

Sol-gel 법에 의한 Co-Zn Ferrite 박막의 제조와 자기 특성에 관한 연구

이승화 · 양계준 · 류연국

충주대학교 전자공학과, 충주 380-702

안성용 · 김철성 *

국민대학교 물리학과, 서울 136-702

(2001년 3월 20일 받음, 2001년 6월 25일 최종수정본 받음)

Sol-gel법을 이용하여 $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 박막을 제조하였다. 성장한 박막의 구조 및 자기적 성질에 관하여 x-선 회절분석기(XRD), atomic force microscopy(AFM) 및 Auger electron spectroscopy(AES), 진동시료자화측정기(VSM)을 이용하였다. Co-Zn 페라이트 박막의 경우, 400 °C 이상의 열처리 온도에서 단일상의 spinel 구조만을 가지고 있으며, 아무런 방향성이 없이 성장함을 나타내고 있다. 열처리 온도가 600 °C 이하에서 성장된 박막 표면의 거칠기는 3 nm 이하였으며, 형성된 입자의 크기는 약 40 nm 이하임을 알 수 있었다. 또한, 400 °C에서 열처리한 경우 기판에서 Si이 Co-Zn 페라이트 박막내로 확산이 거의 나타나지 않았으나, 800 °C에서 열처리한 경우 계면에서 기판과 박막의 상호 확산을 확인할 수 있었다. 제작한 박막은 외부 자기장의 방향과는 무관한 등방성의 자기적 특성을 보이며, 최대 보자력은 600 °C에서 열처리한 자성박막이 약 1,900 Oe를 가짐을 알 수 있었다.

주제어 : Sol-gel법, Co-Zn 박막, AFM, Auger

I. 서 론

CoFe_2O_4 는 60-80 emu/g의 포화자화와 1,000-3,000 Oe 정도의 높은 보자력을 가지고 있고, 충분한 크기의 경도를 가짐으로 고밀도 정보저장을 위한 모든 조건을 갖춘 물질이다[1, 2]. 그러나 CoFe_2O_4 의 경우 사용 시간이 길어짐에 따라 기록 특성이 나빠지는 단점이 있으며, 이러한 단점은 열적 불안전성에 기인한 Co^{2+} 이온의 격자자리 이동으로부터 비롯된다[4]. 이러한 단점을 보완하기 위하여 세라믹스 분말제조에 의해 Co^{2+} 이온의 일부를 다른 이온으로 치환한 페라이트에 대한 자기적 성질에 대하여 다양하게 연구가 진행되고 있다[5]. 그러나 광자기 혹은 고밀도 정보저장용 매체와 같은 실질적 응용을 위하여 주로 사용되고 있는 진공증착 방법과는 다른 sol-gel 법을 이용하여 박막을 제조하였다. Sol-gel 법을 이용하여 박막을 제조하면 결정화 과정의 온도를 낮출 수 있는 장점이 있으며, 또한 직접 합성법에 의한 세라믹분말에 비하여 작은 크기 입자의 형성이 가능하므로, 고밀도 정보저장을 위한 매체의 제작에 필요한 나노 크기의 입자를 얻을 수 있다. 최근 Ba 페라이트 박막의 제조와 CoFe_2O_4 초미세 분말의 제조를 위한

sol-gel법이 소개되었으나[6, 7] sol-gel 법을 응용한 Co-Zn 페라이트 자성박막의 제조에 관해서는 비교적 연구가 활발히 진행되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 sol-gel 방법을 이용한 Co-Zn 페라이트 박막의 제조법에 관하여 소개하고, 제조한 박막의 자기적 성질과 구조적 성질에 관하여 x-선 회절분석기(XRD), atomic force microscopy (AFM), auger electron spectroscopy(AES) 및 진동시료자화측정기(VSM)를 이용하여 박막의 결정상태 및 표면 거칠기 상태와 자기적 성질에 관하여 연구하였다.

II. 실험방법

Co-Zn 페라이트 박막의 제작을 위하여 sol-gel 방법을 사용하였으며, 상세한 시료합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 시료합성에 사용한 시약은 Aldrich사의 순도 99.99% 이상의 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 적정당량비로 혼합하여 ethylene glycol을 용매로 80 °C에서 24시간 자석교반기를 이용하여 균질한 sol 용액을 제조하였다. 박막시료의 제작을 위하여 준비된 sol 상태의 용액을 열산화한 Si 기판 위에 3,000 rpm의 속도로 30동안 spin-coating 하여 산화 Si 박막 위에 페라이트 박막을 형성할 수 있었다. 실험에 사용한 모든 기판

*Tel: 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

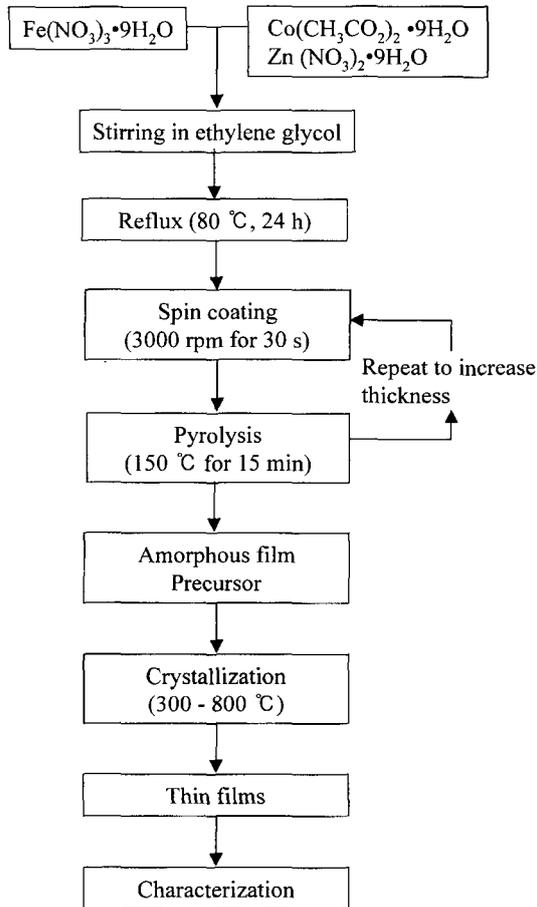


Fig. 1. Preparation of Co-Zn ferrite thin films.

(SiO₂/Si)은 사용하기 전에 반도체공정에 사용되고 있는 표면세척법을 이용하여 불순물을 제거하였다[8]. Spin-coating한 박막은 150 °C에서 15분간 건조하였으며, 1,000 Å 전후의 적당한 두께를 위하여 coating 횟수를 반복하였다. Coating한 페라이트 박막은 300~800 °C에서 2시간 동안 공기 중에서 열처리하였다. 열처리한 박막의 표면의 거칠기 상태와 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert 3710 x-선 회절분석기(Cu-K α) 및 Park Science사의 AutoProbe CP Research 모델을 이용하여 AFM 분광 실험을 이용하였으며, SiO₂/Si층과 Co-Zn 페라이트층 사이의 계면에서 확산을 확인하기 위하여 박막의 깊이에 따른 AES depth profile 분석을 VG사 Escalab 210 모델을 사용하여 수행하였다[9]. 또한 LakeShore사의 7300 모델을 이용하여 VSM을 통한 열처리 온도변화에 따른 수평과 수직방향에 대한 Co_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ 박막의 포화자화

및 보자력 등을 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Co_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 300 °C에서 열처리한 경우 peak가 전혀 나타나지 않았으나, 400 °C 이상의 Co-Zn 페라이트 박막의 모든 peak는 단일상의 spinel 구조로 성장하였음을 알 수 있었다. 또한, 성장된 박막은 기판에 대한 아무런 방향성을 가지지 않음을 보이고 있다. 다시 말해, 성장된 기판에서는 비정질 혹은 다른 형성물질에 의한 상의 형성이 없음을 알 수 있다. 또한, 열처리 온도가 증가함에 따라 x-선 회절선의 선폭이 좁아져 Co-Zn페라이트의 입자가 점점 커져 감을 알 수 있었다. 열처리 온도별 평균 입자크기를 구하기 위해 Scherrer 공식[10]

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1)$$

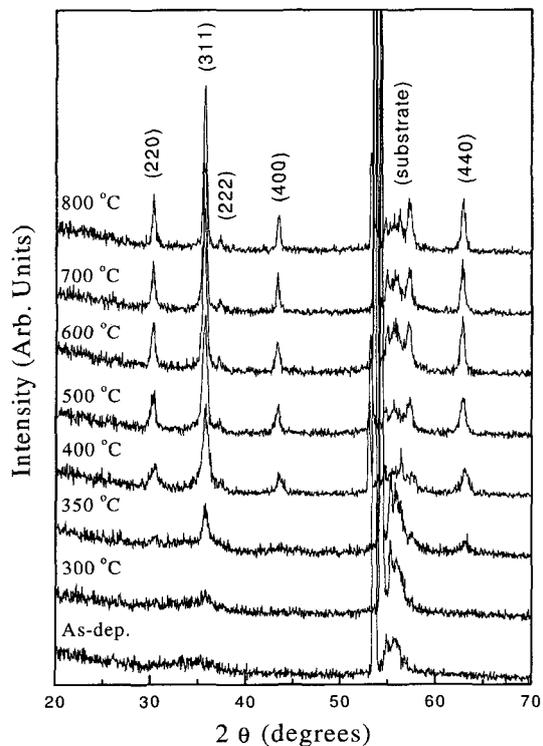


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of thin films annealed at various temperatures for 2 h.

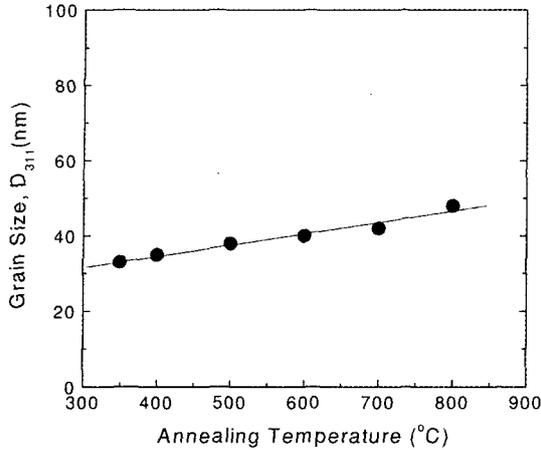


Fig. 3. Annealing temperature dependence of grain size estimated from broadening of x-ray diffraction peak of (311).

을 이용하였으며(여기서, t : 결정립의 크기, λ : x-선 회절에 사용된 파장, B : 주 peak (311)의 반치폭, θ_B : 주 peak (311)의 회절각도), 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 400 °C에서 열처리한 경우 입자의 크기가 35 nm이었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하였으며 600 °C에서 열처리한 경우의 입자크기는 대략 40 nm로 나타났으며, 600 °C 이상의 고온에서 열처리한 경우에도 입자크기는 48 nm 이하로 나타났다. 박막의 표면상태에 관한 측정을 위하여 AFM을 사용하였으며, 600 °C에서 열처리한 박막의 AFM 이미지를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 측정된 표면의 거칠기는 3~5 nm 크기였으며 Fig. 4(b)에 열처리 온도에 따라 측정된 표면의 거칠기를 나타내었다. Fig. 5는 각각의 온도 영역에서 열처리된 박막 시료의 sputter time에 따른 AES depth profile 분석 결과이다. 400 °C에서 열처리된 박막은 깊이 변화에 따라 시료의 조성이 거의 일정함을 보이고 있으나, 800 °C의 고온 영역에서 열처리된 박막은 깊이 변화에 따라 시료의 조성이 변화함을 알 수 있다. 이는 SiO₂/Si 기판층으로부터 Si이 확산됨으로 인하여 Co-Zn 페라이트층과의 계면이 불분명해짐으로 설명할 수 있다. 한편 열처리 온도변화에 따른 실리콘 기판과 Co-Zn 박막의 계면에서 상호확산 반응이 심각하게 발생함을 볼 수 있다. 이와 같은 기판과 박막의 계면에서의 상호확산 반응은 결과적으로 계면의 불안정성을 유발하여 박막내 조성의 불일치, dead layer의 발생 및 미세구조 특성에 영향을 미쳐 보자력등과 같은 박막의 자성 특성 등 최종 물성 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 계면에서의 상호확산 반응을 제어하기 위하여 적

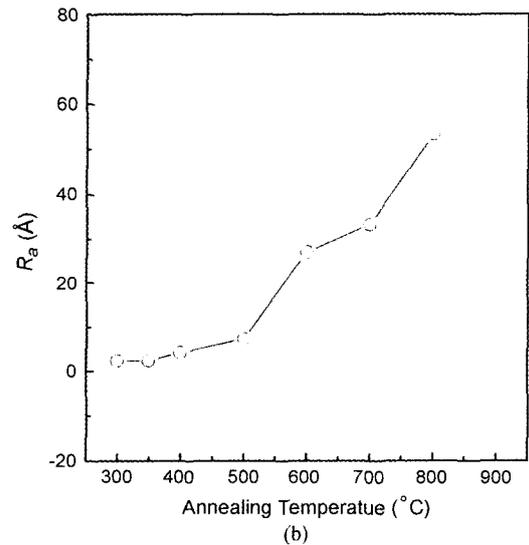
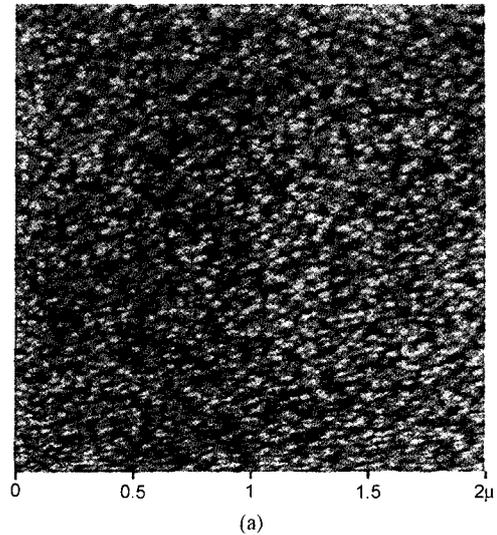


Fig. 4. (a) Atomic force microscope image of the film surface annealed at 600 °C. (b) Dependence of surface roughness on annealing temperature for Co-Zn ferrite thin films.

절한 확산 방지막의 도입이 필수적임을 알 수 있다 [11].

제작한 박막의 자기적 특성을 측정하기 위하여 VSM을 이용하여 상온에서 박막에 수직과 수평방향에 대하여 외부 자기장을 변화하며 측정하였다. Fig. 6은 600 °C에서 열처리한 박막의 자기이력곡선으로서 외부자기장을 10 kOe 인가하여 자성박막의 수직 및 수평방향으로 측정된 실험 결과이다. 그림에서 수직방향으로 가한 후 측정된 자화값은 demagnetization field를 보정하지 않은 값이다. Fig. 6의 결과로부터 수직과 수평의 보자력이 모두 약 1,900 Oe

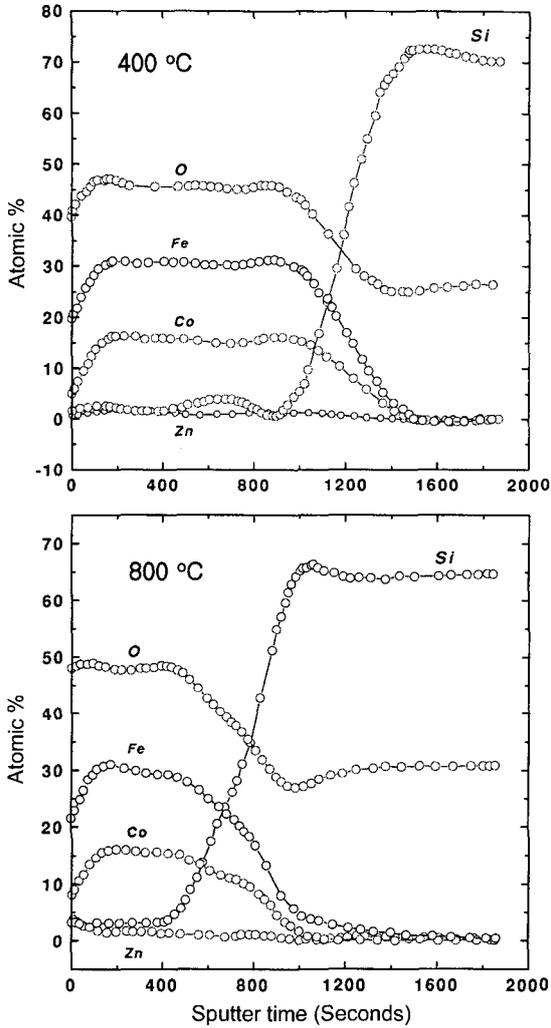


Fig. 5. Auger spectroscopy depth profile of Co-Zn ferrite thin films coated on SiO₂/Si(100) substrate as a function of sputtering time.

로 측정되었다. 이는 페라이트 박막이 특정한 방향성을 가지고 성장하지 않았으므로 페라이트 박막의 자화용이축이 임의의 방향에 위치하고 있기 때문이라고 생각된다. Fig. 7 은 10 kOe의 외부자기장을 가하여 측정한 열처리 온도 변화에 따른 자성박막의 포화자화와 수직방향으로 보자력을 측정하여 나타낸 결과이다. 보자력의 측정 결과 열처리 온도에 따라 급격히 증가하여 600 °C에서 1,900 Oe로 최대값을 나타냈으며, 이는 spin-coating으로 제작하여 600 °C에서 열처리한 CoFe₂O₄ [12]의 보자력보다 증가함을 알 수 있었다. 또한, 열처리한 박막의 포화자화는 저온에서 열처리를 할 경우 계속적으로 증가하지만, 열처리 온도가

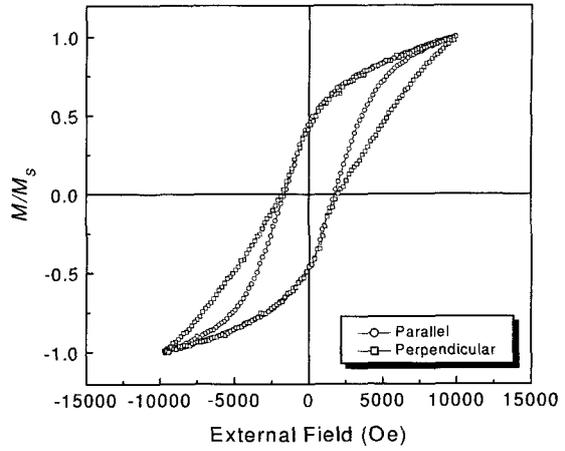


Fig. 6. In-plane and perpendicular hysteresis loops of the thin film fired at 600 °C.

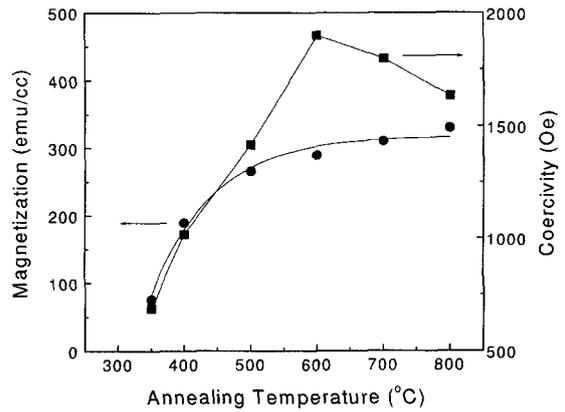


Fig. 7. Changes of saturation magnetization and coercivities measured at perpendicular direction on annealing temperatures for Co-Zn ferrite thin films.

600 °C 이상에서 포화자화는 더 이상 열처리 온도에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이상의 실험결과로부터 고찰한 결과 sol-gel법을 이용한 Co_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ 박막의 성장을 위한 최적의 열처리 온도는 600 °C 근방으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구를 통하여 sol-gel 방법을 이용한 Co_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ 박막의 제조와 미세구조 및 자기특성에 관하여 연구하였다. 성장한 박막은 400 °C 이상의 열처리 온도에서 순수한 spinel 구조의 단일상만을 가지고 있음을 확인할 수 있었으며, 또한 성장한 박막이 아무런 방향성을 가지고 있지

않음을 확인할 수 있었다. 박막의 표면 거칠기는 열처리 온도가 600 °C 이하에서는 3 nm 이하의 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 자기적 성질에 관한 측정 결과로부터 자성박막이 등방성(isotropic)임을 알았다. 또한, 보자력은 박막의 열처리 온도의 함수로 나타나 박막의 열처리 온도가 높아짐에 따라 보자력이 600 °C까지 증가하였으며, 이때 최대 보자력은 1,900 Oe를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(97-0702-0401-5)의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] J. Ding, Y. J. Shi, and S. Wang Appl. Phys. Lett. **77**, 3621 (2000).

[2] X. Sui and M. K. Kryder, Appl. Phys. Lett. **63**, 1582 (1993).

[3] F. X. Cheng, J. T. Jia, Z. G. Xu, C. H. Yan, L. Y. Chen, and H. B. Zhao, J. Appl. Phys. **86**, 2727 (1999).

[4] M. P. Sharrock, IEEE Trans. Mag. **25**, 4374 (1989).

[5] C. S. Kim, Y. S. Yi, K. T. Park, and J. G. Lee, J. Appl. Phys. **85**, 5223 (1999).

[6] A. Morisako, M. Matsumoto and T. Haeiwa, J. Magn. Soc. Jpn. **15**, 903 (1991).

[7] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Munoz and M. Mikhov, J. Magn. Mater. **162**, 331 (1996).

[8] S. K. Ghanhi, VLSI Fabrication Principles (Silicon and Gallium Arsenide), John Wiley & Sons, (New York, 1983), pp. 517-520.

[9] S. Y. Bae, H. J. Jung, C. S. Kim, and Y. J. Oh, J. De Phys. IV **8**, 261 (1998).

[10] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Co. (1978), pp. 102.

[11] 심인보, 오영제, 최세영, 한국자기학회지, **9**(6), 306 (1999).

[12] J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, C. S. Kim, J. Appl. Phys. **84**, 2801 (1998).

Fabrication and magnetic properties of Co-Zn ferrite thin films prepared by a sol-gel process

Seung Wha Lee, Kea Joon Yang, and Yeon Guk Ryu

Department of Electronics Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

Sung Yong An and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 20 March, 2001, in final form 25 June, 2001)

Co-Zn ferrite thin films grown on thermally oxidized silicon wafers were fabricated by a sol-gel method. Magnetic and structural properties of Co-Zn thin films were investigated by using x-ray diffractometer (XRD), atomic force microscopy (AFM), auger electron spectroscopy (AES) and a vibrating sample magnetometer (VSM). Co-Zn ferrite thin films annealed at 400 °C presented have only a single phase spinel structure without any preferred crystallite orientation. Their surface roughness of Co-Zn ferrite thin films was shown as less than 3 nm and the grain size was about 40 nm for annealing temperatures over 600 °C. A moderate saturation magnetization of Co-Zn ferrite thin films for recording media was obtained in this study and there is no significant difference of their magnetic property with those external fields of parallel and perpendicular to planes of the films. The maximum value of the coercivity was obtained as 1,900 Oe for Co-Zn ferrite thin film annealed at 600 °C.

Key words : sol-gel method, Co-Zn ferrite thin films, AFM, Auger