

스핀 스프레이 페라이트 플레이팅법으로 제작한 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 박막의 결정학적 및 자기적 특성

論 文

51P-2-5

Structural and Magnetic Properties of $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ Films Prepared by Spin-Spray Ferrite Plating Method

金名鎬* · 張景旭**
(Myung-Ho Kim · Kyung-Uk Jang)

Abstract - A series of $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ films were prepared by spin-spray ferrite plating on glass substrates from aqueous solution at 90[°C]. The magnetic properties in terms of contents of Ni and Zn in the plated films are presented. All the films are polycrystalline with spinel structure. At $x+y=0.58$, the film presents preferential orientation. As composition of y in the films increases grain size and void in the films increases, while saturation magnetization and coercive force of the films decrease.

Key Words : Spin-spray, Low temperature, Spinel ferrite, Polycrystalline,

1. 서 론

스핀스프레이 페라이트 플레이팅법은 종래의 도금이나 그 외의 페라이트 박막제작방법과는 전혀 다른 원리에 기초하여 강자성 박막을 퇴적시키는 새로운 기술로서, 열처리가 필요없기 때문에 플라스틱등의 유기물을 포함해서 내열성이 없는 물질을 기판으로서 사용할 수가 있으며, 상압(常壓) 및 100[°C]이하의 수용액중에서 Ni, Zn, Co, Mn 등의 전이금속이나 이러한 금속들의 혼합물을 함유하는 스피넬형 자성막을 직접 결정질로서 얻을 수가 있다.¹⁾ 이 스프인스프레이 페라이트 플레이팅법으로 제작된 각종 자성박막들 중에서 특히 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 조성을 가지는 NiZn 페라이트는 마이크로파에서 밀리미터파 범위의 소자의 기판이나 Co-Cr 수직자기기록층의 하지층에 매우 적합한 특성을 갖는다.²⁾ 본 논문에서는 Co-Cr 수직자기기록층의 수직자기력을 증가시키고 고주파특성을 개선할 수 있는 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 박막을 반응액의 함량변화에 따라 제작하고, 이 박막의 결정학적 및 자기적 특성 변화를 전자주사현미경, 분광조성분석, X선회절분석, 진동시료형자력계 및 원자간력현미경으로 비교검토한다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 스프인스프레이 장치

그림 1은 본 실험에서 사용한 스프인스프레이 장치의 모식

도(模式圖)이다. 기판은 90[°C]로 유지되는 테이블 위에 고정시켰으며, 테이블은 150[rpm]으로 회전시켰다. 정량펌프를 사용하여 반응액과 산화액을 60[ml/min]의 속도로 30[분]간 주입하였으며, 기판 상부의 분무기를 통하여 반응액과 산화액이 기판으로 동시에 분무되도록 하였다. 기판이 고정되어 있는 테이블이 회전하면서 기판이 순차적으로 반응액과 산화액에 접하게 되면서 페라이트층이 성장한다. 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 저온 플라즈마 처리를 하였다.

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

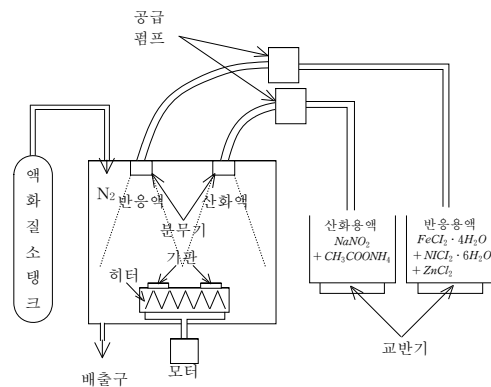


그림 1 스프인스프레이 페라이트 플레이팅 장치
Fig. 1 Spin-Spray Ferrite Plating Apparatus

* 正 會 員 : 暎園專門大學 建築設備科 副教授

** 正 會 員 : 暎園專門大學 自動車科 副教授

接受日字 : 2002年 4月 29日

最終完了 : 2002年 5月 28日

2.2 반응액과 산화액

반응액으로는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (특급, wako pure chemical, Ltd.), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (특급, wako pure chemical, Ltd.) 및 ZnCl_2 (특급, wako pure chemical, Ltd.)를 용해시킨 수용액을, 산화액으로는 산화제 NaNO_2 (특급, hikotaro shudzui co., Ltd.)와 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (특급, hikotaro shudzui co., Ltd.)를 용해시킨 수용액을 표 1과 같은 함량으로 하였다.

표 1 시편제작조건

Table 1 The prepared condition of specimen

	화학 조성	함량[g/l]	pH
반응액	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	5.2
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.2 ~ 2	
	ZnCl_2	0.05 ~ 0.2	
산화액	NaNO_2	0.5	6.8
	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0.5	

수용액 내의 Fe^{2+} 이온이 시편에 도달하기 전에 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 방지하기 위하여 반응액의 pH를 5.2로 하였다. 또한 산화제의 산화환원전위가 반응액인 Fe^{2+} 의 산화환원전위보다 너무 높게 되면 Fe^{2+} 를 산화하는 능력이 강해져서 시편에 흡착된 Fe^{2+} 를 모두 Fe^{3+} 로 산화시켜 Fe_2O_3 를 형성하기 때문에 산화환원전위가 1[V]인 NaNO_2 를 산화제로 사용하였다. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 는 pH 완충효과에 의해 수용액의 pH값을 6.8로 유지시키며, 수용액 중에서 Fe이온 등과 착체(錯體)를 형성하기 때문에 Fe이온이 산화액과 반응하여 침전되는 것을 방지하는 역할을 한다.³⁾

2.3 측정방법

시편의 자기적 특성은 진동시료형자력계(VSM, BHV-30)를 사용하여 측정하였으며, 시편의 결정학적 특성은 X선회절분석(XRD, Rigaku)으로 관찰하였다. 시편의 화학적 조성은 슬라이드 글라스 상에 형성되어 있는 페라이트 층을 염산으로 용해하여 측정하는 분광조성분석(ICPAS, SPS-1500VR)법을 사용하였다. 시편의 두께 및 표면상태는 전자주사현미경(SEM, JSM-5200)을 사용하여 시편의 파단면을 20,000배로 확대하여 관찰하였으며, 페라이트 막을 형성하는 입자간격 및 입자의 크기는 원자간력현미경(AFM, Nanoscope III a)으로 관찰하였다. 입자의 평균크기는 Jefferies법⁴⁾으로 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 막면에 평행(∥)의 외부 자계를 인가하였을 때 $\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ 의 박막에서 측정된 자화곡선이다. 전형적인 자화곡선의 예로서 자화는 막면에 있으며, 막면과 평행한 외부자계하에서 7[Oe]의 보자력을 나타낸다.

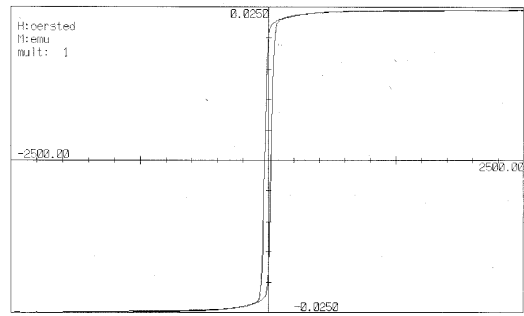


그림 2 $\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ 박막의 자기이력곡선
Fig. 2 Hysterisis curve of $\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_{2.42}\text{O}_4$ film

그림 3은 x+y의 조성변화에 따른 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막의 X선회절분석 결과이다. 각 시편에서 (111), (311) 및 (333)면의 피크가 확인되는 바, 전형적인 다결정 스피넬구조를 하고 있으며, 시편 모두 (311)면의 피크가 뚜렷한 것으로 미루어 시편의 결정성은 모두 우수하다고 판단된다.⁵⁾ 여러 조성 중에서 x+y=0.58에서 막면에 평행하게 우선적으로 배향된 결정화면이 관찰되며, 여타의 조성보다 (111)면의 피크가 가장 큰 것으로 미루어 가장 우수한 주상구조를 하고 있다고 사료된다.

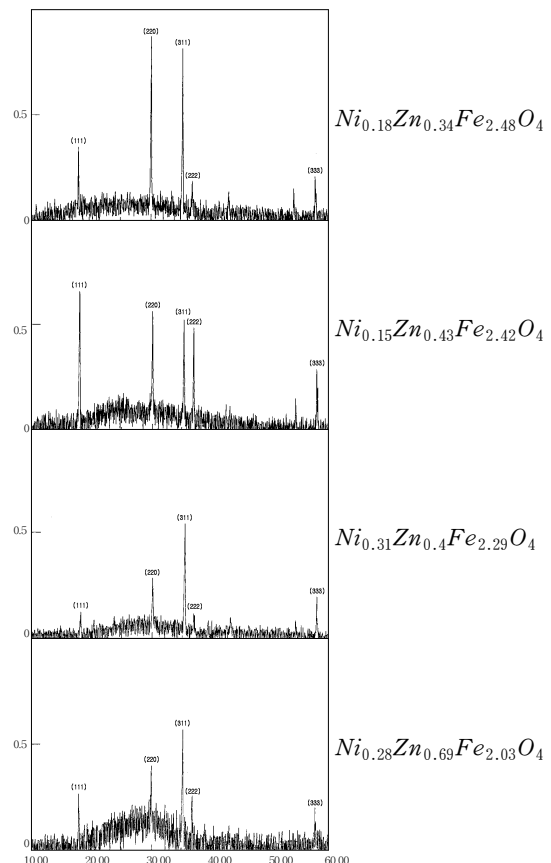


그림 3 x+y의 조성 변화에 따른 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막의 X선회절분석
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ films due to composition variation of x+y

그림 4는 $x+y$ 의 조성변화에 따른 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 막의 입자크기 및 공공(空洞)의 변화를 원자간력현미경으로 관찰한 결과이다. 흰부분은 입자이며, 검은 부분은 입자간의 공공을 나타낸다. $x+y=0.52$ 의 조성에서 입자의 크기는 $0.18[\mu m]$ 이며, $x+y=0.58$ 에서 $0.19[\mu m]$, $x+y=0.71$ 에서 $0.15[\mu m]$, $x+y=0.97$ 에서 $0.25[\mu m]$ 로서 $x+y$ 의 조성이 증가됨에 따라 입자의 크기도 증가되며, 입자간의 공공도 커지는 것으로 관찰된다. 그 원인은 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 막의 조성은 반응액의 함량에 의존하기 때문에 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 $ZnCl_2$ 의 함량 증가에 따라 Ni^{2+} 이온과 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가되며,⁶⁾ 고체표면으로의 흡착율이 가장 큰 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가되기 때문에,⁷⁾ 형성되는 막의 입자크기가 증가되면서 입자간의 공공도 커진다고 생각된다.

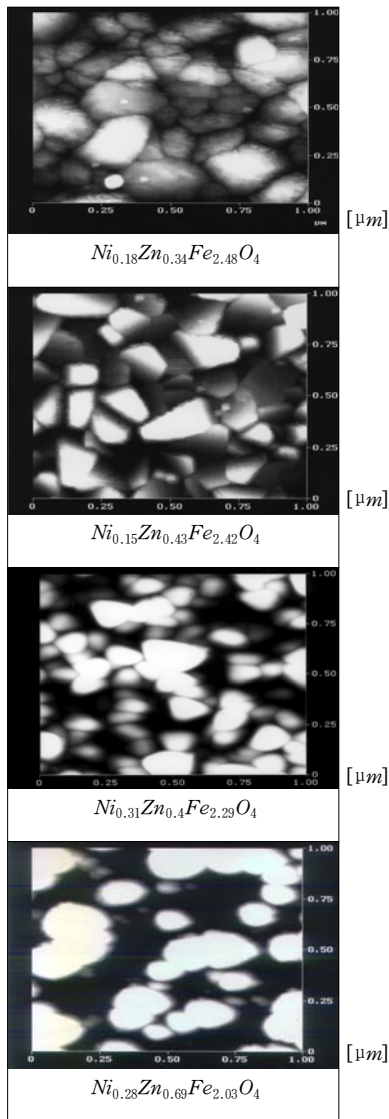


그림 4 $x+y$ 의 조성 변화에 따른 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 막의 입자크기 및 공공의 변화

Fig. 4 Variation of grain size and void of $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ films due to composition variation of $x+y$

그림 5와 6은 Ni^{2+} 이온의 조성을 $x=0.15$ 로 고정하였을 때, Zn^{2+} 이온의 조성 y 의 변화에 따라 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 막의 포화자화 Ms와 보자력 Hc를 측정된 결과이다. Ni^{2+} 이온의 조성을 $x=0.15$ 로 고정하였을 때, Zn^{2+} 이온의 조성 y 는 $0 \sim 0.7$ 의 변화폭을 가진다. $y=0$ 에서 $120[emu/g]$ 의 Ms값을 유지하다가 $y=0.15$ 에서 최대인 $168[emu/g]$ 의 Ms값에 도달한 후 다시 감소되는데, 이것은 벌크시편의 경향과도 매우 유사하다.⁸⁾ 보자력 Hc 역시 Zn^{2+} 이온의 조성 y 가 증가하면 감소되는데, $y=0.7$ 에서 $5[Oe]$ 의 보자력을 가졌다. 페라이트 막내에 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가됨에 따라 자기적 이방성에 중요한 역할을 하는 Fe^{2+} 이온이 자기적 이방성에 적게 기여하는 Zn^{2+} 이온으로 대체되기 때문에 포화자화 Ms와 보자력 Hc가 감소하며, 또한 그림 4에서 전술한 바와 같이 고체표면으로의 흡착율이 가장 큰 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가됨에 따라 입자간의 공공이 커지는 현상도 포화자화 Ms와 보자력 Hc 감소의 원인이 된다고 사료된다.

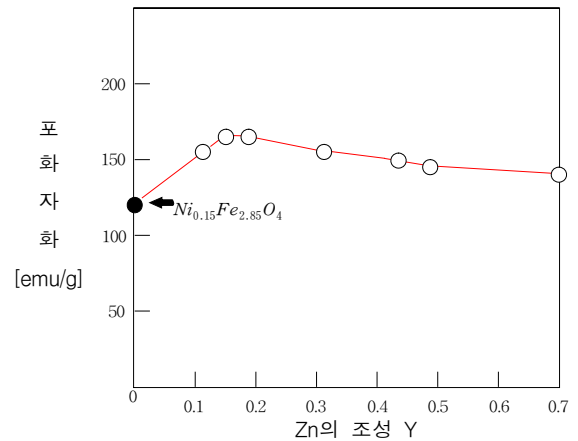


그림 5 $Ni_{0.15}Zn_yFe_{2.85-y}O_4$ 박막의 포화자화
Fig. 5 Saturation magnetization of $Ni_{0.15}Zn_yFe_{2.85-y}O_4$ films

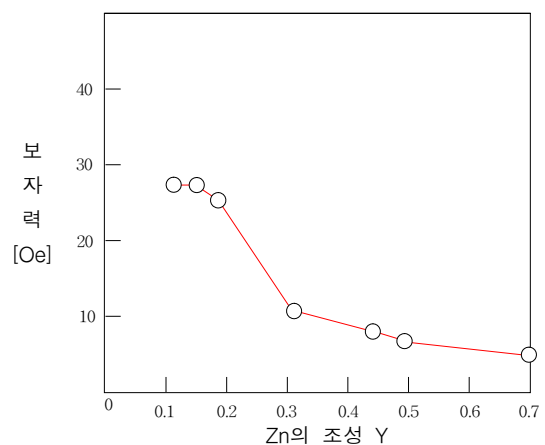


그림 6 $Ni_{0.15}Zn_yFe_{2.85-y}O_4$ 막의 보자력
Fig. 6 Coercive forces of $Ni_{0.15}Zn_yFe_{2.85-y}O_4$ films

그림 7은 반응액의 함량변화에 따른 $Ni_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ 막의 두께 및 표면상태를 전자주사현미경으로 관찰한 결과이다. 시편 모두 구조적으로 연속된 상(相)을 하고 있으며, 막의

단면과 수직의 주상(柱狀)구조가 관찰된다. $x+y=0.52$ 의 조성에서 막의 두께는 $0.5[\mu\text{m}]$ 이며, $x+y=0.58$ 에서 $0.59[\mu\text{m}]$, $x+y=0.71$ 에서 $0.69[\mu\text{m}]$, $x+y=0.97$ 에서 $0.64[\mu\text{m}]$ 로서 $x+y$ 의 조성이 증가됨에 따라 막의 두께도 증가되며 막의 표면상태도 거칠어진다. 이것은 그림 4에서 전술한 바와 같이 Zn^{2+} 이온의 조성이 증가됨에 따라 입자의 크기 및 공공이 커지기 때문에 형성되는 막의 표면상태가 굴곡이 많으며 두께도 증가한다고 생각된다.

입자의 크기와 분리도가 수직이방성의 차이를 일으키며, Co-Cr 수직자기기록층은 NiZn 페라이트 하지층의 결정성보다는 표면 상태에 훨씬 더 영향을 받기 때문에⁹⁾, 매우 미세한 입자와 굴곡이 적은 표면을 하고 있으며, 우수한 수직주상구조와 결정성을 갖고 있는 $x+y=0.58$ 의 시편이 Co-Cr 수직자기기록층의 하지층으로 적합하다고 생각된다.

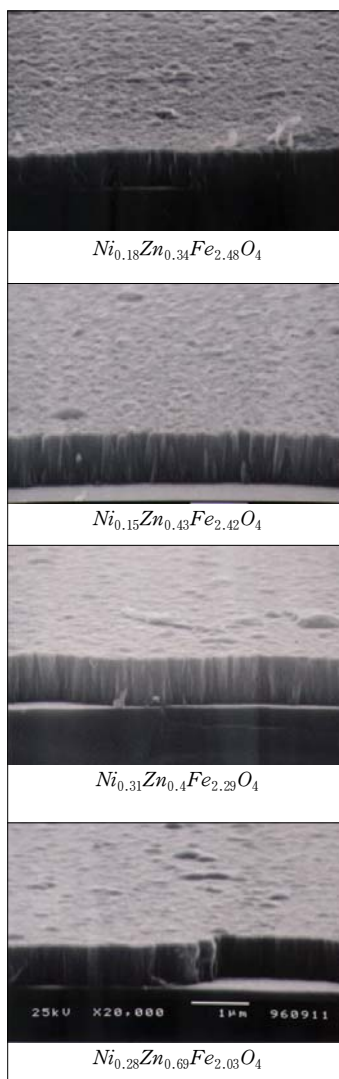


그림 7 $x+y$ 의 조성 변화에 따른 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막의 두께 변화
Fig. 7 Thickness variation of $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ films due to composition variation of $x+y$

4. 결 론

기판의 온도를 $90[^\circ\text{C}]$ 로 유지하고 정량펌프로 반응액과 산화액을 30분간 공급하는 스프레이 페라이트 플레이팅법으로 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막을 제작하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 모든 시편은 (111), (311) 및 (333)면의 피크가 확인되는 다결정 스피넬 구조를 하고 있었다. 특히 $x+y=0.58$ 조성의 시편에서 막면에 평행한 우선배향과 (111)면의 가장 큰 피크가 관찰되는 바, 이 시편의 결정성이 가장 우수한 것으로 사료된다.
- (2) Fe^{2+} 이온보다 고체표면으로의 흡착율이 큰 Zn^{2+} 의 조성 y 가 증가됨에 따라 입자의 크기와 공공이 커졌다.
- (3) 자기적 이방성에 적게 기여하면서 고체 표면으로의 흡착율이 가장 큰 Zn^{2+} 이온의 조성 y 가 증가됨에 따라 입자의 크기 및 공공이 커져서 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막의 포화자화와 보자력이 감소되었다.
- (4) $x+y$ 의 조성이 증가됨에 따라 막의 두께가 증가되며, 표면상태가 거칠어졌다. $x+y=0.58$ 조성의 시편이 입자의 크기가 미세하고 굴곡이 적은 표면을 하였다. Zn^{2+} 이온의 조성 y 가 증가됨에 따라 입자의 크기와 입자간의 공공이 커지기 때문에 형성되는 막의 표면상태가 굴곡이 많으며 두께도 증가된다고 생각된다.

따라서 본 실험에서 사용한 스프레이 페라이트 플레이팅법은 저온 및 상압(常壓)하에서 수직자기기록층의 하지층으로 사용되는 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 막을 제작할 수 있는 유망한 방법이며, 향후 이것에 대한 보다 깊은 연구를 할 필요가 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. M. Abe et. al., "Ferrite Plating in Aqueous Solution", J. APPL. Phys., Vol. 22, No. 8, PP. L511~L513, 1983. 2.
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. 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
4. Z. Jefferies, chem. Met. Engrd., P16.503, 1917.
5. S. H. Talisa et. al., "FMR studies of spin-spray Ni-Zn Ferrite Films", Journal. Appl. phys., Vol.64, No.10, PP.5819~5821, 1988
6. M. Gomi et. al., "Ferrite Plating on GaAs For Microwave Monolitic Integrated Circuit", IEEE Trans.on.Mag., Vol.MAG23, No.5, pp.3736~3738, 1987
7. T. Itoh et. al., "Low Temperature Ferrite Film Preparation by Ferrite Plating Technique" Journal. Mag. soc. Jpn., Vol.13, supplement, No. s1, pp.869~874, 1989.
8. Y. Tamaura et. al., "preparation and Application of Magnetic Films by Ferrite plating in Aqueous Solution", Mat. res. soc. symp. proc., Vol.232, pp.107~117, 1997

9. T.Itoh et.al., "Low Temperature(<100℃) Ferrite Film Synthesis From Aqueous Solution by Ferrite Plating", Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., Vol.15B, pp.1117~1122, 1994

저 자 소 개



김 명 호 (金名鎬)

1963년 5월 11일생. 1989년 강원대학교 전기공학과(학사). 1991년 광운대학교 전기공학과(석사). 1995년 광운대학교 전기공학과(박사). 1995-1996년 일본 동경공업대학(Post-Doc.). 1992년-현재 경원전문대학 건축설비과 부교수

Tel : 031-750-8643

Fax : 031-750-8648

E-mail : mhkim@kwc.ac.kr



장 경 옥 (張景旭)

1963년 8월 27일생. 1986년 광운대학교 전기공학과(학사). 1988년 광운대학교 전기공학과(석사). 1993년 광운대학교 전기공학과(박사). 1999년-2000년 일본 동경공업대학(Post-Doc.). 1995년-현재 경원전문대학 자동차과 부교수

Tel : 031-750-8841

Fax : 031-750-8849

E-mail : kujang@kwc.ac.kr