

Hybrid 구조의 Fe계 연자성 박막의 특성

Properties of Fe-based Soft Magnetic Thin Film with Hybrid Structures

송재성*, 이원재*, 허정섭**, 김현식***, 오영우**

Jeon-Sung Song*, Won-Jae Lee*, Jeong-Seub Heo**, Hyun-Sik Kim***, Young-Woo Oh**

Abstract

Magnetic properties and microstructures of $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ thin films were investigated as a function of addition of element Ag, ($X_{Ag} = 0$ to 6 at.%) and annealing temperature, $T_a = 300$ °C to 600 °C. In the case of adding Ag, magnetic properties of $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ thin films were improved than those of Ag-free $Fe_{93}Zr_3B_4$ thin films.

The prominent soft magnetic properties with coercivity of 1.1 Oe, saturation magnetization of 2.2 T and permeability of 5400 at 50 MHz were obtained from $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ thin films annealed for 1 hour at 500 °C. Here, the core loss of an annealed $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ thin film annealed was lower than that of Fe-base or Co-base thin films reported previously. Such enhanced magnetic properties are presumably attributed to the format in ultra fine grains. Also, the reduced eddy current loss in the annealed sample is due to refined micro magnetic domains with increasing the amount of Ag in $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ thin films.

Key Words : Hybrid structures, Fe-based thin film, Permeability, Nano-crystalline

1. 서론

지금까지 연구된 연자성 박막은 Fe계와 Co계 연자성 박막으로 크게 나눌 수 있다. 일반적으로 Fe계 비정질 합금은 고평화 자화 특성이 우수하지만 자기 변형이 크고, 고주파 특성이 나빠며 열적 안정성이 나쁘다는 단점이 있다[1]. 또한, Co계 비정질 합금은 영자기 변형조성에서 고투자율과 저보자력으로 인하여 고주파 특성이 우수하다[2]. 그러나 Co계 비정질 합금 또한 포화자화가 낮다는 단점이 있다.

따라서, 포화 자화값이 높고 고주파 영역에서 투

자율이 높은 특성을 동시에 만족하는 연자성 박막의 개발이 계속 진행되고 있다. 최근에는 비정질 기지에 nm 크기의 결정립을 석출시킨 FeZrB계와 Fe-M(Hf, Ti, V) - X(C, N, B)의 나노 결정립 (nanocrystalline) 박막[3]과 미세한 결정립 주위에 고저항 물질을 분산시킨 고저항 granular 구조의 CoAlO, FeAlO 등의 박막은 고주파에서 투자율 특성이 향상되고 손실이 감소한다는 보고가 있다[4].

그러나 이들 박막에서는 기존의 비정질 합금을 대체할 수 있을 정도의 투자율 값은 얻어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 MHz 주파수 영역에서 응용 가능한 연자성 박막을 제조하기 위해 FeZrB계에 Fe와 비고용 원소인 Ag를 첨가한 FeZrBAg 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하고, Ag 첨가량과 열처리 온도에 따른 특성 변화에 대해 고찰하였다.

* 한국전기연구소 박형전기소자 T.F.T
(창원시 성주동 28-1번지, Fax: 055-280-1590
E-mail : jssong@keri.re.kr)

** 경남대학교 신소재공학부

*** (주) 매트론 기술연구소

2000년 8월 7일 접수, 2000년 10월 31일 심사완료

2. 실험 방법

본 연구에서는 FeZrBAG 박막을 제조하기 위해 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. 직경이 4" 인 $Fe_{87}Zr_7B_6$ 합금타겟위에 Ag chip을 장착하는 방법을 이용하였고, (100)으로 배향된 Si-wafer 기판위에 0.5 μm 의 두께로 박막을 증착하였다. 초기 진공도는 3×10^{-6} torr, Ar 유량 12.5 sccm, 증착전류 100 mA, 증착압력 4 mTorr로 고정하고, Ag의 첨가량은 Ag chip의 개수로 조절하였다. 비정질 박막을 얻기 위해서 증착시 기판을 수냉하였으며, 증착된 FeZrBAG 박막의 Ag 첨가량과 열처리에 따른 특성 변화를 관찰하기 위하여 진공 열처리 장치를 이용하여 진공도를 10^{-6} torr 이하로 한 후, 10 $^{\circ}C/min$ 의 승온 속도로 300~600 $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 1 시간 동안 열처리를 행한 후 fan을 이용하여 상온까지 냉각시켰다. 증착된 박막의 자기적 특성은 진동시료형 자력계(vibrating sample magnetometer, VSM)를 이용하여 인가자장 50 Oe와 5 kOe에서 보자력(H_c)과 포화자화($4\pi M_s$)를 각각 측정하였다. 투자율은 1 turn coil 방식의 측정 치구(Ryowa Electronics)와 network analyzer(HP 8752C)를 이용, 0.2 mOe 자장을 인가하여 1 MHz~1,000 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 또한 x-선 회절분석기(x-ray diffractometer, K_{α})를 이용하여 박막의 결정구조를 분석하고 격자상수를 구하였으며, Scherrer 식[5]을 이용하여 열처리 온도에 따른 결정립 크기의 변화를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 박막 및 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x(x=3, 4, 5, 6 \text{ at.}\%)$ 박막의 as-deposition 상태에서의 비정질 형성 여부를 확인하기 위해 XRD 분석을 행한 결과를 나타낸 것이다. Ag가 첨가되지 않은 기본 조성인 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 박막은 증착된 상태에서 45° 부근에서 결정상의 bcc α -Fe 피크가 나타났지만, Ag가 첨가된 경우에는 Ag 첨가량에 관계없이 40° 와 45° 사이에 broad한 halo 피크만 나타났을 뿐 결정상의 피크는 나타나지 않았다. 이와 같이 Ag를 첨가하면 비정질상이 형성되는 이유는 Fe와 Ag가 상호간 비고용 원소여서 서로의 결합이 열역학적으로 불안정하므로, Ag가 첨가됨에 따라 Ag가 Fe의 결정상 형성을 방해시키는 amorphous former 역할을 하기 때문이라고 사료된다.

그림 2는 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 비정질 박막을 각각의 온도에서 1시간 동안 열처리하였을 경우의 X-선 회절 패턴이다. as-deposition 상태에서는 비정질 상태로 있다가 400 $^{\circ}C$ 부터 결정상의 피크를 나타내는데 이를 분석한 결과 bcc α -Fe의 (110)면의 피크였으며, 열처리 온도의 증가에 따른 이와 같은 결정구조의 변화는 Ag 첨가량의 변화에 관계없이 전 조성에서 유사하게 나타났다. 그리고 400 $^{\circ}C$ 까지는 bcc α -Fe 결정상 이외에 다른 결정상은 생성되지 않았지만, 500 $^{\circ}C$ 에서는 37° 부근에서 Ag 피크가 관찰되었다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x(x=3, 4, 5, 6 \text{ at.}\%)$ 박막들의 격자 상수와 결정립 크기의 변화를 나타내었는데, 400 $^{\circ}C$ 에서 생성된 bcc α -Fe의 결정립은 Ag가 첨가된 모든 조성에서 7 nm 정도의 크기를 나타내었고, Ag 첨가량이 많을수록 열처리 온도의 증가에 따른 결정립의 크기는 감소하였다. 또한, 격자 상수는 그림에서 보는 바와 같이 Ag 첨가량에 관계없이 열처리 온도가 증가함에 따라 계속 감소하여 600 $^{\circ}C$ 에서는 순수한 Fe의 격자 상수(0.28664 nm)[6]에 근접함을 알 수 있다. 이러한 결과는 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x(x=3, 4, 5, 6 \text{ at.}\%)$ 박막에서 bcc α -Fe 상이 평형농도 이상으로 Zr과 B을 고용하고 있다가 열처리 온도가 증가하면서 고용되어 있던 Zr과 B이 입계상으로 계속 이동됨을 의미한다.

열처리 온도를 더욱 증가시키면 bcc α -Fe의 격자 상수는 순 Fe와 같아질 것이며 입계상은 안정한 상들로 변태될 것이다. Suzuki 등이 보고한 FeZrBCu 연자성 합금[7]의 경우 500 $^{\circ}C$ 에서 bcc α -Fe가 생성되기 시작하여 650 $^{\circ}C$ 까지 단상의 bcc α -Fe만 생성된다고 보고하였다. 그러나 FeZrBAG 비정질 박막은 결정화가 400 $^{\circ}C$ 에서 일어나기 시작하므로 비고용 원소인 Ag가 bcc α -Fe의 결정 석출을 촉진시킴을 알 수 있다. 또한 FeZrBCu 합금에서는 550 $^{\circ}C$ ~650 $^{\circ}C$ 온도 범위에서 결정립 크기가 17 nm ~ 20 nm 정도이지만, FeZrBAG 박막에서는 600 $^{\circ}C$ 에서 결정립 크기가 11nm 이하로 FeZrBCu 박막보다 더 미세한 결정립을 가짐을 알 수 있다.

이는 FeZrB에 Ag를 첨가할 경우 bcc α -Fe의 결정 생성이 촉진되면서 결정립이 미세해짐을 의미한다. 그림 4에 기본조성인 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 비정질 합금 및 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x(x=3, 4, 5, 6 \text{ at.}\%)$ 비정질 합금을 각각의 온도에서 1시간 열처리하였을 경우, 직류 자기 특성 중 하나인 포화자화($4\pi M_s$)의 변화를 나타내었다. As-deposition 상태에서 Ag가 첨가되지 않은 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 비정질 합금은 0.8 T의 측정치를 나타내었지만, Ag가 3 at.%이상 첨가된 조성에서는 1 T 이

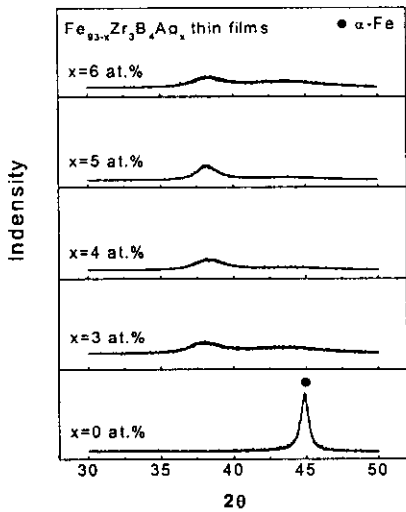


그림 1 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) thin films.

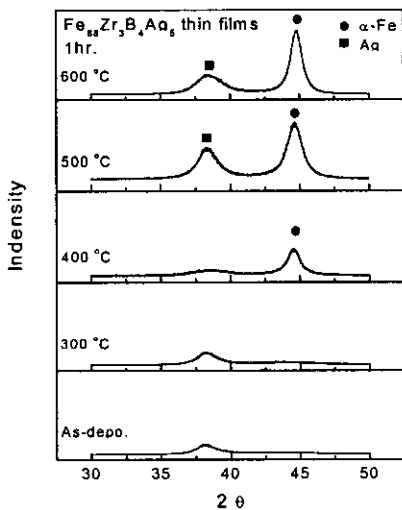


그림 2 열처리 온도에 따른 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns as a function of the annealing temperature for $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ thin film.

상의 측정치를 나타내었다. FeZrBCu 합금의 경우 비정질 상에서의 인바효과(invar effect)로 인해 비정질 상태에서 포화 자화가 0.5 T 이하의 낮은 값을 가지지만[8], FeZrB₄Ag 박막은 비정질 상태에서 1.4 T 이상의 높은 포화 자화값을 가지므로 인바 효과는 나타나지 않는다고 생각된다. 특히, $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 박막의 경우는 1.54 T의 높은 값을 나타내었다. 또한 300 °C 이상의 열처리 온도에서는 점차적으로 증가하여 500 °C에서 최대값을 나타내며, 600 °C까지 일정한 값을 나타내었다. 500 °C에서 4π Ms의 급격한 증가가 일어나는데, 이는 결정화에 의해 스핀 상호작용이 약한 비정질상에서 스핀 상호작용이 강한 α -Fe 결정상으로 변태가 일어났음을 의미한다. 이 결과는 앞의 XRD 분석 결과와 잘 일치한다. 기본조성인 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 비정질 합금의 경우, 600 °C에서 1시간 열처리하였을 때 1.4 T의 4π Ms 값을 나타내었다.

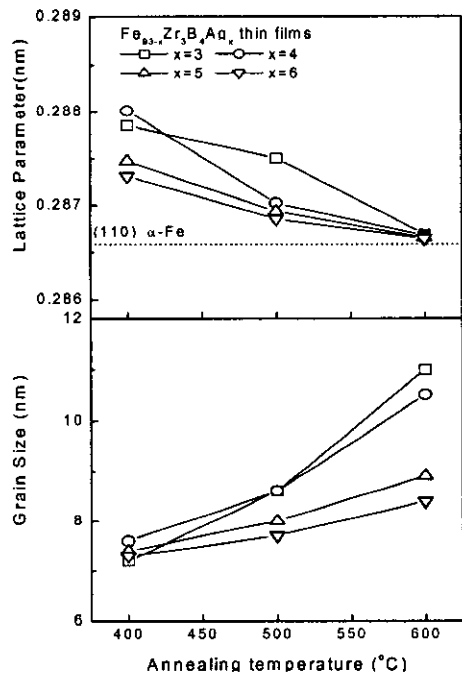


그림 3 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=3, 4, 5, 6$ at.%) 박막의 결정립 크기와 격자 상수 변화.

Fig. 3 Changes in the grain size and the lattice parameter as a function of the annealing temperature for amorphous $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=3, 4, 5, 6$ at.%) thin films.

그림 5는 기본조성인 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 박막 및 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=3, 4, 5, 6$ at.%) 비정질 박막의 열처리 온도에 따른 H_c 의 변화를 나타낸 것이다. $FeZrB_{Ag}$ 박막의 보자력의 경우 증착된 상태에서 1 Oe 이하로써, Ag가 첨가되지 않은 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 박막 (4.6 Oe)과 비교하여 매우 낮은 값을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력은 증가하다가 500 °C에서 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 500 °C에서 α -Fe의 나노 결정립(nanocrystalline)이 생성되었기 때문이라 생각된다. Herzer에 의하면 결정립의 크기가 강자성 교환길이(ferromagnetic exchange length)보다 작은 경우, 보자력은 결정립 크기의 6승에 비례한다고 하였다[9]. 따라서 600 °C에서의 보자력의 증가는 Herzer의 결과와 일치한다.

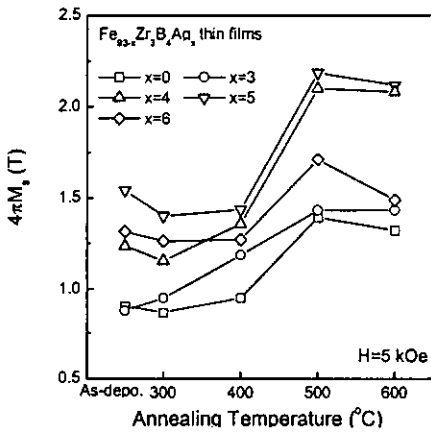


그림 4 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) 박막의 포화자화($4\pi M_s$) 변화.

Fig. 4 Changes in $4\pi M_s$ as a function of annealing temperature for amorphous $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) thin films.

그림 6은 50 MHz 영역, 0.2 mOe의 자장에서 $Fe_{93}Zr_3B_4$ 비정질 합금 및 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=3, 4, 5, 6$ at.%) 비정질 박막의 열처리 온도에 따른 투자율의 변화를 나타낸 것이다. 결정화가 되지 않은 400 °C 이하에서는 낮은 값을 보이다가 500 °C에서 최대값을 보인 후 감소하였다. 특히 $Fe_{93}Zr_3B_4Ag_5$ 비정질 박막을 500 °C에서 열처리한 경우 투자율이 50 MHz에서 5400으로 지금까지 보고된 $FeZrBCu$ 박막 (3200, 1MHz), $FeHfC$ 박막(5250, 1MHz), $CoZrRe$

박막(5000, 10MHz) 등[10]보다 높은 값을 가진다.

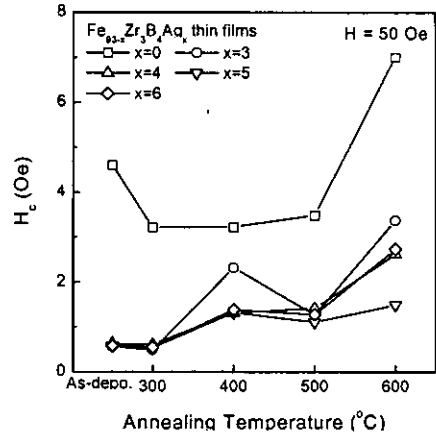


그림 5 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) 박막의 보자력(H_c) 변화.

Fig. 5 Changes in the H_c as a function of annealing temperature for amorphous $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) thin films.

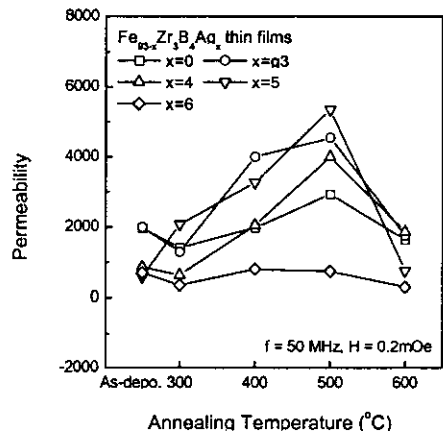


그림 6 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) 박막의 투자율(μ) 변화.

Fig. 6 Changes in the permeability(μ) at 50 MHz as a function of annealing temperature for amorphous $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ ($x=0, 3, 4, 5, 6$ at.%) thin films.

Herzer는 결정립 크기가 35 nm이하인 초미세 결정립 합금의 경우 투자율은 포화 자화의 2승에 비례하고, 결정립 크기의 6승에 반비례한다고 보고하였다[9]. 따라서 본 연구에서와 같이 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 비정질 박막을 500 °C에서 열처리한 경우 50 MHz에서 5400의 매우 높은 투자율을 나타낸 것은 결정립 크기가 8 nm 정도로 매우 미세하고, 포화 자화가 2.2 T로 매우 높고, 또한 비정질 상 + α -Fe cluster 구조로 인해 결정자기 이방성이 작고, 보자력이 작기 때문이라 추정하지만 확실하지 않아 추후 더 연구하여야 할 점이다.

그림 7은 연자기 특성이 가장 우수한 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 비정질 박막을 500 °C에서 열처리한 경우의 투자율-주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 투자율은 5400 이상의 높은 값을 가지고 100 MHz이상까지는 그 값이 유지되는 것으로 나타났다. 앞에서 밝힌 바와 같이 500 °C에서 8 nm 정도의 미세한 α -Fe cluster 생성으로 인해 자구가 미세화됨으로써 고주파에서 스핀 회전이 잘 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

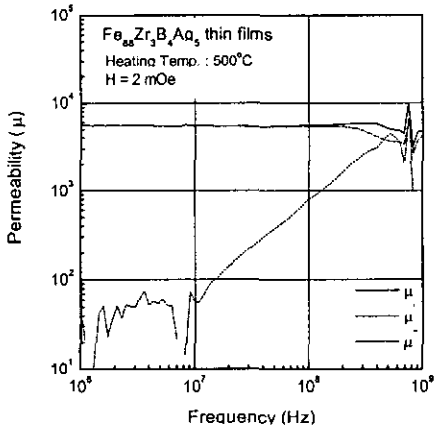


그림 7 500°C 열처리한 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 박막의 투자율-주파수 의존성.

Fig. 7 Changes in the permeability(μ , μ' , μ'') as a function of the frequency for $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ thin film annealed at 500 °C.

그림 8은 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ (x=3, 4, 5, 6 at.%) 비정질 합금의 열처리 온도에 따른 core loss(P_c)의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 손

실은 모든 조성에서 감소하다가 600 °C에서 증가하였다. 손실(P_c)은 자기이력 손실(P_h)과 와전류 손실(P_e)의 합으로 주어진다. 저주파 영역에서는 자력이동에 의한 자기이력 손실이 지배적이지만, 고주파 영역에서는 와전류 손실 항이 지배적이다[11]. Datta 등[11]은 Fe-B-Si-C계 비정질 합금에서 미세한 α -Fe를 비정질 기지에 약 5 vol.% 정도 석출시키면 이로 인해 자구가 미세화 되어 고주파 영역에서 총 손실에 지배적인 와전류 손실(eddy current loss)을 감소시켜 전체 손실이 감소된다고 보고하였다. 따라서 $FeZrBAg$ 박막에서도 미세한 α -Fe 석출에 의한 자구 미세화에 의해 손실이 상당히 감소하였다고 생각된다.

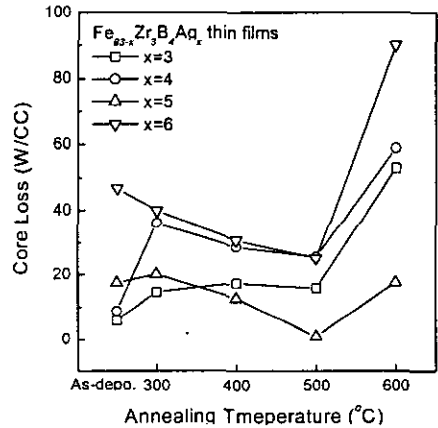


그림 8 열처리 온도에 따른 $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ (x=3, 4, 5, 6 at.%) 박막의 손실 변화.

Fig. 8 Changes in the core loss as a function of annealing temperature for amorphous $Fe_{93-x}Zr_3B_4Ag_x$ (x=3, 4, 5, 6 at.%) alloys.

그림 9는 500 °C에서 열처리를 행한 $Fe_{88}Zr_3B_4Ag_5$ 박막의 손실을 주파수 변화에 따라 나타내었다. 비교를 위해 최근 고주파 특성이 우수하다고 보고된 고저항 연자성 $FeAlO$ 박막과 Mn-Zn 페라이트의 손실 값을 나타내었다[12]. 본 연구에서 제조한 $FeZrBAg$ 연자성 박막은 전체적으로 손실이 상당히 낮은 값을 나타내며, 1 MHz에서는 손실이 0.7 W/cc로 고저항 $FeAlO$ 박막의 손실과 비교하여 1/20 정도로 매우 낮으며, Mn-Zn 페라이트보다도 낮은 특성을 나타낸다.

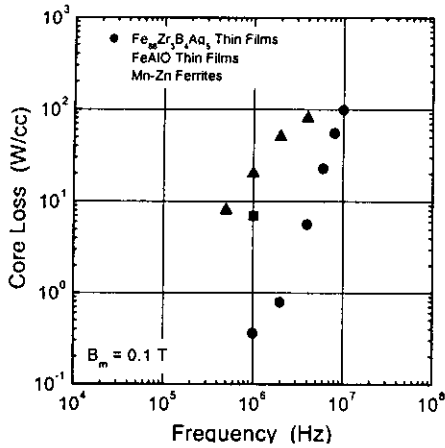


그림 9 500 °C 열처리한 Fe₈₈Zr₃B₄Ag₅ 박막의 주파수에 따른 손실 변화.

Fig. 9 Changes in the core loss as function of the frequency for amorphous Fe₈₈Zr₃B₄Ag₅ thin films at 500 °C.

4. 결론

Fe₈₈Zr₃B₄ 비정질 합금을 기본조성으로 하여 Fe와 비고용원소인 Ag를 0, 3, 4, 5, 6 at.% 첨가시킨 Fe_{93-x}Zr₃B₄Ag_x 비정질 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하였다. 또한 이들을 다양한 온도에서 1시간동안 열처리한 후 fan으로 냉각한 다음 자기적 특성 및 미세구조의 변화를 열처리 온도 및 Ag 첨가량에 따라 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기본조성인 Fe₉₃Zr₃B₄에 Ag를 3, 4, 5, 6 at.% 첨가시킨 결과, Ag가 첨가된 모든 조성에서 Ag가 첨가되지 않은 조성보다 특성이 뛰어났으며, 특히 Fe₈₈Zr₃B₄Ag₅ 비정질 박막의 경우, 가장 우수한 연자기 특성을 나타내었다.

(2) 모든 조성에서 500°C에서 1시간 열처리하였을 경우, 연자기 특성이 가장 우수하였으며, 임계온도 이상에서는 결정화로 인해 자기적 특성이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

(3) Fe₈₈Zr₃B₄Ag₅ 비정질 박막을 500°C에서 1시간 열처리하였을 때, 보자력은 1.1 Oe, 포화자화는 2.2 T, 투자율은 주파수 50 MHz대역에서 5400으로 우수한 연자기 특성을 나타냈다.

(4) Fe₈₈Zr₃B₄Ag₅ 비정질 박막의 손실은 1 MHz에서 0.7 W/cc로 매우 낮은 값을 가지며, 이는 초미세결정립의 형성으로 인한 투자율의 증가와 Ag 첨가에 의한 자구 미세화로 인해 와전류 손실이 감소하였기 때문이라 생각되며, 고주파 영역에서 우수한 연자기 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 4장의 본문이 들어가는 자리입니다.

참고 문헌

- [1] 김현식, 김병걸, 송재성, 오영우, 한국자기학회지, 5, 8(1995)
- [2] 김현식, 민복기, 송재성, 오영우, 한국전기전자재료학회논문지, 11(6), 486(1998)
- [3] 안동훈, 전기전자재료, Vol.11, No.12 (1998)
- [4] 민복기, 김현식, 송재성, 한국전기전자재료학회논문지, 12(9) 817~ 823 (1999)
- [5] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 99 (1967)
- [6] W. D. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys" Pergamon, Oxford, 625 (1964)
- [7] A. Makino, K.Suzuki, A. Inoue, T. Masumoto, Mat. Trans. JIM, 32(6) 551(1991)
- [8] 김현식, 김병걸, 송재성, 오영우, J. Appl. Phys., 77(10), 5298(1995)
- [9] G. Herzer : Mater. Sci. Engr., A133 (1991)
- [10] 한석희, "Co 및 Fe계 고포화자속밀도 연자성 박막 합금의 증착특성과 자기적 성질에 관한 연구", 박사학위논문, 서울대학교, 4(1993)
- [11] T. Kulik and T. Lisiecki : J. Magn. Mag. Mat., 109, 228 (1992)
- [12] M. Munakata, M. Yamaoka, M. Yagi, H. Shimada, 日本電氣學會 マグネティックス研究會, MAG- 98-17, 25 (1998)