

신 기술에 의한 페라이트 막의 저온 제작과 그 응용에 관한 연구

논문
11-8-12

A Study on the Low Temperature Preparation and the Practical Application of Ferrite Films by New Techniques

최동진*
(Dong-Jin Choi)

Abstract

Ferrite plating enables were grown by ferrite plating method in solution at low temperature(<10 0°C). This facilitates the fabrication of new ferrite thin film devices using non-heat-resistant materials(plastic, GaAs etc) as substrates. Combining the ferrite plating with sonochemistry, application of power ultrasonic waves to stimulate chemical reactions, the crystallinity and qualities of films were improved. Modifying the reactions cell and plating conditions further improved the film quality.

Key Words(중요용어) : Ferrite Thin Film, Ferrite Plating, Ultrasonic

1. 서 론

강자성 산화물인 페라이트는 화학적, 물리적으로 안정하며 또한, 금속 자성재료에 비하여 전기적 저항이 10^5 배이상으로 매우 높기 때문에 고주파 영역에서도 우수한 자기적 특성을 나타낸다.

이와 같은 페라이트의 우수한 성질을 이용하여 통신용의 마이크로파 소자(인덕터, 서큘레이터)등의 전자재료 세라믹으로서 다방면에 응용되고 있다¹⁾.

지금까지의 페라이트 박막 기술로서는 스파터법, 진공증착법 및 CVD법등의 진공공정과 공침법, 졸겔법등의 습식공정이 있지만 이러한 모든 방법들이 페라이트의 결정화를 위해서는 수 100°C 이상의 온도를 필요로 하기 때문에 내열성을 가진 기판만이

사용할 수 있었다.

본 연구에서 시도한 페라이트 프레이팅법은 100°C 이하의 수용액 중에서 스펀넬형 복합 산화물 ($M_xFe_{3-x}O_4$, M=Fe,Co,Ni,Zn,····· etc)의 다결정 막을 만들 수 있었다. 이 기술은 내열성이 적은 물질(플라스틱, GaAs 등)을 기판으로 사용할 수 있는 새로운 페라이트 자성 박막을 만드는 유일한 방법으로 기대되고 있다²⁾.

현재에는 페라이트 프레이팅을 실현하기 위한 방법으로서 음극산화법, 공기질화법, 회전원반법, 박액막법, 스펀 스프레이법, 수열법, 리액터법등의 방법이 개발되어 있다.

최근에 강력 초음파를 반응액에 인가하여 통상적으로는 일어나지 않는 화학 반응과 물리 반응(무기 고체의 융합 등)을 가능케 하는 초음파 화학(sonochemistry)이라고 하는 신 분야가 개발되어 주목받고 있다³⁾.

여기에, 본 연구에서는 초음파 화학과 페라이트 프레이팅을 결합시킨 초음파 여기 페라이트 프레이팅법에 의해, 지금까지 문제가 되어 오고 있는 표면의

* : 경원대학교 공과대학 전기전자공학부
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65, Fax:0342-750-5273
E-mail : djchoi@mail.kyungwon.ac.kr)
1998년 4월 29일 접수, 1998년 7월 2일 심사완료

평활성을 나타내는 마그네타이트(자철광)막의 결정 입도를 제어하고⁴⁾ 또, 반응용기의 소형화 및 고주파 초음파를 동시에 인가하면서 반응액, 산화액의 공급방법을 변화시킴에 의해 막의 질을 개선하고자 하였다.

2. 페라이트 프레이팅의 원리

페라이트 프레이팅법은 100°C이하의 수용액 중에

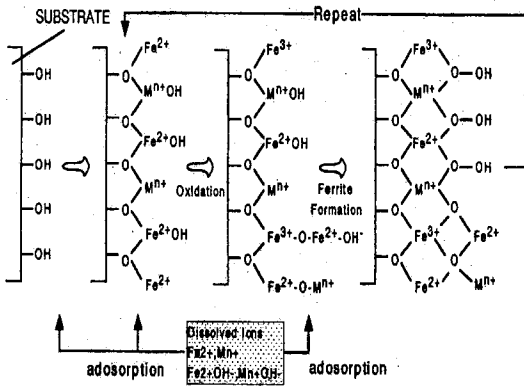


그림 1. 페라이트 프레이팅의 원리도
Fig. 1. Principle of ferrite plating

서 스핀넬형 복합 산화물의 다결정 막을 만드는 공정이다. 그 원리도는 그림 1과 같다³⁾. 금속이온의 흡착기(OH, COOH기 등)를 가진 기판을 Fe^{2+} 이온 혹은 다른 이온 M^{n+} ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$ 등)를 함유한 수용액 속으로 침투시키면, 이들 금속이온이 기판 표면 위에 흡착된다.

다음에 공기(O_2), 초산 이온, 아초산 이온 등의 산화물을 수용액 속으로 보내면 Fe^{2+} 이온의 일부가 Fe^{3+} 에 산화되어 Fe_3O_4 로 되기 때문에 필요한 온도 및 pH가 유지($T = 60 \sim 100^\circ C$, $pH = 6 \sim 11$)되고 있다면, 이 산화에 수반하여 페라이트(Fe^{2+}, Fe^{3+}, M^{n+}) $_3O_4$ 생성 반응이 일어난다⁴⁾. 이렇게 하여 만들어진 페라이트층은 표면에 OH기를 가지기 때문에 산화, 흡착의 공정이 반복되면서 페라이트 막이 성장된다. 페라이트 프레이팅은 산화에 양극전류를 사용한 경우는 일종의 전해 프레이팅이지만, 그 이외는 무전해 프레이팅에 속한다. 그러나, 일반적인 전해 혹은 무전해 프레이팅은 환원반응을 이용하고 있는데 반해, 페라이트 프레이팅에서는 산화반응을 이용하고 있는 점이 종래의 표면처리 기술과 다른 점이다.

현재, 전해전류를 이용하지 않고 무기 결정성 막을 수용액 중에서 형성하는 기술은 페라이트 프레이팅이 유일한 방법으로 알려져 있다.

3. 실험 방법

실험 장치도는 그림 2에 나타내었다. 즉, 반응용기(300ml)의 중앙부에 장치한 원주모양(30mm ϕ)의 호온(horn)으로 저주파 초음파²⁾(주파수 19.5KHz, 출력 600W)를 인가하면서, 호온의 바로 밑에 둔 유리 기판(26 \times 26 \times 1.2mm)위에 Fe_3O_4 (마그네타이트)막의 프레이팅을 하였다⁵⁾.

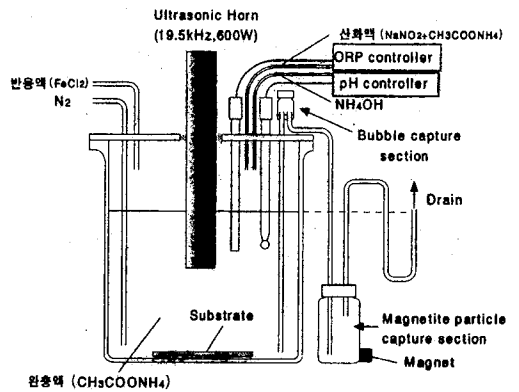


그림 2. 일반적인 초음파 여기 페라이트 프레이팅법의 실험 장치도
Fig. 2. General experimental apparatus for ferrite plating with sonochemistry

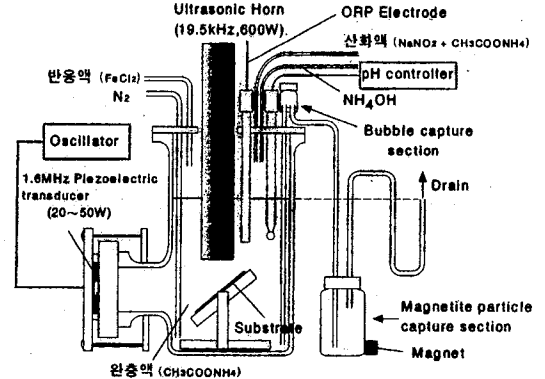


그림 3. 개량한 실험 장치도
Fig. 3. A modified experimental apparatus

프레이팅을 하기에 앞서 유리기판은 저온 플라즈마에 의해 기판 표면에 OH기를 많이 하여 반응용기내에 넣고, N₂가스로서 미리 탈기한 완충용액(CH₃COONH₄)을 300ml로 하여 반응용기를 가득 채웠다. 다음, N₂가스에 의한 탈기와 초음파를 계속 인가하면서 반응액으로서 FeCl₂(0.12mol/l)수용액을 사용하고, 산화환원전위(ORP)콘트롤러의 동작지연을 고려하여 10초간 보내고 25초간 정지하며 평균 2.5ml/min의 일정유속과 같은 값의 양을 간헐적으로 공급하였다. 또, 산화제와 pH조정제가 각각 최적치를 유지하도록 ORP콘트롤러와 pH스타터에 의해 자동적으로 공급되도록 하였다. 산화제로는 NaNO₂(0.087mol/l)에 pH완충액 CH₃COONH₄(0.32mol/l)를 혼합한 수용액을 사용하고 pH조정제로는 NH₄OH(10%)수용액을 사용하였다. 반응용기내의 온도는 히타에 의해 70℃로 일정하게 유지시키면서 프레이팅을 하였다.

또, 이 초음파 여기 페라이트 프레이팅법의 실험 장치를

- ① 반응용기를 소형화 (300ml→150ml)하여, 초음파 에너지 밀도를 증가시키고
- ② 고주파 초음파(1.6MHz)를 동시에 인가 가능하게 하고
- ③ ORP콘트롤러를 사용하지 않고 반응액, 산화액을 일정유속으로 연속적인 공급을 할 수 있도록 개량하였다. 이렇게 개량한 실험 장치를 사용하여 NiZn페라이트를 제작하였다. 반응액은 Fe₃O₄막 제작시와 같이 FeCl₂수용액에 NiCl₂, ZnCl₂를 첨가한 혼합용액을 사용하였다. 또한, 산화제, pH조정제 역시 Fe₃O₄막 제작시와 같게 하였다^[6]. 온도는 75℃로 일정하게 설정하고 유리기판 위에 Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 이온의 혼합비를 변화시키면서 NiZn 페라이트 막을 제작 하였다. 얻어진 페라이트 막의 결정구조는 Cu의 K α X-선 회절장치로 해석하고 표면의 모양은 SEM에 의해 관찰하였다. 자기적 특성은 VSM에 의해 실온에서 평가하였다. NiZn 페라이트 막의 조성비에 대해서는 ICP법으로 분석하였다.

4. 실험 결과

초음파를 사용하지 않고 프로펠러를 이용하여 기계적으로 교반시키면서 기판위에 프레이팅을 할 경우에는 반응액 중에 생성되는 마그네 타이트 입자

들이 흡착되어 상당히 거친 표면의 막 밖에 얻을 수 없다. 그러나, 초음파를 인가함으로써 이러한 입

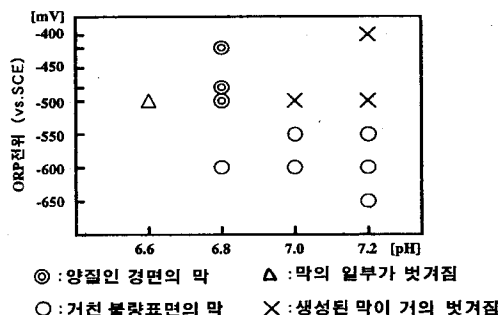


그림 4. 유리기판에 대한 마그네타이트 막의 최적 조건

Fig. 4. Optimum conditions for preparing magnetite film on glass substrates

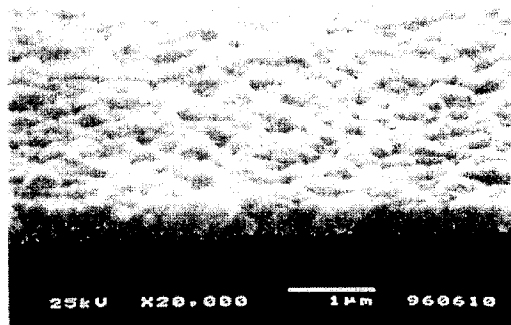


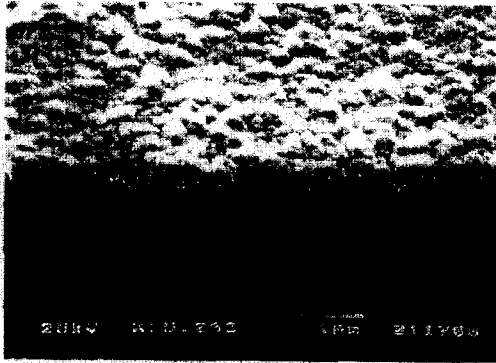
그림 5. pH = 6.8, ORP = -500mV의 조건으로 제작한 막의 SEM사진

Fig. 5. SEM observation of prepare film fabricated at pH=6.8 and ORP=-500mV

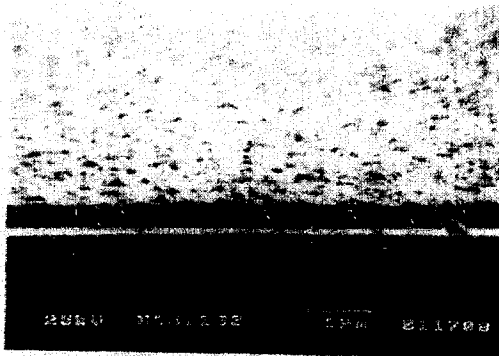
자들이 흡착되지 못하게 하여 우수한 경표면의 막을 얻을 수 있다.

그림 2의 초음파 여기 페라이트법에 있어서 ORP 전위와 pH를 변화시키면서 마그네타이트 막을 3시간에 걸쳐 제작하여 최적의 프레이팅 조건을 그림 4에 나타내었다. X축은 pH, Y축은 포화 염화는 전극에 대한 ORP전위를 취하여 표시하였다. 이 결과에 의한 최적의 프레이팅 조건은 pH가 6.8이고 ORP가 -500mV일 때인 것을 알 수 있다. 이 조건으로 제작한 막의 SEM사진을 그림 5에 나타내었다. 그러나, SEM사진에서 알 수 있는 바와 같이 막

의 표면 평활성에 관해서는 그다지 좋은 막으로 평가할 수 없다. 또한, 막 두께는 $0.36\mu\text{m}$ 이고 막의 증



(a)저주파 초음파만을 조사
(Projection of low frequency ultrasonic waves only)



(b)저, 고주파를 동시에 조사
(Projection of low and high frequency ultrasonic waves at the same time)

그림 6. 반응액, 산화액을 간헐적으로 공급하면서 제작한 Fe_3O_4 막의 SEM사진

Fig. 6. SEM observation of Fe_3O_4 film prepared by intermittent supply of reaction and oxidation solutions

착속도 $20\text{\AA}/\text{min}$ 으로 다른 페라이트 프레이팅법에 비교하면 상당히 늦다⁷⁾.

그러므로, 이 두가지 문제점을 해결하기 위해서 본 연구에서는 그림 2를 개량한 실험 장치를 제작하였다. 그림 6은 그림 3에 나타낸 개량한 실험 장치를 이용하여 ORP컨트롤러를 사용해서 반응액, 산화액을 간헐적으로 공급하면서 3시간 프레이팅할

때의 막 표면의 SEM사진이다. (a)는 저주파 초음파만을 조사했을 때 (b)는 저, 고주파를 동시에 조사했을 때이다.

그림 6에서와 같이 저주파 초음파만을 조사할 때에는, 일반적인 장치로 제작한 막과 거의 같은 상당히 거친 표면의 막으로 되었다. 또한, 막의 증착속도 역시 변화가 없었다. 그러나, 저, 고주파 초음파를 동시에 조사했을 때에는 표면 평활성이 상당히 좋은 프레이팅 막으로 되었다. 고주파 초음파만을 조사할 때는 막이 벗겨져서 증착할 수가 없었다.

그림 5의 막에 비하여 막 표면의 평활성은 상당히 좋아졌음을 알 수 있다. 그러나, 막의 증착속도는 고주파 초음파를 동시에 인가하기 전과 거의 같았다.

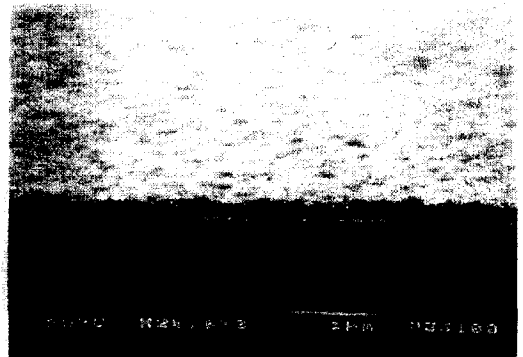


그림 7. 반응액, 산화액을 연속적으로 공급하면서 제작한 Fe_3O_4 막의 SEM사진

Fig. 7. SEM observation of Fe_3O_4 film manufactured by continuous supply reaction and oxidation solutions

그림 7은 같은 모양의 장치에 있어서 ORP컨트롤러를 사용하지 않고 반응액, 산화액을 연속적으로 공급하면서 저주파 초음파만을 조사하면서 1시간 동안 제작한 막의 SEM사진이다.

막의 두께는 $0.24\mu\text{m}$ 이고, 막의 증착속도는 반응액, 산화액의 공급방법을 변화시킴으로서 2배까지 증가시킬 수 있었다. 여기에서, 반응액, 산화액을 간헐적으로 공급할때에, 반응액이 보내지지 않을 때에는 기판 위에 막의 성장이 멈추어 수용액 중에서 생성된 마그네타이트 입자가 기판의 표면에 부착하여 막 표면의 평활성을 나쁘게 하는 것을 알 수 있다. 또, 동시 조사의 효과로서, 막의 표면에 부착된 마그네타이트 입자를 제거하는 효과도 있는 것으로

추측된다. 그러므로, 초음파 여기 페라이트 프레이팅법에서는 반응액, 산화액을 연속적으로 공급하는 것이 최적임을 알 수 있다. 그림 8은 그림 3의 실험 장치를 이용하여 저주파 초음파만을 조사하여, 반응액, 산화액을 연속적으로 공급하면서 NiZn 페라이트 막을 제작할 때의 반응액 조성 and NiZn 페라이트 막의 조성 관계를 나타낸 것이다⁸⁾. 반응액의 ZnCl₂, NiCl₂의 농도를 증가시키에 따라 각각 Zn, Ni의 조성이 증가하고 있음을 알 수 있다.

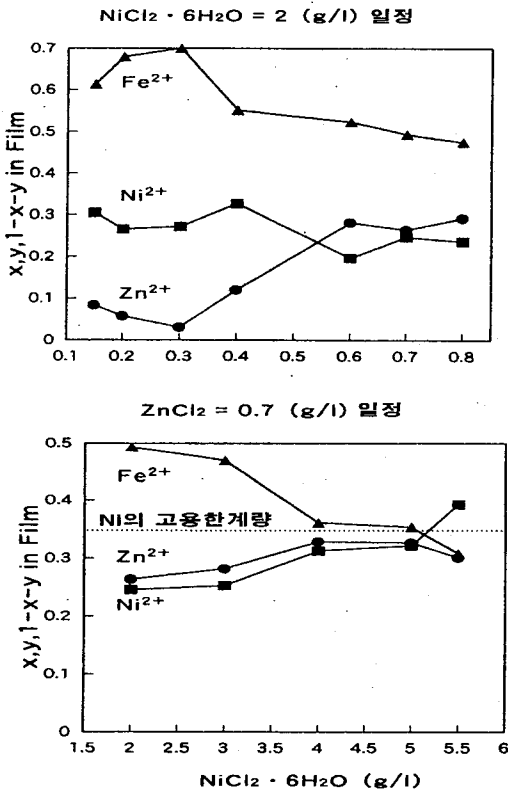


그림 8. Ni_xZn_yFe_{1-x-y}Fe₂O₄막의 조성 and 반응액 조성의 관계

Fig. 8. The effect of concentration of reaction solution on chemical composition of Ni_xZn_yFe_{1-x-y}Fe₂O₄ film

또, Zn²⁺가 증가 할 때는 Fe²⁺가 감소하지만 Ni²⁺는 그다지 변화하지 않는다. 이와 같이 Ni과 Zn이 관계하지 않는 것은 Zn이 스핀넬 구조의 tetrahedral(A)위치에, Ni이 octahedral(B)위치에 들어가기 때문으로 추측된다.

또한, 다른 페라이트 프레이팅법에서는 한계가 있는 Ni의 고용량(0.35)을, 초음파 여기 페라이트 프레이팅법에서는 0.39까지 증가시킬 수가 있었다. 이것은 초음파를 조사함으로써 기관 표면을 활성화시켜

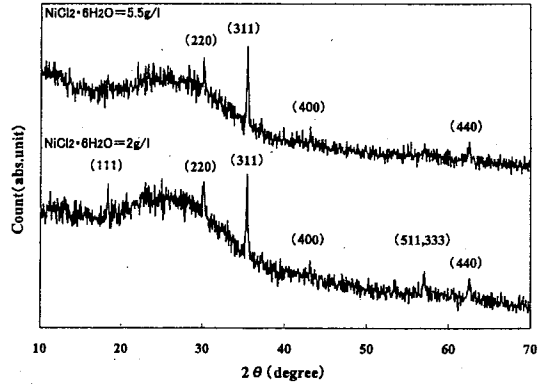


그림 9. NiZn 페라이트 막의 X-선 회절도

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of NiZn ferrite films

지금까지는 한계로 여겨 왔던 Ni의 흡착율이 증가하기 때문에 이와같이 Ni의 고용량이 증가하는 것으로 추측된다. 그림 9는 Ni의 조성량에 따르는 X-

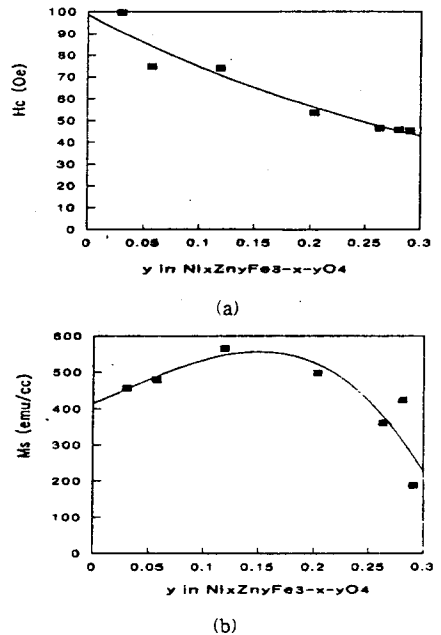


그림 10. 제작한 페라이트 막의 자기적 특성

Fig. 10. Magnetic properties of prepared ferrite films

참고 문헌

선 회절도의 변화를 나타낸 것이다. Ni이 증가함에 따라 구조적으로 산란이 일어나는 것을 알 수 있지만 또한, 결정성이 좋은 스피넬 구조도 만들고 있다⁹⁾¹⁰⁾

다음은, 제작한 NiZn 페라이트 막의 자기적 특성에 대하여 그림 10에 나타내었다. 보자력은 Zn이 증가하면 차츰 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또, 포화 자화는 Zn이 증가함에 따라 일정 값까지는 증가하지만 그 이후는 단조롭게 감소한다. 이것은 Zn이 들어가기 전에는 A위치에 있는 Fe^{3+} 와 B위치에 있는 Fe^{3+} 가 상호작용에 의해 자기 모우먼트를 서로 상쇄하지만 비자성 이온인 Zn이 스피넬 구조의 A 위치에 들어감에 따라 B위치의 Fe^{3+} 의 자기 모우먼트가 남아 자화가 생긴다. 그러나, Zn이 많게 되면 A위치의 자성 이온이 감소하여 A-B간의 상호작용이 약해져 버린다. 즉, B-B내에 역방향 작용이 일어나서 자기 모우먼트가 서로 상쇄되어 자화가 약해져 간다고 생각된다.

5. 결 론

초음파 화학을 페라이트 프레이팅법에 적용한 초음파 여기 페라이트 프레이팅법을 개발, 개량하여 페라이트 막의 최적인 제작방법을 검토하였다. 그 결과 산화액, 반응액을 연속적으로 공급하는 방법에 따라 막의 증착속도 향상(2배) 및 평활성을 높일 수 있었다.

또한, NiZn 페라이트 박막 제작에 있어서 초음파 조사에 의해 Ni의 고용량을 증가(0.32→0.39)시킬 수가 있었다. 이것은 초음파에 의해 막의 표면이 활성화되어 Ni이 고용되기 쉬웠기 때문으로 생각된다.

본 연구에서는 초음파의 주파수 및 세기를 일정하게 하고 실험, 측정하였으나 앞으로는 초음파의 주파수 및 세기의 가변과 함께 보다 효과적인 장치의 개발, 개량을 시도하면서 페라이트 프레이팅의 최적 조건에 관한 연구가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외파견 연구지원에 의하여 연구되었음.

1. 平賀貞太郎外 2人, FERRITE, 丸善 Co, pp151-166, 1990
2. M.Zang, Y.Kitamoto, S.Haijima, K.Matsumoto, and M.Abe, Ultrasound-Enhanced Ferrite Plating, a Novel Technique Applied to Ferrite-Encapsulation of Polymer Microspheres, 日本應用磁氣學會誌21, pp135-138, 1997
3. Masanori Abe and Yutaka Tamaura, Magnetic Thin Films by the New Technique "Ferrite Plating" and Their Applications, 日本表面技術學會誌 Vol.38.No9, pp416-423, 1987
4. M. Ogawa and M. Gomi, Epitaxial growth of Fe_3O_4 thin films on GaAs by e-beam evaporation, 日本應用磁氣學會學術講演集, 5ad-11, 1997
5. Y.Kitamoto, M.Zhang, S.Haijima, K.Matsumoto and M.Abe, Ultrasound Enhanced Ferrite Plating, J.PHYS IV FRANCE 7, C1 581-582, 1997
6. K. Minoru, 磁性材料, 工學圖書 Co, p149, 1995
7. 大川章哉, 結晶成長, 裳華房, pp23-28, 1990
8. V.G Harris and N.C. Koon, Direct Measurement of Octahedral and Tetrahedral Site Environments in NiZn-Ferrites, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS. VOL. 31. NO. 6, 1995
9. J.Dong, P.G.McCormick, R.Street, Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 171, p309-314, 1997
10. Y.Hoshi, Y.Kubota, H.Onodera, and Shinozaki, Formation of c-axis oriented barium ferrite thin films by alternate deposition of a Fe_3O_4 layer and $BaO \cdot 3Fe_2O_3$ layer, J.Appl.Phys 81, pp4690-4692, 1997