

산소분압에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 연자기적 성질

윤대식 · 조완식* · 고은수 · 이 영 · 박종봉 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

*고기능성 자성재료 연구센터

The Influence of O₂ Partial Pressure on Soft Magnetic Properties of As-deposited Fe-Sm-O Thin Films

T.S. Yoon, W.S. Cho*, E.S. Koo, Ying Li, J.B. Park and C.O. Kim

Division of Material Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

*Research Center for Advanced Magnetic Materials, Taejeon 305-764

(2000년 8월 31일 받음, 2000년 9월 24일 최종수정본 받음)

초 록 RF magnetron sputtering 법으로 초미세결정 Fe-Sm-O계 박막을 상온에서 제작하여 산소분압에 따른 포화자화, 보자력, 고주파에서의 투자율(100MHz)을 조사하였다. 최적조건인 5%의 산소분압에서 제조한 초미세결정 Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} 박막은 포화자속밀도 18 kG, 보자력 0.82 Oe, 실효투자율(0.5~100MHz) 2,600 이상의 우수한 연자성을 나타내었다. 산소분압이 증가함에 따라 α-Fe 결정립의 크기가 감소하며 10% 이상의 산소분압에서는 FeO가 생성되어 연자기적 성질이 열화되었다. Fe-Sm-O계 박막의 전기비저항은 산소분압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 우수한 연자기적 성질을 가지는 Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} 박막의 경우, 전기비저항은 130 μΩcm이었다. 따라서 미세하게 형성된 α-Fe 결정립과 높은 전기비저항 때문에 초미세결정 Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} 박막이 고주파에서 우수한 연자기적 성질을 가지는 것으로 판단된다.

Abstract The influence of O₂ partial pressure on saturation magnetization, coercivity and effective permeability(0.5~100MHz) of as-deposited Fe-Sm-O thin films, which were fabricated by RF magnetron reactive sputtering method, were investigated. The nanocrystalline Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} thin film fabricated at O₂ partial pressure of 5% exhibits the best magnetic softness with saturation magnetization of 18 kG, coercivity of 0.82 Oe and effective permeability about 2,600 at 0.5~100MHz. α-Fe grain size is decreased with increasing O₂ partial pressure. In case of O₂ partial pressure of 10%, it is observed that FeO compound is formed and soft magnetic properties are decreased. The electrical resistivity of Fe-Sm-O thin films were increased with increasing O₂ partial pressure, the electrical resistivity of Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} thin film with the best soft magnetic properties was 130 μΩcm. Therefore, It is assumed that the good soft magnetic properties of Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2} thin film results from high electrical resistivity and decreasing α-Fe grain size due to precipitation of Sm-Oxide phase.

Key words : thin films, soft magnetic, resistivity

1. 서 론

최근 정보 산업 기기의 고성능화·소형화 추세에 따라 이에 소요되는 각종 전자 부품들도 고기능화·고집적화의 방향으로 기술전개가 이루어지고 있으며 현재 큰 장애 요인으로 등장하고 있는 분야중의 하나가 전자 변환 기능을 담당하는 연자성 재료 분야이다. 전자기기의 소형, 콤팩트화를 위해서는 자기 부품의 소형화가 이루어져야 하고, 따라서 여기에 내장되는 연자성 재료의 소형화도 필수적인 조건이 된다. 연자성 박막 재료의 응용분야는 고기록 밀도에 대응하는 자기 헤드와 고주파 대역에서 작동하는 스위치 전원용 박막 변압기 및 자기 증폭기, 전자 소자와 자기 소자를 결합한 형태의 마이크로 자기 소자용 박막 인덕터 및 고성능 자기 센서 등으로 나눌 수가 있다.^{1,2)} 따라서 이러한 전자기기의 소형화, 고성능화에 대응하기 위해서는 고포화자화와 수

십 MHz이상의 고주파대역에서 높은 투자율을 가지는 연자성 재료가 요구되고 있다.^{3~5)} 고주파 투자율에 있어서는 와전류 손실과 자연공명이 큰 문제점으로 지적되고 있으며 그 대책으로 연자성재료의 고포화자화, 고전기저항, 적절한 이방성 자계등이 요구되고 있다.⁶⁾ 고포화자화 및 고전기저항을 가지는 재료로서 (Fe, Co)-X-(O, N, F) (X = B, Si, Al, Hf, Rare earth) 등의 금속-비금속 박막이 연구되고 있으며 산화물계 박막에서는 10~17 kG의 포화자속밀도와 금속 연자성 박막보다 10배 정도 큰 고전기저항이 얻어지고 있다.^{6~8)} 하지만, 앞으로 기대되는 수십 Gbit/in²의 고밀도자기기록용 헤드재료와 고주파대역 자기소자의 응용을 생각하는 경우 이들의 고주파 연자기 특성은 불충분하기 때문에 더 높은 고포화자화와 높은 전기비저항이 요구되고 있다.^{3~5)} 또한 우수한 연자기적 성질을 가지는 초미세결정 연자성 박막을 제조하기 위해서는 증착후 고온의 열처리

(500°C 이상)가 요구되는데 열처리후에 초미세결정을 가지는 연자성 박막을 박막자기소자에 응용할 경우 제조공정 상 많은 문제점을 가지고 있다.⁹⁻¹²⁾

따라서 본 연구에서는 고주파대역 박막자기소자 제조시 후열처리 없이 고포화자속밀도와 고주파에서 고투자율을 나타내는 초미세결정 연자성 박막을 제조하기 위하여, Fe-Sm-O계 연자성 박막을 RF magnetron sputtering법으로 상온에서 산소분압을 변화시켜 제조하고 자기적 특성과 미세구조의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

Ar+O₂ 분위기에서 Fe-Sm-O계 박막을 RF magnetron reactive sputtering법으로 Si wafer 위에 성막하였다. 사용한 타겟트는 직경 4 inch, 순도 99.9%의 Fe 타겟트 위에 Sm₂O₃ 소편을 원주상으로 배치한 복합타겟 (composite target) 방식으로 구성하였다. 성막시 Sm₂O₃ 소편의 개수는 예비실험을 통하여 고정한 후, 스퍼터 챔버 내에 Ar과 O₂를 혼합하고 총가스유량 (Ar+O₂) 과 산소 혼합비를 조절하여 박막내의 산소 함량을 변화시키면서 성막하였다. 이때 O₂ 가스의 분압은 0~10% 범위로 변화시켰다. 스퍼터링 조건은 초기진공도 2×10⁻⁶ Torr이하, 투입전력 350 W, 타겟트와 기판과의 거리 4cm, Ar+O₂ 가스 압력 1.5 mTorr로 하였으며 박막의 두께는 약 1μm로 하였다.

박막의 두께는 SEM (Scanning Electron Microscope) 을 이용하여 측정하였다. Fe-Sm-O계 박막의 조성은 EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 와 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) 로 분석하였다 (측정오차: ±10%). 박막의 연자기적 성질은 진동시료형자속계 (Vibrating Sample Magnetometer) 를 사용하여 측정하였다. 포화자속밀도 측정시는 최대 10 kOe의 자계를 인가하여 측정하였으며, 보자력은 Helmholtz 코일을 사용하여 최대 100 Oe의 자계를 인가하여 측정하였다. 고주파 실험투자율은 0.5~100 MHz 주파수대역에서 8차 코일을 사용한 고주파 투자를 측정장치로 측정하였고, 전기비저항은 4단자법 (four point probe method) 을 이용하여 측정하였다. 박막의 결정구조와 결정립의 크기 및 미세 조직은 Cu-Kα선을 이용한 XRD (X-ray diffractometry) 와 TEM (Transmission Electron Microscopy) 을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 스퍼터링시의 산소분압에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 조성변화와 연자기 특성 및 미세구조의 변화를 조사하였다. 표 1은 스퍼터링법으로 제조한 Fe-Sm-O계 박막의 산소분압에 따른 박막의 조성 의존성을 나타낸 것이다. Sm₂O₃ 소편의 면적비를 일정하게 한 상태에서 산소분압을 변화시켰을 때 전체적으로 산소분압이 증가함에 따라 박막의 산소 함량은 증가하고 Fe와 Sm의 함량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 산소분압이 증가함에 따라 Fe의 함량이 Sm 함량의 감소에 비하여 상대적으로 큰 이유는 질량

Table 1. Dependence of Composition for Fe-Sm-O thin films as a function of O₂ partial pressure.

O ₂ %	Comp.	Fe (at%)	Sm (at%)	O (at%)
0		92.9	3.6	3.5
2		87.0	4.2	8.8
4		83.9	4.7	11.4
5		83.4	3.4	13.2
6		82.1	3.5	14.4
8		80.9	3.5	15.6
10		55.9	3.2	40.9

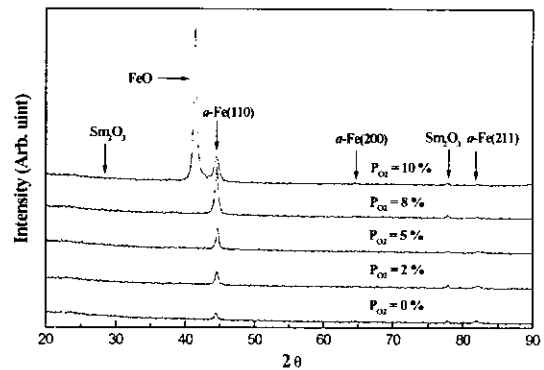


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for Fe-Sm-O thin films as a function of O₂ partial pressure.

효과 (mass effects) 와 결합 효과 (bonding effects) 사이의 균형에 의하여 결정되어 진다고 알려져 있다.¹³⁾ 질량 효과는 구성 원자와 Ar 원자사이의 질량차가 작은 원소, 가장 작은 원자량을 가진 원소, 그리고 가장 큰 스퍼터율을 가진 원소가 합금내에서 가장 큰 스퍼터율을 가진다는 것이다. 결합효과는 원자간 결합력이 가장 작은 원소, 가장 작은 승화엔너지를 가지는 원소가 가장 큰 스퍼터율을 가진다는 것이다. 본 실험의 경우 Fe와 Sm에 있어서는 Fe가 Sm보다 원자량이 작으므로 Fe 스퍼터율이 Sm 스퍼터율보다 크고, O₂가 첨가 될 때에는 산소원자량이 Fe나 Sm의 원자량보다 작기 때문에 스퍼터율이 산소에 비하여 상대적으로 작은 Fe가 조성의 감소폭이 크게 된다.

그림 1은 산소분압에 따른 Fe-Sm-O계 박막 (0~10%) 의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. 산소분압이 증가함에 따라 α-Fe(110)의 피크는 산소분압이 8% 일때까지는 증가한 후 감소하는 반면, α-Fe(211)의 피크는 산소분압이 증가함에 따라 감소한 후 소멸한다. 산소분압이 10%일 경우 FeO 산화물의 피크가 나타나는데, 상대적으로 많은 산소 함량에 의해서 Sm-oxide를 형성하고 남은 잉여 산소가 Fe와 결합하여 FeO 산화물이 생성된 것으로 판단된다. EPMA를 이용하여 Fe계 산화물의 양을 측정된 결과 여러 종류의 Fe계 산화물이 존재하였다. 따라서 산소분압 8% 이하에서는 미량의 Fe계 산화물들이 공존하여 Fe계 산화

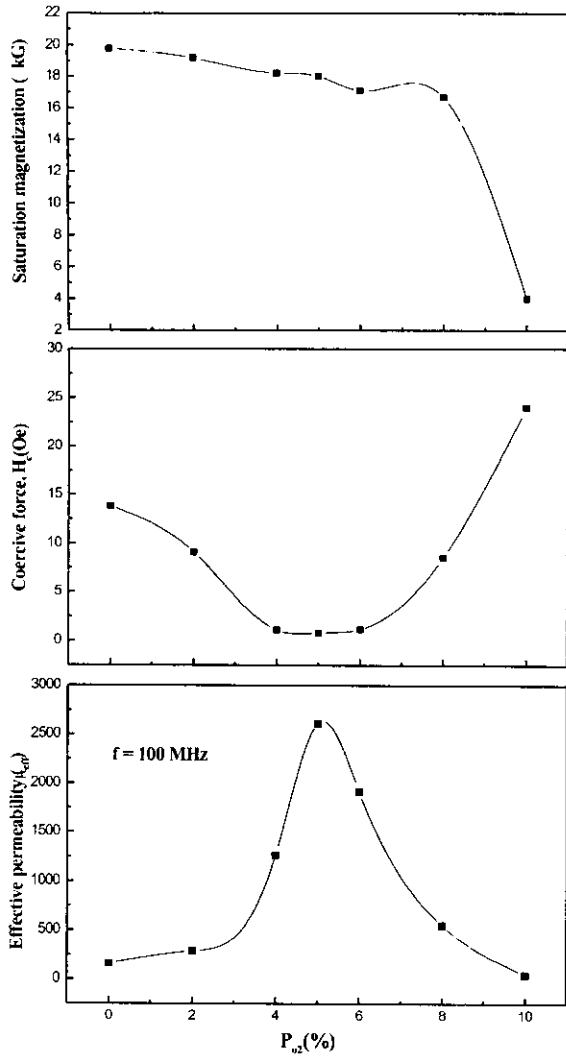


Fig. 2. Saturation magnetization, coercive force and effective permeability (100 MHz) for Fe-Sm-O thin films as a function of O_2 partial pressure.

물 피크가 검출되지 않았으나 산소분압 10% 이상에서는 FeO 산화물이 다른 Fe계 산화물보다 우선적으로 성장이 이루어져 상당히 큰 피크가 나타나는 것으로 관찰된다. 산소분압에 따른 조성변화(표 1)를 고려하면, 산소분압이 8% 일 때까지는 주로 Sm이 산소와 결합하여 Sm계 산화물을 형성하므로 산소의 함량이 증가하여도 Sm의 함량이 감소하지 않고 Fe의 함량만 감소하며, 산소분압이 10% 때에는 FeO 산화물도 같이 형성되므로 Sm의 함량이 약간 감소하는 것으로 판단된다.⁹⁾ 한편, α -Fe (110) 면의 반가폭(full width at half maximum)으로부터 결정립의 크기를 Scherer 식¹⁴⁾으로 계산한 결과 산소분압이 0~8%까지는 약 10~15 nm이었으나 산소분압이 10% 일 경우는 약 9 nm로 산소분압이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소하는 것이 관찰되었다.

그림 2는 산소분압에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 포화자속밀도, 보자력 및 실효투자율의 변화를 나타낸 것이다. 산소분압에 따른 포화자속밀도의 변화는 산소분압이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으며 산소분압이 5%까지는 18 kG 이상의 높은 포화자속밀도를 나

타내고 있다. 특히, 산소분압이 10% 일 때에는 포화자속밀도의 급격한 감소가 관찰되는데 이는 Fe 함유량의 감소와 과잉 산소에 의하여 증착시 α -Fe 보다 상대적으로 포화자속밀도가 낮은 FeO 산화물의 형성에 의하여 나타난 결과로 사료된다. 보자력은 산소분압이 증가함에 따라 감소하다가 산소분압 8% 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 산소분압 8% 이상에서 보자력이 증가하는 것은 산소분압의 증가로 인하여 Sm-Oxide 이외에 Fe계 산화물의 생성에 의한 결과로 판단된다. 산소분압 4~6%에서 보자력은 약 1.0 Oe의 낮은 값을 보이고 있으며, 5%에서 최소값 0.82 Oe를 나타내고 있다. 100 MHz에서의 실효투자율은 산소분압이 5% 일 때 최고 2,600을 나타내며 그 이상으로 증가하면 다시 감소하여 보자력과 거의 반비례하는 경향을 나타내고 있다. 이와같이 산소분압이 5% 일때 보자력 0.82 Oe, 포화자속밀도 18 kG, 100 MHz에서의 실효투자율 2,600의 우수한 연자기 성질을 보이고 있다.

그림 3은 산소분압에 따른 Fe-Sm-O계 박막을 TEM으로 관찰한 미세구조의 변화를 나타내었다. 그림에서 알수 있듯이 산소의 분압이 증가할수록 결정립의 크기가 감소하는 경향을 볼수 있으며 산소분압이 증가할수록 결정립이 미세화되는 것은 산소의 첨가로 인하여 미세한 석출물 형태의 Sm-Oxide가 형성되어 α -Fe 결정의 성장을 억제함으로써 나타난 현상으로 생각된다. 산소분압이 10% 일 경우에는 결정립의 크기가 매우 미세함에도 불구하고 연자기적 성질이 열화되었는데 이는 FeO 산화물의 생성에 기인한다고 생각된다.

그림 4는 최적의 연자기 특성을 나타내는 산소분압 5%에서 제조한 $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$ 합금 박막의 실효투자율의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 0.5~100 MHz의 주파수영역에서 주파수 증가에 따른 실효투자율은 거의 감소를 하지 않으며 약 2,600 이상의 거의 일정한 실효투자율을 보여, 주파수 의존성이 매우 우수함을 알 수 있다. 또한, 복소투자율에서 손실을 나타내는 μ'' 의 경우, 30 MHz까지 거의 0으로 매우 우수한 재료로 판단된다.

그림 5는 산소분압을 4~6%로 변화시켜 증착하였을 때 약 1.0 Oe 정도의 보자력 값을 가지는 3 종류의 Fe-Sm-O계 박막에 있어서의 실효투자율의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 산소분압에 따른 Fe의 함량이 약 82~84 at%의 영역에서 측정주파수에 따라 실효투자율의 변화가 거의 없는 매우 우수한 주파수 의존성을 보이고 있으며 또한, 이러한 조성 범위에서의 실효투자율은 100 MHz까지 약 1,100~2,600의 우수한 값을 보이고 있다.

그림 6에 산소분압에 따른 전기비저항의 변화를 나타내었다. 전기비저항은 산소분압이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있으며 최적의 연자기적 성질을 가지는 5% 산소분압의 $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$ 박막은 약 130 $\mu\Omega$ cm의 전기비저항을 나타내고 있다. 일반적으로 연자기적 박막은 전기비저항이 크면 클수록 고주파에서 와전류손실이 감소하기 때문에 고주파 특성이 우수해지는 것으로 알려져 있다. 이와같은 130 $\mu\Omega$ cm 전기비저항은 다른 금속 연자기적 박막보다

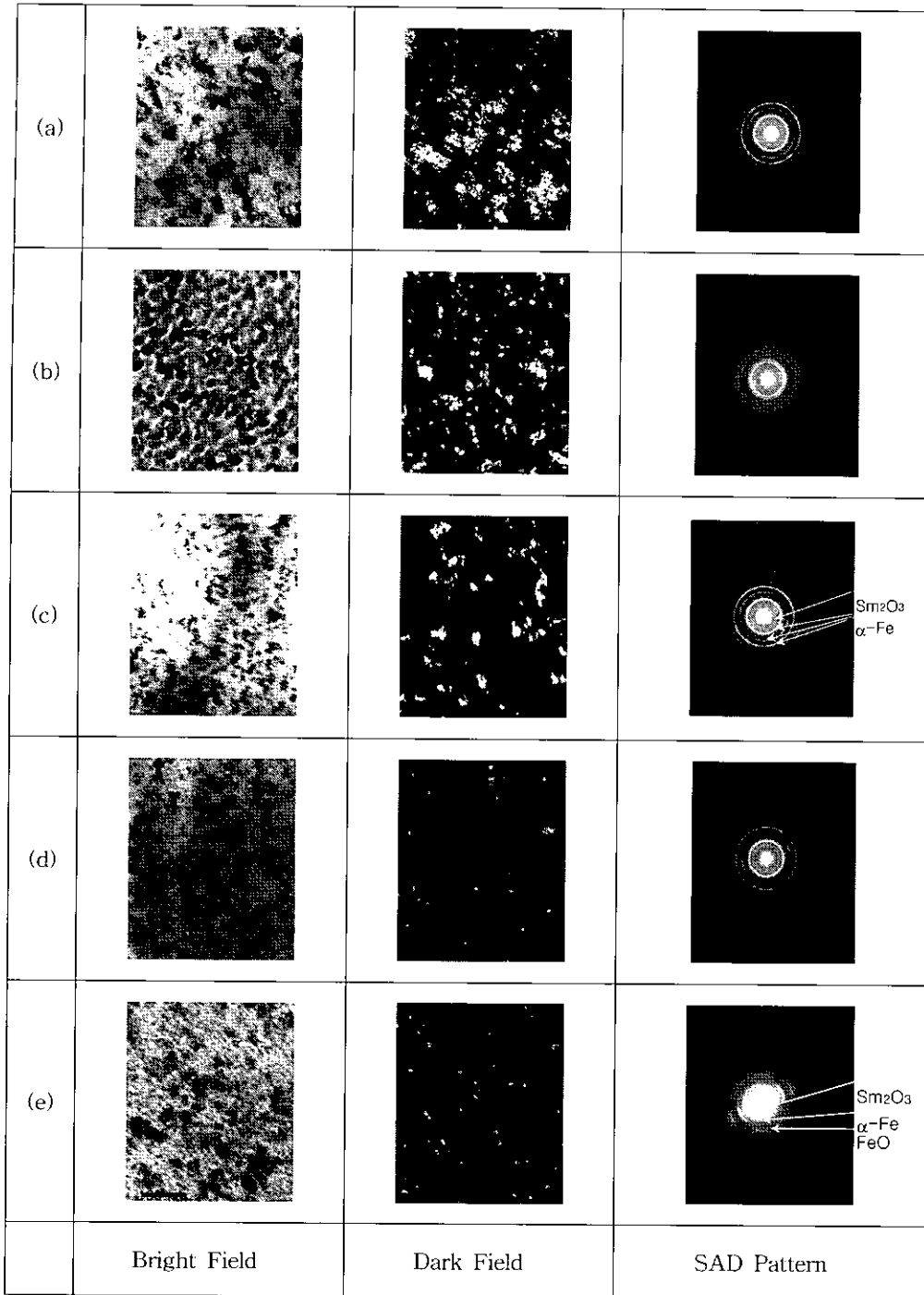


Fig. 3. The bright and the dark field TEM images and the selected area diffraction patterns for various Fe-Sm-O thin films. (a) $P_{O_2} = 0\%$ (b) $P_{O_2} = 2\%$ (c) $P_{O_2} = 5\%$ (d) $P_{O_2} = 8\%$ (e) $P_{O_2} = 10\%$

높기 때문에 $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$ 박막이 100 MHz의 주파수에서 2,600의 우수한 고주파 특성을 가진다.

박막을 소자로 응용할 경우에 성능지수($Q = \mu' / \mu''$)는 소자의 동작주파수를 예측하는데 매우 중요한 인자로 작용하므로, 실효투자율이 100 MHz까지 약 1,100~2,600의 우수한 값을 가지는 Fe-Sm-O계 박막의 성능지수($Q = \mu' / \mu''$)를 그림 7에 나타내었다. 본 연구에서 개발한 3 종류의 박막은 모두 30 MHz의 주파수 영역까지 약 30~75의 매우 높은 값을 보이고 있어 고주파용 소자재료로서 많은 응용 가능성을 가지고 있다.

4. 결 론

열처리 공정없이 증착상태에서 우수한 연자기 특성을 갖는 초미세결정립 Fe-Sm-O계 박막을 RF magnetron reactive sputtering 장치를 이용하여 제조하여, 산소분압비(0~10%)에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 연자기적 성질과 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최적조건인 5%의 산소분압에서 제조한 초미세결정립 $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$ 박막은 포화자속밀도 18 kG, 보자력 0.82 Oe, 실효투자율(100MHz) 2,600의 연자기 특성을 나

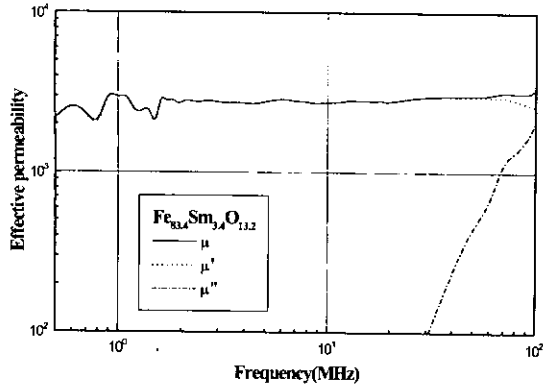


Fig. 4. Frequency dependence of the real part (μ') and the imaginary part (μ'') of the permeability for as-deposited $\text{Fe}_{83.4}\text{Sm}_{3.4}\text{O}_{13.2}$ thin film.

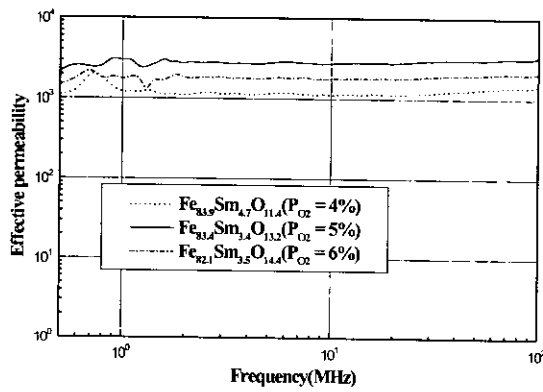


Fig. 5. Frequency dependence of effective permeability for various Fe-Sm-O thin films.

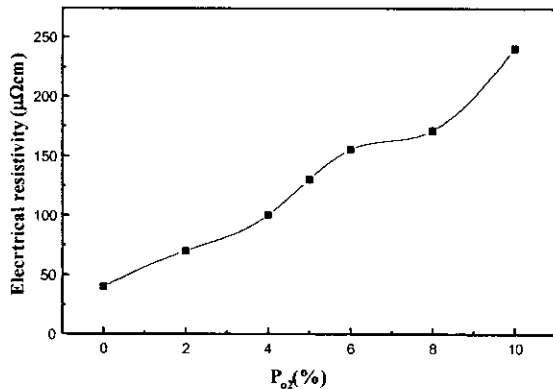


Fig. 6. Measured electrical resistivity for Fe-Sm-O thin films as a function of O_2 partial pressure.

타내었다.

2) 초미세결정립 Fe-Sm-O계 박막은 산소분압이 증가함에 따라 α -Fe 결정립의 크기가 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 석출물 형태의 Sm-oxide가 생성되어 α -Fe 결정립의 성장이 억제되었기 때문이다. 그러나, 10% 이상의 산소분압에서는 FeO가 생성되어 연자기 특성이 열화되었다.

3) 초미세결정립 Fe-Sm-O계 박막은 산소분압이 증가함에 따라 전기비저항이 증가하는 경향을 나타내었고, $\text{Fe}_{83.4}\text{Sm}_{3.4}\text{O}_{13.2}$ 박막이 우수한 고주파 특성을 가지는 원인은 약 $130 \mu\Omega\text{cm}$ 의 높은 전기비저항 때문에 고주파에서의 와전류 손실이 감소하였기 때문이다.

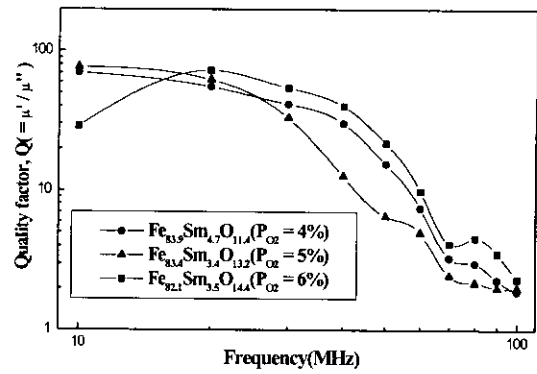


Fig. 7. Frequency dependence of quality factor (μ' / μ'') for various Fe-Sm-O thin films.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 외국석학과의 공동연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K.I. Arai and M. Yamaguchi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **17**, 642 (1993).
2. Y. Hawakawa, A. Makino, H. Fujimori and A. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3747 (1997).
3. A. Hosono and Y. Shimada, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **12**, 259 (1988).
4. H. Fujimori, *Scri. Metal. Mater.*, **33**, 1625 (1995).
5. H.J. Lee, S. Mitani, T. Shima, S. Nagata and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 246 (1999).
6. H.J. Lee, S. Mitani, T. Shima and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 625 (1998).
7. Y. Hawakawa, N. Hasegawa, A. Makino, S. Mitani and H. Fujimori, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 425 (1996).
8. S. Furukawa, S. Ohnuma, F. Matsumoto, H. Fujimori and T. Masumoto, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, 271 (1994).
9. J.Y. Park, J.Y. Kim, K. Y. Kim, S. H. Han and H. J. Kim, *J. Kor. Magn. Soc.*, **7**, 243 (1997)
10. M. Naoe, M. Yamaga and N. Terada, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1900 (1985).
11. N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L462 (1989).
12. N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM.*, **31**, 429 (1990)
13. G. Betz and G. K. Wehner, "Sputtering by Particle Bombardment II", *Topics in Applied Physics*, edited by R. Behrshc (Springer Berlin, 1983), Chap. 2.
14. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition (1978), Chap. 3.