

AAO를 이용한 Ni 나노구조체의 자기적 특징

이성구 · 신상원 · 이재용*

연세대학교 물리학과
서울시 서대문구 신촌동 연세대학교, 120-749

이종한

고려대학교 재료공학과
서울시 성북구 안암동 고려대학교, 136-701

김태곤 · 송종한

한국과학기술연구원
서울시 성북구 하월곡동 39-1번지 한국 과학기술 연구원 특성분석센터

(2004년 6월 1일 받음, 2004년 6월 12일 최종수정본 받음)

나노크기의 기공을 갖는 AAO(Anodic Aluminum Oxide)를 이용하여 Si 기판 위에 열 증착 방식으로 Ni 나노구조체를 제작하였다. 제작된 나노구조체는 직경과 높이가 80 nm 정도로 거의 비슷한 원기둥 형태를 보였다. Ni 나노구조체의 자기적 특성은 광 자기효과(Magneto-Optic Kerr Effect)를 이용하여 측정하였고, 함께 성장시킨 박막(continuous film)과 비교하였다. 종횡비(aspect ratio)가 1:1 정도인 나노구조체의 자화용이축은 평면방향으로 자화용이축을 보이는 박막과는 달리 수직자기이방성을 보여주었으며, 수직 및 수평방향으로 자기장을 가하면서 얻은 자기이력곡선(hysteresis loop)으로부터 나노구조체의 포화자기장(saturation field)과 보자력(coercivity)이 박막과는 많은 차이를 보였다. 박막에서 거의 무시할 만한 값을 갖는 수직방향의 자기이력곡선에서 측정된 잔류자화(remanent magnetization)는 나노구조체에서는 0.3으로 크게 증가했다.

주제어 : Ni 나노구조체, 자기이력곡선, AAO, MOKE

I. 서 론

자성 나노구조체는 자기기록 밀도를 증가하기 위한 목적으로 많이 연구되어 왔다[1]. 나노구조체를 만드는 전형적인 방법은 전자선 리소그래피나 focused - 이오선 등의 공정장비를 이용하는 것이다. 그러나 이 방법은 비싼 장비와 운영비를 필요로 하며, 특히 수 mm²의 영역에서 100 nm 이하의 나노구조체를 만들기 위해서는 오랜 시간이 걸리는 단점이 있다. 최근 자기조립현상을 이용하여 나노구조체를 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-6]. 특히 Al foil을 양극산화하여 만든 AAO(Anodic Aluminum Oxide)는, 일반적인 공정장비로는 만들 수 없는[5], 큰 종횡비(aspect ratio)를 가진 나노 기공을 가지고 있기 때문에 나노선을 제작하는 데 많이 이용되고 있다[7-11]. 그러나 진공증착을 이용하여 원하는 기판위에 나노구조체를 제작할때 이를 mask로 이용할 경우, foil의 두께를 감소시켜야 하고(500 nm 이하) 따라서 이를 다루는데 있어서 극도의 주의가 필요하다는 단점이 있다[12].

최근 Al 박막을 양극산화 하는 연구결과가 많이 발표되었

다[13-16]. 비록 Al 박막을 양극산화하면 Al foil에 비하여 나노 기공의 배열과 크기의 균질성이 떨어지는 단점이 있으나, 이를 마스크로 이용하면 원하는 기판위에 나노구조체를 만들 수 있으며, 기판으로의 나노 패턴 전이가 용이하다는 장점이 있다[13, 14]. 이 점은 나노 소자를 제작하는데 있어서 큰 장점으로 작용할 것이다. 또한 박막 AAO의 기공의 배열과 균질성은 전처리 공정(pre patterning)을 통하여 향상될 수 있다는 연구 결과도 발표되었다[14, 16].

본 연구에서는 Al 박막을 양극산화 하여 만든 AAO를 마스크로 이용하여 Si 기판위에 Ni 나노구조체를 제작하였으며, 이들의 자기적 특성을 함께 성장한 같은 두께의 Ni 박막과 비교하였다.

II. 실험방법

E-beam 증착 방식으로서 Si 위에 알루미늄을 800 nm 두께로 성장시켰고, 이것을 두 번의 양극 산화 과정을 통하여 Ni 나노구조체를 성장시키는데 적합한 나노 크기의 기공(pore)을 갖는 AAO로 만들었다[4, 5].

첫 번째 양극 산화 과정은 0.3 M의 수산(oxalic) 용액 속

*Tel: (02) 363-4004, E-mail: jl10017@phy.yonsei.ac.kr

에서 140 V로 430초 동안 행해졌다. 온도는 3°C로 일정하게 유지 되었고, 양극 산화 반응 중 변화하는 전류량은 KEITHLEY 2400 source meter를 사용하여 기록했다. 보다 균질한 pore 생성이 가능하고, 열 증착 법으로 나노구조체를 제작하기에 적합한 높이를 갖는 알루미늄 박막으로 만들기 위하여 반응이 종료된 시료를 6% 인산과 6% 크롬산의 혼합 용액 속에서 30 min 동안 처리하여 AAO를 제거 하였다. 그 후 첫 번째 양극 산화 반응과 동일한 조건에서 두 번째 양극 산화 과정을 80초간 행하였으며, 만들어진 시료를 0.2 M 인산 용액에 넣어 기공을 확장시켰다. 초고진공에서 열 증착 방식으로 70 nm 두께의 Ni를 AAO/Si, Si 위에 동시에 성장하였고, 증착시 챔버의 압력은 1×10^{-8} , 성장 속도는 0.03 nm/sec이다. Si 기판 위의 나노구조체는 5 M NaOH와 0.2 M 인산용액으로 AAO를 제거하여 제작하였다. FE-SEM(JEOL-6500F)을 이용하여 나노구조체의 상태를 확인하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1. Al 박막의 양극 산화 및 나노구조체 제작

Fig. 1은 Al 박막의 양극산화 시 관찰되는 전형적인 I-T(Current-Time) 곡선을 보여준다. I-T 곡선의 형태를 관찰하여 반응을 5단계로 나눌 수 있는데, a 영역은 barrier layer가 생성되는 단계로서 점차 두꺼워지는 알루미늄 층에 의하여 지속적으로 전류량이 감소하며, 아직 발달한 기공(pore)의 형태를 보이지 않는다. b 영역으로 반응이 진행되면 기공은 서로간의 상호작용으로 정렬해 가며 점차 밀으므로 침투가 일어난다. 이 짧은 시간 동안의 과정에서 나노 기공의 정렬이 가장 활발하게 일어난다. 알루미늄 layer의 생성과 기공의 침투가 안정한 상태로 접어들게 되면, 전류량의 변화는 작아지고 양극산화 반응이 일정한 비율로 일어나는 c 단계로 이행된다. 이 단계는 첫 번째 반응에서 생성되는 알루미늄의 두

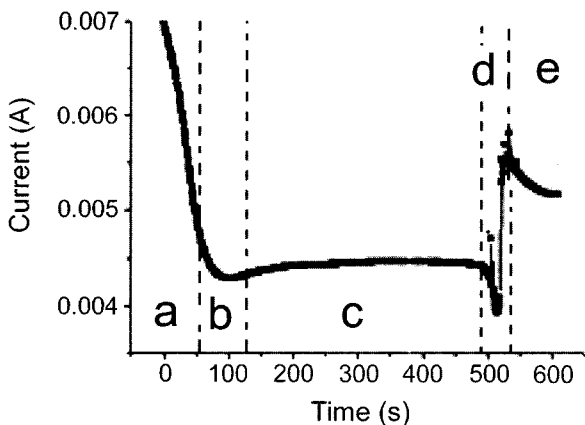


Fig. 1. current-time curve during anodization.

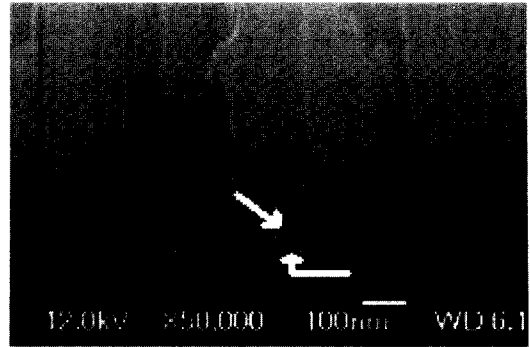


Fig. 2. SEM image of AAO which shows void and barrier layer.

께를 조절할 수 있게 해준다. c 단계의 후반부는 전반부와 비교하였을 경우 전류량의 변화는 눈에 띄지 않으나 내부적으로는 큰 변화가 생긴다. Si 기판과 알루미늄 barrier layer 사이에 void가 생성(Fig. 2 참조)되기 시작하면서 Al bulk와는 판이하게 다른 I-T 곡선상의 d, e 구간을 보여준다[13]. d 구간에서 알루미늄은 더 이상 남아있지 않고, 모두 알루미늄으로 바뀌게 되며, e 구간에서는 AAO의 국소적인 파열로서 수산(oxalic acid)이 직접 Si 기판에 닿아 순간적으로 전류량의 큰 증가를 가져온다.

Fig. 3은 만들어진 AAO에 열 증착 방식으로 성장된 Ni 나노구조체의 sem 사진이다. 삽입그림은 단면사진으로, 증착하는 양이 많아질수록 pore wall의 두께는 계속 두꺼워지며 이로 인하여 pore 안에 생성되는 나노구조체의 모양은 truncated cone 형태를 보이고 있다. Fig. 4는 AAO를 제거한 후 Si 기판위에 생성된 나노구조체를 보여준다. sem 사진에서 볼 수 있듯이 mask로 사용된 AAO의 배열을 따라 생성되었음을 볼 수 있고, 그 밀도는 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 이다.

3.2. Ni 나노구조체의 자기적 특성

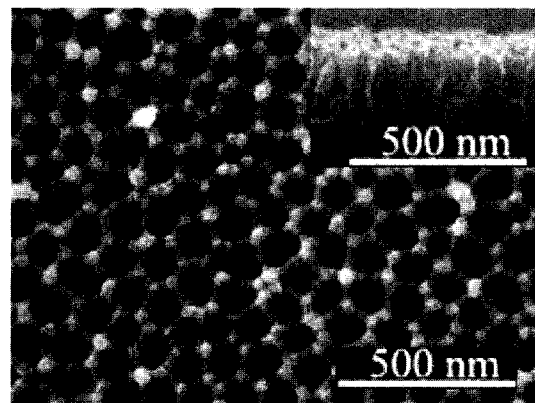


Fig. 3. SEM image of top-view after the Ni evaporation. The inset shows the SEM image of side view. The Ni nano structures with truncated con-shape are clearly visible in the side-view.

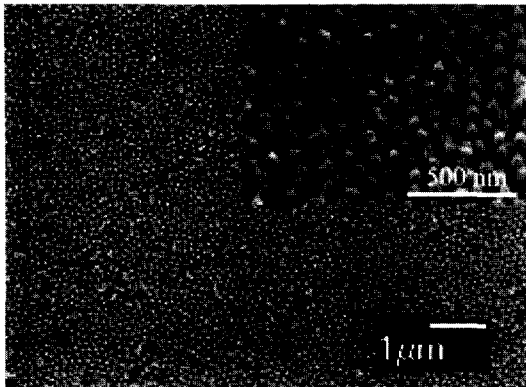


Fig. 4. Top-view and 3D-view of the isolated Ni nano structures after removing alumina mask.

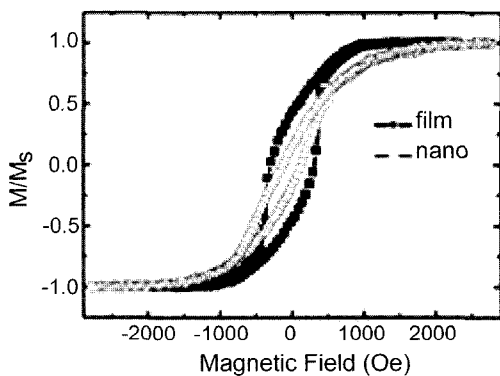


Fig. 5. Hysteresis loops of the continuous film and isolated nanostructures measured under the fields parallel to the surface of Si substrate.

Ni 나노구조체의 자기적 특징을 MOKE(magneto-optic Kerr effect)를 이용하여 측정하였다. Ni 나노구조체는 Ni 박막과는 많은 차이를 보여주었다. Fig. 5는 박막 면과 평행한 방향(in-plane)으로 자기장을 가하면서 얻어진 자기이력곡선(hysteresis loop)이다. Ni 박막은 약 370 Oe의 switching field와 약 950 Oe에서 포화 자기장(saturation field)을 보여준다. 잔류자화(remanent magnetization)는 약 0.45이며, 자기장의 방향을 변화하여도 같은 곡선을 얻었다. Ni 나노구조체는 이와는 다른 특징을 보여주었는데, 정확한 switching field와 포화자기장 값을 정하기 어려웠고, 잔류자화는 0.14로 줄어들었으며 보자력(coercivity) 또한 Ni 박막에 비하여 감소되어 있었다.

Fig. 6에서 보는 것과 같이 보다 큰 차이는 박막 면에 수직하게 자기장을 가하면서 얻어진 자기이력곡선에서 관찰되었다. Ni 박막은 약 6 kOe의 포화자기장 값을 갖고 잔류자화는 거의 남아있지 않았다. 이와는 대조적으로 Ni 나노구조체는 약 2 kOe의 포화자기장 값을 갖고 잔류 자화는 약 0.3이다.

이 실험에서 사용된 Ni 나노구조체의 포화자기량(saturation

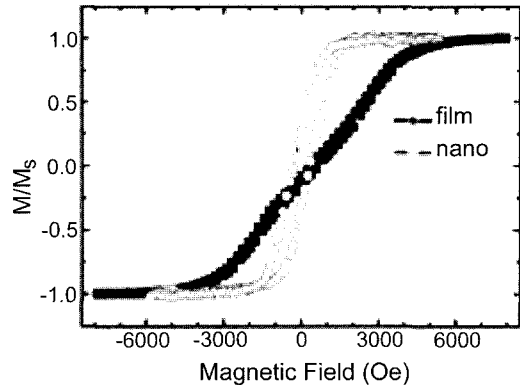


Fig. 6. Hysteresis loops of the continuous film and isolated nanostructures measured under the fields perpendicular to the surface of Si substrate.

magnetization)이 bulk의 Ni 값과 같다고 가정하면, 수직방향 자기이력곡선의 기울기로부터 demagnetizing factor 0.175 ± 0.0047 를 얻을 수 있다[17]. 이 값은 종횡비 1.5를 갖는 원기둥의 demagnetizing factor에 아주 근접한 값으로, 실험에 사용된 나노구조체의 위, 아래 직경이 약 1:2인 truncated-cone 형태를 보이는 것을 고려하면 이 일치를 설명 할 수 있으며, 이는 자기이력곡선이 나노구조체의 demagnetizing field에 의하여 거의 결정된다는 것을 의미한다[18].

이 실험 결과는 최근에 보고된 종횡비가 거의 무한대인 자성 나노선의 경우 자기이력곡선이 나노선 간의 자기 상호작용에 의하여 큰 영향을 받는다는 것과는 많은 차이를 보이고 있다[8-10].

IV. 결 론

Si위에 증착된 알루미늄 박막을 양극산화 하여 얻어진 AAO를 사용하여 Ni 나노구조체를 제작하였다. 제작된 나노구조체는 같은 두께의 Ni 박막과는 상당히 다른 자기이력곡선을 보여주었으며, 이것을 분석하여 종횡비가 낮은 나노구조체의 자기적 특성을 결정하는 주요인은 모양에 따른 demagnetizing field 라는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 연세대학교 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] D. Weller and A. Moser, IEEE Trans. Magn. **35**, 4423 (1999).

- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science* **254**, 1312 (1991).
- [3] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science* **276**, 1401 (1997).
- [4] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [5] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2770 (1997).
- [6] S. K. Thamida and H. -C. Chang, *Chaos* **12**, 240 (2002).
- [7] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2047 (1999).
- [8] J. M. Garcia, A. Asenjo, J. Velazquez, D. Garcia, M. Vazquez, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, *J. Appl. Phys.* **85**, 5480 (1999).
- [9] H. Cao, C. Tie, Z. Xu, J. Hong, and H. Sang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1592 (2001).
- [10] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1360 (2001).
- [11] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1039 (2001).
- [12] J. Liang, H. Chik, A. Yin, and J. Xu, *J. Appl. Phys.* **91**, 2544 (2002).
- [13] D. Crouse, Y-H. Lo, A. E. Miller, and M. Crouse, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 49 (2000).
- [14] H. Masuda, K. Yasui, Y. Sakamoto, M. Nakao, T. Tamamura, and K. Nishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1267 (2001).
- [15] P.-L. Chen, C.-T. Kuo, T.-G. Tsai, B.-W. Wu, C.-C. Hsu, and F.-M. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2796 (2003).
- [16] Z. Sun and H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3458 (2002).
- [17] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principle and Applications*, John Wiley & Sons, New York, USA, p. 31 (2000).
- [18] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, Massachusetts, USA, p. 58 (1972).

Magnetic Properties of Ni Nanostructures Made by using Nanoporous Anodic Alumina

S. G. Lee, S. W. Shin, and J. Lee*

Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

J. H. Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, 5-1 Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea

T. G. Kim and J. H. Song

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang, P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

(Received 1 June 2004, in final form 12 June 2004)

Array of magnetic Ni nanostructures has been fabricated on Si substrate by using nanoporous alumina film as a mask during deposition. The nanostructures are truncated cone-shape and the lateral sizes are comparable to height. While the continuous film shows well-defined in-plane magnetization, the nanostructure shows perpendicular component of magnetization at remanence. The hysteretic behavior of nanostructures is dominated by the demagnetizing field instead of interaction among them.

Key words : Ni nanostructure, hysteresis loop, AAO, MOKE