

Fe-Hf-O계 박막에서 산소 분압 변화가 박막특성에 미치는 영향

박진영

성균관대학교 금속공학과
경기도 수원시 장안구 천천동 300, 440-746

김종열

한양대학교 공학대학 금속재료공학과
경기도 안산시 사 1동 1271, 425-791

김광윤 · 한석희 · 김희중

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

(1997년 9월 15일 받음, 1997년 10월 4일 최종수정본 받음)

Ar + O₂ 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링을 통해 직접 Fe-Hf-O계 초미세결정 전자성 박막을 제조하였으며, 이때 산소분압비의 변화가 Fe-Hf-O 박막의 미세구조 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 산소분압이 증가함에 따라 박막의 포화자속밀도는 점차적으로 감소하며 연자기특성이 10%까지는 향상되다가 다시 열화되는 경향을 나타내었다. 최적조건인 10%의 산소분압에서 증착한 Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} 초미세결정 박막은 열처리 없이 증착한 상태에서 우수한 연자기 특성을 나타내었으며, 이때의 자기적 특성은 각각 포화자속밀도 17.7 kG, 보자력 0.7 Oe 및 실효투자율 2,500(100 MHz)의 값을 나타내었다. 산소분압이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하며 15% 이상의 산소분압에서는 Fe₃O₄가 생성되었다. 따라서 10%에서 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 것은 결정립 크기와 산화물 생성에 의해 설명될 수 있다. Fe-Hf-O계 초미세결정 박막의 전기비저항은 산소분압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} 박막의 경우, 약 150 μΩcm로 산소를 첨가하지 않은 경우의 30 μΩcm에 비하여 약 5배 증가된 값을 나타내었다. 따라서 Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} 초미세결정 박막이 고주파에서 우수한 연자기 특성을 나타내는 원인은 주로 높은 전기비저항과 미세하게 형성된 결정립에 기인한 것으로 생각된다.

I. 서 론

최근 전자기기의 고기능화 및 고집적화를 위해 이에 소요되는 전자부품의 고주파화가 매우 활발하게 진행되고 있으며, 특히 그동안 이들 부품의 소형화 및 표면실장화에 장애가 되어 왔던 자기소자의 경우 박막인덕터 및 박막변압기 등을 비롯한 박막자기소자의 개발을 통하여 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 계속적으로 되어오고 있다. 그러나 현재 이들 자기소자의 자심재료를 사용되고 있는 전자성 박막 특성의 한계로 인해 소자의 고기능화 및 고주파화에 많은 제약과 받고 있는 실정이다. 이들 박막자기소자에 이용하기 위해서는 수십 MHz 이상의 주파수 영역에서 사용가능한 전자성박막 재료의 개발이 요구

되고 있다. 산화물, 질화물을 포함한 고전기저항 박막은 전기저항이 크고 와전류손실이 작아 이러한 고주파 자심재료로서 유망한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 산화물계 초미세결정 전자성 박막에 대한 연구는 Makino 등[1-3]이 Fe-M-O(M = Hf, Zr, rare-earth)계 전자성 박막에 대해 보고한 이후 지속적인 연구가 진행되고 있는데, 이 박막은 포화자속밀도가 13 kG, 100 MHz에서의 실효 투자율이 약 1,400 정도의 자기적 특성을 나타내고 있으며, 이때의 전기비저항 410 μΩcm 이다. 하지만 포화자속밀도와 실효투자율이 낮아 아직까지는 자심재료로 응용하기에 어려운 실정이다.

한편 스퍼터링을 통하여 나노 결정립크기의 초미세결정 전자성 박막을 제조하는 방법은 대략 다음의 두가지로

분류된다. 그중 첫번째는 증착시 우선 비정질상을 제조한 후 적정 열처리에 의하여 초미세결정구조를 형성시키는 것이며[4-6], 두번째는 스퍼터링에 의하여 직접 초미세 결정 박막을 제조[7]하는 것이다. 지금까지 보고된 대부분의 초미세결정 연자성 박막은 첫번째의 방법을 사용하여 우수한 연자기 특성을 얻었는데, 이러한 연자성 박막을 이용하여 박막자기소자를 제조할 경우 제조공정상 열처리가 어렵기 때문에 응용에 제한을 받는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

본 연구에서는 첫째, 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 자기모멘트값이 높은 Fe의 함량을 높여 연자기 특성을 향상시키는 것을 목표로 하였다. 둘째로, 대부분의 초미세결정 연자성 박막이 열처리를 필요로 하지만 제조공정상의 잇점을 위하여 박막조성 및 제조조건을 변화시켜서 증착상태(as-deposited)에서 열처리를 하지 않고도 우수한 연자기 특성을 나타내는 초미세결정 연자성 박막을 제조하고자 하였다. 본고에서는 이러한 연자성 박막을 제조하는데 있어서 스퍼터링시의 산소분압의 변화가 박막의 자기적 특성 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험 방법

박막의 제조는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 제조하였으며, 직경 4 inch인 순도 99.9%의 Fe 타겟 위에 Hf 소편을 원주상으로 배치한 복합타겟(composite target) 방식으로 구성하였다. 이때 배치하는 Hf 소편의 갯수는 예비실험을 통하여 고정한 후, 산소의 분압을 조절하여 O의 박막내 농도를 변화시켰다. 본 실험에서의 Fe-Hf-O 박막의 제조조건을 Table I에 나타내었다.

Table I. Experimental conditions of RF magnetron sputtering.

Background pressure	2.5×10^{-6} Torr
RF input power	300 W
Ar·O ₂ gas pressure	2 mTorr
Substrate	Si-wafer
Target-substrate distance	6 cm
Film thickness	$1.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$

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

III. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 스퍼터링시 산소분압에 따른 Fe-Hf-O계 박막의 조성변화와 미세구조 및 연자기 특성의 변화를 조사하였으며, O의 함량은 스퍼터링시의 Ar 대 O₂ 가스의 분압을 변화시켜 조절하였다. Table II는 스퍼터링시의 산소분압 변화에 따른 박막내 Fe, Hf 및 O의 함량의 변화를 나타낸 것이다. 타겟내 Hf 소편의 면적비를 일정하게 한 상태에서 산소분압을 변화시켰을 때 산소분압에 따른 Hf의 조성변화는 거의 관찰되지 않았으며, 전체적으로 산소분압의 증가에 의해 박막내의 산소의 함량이 증가하고, 이에 반비례하여 Fe의 함량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이후 시편의 구분은 편의상 O₂ 가스를 첨가하지 않은 P_{O₂}=0%일 때의 조성(Fe_{96.6}Hf_{3.4})을 기준으로 하여 O₂ 가스의 분압(P_{O₂})으로 표기하였다.

Table II. Chemical compositions of Fe-Hf-O thin films as a function of O₂ partial pressure.

P _{O₂} \ Comp	Fe (at %)	Hf (at %)	O (at %)
0 %	96.6	3.4	
5 %	93.4	2.0	4.6
7.5 %	87.5	3.3	9.2
10 %	82.0	3.4	14.6
12.5 %	80.0	3.0	17.0
15 %	77.0	3.0	20.0

이처럼 산소분압의 변화에 의한 Fe-Hf-O 박막의 조성변화가 증착상태의 박막의 미세구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 1에

나타내었다. 그림에서와 같이 산소의 분압이 증가함에 따라 α -Fe 상의 주피크인 (110) 피크가 점차적으로 완만해지는 경향을 나타내는 것으로 보아 α -Fe 결정립의 크기가 줄어드는 결정립 미세화 효과가 존재하며, 산소분압이 15%일 경우에는 매우 미세한 결정립을 형성하는 것으로 보여진다. 또한, 이 경우 Fe_3O_4 산화물의 피크가 관찰되는데, 상대적으로 많은 산소 함량에 의해서 Hf-oxide를 형성하고 남은 잉여 산소가 Fe와 결합하여 Fe_3O_4 산화물이 생성된 것으로 생각된다. Table II와 Fig. 1을 같이 비교해 볼 때 산소분압이 10%일 때까지는 주로 Hf이 산소와 결합하여 Hf계 산화물을 형성하므로 산소의 함량이 증가하여도 Hf의 함량이 감소하지 않고 Fe의 함량만 감소하며 산소분압이 10% 이상일 때에는 Fe-oxide도 같이 형성되므로 Hf의 함량이 약간 감소하는 것으로 판단된다. 한편 Scherrer 식으로 계산한 결과 산소의 분압이 10% 이상일 경우에는 α -Fe 결정립의 크기가 약 5~10 nm 정도인 것으로 조사되었다.

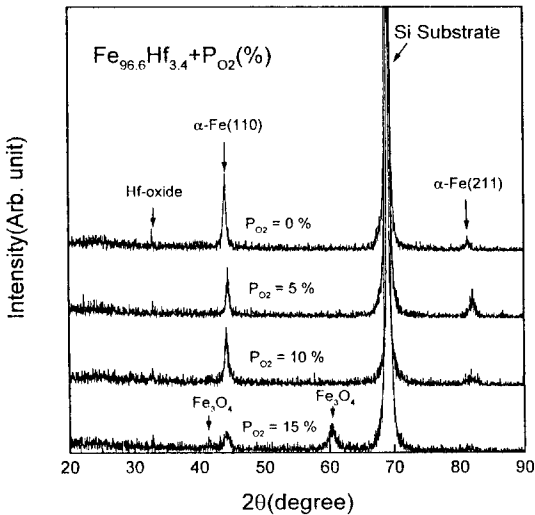


Fig. 1. Variation of XRD pattern for Fe-Hf-O films with O_2 partial pressure.

Fig. 2에는 $Fe_{96.6}Hf_{3.4} + P_{O_2}$ (0~15%) 박막에 있어서 산소분압에 따른 Fe-Hf-O계 박막의 포화자속밀도의 변화를 나타내었다. 산소분압이 10%일 때까지는 포화자속밀도가 약 17.7 kG 이상으로 기존의 산화물계 연자성 박막에 비해서는 매우 높은 포화자속밀도를 나타내고 있다. 이 그림에서 전체적으로 산소분압 증가에 따른 포화자속밀도 ($4\pi M_s$)의 변화는 산소분압이 증가함에 따라

포화자속밀도가 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 포화자속밀도의 감소는 산소분압의 증가에 의하여 박막 증착시 상대적으로 자기모멘트가 큰 Fe의 함량이 감소하기 때문에 나타나는 결과로 생각할 수 있다. 특히 10% 이상의 산소분압에서 포화자속밀도가 급격히 감소하며 이 시료의 경우 포화자속이 수 kOe로 매우 크게 나타났는데 이는 Fig. 1에 도시한 XRD 결과에서 알 수 있듯이 포화자속밀도가 낮고 보자력이 큰 산화물인 Fe_3O_4 의 형성에 의하여 나타난 결과로 생각된다.

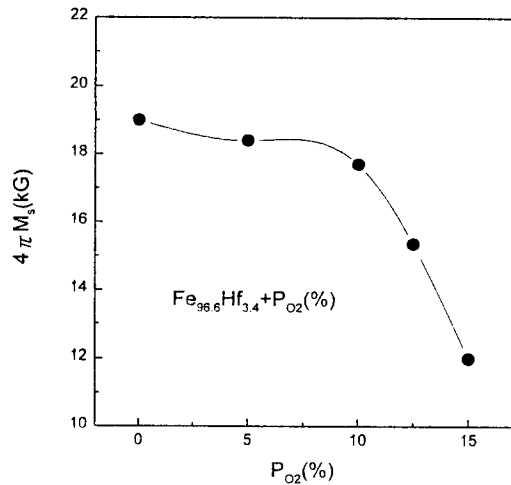


Fig. 2. The change of saturation magnetization ($4\pi M_s$) for Fe-Hf-O films with O_2 partial pressure.

Fig. 3은 $Fe_{96.6}Hf_{3.4} + P_{O_2}$ (0~15%) 박막에 있어서 산소분압에 따른 100 MHz에서의 실효투자율의 변화를 나타낸 것이다. 실효투자율은 O_2 가스의 분압이 증가할수록 증가하다가 $P_{O_2} = 10\%$ 에서 2,500의 최고치를 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 100 MHz에서 이러한 실효투자율 값은 기존의 다른 연자성 박막에 비해 매우 높은 값으로 고주파용 연자성 박막으로 충분히 응용 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 산소분압에 따른 보자력의 변화를 나타내었다. $P_{O_2} = 5\sim 12.5\%$ 의 영역에서 약 1.0 Oe 미만의 낮은 값을 보였다. 하지만 $P_{O_2} = 15\%$ 일 경우에는 보자력이 급격히 증가하는데 이는 Fig. 1에서 보았듯이 O_2 분압의 증가로 인하여 Hf-oxide 이외에 Fe_3O_4 과 같은 산화물의 생성에 의한 결과로 보여진다. Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 산소분압에 따른 Fe-Hf-O계 박막의 실효투자율과 보자력의 변화를 보면 산소분압이 약 10%일 경우의 박막

조성과 미세구조가 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 것으로 나타났다. 산소분압에 따른 연자기 특성의 이러한 경향은 앞에서 설명한 박막조성과 미세구조를 통해 종합적으로 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 초미세 결정 연자성 재료에서는 결정립 크기가 감소함에 따라 연자기 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 이 Fe-Hf-O 계 박막에서 보면 10%의 산소분압까지는 산소분압이 증가함에 따라 증착상태의 박막의 결정립 크기가 점차 감소

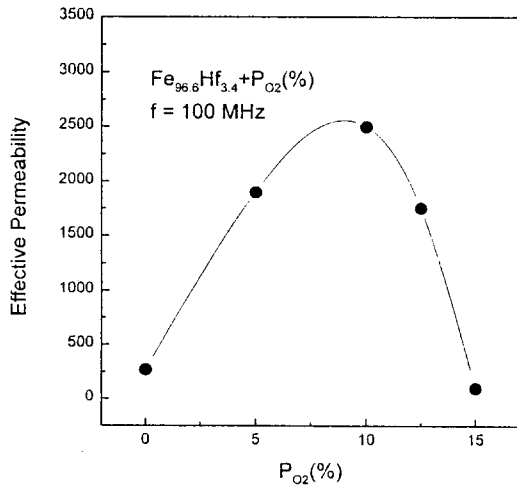


Fig. 3. The change of effective permeability (μ_{eff}) for Fe-Hf-O films with O₂ partial pressure.

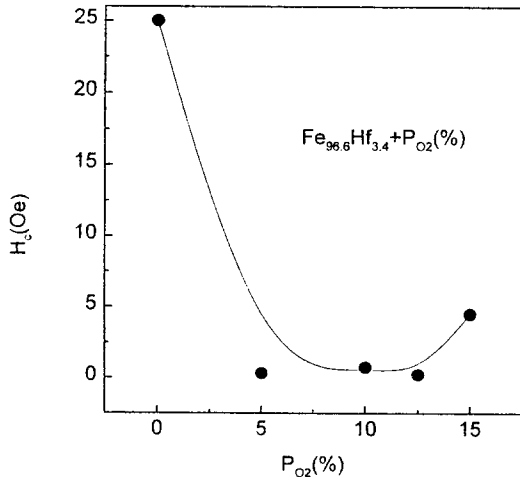


Fig. 4. The change of coercivity (H_c) for Fe-Hf-O films with O₂ partial pressure.

하여 연자기 특성이 향상되는데 산소분압이 10% 이상으로 되면 Fe₃O₄과 같은 산화물이 생성되어 연자기 특성이 다시 열화되는 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 산소분압이 10%에서 증착한 Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} 박막에 있어서 실효투자율의 주파수 의존성을 나타내었다. 이 그림에서 보면 0.5~100 MHz의 주파수 영역에서 주파수 증가에 따라 실효투자율이 거의 감소되지 않고 약 2,500 정도의 거의 일정한 실효투자율을 보여, 주파수 의존성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다. 한편 복소투자율에서 손실을 나타내는 μ'' 의 경우, 20 MHz까지 거의 0로 매우 우수한 재료로 판단된다.

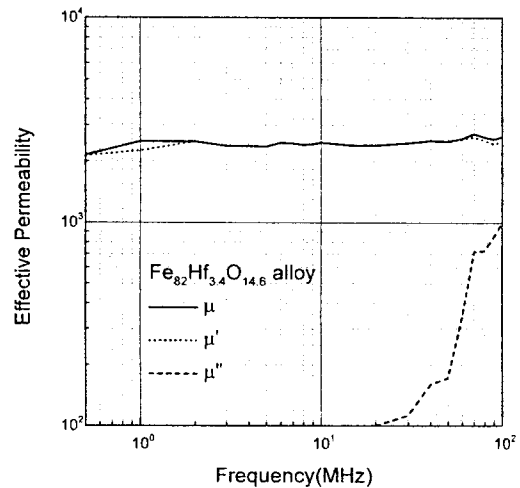


Fig. 5. Frequency dependence on effective permeability (μ') and μ'' for Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} film.

앞에서 설명한대로 산소분압이 10%일 경우에 가장 우수한 고주파 특성을 나타내었는데, 이처럼 고주파에서 우수한 자기적 특성을 나타내는 원인을 고찰하기 위하여 전기비저항 (Electrical resistivity)을 측정하였다. Fig. 6은 산소분압 (P_{O₂})의 변화에 따른 전기비저항의 변화를 나타내고 있다. 산소분압이 증가할수록 전기비저항이 증가하여 P_{O₂} = 10%일 경우에 약 150 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 O₂를 첨가하지 않은 경우의 30 $\mu\Omega\text{cm}$ 에 비하여 약 5배 정도 증가된 값을 나타내었다. 이러한 전기비저항의 증가는 박막내 산화물 함량의 증가에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 전기비저항이 증가하면 고주파에서의 와전류손실이 감소하여 연자성 박막의 고주파 특성이 우수해지는 것으로 알려져 있다. 따라서 10% 산소분압에서 증착한

Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} 박막은 전기비저항이 150 μΩcm로 현재 많이 이용되고 있는 피델로이 박막 등에 비해서는 크며 이로 인해 고주파 특성이 향상된 것으로 생각된다. 반면에 이미 보고된 다른 산화물계 연자성박막들의 전기비저항이 약 400 μΩcm [4]인 것에 비해서는 낮게 나타났다.

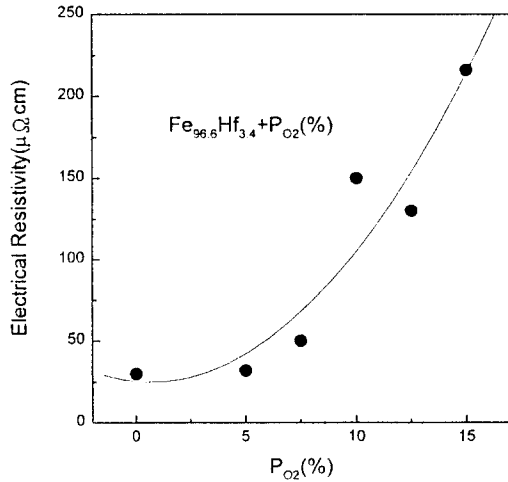


Fig. 6. The change of electrical resistivity (ρ) for Fe-Hf-O films with O₂ partial pressure.

Fig. 7에는 산소분압에 따른 미세구조의 변화를 TEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 산소의 분압이 증가할수록 결정립의 크기가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는 앞에서 설명한 XRD 분석결과와도 잘 일치된다. 이와같이 산소분압이 증가함에 따라 결정립이 미세화되는 것은 산소의 첨가로 인하여 미세한 석출물 형태의 Hf-oxide가 형성되어 α-Fe 결정의 성장을 억제함으로써 나타난 현상으로 생각된다. 한편, 산소분압이 15%일 경우에는 결정립의 크기가 매우 미세함에도 불구하고 연자기 특성이 열화되었는데, 이는 앞의 XRD 결과에서도 언급했듯이 Fe₃O₄ 등의 화합물을 형성함으로써 인한 보자력 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 본 연구에서 개발된 박막을 소자로 응용할 경우의 특성 및 사용가능한 주파수 대역을 예측하기 위하여 성능지수(Q factor, μ'/μ'')를 계산하여 나타낸 것으로 50 MHz 영역까지는 μ''가 작아 약 10 이상의 값을 나타내는데 그 이상의 주파수에서는 μ''가 급격히 증가하여 성능지수가 급격하게 감소하여 100 MHz에서는 2 정도의 값을 갖는 것으로 나타났다.

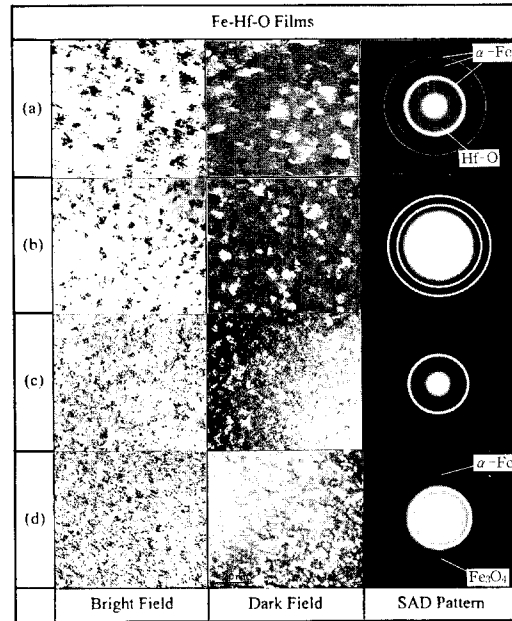


Fig. 7. TEM microstructure and SAD patterns of Fe-Hf-O films with O₂ partial pressure.

(a) P_{O₂} = 0 % (b) P_{O₂} = 5 % (c) P_{O₂} = 10 %
(d) P_{O₂} = 15 %

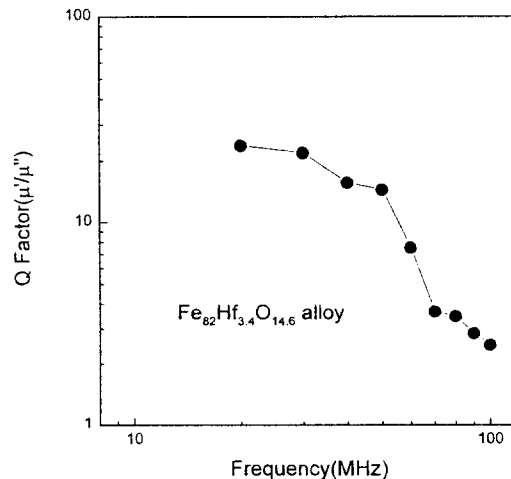


Fig. 8. Frequency dependence on quality factor (μ'/μ'') for Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} film.

본 연구를 통하여 적절한 박막조성에서 산소분압 등 박막의 제조조건을 조절함으로써 후열처리공정을 거치지

않고 고주파 연자기 특성인 우수한 Fe-Hf-O계 초미세결정 박막을 제조할 수 있는 방안을 개발하였다. 이 박막은 수십-100 MHz 주파수 범위에서 기존의 어떠한 연자기성 박막보다도 훨씬 우수한 고주파 연자기 특성을 가지고 있고 후열처리공정이 필요하지 않기 때문에 기존의 다른 연자기성 박막에 비해 훨씬 응용가능성이 높을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

Ar + O₂ 혼합가스 중에서 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 직접 Fe-Hf-O계 초미세결정 연자기성박막을 제조하였으며, 이때 산소분압비의 변화가 Fe-Hf-O 박막의 미세구조 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 산소분압이 증가함에 따라 Fe-Hf-O계 초미세결정 박막의 포화자속밀도는 점차적으로 감소하며 연자기 특성은 10 %까지는 향상되다가 다시 열화되는 경향을 나타내었다. 최적조건인 10 %의 산소분압에서 증착한 Fe₈₂Hf_{3.1}O_{14.6} 초미세결정 박막은 열처리없이 증착한 상태에서 우수한 연자기 특성을 나타내었으며, 이때의 자기적 특성은 각각 포화자속밀도 17.7 kG, 보자력 0.7 Oe 및 실효투자율 2,500(100 MHz)의 값을 나타내었다.
- (2) Fe-Hf-O계 초미세결정 박막의 결정립 크기는 산소분압이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 Hf계 산화물의 생성으로 인해 α-Fe 결정립의 성장이 억제되어 나타난 결과이다. 또한 15 % 이상의 산소분압에서는 Fe₃O₄의 생성으로 연자기 특

성이 열화되는 것으로 나타났다. 따라서 10 %에서 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 것은 결정립크기와 산화물 생성에 의해 설명될 수 있다.

- (3) Fe-Hf-O계 초미세결정 박막의 전기비저항은 산소분압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe₈₂Hf_{3.1}O_{14.6} 박막의 경우, 약 150 μΩcm로 산소를 첨가하지 않은 경우의 30 μΩcm에 비하여 약 5배 증가된 값을 나타내었다. Fe₈₂Hf_{3.1}O_{14.6} 초미세결정 박막이 고주파에서 우수한 연자기 특성을 나타내는 원인은 주로 높은 전기비저항과 미세한 결정립에 기인된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] A. Makino and Y. Hayakawa., 일본응용자기학회지., **18**, 411(1994).
- [2] Y. Hayakawa, A. Makino, H. Fujimori and A. Inoue., J. Appl. Phys. **81**, 3747(1997).
- [3] Y. Hayakawa, K. Hirokawa and A. Makino., 일본응용자기학회지., **18**, 415(1994).
- [4] M. Naoe, M. Yamaga and N. Terada., IEEE Trans. Magn., **MAG-21**, 1900(1985).
- [5] N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto., Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L462(1989).
- [6] N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto., Mater. Trans. JIM., **31**, 429(1990).
- [7] J. Y. Song, J. Kim, H. J. Kim and J. J. Lee., J. de Physique III (1998) in press.

The Effects of O₂ Partial Pressure on Soft Magnetic Properties of Fe-Hf-O Thin Films

Jin-Young Park*

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

Jong-Youl Kim

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-170

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 4 October 1997)

The effect of O₂ partial pressure on microstructure and soft magnetic properties of as-deposited Fe-Hf-O thin film alloys, which are produced by rf magnetron sputtering method in Ar + O₂ mixed gas atmosphere, are investigated. Saturation magnetization ($4\pi M_s$) of Fe-Hf-O film were decreased with increasing O₂ partial pressure, the best soft magnetic properties exhibit at O₂ partial pressure of 10%. With further increase of O₂ partial pressure, soft magnetic properties decreased continuously. The Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} film with P_{O₂} = 10% exhibits good soft magnetic properties with $4\pi M_s = 17.7$ kG, $H_c = 0.7$ Oe and $\mu_{\text{eff}} (1 \sim 100 \text{ MHz}) = 2,500$, respectively. The addition of O is effective in grain refinement. In case of P_{O₂} = 15%, it is observed that Fe₃O₄ compound is formed and high frequency soft magnetic properties are decreased. The electrical resistivity (ρ) of Fe-Hf-O film is increased with increasing O₂ partial pressure. Electrical resistivity of Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} film was 5 times higher than that of the film without oxygen. Thus, it is considered that the good magnetic properties of Fe₈₂Hf_{3.4}O_{14.6} film results from decreasing the α -Fe grain size by precipitates (Hf and O), high electrical resistivity.