

스핀스프레이법에 의한 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트 박막의 제작과 그 특성

논문
11-8-11

The Properties and Manufacturing of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ Films by Spin-Spray Ferrite Method

김명호*, 장경욱**, 阿部正紀***

(Myung-Ho Kim, Kyung-Uk Jang, Masanori Abe)

Abstract

We have performed spin-spray ferrite plating of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ ($X=0.17\sim 0.26$) films in the temperature region $T=80\sim 95$ [$^{\circ}C$]. A reaction solution and an oxidizing solution were supplied to a reaction chamber by supply pumps. The solubility limit of Ni increases as the substrate temperature increase, from $X=0.17$ at 80 [$^{\circ}C$] to $X=0.26$ at 95 [$^{\circ}C$]. All the films are polycrystalline with no preferential orientation, and the magnetization exhibits no definite anisotropy. Grain size in the films increases as X increases, reaching 0.87 [μm] at $X=0.26$.

Key Words(중요용어) : Spin-spray(스핀스프레이), Reaction solution(반응액), Oxidizing solution(산화액), Low temperature(저온), Spinel ferrite(스피넬 페라이트)

1. 서 론

스핀 스프레이법(Spin-spray method)은 각종 조성의 스피넬형 자성막을 상압(常壓) 및 100 [$^{\circ}C$]이하의 수용액 중에서 직접 결정질로서 얻을 수가 있으며, 열처리가 필요없기 때문에 플라스틱등의 유기물을 포함해서 내열성이 없는 물질을 기판으로서 사용할 수가 있다.¹⁾

이 때문에 고온에서 기판가열을 필요로 하는 종래의 페라이트 막 제작 기술(LPE, CVD, Sputter,

열분해법, 플라즈마 용사등)로는 제작할 수 없는 새로운 디바이스(GaAs ICs의 Circulator와 같은 비내열성 마이크로파 소자의 기판, Co-Cr 수직자기 기록층의 하지층 등)를 제작할 수 있는 방법²⁾으로서 기대된다.

스핀 스프레이법은 종래의 메끼나 그 외의 페라이트 박막 제작 방법과는 전혀 다른 원리에 기초하고 있기 때문에, 기판의 온도 변화에 따라 제작된 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트 박막의 결정학적 및 자기적 특성 변화를 전자주사현미경, 분광조성분석, X선회절분석, 진동시료형자력계 및 원자간력현미경으로 비교 검토한다.

* : 경원전문대학 건축설비과

** : 경원전문대학 자동차정비과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65번지 경원전문대학.)

Fax : 0342-750-8648, E-mail : mhkim@kyungwon-c.ac.kr)

*** : 日本 東京工業大學 電子物理工學科

1998년 5월 13일 접수, 1998년 7월 8일 심사완료

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 스핀 스프레이 장치

그림 1은 본 실험에서 사용한 스핀스프레이 장치

의 모식도(模式圖)이다.

히터를 내장한 회전하는 테이블 위에 기판을 두고, 반응액과 산화액을 기판 상부에 설치한 분무기를 사용하여 기판위로 동시에 분무한다. 히터를 이용하여 기판의 온도를 80~95[°C]까지 변화시켰다. 반응액과 산화액은 정량펌프로 60[ml/min]의 속도로 주입하였으며, 기판은 150[rpm]으로 회전시켰다.

회전하는 기판에 순차적으로 반응액과 산화액이 접하게 되면서 페라이트 층이 성장하며,³⁾ 공간 중에서 형성될 수도 있는 산화물이나 이물질은 기판의 막면에 부착되지 않고 날라가 버리기 때문에 막면을 거칠게 하지 않는다.

기판으로는 76[mm]×26[mm]의 마이크로 슬라이드 글라스를 사용하였으며, 기판의 친수성(親水性)을 강화시켜서 기판의 표면에 OH기 형성을 용이하게 하기 위하여 슬라이드 글라스의 표면을 저온플라즈마 처리를 하였다.

반응액과 산화액이 분무기에서 분사되어 기판에 도달하는 과정에서 반응액과 산화액이 공간중에서 혼합되어 산화되는 것을 방지하기 위하여 질소가스를 주입하였다.

막이 형성되는 시간 즉 반응액과 산화액이 기판에 공급되는 시간은 시편 모두 30[분]으로 일정하게 유지하였다.

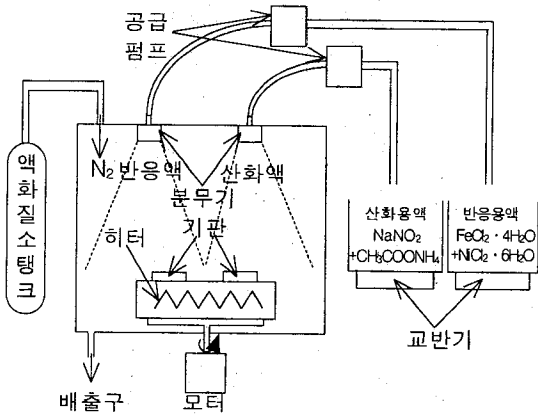


그림 1. 스프인 스프레이 장치
Fig. 1. Spin-Spray Apparatus

2.2 반응액과 산화액

반응액으로는 FeCl₂·4H₂O(특급, wako pure chemical, Ltd.)와 NiCl₂·6H₂O(특급, wako pure chemical, Ltd.)을 용해시킨 수용액을, 산화액으로는

산화제 NaNO₂(특급, hikotaro shudzui co.,Ltd.)와 CH₃COONH₄(특급, hikotaro shudzui co.,Ltd.)를 용해시킨 수용액을 표 1과 같은 조성으로 하였다.

표 1. 시편제작 조건

Table 1. The manufacturing condition of specimen

시편	반응액[g/l]		산화액[g/l]		기판 온도[°C]	시편 제작 시간[분]
	FeCl ₂ ·4H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	NaNO ₂	CH ₃ COONH ₄		
S-80	3	1.5	0.5	5	80	30
S-85					85	
S-90					90	
S-95					95	

산화제가 반드시 갖추어야만 하는 조건⁴⁾으로서, 산화제의 환원전위가 Fe²⁺ 이온의 산화환원전위 0.77[V]보다 높아야만 한다. 그러나 산화제의 환원전위가 Fe²⁺ 이온의 그것보다 너무 높게 되면 Fe²⁺를 산화하는 능력이 강해져서 시편에 흡착된 Fe²⁺를 모두 Fe³⁺로 산화시켜 Fe₂O₃를 형성하기 때문에 산화환원전위가 1[V]인 NaNO₂가 적당하다고 할 수 있다.

CH₃COONH₄는 수용액의 pH값의 안정화를 위해 사용되었으며(pH 완충효과), 이것에 의해 수용액의 pH의 값은 약 6.8의 일정치로 유지된다. 또한 CH₃COONH₄는 수용액 중에서 Fe 이온등과 착체(錯體)를 형성하기 때문에, Fe이온이 산화액과 반응하여 침전되는 것을 방지하는 역할을 한다.

2.3 측정방법

시편의 두께 및 표면 상태는 전자주사현미경(SEM, JSM-5200)을 사용하여 시편의 파단면을 20,000배로 확대하여 관찰하였으며, 페라이트 막을 형성하는 입자간격 및 입자의 크기는 원자간력 현미경(AFM, Nanoscope IIIa)으로 관찰하였다. 입자의 평균크기는 Jefferies법⁽⁵⁾으로 구하여 표 2에 나타내었다. 진동시료형자력계(VSM, BHV-30)를 사용하여 시편의 자기적 특성을 측정하였으며, X선회절분석(XRD, Rigaku)으로 시편의 결정학적 특성을

관찰하였다.

시편의 화학적 조성은 슬라이드 글라스 상에 형성되어 있는 페라이트 층을 염산으로 용해하여 측정하는 분광조성분석(ICPAS, SPS-1500VR)법을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

스핀 스프레이법으로 제작되는 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 박막의 결정학적 및 자기적 특성의 기판 온도 의존성을 관찰하기 위하여, 반응액과 산화액의 함량을 표 1과 같이 조성하고 기판의 온도를 $80[^\circ C] \sim 95[^\circ C]$ 까지 변화시키면서 시편을 제작하여 각종 특성을 측정할 결과는 표 2와 같다.

표 2. 기판온도 변화에 따른 시편의 제반 특성
Table 2. The properties of specimen due to variation of substrate temperature

시편	화학적 조성	입자크기 [μm]	막의두께 [μm]	보자력 [Oe]	결정상태
S-80	$Fe_{2.83}Ni_{0.17}O_4$	0.11	0.25	80	우선배향이 관찰되지 않음
S-85	$Fe_{2.77}Ni_{0.23}O_4$	0.17	0.56	48	우선배향
S-90	$Fe_{2.75}Ni_{0.25}O_4$	0.2	0.81	46	우선배향
S-95	$Fe_{2.74}Ni_{0.26}O_4$	0.5	0.87	38	우선배향

기판의 온도가 증가함에 따라 페라이트 막내에 함유되는 Ni의 조성도 증가한다.

그 원인은 스핀 스프레이 페라이트 플레이팅 법으로 페라이트 막이 형성되는 과정에는 두가지 반응(고체 표면상에서의 Fe^{2+} 이온의 흡착반응, Fe^{2+} 이온이 Fe^{3+} 이온으로 되는 산화반응)이 중요한 역할을 하기 때문이다.⁶⁾

스핀 스프레이법은 이러한 반응들로 페라이트 막을 성장시키기 때문에 다음과 같이 기판의 온도에 직접적인 영향을 받는다고 생각된다.

즉 기판의 온도가 증가하면 산화 반응이 활발하게 된다. 그러므로 기판의 온도가 증가할수록 고체 표면상에서 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 이온으로의 산화반응이 진전되어 결국 Fe^{3+} 이온만을 함유하는 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 불순물상으로 나타나게 된다고 사료된다.⁷⁾

일정한 온도에서 Ni^{2+} 이온과 Fe^{2+} 이온들은 스핀넬 격자속으로 침투할 때, 서로 경쟁적인 관계에 있으며, 더욱이 Ni^{2+} 이온보다 산화되기 쉬운 Fe^{2+} 이온이 기판의 온도가 증가됨에 따라 산화반응이 진전됨에 의하여 감소되기 때문에 상대적으로 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막 내에서 Ni^{2+} 이온의 조성이 증가하게 된다고 생각된다.⁸⁾ 이러한 원인과 더불어 기판의 온도가 증가하게 되면 페라이트막 내에서 Ni의 용해도가 증가하는 것도 그 원인이 된다고 생각된다.⁹⁾

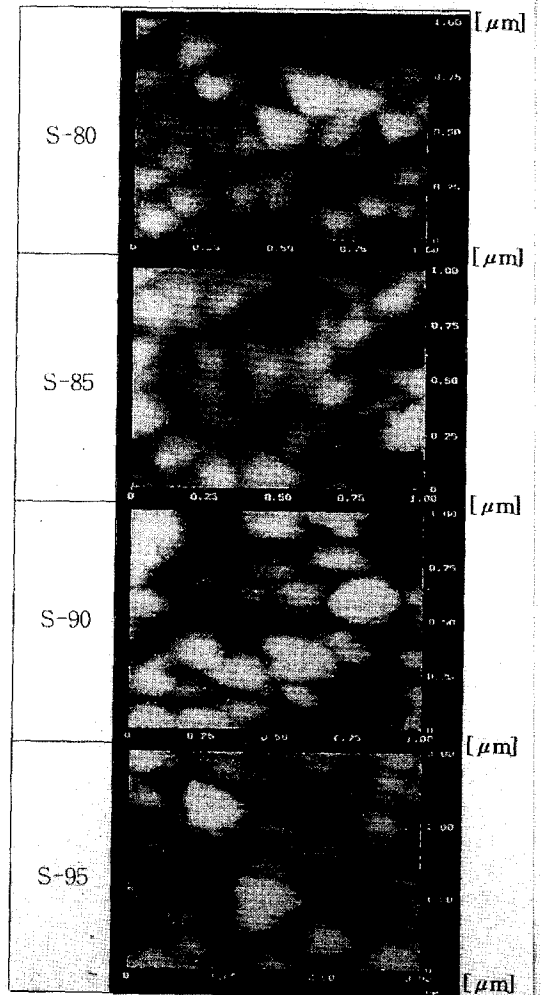


그림 2. 기판의 온도변화에 따른 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 입자크기 및 간격 변화

Fig. 2. Variation of grain size and void of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ films due to temperature variation of substrate

그림 2는 기판의 온도변화에 따라 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막을 형성하는 입자크기 및 공공(空孔)변화를 고찰한 결과이다. 흰부분은 입자이며, 검은 부분은 입자간의 공공을 의미한다. 기판의 온도가 증가됨에 따라

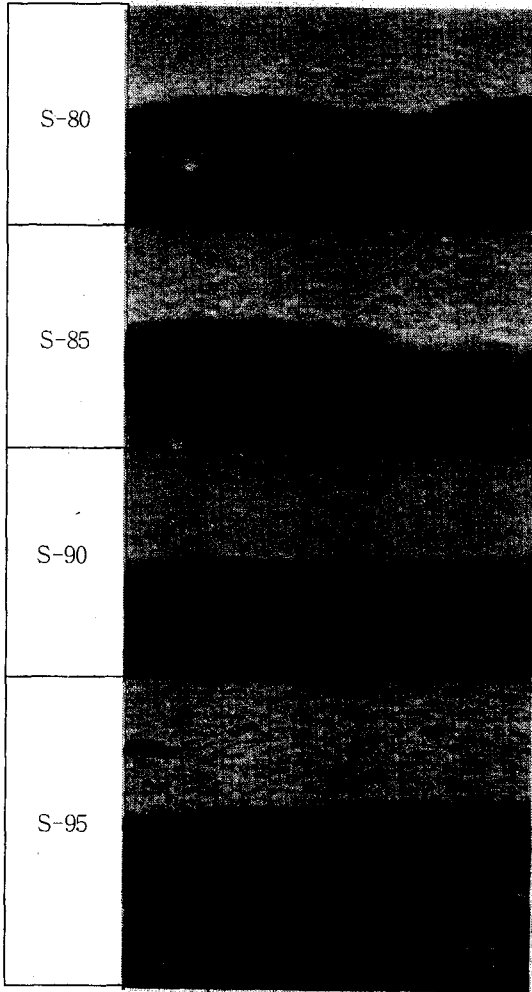


그림 3. 기판의 온도변화에 따른 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 두께 변화

Fig. 3. Variation of thickness of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ films due to temperature variation of substrate

표 2에서와 같이 입자크기가 증가되며, 그림 2에서와 같이 입자간의 공공도 커지는 것으로 관찰된다.

기판의 온도가 증가됨에 따라서 산화반응이 증가되며, $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막 내에서 Ni의 용해도가 증가되기 때문에 Fe^{3+} 이온과 Ni^{2+} 이온이 증가되며, 이에 따라

형성되는 막의 입자크기가 증가되고, 입자크기가 증가됨에 따라 입자 간의 공공도 커진다고 생각된다.

그림 3은 기판의 온도변화에 따른 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 두께 및 표면상태를 관찰한 결과이다.

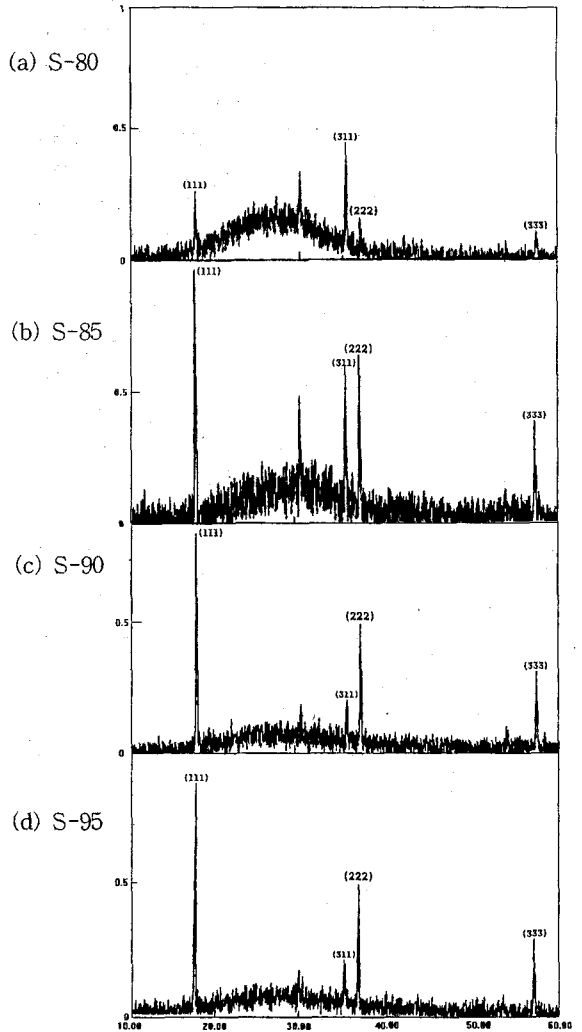


그림 4. 기판의 온도변화에 따른 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 X선회절분석

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ films due to temperature variation of substrate

시편 모두 구조적으로 연속된 상(相)을 하고 있으며, 막의 단면에 주상(柱狀)구조가 관찰된다. 또한 기판의 온도가 증가함에 따라 표면상태도 거칠어지

는 것을 알 수 있는데, 이것은 기판의 온도가 증가됨에 따라 입자간의 공공이 커지기 때문에 형성되는 막의 표면상태도 굴곡이 많은 것으로 관찰된다고 생각된다.

그림 4는 기판의 온도변화에 따라 제작된 각 시편의 X선 회절분석 결과이다. 각 시편에서(111), (311) 및 (333)면의 피크가 확인되는 바, 전형적인 다결정 스피넬 구조를 나타내는 것으로 관찰된다.⁽¹⁰⁾ 기판의 온도가 증가됨에 따라서 (311)면에 대한 (111)면의 우선배향이 뚜렷하게 관찰된다. 이것은 기판의 온도가 증가됨에 따라 산화반응이 증가되어 Fe^{3+} 이온과 Ni^{2+} 이온이 증가하는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 향후 이것에 대한 보다 깊은 연구를 할 필요가 있다.

그림 5는 S-85(X=0.23) 시편의 자기적 특성을 측정된 결과이며, 그림에서와 같이 포화자화(M_s)는 80[emu/g]이며, 막면에 평행한 보자력(H_c)은 48[Oe]이다. 그림 6은 각 시편의 자기적 특성을 측정된 결과를 토대로 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 조성 X변화에 따른 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트 막의 포화자화(M_s) 및 보자력(H_c)의 변화를 나타낸다.

페라이트막 내의 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 조성이 증가하면서 포화자화 및 막면에 평행한 보자력은 감소한다.

이러한 감소의 주된 원인은 페라이트막 내의 자기적 비등방성에 중요한 역할을 하는 Fe^{2+} 이온이 자기적 비등방성에 적게 기여하는 Ni^{2+} 이온으로 대체되기 때문이라고 생각한다.

이상의 결과들을 고찰하여 보면, $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트막의 결정학적 및 자기적 특성은 기판의 온도에 많은 영향을 받는다고 생각된다. 즉 기판 온도 85[°C]에서 스피넬 페라이트 결정구조 및 자기적 특성이 뚜렷하게 관찰되며, 기판의 온도가 더욱 높아지게 되면 입자의 크기가 이상 증대되면서 입자간의 공공이 커지게 되어 자기적 특성이 저하되는 것으로 관찰되었다.

그러므로 본 실험에서 사용한 스프레이법은 저온에서 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트막을 형성할 수 있는 것으로 판단되는 바, 이 페라이트 제작 방법은 300[°C]이상의 고온을 가하게 되면 열화되는 GaAs ICs의 Circulator와 같은 비내열성 마이크로파 소자의 기판 등을 제작할 수 있는 방법으로 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

기판의 온도를 80[°C]~95[°C]로 변화시키면서 정량펌프로 반응액과 산화액을 30분간 공급하는 스핀

스프레이법으로 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ (X=0.17~0.26) 페라이트막을 제작할 수 있었으며, 그 결과는 다음과 같다.

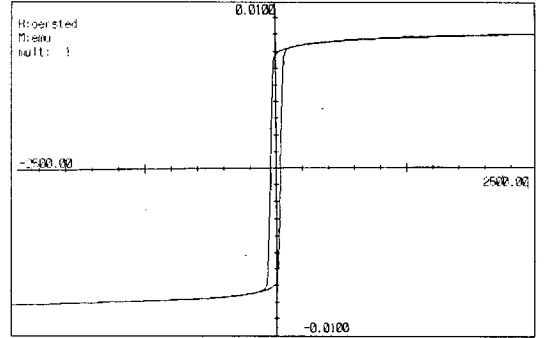


그림 5. S-85시편의 자기력곡선
Fig. 5. Hysteresis curve of S-85 specimen

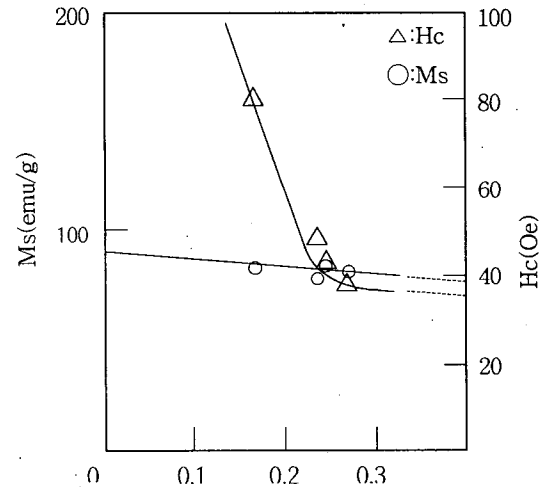


그림 6. $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 막의 포화자화(M_s) 및 보자력(H_c)의 조성 X 의존성
Fig. 6. The dependence of composition X of magnetization saturation and coercive force in $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ films

(1) 기판의 온도가 증가함에 따라서 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트막 내에 함유되는 Ni의 조성 X도 증가하였다. 기판의 온도가 증가함에 따라 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 이온으로의 산화율 증가에 의하여, 스피넬 격자 속으로 침투하는 Ni^{2+} 이온과 경쟁관계에 있는 Fe^{2+} 이온이 감소되었기 때문에 상대적으로 Ni^{2+} 이온의 조성이 증

가되는 것으로 사료된다.

(2) 기판의 온도가 증가됨에 따라, Ni^{2+} 이온의 조성이 증가됨과 동시에 페라이트막 내에서 Ni의 용융도의 한계가 증가되었기 때문에, $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트막을 형성하는 입자의 크기 및 막의 두께가 증가하는 것으로 사료된다.

(3) Fe^{2+} 이온보다 자기적 비등방성에 적게 기여하는 Ni^{2+} 의 조성 X가 증가함에 따라서 $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ 페라이트막의 포화자화 및 보자력은 감소되었다.

(4) 모든 시편은 다결정 스피넬 구조를 나타내었으며, 기판의 온도가 증가됨에 따라 시편의 우선배향이 뚜렷하게 관찰되는데, 이것은 기판의 온도가 증가되면서 산화반응이 증가되어 Fe^{3+} 이온과 Ni^{2+} 이온이 증가하는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며, 향후 이것에 대한 보다 깊은 연구를 할 필요가 있다.

참고문헌

1. M. Abe et.al., "Ferrite Plating in Aqueous Solution", J.J.APPL.Phys., Vol.22, No.8, PP. L511~L513, 1983.
2. 玉浦 裕 外 1人, "新技術・フェライトめっきによる磁性膜の作製とその應用", 金屬 表面 技術, Vol.38, No.9, pp.1~8, 1987.
3. M. Abe et.al., " Ferrite Plating in Aqueous Solution for Preparing Magnetic Thin Flim", Adv. in cera., 15, PP.639~645, 1984.
4. Q.Zhang et.al., "Preparation of NiZn Ferrite Films by Spin Spray Ferrite Plating on Oxygen-Plasma-treated Substrates", J.APPL.Phys., Vol.73, No.10, PP.6284-6286, 1984.
5. Z.Jefferies, chem. Met. Engrd., P16.503, 1917.
6. T.Itoh et.al., " Ferrite Plating of (Fe, Ni, Zn)₃O₄ Films in Aqueous Solution by an Improved Spray Coating Method", J.J.APPL.Phys., Vol.27, No.5, PP.839-842, 1988.
7. M. Abe et.al., " Ferrite Plating of Fe₃O₄ and Fe_{3-x}Ni_xO₄ Films" IEEE TRANS.MAG., Vol.25, No.5, PP.4230~4232, 1989.
8. 玉浦 裕 外 2人, "水溶液中でのフェライト磁性薄膜生成反應", 日本化學會誌, No.11, pp.1980~1988, 1987.
9. T.Itoh et.al., " Low Temperature Ferrite Flim Preparation By Ferrite Plating Technique", J.Mag.Soc.J., Vol.13, Suppleut, No.S1, pp. 869~874, 1989.
10. S.H. Talisa et.al., " FMR Studies of Spin-Spray Ni-Zn Ferrite Films", J.APPL.Phys., Vol.64, No.10, pp.5819~5821, 1988.