

Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 제조와 전자기특성

Fabrication and Electromagnetic Properties of Ni₈₁Fe₁₉ Thin Films

이원재, 백성관, 민복기, 송재성

(Won-Jae Lee, Sung-Kwan Paek, Bok-Ki Min, Jae-Sung Song)

Abstract

Ni₈₁Fe₁₉ (200 nm) thin films have been deposited by RF-magnetron sputtering on Si(001) substrates. Atomic force microscopy(AFM), X-ray diffraction(XRD) and magnetoresistance(MR) measurements of the thin films for investigating electromagnetic properties and microstructures were employed. During field annealing for 1hr, there was no big difference in XRD patterns of Ni₈₁Fe₁₉ thin films. However, there was a significant change in XRD patterns of Ni₈₁Fe₁₉ thin films deposited at 400°C during in-situ magnetic field deposition. The degree of surface roughness increased with increasing annealing and deposition temperature. With variation of surface roughness, there was no significant difference in MR characteristics of Ni₈₁Fe₁₉ thin films in 1hr-annealed case. High MR ratio was observed in the case of in-situ field deposited Ni₈₁Fe₁₉ films.

Key Words : NiFe, ex-situ field annealing, in-situ field deposition, magnetoresistance, AFM, surface morphology

1. 서 론

최근, 정보화사회가 발전함에 따라 전기전자기기, 사무기기 등이 사용되는 각종 분야에 있어 정보를 컴퓨터를 통해서 직접 입력하는 수단으로서 각종 센서의 중요성이 대두되고 있다. 그 중에서 자기센서는 전류, 위치, 변위, 속도, 가속도, 온도, 방향 등을 자계로 변환시키고 최종적으로 전기신호로 바꾸게 된다. 여기서 자기소자는 원리와 구조에 있어 비교적 단순하기 때문에 널리 사용되고 있다.[1]

자기센서에 의한 검출자계는 10⁻⁴~10 (A/m)의 범위 내에 속한다. 종래부터 사용되고 있는 것은 InSb,

CoNi 합금이지만 온도특성이 우수한 NiFe계열이 현재 사용되고 있다. NiFe 합금은 CoNi 합금에 비하여 MR비는 낮지만, 자기이력(hysteresis) 특성이 우수하며, 고투자율을 가지고 있다.[2]

따라서 본 연구에서는 Ni₈₁Fe₁₉ 박막을 자기센서 소자로 적용하기 위해 자왜가 없는 Ni₈₁Fe₁₉ (wt%) 조성을 선택하여, RF 마그네트론 스퍼터링 증착법으로 증착하였다. 이때 증착박막을 1 kOe의 자장중에서 열처리하거나 자장중 증착하는 방법으로 Ni₈₁Fe₁₉ 박막을 제조하였다. 증착방법, 열처리온도 및 열처리 방법에 따른 Ni₈₁Fe₁₉ 박막시료의 결정구조, 표면형상 및 전자기적 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

Ni₈₁Fe₁₉ 박막을 제조하기 위해 RF 마그네트론 스

* : 한국전기연구소 박형전기소자 T.F.T
(창원시 성주동 28-1, TEL: 055-280-1643
Fax: 055-280-1590, e-mail: wjlee@keri.re.kr)
2000년 9월5일 접수, 2000년 11월30일 심사완료

피터링 장치를 이용하였으며[3,4], $Ni_{81}Fe_{19}$ (wt%)의 조성을 갖는 직경 4" 합금 타게트를 챔버 내에 장착하여 (001) 방향으로 배향된 Si-wafer 위에 초기 진공도는 3×10^{-6} torr 이하로 하고, Ar 유량을 18.5 cc/min으로 일정하게 유지한 상태에서 300W의 투입전력을 사용하여 200 nm 정도의 두께로 증착하였다.

무자장에서 증착한 시편의 열처리 온도에 따른 결정구조, 표면형상, 전자기 특성 변화를 관찰하기 위하여 진공 열처리 장치를 이용하여 진공도를 10^{-6} torr 이하로 한 후, $10^\circ/\text{min}$ 의 승온 속도로 300, 400°C의 온도에서 1시간 동안 1 kOe의 자장을 인가하여 회전자장 열처리(rotating field annealing, RFA)와 일축자장 열처리(uniaxial field annealing,

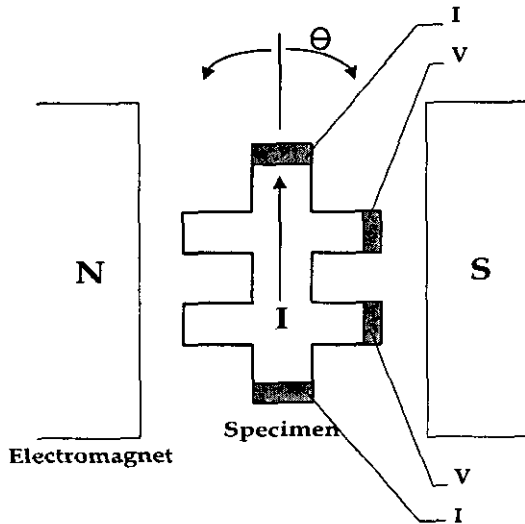
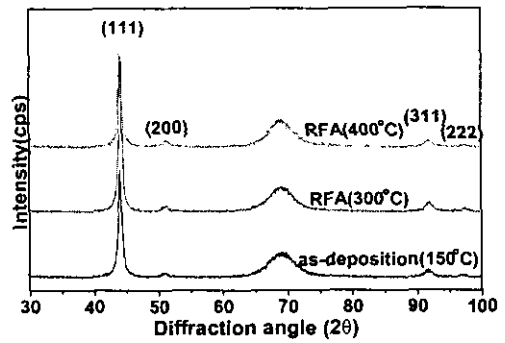


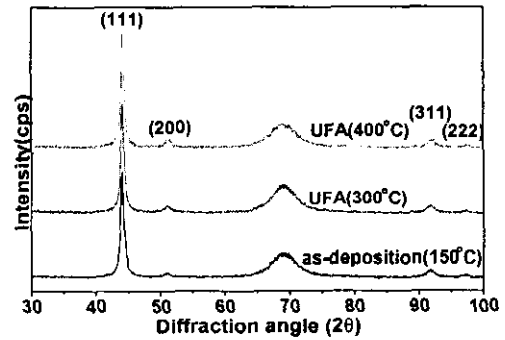
그림 1 자기저항 측정장치 모식도(I : 측정전류, V : 측정전압, θ : 전류와 자장방향사이의 각)

Fig. 1 A schematic diagram of MR measurement system(I : measurement current, V : measurement voltage, θ : angle between current and applied field direction)

UFA)를 행한 후 fan을 이용하여 강제로 상온까지 냉각시켰다. 또한, 1 kOe의 자장 하에서 증착온도 150, 300, 400°C로 변화시켜 각각 증착하였다. 그리고 증착된 박막의 전자기적 특성은 그림 1과 같이 자기저항 측정(magnetoresistance measurement, MR)장비를 이용하여 조사하였다. 이때, 측정전류와 자화방향이 평행할 때 전기저항은 R_{\parallel} 로 표시하고,



(a)



(b)

그림 2 열처리온도에 따른 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 XRD 회절 패턴

a) RFA (회전자장 열처리)

b) UFA (일축자장 열처리)

Fig. 2 XRD patterns of $Ni_{81}Fe_{19}$ thin films as a function of annealing temperature

a) RFA(rotating field annealing)

b) UFA (uniaxial field annealing)

수직인 경우 R_{\perp} 라고 정의한다. 여기서, 전기저항 R_{\parallel} 은 외부자장과 측정전류사이의 각 $\theta = 90^\circ$ 로, R_{\perp} 은 $\theta = 0^\circ$ 로 시편을 놓은 경우이다. 또한, x-선 회절 분석기(x-ray diffractometer)로 열처리 온도에 따른 박막의 결정구조를 분석하였다. 한편, 증착된 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 AFM(atomic force microscopy)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

무자장 하에서 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막을 성장하여 열처리 온도에 따른 결정구조, 표면형상, 전자기적 특성을 관찰하기 위하여 200 nm 두께로 증착하였다. 이때,

증착 중에 기판의 온도가 약 150°C 까지 상승하였다. 증착된 Ni₈₁Fe₁₉ 박막 시편을 자장 중에서 1시간 동안 각각 RFA(rotating field annealing)과 UFA(uniaxial field annealing) 열처리하였다. 또한 자장 하에서도 기판온도를 150, 300, 400°C로 각각 변화시켜 Ni₈₁Fe₁₉ 박막을 증착하였다.

그림 2는 RFA와 UFA 열처리한 Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 XRD 분석한 결과이다. As-deposited 상태와 RFA와 UFA 열처리 방법으로 300°C, 400°C에서 1시간 열처리한 경우 Ni₈₁Fe₁₉ 박막 시편 모두 30° ~ 100° 의 2θ 범위 내에서 (111), (200), (311), (222) 회절 피크가 존재함을 알 수 있었다. 이때 (111)면과 (200)면의 강도비가 I₂₀₀/I₁₁₁는 0.1 이하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 주 회절선인 (111) 회절면의 회절각 2θ의 변화가 거의 없었고, 반가폭의 변화도 거의 없는 것으로 보아 결정립 크기에는 큰 변화가 없는

것으로 판단된다. 그러나, 다른 문헌[5]에서의 보고에 따르면 실온에서 스퍼터링으로 증착한 Ni₈₁Fe₁₉를 자장 중에서 열처리하였을 때 300°C까지는 결정립의 성장이 거의 일어나지 않고 400°C에서 열처리한 경우 급격한 증가를 보이는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 Ni₈₁Fe₁₉ 증착동안 약 150°C 정도으므로 증착 중 실온에서의 증착박막 상태보다 열역학적으로 보다 안정되어 후열처리를 하여도 결정립의 크기는 크게 변화하지 않았다. 이것은 증착시 이미 결정립의 성장이 일어난 것으로 판단된다.

회절선 (111)의 강도가 다른 회절선 (200), (311), (222)에 비해 큰 것으로 보아 박막이 성장할 때 기판에 평행하게 FCC구조의 조밀면(111)을 따라 우선 증착 되었음을 알 수 있다. 그 이유는 에너지 관점에서 증착 동안에 에너지가 낮은 면 즉, FCC 구조의 broken bond 수가 적은 면을 따라 박막성장이

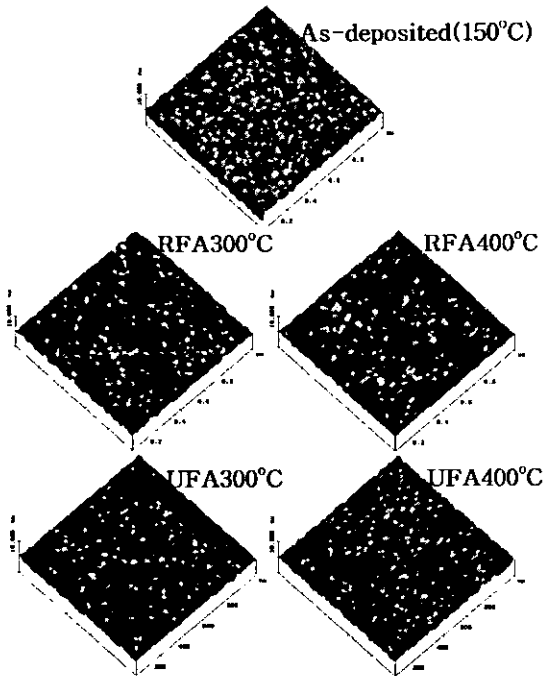


그림 3 증착후의 1시간동안 자장 열처리한 Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 열처리 온도와 방법에 따른 표면형상(1μm×1μm)

Fig. 3 Surface morphologies of Ni₈₁Fe₁₉ thin films for 1hr ex-situ field annealing as a function of annealing temperature and annealing method(1μm×1μm)

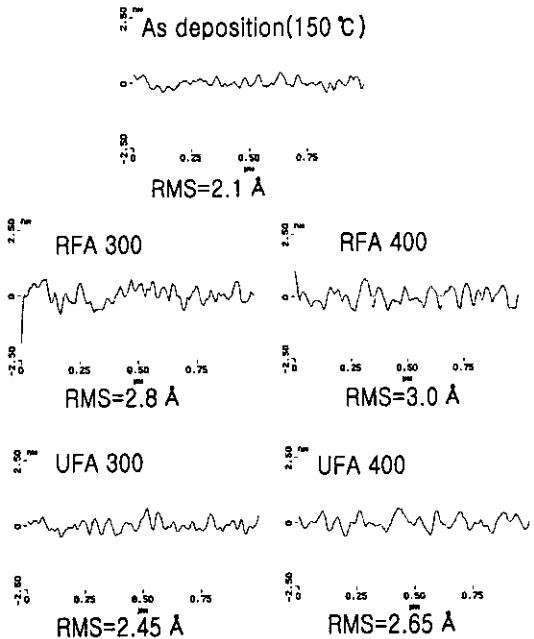


그림 4 증착후의 1시간동안 자장 열처리한 Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 열처리 온도와 방법에 따른 단면그림

Fig. 4 Line profiles of the surfaces of Ni₈₁Fe₁₉ thin films for 1hr ex-situ field annealing as a function of annealing temperature and annealing method.

일어나게 되는 데 $Ni_{81}Fe_{19}$ 의 경우는 결정구조의 조밀면이 (111)면이므로 이 면을 중심으로 우선배향 (preferred orientation)이 일어났기 때문이다.

그림 3은 자장인가 방법 및 열처리 온도에 따른 박막의 표면 형상 및 평균 조도 값의 변화를 측정한 AFM 결과이다. As-deposited의 경우에는 박막의 표면조도(root mean square, RMS)가 2.1 Å 정도였으나 열처리 온도가 증가함에 따라 표면조도가 변화

여, 3.0 Å 까지 증가하였다. 이와같은 원인은 박막표면에서 합금 구성원소(adatom)의 이동도가 증가로 인한 것으로 판단된다.

좀 더 상세하게 표면의 평탄도를 비교하기 위하여 박막표면 형상의 line-profile을 한 결과를 그림 4에 나타내었다.

As-deposited의 경우는 표면형상의 진폭이 열처리한 나머지의 경우보다 비교적 낮아 평탄한 편이나 ($R_{RMS} = 2.1 \text{ Å}$), RFA 열처리한 경우는 표면형상의 진폭이 상대적으로 높고, 300 °C에서 열처리한 경우보다 400 °C에서 열처리한 경우가 표면형상의 진폭이 크고, 파장도 길다. UFA의 경우 또한 동일한 양상의 표면형상변화가 관찰되었다. 그러나, RFA 보다 UFA의 경우는 표면조도가 약간 작았다.

그림 5는 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 자기저항 곡선을 나타낸 것이다. As-deposited의 경우 뚜렷한 MR비의 변화가 포화자장 약 $\pm 10 \text{ Oe}$ 내에서 나타났으나, 알려진 MR비(2 %이상) 보다 낮아 MR비가 약 1% 이내였다.

이와 같이 MR비가 낮아진 원인으로서는 첫째, 구조적 결함(결정립계, 불순물, 공공)때문에 전도전자의 산란이 일어나게 되고, 둘째, 박막 내 자력이 구조적 결함으로 인해 고착되며, 박막의 평면으로부터 자화벡터 회전의 용이 정도가 둔화되어 전자산란에 영향을 주었기 때문으로 판단된다. 대략적으로 열처리한 경우 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막 내 전도전자가 진행되는 방

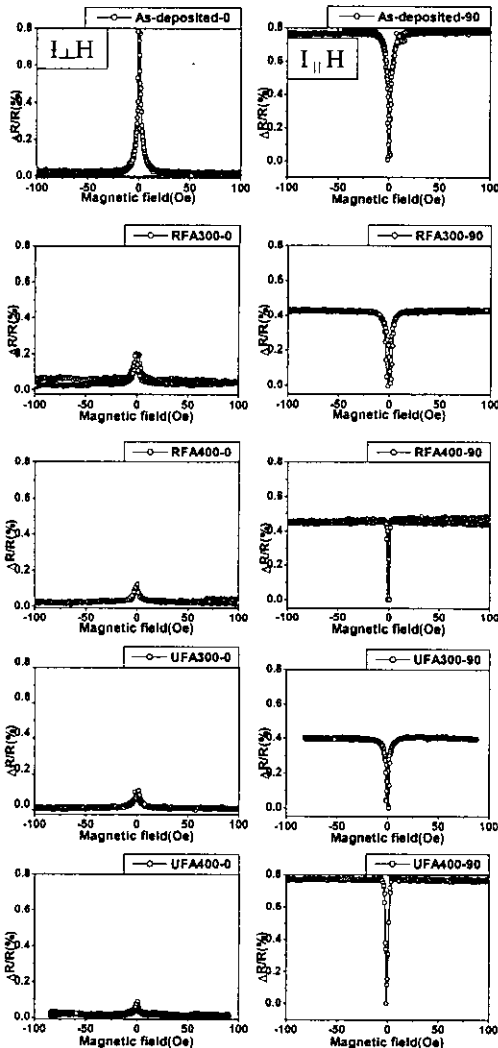


그림 5 증착후 1시간동안 자장열처리한 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 열처리 온도와 방법에 따른 자기 저항곡선

Fig. 5 MR curves of $Ni_{81}Fe_{19}$ thin films for 1hr ex-situ field annealing as a function of annealing temperature and annealing method.

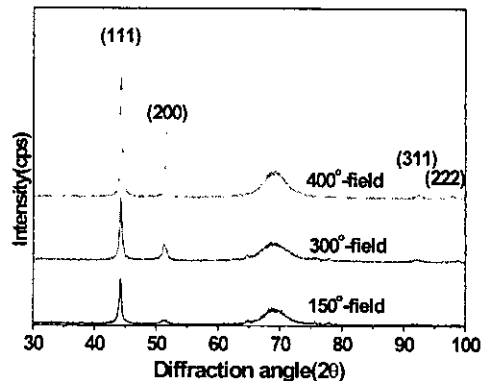


그림 6 자장내 증착된 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 증착온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 6 XRD patterns of $Ni_{81}Fe_{19}$ thin films deposited with in-situ magnetic field as a function of deposition temperature

향과 자화방향이 서로 평행할 때 전도전자의 산란폭률이 높아져서 전류방향과 외부자장이 수직인 경우보다 평행한 경우가 전기저항이 증가한다. 이로 인해 자장인가 전과 후의 전기저항변화가 발생한다. 또한 전기저항변화는 자장인가방향과 측정전류사이의 각도에 따라 달라지게 된다. 이러한 현상은 외부자장 하에서의 박막 내 전자들이 전자-궤도(4s의 자유전자와 3d궤도의 전자) 교환상호작용에 기인한다. 이 때 분기된 d궤도준위 전자사이로 전도전자(4s)가 이동하면서 스핀-궤도결합 상호작용을 한다.[6,7]

본 실험의 as-deposited 박막에서는 MR비가 측정전류의 각도에 따라 변화를 보여주고 있지 않았으나, 150°C 이상 열처리한 경우 측정전류가 자장방향에 수직인 방향보다 평행한 방향인 경우 낮은 MR비 변화가 관찰되었다. 이것은 내부 격자결함(공공 등)과 잔류응력의 상태가 열처리에 따라 바뀌고, 열처리 중 인가 자장에 의한 유도자기이방성 형성 등으로 인하여 측정전류의 각도에 따라 스핀-궤도 결합 상호작용 에너지가 달라지기 때문으로 판단된다.

그림 6은 자장 하에서 증착온도를 변화시켜 Ni₈₁Fe₁₉를 증착한 시편에서의 XRD 결과이다.

그림 6에서 보면, 증착온도가 증가함에 따라 회절 강도비(I₂₀₀/I₁₁₁)가 각각 0.05, 0.3, 0.35으로 증가하였다

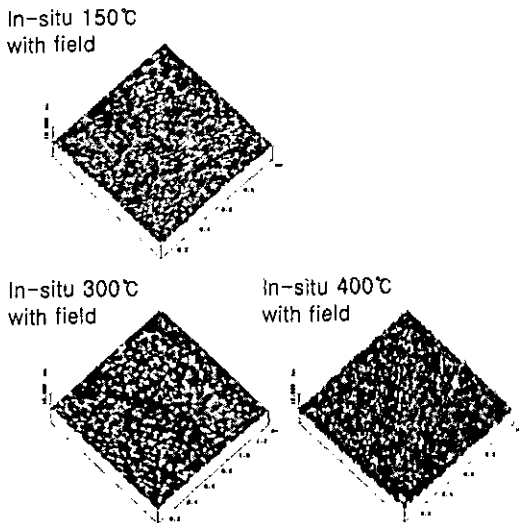


그림 7 자장내 증착된 Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 증착온도에 따른 표면형상(1μm×1μm)

Fig. 7 Surface morphologies of Ni₈₁Fe₁₉ thin films deposited with in-situ magnetic field as a function of deposition temperature(1μm×1μm)

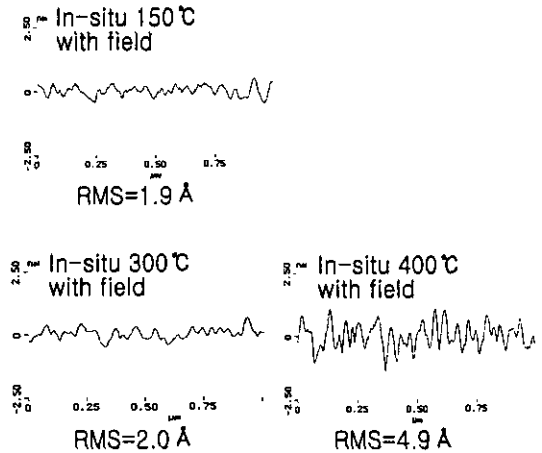


그림 8 자장내에서 증착된 Ni₈₁Fe₁₉ 박막표면의 증착온도에 따른 단면

Fig. 8 Line profiles of the surfaces of Ni₈₁Fe₁₉ thin films deposited with in-situ magnetic field as a function of deposition temperature

다. 여기서, 회절 강도비(I₂₀₀/I₁₁₁)의 증가는 후술하는 박막표면 형상과 관계가 있는데 그 값이 클수록 표면 거칠기가 증가하였다. 증착온도 300°C 이상에서는 (200) 회절면도 비교적 큰 피크로서 관찰되었다. 또한, 기판의 온도가 150 °C와 300 °C인 경우 NiFe 박막은 (111) 회절면이 주 피크로서 관찰되고 (111) 회절면의 반가폭의 변화로부터 Sherrer 식[8]을 이용하여 결정립 크기를 계산한 결과 180 Å~200 Å이었다. 그러나, 400°C에서는 회절면(111)면의 반가폭을 이용하여 구한 결정립 크기가 250 Å으로 결정성장이 일어났음을 의미한다.

그림 7은 자장 하에서 증착한 경우의 박막 표면 형상을 나타낸 AFM 영상이다. 증착온도의 변화에 따라 박막의 표면조도(RMS)는 증가하였다. 특히, 기판온도를 400 °C로 증가한 결과 Ni₈₁Fe₁₉ 박막의 표면조도(RMS)는 크게 증가하였다.

이와 같은 결과로부터 XRD 회절분석결과와 더불어 박막성장과정을 유추하여 보면 기판온도 150 °C와 300 °C에서의 Ni₈₁Fe₁₉ 합금은 주 회절면 (111)으로 섬상 결정립이 우선 성장하였다. 그러나, 기판온도가 400°C인 경우 Ni₈₁Fe₁₉ 합금은 (111)과 (200)회절면 두 방향으로 기판 위에 우선 배향된 섬상 결정립이 함께 형성되었다고 볼 수 있다. 이와같은 현상을 섬상구조의 형성에 대한 열역학적 관점에서 고려

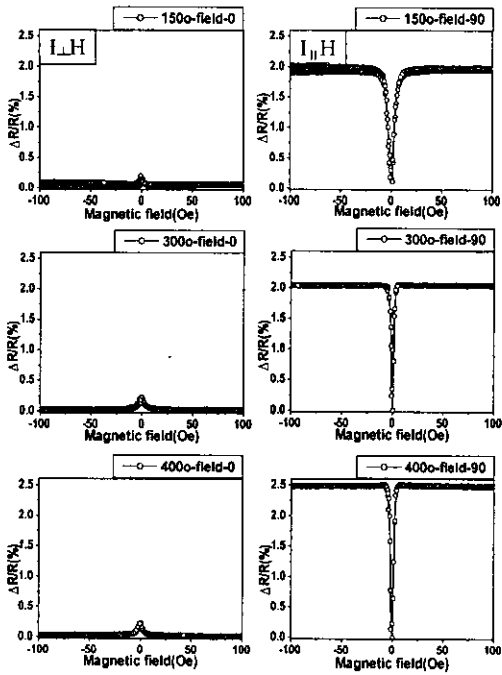


그림 9 자장내에서 증착된 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 증착온도에 따른 MR 곡선

Fig. 9 MR curves of $Ni_{81}Fe_{19}$ thin films deposited with in-situ magnetic field as a function of deposition temperature

해보면, [9] 일반적으로 박막 성장단계의 표면형상과 결정학적 배향성이 전체 시스템의 에너지를 낮추는 방향으로 박막의 표면형상과 결정우선방향이 결정된다. 그래서, 실온성장의 경우 기판표면에 평행한 평탄한 섬상구조가 형성될 것이고, 기판이 가열된 경우는 기판의 표면에너지가 박막의 표면에너지보다 클 경우 증착원자가 기판에 부착될 때 측면방향보다 높이방향으로 크게 퇴적한 섬상구조를 형성할 것으로 예상된다. 이와 같은 섬상구조는 박막성장과정에서 큰 영향을 주게되어, 증착박막의 결정배향성과 표면형상을 결정짓게 된다.

따라서, 기판을 가열하지 않고 성장한 경우 평탄한 섬상구조가 형성되는데 열처리온도가 증가함에 따라 약간의 표면조도가 증가하게 되고, 기판을 $150^{\circ}C$ 이상으로 가열하여 증착할 때 표면이동도가 훨씬 커서 섬상성장이 일어나므로 박막의 표면조도가 증가하게 된 것이다. 또한, XRD 회절 분석 결과로부터 회절면(200)의 회절강도가 상당히 큰 것으로 보아 평탄한 표면형상에 기여하는 주 회절피크(111)

보다 표면 조도를 크게 하는 데 기여하는 회절면(200)의 회절 강도의 크기로부터 표면조도의 증가를 유추할 수 있을 것이다.

증착온도에 따른 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 표면 평탄도를 비교하기 위하여 박막 표면 형상의 line-profile을 한 결과를 그림 8에 나타내었다. 증착온도 $150^{\circ}C$ 와 $300^{\circ}C$ 의 경우보다 $400^{\circ}C$ 경우가 표면형상의 진폭이 상당히 크게 나타났다.

그림 9는 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막을 자장 하에서 증착한 시편에 대한 자기저항 곡선을 나타낸 것이다. 앞에서 살펴본 증착 후 1시간 열처리한 경우에 비하여 표면조도가 무자장 하에서 증착한 시편을 열처리한 경우보다 표면조도가 크더라도 대체적으로 포화자장범위가 약 ± 10 Oe에서 1.8 % 이상의 큰 MR비임을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 증착온도를 미리 올려놓은 상태에서 박막 증착을 행하였으므로 증착순간 표면에 증착되는 $Ni_{81}Fe_{19}$ 원자(adatom)들의 이동도가 앞서 고찰한 무자장 증에서 증착하는 경우와는 달리 보다 에너지 적으로 높은 상태에서 증착현상이 일어났다. 이로 인하여 표면이동도가 증가되고 앞에서 AFM에서 살펴본 바와 같이 섬상의 성장이 가속되어 표면의 형상이 거칠게 될지라도, 박막내부에는 결함이 상대적으로 덜한 상태로 증착이 진행된다고 볼 수 있다. 또한, 박막이 두꺼워 표면의 거칠기가 MR비 저하에 큰 영향을 주지 못한 것으로 판단된다. 그래서, 박막성장시 기판을 가열할 때 열에너지에 의하여 구조결함완화가 증가되고 상대적으로 구조 결함이 덜한 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 증착으로 인하여 근본적으로 높은 MR비를 나타낸다. 특히, 증착온도 $400^{\circ}C$ 에서 증착한 박막의 경우 결정구조 결함이 다른 증착온도의 경우보다 구조결함완화가 더 많이 일어났기 때문에 MR비가 2.5까지 증가하였다. 또한, 자장 증에서 증착 하였으므로 자기이방성이 유도되었다고 볼 수 있고, 이로 인하여 전자스핀-궤도의 상호작용과 전자의 산란에 영향을 주어 측정전류방향과의 각도에 따라 큰 MR비의 차이를 보이고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

RF-마그네트론을 사용하여 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막을 자장 또는 무자장 하에서 제조하고, 자기저항 소자로 응용하기 위하여 증착방법, 열처리온도, 열처리방법에 따른 박막의 결정구조, 표면형상과 전자기적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 무자장 증착후 열처리한 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 XRD 패턴은 열처리 온도가 증가함에 관계없이 주 회절면(111)으로 면간거리 d_{111} 와 반가폭의 변화는 거의 없었다. 그러나, 자장 중에서 증착한 박막의 경우 특히 기판온도 $400^{\circ}C$ 에서의 박막의 회절면(200)이 주 회절면(111)과 더불어 회절강도의 상당한 증가와 표면조도가 증가하였다.

2) 무자장 하에서 증착한 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 경우 표면조도(RMS)값은 as-deposited에서는 약 2.1 Å 정도이고, 증착후 1시간동안 열처리한 경우 열처리온도가 $400^{\circ}C$ 로 증가함에 따라 3.0 Å까지 변화하였다. 자장 하에서 증착한 경우에는 기판온도가 $400^{\circ}C$ 로 증가함에 따라 표면조도가 4.9 Å 까지 증가하였다. 그러나, 본 실험에서는 증착박막의 두께가 두꺼워 MR 비에는 큰 영향을 주지 못하였다.

3) 박막시편의 구조결합제거와 자기이방성 제어를 위해 무자장 증착 후 열처리 또는 자장 하에서 증착한 결과, 자장중 증착한 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 MR비가 1.8 %-2.5 % 이었다.

참고 문헌

- [1] N. Shimizu, M. Endoh, S. Kurashima, magnetic sensor and its applications, Fujitsu, 40, pp. 235-241, 1989.
- [2] Th. G. S. M. Rijks *et al*, Semiclassical calculation of the anisotropic magnetoresistance of NiFe-based thin films, wires, and multilayers, Phys. Rev. B, Vol. No.1, pp. 283-291, 1995.
- [3] 김현식, 민복기, 송재성, 오영우, $Co_{89}Nb_{8.5}Zr_{2.5}$ 비정질 박막의 이방성에 미치는 열처리 효과, 한국전기전자재료학회 논문지 제11권, 제6호, pp. 486, 1998.
- [4] 민복기, 김현식, 송재성, Pd 첨가가 $CoNbZr$ 비정질 박막의 자기특성에 미치는 영향, 한국전기전자재료학회 논문지, 제12권, 제 9호, pp. 817, 1999.
- [5] 김용성, 이경섭, 서수정, 박현순, 김기출, 송용진, 자기저항헤드용 $Ni_{81}Fe_{19}$ 박막의 구조 및 전자기적 특성에 미치는 자장중 열처리의 영향, 한국자기학회지, 제6권, 제4호, pp. 242-250, 1996
- [6] I. A. Campbell and A. Fert, Ferromagnetic Materials, North-Holland, vol. 3, pp. 766,

1982

- [7] B. C. Min and S. C. Shin, The Effects of Ar gas Pressure on the Magnetic and Galvano-magnetic Properties of NiFe Thin Films Prepared by dc Magnetron Sputtering, Journal of The Magnetics Society, vol. 6, No. 2, pp. 98-105, 1996
- [8] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., pp. 99, 1967.
- [9] Y. C. Feng, D. E. Laughlin and D.N. Lambeth, J. Appl. Phys., vol. 69, pp. 5163, 1991.