

단일 이온원을 사용하는 이온빔 스퍼터링법에 의한 Mn-Zn 페라이트 박막의 증착 기구

조해석, 하상기, 이대형, 홍석경, 양기덕, 김형준, 김경용*, 유병두**

서울대학교 무기재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구단

**국방과학연구소

Characteristics in the Deposition of Mn-Zn Ferrite Thin Films by Ion Beam Sputtering Using a Single Ion Source

H.S. Cho, S.K. Ha, D.H. Lee, S.K. Hong, K.D. Yang, H.J. Kim, K.Y. Kim,* and B.D. Yoo**

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742

**Korean Institute of Science and Technology*

***Agency for Defence and Development*

초 록 단일 이온원을 사용하는 이온빔 스퍼터링법을 이용하여 Mn-Zn페라이트 박막을 증착하였다. 기판은 1000Å의 산화막이 입혀진 실리콘 웨이퍼를 사용하고 타겟트는 (110)Mn-Zn 페라이트 단결정위에 Fe 금속선을 부착한 모자이크 타겟트를 사용하였다. 산소의 유입없이 성장된 박막은 금속선으로부터 스퍼터링된 금속이온들에 의해 상대적인 산소결핍을 나타내어 Wüstite 구조를 가졌으며, 이를 해결하기 위해 기판주위로 산소를 유입시켜 증착시킨 결과(111) 우선배향성을 가지는 스피넬 페라이트 상의 박막을 얻을 수 있었다. 박막의 성장속도는 이온빔 인출전압, 이온빔 입사각이 증가할수록 감소하였고, 기판과 타겟트와의 거리가 멀어질수록 감소하였다. 낮은 이온빔 인출전압에서는 인출전압의 증가에 따라서 박막의 결정화가 향상되었지만, 매우 높은 인출전압에서는 이차이온의 에너지가 너무 높아 박막에 손상을 가하게 되므로 인출전압이 증가할수록 박막의 결정화는 오히려 저하되었다. 스피넬 구조를 가지는 페라이트 박막들은 페리자성을 나타내었으며 박막면에 평행한 방향으로 자화용이축을 가졌다.

Abstract Mn-Zn ferrite thin films were deposited on SiO₂(1000Å)/Si(100) by ion beam sputtering using a single ion source. A mosaic target consisting of a single crystal(110) Mn-Zn ferrite with a Fe metal strip on it was used. As-deposited films without oxygen gas flow have a wüstite structure due to oxygen deficiencies, which originated from the extra metal atoms sputtered from the metal strips during deposition. The as-deposited films with oxygen gas flow, however, have a spinel structure with (111) preferred orientation. The crystallization of thin films was maximized at the ion beam extraction voltage of 2.1kV, at which the deposited films are bombarded appropriately by the energetic secondary ions reflected from the target. As the extraction voltage increased or decreased from the optimum value, the crystallinity of thin films becomes poor owing to a weak and severe bombardment of the secondary ions, respectively. Crystallization due to the bombardment of the secondary ions was also maximized at the beam incidence angle of 55°. The as-deposited ferrite thin films with a spinel structure showed ferrimagnetism and had an in-plane magnetization easy axis.

I. 서 론

Mn-Zn페라이트는 산화물 형태인 연자성 복합 페라이트로서 Mn⁺²이온과 Fe⁺³이온의

magnetic moment가 모두 $5\mu_B$ 이므로 다른 페라이트에 비하여 높은 초기투자율과 포화자화를 갖는다. 또한 Mn-Zn페라이트는 다른 페라이트에 비하여 전기저항은 떨어지나, 저손실의 비교적 높은 큐리온도를 가지고 있다. 이와 같은 특성때문에, 라디오의 안테나 코일 코어, TV브라운관의 편향 코어, 녹음녹화용 마그네틱 헤드, 중간주파수 transformer, microwave circulator 등 전자통신분야에 다양한 용도를 가지고 있다¹⁾.

페라이트 박막을 증착시키는 방법은 매우 다양하다. 금속 박막 증착 후 산화^{2,3)}, 무전해 도금의 일종인 plating법^{4~6)}, 화학기상증착법^{7~9)}, sputtering법^{10~12)}, evaporation법의 일종인 laser ablation법^{13~15)}, spin spray¹⁶⁾, hydrolytic deposition¹⁷⁾ 등 박막 제조시 이용될 수 있는 대부분의 방법으로 제조되었다. 그러나 위의 방법들은 공정온도가 고온이거나 후열처리가 필요한 단점이 있다.

본 연구에서는 다른 증착방법에 비하여 비교적 좋은 성질의 박막을 얻을 수 있어서 광학박막의 증착에 많이 이용되는 이온빔을 이용한 증착법^{18,19)} 중의 하나인 이온빔 스퍼터링법으로 Mn-Zn 페라이트 박막을 증착하고자 하였다. 이온빔 스퍼터링법은 dc나 rf마그네트론 스퍼터링법과는 달리 타겟에 높은 음의 전압이 인가되지 않기 때문에 타겟로부터 수 keV의 높은 에너지를 가지고 방출되는 음이온이 존재하지 않는다. 따라서 이온빔에 의해 증착되는 박막은 이러한 높은 에너지를 가지는 입자들의 충돌을 적게 받으므로 박막내부에 비교적 적은 양의 결함을 가지게 된다. 이온빔 스퍼터링법을 이용한 페라이트 박막에 관한 연구는 Okuno^{20,21)} 등에 의해 Co 페라이트 박막증착이 시도되었을 뿐 아직까지 미미한 실정이다. 본 연구에서는 단일 이온원을 사용하는 이온빔 스퍼터링법에서 각 공정변수가 Mn-Zn페라이트 박막의 불성에 미치는 영향을 고찰함으로써 그 증착기구를 규명하고자 하였다. 박막의 결정구조는 XRD, 두께는 α -step, 그리고 자기적 성질은 VSM을 이용하여 분석하였다.

II. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 이온빔 스퍼터

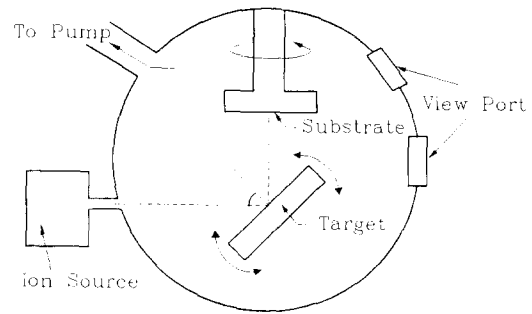


Fig. 1 Schematic diagram of the ion beam sputtering system.

링 장치의 개략도이다. 이온원으로는 DuoPIGatron-type의 단일 이온원을 사용하였다. 이온원으로부터 생성되어 수 keV정도의 높은 인출전압에 의해 인출된 이온빔은 타겟을 스퍼터링하게 된다. 스퍼터링시에 주이온빔은 타겟과의 충돌에서 많은 에너지를 잃어버리므로 타겟을 스퍼터링한 후 이로부터 반사되는 이차 이온빔은 주 이온빔에 비하여 훨씬 낮은 수십 - 수백 eV 정도의 에너지를 가지고 성장되는 박막에 충돌한다²²⁾. 이러한 이차이온의 충돌은 기판위에서 부착원자들의 표면이동도를 증가시키므로 박막의 결정화를 향상시킬 것으로 생각된다. 본 연구에서는 이러한 이차이온의 충돌이 박막의 결정화에 미치는 효과를 이차이온들의 기판에의 충돌여부와 이차이온의 에너지 변화에 따르는 박막의 결정성 변화를 관찰함으로써 규명하였다. 이차이온들의 기판에의 충돌여부는 타겟 경사각을 변화시켜 범입사각을 조절함으로써 결정하였고 이차이온의 에너지 변화는 실제 이차이온의 정확한 에너지를 측정할 수는 없었지만 빔인출전압을 변화시킴으로써 비례적으로 조절할 수 있었다.

타겟으로는 Bridgmann방식으로 성장시킨 직경 2인치의 Mn-Zn페라이트 단결정(Fe_2O_3 : 52.5mol%, MnO: 28.5mol%, ZnO: 19mol%) 위에 Fe 금속선을 부착한 보자이크 타겟을 사용하였다. 타겟 위에 금속선을 부착한 것은 매우 낮은 산소분압을 만들기 위해서였으며^{23,24)} 금속선의 면적은 페라이트 타겟면적의 약 25% 정도를 차지했다. 기판으로는 표면 평활도가 아주 좋고, 성장하는 박막의

결정 방향 등에 미치는 영향이 적은, 1000 Å 정도의 SiO₂ 산화막을 갖는 p-type(100)Si 웨이퍼를 사용하였다. 이 웨이퍼를 원하는 크기로 자른 후 TCE, 아세톤, 알콜 속에 5분간 초음파 세척 후 질소가스로 건조시켜 사용하였다.

타겟과 기판을 진공반응실에 장착한 후, RP와 TM펄프로 10⁻⁶Torr 이하로 진공을 떨어뜨린 뒤 기판을 원하는 온도까지 올렸다. 기판의 온도가 증착온도까지 상승하면 먼저 기판쪽으로 산소가스를 주입하여 산소분압을 조절하고, 이온원쪽으로 아르곤가스를 주입하여 반응실의 압력을 0.6mTorr로 맞춘 뒤 이온원에서 방전을 일으켰다. 산소를 주입할 경우의 산소분압은 0.2mTorr였고 전체압력은 0.7mTorr였다. 방전이 안정되면 빔을 타겟에 입사시켜 presputtering을 10분 정도 한 후, 서터를 열고 증착을 시작하였다.

박막의 두께는 박막의 일부분을 붉은 염산으로 에칭해내고 계단을 만든 후 Tencor사의 α -step을 사용하여 측정하였다. 박막의 결정구조는 1cm×1cm 정도의 시편을 준비하여 RIGAKU사의 X-ray diffractometer로 분석하였다. 이때 사용한 X-ray는 Cu-K α line($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)이었다. 박막의 자기적 성질은 VSM (Vibrating Sample magnetometer)을 사용하여 분석하였다. 먼저 10kOe의 자장을 가하여 포화자화시킨 후, 1kOe까지 가해지는 자장을 500Oe씩 감소시키면서 측정하였다. 1kOe에서 -1kOe까지는 50Oe씩, -10kOe까지는 50Oe씩 변화시키면서 자화를 측정하였다. 가해지는 자장이 -10kOe에 이르면 앞의 과정을 반대로 하여 자화를 측정하여 이력곡선을 얻었다. 페라이트박막의 자화정도가 급속자성박막에 비해 낮으므로 측정은 100회 반복하여 평균치를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 산소를 주입한 경우와 그렇지 않은 경우에서 증착되는 각 박막의 전형적인 XRD패턴들이다. 박막의 조성분석 결과에 의하면 타겟위에 부착된 Fe급속선으로부터 박막전체 양이온의 약 7at.%에 해당하는 Fe이온이 추가로 첨가되며^{23, 24)}, 이로 인해 산소를 따로 주입하지 않을 경우에 증착되는

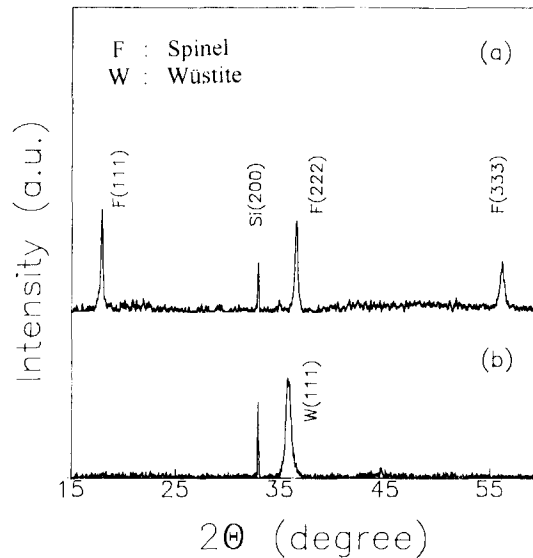


Fig. 2 Typical XRD patterns of ferrite films with a) spinel and b) wüstite structure.

박막은 극심한 산소결핍 현상을 보이게 된다. Fig. 2(b)의 XRD결과와 TEM분석결과에 의하면²⁴⁾ Fig. 2(b)에서 관찰되는 단일 피크는 낮은 산소분압에서 안정한 wüstite상의 (111)면으로 부터의 회절에 기인한 것이다. 반면에 산소를 주입하여 산소분압을 증가시키면 증착되는 박막의 구조는 Fig. 2(a)의 spinel구조로 변화하게 된다. 산소분압 증가에 따른 Wüstite로부터 spinel로의 결정구조 변화는 다른 연구결과에 잘 나타나 있다²³⁾.

Fig. 3는 빔 인출전압에 따른 박막 성장 속도의 변화를 보여주고 있다. 빔 인출전압이 증가하면 이온원로부터 인출되는 아르곤 이온들의 운동에너지가 커지고, 아르곤 이온들의 양도 증가한다. 빔 인출전압이 낮은 경우에는 타겟에 충돌하는 아르곤 입자의 수가 적고, 에너지도 적어서 타겟으로부터 스퍼터링되는 물질의 양이 적어지므로 박막의 성장속도가 느리다. 빔 인출전압이 증가하게 되면 타겟과 충돌하는 아르곤 입자의 수와 에너지가 증가하여 스퍼터링된 입자들의 양이 증가하므로 성장속도는 증가한다.

타겟과 기판과의 거리에 따른 박막 성장속도의 변화는 Fig. 4에 나타나 있는데 기판 거리가 멀어질수록 증착속도는 감소한다. 보통 스퍼터링시 압력은 수십 mTorr이므로 기

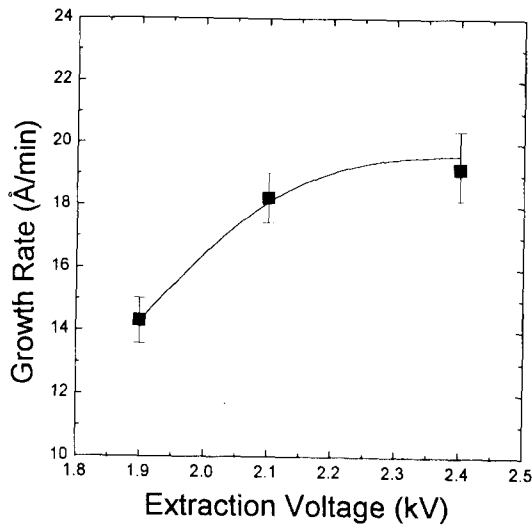


Fig. 3 Variation of growth rate of the ferrite thin films as a function of the beam-extraction voltage. (deposition condition; Ar pressure : 0.6mtorr, sub. temp. : 275°C, beam angle : 55°)

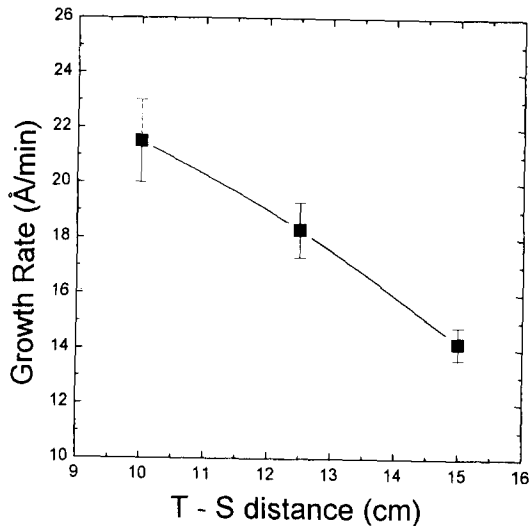


Fig. 4 Variation of growth rate of the ferrite thin films as a function of target to substrate distance. (deposition condition; Ar pressure : 0.6mtorr, sub. temp. : 275°C, beam angle : 55°, beam current density : 2.1mA/cm²)

판에 도달하기 전, 반응실내의 다른 입자들과 산란을 겪을 가능성이 크므로 기판거리가 멀어질수록 증착속도는 감소한다. 그러나 이온 빔 스퍼터링에서는 증착압력이 낮기 때문에,

스퍼터링된 입자들은 거의 산란없이 기판에 도달한다. 타겟로부터 스퍼터링된 물질들은 입사되는 아르곤 입자의 에너지에 따라 각기 다른 충돌기구를 거쳐 스퍼터링이 되어서 방출되는 각도가 다른 angular distribution을 가지므로, 기판이 멀어질수록 단위면적당 도달하는 입자들의 양은 줄어들어 증착속도는 감소한다.

타겟에 입사되는 빔의 각도에 따른 박막 성장 속도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 입

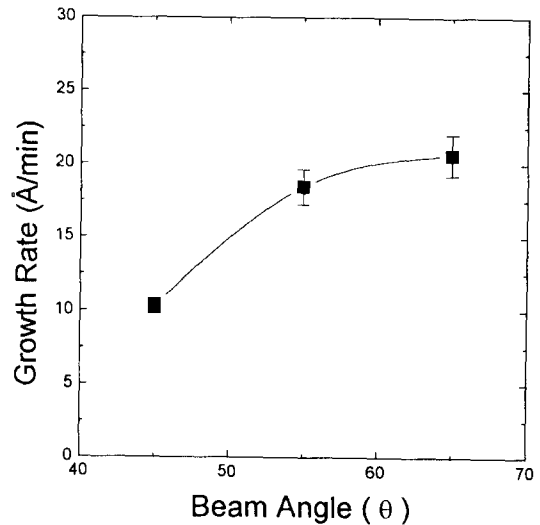


Fig. 5 Variation of growth rate of the ferrite thin films as a function of beam angle. (deposition condition; Ar pressure : 0.6mtorr, sub. temp. : 275°C, beam current density : 2.1mA/cm²)

사각이 증가함에 따라 성장 속도가 증가하는 경향을 보이는 것은 Harper 등²⁵⁾이 보고한 급속박막에서의 스퍼터링 실험결과와도 잘 일치한다. 스퍼터링이 일어날 때, 빔 입사각이 변화하게 되면 타겟 물질들은 같은 스퍼터링 장비를 이용하더라도 타겟내에서 조금씩 다른 단계를 거쳐 스퍼터링되는데, 주로 주어진 입사각에 대해 가장 스퍼터링 문턱에너지가 낮은 단계로 스퍼터링이 일어난다. 이러한 스퍼터링 문턱에너지는 빔의 입사각이 증가에 따라 타겟 표면 원자로의 에너지 전달이 쉬워져서 감소하는 경향을 보이기 때문에, 빔입사각이 증가하면 스퍼터율이 증가하게 되어 박막의 성장속도는 증가한다. 그러나 어느 임

계각 이상의 입사각에서는 타겟에 입사되는 이온들의 반사가 지배적으로 일어나므로 스퍼터율은 오히려 감소하는 경향을 보인다. Sig-mund²⁶⁾는 이러한 입사각에 따른 스퍼터율의 변화를 다음과 같은 근사치로 구하였다.

$$\frac{Y(\theta)}{Y(0)} = (\cos\theta)^{-1}$$

여기서 $Y(\theta)$ 는 빔입사각 θ 일 때의 타겟 물질의 스퍼터율, $f = M_2/M_1$, 그리고 M_1 과 M_2 는 각각 이온과 타겟 물질의 질량이다. 이 식은 높은 에너지를 가지고 무거운 이온으로 스퍼터링한 실험결과와 잘 일치한다. Harper 등과 Sigmund의 연구결과를 미루어 볼때, 본 연구에서 얻어진 결과들은 입사각이 커질수록 스퍼터링되는 타겟의 입자수가 증가하여 박막 성장 속도 또한 증가하는 임계각 이전의 영역에 해당되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 인출전압에 따른 페라이트 박막

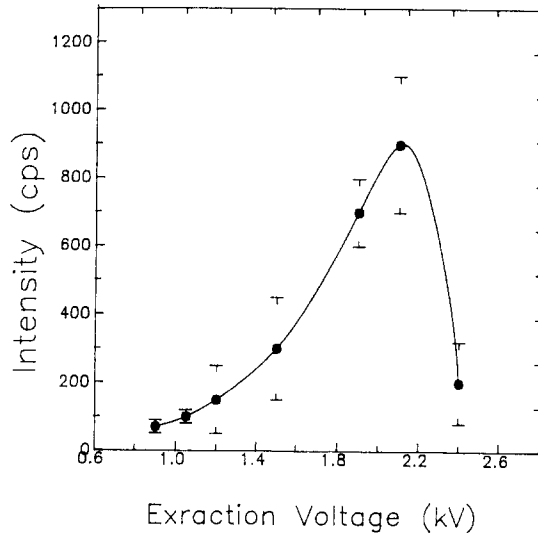


Fig. 6 Variation of the(111) peak intensity as a function of the beam-extraction voltage.(deposition condition; Ar pressure : 0.6mtorr, sub. temp. : 275°C, beam angle : 55°)

의 결정성의 변화를 보여주고 있다. 여기서 결정화도의 비교는 Fig. 2(b)에서 보이는 (Mn, Zn, Fe)_{1-x}O(111) 피크의 강도로 하였다. 빔 인출전압이 증가하면 타겟로부터 반사되어 성장되는 박막에 충돌하는 아르곤 입자들의

에너지도 증가한다. 따라서 반사된 아르곤 입자의 충돌은 빔 인출전압이 낮은 영역에서는 박막의 결정성 증진에 기여하는 효과를 나타내지만, 빔 인출전압이 매우 큰 영역에서는 오히려 박막의 결정화를 방해하는 결과를 초래한다. Fig. 6에서 (111) 피크의 강도가 빔 인출전압 2.1kV, 빔 전류밀도 2.1mA/cm²일 때 최대치를 보이고 그 이상과 이하에서 오히려 낮은 강도를 보이는 현상은 이를 잘 뒷받침한다. 단일 이온원을 사용한 이온빔 스퍼터링에서 결정화가 잘 된 박막을 얻기 위해서는 빔 인출전압을 적절히 조절해서 기판에 충돌하는 입자들이 최적 에너지를 가질 수 있도록 조절해야 함을 알 수 있다.

Fig. 7에는 기판에 입사되는 빔의 각도에

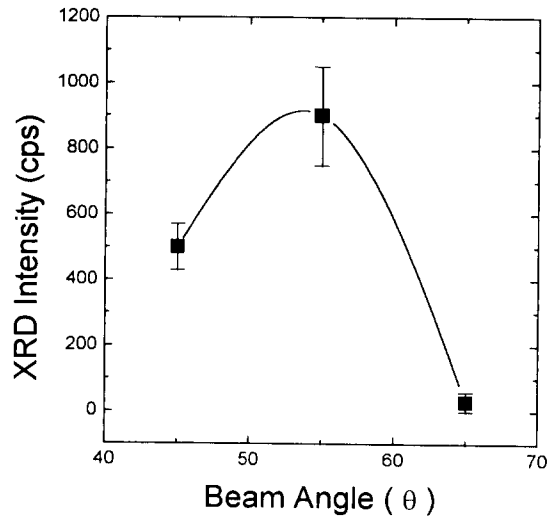


Fig. 7 Variation of the(111) peak intensity as a function of beam angle.(deposition condition; Ar pressure : 0.6mtorr, sub. temp. : 275°C, beam current density : 2.1mA/cm²)

따른 박막의 결정화도의 변화를 나타내었다. 빔 인출전압, 빔 전류밀도는 Fig. 6에서 구한 최적 조건인 2.1kV, 2.1mA/cm²로 고정하여 증착하였다. 빔 입사각도가 55°일 경우 피크의 강도가 최대를 보이고 그 이상과 이하에서는 결정성이 좋지 않은 것으로 나타났다. 반사된 아르곤 입자들은 입사된 빔의 각도에 따라 그 방향이 변하게 되므로 적당한 각도를 가져야만 박막과의 충돌이 가능하여 결정성을 증진시킬 수 있다. 입사되는 빔의 각도변화에 따

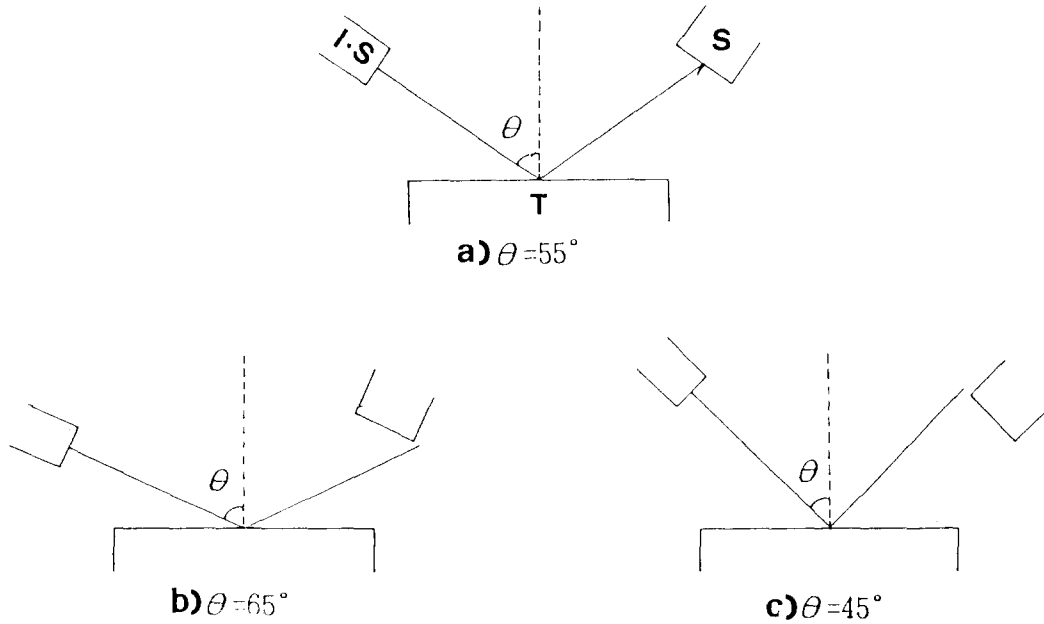


Fig. 8 Schematic diagrams showing the geometric effects of the beam incidence angle on the bombardment of Ar ions to the ferrite thin film; a) $\theta = 65^\circ$, and c) $\theta = 45^\circ$

른 이차이온들의 기관에의 충돌여부는 Fig. 8에 도시된 모식도에서 잘 볼 수 있다. 빔의 입사각이 65° 나 45° 인 경우에는 반사된 아르곤 입자가 기관을 비껴나고 입사각이 55° 인 경우에는 직접 박막에 충돌하게 되므로 (Mn, Zn, Fe)_{1-x}O (111)파크의 강도는 빔의 입사각이 55° 일 경우엔 최대치를 보이게 된다.

Fig. 9는 스피넬 구조를 가지는 페라이트

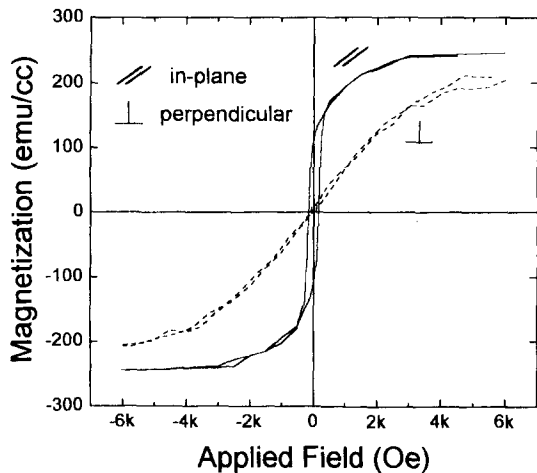


Fig. 9 Typical M-H hysteresis curve of the ferrite thin films with spinel structure.

박막의 전형적인 M-H hysteresis 곡선이다. 박막면에 수직인 방향으로 자장을 가하면서 얻은 곡선에 비해 수평인 방향으로 자장을 가하면서 얻은 곡선이 더 높은 잔류자화 및 remanent squareness를 나타내는 것으로 보아 증착된 박막은 박막면에 수평인 방향으로 자화용이축을 가지는 것으로 생각된다. 박막이 수평방향으로 자화용이축을 가지는 것은 주로 박막의 형태이방성에 기인하며, 이는 우리의 다른 보고²⁷⁾에서 상세히 토의되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 단일 이온원을 사용하는 이온 빔 스퍼터링법을 이용하여 Mn-Zn페라이트 박막을 증착하였다. 빔 인출전압 및 입사각의 증가에 따라 박막의 성장속도는 증가하였고 타겟과 기관 사이의 거리에 증가에 따라서는 감소하는 경향을 보였다. 단일 이온원을 사용한 경우 빔 이온의 에너지와 타겟에 입사되는 각을 적절히 조절하여야 이차이온의 충돌효과로 인한 결정화의 증진을 꾀할 수 있다. 본 실험에서는 빔 인출전압 2.1kV, 빔 입사각 55° 일 경우 최적의 조건을 보였다. 산소의 유입없이 증착된 박막은 급속선으로부터

스퍼터링되는 금속원자와 입자충돌에 의한 산소의 우선적인 resputtering으로 심각한 산소 결핍을 나타내어 wüstite구조를 보였으며, 기판주위로 산소기체를 유입시켜 증착시킨 결과 (111) 우선배향성을 가지는 페라이트상의 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로, 이에 감사드립니다.

References

- 1) E.C. Snelling, *Soft Ferrite*, Butterworth, 1988
- 2) G. Suran and A. Heurtel, *J. Appl. Phys.* 43(1972), 536
- 3) E. Banks, N.H. Riederman, H.W. Schleuning, and L.M. Silber, *J. Appl. Phys.*, 32S(3), 44S (1961)
- 4) M. Abe, T. Itoh, Y. Tamaura, and M. Gomi, *J. Appl. Phys.* 63, 3774 (1988)
- 5) T. Itoh, M. Abe, T. Sasao, and Y. Tamaura, *IEEE Trans Mag*, 25, 4230, (1989)
- 6) S.H. Talisa and K.C. Yoo, M. Abe and T. Itoh, *J. Appl. Phys.* 64, 5819 (1989)
- 7) G.R. Pulliam, *J. Appl. Phys.* 38, 1120, (1967)
- 8) A.G. Fitzgerald, *J. Mater. Sci.* 22, 1887, (1987)
- 9) H. Itoh, T. Takeda and S. Naka, *J. Mater. Sci.* 21, 3677, (1986)
- 10) R.F. Brokk, W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.* 38, 3589, (1967)
- 11) 공선식, "RF Magnetron Sputtering에 의한 Ni-Zn-Cu 페라이트 박막 증착과 물성 연구", 석사학위 논문, 서울대, 1992
- 12) K. Matumoto, S. Nakagawa and M. Naoe, *Proceedings ICF-5*, 987, India, p. 545
- 13) S. Joshi, R. Nawathey, V.N. Koimkar, V. P. Godbole, S.M. Chaudhari and S.B. Ogate, *J. Appl. Phys.* 64, 5647, (1988)
- 14) S.B. Ogate and R. Nawathey, *J. Appl. Phys.* 65, 1367, (1989)
- 15) R. Nawathey, R.D. Vispute, S.M. Chaudhari, S.M. Kanetkar and S.B. Ogate, *J. Appl. Phys.* 65, 3197, (1989)
- 16) W. Wade, T. Collins, W.W. Malinofsky and W. Skudera, *J. Appl. Phys.* 34, 1219, (1963)
- 17) F.R. Gleason, Jr and L.R. Watson, *J. Appl. Phys.* 34, 1217, (1963)
- 18) C. Weissmantel, *Thin Solid Films* 92, 55, (1982)
- 19) P.J. Martin, *J. mat. Sci.* 21, 1, (1986)
- 20) S.N. Okuno, S. Hashimoto, and K. Inomata, *J. Appl. Phys.* 71, 5926, (1992)
- 21) S.N. Okuno, S. Hashimoto, and K. Inomata, *ICF 6*, Tokyo and Kyoto, 417, (1992)
- 22) J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, and H.R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 737, 1982
- 23) H.S. Cho, S.K. Ha, and H.J. Kim, *Surface and Coatings Technol.* (accepted, 1994).
- 24) H.S. Cho, S.K. Ha, M.H. Kim, and H.J. Kim, *J. Mater. Res.* (accepted, 1994).
- 25) J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, and F.J. Gambino, *Ion Bombardment Modification of Surface : Fundamentals and Applications*, edited by O. Acielo and R. Kelly, Elsevier, Amsterdam, 1984
- 26) P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184, 383, 1969
- 27) H.S. Cho, S.K. Ha, D.H. Lee, H.Y. Joo, H. J. Kim, K.Y. Kim, H.J. Je, and B.D. Yoo, *J. Kor. Ceram. Soc.*, (submitted).