

Facing Targets Sputtering System으로 제조된 TbFeCo 박막의 광자기 특성 및 시효 영향

문정탁 · 김명한 · 김완철*

충북대학교 공과대학 재료공학과
*홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

Magneto-optical Properties and Aging Effects of TbFeCo Thin Films Prepared with The Facing Targets Sputtering System

Jeong-Tak Moon, Myung-Han Kim and Wan-Chul Kim

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

Dept. of Metallurgy, Hongik Univ., Chochiwon 339-800

초 록 TbFeCo 박막의 Facing Targets Sputtering System 조건, 조성 및 시효 처리에 따른 광자기적 특성과 산화 특성을 조사하였다. XPS와 AES를 통하여 보호막 없이 제조된 TbFeCo 박막의 표면에는 Co에 우선하여 Tb와 Fe가 안정한 산화물의 형태로 존재하며, 표면에서 3.2nm 깊이부터는 산화되지 않은 TbFeCo 박막이 존재함을 확인하였다. TbFeCo 박막을 시효 시킴에 따라 Fe 산화층의 두께는 거의 변화가 없었으며, Tb Oxide 층만이 증가하였다. TbFeCo 박막은 사용된 기판의 종류나 제조 조건에 따라 열적 안정성에 큰 차이를 보였다.

Abstract The TbFeCo films were prepared at the various deposition conditions using a facing targets sputtering system. The magneto-optical properties were strongly dependent on the deposition condition and composition. XPS and AES analysis of the as-deposited films showed that only Tb and Fe as the forms of stable oxides in preference to Co were present up to about 3.2 nm depth from the film surface. However, pure Tb, Fe, and Co started to appear below about 3.2 nm depth from the surface. With further aging, the iron oxide layer was stabilized, whereas the internal oxidized region grew from the surface toward the substrate. The thermal stability of the films was dependent on the substrate material and sputtering power, where the films deposited on the glass substrate at the lower sputtering power showed higher thermal stability.

1. 서 론

자성 박막이 광자기 기록 매질로 사용되기 위해서는 수직 자기 이방성⁽¹⁾, 높은 항자력, 적당한 Curie 온도, 큰 Kerr 회전각, 비정질 구조⁽²⁾, 높은 결정화 온도, 매질의 화학적 안정성 등을 가져야 한다.⁽³⁻⁴⁾ 비정질 회토륨(RE)-천이금속(TM) 합금 박막은 특정 조성 범위에서 수직 이방성과 Kerr effect 등 특이한 자기적, 광자기적 성질로 인하여 광자기 기록매체로 적합하다. 특히 TbFeCo 비정질 박막은 뛰어난 자기적 및 광자기적 특성으로 인한 높은 신호잡음비(Carrier-to-Noise Ratio (CNR))를 가짐으로써 가장 알맞은 광자기 기록 매체의 하나로 알려져 있다.

RE-TM 합금 박막은 주로 RF 또는 DC 마

그네트론 스퍼터링이나 진공증착에 의해 제조된다. 본 연구에서는 기록 박막의 제조를 위해 이러한 장치 대신에 그림 1과 같은 Facing Targets Sputtering System(이하 FTS)을 적용하였다. 이 FTS에서는 γ -electron이 타겟 표면으로부터 magnetic flux를 따라 나선형으로 가속되고 그로 인하여 전자의 경로는 증가하게 되어 전자가 Ar가스의 이온화를 증진시킬 수 있다. 그러므로 낮은 작업 진공도에서도 안정한 플라즈마 및 매우 높은 deposition rate를 갖게 된다. 특히 일반적인 DC 마그네트론 스퍼터링의 경우에는 타겟면으로 방출되는 음이온이나 또는 γ -electron이 기판에 충돌하여 박막에 나쁜 영향을 미치지만 FTS의 경우에는 이런 입자들이 magnetic flux에 의해 되감기므로 이런 영향을 피할 수 있는 장

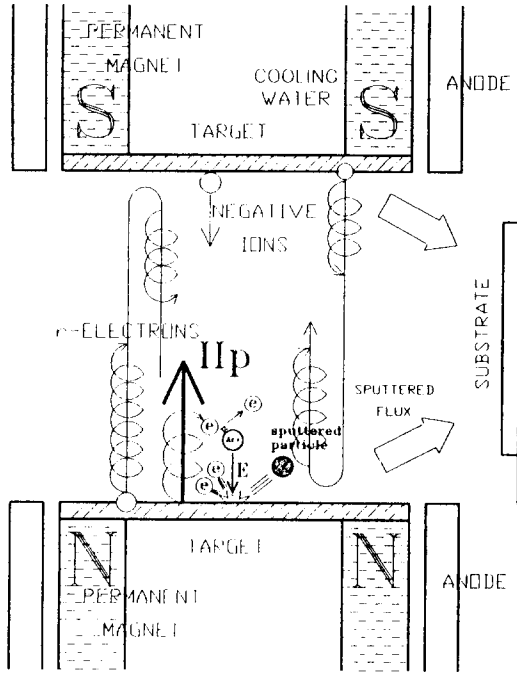


Fig. 1 Principle of facing targets sputtering method.

점이 있다.⁽⁵⁻⁸⁾

본 연구에서는 이 FTS 장비를 사용하여 여러 타겟조성 및 박막 제조 조건에서 TbFeCo 박막을 제조하고, 제조된 박막의 광자기적 특성 조사와 구조 분석을 행하여 이들이 박막의 물성 특성에 미치는 영향을 조사 규명하고자 하였고, 또한 스퍼터링 power, 기판의 종류에 따른 열처리를 행함으로써 이들 인자가 박막의 안정성에 미치는 영향도 조사 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

박막 제조에 사용된 TbFeCo 타겟은 그림2와 같이 지름 100mm에 두께가 3mm인 순도 99.9%의 Fe target을 폭 10mm, 길이 0.8mm로 십자형으로 가공한 후, Tb chip(1×10×10mm)과 Co chip(0.5×10×10mm 또는 0.5×5×10mm)을 십자형 홈의 중심과 가장자리에 넣은 모자이크 타겟을 이용하였다. 이때 박막의 조성은 타겟 위의 chip의 개수와 chip의 위치를 변화시키면서 조절되었다. 작업 진공도를 1.5~3.0 mTorr, sputtering power를 200~400W로 변화시키면서 박막을 제조하였고

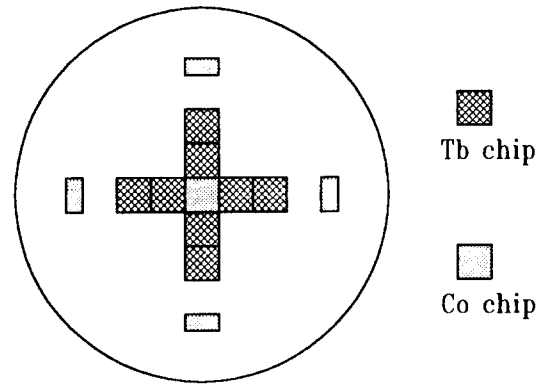


Fig. 2 Schematic diagram of the mosaic target used in FTS.

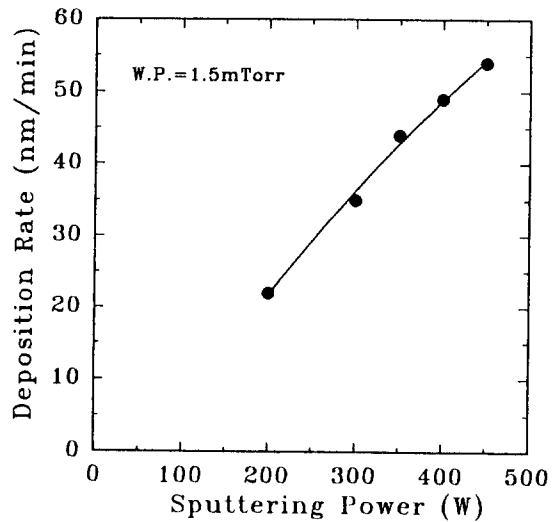


Fig. 3 Variation of deposition rate dependent on the sputtering power. (The distance between targets is 10.5cm)

이때 deposition rate는 스퍼터링 power에 따라 그림 3과 같이 22~50 nm/min까지 변화하였다. 기판은 현미경용 slide glass와 Corning glass 7059 및 PC(polycarbonate) 기판을 이용하였다.

그림 1에 나타낸 FTS에서는 서로 마주보고 있는 타겟과 타겟사이의 거리의 변화에 따라 타겟간의 magnetic flux의 세기가 달라지고 deposition rate도 변화한다. 그러므로 본 연구

에서는 타겟간의 거리와 아울러 타겟과 기관 사이의 거리에 따른 deposition rate의 변화를 없애기 위해 타겟간의 거리를 10.5cm로 하였으며, 타겟의 중심점에서 기관까지의 거리는 8.5cm로 고정시켰다. 스퍼터링하기전 최고 진공도는 B-A게이지 기준으로 5.0×10^{-7} Torr 이하로 하였다.

시효 처리에 따른 자기적 성질의 변화를 조사하기 위해 기관은 Corning glass 7059로 고정시키고 스퍼터링 power를 200 W와 400 W로 하여 제조된 박막을 사용하였다. 또한 기관 재질에 따른 시효 처리 효과를 알아보기 위해 스퍼터링 power를 400 W로 고정하고 기관으로 Corning glass 7059와 PC를 사용하여 제조된 박막을 이용하였다. 이때 각각의 조건에 대해 시효 온도는 100°C, 대기 중에서 시간을 변화시키면서 행하였다.

TbFeCo 박막은 Kerr enhanced 층이나 보호막을 하지 않은 상태에서 물성을 측정하였다. TbFeCo 박막의 두께는 stylus 표면조도계를 사용하여 측정되었다. 박막내 조성 분석은 ICP 및 EDX를 이용하였다. 항자력(H_c)과 포화자화값(M_s)을 측정하기 위해서 인가 자기장을 최고 17 kOe까지 변화시킬 수 있는 시료진동형자력계(VSM, vibrating sample magnetometer)를 이용하였으며, θ_k 는 파장이 780nm인 laser를 이용하여 기관으로부터 laser를 입사시켜 측정하였으며, 이때의 최대 인가 자기장은 15 kOe였다. 박막의 표면에 나타나는 산화물의 형태나 박막의 깊이에 따른 각 성분의 변화 과정은 AES(Auger electron spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 구조 분석을 통하여 이루어졌다.

3. 실험 결과

제조 조건에 따른 광자기적 성질의 변화

TbFeCo 박막에서 각 원소의 조성 따라 광자기적 성질은 변화한다. 본 연구에서는 박막 내의 Co 함량을 고정시키기 위해 모자이크 타겟의 Co의 위치 및 면적 조성을 일정하게 하였고, 그 결과 박막 내의 Co함량은 10 at%로 일정하였다. 그림 4는 박막의 Tb 조성 에 따른 H_c 와 M_s 및 θ_k 를 나타낸다. 박막내 Tb조성이 약 25at%인 점을 기준으로 Tb 조

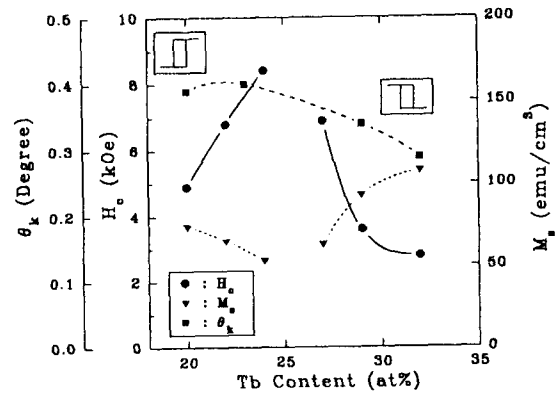


Fig. 4 Change of M_s , H_c , and θ_k as a function of Tb content in $Tb_xFe_{90-x}Co_{10}$ thin films.

성이 증가함에 따라 H_c 는 증가하다 감소하고, M_s 는 감소하다 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이 결과를 토대로 보상 조성은 약 $Tb_{25}Fe_{65}Co_{10}$ 임을 예상할 수 있다. 또한 조성에 따른 Kerr hysteresis loop의 반전으로부터도 이 결과를 확인할 수 있었다. θ_k 는 TM의 조성에 따라 변화하는 함수이므로 그림4에서는 Fe량이 증가함에 따라(Tb의 량 감소) θ_k 는 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 $Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$ 의 조성을 가지는 박막의 Polar Kerr hysteresis loop를 나타낸다. 여기에서 H_c 는 6.6 kOe, θ_k 는 약 0.4°로 상당히 양호하게 나타났고, H_c 부근에서 좁은 범위의 인가 자장에서 급격하게 수직 자화가 역전되는 직사각형의 Kerr hysteresis loop를 보여 준다. 이런 큰 θ_k 와 직사각형의 Kerr loop는 Togami와 그의 연구자들⁽⁹⁾이 지적하였듯이 박막에 수직한 자화 용이축의 분산 정도가 매우 작을 뿐 아니라 domain reversal mechanism이 single domain rotation일 때 얻어진다.

일정한 모자이크 타겟 조성 과 제조조건으로 형성된 TbFeCo 단일 막의 경우는 VSM결과가 직사각형의 형태로 나타나야 한다. 그러나 그림 6(a)의 경우는 Magnetic hysteresis loop가 계단 형식으로 나타나 마치 조성이 다른 이층 구조가 교환 결합⁽¹⁰⁾된 것과 같은 양상을 보인다. 이를 그림 6(b)와 같이 AES depth profile 분석을 통하여 깊이에 따른 각 원소의

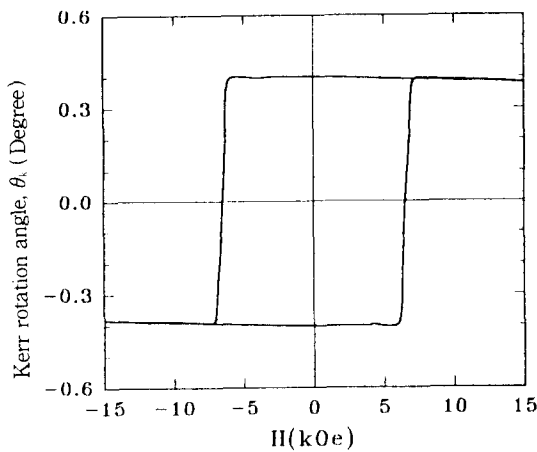


Fig. 5 Polar Kerr hysteresis loop of the $Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$ film.

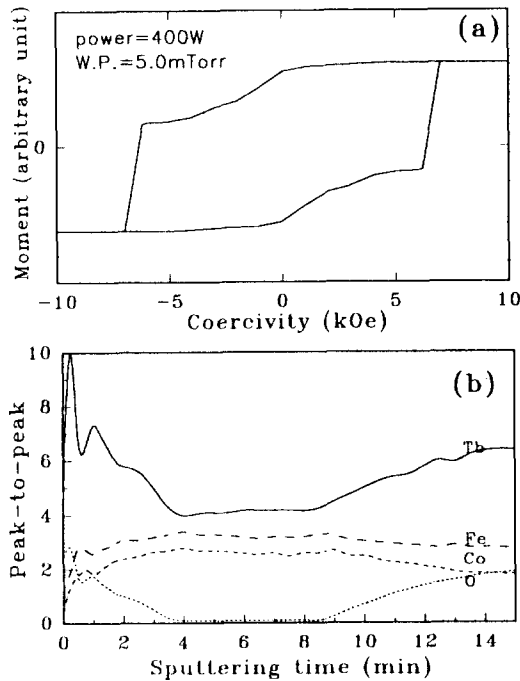


Fig. 6 (a) Irregular VSM result and (b) Auger depth profile in TbFeCo film prepared with FTS.

분포를 살펴본 결과 초기 막의 표면과 기판 근처에서의 두꺼운 Tb 산화층이 형성됨을 확인하였고, 결국 이 Tb의 산화가 박막 내부의 조성 변화를 가져와 마치 조성이 다른 다층막이 형성된 것과 같은 결과를 보여주고 있다.

TbFeCo 합금 박막의 시효 영향

TbFeCo박막은 대기 중에서 100℃로 시효 처리하여 산화시킨 후 시효 전후의 박막 구조를 XPS를 통하여 관찰하였고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 이 때 spectrum의 shift정도는 C의 binding 에너지를 기준으로 하여 보정을 하였으며, 각 spectrum간의 깊이 차는 1.6 nm이다. 그림 7(a)과 (c)의 시효 전후 산소 peak를 살펴보면 산소층 두께의 차이가 존재할 뿐 표면과 내부의 O peak가 shift되는 양상은 같다. 이 O peak의 shift는 표면에 Fe 산화층이 존재하고, 그 밑에는 Tb 산화층이 존재하는 것을 의미한다. 그림(b)의 peak를 보면 표면에서 Fe는 산소와 결합하여 Fe_2O_3 형태로 존재함을 알 수 있다. 그러나 바로 다음의 바로 표면 밑 1.6 nm 깊이에서부터는 산화되지 않은 Fe peak가 나타나기 시작하여 표면에서 약 3.2 nm 깊이인 세번째 스펙트럼에서는 Fe peak가 뚜렷함을 알 수 있다. 이런 현상은 그림(d)의 시효를 행한 경우에도 시효전 경우와 마찬가지로 거의 유사한 스펙트럼을 나타내고 있다. 결국 Fe의 산화는 박막 표면에서만 일어나고, 내부로 거의 진행되지 않고 있음을 알 수 있으며, 내부의 산소는 Tb와 결합하여 Tb 산화물을 형성하며, 이는 산소 peak의 shift와 일치하는 결과를 보여주고 있다. 또한 Co의 경우는 표면에서 Co가 나타나지 않고 표면 Fe 산화층을 벗어나면 바로 산화되지 않은 Co의 peak가 나며, 이 Co peak는 시효에 따라서도 변화가 없었다. 이러한 결과는 TbFe 이원 합금 박막이 대기 노출 시 표면에서는 Fe의 산화물 층이 존재하고 그 다음에는 Tb의 산화층이 존재하며, 시효시 Tb의 산화가 먼저 발생한다고 한 Allen⁽¹¹⁾, Connell 및 Dover⁽¹²⁾ 등의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

시효 시간에 따른 산소층의 변화를 나타낸 그림 8에서 TbFeCo 박막은 다음과 같이, 공기/박막 계면에서 Fe가 Fe_2O_3 형태로 존재하는 구역(I), 시효에 따른 산화로 인한 안정한 Tb 산화물과 산화가 안된 Fe와 Co가 같이 존재하는 구역(II), 마지막으로 아직 산화되지 않은 TbFeCo박막이 존재하는 구역(III)으로 구분할 수 있다. 이 중 시효 시간이 변화해도 (I)구역의 변화는 거의 나타나지 않

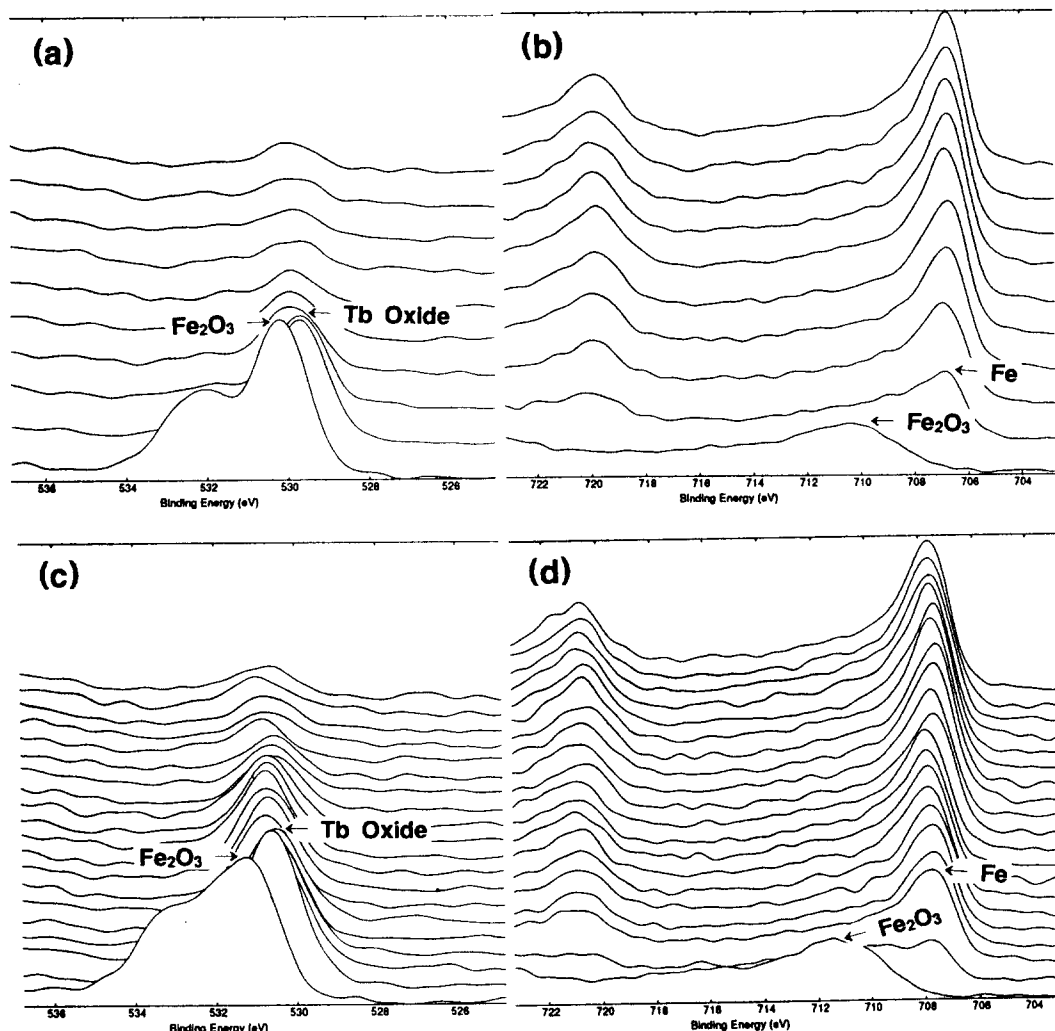


Fig. 7 (a, b) XPS Spectra of O and Fe in the as-deposited film and (c, d) aged film for 42 hrs.

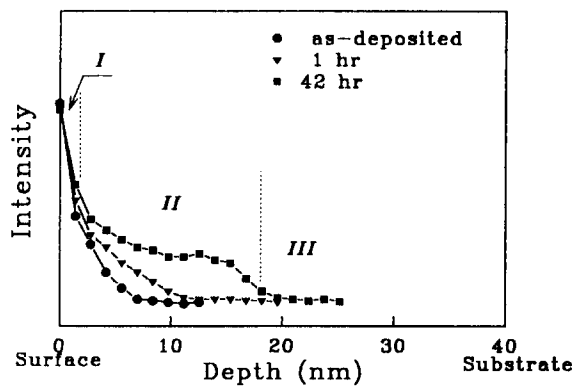


Fig. 8 Depth profile of oxygen in the TbFeCo thin films according to aging time.

며, 단지 (II) 구역이 증가되는 것을 알 수 있다. (II) 구역의 증가 속도는 시효 시간에 따라 점점 느려지고 있는데, 이러한 현상은 시효 초기에 표면의 산화 속도가 아주 급격히 일어나고, 이 산화층이 두꺼워 지면서 산화층이 보호막의 작용을 하여 박막내 산화의 속도는 점점 느려지고 있음을 의미한다. 그림 8의 결과는 다음의 그림 9, 11의 시효결과에서 나타나는 것과 같이 시효 초기의 급격한 자기적 성질의 변화를 잘 설명해 주고 있다.

스퍼터링 power를 각각 200, 400 W로 하여 보호막 없이 Corning glass위에 제작된 TbFeCo 박막을 시효 처리하였을 때 시효 시간에 따른 $H(t)/H(0)$ 의 변화는 그림 9에 나

타내었다. 여기서 $H(0)$ 는 시효전 H_c 의 값을 나타내고 $H(t)$ 는 t 시간 시효를 행한 후의 H_c 값을 나타낸다. 이 결과를 보면 200 W의 스퍼터링 power로 제조된 박막이 시효 시간에 따른 $H(t)/H(0)$ 의 변화가 적었다. 이는 그림 10과 같이 작업 진공도를 1.5 mTorr, 스퍼터링 power가 각각 200 및 400 W에서 제조된 TbFeCo 박막을 AES (Auger electron spectroscopy)를 통하여 depth profile을 행한 결과로 설명될 수 있다. 그림에서 200 W로 스퍼터링을 행한 경우에는 400 W로 스퍼터링을 행한 경우보다 박막 내에 존재하는 산소의 양이 약 2배정도 많은 것을 알 수 있다. 이는 deposition rate의 차이로 인하여 200 W 경우 400 W의 경우보다 동일 두께의 박막을 제조하는데 걸리는 시간이 약 2배가 됨을 알 수 있고, 결과적으로 chamber내의 산소와 접촉할 수 있는 시간도 상대적으로 길어져 제조된 박막의 산소량이 2배 정도 증가된다. 이 산소는 XPS 분석 결과 및 타 연구자의 결과⁽¹²⁾에서도 알 수 있듯이 안정된 Tb oxide 형태로 안정하게 존재하게 된다. 200 W 경우가 400 W의 경우보다 더 많은 안정된 Tb 산화물이 존재하고, 이 산화물이 시효시 보호층의 역할을 하여 열처리에 따른 $H(t)/H(0)$ 의 변화를 적게 하는 것으로 사려된다.

Corning glass와 PC기판에 400 W로 TbFeCo 박막을 제조한 후 시효 처리하였을 때 시효시간에 따른 $H(t)/H(0)$ 의 변화는 그림 11

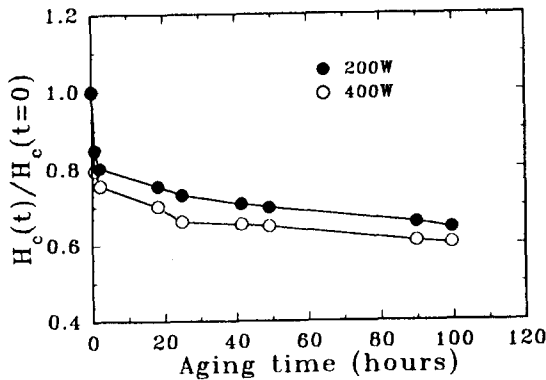


Fig. 9 Time dependence of the normalized coercivities of TM-rich samples at different sputtering powers. Aging temperature was 100°C.

에 나타내었다. 기판과 TbFeCo 박막의 접촉에서 보면 PC 쪽이 glass보다 나쁘며, PC기판의 경우에는 기판을 통한 산소나 수분의 혼입이 glass보다 용이하기 때문에⁽¹³⁾ 그림에서와 같이 PC기판에 성막된 TbFeCo 박막이

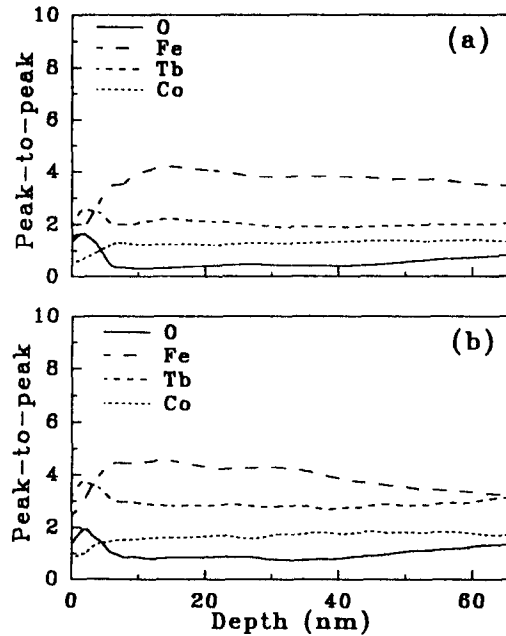


Fig. 10 Auger depth profiles of O, Fe, Tb, and Co according to sputtering power at a constant working pressure (1.5 mTorr). : (a) 400 W and (b) 200 W

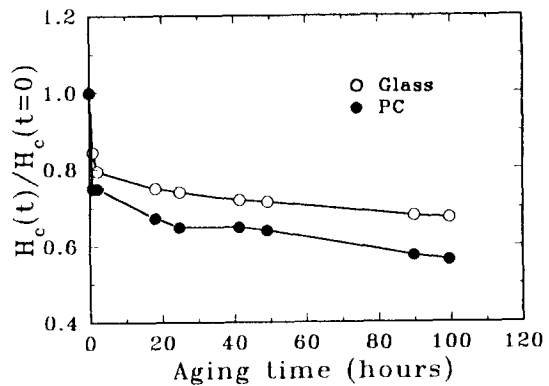


Fig. 11 Time dependence of the normalized coercivities of TM-rich samples at different substrate materials. Aging temperature was 100°C.

glass에 성막된 박막보다 열적으로 더욱 불안정하였다. 그리고 PC기판에 성막된 박막을 150°C로 열처리할 때는 PC기판의 심한 뒤틀림으로 TbFeCo 박막 자체에 심한 물리적 파손이 나타났다.

4. 결 론

1. 본 연구에서 제조된 박막의 보상 조성은 약 $Tb_{25}Fe_{65}Co_{10}$ 였으며, 우수한 수직 이방성을 보였다. 그러나 박막내 불균일한 산소층이 존재할 경우는 Tb의 산화로 인하여 조성이 다른 다층막을 형성하여 계단 형태의 magnetic hysteresis loop를 보였다.
2. 보호막이 없이 제조된 TbFeCo 박막이 대기에 노출되면 표면에 우선 Fe_2O_3 층이 생성된 후 Tb 산화층이 형성되며, 박막의 열처리가 진행됨에 따라 Fe_2O_3 층은 거의 성장하지 않았으며, Tb oxide층만이 증가하였다.
3. 박막내의 산소량은 200 W의 스퍼터링 power로 제조된 것이 400 W일 때보다 2배 정도 많이 포함하며, 이 산소는 안정된 산화물을 형성하여 보호층 역할을 하기 때문에 200 W에서 생성된 박막이 400 W에서 형성된 박막보다 시효시 $H(t)/H(0)$ 값의 변화가 적었다.
4. 기판의 재질에 따라서는 박막과의 접촉이 좋고 기판을 통한 산소 및 수분의 혼입이 적은 glass 기판 위에 제조된 TbFeCo 박막이 PC 기판을 사용하여 제조된 박막보다 열적으로 더 안정하다.

5. 참 고 문 헌

1. M. Takahashi, T. Niihara, and N. Ohta : J. Appl. Phys., 64 (1988) 2610
2. N. Imamura, S. Tanaka, F. Tanaka, and Y. Nagao : IEEE Trans. Magn., MAG21 (1985) 1607
3. T. C. Anthony, J. Brug, S. Naberhuis, and H. Birecki : J. Appl. Phys, 57 (1973) 213
4. M. Hong, D. D. Bacon, R. B. Van Dover, E. M. Gyorgy, J. F. Dillon, and S. D. Albiston : J. Appl. Phys., 57 (1985) 3900
5. M. Naoe, S. Yamanaka, and Y. Hoshi : IEEE Trans. Magn., MAG-16 (1980) 646
6. H. Ito and M. Naoe : IEEE Trans. Magn., 26 (1990) 181
7. K. Song and M. Naoe : Ferrite Proceedings of the Sixth International Conference on Ferrites (ICF6), Japan (1992) 563
8. M. Naoe, N. Kitamura, and H. Ito : J. Appl. Phys., 63 (1988) 3850
9. Y. Togami, N. Saito, and K. Okamoto : J. Appl. Phys., 60 (1986) 3691
10. T. Kobayash, H. Tsuji, S. Tsunashima, and S. Uchiyama : Japn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 2089
11. R. Allen and G. A. N. Connell : J. Appl. Phys., 53 (1982) 2353
12. R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, R. P. Frankenthal, M. Hong, and D. J. Siconolfi : J. Appl. Phys., 59 (1986) 1291
13. M. H. Kryder : J. Appl. Phys., 57 (1985) 3913