(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C30B 23/08
C30B 29/00
H01F 10/14
C22C 38/00

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0280901
(24) 등록일자 2000년11월14일

(21) 출원번호	10-1998-0038245	(65) 공개번호	특1999-0029850
(22) 출원일자	1998년09월16일	(43) 공개일자	1999년04월26일

(30) 우선권주장 97-251184 1997년09월16일 일본(JP)

(73) 특허권자 알프스 덴키 가부시키가이샤 가타오카 마사타카
일본국 도쿄도 오타구 유키가야 오츠카쵸 1반 7고히로쯔 요시히꼬

(72) 발명자 일본 오오사까후 이바라기시 야마떼따이 1-15-3
히로쯔 요시히꼬
일본 오오사까후 이바라기시 야마떼따이 1-15-3
뱐 보우
일본 오오사까후 스이따시 센리 야마다까쓰까 19-7-7
마끼노 아끼히로
일본 니가따껭 나가오까시 아오바다이 2-7-11

(74) 대리인 특허법인코리아나 박해선, 특허법인코리아나 조영원

심사관 : 반용병

(54) 기능성입자분산형 박막, 그래뉼형 자성박막 및 그 제조방법

요약

결정배향성이 양호한 기층부재 상 또는 결정배향성이 양호한 하부층 상에, 상기 기층부재 또는 하부층의 결정배향성에 일치하도록 각각 기층부재 또는 하부층에 대하여 에피택시얼 성장된 복수의 종결정입자가 분산형성되고, 복수의 종결정입자의 주위에, 각각의 종결정입자를 둘러싸도록 각각의 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장되어 형성된 기능성입자가 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막, 그래뉼형 자성박막 및 그 제조방법.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 기능성입자분산형 박막의 일 형태를 나타내는 단면도.

도 2 는 기능성입자분산형 박막의 다른 형태를 나타내는 단면도.

도 3 은 시료(1)의 Au/Fe 복합입자의 입자분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도 4a 는 도 3 에 나타내는 시료(1)에서의 SAD(제한시야 전자선 회절)패턴을 나타내는 도면.

도 4b 는 동일 패턴의 해석도.

도 5a 는 시료(2)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도 5b 는 시료(3)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도 6a 는 시료(3a)의 에너지분산형분광법(EDS)에 의한 측정결과를 나타내는 도면.

도 6b 는 시료(3b)의 에너지분산형분광법(EDS)에 의한 측정결과를 나타내는 도면.

도 6c 는 동일 시료(3c)의 전자선에너지손실분광법(EELS)에 의한 측정결과를 나타내는 도면이다.

도 7 은 시료(3a)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도 8 은 시료(3b)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도 9 는 시료(3c)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 나타내는 전자현미경 사진.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 그래뉼형 자성박막, 기능성입자분산형 박막

2 : 기층부재, 기판 3 : 종결정입자

4 : 강자성입자, 기능성입자 5 : 분리층

6 : 하부층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 결정배향성을 양호하게 한 입자를 기층부재 상에 분산시킨 입자분산형 박막과 이를 이용한 그래뉼형 자성박막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

근래, 비자성기층부재 상에 분산형성된 nm 정도 크기의 미세강자성입자를 구비하는 그래뉼형 강자성박막에 관한 연구가 보고되어 있다. 나아가, 최근의 연구에 의하면 초고밀도 자기기록매체용 소재로서 흑연상태의 탄소기층부재 상에 형성된 Co 미세결정립의 박막이 유망한 것으로 보고되어 있다.

또한, 그밖에 터널 타입의 거대자기저항효과를 나타내는 것으로서 스패터링에 의해 막형성된 Co 를 베이스로 한 CoAlO 의 그래뉼형 박막이 알려져 있고, 이 그래뉼형 박막은 고저항을 가지며 우수한 연자기(soft magnetic)특성을 발휘하는 것으로 알려져 있다.

이들 자기저항효과를 나타내는 재료는 일반적으로 강자성체 입자가 비자성도전체의 매트릭스 중에 분산형성되어 있어 외부자계의 변동에 대하여 전기저항변화를 가지는 것으로서, 매트릭스와 분산입자의 계면에서의 전도전자의 스핀에 의존하여 MR(magnetoresistive)효과를 나타내도록 되어 있으며, 분산입자의 지름을 미세하게 유지한 채 분산입자수를 증가시킴으로써 MR 비는 향상되는 것이므로, 비자성도전체의 매트릭스 중에 미세한 강자성체의 입자를 고농도로 분산시키는 기술의 개발이 추진되고 있다.

상기와 같은 종류의 입자분산형 자기저항체를 제조하는 방법의 일례로서, 종래, 기판 상에 비자성도전체 원소와, 이 비자성도전체 원소에 대하여 상호용해도가 매우 작은 강자성체 원소의 합금막을 형성하고, 막형성 후에 열처리함으로써 강자성체 입자를 분산석출시키는 기술이 알려져 있다. 또, 기판 상에 스패터링에 의해 강자성체의 불연속 입자를 형성하고, 이들의 위에 비자성박막을 피착하는 방법도 알려져 있다.

그러나, 상기 방법도 예컨대 비자성도전체 원소와 강자성체 사이에 상호용해성이 있으면 적용할 수 없는 문제가 있다. 또, 만약 nm 정도 크기의 미세입자를 매트릭스 중에 석출시킬 수 있더라도 매트릭스 구성원소와 입자구성원소 사이에 약간의 상호용해성이 있으면 일부의 입자는 매트릭스 중에 흡수되기 때문에 입자농도를 향상시킬 수 없는 문제가 있다. 그리고, 이 입자농도의 저하를 보충하는 의미에서 강자성체의 양을 단지 증가시켜도, 막형성 시에 강자성체 거대입자를 형성하거나, 연속상태를 형성할 가능성이 높기 때문에, 고농도의 미립자 분산상태를 얻기는 불가능한 문제가 있었다.

또, 상기 입자분산형 자기저항체를 제조하는 경우, 분산시킨 강자성체 입자의 각각의 결정배향성을 소정의 방향으로 제어할 수 있다면 자기이방성을 부여할 수 있는 가능성이 있으므로 우수한 자기저항효과 박막을 얻을 수 있는 가능성이 있으나, 상술한 바와 같이 고밀도의 미세강자성체 입자를 분산시키는 것 자체가 곤란한 현상황에서는 입자의 각각의 결정배향성의 제어는 도저히 불가능한 것이었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 기판 상 또는 하부층 상에 결정배향성을 제어한 상태에서 nm 정도 크기의 미세입자를 분산형성할 수 있는 기술의 제공을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 각각 결정배향성을 제어한 nm 정도 크기의 미세한 강자성체 입자를 기판 상에 분산시키는 기술의 제공과, 이들 입자의 분산상태를 제어할 수 있는 기술의 제공을 목적으로 한다.

나아가, 본 발명은 기층부재 상 또는 하부층 상에 강자성체 입자를 결정배향성이 양호한 상태에서 바로 에피택시얼 막형성을 할 수는 없더라도, 종결정입자를 통하여 에피택시얼 막형성을 할 수 있는 기술의 제공을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위하여 제 1 발명은 결정배향성이 양호한 기층부재 상 또는 결정배향성이 양호한 하부층 상에, 상기 기층부재 또는 하부층의 결정배향성에 일치하도록 각각 기층부재 또는 하부층에 대하여 에피택시얼 성장된 복수의 종결정입자가 분산형성되고, 이들 복수의 종결정입자의 주위에, 이들의 각각의 종결정입자를 둘러싸도록 각각의 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장되어 형성된 기능성입자가 형성되어 이루어지는 것이다.

또, 상기 기능성입자의 주위에 이들 기능성입자를 분리하여 이들을 덮는 분리층이 형성되어 이루어지는 구조라도 된다.

제 1 발명에 있어서, 상기 종결정입자로서 상기 기층부재 또는 하부층의 구성원자에 대하여 에피택시얼 성장가능한 원소로 이루어지는 것이 선택되고, 상기 기능성입자로서 상기 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장 가능한 원소로 이루어지는 것이 선택되며, 상기 종결정입자에 대하여 상기 기능성입자가 에피택시얼 성장되어 상호의 결정배향성이 일치되어 이루어지는 것이라도 된다.

제 1 발명에 있어서, 상기 기층부재 또는 하부층이 Si, Ge, GaAs, MgO, NaCl, KCl, Al_2O_3, 사파이어, 및 석영 중의 하나로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 1 발명에 있어서, 상기 종결정입자가 Au, Ni, Ag, Si, Cu, Pd, Pt, Ge 중의 하나 또는 두개 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 기능성입자가 Fe, Co, Ni, 희토류원소 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

이어서, 상기 목적을 달성하기 위하여 제 2 발명은 결정배향성이 양호한 기층부재 상 또는 결정배향성이 양호한 하부층 상에 , 상기 기층부재 또는 하부층의 결정배향성에 일치하도록 각각 기층부재 또는 하부층에 대하여 에피택시얼 성장된 복수의 종결정입자가 분산형성되고, 이들 복수의 종결정입자의 주위에, 이들의 각각의 종결정입자를 둘러싸도록 각각의 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장되어 형성된 강자성입자가 형성되고, 상기 강자성입자의 주위에 이들 강자성입자를 분리하여 이들을 덮는 분리층이 형성되어 이루어지는 것이다.

제 2 발명에 있어서, 상기 종결정입자로서 상기 기층부재 또는 하부층의 구성원자에 대하여 에피택시얼 성장 가능한 원소로 이루어지는 것이 선택되고, 상기 강자성입자로서 상기 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장 가능한 원소로 이루어지는 것이 선택되며, 상기 종결정입자에 대하여 상기 강자성입자가 에피택시얼 성장되어 상호의 결정배향성이 일치되어 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 강자성입자가 상기 종결정입자보다 크게 되어 있는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 강자성입자가 1000 Å(100 ㎚) 이하로 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 기층부재 또는 하부층이 Si, Ge, GaAs, MgO, NaCl, KCl, Al_2O_3, 사파이어, 및 석영 중의 하나로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 종결정입자가 Au, Ni, Ag, Si, Cu, Pd, Pt, 및 Ge 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 강자성입자가 Fe, Co, Ni, 및 희토류원소 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 분리층이 비정질 비도전성 절연체로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 종결정의 결정입자지름이 200 Å(20 ㎚) 이하로 되어 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 복수의 강자성입자 사이의 거리가 50 Å(5 ㎚) 이하로 되어 이루어지는 것이 바람직하다.

제 2 발명에 있어서, 상기 분산된 각 강자성입자의 자화용이축이 일 방향으로 일치되어 이루어지는 것이 바람직하다.

이어서, 상기 목적을 달성하기 위하여 제 3 발명은 결정배향성이 양호한 기판 상 또는 하부층 상에 종결정입자를 에피택시얼 성장시켜 복수의 종결정입자를 분산형성하고, 이들 종결정입자의 표면에 기능성입자를 더 구성하는 원자를 에피택시얼 성장시켜 각종 결정입자를 둘러싸도록 기능성입자를 분산형성하고, 나아가 이들 기능성입자를 둘러싸도록 분리층을 형성하는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막의 제조방법이다.

상기 목적을 달성하기 위하여 제 4 발명은 결정배향성이 양호한 기판 상 또는 하부층 상에 종결정입자를 에피택시얼 성장시켜 복수의 종결정입자를 분산형성하고, 이들 종결정입자의 표면에 강자성입자를 더 구성하는 원자를 에피택시얼 성장시켜 각종 결정입자를 둘러싸도록 강자성입자를 분산형성하고, 나아가 이들 강자성입자를 둘러싸도록 분리층을 형성하는 그래뉼형 자성박막의 제조방법이다.

제 4 발명에 있어서, 상기 종결정입자형성시의 기판온도를 제어함으로써 종결정입자 사이의 거리를 제어할 수 있다.

그리고, 제 3 발명 및 제 4 발명에 있어서, 상기 강자성입자를 종결정입자의 주위에 자장 중에서 에피택시얼 성장시킬 수 있다.

이하 도면을 참조하여 본 발명의 일 형태에 대하여 설명하겠지만 본원 발명이 이 형태에 한정되는 것은 아니다.

발명의 구성 및 작용

도 1 은 본 발명에 관한 그래뉼형 자성박막(기능성입자분산형 박막)(1)을 기층부재(기판)(2) 상에 구비한 일 형태를 나타내는 것으로서, 이 형태의 그래뉼형 자성박막(1)은 기층부재(2) 상에 분산형성된 복수의 종결정입자(3)와, 이들 종결정입자(3)를 각각 덮어 종결정입자(3) 주위에 형성된 복수의 강자성입자(기능성입자)(4)와, 이 복수의 강자성입자(4)를 덮어 형성된 분리층(5)으로 구성되어 있다.

또한, 도 2 는 본 발명에 관한 그래뉼형 자성박막(기능성입자분산형 박막)(1)을 기층부재(기판)(2) 상의 하부층(6) 상에 구비한 일 형태를 나타내는 것으로서, 그래뉼형 자성박막(1)은 도 1 의 구조와 동등하게 되어 있다.

도 1 과 도 2 에 나타내는 구조에 있어서, 기층부재(2) 또는 하부층(6)은 Si, Ge, Ga, As, MgO, NaCl, KCl, Al_2O_3, a-Al_2O_3, 사파이어, 및 석영 중의 하나로 구성되어 있다.

이어서, 상기 종결정입자(3)는 Au, Ni, Ag, Si, Cu, Pd, Pt, 및 Ge 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어진다. 여기에서 사용하는 종결정입자(3)를 구성하는 원소는 상기 기층부재(2) 또는 하부층(6)에 대하여 에피택시얼 성장하기 쉬운 것이 선택된다.

그리고, 상기 강자성입자(4)는 Fe, Co, Ni, 희토류원소 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어진다. 여기에서 선택되는 희토류원소는 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu 중의 하나 또는 두 개 이상의 것이다.

도 1 과 도 2 에 나타내는 구조에 있어서, 기층부재(2) 또는 하부층(6)은 결정배향성이 우수한 것이 사용된다. 구체적으로는 결정의 입계경각(粒界傾角)이 5 도 정도 이하로 알려져 있는 단결정기판 또는 이 단결정기판과 같은 정도로 결정배향성을 갖춘 하부층이 사용된다. 그리고, 기층부재(2)는 이 형태에서는 기판형상으로 형성되어 있으나, 기층부재(2)는 기판형상 이외의 어떤 형상이라도 상관없으며, 필름형상, 테이프형상 또는 선형상 등 어떤 형상이라도 된다.

상기 종결정입자(3)는 기층부재(2) 또는 하부층(6)의 결정에 대하여 에피택시얼 성장된 결정의 집합체로 이루어지는 것으로서, 종결정입자(3)를 구성하는 결정은 기층부재(2) 또는 하부층(6)의 결정배향성에 따라 배향되어 있다. 그리고 또한, 강자성입자(4)는 종결정입자(3)에 대하여 에피택시얼 성장된 것으로서, 강자성입자(4)를 구성하는 결정은 종결정입자(3)의 결정배향성에 따라 배향되어 있다. 따라서, 기층부재(2) 상 또는 하부층(6) 상의 각 강자성입자(4)의 결정은 각각 기층부재(2) 또는 하부층(6)의 결정배향성에 일치하도록 결정배향되어 있다.

이어서, 상기 분리층(5)은 필요로 하는 특성에 따라 적당한 것이 선택되는데, 이 형태에서는 Al_2O_3, SiO_2 등의 고저항의 비자성의 절연체가 사용된다.

그리고, 고주파용 연자성체 또는 고 GMR(giant magnetoresistive) 을 얻기 위해서는 분리층(5)으로서 비교적 고저항이고 자성을 지니는 것이라도 되므로, Al_2O_3 에 Fe 나 Co 를 도핑한 것, 또는 FeO, Fe_3O_4 등이라도 된다.

도 1 또는 도 2 에 나타내는 구조를 얻기 위해서는 단결정의 기층부재(2) 또는 결정배향성이 양호한 하부층(6) 상에 전자빔증착 또는 스패터링 등의 막형성수단으로 종결정입자(3)를 형성한다. 여기에서 기층부재(2)의 온도는 200 ~ 500 ℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하며, 막형성챔버의 압력은 감압분위기로 한다.

또, 종결정입자(3)를 형성하는 경우의 증착속도는 0.05 ~ 0.3 ㎚/분 정도가 바람직하다. 이와 같은 증착속도는 통상의 막형성속도 보다 한자리수 이상 느린 것으로서, 이와 같은 느린 증착속도로 원자를 퇴적시킴으로써 생성입자의 에피택시얼 성장을 행하게 할 수 있으며, 막이 아닌 분산입자를 얻을 수 있다.

보다 구체적으로는 기층부재(2)로서 예컨대 (100)NaCl 기판을 사용할 수 있고, 이 기판 상에 기판을 구성하는 NaCl 에 대하여 낮은 표면에너지를 갖는 Au 의 종결정입자(3)를 막형성법으로 분산형성한다. 여기에서, Au 는 NaCl 에 대하여 낮은 표면에너지를 가지므로, 기층부재(2)의 온도제어, 또는 종결정입자 형성 시의 막형성속도를 조정함으로써 종결정입자 사이의 거리를 조정할 수 있다.

이어서, 전자빔 증착 등의 막형성법에 의해 종결정입자(3) 상에 Fe 를 증착하고, 종결정입자(3)를 덮도록 Fe 의 강자성입자(4)를 형성한다. 여기에서 Au 의 종결정입자(3)에 대하여 Fe 의 미립자는 융합성이 좋고, 에피택시얼 성장할 수 있으므로 증착원자는 종결정입자(3)의 결정배향성에 일치하도록 퇴적하면서 에피택시얼 성장하여 결정배향한다. 강자성입자(4)를 에피택시얼 성장시키는 경우의 온도는 200 ~ 500 ℃ 범위에서 300 ~ 400 ℃ 가 바람직하고, Fe 의 경우에 더욱 바람직하게는 300 ℃ 전후로 한다. 그럼으로써 강자성입자(4)가 종결정입자(3)를 덮는데, 증착시간은 인접하는 강자성입자(4)끼리가 증착에 의해 성장하여 접합하지 않는 정도의 증착속도로 한다. 예컨대, 0.3 ~ 0.6 ㎚/분 정도의 증착속도로 한다.

강자성입자(4)의 생성이 종료되었으면, 이들을 덮도록 상술한 막형성수단과 동등한 수단을 이용하여 통상의 증착속도로 강자성입자(4)를 덮도록 분리층(5)을 막형성함으로써, 도 1 에 나타내는 단면구조의 그래뉼형 자성박막(1)이 얻어진다. 도 1 과 도 2 에 나타내는 구조에 있어서 강자성입자(4)를 구성하는 원소가 기층부재(2) 또는 하부층(6)을 구성하는 원소에 대하여 습윤성이 뒤떨어지고, 에피택시얼 성장할 수 없는 원소라도 종결정입자(3)를 구성하는 원소에 대하여 강자성입자(4)를 구성하는 원소가 에피택시얼 성장가능한 원소의 조합이라면 된다.

예컨대,(100)NaCl 의 기층부재(2) 상에 Fe 입자를 직접 형성하면 NaCl 의(100)면에 대하여 Fe 입자는 통상의 막형성조건에서는 에피택시얼 성장하지 않으나, Au 입자라면 NaCl 의 (100)면에 대하여 용이하게 에피택시얼 성장한다.

그리고, Au 입자에 대하여 Fe 입자를 에피택시얼 성장시킬 수 있으므로, 결과적으로 기층부재(2)에 대하여 Fe 입자를 에피택시얼 성장시킨 경우와 동일하게 Fe 입자의 결정배향성을 기층부재(2) 또는 하부층(6)에 대하여 우수한 상태로 할 수 있다. 이 점에서 기층부재(2) 상 또는 하부층(6) 상에 Fe 입자를 결정배향성이 양호한 상태로 형성할 수 있다.

이어서, 기층부재(2) 또는 하부층(6) 상에 Au 입자를 형성할 때에 기층부재(2) 또는 하부층(6)의 온도와 증착속도(막형성속도)를 조절함으로써 Au 입자의 분산상태를 용이하게 제어할 수 있다. 예컨대, 기층부재(2)의 온도를 높이면 Au 입자를 소한상태로 분산시킬 수 있고, 증착온도를 낮게 하면 Au 입자의 분산상태를 밀한상태로 할 수 있다.

그리고, 이 점에서 Au 입자의 주위에 Fe 입자를 피복형성함으로써 강자성입자(4)를 형성하므로, Au 입자의 분산상태의 소밀상태를 변경함으로써 복수의 강자성입자(4) 사이의 거리를 자유롭게 제어할 수 있다.

이는 기층부재온도를 고온으로 하는 편이 Au 클러스터 형성의 핵사이트(기층부재표면의 원자스텝 등)가 적어지는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

이상과 같이 제조된 그래뉼형 자성박막(1)은 1000 Å(100 ㎚) 이하 크기의 강자성입자(4)가 다수 분산되고, 또한 강자성입자(4)가 간격을 가지고 분산되어 있으므로 강자성을 나타낸다. 또, 결정배향성이 갖춰진 강자성입자(4)가 간격을 가지고 분산되어 있으므로, 입자 사이의 거리를 터널효과가 나타나는 정도로 조정함으로써, 터널효과가 나타나는 거대자기저항효과를 얻을 수 있는 가능성이 있다.

또, 종결정입자(2)의 입자지름은 200 Å(20 ㎚) 이하가 바람직하고, 강자성입자 사이의 거리를 50 Å(5 ㎚) 이하로 함으로써 터널효과를 발휘시킬 수 있다.

상기 형태에 있어서는, 강자성입자(4)를 사용한 그래뉼형 자성박막(1)을 얻었는데, 기능성입자로서는 강자성입자(4) 외에, 초전도입자를 분산시킨 구조, 반도체입자를 분산시킨 구조, 도전성입자를 분산시킨 구조, 열전도성의 입자를 분산시키고, 예컨대 열교환소자로서 사용하는 것, 나아가서는 탄성재료를 분산시켜, 예컨대 방진재료로서 사용하는 것 등이 가능하다. 그 경우에 각 기능성입자가 근접효과를 발휘하여 우수한 특성의 것이 얻어진다.

그리고, 사용하는 목적에 따라 분리층(5)을 생략하고, 기능성입자(4)를 노출시킨 상태로 사용하여도 된다. 예컨대, 기층부재(2)와 기능성입자(4)로서 반사특성이 우수한 것을 사용하여 반사체로서 사용하는 경우도 생각할 수 있는데, 상기 구조에 의해 결정배향성을 갖춘 반사성의 기능성입자(5)를 나노결정입자로서 균일하게 분산시킨 반사체구조를 제공할 수 있다.

(실시예)

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예 1

전자빔 증착장치를 사용하여 증착챔버의 내부를 3×10^{-7} Pa 로 감압하고, NaCl(100)기판 상에 Au 입자를 분산형성한다. 또한, 기판온도를 300 ℃ 로 설정하고, 막형성속도는 0.1 ㎚/분으로 하고, Au 입자가 서로 접합하여 막을 형성하기 전에 Au 입자의 분산상태에서 증착시키기 위하여 Au 입자막 평균두께를 2 ~ 5 ㎚ 정도로 조정한다.

Au 입자의 증착 후, 기판을 300 ℃ 로 가열 유지시키고, 0.5 ㎚/분의 막형성속도에서 Fe 증착을 하여 Au 입자의 주위에 Fe 입자를 성장시킨다. 여기에서는 Fe 입자의 성장에 의해 Fe 연속막이 형성되지 않도록 Fe 입자막 평균두께를 2 ~ 5 ㎚ 정도로 조정한다.

그 후에 두께 4 ㎚ 의 비정질 Al_2O_3 막(a-Al_2O_3 라 함)을 막형성하여 다음의 표 1 에 나타내는 구조의 각 시료 1 내지 3A 를 얻는다. 다음의 표 1 에 있어서 D_{Au}(㎚)는 막두께 모니터로 측정한 Au 입자의 지름을 나타내고, D_{Fe}(㎚)는 동일하게 막두께 모니터로 측정한 Fe 입자의 지름을 나타내고, T_{AU}(℃)는 Au 입자를 증착하였을 때의 기층부재온도를 나타낸다.

[표 1]

시료 No.	D_{Au}(㎚)	D_{Fe}(㎚)	T_{Au}(℃)
1	1.4	3.0	400
1A	1.4	-	400
2	1.2	3.3	350
3	0.7	4.8	300
3A	0.7	-	300

표 1 에 나타낸 결과로부터, 종결정입자가 되는 Au 입자의 입자지름을 3 ~ 8 ㎚ 의 범위의 초미세입자지름(나노결정입자지름)으로 할 수 있고, 또한 이 Au 입자의 주위에 강자성입자가 되는 Fe 입자를 에피택시얼 성장시켜 10 ~ 20 ㎚ 의 초미세입자지름(나노결정입자지름)의 Fe 입자를 분산상태로 얻을 수 있다.

도 3 은 표 1 의 시료(1)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 전자현미경으로 촬영한 입자분산상태를 나타내고, 도 4a 는 시료(1)에서의 SAD(selected area electron diffraction)패턴을 나타내고, 도 4b 는 동일패턴의 해석도인데, 이들 도면의 해석결과로부터, 후술할 시료(1)의 입자구조는 코어부분의 Au 입자를 Fe 입자가 감싼 나노결정의 복합입자구조로 되어 있음이 판명되었다.

도 3 의 Au/Fe 복합입자구조에서 보면, Au/Fe 복합입자의 평균입자지름은 약 13 ㎚, 평균입자간격은 18 ㎚ 이다.

이어서, 시료(1A)는 기판 상에 시료(1)와 동등한 조건으로 Au 입자만을 형성한 시료인데, 이 시료(1A)에 있어서 상기와 동일하게 전자현미경사진 해석과 SAD 패턴을 취한 결과, Au 의 나노결정입자가 〈001〉 방향으로 배향되어 있음을 확인할 수 있었다. 또, 이 시료(1A)의 Au 입자간격이 상기 시료(1)의 복합입자의 코어간격과 동일하므로, 이 데이터로 보아도 복합입자의 중심에 Au 입자가 존재한다고 추정할 수 있다. 또한, 도 4b 의 Au 와 α-Fe 의 회절 스폿으로 보아도, Au 입자의 〈100〉 방향과 α-Fe 입자의 〈100〉 방향이 결정학적으로 평행하고, Au 입자의 {010} 면과 Fe 의 {011} 면이 평행인 것도 이해할 수 있다. 그리고, 나노빔 조사에 의한 전자선회절(NBD)에 의해 Au 와 Fe 의 복합입자부분을 분석하였는데, 약 10 ㎚ 의 검사영역에 있어서 Au 와 α-Fe 의 회절스폿을 확인하였으나, Au-Fe 합금상태 또는 Fe-O 혼합물의 회절 스폿은 확인할 수 없었으므로, Au 입자와 Fe 입자는 합금화되어 있지 않고, Au 입자의 주위에 Fe 입자가 분리한 상태로 존재하는 것으로 생각된다.

도 5a, 5b는 표 1 이 시료(2,3)의 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 전자현미경으로 촬영한 입자분산상태를 나타내는데, 시료(2,3)는 Au 입자를 형성할 때의 기판온도가 다른 시료이다. 두 시료의 Au/Fe 복합입

자의 입자크기는 거의 동일하게 보이는데, 입자 사이의 거리는 시료(2) 쪽이, 다시 말하면 기판온도를 높게하여 Au 입자를 형성한 시료 쪽이 크다. 이 점에서 Au 입자를 기판 상에 형성하는 경우에 기판온도를 높게 한 쪽이 Au/Fe 복합입자 사이의 거리를 크게 할 수 있음이 판명되었다. 이는 기판온도를 높게 한 쪽이 NaCl 기판표면에서의 Au 의 나노결정핵 생성비율이 감소하기 때문으로 생각된다.

이어서 다음의 표 2 에 나타내는 Fe 입자크기와 Au 입자형성 시의 기판온도와 Au 입자증착속도와 Fe 입자증착속도와 Fe 입자크기와 Au/Fe 복합입자간격과 보자력(Hc)과 4 πM_s 를 나타내는 시료(3a,3b,3c)를 앞예의 경우와 동일하게 하여 제조한다. 그리고, 이들 시료에서는 Au/Fe 입자를 비정질의 Al_2O_3 로 덮은 것을 검사한다.

[표 2]

시료 No.	3a	3b	3c
Fe 입자지름(㎚)	4.8	2.7	2
Au Ts(℃)	300	350	400
Au 입자증착속도(㎚/s)	0.005	0.005	0.005
Fe 입자지름(㎚)	13	10	10
Au/Fe 복합입자간격(㎚)	18	18	27
보자력 Hc(kA/m)	-	-	3.07
4 πM_s(T)	1.52	1.04	0.65

도 6a, 6b 는 시료 No. 3a, 3b 의 에너지분산형분광법(energy dispersive spectroscopy ; EDS)에 의한 측정결과를 나타내고, 도 6c 는 시료(3c)의 전자선에너지손실분광법(electron energy loss spectroscopy ; EELS)에 의한 측정결과를 나타낸다.

도 6a, 6b 의 스펙트럼은 Al 과 Fe 와 Cu 와 Au 를 함유하는 X선을 나타내었으나, 이들 중에서 Cu 의 X선은 전자현미경의 시료측정 시에 사용되는 마이크로 격자의 것이다.

이어서, EELS 의 프로파일을 나타내는 도 6c 에서는 에너지손실 708 eV 근방에 L_2 와 L_3 의 2 개의 피크가 보이는데, 이는 Au/Fe 복합입자에 대해서는 코어의 Au 입자주위가 순수하게 Fe 입자이고, Au-Fe 합금이나 Fe 산화물로는 되지 않은 것을 나타낸다. 즉, Fe 의 L-선(Fe 내각의 L각 전자의 여기에 의한 스펙트럼)이 보이고, 이 데이터에서 얻어지는 화이트 라인비(L_2, L_3 천이 스펙트럼의 비)가 약 3.3 으로 되어 있고, 따라서 순수한 Fe 에 가까운 스펙트럼임을 알 수 있다.

이상 여러 가지의 시험결과로부터 Au 종결정입자에 대하여 Fe 입자는 완전하게 결정학적으로 배향하고 있음이 명백하고, 기판에 대하여 Au 의 종결정을 배향시킬 수 있으며, 종결정에 대하여 Fe 강자성입자를 배향시킬 수 있음이 명백해졌다.

이어서, 도 7 에 나타내는 앞서의 시료(3a)의 입자분산상태를 나타내는 전자현미경 사진을 나타내고, 도 8 에 앞서의 시료(3b)의 입자분산상태를 나타내는 전자현미경 사진을 나타내고, 도 9 에 앞서의 시료(3c)의 입자분산상태를 나타내는 전자현미경 사진을 나타낸다.

도 7 에서 도 9 를 보면 Au/Fe 복합입자가 분산되고, 각 Au/Fe 복합입자에 있어서, 코어부분을 구성하는 Au 입자와 Au 입자를 감싸는 Fe 입자의 존재를 확인할 수 있다.

또, 도 7, 도 8 및 도 9 로 명백해지는 바와 같이, Au/Fe 복합입자의 분산상태는 도 7 의 시료(3a)가 가장 조밀한 상태로, 도 8 의 시료(3b)가 중간밀도로, 도 9 의 시료(3c)가 소한상태로 분산되어 있는데, 이는 Au 입자를 형성할 때의 기판의 온도를 시료(3a)가 낮고(300 ℃), 시료(3b)가 중간온도(350 ℃)이고, 시료(3c)가 높은 온도(400 ℃)이기 때문으로 생각된다. 도 7, 도 8, 도 9 의 비교에서도 Au 입자형성 시의 기판온도를 조정함으로써 Au/Fe 복합입자의 분산상태를 소한 상태 또는 밀한 상태로 제어할 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 기판 상 또는 하부층 상에 결정배향성을 제어한 상태에서 ㎚ 정도 크기의 기능성미세입자 내지 강자성체 입자를 분산형성할 수 있고, 강자성체 입자를 결정배향성이 양호한 상태에서 바로 에피택시얼 막형성을 할 수는 없더라도, 종결정입자를 통하여 에피택시얼 막형성을 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결정배향성을 가지는 기층부재 상 또는 결정배향성을 가지는 하부층 상에, 상기 기층부재 또는 상기 하부층의 결정배향성과 각각 일치하도록 상기 기층부재 또는 상기 하부층에 대하여 에피택시얼 성장된 복수의 종결정입자가 분산형성되고, 상기 복수의 종결정입자의 주위에, 상기 각각의 종결정입자를 둘러싸도록 상기 각각의 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장되어 형성된 기능성입자가 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기능성입자의 주위에 상기 기능성입자를 분리하여 상기 기능성입자를 덮는 분리층이 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 종결정입자는 상기 기층부재 또는 상기 하부층의 구성원자에 대하여 에피택시얼 성장이 가능한 원소로 이루어지고,

상기 기능성입자는 상기 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장이 가능한 원소로 이루어지고,

상기 종결정입자에 대하여 상기 기능성입자가 에피택시얼 성장되어 상호의 결정배향성이 일치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기층부재 또는 상기 하부층이 Si, Ge, GaAs, MgO, NaCl, KCl, Al_2O_3, 및 사파이어 중의 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 종결정입자가 Au, Ni, Ag, 및 Si 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 기능성입자가 Fe, Co, Ni, 및 희토류원소 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막.

청구항 7

결정배향성을 가지는 기층부재 상 또는 결정배향성을 가지는 하부층 상에, 상기 기층부재 또는 상기 하부층의 결정배향성에 각각 일치하도록 상기 기층부재 또는 상기 하부층에 대하여 에피택시얼 성장된 복수의 종결정입자가 분산형성되고,

상기 복수의 종결정입자의 주위에, 상기 각각의 종결정입자를 둘러싸도록 상기 각각의 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장되어 형성된 강자성입자가 형성되고,

상기 강자성입자의 주위에 상기 강자성입자를 분리하여 상기 강자성입자를 덮는 분리층이 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 종결정입자는 상기 기층부재 또는 상기 하부층의 구성원자에 대하여 에피택시얼 성장이 가능한 원소로 이루어지고,

상기 강자성입자는 상기 종결정입자에 대하여 에피택시얼 성장이 가능한 원소로 이루어지고,

상기 종결정입자에 대하여 상기 강자성입자가 에피택시얼 성장되어 상호의 결정배향성이 일치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 강자성입자가 상기 종결정입자보다 크게 되어 있는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 강자성입자가 1000 Å 이하로 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 11

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 기층부재 또는 하부층이 Si, Ge, GaAs, MgO, NaCl, KCl, Al_2O_3, 사파이어, 및 석영 중의 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 종결정입자가 Au, Ni, Ag, Si, Cu, Pd, Pt, 및 Ge 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 강자성입자가 Fe, Co, Ni, 및 희토류원소 중의 하나 또는 두 개 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 분리층이 비정질 비도전성 절연체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 종결정입자지름이 200 Å 이하로 되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 16

제 7 항에 있어서,

상기 복수의 강자성입자 사이의 거리가 50 Å 이하로 되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 17

제 7 항에 있어서,

상기 분산된 각 강자성입자의 자화용이축이 일 방향으로 일치되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막.

청구항 18

결정배향성을 가지는 기층부재 상 또는 결정배향성을 가지는 하부층 상에 종결정입자를 에피택시얼 성장시켜 복수의 종결정입자를 분산형성하고,

상기 종결정입자의 표면에 기능성입자를 더 구성하는 원자를 에피택시얼 성장시켜 각종 결정입자를 둘러싸도록 기능성입자를 분산형성하고,

상기 기능성입자를 둘러싸도록 분리층을 형성하는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막의 제조방법.

청구항 19

결정배향성을 가지는 기층부재 상 또는 결정배향성을 가지는 하부층 상에 종결정입자를 에피택시얼 성장시켜 복수의 종결정입자를 분산형성하고,

상기 종결정입자의 표면에 강자성입자를 더 구성하는 원자를 에피택시얼 성장시켜 각종 결정입자를 둘러싸도록 강자성입자를 분산형성하고,

상기 강자성입자를 둘러싸도록 분리층을 형성하는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 종결정입자형성 시의 상기 기층부재온도를 제어함으로써 종결정입자 사이의 거리를 제어하는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막의 제조방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 강자성입자를 종결정입자의 주위에 자계 중에서 에피택시얼 성장시키는 것을 특징으로 하는 기능성입자분산형 박막의 제조방법.

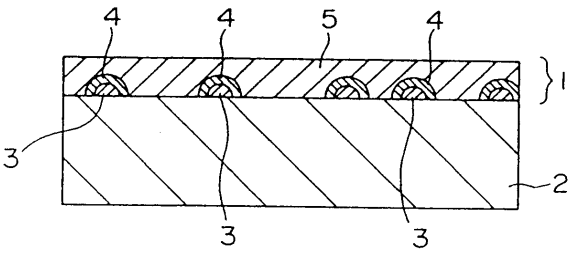
청구항 22

제 19 항에 있어서,

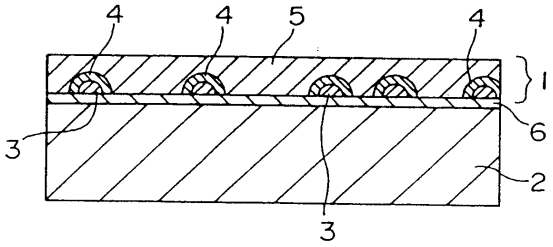
상기 강자성입자를 종결정입자의 주위에 자계 중에서 에피택시얼 성장시키는 것을 특징으로 하는 그래뉼형 자성박막의 제조방법.

도면

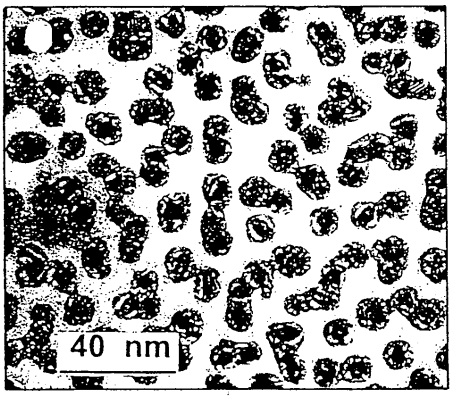
도면1



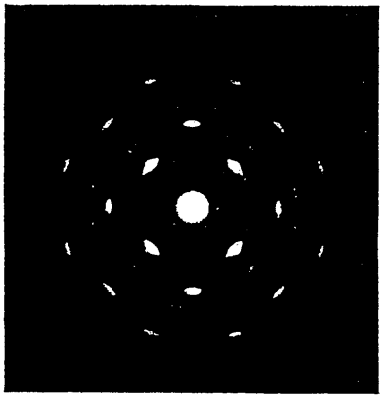
도면2



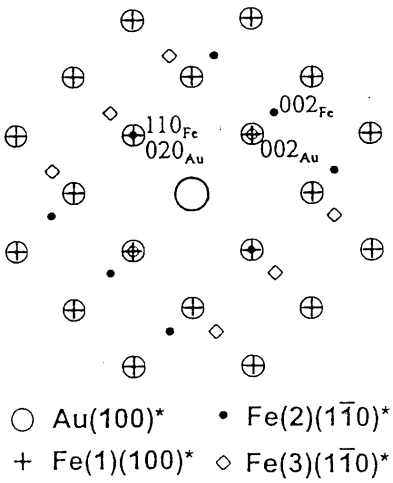
도면3



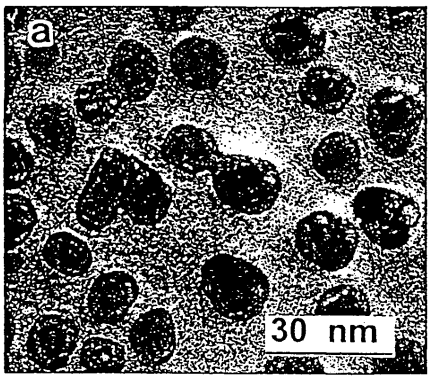
도면4a



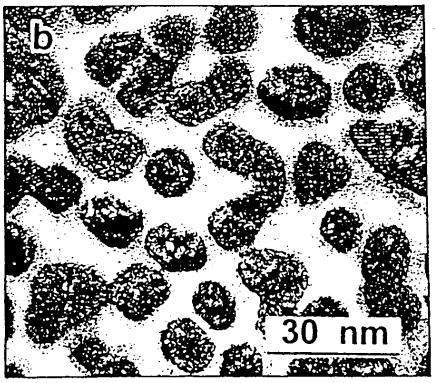
도면4b



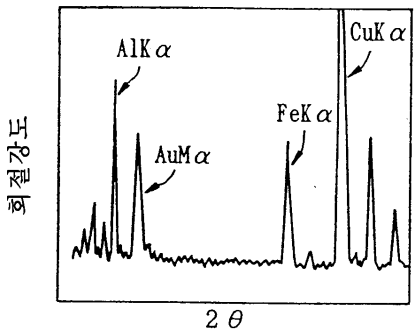
도면5a



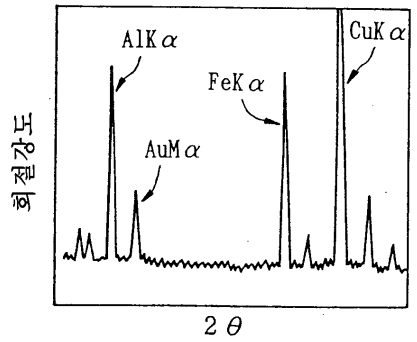
도면5b



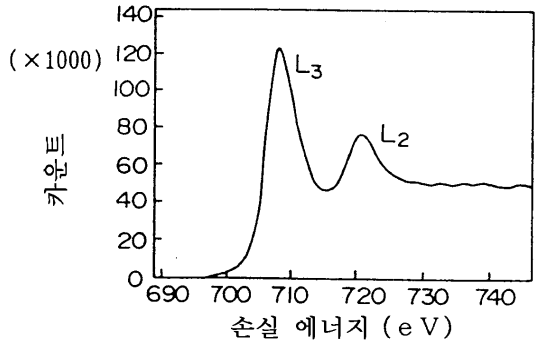
도면6a



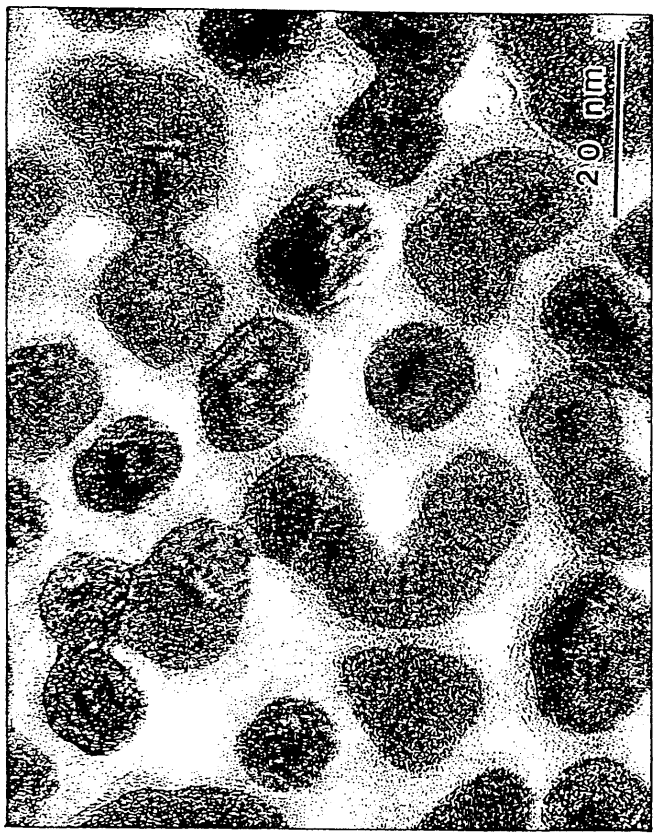
도면6b



도면6c

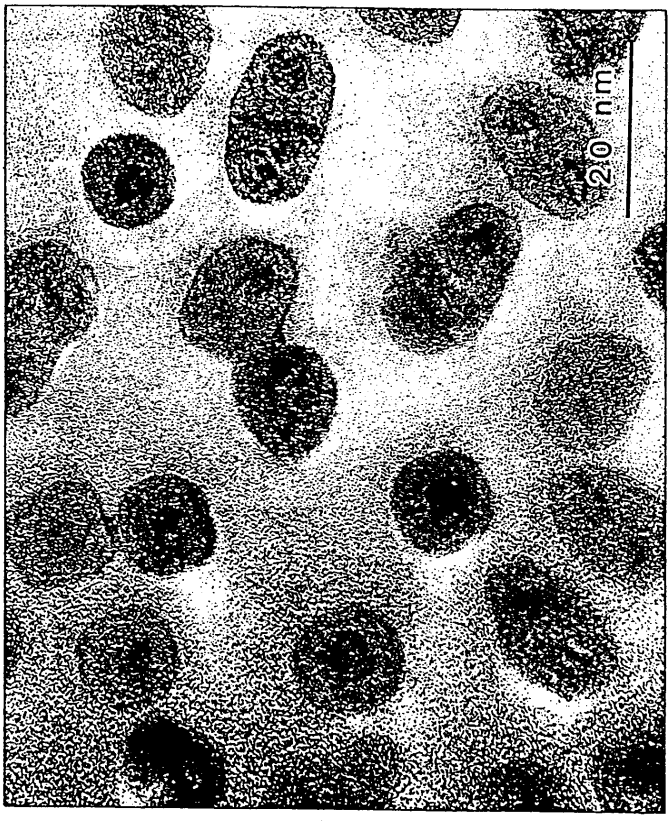


도면7



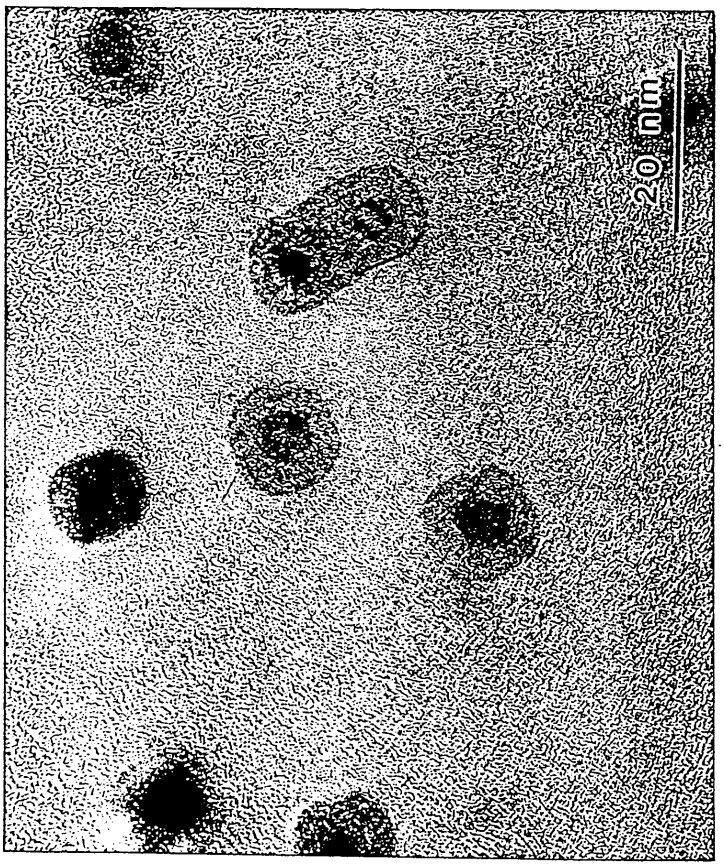
3a

도면8



3b

도면9



3c