ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 23(4), 126-129 (2013) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2013.23.4.126

다공성 알루미나 마스크를 이용한 니켈 나노점 구조 제작

임수환 · 김철성 · 고태준*
국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861, 136-702

(2013년 6월 11일 받음, 2013년 7월 31일 최종수정본 받음, 2013년 7월 31일 게재확정)

본 연구에서는 인산 용액 하에서 2차 양극 산화 기법에 의해 제작된 양극 산화 알루미나 막을 마스크로 이용하여 정렬된 니켈 나노점 구조를 제작하였다. 2 μm 두께의 얇은 양극 산화 알루미나 막 표면에 평균 279 nm 크기의 기공구조를 형성하였으며 이를 얇은 니켈 박막의 열 증착 시 다공 구조 마스크로 이용하여 정렬된 니켈 나노점 구조를 제작하였다. 형성된 니켈 나노점의 크기는 평균 293 nm의 크기를 가지고 있으며 알루미나 막 표면상의 기공 구조의 형상을 따르고 있음을 볼 수 있었다. 제작된 나노점 구조의 자기적 특성을 상온에서 자기이력곡선의 측정을 통해 살펴보았으며 연속적인 니켈 박막과 비교하였을 때 고립된 나노점 구조로 인하여 자화용이축을 따라 각형비의 감소와 보자력의 증가가 나타남을 관찰할 수 있었다. 본 연구를 통해 양극 산화 막을 마스크로 이용한 박막 증착 과정을 통해 균일한 자기 나노점 구조를 제작할 수 있음을 확인할 수 있었다.

주제어 : 다공성 양극산화 알루미나, 나노점 구조, 나노패터닝

I. 서 론

최근 미세 구조에 대한 큰 관심이 집중되는 추세이며, 이는 반도체 기술의 소형화와 연결된 다양한 응용 기술의 개발과 함께 나노미터 길이 영역에서 나타나는 물리적 현상의 연구를 가능하게 할 수 있기 때문이다. 기존의 나노미터급 구조 및 소자의 제작은 대부분 전자빔을 이용한 공정 방식이 주를 이루어 왔으나, 이들의 경우 순차적인 공정방식으로 대면적 상에 다수의 소자 제작이 어렵다는 단점을 지니고 있다. 이러한 기존의 방식이 지닌 제한을 극복하기 위해 나노임프린트 기법[1], 레이저 홀로그래피 패터닝[2]과 같은 다양한 미세 구조 제작 방식이 고려되어 왔으며 이 중 양극 산화 과정을 거친 알루미나 막에 대한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

양극 산화된 알루미나 막의 경우 산화된 표면상에 그 크기가 대략 수십에서 수백 나노미터에 달하는 기공 구조가 형성됨이 잘 알려져 있다. 특히 이차에 걸친 양극 산화 과정을 통해 만들어지는 기공들의 경우 그 크기가 매우 균일하며 사용되는 용액의 종류에 따라 기공의 크기 조절이 가능하므로 나노미터 크기의 다공 구조제작이 가능하다는 점에서 큰 관심을 받아오고 있다[3]. 이러한 다공 구조 알루미나 기판을 이용하여 국소화된 쿠퍼쌍[4] 및 얇은 다공성 금속박막의 면저항 변화[5] 등에 대한 고찰이 보고되었으며 표면에 형성된 기공 구조를 따라 나노미터 크기의 나노점 제작[6, 7]이 활발히 시도되고 있다.

특히 양극 산화 알루미나 막을 이용하여 나노점 구조를 제작할 경우 형성된 기공의 길이에 비해 기공의 크기가 매우 작으므로, 기공 내부를 통과하여 원하는 물질의 주입이 쉽지 않아 원하는 기판 상에 매우 얇은 알루미늄 박막을 증착 시킨 후 양극산화 과정을 통해 매우 짧은 길이의 기공 구조를 형성하거나[6] 혹은 전해 도금과 같은 화학적 방식[7]이 많이 사용되었다. 이와 함께 양 끝이 열려 있는 얇은 알루미나 막을 증착용 마스크로 이용하여 물리적 증착 방식을 통해 고립된 나노점 구조의 제작[8] 역시 시도되어 오고 있으며 이 경우 공정이 보다 단순하며 형성되는 나노점 구조의 표면이 매우 깨끗하다는 장점이 있다.

본 논문에서는 이차 양극 산화 과정을 통해 균일한 기공 구조를 지닌 얇은 알루미나 막을 제작하였으며 이를 마스크로 이용하여 니켈 박막의 열 증착 과정을 통해 293 nm 크기의 니켈 나노점 구조를 형성하고 균일한 박막 구조와의 비교를 통해 제작된 나노점 구조의 자기적 특성을 살펴보았다.

II. 실험방법

다공구조를 가진 알루미나 마스크를 제작하기 위해 에탄올/과염소산 용액 안에서 18 V의 전압으로 5분간 전해 연마 과정을 통해 경면 처리된 0.5 mm 두께의 알루미늄 포일(Alfar Aesar, 99.9995 %)을 2차에 걸쳐 양극 산화시켰다. 양극 산화 과정은 10 wt%의 인산 용액을 전해질로 사용하여 수행되었으며 이 때 용액의 온도는 4 ºC로 유지되었다. 양극 산화 시

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author:
Tel: +82-2-910-4873, e-mail: tkouh@kookmin.ac.kr

흑연 음극판과 알루미늄 양극판 사이에 160 V의 전압을 가해 주었으며 1차 산화 과정은 한 시간 동안 진행되었다. 1차 산화 과정 시 생성된 알루미나 피막은 기공의 정렬도를 높이기 위해 2차 과정 전 크롬산/인산 용액을 이용하여 60 ºC에서 3시간 동안 담가 용출시켰으며, 이 후 2차 산화 과정을 10분 간 진행하였다.

양극산화 과정 후 생성된 알루미나 막의 후면에는 초기 알루미늄의 일부가 남아있으며 기공의 하부는 배리어 층으로 인해 막혀있으므로 증착 시 마스크로 이용할 수 있도록 기공을 따라 양끝이 열린 채널 구조를 형성하기 위해 후면의 알루미늄은 염산/제2염화구리 용액을 이용하여 상온에서 6시간 동안 제거하였고 배리어 층은 5 wt%의 인산 용액을 이용하여 30 ºC에서 150분 동안 식각시켰다. 식각 공정을 통해 후면의 알루미늄과 배리어 층이 제거된 알루미나 막은 약 2 μm의 두께를 지니게 된다. 이 후 알루미나 막을 실리콘 기판 상에 고정시킨 후 10^{-6} Torr 하에서 1 Å/s의 증착비율로 니켈 박막을 열 증착시켰으며 증착 시 quartz microbalance로 측정된 니켈 박막의 두께는 20 nm이었다. 니켈 박막을 증착 후 알루미나 마스크는 제거되었으며 scanning electron microscope (SEM)과 atomic force microscope(AFM)을 통해 실리콘 기판 위에 형성된 니켈 나노점의 표면형상과 vibrating sample magnetometer(VSM)를 이용하여 나노점의 자기적 특성을 살펴보았다.

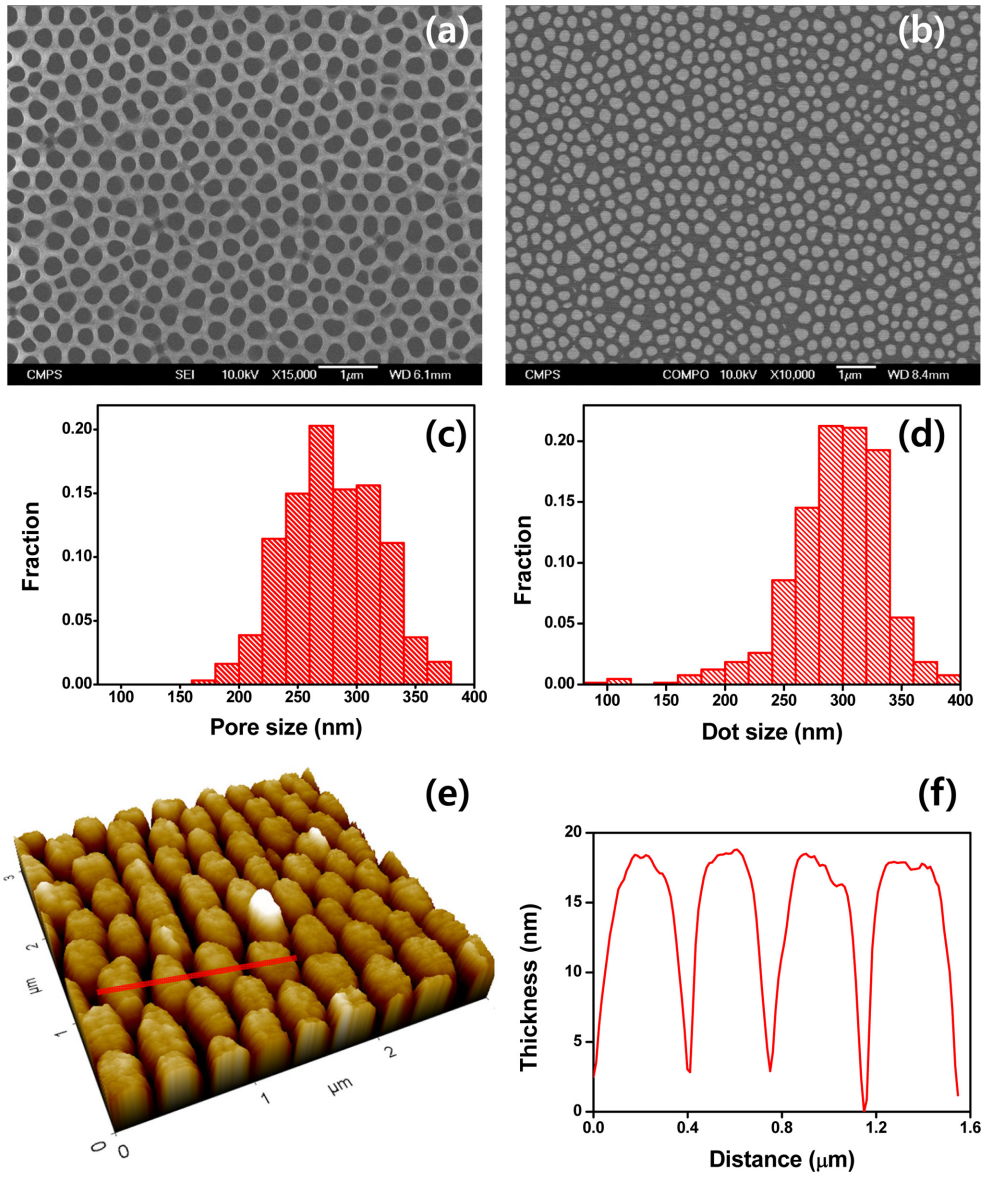

Fig. 1. (Color online) Scanning electron micrographs of (a) a porous anodic alumina mask and (b) fabricated Ni nanodot structure. (c) and (d) are the pore size and dot size distributions of (a) and (b), respectively. (e) shows the AFM image of the nanodot structure. The line profile, along the line indicated in (e), is shown in (f).

III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)와 (b)는 양극 산화 공정을 통해 제작된 다공성 알루미나 막과 이를 이용하여 실리콘 기판 상에 형성된 니켈 나노점의 SEM 이미지를 보여 주고 있다. 제작된 다공성 알루미나 막은 육각형 벌집 형상의 기공 구조를 가지고 있으며 알루미나 마스크를 통해 증착된 니켈 박막 역시 동일한 형상을 취하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 1(c)와 (d)는 기공과 니켈 나노점의 크기 분포를 보이고 있으며 기공과 나노점의 평균 크기가 각각 279 ± 39 nm와 293 ± 40 nm임을 알 수 있다. 이는 형성된 나노점의 크기가 마스크로 이용된 기공의 크기와 매우 비슷함을 보여주며 두 경우 모두 대략 14 %의 표준편차를 보여주고 있어 나노점 구조와 기공 구조의 균일도가 일치함을 확인할 수 있다. Fig. 1(e)는 증착된 나노점 구조의 AFM 표면 사진을 보여주고 있으며 SEM 이미지와 함께 기판 표면에 형성된 나노점의 밀도가 대략 1.5×10^{13}/m^2임을 알 수 있다. 이와 함께 AFM을 통해 측정된 단면 프로파일을 통해 니켈 나노점의 평균 높이가 약 18.5 nm임을 확인하였으며 이는 증착된 니켈 박막의 두께와 거의 일치함을 보여주고 있다(Fig. 1(f)). 증착된 니켈 나노점 구조의 표면 형상 관찰과 나노점의 크기 분석을 통해 니켈 나노점 구조가 박막 증착 시 기판 상에 놓인 알루미나 마스크 상의 기공 구조를 따라 균일하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

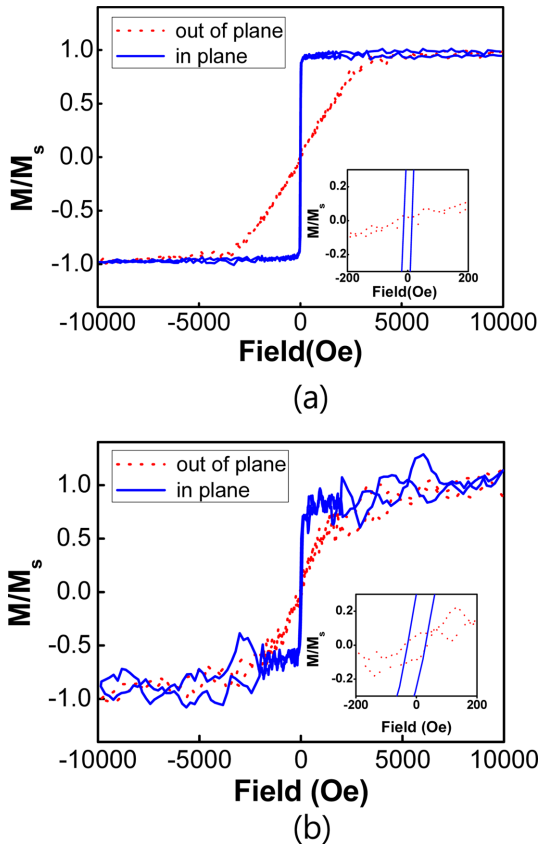

Fig. 2. (Color online) Room-temperatrue M-H curves of (a) continuous Ni film and (b) Ni nanodot structure under the out-of-plane (dotted line) and in-plane (solid line) external magnetic field. The insets shows the enlarged magnetic hysteresis curves near low applied field.

Fig. 2는 상온에서 VSM을 통해 측정된 니켈 나노점 구조의 자기이력곡선을 보여주고 있으며 동일 두께의 연속적인 니켈 박막과의 비교를 통해 나노점 구조에 의한 자기적 특성 변화를 살펴보았다. 니켈 나노점과 연속적인 니켈 박막의 자기이력곡선은 기판에 수직한 방향과 평행한 방향으로 외부 자기장을 가하여 취하였으며 나노점 구조의 경우 연속적인 박막에 비해 기판 상에 차지하는 면적이 11.6 %에 불과하여 측정된 자기이력곡선의 잡음 대비 신호 비율이 다소 낮으나 측정된 자기이력곡선의 형태를 통해 나노점 구조와 연속적인 박막 모두 강자성체의 특성을 가지고 있으며 자화용이축은 모두 박막에 평행한 방향으로 존재함을 확인할 수 있다. 측정된 자기이력곡선으로부터 얻어진 보자력 값과 포화자화와 잔류자화의 비로 결정된 각형비는 Table I에 나타내었다.

외부로부터의 자기장이 기판에 수직하게 가해진 경우 니켈 박막과 니켈 나노점 모두 그 두께가 동일하며 매우 얇아 자기적 특성에는 큰 차이가 없으나 이와 달리 외부 자기장이 박막의 표면에 평행하게 가해졌을 경우 연속적인 니켈 박막의 보자력과 각형비는 13 Oe와 0.8이었으며 니켈 나노점 구조의 보자력과 각형비는 30 Oe와 0.31로써 두 구조 간에 자기적 특성에 차이가 있음을 알 수 있다. 각형비의 경우 박막 내의 결정립 간의 자기적 결합 정도를 나타내므로 자화용이축을 따라 나노점 구조에서 관측된 각형비의 감소는 결정립들이 강하게 결합되어 있는 연속적인 박막과 달리 대략 129 nm의 간격을 가지고 고립되어 배열된 나노점 구조에 기인한 것으로 판단되어 진다. 또한 연속적인 박막의 경우 외부 자기장에 의한 다중 자구벽의 이동에 의해 자화반전 과정이 이루어지는 반면 벌크 니켈에서 관측된 약 125 nm의 자구벽 폭을 고려해 볼 때[9] 다공성 알루미나 막을 마스크로 이용하여 제작된 자구벽 폭의 크기에 가까운 매우 작은 니켈 나노점 구조에서는 단일 자구의 형성이 기대되어짐으로 자성 나

Table I. Values of squareness and coercivity of continuous Ni film and Ni nanodot structure under the out-of-plane and in-plane external magnetic field.

	Field direction	Squareness	Coercivity (Oe)
Continuous Ni	out-of-plane	0.03	44
	in-plane	0.8	13
Ni nanodot	out-of-plane	0.06	39
	in-plane	0.31	30

노점 구조[10]에서 관측된 바와 같이 연속적인 박막에 비해 보다 높은 보자력이 요구되어 짐을 알 수 있다.

본 논문에서는 이차에 걸친 양극산화 과정으로 제작된 매우 얇은 다공성 알루미나 막을 마스크로 이용하여 열 증착 과정을 통해 니켈 나노점 구조를 형성하였다. 형성된 나노점 구조는 알루미나 막 상에 존재하는 기공구조를 따라 균일하게 정렬되어 있음을 확인 할 수 있었으며 상온에서의 자기이력곡선 측정을 통해 자화용이축을 따라 연속적인 박막에 비해 낮은 각형비와 높은 보자력을 가지고 있음을 볼 수 있었다. 이러한 자기적 특성의 변화는 고립되어 형성된 매우 작은 나노점 구조에 의한 것으로 이해 할 수 있으며 본 논문을 통해 양극 산화 막을 마스크로 이용한 물리적 증착 과정을 통해 균일한 자기 나노점 구조를 제작할 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012R1A1A2000748).

참고문헌

[1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, Science **272**, 5258 (1996).
[2] C.-O Cho, J. Jeong, J. Lee, H. Jeon, I. Kim, D. H. Jang, Y. S. Park, and J. C. Woo, Appl. Phys. Lett. **87**, 161102 (2005).
[3] H. Masuda and K. Fukuda, Science **268**, 1466 (1995).
[4] M. D. Stewart, Jr., A. Yin, J. M. Xu, and J. M. Valles, Jr., Science **318**, 1273 (2007).
[5] A. Song, C. S. Kim, and T. Kouh, Appl. Phys. Lett. **99**, 263103 (2011).
[6] M. T. Rahman, N. N. Shams, and C.-H. Lai, J. Appl. Phys. **105**, 07C112 (2009).
[7] K. Nielsch, F. Muller, A.-P. Li, and U. Gsele, Adv. Mater. **12**, 582 (2000).
[8] W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, and U. Gsele, Nature Nanotech. **3**, 402 (2008).
[9] A. T. Aldred, Phys. Rev. B **11**, 2597 (1975).
[10] T. Bobek, N. Mikuszeit, J. Camarero, S. Kyrsta, L. Yang, M. A. Nino, C. Hofer, L. Gridneva, D. Arvanitis, R. Miranda, J. J. de Miguel, C. Teichert, and H. Kurz, Adv. Mater. **19**, 4375 (2007).

Fabrication of Ni Nanodot Structure Using Porous Alumina Mask

Suhwan Lim, Chul Sung Kim, and Taejoon Kouh*
Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 11 June 2013, Received in final form 31 July 2013, Accepted 31 July 2013)

We have fabricated an ordered Ni nanodot structure using an alumina mask prepared via 2-step anodization technique under phosphoric acid. We have formed a porous structure with average pore size of 279 nm on 2 μm thick alumina film and the thermal deposition of thin Ni film though the mask led to the formation of ordered Ni nanodot structure with an average dot size of 293 nm, following the pore structure on the mask. We further investigated the magnetic properties of the nanodot structure by measuring the hysteresis curve at room temperature. When compared to the magnetic properties of a continuous Ni film, we observed the decrease in the squareness and the increase in coercivity along the magnetization easy axis, due to the isolated nanodot structure. Our study suggests that the ordered nanodot structure can be easiy fabricated with thin film deposition technique using anodized alumina mask as a mask.

Keywords : porous anodic alumina, nanodot structure, nano patterning