

## 제조조건에 따른 TbFeCo 박막의 산화

문정탁 · 김명한 · 이동철

충북대학교 공과대학 재료공학과

The oxidation of TbFeCo thin films according to the deposition conditions

Jeong-Tak Moom, Myung-Han Kim, and Dong-Cheol Lee

Dept. of Materials Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763

**Abstract** The TbFeCo thin films were prepared by the magnetron sputtering system to investigate the effect of the base pressure, film thickness and pre-sputtering on the oxidation of the films by analyzing the change of magneto-optical properties and by AES depth profile. The films prepared by the facing targets sputtering system represented almost constant magneto-optical properties independent of the base pressure resulting from the short flight distance of the sputtered particles. Also, the thin TbFeCo films represented better perpendicular anisotropy as the films thickness increased with pre-sputtering. However, it was still needed a deposition rate higher than a certain critical deposition rate to obtain a perfect perpendicular anisotropy even at a very high film thickness.

### 1. 서 론

RE(rare-earth metal)-TM(transition metal) 박막은 오늘날 가장 우수한 광자기 기록매체 중의 하나로 알려져 있다<sup>(1-3)</sup>. 이러한 RE-TM 박막은 산소와의 강한 친화력을 갖고 있는 희토류 금속의 존재로 인해 박막 제조 중 산화로 인한 광자기적 특성이 민감하게 변화하여 목표로 하는 광자기적 특성을 일관성 있게 얻는 데 어려움을 주고 있다. 광자기 박막의 제조시 박막의 산화에 영향을 주는 제조 조건으로는 작업 진공도, 기판의 bias voltage, base pressure, pre-sputtering, 박막의 두께 및 deposition rate 등을 거론할 수 있고, 이중 작업 진공도<sup>(4)</sup> 및 bias voltage<sup>(5)</sup>에 대해서는 많은 연구가 있었으나 base pressure 및 pre-sputtering, 박막의 두께 및 deposition rate가 박막 내부의 산화에 미치는 영향에 대해서는 충분한 연구가 되어 있지 않은 상태이다. 그리하여 본 연구에서는 이러한 박막제조 조건들이 RE-TM 박막의 산화에 미치는 영향을 박막의 광자기적 특성 조사 및 산소 분석에 의해 조사하고자 했다.

### 2. 실험방법

박막 제조에는 다음과 같이 CMS(conventional magnetron sputtering system)와 FTS(facing targets sputtering system)<sup>(6-8)</sup> 두 가지가 사용되었다.

#### CMS에 의한 박막 제조

TbFeCo 타겟은 순도 99.9%, 두께 0.25mm, 지름 100mm인 Fe foil에 순도 99.9%인 Tb chip (0.25mm×8mm×12mm 8개)과 Co chip (0.5mm×5mm×10mm 4개와 0.5mm×5mm×5mm 4개)을 silver paste를 이용하여 Fe foil에 방사형으로 접착시킨 모자이크타겟을 이용하였다. 이때 기판은 현미경용 slide glass를 사용하였다.

박막 제조 장비로는 RF magnetron sputtering system을 이용하였다. 진공실의 base pressure는  $7.0 \times 10^{-7}$ Torr에서부터  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr까지 변화시키면서 원하는 base pressure에 도달하였을 때, 고순도의 Ar가스를 유입시켜 작업 진공도를 8.0mTorr로 유지하여 박막을 제조하였다. 이때 타겟과 기판과의 거리는 8.3 cm, 스퍼터링 power는 180W(deposition rate; 33nm/min)이었고, 1분간의 pre-sputtering을

행한 뒤 기관의 shutter를 열어 100nm의 두께로 TbFeCo 박막을 제조하였다.

#### FTS에 의한 박막의 제조

TbFeCo 타겟은 지름 100mm에 두께가 3mm인 순도 99.9%의 Fe target을 폭 10mm, 깊이 0.8mm로 십자형으로 가공한 후, 1mm×10mm×10mm의 Tb chip 6개와 중심에 0.5mm×10mm×10mm의 Co chip 1개와 가장자리에 0.5mm×5mm×10mm Co chip 4개를 십자형의 홈에 넣은 모자이크 타겟을 이용하였다. 기관은 현미경용 slide glass와 Corning glass 7059를 이용하였다. 서로 마주보고 있는 타겟과 타겟간의 거리는 10cm로 하였으며, 타겟의 중심점에서 기관까지의 거리는 8.5cm로 고정시켰다. Base pressure에 따른 광자기적 특성의 변화를 알아보기 위해 base pressure를  $6.0 \times 10^{-7}$ Torr에서  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr 영역까지 다양하게 변화시켰으며, 작업 진공도는 2.2mTorr로 고정시키고 1분간의 pre-sputtering을 행한 뒤 기관의 shutter를 열어 TbFeCo 박막을 제조하였다. 박막의 두께에 따른 광자기적 특성을 알아보기 위해서는 base pressure  $6.0 \times 10^{-7}$ Torr 스퍼터링 power 400W와 base pressure  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr 스퍼터링 power 160W의 조건에서 각각 1분간의 pre-sputtering을 행한 후 deposition time을 변화시키면서 TbFeCo 박막을 제조하였다.

#### 물성측정

TbFeCo 박막의 coercivity  $H_c$ 와 saturation magnetization  $M_s$ 는 시료진동형 자력계(VSM, vibrating sample magnetometer)를 이용하여 인가자기장을 10kOe까지 변화시키면서 측정하였다. 제조 조건에 따라 자화용이축이 변화하는 현상의 관찰은 인가자기장이 10kOe인 Torque magnetometer를 이용하였다. Kerr rotation angle  $\theta_k$ 는 polar Kerr hysteresis loop tracer를 이용하여 측정하였다. 이때 laser의 파장은 780nm, 최대 인가 자기장은 15kOe였으며, 측정시에는 박막 표면의 산화 영향을 피하기 위해서 기관에서 박막쪽으로 laser를 입사시켜 측정하였다. Pre-sputtering의 존재 여부에 따른 막내의 산소분포를 알아보기 위해 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용한 depth profile을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### Base pressure 변화에 따른 자기적 특성 변화

Base pressure의 변화는 박막 제조시 챔버 내 존재하는 초기 산소량이 다르다는 것을 의미한다. 이런 초기 산소량이 CMS와 FTS에서 TbFeCo 박막을 제조할 때 박막의 광자기적 특성에 얼마만큼 영향을 미치는지를 알아보았다. 그림 1은 CMS를 이용하여 TbFeCo 박막을 제조할 때 base pressure가 어떻게 자기적 특성에 영향을 미치는가를 나타낸다. 그림에서 보면 CMS에서 제조된 TbFeCo 박막은 base pressure가  $1.0 \times 10^{-6}$ Torr인 지점에서부터  $H_c$ 의 급격한 감소, 그리고  $M_s$ 의 급격한 증가가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 base pressure가  $1.0 \times 10^{-6}$ Torr이상인 조건에서 제조된 TbFeCo 박막들은 수직이방성을 갖지 못하고 면내 이방성을 갖는다는 것을 시사한다. 결국 CMS에서 제조된 박막은 base pressure에 따라 아주 급격한 자기적 특성의 변화를 가져오고 있음을 알 수 있다.

FTS에서 base pressure 변화에 따라 제조된

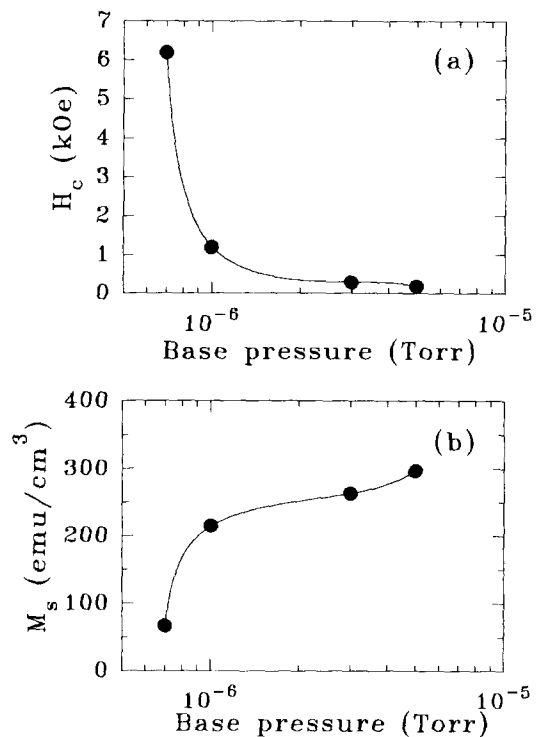


Fig. 1. Variance of (a)  $H_c$  and (b)  $M_s$  according to the base pressures in CMS.

TbFeCo박막의 광자기적 특성의 변화는 그림 2에 나타내었다. 여기서 실험이 행해진 base pressure 범위에서는 CMS에 의해 제조된 박막과는 달리 박막의 자기적 특성은 변화가 없었고, 또한 광학적 특성도 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 특히 FTS에서 스퍼터링 power가 200W일 때 deposition rate( $\sim 22\text{nm}/\text{min}$ )는 CMS에서 스퍼터링 power가 180W일 때의 deposition rate( $\sim 32\text{nm}/\text{min}$ )보다 분당 약 10nm가 느리지만 그 광자기적 특성은

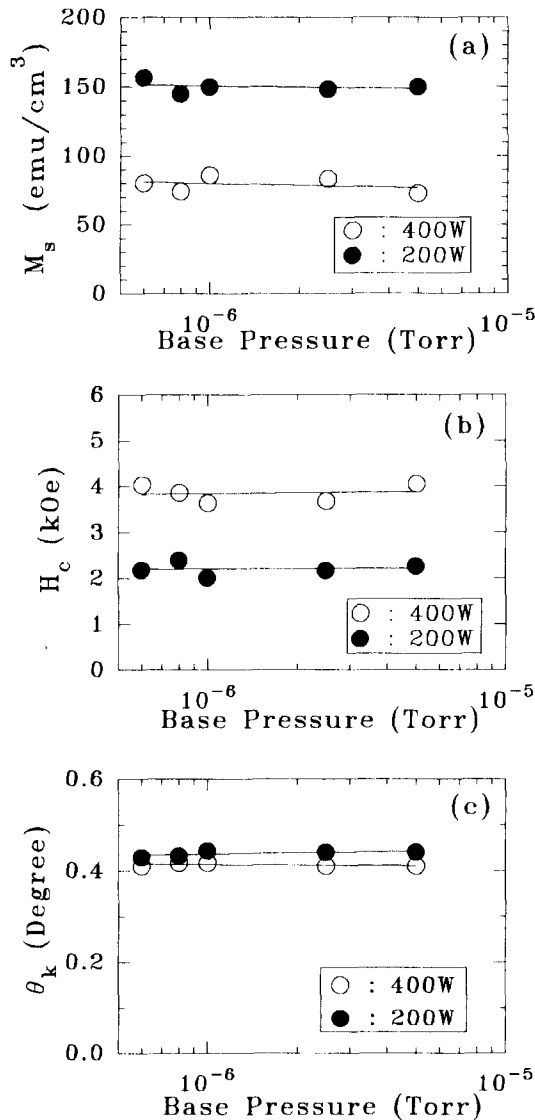


Fig. 2. Variance of (a)  $M_s$ , (b)  $H_c$ , and (c)  $\theta_k$  according to the base pressures in FTS.

base pressure에 따라 거의 변화가 없다. 이와 같은 결과는 FTS와 CMS의 서로 다른 스퍼터링 구조로써 설명될 수 있다. CMS의 경우는 타겟과 기판이 바로 마주보고 있어 스퍼터링 되어 나오는 입자의 이동거리가 길지만(본 연구의 경우 타겟과 기판 사이의 거리는 8.3 cm이다), FTS의 경우는 타겟과 타겟이 서로 마주보고 있고, 타겟의 측면에 기판이 존재하여 타겟의 가장자리에서 기판까지의 거리는 불과 3.5cm, 그리고 플라즈마가 형성되어 있는 부분과 기판과의 거리는 이보다 더욱 짧기 때문에 타겟에서 나온 입자들이 기판에 도달하는 이동거리가 CMS보다 훨씬 짧다. 이 짧은 이동 거리로 인해 입자의 산화가 억제되고 이 결과 base pressure에 따른 박막의 광자기적 특성이 거의 변하지 않는 것으로 사려된다. 위와같은 광자기 특성이 base pressure에 따라 크게 영향을 받지 않는 것과는 대조적으로 스퍼터링 power에 따라서는 모든 광자기적 특성이 변화하고 있음을 그림 2에서 알 수 있다. 스퍼터링 power가 400W에서 제조된 박막의 경우 그 성분 조성이  $\text{Tb}_{20}\text{Fe}_{63}\text{Co}_7$ 이고, polar Kerr hysteresis loop로부터 TM-rich에 위치함을 확인하였다. 한편, 스퍼터링 power가 증가함에 따라 박막내 Fe는 감소, Tb는 증가하고, 또한 내부 산화물이 감소함으로 이에따라 자기적 특성 및 광학적 특성이 변화하게 된다. 제조된 박막의 조성은 TM rich지역에 있으므로 자기적 특성의 경우에는 200W보다 400W에서 RE성분이 많으므로 전체 조성이 보상조성에 더욱 가까워져 큰  $H_c$ 와 작은  $M_s$ 를 보여주고 있다. 광학적 특성인  $\theta_k$ 는 TM성분에 따라 변하므로 스퍼터링 power가 400W인 경우보다 200W의 경우가 박막내 TM 조성이 많아  $\theta_k$  값이 높게 나왔다. 그러나 400W의 경우가 좁은 범위의 인가 자기장 변화에도 급격히 모멘트의 방향이 역전되는 현상을 보여 더욱 우수한 수직자화 형성됨을 확인할 수 있었다.

#### Pre-sputtering에 따른 광자기적 특성 변화

스퍼터링 초기에 챔버내 존재하는 산소 및 타겟의 불순물 영향을 알아보기 위해 FTS에서  $5.0 \times 10^{-6}$ 의 base pressure에서 pre-sputtering 과정을 1분간 행한 후 스퍼터링 power를 200W로 하여 제조된 TbFeCo 박막의

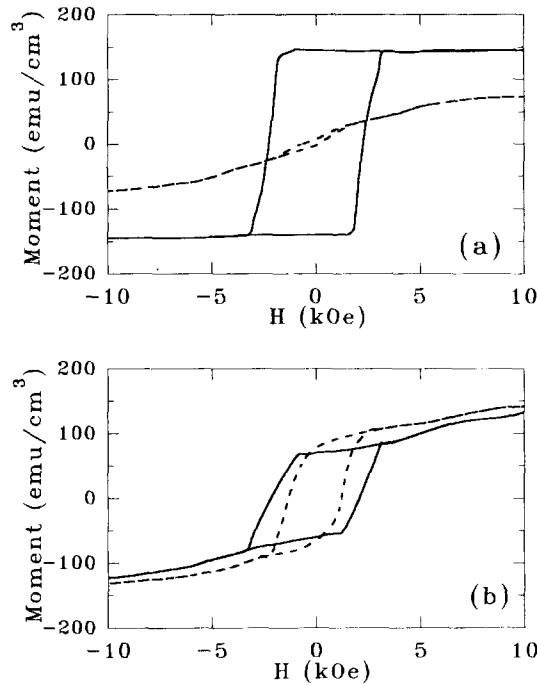


Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of the TbFeCo thin films according to the presence (a) and absence (b) of pre-sputtering.

magnetic hysteresis loop를 그림 3(a)에 나타내었고, pre-sputtering 과정없이 바로 기판에 TbFeCo 박막을 흡착시켰을 때 나타나는 magnetic hysteresis loop를 그림 3(b)에 나타내었다. 그림에서 실선과 점선은 각각 자기장을 박막면에 수직과 수평으로 가한 경우의 loop이다. Pre-sputtering 과정을 거쳐서 제조된 박막은 완전한 수직이방성을 가지고 있음을 알 수 있으나 pre-sputtering이 존재하지 않는 (b)의 경우는 수직이방성과 면내이방성이 혼재된 양상을 보여주고 있다. 그리고 그림 4의 Torque curve를 보면 (a)의 경우는  $0^\circ$ 와  $180^\circ$ 에서 curve의 급격한 변화가 나타나는 수직이방체의 전형적인 curve를 보여주고 있으나, (b)의 경우에는  $0^\circ$ 와  $180^\circ$  이외에  $90^\circ$ 와  $270^\circ$  근방에서 또 하나의 peak가 나타나고 전체의 curve 또한 smooth하게 나타나고 있다. 이는 박막의 일부분이 심한 산화가 일어나 면내이방성이 수직이방성과 함께 존재하고 있음을 나타내고 있다. 이 결과를 토대로 생각해보면 결국 성막의 과정에서 막내에 존

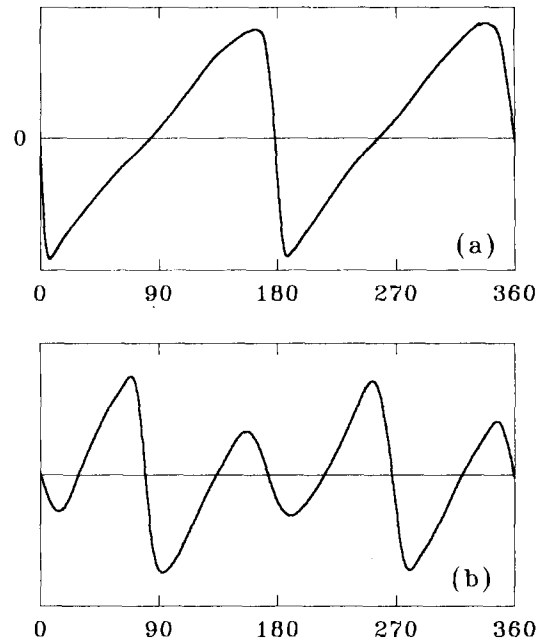


Fig. 4. Torque curves of the TbFeCo thin films according to the presence (a) and absence (b) of pre-sputtering.

재하는 산소는 스퍼터링 초기에 산화되어 면내이방성층을 형성함을 알 수 있다.

기판과 TbFeCo 박막 계면에서의 산화층에 의한 Kerr hysteresis loop가 변화되는 양상을 보기 위해 laser를 기판을 통과시켜 Kerr hysteresis loop를 측정하였으며, 그 결과는 그림 5에 나타내었다. Pre-sputtering을 하고 제조된 박막의 Kerr hysteresis loop(a)는  $0.44^\circ$ 의  $\theta_k$ 를 나타냈지만, pre-sputtering이 없이 바로 성막된 (b)의 경우는 VSM의 결과와는 달리  $H_c$ 가 나타나지도 않고 있으며, 또한 아주 작은  $\theta_k$ 를 가지는 Kerr hysteresis loop가 나타났다. 이는 pre-sputtering이 존재하지 않을 때에는 기판과 TbFeCo 박막의 계면에 두꺼운 면내이방성을 갖는 산화층이 형성되고 있음을 시사하는 것이며 이는 다음의 AES분석에 의해 알 수 있다. 그림 6은 pre-sputtering 유무에 따른 TbFeCo 박막내 산소의 분포를 Auger depth profile한 결과이다. Pre-sputtering을 행하지 않고 제조된 박막은 pre-sputtering을 행한 경우보다 표면과 기판에서의 산소층이 두껍다. 특히 표면에서의 산소층 두

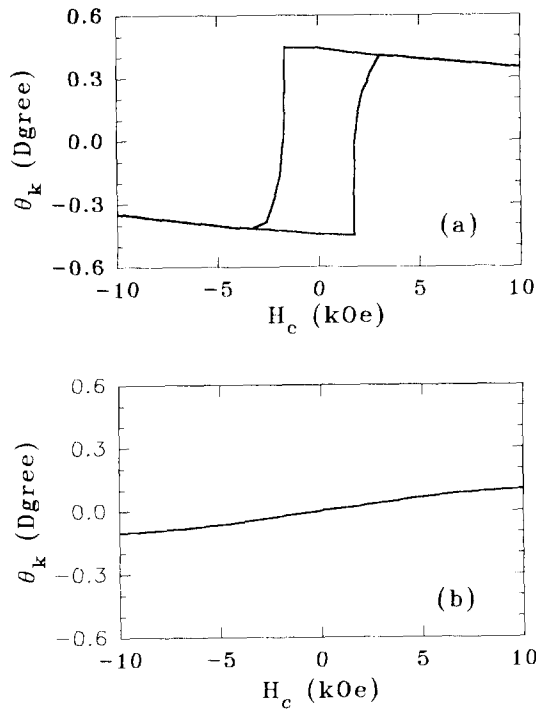


Fig. 5. Polar Kerr hysteresis loops of the TbFeCo thin films according to the presence (a) and absence (b) of pre-sputtering.

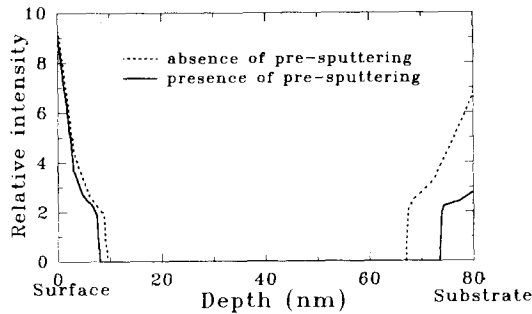


Fig. 6. Auger depth profile of the oxygen content in the TbFeCo thin films according to the presence and absence of pre-sputtering.

계는 많은 차이가 없지만, 기관과 TbFeCo 박막의 계면 부근에서 산소층의 두께는 약 2배 정도로 차이가 나며, intensity 또한 큼을 알 수 있다. 기관쪽에서 급격한 산소 양의 증가는 스퍼터링 초기에 챔버내부에 존재하는 산소의 급격한 소모가 일어나고 있음을 나타내 준다. 위의 결과를 토대로 pre-sputtering 과

정없이 제조된 박막은 초기에 심하게 산화되어 면내이방성을 갖는 층을 형성하고 점차로 수직이방성을 갖는 층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

**박막 두께 및 deposition rate에 따른 광자기적 특성 변화**

그림 7에 base pressure  $6.0 \times 10^{-7}$  Torr, 스퍼터링 power 400W에서 deposition time를 변화시켜서 박막 두께를 변화시킨 TbFeCo 박막의 광자기적 특성 변화를 나타내었다. 여기서 우리는 박막 두께에 따라 광자기적 특성이 크게 변함을 알 수 있다. 박막 두께가 증가함에 따라  $H_c$ 는 150nm까지는 증가하다가 다시 감소하고 있으며,  $M_s$ 는 반대로 감소하다가 증가하고 있다. 반사율은 박막 두께가 25nm로 얇을 때에는 작은 값을 나타내다가 50nm에서부터는 거의 일정하게 되고,  $\theta_k$ 의 경우는 100nm까지는 증가하다가 그 이후부터는 거의 일정하게 되고 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 8에서 보여주듯이 박막두께가 25nm일 때에는

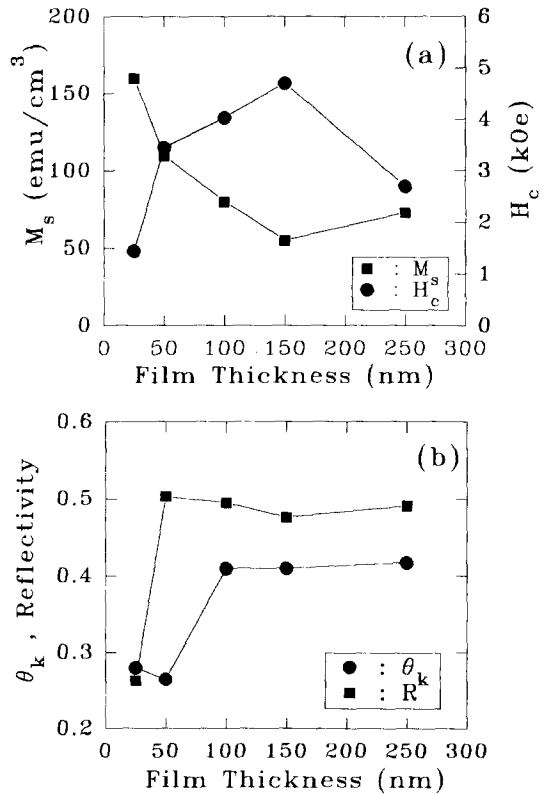


Fig. 7. Dependence of (a) magnetic and (b) optical properties on the film thicknesses.

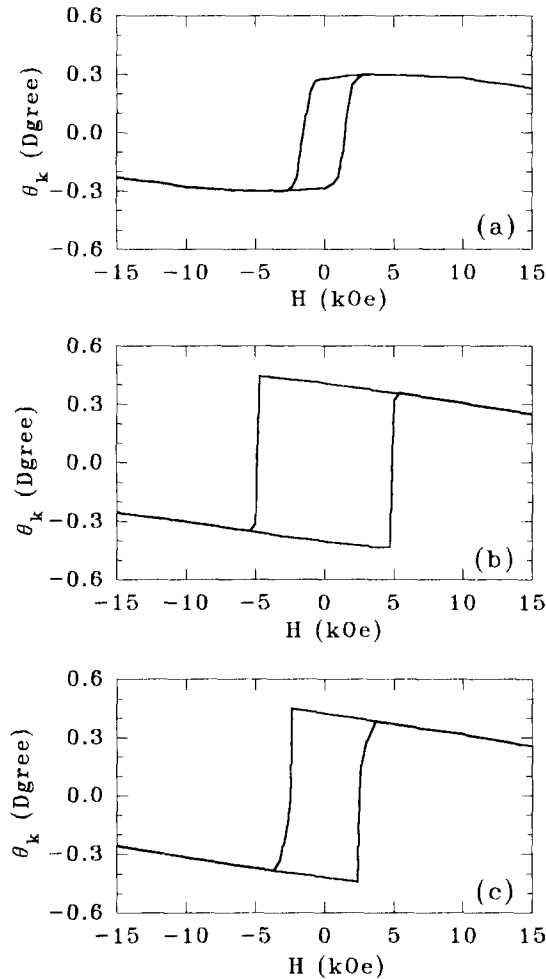


Fig. 8. Polar Kerr hysteresis loops according to the film thicknesses at the sputtering power of 400W. The film thickness was (a) 25nm, (b) 150nm, and (c) 250nm, respectively.

$\theta_k$ 는 낮고 Kerr loop 또한 비스듬하면서도 곡선을 띠고 있다. 이는 박막면에 수직인 자화용이축의 퍼짐이 큼을 나타낸다. 박막의 두께가 150nm일 때에는 높은  $\theta_k$ 와 직사각형의 loop를 보여줌으로써 박막면에 수직인 자화용이축의 퍼짐이 작음을 보여주고 있다<sup>(9)</sup>. 그러나 박막 두께가 250nm로 더 두꺼워질 때에는 다시 loop가 찌그러지고 있음을 보여준다. 결국 박막 두께는 TbFeCo 박막내의 자화용이축 분포에도 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 25nm 박막 두께에서 torque curve는 90°와 270°에서 작은 peak가 나타나 박막내

에 면내이방성과 수직이방성이 동시에 존재함을 보여주었으며, 박막 두께가 두꺼워지면서 이 peak는 소멸됨을 확인하였다. 이는 결국 TbFe 이원합금 박막에서 두께가 매우 얇을 때에는 제조조건에 관계없이 단지 면내 이방성만이 존재한다는 타 연구자의 연구결과<sup>(10)</sup>와 일치하며 본 연구에서도 박막의 두께가 더욱 얇아진다면 면내이방성만이 존재하게 될 것이라는 것을 쉽게 예측할 수 있다. 그러나 박막의 두께가 두꺼워지면서 90°와 270° 근방의 peak의 소멸은 산화에서 비롯된 면내이방성을 갖는 부분이 전체 박막의 두께에 비해 상대적으로 얇아져서 전체 광자기적 특성에는 크게 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다. 상기와 같은 결과는 스퍼터링이 진행됨에 따라 초기 챔버내의 산소는 점차 감소하고 이에 수반하여 박막의 산화는 점차 감소하는 데 기인된다 할 수 있다. 그러나 박막의 두께가 어느 정도 두꺼워지면서 발생하는  $H_c$ 의 감소와 Kerr loop의 찌그러짐은 장시간 성막시 발생

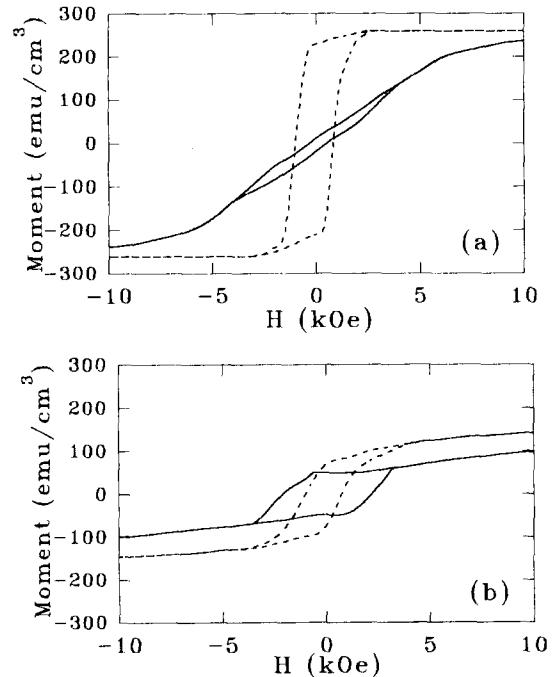


Fig. 9. Magnetic hysteresis loops according to the film thicknesses at the sputtering power of 160W and base pressure of  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr. The film thickness was (a) 34nm and (b) 136nm, respectively.

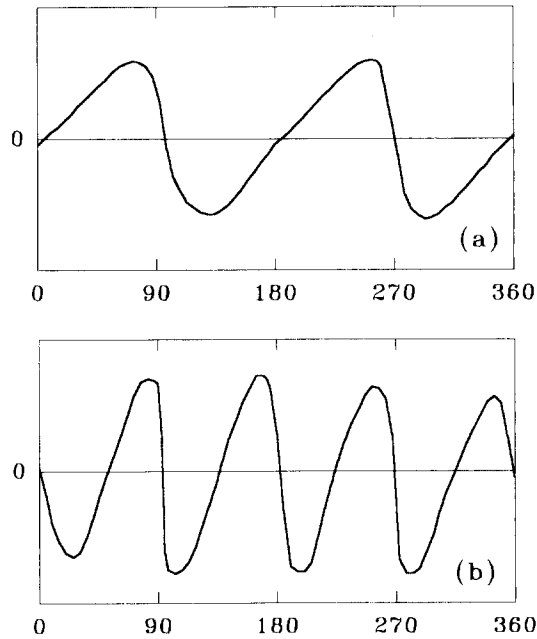


Fig. 10. Variance of torque curve according to the film thicknesses at the sputtering power of 400W and base pressure of  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr. The film thickness was (a) 34nm and (b) 136nm, respectively.

하는 열로 인해 형성된 TbFeCo 박막이 손상을 받아 나타나는 현상으로 사려된다.

한편, 그림 9 및 10은 base pressure  $5.0 \times 10^{-6}$ Torr, 스퍼터링 power 160W에서, 스퍼터링 시간을 2분과 8분으로 변화시켜 제조한 TbFeCo 박막의 VSM 및 torque magnetometer 시험결과이다. 그림 9에서 실선과 점선은 각각 자기장을 박막면에 수직과 수평으로 가한 경우의 magnetic hysteresis loop이다. 그림 9와 10에서 보여주는 것과 같이 두께가 얇을 때에는 박막 전체가 면내이방성만을 가지나 박막 두께가 33nm로부터 136nm로 두꺼워지면서 박막내에는 면내이방성과 수직이방성이 동시에 존재함을 보여주고 있다. 즉, 스퍼터링 power 160W에서 제조된 박막은 스퍼터링 power가 200 및 400W에서 제조된 TbFeCo 박막과는 달리 박막의 두께가 두꺼워져도 완전한 수직이방성을 갖지 못하는 것을 알 수 있다. 이는 스퍼터링 power가 160W의 경우 deposition rate가  $\ll 17$ nm/min로 200 및

400W의 22nm/min 및 50nm/min보다 느려 주어진 제조 조건하에서 스퍼터링에 따른 산화가 큰 데 기인하며, 완전한 수직이방성을 얻기 위해서는 deposition rate가 어느 임계 조건 이상이어야 된다는 것을 시사해주고 있다.

#### 4. 결 론

Base pressure를 변화시키면서 제조한 TbFeCo 박막의 광자기적 특성을 측정된 결과 CMS에서 제조된 박막은 base pressure에 아주 민감하게 반응하고 있으나 FTS에서 제조된 박막은 base pressure에 따라 거의 광자기적 특성의 변화가 없었다. FTS에서의 이러한 특성은 스퍼터링시 금속입자의 짧은 이동거리에 기인된다. 그러나 FTS에서도 pre-sputtering을 전혀 행하지 않고 박막을 제조하였을 때에는 박막내에 면내이방성을 갖는 층이 형성됨을 VSM, Torque curve로 확인하였고, 이는 성막 초기에 챔버내 존재하는 산소에 의한 산화에 기인되고, 이런 산화막은  $\theta_k$ 에도 치명적인 악영향을 미침을 알 수 있었다. 박막 두께가 두꺼워지면서 초기 생성된 산화막이 전체 광자기 특성에 미치는 영향은 현저히 감소되고, 박막은 전형적인 수직이방성 특성을 보여주게 된다. 그러나 박막의 두께가 어느 이상 두꺼워도 deposition rate가 느리면 완전한 수직이방특성을 얻지 못하게 되는데, 이는 낮은 deposition rate로 인하여 스퍼터링시 금속입자의 산화가 계속적으로 크게 일어나는 것을 의미하며 이를 방지하기 위해서는 deposition rate를 어느 임계속도 이상으로 유지해야 한다.

#### 참 고 문 헌

1. M. H. Kryder : J. Appl. Phys., **57** (1985) 3913
2. S. Takayama, T. Niihara, K. Kaneko, Y. Sugita, and M. Ojima : J. Appl. Phys., **61** (1987) 2610
3. M. Takahashi, T. Niihara and N. Ohta : J. Appl. Phys. **64** (1988) 262
4. T. K. Hatwar, A. C. Palumbo and P. G. Stinson : IEEE Trans. Mag., **24** (1988) 2775

5. H. Heitmann, M. Hartmann, S. Klahn, M. Rosenkranz, H. J. Tolle, and P. Willich : J. Appl. Phys., **61** (1987) 3331
6. Masahiko Naoe, Shunichi Yamanaka and Youichi Hoshi : IEEE Trans. Magn., **MAG-16** (1980) 646
7. M. Naoe, N. Kitamura and H. Ito : J. Appl. Phys., **63** (1988) 3850
8. H. Ito and M. Naoe : IEEE Trans. Magn., **26** (1990) 181
9. Y. Togami, N. Saito and K. Okamoto : J. Appl. Phys., **60** (1986) 3691
10. R. Malmhäll and Tu Chen : J. Appl. Phys., **53** (1982) 7843