(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0011463
(43) 공개일자 2010년02월03일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0072693
(22) 출원일자 2008년07월25일
심사청구일자 2008년07월25일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경남 창원시 사림동 9 창원대학교내
(72) 발명자
이찬규
경상남도 창원시 남양동 성원2차아파트 203-1706
김태훈
경상남도 밀양시 상남면 예림리 운하동 889-1
(74) 대리인
이민영

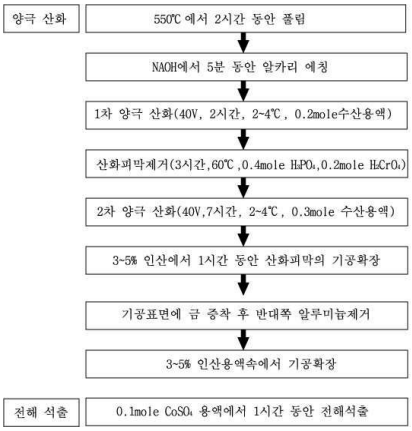
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막을 제조하는 것으로, 보다 상세하게는 순수 알루미늄을 two-step양극산화법을 이용하여 균일한 크기의 기공을 가지는 다공질 알루미늄 양극 산화 피막을 형성한 뒤, 전해 석출법을 이용하여 균일한 알루미나 기공속에 형상 자기 이방성을 가지는 대표적인 원소인 Co를 석출시키는 제조방법이 특징인 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법에 있어서,

알루미늄 성분이 99% 이상인 0.2~0.4mm의 두께의 순수알루미늄 박판을 2×10^{-5}torr 이상의 진공 상태로 2시간 동안 550℃에서 풀림하는 열처리 과정의 1단계와, 상기 열처리 과정의 1단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 50℃ 수산화나트륨(NaOH)에서 5분 동안 알칼리 에칭하는 2단계와, 상기 알칼리 에칭의 2단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 2시간 동안 2~4℃에서 0.2mole의 수산으로 40V의 정전압을 가하여 산화 피막으로 된 기공을 만드는 1차 양극 산화의 3단계와, 상기 1차 양극 산화의 3단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 3시간 동안 60℃의 0.4mole의 인산과 0.2mole의 크롬산에서 산화 피막으로 된 기공을 제거하는 4단계와, 상기 산화 피막의 기공을 제거하는 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 7시간 동안 2~4℃에서 0.3mole의 수산으로 40V의 정전압을 가하여 산화 피막으로 된 기공을 만드는 2차 양극 산화의 5단계와, 상기 2차 양극 산화의 5단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 3~5% 인산에서 1시간 동안 산화 피막으로 된 기공을 확장하는 6단계와, 상기 산화 피막으로 된 기공을 확정하는 6단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판의 산화 피막으로 된 기공이 생성된 면에 금을 증착 후 0.1mole의 염화구리($CuCl_2$)용액 속에서 반대쪽 알루미늄을 제거하는 7단계와, 상기 7단계 과정을 거친 순수알루미늄 박판에서 알루미늄이 제거된 면을 3~5%의 인산용액 속에서 기공을 확장하는 8단계로 이루어진 two-step 양극 산화의 1차 공정과;

상기 two-step양극 산화 공정을 거친 순수 알루미늄 박판을 0.1mole의 황산코발트($CoSO_4$)용액에서 표준전극, 작업전극, 상대전극 그리고 브릿지를 이용하여 1시간 동안 전해 석출하여 Co나노패턴을 제작하는 전해석출의 2차 공정으로 이루어진 것이 특징인 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막을 제조하는 것으로, 보다 상세하게는 순수 알루미늄을 two-step양극산화법을 이용하여 균일한 크기의 기공을 가지는 다공질 알루미늄 양극 산화 피막을 형성한 뒤, 전해석출법을 이용하여 균일한 알루미나 기공속에 형상 자기 이방성을 가지는 대표적인 원소인 Co를 석출시키는 제조방법이 특징인 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법에 관한 것으로, 이를 응용하여 다른 자성물질인 Fe, Ni또는 이들의 합금뿐만 아니라 비자성물질의 전해석출시 Co와 같은 나노 패턴을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자소장의 소형화, 직접화 추세에 따라 나노 패턴을 소자에 응용하는 연구가 활발하게 진행중이며, 나노구조물을 만들기 위해서는 전통적인 Top-down방식의 미세화 기술과 함께 전혀 새로운 패러다임으로 원자단위에서 인위적인 조립, 자기형성하여 nm단위로 제작할 수 있는 Bottom-up방식이 많이 연구되고 있다.

발명의 내용

효 과

[0003] 상술한 바와 같이 본 발명은 순수 알루미늄을 two-step양극 산화의 공정 후 균일한 크기의 기공을 가지는 다공질 알루미늄 양극 산화 피막을 형성한 뒤, 알루미나 기공에 전해석출법을 이용하여 Co나노패턴을 제작함으로써 이를 응용하여 또 다른 물질에 대해서도 같은 효과를 거둘 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0004] 본 발명은 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막을 제조하는 것으로, 보다 상세하게는 순수 알루미늄을 two-step양극산화법을 이용하여 균일한 크기의 기공을 가지는 다공질 알루미늄 양극산화 피막을 형성한 뒤, 전해 석

출법을 이용하여 균일한 알루미나 기공속에 형상 자기 이방성을 가지는 대표적인 원소인 Co를 석출시키는 제조방법이 특징인 수직 이방성을 가지는 나노기둥 자성박막 제조방법에 관한 것이다.

[0005] 이하 본 발명을 첨부한 도면에 의해 구체적인 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0006] 나노크기의 기공을 가지는 알루미나는 알루미늄을 양극 산화하여 만든다. 양극 산화란 전해용액에 잠긴 알루미늄과 또 다른 전극에 일정한 전압(또는 일정한 전류)을 가해줌으로써, 이 전위차에 의하여 전해질 속에서 녹아 있던 산소이온이 알루미늄 쪽으로 이동하여 알루미늄을 산화시키는 과정을 말한다.

[0007] 본 실험에서는 일정한 전압을 두 전극(알루미늄: +전압) 간에 걸어주었다.

[0008] 알루미늄 구멍은 공기 중에서 산화되어지고 금속/산화물과 산화물/전해질 계면에서 국소적인 굴곡이 생긴다.

[0009] 산화두께가 일정하지 않아 Al표면은 불완전하다. 양극 산화가 시작되면서 전기장이 산화물/전해질 계면의 원래 산화물이 얇은 부분에서 금속/산화물 계면의 평형한 부분에서 더 커진다.

[0010] 산화 뒤는 전기장이 집중되는 부분에서 더 두꺼워진다.

[0011] 나노기공의 성장이 진행될 때 굴곡된 금속/산화물 계면은 굴곡된 산화물부분에서 재생산된다. 작은 나노기공이 만들어지면 산과 전위가 나노기공에 스며들어 자발적으로 성장한다.

[0012] 금속/산화물 계면에서 장벽막을 지나는 전기장은 장벽막의 성장률을 결정한다. 반면에 산화물/전해질 계면에서는 국소적인 열의 발생으로 나노 기공 바닥부분의 국소적인 전기장은 산화용해율을 결정한다.

[0013] 산화막 성장률은 일정하며 나노기공 바닥부분의 굴곡에 의존하지 않는다. 나노 기공의 굴곡반경이 작을 땐 나노기공을 크게 하기 위해 용해율이 증가한다. 나노기공이 너무 크면 용해율이 감소한다. 이 과정에 의해 나노기공의 반경은 일정하게 된다.

[0014] 도 1은 본 발명의 알루미늄의 양극 산화에서부터 Co의 전해석출을 나타낸 공정도로서 크게 두 번의 양극 산화공정이 있는 1차 공정과 전해 석출하는 2차 공정으로 나누어지며, 전체적인 공정도를 살펴보면, 알루미늄 성분이 99% 이상인 0.2~0.4mm의 두께의 순수알루미늄 박판을 2×10^{-5}torr 이상의 진공 상태로 2시간 동안 550℃에서 풀림하는 열처리 과정의 1단계와, 상기 열처리 과정의 1단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 50℃ 수산화나트륨(NaOH)에서 5분 동안 알칼리 에칭하는 2단계와, 상기 알칼리 에칭의 2단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 2시간 동안 2~4℃에서 0.2mole의 수산으로 40V의 정전압을 가하여 산화 피막으로 된 기공을 만드는 1차 양극 산화의 3단계와, 상기 1차 양극 산화의 3단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 3시간 동안 60℃의 0.4mole의 인산과 0.2mole의 크롬산에서 산화 피막으로 된 기공을 제거하는 4단계와, 상기 산화 피막의 기공을 제거하는 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 7시간 동안 2~4℃에서 0.3mole의 수산으로 40V의 정전압을 가하여 산화 피막으로 된 기공을 만드는 2차 양극 산화의 5단계와, 상기 2차 양극 산화의 5단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판을 3~5% 인산에서 1시간 동안 산화 피막으로 된 기공을 확장하는 6단계와, 상기 산화 피막으로 된 기공을 확정하는 6단계 과정을 거친 순수 알루미늄 박판의 산화 피막으로 된 기공이 생성된 면에 금을 증착 후 0.1mole의 염화구리($CuCl_2$)용액 속에서 반대쪽 알루미늄을 제거하는 7단계와, 상기 7단계 과정을 거친 순수알루미늄 박판에서 알루미늄이 제거된 면을 3~5%의 인산용액 속에서 기공을 확장하는 8단계로 이루어진 two-step양극산화의 1차 공정과;

[0015] 상기 two-step양극 산화 공정을 거친 순수 알루미늄 박판을 0.1mole의 $CoSO_4$용액에서 표준전극, 작업전극, 상대전극 그리고 브릿지를 이용하여 1시간 동안 전해 석출하여 Co나노패턴을 제작하는 전해 석출의 2차 공정으로 이루어진다.

[0016] 여기서 양극 산화의 1차 공정에서는 두 번의 양극 산화의 과정으로 인해 two-step라고 불리기도 한다.

[0017] 상기의 공정 중 1차 공정인 양극 산화 공정은 알루미늄 성분이 99%이상인 순수알루미늄을 이용하여 500℃에서 2시간 동안 풀림 후 수산화나트륨에서 5분 동안 약 50℃의 조건으로 에칭한 후 다음 단계인 1차 양극 산화 단계를 거친다.

[0018] 1차 양극 산화는 전해용액을 0.2mole의 수산으로 하고 약 2~4℃ 온도구간에서 40V의 정전압을 가해 2시간 동안 양극 산화시켰다.

[0019] 이렇게 생성된 알루미나를 0.4mole의 인산과 0.2mole의 크롬산 수용액에서 약 60℃, 3시간 동안 처리하여 양극

산화 피막으로 된 기공을 제거하였다.

[0020] 그리고 2차 양극 산화 처리를 1차 양극 산화시의 조건과 동일하게 진행하였으며 약 7시간 동안 양극 산화 처리하였다.

[0021] 2차 양극산화가 끝난 뒤 형성된 알루미나 기공을 확장시키기 위해서 기공확장을 실시하는데 이때 3~5%의 인산 수용액을 사용하여 30℃에서 1시간 동안 실시하였다.

[0022] 상기의 공정 중 1차 공정의 결과 기공의 크기는 약 70 ~ 100nm크기를 가지는 균일한 형태를 나타내었으며 결과를 도 2의 2차 양극 산화 처리 후 알루미나 기공의 평면을 나타낸 주사 전자 현미경(SEM) 사진과 도 3의 2차 양극 산화 처리 후 알루미나 기공의 단면을 나타낸 주사 전자 현미경(SEM) 사진에 나타내었다.

[0023] 또한, 본 발명에서 제작한 나노 홀기둥의 표면에 금을 코팅하여 전극재료로 사용하였다. 이때 사용된 장비는 이온 스퍼터링이며, 약 500nm두께로 코팅하였다.

[0024] 그리고 또 다른 한쪽 면은 $CuCl_2$ 수용액에 담가 알루미늄을 제거시키고 또다시 3~5%의 인산수용액을 사용하여 30℃에서 1시간 동안 기공을 확장하는 공정을 실시하여 알루미나 장벽 층을 제거시키면 얇은 막 형태로 남아 있게 된다.

[0025] 2단계 양극 산화 공정을 통해 얇은 막을 제작하였고, 대표적인 자성물질인 Co를 이용하여 나노패턴을 제작하였다.

[0026] 특히, Co, Ni등의 자성물질은 자기적 성질에 영향을 미치는 중요한 요인을 가지고 있다. 그것은 바로 형상(크기)과 결정방향이라 할 수 있다.

[0027] 나노패턴은 종횡비가 매우 크기 때문에 나노패턴의 길이방향으로 자화용이축이 형성되는 형상자기이방성을 나타낸다.

[0028] 또한, hcp구조를 갖는 Co는 결정자기이방성에 의해 c축 방향으로 자화용이방향을 가지며 c축이 나노패턴의 평행한 방향으로 성장하게 되면 형상자기이방성과 결정자기이방성이 동일한 방향으로 나타나게 되어 그 방향으로 매우 우수한 자기적 특성을 나타낸다.

[0029] 이러한 이유에서 나노패턴의 자기적 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다.

[0030] 2단계의 양극 산화공정을 거친 후 형성된 나노홀에 0.1mole $CoSO_4$ 용액에서 1시간 동안 전해석출하는 2차 공정을 거치게 되는데, 양극 산화 후 형성된 나노홀에 Co를 석출시키는 방법으로서는 도 4의 본 발명의 전해 석출 장치의 개략도에 도시된 것처럼 DC법을 사용하였다.

[0031] 도 4에서와 같이 양극 산화된 알루미나쪽을 작업전극(2)인 양극으로 하고, 백금와이어를 상대전극(3)인 음극으로 하여 $CoSO_4$의 전해용액(5)속에 용해되어 있는 Co음이온들이 일정한 전압을 흘렸을 때 Co^{-2}이온들이 나노홀을 통과하여 금이 증착된 표면에 증착하게 되어 Co가 석출 되게 된다. 이때 표준전극(1)은 양극 산화된 알루미나와 백금와이어 사이의 전위차를 일정하게 유지하기 위해 사용된다.

[0032] 이때 중매제인 브릿지(4)에 사용되는 원소로는 KCl과 Agar을 주로 사용한다.

[0033] 결과는 도 5의 Co석출 후의 주사 전자 현미경(SEM) 사진에서처럼 나타나며 성분은 도 6의 Co석출 후의 에너지 분산 분석기 결과를 나타낸 사진과 도 7의 Co석출 후의 성분분석을 나타낸 표에서처럼 나타난다.

[0034] 도 8은 Co의 자기적 특성을 나타낸 표로서, 이렇게 제작된 나노패턴을 가지는 Co의 자기적 특성을 알아보기 위해 진동시료형 자력계를 이용하여 자기적 특성을 알아본 결과, 그래프가 in plane(나노패턴 성장방향과 외부자장이 서로 평행할 때)과 out of plane(나노패턴 성장방향과 외부자장이 서로 수직일 때)이 서로 다른 형태를 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 Co의 형상자기이방성과 종횡비의 영향으로 in plane(나노패턴 성장방향과 외부자장이 서로 평행할 때)방향으로 자화가 더 쉽게 이루어지지만 out of plane(나노패턴 성장방향과 외부자장이 서로 수직일 때)방향으로는 자화가 쉽게 이루어지지 않음을 알 수 있는데 이는 Co의 형상자기이방성을 나타내는 중요한 지표라 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 알루미늄의 양극 산화에서부터 Co의 전해석출을 나타낸 공정도.

[0036] 도 2는 양극 산화 공정처리 후 알루미나 기공의 평면을 나타낸 주사 전자 현미경(SEM) 사진.

[0037] 도 3은 양극 산화 공정처리 후 알루미나 기공의 단면을 나타낸 주사 전자 현미경(SEM) 사진.

[0038] 도 4는 본 발명의 전해석출 장치의 개략도.

[0039] 도 5는 Co석출 후의 주사 전자 현미경(SEM) 사진.

[0040] 도 6은 Co석출 후의 에너지 분산 분석기 결과를 나타낸 사진.

[0041] 도 7은 Co석출 후의 성분분석을 나타낸 표.

[0042] 도 8은 Co의 자기적 특성을 나타낸 표

[0043] <도면의 주요 부분을 나타낸 부호설명>

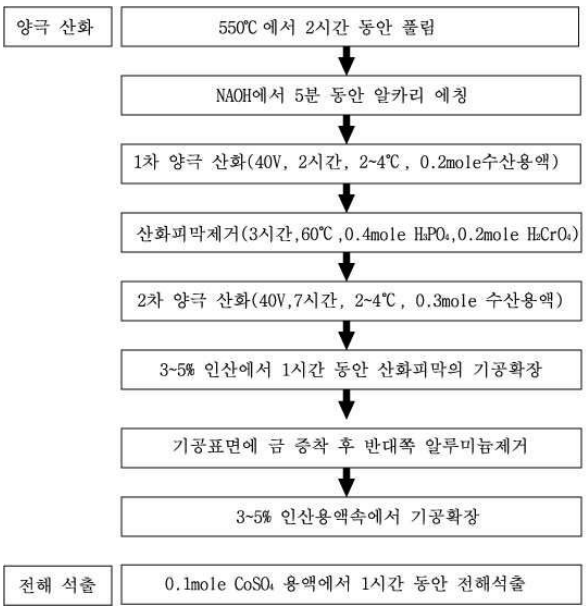
[0044] 1. 표준전극 2. 작업전극

[0045] 3. 상대전극 4. 브릿지

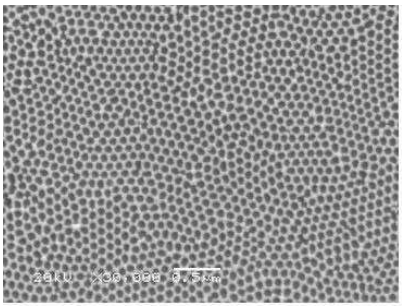
[0046] 5. 전해용액

도면

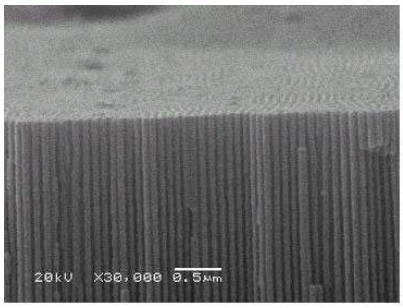
도면1



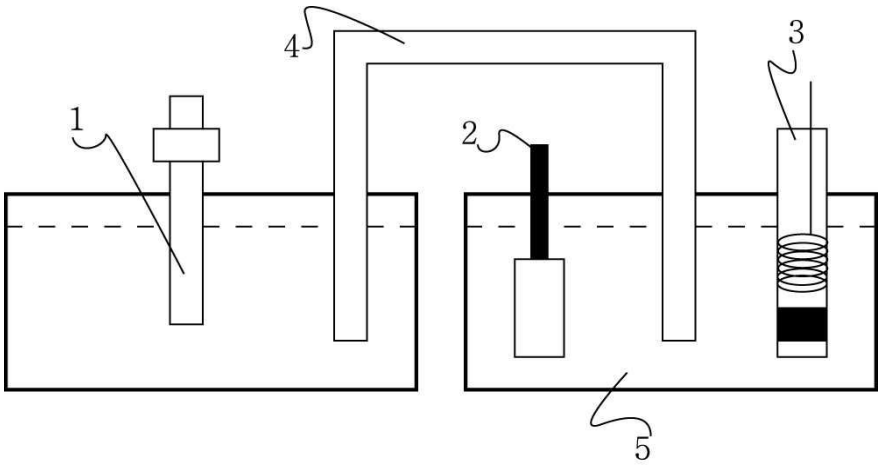
도면2



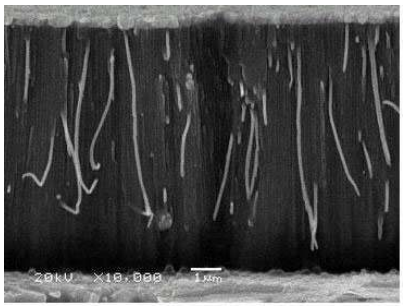
도면3



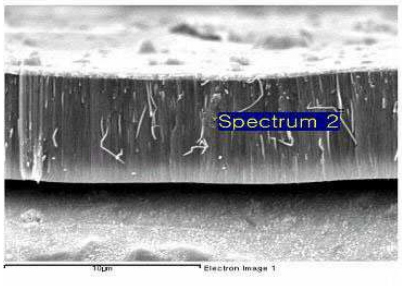
도면4



도면5



도면6



도면7

Element	Weight%	Atomic%
Al K	15.44	37.87
Co K	57.25	62.93
Totals	72.69	100

도면8

