

Fe-Hf-O계 박막에서 조성이 미세구조 및 연자기 특성에 미치는 효과

박진영

성균관대학교 금속공학과
경기도 수원시 장안구 천천동 300, 440-746

김종열

한양대학교 공학대학 금속공학과
경기도 안산시 대학동 396, 425-170

김광윤 · 한석희 · 김희중

한국과학기술연구원 박막기술연구센터
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1, 136-791

(1997년 9월 15일 받음, 1997년 10월 7일 최종수정본 받음)

초미세결정 구조를 갖는 Fe-Hf-O계 연자성박막을 Ar + O₂ 혼합가스 중에서 산소분압을 10%로 고정하고 Hf의 면적비를 변화시켜 반응성 스퍼터링에 의해 제조하였다. 가장 우수한 연자기 특성을 나타낸 Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6}의 초미세결정 박막의 경우 증착상태에서 각각 포화자속밀도 17.7 kG, 보자력 0.7 Oe 및 실효투자율 (0.5~100 MHz) 2,500을 나타내었다. Fe-Hf-O계 박막의 조성은 고정된 산소분압 하에서 Hf 함량의 변화에 따라 박막내 산소의 함량이 비례하여 변화하였다. 또한 미세구조는 Hf-oxide의 함량이 적은 경우에는 α-Fe 결정상에 Hf-oxide가 석출된 형태로 나타났으며 Hf-oxide의 양이 증가할수록 α-Fe 결정상과 Hf-oxide 비정질의 혼상을 거쳐 전체적으로 비정질로 변화하는 경향을 나타내었다. Fe-Hf-O계 박막의 전기비저항은 Hf-oxide의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었고 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe₈₂Hf_{3.48}O_{14.6} 박막의 경우, 약 150 μΩcm로 O₂를 첨가하지 않은 경우의 30 μΩcm에 비하여 약 5배 증가된 값을 나타내었다. 또한 Fe-Hf-O 박막의 성능지수는 수십 MHz 영역에서 20~50의 값을 나타내었다.

I. 서 론

최근 전기·전자기기의 급속한 소형·경량화가 이루어지고 있는데, 이를 실현하기 위해서는 이들 기기에 사용되는 자기부품의 소형화가 필수불가결한 요소 중의 하나이다. 이러한 목적을 충족시키기 위한 방법으로 박막인덕터 및 박막변압기 등과 같은 박막자기소자에 대한 연구가 최근 매우 활발하게 진행되고 있다. 이러한 자기소자의 고기능화, 고집적화를 위해서는 소자의 고주파화가 요구되며 따라서 이에 소요되는 자성박막도 이러한 고주파화에 대응할 수 있는 특성이 요구되고 있다. 그러나 현재 이들 자기소자의 자심재료로 사용되고 있는 연자성 박막 특성의 한계로 인해 소자의 고기능화 및 고주파화에 많은 제약과 받고 있는 실정이다. 이들 박막자기소자에 이용하

기 위해서는 수십 MHz 이상의 주파수 영역에서 사용가능한 연자성박막 재료의 개발이 요구되고 있다. 이러한 우수한 고주파 특성을 얻기 위해 그동안 다층막[1] 및 박막의 비저항(ρ)을 증가시키는 방법[2] 등이 연구되었으며 이 중에서 산화물, 질화물을 포함한 고전기저항 박막은 전기저항이 크고 와전류손실이 작아 이러한 고주파 자심재료로서 유망한 것으로 알려져 있다.

최근에 Makino 등[3-5]은 나노결정구조 Fe-M-O(M = Hf, Zr, rare-earth)계 연자성 박막을 개발하였는데, 이 박막은 약 10 nm 정도의 매우 미세한 α-Fe 결정립과 비정질상(M-O rich phase)으로 구성되어 있다. 이러한 산화물계 나노결정구조 박막은 포화자속밀도가 13 kG로 작고 100 MHz에서의 실효투자율도 약 1,400 정도로 낮아 아직까지는 자심재료로 응용하기에 어려운 실정이다.

한편, Landau-Lifshitz 식[6]에 의하면 연자성 박막에 있어서 μ' 과 μ'' 등의 고주파 특성은 포화자속밀도 (M_s), 박막의 두께(d), 전기비저항(ρ)와 이방성자계(H_k)에 의해서 지배된다고 보고되고 있으며, 현재까지의 연구는 주로 전기비저항(ρ)와 이방성자계(H_k)를 조절하여 우수한 고주파 특성을 얻고자 하였다.

본 연구에서는 Fe-Hf-O계 연자성 박막에 있어서 우수한 고주파 특성에도 불구하고 산화물계 박막의 단점으로 지적되고 있는 비교적 낮은 포화자속밀도($4\pi M_s$) 및 고주파 실효투자율을 향상시키기 위하여, 자기모멘트 값이 높은 Fe의 함량을 높여 우수한 특성을 가지는 연자성 박막을 개발하는 것을 목표로 하였다. 또한 대부분의 박막은 초미세결정구조를 형성하기 위하여 적정온도에서 열처리하는 것이 필요하다. 그러나 연자성 박막을 이용하여 박막자기소자를 제조하는데 있어서 연자성 박막을 열처리하는 것은 제조공정상 큰 어려움을 내포한다. 최근 Song 등[7]은 Fe-Hf-C-N 박막을 열처리없이 초미세 결정화하여 우수한 연자기 특성을 얻을 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서도 박막조성 및 제조조건을 변화시켜서 증착상태(as-deposited)에서 열처리를 하지않고도 우수한 연자기 특성을 나타내는 초미세결정구조박막을 제조하고자 하였다.

II. 실험 방법

박막의 제조는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 Ar + O₂ 분위기중에서 반응성 스퍼터링에 의하여 제조하였으며, 직경 4 inch인 순도 99.9%의 Fe 타겟위에 Hf 소편을 원주상으로 배치한 복합타겟(composite target) 방식으로 구성하였다. 이때 적정의 산소분압(10%)을 유지한 후 배치하는 Hf 소편의 개수를 변화시켜 박막의 조성을 변화시켰다. 박막증착시의 투입전력을 300 W, 작업진공은 2 mTorr로 고정하였으며, 증착된 박막의 두께는 $1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 실험하였다.

박막의 두께는 기판과 증착된 막의 단차를 이용하여 surface profiler (Tencor P1)로 측정하였으며, Fe-Hf-O계 박막의 조성은 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 분석하였다. 연자기 특성(포화자속밀도($4\pi M_s$) 및 보자력)은 시료 진동형 자력계(Vibrating Sample Magnetometer ; TOEI VSM-5)를 사용하여 포화자속밀도 측정시는 최대 10 kOe의 자계를 인가하였으며, 보자력 측정시는 Helmholtz 코일을 사용하여 최대 100 Oe 자계를 인가하여 측정하였다. 실효투자율은 0.5~100 MHz 주파수 대역에서 8자 코일을 이용한 고주

파 투자율 측정장치로 측정하였다. 박막의 미세구조는 XRD 및 TEM을 이용하여 분석하였는데, TEM 분석시 시료의 준비는 carbon막을 입힌 Cu-grid위에 500~700 Å의 두께로 박막을 증착한 후 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 Fe-Hf-O계 박막에서 산소분압에 따른 박막특성의 변화를 조사고찰한 결과 최적조건으로 나타난 P_{O₂} = 10%로 고정시킨 상태에서 타겟 위에 배치한 Hf 소편의 수를 변화시켜 박막의 조성을 변화시켰다. 이 경우 Hf 소편의 면적비에 따른 조성의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

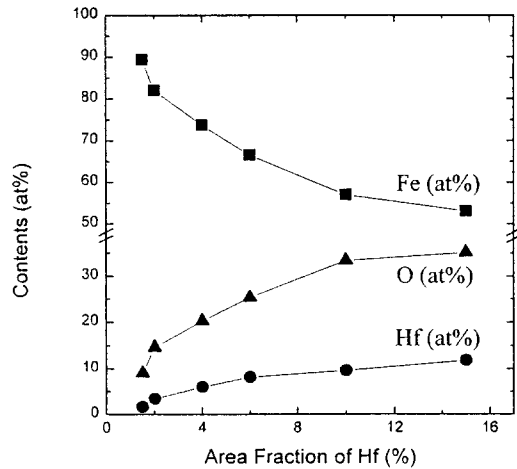


Fig. 1. The changes of Fe, Hf and O content for Fe-Hf-O films with Hf area fraction at P_{O₂} = 10%.

이 그림에서 알 수 있듯이 산소분압을 10%로 고정하였는데도 타겟내 Hf 소편의 면적비가 증가함에 따라 Hf 및 O의 함량이 거의 비슷한 비율로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 박막내 혼입되는 산소의 양은 박막내 Hf의 양과 상당히 밀접하게 관련되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 박막내 혼입되는 산소는 대체적으로 Hf과 결합하여 Hf-oxide 형태로 증착되기 때문에 나타난 현상으로 이해될 수 있다.

이러한 타겟내 Hf의 면적비 변화에 따른 증착상태의 Fe-Hf-O 박막의 미세구조 및 자기적 특성을 조사하였다. 먼저 박막내 Hf-oxide의 함량 즉, Fe의 함량이 변화함에 따른 박막의 미세구조의 변화를 XRD로 분석하여 그 결

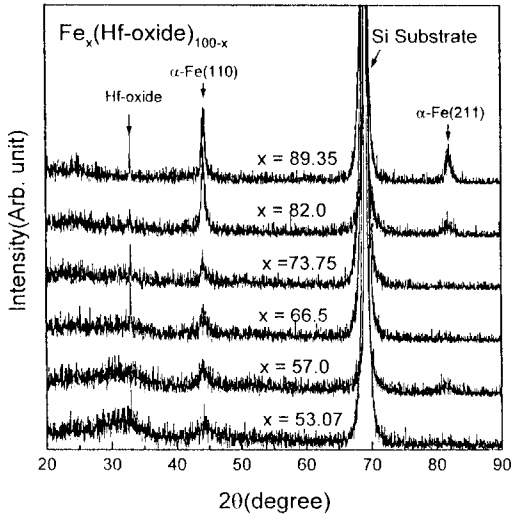


Fig. 2. Variation of XRD pattern for Fe-Hf-O films with Fe content.

과를 Fig. 2에 나타내었다.

이 그림에서 보면 Fe의 함량이 줄어들수록 α -Fe의 주 피크인 (110) 피크의 강도가 낮아지며, 결정립의 크기가 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Hf-oxide의 형성이 α -Fe 결정립 성장을 억제하여 결정립 미세화를 일으키는 것으로 생각할 수 있다. 박막내 Hf-oxide 함량이 증가함에 따라 점차적으로 결정상인 α -Fe와 비정질상인 Hf-oxide의 혼상구조로 변화해 가는 것으로 생각된다. 즉 Hf-oxide 함량이 적을 경우에는 기지상인 α -Fe 결정립에 Hf-oxide가 석출물의 형태로 존재하지만, Hf-oxide가 점점 많아지게 되면 결정상과 비정질상의 혼상구조를 거쳐 전체적으로 비정질상으로 변해가는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 이러한 박막의 미세구조를 TEM으로 관찰하여 나타낸 것이다. 이 사진 중에서 (a)는 $\text{Fe}_{82}\text{Hf}_{3.4}\text{O}_{14.6}$ 박막으로 기지상인 α -Fe 내에 Hf-oxide가 석출해 있는 것으로 거의 완전한 초미세결정 구조를 나타내고 있다. 반면에 (b)는 $\text{Fe}_{66.5}\text{Hf}_{8.2}\text{O}_{25.3}$ 박막으로 결정상인 α -Fe와 비정질상인 Hf-oxide의 혼상구조로 확인되었다. (c)는 $\text{Fe}_{57}\text{Hf}_{9.6}\text{O}_{33.4}$ 박막으로 이 박막은 거의 비정질상의 α -Fe와 Hf-oxide로 구성되는 것으로 보여진다. 이는 XRD의 분석결과와도 잘 일치하는 것으로 보여진다.

Fig. 4는 박막내의 Fe의 조성변화에 따른 포화자속밀도($4\pi M_s$)의 변화를 나타내고 있다. 포화자속밀도는 Fe의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다 Fe의 함량이 90 at% 부근에서는 다소 감소하는 경향을 보

이는데 XRD 분석결과 확인되지는 않았으나 이 조성의 박막에서는 Fig. 1에서 보듯이 산소의 양은 10 at% 정도 인데 비해 Hf의 양이 1-2 at% 정도로 매우 작아 Hf-oxide를 형성하고 남은 산소가 Fe와 결합하여 포화자속밀도가 낮은 Fe계 산화물을 형성함으로써 포화자속밀도가 감소한 것으로 생각된다. 이 그림에서 보면 우수한 연자성 특성이 나타나는 $\text{Fe}_{82}\text{Hf}_{3.4}\text{O}_{14.6}$ 박막의 경우 약 17.7

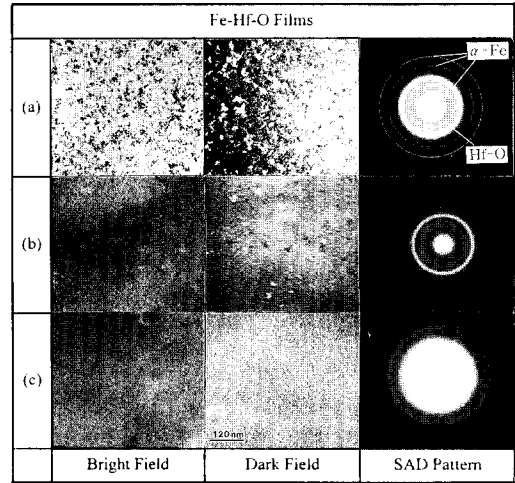


Fig. 3. TEM microstructure and SAD patterns of Fe-Hf-O films with Fe content.

- (a) $\text{Fe}_{82}\text{Hf}_{3.4}\text{O}_{14.6}$ film
- (b) $\text{Fe}_{66.5}\text{Hf}_{8.2}\text{O}_{25.3}$ film
- (c) $\text{Fe}_{57}\text{Hf}_{9.6}\text{O}_{33.4}$ film

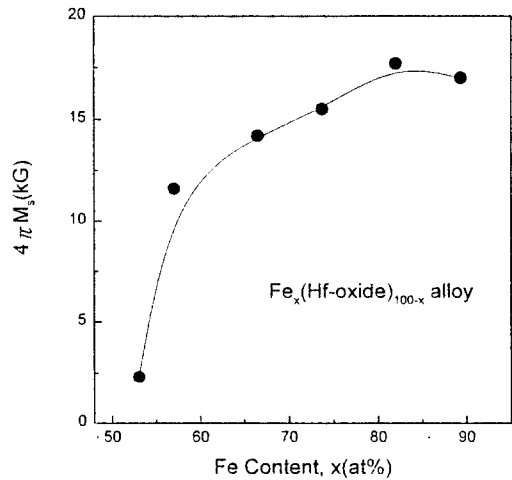


Fig. 4. The changes of saturation magnetization ($4\pi M_s$) for $\text{Fe}_x(\text{Hf-O})_{100-x}$ films with Fe content.

kG의 높은 포화자속밀도를 나타내고 있다. 이 값은 최근 Hayakawa 등[4]에 의해 보고된 Fe-Hf-O계 연자성 박막에서는 Fe 함량이 60 at%일 때 연자성 특성이 나타나며 이 경우 포화자속밀도인 13~14 kG인 것에 비하여 상당히 향상된 값이다. 이와같이 포화자속밀도가 높게 나타난 것은 박막내 Fe 함량의 증가로 인하여 나타난 결과이다.

Fig. 5는 박막내의 Fe 함량의 변화에 따른 100 MHz에서의 실효투자율을 보여주고 있다. 실효투자율은 Fe 함량이 증가함에 따라 급격하게 증가하다가 Fe의 함량이 82 at%인 박막에서 가장 높은 약 2,500의 값을 보인후 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fe 함량에 따른 실효투자율의 이러한 경향을 고찰해 보면, Fe의 함량이 82 at% 이하일 때 Fe의 함량이 감소함에 따라 실효투자율이 감소하는 것은 비자성체인 Hf-oxide의 함량이 증가하면서 초미세결정상인 α -Fe 상에 의해 이루어진 자구(magnetic domain)들이 고립되어 magnetic coupling이 약화되므로 연자기 특성이 열화되어 나타난 현상으로 생각된다. Fe의 함량이 82 at% 이상으로 증가할 경우 실효투자율이 감소하는 것은 Hf-oxide의 양이 작아 α -Fe 결정립이 미세화되지 않았기 때문으로 판단된다. 또한 일반적으로 Fe계 초미세결정 연자성 박막에서 α -Fe 상이 (110) 우선배향으로 되면 연자기 특성이 좋아지는 것으로 알려져 있는데 이 경우 (211) 피크가 상당히 크게 나타나는 것으로 보아 (110) 우선배향이 이루어지지 않아 연자기 특성이 열화된 것으로 생각할 수 있다. 본 연구에서 얻어진 100 MHz에서의 실효투자율 2,500은 앞에서 인용한 보고된 Fe-Hf-O계 연자성 박막[4]의 실효투자율 1,400

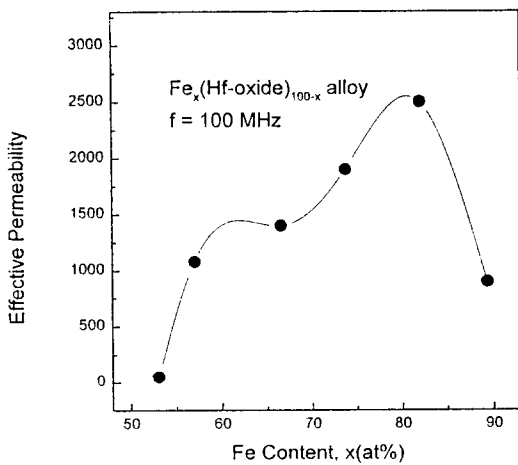


Fig. 5. The changes of effective permeability (μ_{eff}) for $Fe_x(Hf-O)_{100-x}$ films with Fe content.

에 비해 훨씬 큰 값이다.

Fig. 6에는 Fe 함량의 변화에 따른 보자력(H_c)의 변화를 나타내었다. Fe의 조성변화에 따른 보자력(H_c)의 변화를 살펴보면, Fe의 함량이 약 57~82 at%인 영역에서는 약 0.3~1.0 Oe의 낮은 보자력을 나타내며 이 범위를 벗어나면 보자력이 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 대체적으로 Fig. 5에 나타난 실효투자율의 결과와 잘 일치하고 있다. 보자력이 낮게 나타나는 영역은 Fig. 2의 XRD 결과에서도 나타나듯이 적절한 Hf-oxide의 함량 및 분포에 의해서 α -Fe 결정립이 미세화에 의한 것으로 생각된다.

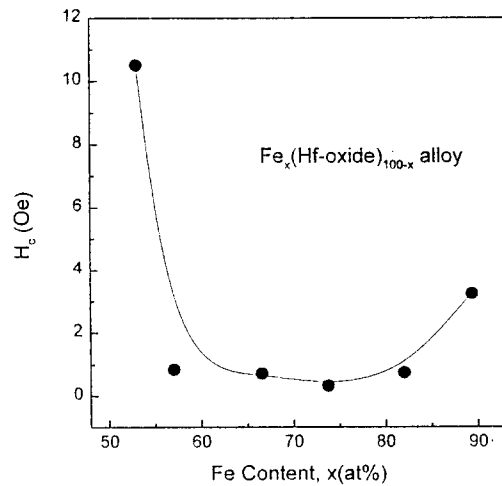


Fig. 6. The changes of coercivity(H_c) for $Fe_x(Hf-O)_{100-x}$ films with Fe content.

Fig. 7은 각각 Fe 및 Hf-oxide의 함량을 변화시킨 3종류의 Fe-Hf-O계 박막에 있어서 실효투자율의 주파수 의존성을 보여주고 있다. 그림에서와 같이 실효투자율의 주파수 의존성은 Fe의 함량이 약 60~85 at%의 영역에서는 측정주파수에 따라 실효투자율의 변화가 거의 없이 매우 우수한 주파수 의존성을 나타내었다. 또한 위의 조성 범위에서는 실효투자율이 100 MHz까지 약 1,000 이상의 우수한 값을 보였다.

이처럼 우수한 고주파 특성을 보이는 이유를 조사하기 위하여 시료의 전기비저항을 측정할 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 박막의 전기비저항은 Fe의 함량이 감소할수록, 즉 Hf-oxide의 함량이 증가할수록 점차적으로 증가하였다. 특히 Hf-oxide의 함량이 약 35 at% 이상으로 증가할 경우, 전기비저항은 급격히 증가하는데, 이는

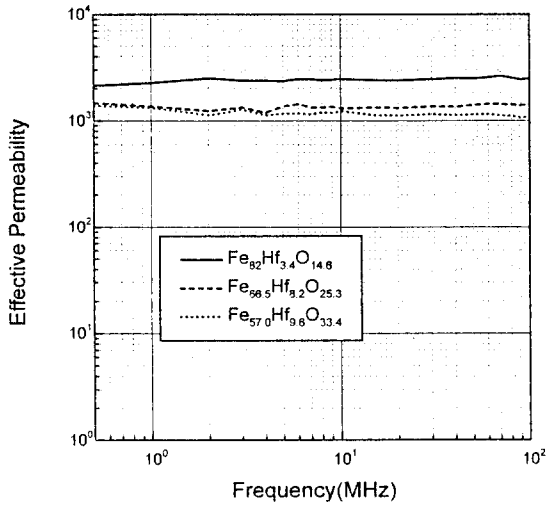


Fig. 7. Frequency dependence of effective permeability (μ_{eff}) for various Fe-Hf-O films.

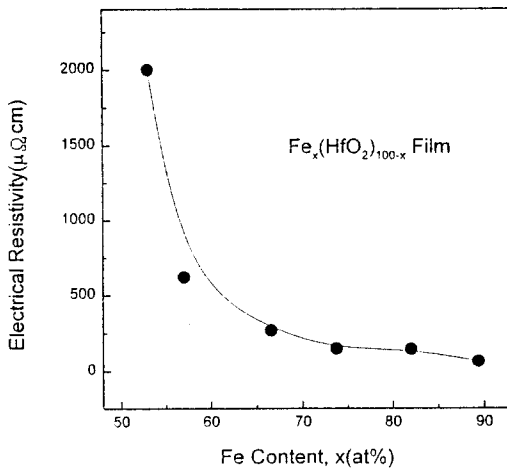


Fig. 8. The changes of electrical resistivity (ρ) for $Fe_x(Hf-O)_{100-x}$ films with Fe content.

Hf-oxide 함량의 증가와 비정질상의 증가가 영향을 미쳐 일어나는 결과로 생각된다. 가장 우수한 실효투자율 특성을 나타낸 $Fe_{92}Hf_{3.4}O_{14.6}$ 박막의 전기비저항은 약 $150 \mu\Omega cm$ 의 값을 나타내었다. 일반적으로 전기비저항이 높을 경우 와전류손실이 감소되어 고주파 투자율이 증가하는 것으로 알려져 있는데 여기 나타난 전기비저항 값에 비해서는 고주파 연자기특성이 특히 우수하였다. 따라서

이러한 고주파 특성은 전기비저항 외에 매우 작은 이방성 분산과 미세한 자구 등 다른 요인들도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

또한 Fig. 9는 본 연구에서 개발된 박막을 소자로 응용할 경우의 특성 및 사용가능한 주파수 대역을 예측하기 위하여 성능지수(Q factor, μ'/μ'')를 계산한 결과를 나타내었는데 수십 MHz에서 약 20~50의 값을 보여 이 주파수 범위에서는 충분히 사용가능할 것으로 판단된다.

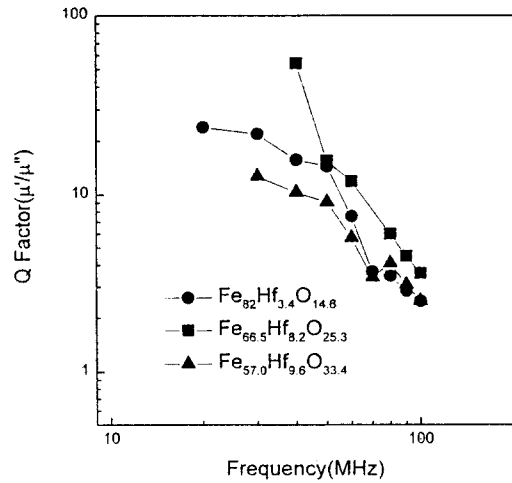


Fig. 9. Frequency dependence of quality factor (μ'/μ'') for various Fe-Hf-O films.

IV. 결 론

초미세결정 구조를 갖는 Fe-Hf-O계 연자성박막을 Ar + O₂ 혼합가스 중에서 산소분압을 10%로 고정하고 Hf의 면적비를 변화시켜 반응성 스퍼터링에 의해 제조하였으며 이때 제조된 Fe-Hf-O 박막의 미세구조 및 자기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 본 연구에서 개발된 $Fe_{92}Hf_{3.48}O_{14.6}$ 의 초미세결정 박막은 증착상태에서 열처리없이 우수한 연자기 특성을 나타내었는데, 이때의 자기적 특성은 각각 포화자속밀도 17.7 kG, 보자력 0.7 Oe 및 실효투자율 (1~100 MHz) 2,500을 나타내었다.
- (2) Fe-Hf-O계 박막의 조성은 산소분압을 고정시킨 상태에서도 Hf 함량의 변화에 따라 박막내 산소의 함량이 비례하여 변화하는 경향을 나타내었다. 따

라서 박막내 산소는 주로 Hf과 결합하여 혼입되는 것으로 판단된다. 또한 미세구조는 Hf-oxide의 함량이 적은 경우에는 α -Fe 결정상에 Hf-oxide가 석출된 형태로 나타났으며 Hf-oxide의 양이 증가할수록 α -Fe 결정상과 Hf-oxide 비정질의 혼상을 거쳐 전체적으로 비정질로 변화하는 경향을 나타내었다.

(3) Fe-Hf-O계 박막의 전기비저항은 Hf-oxide의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었고 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 $Fe_{82}Hf_{3.48}O_{14.6}$ 박막의 경우, 약 $150 \mu\Omega cm$ 로 O_2 를 첨가하지 않은 경우의 $30 \mu\Omega cm$ 에 비하여 약 5배 증가된 값을 나타내었다. 이러한 높은 전기비저항이 고주파 투자율 향상의 주요원인이 되었을 것으로 판단된다. 한편 Fe-Hf-O 박막의 성능지수는 수십 MHz 영역에서 20~50의 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] H. Fujimori., Proc. of Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals(EDS. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, 1985) 1101.
- [2] H. Karamon, T Masumoto and Y. Makino., J. Appl. Phys., **57**, 3527(1965).
- [3] A. Makino and Y. Hayakawa., 일본응용자기학회지., **18**, 411(1994).
- [4] Y. Hayakawa, A. Makino, H. Fujimori and A. Inoue., J. Appl. Phys. **81**, 3747(1997).
- [5] Y. Hayakawa, K. Hirokawa and A. Makino., 일본응용자기학회지., **18**, 415(1994).
- [6] S. Chikazumi., "Physics of magnetism", John Wiley & Sons. Inc., New York. (1964) pp. 333.
- [7] J. Y. Song, J. Kim, H. J. Kim and J. J. Lee., J. de Physique III (1998) in press.

Effects of Composition on Soft Magnetic Properties and Microstructures of Fe-Hf-O Thin Films

Jin-Young Park*

* *Department of Metallurgical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

Jong-Youl Kim

Department of Metallurgy and Material Science, Hanyang University, Ansan 425-791

Kwang-Youn Kim, Suk-Hee Han and Hi-Jung Kim

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(Received 15 September 1997, in final form 7 October 1997)

The microstructure and soft magnetic properties of as-deposited Fe-Hf-O thin film alloys, which are produced at $P_{O_2} = 10 \%$ by rf magnetron sputtering method in Ar+O₂ mixed gas atmosphere, is investigated. Newly developed $Fe_{82}Hf_{3.4}O_{14.6}$ film exhibits good soft magnetic properties with $4 \pi M_s = 17.7$ kG, $H_c = 0.7$ Oe and μ_{eff} (0.5~100 MHz) = 2,500, respectively. The Fe-Hf-O films are composed of α -Fe nanograins and amorphous phase with larger amounts of Hf and O elements which chemically combine each other. With increasing Hf area fraction, Hf and O contents increased proportionally. It was considered that O content in films was determined by Hf contents, because O was chemically combined with Hf. It results from decreasing the α -Fe grain size by precipitates (Hf and O), high electrical resistivity. The $Fe_{82}Hf_{3.4}O_{14.6}$ film exhibits the quality factor ($Q = \mu' / \mu''$) of 25 at 20 MHz. These good frequency characteristics are considered to be superior to other films already reported.