

Phase transformation and magnetic properties of Ni_xFe_{100-x} thin films deposited by a co-sputtering

Dae-Sik Kang, Jong-Han Song, Joong-Hee Nam[†], Jeong-Ho Cho and Myoung-Pyo Chun

Electronic Components Center, Optic & Electronic Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 30, 2009)

(Revised December 4, 2009)

(Accepted December 11, 2009)

Abstract Ni_xFe_{100-x} films with a thickness of about 100nm were deposited on Si(100) substrates at room temperature by a DC magnetron co-sputtering using Fe and Ni targets. Compositional, structural, electrical and magnetic properties of the films were investigated. $Ni_{67}Fe_{33}$, $Ni_{55}Fe_{45}$, $Ni_{50}Fe_{50}$, $Ni_{45}Fe_{55}$, $Ni_{40}Fe_{60}$ films are obtained by increasing the sputtering power of the Fe target. The films of $x < 55$ have BCC structure and show the phase transformation after annealing at the range of 300~450°C for 2 h. On the other hand, the films of $x < 50$ have the mixed crystalline phases of BCC and FCC after the annealing treatment. The saturation magnetization was decreased initially by the phase transformation effect but then increased again after annealing at 450°C due to the grain growth and crystallization of BCC phases.

Key words NiFe thin film, Soft magnetics, Phase transformation

동시 스퍼터링법으로 제조된 Ni_xFe_{100-x} 박막의 상변화와 자기적 특성

강대식, 송중환, 남중희[†], 조정호, 전명표

한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부 전자부품센터, 서울, 153-801

(2009년 10월 30일 접수)

(2009년 12월 4일 심사완료)

(2009년 12월 11일 게재확정)

요약 Si(100) wafer에 증착된 박막의 조성에 따른 결정상과 자기적 특성을 평가하고자 동시 스퍼터링법을 이용하여 다양한 조성의 박막을 제조하여 그의 상변화와 자기적 특성을 평가하였다. Fe 타겟의 인가되는 출력의 변화로 Ni_xFe_{100-x} ($40 < x < 67$)의 박막을 증착시 $x < 55$ 인 경우 BCC상으로 증착이 되었으며 300~450°C에서 2시간 열처리를 한 결과 BCC에서 FCC로의 상전이가 일어나는 것을 관찰 할 수 있었으나, $x < 50$ 에서는 열처리 후에도 BCC와 FCC가 혼재하여 나타나는 것을 알 수 있었다. 상변화로 인해 M_s 가 감소하였으나 450°C에서 열처리시 상전이가 일어나지 않은 BCC상들의 입성장 및 결정화로 다시 M_s 가 증가하였다.

1. 서론

NiFe계 합금은 높은 투자율, 낮은 보자력을 갖고 가공성이 좋은 대표적인 연자성 재료로 오래전부터 많은 연구가 이루어지고 있고, 조성 및 공정 조건에 따라 다양한 전자기적 특성을 나타내고 있다. 이러한 이유로 자기 헤드, 스위치 전원, 자기 메모리 소자, MEMS 등과 같이 여러 분야로의 응용이 되고 있다[1, 2]. 일반적으로 박막소재는 기존의 bulk에 비해 비표면적이 넓고 입계

및 점결함 등과 같은 계면에서의 나노 구조에 대한 특징으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다[3].

Ni_xFe_{100-x} 합금은 조성에 따라 BCC와 FCC로 나누어 지는데 Fe 함량이 증가함에 따라서 FCC구조에서 BCC 구조로의 상변화가 나타나고 있다. 박막의 경우 그 영향이 기판의 종류에 따라 변화하게 되는데, quartz에 증착시킬 경우 $19 < x < 27.5$ 의 조성에서 BCC구조로 얻어지며, $x > 46$ 일 경우는 FCC구조로 증착이 되고 그 사이의 범위에서는 BCC와 FCC가 혼재되어 있는 상태의 박막이 얻어진다[4]. 또한, 폴리에스테르 기판에 증착하게 되면 $x < 40$ 일 경우 BCC로 얻어지며, $40 < x < 50$ 의 조성에서는 BCC와 FCC가 같이 나타나며 $x > 50$ 의 범위에서는 FCC구조로 증착이 되는 것으로 보고되었다[5]. MgO

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2443

Fax: +82-2-3282-7759

E-mail: jnam@kicet.re.kr

(001) 기판을 사용하는 경우에는 350°C 에서 5~10 nm의 BCC 구조 위에 FCC구조로 증착이 된다고 발표되었고 [6], $SiO_2/Si(100)$ 웨이퍼의 경우는 $49 < x < 76$ 의 범위에서 FCC구조를 얻을 수 있었으며, $x = 21, 33$ 의 조성에서는 BCC로 증착되었으며 열처리 후에도 BCC와 FCC의 결정상이 혼재된 상태로 형성되는 것으로 보고된 바 있다[7].

이 연구에서는 증착되는 박막 조성의 변화가 용이한 동시 스퍼터링법으로 $Si(100)$ 웨이퍼에 Fe 타겟에 인가되는 출력을 변수로 하여 Ni_xFe_{100-x} 합금 박막의 조성을 변화시켰고, 열처리 전후의 상변화 및 자기적 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

동시 스퍼터링법으로 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 Ni_xFe_{100-x} 박막을 증착하기 위해 직경 4inch의 Fe(99.95%)와 Ni(99.99%)을 타겟을 RF-DC 마그네트론 스퍼터링 시스템(KOREA VACUUM TECH., Ltd.)내에 장착한 후 두 개의 DC 마그네트 스퍼터 gun을 사용하여 동시 증착하였다. 초기 진공은 6×10^{-6} torr으로 하여 고순도의 Ar 가스(99.999%)를 30 sccm으로 주입하였고, 5 mtorr 압력에서 Ni 타겟의 출력은 50 W로 고정하고 Fe 타겟의 출력을 125~225 W로 변화시키며 증착하였다. 이때 기판의 회전 속도는 6 rpm으로 고정하였다. 기판으로는 p-type의 $Si(100)$ 웨이퍼를 사용하였으며 기판은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 각 10분씩 초음파 세척한 후 증착된 상의 변화를 관찰하기 위해서 100 nm의 두께로 증착하였다. 증착된 기판의 조성분석을 하기 위해 EDS로 증착 조건별 4개의 샘플을 각 3회씩 측정하였으며, 증착 후 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 annealing 하였다. 상분석 및 미세구조를 관찰하기 위해 XRD(PANalytical, X'pert Pro)와 FE-SEM을 사용하였으며, 박막의 전자기 특성은 Four point probe 면저항 측정기(CMT-SR3000M)와 진동자력계(VSM, LakeShore, Model 7307)로 평가하였다.

3. 실험 결과

동시 증착법을 이용하여 다양한 조성의 NiFe 박막을 제조하기 위하여 Ni 타겟에 인가되는 출력을 50 W로 고정하고 Fe 타겟의 출력을 125~225 W까지 변화시키면서 증착한 결과, 인가된 출력에 따른 박막의 증착율은 Table 1과 같이 나타났다. 증착 조건에 따른 박막의 조성 변화는 Fig. 1과 같이 일어났다. Fe 타겟의 출력을 125 W에서 150 W로 증가하는 경우에 조성의 변화가 12%

Table 1
Deposition rate of Ni_xFe_{100-x} films with a variation of input power to Fe target

Power (W)	125	150	175	200	225
Deposition rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	8.5	9.2	11.5	13.4	15.7

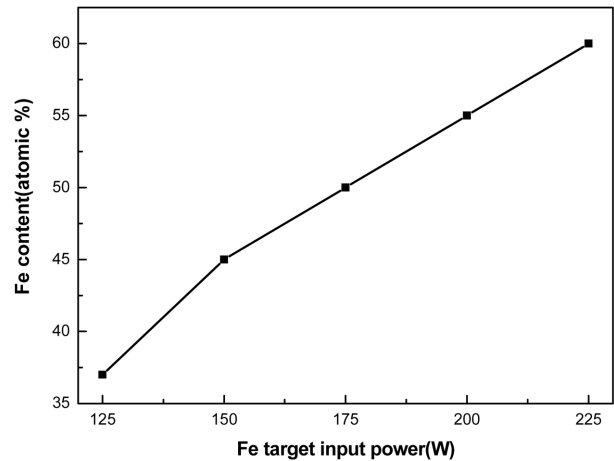


Fig. 1. Fe content in Ni-Fe thin films as a function of input power to Fe target.

로서 비교적 크게 늘어졌으며, 150 W 이상에서는 5% 정도의 조성차이가 나는 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 XRD 분석 결과를 나타냈으며, annealing 온도에 따른 Ni-Fe계 박막의 결정상 변화를 확인할 수 있었다. Fig. 2(a), (b)에 나타난 바와 같이, Fe 타겟 출력이 125 W에서 얻어진 $Ni_{67}Fe_{33}$ 의 조성에서는 FCC 구조의 (111) 방향으로 성장한 박막이 얻어졌으며, 150 W에서는 $Ni_{55}Fe_{45}$ 의 조성으로 증착되어 annealing 처리 전에는 BCC 구조가 형성됨을 알 수 있었다. Fig. 2에서 보면, 박막 증착 후 300°C , 400°C , 450°C 에서 2시간 동안 열처리 된 시편의 경우 BCC에서 FCC구조로 상변화가 일어나는 과정이 나타나고 있었으나 조성에 따라서 상변화의 정도가 다르게 나타나고 있었다. Fig. 2(a)는 FCC로 증착된 조성으로 annealing 온도에 따라 결정화가 진행되어 FCC(111)면으로 우선 성장하며 400°C 에서부터 FCC(200)면에 대한 결정화가 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. Fig. 2(b)와 Fig. 2(c)의 경우는 각각 300°C 와 400°C 에서 annealing시 BCC 구조에서 FCC 구조로 상전이가 일어났으며, Fig. 2(d)와 Fig. 2(e)에서는 400°C 에서 BCC 구조에서 FCC 구조로 상전이가 됨을 알 수 있었다. 또한, Fig. 2(d)와 Fig. 2(e)의 경우와 같이 Fe 함량이 많은 $Ni_{45}Fe_{55}$ 와 $Ni_{40}Fe_{60}$ 의 조성에서는 450°C 에서의 annealing 후에도 상변화가 완전하게 일어나지 않아 BCC 구조와 FCC 구조가 혼재되어 있는 상태임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 450°C 에서 annealing한 Ni_xFe_{100-x} 박막에

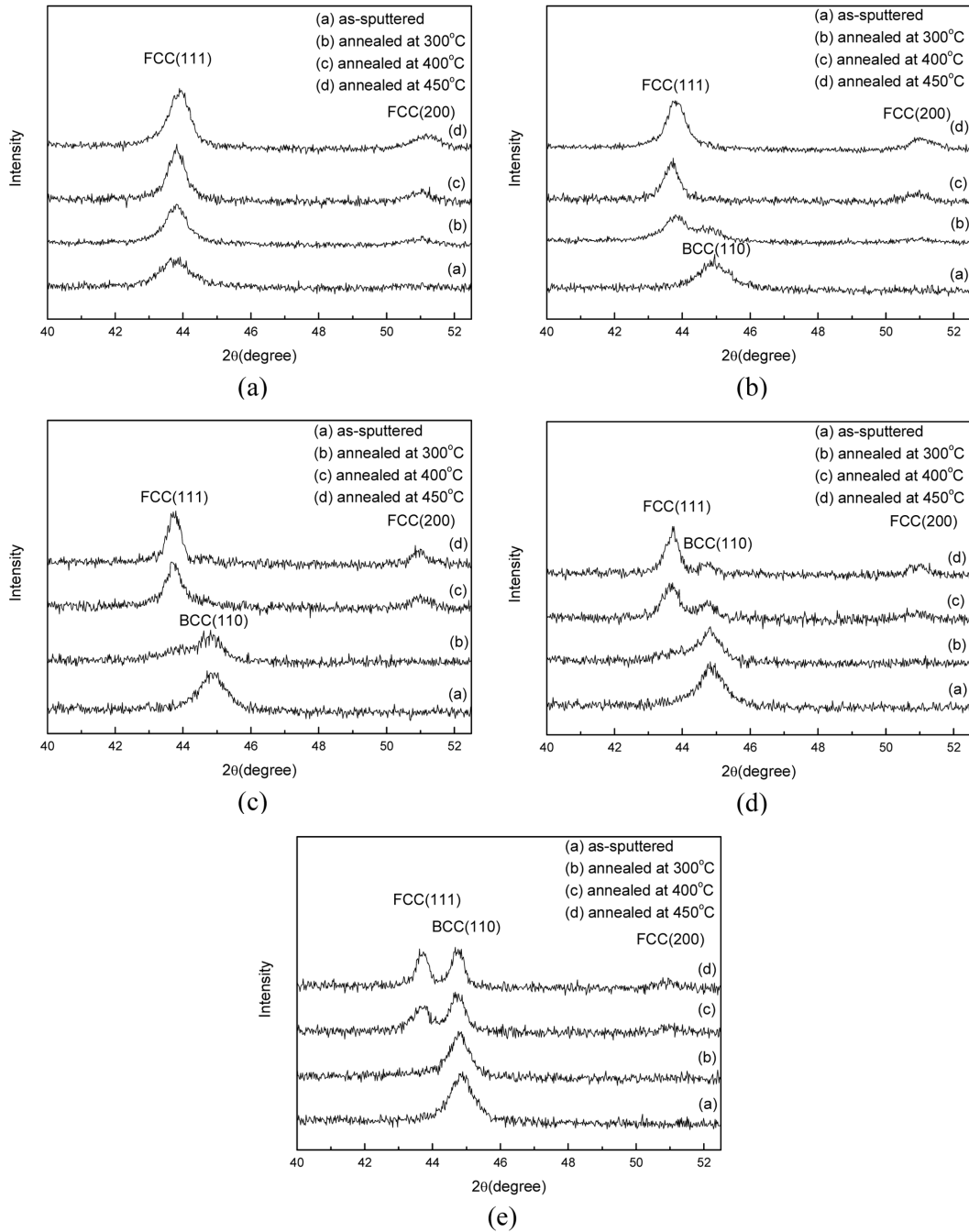


Fig. 2. XRD patterns of Ni_xFe_{100-x} thin films with annealing temperature; (a) Ni_7Fe_{33} , (b) $Ni_{55}Fe_{45}$, (c) $Ni_{50}Fe_{50}$, (d) $Ni_{45}Fe_{55}$, (e) $Ni_{40}Fe_{60}$.

대해 아래의 식(1)을 이용하여 계산한 격자상수의 변화를 나타내었으며, annealing 후 박막의 Fe 함량에 따라 FCC 구조의 격자상수가 3.524 Å에서 3.619 Å까지 변화함을 알 수 있었다. 특히, Fe 함량 50 at% 이상에서는 격자상수가 급격하게 증가하는 것으로 나타났다.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad a = \sqrt{3}d_{(111)} \quad (1)$$

일반적으로 스퍼터링 과정에서 증착온도가 낮고 분위

기 gas 압력이 높으면 얇은 column 형태의 결정립이 생성되기 때문에 다공질 구조가 되기 쉬우며 결정립계 주변에 많은 void들을 형성하게 된다[6]. 이 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고 치밀한 구조의 NiFe 박막을 제조하기 위하여 Table 1과 같이 스퍼터링 조건을 최적화하여 실험을 진행하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, 이 실험에서 제조한 $Ni_{40}Fe_{60}$ 조성의 박막 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과, 비교적 치밀한 구조로 증착되었음을 알 수 있었다. Annealing 온도가 증가함에 따

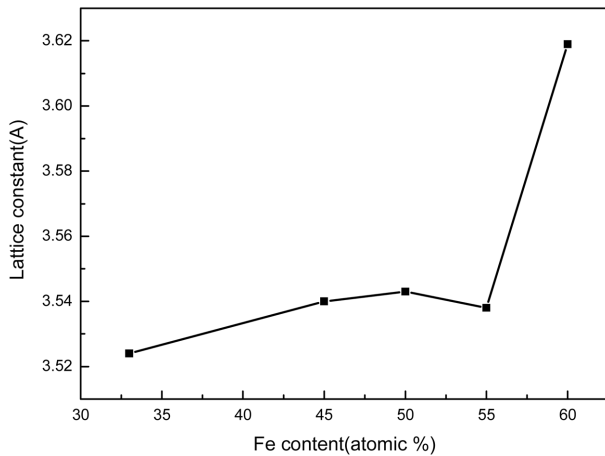


Fig. 3. Lattice constants of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{100-x}$ thin films annealed at 450°C as a function of Fe content.

라 박막의 치밀화 및 결정성장이 이루어지고 있는 것을 알 수 있었으며, 단면의 columnar structure에는 큰 차이가 없었고, 표면 및 단면에서도 기공은 거의 존재하지 않는 것으로 나타났다. 또한, 다른 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{100-x}$ 조성에서도 거의 유사한 미세구조 변화가 나타났다.

이러한 NiFe 박막의 미세구조와 자기특성과의 관계를 검토하기 위해, VSM으로 자기이력곡선을 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)와 같이 annealing 하기 전에는 결정 성장이 충분하지 않아 표면에 형성된 기공들에 의해 약간의 hard magnetization 경향을 나타내는 자기이력곡선의 형태를 보이고 있으나, Fig. 5(b)~(d)에서는 annealing 온도가 증가하면서 soft magnetization 형태의 자기이력곡선으로 변화하였음을 알 수 있었다. 이와 같은 자기이력곡선의 형태 변화를 좀 더 자세히 설명하기 위해 각형비(squareness ratio, 잔류자화/포화자화)의 값으로 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. Annealing 온도가 증가함에 따라 각형비는 증가함을 알 수 있었으며, 단지 450°C 에서 annealing 하였을 때 Fe 함량이 증가할수록 각형비는 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 FCC 구조의 결정상으로 변화하지 않고 잔존하는 BCC 결정상의 영향 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 annealing 온도에 따른 포화자화의 변화를 검토한 결과, Fe 함량이 증가함에 따라 M_s 가 증가하였고, FCC 구조로 증착된 $\text{Ni}_{67}\text{Fe}_{33}$ 와 BCC 구조로 증착된 $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$ 조성에서는 annealing 온도에 따

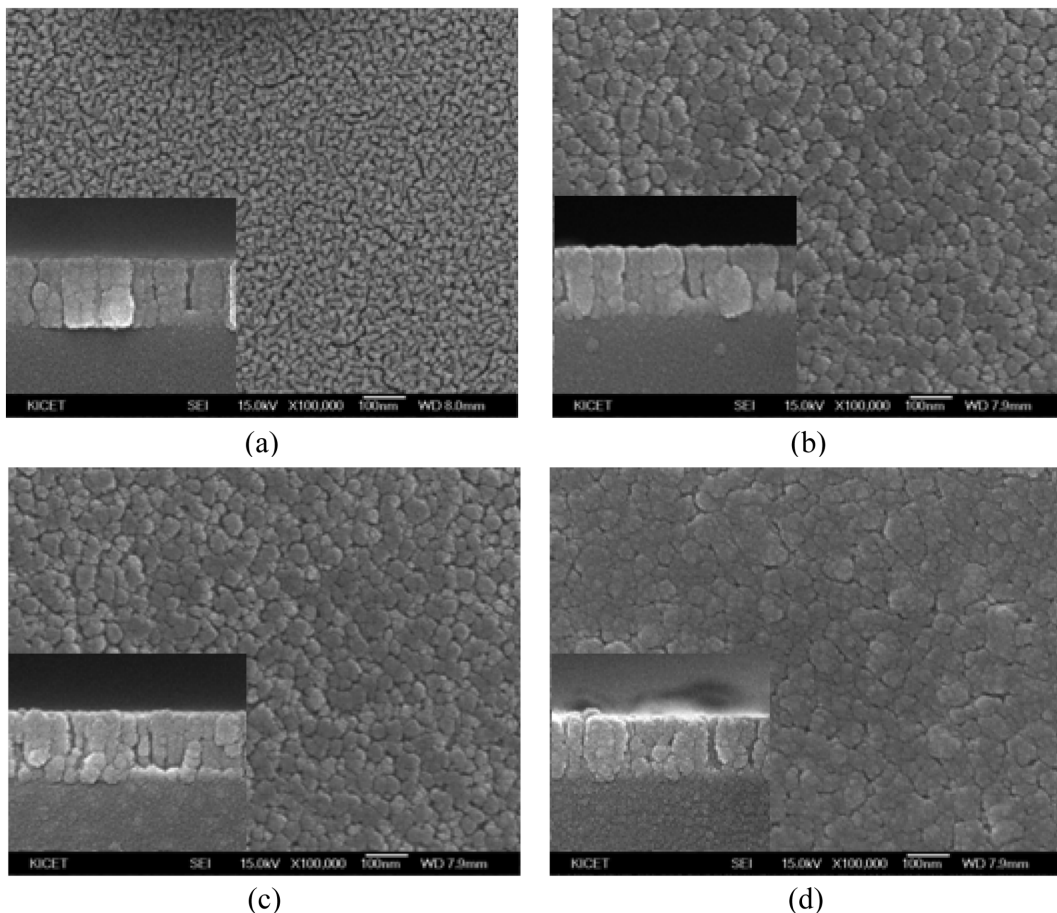


Fig. 4. Surface and cross section images of $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$ thin films with annealing temperature; (a) as-sputtered, (b) annealed at 300°C , (c) annealed at 400°C , (d) annealed at 450°C .

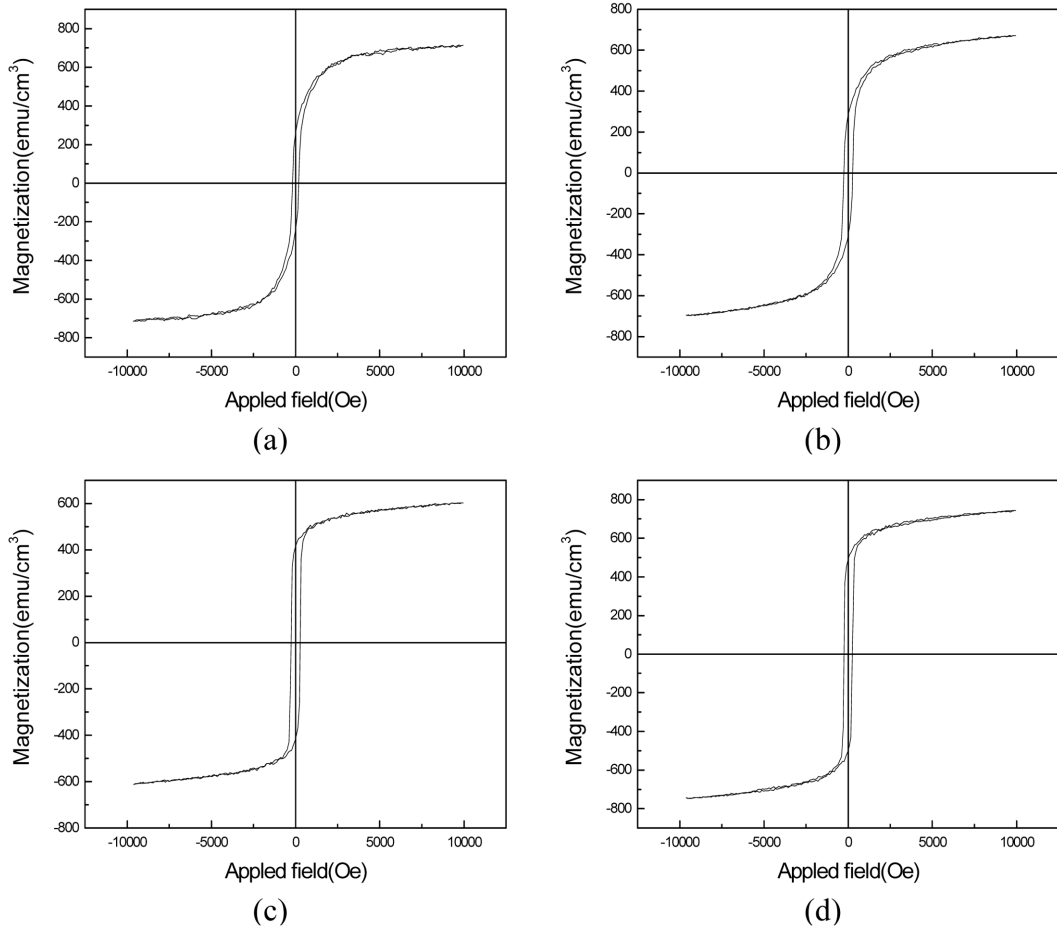


Fig. 5. Hysteresis loops of $Ni_{40}Fe_{60}$ thin films with annealing temperature; (a) as-sputtered, (b) annealed at $300^{\circ}C$, (c) annealed at $400^{\circ}C$, (d) annealed at $450^{\circ}C$.

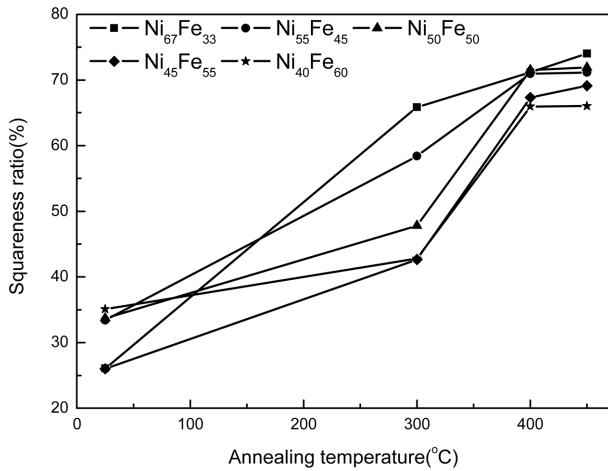


Fig. 6. Squareness ratio (M_r/M_s) of Ni_xFe_{100-x} thin films with annealing temperature.

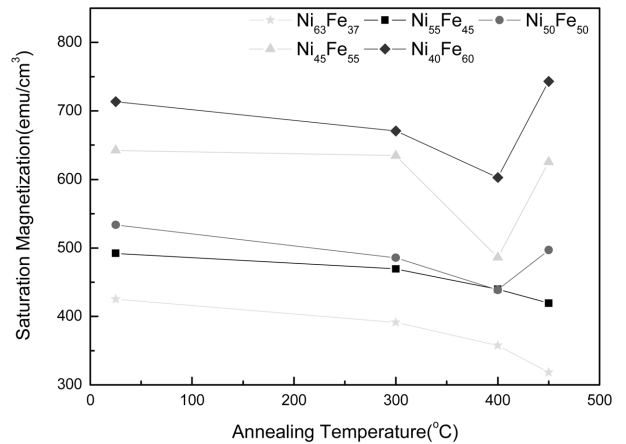


Fig. 7. Saturation magnetization of Ni_xFe_{100-x} thin films with annealing temperature.

라 M_s 가 점차 감소하였으나, Fe 함량이 50 at% 이상인 조성에서는 $400^{\circ}C$ 까지 annealing 하였을 때는 M_s 가 감소하였다가 $450^{\circ}C$ 에서 annealing 했을 때는 다시 증가하였으며 Fe함량이 증가할수록 열처리 온도에 따른 M_s 의

변화폭이 높게 나타났다. 또한, annealing 온도에 따른 M_s 의 변화는 Fe 함량에 비례하여 증가하였으며 $Ni_{40}Fe_{60}$ 의 조성에서는 annealing 하기 전보다 $450^{\circ}C$ 에서 annealing한 경우에 M_s 가 더 높게 나타났으며, $400^{\circ}C$ 에서는 상전이

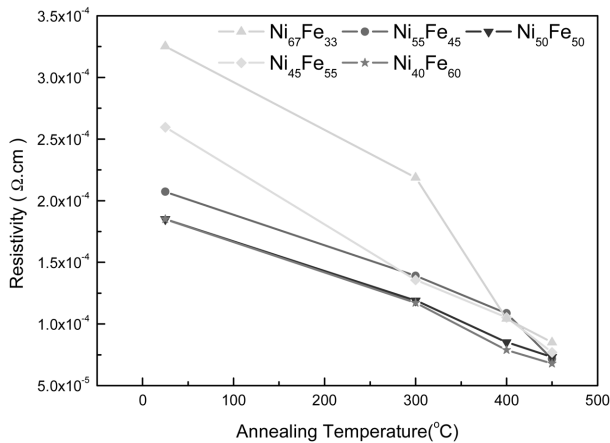


Fig. 8. Electrical resistivity of Ni_xFe_{100-x} thin films with annealing temperature.

(BCC \rightarrow FCC)에 의해 자기모멘트의 합이 감소하여 M_s 가 가장 낮게 나타난 것으로 판단된다[7]. 이러한 이유로는 annealing 과정에서 박막의 밀도는 증가하나 BCC에서 FCC 구조로 상전이가 발생하면서 M_s 가 감소하게 되는 영향이 크지만, Fe 50 at% 이상의 조성에서 450°C에서 다시 증가하는 이유로는 상전이가 되지 않고 남아 있는 BCC상들이 입성장을 하게 되어 FCC구조로 변화되면서 감소했던 M_s 가 다시 증가되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 annealing 온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. Annealing 온도가 증가할수록 박막 내부의 결함들이 감소하여 비저항 감소 효과를 초래한 것으로 생각되며, 이는 기공들이 결정립 성장으로 인해 줄어들고 결정립 크기는 증가하여 결정입계의 표면적이 감소함에 따라 입계에서의 전하이동 방해효과 등이 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

Fe와 Ni 타겟을 이용하여 동시 스퍼터링법으로 Si(100) 웨이퍼에 Ni_xFe_{100-x} 박막을 제조하여 결정 구조를 분석한 결과, 기존의 $SiO_2/Si(100)$, $MgO(001)$ 기판을 사용하여 증착된 NiFe 박막들보다 낮은 Fe 함량에서 BCC

구조가 나타남을 알 수 있었다. 또한, Fe 50 mol% 이상의 조성에서는 450°C에서 annealing 해도 BCC와 FCC상이 공존하고 있어 BCC 구조가 갖는 자기모멘트 크기의 영향으로 인해 M_s 값은 오히려 증가하는 경향을 보이고 있었다. 특히, Fe 60 mol%의 경우에는 annealing 후에도 잔존하는 BCC상의 영향으로 열처리 전보다 높은 M_s 값이 얻어졌다. Ni_xFe_{100-x} 박막의 $40 < x < 55$ 의 조성 범위에서 증착된 박막은 준안정성인 BCC 구조로 이루어져 있었지만, 400°C 이상에서의 annealing을 통해 구조적 안정성인 FCC로 상변화가 진행되었고, annealing 온도가 증가함에 따라 각형비 값도 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] J. Neamtu, "Hall effect in Permalloy-based thin films and magnetic multilayers", *J. Mag. Mag. Mater.* 157-158 (1996) 461.
- [2] J.-K. Kim, H.-W. Joo, K.-A. Lee, D.-G. Hwang and S.-S. Lee, "Exchange biasing and magnetoresistance in α - $Fe_2O_3/NiFe/Cu/NiFe$ spin-valves", *Journal of The Korean Magnetics Society* 10(1) (2000) 37.
- [3] X. Chen, H. Qiu, P. Wu, F. Wang, L. Pan and Y. Tian, "Characteristics of Ni_xFe_{94} films deposited on $SiO_2/Si(100)$ by an oblique target co-sputtering", *Thin Solid Films* 515 (2006) 2786.
- [4] G. Dumpich, E. F. Wassermann, V. Manns, W. Keune, S. Murayama and Y. Miyako, "Structural and magnetic properties of Ni_xFe_{1-x} evaporated thin films", *J. Magn. Mater.* 67 (1987) 55.
- [5] K. Sumiyama, M. Kadono and Y. Nakamura, "Metastable bcc phase in sputtered Fe-Ni alloys", *Trans. Japan Instrum. Methods* 24 (1983) 190.
- [6] J. Yang, A. Barna, K. Makihara, M. Hashimoto and P.B. Barna, "Growth structure and properties of Fe rich Fe-Ni alloy films deposited on $MgO(001)$ by dc-biased plasma-sputtering", *Thin Solid Films* 347 (1999) 85.
- [7] X. Chen, H. Qiu, H. Qian, P. Wu, F. Wang, L. Pan and Y. Tian, "Characteristics of Ni_xFe_{100-x} films deposited on $SiO_2/Si(100)$ by DC magnetron co-sputtering", *Vacuum* 75 (2004) 217.
- [8] J. Crangle and G.C. Hallam, "The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic ironnickel alloys", *Proc. Roy. Soc. (London) A* 272 (1963) 119.