

Fe-(BN,SiN)박막의 미세구조와 자기특성에 관한 연구

신동훈 · 이창호 · 안동훈* · 남승의 · 김형준

홍익대학교 금속·재료공학과, 서울특별시 마포구 상수동 72-1, 121-791

*LG전자 display연구소, 서울특별시 서초구 우면동 16번지, 137-140

(1998년 3월 21일 받음, 1998년 5월 30일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 RF magnetron reactive sputtering system에 의해 증착된 FeBN, FeSiN막의 자기특성과 비저항의 변화를 연구하였다. 막의 자기특성과 비저항의 변화는 막내에 첨가되는 B, Si, N의 조성에 따라 큰 변화를 나타내었다. 특히 반응가스로 첨가되는 N의 양에 따라 현저한 자기특성 변화를 나타내었으며, 소량의 N의 첨가에 따라 우수한 자기 특성과 비저항이 증가하였다. 그러나 과도한 N의 첨가는 Fe_nN과 같은 질화물의 형성으로 비저항은 증가하였으나 자기 특성은 열화되었다. 제조된 FeBN과 FeSiN 자성막은 1 Oe이하의 보자력과 18~19 kG의 포화자속 밀도, 그리고 1000이상의 투자율을 갖는 우수한 연자기 특성을 보였다. 이때의 막의 조성은 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하여 Fe₇₅(BN)₂₅, Fe₇₈(SiN)₂₂이었으며 비저항값은 100~120 μΩ·cm이었다.

I. 서 론

현재 기기의 경량화, 소형화 및 고밀도화가 추진되고 있다. 이에 따라 사용되는 부품 역시 박막화, 고집적화 및 고주파수 대역에서 사용 가능한 특성이 요구되고 있다[1]. 하지만, 핵심부품을 구동시키는 전원공급 소자의 성능개선속도는 증추소자의 성능발전속도를 따르지 못하는 것이 현실이다. 일례로 전·자기적 변환에 의해 전기신호를 증폭·변조시키는 인덕터나, 각각의 소자에 적절한 전압을 유지시켜주는 트랜스포머의 경우는 아직도 bulk의 형태로 사용되고 있으며 고주파수 대역에서 적용되지 못하고 있다. 이러한 원인은 부품에 주된 역할을 하는 자성체가 페라이트 연자성체로서 낮은 포화자속밀도와 고주파수 대역에서 투자율 특성이 저하되기 때문이다.

이러한 페라이트 자성체의 대체품으로 주목받고 있는 것이 Fe, Co계 고비저항 자성박막이다. 본질적으로 Fe나 Co는 강자성 원소로서 미세조직을 제어하여 우수한 연자기 특성이 얻어진다. 일례로 80년대에 개발되어 활발한 연구가 진행되고 있는 나노막스(Nanomax)의 경우 Fe계 박막을 제조후 미세구조를 제어하여 10 MHz정도의 고주파수에서 높은 투자율을 얻을 수 있으며, 박막의 다수분율을 차지하는 Fe에 의해 15 kG 이상의 높은 포화자속밀도를 얻고 있다[2-5]. 또한 Co계 비정질 박막을 사용하여 고주파 특성을 구현하는 연구도 활발히 진행되고 있다[6-8].

그러나 이러한 금속계 자성박막의 단점으로 제시되는 것은 페라이트 자성체에 비해 비저항이 낮아, 고주파수 대역에서 발생하는 와전류 손실이 크다는 점이다. 따라서 와전류 손실을 감소시키기 위해 막의 비저항을 증가시키는 방법으로는 비저항이 낮은 Fe를 비저항이 큰 세라믹 재료로 고립시켜 발생하는 와전류를 감소시키는 방안이 연구되고 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 포화자속밀도가 높은 Fe에 BN, SiN 등의 세라믹 원소를 첨가하여 우수한 연자기특성과 첨가원소에 따른 비저항의 변화를 미세구조와 관련하여 연구하고자 하였다.

II. 실험방법

막의 제조를 위해서 RF magnetron reactive sputter를 사용하였다. B과 Si의 첨가를 위해 Fe타겟위에 BN, Si₃N₄소편(chip)을 면적 비율에 따라 배치하였으며, N의 조성을 조절하기 위해서 N₂ 가스를 사용하였다. Table I에 시편의 제조시 적용한 sputtering조건을 나타내었다.

막의 자기특성은 막의 조성에 직접적인 영향을 주는 BN, Si₃N₄소편의 면적분율(소편의 면적/Fe타겟의 erosion면적)과 반응가스의 압력비 ($P_{N_2}/P_{Ar}+P_{N_2}$)를 변화시키면서 제조된 막의 특성을 분석하였으며, 막의 제조조건(증착압력, 인가전원)에 따른 자기특성도 분석하였다. 막의 제조시 발생하는 시편의 온도상승에 따

Table I. Sputtering conditions of experiment

Parameter	Condition
Background pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	$2 \sim 10 \times 10^{-3}$ Torr
Target-substrate distance	4 cm
Input power	100~300 W
Film thickness	1 μ m
Substrate	Corning #7059
Target and chip	Fe (99.95%) disk
	BN (99.99%) 5 \square 5
	Si ₃ N ₄ (99.99%) 5 \square 5

라 막의 조직이 변화되는 것을 방지하기 위해 증착하는 동안 기판 holder를 수냉하였다. 포화 자속밀도와 보자력은 B-H loop tracer와 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 사용하여 측정하였고 투자를 측정은 Figure-8 coil method를 사용하였다. 또한 Cu K α radiation을 이용한 X-선 회절분석과 TEM을 이용하여 막의 상변화와 미세구조를 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에 증착압력과 인가전원에 따른 FeBN(P_{N_2} : 5%, BN chip area fraction: 25%), FeSiN(P_{N_2} : 5%, Si₃N₄ chip area fraction: 25%)막의 자기특성변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 증착압력과 인가전원에 따른 FeBN과 FeSiN막의 자기특성변화는 유사한 거동을 나타내고 있다. 두 막 모두 증착압력이 증가함에 따라 자기특성이 열화되며, 인가 전원이 증가함에 따라 연자기 특성이 구현되었다. 이러한 경향은 막내에 형성된 미세구조에 기인한 것으로 판단된다. 즉, Fe는 큰 결정자기 이방성에너지 때문에 연자기 특성을 얻기 위해서는 결정자기 이방성에너지를 분산시켜 전체적으로 낮은 이방성에너지를 갖는 막을 형성해야 한다. 증착압력의 경우 압력이 증가함에 따라 Fe, B 및 Si원자의 mean free path가 적어진다. 따라서, 기판에 도달하는 원자의 운동에너지가 적으므로 막의 밀도가 감소할 것으로 판단된다. 이에 따라 Fe 원자의 배열이 균일하지 못하고 원자간의 상호 교환력(exchange coupling)이 감소한다. 따라서 결과에 나타내었듯이 증착압력이 증가함에 따라 보자력이 증가하고 포화자속밀도가 감소한다. 일반적으로 sputtering공정에서 증착압력의 변화는 막의 조성변화를 초래한다. 하지만 본 실험에서는

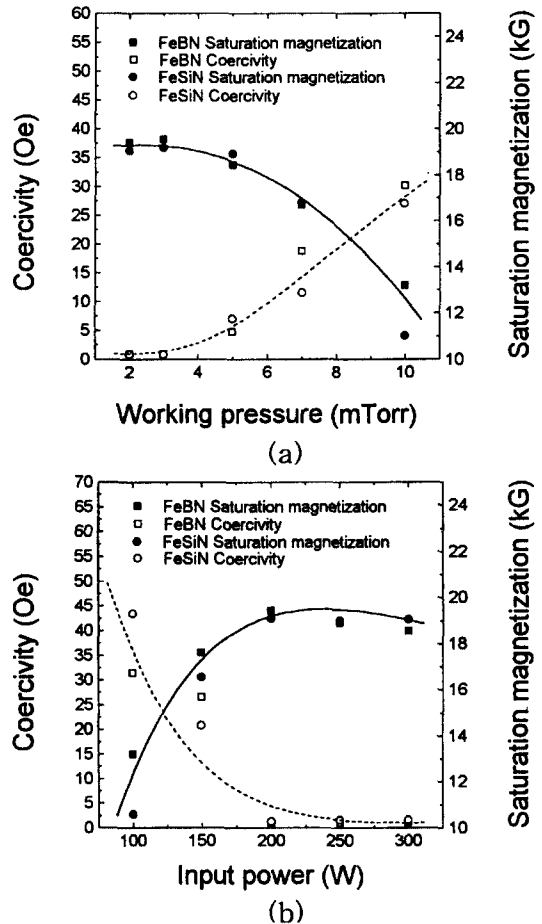


Fig. 1. Saturation magnetization and coercivity as a function of (a) working pressure and (b) input power (P_{N_2} : 5%, chip area fraction: 25%).

증착압력의 변화가 약 10 mTorr정도이므로 막의 조성 변화는 크지 않을 것으로 판단된다. 따라서 약 7~8 kG에 달하는 포화자속밀도의 변화는 막의 자기특성 측정 시 인가되는 자장(20 Oe)에 반응하여 측정방향으로 정렬된 자기 스핀의 총량이 감소한 원인으로 판단된다. 또한, 인가전원의 증가는 self-bias의 증가로 기판에 도달하는 원자의 운동에너지를 증가시킨다. 이러한 운동에너지를 갖은 원자는 막의 표면에서 표면확산이 용이하며, 원자들이 규칙적으로 배열한다. 따라서 Fig. 2 FeBN막의 X-선 회절분석 결과에서 나타내었듯이 100 W에서 제조된 막은 완전한 α -Fe결정립이 형성되지 않은 비정질상을 나타내나 200, 300 W로 인가전원이 증가함에 따라 미세한 α -Fe의 결정립이 형성되었으며, FWHM(full width at half maximum)으로 측정된 결정

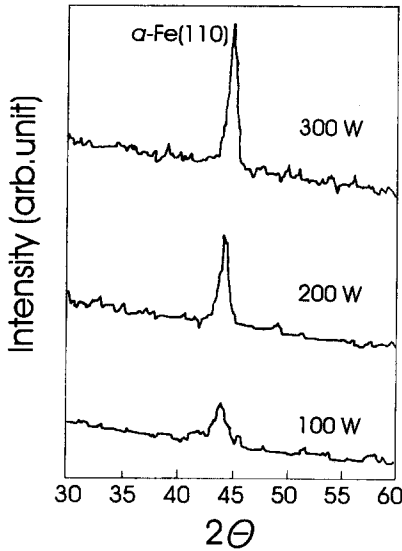


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of FeBN films (P_{N_2} : 5%, chip area fraction: 25%).

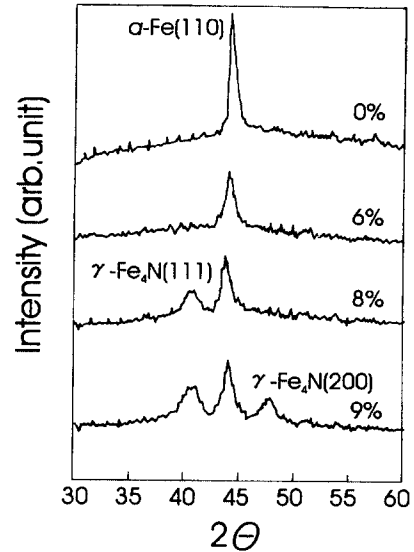


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of FeBN films (chip area fraction: 25%, input power: 200W, working pressure: 2 mTorr).

립의 크기는 약 100~150 Å인 것으로 나타났다.

Fig. 3에는 FeBN(BN chip area fraction: 25%, 투입전원 200 W, 작업압력 2 mTorr), FeSiN(Si_3N_4 chip area fraction: 25%, 투입전원 200 W, 작업압력 2 mTorr)막의 N_2 반응가스분압에 따른 포화자속밀도와 보자력을 나타내었다. FeBN막의 경우, P_{N_2} : 0% 조성에서 보자력은 10 Oe 이상의 높은 값을 나타내었지만 N_2 가스가 첨가됨에 따라 (P_{N_2} : 5~7%) 0.9 Oe로 급격히 감소하였다. 그러나 N_2 가스가 과잉첨가된 경우 (P_{N_2} : 7% 이상) 다시 보자력은 증가하였다. 포화자속밀도는 P_{N_2} : 5~7%

조성에서 18~19 kG의 높은 값을 나타내었다. FeSiN막의 경우도 마찬가지로, P_{N_2} : 0% 조성에서 보자력은 20 Oe 이상의 높은 값을 나타내었지만 N_2 가스가 첨가됨에 따라 (P_{N_2} : 3~5%) 0.8 Oe로 급격히 감소하였다. 그러나 N_2 가스가 과잉첨가된 경우 (P_{N_2} : 5% 이상) 다시 보자력은 증가하였다. 포화자속밀도는 P_{N_2} : 3~5% 조성에서 18~19 kG의 높은 값을 나타내었다. 이러한 원인은 Fig. 4에 나타난 막의 X-선 회절분석 결과로서 설명이 가능하다. 그림에서 알 수 있듯이 N_2 반응가스가 첨가되지 않은 FeBN막의 경우 α -Fe 결정립이 과대성장하였으며 측정된 결정립의 크기는 약 200 Å 이상의 크기를 나타내었다. 그러나 6%의 N_2 분압상태에서는 결정립의 크기가 100 Å 정도를 나타내며, 낮은 보자력을 나타내었다. 반면, 과량의 N이 첨가된 막에서는 γ -Fe₄N 질화상이 생성되었으며, 이러한 질화상은 연자기 특성을 저해하는 것으로 연구되고 있다[10].

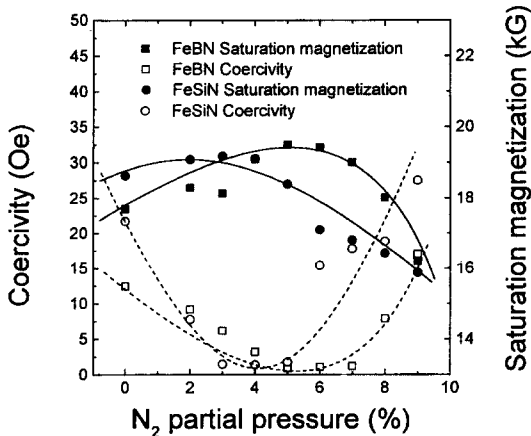


Fig. 3. Saturation magnetization and coercivity as function of N_2 partial pressure (chip area fraction: 25%, input power: 200W, working pressure: 2 mTorr).

N_2 반응가스 분압 이외에 막의 조성을 제어하는 요소로는 B와 Si를 공급하는 BN과 Si_3N_4 소편의 면적이 있다. Fig. 5에는 BN와 Si_3N_4 소편이 차지하는 타겟면적분율(소편의 면적/Fe타겟의 erosion면적)×100)에 따른 포화자속밀도와 보자력을 나타내었다. FeBN막의 경우, BN 타겟면적분율 20~30%에서 보자력 0.8 Oe 정도의 가장 좋은 연자기특성을 나타내었다. 그러나 BN 타겟면적분율이 30% 이상으로 증가할 경우, 보자력은 다

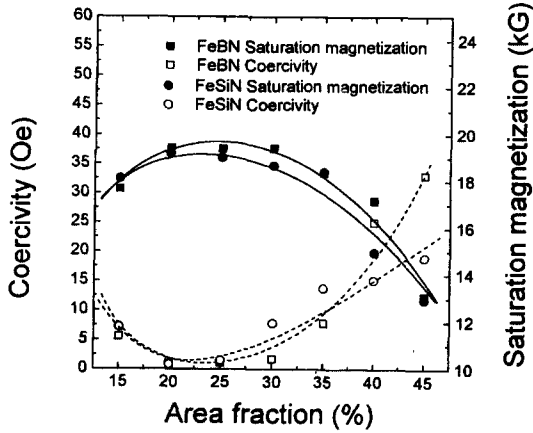


Fig. 5. Saturation magnetization and coercivity as a function of chip area fraction (P_{N_2} : 5%, input power: 200W, working pressure: 2 mTorr).

시 증가하여 BN 면적분율 45 %에서는 35 Oe이상의 높은 보자력을 나타내었다. 포화자속밀도는 BN 타겟면적분율 20~30 %서 19 kG 이상의 값을 나타내었고, 면적분율이 30 % 이상으로 증가할 경우 점점 감소하여 BN 타겟면적분율 45 %에서는 13 kG까지 감소하였다. FeSiN막의 경우도 FeBN막의 경우와 같은 경향을 나타내며, Si_3N_4 타겟면적분율 20~25 %에서 1 Oe 이하의 낮은 보자력을 나타내었다. 그러나 포화자속밀도는 19 kG정도로 FeBN보다 약간 낮은 값을 나타내었으며, 연자기 특성이 구현되는 공정영역인 process window도

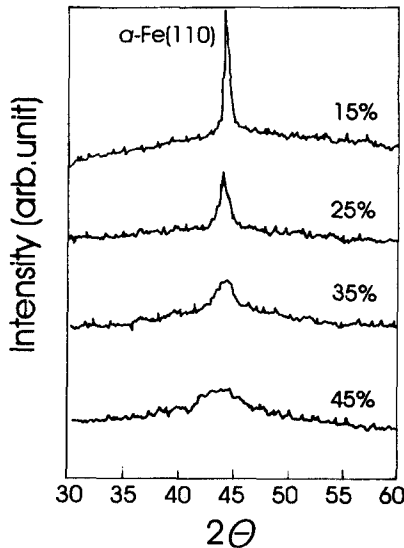


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of FeBN films (P_{N_2} : 5%, input power: 200W, working pressure: 2 mTorr).

적은 것으로 나타났다. 역시 이러한 자기특성변화의 원인을 막의 상변화에서 고찰할 수 있다. Fig. 6에 나타낸 FeBN막의 X선 회절분석 결과를 관찰하여 보면 그림에서 알 수 있듯이 BN소편의 면적이 증가함에 따라 막내부에 형성되는 α -Fe결정립은 미세화 되며, 약 30 % 이상의 소편면적에서 막은 비정질상을 형성한다.

이와 같은 결과를 통해 FeBN과 FeSiN막의 연자기 특성구현 기구는 기존에 많은 연구가 이루어진 “Nanomax”에 적용되는 random anisotropy model에 의해 해석될 수 있다[11]. 즉, Fe의 큰 결정자기 이방성에너지를 감소시키기 위해 결정립을 미세화 시켜야 하며, 약 100 Å 정도의 미세한 결정립 크기로 미세구조를 제어해야 한다. 그러나, 일반적인 “Nanomax”의 결정립 미세화 방법으로는 Fe에 거의 고용되지 않는 철이 금속과 화합물의 형성이 용이한 N, C 등의 원소를 첨가하여 결정립계에 화합물이 석출, 결정립의 성장을 억제한다. 따라서 결정립의 크기를 제어하기 위해서 막의 제조시 비정질상을 형성하고, 후 열처리를 통하여 막의 미세구조를 제어한다. 하지만 본 연구에서 제조된 FeBN, FeSiN막의 경우 B와 Si는 Fe에 다량 고용되며, 유리상 형성 원소(glass forming element)이다. 따라서 첨가원소(B, Si, N)의 양이 적은 경우는 Fe결정립을 효과적으로 고립시키지 못하는 것으로 판단되며, 첨가원소의 양이 많은 경우 Fe결정립내에 첨가원소가 고용되어 Fe의 자기특성을 저하시키는 것으로 판단된다. 즉, 철이금속은 N과 열역학적으로 안정한 화합물을 형성하며, Fe보다 반응이 빠르다. 또한 Fe내의 고용도가 적으므로 결정립 형성시 결정립계에 편석된다. 따라서 첨가되는 N은 철이금속과 우선적으로 반응하므로 Fe질화물을 형성하지 않으며, 순수한 α -Fe결정립이 형성된다. 반면, B나 Si의 경우 Fe에 다량 고용되며, 따라서 다량의 Fe가 함유된 Fe-(B, Si)-N결정립과 B나 Si가 다량인 (B, Si)-Fe-N결정립계가 형성될 것으로 판단된다.

첨가원소에 의한 전기특성 변화는 첨가원소 양에 따른 비저항의 증가로 판단할 수 있다. Fig. 7에 나타내었듯이 N_2 반응가스 분압에 따른 막의 비저항의 변화를 관찰하여 보면, N_2 반응가스분압 증가에 따라 비저항이 직선적으로 증가하는 것으로 관찰된다. 최적의 연자기 특성을 나타내는 구간에서 FeBN, FeSiN막 모두 약 100~120 $\mu\Omega$ -cm의 비저항을 나타내었다. 일반적인 Fe계 연자성막의 비저항은 약 50~70 $\mu\Omega$ -cm로서 미세화

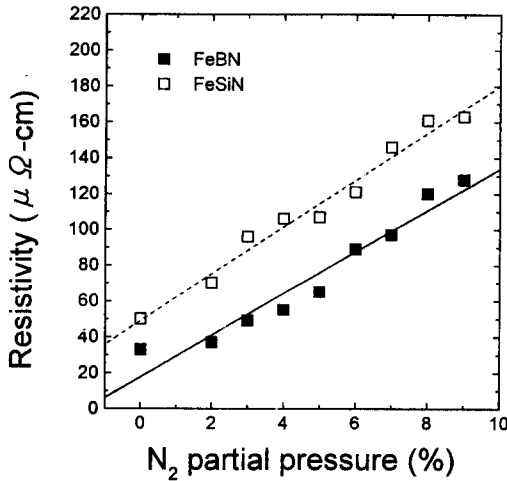


Fig. 7. Resistivity as a function of N_2 partial pressure (chip area fraction: 25 % input power: 200W, working pressure: 2 mTorr).

된 결정립에 의해 나타나는 저항이다[12]. 반면 본 연구에서 측정된 비저항 값은 유리화된 결정립계와 Fe 결정립내에 혼입된 B, Si 및 N 원소에 의해 증가된 비저항 값으로 판단된다.

막의 비저항 증가에 따라 변화되는 자기특성으로는 투자율의 고주파 특성이 개선되는 것이다. Fig. 8에 비저항이 $60 \mu\Omega\text{-cm}$ 와 $120 \mu\Omega\text{-cm}$ 인 FeBN막의 주파수에 따른 투자율 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 $60 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 갖는 막의 경우에는 약 50 MHz에서 투자율의 손실분(μ'')이 급격히 증가하며 실효투자율(μ')이 감소하는 경향을 보인다. 반면, $120 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 나타내는 막의 경우에는 100 MHz이

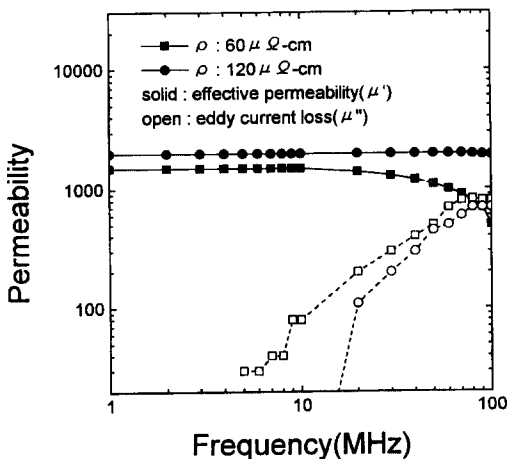


Fig. 8. Permeability as a function of applied frequency.

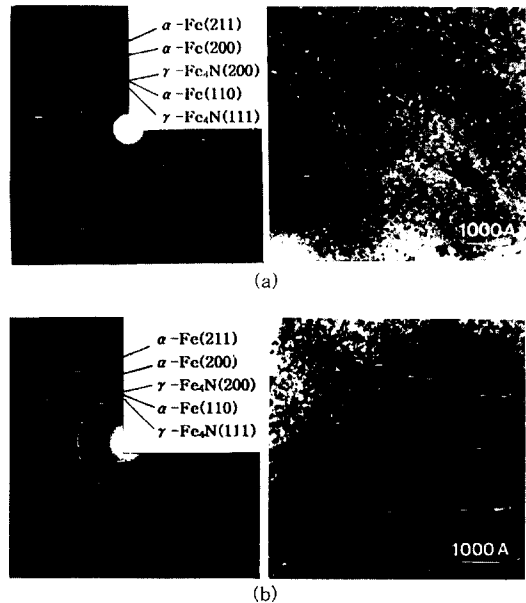


Fig. 9. Transmission electron microscope result of (a) FeBN (ρ : $120 \mu\Omega\text{-cm}$) and (b) FeSiN (ρ : $120 \mu\Omega\text{-cm}$).

상의 주파수대역에서도 투자율의 손실분이 크지 않으며, 실효투자율이 저주파수 대역의 값을 유지한다.

Fig. 9에 $120 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 나타내는 FeBN, FeSiN막의 TEM 결과를 나타내었다. 앞에서 나타낸 X선 회절분석 결과와 같이 미세한 결정구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 회절패턴의 경우 X선 회절분석 결과에서 관찰할 수 없는 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 질화상이 관찰되었다. 이러한 원인은 생성된 질화상이 매우 미세하며, 적은 분율로 형성되어 X선 회절분석 결과에서는 발견할 수 없었으나 적은 면적을 관찰하는 TEM 분석에서는 관찰되는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

RF magnetron reactive sputtering 방법에 의해 제조한 Fe-(BN, SiN)막의 자기특성과 미세구조에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Fe-(BN, SiN)막은 막의 제조조건(증착압력, 인가전원)에 따라 자기특성이 매우 큰 차이를 나타내었으며, 낮은 증착압력과 큰 인가전원 조건에서 연자기 특성이 구현되었다.

2. 가장 우수한 자기특성을 나타낸 막의 조성은 $\text{Fe}_{75}(\text{BN})_{25}$, $\text{Fe}_{78}(\text{SiN})_{22}$ 인 것으로 조사되었으며, 자기특

성은 보자력은 1 Oe 이하, 포화자속밀도는 18~19 kG이며 투자율 1000이상의 막을 제조할 수 있었다.

3. 막의 미세구조는 결정립 크기가 약 100~150 Å인 것으로 측정되었으며, 막의 비저항은 100~120 $\mu\Omega$ -cm인 것으로 측정되었다.

참 고 문 헌

- [1] 酒井 連悰, “ワンチップ電源”, 日本應用磁氣學會學術會議, B-3-3-1, 1997.
- [2] N. Hasegawa and M. Saito, J. Mag. Mater. **14** 313 (1990).
- [3] H. Karamona, T. Masumoto and Y. Makino, J. Appl. Phys. **57**(1), 15 (1985).
- [4] O. Kohmoto, IEEE Trans. Mag. **MAG-27**(4), 2563 (1991).
- [5] N. Ishiwata, C. Wakabayashi and H. Urai, J. Appl. Phys. **69**(8), 5616 (1991).
- [6] N. S. Kasama, H. Fujimori and K. Hirose, IEEE Trans. Mag. **MAG-18**(6), 1185 (1982).
- [7] Y. Yip, M. J. Vos, M. Lu, M. P. Dugas and J. H. Judy, IEEE Trans. Mag. **MAG-24**(6), 3072 (1988).
- [8] E. Sugawara, K. Yamaguchi, S. Furukawa and F. Matsumoto, J. Appl. Phys. **73**(10), 5580 (1993).
- [9] G. Xiao and J. Q. Wang, J. Appl. Phys. **75**(10), 6604 (1994).
- [10] Y. Takeshima, N. Ishiwata, T. Korenari and H. Urai, J. Appl. Phys. **73**(10), 6576 (1993).
- [11] R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys. **49**(3), 1653 (1978).
- [12] D. H. Shin, D. H. Ahn, H. J. Kim and S. E. Nam, J. Kor. Magn. Soci. **5**(5), 601 (1995).

A Study on the Microstructures and Magnetic Properties

Dong-Hoon Shin, Chang-Ho Lee, Dong-Hoon Ahn*
Seoung-Eui Nam and Hyoung-June Kim

Hong-Ik Univ. Metallurgy and Material Science 72-1, Sangsudong Mapogu, Seoul 121-791, Korea

*LG electronics display institute, 16, Woomyundong, Serchogu chogu, Seoul 137-140, Korea

(Received 21 March 1998, in final form 30 May 1998)

We have investigated the magnetic properties of FeBN and FeSiN films deposited by RF magnetron reactive sputtering system. It was investigated that the compositions of B, Si and N were the main factors influencing the soft magnetic properties and film resistivity. The addition of small amount of N significantly improve the soft magnetic properties and electrical resistivity. The FeBN and FeSiN films were showed good soft magnetic properties which were $H_c < 1$ Oe, Bs: 18~19 kG and $\mu' > 1000$ values. The composition of films were $Fe_{75}(BN)_{25}$, $Fe_{78}(SiN)_{22}$ and resistivity was 100~120 $\mu\Omega$ -cm. but, futher increase in B, Si and N concentration degraded the soft magnetic properties due to formation of nitride such as Fe_4N compound.