

# 씨앗층이 바륨훼라이트 박막의 형성과 자기적 성질에 미치는 영향

나종갑 · 이택동

한국과학기술연구원 기능금속재료연구실

박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1991년 9월 17일 받음)

대향타겟형 스파터기에서 철과 BaO 복합타겟트를 사용한 반응성 스파터링 방법으로 고밀도 수직자기기록용 바륨훼라이트박막을 제조하였다. 표면 열 산화된 규소 웨이퍼를 기판으로 사용한 경우 바륨훼라이트박막의 c축이 기판에 완전히 수직으로 배열하기 위해서는 750°C의 기판가열이 필요하였다. 기판가열온도를 낮추기 위하여 ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨앗층을 사용한 결과 바륨훼라이트와 같은 육방결정구조이면서 (002)면이 기판에 평행하게 배향된 ZnO 씨앗층을 사용하였을 때 600°C에서 c축배향이 우수한 바륨훼라이트박막을 성막시킬 수 있었다. 바륨훼라이트의 포화자화값은 295 emu/cc 수직보자력은 1.7kOe 각형비는 0.75 이었다. 복합타겟트를 사용하여 230 A/min의 증착속도로 바륨훼라이트박막을 피착시킬 수 있었는데 이것은 지금까지 발표된 산화물 타겟트를 사용한 경우보다 5-20배 빠른 것이다.

## I. 서 론

최근 산업이 고도화, 전문화, 자동화되면서 양질의 정보를 대량으로 빠른 시간내에 처리하여야 할 필요성이 대두하게 되었다. 그러나 기존의 도포형 자기기록 재료로서는 그 한계 때문에 이러한 요구에 부합되지 못하게 되었으며 따라서 새로운 고밀도 자기기록 재료의 개발이 필요하게 되었다.

Ba-ferrite(이하 BaM이라 부름) 자성박막은 산화물이 갖는 열적, 화학적 안정성과 우수한 내마모성 및 자기적 특성 때문에 고밀도 자기기록 재료로서 주목받아 왔었다[1]. BaM 입자도포형태체는 이미 선진국에서 산업화를 시작했고, BaM계 박막매체도 연구되고 있다. A. Morisako 등은 Ba-ferrite 자성박막을 rigid disk 형태로 만들어 자기기록 특성을 측정한 결과 자기기록 밀도  $D_{90}$ 이 약 190 kfrpi에 이른다고 보고하여 고밀도 자기기록 재료로서의 가능성을 제시하였다[2]. 이때 BaM 자성

박막의 자기적 특성은  $H_{ci}$ 이 1.2 kOe,  $M_c$ 는 300 emu/cc 각형비는 0.6,  $\Delta\theta_{90}$ 이 4.8°이었다. 이밖에 H. Nakamura 등은 BaM 자성박막이 광자기 기록재료로서도 유망하다고 보고하고 있다[3].

그런데 지금까지의 BaM 자성박막에 대한 연구가 모두 산화물 타겟트를 사용하고 투입 전원으로 RF를 사용하는 스파터링 방법을 이용하였으며 최우수 자성을 나타내는 증착속도도 10-50 A/min로 매우 낮았다[3~5]. 이러한 증착속도로 일반적으로 자기기록 재료로 사용되고 있는 0.2-0.4  $\mu$ m 두께의 BaM 박막을 제조하기 위해서는 1~8 시간 정도의 증착시간을 필요로 하게 되는 문제점을 갖고 있었다. 한편 c축이 기판에 수직으로 배향되어 자기적 특성이 우수한 BaM 박막을 성막시키기 위해서는 열산화된 Si wafer를 기판으로 사용할 경우 650 °C 이상 690 °C까지의 높은 기판 가열 온도를 필요로 하는 문제점도 있었다[6, 7]. 따라서 BaM 자성박막의 실용화를 위해서는 증착속도를 높이고 기판 가열온도를

낮추는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 대향 타겟형 스파터링기를 사용하고 타겟으로 BaO + Fe의 복합 타겟트를 사용하며 스파터 가스로 50 %Ar + 50 %O<sub>2</sub>를 사용하는 반응성 스파터링 방법으로 피착속도를 높이기 위하여 또한 씨앗층을 사용한 이중박막법으로 기판 가열 온도를 낮추는 방법에 대하여 연구하였다. 씨앗층의 구조와 우선 배향이 BaM의 미세조직과 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 씨앗층으로는 hcp구조를 가지며 c축이 배향된 ZnO 박막, (104)가 우선 배향된 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막, fcc 구조를 가지면서 (111)이 우선 배향된 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 선택하였다.

## II. 실험 방법

그림 1은 본 실험에서 BaM 박막 및 씨앗층으로 사용한 ZnO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 제조에 사용한 대향 타겟형 스파터링기의 모식도를 보인 것이다. 타겟트는 BaO와 Fe 분말을 mole 비로 1:12가 되도록 칭량 후 불 밀을 사용하여 10시간동안 혼합한 다음 0.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형 압분하여 압분체를 만들어서 2×10<sup>-3</sup> torr의 진공에서 1300°C 2시간동안 소결하여 제조하였다. 제조된 타겟트는 silver paste를 사용하여 cathode에 접착시켰다. 기판은 1000°C에서 10시간동안 대기중에 산화시킨 Si wafer를 사용하였으며 기판의 온도는 열전대를 기판 표면에 접착시켜 측정하였다. 기판은 lamp heater를 사용하여 가열하였다. 표 I 은 BaM 자성박막을 성막시키기 위한 스파터링 조건을 보인 것이다.

피착된 박막의 두께는 촉침법이나 SEM에 의한 단면 관찰법으로 측정하였는데 촉침법에 사용한 촉침기는 Sloan Daktak III로 분해능은 50 Å이었다. 스파터 증착된 BaM 박막의 결정화 여부 및 우선 배향을 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였으며 BaM 박막의 c축 배향 정도는 다음의 f<sub>c</sub>를 구하여 측정하였다[8].

$$f_c = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

여기서,  $P = \frac{\sum I(001)}{\sum I(hkl)}$ : 박막

$P_0 = \frac{\sum I(001)}{\sum I(hkl)}$ : 분말

BaM 박막의 자기적 특성은 V. S. M.을 사용하였는데 사용한 기기는 Toei사의 model VSH-5였다.

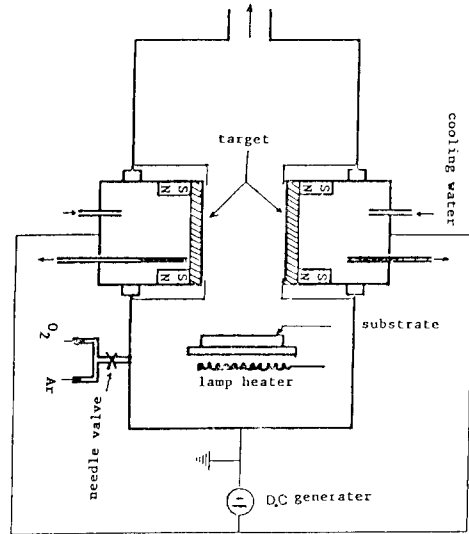


Fig.1. Schematic diagram of facing target sputtering unit.

Table I. Sputtering conditions for BaM thin films.

P <sub>back</sub>	less than 5 × 10 <sup>-6</sup> Torr
P <sub>sputter</sub>	2 × 10 <sup>-3</sup> Torr
sputter gas	50% Ar + 50% O <sub>2</sub>
T <sub>substrate</sub>	600°C
Input power	470V × 0.2DCA
Film thickness	0.4 μm

## III. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 본 실험에서 씨앗층으로 사용한 ZnO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>박막의 X-선 회절패턴을 보인 것이며 표 II는 이 씨앗층을 성막하기 위한 스파터링 조건을 보인 것이다.

이 그림으로부터 ZnO씨앗층의 경우 (101), (100)의 매우 약한 회절피크가 보이지만 매우 강한 (002)의 회절 피크로부터 (002)면이 강하게 우선배향되어 있음을 알 수 있으며 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우도 각각 (104)와 (111)면이 강하게 우선배향되어 있음을 알 수 있다.

Table II. Sputter conditions for seed layers.

condition seed layer	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
P <sub>back</sub>	less than $5 \times 10^{-6}$ torr	"	"
P <sub>sputter</sub>	$2 \times 10^{-4}$ torr	$2 \times 10^{-4}$ torr	$3 \times 10^{-3}$ torr
sputter gas	50% Ar + 50% O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
I <sub>sputter</sub>	0.2 A	0.3 A	0.1 A
V <sub>sputter</sub>	600 V	600 V	600 V
T <sub>substrate</sub>	300 °C	250 °C	300 °C
Film thickness	0.4 $\mu$ m	0.4 $\mu$ m	0.37 $\mu$ m

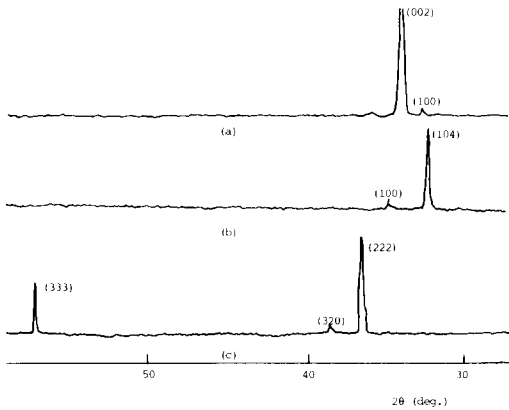


Fig.2. XRD diagram of seed layers  
((a) ZnO, (b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

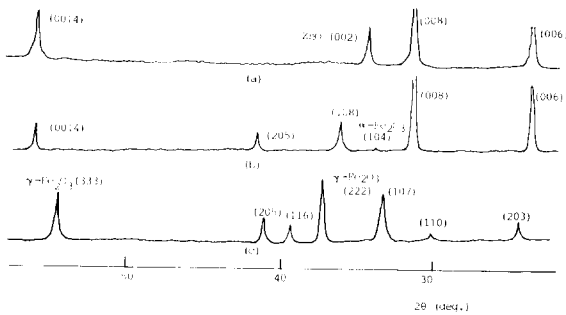


Fig.3. XRD diagram of seed layer/BaO thin films  
((a) ZnO, (b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

그림 3은 그림 2에서 보인 ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨앗층상에 BaO + Fe 타겟트를 사용한 반응성 스퍼터링

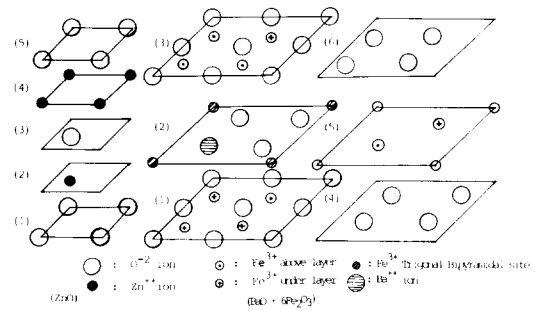


Fig.4. Layer sequence of ZnO and BaM.

터링 방법으로 BaM 박막을 피착시켜 만든 2층박막의 X-선 회절 실험결과를 보인 것이다. 기판 가열온도는 600 °C이었다. 이 그림으로부터 hcp구조를 가지며 c-축이 기판에 수직인 ZnO 씨앗층을 사용한 2층박막의 경우 ZnO (002) 피크 이외에는 BaM의 (006), (008), (0014) 피크만이 검출되어 극히 c-축 배향성이 우수함을 알 수 있으며 hcp구조를 가지나 (104)면이 우선 배향된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨앗층의 경우는 BaM의 (006), (008), (0014) 피크 이외에 (108), (205) 피크도 발견됨을 알 수 있다. 한편 fcc구조를 갖는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨앗층의 경우에는 BaM의 (203), (110), (107), (116), (205) 등의 피크가 검출되었으며 c-축의 배향은 전혀 없었다. 이상의 결과로부터 BaM 2층박막에서 씨앗층은 BaM과 같은 hcp구조를 갖고 c-축이 기판에 수직으로 배향될수록 적절함을 알 수 있다. c-축이 배향된 ZnO 씨앗층상에 c-축이 배향된 BaM이 잘 성장하는 현상은 각 결정의 적층구조를 비교함으로써 설명될 수 있을 것으로 생각된다. 그림 4는 ZnO과 BaM의 적층구조를 보인 것이다. ZnO의 a가 3.24 Å 이고 BaM의 a가 5.90 Å 이므로 전하중성도

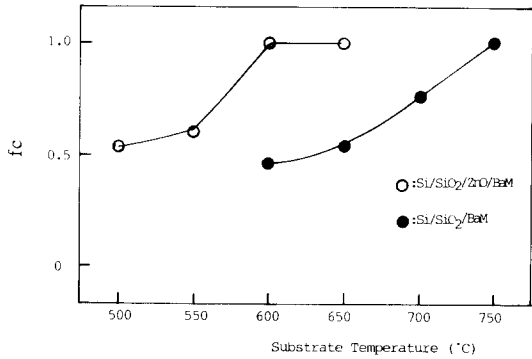


Fig.5.  $f_c$  of Si/SiO<sub>2</sub>/BaM and Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO/BaM thin films as a function of substrate temperature.

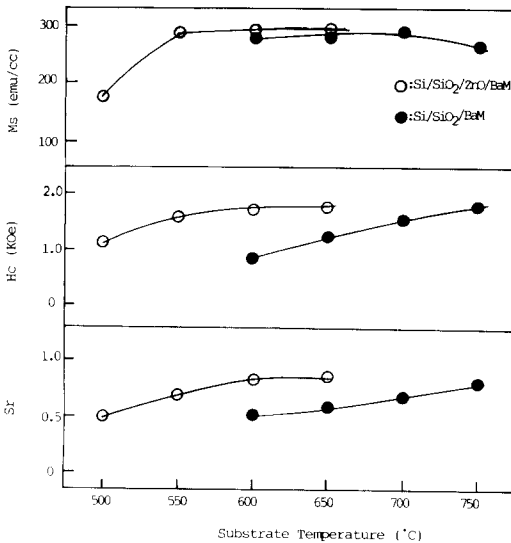


Fig.6. Magnetic properties of Si/SiO<sub>2</sub>/BaM and Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO/BaM thin films as a function of substrate temperature.

(electric charge neutrality)을 고려하지 않고 원자위치만 생각할 때 3.24 Å의 2배수가 6.48 Å으로 BaM의 5.9 Å에 비하여 크며 9.8% 정도 차이를 보여서 일반적으로 알려진 에피택시조건인 4% 정도 격자상수 차이보다 크기 때문에 에피택시성장이 가능할 지는 확실하지 않다. 전하중성도를 고려해보면 산소의 전하가 2가이므로 그 위에 Zn이온이 적층되면 만족시킬 수 있다. 예를 들면

그림 4의 ZnO (2), (4)층에 BaM (2), (6), (8), (12)층이 성장하는 경우이다.

그림 5는 기판가열온도 변화에 따른 Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO/BaM 2층박막과 Si/SiO<sub>2</sub>/BaM박막의 c-축배향정도를  $f_c$ 값으로 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 기판으로 ZnO 씨앗층을 사용한 경우나 열산화된 Si-wafer를 사용한 경우 모두 기판가열온도가 높아짐에 따라 피착된 BaM의 c-축 배향도가 높아짐을 알 수 있다. 스파터링 중착시 기판가열온도 상승에 따라 결정립들이 특정 배향성을 갖는 현상, 예를 들면 본 실험처럼 hcp구조를 갖는 박막의 경우 c-축이 기판에 수직하게 배향되는 현상은 일반적으로 잘 알려져 있으며 그 주된 원인은 표면에너지를 낮추기 위하여 최초밀면이 우선 성장하기 때문으로 설명되고 있다[8]. 그림 5에서 BaM이 완전한 c-축 배향을 갖는 기판가열온도가 ZnO씨앗층을 사용한 경우에는 600°C이고 Si-wafer를 기판으로 사용한 경우 750°C로 150°C 정도 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 ZnO 씨앗층의 경우 ZnO가 c-축으로 배향되어 있어서 기판에 도달한 스파터 입자가 쉽게 c-축 배향을 가지나 열산화된 Si-wafer기판의 경우는 증착초기에 무작위 방위의 initial layer가 생성되기 때문에[7] 최초밀면에 스파터 입자가 피착되기 위해서는 높은 활동도(mobility)가 필요하기 때문에 기판온도가 높아져야 되는 것으로 생각된다.

그림 6은 그림 5에서 보인 Si/SiO<sub>2</sub>/ZnO/BaM과 Si/SiO<sub>2</sub>/BaM 자성박막의 기판가열온도 변화에 따른 자기적 성질의 변화를 보인 것이다. ZnO/BaM 2중박막의 포화자화값은 기판온도 500°C에서는 183 emu/cc의 낮은 값을 보였으나 기판온도가 높아짐에 따라 증가하여 550°C 이상에서는 약 295 emu/cc의 거의 일정한 값을 보이고 있으며 보자력과 각형비는 기판온도가 높아짐에 따라 지속적으로 증가하고 있다. Si/SiO<sub>2</sub>/BaM의 경우 포화자화값은 600°C에서 700°C까지는 290 emu/cc 정도의 일정한 값을 보였으나 750°C에서는 250 emu/cc로 낮아졌으며 보자력과 각형비값은 기판온도 상승과 함께 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 BaM박막의 포화자화값은 300 emu/cc이하의 값을 보여서 BaM단결정의 391.6 emu/cc보다는 낮은 값을 보였는데[10] 이는 BaM박막의 경우 국부적으로 화학양론적 조성에서 벗어나거나 스파터가스의 혼입에 의한 기공이나 결함에 기인하는 것으로 판단되며 다른 연구자들의 경우도 280-320 emu/cc값을 보고하고 있다. 기판온도가 500°C인 ZnO/BaM 이중박막의 포화자화값이 182 emu/cc로 낮은 것은 기판온도가 낮아서 비정질성분이 많았거나 화학

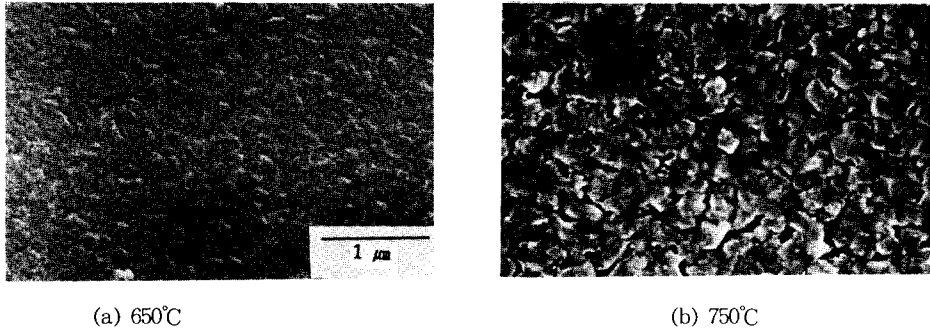


Fig.7 Surface appearance of BaM film deposited at(a) 650 and (b) 750°C

양론조성에 이르지 못했기 때문일 것으로 추정된다. 즉, 스파터 기체상태에서는 Ba, Ba<sup>+</sup>, Fe, FeO, Fe<sup>+</sup>, O, O<sup>+</sup>의 형태로 존재하며[11] BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성은 기관표면에서 형성되기 때문에 기관온도가 높아야 표면확산이 충분하기 때문이다.

기관가열온도가 750°C인 Si/SiO<sub>2</sub>/BaM박막의 포화자화값이 250 emu/cc로 낮아지는 현상은 기관온도가 높아짐에 따라 박막에 기공이 생성되어 충전율이 낮아짐에 기인하는 것으로 생각된다. 그림 7은 기관온도가 650°C와 750°C인 BaM박막의 표면조직을 보여주는 SEM조직사진인데 이 사진으로부터 기관온도가 650°C인 시료에 비하여 750°C인 시편에는 칼럼(column) 경계에 많은 기공을 포함하고 있음을 알 수 있다.

기관온도가 높아짐에 따라 BaM박막의 보자력과 각형비가 증가하는 현상은 그림 5에서 보인 바와 같이 기관온도가 상승함에 따라 BaM의 c-축 배향성이 향상되는 현상으로 설명될 수 있다. hcp구조를 갖는 BaM의 K<sub>1</sub>값은 3.2×10<sup>6</sup>erg/cm<sup>2</sup>이고[12] K<sub>2</sub>값은 무시할 정도로 작아서 c-축이 자화용이 축이 된다[13, 14]. 따라서 Stoner 등이 제안한 회전자화 이론에 따르면[15] c-축이 기관에 수직으로 배향될수록 큰 보자력과 각형비를 갖게 되며 완전히 수직으로 배향될 경우 보자력 H<sub>c</sub>=2K<sub>1</sub>/M<sub>s</sub>이 되어, 약 1700 Oe의 값을 가지며 각형비는 1이되게 된다. 그런데 이 이론은 자기적으로 격리된 단자구에 적용되는 것으로 본 실험과 같이 연속자성박막에서는 그 격리가 얼마나 되어 있는지 알 수 없기 때문에 직접적용은 어렵다. 이 밖에 박막의 미세조직, 예를 들면 입경, column size도 보자력에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각하였다.

그림 8은 BaM + Fe의 복합타겟트를 사용하고 투입전력밀도를 1.6, 3.3, 5.1과 7.1W/cm<sup>2</sup> DC로 변화시켜가며 인가하여 ZnO/BaM박막을 성막시켰을 때 투입전력밀도 변

화에 따른 BaM박막의 증착속도를 보인 것이다. 이 그림에서 인가전력밀도가 1.6W/cm<sup>2</sup>(0.1A×450VDC)인 경우 BaM박막의 피착속도는 99 Å/min이었으며 인가전력밀도가 3.3 (0.2A×470V), 5.1 (0.3A×480V), 7.1 (0.4A×500V)W/cm<sup>2</sup> DC로 증가함에 따라 증착속도는 117, 178, 230 Å/min로 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 그림 8에서 보인 BaM 자

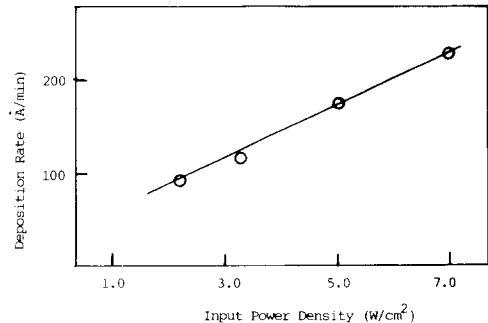


Fig.8. Deposition rate of BaM as a function of input power density

성박막의 자기적 특성은 포화자화 295 emu/cc 보자력 1.7kOe, 각형비 0.75의 거의 일정한 값을 보였는데 이로부터 수직자기기록에 적합한 BaM 자성박막을 230 Å/min의 증착속도로 피착시킬 수 있음을 알 수 있었는데 이 증착속도는 산화물 타겟트를 사용한 지금까지의 보고와 비교하여 증착속도가 거의 5-20배 정도 빠른 것이다.

#### IV. 결 론

스파터링 방법으로 BaO-Fe 복합 타겟트를 사용하고 50% O<sub>2</sub> + 50% Ar가스를 사용한 반응성 스파터링 방법

으로 고밀도 수직자기기록용 Ba-Ferrite 박막을 제조하는데 있어서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2층박막으로 BaM 박막을 제조하는 경우 BaM 박막의 우선배향성, 자기적 성질은 씨앗층의 결정구조와 우선배향성에 크게 영향을 받았는데 본 실험에서 사용한 c-축으로 우선배향된 ZnO, [104]축으로 우선배향된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [111]축으로 우선배향된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 씨앗층중에서 hcp 구조를 갖고 c-축이 수직으로 배향된 ZnO 씨앗층이 가장 우수한 배향성과 자기적 특성을 보였다.
2. 열산화된 Si-wafer를 기판으로 사용하여 성막시킨 BaM 자성박막이 완전한 c-축 배향성을 갖기 위해서는 750°C 정도의 기판가열온도가 필요하였으나 ZnO 씨앗층에 BaM를 성막시키는 경우에는 완전한 c-축 배향성을 갖기 위한 기판가열온도가 약 600°C로 150°C 정도 낮출 수 있었다.
3. 기판가열온도 ; 600°C, 투입전력밀도 ; 7.1/cm<sup>2</sup>, P<sub>sputter</sub> ; 2 × 10<sup>-4</sup> torr, sputter gas ; 50%O<sub>2</sub> + 230 Å/min의 증착속도로 성막할 수 있었다. 그런데 이 결과는 지금까지 보고된 산화물타겟트를 사용한 스퍼터방법에 비하여 자기적 특성은 거의 비슷하고 기판가열온도는 20°C 정도 낮으며 증착속도는 5-20배 정도 빠른 것이다.

## 참고 문헌

- [1] M. Naoe et. al., IEEE Trans. Magn., **17**(6), 3184 (1981).
- [2] A. Morisako et. al., IEEE Trans. Magn., **22**(5), 1146 (1986).
- [3] H. Nakamura et. al., J. Appl. Phys., **61** (8), 3346 (1987).
- [4] A. Morisaka et. al., IEEE Trans. Magn., **23**(1), 56 (1987).
- [5] Y. Kaneko et. al., Unpublished results.
- [6] 森迫昭光 et. al., 信學會, MR86-205 (1986).
- [7] A. Morisako et. al., J. Magn. Magn. Mater., **54**-57, 1657 (1986).
- [8] M. Matsuoka et. al., IEEE Trans. Magn., **18** (6), 1119 (1982).
- [9] R. F. Bunshah et. al., Deposition Tech. for Films and Coatings, Noyes Pub., New Jersey (1982) p. 132.
- [10] A. Morisako et. al., IEEE Trans. Magn., **23** (1), 56 (1987).
- [11] B. T. Shirk et. al., J. Appl. Phys., **40**, 1294 (1969).
- [12] 나종갑, 이택동, KIST 보고서, U54-3780-1 (1989) pp. 69-80.
- [13] E. P. Wohlfarth, Ferromag. Materials, Vol. **3**, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1982) p. 132.
- [14] E. P. Wohlfarth, Ferromag. Materials, Vol. **3**, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1982) p. 329.
- [15] B. D. Cullity, Int. to Mag. Materials, Addison Wesley Pub. Co., Massachusetts (1972) pp. 212-215.
- [16] E. C. Stoner et. al., Phil. Trans. Roy. Soc., A-**240**, 599 (1948).

# Effects of Seed Layers on Formation of Barium Ferrite Thin Films and Their Magnetic Properties

J. G. Na and T. D. Lee

*Korea Institute of Science and Technology*

S. J. Park

*Seoul National University*

(Received 17 September 1991)

Barium ferrite thin films were reactively deposited with Fe and BaO composite targets by a facing tergets sputtering unit. When thermally oxidized silicon wafers were used as substrates, minimum substrate heating of 750°C was necessary for the perfect c-axis alignment in barium ferrite films. To lower the critical substrate temperature for the good c-axis alignment, such seed layers as ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were tested. The excellent c-axis alignment of BaM was obtained at a substrate temperature of 600°C on ZnO seed layer whose (002) plane was parallel to the substrate surface. The magnetic properties of the BaM film showed saturation magnetization of 295 emu/cc, perpendicular coercivity of 1.7 kOe and squareness of 0.75. Optimum deposition rate of 230 Å/min was obtained with the composite target and this was 5 to 20 times higher than those of other investigators with oxide targets.