

Amorphous 材料

李 晷 漢
(서울대 工大 教授)

■ 차 례 ■

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. 序 言 | 6. 微結晶化 Si와 Amorphous合金 |
| 2. Amorphous 물질의 특징 | 7. Amorphous 金屬과 應用 |
| 2. Amorphous 半導體 | 8. 結 論 |
| 4. Amorphous Si-Semiconductor | 參考文獻 |
| 5. 光 CVD技法과 HOMO-CVD | |

① 序 言

1900년대 후반에 있어 사람의 생활을 크게 변혁 시켜 준 몇가지 물질이 있다. 그중에서도 핵심을 이루고 있는 것은 Plasmics 와 반도체 라고 하여도 과언은 아닐 것이다. 특히 반도체는 結晶Si 를 주축으로 하여 오늘날의 방대한 電子産業을 구축하고 있는 것이다. 그러나 結晶半導體技術의 성숙으로 이 분야에 있어 일종의 기술적 장벽을 느끼게 되기 시작하면 서부터 2000년대를 겨냥한 획기적인 소재의 개발이 서둘러 지고 있는 것이다. Amorphous 재료도 그중의 하나이며 꿈의 素材라고 까지 일컬어 지면서 과열되어 가고 있다고 할 정도로 기대를 받고 있다.

전기전자 신소재로서의 amorphous 반도체나 amorphous 금속은 이미 1970년대 전반에 그들의 중요한 기초가 굳혀졌으나 당시에는 오늘날의 boom을 예기치는 못하였으며 1980년대에 접어들어 태양전지, 자기기록헤드, 攝像管등에 이들이 이용되기 시작하자 갑자기 주목의 대상이 되고 획기적 신소재로서 부각되기에 이른 것이다.

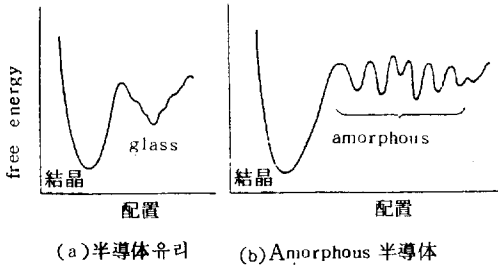
Amorphous 재료가 기대되는 소재로서 손꼽히는 것은 (1) 재래의 재료보다 탁월한 특성을 갖고 있으며 (2) 제조기술면에 있어서도 비교적 저렴한 것이 예측되기 때문이다. 또 학술적으로도 未開拓 분야가 많아 새로운 사실의 발견이 기대되기 때문이다.

불규칙 (random) 한 원자배열 구조를 갖는 물질

은 여러가지로 불리운다. Amorphous 는 이와 같은 물질중 고체에 한정키로 하는것이 보통이며 그것은 結晶과는 대조적 위치에 있는 것이다. 이와 유사한 표현에 非晶質 (non-crystalline) 물질이 있는데 이것에는 액체도 포함되는 경우가 많다. 불규칙한 원자배열의 구조를 갖는 것에 유리상태 (glassy, vitreous)의 물질이 있는데 그것은 融液을 동결시켜 轉移點을 경유하여 만들어 지는 것을 지칭하는 것이라 할 수 있다.

② Amorphous 물질의 특징

고체를 구성하는 원자배열에 3차원적 주기성이나 대칭성이 있고 長距離的인 원자배치에도 충분한 질서가 유지되어 있는 것이 結晶인데 대하여 amorphous 물질에서는 이 장거리적 질서 (LRO)가 흩어져 있는 것이다. 그러나 구성元素의 화학적 성질은 그대로 보존되고 있다. Amorphous 반도체의 경우 共有結合으로 연결된 각 구성원자의 結合手의 수 (配位數), 그들이 이루는 角 (結合角), 길이 (結合長) 등은 結晶의 경우와 크게 다르지 않으며 또 amorphous 상태에서는 最近接原子 정도의 短距離 범위안에서는 원자배열의 규칙성 (短距離秩序 : SRO)은 유지되고 있다. 結晶의 경우 그의 장거리 질서는 Bloch의 정리를 통하여 이론적인 검토가 이루어져 있다. Amorphous의 경우 그의 이론적 검토의 어려움은 앞서와 같은 단거리 질서를 여하히



③ Amorphous 半導體

Amorphous 반도체는 chalcogenide 系 (S, Se, Te 등) 와 tetrahedral (4 配位)系 (Si, Ge, C 등) 의 것이 연구개발에 대상으로 되어 있다. 이것은 amorphous 金属의 경우 매우 다양한 系가 개발대 상으로 되어 있는 것과는 좋은 대조를 이루는 것이 다.

반도체재료는 주로 고체내에서의 전자나 호울의 운동을 이용한 電子素子에의 응용을 목표로 삼고 있다. Amorphous 반도체가 그와 대조를 이루는 結晶반도체와 특별히 차이를 보이는 특징은 첫째 光學的 성질이다. 즉 光學吸收係數가 매우 크며 多元系 반도체의 경우 그 組成을 바꾸므로서 光學的 energy gap 을 비교적 자유롭게 조절할 수 있다.

다음으로 高抵抗을 얻기 쉽고 光電導性도 크다. 歷史的으로 볼때 1955년 chalcogenide glass 의 연구가 개시된 뒤 극히 제한된 사람들에 의하여 단발적인 개발이 되풀이되어 일반의 주목을 끌지는 못 하였던다. 1968년 Ovshinsky 에 의하여 chalcogenide 系 amorphous 반도체 (S, Se, Te 를 주성분으로 하는 多元系의것) 를 이용한 高速switch memory 素子가 발표되자 상당한 반응을 보여 이 분야에 대한 일반의 관심이 고조되었다. 그러나 그 후 1975년에 이르기 까지는 結晶半導體에 비하면 매우 미미한 연구개발이 진행되고 있었다. 그 이유는 1975년까지의 amorphous 반도체는 불순물에 대해 構造敏感性이 결여되어 있었기 때문이다. 1975년 말 Spear, Le Comber 등 소위 Dundee group 에 의해 amorphous 실리콘(a-Si 로 표시함)의 置換型 doping 에 대한 논문이 발표되고 構造敏感的인 amorphous 반도체가 처음으로 출현하기에 이르자 amorphous 반도체는 a-Si 를 중심으로 큰 관심을 불러 일으키게 된 것이다. 1980년대에 접어들면서 부터 a-Si 를 주축으로한 tetrahedral 系의 amorphous 반도체는 새로운 전기전자재료로서 그들의 본래의 특성을 활용한 많은 電子素子의 개발이 급진적으로 이루어지고 있다. 대양전지, 光센서, 薄膜 트랜지스터, 撮像管등은 대표적인응용에 들이다.

Amorphous 반도체에서 볼 수 있는 몇가지 특징 있는 현상은 다음과 같다. 이들 현상은 單結晶에서는 볼 수 없는 것들이다. 즉 (1) Dispersion carrier transport, (2) Geminate recombination, (3) Ambipolar photovoltaic effect, (4) Drift-type

그림 1. 自由energy 와 配置와의 관계를 표시한 모 형도

나타낼 수 있는가에 있다. 그럼에도 불구하고 amorphous 재료의 물리적 성질은 구성元素의 화학적 성질이나 최근접 원자간의 化學的 結合상태를 검토 하는데서 부터 출발하는 것이 효과적인 것으로 되어 있다.

Amorphous 물질은 熱力學的으로 非平衡상태에 있는 것이며 溫度, 圧力가 주어지도 그 물질의 巨視的인 상태가 一義的으로 정해지지 않는다. Amorphous 물질은 그 系가 平衡상태에 도달하는데 충분한 에너지와 시간이 주어지지 못한 상황에서 구성 입자를 凍結(quench) 시켜주게 되는 고로 局所的으로 最小에너지 상태를 나타내는 여러 安定 상태중의 하나를 취하게 된다. 이 때 그것이 어떠한 그 系의 自由에너지 最小點중의 하나에 낙착하게 되는 가는 凍結과정 즉 제조공정에 따르게 된다. 따라서 충분히 再現性이 있는 공정이 확립되어야 할 것이다. Amorphous상태는 외부 에너지의 도움으로 한 상태에서 다른 상태로 옮겨져갈 수 있는 고로 실용적으로 만족할 수 정도로 凍結상태를 안정하게 유지할 수 있는 방안이 강구되어야 한다. 이와 같은 amorphous 재료의 불안정성은 응용상 본질적인 지장을 초래치 않을 정도로 기술적인 해결을 보고 있다.

Amorphous 물질의 응용기술면에서본 특징은 結晶과 대체적으로 相補的인 관계에 있으며 大面積, 大容量의 素子를 만들 수 있고, 그의 組成을 연속적으로 바꾸어 그의 여러 특성을 역시 연속적으로 변화시킬 수 있다. 구조가 等方的이어서 여러 가지 형태로 만들기 쉬운 잇점이 있다.

Amorphous 물질도 結晶의 경우와 같이 반도체, 절연체, 금속, 자성체등 물질의 속성에 따라 분류되기도 한다.

photovoltaic effect, (5) Steabler - Wronski effect 등이 그 것이다.

④ Amorphous Si-Semiconductor

a-Si 를 電子素子에 이용함에 있어서는 energy gap 속의 局在準位(localized level) 密度를 감소시키는 것이 필수조건이다. 따라서 a-Si 의 제작에 있어서도 基板위로 Si 原子를 수송하여 주는 과정과 未結合手 즉 dangling bond 를 보상할 元素(H 나 F 등) 을 공급하는 방안이 마련되고 또 이들이 효과적으로 보상을 이룩할 수 있는 상태가 형성되어야 한다. 앞서 지적한 바와 같이 오늘날의 amorphous 반도체 응용의 확장은 a-Si 를 비롯한 tetrahedral 系 amorphous 반도체에서 amorphous 化에 수반되어 발생하는 dangling bond 의 電子的 活性度를 H, F, Cl 등 一價元素의 結合으로 크게 감소시킬 수 있다는 사실에 연유된 것이다.

이때 energy gap 에 있는 gap state 를 감소시키는 역할을 하는 H, F, Cl 등을 dangling bond terminator 라고 한다. a-Si 의 경우 H로 terminate된 것을 水素化 a-Si 라고 한다. (a-Si : H로 기술함) a-Si 의 경우와 같이 微量의 不純物添加로 10자리수 이상에 이르는 광범위한 比抵抗의 조절이 가능한 것도 amorphous 반도체의 특징이다.

Amorphous 반도체는 薄膜상태로 쓰이는 경우가 많으며 보통은 1 [μm] 정도의 두께이다. (전자사진感光体の 경우 약 20 [μm] 정도의 것이 쓰임.) 따라서 calcogenide 系 재료는 증착이나 sputtering 방법으로 제작되는데 tetrahedral 系의 재료는 反應性가스의 glow 放電分解를 이용하는 경우가 많

다. 응용면에서 불매 plasma CVD 가 주류를 이루고 있는데 그것은 이 방법으로 이루어진 a-Si 의 결합밀도가 가장 적기 때문이다. 高周波 plasma CVD 방법은 量産化, 高速成膜 기법 개발방향으로 전개되고 있어 量産型 連續分離形成裝置가 제작되고 있으며 高速成膜을 위한 Si₂H₆ 系의 a-Si 개발이 촉진되고 있다. Si₂H₆ 가스를 사용하는 본 방법으로 高速成膜된 a-Si 는 종래의 SiH₄ 系 a-Si 의 경우(3 [Å/s] 정도) 보다 수 10 배에 이르는 成膜(또는 堆積)速度에 있어서도 膜의 특성에 큰 변화를 초래치 않는다. 그러나 放電 plasma 을 이용하는 成膜에서는 化學反應의 素過程에 대한 규명도가 아직은 충분치 못하고 化學적으로 活性이 큰 SiH₄, GeH₄, CH₄, NH₃ 가스등의 분해로 생기는 水素原子가 反應裝置容器壁과 相互作用을 일으켜 不純物오염의 요인이 된다. 또 plasma 내에 존재하는 高 energy 粒子(ion 등의 粒子)에 의한 膜의 손상을 효과적으로 억제할 수 있는 방안이 확립되어 있지 않다. 成膜速度 수 [Å/s] 인 현재의 成膜速度를 한 자리수 이상 증대시키는 기술의 개발도 촉진되어야 할 것이다. 앞으로 多元系 amorphous 반도체의 합성에 필요한 새로운 가스(예컨대 Si₂H₆, SiF₄, N₂H₄, NF₃, GeF₄, SnCl₄, Si(C₂H₅)₄ 등의 개발도 중요한 과제가 될 수 있다.

Amorphous 반도체를 電子素子에 응용할 때 結晶 반도체에 비하여 유리한 점의 하나는 그의 energy gap 을 비교적 자유로히 조절할 수 있다는 것이다. 結晶 반도체의 hetero-junction (異種接合)을 구성할 경우는 格子定數의 整合이 난점이 있는데 비하면 amorphous 반도체에서는 구성 原子사이의 結合長, 結合角에 다소 自由度가 있는 고로 많은 欠陷準位를 발생시킴없이 異種原子를 혼합시켜 연속적으로 energy gap E_g 를 조절할 수 있다. 현재 plasma CVD 방법으로 1~2 [eV] 의 E_g 의 조절이 amorphous 반도체에서 가능하다. 그러나 a-Si:Ge:H

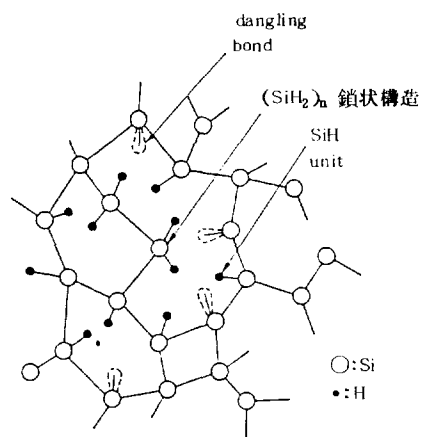


그림 2. a-Si : H 의 구조모형

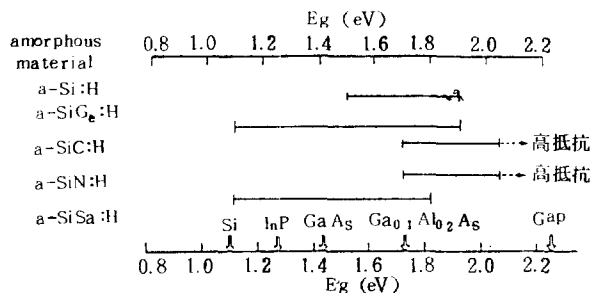


그림 3. Plasma CVD 법에 의한 amorphous 재료의 E_g 조절

표 1. 4配位系 a-Si合金特性

	a-SiN:H	a-SiC:H	μ c-Si:H	a-Si:H	a-SiGe:H	a-SiSn:H
glow 放電分解 反 應 가 스	SiH ₄ + NH ₃	SiH ₄ + CH ₄ (C ₂ H ₄ or Si(CH ₃) ₄)	SiH ₄ + H ₂	SiH ₄	SiH ₄ + GeH ₄	SiH ₄ + Sn(CH ₃) ₄
光 学 的 E _g [eV]	1.8 ~ 5.5	1.8 ~ 2.8	$\alpha < 10^4(\text{cm}^{-1})$ ($h\nu = 2(\text{eV})$)	1.7 ~ 2.0	1.0 ~ 1.7	1.0 ~ 1.7
暗電導度 $\rho_p(1/\Omega\text{cm})$	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	$< 10^{-10}$	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	$10^{-12} \sim 10^{-8}$	$10^{-8} \sim 10^{-5}$	$10^{-10} \sim 10^{-6}$
活性化 Energy [eV]	1.7 ~ 1.0	< 0.9	—	0.7 ~ 0.9	0.5 ~ 0.9	0.3 ~ 0.6
光電導度 ρ_{ph} AM1, 100 (mW/cm ²) (1/(Ωcm))	$< 10^{-4}$	$< 10^{-1}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-4}$
mobility $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	—	—	< 1 (ambipolar)	< 1 (e) $< 10^2$ (h)	< 0.1 (e) $< 10^2$ (h)	—
carrier 壽命 τ [s]	—	—	$< 10^{-5}$ (ambipolar)	$< 10^{-6}$ (e) $< 10^{-8}$ (h)	—	—
ESR spin 密度 [cm ⁻³]	$> 10^{17}$	$< 10^6$	$< 10^{17}$	$> 10^{15}$	$> 10^{16}$	—
g 值	2.002 ~ 2.006	2.0028(C)	2.0049	2.0055	2.021(Ge)	—

표 2. 最近 開發된 a-Si 系 재료

材 料	用 途	原 料 가 스	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{ph}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
p type a-SiC:H	pin셀 p層(窓層)	SiH ₄ + CH ₄ + B ₂ H ₆	1×10^{-6}	1×10^{-4}
n type μ c-Si:H	pin셀 n層	SiH ₄ + PH ₃ + H ₂	$\sim 10^0$	$\sim 10^0$
a-Si:H:B	pin셀 i層	SiH ₄ + B ₂ H ₆	1×10^{-10}	1×10^{-4}
a-Si:F:H	"	SiF ₄ + H ₂ or SiF ₄ + SiH ₄	1×10^{-9}	1×10^{-4}
a-SiN:H	wide-gap 材料	SiH ₄ + NH ₃	1×10^{-8}	1×10^{-5}
a-SiC:F:H	"	SiH ₄ + C ₂ F ₆ + H ₂	$(\eta\mu\tau = 5 \times 10^{-7}(\text{cm}^2/\text{V}))$	
a-SiGe	narrow-gap 材料	SiH ₄ + GeH ₄ + H ₂	9×10^{-9}	2×10^{-4}
a-SiGe:F:H	"	SiF ₄ + GeF ₄ + H ₂	$(\eta\mu\tau \sim 1 \times 10^{-7}(\text{cm}^2/\text{V}))$	
a-SiSn:H	"	SiH ₄ + Sn(CH ₃) ₄ or SiH ₄ + SnH ₄	1×10^{-4}	$\leq 1 \times 10^{-7}$

의 경우는 膜質의 高品質化, p형 a-SiC:H의 경우는 低抵抗化등의 문제는 아직도 남아 있다.

結晶 반도체에서는 超格子라고 하여 異種薄膜을 周期的으로 겹쳐놓은 구조의 것이 연구되고 있다. Amorphous 반도체의 경우도 이와 유사하게 多重層薄膜의 검도가 calcogenide 系의 amorphous 반도체 때부터 시작되어 왔으며 amorphous 재료에도 이와 같은 人工的인 長期構造의 것을 형성시킴으로서 赤外線영역의 原子振動에 長距離的 相互作用이 존재함이 발견되고 있다. 이와 같은 것을 amorphous 超格子구조라고도 한다. a-Si:H와 a-Si_xN_{1-x}:H와 같은 tetrahedral 系의 amorphous 반도체를 쓴 超格子(또는 人工格子라고도 함)의 연구가 시작되고 있다. Amorphous 반도체의 경우는 carrier의 輸送현상보다는 光學의 특성 규명이 연구개발의 중심이 되어 있다.

⑤ 光 CVD技法과 HOMO-CVD

Amorphous 반도체의 제작에서는 앞서 언급한 바와 같이 plasma 방법을 쓸 경우 공존하는 ion으로 인하여 膜이 손상되는 고로 이와같은 이온이 존재치 않는 膜형성방법이 시도되어 왔으나 未結合手에 대한 H와 같은 terminator를 도입시켜주는 문제 등으로 인하여 plasma 방법을 능가할 수는 없었다.

근래 이와 같은 견지에서 2가지 가능한 기법의 개발이 촉진되고 있다. 즉 光CVD와 HOMO-CVD가 그 것이다. 光CVD에서는 photon의 energy를 이용하여 가스分子를 분해해서 膜을 형성시키는 것이다. 이 방법에서 이용되는 photon energy 범위에서는 ion의 발생은 없고 radical(基)의 반응만으로 膜이 형성된다. 이 光CVD 방법은 재료 가스분자의 勵起방법에 따라

- (1) 電子상태의 여기에 의한 것 (紫外線)

(2) 振動상태의 여기에 의한 것 (赤外線) 으로 구분할 수 있으며 또 광원에 따라

(1) Laser 광에 의한 CVD

(2) 赤外線등의 광조사에 의한 CVD

로 구분된다. 電子상태의 여기를 이용하는. 예를 보면 低圧 水銀燈의 발광파장(1,849 (Å)과 2,537 (Å)) 정도에서는 SiH_4 는 반응이 생기지 않으나 Si_2H_6 등 高次化合物에 대하여는 1,849 (Å)의 photon이 작용한다. SiH_4 , Si_2H_6 가 이들 高energy photon에 의하여 직접분해 되지 않을 경우에는 水銀增感反應이 이용된다. 즉 가스계에 極微量의 Hg (~m Torr)을 첨가한다. 이 反應系에 첨가된 Hg가 低圧水銀燈으로부터의 photon으로 여기되고 이 여기된 Hg와 가스分子가 충돌할때 energy를 가스分子에 부여하여 그것을 분해시킴으로서 Si층을 형성한다. Si_2H_6 를 사용한 이 방법으로 1,849 (Å) 波長에서 10~30 (Å/s)의 成膜速度를 얻을 수 있다.

振動상태의 여기를 이용한 光CVD방식에서는 예컨대 SiH_4 에 波長 10.59 (μm)의 CO_2 laser를 조사하면 SiH_4 의 振動energy가 여기되어 分子結合이 분리되고 Si가 成膜된다. 특히 큰 면적의 薄膜을 형성시키는데서 주목을 끌고 있다.

HOMO-CVD방법에서는 SiH_4 가스의 온도 T_g 와 기판온도 T_s 를 각각 별도로 제어한다. 熱分解방법에서는 기판온도가 높아 (> 500 (°C)) a-Si내에 H를 충분히 첨가할 수 없는 결점이 있다. 熱CVD방식에서는 SiH_4 가스의 기판표면에서의 분해가 成膜速度를 결정하게 되는데 HOMO-CVD방식에서는 gas phase에서의 homogeneous한 분해 ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$)가 成膜速度를 지배하게 된다. 이 방식에 의하면 기판의 온도가 室温 부근일때도 a-Si : H(水素化 amorphous Si)에 많은 H가 함유하게 되며 可視光영역에서의 강력한 photo-luminescence를 얻게 된다. 이것은 plasma방식에서는 얻기 어려운 것으로 結晶의 경우보다도 훨씬 luminescence 強度가 강하다.

㉔ 微結晶化 Si와 Amorphous 合金

Amorphous 반도체속의 局在準位를 감소시킬 목적으로 amorphous 相과 微結晶相의 혼합된 것이 검토되고 있다. 微結晶화된 μc-Si (micro-crystal Si)의 成膜機構는 상당한 부분이 해명되어 있어 태양전지의 n- 및 p-형층 재료로서 또 senser 재료로서 이용되기에 이르고 있다.

Amorphous 반도체에서는 未結合手를 H등으로 종단(terminate)하여 energy gap 내의 局在準位(gap state)의 발생을 억제코저 하는 기법이 기본으로 되어 왔다. 이와 같은 terminator를 이용함이 없이 구성 元素를 多元化하여 自由度를 증가시키므로서 연속적 network를 구성, 안정된 Amorphous 재료를 얻는 방법이 제안되고 있다. Amorphous Si-Ge-B는 그의 한 예이며 이것은 SiH_4 - GeH_4 - B_2H_6 -He系에 減壓CVD기법을 이용하여 제작하는데 基板溫度는 500 (°C)로 하는 고로 terminator로서의 H는 포함되지 않는다. 이 재료는 金屬的인 높은 電導度, 耐酸 및 耐알카리성, 機械的 強度가 큰 것, Si 및 SiO_2 에 대한 接着性이 큰 것, 손쉽게 熱酸化되어 良質의 SiO_2 膜으로 된다는 등의 특징이 있어 주목되고 있다. 이것의 電極材料, 微細加工用材料로서의 응용 및 그의 큰 熱起電力을 이용한 熱發電, senser로서의 응용 등도 검토되고 있다. 예컨대 Ge의 量을 변화하여 Work-function을 4~5.3 (eV)으로 조절할 수 있는데 5.3 (eV)는 Pt의 Work-function과 비등한 것으로 Si-diode에 대한 전극재료, 화합물 반도체 MESFET의 Gate 전극재료로서 유망한 것이다. 즉 이 재료를 이용한 Schottky barrier diode, 전극을 부분적으로 酸化시켜 絶緣物化한 微細加工技術, LPCVD를 이용한 step-coverage가 좋은 酸化膜形成技術등 재래의 반도체 加工技術에서는 어려웠던 문제를 해결할 수 있는 방안을 제공하고 있어 amorphous 재료의 VLSI 기술에의 새 응용분야를 제시하고 있다.

㉕ Amorphous 金屬과 應用

Amorphous 재료는 日本에서는 “꿈(夢)의 재료”로 歐美에서는 “世紀의 재료”로 불리우고 있으며 amorphous 金屬중에는 이미 1979년 그의 제품이 MM cartridge로서 처음 출현하여 실용화 단계에 들어 현실의 재료로 된 것도 있다. 그의 전기전자 재료로서의 앞길은 크게 전개될 것이 예상되고 있다. 이들은 薄膜, 薄帶, 微粒子, 超微粒子, 細線 등의 매우 다양한 형태로 제조되고 있으며 薄帶의 접합기술이 새로 개발될 전망에 있어 bulk 재료로의 발전가능성도 크게 되어가고 있다. 응용분야에서 볼 때 磁性재료, 超電導재료, 觸媒재료, 水素저장재료, 複合재료, 磁氣 bubble 재료 등 여러 방면으로 이용이 연구되고 있다.

Amorphous 磁性재료는 크게 3종류로 구분되는데 metal-metalloid系(T-ML), metal-me-

tal系(T-M), 稀土類 metal-metal系(RE-T)가 그것이다. 여기서 T는 3d 遷移金屬을 RE는 稀土類金屬을 의미한다. 이들중 T-ML系의 것이 歷史的으로도 오래된 合金이며 그중에서도 Si-B系 metalloid의 合金에 많은 노력이 집중되고 있다. 그것은 가격이나 amorphous 形成能(즉 形成의 용이성) 등의 입장에서 결과된 것이며 실용화 되고 있는 것의 거의 전부가 이에 속한다.

원래 amorphous 金屬은 amorphous 반도체와 같이 그의 개발역사는 매우 오랜 것이다.

1950년 Brenner가 Ni-P合金 amorphous 鍍金膜을 발견하므로서 시작된 이것은 1960년 液体急冷法(Splat quenching)이 개발되자 物性연구가 또

표 5. 磁性材料應用例 (製品 또는 技術이發表된것)

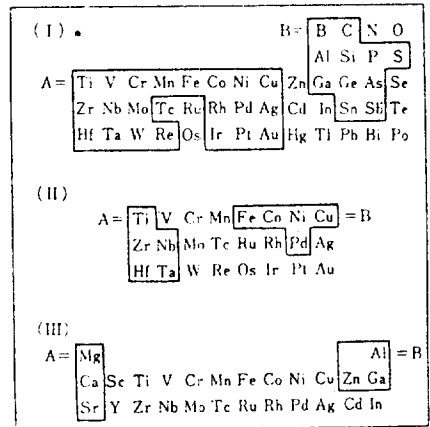
1	電力用變成器
2	Switching Regulator
3	磁氣head Audio用, Video用, Computnr用, Copy用
4	音響部品 M-M Cartridge, dynamic microphone, MC Cartridge用 昇壓變成器
5	Data-tablet
6	Frost-senser
7	(전자) 바둑판
8	螢光燈用 變成器

표 3. Amorphous 金屬의 特性

一般的 性質 (構造的 特殊性)	
1. 低彈性, 高強靱性	4. 耐放射線損傷
2. 高電氣抵抗	5. 低 音波減衰率
3. 化學的 活性	
特殊性(構造的, 組成的 特異性)	
1. 高耐蝕性 (不動態化)	
2. 軟磁性 低保磁力, 高透磁率, 高周波特性, 低鉄損, 高磁氣歪	
3. 超電導性 低臨界電流值 ($10^5 \sim 10^6 \{A/m^2\}$), 小 遷移溫度幅 (0.01 (K)), 磁束流抵抗出現, 放射線效果, 歪效果小.	
4. 低溫度係數 電氣抵抗 (Phonon 散亂效果), 彈性率(elinvar 效果, ΔE 效果), 熱膨張率(自發體積磁氣歪, invar 效果)	
5. 表面活性 觸媒能, 가스吸收 및 吸着能, 化學的 選擇性	

표 4. Amorphous 金屬製造方法

형태	제조방법
薄帶	單roll 法, 雙roll 法, 遠心急冷法
細線	Taylor 法, 流動液中紡糸法, 回轉液中紡糸法
微粒子	spray 法, cavitation 法, 回轉液中 噴出法, sputter 法(超微粒子)
薄膜	sputter 法, 電子beam 蒸着法, ion鍍金法 cluster ion beam(ICB)法
Bulk	dynamic compaction 法, 超音波接合法



(元素 A, B 間的 2元合金의 amorphous 化가용이함)

그림 4. Amorphous 金屬분류

1970년 連續液体急冷法이 개발되기에 이르자 amorphous 金屬의 응용연구가 각각 시작된 것이다. 1980년 응용제품의 제1호로서 MM cartridge가 시장에 나타나자 그의 실용화시대가 막을 올린 것이다. 많은 응용중 電力用 變成器磁心 재료로서의 개발이 그의 규모면에서 보아 주목되고 있다. 그중에서도 amorphous 合金응용에 대한 기대는 柱上變壓器에 대한 것이며 종래의 矽素鋼板에 비하여 電力損失이 1/3 ~ 1/4로 감소될 것이 예상되고 있다. 이 분야에 있어 미국의 EPRI 계획, 日本의 新技術開發事業團의 개발계획은 대표적 대형 개발 계획이라 할 수 있다.

Nb-Si, Ti-Nb-Si, Mo-Si, Zr-Si 등 많은 amorphous 合金에서 超電導현상이 나타나고 있지만 臨界溫度(T_c)는 9 (K)까지에 머물어 結晶재료인 Nb-Ti合金, Nb₃Sn, V₃Ga 등에는 아직 도달 못한 상태이다.

觸媒재료로서는 개발연구가 시작되지 얼마되지 않

으나 $Fe_{10}Ni_{60}P_{20}$ 이나 $Pd_{40}Ni_{60}$ 등의 amorphous 합금은 특정된 반응($CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n}$)에 대한 촉매로서 그의 실용화가 기대되고 있다.

또 水素化合物을 형성하기 쉬운 Zr, Ti, 稀土類元素를 포함하는 amorphous 합금은 結晶상태 보다는 많은 水素吸藏能力이 있으며 水素吸藏, 放出 cycle에 의하여 微粉化되지 않는 특색이 있다. 이와 같은 특징은 水素가 새로운 燃料로서 등장할 時期가 되면 이 재료를 各광을 받게 만들 것이다.

Amorphous 합금은 plastic 또는 고무등의 強化 재료로서 이들과 더불어 複合재료를 구성하는 것이 연구되고 있다 (自動車 tire 用 등).

기타 실용화가 추진되고 있는 것에는 Ni 系 鋳用 amorphous 합금箔이 있고 개발중에 있는 것에는 invar 재료, elinvar 재료, 高耐蝕性재료, 耐放射線 재료등이 있다. 廢液필터, 選鑛用등의 磁氣分離, 原子爐冷却水淨化필터, 電氣分解 工業用電極등도 이와 같은 재료의 응용 예들이다.

Amorphous 재료의 短距離秩序(또는 短範圍 規則性)은 topological short range order (TSRO) (幾何學的 短距離秩序)와 compositional short range order (CSRO) (組成的短距離秩序)로 나누어 볼 수 있다. metal-metal 系의 amorphous 재료의 경우 metalloid의 量이 적으면 主元素의 metal 原子의 配置가 그의 주된 구조를 결정하게 되어 TSRO的이나 metalloid의 量이 많아지면 metalloid 상호배치의 영향이 그의 구조에 나타나는 것으로 TSRO의 보다는 CSRO的으로 된다. Fe-B系 amorphous 합금의 경우 18[%]를 중심으로 B가 이

보다 많으면 TSRO的이고 적으면 CSRO的이라고 할 수 있다. 境界値는 一義的으로 정해지지는 않으며 metal, 이 metalloid의 종류에 따라 다르다. Amorphous 반도체는 CSRO的이라고 할 수 있다. Amorphous 합금에서 TSRO的인 것과 CSRO的인 것을 각각 Bernal型 구조 및 Chemical Order型 구조라고도 한다.

㉔ 結 言

Amorphous 재료는 여러 元素를 혼합한 多元系 재료로서, 원하는 특성을 얻을 수 있는 재료설계상 自由度가 큰 장점이 있다. 또 amorphous 재료 만이 실현할 수 있는 특성도 갖고 있다. 그 제조공정이 비교적 저렴한 고로 부가가치가 높은 고성능의 재료를 얻는데 적절하며 그 기술은 이제 막 출발을 시작한 소위 emerging technology 이며 그의 앞날이 기대되고 있는 것이다.

參 考 文 獻

- 1) Kazmerski L.L. (ed); Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic Press, 1980.
- 2) Zallen R.; The physics of Amorphous Solid, John Wiley & Sons, 1983.
- 3) 増本; アモルファス 金属の基礎, オーム社, 1981
- 4) 田中; アモルファ스 半導体の基礎, オーム社, 1982