

Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 비정질 박막의 이방성에 미치는 열처리 효과

논문
11-6-12

Effect of Annealing on the Magnetic Anisotropy of Amorphous Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} Thin Films

김현식*, 민복기*, 송재성*, 오영우*
(Hyun-Sik Kim, Bok-Ki Min, Jae-Sung Song, Young-Woo Oh)

Abstract

The amorphous Co-based magnetic films have a large saturation flux density, a low coercive force, and a zero magnetostriction constant. Therefore, they have been studied for application to magnetic recoding heads and micro magnetic devices. However, it was found that the magnetic anisotropy was changed for each film fabrication processes. In this study, we investigated how to control the anisotropy of sputtered amorphous Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} films. After deposition, the rotational field annealing and the uniaxial field annealing were performed under the magnetic field of 1.5 kOe. The annealing was done at the temperature range from 400 to 600 °C for one hour. As-deposited amorphous Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} thin film had saturation magnetization(4πM_s) of 0.8 T, coercive force(H_c) of 1.5 Oe, and anisotropy field(H_k) of 11 Oe. The amorphous Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} thin films annealed by rotational field annealing at 500 °C for one hour was found to be isotropy, and 4πM_s of 0.9 T was obtained from these films. Also, the magnetic anisotropy of as-deposited films could be controlled by uniaxial field annealing at 400 °C for one hour. Anisotropy field(H_k) of 17 Oe and 4πM_s of 1.0 T were obtained by this method.

Key Words(중요 용어) : Amorphous Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} thin film(Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 비정질 박막), Anisotropy field(이방성 자기), Magnetic anisotropy(자기 이방성), Rotational field annealing(회전자장열처리), Uniaxial field annealing(일축자장열처리)

1. 서 론

최근 고도 정보사회의 발전에 따라 비디오 기기, 퍼스컴, 핸드폰, 평판형 디스플레이 등 휴대형 전자 기기들은 소형화, 박형화 및 경량화가 급격히 추진되고 있으며, 특히 이들 부품의 소형화 및 표면 실장화에 장애가 되어 왔던 자기소자의 경우 박막 인덕터 및 박막 변압기 등 박막 자기소자의 개발을 통하여 문제를 해결하기 위한 연구가 계속적으로 이루어지고 있다^{1, 2)}.

현재 박막 자기소자의 자심재료로서는 퍼말로이, Fe계 및 Co계 비정질 박막 등이 주로 사용되고 있다^{3, 4)}. 특히 Co-초기전이금속계 비정질 연자성 박막은 고포화 자화, 저보자력, 영자왜 상수로 박막 자기소자의 자심재료 및 자기헤드로서 우수한 연자기 특성을 가지고 있다⁵⁾. 일반적으로 박막 자기소자의 자심재료로 사용되는 연자성 박막은 스퍼터링법으로 제조하는데, 이 방법으로 제조된 연자성 박막은 대개 이방성을 나타내고 있으며, 생성된 이방성의 방향과 크기는 스퍼터링 장치와 제조 조건 등에 의해 불규칙하게 나타난다. 일반적으로 연자성 재료는 고주파에서 자구 회전에 의해 자화가 일어나므로 우수한 고주파 특성을 나타내기 위해서는 이방성을 나타내는 것이 유리하다. 따라서 이러한 연자성 재

* : 한국전기연구소
(경남 창원시 성주동 28-1, Fax : 0551-80-1606
E-mail : hskim2@keri.re.kr)
** : 경남대학교
1998년 3월 2일 접수, 1998년 5월 4일 심사완료

제어할 필요가 있다. 지금까지 이러한 이방성 제어에 대한 연구는 연자성 박막 증착시 기판 주위에 영구 자석을 이용하는 경우에만 국한되었으며^{6, 14)}, 열처리 방법에 의한 이방성 제어에 대해서는 미비한 실정이고, 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 $Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ 비정질 박막을 제조하고 회전자장중 열처리와 일축자장중 열처리를 행하였으며, 이러한 열처리 방법이 이방성과 자기적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 제조

박막 제조에는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였으며, 타겟은 직경 4"인 $Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ (이하 CoNbZr으로 표기) 합금을, 기판은 (100)으로 배향된 Si-wafer를 사용하였다. 초기 진공도는 5×10^{-7} torr 이하이고, Ar 유량은 8 cc/min, RF 전력은 100 W로 고정된 상태에서 Ar 압력 1, 2, 3, 4, 5 mtorr의 조건에서 각각 박막을 제조하였다. 증착시 기판을 수냉하여 비정질 박막을 얻고자 하였다. 표 1에 본 실험에서 사용한 증착 조건을 나타내었다.

표 1. $Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ 박막의 증착 조건

Table 1. Deposition conditions of $Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ thin films.

Parameter	Condition
Vacuum	Less than 5×10^{-7} torr
Substrate	Si-wafer (water cooling)
Target	$Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ (4")
Power	100W
Ar Pressure	1, 2, 3, 4, 5 mtorr
Film Thickness	$1.3 \pm 0.2 \mu m$
S-T distance	50 mm

2.2 자장중 열처리

증착된 CoNbZr 연자성 박막의 이방성을 제어하기 위해서 진공 회전자장중 열처리 장치를 이용하여 진공도를 10^{-5} torr 이하로 한 후, 400~600 °C의 온도 범위에서 1 시간 동안 등온 열처리를 행하였다. 인가 자장은 1.5 kOe로 고정하였으며, 회전수 20 rpm으로 하여 회전자장중 열처리(rotational field annealing, RFA) 및 회전수 0에서 일축자장중 열처리(uniaxial field annealing, UFA)를 행하였다. 표 2

에 본 실험에서 행한 열처리 조건을 나타내었다.

표 2. 회전자장중 열처리 및 일축자장중 열처리 조건

Table 2. Conditions of RFA and UFA.

Annealing Conditions	RFA	UFA
Temperature (°C)	400, 500, 600	400, 500, 600
Heating (°C/min)	10	10
Vacuum (torr)	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Holding time (min)	60	60
Magnetic field (kOe)	1.5	1.5
rpm	20	0

2.3 특성 측정

증착된 CoNbZr 박막의 두께는 표면 단차 측정기 (α -step)와 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 측정하였고, 자기적 특성은 진동시료형 자력계(vibrating sample magnetometer, VSM)를 이용하여 보자력(iHc)은 인가자장 100 Oe에서, 포화 자화($4\pi M_s$)는 인가자장 2500 Oe에서 각각 측정하였으며, 이방성 자계(H_k)는 그림 1과 같이 M-H 이력 곡선으로부터 구하였다⁷⁾. 또한 증착된 박막의 상 및 파단면의 미세구조는 각각 XRD(Philips, PW 1830) 및 SEM (Hitachi, S-2700)으로 분석하였다.

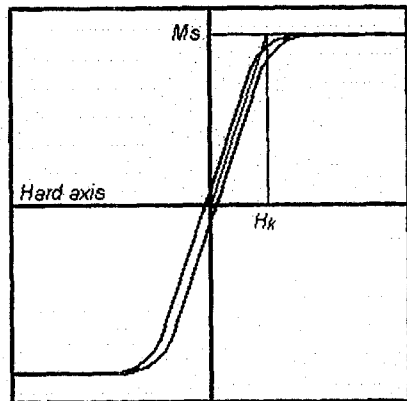


그림 1. 이방성 자계(H_k) 평가 방법

Fig. 1. Estimation method of magnetic anisotropy field.

3. 결과 및 고찰

3.1 As-deposited CoNbZr 박막의 특성

그림 2는 RF 전력 100 W에서 Ar 압력을 변화시켜 증착한 CoNbZr 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 CoNbZr 박막 제조시 기판을 수냉하였으며, 따라서 증착된 박막은 Ar 압력에 관계없이 모두 비정질 상임을 확인하였다.

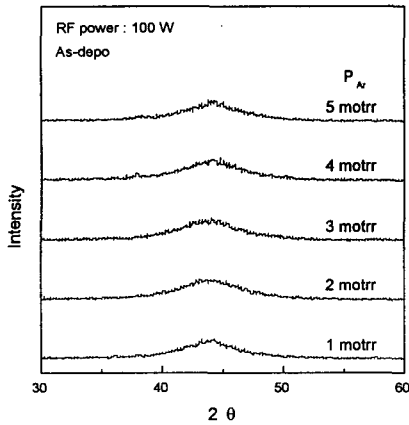


그림 2. 증착 압력(P_{Ar}) 변화에 따른 CoNbZr 박막의 XRD 패턴의 변화

Fig. 2. XRD patterns for CoNbZr thin films deposited at various gas pressures(P_{Ar}).

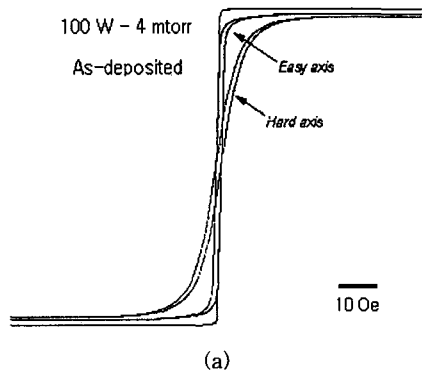
그림 3에 as-deposited 상태의 박막의 자기적 특성인 포화 자화(4πM_s)와 보자력(iH_c)의 변화를 M-H 이력 곡선과 함께 나타내었다. 전체적으로 4πM은 Ar 압력이 증가함에 따라 조금씩 증가하여 4 mtorr에서 0.9 T 이상의 높은 값을 나타내었다. 또한 증착된 비정질 CoNbZr 박막은 그림과 같이 자화 용이축과 곤란축을 가진 이방성을 나타내고 있었다.

보자력의 경우 1 mtorr에서는 다소 높은 값을 가지며, Ar 압력이 증가함에 따라 감소하여 4 mtorr까지는 낮은 값을 보이다가 Ar 압력 5 mtorr에서는 상당히 증가하는 것으로 나타났다.

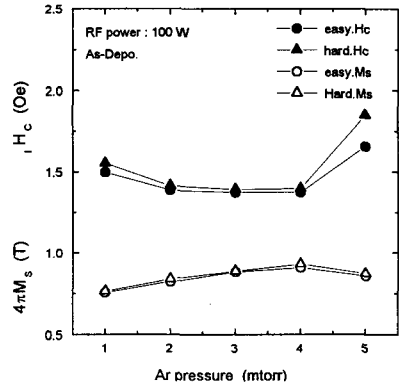
Charpman의 연구 결과에 의하면 2 mtorr의 Ar 압력에서는 스퍼터 입자의 평균자유행로는 약 80 mm정도 된다고 보고하였다⁸⁾. 따라서 본 연구와 같이 기판과 타겟간의 거리가 50 mm인 증착 조건의 경우 Ar 압력이 낮을 경우 기판에 대한 이온 충격

격(ion bombardment) 효과가 커서 박막의 내부 구조의 미소 결합에 의해 보자력이 다소 증가하였고 생각된다. 또한 Ar 압력이 증가하면, Ar 입자와의 충돌에 의해 평균자유행로가 짧아지게 되므로 기판에의 이온 충격 효과가 감소하면서 보자력이 감소하는 경향이 나타나게 될 것이다. 그러나 5 mtorr 이상으로 Ar 압력이 증가하면 이온 충격 효과보다는 박막의 미세 구조가 변화하는 효과가 지배적으로 되어 보자력은 다시 증가하게 된다.

그림 4에 RF 전력 100W, Ar 압력 2, 5 mtorr의



(a)



(b)

그림 3. 증착 압력(P_{Ar}) 변화에 따른 CoNbZr 박막의 M-H 이력곡선 및 자기적 특성 변화

Fig. 3. Typical M-H hysteresis curves and magnetic properties of as-deposited CoNbZr thin films for the different gas pressures(P_{Ar}).

조건에서 증착된 비정질 CoNbZr 연자성 박막의 파 단면 미세 구조를 나타내었다. Ar 압력이 2 mtorr

일 때 매우 치밀한 미세 구조를 가지고 있지만, Ar 압력이 5 mtorr로 증가하면 미세구조는 주상정형 구조로 바뀌고 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 이는 Thornton⁹⁾이 제시한 박막 모식도에서 Ar 압력이 높아지면, 주상정형 구조가 발달하고, 박막의 표면이 거칠어지는 것과 일치하는 경향을 나타내었다. 따라서 표면이 거칠어지면 Gyorgy의 연구 결과¹⁰⁾와 같이 표면 부분에 자구벽의 고착이 강해지고, 따라서 자장에 의한 자구의 이동 또는 회전은 어려워져 보자력이 증가하게 된다.

이상의 결과로부터 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 CoNbZr 박막은 비정질이며, 보자력은 1.5 Oe 이하의 값을 가지고, 포화 자화가 0.8 T 이상의 자기 이방성을 가진 연자성 박막임을 알 수 있다. 그러나 이러한 as-deposited 상태에서의 자기 이방성은 자성 원자의 방향성 규칙 배열(directional ordering)에 의해 발생되지만, 증착 조건과 장치 등의 여러 가지 인자에 따라 이방성의 크기와 방향이 달라질 수 있다¹¹⁾. 따라서 이러한 CoNbZr 비정질

연자성 박막을 고주파용 박막 자기소자에 응용하기 위해서는 불규칙한 이방성을 제어할 필요가 있으며, 이를 위해 RFA와 UFA 실험을 행한 결과에 대해 고찰하였다.

3.2 회전자장중 열처리 효과

일반적으로 비정질 연자성 박막은 결정화에 의해 자기적 특성이 열화되므로 열처리할 경우 결정화가 일어나지 않는 온도 범위 내에서 행하여야 한다.

열처리 온도에 따른 비정질 CoNbZr 박막의 안정성과 결정화 거동을 알아보기 위해 500 °C와 600 °C에서 1시간 동안 등은 열처리한 시료들에 대한 X-선 회절 패턴을 그림 5에 나타내었다. 500 °C에서 1시간 동안 등은 열처리를 행하여도 as-deposited 상태와 같은 비정질을 그대로 유지하고 있음을 알

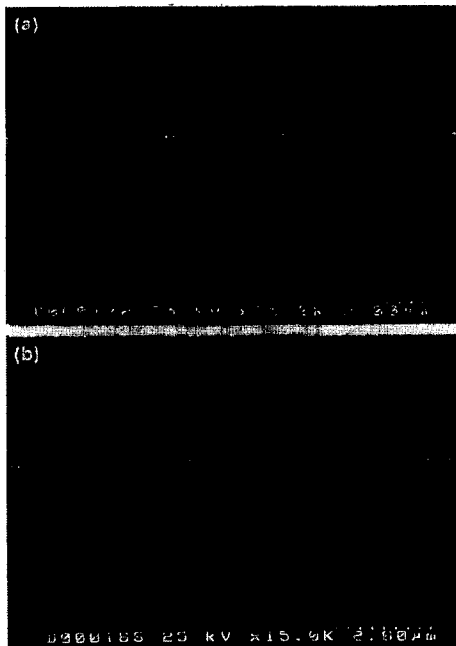


그림 4. 2 mtorr (a)와 5 mtorr의 증착 압력(P_{Ar})에서 증착된 CoNbZr 박막의 SEM 사진
 Fig. 4. SEM micrographs of the as-deposited CoNbZr thin films fabricated under gas pressures(P_{Ar}) of (a) 2 mtorr and (b) 5 motrr.

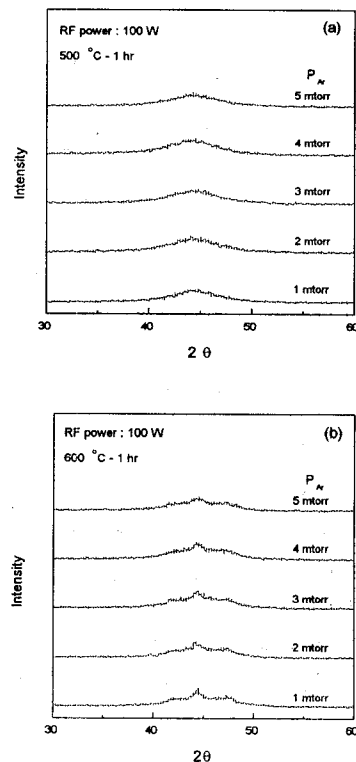


그림 5. 열처리 온도에 따른 CoNbZr 박막의 XRD 패턴. (a) 500 °C, 1 hr. (b) 600 °C, 1 hr.
 Fig. 5. XRD patterns for CoNbZr thin films annealed at (a) 500 °C and (b) 600 °C for one hour.

수 있다. 그러나 600 °C에서 1시간 등은 열처리를 행하였을 때는 44° 부근에서 결정성 피크가 나타났으며, 이 온도 부근에서 어느 정도 결정화가 일어남을 알 수 있었다. 그러나 Ar 압력의 변화에 따른 특이한 현상이 나타나지 않았다. 따라서 열처리는 500 °C 이하에서 행하였다.

그림 6과 7에 자장을 1.5 kOe로 인가한 상태에서 400 °C와 500 °C에서 1 시간 동안 rpm을 20으로 하

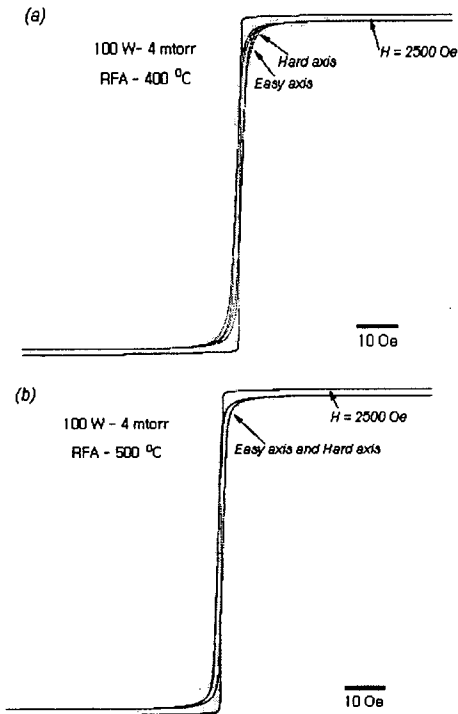


그림 6. 회전자장중 열처리 조건에 따른 CoNbZr 박막의 M-H 이력 곡선의 변화.

(a) 400 °C, 1 hr, (b) 500 °C, 1 hr.

Fig. 6. Typical M-H hysteresis curves of amorphous CoNbZr thin films annealed under RFA conditions of (a) 400 °C and (b) 500 °C for one hour.

여 회전자장중 열처리(RFA)를 행한 CoNbZr 비정질 박막의 M-H 이력 곡선과 자기적 성질의 변화를 나타내었다. 일반적으로 Co-초기천이금속 비정질 합금은 큐리 온도가 결정화 온도보다 높기 때문에 큐리 온도 이하에서 열처리를 행하게 되는데, 이 경우 자벽고착이 일어나 보자력이 증가하고 투자율이 저하되므로 열처리중 자계의 방향을 변화시킴으로써

자구고착과 일축 자기이방성의 발생을 억제시킬 수 있다⁴⁾.

본 연구에서도 RFA를 행한 경우 자기이방성은 400 °C에서 1시간의 열처리 조건에서 거의 제거되며, 500 °C에서 열처리한 경우 as-deposited 상태에서 생성된 자기이방성이 분산되어 등방성의 자기 특성을 나타내었다. 또한 보자력은 열처리 온도에 따라 크게 변하지 않았지만, 포화 자화는 열처리 온도에 의해 다소 증가하여 0.9 T 이상의 값을 나타낸 것도 있다. 여기서 그림에는 나타나지 않았지만, 600 °C 이상에서 열처리한 경우 결정화에 의해 보자력은 수십 Oe 이상으로 급격히 증가되었다.

이상으로부터 RFA를 행한 결과 500 °C에서 1시간 등은 열처리를 행한 경우 이방성을 완전히 분산시킬 수 있으며, 이 온도까지 자기적 특성은 다소 향상되는 것으로 나타났다.

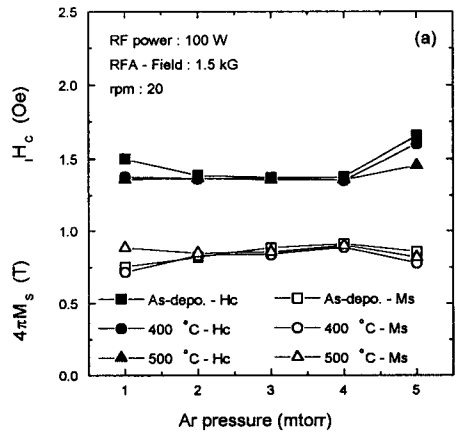


그림 7. 회전자장중 열처리를 행한 CoNbZr 비정질 박막의 증착 압력(P_{Ar})에 따른 포화자화와 보자력의 변화

Fig. 7. Variations of saturation magnetization ($4\pi M_s$) and coercive force(H_c) of RFA treated amorphous CoNbZr thin films with the gas pressures(P_{Ar}).

3.3 일축자장중 열처리 효과

일반적으로 저주파에서는 자벽 이동에 의한 자화 과정이 중요하지만 고주파에서는 자구 회전에 의해 자화가 일어나므로, 실용상 고주파에서 우수한 주파수 특성을 얻기 위해서는 연자성 박막 내에 어느 정도의 일축 자기이방성이 존재해야 하며, 이러한 일축 자기이방성은 적정 열처리 조건을 통해 조절

할 수 있다¹³⁾. 따라서 본 연구에서는 as-deposited 상태에서 생성된 무질서한 이방성의 방향을 제어하고, 이방성을 향상시키기 위해 UFA를 행하였다.

그림 8과 9에 일축자장중 열처리를 행하였을 때의 M-H 이력 곡선과 자화 용이축과 곤란축 방향의 자기적 특성을 나타내었다. M-H 이력 곡선은 RF 전력이 100 W이고 Ar 압력이 4 mtorr에서 증착된 CoNbZr의 박막의 경우로, as-deposited 상태에서는 이방성 자계는 11 Oe 정도이지만 400 °C에서 1 시간 동안 일축자장중에서 등은 열처리하였을 때는 이방성 자계는 17 Oe 이상으로 증가하였으며, 이는 Miura 등의 연구[7]에서 이방성 자계가 9 Oe의 값을 가진 것과 비교하면, 거의 2배에 가까운 값이 된

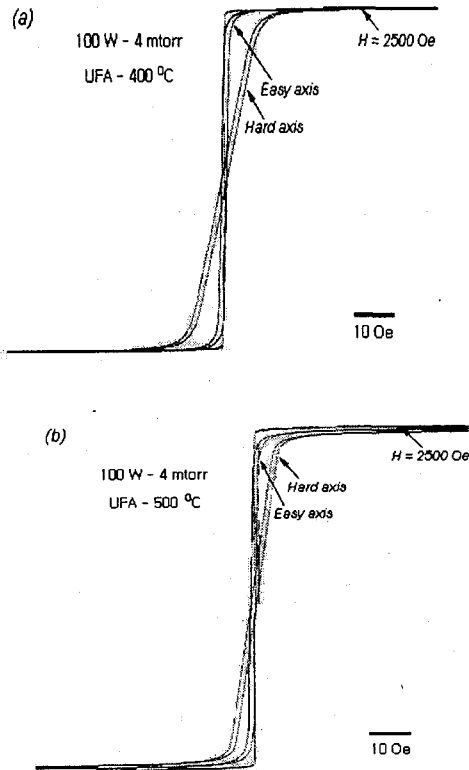
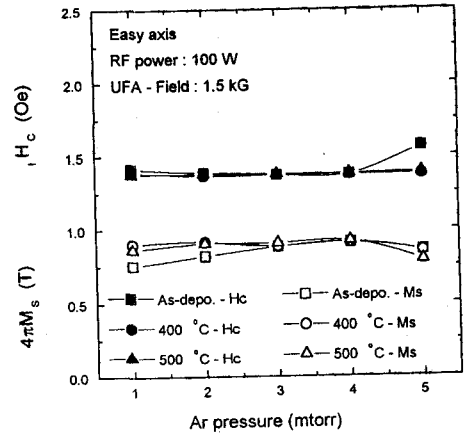


그림 8. 일축자장중 열처리 조건에 따른 CoNbZr 박막의 M-H 이력 곡선의 변화.

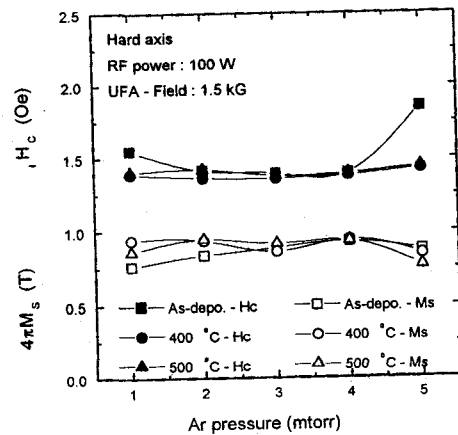
(a) 400 °C, 1 hr, (b) 500 °C, 1 hr.

Fig. 8. Typical M-H hysteresis curve of amorphous CoNbZr thin films annealed under UFA conditions of (a) 400 °C and (b) 500 °C for one hour.

다. 그러나 500 °C의 온도에서는 다소 감소하였다. 또한 열처리 온도 변화에 따라 보자력은 거의 일정한 값을 나타내었고, 포화 자화는 다소 증가하여 거의 1.0 T에 가까운 값을 나타내었다. 그러나 자화 용이축과 곤란축 방향의 특성은 크게 변하지 않았



(a)



(b)

그림 9. 일축자장중 열처리를 행한 CoNbZr 비정질 박막의 증착 압력(P_{Ar})에 따른 용이축(a)과 곤란축(b) 방향의 포화자화와 보자력의 변화

Fig. 9. Variations of saturation magnetization ($4\pi M_s$) and coercive force (H_c) of (a) easy axis and (b) hard axis of UFA treated amorphous CoNbZr thin films with various gas pressures (P_{Ar}) at UFA.

다. 결론적으로 UFA에 의해 이방성을 원하는 방향으로 부여할 수 있었으며, as-deposited 상태보다 이방성 자계를 50 % 이상 향상시킬 수 있었고, 포화 자화도 다소 향상시킬 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 비정질 Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 연자성 박막을 제조하고, 제조된

연자성 박막의 자기적 특성과 이방성을 제어하기 위해 회전자장중 열처리와 일축자장중 열처리 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) RF 전력 100 W에서 Ar 압력 1, 2, 3, 4, 5 motrr에서 증착된 Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 박막은 비정질 상을 하고 있었으며, Ar 압력 2, 3, 4 motrr의 범위에서는 보자력이 1.5 Oe 이하, 포화 자화가 0.8 T 이상의 양호한 연자기 특성을 가지고 있었고, 또한 불규칙한 이방성도 가지고 있으며, 이 때 이방성 자계가 11 Oe 정도의 값을 가지고 있었다.

(2) 증착된 Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 비정질 연자성 박막은 500 °C까지는 비정질상을 그대로 유지하고, 자기적 특성이 열화되지 않으며, 600 °C에서는 결정화가 진행되었다.

(3) Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 비정질 연자성 박막을 회전자장중 열처리를 행한 결과 500 °C 이상의 온도에서 자기 이방성이 분산되어 등방성의 특성을 나타내었고, 포화 자화값은 0.9 T로 향상 되었다. 또한, 일축자장중 열처리를 행한 결과 400 °C에서 원하는 방향으로 이방성을 인가할 수 있으며, 이방성 자계가 17 Oe 정도로 as-deposited 상태보다 50 % 이상 향상된 값을 가지며, 포화 자화는 1.0 T 정도로 증가하였다.

(4) As-deposited 상태의 Co₈₉Nb_{8.5}Zr_{2.5} 비정질 연자성 박막의 자기 이방성은 회전자장중 열처리와 일축자장중 열처리 방법에 의해 그 방향과 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Shirae, "Special Issue on A New Development in Magnetics - Micromagnetic Devices -" T. IEE Japan, Vol. 111-A, No. 4, 259 (1991)

2. Y. Shimada, "Recent developments of micro-magnetic devices and related technologies" 日本電氣學會マグネテイツクス研究會 MAG-97-1, 1 (1997)

3. Y. Shimada, " The Basic Characteristics of Ferromagnetic Materials Used as Cores in the Magnetic Microdevices" T. IEE Japan, Vol. 111-A, No. 4, 262 (1991)

4. H. Fujimori, "Soft Magnetic Materials" 日本應用磁氣學會誌, Vol. 21, No. 3, 99 (1997)

5. S. Muraoka, K. Takahash and H. Sakakima, "High-Frequency Permeability of Isotropic Co-Based Amorphous Films" IEEE trans. Magn., Vol. 8, No. 12, 864 (1993)

6. M. Mitera, K. Shirakawa and T. Masumoto, "High-Frequency Magnetic Properties of Amorphous Co-Based Multilayers" 日本應用磁氣學會誌, Vol. 20, No. 2, 409 (1996)

7. M. Miura, H. Katahashi, M. Muramori and M. Kajiyama, "Annealing Behavior of Magnetic Anisotropy in CoNbZr Films" IEEE Trans. Magn., Vol. 24, No. 5, 2215 (1988)

8. B. Charpman, "Glow Discharge Process", Wiley-Interscience Pub., Newyork, 260 (1980)

9. R. F. Bunshah "Handbook of deposition technologies for films and coatings", Noyes Pub., 2nd., 198 (1994)

10. E. M. Gyorgy, "Metallic Glasses", edited by J. J. Gilman and H. J. Leamy, American Society for Metals, Metals Park, 275 (1978)

11. M. Munakata, H. Shimada R. Sakai and A. Ohtsubo, "Anisotropy of Microcrystalline Co-Nb-Zr-N films" IEEE trans. Magn., Vol. 7, No. 2, 98 (1992)

12. Y. Shimada and A. Hosono, "Amorphous Co-Alloy Films at High Frequencies" 日本應用磁氣學會誌, Vol. 12, No. 3, 465 (1988)

13. T. Imagawa, K. Mitsuoka, S. Narishige, and Y. Sugita, "The relaxation process of the uniaxial anisotropy of Co-Zr amorphous films" J. Appl. Phys. 67(9), 1, 5142 (1990)