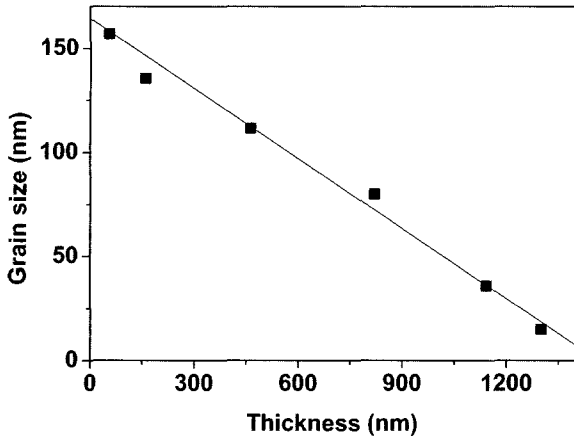


Fig. 5. Grain size of etched Fe-Al-O film at various thickness.

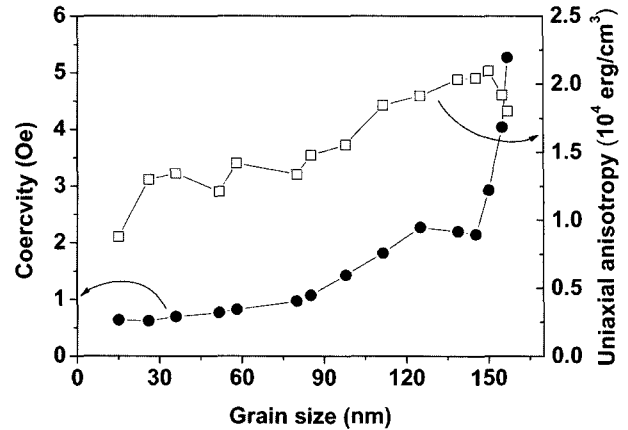


Fig. 6. Coercivity and effective anisotropy of etched Fe-Al-O film.

만 산화막의 입자 크기는 보자력, 각형비, 이방성 자기장 등의 변화거동을 고려할 때 두께가 감소할수록 증가한다고 판단할 수 있다. 이런 추론은 굴곡의 변화로부터 계산된 경향과도 일치한다. Fe-Al-O 산화막의 두께에 따른 결정립 크기 변화는 산화막 성장 조건을 고려하면 다음과 같은 과정을 가정할 수 있다. 성막하는 동안 기판온도는 상온으로 설정하지만 스퍼터링이 진행될수록 플라즈마 에너지에 의해서 기판온도가 증가하므로 먼저 성막된 부분은 보다 장시간 높은 온도 분위기에 노출된다. 따라서 기판에 가까운 부분의 결정립이 나중에 성막된 부분의 결정립보다 장시간 성장할 수 있다. 나노 결정립의 크기가 커질 때 시료의 연자성 특성은 자기이방성의 변화에 의해 변화한다. 나노 결정립 연자성 재료의 자기 이방성은 결정자기이방성(magneto-crystalline anisotropy), 자기탄성이방성(magneto-elastic anisotropy), 자기장유도이방성(field induced anisotropy)등으로 구성된다. 셋 중에서 결정 자기이방성은 재료의 이방성을 결정하는 지배적인 인자이다. 벌크 Fe의 결정자기이방성 상수 K_1 은 $4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 이며 나노 결정립에서 교환 결합에 의해서 감소된 이방성의 계산값은 $2.2 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ 이고 열처리된 Nanoperm 리본의 측정값은 $5.0 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ 이다[6]. 자기탄성이방성은 연자성 재료의 자기 변형에 의해서 발생하는 응력으로 인하여 생성되며 $10^2 \sim 10^3 \text{ erg/cm}^3$ 수준이다. 이 값은 결정자기 이방성 상수보다 작기 때문에 두드러지지는 않지만 나노 결정립 재료의 유효투자율을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 마지막으로 자기장 유도 이방성은 비정질 리본을 자기장 열처리하거나 연자성 박막을 자기장 분위기에서 성막함으로써 자기장 방향으로 생성되는 이방성을 의미한다. 일축이방성의 크기는 $10^1 \sim 10^3 \text{ erg/cm}^3$ 로 가장 작다. 실제 연자성 시료의 이방성은 세 이방성이 모두 포함된 유효이방성 상수 $\langle K \rangle$ 로 표시된다. Ho 등은 나노 결정립 Finemet 재료의 이방성을 측정하기 위하여 '포화도달의 법칙(the law of approach to saturation)'을 이용하였

다[4]. 이 논문에서 일축이방성 재료에 대해서 유효이방성 상수 $\langle K \rangle$ 는 일축이방성 상수의 절대값으로 계산된다. 즉 일축이방성을 갖는 다결정 재료의 유효자기이방성은 실제적으로 일축자기이방성으로 대신할 수 있다. 본 연구에 이용된 Fe-Al-O 산화막은 성막하는 동안 인가된 자기장으로 인하여 일축자기 이방성을 갖고 있다. 자화곡선축 방향으로 측정된 자기이력곡선으로 부터 이방성 자기장, H_k 을 계산하고 $K_u = 1/2H_kM_s$ 식을 이용하여 일축이방성 상수값을 계산하였다.

그림 6은 입자크기에 따른 Fe-Al-O 산화막의 보자력과 일축자기이방성 상수의 변화를 보여준다. 입자 크기가 증가할수록 보자력은 증가하고 있으며 이방성 상수값도 증가하고 있다. 이방성 상수의 크기는 10^4 erg/cm^3 수준이며 Nanoperm 계 재료의 계산값과 같은 수준이다. 따라서 실제 입자 크기는 AFM의 굴곡 지름보다 작을 것으로 판단된다. 입자크기 10 nm 부근의 열처리된 Nanoperm 비정질 리본의 보자력은 Fe-Al-O 산화막의 보자력보다 0.05~0.1배 수준으로 매우 작다. 앞서 진행된 에칭 결과를 고려하면 Fe-Al-O 산화막은 다양한 크기의 나노 결정립들의 분포를 갖는 시료로 가정할 수 있으며 결과적으로 결정자기 이방성의 분포가 발생하게 된다. 자기이방성이 보자력에 미치는 영향을 설명할 때 고려할 사항이 있다. 자장중 열처리에 의해서 유도된 일축자기이방성을 갖는 시료의 보자력은 유도이방성으로 이방성의 크기가 증가하지만 실제 보자력은 비례하여 증가하지 않는다. 결국 보자력은 이방성의 크기보다 자기이방성의 분포에 크게 영향을 받는다. 따라서 Fe-Al-O 산화막의 보자력 증가 역시 두께에 따라 달라지는 이방성의 분포에 기인한다고 판단된다. 열처리된 비정질 재료의 보자력은 박막과 달리 두께가 수 십 μm 일지라도 비정질로 제조된 후 균일한 열처리에 의해서 나노 결정립이 생성되므로 두께 및 위치에 따른 자기이방성 및 결정립 크기등의 분포가 크지 않다. 동시에 나노 결정립을 둘러싸고 있는 비정질 상도 대부분 강자성 상이므로 나노 결정립 사이

의 강자성 교환 결합이 Fe-Al-O 산화막에 비하여 더 강하고 결과적으로 보다 작은 보자력과 큰 투자율을 보이는 것으로 판단된다. 이에 반해 Fe-Al-O 산화막에서는 나노 결정립의 성장을 도와주는 비정질 Al oxide 상이 반자성(diamagnetism) 재료이므로 나노 결정립 사이의 교환 결합을 방해하거나 기여하지 않을 수 있다.

IV. 결 론

마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 Fe-Al-O 산화막은 박막 두께가 900 nm 이상에서 나노 결정립 구조와 우수한 연자성을 나타낸다. 두께가 감소할수록 보자력 및 각형비가 증가하므로 임의 이방성 모델을 적용하면 두께가 감소할수록 자기 이방성이 증가한다. AFM 에칭 표면구조를 이용한 결정립 계 산결과와 자기적 특성의 변화를 동시에 고려할 때, 성막 시간이 증가할수록 플라즈마 에너지의 영향을 받아서 먼저 성막된 부분에서 나노 결정립의 성장이 발생한다. 비정질 리본 재료를 열처리하는 공정과 달리 스퍼터링을 이용하여 나노 결정립 연자성막을 제조할 경우 박막 두께 변화에 따른 미세구조의 불균일성이 크고 강자성 재료가 아닌 비정질 Al oxide에 의해서 인접 나노 결정립 사이의 교환 결합이 보다 빨리 감소한다. 그 결과 두께가 감소할수록 강자성 교환 결합이 감

소하고 결정자기이방성의 영향이 커지고 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 고기능성 자성재료 연구센터에 의해 지원되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Alben, J.J. Becker, and M. C. Chi, *J. Appl. Phys.*, **49**(3), 1653(1978).
- [2] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **26**(5) 1397(1990).
- [3] J. F. Loffler, H. B. Braun, W. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **85**(8), 5187(1999).
- [4] Kai-Yuan Ho, Xiang-Yuan Xiong, Li-Zhi Cheng, *J. Appl. Phys.*, **74**(11), 6788(1993).
- [5] Giseler Herzer, *Scripta Metall.*, **33**, 1741(1995).
- [6] L. K. Varga, L. Novak, F. Mazaleyrat, *J. Magn. Magn. Mater.*, **210**, L25(2000).
- [7] J. F. Loffler, H. B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz, A. Wiedemann, *Mater. Sci. Eng. A*, 304-306, 1050(2001).
- [8] T. S. Kim, Y. W. Lee, C. O. Kim, *J. Kor. Magn. Soc.*, **11**(3) 109(2001).
- [9] T. S. Yoon, W. S. Cho, B. M. Oh, E. S. Ko, Y. Li, C. O. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226**(230) 1501(2001).

Soft Magnetic Property Analysis of Nanocrystalline Fe-Al-O Film with the Change of Microstructure

Young-woo Lee, Bum-chan Park, Chong Oh Kim*

*Division of New Materials Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yousung-gu, Daejeon 305-764, Korea*

Ji-hyun Moon

*Department of Physics, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yousung-gu, Daejeon 305-764, Korea*

Yong-dae Choi

*Department of Optical and Electronic Physics, Mokwon University
800 Doan-dong, Seo-gu, Daejeon 305-764, Korea*

(Received 20 February 2004, in final form 12 April 2004)

We investigated the soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Al-O film as etching the oxide film with ion beam etching method. It is thought that the grain size of Fe-Al-O film increases as the thickness decreases. The coercivity and squareness increase with decreasing thickness. The surface curvature of AFM images increases when the etching experiment proceeds. This phenomena could be due to the grain growth which occurs during sputtering. This grain growth could be assisted by the the plasma energy during sputtering. Therefore proper thickness should be searched to acquire the good soft magnetic properties for the nanocrystalline film material. Good soft magnetic properties of Fe-Al-O film was acquired at the thickness of more than 900 nm.

Key words : Fe-Al-O, nanocrystalline soft magnetic material, random anisotropy model, grain size