

진공증착법에 의한 산화철박막의 제조 및 전기적특성

조경형·오재희
인하대학교 공과대학 무기재료공학과
(1985년 9월 25일 접수)

Preparation of Iron Oxide Thin Films by Vacuum Evaporation Method and Its Electrical Properties

Kyung-Hyung Cho and Jae-Hee Oh
Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Inha Univ.
(Received 25 Sept., 1985)

ABSTRACT

The hematite, the magnetite and the maghemite thin film were prepared by oxidation and reduction of the vacuum-evaporated iron thin film. Interrelations between film preparation process and the electrical properties were investigated. At room temperature, the electrical conductivity of the iron, the hematite, the magnetite and the maghemite thin film were $1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $3 \times 10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively. The surface of each thin film was dense and homogeneous. At the temperature that the iron thin film was converted into the hematite thin film, the electrical conductivity decreased rapidly, and the electrical conductivity of the hematite thin film increased as temperature increased. The hematite thin film was reduced to the magnetite thin film in H_2 atmosphere. The electrical conductivity decreased rapidly at the temperature that the maghemite thin film is formed by oxidation of the magnetite thin film, and the electrical conductivity of the maghemite thin film increased as temperature increased.

1. 서론

산화철박막은 녹음 및 녹화, 각종 정보기록 등의 자기기록매체로 이용되고 있으며, 각종 sensor 및 자기광학재료로서의 이용도 기대되는 등 응용범위가 점점 다양해지고 있다.

S. Hattori¹⁾, Y. Ishii²⁾, S. Yoshi³⁾ 등은 sputtering 법에 의하여 증착기내에서 Co, Cu, Ti가 첨가된 hematite 박막 및 magnetite 박막을 직접 제조하여 자기적 특성을 조사하였으며, K. Tagami⁴⁾는 Co, Cu가 첨가된 magnetite 박막을 sputtering 법으로 제조하여, 이 박막을 증착기내에서 annealing 하면서 비저항의 변화를 조사하였다. J.S.Y. Feng⁵⁾, N. Inagaki⁶⁾, M. Satou⁷⁾ 등은 진공증착법으로 Fe 이중증착 또는 Co 증착을 한 후, 이 박막을 annealing 하여 magnetite 박막 및 Co-ferrite 박막을 제조하였으며, 생성된 박막의 자기적 특

성은 증점적으로 검토하였다.

본 연구에서는 진공증착법으로 Fe 박막을 만들고 이 박막을 공기증에서 산화, H_2 분위기에서 환원, 공기증에서 재산화하는 방법으로 산화철(hematite, magnetite, maghemite) 박막을 제조하였으며, 전기전도도 측정, X-선회절분석, 주사전자현미경관찰 등을 통하여, 산화철박막의 생성과정과 전기적특성과의 상호관계 및 온도변화에 따른 산화철박막의 전기전도도 변화를 증점적으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

2.1.1. Fe 박막의 제조

Fe 박막을 제조한 진공 증착기는 Fig. 1과 같다. Fe 박막제조에 사용한 철은 99.99%의 순도를 가진 분말을 사용하였으며, 기판은 슬라이드 유리를 이용하였다.

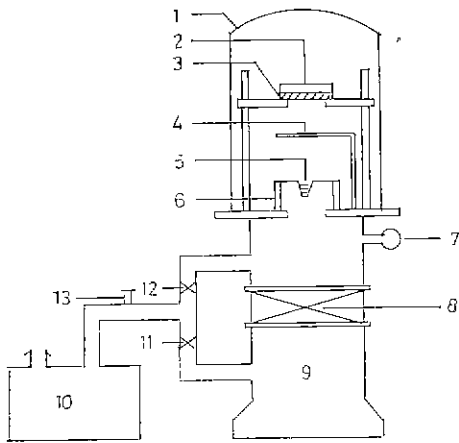


Fig. 1. Schematic diagram of the evaporation deposition system.

- 1; Bell jar
- 2; Substrate heater
- 3; Substrate
- 4; Shutter
- 5; Evaporation source
- 6; Electrode
- 7; Ionization gauge tube
- 8; Main valve
- 9; Oil diffusion pump
- 10; Rotary vacuum pump
- 11; Foreline valve
- 12; Roughing valve
- 13; Leak valve

기관은 표면의 물순물을 제거하기 위하여 충분히 세척한 다음 사용하였으며, 세척방법은 초음파세척을 한 후, 중성세제로 닦고, isoprophyl alcohol로 세척한 다음, 500°C에서 열처리 순서로 수행하였다. 증착 방법은 텅스텐핀을 도가니형으로 만들어 이에 Fe 분말을 넣은 다음 진공증착기에 장치하고, 진공도가 10^{-5} torr가 되면 1540°C로 가열하여 Fe를 증발시켰다. Fe 증발이 시작되면 Shutter를 열므로써 200°C로 가열한 슬라이드 유리 기관위에 Fe를 증착시켰다.

2.1.2. Fe 박막의 산화

Fe 박막의 산화에 의한 hematite 박막의 제조는 머플로 중에서 실시하였다. 산화온도는 승온속도를 3°C/min.로 하여 상온으로부터 700°C까지 변화시켰으며, 산화온도에 따른 전기전도도의 변화를 측정하였다. 산화가 완전히 진행되면 은색의 Fe 박막은 주황색의 hematite 박막으로 변화되었다.

2.1.3. Hematite 박막의 환원

Hematite 박막의 환원에 의한 magnetite 박막의 제조는 관형로 중에서 실시하였다. 파이렉스유리로 제조된 관형용기에 hematite 박막을 넣은다음 밀폐시킨후, 상온에서 H₂ 가스를 통과시키면서 용기내 공기를 완전히 제거한 다음 가열하면서 100ml/min.의 속도로 H₂

가스를 계속 통과시켰다. 반응온도는 300°C, 320°C, 340°C, 380°C로 변화시켰으며, 반응유지시간은 각 온도에서 0~3시간으로 변화시켰다. 이때 승온속도는 3°C/min.로 하였다. 반응이 끝나면 계속 H₂ 가스를 통과시켜주면서 상온까지 충분히 냉각시킨 후 시료를 꺼냈다. 환원이 진행되면 주황색의 hematite 박막은 흑색의 magnetite 박막으로 변화되었다.

2.1.4. Magnetite 박막의 재산화

Magnetite 박막의 재산화는 머플로로 공기중에서 실시하였다. 반응온도는 승온속도를 3°C/min.로 하여 상온으로부터 700°C까지 변화시켰다. 또한, 이 온도범위에서 변곡점이 생긴 320°C에서 시간변화에 따른 전기전도도의 변화를 검토하기 위하여 유지시간을 0~2시간 변화시켰다. 산화가 진행됨에 따라 검은색의 magnetite 박막은 노란색의 maghemite 박막으로 변화되었다.

2.2. 측정방법

2.2.1. 전기적특성

Fe 박막의 산화, 환원, 재산화에 의하여 생성하는 산화철박막의 전기적특성을 검토하기 위하여, 각 박막에 silver paste를 전극으로 접촉시킨후 multimeter(Fluke, 8022A)와 high resistance meter(Hewlett Packard 4329 A)를 이용하여 전기저항을 측정하였으며, 이 값으로부터 전기전도도를 계산하였다. 본 실험에서 사용한 시편의 길이가 14mm, 너비가 7mm, 두께가 약 1000Å인 박막을 사용하였으며, 박막의 두께는 multiple beam interferometry를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 박막표면의 관찰

산화철박막의 표면상태는 주사전자현미경을 이용하여 검토하였다. 주사전자현미경은 JEOL사 JSM CX를 사용하였으며, 관찰조건은 가압전압 30kV, 백금코팅, 배율은 20,000배로 하였다.

2.2.3. X-선회절분석

생성된 박막의 상은 X-선회절분석방법으로 확인하였다. 사용한 장치는 SIEMENS X-선회절분석장치이었고 측정조건은 30KV, 20mA, CuK α (Ni filter), 주사속도는 1°/min.로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe 박막의 물성

진공증착기내에서 슬라이드 유리 기관에 증착시킨 Fe 박막에 대한 X-선회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 회절피크는 강도가 최대인 철의 (110)면에 대한 것만 나타났다. 이것은 시료가 박막이기 때문에

강도가 최대인 회절피이크만 나타나고 다른 회절피이크는 검출되지 않은 것으로 생각된다.

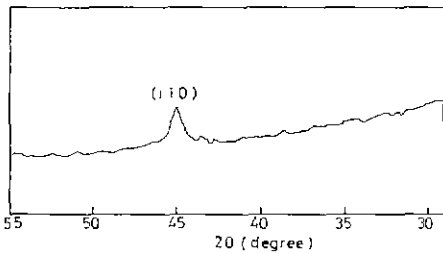


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of iron thin film.

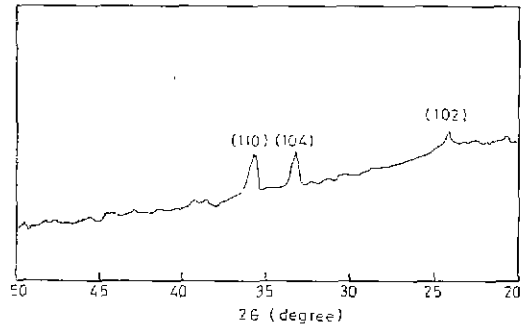


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of hematite thin film.

3.2. Hematite 박막의 생성과 전기적특성

Fe 박막을 공기중에서 산화하여 hematite 박막을 얻었으며, 산화과정을 전기전도도의 변화로 검토하였다. 가열온도범위를 상온으로부터 700°C로 하여 Fe 박막을 열처리하였을때의 온도변화에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

400°C에서 전기전도도가 급격히 감소하는 것은 Hematite 박막의 생성에 의한 것이며, 이 온도에서 상민화가 급격히 일어난을 알 수 있었다. 400°C 이상으로 온도가 상승하면 전기전도도가 증가하였다. 이것은 hematite 박막의 전기전도도가 온도의존성에 의하여 증가되는 것이다. 400°C를 경계로하여 전기전도도의 반폭점이 발생하였으므로 이 온도에서 2시간 유지하면서 전기전도도의 변화를 측정할 결과 전기전도도는 5×10^{-1}

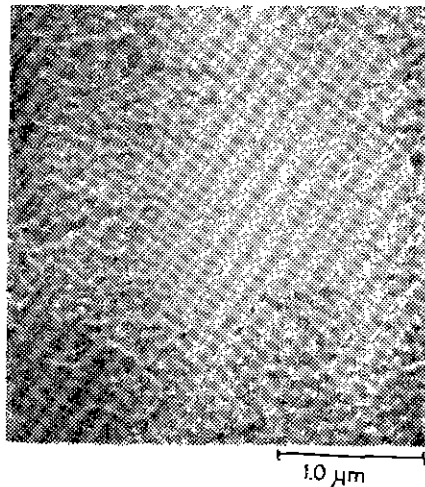


Fig. 5. Scanning electron micrograph of hematite thin film.

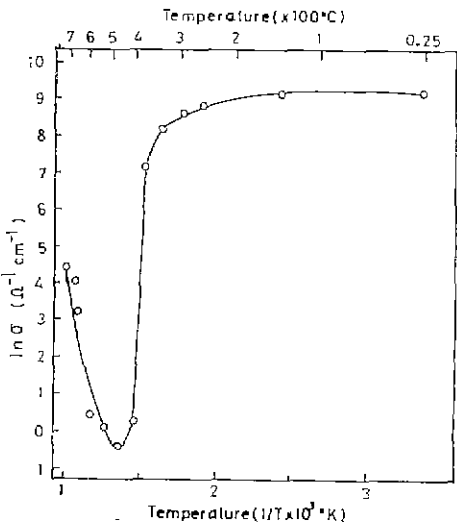


Fig. 3. Electrical conductivity change during transformation of Fe to hematite.

$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 으로서 일정하였다.

Fe 박막을 400°C에서 2시간 열처리하여 생성된 박막의 상을 확인하기 위하여 X-선회절분석을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 X-선회절 pattern을 보면 hematite의 (110), (104), (102)번의 회절피이크가 나타났으며 이것으로부터 400°C를 경계로 하여 전기전도도가 감소, 증가하는 것은 hematite 박막의 생성에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fe 박막을 400°C에서 2시간 산화하여 생성된 hematite 박막의 주사전자현미경관찰 결과로서 표면이 치밀한 박막임을 알 수 있고, 표면상태는 양호하다고 할 수 있다. Fe 박막을 400°C에서 2시간 산화하여 생성된 hematite 박막을 상온에서 700°C까지 온도를 변화시키면서 전기전도도의 변화를 측정하여 온

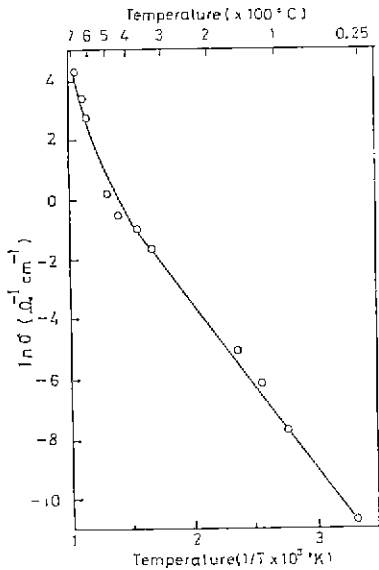


Fig. 6. Effect of heat treatment on electrical conductivity of hematite thin film.

도의존성을 검토하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내 있으며, 온도가 상승할수록 전기전도도는 증가하였음을 알 수 있다. 산화철의 전기전도는 Fe^{3+} 이온에 의한 $3d^5$ band 중의 정공, Fe^{2+} 이온에 의한 $3d^6$ band 중의 전자, O^{2-} 이온의 $2p$ band 중의 정공에 의존한다고 보고되어 있다^{8,9)}. 공기 중에서 hematite 에 열을 가하여, O^{2-} 이온의 $2p$ band 중에 정공이 발생하는 것은 $O^{2-}Fe^{3+}O_2 \rightarrow O-Fe^{2+}O_2$ 와 같은 열적여기가 일어나는 것이 전제 조건이 되며, Fe^{2+} 이온의 $3d^6$ band 에너지와 O^{2-} 이온의 $2p$ band 에너지의 차에 상당하는 큰 에너지가 필요하다¹⁰⁾. Fig. 6와 같이 hematite 박막을 열처리하였을 때 온도증가에 따라 전기전도도가 증가하는 것은 위에 인용한 연구보고와 같이 O^{2-} 이온의 $2p$ band 중에 발생한 정공에 기인하는 것이라고 생각된다.

3.3. Magnetite 박막의 생성과 전기적특성

Hematite 박막을 환원하여 magnetite 박막을 제조할 때 환원과정에서의 전기적특성변화를 검토하였다.

Hematite 박막을 H_2 가스중에서 (H_2 통기속도 : 100 ml/min.) 환원할 때 반응온도에 따른 전기전도도의 변화를 측정할 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응온도가 상온으로부터 $380^\circ C$ 까지 상승함에 따라 전기전도도는 증가하였다. Magnetite의 전기전도도는 hematite에 비하여 매우 낮으며 반도체 영역에 속한다고 보고되어 있으며⁸⁾, Fig. 7과 같이 전기전도도가 증가하는 것은 hematite 전기전도도의 온도의존성과 magnetite 생성에

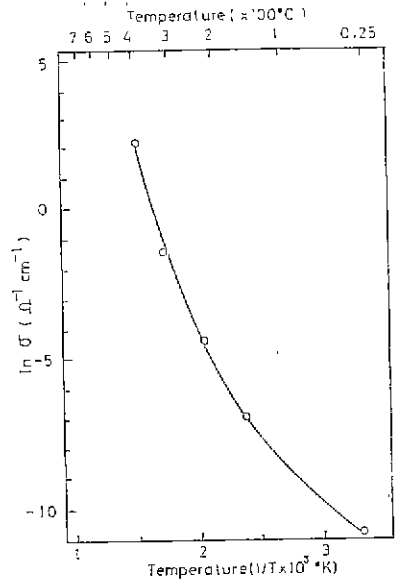
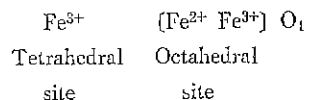


Fig. 7. Relation between electrical conductivity and reducing temperature of hematite thin film. Flow rate of H_2 : 100ml/min.

기인했다고 생각된다. 환원시의 반응온도를 $300^\circ C$, $320^\circ C$, $340^\circ C$, $380^\circ C$ 로 하고 각 온도에서 반응유지 시간을 0~3시간으로 변화시키며, 전기전도도의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이때 H_2 통기속도는 100ml/min.로 일정하게 하였다. 반응온도가 높아지고 반응시간이 길어짐에 따라 전기전도도가 완만히 증가하는 것을 알 수 있다. S. Yoshi 등⁹⁾에 의하면 상온에서 magnetite의 전기전도도는 $1 \sim 5 \times 10^{12} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 로 알려져 있다. 이 보고와 Fig. 8에 나타난 전기전도도를 비교 검토하여보면 hematite 박막이 환원되어 magnetite 박막으로 변할 때는 상변화가 서서히 일어난을 알 수 있고, $320^\circ C$ 에서 3시간, $340^\circ C$ 에서 1시간, $380^\circ C$ 에서 30분 유지하여 환원을 시키면 magnetite 박막이 형성됨을 알 수 있으며, $380^\circ C$ 에서 3시간 유지시킨 환원이 진행되어 전기전도도가 높아지는 것으로 생각된다.

Magnetite는 역 spinel형 구조로서 tetrahedral site에 Fe^{3+} 이온, Octahedral site에 Fe^{2+} 이온 및 Fe^{3+} 이온이 존재하며 철이온 분포는 아래와 같다.



이 구조에서 octahedral site의 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온

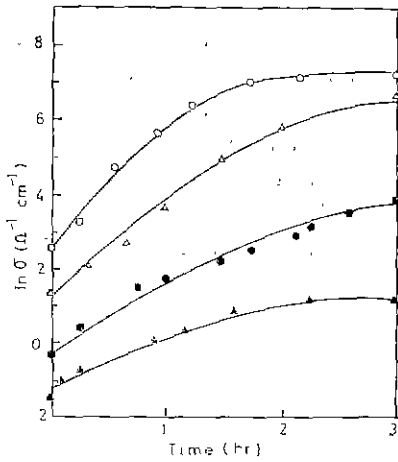


Fig. 8. Relation between electrical conductivity and reducing time of hematite thin film at various temperatures.

▲: 300°C ●: 320°C
 △: 340°C ○: 380°C

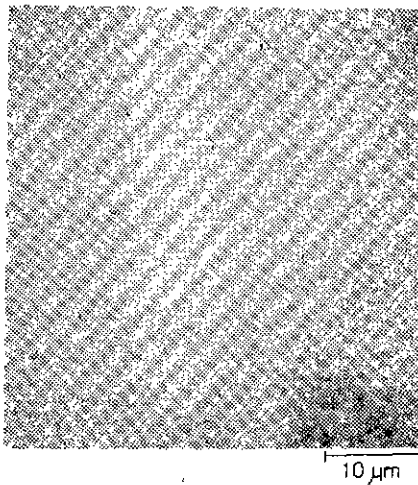


Fig. 9. Scanning electron micrograph of magnetite thin film.

간의 전자이동 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 에 의해서 전도율이 커진다^{8,11)}. 본 연구에서 hematite 박막이 환원되어 magnetite 박막이 생성될때 전기전도도가 증가하는 것은 위의 같은 전도기구에 의한 것이라고 생각된다. Hematite 박막을 H_2 중에서 320°C, 3 시간동안 환원하여 생성된 magnetite 박막의 주사전자현미경관찰 결과물 Fig. 9에 나타내었다. 생성된 magnetite 박막의 표면은 hematite 박막과 비슷한 표면상태로서 치밀한 것을 알 수 있다.

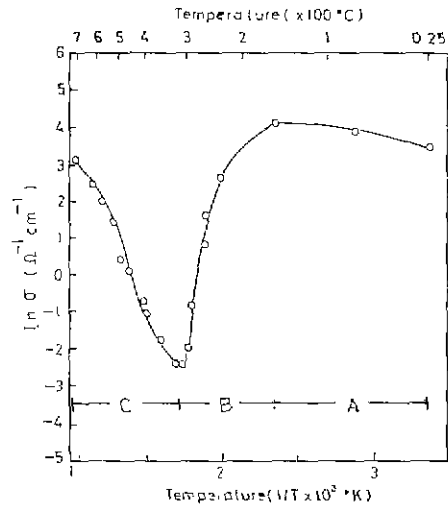


Fig. 10. Electrical conductivity change during transformation from Fe_3O_4 to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ through $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A; Fe_3O_4 B; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 C; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3. 4. Maghemite 박막의 생성과 전기적특성

Magnetite 박막을 공기중에서 제산화시켜 maghemite 박막을 제조할때 제산화과정에서의 전기적특성변화를 검토하였다. 320°C에서 3 시간 환원하여 생성된 Magnetite 박막을 상온으로부터 700°C까지의 온도범위로 열처리할 때의 전기전도도의 변화를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 150°C 부근까지 (A)는 전기전도도가 거의 변하지 않았으나 150°C 부근부터 320°C 까지 (B) 전기전도도가 급격히 감소했다. 온도가 높아지면 320°C를 경계로하여 700°C 부근까지 (C) 전기전도도가 급격히 증가하였다. 이와같이 온도에 따라 전기전도도가 민감하게 변화하는 것은 새로운 상이 생성됨에 기인한다고 생각된다. Magnetite 소결체를 열처리하면 약 350°C 부근에서 maghemite로 변했다가, 약 600°C 부근에서 hematite로 전이한다고 보고되어 있다¹¹⁾. 이 연구보고와 Fig. 10의 전기전도도 변화를 비교 검토하여 보면, (A) 영역은 magnetite 박막 상태로서 전기전도도변화는 거의 없으며, (B) 영역에서는 magnetite 박막으로부터 maghemite 박막으로 산화가 진행됨에 따라 전기전도도가 급격히 감소하며, 320°C 부근에서는 산화가 완료되어 maghemite 박막이 생성되었음을 알 수 있다. 한편 (C) 영역에서는 maghemite 박막의 온도특성에 의하여 전기전도도가 증가하며, hematite 박막으로 전이

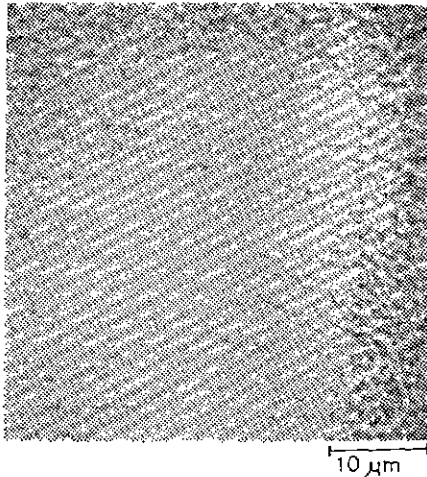


Fig. 11. Scanning electron micrograph of maghemite thin film.

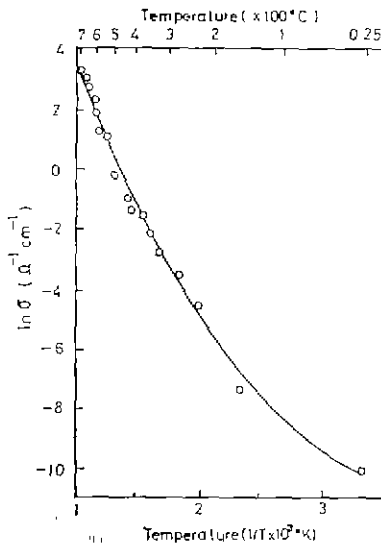


Fig. 12. Effect of heat treatment on electrical conductivity of maghemite thin film.

되는 온도인 600°C 부근에서 전기전도도의 변화를 예측하였으나 Fig. 10의 결과로는 확인하기 곤란하였다.

Maghemite 박막을 열처리할 때 열처리 온도를 320°C로 일정하게 하고, 유지시간을 변화시키면서 전기전도도의 변화를 측정할 결과 2시간 경과후에도 $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 일정하였으며 변하지 않았음을 확인하였다. Magnetite 박막을 공기중에서 320°C로 2시간 산화하여 생성된 maghemite 박막의 주사전자현미경관찰 결과

를 Fig. 11에 나타내었다. hematite 박막 및 magnetite 박막과 거의 같은 표면상태를 유지하고 있으며 표면이 치밀할 것을 알 수 있다.

maghemite 박막에 대하여 열처리온도를 상온으로부터 700°C까지 변화시키면서 전기전도도를 측정하여 온도의존성을 검토하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 급격히 증가하였으며, 600°C 부근에서 hematite로 전이에 의한 전기전도도의 변화를 예측하였으나 Fig. 12의 결과는 확인할 수 없었다.

4. 결 론

진공증착법으로 Fe 박막을 만들고 이 박막을 산화, 환원 및 재산화함으로써 산화철(hematite, magnetite, maghemite) 박막을 제조하였으며, 전기전도도 측정, X-선회절분석 및 주사전자현미경관찰등을 통하여 산화철박막의 생산과정과 전기적특성과의 상호관계 및 온도변화에 따른 산화철박막의 전기전도도변화를 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe 박막의 전기전도도는 상온에서 $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며, Fe 박막이 산화되어 hematite 박막으로 변하는 온도에서 급격히 감소하였고, 이 온도에서 제조된 hematite 박막의 전기전도도는 상온에서 $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며 온도가 상승함에 따라 점점 증가하였다.
2. Hematite 박막이 H₂ 분위기에서 환원되어 magnetite 박막으로 변하는 과정에서 전기전도도는 완만히 증가하였으며, 상변화가 서서히 진행됨을 알 수 있었다. 320°C에서 3시간, 340°C에서 1시간, 380°C에서 30분 환원시키던 magnetite 박막으로 변하였고, magnetite 박막의 상온에서의 전기전도도는 $3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다.

3. magnetite 박막을 재산화할 때 150°C부터 320°C 사이에서 급격히 감소하였으며, 이 온도에서 magnetite 박막은 maghemite 박막으로 급격한 상변화를 일으킴을 알 수 있었다. 생성된 maghemite 박막의 전기전도도는 상온에서 $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며, 온도가 상승함에 따라 급격히 증가하였다.

4. 제조된 hematite 박막, magnetite 박막, maghemite 박막의 표면상태는 치밀하고 균일하였다.

참 고 문 헌

1. S. Hattori and Y. Ishii, "Magnetic Recording Characteristics of Sputtered $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Film Disks", *IEEE. Trans. Magn., Mag-15* (6), 15

- 49~1551 (1979).
2. Y. Ishii, A. Terada, O. Ishii, S. Ohta, S. Mattri and K. Makino, "New Preparation Process for Sputtered r - Fe_2O_3 Thin film", *ibid.*, *Mag-16*(5), 1114~1116(1980).
 3. S. Yoshi and O. Ishii, "High Density Recording Characteristics of Sputtered r - Fe_2O_3 Thin Film Disks", *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 2556~2560(1982).
 4. K. Tagami, K. Nishimoto and M. Aoyama, "A New Preparation Method for r - Fe_2O_3 Thin Film Recording Media", *IEEE Trans. Magn.*, *Mag-17*(6), 3199~3201(1981).
 5. J. Y. Feng, C. H. Bajorek and M. A. Nicolet, "Magnetite Thin Films", *ibid.*, *Mag-9*, 277~279(1972).
 6. N. Inagaki, S. Hattori, Y. Ishii and Katsuraki, "Ferrite Thin Films for High Recording Density", *ibid.*, *Mag-11*(5), 1191~1193(1975).
 7. N. Satou, T. Namikawa and Y. Yamazaki, "Formation of Ferrite Thin Films by Vacuum Evaporation with Annealing Process", *ibid.*, *Mag-13*(5), 1400~1402(1977).
 8. R. Parker, "Electrical Transport Properties", pp. 421~482, in *Magnetic Oxides*, Edited by D. J. Craik, John Wiley and Sons, New York, (1975).
 9. F. J. Morin, "Electrical Properties of α - Fe_2O_3 ", *Phys. Rev.*, **93**(6), 1196~1199(1954).
 10. 今岡保良, " α - Fe_2O_3 の半導体的特性", *電気化学会誌*, **34**, 515~518(1966).
 11. Y. Nakatani and M. Matsuoka, "Some Electrical Properties of γ - Fe_2O_3 Ceramics", *Japanese J. Appl. Phys.*, **22**(2), 232~239(1983).