

Fe-Zr-B-Ag 연자성 박막의 제조 및 구조분석

민복기, 이원재, 송재성, 허정석, 김현식
한국전기연구원 신소재응용연구그룹

Structural determination of Fe-Zr-B-Ag Soft Magnetic Thin Films

B.K.Min, W.J.Lee, J.S.Song, J.S.Heo, H.S.Kim
Advanced Electrical Materials Group, KERI

Abstract - MHz영역에서 사용 가능한 Fe계 연자성 재료를 초미세 결정립으로 제조하기 위해 Fe₉₃Zr₃B₄ 박막을 기본조성으로 하여 Fe와 비고용이며 약반자성인 Ag 원소를 0, 3, 4, 5, 6, 10 at.%첨가시킨 Fe_{93-x}Zr₃B₄Ag_x 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하였다. 그리고, 300-600°C 온도 범위에서 1 시간동안 열처리한 후 강제공냉법으로 냉각한 후 XRD를 이용하여 열처리 온도 및 Ag 첨가량에 따른 결정상 동정을 조사하였다. Ag가 첨가되지 않은 Fe₉₃Zr₃B₄ 박막의 경우 α-Fe의 (110) 피크만 관찰되었다. Ag가 첨가된 경우에는, Ag의 양이 증가함에 따라 α-Fe 결정상의 형성이 억제되고, 비정질형태의 broad한 α-Fe(110) 피크와 Ag피크가 관찰되었다. Ag가 첨가된 As-deposited 시편을 열처리 할 경우 박막의 비정질화로 주 peak인 α-Fe 피크의 강도가 현저히 낮아지고 상대적으로 Ag peak가 두드러졌다. Ag의 양이 3a/o 인 경우는 열처리온도 400 °C이상에서 박막의 결정화로 α-Fe peak가 나타나고 상대적으로 Ag 구성원소의 피크의 강도는 현저하게 낮아졌다. 또한, Ag의 양 증가할수록 As-deposited 박막 내에 Ag 구성원소의 피크의 강도는 증가하여 α-Fe와 Ag가 서로 비고용 상태로 서로 혼재되어 있었다.

1. 서 론

오늘날 자기소자의 고성능화, 소형화를 위해 박막재료 설계 및 제조공정을 변화시켜 새로운 연자성 박막 재료를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1]

1980년 중반에서는 급냉응고방식(rapid thermal annealing process) 을 이용하여 Fe-Si-B합금과 같이 비정질상으로 제조하여 수 kHz의 영역에서 자심 재료로 실용화하였다. 그러나 이러한 비정질 합금은 낮은 포화자화와 낮은 투자율 인체 연자기 특성이 우수하지 않으며, [2] 또한 비정질 합금의 열적 안정성의 문제로 응용에 많은 제약이 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해 1980년 후반에는 FeNbCuSiB와 FeZrBCu합금을 결정화 온도이상에서 열처리하여 미세한 Fe 결정만 석출시킨 초미세 결정립 합금은 높은 포화 자화와 높은 투자율 특성을 가지지만 이러한 초미세 결정립 박막을 박막 자기소자의 자심재료로 응용할 경우 600 °C 이상의 고온 열처리 공정이 필요하므로 실제 응용하기가 어렵다. 따라서 박막 자기소자의 자심재료로 응용하기 위해서는 저온 열처리 공정으로도 우수한 연자성을 나타내는 재료가 필요하다.[3]

지금까지 Fe계 연자성 합금에 대해서는 결정질 합금, 비정질합금, 초미세 결정립합금 순으로 연구가 진행되어 왔다. 급냉응고방식에 의한 비정질화 연구는 상당히 많은 연구가 되어 왔고(76 a/o ≤Fe≤ 88 a/o), 또한 비정질상과 결정질상이 혼재되어 있는 영역에서의 연구도 많이 진행되어 왔다. 그러나 결정상만이 존재하는, Fe가 93 a/o 이상 함유된 합금에서의 첨가원소 함량에 따른 결정 구조 및 특성에 대한 연구는 부족한 실정이

다. 본 연구진에서는 연자성 특성이 우수한 것으로 알려진 Fe-Zr-B 합금(Fe)93 a/o)에 첨가원소로써 Fe와 그 결정구조가 다르고 고용이 잘 되지 않는 것으로 알려진, 약반자성 원소인 Ag를 첨가함으로써 연자성 특성의 향상을 꾀하고자 하는 연구를 수행하고 있으며, 이러한 특성의 변화는 그 합금의 결정구조와 밀접한 관계가 있으므로 그에 대한 연구를 병행하고 있다.

본 연구에서는 Ag 첨가량 및 열처리 온도에 따른 FeZrBAG 합금 상의 결정학적 거동을 조사함으로써 비정질, 결정질 또는 초미세결정상 등의 상변화를 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 FeZrB과 FeZrBAG 박막을 제조하기 위해 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였으며, 타겟트는 직경이 4" 인 Fe₈₇Zr₇B₆ 합금위에 Ag 소편을 장착하여 Fe_{93-x}Zr₃B₄Ag_x 박막을 복합 타겟트 방식으로 (001)방향으로 배향된 Si-wafer 위에 초기진공도는 3 × 10⁻⁶ torr 이하로 하고, Ar 유량을 12.5cc/min으로 일정하게 유지한 상태에서 0.5 μm정도의 두께로 증착하였다. Ag의 첨가량은 Ag 소편의 개수로 조절하였다. 또한 본 연구에서는 FeZrBAG 비정질 박막을 얻기 위해서 증착시 기판을 수냉하였으며, 증착된 Fe_{93-x}Zr₃-B₄Ag_x 박막의 Ag 첨가량과 열처리에 따른 특성 변화를 관찰하기 위하여 진공 열처리 장치를 이용하여 진공도를 10⁻⁶ torr 이하로 한 후, 10 °C/min의 승온 속도로 300-600 °C의 온도 범위에서 1 시간 동안 열처리 (non-field annealing, NFA)를 행한 후 fan을 이용하여 강제로 상온까지 냉각시켰다. 증착된 박막의 결정 구조 특성은 x-선 회절분석기 (x-ray diffractometer) 이용하여 열처리 온도에 따른 박막의 결정구조를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 Ag함량에 따른 Fe_{93-x}Zr₃B₄Ag_x 박막의 XRD 분석 결과이다. 먼저, Ag가 첨가되지 않은 경우 급냉응고법에 의해 제조된 비정질 합금의 상태에서도 추정할 수 있듯이[4] Fe₉₃Zr₃B₄ 조성은 결정이 형성되는 영역에 포함되어 있었다.

Ag를 첨가한 경우 α-Fe의 결정성 이 흐트러져서, (110) peak가 비정질화되는 경향을 보였고, Ag는 Fe 내에 고용한이 극히 작으므로 Ag가 Fe 내에 고용되지 않고 석출되어 있는 것으로 판단되어진다. Ag의 양이 증가할수록 α-Fe (110) peak는 더욱 broad화되고 있다. Fe₉₃Zr₃B₄Ag₁₀ 박막의 경우 45 °부근의 α-Fe 주 peak는 사라졌다. 이것은 Ag가 Fe-Zr-B계에 첨가됨으로써 α-Fe의 결정성의 결함을 분해시키는 경향을 갖고 있다고 말할 수 있다.

그림 2는 Fe₉₃Zr₃B₄ 박막의 경우 열처리온도에 따른 주 peak α-Fe의 거동을 보여주는 XRD 분석결과이다

다. 주 peak 강도의 변화는 없다. Ag가 3 at.% 첨가된 경우, 그림 3에서 보여주듯이 as deposition와 300 °C 열처리한 박막시편에서 α -Fe의 peak가 Ag첨가로 broad화되어 비정질 경향을 보이는 관례로 상대적으로 Ag peak가 뚜렷하게 보인다. 그러나, 박막의 결정화로 400°C 이상에서는 박막 matrix의 주 peak인 α -Fe의 강도가 Ag peak에 비하여 상대적으로 크게 나타나고 있다.

$\text{Fe}_{93}\text{Zr}_3\text{B}_4\text{Ag}_x$ 박막의 경우(그림4) 박막의 결정화로 α -Fe의 peak의 출현온도가 Ag가 3 at.% 첨가된 경우와 같이 400°C 정도이었다. 여기서, Ag의 peak가 broad하지만 열처리 온도 400°C, 500°C에 걸쳐 뚜렷하다가 600°C에서 α -Fe의 Ag peak에 대한 상대적 강도가 훨씬 커 보인다

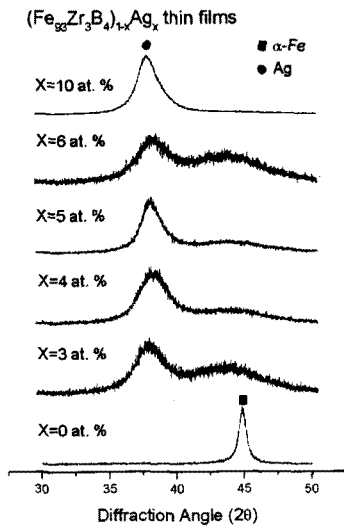


Fig. 1. Change in XRD patterns of $\text{Fe}_{93-x}\text{Zr}_3\text{B}_4\text{Ag}_x$ thin films on Si(001) substrates with variation of Ag composition, x.

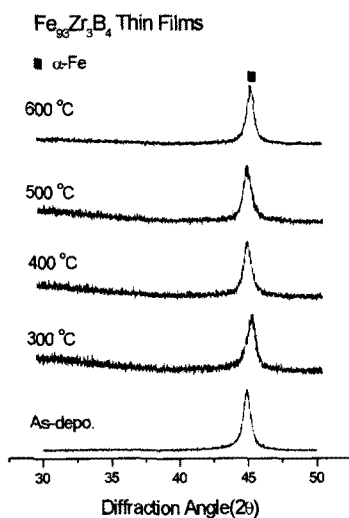


Fig. 2. Change in XRD patterns of $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_3\text{B}_4$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_3\text{B}_4\text{Ag}_5$ 박막의 경우(그림5)는 Ag가 4 at.% 첨가된 경우와 유사한 경향을 보여주고 있다.

그러나, Ag가 6 at.% 첨가된 경우(그림6) 400°C에서 박막의 주 peak인 α -Fe가 나타나다가 600°C까지 열처리하여도 Ag peak가 사라지지 않고 α -Fe peak와 더불어 상당량 혼재되어 있음을 알 수 있다.

Ag가 10 at.%의 경우에는(그림7) as deposition 상태에서부터 Ag peak가 박막의 결정질 주 peak로 나타났다. 열처리함에 따라 α -Fe peak가 나타나지만 상대적으로 앞에서 상술한 Ag가 3, 4, 5, 6 at.% 첨가된 경우의 XRD 분석결과와는 달리 α -Fe peak의 강도가 낮게 나타나고 있다

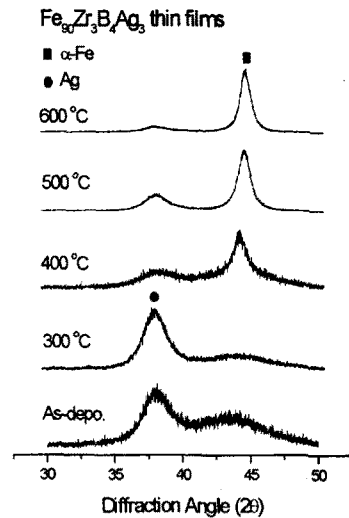


Fig. 3. Change in XRD patterns of $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_3\text{B}_4\text{Ag}_3$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

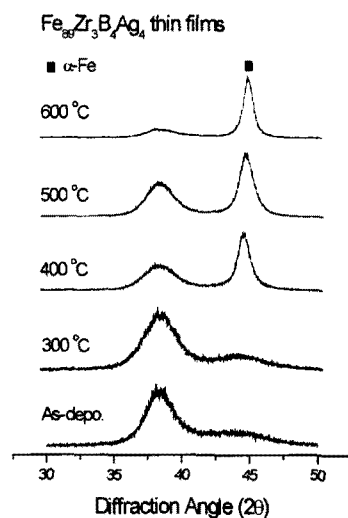


Fig. 4. Change in XRD patterns of $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_3\text{B}_4\text{Ag}_4$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

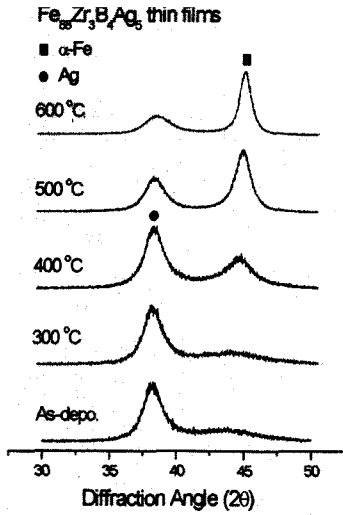


Fig. 5. Change in XRD patterns of $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

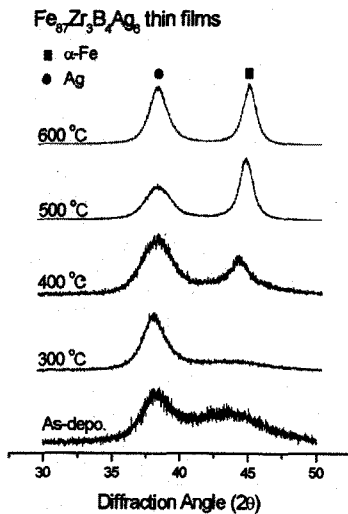


Fig. 6. Change in XRD patterns of $Fe_{87}Zr_3B_4Ag_6$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

3. 결 론

$Fe_{93}Zr_3B_4$ 비정질 합금을 기본조성으로 하여 Fe와 비교용원소인 Ag를 0, 3, 4, 5, 6 at.%첨가시킨 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ 비정질 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 후 열처리한 시편의 결정구조적 특성을 XRD를 이용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1). Ag가 첨가되지 않은 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 박막의 경우 α

-Fe의 주피크(110)가 관찰되었다.

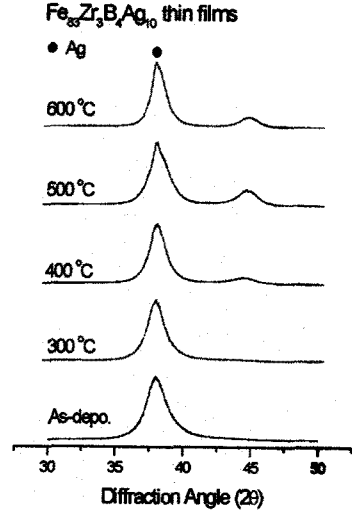


Fig. 7. Change in XRD patterns of $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_{10}$ thin films on Si(001) substrates as a function of annealing temperature

2) Ag가 첨가된 경우에는, Ag의 양이 증가함에 따라 α -Fe 결정상의 형성이 억제되고, 비정질상태의 broad한 α -Fe(110) 피크와 Ag피크가 관찰되었다.

3) Ag가 첨가된 As-deposited 시편을 열처리 할 경우 박막의 비정질화로 주 peak인 α -Fe 피크의 강도가 현저히 낮아지고 상대적으로 Ag peak가 두드러졌다.

4) Ag의 양이 증가할수록 As-deposited 박막 내에 Ag 구성원소의 피크의 강도는 증가하여 α -Fe와 Ag가 서로 비교용 상태로 서로 혼재되어 있었다.

(참 고 문 헌)

- (1) H. Hayakawa, T. Hatanai, A. Makino, K. Yamasawa : 日本電氣學會マグネティクス研究會 MAG-96-161, 25(1997)
- (2) 김현식, 김병걸, 송재성, 오영우, "Fe87Zr7B5Ag1 비정질 합금의 연자기 특성", 한국자기학회지, 5, 8(1995)
- (3) 민복기, 김현식, 송재성 "고투자율, 고포화자화 FeZrBAG 연자성박막의 자기적 특성", 한국자기학회지, 9, 6(1999)
- (4) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto : "High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure" Materials Transactions, JIM, Vol. 31, No. 8 (1990)