

Fe-Si-B-N 박막의 연자기적 성질

박지종 · 김종오

충남대학교 재료공학과

The Soft Magnetic Properties of Fe-Si-B-N Thin Films

J. J. Park and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University, 305-764, Taejeon, Korea

초 록 자기기록의 고밀도화로 인해 보자력(Hc)이 큰 자기기록매체가 필요하게 되었다. 고보자력매체에 신호를 충분히 기록하기 위해서는 보다 강한 자장이 필요하다. 이 때문에 포화자화(M_s)가 큰 재료가 필요하며 고주파 영역에서 실효투자율(μ_{eff})이 높아야 한다. Fe계 합금박막은 이에 적합한 재료이다. 본 연구에서는 Fe의 결정자기이방성에 영향을 미치는 Si과 Fe의 격자 변형을 유도할 수 있는 B를 첨가하였다. Fe-B-Si계 박막을 질소분위기 중에서 RF Magnetron Sputter로 제작하여 연자기적 특성에 관하여 고찰하였다. $Fe_{91}B_4Si_5$ at% 박막은 350°C에서 1시간 열처리를 행함으로써 약 900(10MHz) 정도의 투자율과 7.6Oe의 보자력을 나타냈으며 포화자화는 1300emu/cm³를 얻었다.

Abstract Because of need for a high density magnetic recording media, a thin magnetic film of high coercivity is needed. In order to record data on the high coercivity media, a larger magnetic field is to be used. This is why magnetic thin film materials need to have high saturation magnetization(M_s) and high permeability at high frequencies. Fe-alloy thin films are suitable for this purpose. In this study, Fe-B-Si alloy thin films were investigated. Silicon is added for decreasing magnetic anisotropy and boron is added for increasing lattice strain. Fe-B-Si thin films were sputtered on a glass substrate by radio-frequency (RF) magnetron sputtering in a nitrogen environment and soft magnetic properties were studied. A $Fe_{91}B_4Si_5$ at% thin film was annealed at 350°C for 1hr. An effective permeability(μ_{eff}) of 900 at 10MHz, a coercivity (Hc) of 7.6Oe, and a saturation magnetization(M_s) of 1300emu/cm³ were measured.

1. 서 론

자기기록의 고밀도화로 인해 보자력이 큰 자기기록 매체가 필요하게 되었고 고보자력 매체에 신호를 충분히 기록하기 위해서는 포화자속 밀도가 큰 자기헤드재료가 요구된다. 자기디스크 장치에 이용되는 박막자기헤드는 분해능을 높이기 위해 헤드의 자극두께를 얇게 할 필요가 있는데 이로 인해 생기는 자극선단의 자기포화를 막기 위해서 고포화자속밀도를 갖는 자성재료가 요구되어진다. 이들 요구에 대해 고포화자속밀도를 갖는 Fe계 합금계 재료가 유망한 재료로써 주목을 끌고 있다. 하지만 Fe는 결정자기 이방성 및 자왜 정수가 크기 때문에 높은 초투자율을 얻기가 곤란하다.

한편, Takahashi 등은 질소첨가 분위기 중에서 Fe 박막을 스퍼터링 법으로 제작하여 적당한 열처리를 행하면 bulk Fe의 포화자속밀도를 가진 채 2,000 정도의 높은 초투자율이 얻어짐을 보고하고 있다¹⁾.

그 물리적 원인은 질소첨가에 동반하는 결정립의 미세화 및 Fe 격자의 변형에 기인하는 자기탄성효과에 의해 각 결정립의 자기 이방성이 저하되어 각각의 결정립의 실효적인 자기 이방성이 저하한 때문이라고 생각된다.

결정자기 이방성 및 자왜정수가 큰 재료에 있어서 결정립의 미세화와 함께 격자변형이 연자기 특성과 깊은 관계가 있는데 특히 Fe 격자가 bcc에서 bct로 변형되어 (110)면 간격의 변형이 0.3% 정도일 때 양호한 연자기 특성이

Table 1. Typical sputtering condition for Fe-B-Si-N films.

Target(T)	Fe-B1.5at(99.99%), 2inch Si chip (99.99%), (4×4mm ²)
substrate(S)	corning cover glass(18×18mm ²)
substrate temp.(°C)	room temp.
base pressure	less than 1~2×10 ⁻⁶ Torr
sputtering pressure	4~10mTorr
sputtering gas(R% = N ₂ /(Ar+N ₂))	0~10%
T-S distance	30mm
RF power	240W
film thickness	3000Å

Table 2. Typical annealing condition for Fe-B-Si films.

base pressure	5×10 ⁻⁶ Torr
annealing temp.(°C)	R·T~450°C
annealing time	1hr

나타난다²⁾. 질소와 같이 Fe 격자간에 침입형으로 고용하는 원소인 B도 질소와 같이 Fe 격자의 변형을 유도할 수 있고 또한 분화물을 생성함으로 Fe 결정립을 미세화할 수도 있다고 생각된다.

한편, Fe-Si계 합금은 Si 첨가에 의해 결정자기 이방성 정수 및 자왜정수가 크게 변화하는 것이 알려져 있다³⁾. 따라서 박막의 연자성에 미치는 자기탄성효과의 영향을 검토하기에 적당한 재료라고 생각된다.

본 연구에서는 B와 Si에 착안하여 (Ar+N₂) 가스 분위기 중에서 Fe-B-Si 박막을 제작하여 박막구조에 미치는 N₂가스 첨가효과에 대해 상세한 실험을 행하여 연자기 특성과 박막구조의 상관관계에 관해 검토했다.

2. 실험 방법

질소분위기 중에서 Fe-B-Si 박막을 RF magnetron sputtering법으로 corning cover glass(18×18×0.1mm) 위에 제조하였다. 사용한 target은 2inch 직경에 순도가 99.99%인 Fe-1.5at% B이고 99.99%인 Si chip(4×4mm²)을 target 위에 배치한 composite target 방식으로 하였다. target에 대한 Si의 면적비로 박막의 조성을 변화시킬 수 있도록 하였다. 또한 순도가 99.999%인 Ar가 N₂의 혼합가스 중에서 reactive sputtering을 하였으며 이때의 질소분압(R% =

N₂/(Ar+N₂))비는 0~10%로 변화시켰다.

sputtering의 조건은 Table 1에 나타내었다.

성막시 Ar과 N₂의 혼합가스를 붙여넣어 chamber의 압력을 4~10mTorr로 하였다. RF power는 240W로 target의 표면에 존재하는 산화 및 오염물질을 제거하고 plasma의 안정화를 도모하기 위하여 pre-sputtering을 약 30분간 행하였다.

박막의 열처리를 5×10⁻⁶Torr 이하의 진공로에서 행하였으며 자세한 열처리 조건을 Table 2에 나타내었다. 박막의 결정구조는 Cu K_α 선을 이용하는 XRD를 사용하였으며 50kV, 100mA로 15~85°의 범위 내에서 측정하였고 두께 및 조성분석은 Alpha-Step과 EPMA를 이용하여 조사하였다. 자기적 성질은 시료진동형자력계(VSM)로 5kOe에서 박막을 포화시킨 후 -1kOe~1kOe 범위에서 자장을 변화시켜 가며 측정하였고 실효투자율(μ_{eff})은 ferrite core method를 이용하여 impedance analyzer로 10MHz에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sputtering 방법에 의해 박막을 제조할 경우 박막의 조성, 증착속도, 두께의 균일성, 미세구조 및 여러 가지 물리적 특성들이 sputtering 장치, target의 종류, 인가전압(W), 이온화 가스압력, 기판과 target간의 거리 및 기판에 가해 준 자장 등에 의해 영향을 받게 된다.

Fig. 1은 Fe-B-Si 박막을 성막할 때 Si의 함량에 따른 결정구조의 변화를 보인 것이다. Si의 양이 증가하면서 α -Fe(110) peak의 intensity가 증가하고, (211) peak의 intensity가 감소하여 소멸한다. 이것은 bcc상에서 결정자기

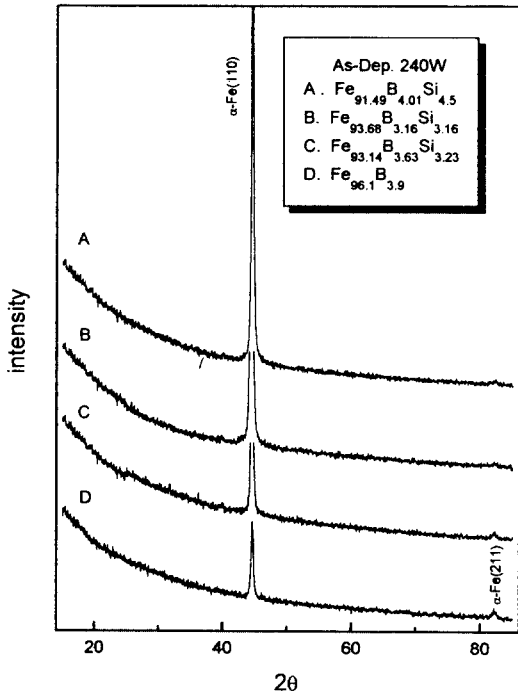


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of as-deposited films prepared by various composition.

이방성 에너지의 감소로 인해 자화공란축인 (111)면 방향에 대한 peak이 소멸한 것으로 사료되며 이러한 결과로부터 Si의 양이 증가하면 결정자기이방성이 감소된다고 생각할 수 있다. 그리고 Si의 양이 증가하면서 결정립의 크기도 감소하는 경향성을 보이고 있다.

Fig. 2는 성막시 $Fe_{91.49}B_{4.01}Si_{4.5}$ at% 박막의 질소분압에 따른 결정구조의 의존성을 나타낸 것이다. 질소분압이 증가할수록 α -Fe(110)상의 회절 폭은 broad해지고 intensity는 감소하여 질소유량이 15% 이상에서는 비정질상에서 흔히 볼 수 있는 broad한 peak만이 관찰된다. 이러한 결과로부터 질소가 격자간에 침입하여 격자를 변형시키고 질소분압이 증가함에 따라 격자변형이 증가하여 비정질상이 되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Kusumi⁴⁾가 연구한 결과와 일치하는 경향성을 보이고 있다. 그리고 질소분압이 2%에서 α -Fe(211) peak이 생성되어 질소분압이 5%에서 intensity가 최대가 되며 α -Fe(110) peak의 intensity는 감소한다. 또 질소분압이 15% 이상에서는 비정질상에서 흔히 볼 수 있는 broad한 peak만이 관

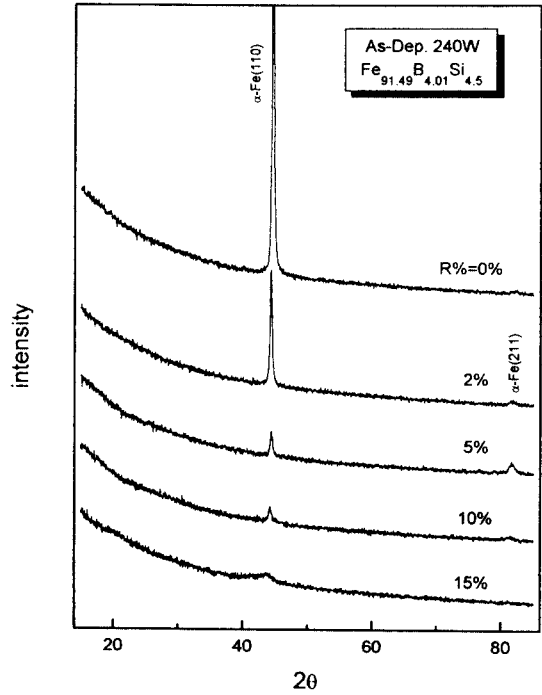


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of as-deposited films with various N_2 flow ratio.

찰되었으며 제작된 조성 범위에서 bcc상 이외의 다른 결정구조는 관찰되지 않았다. $Fe_{91.49}B_{4.01}Si_{4.5}$ at% 시료 및 Si량을 변화시킨 시료에 대한 자기적 특성 변화는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서는 Fe-B-Si계 박막의 질소분압에 따른 자기적 성질을 나타낸 것이며 질소분압이 2%까지는 보자력이 어느 정도 감소하다가 5%까지 증가하고 그 이상에서는 거의 일정하게 유지된다. 이것은 Fig. 2에서 보인 X-선 회절 peak에서도 질소분압이 2% 이상에서는 (211)면의 peak이 생성하여 질소분압이 5%에서 최대가 되면서 (110)면 peak의 intensity를 감소시키고 그 이상의 분압에서는 비정질상에서 흔히 보이는 broad한 상이 되어 자기적 성질을 떨어뜨린다. 그러므로 Fe의 bcc 결정구조에서 자화공란축인 (111)면에 해당하는 peak이 존재하지 않을 때 결정자기이방성 에너지가 작아져서 자기적 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 실효투자율(μ_{eff})은 질소분압이 2%인 시료에서 최대치를 보이지만 모든 시료에 걸쳐 400 (10MHz) 이하로 낮은 값을 보이고 있어 진공중에 열처리 온도에 따른 변화를 관찰하였다.

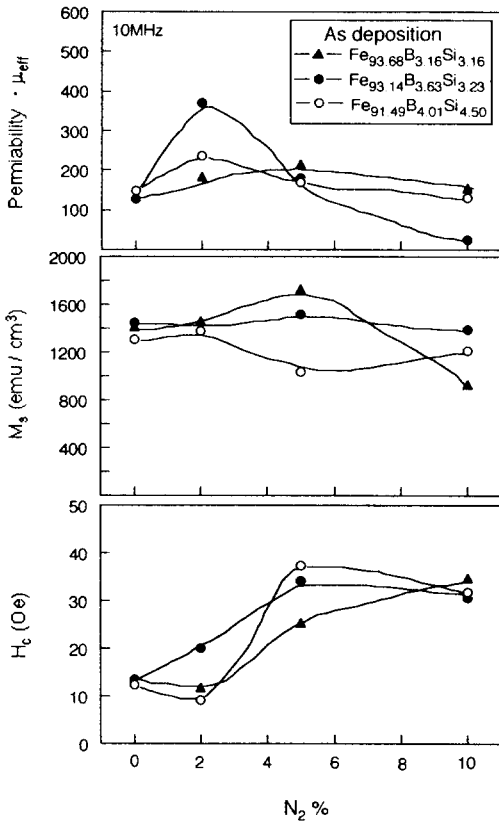


Fig. 3. Coercive force, saturation magnetization and effective permeability 10MHz as function of N₂ flow ratio.

Fig. 4는 RF magnetron sputtering법으로 제작된 Fe-B-Si계 박막을 약 5×10^{-8} Torr 이하의 진공 중에서 각각 250°C, 350°C, 450°C로 1시간 열처리하여 자기적 성질을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 보자력(H_c)은 열처리온도가 350°C까지는 감소하다가 450°C 이상에서는 증가하는 경향성을 보였다. $Fe_{93.68}B_{3.16}Si_{3.16}$ at% 조성의 박막에서 가장 낮은 보자력 7.2Oe를 나타냈으며 포화자화(M_s)는 bulk Fe의 포화자화와 유사한 값을 가지며 질소함량이 5%에서 1600emu/cm³ 정도의 높은 값을 나타내었고 두께측정의 오차를 감안하더라도 비교적 좋은 포화자화값을 얻을 수 있었다.

실효투자율(Effective permeability μ_{eff})은 열처리온도가 350°C까지는 증가하여 최대값인 약 900(10MHz)을 나타내고 450°C부터는 감소하는 경향성을 보였다.

박막을 열처리할 경우에는 Fig. 5에서 보인 것과 같이 질소분압이 높은 경우 15% 이상에

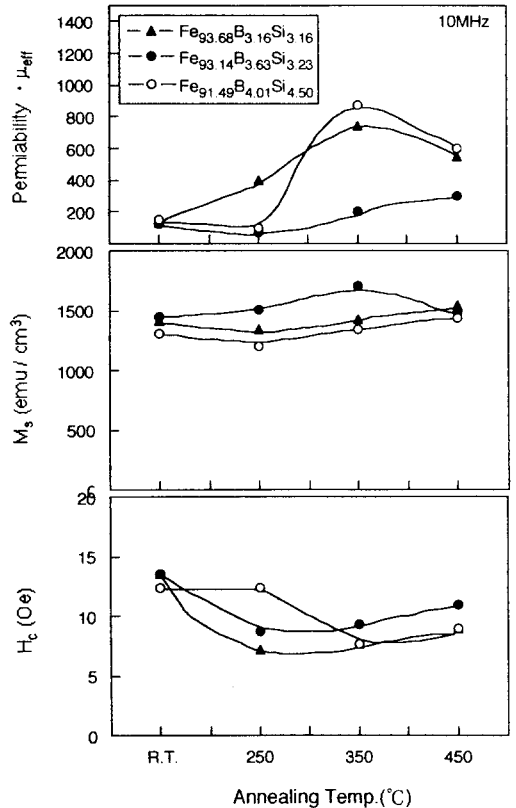


Fig. 4. Coercive force, saturation magnetization and effective permeability 10MHz as function of annealing temperature.

서만 질화 Fe상인 γ -Fe₄N과 ϵ -Fe₃₋₂N상이 관찰되었으며 이러한 질화상들이 관찰됨으로써 자기적 성질은 급격하게 감소하는 결과를 보였다. B와 Si은 bcc상을 유지하면서 X-선 회절은 보이지 않는 것으로 보아 비정질의 B, Si와 N 등의 화합물로 석출되어 있는 것으로 생각되며 결정구조는 Si의 양이 증가함에 따라 bcc상 이외에 다른 상은 관찰되지 않았다. 각 조성에 따른 결정립크기는 X선 회절로 얻어진 (110)면의 peak를 Scherrer식으로 구하였고 모든 영역에서 250Å~95Å의 입자크기를 보였다. Si와 결정입자크기 사이에서는 Si의 양이 증가할수록 결정입자크기가 작아지는 경향성을 보이고 있고 질소 또한 분압이 증가함에 따라 입자 크기가 작아지는 경향성을 보였다. 그러나 Scherrer식으로부터 계산된 결정립의 크기는 격자변형과 같은 다른 작은 요소가 영향을 미치므로 완전한 것으로 보기에는 문제

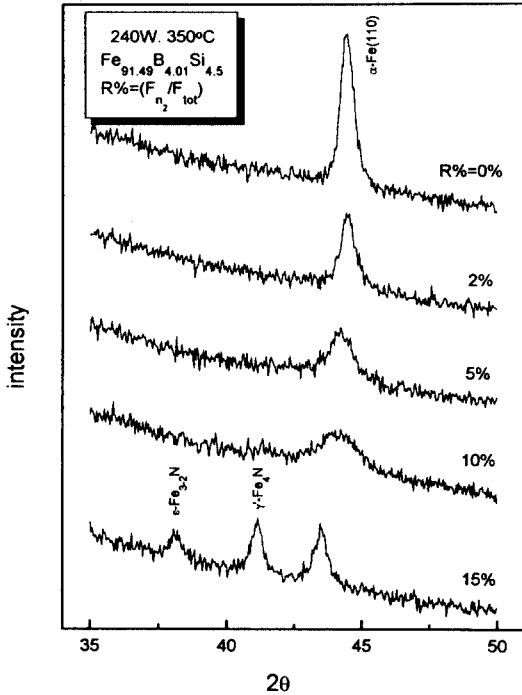


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of annealed films at 350°C for 1hr with various N_2 flow ratio.

점이 있다. 그래서 실제 입자 크기를 확인하기 위해서는 TEM 관찰이 필요하겠지만 Yano⁵⁾ 등의 연구에 따르면 Fe-Si계 질화 박막의 경우 결정립은 TEM으로 구한 값이 Scherrer식으로 구한 값과 같거나 약간 작게 되어 있다고 보고한 결과를 고려해 보면 큰 차이는 없을 것으로 생각되어진다.

이러한 결과들은 Fe 격자 내에 B이 침입형으로 고용되어 있고, B, Si과 N 등의 화합물이 비정질상으로 존재하며 Fe 격자내에 침입할 수 있는 질소의 양이 상대적으로 적어져 이로 인해 질소의 영향이 거의 나타나지 않는 것으로 생각되어진다.

본 실험에서는 RF magnetron sputtering법으로 제작된 $Fe_{91.49}B_{4.01}Si_{4.5}at\%$ 박막을 350°C에서 1시간 진공 중에서 열처리함으로써 약 900(MHz) 정도의 실효투자율과 7.6Oe의 보자력을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 Fe-B-Si계 박막의 연자성 재료로서의 가능성을 보여준 것이며 향후 기관가열이나 다층박막을 행함으로써 보다 개선된 연자기적 특성을 얻을

수 있을 것으로 예상되어진다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering법으로 Fe-B-Si-N 박막을 약 3000Å으로 제작하였다. 제작된 박막을 약 5×10^{-6} Torr 이하의 진공도에서 각각 250°C, 350°C, 450°C로 1시간 열처리하여 자기적 성질과 결정구조를 조사한 결과는 다음과 같다.

RF magnetron sputtering법으로 제작된 박막의 결정구조는 제작된 조성범위에서 α -Fe (bcc)의 peak만이 존재하며 질소분압이 증가함에 따라 α -Fe(211) peak이 생성되어 자기적 성질을 떨어뜨리고 질소분압이 클 경우에만 열처리를 행함으로써 저포화자화상인 γ - Fe_2N 과 ϵ - $Fe_{3-2}N$ 상이 관찰되었다.

$Fe_{91.49}B_{4.01}Si_{4.5}at\%$ 박막을 350°C에서 1시간 진공열처리함으로써 고주파 대역(10MHz)에서 약 900 정도의 실효투자율과 7.6Oe의 보자력을 얻었다.

$Fe_{93.68}B_{3.16}Si_{3.16}at\%$ 의 조성을 가진 박막에서 가장 낮은 보자력(7.2Oe)을 나타냈으며 포화자화(M_s)는 bulk Fe의 포화자화와 유사한 값을 가지며 질소분압이 5%에서 1600emu/cm³ 정도의 값을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단의 연구비 지원에 의해서 1994.9.~1995.8.까지 국제협력 연구로 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Takahashi, H. Shoji and T. Wakiyama: J. Magn. soc. Jpn, **13**, Suppl., S1,585 (1989)
2. M. Takahashi and T. Shimatsu:IEEE Trans. Magn., **26**, 1485 (1990)
3. 神森, 他:日本物理學會 第40回 講演集 173 (1985)
4. 宮島英紀 他:日本應用磁氣學會誌, **18**, 241 (1994)
5. 林出光生 他:日本應用磁氣學會誌, **18**, 357 (1991)
6. T.K.Kim, M.Takahashi:Appl. phys. Lett., **20** (1972)

7. 森泰一, 宮川亞夫:日本應用磁氣學會誌, **13**, (1989) 293
8. 松本文夫 他:日本應用磁氣學會誌, **15**, 391 (1991)
9. 高橋 研, 他:日本應用磁氣學會誌, **14**, 283 (1990)
10. H. Hoffmann:Phys. Stat. Sol., **33**, 15 (1969)
11. 高橋 研, 他:日本應用磁氣學會誌, **14**, 301 (1990)
12. Y. Hoshi and M. Naoe:IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 2344 (1990)
13. 島津武仁 他:日本應用磁氣學會誌, **15**, 351 (1991)
14. 大沼繁弘 他:日本應用磁氣學會誌, **16**, 265 (1992)