

## 바륨페라이트 박막의 구조적 특성

변태봉·김태옥\*

포항산업과학연구원 자원활용팀  
부산대학교 무기재료공학과\*

## Structural Characteristics of Barium Ferrite Thin Film

T.B. Byeon and T.O. Kim\*

Research Institute of Industrial Science & Technology, Resource Utilization Team  
Pusan National University, Inorganic Material Engineering\*

(1997년 1월 18일 받음, 1997년 4월 7일 최종수정본 받음)

**초록** 콜-겔 dip coating법에 의해 제조한 바륨페라이트 박막의 미세구조와 결정학적인 구조 특성에 관해 조사하였다.

기판에 형성된 바륨페라이트 입자는 침상 형태의 입자들로 구성되어 있었으며, C축은 장축 방향이었고, 막 두께가 증가함에 따라 침상형 입자들은 기판에 평행하게 배향하는 경향을 나타내었다. 박막은 바륨페라이트층, Ba, Fe, SiO<sub>2</sub>로 구성되어 있는 중간층, 그리고 기판층인 SiO<sub>2</sub>층으로 구성되어 있었으며, 중간층과 SiO<sub>2</sub>층간의 계면은 Ba와 SiO<sub>2</sub>간의 화합물로 구성되어 있었다. 침상 형태의 입자는 950°C에서 3시간 열처리하므로써 완전히 소실하였고, 1300°C에서 3시간 열처리하므로써 C면이 기판에 평행하게 위치하는 완전한 육각판상 형태의 입자로 변화되었다.

**Abstract** The microstructure and crystallographic structure of barium ferrite thin film (SiO<sub>2</sub>/Si substrate) prepared by sol-gel dip coating were investigated.

It was found that the particles of barium ferrite formed on the substrate exhibited needle-like shape and its C-axis is long-axis direction. As the film thickness was increased, the needle-like particles tended to be oriented in parallel direction to the substrate. It was confirmed that the film consisted of three layers, barium ferrite layer, intermediate layer of both the metal ions(Ba and Fe) and silica, and SiO<sub>2</sub> substrate layer. The interface between intermediate layer and SiO<sub>2</sub> layer was found to consist of compound of both barium and silica. The needle-like particles formed on the substrate was disappeared perfectly by heat-treatment at 950°C for 3 hours, and transformed to hexagonal plate-like particles placing basal plane parallel to substrate by heat-treatment at 1300°C for 3 hours.

### 1. 서론

바륨페라이트(barium ferrite)는 BaO 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 가지는 magnetoplumbite(M-type)형의 육방정 결정 구조로서, C축이 자화용이축(magnetization easy axis)으로 결정 자기 이방성(magnetocrystalline anisotropy)이 크고, 일반적으로 육각판상 형태의 입자를 나타내며, 판상에 수직인 축이 C축과 일치하는 형상 이방성을 나타내는 재료이다. 또한 화학적으로 안정하며, 높은 전기저항( $\sim 10^8 \Omega$  cm) 특성을 가지고 있기 때문에 경자성 재료는 물론 고밀도 수직 자기 기록 매체(high density perpendicular magnetic recording media)<sup>1~6)</sup>로서 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 최근에는 고주파용 페라이트, 특히 microwave용이나 millimeter-wave용 재료로서의 응용에 대한 관심이 높아지고 있다.

Microwave 용이나 millimeter-wave용으로는 bulk 페라이트를 사용하기보다는 비용을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 소형화가 가능하고, 특히 평판 회로 설계(planar circuit design)에 적합한 특성을 갖는 페라이트 박막을 사용하고

자하는데에 대한 관심이 고조되고 있는 상태이다<sup>7)</sup>. 이와 같은 페라이트 박막화에 대한 연구는 하나의 칩(chip) 형태로 반도체와 페라이트를 직접 결합시키는데 최종 목표를 두고 있다.

바륨페라이트 박막은 고밀도 수직 자기 기록 매체와 microwave용으로서 응용성을 가지고 있으며, 그 용도에 따라 각각 다른 필수 조건이 요구되고 있다. 즉 고밀도 수직 자기 기록 매체용으로 사용하기 위해서는 자화용이축이 기판에 수직이어야 하며, 막두께는 1 μm 이하가 되도록 제조<sup>3)</sup>해야 하는 반면 microwave용으로 응용하기 위해서는 자화용이축이 기판에 평행하게 존재해야 하고, 막두께는 2 μm 이상이 되도록 제조해야 할 필요성이 있다<sup>7)</sup>.

콜-겔방법을 이용한 바륨페라이트 자성 박막 제조에 관한 연구는 1990년대 들어와 본격적으로 시작되게 되었다. 1989년 Tsuchiya 등<sup>8)</sup>은 유기 금속 화합물을 출발 원료로 사용하여 dip 코팅 방법에 의해 박막을 제조하고 Co와 Ti를 치환시킴에 따른 자기적 특성 제어에 관한 연구를 수행한 바가 있었다. 또한 Tanahashi 등<sup>9)</sup>도 금속 산화물 도포액을 출발 원료로 사용하여 spin coating 방법에 의해 박막

을 제조하고, 박막의 정자기적인 특성과 입자간의 상호작용 및 자기 점성 등에 대해 조사한 바가 있었다. 이러한 연구 내용들은 바륨페라이트 박막을 기록 매체용으로 사용하기 위한 자기적 특성 및 제어에 관한 조사 연구에 초점을 두었다.

한편, Matsumoto 등은 무기 질산염을 출발 원료로 사용하여 spin coating 방법<sup>10)</sup>과 spray coating 방법<sup>11)</sup>에 의해 박막을 제조하고 바륨페라이트 단일상이 생성되는 조성비와 건조 온도 영향 등에 대해 고찰하였으며, X선 회절로 C축의 우선 배향성에 관해 연구, 조사한 바가 있었다. Ryder 등<sup>12)</sup>은 유기금속 알콕사이드로부터 spin coating 방법에 의해 박막을 제조하고 annealing 온도에 따른 구조 및 자기적 특성에 관해 조사하였다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 조사, 연구된 내용은 거의 대부분 유기 금속 화합물을 출발 물질로 사용하여 주로 spin coating 방법에 의해 박막을 제조하였다.

졸-겔 dip coating 방법은 특정 기판을 균일한 졸 용액에 침적하여 용액으로부터 인상시킨 다음 건조, 열처리하여 막을 제조하는 매우 간단한 막 형성 방법이나 현재 이 방법에 의해 제조한 전기적, 광학적, 및 기계적 성질을 가지는 여러 가지 형태의 기능성 박막 제조에 관한 내용들은 보고되고 있으나<sup>13~15)</sup> 자성 박막, 특히 무기염을 출발 원료로 사용하여 dip 코팅 방법에 의해 바륨페라이트 박막 제조에 관한 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본연구에서는 microwave용 재료로서 사용할 경우 높은 결정 자기 이방성으로 인해 공명에 필요한 외부 자계를 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있는 바륨페라이트 박막을 무기염을 출발 원료로 사용하여 졸-겔 dip 코팅 방법에 의해 제조하고, 바륨페라이트 박막의 미세구조와 결정학적인 구조를 조사하였으며, 열처리 온도에 따른 구조적인 특성 변화에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

출발 원료로서는 barium nitrate ( $Ba(NO_3)_2$ , Junsei, 특급)와 iron nitrate ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Junsei, 특급)를, 용매로서는 에틸렌글리콜 ( $HOCH_2CH_2OH$ , Junsei, 특급)을 각각 사용하였다.

바륨페라이트 박막의 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

$Ba$ 와  $Fe$ 의 조성비는 몰비( $2Fe/Ba$ ) 5.25로 고정하였으며, 용매인 에틸렌글리콜에 대한 용질의 양은 25wt%로 선택하였다.

에틸렌글리콜 100g을 졸 합성 장치에 투입하여 80°C 까지 승온, 유지시킨 후 먼저 용해도가 낮은 barium nitrate 1.934g를 첨가, 완전히 용해시킨 후 iron nitrate 31.399g을 첨가하여 반응시키므로 서 코팅에 적합한 졸 용액을 제조하였다. 기판으로서는 P형(111) 실리콘 웨이퍼를 2cm  $\times$  3cm 크기로 절단하여 1000°C에서 3시간 열 산화시킨 후 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척하고, 다시 증류수로 세척하여 사용하였다. 졸 용액에 기판을 5분간 침적한 후 인상 속도 0.18mm/sec로 기판을 끌어올리고, 대기 중

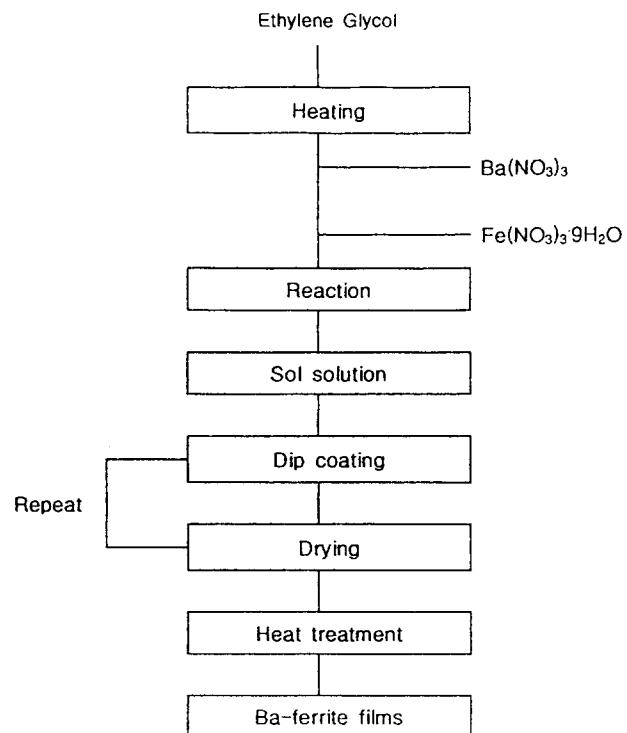


Fig. 1. Flow chart of sol-gel dip coating.

에서 5분간 유지한 후 250°C에서 10분간 건조하였다. 소정의 막두께를 제조하기 위해서는 침적과 건조 과정을 반복하였으며, 그후 박막의 결정화를 위해 800°C에서 3시간 열처리하므로 서 바륨페라이트 박막을 제조하였다.

바륨페라이트 박막의 결정성과 우선 배향성은 X-선 회절(Rigaku, Gergerfiex D/max-III C) 분석으로 확인하였다. X-선은 40KV, 20mA의 graphite monochromator로 단색광화한  $Cu K\alpha$ 였다. 박막의 표면 및 파단면의 형상은 gold 코팅한 후 가속 전압 20KV, 전류 강도 150 $\mu$ V인 주사 전자 현미경(Jeol, JSM-840A)으로 관찰하였다. 박막의 미세구조를 투과 전자 현미경(Jeol, 4000FX)으로 관찰하였으며, 전자 회절을 이용하여 결정 방위를 결정하였다. 관찰을 위한 시편 준비는 적정 크기로 절단한 후 epoxy 수지를 이용하여 코팅 양면을 접착시키고 hand grinding 으로 두께 40~50 $\mu$ m 정도까지 연마한 후 dimple grinder (GATAN 656)을 이용하여 두께 약 10 $\mu$ m 이하로 thinning하였다. 최종적으로  $Ar^+$ ion으로 ion milling (GATAN 600TMP)하여 전자빔이 투과할 수 있도록 hole을 생성시켰다. ion milling 조건은 가속 전압 5.0KV, ion beam 각도 13°로 수행하였으며, 제조된 시편 hole 주위를 double tilt specimen stage를 장착하고 있는 투과 전자현미경을 이용하여 가속 전압 400KV로 측정하였다.

막 두께에 따른 조성의 정량 및 정성 분석과 화학결합 상태를 AES(Perkin-Elmer, PHI 600)와 ESCA(Perkin-Elmer, PHI 5400)로 각각 분석하였다. AES는 primary electron beam 전류를 10KV에서 1 $\mu$ A로 조정하였으며, 시료 표면의 불순물 제거와 증착층의 depth profiling을 위해 진공에서 Ar ion beam을 이용하여 sputter etching 하

였다. 분석시 reference 물질로서는  $Ta_2O_5/Ta$  foil을 사용하였으며, sputter 속도는 0~107분까지는 37 Å/min, 그 이후는 145 Å/min으로 하였다. ESCA를 이용하여 분석할 경우, 15KV, 350mA의 조건에서 Mg K $\alpha$  X-ray파장을 갖는 target을 사용하여 측정하였으며, sputter 속도는 40 Å/min으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조

1회 코팅한 시료와 3회 코팅한 시료의 표면 및 파단면의 미세구조를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 표면 미세구조로부터 생성된 바륨페라이트 입자는 침상 형태를 나타내고 있으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 침상형 입자의 수가 증가하는 경향을 보였다. 3회 코팅한 시료의 경우, 침상형 입자는 장축 약 0.5 μm, 단축 약 0.1 μm인 침상비 약 5 정도를 나타내는 입자 특성을 가지고 있었다. 파단면 미세

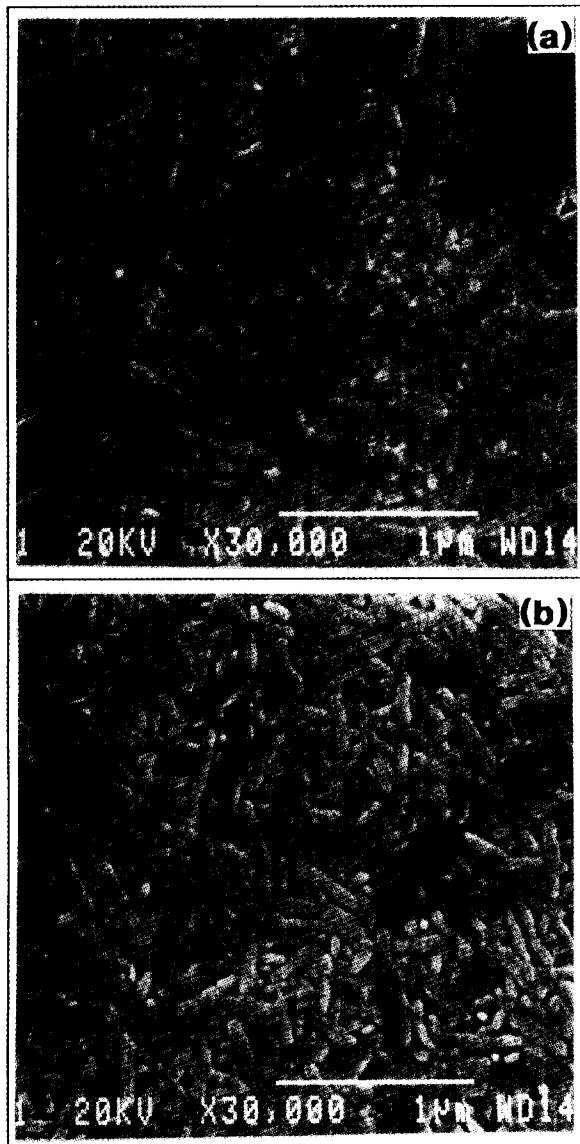


Fig. 2. SEM micrographs of surface of barium ferrite thin film.  
(a) one time coating (b) three times coating

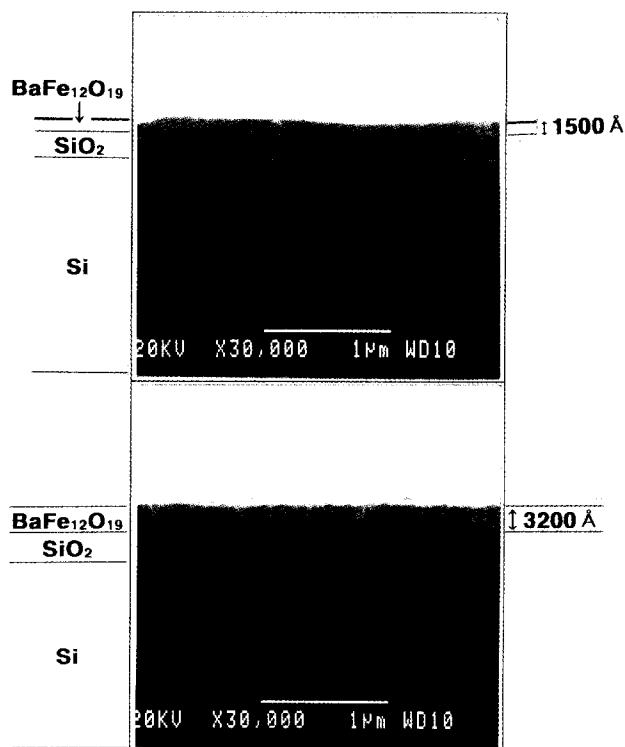


Fig. 3. SEM micrographs of cross-section of barium ferrite thin film.

(a) one time coating (b) three times coating

구조로부터 1회 코팅한 시료는 약 2000 Å 정도 두께의  $SiO_2$  층 위에 약 1500 Å 정도의 코팅 층이 각주 모양(columnar structure)으로 형성되어 있음을 관찰할 수 있으며, 3회 코팅한 시료는 두께 약 3200 Å 정도로서 구형에 가까운 입자들과 침상형의 입자들이 적층되어 있는 구조를 나타내고 있다. 1회 코팅한 시료의 경우에서 막구조가 주상정 모양으로 일정한 배향성을 나타내는 것은 두께 약 1000 Å 정도까지는 결정 성장이 epitaxially growth하려는 역할이 크게 작용하였기 때문이라고 생각된다<sup>10)</sup>. 이러한 현상은 Matsumoto 등이<sup>10)</sup> sol-gel 분해법에 의한 바륨페라이트 막을 제조한 연구 결과에서 관찰된 현상과 유사한 결과를 나타내었다. 박막의 두께가 증가함에 따라 우선 배향성을 가지는 주상정 구조에서 적층형 구조로 변화되는 것은 침상비가 큰 침상형 입자들의 형성으로 인해 구조적으로 안정한 배열을 취하려는 경향 때문이라고 생각된다.

#### 3.2 Depth profile

1회 코팅한 시료의 표면을 ESCA를 이용하여 측정한 ESCA spectrum 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결합 에너지 781eV와 796eV에 나타나는 Ba의 주피크인 3d 5/2와 3d 3/2에 해당하는 피크, 결합 에너지 707eV와 720eV에 각각 나타나는 Fe의 주피크인 2p 3/2와 2p 1/2에 해당되는 피크들이 각각 관찰되었다. 또한 결합 에너지 531eV에 나타나는 O의 주피크인 O1s피크와 결합 에너지 285eV에 나타나는 C의 주피크인 C1s가 각각 관찰되었다. Ba와 Fe

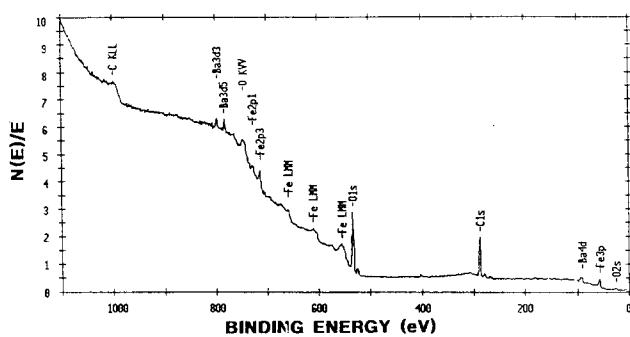


Fig. 4. ESCA survey spectrum of as-received surface of the barium ferrite thin film prepared by one time coating.

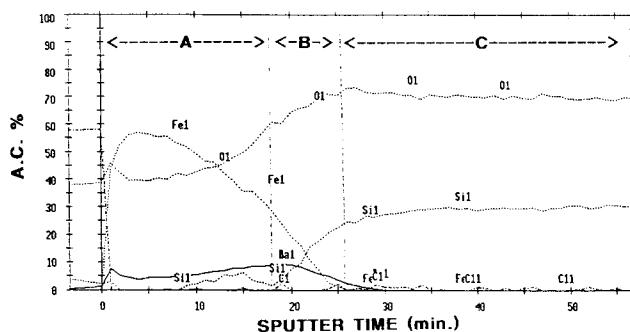


Fig. 5. ESCA depth profile of barium ferrite thin film prepared by one time coating  
(sputter rate : 40 Å/min., sputter time : 57min.)  
A : BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> layer B : intermediate layer C : SiO<sub>2</sub> substrate layer

그리고 O는 생성된 바륨페라이트(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)박막에 기인하여 관찰되는 피크이며, C는 시료의 대기중 접촉에 의해 나타나는 피크이다.

Fig. 5는 1회 코팅한 시료를 표면 분석후 이온 스퍼터링 시간에 따라 박막의 화학 조성을 분석한 결과이다. 박막층은 크게 바륨페라이트층과 Fe, Ba, SiO<sub>2</sub>로 구성되어 있는 중간층 그리고 SiO<sub>2</sub>기판층으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 바륨페라이트층은 이온 스퍼터링 시간 약 18분 정도 까지에 해당되는 약 720 Å 정도의 두께를 가지며, 중간층은 이온 스퍼터링 시간 약 18분 정도에서 26분 정도까지에 해당하는 약 320 Å 정도의 두께로 구성되어 있음을 알 수 있다. 생성된 바륨페라이트층 내의 화학 조성비는 박막 표면으로부터 약 400 Å 정도 깊이까지는 Ba와 Fe의 출발 조성비(2Fe/Ba)로 사용한 5.25에 매우 근접하는 약 5.0~5.5 정도의 조성비로 구성되어 있으나 400 Å 이상부터는 Fe의 조성이 점차 감소하여 바륨페라이트층과 중간층이 접하는 계면에서는 약 2.0정도의 조성비로 구성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 6는 Fig. 5에 나타낸 박막 깊이에 따른 화학 조성 분석 결과에서 중간층과 SiO<sub>2</sub>기판층 계면간의 보다 정확한 결합 구조를 확인하기 위해 결합 에너지 781eV와 796eV에 각각 나타나는 Ba의 주피크, 결합 에너지 707eV와 720eV에 각각 나타나는 Fe 주피크, 그리고 531eV에

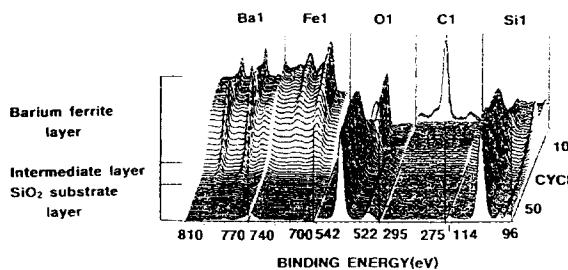


Fig. 6. Depth profile of ESCA spectra of barium ferrite thin film with 1500 Å thickness prepared by one time coating.  
(sputter rate:40 Å/min., sputter time:57min.)

나타나는 O의 주피크, 99eV에 나타나는 Si의 주피크에 대해 박막 표면으로부터 스퍼터링하면서 1분 간격으로 ESCA spectrum을 측정한 결과이다. 중간층에는 Ba의 주피크에 해당하는 781eV와 796eV, Fe의 2p 3/2에 기인하는 707eV, 그리고 Si와 O에 기인하는 99eV, 531eV의 결합 에너지에 해당하는 각 피크들이 관찰되고 있다. 한편, 중간층과 기판층간의 계면에서는 Ba의 주피크인 781eV와 796eV의 결합 에너지에 해당되는 피크들만이 관찰되었다. 이러한 결과로 판단해 보아 중간층과 기판층간의 계면에는 Ba와 SiO<sub>2</sub>가 결합되어 있는 구조로 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 이와같이 Ba와 SiO<sub>2</sub> 두성분이 계면에서 쉽게 결합하게 되는 것은 BaO가 유리 network modifier 이기 때문에<sup>10,16)</sup> Fe에 비해 Ba가 SiO<sub>2</sub>로 용이하게 확산되어 들어가기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 3회 코팅한 시료의 이온 스퍼터링 시간에 따라 화학 조성의 변화를 측정한 결과이다. 박막층은 바륨페라이트층, Ba, Fe, SiO<sub>2</sub>로 구성되어 있는 중간층, SiO<sub>2</sub>층, 그리고 기판으로 사용한 Si층 등으로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 바륨페라이트층은 이온 스퍼터링 시간 약 103분 까지에 해당하는 약 3800 Å 정도의 두께를 나타내며, Ba, Fe, SiO<sub>2</sub>로 구성되어 있는 중간층은 이온 스퍼터링 시간

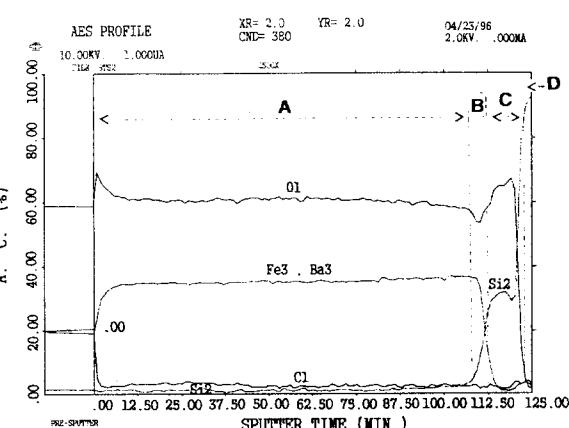


Fig. 7 Depth profile of AES spectra of barium ferrite thin film with 3000 Å thickness prepared by three times coating.  
(0~107min.:37 Å/min., 108~125min.:145 Å/min.)  
A : BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> layer B : intermediate layer  
C : SiO<sub>2</sub> layer D : Si substrate layer

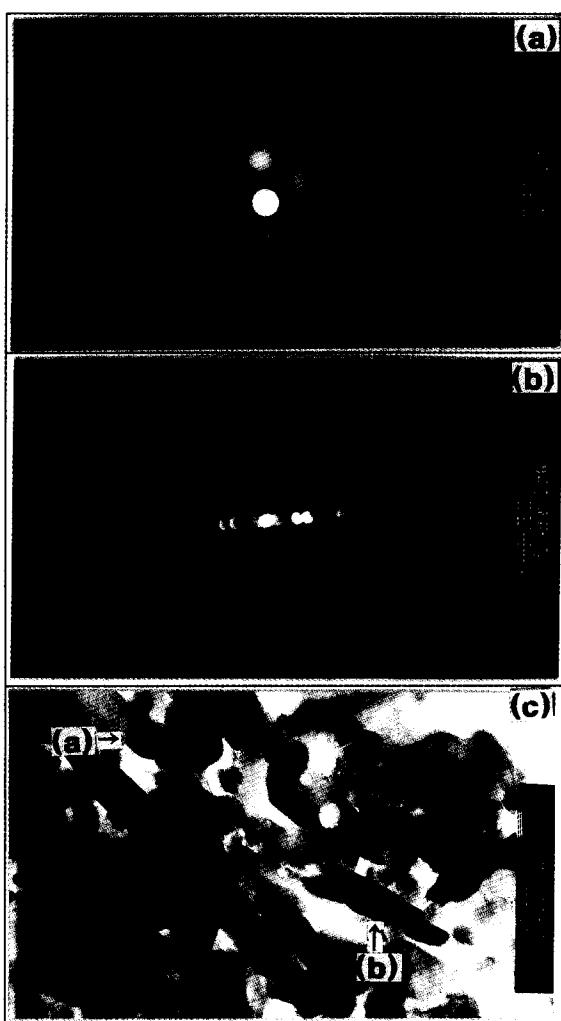


Fig. 8. TEM micrographs of barium ferrite thin film prepared by one time coating.  
 (a) selected area diffraction pattern on the roundish grain  
 (b) selected area diffraction pattern on the acicular grain  
 (c) bright field image showing an acicular grain and roundish grain

108분에서 112.5분 정도까지에 해당되는 약 700Å 정도의 두께를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. AES 측정에서는 Ba와 Fe의 Auger 전자 에너지가 거의 비슷하기 때문에 두 원소의 성분 분석은 수행하지 못하였다.

### 3.3. 결정학적 구조

바륨페라이트는 일반적으로 basal plane으로 우선 성장하려는 경향을 가지고 있어 C축 방향의 성장이 억제되어 항상 판상화 되려는 경향을 가지고 있는 재료로 알려져 있다<sup>[17]</sup>. 이 때문에 바륨페라이트 입자는 육각판상 형태를 나타내게 되며, 판상에 수직인 방향으로 자화용이축을 나타내게 되는 것이다. 그러나 본 연구의 sol-gel dip coating 방법에 의해 제조된 박막층 내에 형성된 바륨페라이트 입자들은 모두 특이하게 침상 형태를 나타내고 있었다.

Fig. 8은 침상형 입자의 자화용이축 방향을 조사하기 위해 가속 전압 400KV인 투과 전자 현미경을 이용하여 관찰

한 제한시야 회절 패턴이다. Fig. 8의 (c)는 각각 침상형 입자의 장축 방향에 대해 수직인 면(a)과 수평인 면(b)으로 관찰된 명시야상이며, Fig. 8의 (a)와 (b)는 각각의 부위에서 관찰한 제한 시야 회절 패턴이다. Fig. 8의 (a)는 [001]의 zone axis를 가지는 six fold symmetry를 나타내었으며, Fig. 8의 (b)는 [110]의 zone axis를 가지는 linear spot 모양을 나타내었다. Fig. 8의 (a)에서 관찰된 바와 같이 침상 입자의 장축 방향에 대해 수직인 면에서 six fold symmetry를 나타내는 것으로 판단해 보아 침상 입자의 자화용이축, 즉 C축 방향은 침상 입자의 장축 방향에 대해 평행하게 위치하고 있음을 확인 할 수 있다.

### 3.4. 열처리 온도에 따른 미세구조 변화

Fig. 9는 열처리 온도에 따른 바륨페라이트 박막의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 전조만 실시한 시료의 경우에는 특별한 형상을 관찰할 수 없었으나 800°C에서 3시간 열처리하여 제조한 시료는 침상 입자의 장축길이 약 0.5μm, 단축 길이 약 0.1μm인 침상비 약 5정도를 나타내는 침상 입자들로 구성되어 있음을 관찰할 수 있다. 850°C에서 3시간 열처리한 시료의 경우에는 침상형 입자의 장축 길이에 대해 수직인 면(C면)으로 균열이 발생하며, 발생되는 crack 간격은 약 60nm정도로서 대체로 균등하게 발생됨을 관찰할 수 있다. 열처리 온도 900°C에서 제조된 시료는 850°C로 열처리한 시료에 대비해 더 미세한 간격, 약 30nm간격으로 crack이 발생되어 있으며, 이 crack에 의해 발생된 입자들은 대체로 구형으로서 지름 약 30nm정도의 크기를 나타내었다. 한편 열처리 온도 950°C에서 제조된 시료는 침상 형태의 입자는 완전히 소실하였고, 미세 입자들끼리 응집하여 큰다면체상을 형성하였다. 열처리 온도 1000°C에서 제조된 시료는 판상길이 약 0.83μm, 두께 약 0.23μm인 판상비 약 3.6정도를 나타내는 직육각형 형태의 입자들로 형성되었으며 판상면은 매우 porous한 조직을 나타내었다. 1300°C에서 3시간 열처리하여 제조한 시료의 경우에는 한 변의 길이가 약 1μm정도인 정육각형 형태로 생성되었으며, 판상길이 약 2.3μm, 두께 약 0.17μm인 판상비 약 13.5정도를 나타내는 큰 입자들로 성장하였으며, 생성된 육각판상 형태의 입자들은 basal plane(c면)이 기판에 평행하게 배열되어 있었다. 이러한 열처리 온도에 따른 입자의 미세구조 변화로부터 침상 형태의 입자에서 육각판상 형태의 입자로 변화해가는 과정은 다음과 같은 과정에 의해 변화될 것으로 고려된다.

먼저 침상형 바륨페라이트 입자는 Fig. 8에서 확인된 바와 같이 침상 입자의 장축 방향에 평행한 방향으로 c축, 즉 자화용이축을 가지고 있다. 이와 같은 결정학적 구조를 가지고 있는 침상형 입자는 열처리 온도가 증가함에 따라 침상 입자의 장축 방향에 수직인 면 즉, c면으로 crack이 발생하여 미세한 입자들로 형성된다. 형성된 미세 입자들은 비표면적이 매우 크기 때문에 반응 활성도가 매우 높아 큰 응집체를 형성하게 된다. 이 응집 과정에서 C면들간에 강한 stacking 현상<sup>[6, 18]</sup>을 나타내는 특성을 가지고 있는 바륨

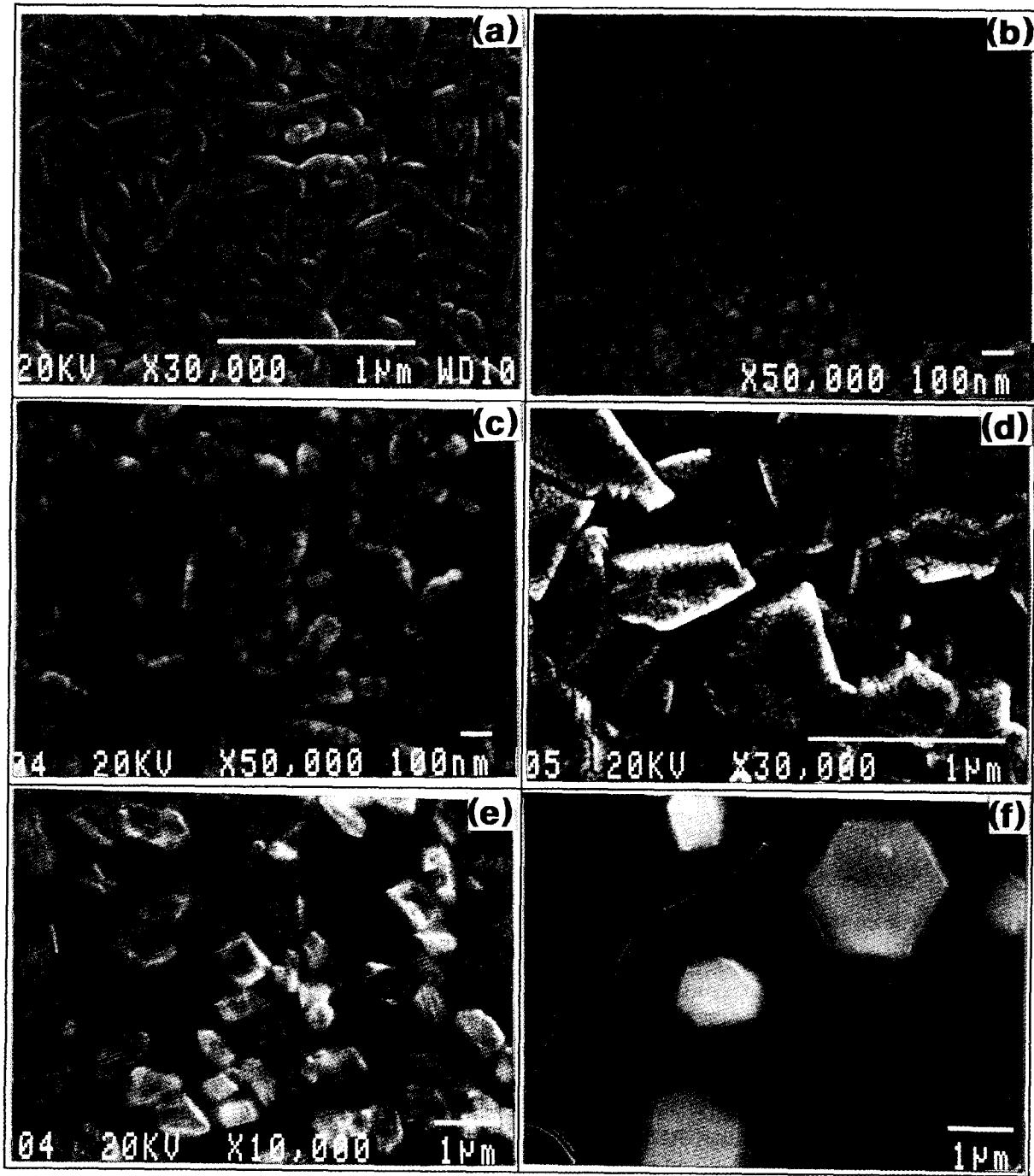


Fig. 9. SEM micrographs of surface of barium ferrite thin film prepared by heat-treated at various temperature for 3hrs.  
 (a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C (d) 950°C (e) 1000°C (f) 1300°C

페라이트 입자들은 서로 C면으로 stacking하여 큰다면체상을 형성하게 된다. 그후 열처리 온도가 높아짐에 따라 큰다면체상을 이루고 있는 미세 입자들간에 소결반응이 진행된 후 일정 크기의 porous한 조직을 가지는 불완전한 육각판상 형태를 형성한 후 치밀화와 성장 반응을 통해 치밀한 조직을 가지는 완전한 육각판상 형태의 바륨페라이트 입자들로 형성되어 지는 것으로 생각한다.

Fig. 10은 1300°C로 열처리하여 제조한 시료에 대한 명시야상과 제한 시야 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 10의 (a)는 명시야상으로서 판상형태 입자의 C면이 기판에 평

행하게 위치하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 10의 (b)는 명시야상에서 관찰된 판상형태 입자에 대한 제한 시야 회절 패턴으로서 [001]의 zone axis를 가지는 six fold symmetry를 나타내었다. 이러한 관찰 결과로 부터 육각판상 형태 입자의 C축, 즉 자화용이축 방향은 기판에 수직인 방향으로 위치하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 열처리 온도를 달리하여 제조한 시료들에 대한 X선 회절 분석 결과이다. 250°C에서 10분간 건조만 실시한 시료의 경우는 비결정질 상태로 존재하고 있었으며, 800°C에서 3시간 열처리하여 제조한 시료는 바륨페라이트

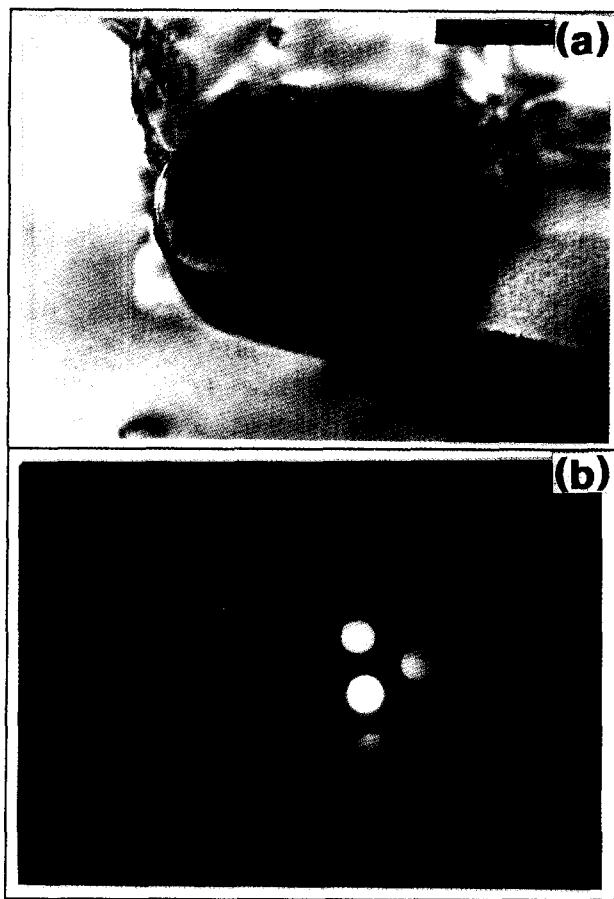


Fig. 10. TEM micrographs of barium ferrite thin film prepared by heat-treatment at 1300°C for 3hrs.  
(a) bright field image showing hexagonal plate-like grain (b) selected area diffraction pattern

단일상으로 생성되었음을 확인할 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 바륨페라이트 상에 해당하는 피크 강도는 점차 감소하는 반면 기판층의 열 산화에 의해 생성된  $\text{SiO}_2$ 의 피크 강도는 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 1000°C 이상으로 열처리한 시료의 경우는 바륨페라이트의  $(00\ell)$ 면에 기인하는 피크 강도들이 다른 면에 기인하는 피크에 비해 상대적으로 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 9에 나타낸 미세구조에서도 관찰되는 바와 같이 1000°C 이상으로 열처리한 경우에는 육각판상 형태의 입자들로 변화되었으며, 이러한 판상형 입자들의 basal plane(c면)은 열처리 온도가 증가함에 따라 기판에 평행하게 위치하려는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 판상형 바륨페라이트 입자들의 c면들이 기판에 평행하게 위치하려는 경향 때문에  $(00\ell)$ 면에 기인하는 피크 강도들이 강하게 나타난 것으로 고려된다.

#### 4. 결 론

졸-겔 dip coating 방법에 의해 바륨페라이트 박막을 제조하고, 박막의 미세구조와 결정학적인 구조 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 바륨페라이트 박막은 침상 형태의 입자들로 구성되어

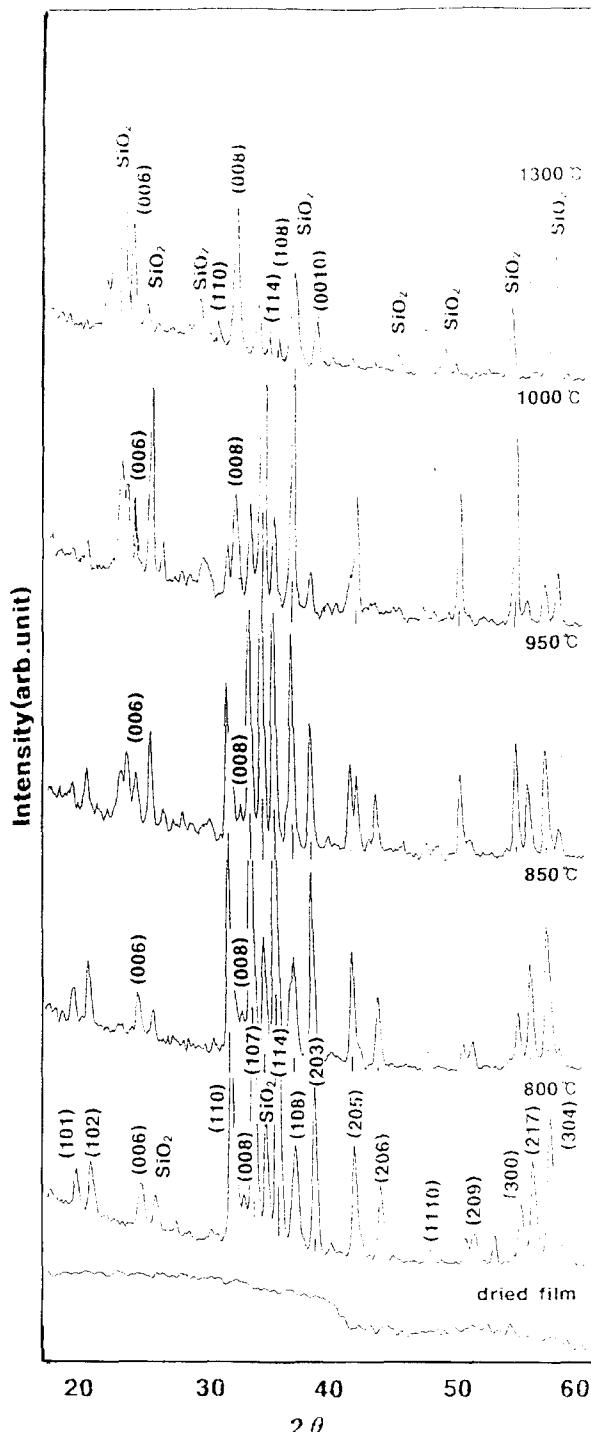


Fig. 11. XRD patterns of barium ferrite films heat-treated at various temperature.

있었으며, 막 두께가 증가함에 따라 침상형 입자들은 기판에 평행하게 배향하는 경향을 나타내었다.

2) 박막은 바륨페라이트층, Ba, Fe,  $\text{SiO}_2$ 로 구성되어 있는 중간층 그리고 기판층인  $\text{SiO}_2$ 층으로 구성되어 있었으며, 중간층과  $\text{SiO}_2$ 층간의 계면은 Ba와  $\text{SiO}_2$ 간의 화합물로 구성되어 있었다.

3) 침상형 바륨페라이트 입자의 C축은 침상 입자의 장축 방향이었다.

4) 침상 형태의 입자는 950°C에서 3시간 열처리하므로써 완전히 소실하였고, 1300°C에서 3시간 열처리하므로써 C면이 기판에 평행하게 위치하는 완전한 육각판상 형태입자로 변화하였다.

### 참 고 문 헌

1. D.E. Speliotis and M.S. Chagnon, IEEE Trans. Mag., MAG-22, 5, 710(1986)
2. D.E. Speliotis, IEEE Trans. Mag., MAG-22, 5, 707 (1986)
3. T. Fugiwara, IEEE Trans Mag., MAG-21, 480 (1985)
4. M. Issihiki, IEEE Trans. Mag., MAG-21, 5, 1486 (1985)
5. T. Ido, O. Kubo and H. Yokoyama, IEEE Trans, Mag., MAG-22, 5, 704(1986)
6. O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE trans. Mag., MAG-18, 6, 1122(1982)
7. H.L. Glass, Proc. IEEE, 76(2), 151(1988)
8. T. Tsuchiya, K. Yamashiro and J.D. Mackenzie, J. Ceram. Soc. Japan, 97(9), 916(1989)
9. K. Tanahashi, A. Ishikawa, K. Yamanaka and M. Futamono, Techinical Report of IEICE, MR95-28, 15(1995)
10. M. Matsumoto, A. Morisako, T. Haeiwa, K. Naruse and T. Karasawa, IEEE Trans. J. Mag. Japan, 6 (8), 648(1991)
11. M. Matsumoto, A. Morisako, T. Haeiwa, Proc. ICF -5, 533(1989)
12. D.F. Ryder and J.H. Fenstermacher, J. Amer. Ceram. Soc., 73(2), 282(1990)
13. M.I. Yanovskay, Inorg. Mater., 17, 221(1981)
14. H. Dislich, J. Non. Cryst. Solids, 57, 371(1983)
15. G. Hagiwara and K. Ikawa, J. Ceram. Soc. Japan, 90, 157(1982)
16. T. Tuchiya, T. Kawano, T. Sei and J. Hatano, 日本セラミックス學會學術論文誌, 98(9), 743(1990)
17. X. Sui, M.H. Kryder, B.Y. Wang and D.E. Laughlin, IEEE Trans. Magn., MAG-29, 3751 (1993)
18. R.O. Sange and A. Tauber, J. Amer. Ceram. Soc., 47 (12), 13(1964)