

## 조성변화에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 연자기적 성질

윤대식 · 조완식\* · 고은수 · 이 영 · 박종봉 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

\*고기능성 자성재료 연구센터

### Influence of Composition 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 9월 20일 받음, 2000년 11월 25일 최종수정본 받음)

**초 록** 초미세결정립 Fe-Sm-O계 연자성박막을 Ar+O<sub>2</sub> 혼합가스 분위기에서 산소분압을 5%로 고정하고 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 chip수를 변화시켜 RF magnetron sputtering 법으로 제조하였다. 가장 우수한 연자기적 특성을 보이는 Fe<sub>83</sub>Sm<sub>3</sub>O<sub>13.2</sub> 박막은 포화자속밀도 18 kG, 보자력 0.82 Oe, 실효투자율 (0.5~100 MHz) 2,600의 연자성을 나타내었다. Fe-Sm-O계 박막의 전기비저항은 Sm-oxide의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, Fe<sub>83</sub>Sm<sub>3</sub>O<sub>13.2</sub> 박막의 전기비저항은 약 130 μΩcm였다. Fe-Sm-O계 박막의 미세구조는 Sm-oxide의 함량이 적은 경우에는 α-Fe 결정상에 Sm-oxide가 석출된 형태로 나타났으나, Sm-oxide의 함량이 증가할수록 α-Fe 결정상과 Sm-oxide 비정질의 혼합구조로 변화하였다. Fe의 조성이 약 72~94 at%인 Fe-Sm-O계 박막의 성능지수는 50 MHz까지 약 7~75의 값을 나타내었다.

**Abstract** Nanocrystalline Fe-Sm-O thin films were prepared by RF magnetron reactive sputtering method in Ar+O<sub>2</sub> mixed atmosphere with the O<sub>2</sub> content of 5%. The compositions of the thin films were changed by changing the number of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chips. The best soft magnetic properties of the thin film with the composition of Fe<sub>83</sub>Sm<sub>3</sub>O<sub>13.2</sub> were saturation flux density of 18 kG, coercivity of 0.82 Oe and effective permeability about 2,600 at 0.5~100 MHz, respectively. The electrical resistivity of Fe-Sm-O thin films was increased with increasing the amount of Sm and O elements which combined each other, the electrical resistivity of Fe<sub>83</sub>Sm<sub>3</sub>O<sub>13.2</sub> thin film was 130 μΩcm. In case of the small amount of Sm and O elements, the microstructures of Fe-Sm-O thin films showed a precipitated phase of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the α-Fe phase. With the increase of the amount of Sm and O elements, the microstructures of the Fe-Sm-O thin films were changed into a mixed structure of α-Fe crystal-phase and Sm-oxide amorphous phase. The Fe-Sm-O thin films with Fe content in the range of 72~94 at% exhibited the quality factor (Q = μ' / μ'') of 7~75 up to 50 MHz.

**Key words** : thin films, soft magnetic, resistivity

### 1. 서 론

최근 박막 인덕터, 박막 변압기, 자기헤드와 같은 자기디바이스들의 개발이 요구됨에 따라 이에 대응하는 고평화자화(M<sub>s</sub>)와 우수한 고주파특성을 갖는 연자성박막재료의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 고평화자화와 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe-TM-(C,B,N) (TM : Hf, Zr, Ta 등의 초기 천이금속) 미세결정립 박막은 TM-(C,B,N)과 nano크기의 α-Fe 결정립으로 구성된 미세구조를 가지고 있으며, 이들 α-Fe 결정립간의 교환작용(exchange interaction)으로 큰 결정자기이방성이 평균화되어 연자성을 나타낸다.<sup>1~7)</sup> 그러나 α-Fe 결정립간에 직접 접촉이 이루어짐에 따라 α-Fe 결정립을 통한 전도가 가능하게 되어 낮은 전기비저항을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 이러한 낮은 전기

비저항(ρ)은 고주파영역에서 와전류손실을 증가시켜 수십 MHz 이상의 고주파영역에서 급격한 투자율의 감소를 발생하게 하여 고주파소자에 응용을 어렵게 한다. 따라서 고주파대역용 자기소자에 적용하기 위한 고평화자화 및 고전기비저항의 연자성박막에 대한 연구가 진행되어 1994년 Makino 등이 Fe-M-O(M=Hf, Zr, rare-earth) 박막을 개발하게 되었다.<sup>9~14)</sup> Fe-M-O 박막은 비정질인 고전기저항 Fe-M-O상과 이들 비정질 상에 의해 완전하게 둘러싸인 α-Fe 결정립들로 구성된 미세구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 α-Fe 결정립들간의 접촉이 고전기비저항 Fe-M-O상에 의하여 차단됨에 따라 α-Fe 결정립들간의 전도가 발생하지 않아 Fe-TM-(C,B,N) 박막보다 높은 전기비저항을 나타낸다. 또한 비정질 Fe-M-O상은 고투자율과 결정자기이방성의 평균화에 필요한 Fe 결정립간의 교환

작용이 가능하도록 강자성을 띠는 것으로 알려져 있으므로, 비정질 Fe-M-O상의 조절에 의하여 고전기비저항과 고평화자화의 연자성을 얻을 수 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 고주파대역 박막자기소자 제조시 제조공정상의 잇점을 위하여 후열처리없이 고평화자속밀도와 고주파에서 고투자율을 나타내는 초미세결정 Fe-Sm-O계 연자성 박막을 증착상태 (as-deposited)에서 제조하고자 하였으며, 이러한 연자성 박막을 제조하는데 있어서 제조조건 및 박막조성이 초미세결정 Fe-Sm-O계 박막의 연자기적 특성 및 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

초미세결정립 Fe-Sm-O계 박막을 Ar+O<sub>2</sub> 분위기에서 RF magnetron reactive sputtering법으로 Si wafer 위에 성막하였으며, 직경 4 inch, 순도 99.9%의 Fe 타겟 위에 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chip을 원주상으로 배치한 복합타겟 (composite target) 방식으로 구성하였다. 박막 제조시 스퍼터 챔버내에 Ar과 O<sub>2</sub>를 혼합하면서 총가스유량 (Ar+O<sub>2</sub>)과 산소 유입량을 5%로 고정하고 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chip의 개수를 변화시켜 박막의 조성을 변화시켰다. 스퍼터링 조건은 초기진공도 2.0×10<sup>-6</sup> Torr 이하, 투입전력 350 W, 타겟과 기판과의 거리 4cm, Ar+O<sub>2</sub> 가스 압력 1.5 mTorr로 하였으며, 박막의 두께는 약 1μm로 하였다.

박막의 두께는 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정하였으며, Fe-Sm-O계 박막의 조성은 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 분석하였다. 박막의 연자기적 성질은 진동시료형자속계 (Vibrating Sample Magnetometer : LDJ 9600)를 사용하여 측정하였다. 포화자속밀도 측정시는 최대 10 kOe의 자계를 인가하여 측정하였으며, 보자력은 Helmholtz 코일을 사용하여 최대 100 Oe의 자계를 인가하여 측정하였다. 고주파 실효투자율은 0.5~100 MHz 주파수대역에서 8자 코일을 사용한 고주파 투자율 측정장치로 측정하였고, 전기비저항은 4단자법 (four point probe method)을 이용하여 측정하였다. 박막의 결정구조와 미세 조직은 Cu-Kα선을 이용한 XRD (X-ray diffractometry)와 TEM (Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소분압변화에 따른 초미세결정 Fe-Sm-O계 박막의 특성 변화를 조사한 결과 최적조건<sup>15)</sup>으로 나타나는 산소분압 5%로 고정시킨 상태에서 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chip 수의 변화에 따른 박막의 조성 변화를 나타낸 것이다. Fe-Sm-O계 박막의 Fe의 함량은 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chip 수가 증가함에 따라 감소하고 있으나, Sm 및 O의 함량은 거의 비슷한 비율로 증가하고 있다. Sm과 O의 조성비율은 2 : 3이 되지 않고 O가 Sm보다 과잉으로 들어가 있다. 지금까지 연구된 바로는 Fe 회토류 산화물계 연자성박막을 회토류 산화물의 침을 사용한 복합타겟에 의해 성막할 경우 O가 과잉되는 경향이 있으며, 산소반응 스퍼터링법에 의해 성막을 행한 박막

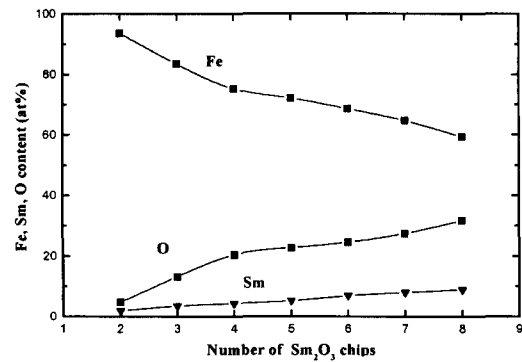


Fig. 1. Relationship between the number of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chips and the content of Fe, Sm and O in Fe-Sm-O thin films fabricated at P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5%.

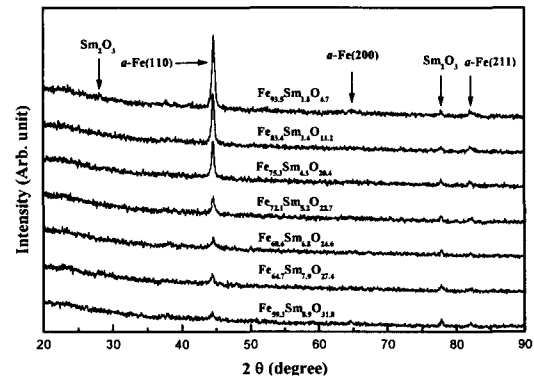


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for Fe-Sm-O thin films with various compositions.

에서도 O가 약간 과잉되는 조성영역에서 보다 좋은 연자기 특성을 나타낸다고 보고<sup>16)</sup>되고 있어 주목할만한 결과이다.

그림 2는 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chip 수에 따른 조성변화에 의한 Fe-Sm-O계 박막의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. Fe의 함량이 감소할수록 α-Fe(110) 피크의 강도가 낮아지며, 결정립의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있으며 저각도의 Sm-oxide 피크는 Fe 함량이 약 83 at% 이하에서 사라지는 것이 관찰된다. Fe의 함량이 감소할수록 결정립의 크기가 작아지는 것은 Sm-oxide의 형성이 α-Fe 결정립의 성장을 억제하여 결정립이 미세화되었기 때문이라고 사료된다. 한편, α-Fe (110) 면의 반가폭 (full width at half maximum)으로부터 결정립의 크기를 Scherrer 식<sup>17)</sup>으로 계산한 결과 Fe 함량이 83 at% 이상에서는 약 10~12 nm이었으며 Fe 함량이 83 at% 이하에서는 약 5~9 nm인 것으로 조사되었다.

그림 3은 조성변화에 따른 Fe-Sm-O계 박막의 미세구조를 TEM으로 관찰한 것이다. 그림 3(a)는 Fe<sub>83.4</sub>Sm<sub>13.2</sub>O<sub>13.2</sub> 박막으로, α-Fe내에 Sm-oxide가 석출해 있는 거의 완전한 초미세결정 구조를 나타내고 있다. 반면에 그림 3(b) Fe<sub>72.2</sub>Sm<sub>24.7</sub>O<sub>22.7</sub>와 그림 3(c) Fe<sub>64.7</sub>Sm<sub>7.0</sub>O<sub>27.4</sub> 박막은 Fe의 함량이 감소할수록 결정상인 α-Fe와 비정질상인 Sm-oxide가 혼합된 구조를 보이고 있다.

그림 4는 Fe-Sm-O계 박막의 포화자속밀도와 보자력의

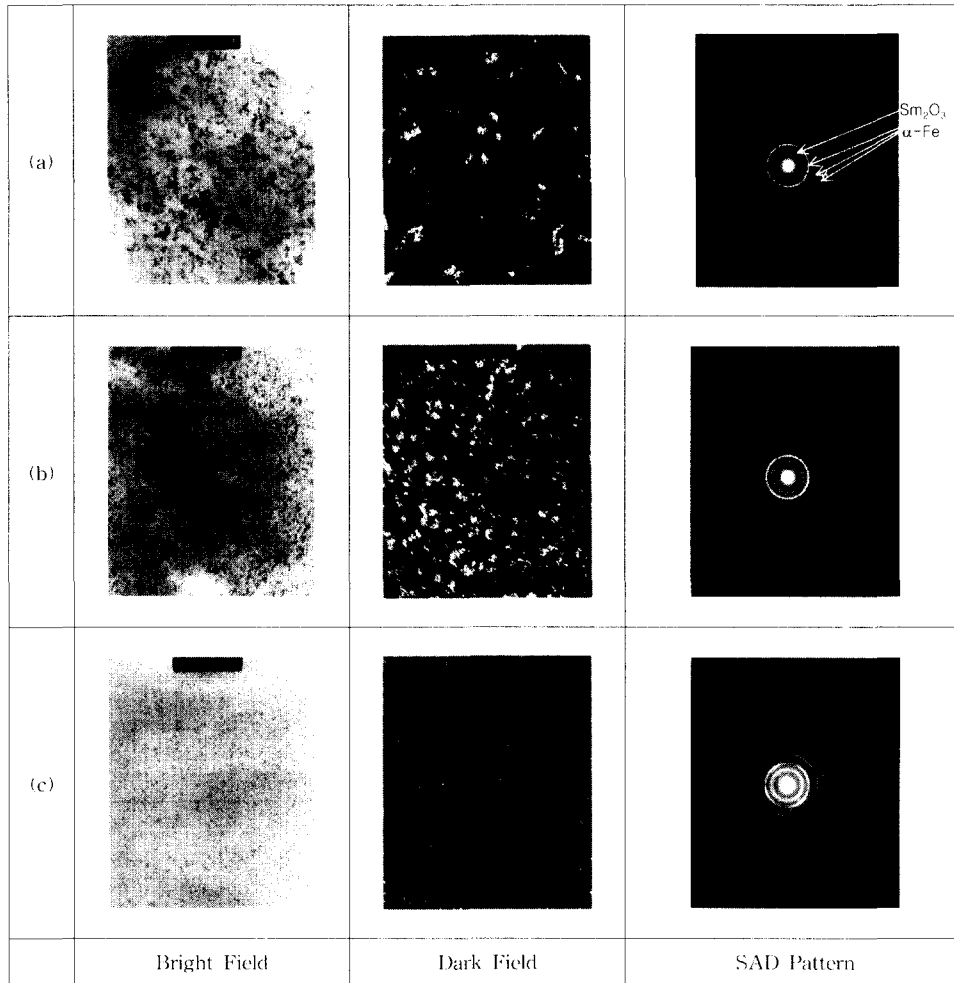


Fig. 3. The bright and the dark field TEM images and the selected area diffraction patterns for Fe-Sm-O thin films with various compositions. (a)  $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$  (b)  $Fe_{72.1}Sm_{5.2}O_{22.7}$  (c)  $Fe_{64.7}Sm_{7.9}O_{27.4}$

조성 의존성을 나타낸 것이다. 전체적으로 Fe 함량의 감소와 동반하여 포화자속밀도는 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 자기모멘트가 큰 Fe의 함량이 점차적으로 감소함과 동시에 비자성상인 Sm-oxide의 함량이 증가하였기 때문이다. 우수한 연자기적 특성을 보이는  $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$  박막은 18 kG의 포화자속밀도를 보이고 있는데, 이는 Kobayashi 등에 의해 보고된 Fe-Sm-O계 연자성 박막의 경우, Fe 함량이 약 65 at%일 때 포화자속밀도가 13.3 kG인 것에 비해서 매우 높은 값이다.<sup>18)</sup> 조성분석 결과가 (그림 1) 나타내는 것과 같이 박막내에 Sm보다 O가 과잉으로 들어가 있어 일부의 Fe가 산화되었을 가능성이 있지만, 얻어진 포화자속밀도값은 순수한 Fe를 가정하여 계산한 값과 거의 같은 정도이고 또한 그림 2의 X-ray 분석결과에서도  $\alpha$ -Fe 피크 이외에 Fe-oxide 산화물 피크는 관찰되지 않아 대부분의 Fe는  $\alpha$ -Fe 상태라고 판단된다. 보자력은 Fe의 함량이 약 83 at% 일 때 최소 0.82 Oe를 나타내고 있으며, Fe의 함량이 감소함에 따라 증가를 하고 있다. Fe의 함량이 약 72~94 at%인 영역에서의 보자력은 약 3 Oe미만의 값을 값을 보이고 있어 폭이 넓은 조성영역에서 연자기 특성이 나타남을 알 수 있다. 한편, Fe의 함량

이 72 at% 이하인 경우, 결정입경이 작아짐에도 불구하고 보자력은 반대로 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 임계상인 비자성 Sm-oxide상의 체적이 증가하여  $\alpha$ -Fe 미립자 사이의 강자성 결합이 약해졌기 때문이라고 사료된다.

그림 5는 100 MHz에서 Fe-Sm-O계 박막의 실효투자율과 전기비저항의 조성 의존성을 나타낸 것이다. 실효투자율은 Fe의 함량이 증가할수록 증가하다가 Fe 함량이 약 83 at%에서 최고 2,600을 보인후 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fe 함량이 약 83 at% 이하일 때 Fe 함량이 감소함에 따라 실효투자율이 감소하는 것은 비자성상인 Sm-oxide의 함량이 증가하면서  $\alpha$ -Fe 미립자 사이의 강자성 결합이 약화되므로 연자기 특성이 열화되어 나타난 현상으로 판단된다. 반면, Fe 함량이 약 83 at% 이상일 경우 실효투자율이 감소하는 것은 Sm-oxide의 함량이 작아  $\alpha$ -Fe 결정립이 미세화되지 않았기 때문이다. 전기비저항은 Fe 함량이 감소할수록, 즉 Sm-oxide의 함량이 증가할수록 조금씩 증가하는 경향을 보이다가 Fe의 함량이 약 65 at%에서 급격한 증가를 보이고 있는데, 이는 Sm-oxide 양의 증가와 비정질상의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 가장 우수한 실효투자율을 나타내는  $Fe_{83.4}Sm_{3.4}O_{13.2}$  박막의 경

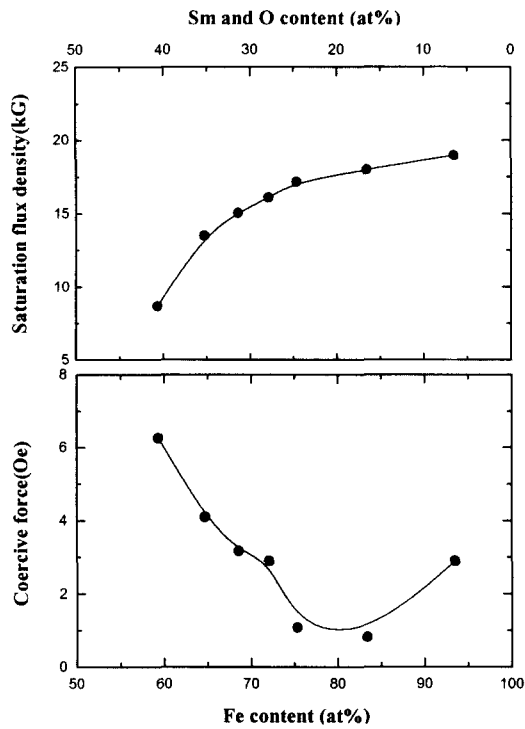


Fig. 4. Saturation flux density and coercive force as a function of Fe content for Fe-Sm-O thin films.

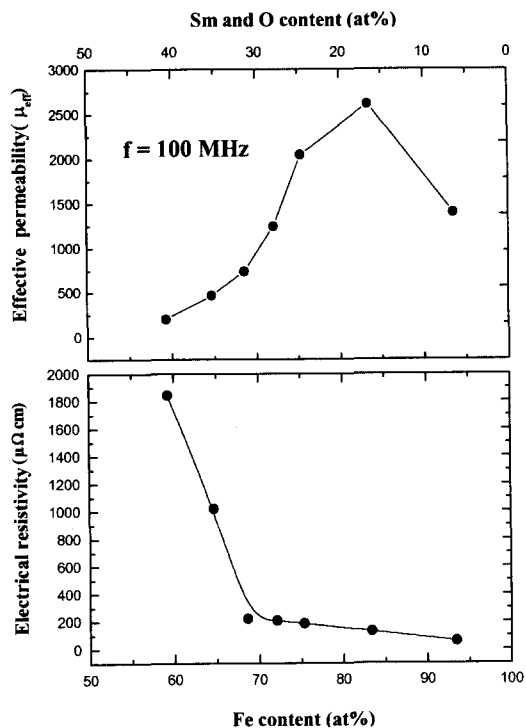


Fig. 5. Effective permeability( $\mu_{eff}$ ) and electrical resistivity( $\rho$ ) as a function of Fe content for Fe-Sm-O thin films.

우 전기비저항은 약  $130 \mu\Omega\text{cm}$ 의 값을 보이고 있다. 따라서  $\text{Fe}_{83}\text{Sm}_{3.4}\text{O}_{13.2}$  박막이 실효투자율 약 2,600의 우수한 고주파 특성을 보이는 이유는 높은 전기비저항으로 인해 고주파에서 와전류 손실이 감소하였기 때문이며, 또한 미세한 자구와 매우 작은 이방성분산 등 다른 요인들의 영향 때문

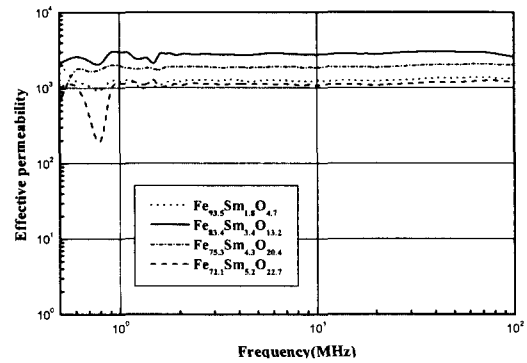


Fig. 6. Frequency dependence of effective permeability( $\mu_{eff}$ ) for various Fe-Sm-O thin films.

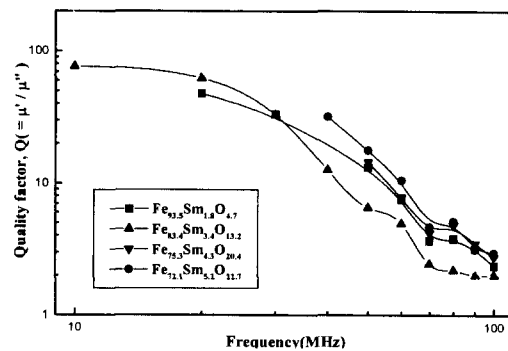


Fig. 7. Frequency dependence of quality factor( $Q = \mu' / \mu''$ ) for Fe-Sm-O thin films with various compositions.

이라고 생각된다.<sup>19)</sup>

그림 6은 조성변화에 따른 4종류의 Fe-Sm-O계 박막에 있어서 실효투자율의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 실효투자율의 주파수 의존성은 Fe 함량이 약 72~94 at%의 영역에서 주파수에 따른 실효투자율의 변화가 거의 없는 우수한 주파수 의존성을 나타내고 있으며, 위의 조성범위에서의 실효투자율은 100 MHz까지 약 1,200~2,600의 우수한 값을 보이고 있다.

그림 7은 100 MHz까지 실효투자율이 약 1,200~2,600의 높은 값을 가지는 4종류의 Fe-Sm-O계 박막의 성능지수를 보여주고 있다. 박막을 소자로 응용할 경우에 성능지수 ( $Q = \mu' / \mu''$ )는 소자의 동작주파수를 예측하는데 매우 중요한 인자로 작용한다. 본 연구에서 개발한 4종류의 박막은 50 MHz의 주파수 영역까지 약 7~75의 높은 값을 유지하여 이 주파수 영역에서 고주파용 박막소자재료로서 많은 응용 가능성을 가지고 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

증착상태에서 초미세결정립을 가지는 Fe-Sm-O계 연자성 박막을  $\text{Ar} + \text{O}_2$  혼합가스 분위기에서 산소분압을 5%로 고정하고  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 chip수를 변화시켜 RF magnetron reactive sputtering 장치를 이용하여 제조하였으며, 이때 제조된 Fe-Sm-O계 박막의 연자기적 성질과 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열처리공정없이 증착상태에서 제조된 초미세결정립  $Fe_{83}Sm_3O_{13.2}$  박막은 우수한 연자기 특성을 나타내었는데, 각각 포화자속밀도 18 kG, 보자력 0.82 Oe, 실효투자율 (100MHz) 2,600의 특성을 나타내었다.

2) Fe-Sm-O계 박막의 미세구조는 Sm-oxide의 함량이 적은 경우에는  $\alpha$ -Fe 결정상에 Sm-oxide가 석출물 형태로 나타났으나, Sm-oxide의 함량이 증가할수록 결정상  $\alpha$ -Fe와 비정질 Sm-oxide의 혼합상구조로 변화하였다.

3) Fe-Sm-O계 박막의 전기비저항은 Fe의 함량이 감소할수록 즉, Sm-oxide의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 가장 우수한 연자기 성질을 나타내는 초미세결정립  $Fe_{83}Sm_3O_{13.2}$  박막의 전기비저항은 약  $130 \mu \Omega \text{cm}$ 였다. 따라서 초미세결정립  $Fe_{83}Sm_3O_{13.2}$  박막이 우수한 고주파 특성을 보이는 이유는 높은 전기비저항과 미세한  $\alpha$ -Fe 결정립 때문이다.

4) Fe의 조성이 약 72~94 at%인 Fe-Sm-O계 박막의 성능지수는 50 MHz까지 약 7~75의 값을 보여 이 주파수 영역에서 고주파용 소자재료로서 많은 응용 가능성을 가지고 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

1. K. Nago, H. Sakakima, and K. Ihara, IEEE Transl. J. Magn. Jpn. **7**, 119 (1992).
2. I. Iitake and Y. Shimada, IEEE Transl. J. Magn. Jpn. **7**, 113 (1992).
3. N. Hasegawa and M. Satio, IEEE Transl. J. Magn. Jpn. **6**, 91 (1991).
4. N. Hasegawa, M. Satio, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki, and Y. Watanabe, IEEE Transl. J. Magn. Jpn. **6**, 120 (1992).
5. N. Hasegawa and M. Satio, J. Magn. Magn. Mater. **103**, 274 (1992).
6. N. Hasegawa, N. Kataoka, K. Hiraga, and H. Fujimori, Mater. Trans. JIM **33**, 632 (1992).
7. J. Huijbregtse, F. Roozeboom, J. Sietsma, J. Donkers, T. Kuiper, and E. van de Riet, J. Appl. Phys. **83**(3), 1 February 1569 (1998).
8. P.J.H. Bloemen and B. Rulkens, J. Appl. Phys. **84**(12), 15 December 6778 (1998).
9. A. Makino and Y. Hayakawa, J. Jpn. Inst. Metall. **57**, 1301 (1993).
10. A. Makino and Y. Hayakawa, Mater. Sci. Eng. A **A181/A182**, 1020 (1994).
11. Y. Hayakawa and A. Makino, Nanostruct. Mater. **6**, 989 (1995).
12. H. Fujimori, Scr. Metall. Mater. **33**, 1625 (1995).
13. Y. Hayakawa, K. Hirokawa, and A. Makino, IEEE Transl. J. Magn. Jpn. **9**, 286 (1996).
14. Y. Hayakawa, N. Hasegawa, A. Makino, S. Mitani, and H. Fujimori, J. Magn. Magn. Mater. **154**, 175 (1996).
15. T.S. Yoon, W.S. Cho, E.S. Koo, Ying Li, J.B. Park and C.O. Kim, Korean J. Mater. Res., **10**, 755 (2000).
16. H.J. Lee, S. Mitani, T. Shima, and H. Fujimori, J. Magn. Jpn. **22**, 625 (1998).
17. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition (1978), Chap. 3.
18. N. Kobayashi, S. Ohnuma, H. Fujimori, and T. Masumoto, J. Magn. Jpn. **20**, 469 (1996).
19. J.Y. Park, J.Y. Kim, K.Y. Kim, S.H. Han and H.J. Kim, J. Kor. Magn. Soc. **7**, 237 (1997).