

졸겔법을 이용한 바륨페라이트 박막 제조

변태봉 · 조원덕* · 김태옥*

포항산업과학연구원

*부산대학교 무기재료공학과

(1996년 12월 16일 접수)

Preparation of Barium Ferrite Thin Film by Sol-Gel Method

Tae-Bong Byeon, Won-Dok Cho* and Tae-Ok Kim*

Research Institute of Industrial Science & Technology

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received December 16, 1996)

요 약

졸겔법중 딥코팅법을 이용하여 조성비 2Fe/Ba=5.25 졸로부터 바륨페라이트 박막을 제조하였다. 졸의 겔화과정은 4단계로 구분할 수 있으며, 80°C에서 90분간 반응시켜 제조한 졸이 코팅용 졸로서 가장 적합한 특성을 나타내었다. 박막층에 형성된 침상 형태의 입자들은 기판에 수평 하게 위치하고 있었으며, 박막 두께가 증가함에 따라 그 경향은 증가하였다 침상형 입자의 자화용이축 방향은 장축 방향이었다.

ABSTRACT

Barium ferrite thin films on the thermal oxidized Si substrate were prepared by using sol-gel method (dip coating) from the sol of composition ratio of 5.25, designated by mole ratio 2Fe/Ba. The gelation process was largely divided into 4 step, and the sol prepared by reaction for 90 minutes at 80°C was the most suitable for coating. Needle shaped particles formed on the coating layer were placed parallel to substrate and the inclination was increased with film thickness. The easy-direction of magnetization of needle shaped particles was long-axis direction.

Key words : Sol-gel dip coating, Barium ferrite

1. 서 론

Microwave용이나 millimeter-wave용으로 bulk ferrite를 사용하기 보다는 비용을 낮출수 있을 뿐만 아니라 소형화가 가능하고, 특히 평판 회로 설계에 보다 적합한 특성을 갖는 페라이트 박막을 사용하는 것에 대한 관심이 고조되고 있는 상태이다.¹⁾ 이와 같은 페라이트 박막화의 최종 목표는 하나의 칩형태로 반도체와 페라이트를 직접 결합시키는데 있다.

현재 microwave용 재료로서 연구 개발되고 있는 재료들과 제조 방법을 살펴보면, 재료가 garnet인 경우에는 단결정 형태로서 LPE(Liquid Phase Epitaxy) 방법을 사용하고 있다. 이 방법은 GGG(Gadolinium-Gallium-Garnet) 기판을 사용하기 때문에 품질이 우수할 뿐만 아니라 성장 속도도 분당 1 μm 정도로 성장시킬 수 있다

는 장점 때문에 현재 실용화되고 있는 유일한 방법으로 알려져 있으며,^{2,3)} 이외에도 CVD,⁵⁾ sputter 및 MOCVD 방법⁶⁾ 등에 의한 연구 개발도 진행되고 있다. garnet는 Y-Fe-O계를 기본 조성으로 하고, La와 Ga를 치환한 조성이 사용되고 있으며, 자화값, 큐리온도 및 손실이 적은 뿐만 아니라 결정 품질이 우수한 재료이다. 재료가 spinel 또는 hexagonal인 경우에는 단결정 형태와 다결정 형태로서 개발되고 있으며, 단결정 형태는 LPE방법을 이용하여 개발 중에 있으나 응용 면에서 품질이 불충분하다는 문제점을 안고 있다. 다결정 형태로서는 ferrite plating방법^{7,8)}과 최근에 각광을 받고 있는 졸겔방법⁹⁻¹¹⁾ 등에 의해 개발되고 있는 상태이다. spinel의 경우에는 리튬페라이트나 Ni-Zn페라이트가 사용되고 있으며, 자화값과 큐리온도가 높고 손실이 작다는 특성을 나타내고 있으나 결정 품질의 향상이 요구되고 있는 재료이다.

한편 본 연구의 대상 재료인 hexagonal 페라이트인 바륨페라이트는 자화값 및 큐리온도가 높을 뿐만 아니라 손실도 상당히 낮출 수 있다는 가능성을 가지고 있는 재료이다. 또한 바륨페라이트는 공명에 필요한 외부자계를 감소시키는데 필요한 높은 결정 자기 이방성을 가지고 있기 때문에 최근에는 millimeter-wave용¹²⁾ 재료로서 각광을 받고 있는 재료이다.

바륨페라이트는 고밀도 자기 기록 매체와 microwave용으로서 응용성을 가지고 있으며, 그 용도에 따라 각각 다른 필수 조건이 요구되고 있다. 즉 고밀도 자기 기록 매체용으로 사용하기 위해서는 자화용이축이 기판에 수직이어야 하며, 막두께는 1 μm 이하가 되도록 제조¹³⁾해야 하는 한편, 본 연구의 대상인 microwave용으로 응용하기 위해서는 자화용이축이 기판에 수평이 되도록 해야 하고 막두께는 2 μm 이상이 되도록 제조해야 할 필요성이 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 microwave용 재료로 사용할 경우 높은 결정 자기 이방성으로 인해 공명에 필요한 외부자계를 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있는 바륨페라이트 박막을 졸겔방법에 의해 제조하였으며, 반응시간에 따른 겔화과정을 고찰하고, 졸의 안정성 및 적합성을 조사하였다. 또한 졸겔방법에 의해 제조한 바륨페라이트 박막의 microwave용으로서의 응용 가능성에 대한 기초 연구로서 박막의 미세구조와 자화용이축의 결정학적인 배열 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로서는 barium nitrate ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Junsei사, 특급) 와 iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Junsei사, 특급) 을, 용매로서는 ethylene glycol($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Junsei사, 특급)을 각각 사용하였다.

바륨페라이트 박막의 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Ba과 Fe의 조성비는 예비 실험을 통하여 바륨페라이트 단일상으로 제조되는 몰비(2Fe/Ba) 5.25로 고정하였으며, 용매인 에틸렌 글리콜에 대한 용질의 양은 생성된 박막의 균질성 및 기판과의 접착성 등에 대한 실험에 근거하여 25wt%로 선택하였다. 에틸렌 글리콜을 반응조에 투입하여 80°C로 가열한 후 먼저 용해도가 낮은 barium nitrate를 첨가, 완전히 용해시킨 후 iron nitrate를 첨가하여 반응시키므로써 코팅에 적합한 졸 용액을 제조하였다.

기판으로서 p형 실리콘 웨이퍼를 2 cm×3 cm 크기로 절단하여 1000°C에서 3시간 열 산화시킨 후 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척한 후, 다시 증류수로

요업학회지

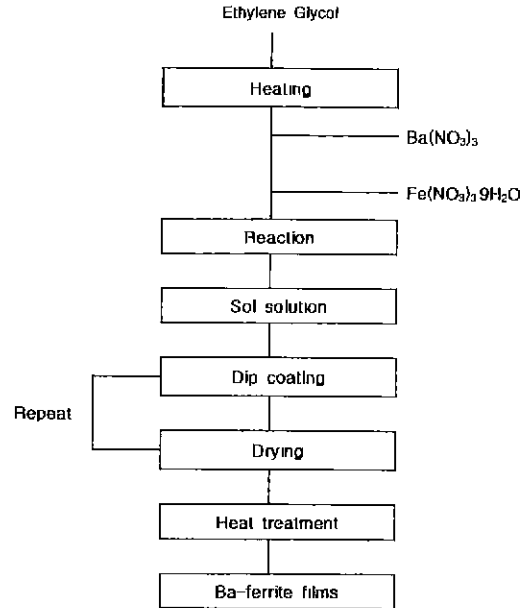


Fig. 1. Flow chart of sol-gel dip coating.

세척하여 사용하였다.

졸 용액에 기판을 30초 동안 침적한 후 인상 속도 0.18 mm/sec로 기판을 끌어올리고 대기 중에서 5분간 유지한 후 250°C에서 30분간 건조하였다. 소정의 막두께를 제조하기 위해서는 침적과 건조 과정을 반복하였으며, 그후 박막의 결정화를 위해 800°C에서 3시간 열처리하므로써 바륨페라이트 박막을 제조하였다.

졸의 제조 반응시간에 따른 온도, 점기도 및 점도의 변화는 졸 제조 장치에 부착되어 있는 digital thermometer, microcomputer pH meter (HANNA, HI 8424), Ubbelohde viscometer (Schott-Gerate GmPh) 를 각각 이용하여 연속적으로 측정하였으며, 졸의 화학 결합 구조 변화는 Infrared spectra (Perkin-Elmer, 1800FTIR) 를 이용하여 분석하였다. 또한 열 산화시켜 제조한 기판에 대한 졸의 표면장력은 Jolly 실험에 의해 측정하였으며, 접촉각은 contact angle 측정용 현미경을 이용하여 측정하였다. 제조한 바륨페라이트 박막의 미세구조와 결정학적인 구조는 주사 전자현미경 (JEOL, JSM-840A)과 가속 전압 400KV인 투과 전자현미경 (JEOL, 4000FX)으로 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸 및 겔화 과정

Fig. 2는 반응시간에 따른 졸의 점도, 점기도 그리고

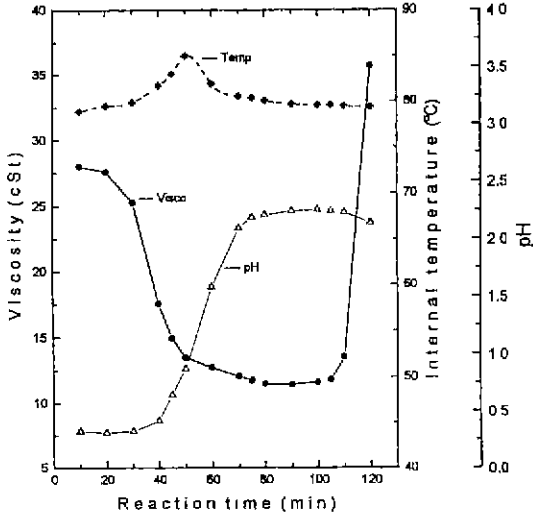


Fig. 2. Change of internal temperature, pH and viscosity of sol according to the reaction time.

내부 온도의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 뚜렷한 변화를 볼 수 있는 것은 반응시간 약 50분 근처와 110분 근처에서 일어나고 있다. 내부 온도는 반응시간 약 50분 근처에서 발열반응으로 인하여 약간 증가하는 현상을 나타내었으며, 다른 영역에서는 일정한 값을 유지하고 있었다. 반응시간 약 50분 근처에서는 투명한 졸이 불투명한 졸로 변화됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상들은 졸의 급격한 가수분해 반응¹⁴⁾에 기인하여 동반되는 현상들로 생각된다. 졸의 염기도는 반응시간 50분과 70분 사이에서 급격한 증가를 나타내었으며, 그 외의 다른 영역에서는 일정한 값을 유지하였다. 한편 점도는 반응시간 60분까지는 서서히 감소하다가 반응시간 110분까지는 일정한 값을 유지하였고, 그후에는 급속한 겔화반응으로 인하여 급격히 증가하는 현상을 나타내었다.

겔화과정에 따른 졸의 화학 결합 구조 변화를 조사하기 위해, 출발 물질들과 반응시간에 따라 제조된 졸들에 대해 IR분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 출발 물질과 용매로 사용한 에틸렌 글리콜등은 각각 고유한 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 출발 물질인 iron nitrate 및 barium nitrate와 용매인 에틸렌 글리콜과의 2원계반응에서 상호 반응 관계를 알아보기 위한 것으로서, 바륨과 에틸렌 글리콜이 혼합된 시료의 경우(Fig. 4(b))에는 Fig. 3에 나타난 출발 물질들의 각각의 고유한 흡수 스펙트럼만을 나타내고 있을 뿐, 두물질간의 화학결합에

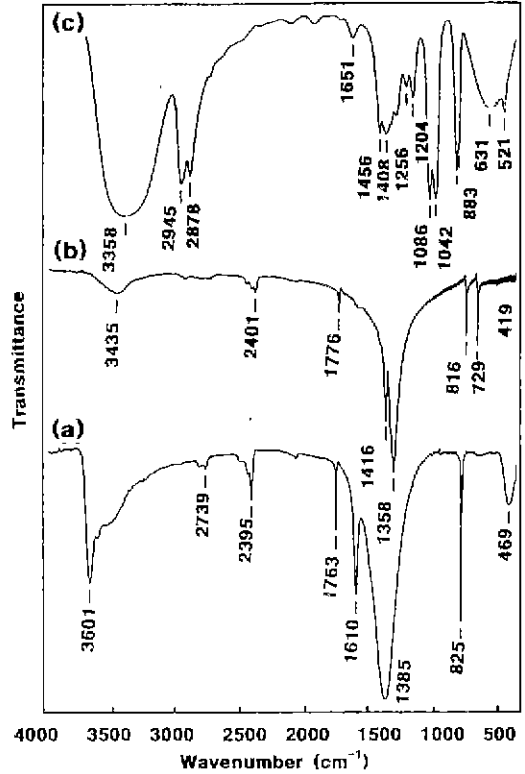


Fig. 3. Infrared spectra of starting materials. (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (c) Ethylene glycol

다른 새로운 흡수대는 관찰되지 않았다. 한편, Fe와 에틸렌 글리콜이 혼합된 시료의 경우(Fig. 4(a))에는 각각의 고유한 흡수대 이외에 약 1580 cm^{-1} 부근에 새로운 흡수대가 관찰되었다. 1580 cm^{-1} 부근에 나타나는 이 흡수대는 Fe와 OH의 결합에 의해 생겨나는 흡수대로 확인되었다.¹⁵⁾

Fig. 4의 (c), (d), (e)는 각각 반응시간에 따라 제조된 졸의 IR 분석 결과로서, 반응시간 15분으로 제조된 졸의 경우(c)에는 출발 물질로 사용한 barium nitrate와 iron nitrate 그리고 용매로 사용한 에틸렌 글리콜의 고유한 흡수 스펙트럼만을 나타내고 있으나 반응시간 90분 이상으로 제조된 졸의 경우에는 Fe와 OH의 결합에 기인하는 약 1580 cm^{-1} 부근의 흡수 스펙트럼이 관찰되고 있으며, 반응시간이 증가함에 따라 그 흡수 강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 iron nitrate의 고유 흡수대에 해당하는 약 1760 cm^{-1} 부근의 흡수대는 반응시간이 증가함에 따라 점점 낮은 파수 측으로 이동하는 경향을 나타내었다.

Fe^{3+} 이온이 에틸렌 글리콜의 해리와 중합화를 촉진하

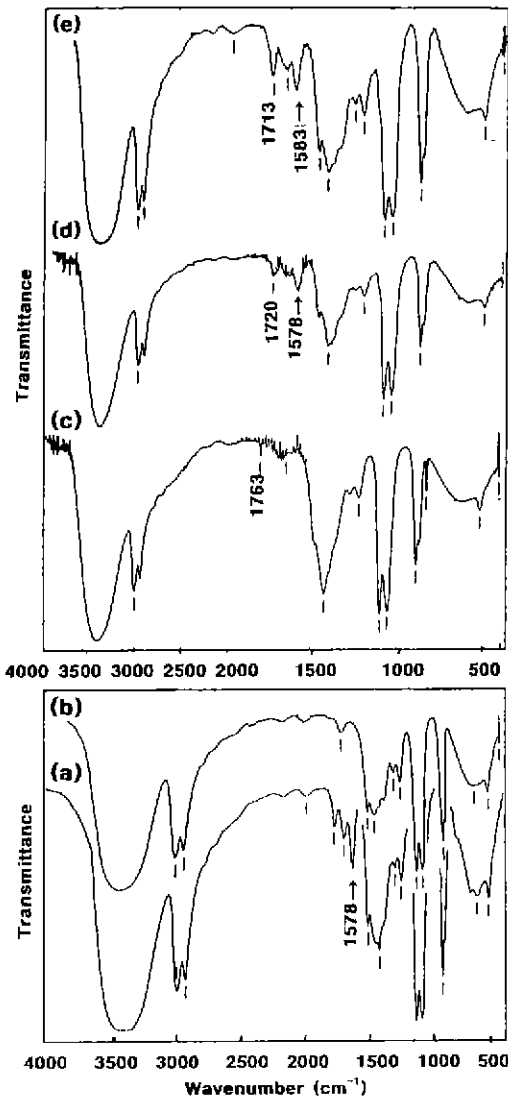


Fig. 4. Infrared spectra of sol obtained as a function of reaction time.

- (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{ethylene glycol}$ (90 min.)
 (b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ethylene glycol}$ (90 min.)
 (c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ethylene glycol}$ (15 min.)
 (d) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ethylene glycol}$ (90 min.)

는 촉매제 역할을 가지고 있다는 사실과^{16,17)} 상기 분석 결과에서 관찰된 흡수대의 변화로부터 3원제인 본 반응계에서의 졸 및 겔화 진행 반응은 주로 Fe와 에틸렌 글리콜간의 상호 반응에 의해 지배적으로 진행되어질 것으로 사료된다.

졸로부터 겔화반응이 일어나는 과정 중에 관찰된

Fig. 2에 나타낸 내부 온도, 점도, 염기도 변화 결과와 Fig. 4에 나타낸 IR분석 결과로부터 본 반응계의 겔화 과정에 따른 졸의 화학 구조 변화는 크게 4단계로 구분되어 진행되어질 것으로 추측된다.

먼저 반응시간 30분까지의 1단계 반응에서는, iron nitrate와 에틸렌 글리콜이 각각 해리 되어 철착이온, nitro(NO_3^-)착이온 그리고 에틸렌 글리코레이트 착이온들을 형성하는 반응으로서, 물과 수소이온 농도가 증가 되는 반응이기 때문에 점도가 감소하게 되며 염기도는 강산성을 유지하게 되는 것으로 사료되며, 아래 반응식 (1)과 (2)식과 같이 진행될 것으로 사료된다.

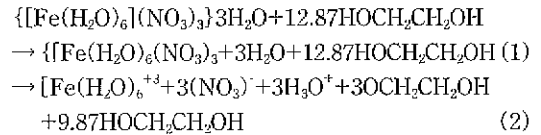
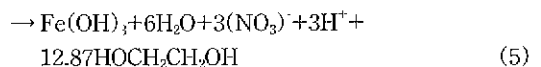
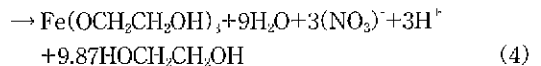
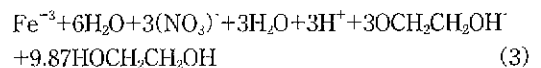


Fig. 4의 (c)경우가 이 반응단계에 해당되는 졸의 IR 분석 결과로서, 출발 물질과 용매인 에틸렌 글리콜들의 고유한 흡수 스펙트럼만이 관찰되었다.

반응시간 30분에서 60분까지의 제2단계 반응은 Fe이온과 에틸렌 글리콜의 음이온이 반응하여 철에틸렌 글리코레이트¹⁸⁾를 형성하고, 가수분해 반응에 의해 철 수산화물¹⁵⁾을 형성하게 되는 반응으로서 물의 증가로 인해 점도가 감소하는 반면 염기도는 증가하게 되고 급격한 가수분해 반응으로 인한 발열반응에 기인하여 졸의 내부 온도는 증가하게 되는 것으로 사료되며 각각 (3), (4), (5)식에 나타낸 반응식과 같이 진행되어질 것으로 사료된다.

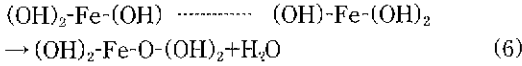


일반적으로 강산성 영역에서는 가수분해 반응은 빠르고, 축합반응은 느리게 일어나는 것으로 알려져있다.¹⁹⁾ 그래서 식(5)에 나타낸 바와 같은 반응은 급속한 가수분해 반응에 기인하여 발열반응을 나타내게 되는 것으로 생각된다.

반응시간 60분까지의 제1단계 및 제2단계 반응에 의해 제조된 졸을 사용하여 박막을 제조할 경우에는 양호한 wetting성을 기대할 수 없었다.

반응시간 60분에서 105분까지의 제3단계 반응은 느린 중축합반응에 의해 저분자의 올리고머(oligomer)을 생성하는 반응으로서, 중축합 반응에 의한 점도 상승 요

인과 생성되어지는 물 양의 증가가 서로 경쟁하는 관계로 점도 변화는 관찰되지 않은 것으로 사료되며 (6)식과 같은 반응이 진행되어질 것으로 사료된다.



제2단계 반응과 제3단계 반응은 Fe와 OH의 결합에 기인하여 약 1580 cm⁻¹ 부근에 새로운 흡수대가 나타나 는 Fig. 4의(d)의 IR분석 결과로부터 추정해 볼 수 있다.

반응시간 105분 이상인 제4단계 반응은 저분자의 올리고머들이 중합화 반응을 통해 거대한 고분자를 형성 하는 반응으로서, 점도의 급격한 증가를 동반하게 되며, (7)식과 같은 반응이 진행되어 겔화반응이 진행되어질 것으로 생각된다.

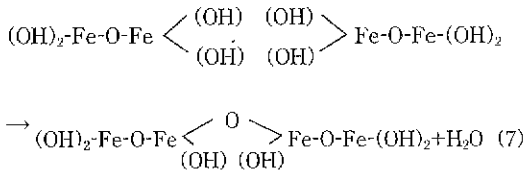


Fig. 4의(e) 경우가 제4단계 반응에서 제조된 졸에 해당되는 IR분석 결과로서, Fe-OH결합에 기인하는 흡수대의 강도가 점점 증가하는 경향을 나타내었다.

상기와 같이 본 반응계에서 졸 겔의 전이 과정은 작은 형성 과정, 가수분해 반응에 의한 수산화물의 형성 과정, 중축합 반응에 의한 저분자의 올리고머 형성 과정 그리고 중합화 반응에 의한 겔의 형성 과정과 같이 크게

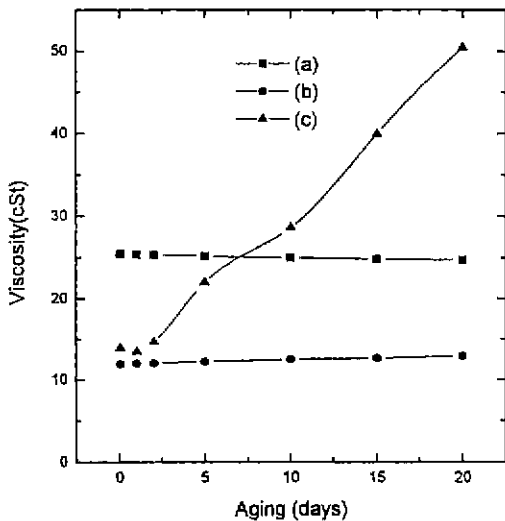


Fig. 5. Change in the viscosity of sol with aging. (a) 30 min. (b) 90 min. (c) 110 min.

4단계 반응으로 구분할 수 있으며, 이는 기존에 알려져 있는 졸 겔의 전이 과정^{14,19)}과 비슷한 반응 과정에 의해 진행되어지는 것으로 생각된다.

3.2. 졸의 안정성 및 부착성

Fig. 5는 졸의 안정성을 평가하기 위한 것으로서, aging시간에 따른 졸의 점도 변화를 측정한 결과이다.

반응시간 30분과 90분 동안 반응시켜 제조한 졸은 20일간의 aging 시간에 따라서도 거의 일정한 점도를 유지하고 있는 반면, 110분 동안 반응시켜 제조한 졸은 졸 제조후 2일 경과후 부터 급격한 점도 증가 현상을 나타 내었으며, 20일 경과 후에는 초기 졸의 점도에 대비해 약 4배정도 높은 값을 나타내었다. 졸에 대한 점도의 안정성은 코팅용 졸이 구비해야 할 가장 중요한 특성 중의 하나이기 때문에 Fig. 5의 결과로부터 반응시간 110분 이상에서 제조한 졸은 코팅용 졸로서는 적합하지 못하 다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 기판에 대한 졸의 부착성을 조사한 것으로서, 반응시간에 따라 제조된 졸들의 표면장력(γ_{LV})과 접촉각을 측정한 결과이다. 반응시간이 증가함에 따라 졸의 표면장력(γ_{LV})은 감소하다가 90분 반응시켜 제조한 졸의 경우에서 가장 낮은 값을 보인 후 다시 증가하는 경향을 나타내었으며, 접촉각은 반응시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로(1-cos θ) γ_{LV} 의 값이 작으면 작을수록 코팅에 더적합한 특성을 부여하기 때문에 겔화 반응이 시작되지 않는 반응시간 범위 내에서 가능한 반응시간을 증가시켜 졸을 제조 하는 것이 적합할 것으로 판단된다. 이러한 예측은 aging 시간에 따른 졸의 안정성과 기판에 대한 부착성 등의 결과와 잘 일치하였으며, 90분 동안 반응시켜 제조한

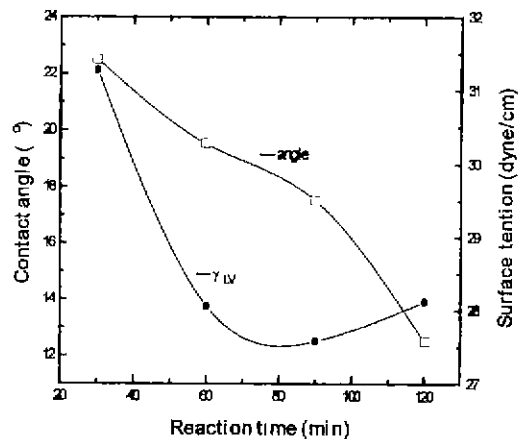


Fig. 6. Change of surface tension (γ_{LV}) and contact angle according to the reaction time

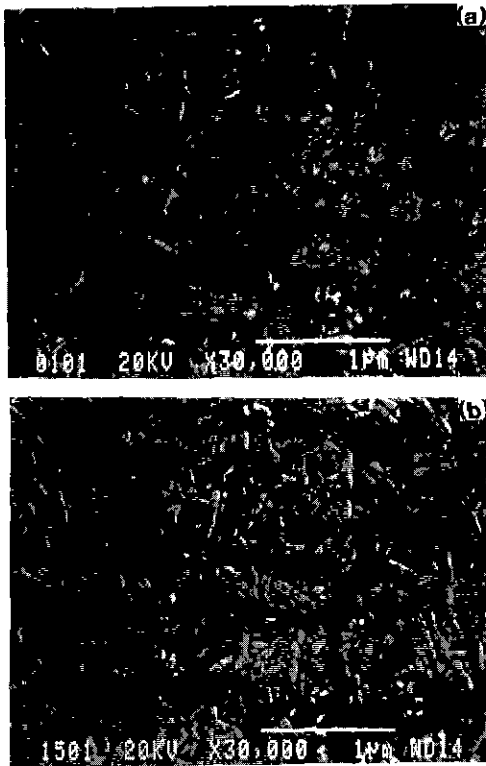


Fig. 7. SEM micrographs of surface of barium ferrite thin films according to the coating time. (a) one time coating (b) three times coating

줄의 경우가 코팅에 가장 적합한 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 박막의 미세구조

Fig. 7과 Fig. 8은 90분 반응시켜 제조한 줄을 이용하여 각각 1회 코팅한 시료와 3회 코팅한 시료를 800°C에서 3시간 열처리하여 제조한 바륨페라이트 박막의 표면과 단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 7의 박막 표면 사진에서 관찰할 수 있듯이 생성된 바륨페라이트는 장축 약 0.5 µm, 단축 약 0.1 µm인 침상비 약 5정도를 나타내는 침상형 입자들로 구성되어 있으며, 코팅 회수가 증가함에 따라 침상형 입자의 수가 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 8의 단면 사진에서는 침상형 입자의 단축 길이에 해당되는 지름 약 0.1 µm 정도의 입자들이 적층되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 1회 코팅한 시료는 박막의 두께가 약 150 nm, 3회 코팅한 시료의 경우는 약 300 nm 정도를 나타내었다. 박막의 표면과 단면을 관찰한 사진으로부터 생성된 침상형 바륨페라이트 입자들은 기판

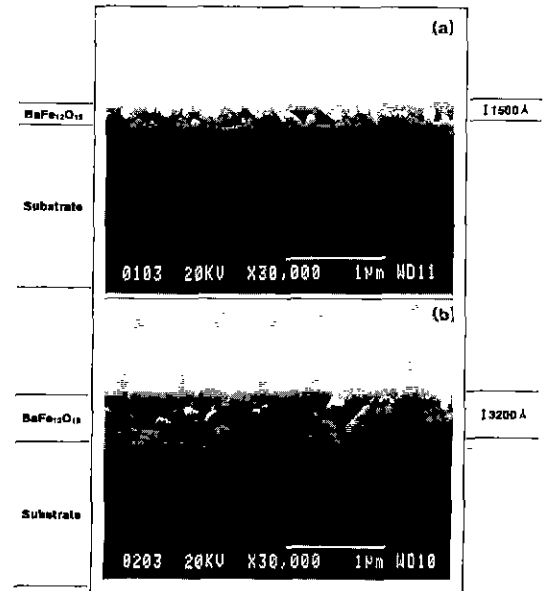


Fig. 8. SEM micrographs of cross-section of barium ferrite thin films according to the coating time. (a) one time coating (b) three times coating

에 평행하게 위치하고 있다는 사실을 확인할 수 있다.

바륨페라이트는 일반적으로 basal plane으로 우선 성장하려는 경향을 가지고 있어 C축방향의 성장이 억제되어 항상 판상화 되려는 경향을 가지고 있는 재료로 알려져 있다.²⁰⁾ 이 때문에 바륨페라이트 입자는 육각 판상형태를 나타내게 되며, 판상에 수직인 방향으로 자화용이축을 나타내게 된다. 그러나 본 실험에서 제조된 박막층 내에 형성된 바륨페라이트 입자들은 모두 특이하게 침상 형태를 나타내고 있다. 본 실험에서 관찰된 침상 형태의 바륨페라이트 생성과 유사한 결과를 제시하고 있는 보고로서는 reactive sputtering 방법²⁰⁻²²⁾에 의해 박막을 제조하였을 경우, 침상 형태와 판상 형태의 바륨페라이트 입자들이 혼재되어 생성되며, 침상형 입자의 경우에는 자화용이축이 기판에 평행하게 위치하고 판상입자의 경우에는 기판에 수직인 방향으로 위치한다는 결과가 제시되어 있다. 이와는 상반되는 결과로서 본 연구의 제조 방법과 동일한 졸겔방법을 이용하고 스펀코팅법²³⁾으로 제조한 경우에는 본 연구의 결과와 동일하게 모두 침상 형태를 나타내는 바륨페라이트를 제조하였으나 침상형 입자의 자화 용이축 방향이 수직인 방향으로 위치하고 있다는 보고도 제시되어 있다. 이와 같이 제조 방법과 연구자 등에 따라 침상형 바륨페라이트 입자의 자화용이축 방향이 서로 다르게 주장되고 있다.

바륨페라이트의 자화용이축 방향은 서론에서도 언급

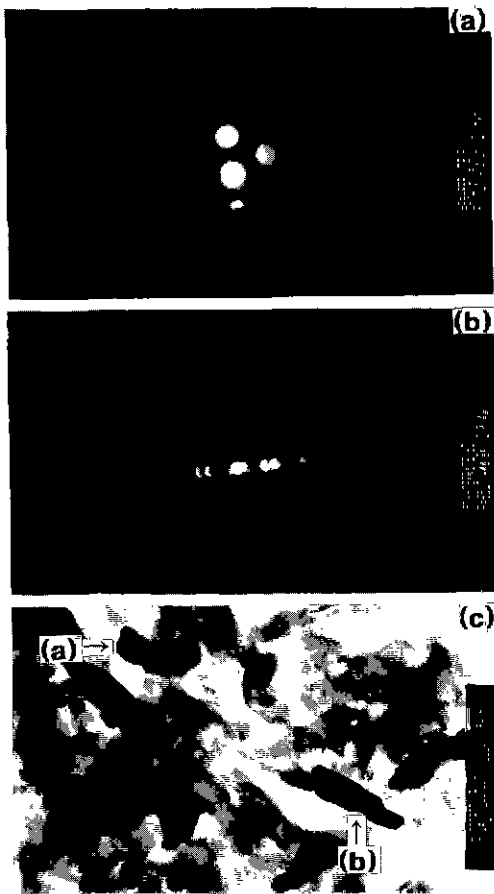


Fig. 9. TEM micrographs of barium ferrite thin film prepared by one time coating.
 (a) selected area diffraction pattern on the roundish grain.
 (b) selected area diffraction pattern on the acicular grain.
 (c) bright field image showing an acicular grain and roundish grain.

한 바와 같이 박막의 최종 용도에 따라 서로 다르게 요구되고 있다. 즉 고밀도 기록 재료로 사용하고자 할 경우에는 기판에 수직인 방향으로 위치해야 하며, microwave용으로 이용하고자 할 경우에는 기판에 수평으로 위치해야 하는 조건을 만족시켜야 한다.

본 연구는 바륨 페라이트 박막의 microwave 용으로의 응용가능성을 조사하기 위한 것이기 때문에 박막층 내에 생성된 바륨페라이트 입자들의 자화용이축 방향을 결정하는 것이 매우 중요하다.

Fig. 9는 Fig. 7의 주사 전자현미경에서 관찰된 침상형 입자의 자화용이축 방향을 조사하기 위해 가속 전압

400 KV인 투과 전자현미경을 이용하여 관찰한 제한 시야 회절 패턴이다. Fig. 9의 (c)는 각각 침상형 입자의 장축 방향에 대해 수직인 면(a)과 수평인 면(b)으로 관찰된 명시야상을 나타낸 것이며, Fig. 9의 (a)와 (b)는 Fig. 9의 (c)에 나타난 명시야상에서 관찰된 각각의 부위에 전자빔을 조사하므로써 관찰된 제한 시야 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 9의 (a)는 [001]의 zone axis를 가지는 hexagonal spot pattern을 나타내고 있으며, Fig. 9의 (b)는 [110]의 zone axis를 가지는 linear spot pattern을 나타내고 있다. Fig. 9의 (a)에서 관찰된 바와 같이 침상 입자의 장축방향에 대해 수직인 면으로 관찰된 부위가 six fold symmetry를 나타내는 것으로 보아 침상 입자의 자화용이축 방향 즉 C축방향은 침상 입자의 장축 방향에 평행하게 위치하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Hylton등^{20,22)}이 보고한 결과와는 일치하나 Tanahashi등²³⁾이 보고한 결과와는 상반되는 결과를 나타내었다.

상기 분석 결과로부터 졸겔방법중 덤코팅법에 의해 제조된 바륨페라이트 박막은 자화용이축이 기판에 수평하게 위치하고 있으므로 microwave용으로의 응용성에 필수적인 구조적인 특성을 구비하고 있다는 사실을 확인할 수 있다.

4. 결 론

졸겔방법중 덤코팅법을 이용하여 바륨페라이트 박막을 제조하였다. 졸 및 겔화 과정을 고찰하고, 졸의 적합성을 조사하였으며, 바륨페라이트 박막의 미세구조를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 반응계에 있어서, 겔화과정은 크게 작은 형성 과정, 가수분해 과정, 중축합과정 그리고 중합화과정 등의 4단계 과정으로 구분할 수 있었다.
2. 80°C에서 90분간 반응시켜 제조한 졸이 코팅용 졸로서 가장 적합한 특성을 나타내었다.
3. 박막층에 형성된 입자들은 침상 형태로서, 기판에 수평하게 위치하고 있었으며, 막 두께가 증가함에 따라 그 경향은 증가하였다.
4. 침상형 바륨페라이트 입자의 자화용이축 방향은 장축 방향이었으며, microwave용으로의 응용성에 필수적인 구조적 특성을 구비하고 있었다.

REFERENCES

1. H.L.Glass, "Ferrite Films for Microwave and Millimeter-wave Devices," *Proc. IEEE*, **76**(2), 151 (1988).
2. H.J.Levinstein, S.Licht, R.W.Landorf and S.L.Blank, "Growth of High-quality Garnet Thin Films from Su-

- percooled Melts," *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 581 (1971).
3. E.A.Giess, J.D Kuptsis and E.A.D White, "Liquid Phase Epitaxial Growth of Magnetic Garnet Films by Isothermal Dipping in a Horizontal Plane with Axial Rotation," *J. Cryst. Growth*, **16**, 36 (1972).
 4. S.L.Blank and J.W.Nielsin, "The Growth of Magnetic Garnets by Liquid Phase Epitaxy," *J. Cryst. Growth*, **17**, 302 (1972).
 5. J.E.Mee, G.R.Pulliam, J.L.Archer and P.J.Besser, "Magnetic Oxide Films," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-5**, 717 (1969).
 6. M.E.Cowher, T.O.Sedgwick and J.Landermann, "Epitaxial Garnet Films by Organometallic Chemical Vapor Deposition," *J. Electron. Mat.*, **3**, 621 (1974).
 7. M.Abe, Y.Tamura, Y.Gotoh, N.Kitamura and M. Gomi, "High Speed Deposition of High-quality Ferrite Films from Aqueous Solution at Low Temperature($\leq 90^{\circ}\text{C}$)," *J. Appl. Phys.*, **61**, 3211 (1987).
 8. M.Abe, T.Itoh, Y.Tamura, Y.Gotoh and M.Gomi, "Ferrite Plating on GaAs for Microwave Monolithic Integrated Circuit," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3736 (1987).
 9. P.Brahma, D. Chakravorty, K.Singh and D.Bahadur, "Preparation of Barium Hexagonal Ferrites by Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1438 (1990).
 10. D.F. Ryder and J.H Fenstermacher, "Processing and Characterization of Hexagonal Ferrites Thin Films from Organometallic Compounds," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**(2), 282 (1990).
 11. K.Tanaka, T.Yoko, M.Atarashi and K.Kamiya, "Preparation of Fe_3O_4 Thin Film by the Sol-Gel Method and Its Magnetic Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 83 (1989).
 12. M.Labeyrie, J.C.Mage, W.Somoner, J.M.Desvignes and H.Le Gall, "FMR Linewidth of Barium Hexaferrite at Millimeter Wavelengths," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1224 (1984).
 13. T.Fujiwara, "Barium Ferrite Media for Perpendicular Recording," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1480 (1985).
 14. C.J.Brinker and G.W.Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," pp.21-96, Academic press, San Diego, 1990.
 15. M.Nogami and Asuha, "Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Containing Silica Glasses by the Sol-Gel Process," *J. Mater. Sci. Letter.*, **12**, 1705 (1993).
 16. N Takahashi, N.Kakuda, A.Ueno, K.Yamaguchi and T.Fujii, "Characterization of Maghemite Thin Films Prepared by Spin Coating a Gel Solution," *Japanese J. App. Phys.*, **28**(2), L244 (1989).
 17. N.Takahashi, N.Kakuda, A.Ueno, K.Yamaguchi, T. Fujii, T.Mizushimn and Y.Udagawa, "Characterization of Iron Oxide Thin Film Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **26**, 497 (1991).
 18. K.Yamaguchi, A. Kaneko, S. Kuronouchi, A. Ueno and T.Fujii. "Preparation of Magnetic Oxide Thin Films by Sol-Gel Synthesis," *J. Mag. Soci. Japan.* **12**, 343 (1988).
 19. H Dislich and P.Hinz, "History and Principles of the Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings," *J Non-Crystalline Solids*, **48**, 11 (1982).
 20. X.Sun, M.H.Kryder, B.Y.Wong and D.E.Laughlin, "Microstructural Origin of the Perpendicular Anisotropy in M-type Barium Hexaferrite Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *IEEE Trans Magn.*, **MAG-29**, 3751 (1993).
 21. B.Y.Wong, X.Sun, D.E.Laughlin and M.H.Kryder, "Microstructural Investigation of Barium Ferrite Longitudinal Thin-Film Media," *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5966 (1994).
 22. T.L.Hylton, M.A.Parker, M.Ullah, K.R.Coffey, R.Unphress and J.K.Howard, "Ba-ferrite Thin Film Media for High-density Longitudinal Recording," *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5960 (1994)
 23. K.Tanahashi, A Ishikawa, K Yamanaka and M.Futamamoto, "Technical Report of IEICE," MR95-28, 15 (1995).