

유리기판에 sol-gel법으로 제조된 나노입자 Co-ferrite 박막의 특성

오영제 · 최현석 · 최세영*
한국과학기술연구원 박막기술연구센터
*연세대학교 재료공학부
(1999년 12월 17일 접수)

Nanoparticulate Co-Ferrite Thin Films on Glass Substrate Prepared by Sol-Gel Method

Young-Jei Oh, Hyun-Seok Choi and Se-Young Choi*

Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Division of Materials Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

(Received December 17, 1999)

초 록

솔-겔법으로 제조한 코발트 페라이트 졸을 Corning glass 기판 위에 스펀코팅한 후 건조 및 열처리 과정을 거쳐 20-35 nm의 나노 결정립자 크기와 50 nm의 두께를 가지는 코발트 페라이트 자성박막을 제조하였다. 열처리 방법으로는 Rapid thermal annealing (RTA) 공정과 Annealing 공정을 사용하여 특성을 비교하였다. 보자력은 열처리 조건에 따라 변화하였으며, 자화값은 열처리 시간이 길어짐에 따라 증가하다가 유리 기판으로부터 양이온들의 확산으로 인해 다시 감소하였다. RTA 공정을 도입한 결과 스핀넬 단일상을 생성시키기 위한 열처리 시간을 단축시킬 수 있었다. RTA 공정으로 600°C에서 30분 동안 열처리한 박막이 고밀도 자기기록매체로서의 용용에 가장 근접한 특성을 나타내었으며, 보자력은 2,600 Oe, 포화자화는 460 emu/cm³, M_s·δ는 1.43 memu/cm²의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Cobalt ferrite thin films on Corning glass substrate were fabricated by a sol-gel method. Cobalt ferrite thin films with the grain size of 20-35 nm and thickness of 50 nm were obtained. Rapid thermal annealing (RTA) and Annealing processes were adopted for comparison of characteristics of the films. Coercivity values were changed with thermal condition and magnetization values were increased as a function of soaking time. With prolonged soaking time, however, it was decreased because of the diffusion of cations from the glass substrate. The RTA process in preparation of cobalt ferrite thin film was the effective way to prevent and to form a single spinel phase in reduced soaking time. The film heated at 600°C for 30 minutes by RTA had coercivity of 2,600 Oe, saturation magnetization 460 emu/cm³, and M_s·δ of 1.43 memu/cm².

Key words : Sol-gel, Cobalt ferrite thin film, Nanosize, RTA, Microstructure, Magnetic properties

1. 서 론

지난 60년대 이후로 rigid disk 자기기록은 면적 당 기록 밀도가 10년에 열 배 정도의 급속한 성장을 보여왔으며, 현재 기술로는 수백 Mbit/in² 정도의 저장능이 가능하다고 보고되어 있다. 이대로의 추세라면 2005년까지는 적어도 10 Gbit/in² 이상의 기록도 상용화가 가능할 것이다.^{1,2)}

하드디스크 드라이브가 작동될 때 디스크는 3,600~7,200 rpm의 속도로 회전하게 된다. 이처럼 고속으로 디스크가 회전하면 디스크 위에 공기 층이 생겨서 자기헤드가 표면에 떠 있는 상태(fly or float)로 있게 되는데 이 때의 flying height가 약 0.1 μm 정도로 매우 작기 때문에 자기헤드가 자기미디어를 손상시킬 수 있다. 따라서 현재 자기미디어로 사

용되고 있는 금속합금박막 위에 DLC로 된 내마모 보호막이 코팅되어 있으며 그 위에 다시 폴리머 윤활막이 코팅되어 있다. 그러나 금속합금의 다층 자성박막에 비하여 세라믹 자성박막은 열·화학적 안정성과 내마모성이 우수하기 때문에 자기미디어로 사용될 경우 이러한 보호막 및 윤활막을 사용할 필요가 없으므로 자기헤드와 자기미디어의 간격을 크게 감소시킬 수 있으며, 더 나아가 유사접촉기록(pseudo-contact recording)이 가능하기 때문에 자기기록밀도를 더욱 높일 수 있다.

고밀도 자기기록을 위해서 현재 연구되고 있는 응용 가능한 세라믹 자성재료로는 준강자성체(ferrimagnetic)인 Co-ferrite나 Ba-ferrite³⁻⁵⁾ 등이 있다. 코발트 페라이트 벌크는 경자성 페라이트로서 큰 보자력(5400 Oe)과 적당한 크기의 포

화자화값(약 80 emu/g)을 지니며, 또 결정자기이방성이 클 뿐만 아니라 화학적으로 안정하고 충분한 경도를 가지고 있어 박막형 고밀도 자기기록매체로도 유망한 재료이다. 한편 Ba-ferrite 자성박막은 Co-ferrite 자성박막에 비하여 보자력이 크고 결정자기이방성도 우수하여 많은 연구가 진행되고 있지만 현재로는 원하는 특성을 얻기위해서 상대적으로 고온에서 열처리하여야 하기 때문에 기존에 사용하고 있는 기판의 지속적인 사용이 불가능한 단점이 있다.^{4,6)}

지금까지 보고된 바에 의하면 Co-ferrite 박막은 sputtering,^{7,8)} pulsed laser deposition,⁹⁾ vacuum arc evaporation,¹⁰⁾ chemical vapor deposition,¹¹⁾ sol-gel method^{6,12,13)} 등 여러 가지 방법에 의해서 연구된바 있으나 대부분 Si 기판 상에 제조된 것이며 본 연구에서 사용할 유리 위에 제조된 것은 없었다. 고밀도 자기기록용으로 Co-ferrite 박막을 응용하기 위해서는 LAS, MAS계와 같은 결정화 유리 기판이 사용될 수 있으나 이는 결정화시 기판 내 균일한 핵생성 및 성장이 어려워 결정화 시킨 후 기판을 표면연마 처리한다 하더라도 결과적으로 박막의 표면조도에 나쁜 영향을 미칠 수 있거나 양질의 Ferrite 자성박막을 얻기가 현재는 힘들다. 표면조도가 좋을수록 박막과 헤드와의 간격을 줄일수 있어서 자기기록밀도를 증진시키는 일이 더욱 가능하다. 따라서 본 연구에서는 고자기기록 밀도화에 보다 유리하며 표면조도 및 제조원가적 측면에서 경쟁력이 있는 평판의 유리기판상 졸-겔법으로 제조한 Co-ferrite 다결정박막에 대한 미세구조와 자기적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다. 출발물 질로는 제조 원가적 측면을 고려하여 저가의 금속염 만을 사용하였으며 용매로는 범용용매인 에탄올 및 탈이온수를 chelating agent로는 아세트산을 사용하였다. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Iron nitrate nonahydrate, Aldrich Co., USA)를 무수 에탄올(Absolute ethanol, Oriental Chemical Industries, Korea)에 혼합시키고, 또 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cobalt acetate tetrahydrate, Junsei, Japan)를 탈이온수에 혼합시킨 후 각각을 초음파 발생기(Ultra-Sonicator, 5210R-DTH, 50/60Hz, USA)를 이용하여 용질을 용해시키고 용액의 균일성을 향상시켰다. 각각의 용액이 완전히 용해되었음을 확인한 후 두 용액을 잘 혼합시킨 후 아세트산(Glacial acetic acid, J.T. Baker, USA)을 첨가, 24시간동안 교반하여 0.2 M의 투명하고 침전이 없는 CoFe_2O_4 complexing solution을 제조하였다. 이때 complexing 용액의 제조에 사용된 용매의 비는 에탄올 : 아세트산 : 증류수 = 2 : 2 : 1이었다.

이와 같이 제조된 안정한 precursor는 먼저 열분석을 위하여 유리접시에 넣고 100°C의 건조기에서 48 시간 동안 유지시켜서 분말 상태로 제조하였다. 기판은 기판의 표면 상

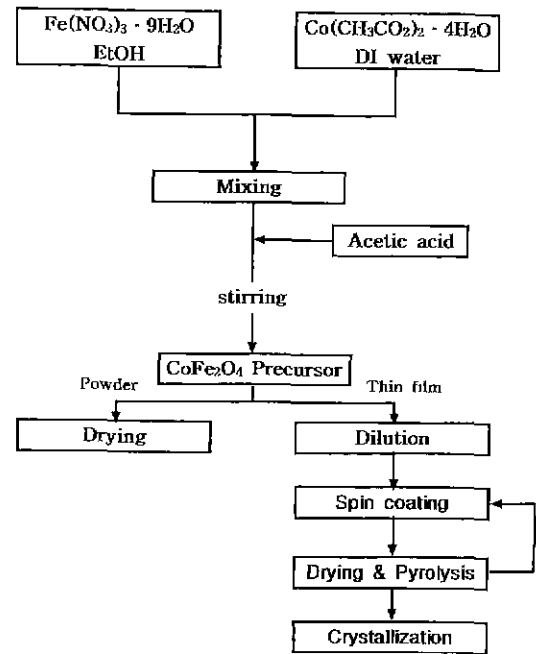


Fig. 1. Schematic diagram for preparation procedure of Co-ferrite powder and thin films.

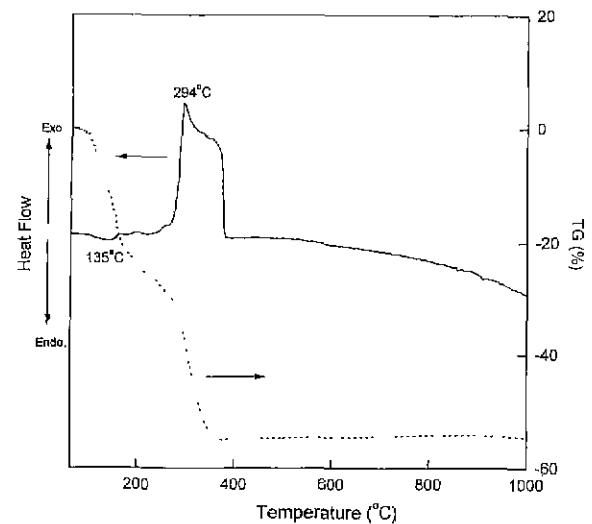


Fig. 2. TG/DTA curves of the dried Co-ferrite gel.

태가 코팅성에 크게 영향을 미치기 때문에, 코팅 전에 기판을 TCE(Trichloroethylene, Oriental Chemical Industries, Korea)로 약 5 분간 끓인 후 아세톤, 에탄올, 증류수 : 과산화수소 : 암모니아 = 5 : 1 : 1인 용액에 차례로 세척하여 사용하였다. 필터(0.2 μm , Aldrich Co., USA)를 거친 용액을 기판 위에 적하시키고, 스핀코팅 장치(Photoresistor Spinner, Headway Research Inc., USA)를 사용하여 4000 rpm으로 30 초 동안 박막을 코팅하였다. 코팅된 박막은 150°C로 건조시키고 300°C의 온도에서 열처리시켜 박막의 치밀화를 기하였다. 이러한 방법으로 코팅을 3회 반복하여 박막의 두께

가 약 50 nm가 되도록 하였다. 제조된 박막은 RTA와 Annealing의 두 가지 방법으로 열처리 온도 및 유지시간을 달리하여 열처리 시켰다. 본 연구에서는 박막의 경우 고온에서의 열처리 시간이 길어질 때 발생하게 되는 원소의 휘발을 억제¹⁴⁾하거나 계면에서의 반응을 최소화¹⁵⁾ 시켜 물성의 향상을 기대하고, 또 유리기판으로부터 양이온들이 박막내로 확산되는 것을 막기 위한 수단으로 RTA를 도입하여 Annealing과의 특성을 비교하였다.

제조된 sol의 장기간 안정성을 확인하기 위하여 FT-IR (JASCO FTIR - 300E Spectrometer, JASCO, Japan) 분석을 행하였고, 또 건조된 분말을 5°C/min의 승온속도로 1,000°C까지 가열하면서 시차/중량열분석(Differential Thermal/Thermal Gravity Analysis, TG/DTA-92, Setaram, France)을 행하였다. Corning 7059 glass 기판상에 형성시킨 박막을 X-선회절장치(X-Ray Diffractometry, PW3710, Philips, Netherlands)를 사용하여 열처리 온도 및 유지시간에 따른 결정상을 조사하였다. 박막의 두께 및 미세구조 관찰을 위하여 투과전자현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 진동시료 자화측정기 (Vibrating Sample Magnetometer, Toei Kogyo, Japan)를 이용하여 최대 외부자기장을 10 kOe까지 가하면서 상온에서 in-plane과 perpendicular 방향에 대한 자기적 특성을 측정하였다. 박막과 기판간의 계면현상 분석을 위하여 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, USA)를 이용하였다. XPS 분석시 에너지원으로 400 W의 Al K α radiation을 사용하였으며, 예칭은 3 kV, 25 mA의 Ar 이온건을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Gel 특성

Fig. 2는 건조된 CoFe₂O₄ gel의 시차/중량열분석 결과이다. 100°C에서 48 시간 동안 건조되었기 때문에 물이나 잔류 무수에탄올의 증발을 위한 흡열피크는 관찰되지 않았다. 135°C 부근에서 아세트산의 분해를 위하여 약 25%의 중량 감소를 동반한 흡열피크가 존재한다. 또 290°C 부근의 예리한 발열피크는 유기물의 연소에 의한 발열피크와 CoFe₂O₄의 결정화에 의한 발열피크가 겹쳐서 약 25% 정도의 추가의 중량감소와 함께 약 380°C 정도까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 피크가 존재함을 알 수 있다. 그러나 이 온도 범위 이상에서는 중량감소나 흡열 및 발열피크가 더 이상 존재하지 않는 것으로 보아 반응이 모두 완료되었음을 알 수 있다.

3.2. 결정상 확인

Fig. 3은 박막의 열처리 온도에 따른 X선회절분석 결과이다. Fig. 3(a)는 열처리 조건에 따른 X선 회절패턴으로서, 이들 박막은 Corning glass 기판 위에 스펀코팅하고 5°C/

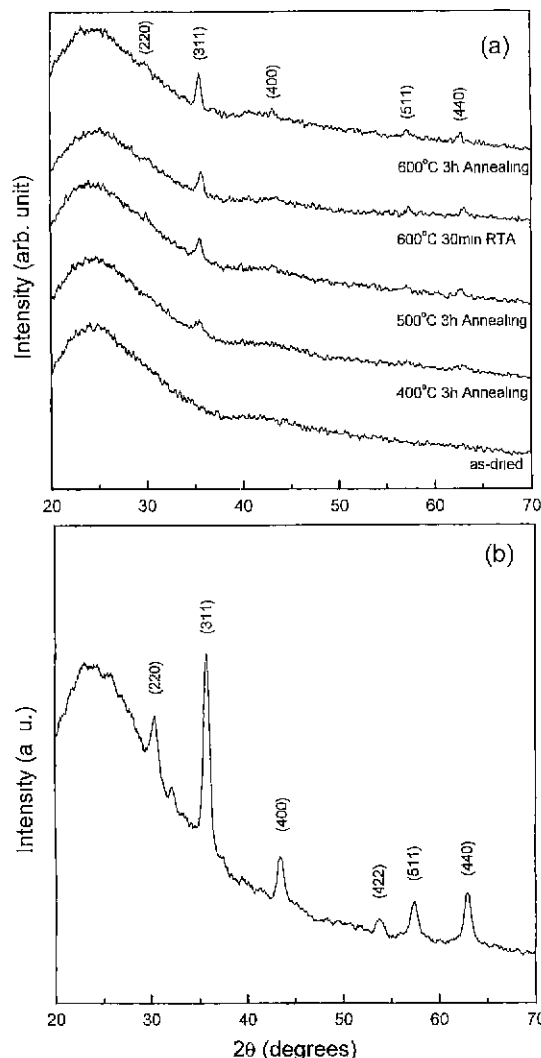


Fig. 3. XRD patterns of Co-ferrite thin films (a) as a function of heat-treatment temperature and (b) heat treated at 600°C for 30 min by RTA process.

min의 속도로 승온시킨 후 각 온도에서 3 시간동안 유지시킨 것들이다. RTA에 의한 비교적 짧은 시간의 열처리의 시편에서도 스펀넬 상이 생성되었으며, 이 중 600°C에서 30 분 동안 RTA로 열처리한 박막의 회절패턴을 함께 비교하였다. 박막의 두께가 50 nm정도로 매우 얇기 때문에 피크가 뚜렷하지 않으므로, 박막용 X선 회절장치를 이용하여 X선을 8°의 기울기로 주사하여 확인한 패턴을 Fig. 3(b)에 나타내었다. TG/DTA 결과로부터 확인한 400°C 이상에서 열처리한 모든 박막에는 inverse spinel의 구조를 갖는 단일상만이 존재하였다.

3.3. 박막의 미세구조

Fig. 4는 500°C에서 1 시간 동안 annealing한 Co-ferrite 박막의 투과전자현미경 단면사진이다. 측정결과 열처리 방

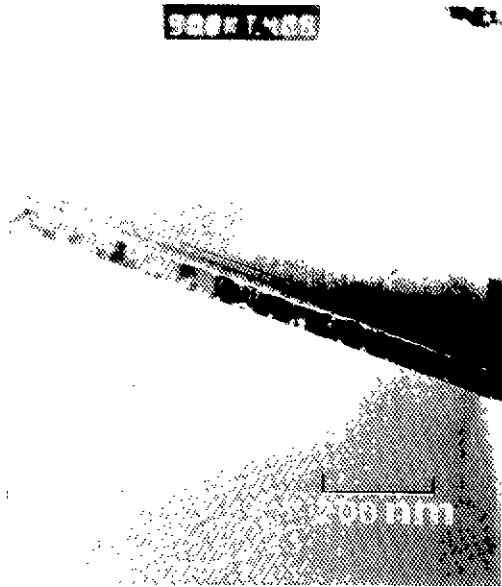


Fig. 4. The cross-sectional SEM micrograph of Co-ferrite thin film on Corning glass substrate annealed at 500°C for 1 h.

범이나 온도, 유지시간에 따라서 큰 차이 없이 약 50 nm 두께의 균일한 나노 입자 자성박막이 생성되었다. Fig. 5는 500-600°C에서 유지시간을 달리하여 annealing한 박막의 SEM 표면사진이다. 열처리 온도 범위 전체에 걸쳐 균일하게 결정립자가 성장하였으며, 약 20~35 nm 정도의 결정립자 크기를 나타내었다. 유지시간 증가에 따른 결정립자의 증가에 비하여 열처리온도 증가에 따른 결정립자 크기 증가가

더 현저하였으며, 이러한 입자크기의 증가는 박막의 자기적 성질에 영향을 미칠 수 있는 요인이다. Fig. 6은 RTA 방법으로 동일한 온도 범위에서 유지시간이 변할 때의 Co-ferrite 박막의 SEM 표면사진으로 Annealing한 경우와 비교해보면, 결정립자의 크기도 작았으며 따라서 보다 높은 보자력을 위해서는 RTA법이 보다 효과적일수 있는 방법이 될 것으로 여겨진다.

3.4. 자기적 물성

미세입자의 보자력은 입자크기에 강하게 영향을 받는다.¹⁶⁾ 결정립자가 단자구 크기 보다 클 경우에는 입자 크기가 줄어들어 따라 보자력이 점차 증가하여 최고값에 이르고 입자 크기가 더욱 줄어들면 0으로 되는 것이 가장 대표적인 현상이다. Fig. 7에는 기판에 in-plane한 방향으로 자기장을 인가하였을 때 열처리 온도와 열처리 시간의 변화에 따른 보자력의 변화를 나타내었다. 400°C에서 열처리한 박막은 결정화가 완전히 일어나지 않았거나 입자크기가 매우 작기 때문에 자기적 특성 측정이 불가능하였다. 사용된 유리기판의 변형이 일어나지 않는 범위 내에서 RTA의 열처리 온도가 높아질수록 보자력은 증가하였으며, annealing인 경우에는 각 온도에서 열처리 시간에 따라 보자력은 증가하여 최고점에 이른 후 다시 조금 감소하지만 거의 일정한 값을 보였다. 이러한 특성을 보이는 원인은 앞에서 설명한 입자크기에 따른 보자력의 변화와 관계가 있다. 즉 각 온도에서 유지시간이 길어짐에 따라서 입자크기가 증가하면 입자가 단자구(single domain)일 경우에는 보자력이 증가하는 경향을 보이

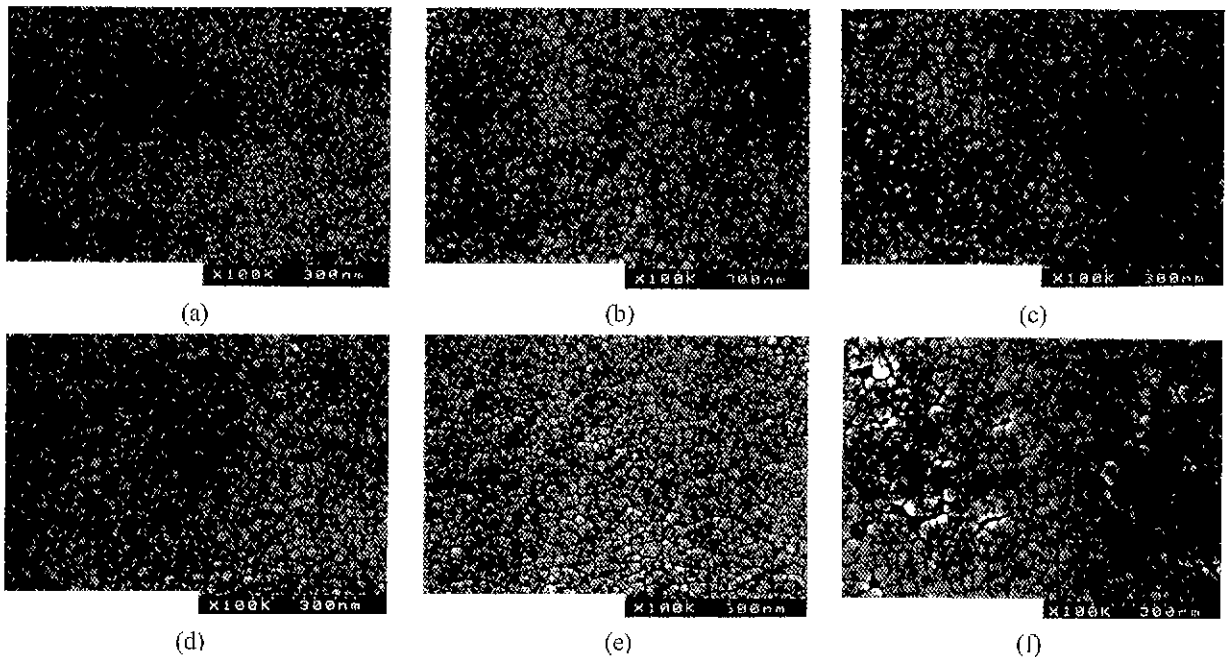


Fig. 5. SEM micrographs of Co-ferrite thin film heat treated at 500°C for (a) 30 min, (b) 3 h, (c) 30 h. and at 600°C for (d) 30 min, (e) 3 h, (f) 30 h by annealing.

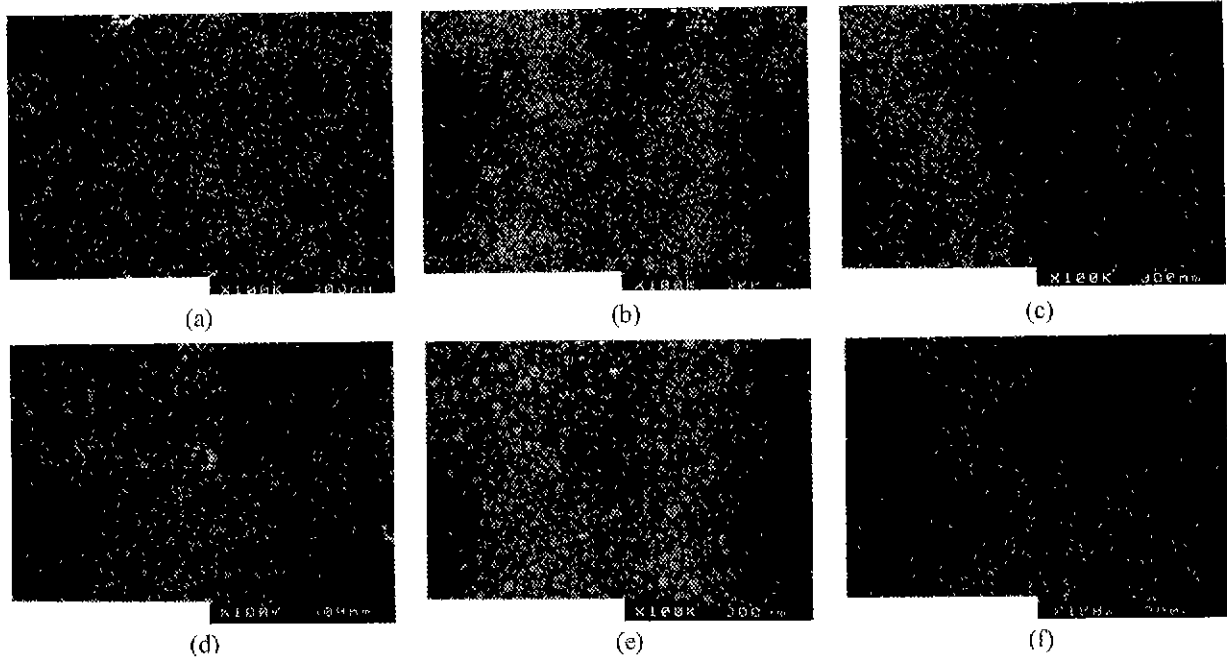


Fig. 6. SEM micrographs of Co-ferrite thin film heat treated at 500°C for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 h, and at 600°C for (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 1 h by RTA.

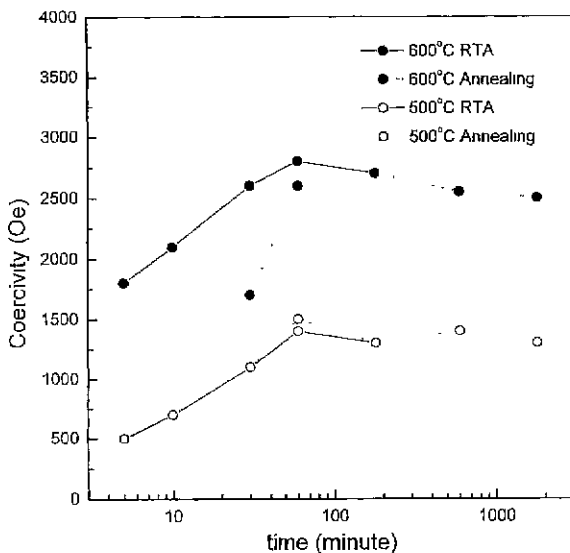


Fig. 7. Coercivity of Co-ferrite thin films as a function of heat-treatment temperature and soaking time.

다가, 어느 임계점에 이르면 입자가 단자구에서 다자구 (multi-domain)로 변화하며 그 이후에는 보자력이 감소하게 된다. RTA의 경우에도 열처리 온도와 시간이 증가하면 보자력은 증가하였으며, 600°C에서는 더 빠른 시간 동안에 보자력의 증가를 보여서 1 시간 동안 열처리하였을 때 2,800 Oe의 보자력을 나타내었다. 따라서 전 절의 미세구조 결과에서와 같이 결정립자 크기증가와 보자력은 동일한 경향을 보였으며 이는 제조된 CoFe_2O_4 박막이 단자구이내의 결정

립 크기로 이루어진 것을 의미한다. 따라서 이러한 경향은 Si 기판위에 제조된 CoFe_2O_4 박막과도 유사하나 이 시편의 경우 650°C, 3시간 유지 조건에서의 보자력이 1650 Oe 이었음에 반하여⁶⁾ 본 연구에서는 RTA일 경우 600°C, 1시간 유지시 일지라도 2,800 Oe의 높은 보자력을 보유하고 있다.

수직방향의 보자력도 수평방향의 보자력과 유사한 값을 보였다. Co-ferrite는 결정자기이방성을 지니고 있지만 본 실험에서 제조된 sol-gel 박막은 다결정 박막이기 때문에 자기장의 방향에 따른 이방성은 거의 관찰되지 않았으며, $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ (perpendicular coercivity/in-plane coercivity)는 0.92~1.3의 값을 가졌다.

Fig. 8에는 열처리 온도와 시간의 변화에 따른 포화자화값(M_s)의 변화를 나타내었다. 500°C에서 RTA로 열처리한 경우에 annealing으로 열처리한 경우보다 빠른 자화값의 변화를 보였다. Annealing으로 열처리한 경우의 자화값은 열처리 시간이 증가할수록 느리지만 꾸준한 증가를 보이다가, 열처리 시간이 너무 길어지면 유리기판으로부터 박막내로 확산되는 양이온이 자기적 특성에 영향을 미쳐서 자화값이 모두 현저하게 감소하는 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 600°C에서 RTA로 열처리한 경우에는 500°C에서 열처리한 경우보다 자화값이 더 크게 증가하였지만 열처리 시간이 길어지면 역시 현저하게 감소하였으며, annealing으로 열처리한 경우에는 이러한 확산의 영향이 더 크기 때문에 두드러진 증가 없이 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 9는 열처리 온도와 시간의 변화에 따른 잔류자화값 \times 막두께($M_r \cdot \delta$)의 변화를 나타내었다. 이 값들은 포화자화

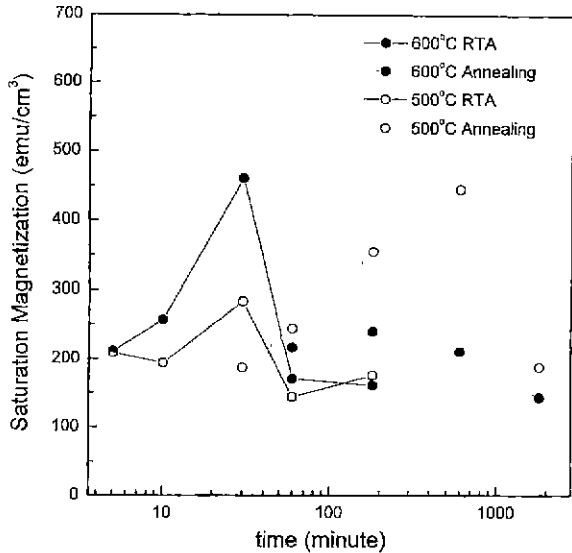


Fig. 8. Saturation magnetization of Co-ferrite thin films as a function of heat-treatment temperature and soaking time.

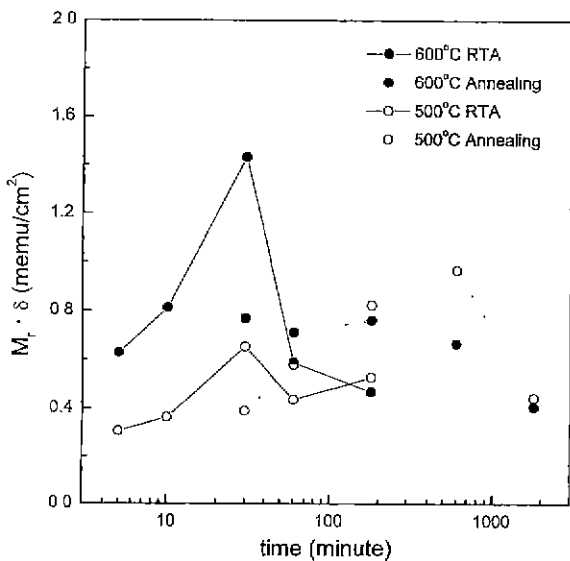


Fig. 9. Remanence \times thickness ($M_r \cdot \delta$) of Co-ferrite thin films as a function of heat treatment temperature and soaking time.

값과 같은 이유로 유사한 경향의 변화를 보였다. 자기기록 매체의 선기록 밀도를 향상시키기 위해서는 자성층 두께를 줄이고 자성층의 잔류자화가 낮아야 하고, 재생출력을 높이기 위해서는 반대로 매체의 자성층 두께가 두꺼워야 하고 잔류자화가 커야한다. 따라서 $M_r \cdot \delta$ 값은 재생출력 관점에서는 큰 것이 좋고, 기록밀도 향상 면에서는 작은 것이 유리하기 때문에 적절한 값을 유지해야 한다. 현재는 $M_r \cdot \delta$ 값이 약 2.5~3.5 memu/cm²의 값을 유지하고 있으며 재생 헤드를 자기저항(MR)헤드로 쓰는 경우는 이보다 더 작은 값을 가져도 되며 따라서 두께가 얇아질 수 있다. 600°C에

서 30 분 동안 RTA로 열처리한 박막의 경우 $M_r \cdot \delta$ 는 약 1.5 memu/cm² 정도의 값을 가지는데, 두께를 조절하여 현재 사용되는 범위의 값을 가지도록 할 수 있으며 헤드와 잘 조화시키면 이대로 응용하기에 충분한 특성이다. 측정결과 나타난 hysteresis loop들은 모두 무질서하게 배향된 결정립 박막에서 전형적으로 나타나는 곡률이 큰 S자형(sigmoidal) 곡선을 보였다.¹⁷⁾ 600°C에서 30분동안 RTA에 의하여 열처리한 박막의 hysteresis loop으로서 이 박막은 2600 Oe의 보자력, 460 emu/cc의 포화자화, 287 emu/cc의 잔류자화, 그리고 0.62의 remanence squareness, $S(M_r/M_s)$ 를 가졌다. 이러한 자기적 특성은 고밀도 자기기록매체로서 응용 가능성이 매우 클 것으로 사료된다.

3.5. 박막과 기판의 계면분석

Fig. 10(a)와 (b)는 각각 600°C에서 30분 RTA로 준비한 박막과 600°C에서 10시간 Annealing으로 준비한 박막의 XPS depth profile 결과이다. 에칭속도가 30-40 Å/min 이므로 박막의 두께는 약 50 nm로 동일함을 알 수 있다. Co2p와 Fe2p peak이 각각의 Auger line과 서로 비슷한 위치에 존재하며, Co2p와 기판 내 존재하는 Ba3d peak도 비슷한 위치에 있기 때문에 정확한 조성비는 알 수 없지만 깊이에 따른 박막내 조성은 균일하였다. 기판의 원소들을 비교하여 볼 때, 600°C에서 10시간 Annealing한 박막의 경우 Si, Al, Ca의 양이온들이 유리 기판으로부터 박막 내로 확산되어 들어갔다. 이중 특히 Si가 두드러지게 확산되었는데, 확산된 Si는 소량이긴 하지만 실리콘화합물을 생성시키지 않았을까 추정된다. 따라서 이와 같은 확산으로 인하여 Co-ferrite 박막의 보자력, 자화값등 자기적성질을 저하시키는 요인으로 작용하였으며, RTA의 도입시 이와 같은 확산을 어느 정도까지는 효과적으로 제어 할 수 있는 균질한 박막을 제조 할 수 있었다.

4. 결 론

나노입자 Co-ferrite 박막을 금속염과 범용 용매를 사용하여 Corning glass 기판위에 졸-겔 스펀코팅에 의해 50 nm의 두께로 제조하고 그 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 사용하고 용매로는 에탄올, 탈이온수, 아세트산을 사용하여 0.2 M의 맑고 침전이 없는 CoFe_2O_4 sol을 제조하였다.
2. 박막의 미세구조는 20~35 nm의 나노입자로 이루어져 있으며, 열처리 온도와 유지시간이 증가할수록 결정립자 크기는 증가하다가 일정시간 후 일정하여 졌다.
3. 보자력은 결정립자 크기와 함께 변화하였으며, 포화자화 및 잔류자화값은 열처리 시간이 길어지면 기판으로부터의 양이온 확산에 의하여 현저하게 감소하는 경향을 나타내

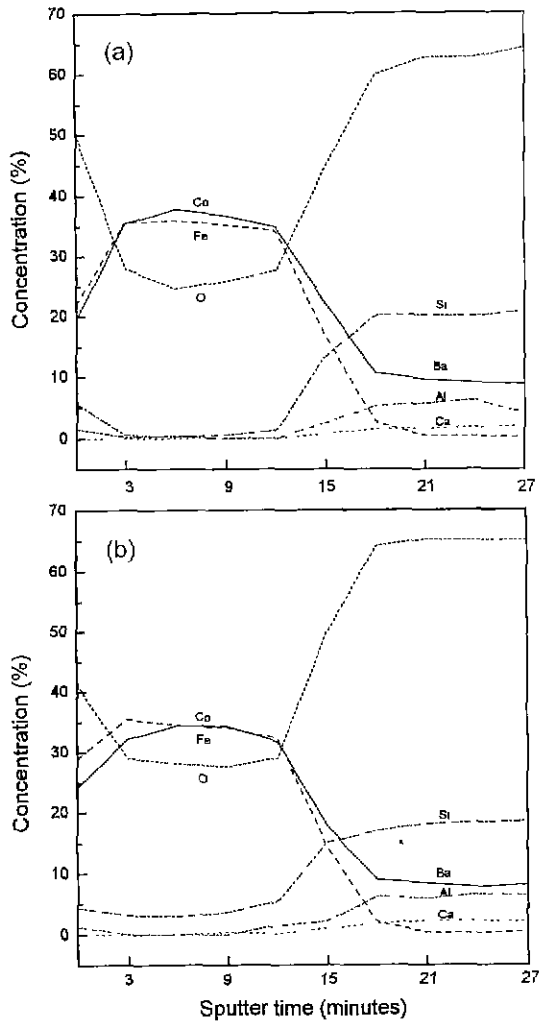


Fig. 10. XPS depth profiles of Co-ferrite thin films heat treated at 600°C (a) for 30 min by RTA, and (b) 10 h by annealing.

었는데, 이러한 확산을 막기 위한 열처리 방법으로 RTA 방법이 효과적이었다.

4. RTA 방법에 의하여 600°C에서 30분 동안 열처리한 박막의 경우, 2,600 Oe의 보자력, 460 emu/cm³의 포화자화, 287 emu/cm³의 잔류자화값을 나타내었으며, 이는 고밀도 자기기록매체로서의 응용에 매우 근접한 자기적 특성이었다.

REFERENCES

1. E. S. Murdock, R. F. Simmons and R. Davidson, "Roadmap for 10 Gbit/in² Media: Challenges," *IEEE Transac. on Magnetics*, **28**(5), 3078-83 (1992).
2. 中村慶久, "超高密度磁氣記録のための磁氣メディアと記録限

- 界." *日本應用磁氣學會誌*, **17**(5), 768-76 (1993).
3. B. Y. Wong, X. Sui, D. E. Laughlin and M. H. Kryder, "Microstructural Investigation of Barium Ferrite Longitudinal Thin-Film Media," *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5966-68 (1994).
4. P. Brahma, D. Chakravorty, K. Singh and D. Brahadur, "Preparation of Barium Hexagonal Ferrite by Sol-Gel Method," *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**, 1438-40 (1990).
5. X. Sui, 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 Transac. on Magnetics*, **29**(6), 3751-53 (1993).
6. J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh and C. S. Kim, "Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Appl. Phys.*, **84**(5), 2801-2804 (1998).
7. J. G. Na, "Fabrication and Magnetic Properties of Metal/Cobalt Ferrite Composite Thin Films," *ibid.*, **79**(8), 4893-95 (1996).
8. N. Matsushita, K. Noma, S. Nakagawa and M. Naoe, "Co-Zn Ferrite Rigid Disks Prepared by Plasma-Free Sputtering at Low Substrate Temperature," *IEEE Trans. on Magn.*, **31**(6), 2779-81 (1995).
9. P. C. dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey and J. S. Horwitz, "CoFe₂O₄ Thin Films Grown on (100) MgO Substrates Using Pulsed Laser Deposition," *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 6338-40 (1996).
10. M. Naoe and N. Matsushita, "Deposition of Single-layer CoFe₂O₄ and Multilayer CoFe₂O₄/α-Fe₂O₃ with Large 4π Ms and High Hc Using Vacuum Arc Evaporation," *J. Magn. Magn. Mater.*, **155**, 216-18 (1996).
11. E. Fujii, H. Torii, R. Takayama and T. Hirao, "Preparation of Co Ferrite Films by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 130-31 (1995).
12. T. Tsuchiya, H. Yamashiro, T. Sei and T. Inamura, "Preparation of Spinel Ferrite Thin Films by the Dip-coating Process and Their Magnetic Properties," *J. Mater. Sci.*, **27**, 3645-50 (1992).
13. J. G. Lee, H. M. Lee, C. S. Kim and Y. J. Oh, "Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Powders and Thin Films Grown by a Sol-Gel Method," *J. Magn. Magn. Mater.*, **177**, 900-902 (1998).
14. K. Matsuura, M. Nakabayashi, T. Tamura, K. Honda and S. Ohtani, "PZT Capacitor with Ir/IrO₂/Ir Electrode Fabricated by RTA," *Integr. Ferroelectr.*, **12**(2-4), 139-49 (1996).
15. D. H. Kwak, B. T. Jang, S. Y. Cha, J. S. Lee and H. C. Lee, "Effect of Rapid Thermal Annealing on the Interface Trap Density between PT and (Ba, Sr)TiO₃ Thin Film," *ibid.*, **17**(1-4), 179-86 (1997).
16. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison Wesley, p. 387 (1972).
17. Derek Craik, Magnetism/ Principles and Applications, John Wiley & Sons, p. 104 (1995).