

Hexagonal Barium-Ferrite 박막의 미세구조와 자기적 특성에 미치는 산소분압과 열처리 시간의 영향

김응수 · 김동현 · 남인탁

강원대학교 공과대학 신소재공학과
강원도 춘천시 효자2동 192-1, 200-701

홍양기

Department of Materials and Metallurgical Engineering, University of Idaho, Moscow,
ID 83844-3024, U.S.A.

(2000년 9월 4일 받음, 2000년 10월 16일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 Hexagonal Barium Ferrite(BaM) 박막을 RF magnetron sputtering system을 이용하여 상온에서 증착한 후, 850 °C에서 열처리하여 결정화하였다. XRD pattern을 통해 BaM 박막의 working pressure 10 mTorr에 대한 산소분압(P_{O_2})을 0~3 mTorr까지 변화하여 알아본 결과, 1 mTorr 이하의 산소분압(P_{O_2})에서는 spinel 상과 BaM 상이 함께 형성되었으나, 1 mTorr 이상의 높은 산소분압(P_{O_2})에서는 BaM 상만이 형성되는 것을 알 수 있었다. BaM 박막의 자기적 특성을 VSM을 통하여 알아본 결과 산소분압(P_{O_2})이 증가함에 따라 수직보자력은 일정하게 감소하였으나 포화자화 값은 1 mTorr까지 증가하다 감소하였다. 열처리 시간에 따른 결정화 정도와 특성을 알아본 결과 열처리를 시작한 뒤 10분 이내에 대부분의 특성변화가 일어났으며, 그 이상의 온도에서는 커다란 변화를 일으키지 않음을 알 수 있었다.

I. 서 론

현재 사용하고 있는 컴퓨터의 하드디스크에 있어서 중요한 문제는 단위면적당 저장할 수 있는 정보의 양을 증대시키는 이른바 고밀도, 대용량화의 실현이다. 고밀도의 실현에는 디스크뿐만 아니라 정보를 읽거나 쓰는 자성 헤드의 개선, 헤드와 매체의 간격, tracking 기술 등이 중요한 요소로 작용하고 있으며, 특히 디스크의 저장밀도 증가는 아직도 고밀도화의 실현에 있어서 매우 주도적인 역할을 하고 있다. 큰 보자력을 우선적인 요건으로 손꼽는 이유는 매체에 존재하는 자화천이영역을 줄일 수 있어 선기록밀도를 향상시키는데 중요한 인자로 작용하기 때문이다. Hexagonal barium ferrite(BaM) 박막은 높은 보자력과, 산화물의 특징인 높은 화학적 안정성과 내구성을 가지고 있으므로, 금속계 자성층에서 필요로 하는 산화를 방지하기 위한 protective layer가 필요없게 되어 헤드와 매체 사이의 거리를 최소화 할 수 있기 때문에 고밀도화에 유리하다[1, 2]. 일반적으로 스퍼터된 박막의 미세구조와 결정학적 특성은 RF power, 전체압력, 산소분압(P_{O_2})과 같은 증착조건들에 의해 영향을 받는데, 이 중에서 특히 산소분압(P_{O_2})의 변화가 박막의 성장특성에 많은 영향을 주어

미세구조, 이방성, 결정립의 크기 등에 민감하게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3].

본 논문에서는 RF magnetron sputtering system을 이용하여 BaM 박막을 증착하고, RTA(rapid thermal annealing furnace)로 열처리를 하여 미세구조 및 자기적 특성변화에 산소분압(P_{O_2})과 열처리 시간이 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

모든 박막은 RF magnetron sputtering system을 이용하여 증착하였으며, 증착전 반응실의 진공도는 2.0×10^{-6} Torr 이하로 유지하였다. Target은 직경이 2.5 inch이며 두께가 7 mm인 University of Idaho의 Magnetic and Electronic Materials Research Laboratory에서 제조한 것을 사용하여 상온에서 증착하였다. Working pressure는 10 mTorr로 일정하게 유지하였으며, 산소분압(P_{O_2})은 0 mTorr에서부터 3 mTorr의 범위로 변화시켰다. 증착시 기판은 자연 산화된(100) 방향의 Si wafer를 사용하였다. 증착된 박막은 RTA(rapid thermal annealing furnace)에서 850 °C로 각각 100초, 10분 및 1시간 동안 열처리하였다. 결정구조는 XRD, 표면형상은 SEM과 AFM으로,

자기적 특성은 VSM으로 각각 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산소분압(P_{O_2})을 0.5 mTorr와 1 mTorr로 하여 600 Å을 증착한 후 850 °C에서 1시간 열처리한 BaM 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 산소분압(P_{O_2})이 0.5 mTorr인 경우에는 spinel상의 (111), (222) peak과 BaM 상의 (006), (008), (106), (114), (217), (2011) peak을 동시에 보이는 반면, 1 mTorr인 경우에는 spinel상이 사라지고 BaM상의 (006)과 (008), (217) peak intensity가 증가한 것을 보여주고 있다. 250 Å에서 (111) plane의

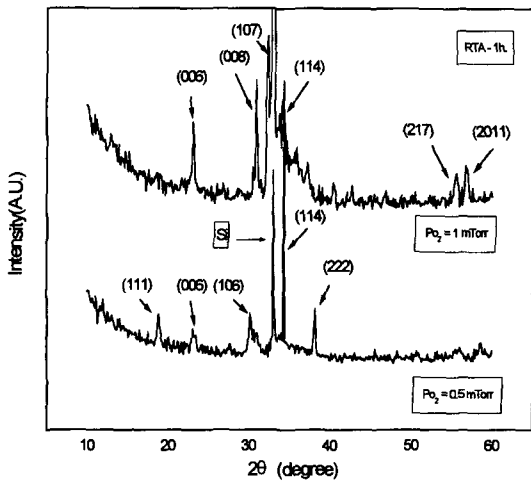


Fig. 1. XRD patterns for BaM thin films deposited at 0.5 mTorr and 1 mTorr oxygen partial pressures.

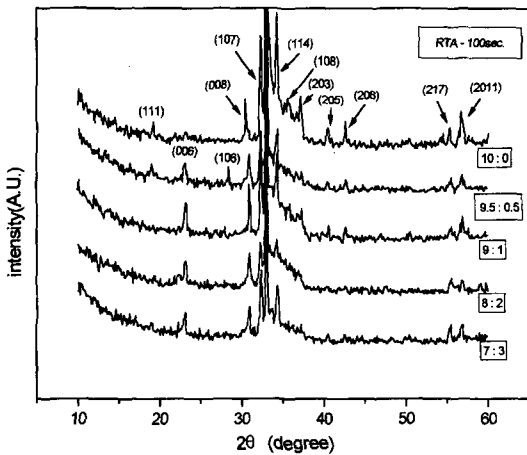


Fig. 2. XRD patterns of BaM thin films at various oxygen partial pressures.

spinel ferrite layer가 성장을 하고 360 Å에서는 c-plane을 갖는 M type hexagonal phase와 같이 존재하다가 500 Å이 되면서 c-plane이 성장을 한다고 보고되고 있는데 [4], 두께가 얇을 경우와 마찬가지로 산소분압(P_{O_2})이 0.5 mTorr 이하로 낮을 경우에도 BaM이 spinel상을 형성하게 됨을 의미하며, 고온에서 증착된 BaM [4, 5]의 경우 뿐만 아니라 post-annealed된 BaM에서도 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 2는 산소분압(P_{O_2})을 0 mTorr에서 3 mTorr로 변화시키며 600 Å을 증착한 후 850 °C에서 100초간 열처리한 BaM 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 산소분압(P_{O_2})이 0 mTorr일 경우, 즉 산소를 흘려주지 않고 BaM을 증착할 경우에 나타나던 spinel상의 (111) peak가 1 mTorr 이상에서 사라진 것을 볼 수 있으며, 산소를 첨가한 이후 (006) peak이 성장하고 (114), (203), (205), (206) peak의 intensity가 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 산소분압(P_{O_2})이 1 mTorr일 경우에 BaM의 (006), (008) peak의 intensity가 가장 높게 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 산소분압(P_{O_2})이 증가함에 따라서 BaM 박막의 peak에도 변화가 일어나고 있는데, 이는 산소분압(P_{O_2})이 BaM 박막의 결정화에 많은 영향을 미치고 있다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 산소분압(P_{O_2})을 1 mTorr로 흘려주며 600 Å을 증착한 후 850 °C에서 각각 100초와 1시간씩 열처리한 BaM 박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 열처리 시간이 100초로 짧았을 경우에도 결정화가 일어났으며 1시간 열처리한 XRD pattern과 비교해 볼 때 peak의 intensity에서 별다른 차이점은 발견할 수 없었다. 이렇게 100초와

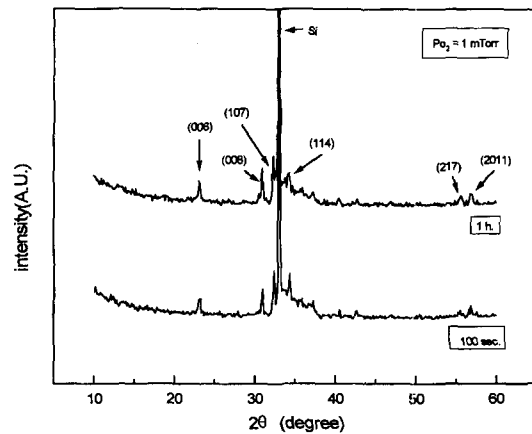


Fig. 3. XRD patterns of BaM thin films annealed for 100 seconds and 1 hour.

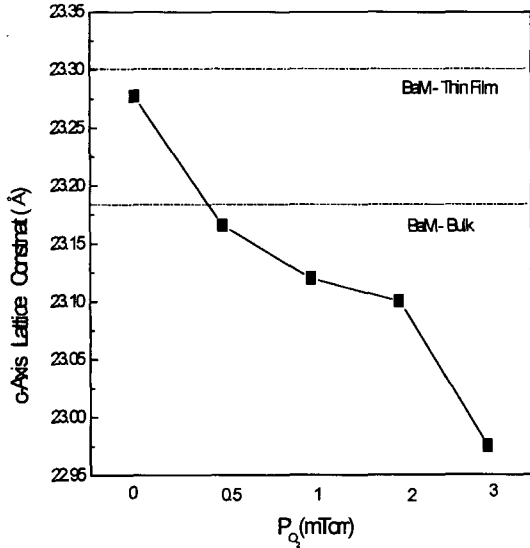


Fig. 4. The change of c-axis lattice constant with increase of oxygen partial pressure.

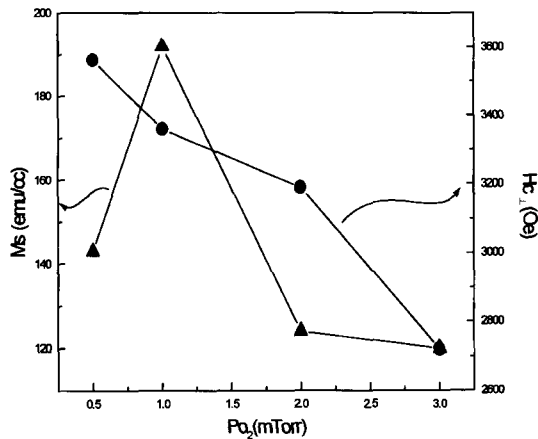


Fig. 5. The change of Ms and Hc_⊥ with increase of oxygen partial pressure.

1시간의 차이가 없었던 것은 박막을 RTA(rapid thermal annealing furnace)에서 850 °C로 열처리를 행할 경우 100초 정도의 짧은 시간에 이미 BaM 박막의 결정화가 거의 다 이루어졌기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 2의 XRD pattern으로부터 M type hexagonal ferrite peak인 (006), (008), (2011)을 이용하여 구한 c-axis의 lattice constant를 보여주고 있다. P_{O₂}와 c-axis orientation의 관계에 대한 연구에서 산소를 흘려주지 않고 BaM 박막을 증착할 경우 산소를 흘려주었을 경우 보다 좋은 perpendicular c-axis orientation을 나타낸

다고 보고하였는데 [6], 마찬가지로 Fig. 4에서도 산소분압 (P_{O₂})의 값이 0 mTorr일 경우에 BaM c-axis의 lattice constant의 값인 23.30 Å [7]에 가장 근접한 값을 지니며 P_{O₂}가 증가함에 따라 감소되고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 산소분압(P_{O₂})을 변화시키며 600 Å 증착한 후 850 °C에서 100초 열처리한 BaM 박막의 산소분압(P_{O₂}) 변화에 따른 수직보자력과 포화자화값의 변화를 보여주고 있다. 수직보자력의 경우 산소분압(P_{O₂})에 따른 c-axis lattice constant의 변화와 일치하는 경향을 보였으나, 포화자화의 경우에는 수직보자력과 달리 1 mTorr에서 가장 크게 나타나며 0.5 mTorr와 1 mTorr 이상에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 산소분압(P_{O₂})이 0.5 mTorr 이하일 경우 BaM상 뿐만 아니라 (111) peak의 spinel상이 형성되기 때문인 것으로 생각되며, 1 mTorr 이상의 경우 산소분압(P_{O₂})이 증가함에 따라 격자간의 산소 농도가 증가하여 non-magnetic phase의 결합이 발생하였기 때문으로 생각한다. 또한, 산소분압(P_{O₂})의 증가는 열처리를 하는 동안 grain size를 증가시키고, in-plane과 randomly orientation으로 acicular grain을 성장시키킨다고 보고하였는데 [6], 이러한 경우와 마찬가지로 Fig. 5에서도 산소분압(P_{O₂})의 증가가 보자력을 감소시켰을 것으로 생각된다. Lattice constant의 경우 산소분압(P_{O₂})의 증가에 따라 이온 반경이 큰 산소이온의 증가로 lattice constant가 증가한다고 보고되었으나 [8-10], Fig. 4에서는 이와 상반된 현상을 보이고 있다. 이러한 원인은 열처리시 비정질에서 BaM으로 결정화되는 정도가 산소분압(P_{O₂})이

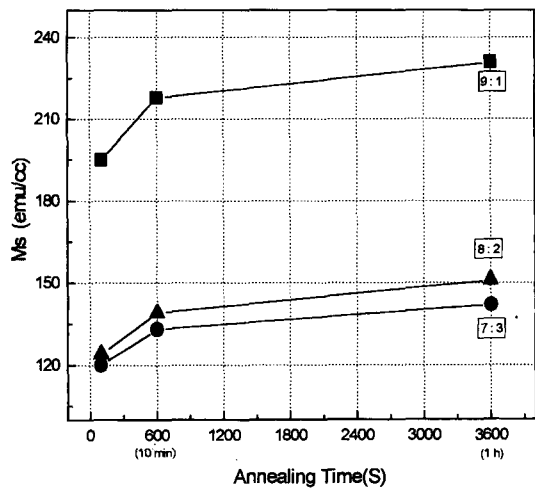


Fig. 6. The change of Ms with increase of annealing times at various oxygen partial pressures.

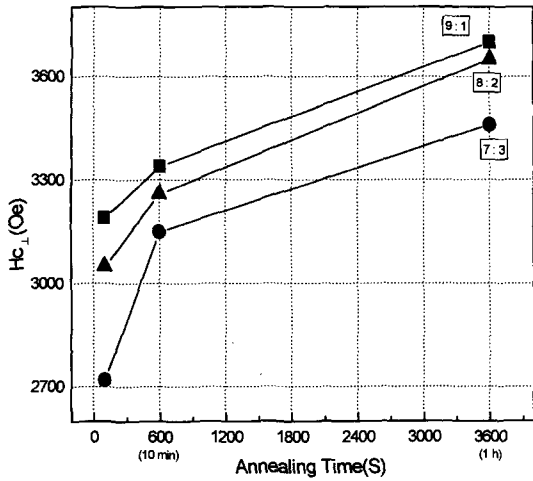


Fig. 7. The change of H_{c1} with increase of annealing times at various oxygen partial pressures.

증가함에 따라 감소하기 때문이며, XRD-pattern에서 PO_2 의 증가에 따라 peak의 intensity가 감소하는 것으로 확인할 수 있다[9]. 이는 BaM의 결정화에 참여하지 않는 산소이온의 존재에 대한 가능성을 보이고 있는 것이다. 그러므로 높은 수직보자력과 포화자화값을 가지는 산소분압(PO_2)의 범위는 0.5~1 mTorr 사이라는 것을 알 수 있었다[11].

Fig. 6과 Fig. 7은 산소분압(PO_2)을 변화시키며 600 Å 증착한 후 850 °C에서 열처리한 BaM 박막의 열처리 시간에 따른 포화자화값과 수직보자력의 변화를 보여주고 있다. 수직보자력과 포화자화값 모두에서 산소분압(PO_2)을 1 mTorr로 흘려주었을 경우에 열처리 시간에 관계없이 전체적으로 가장 큰 값을 나타내었으며, 열처리 시간이 증가될수록 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 열처리 시간에 따른 구간별 기울기 변화를 알아본 결과 100초와 600초(10분) 열처리한 구간의 경우에서 급격히 증가하고 600초(10분)와 1시간 열처리한 구간에서는 크게 차이가 나지 않았다. 따라서 결정화나 자기적인 특성의 변화는 Fig. 3의 XRD pattern과 마찬가지로 100초 및 약 10분 이내에 거의 다 이루어진 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8은 1 mTorr에서 1500 Å 증착한 후 850 °C에서 100초와 1시간씩 열처리한 BaM 박막의 XRD pattern과 hysteresis loop를 보여주고 있다. 상온에서 amorphous로 증착되었던 박막이 열처리를 통하여 결정화를 이루었으며, 박막의 peak intensity와 보자력값은 100초와 1시간을 비교해 볼 때 그 차이가 크게 나지 않았음을 알 수 있었

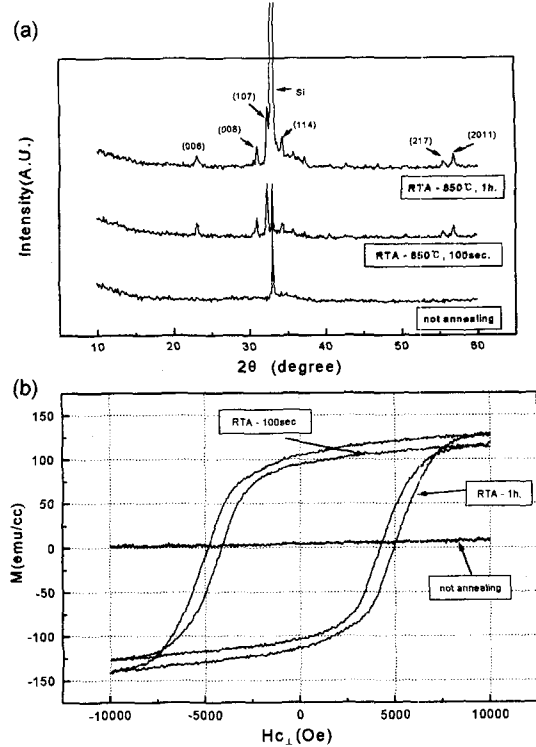


Fig. 8. XRD patterns and hysteresis loop of BaM thin films annealed for 100 seconds and 1 hour.

다. 또한, 포화자화값의 경우 100초 열처리한 박막이 1시간 열처리한 박막 보다 낮은 값을 나타내었는데, 이는 1시간 열처리한 것에 비하여 결정화를 이루는 시간이 짧았기 때문이라 생각한다. 따라서 앞의 결과들과 마찬가지로 850 °C에서 열처리를 할 경우 초기에 박막의 결정화가 대부분 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 산소분압(PO_2)을 1 mTorr로 하여 증착한 후 85 °C에서 열처리한 BaM 박막의 표면에 대한 SEM의 image를 보여주고 있다. 600 Å의 경우 BaM의 결정립 크기는 약 1000 Å이며, 대부분 기판에 수직인 방향으로 균일하게 성장되었음을 알 수 있었다. 하지만 1500 Å의 두께에서는 결정립이 기판과 평행하게 성장하였으며 acicular type을 지니지 못 하였다. 따라서 부드러운 표면, 작은 결정립과 높은 결정화정도를 가진 post-annealed 된 BaM을 제조하기 위해서는 산소분압(PO_2)을 0.5~1 mTorr(working pressure : 10 mTorr) 사이에서 흘려주며 증착하여야 하며[1-4] 600 Å~1000 Å의 두께를 가지도록 해야한다[1, 2].

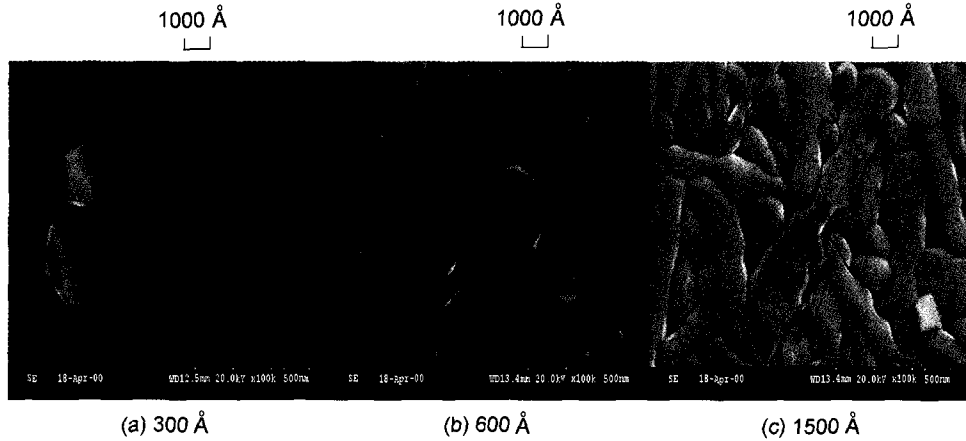


Fig. 9. SEM image of BaM thin films at (a) 300 Å, (b) 600 Å, (c) 1500 Å.

IV. 결 론

1. 산소분압(P_{O_2})이 0.5 mTorr인 경우에 spinel상과 BaM 상이 동시에 보이는 반면, 산소분압(P_{O_2})이 1 mTorr인 경우에는 spinel상이 사라지고 BaM상의 (006)과 (008) peak이 크게 성장하였다. 이러한 결과로 산소분압(P_{O_2})이 BaM 박막의 결정화에 많은 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있었다.

2. BaM 박막의 결정화 및 자기적 특성의 변화는 열처리를 시작한 초기 시간에 이미 대부분 이루어졌다는 것을 알 수 있었다.

3. 산소분압(P_{O_2})이 감소함에 따라 박막의 c-axis lattice constant는 hexagonal barium ferrite의 c-axis lattice constant에 근접하며, spinel 구조가 나타나기 전인 1 mTorr까지 수직보자력과 포화자화값이 증가함을 알 수 있었다.

4. 1 mTorr의 산소분압(P_{O_2})에서 증착된 BaM 박막이 높은 결정화도를 보이고, 우수한 자기적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단지원 고기능성자성재료연구센터(ReCAMP)의 일부 연구비지원에 의해 수행되었으며,

이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] T. L. Hylton, M. A. Parker, M. Ullah, K. R. Coffey, R. Umphress and J. K. Howard *J. Appl. Phys.*, **75**, 5960 (1994).
- [2] X. Sui, M. Scherge, M. H. Kryder, J. E. Snyder, V. G. Harris and N. C. Koon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **155**, 132 (1996).
- [3] A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, *IEEE Trans. Magn.*, **23**, 2359(1987).
- [4] A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 1657(1986).
- [5] A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, *IEEE Trans. Magn.*, **24**, 3024(1988).
- [6] Z. Zhuang, M. Rao, R. M. White, D. E. Laughlin and M. H. Kryder *J. Appl. Phys.*, **87**, 6370(2000).
- [7] F. Huang, J. J. Wolfgang, T. M. Le, D. N. Lambeth and D. D. Stancil, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3826(1995).
- [8] T. S. Cho, S. J. Doh and J. H. Je, *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2778(1999).
- [9] S. R. Shinde, R. Ramesh, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, S. B. Ogale, R. P. Sharma and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3443(1998).
- [10] E. Suzuki, Y. Hoshi and M. Naoe, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6250(1998).
- [11] Y. Hoshi, Y. Kubota and M. Naoe, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 2782(1995)

Influences of Oxygen Partial Pressure and Annealing Time on Microstructure and Magnetic Properties of Hexagonal Barium-Ferrite Thin Films

Woong-Soo Kim, Dong-Hyoun Kim and In-Tak Nam

Department of Advanced Material Science and Engineering, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea

Yang-Ki Hong

Department of Material and Metallurgical Engineering, University of Idaho, Moscow, ID83844-3024, U.S.A.

(Received 4 September 2000, in final form 16 October 2000)

BaM thin films were prepared by using RF magnetron sputtering system at room temperature, and then successively annealed to crystallize at 850 °C using RTA. The structure and magnetic properties of post-annealed BaM films have been investigated using XRD and VSM, respectively. The dependences of partial oxygen gas pressure (P_{O_2}) on the characteristics of BaM films were investigated. Although mixing of spinel and BaM phase only was identified in 0.5 mTorr oxygen partial pressure, BaM phase only was identified in the range from 1 to 3 mTorr oxygen partial pressure. The saturation magnetization and perpendicular coercivity of BaM thin films decreases with increase of P_{O_2} in the range of P_{O_2} between 0.5 and 3 mTorr.