

마이크로입자의 레이저 Ablation으로 형성된 나노입자의 수퍼소닉 적층법을 이용한 퍼멀로이 나노구조박막 적층에 관한 연구

A Study on the Deposition of Permalloy Nanostructured Thin Film Utilizing Supersonic Deposition of Nanoparticles Formed by Laser Ablation of Microparticles

윤의중^{1,a}, 정명희²
(Eui-Jung Yun^{1,a} and Myunghee Jung²)

Abstract

In this paper, we synthesized 10 to 20 nm diameter NiFe nanoparticles and nanoparticle films utilizing supersonic jet deposition of nanoparticle aerosols generated by laser ablation of 30 to 45 μm diameter permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ at %) microparticles. The component and composition of the nanoparticles were characterized by an energy dispersive X-ray spectroscopy. The morphology of the nanoparticles and nanoparticle films was analyzed by a high-resolution transmission electron microscopy and a scanning electron microscopy, respectively. The experimental results showed that the nanoparticles and nanoparticle films have remarkable properties with an excellent preservation of the composition of feedstock permalloy microparticles. The purpose of the present work is to present details on the composition and nanostructural characterizations for NiFe nanoparticles and nanoparticle films prepared by laser ablation of microparticles (LAM).

Key Words : NiFe nanoparticles, Laser ablation of microparticles (LAM), Permalloy microparticles

1. 서 론

최근에 나노화 공정은 포화자화를 변화시키지 않으면서 permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) 박막의 보자력, 전기적 비저항등을 증가 시켜 permalloy 나노구조박막을 차세대 기억 헤드 물질로 사용가능하게 만들 수 있다고 알려지고 있다[1,2]. 따라서 permalloy 나노입자 박막은 높은 포화자화, 작은 자기변형, 높은 비저항, 큰 이방성의 우수한 성질을 갖게 되므로 박막 인덕터나 변압기 등과 같은 MHz-GHz의 고주파용 미소자성소자에도 응용할 수 있다

[3-7]. 또한 단일 도메인 permalloy 나노입자들은 자기 random access memory (MRAM)와 같은 스핀트로닉 소자내부에서 단일 cell로 사용될 수 있으며 최대 기억용량을 10^{10} bit/cm²까지 얻을 수 있다고 알려지고 있다[8,9]. 이러한 우수한 응용성에도 불구하고 현재 문헌상으로 permalloy 나노입자와 나노 박막 제조 및 성질에 대한 연구는 아주 미미하다. 최근에 전자빔 리소그래피[8] 와 water-in-oil microemulsions (reverse micelles) 방법[10]으로 permalloy 나노입자가 단편적으로 제조된 적이 있다. 또한 reverse micelles 방법의 단점인 표면 활성제(surfactant) 안정화 의 필요성과 표면 활성제 제거공정의 어려움을 극복할 수 있는 마이크로입자의 laser ablation (LAM) 방법으로도 합성된 적이 있으나 합성된 나노입자가 아주 미량이어서 박막을 제조 하는 데는 실패를 하였고 그에 대한 나노구조나 성분 및 조성에 대한 연구결과가 제시되지 않아 좀더 상세한 연구가 요구되고 있다

1. 호서대학교 정보제어공학과
(충남 아산시 배방면 세출리 산 29-1)
2. 안양대학교 디지털미디어공학과
a. Corresponding Author : eyjun@office.hoseo.ac.kr
접수일자 : 2005. 2. 15
1차 심사 : 2005. 4. 8
심사완료 : 2005. 4. 11

[11-13].

따라서 본 연구에서는 permalloy 마이크로입자의 laser ablation (LAM) 방법에 수퍼소닉 (supersonic) 적층법을 접목시켜 다량의 NiFe 나노입자로 이루어진 박막을 Si 기판위에 형성 시키고 그에 대한 구조 및 성분, 그리고 조성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용된 LAM 공정 장치의 구성 도를 나타낸다. LAM 장치는 마이크로입자를 에어로졸 형태로 입력시키는 에어로졸 발생기(Aerosol Generator), 입력된 마이크로입자 에어로졸의 laminar 흐름을 유도하고 나노입자를 생성시키는 Laminar Flow Cell (또는 ablation cell), ablation이 되지 않은 마이크로입자나 큰 입자들을 제거시키는 Virtual Impactor, 균일한 나노입자 에어로졸이 모아지고 기판에 나노입자를 증착시키는 NP Impaction 진공챔버로 이루어져 있다. 본 연구의 LAM 공정 순서를 살펴보면 다음과 같다: (1) Aerosol 발생기로부터 입도 30~45 μm 인 feedstock 입자인 Permalloy 마이크로입자(Ni 81 %: Fe 19 %, Goodfellow NJ016010) 에어로졸을 He 운반 가스의 도움을 받아 노즐을 통해 Laminar Flow Cell로 분사시킨다. (2) Laminar Flow Cell로 분사된 Permalloy 마이크로입자는 고 에너지($\lambda=248 \text{ nm}$; KrF)의 excimer 레이저 펄스(펄스 폭=12 ns)에 쬐여져 나노입자로 변환 된다. 이 때 fluence는 2.5 J/cm^2 이었다. (3) 변환된 대부분의 NiFe 나노입자는 skimmer를 통해 Virtual Impactor로 주입되고 주입된 나노입자에 쬐여 있던 ablation이 되지 않은 마이크로입자나 큰 입자 (직경이 500 nm 이상) 들은 Virtual Impactor에서 제거된다. (4) 균일한 NiFe 나노입자 에어로졸이 평판 노즐(supersonic 노즐; 직경=200 μm)을 통해 Virtual Impactor (1기압)에서 NP Impaction용 진공챔버로 이동할 때 압력차에 의해 He 완충가스의 도움을 받아 800 m/s의 속도를 갖게 된다. NP Impaction용 진공챔버 내에서 충분한 운동에너지를 갖는 나노입자들은 Si 기판위에 상온 에서 그리고 1200Oe의 bias 자기장이 기판 표면방향으로 가해진 상태에서 1~2 μm 두께의 박막으로 증착 되었다 (수퍼소닉 증착법). (5) 이때 나노입자의 일부는 수퍼소닉 노즐로부터 1.5 mm 밑에 위치한 Si 기판 위에 있는 TEM grid에 증착되고 수거되어 고해상도-TEM

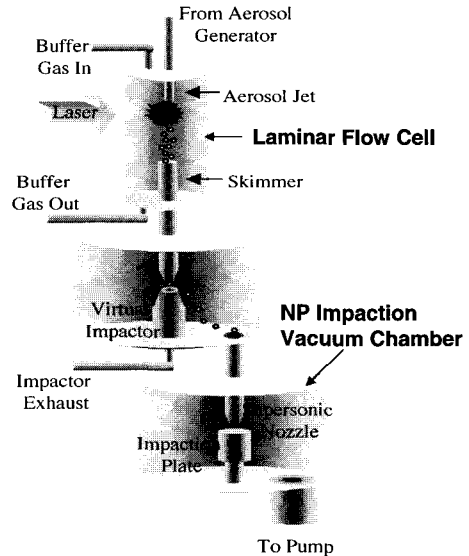


그림 1. 본 논문에서 사용한 LAM 공정장치 구성도.

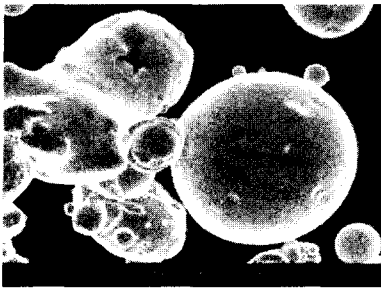
Fig. 1. Schematic diagram of LAM process equipment used in this paper.

및 SEM 을 통한 나노입자의 크기, 조성 및 미세 구조 연구 때 사용하였다.

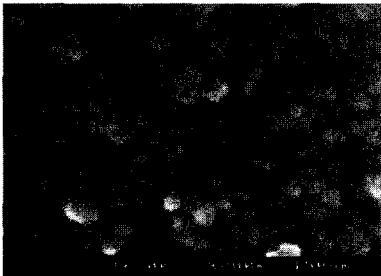
나노입자의 나노구조와 성분 및 조성은 transmission electron microscopy (TEM)로 분석 하였다. 나노입자 막의 morphology는 scanning electron microscopy (SEM)로 분석 하였다. 또한 증착된 나노입자의 80 %이상의 mass를 포함하고 있는 많은 고배율의 SEM 및 TEM 사진들은 이미지처리 소프트웨어를 이용하여 나노입자의 입도분포를 구하는데 사용하였다. 또한 나노입자와 나노입자 막의 조성은 energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS)로 결정 하였다. 증착된 나노입자 막의 구조는 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용하는 X-ray diffraction (XRD)으로도 분석 하였다. 나노입자 막의 두께는 profilometry로 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 LAM공정 전의 feedstock 으로 사용한 Permalloy 마이크로입자들의 대표적인 SEM 사진을 나타내는데, 이 그림으로부터 마이크로입자들은 30~45 μm 의 입도를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 그림 2(b)는 그림 2(a)의 입도 30~45 μm



(a)



(b)

그림 2. (a) 퍼멀로이 feedstock 마이크로입자 와 (b) LAM에 의해 증착된 NiFe 나노입자 막의 SEM 사진.

Fig. 2. SEM micrographs of (a) permalloy feedstock microparticles and (b) NiFe nanoparticle films deposited by LAM.

의 마이크로입자를 이용하여 레이저 ablation으로 형성된 NiFe 나노입자들에 수퍼소닉 적층법을 적용하여 Si 기판위에 적층 시킨 NiFe 나노입자 막에 대한 표면 SEM 사진을 나타낸다. 그림 2(b)로부터 적층된 나노입자 막은 비교적 매끄러운 (smooth) 표면을 가지고 있음을 알 수 있다. 이로 부터 다량의 NiFe 나노입자로 이루어진 막이 Si 기판위에 성공적으로 적층되었음을 알 수 있었다.

나노입자막의 두께는 1~2 μm 임을 profilometry로 확인 하였다. 막의 두께는 X-Y stage 모터들의 운동속도로 조절되었다.

그림 2(a)에 나타난 입도 30~45 μm 의 퍼멀로이 feedstock 마이크로입자들의 구조는 X-ray 측정으로 분석하여 그림 3에 그 결과를 나타내었고 이 결과는 나노입자들의 구조와 조성을 결정할 때 기준으로 사용하였다. 그림 3은 Ni_3Fe (111), Ni_3Fe (200), Ni_3Fe (220) peaks들을 보여주고 있어 feedstock 마이크로입자가 퍼멀로이임을 알 수 있다.

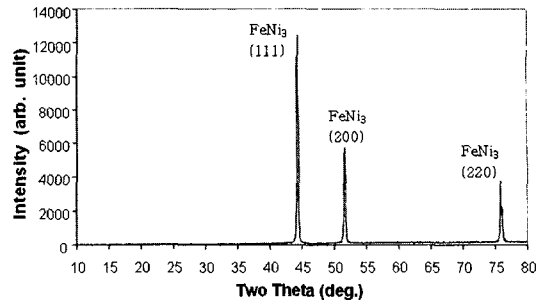


그림 3. 구조 분석을 위한 퍼멀로이 feedstock 마이크로입자의 X-ray 그림.

Fig. 3. X-ray plots of permalloy feedstock microparticles to analyze their structures.

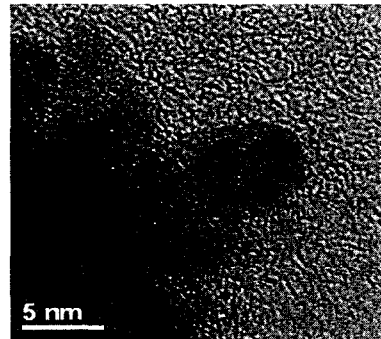


그림 4. 퍼멀로이 마이크로입자의 레이저 ablation 으로부터 생성된 대표적인 나노입자들의 고해상도 TEM 사진.

Fig. 4. High resolution TEM micrographs of representative nanoparticles produced from the laser ablation of permalloy microparticles.

그림 4에 나타난 나노입자의 TEM 사진은 나노입자가 구형이고, 결정성을 가지며 명확한 격자 fringes 와 소수의 결함을 가진 입자임을 보여주고 있다.

이미지처리 소프트웨어를 이용하여 고배율의 SEM 및 TEM 사진들로부터 구한 나노입자들의 입도분포는 그림 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 mean 직경이 15 μm 이며 입도가 10~20 μm 의 분포를 가진 나노입자가 생성되었음을 알 수 있다. 입도분포 그림에서 표준편차는 7 nm 이었다.

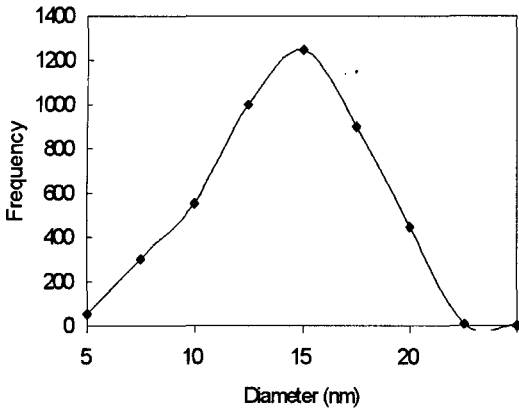


그림 5. 본 연구에서 생성된 NiFe 나노입자의 입도분포도(표준편차=7 nm)
 Fig. 5. The diameter distribution of NiFe nanoparticles generated in this study (Standard deviation=7 nm).

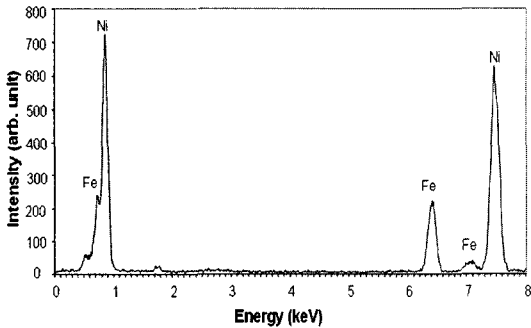


그림 6. 조성을 결정하기위한 개개의 NiFe 나노입자에 대한 대표적인 EDS 스펙트럼. 조성에 대한 수치들은 표 1에 나와 있다.
 Fig. 6. Typical EDS spectra for an individual NiFe nanoparticle to determine its composition. The numerical values of composition are listed in Table 1.

그림 6은 개개의 NiFe 나노입자에 대한 대표적인 EDS 스펙트럼을 나타내고 표 1은 여러 NiFe 나노입자들로부터 얻은 통계적인 EDS 결과를 요약하고 있다. 이러한 결과들은 생성된 나노입자들의 조성이 80 at% Ni 와 20 at% Fe로 이루어져 있어 퍼멀로이 feedstock 마이크로입자의 조성을 그대로 가지고 있음을 제시하고 있다.

표 1. 개개의 NiFe 나노입자에 대한 통계적 EDS 결과들의 요약.

Table 1. Summary of statistical EDS results for individual NiFe nanoparticles.

Spectrum 7No.	Ni (atomic %)	Fe (atomic %)
1	80.2	19.8
2	80.04	19.96
3	80.27	19.73
4	79.06	20.94
5	73.77	26.23
6	85.47	14.53
7	79.18	20.82
8	82.91	17.81
Average	80.11	19.98
Standard Deviation	3.35	

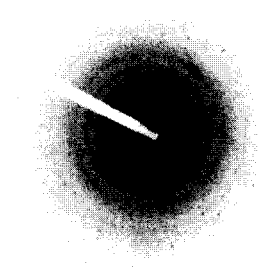


그림 7. 그림 4에 나타난 NiFe 나노입자들로부터 얻은 SAD 패턴. 확인된 링 패턴에 대한 (hkl) 수치들은 표 2에 나와 있다.

Fig. 7. Selected area diffraction (SAD) patterns obtained from the collected NiFe nanoparticles shown in Fig. 4. The (hkl) values of ring patterns identified are listed in Table 2.

생성된 NiFe 나노입자들에 대한 SAD 패턴은 그림 7에 나타나 있다. 그림 7의 링 패턴 각각에 대하여 확인된 (hkl) 값들은 표 2에 요약되어 있다. 표 2에서 알 수 있듯이 그림 7에 나타난 SAD 패턴으로부터 얻은 “측정된 면간 거리 (measured interplanar spacing)”인 $d_{measured}$ ($d = \lambda L/R$ 에서 얻

표 2. 그림 7에 나타난 NiFe 나노입자들에 대한 SAD 링 패턴에 대하여 확인된 (hkl) 값들의 요약.

Table 2. Summary of the identified (hkl) values of SAD ring patterns for the collected NiFe nanoparticles shown in Fig. 7.

(hkl)	d_{measured} (Å)	$d_{\text{calculated}}$ (Å)	Error (%)
(110)	2.58	2.51	2.8
(111)	2.15	2.05	4.9
(210)	1.56	1.59	1.9
(220)	1.30	1.26	3.2
(320)	0.98	0.99	1.0

음, 여기서 λ =파장, L=카메라 길이, R=링 패턴 반지름) 와 Ni₃Fe 합금에 대한 JCPDS #65-3244로부터 얻은 “계산된 면간 거리 (calculated interplanar spacing)”인 $d_{\text{calculated}}$ 를 비교하면 생성된 나노입자들에 대한 모든 diffraction 링들이 Ni₃Fe 합금과 잘 매치가 된다. 따라서 생성된 나노입자들은 퍼멀로이 feedstock 마이크로입자들의 조성과 같은 조성을 가짐을 다시 한번 확인 할 수 있다.

문헌상에 존재하는 기존의 마이크로입자의 laser ablation (LAM) 방법으로 제조한 퍼멀로이 나노입자에 관한 연구결과와 본 연구의 연구결과를 비교 분석하였고 이를 표 3에 나타내었다. 표로부터 나노입자의 생산량과 입도 크기에 있어서 본 연구결과가 더 우수함을 알 수 있다. 본 연구에서 높은 입자 생산량을 얻은 것은 수퍼소닉증착법을 접목시킨 결과이며, 입도가 더 작은 나노입자를 얻은 것은 He buffer 가스의 흐름과 fluence, 그리고 수퍼소닉 노즐 모양을 최적화시킨 결과로 사료된다.

4. 결론

본 논문에서는 입도 30~45 μm 의 퍼멀로이 (Ni₈₁Fe₁₉ at%) 마이크로입자의 레이저 ablation 으로 발생시킨 나노입자 에어로졸의 수퍼소닉 jet 직충 방법으로 NiFe 나노입자 및 나노입자 막을 성공적으로 합성하고 그 성분 및 조성 그리고 나노구조를 분석 하였다.

TEM 결과로부터 나노입자가 결정성과 명확한 격자 fringes 그리고 적은 결함을 가진 구형입자임을 알 수 있었고, 이미지처리 소프트웨어를 이용하여 고배율의 SEM 및 TEM 사진들로부터 입도가 10 - 20 μm 의 분포를 가진 나노입자가 생성되었음

표 3. 문헌[11-13]상의 연구결과와 본 실험의 NiFe 나노입자 연구결과의 비교.

Table 3. Results of NiFe nanoparticles from this experiment compared with results from Ref. [11-13].

Parameter	Ref. [11-13]	This experiment
Produced total nanoparticle mass per area ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	0.56	11.43
Mean diameter of nanoparticles (nm)	60	15
Preparation method	LAM	LAM + Supersonic jet deposition
Composition data	Not shown	Shown

을 알 수 있었다.

여러 NiFe 나노입자들에 대한 통계적인 EDS 결과 및 SAD 패턴 결과에 의하면 생성된 나노입자들의 조성이 평균적으로 80 at% Ni 와 20 at% Fe로 이루어져 있어 feedstock으로 사용된 퍼멀로이 마이크로입자의 조성을 그대로 가지고 있음을 확인 하였다.

기존의 LAM 방법으로 제조한 퍼멀로이 나노입자에 관한 연구와 본 연구를 비교분석한 결과 수퍼소닉증착법을 접목하고 He buffer 가스의 흐름과 fluence를 최적화한 본 연구결과가 나노입자의 생산량과 입도 크기에 있어서 더 우수함을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] C. Cheung, P. Nolan, and U. Erb, "Synthesis of nanocrystalline permalloy", Mat. Lett., Vol. 20, p. 135, 1994.
- [2] C. Cheung, P. Nolan, and U. Erb, "Synthesis of nanocrystalline permalloy by electro-deposition", Scripta Metall. et Mater., Vol. 31, No. 6, p. 735, 1994.
- [3] S. G. Kim, E.-J. Yun, J. Y. Kim, J. D. Kim,

- and K. I. Cho, "Microfabrication and characteristics of double-rectangular spiral type thin-film inductors with an upper NiFe magnetic core", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 7, p. 3533, 2001.
- [4] E.-J. Yun, M. H. Jung, C. I. Cheon, and H. G. Nam, "Microfabrication and characteristics of low-power, high-performance magnetic thin film transformers", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 40, No. 1, p. 65, 2004.
- [5] 김재욱, 윤의중, 정영창, 홍철호, "솔레노이드 형태의 RF 칩 인덕터에 대한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 10호, p. 840, 2000.
- [6] 윤의중, 김좌연, 박노경, 김상기, 김종대, "DC-DC converter용 자성박막 인덕터 설계에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 1호, p. 74, 2001.
- [7] 윤의중, 천채일, "고성능의 초소형 RF 칩 인덕터 개발", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 3호, p. 340, 2004.
- [8] A. A. Fraerman, S. A. Gusev, I. M. Nefedov, Y. N. Nozdrin, I. R. Karetnikova, L. A. Mazo, M. V. Sapozhnikov, I. A. Shereshevsky, and L. V. Suhodoev, "Magnetization curves for two-dimensional rectangular lattices of permalloy nanoparticles: experimental investigation and numerical simulation", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 13, p. 683, 2001.
- [9] Z. H. Wei, M. F. Lai, C. R. Chang, N. A. Usov, J. C. Wu, and J. Y. Lai, "Magnetization reversals in elliptical permalloy particles", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 40, No. 4, p. 2107, 2004.
- [10] B. L. Cushing, V. Golub, and C. J. O'Connor, "Synthesis and magnetic properties of Au-coated amorphous Fe₂₀Ni₈₀ nanoparticles", *J. Phys. and Chem. of Solids*, Vol. 65, p. 825, 2004.
- [11] J. Lee, M. F. Becker, J. R. Brock, J. W. Keto, and R. M. Walser, "Permalloy nanoparticles generated by laser ablation", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 32, No. 5, p. 4484, 1996.
- [12] H. Cai, N. Chaudhary, J. Lee, and M. F. Becker, "Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres", *J. Aerosol. Sci.*, Vol. 29, No. 5/6, p. 627, 1998.
- [13] M. F. Becker, J. R. Brock, H. Cai, D. E. Henneke, J. W. Keto, J. Lee, W. T. Nichols, and H. D. Glicksman, "Metal nanoparticles generated by laser ablation", *Nanostruct. Mater.*, Vol. 10, No. 5, p. 853, 1998.