

스퍼터링 방법에 의한 Fe-Ni 합금 박막의 집합조직

박용범* · 하창성* · 임태흥**

순천대학교 재료금속공학과, *(주)미래소재, **생산기술연구원
(논문접수일 : 2000년 10월 18일)

Textures of Fe-Ni Alloy Thin Films Fabricated by Sputtering Method

Y. B. Park,* C. S. Ha,* and T. H. Yim**

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

*Future Metal Co. Ltd. Kwangju 464-890, Korea

**Materials Process Technology R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-820, Korea

(Received October 18, 2000)

요 약

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 저탄소강 기관에 증착시킨 Fe-Ni계 합금 박막의 집합조직 발달을 조사하였다. Fe-Ni 합금 조성은 산업적 용도를 고려하여 인바합금(Invar alloy, Fe-36.5 wt%Ni)과 퍼멀로이(Permalloy, Fe-81 wt%Ni) 두 종류로 선택하였고, 증착시간을 변수로 제작하였다. 이들 합금 박막의 집합조직은 박막에서 전형적으로 나타나는 섬유집합조직(fibre texture)의 형태로 발달하였다. 인바합금 박막에서는 증착 초기에 $\langle 110 \rangle // ND$ 섬유집합조직이 발달하지만 증착시간이 증가함에 따라 $\langle 210 \rangle // ND$ 섬유집합조직으로 변화하였다. 퍼멀로이 박막은 증착초기에 $\langle 221 \rangle // ND + \langle 311 \rangle // ND$ 의 혼합 집합조직을 나타내며 증착시간의 증가와 함께 $\langle 210 \rangle // ND$ 섬유집합조직으로 변화하였다. 이러한 집합조직의 변화를 박막의 미세조직의 진화와의 연관성이란 측면에서 고찰하였다.

Abstract

The evolution of textures in Fe-Ni alloy thin films fabricated by PVD using a sputtering method was investigated with parameters such as deposition time and chemical composition. The textures of the as-deposited films were characterized by fibre-type. In Invar alloy(Fe-36.5 wt%Ni) thin film, the $\langle 110 \rangle // ND$ fibre texture as a starting component changed to the $\langle 210 \rangle // ND$ fibre texture with increasing deposition time. In Permalloy(Fe-81 wt%Ni) thin film, a mixture of the $\langle 221 \rangle // ND$ and $\langle 311 \rangle // ND$ fibres developed at the early stage of deposition, and then transformed to the $\langle 210 \rangle // ND$ fibre with increasing deposition time. These texture changes were discussed in terms of relationship with the microstructural evolution of the films.

1. 서 론

철-니켈(Fe-Ni)계 합금은 조성에 따라 열기계적(thermomechanical), 열화학적(thermochemical)으로 특

이한 거동을 하는 것으로 알려져 있다 [1]. 합금 조성을 적절히 선택함으로써, 낮은 열팽창특성을 이용한 계측용 표준시편, 고투자율과 저보자력 특성을 이용한 연자성 재료, 액화천연가스의 수송 및 저

장용기, 그리고 지지계 차폐용 소재(inner shield) 등 각종 전자기 소자에 매우 다양하게 이용되고 있다 [2]. 예를 들어 36.5 wt%Ni를 함유하는 Fe-Ni 합금은 열팽창계수가 아주 낮은 값(약 $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)을 나타내기 때문에 불변강 혹은 '인바(Invar)'라는 명칭으로 더욱 잘 알려져 있다 [3]. Ni함량이 증가하면 자기적 특성이 향상되는데, 퍼멀로이로 알려진 Fe-81 wt%Ni 합금은 탁월한 연자성 특성(soft magnetic properties)을 나타내기 때문에 산업적으로 널리 응용되고 있다. 이러한 응용의 확대와 더불어 Fe-Ni계 합금의 열적, 기계적, 자기적 특성들에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 이 합금계의 물성에 대한 근본적인 해석을 위해 다양한 모델들이 제시되고 있다 [4-8].

일반적으로 박막의 성질은 박막의 미세조직 발달에 의해 커다란 변화를 나타내며, 박막의 미세조직 발달은 결정립의 배열상태, 즉 집합조직에 의해 지배적으로 영향을 받는다 [9]. 따라서 박막형성 과정에서 집합조직의 진화과정을 제어함으로써 요구되는 특성을 갖는 박막의 미세조직을 얻을 수 있다. 그러나 박막의 집합조직은 공정변수에 따라 다양하게 변화할 뿐만 아니라 그 측정의 어려움으로 인해 체계적인 연구가 이루어지고 있지 못하며, 정성적 차원에서 미세조직과의 상관관계가 설명되는 수준이다 [10].

본 연구에서는 박막 제조방법 중의 하나인 라디오 주파수(radio frequency, RF) 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 저탄소강 기판에 Fe-Ni계 합금을 성장시키면서 집합조직의 발달을 조사하였다. 합금 조성은 실제적인 응용을 고려하여 인바 합금과 퍼멀로이 합금을 선택하였으며, 증착시간을 변수로 하여 이들 합금박막의 집합조직과 미세조직의 진화과정을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 가장 대표적인 박막 제조방법 중의 하나인 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 저탄소강 기판에 Fe-Ni계 합금을 증착하였다. 기판은 Fe-0.002C-0.03Al-0.04Cr-0.008P-0.007S-0.04Ti(wt%)의 조성을 갖는 0.18 mm 두께의 저탄소강이다. 이 강판을 20 mm×20 mm의 크기로 절단한 후 수산화나트륨

Table 1 Summary of sputtering conditions employed for the fabrication of Fe-Ni alloy thin films on the low carbon steel substrate.

Parameters	Conditions
Substrate temperature	200°C
Working pressure	5×10^{-2} torr
Distance between target and substrate	60 mm
Sputtering gas	99.999% Ar
Gas flow	5 sccm
RF input power	120 W
Deposition time	150 min, 300 min

수용액을 사용하여 탈지하였다. 탈지 후 아세톤 용매를 사용하여 초음파 세척함으로써 시편의 전처리를 완료하였다. 타겟재료로는 Fe-36.5wt%Ni의 인바(Invar) 합금과 Fe-81 wt%Ni의 퍼멀로이(permalloy) 합금을 사용하였다. 본 연구를 위해 사용된 중요한 스퍼터링 공정변수들을 Table 1에 실었다.

스퍼터링 장치내의 기저압력이 10^{-6} torr 이하에 도달한 다음 아르곤 가스(99.999%)를 가스유량계(mass flow controller, MFC)를 통해 5sccm(std. cm^3/min)을 연속적으로 주입하여 작업중의 압력을 5×10^{-2} torr로 조절하였다. 기판의 온도는 열전대를 기판에 접촉하여 200°C로 일정하게 유지하였으며 플라즈마의 안정화를 위하여 10분간 타겟을 예비스퍼터링한 후 박막 증착을 실시하였고, 증착이 완료된 후 RF 전원 및 가스공급을 차단하고, 기판 가열부에 공급되는 전원을 차단하여 상온까지 냉각하였다.

증착된 박막의 상을 분석하기 위해 X-선 회절기(XRD)를 이용하였고, 이를 통하여 Fe-Ni 합금 박막의 생성 여부를 확인하였다. 증착된 박막의 두께와 미세조직은 α -step과 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 집합조직은 Co-K α 를 이용하여 {111}, {200} 그리고 {220} 극점도(pole figure)를 측정성한 후, 박막의 섬유집합조직을 잘 표현할 수 있도록 기판 수직방향(normal direction, ND)의 역극점도(inverse pole figure)를 계산하여 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 저탄소강 기판에 Fe-36.5 wt%Ni 합금을 Table 1에 주어진 조건으로 150분 동안 증착시킨 박

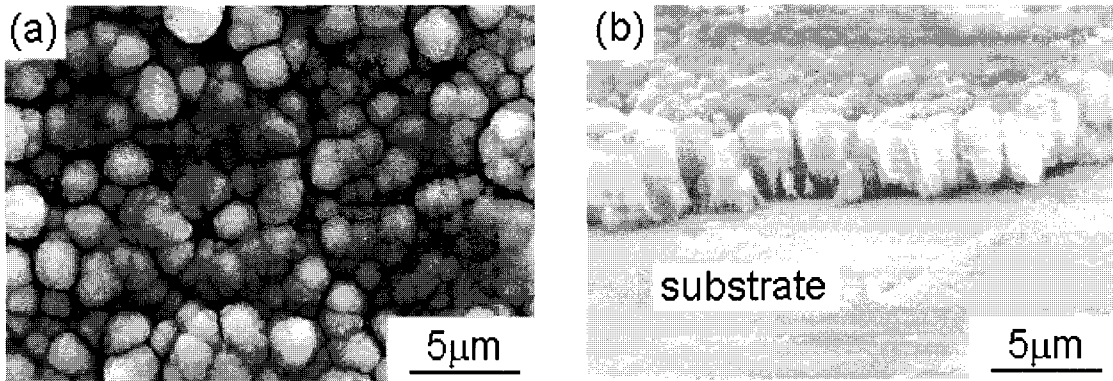


Fig. 1 SEM micrographs of the Fe-36.5 wt%Ni alloy thin film sputtered for 150 min under the processing conditions as given in Table 1: (a) Top view of the sample; (b) Crosssectional view of the sample.

막의 미세조직을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림 1(a)는 박막층의 표면을 보여주고 있으며 그림 1(b)는 박막의 결정성장 상태를 조사하기 위해 시험편의 단면을 관찰한 결과이다. 박막층의 두께는 약 3 µm 정도로 측정되었으며, 박막의 표면층을 구성하는 결정립은 0.5~2 µm 범위의 크기 분포를 나타내었다. 결정립의 형태는 기판 수직방향으로의 일차원적 성장 때문에 원주형(또는 원뿔형)을 이루고 있고, 결정립들은 치밀하지 못한 경계(voided boundaries)에 의해 분리되어 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 시편을 제작한 동일한 조건에서 300분 동안 증착시킨 코팅층을 관찰한 결과이다. 증착 두께는 약 8 µm 정도이며, 증착 초기에 관찰되는 원주형 결정립 형태는 보다 치밀한 조직으로 변화하는데, 이것은 입사되는 플라즈마 입자가 박막 표

면과 충돌할 때 발생하는 열이 증착시간이 증가함에 따라 축적되어 박막의 온도를 높이고, 이로 인해 박막층에서 원자확산이 활성화된 결과로 설명할 수 있다. Fig. 2에서는 치밀하지 못한 결정립계(voided boundaries)의 관찰빈도가 현저하게 감소하였다.

Fig. 3(a)는 Fig. 1의 시편(Fe-36.5 wt%Ni)의 집합조직의 발달을 시험편의 두께방향(plane normal direction, ND) 역극점으로 나타낸 것이다. 일반적으로 박막에서의 집합조직은 결정립의 일차원적 성장에 의해 섬유집합조직(fibre-type texture) 형태로 발달하는데 [11], Fig. 3(a)에서처럼 150분 동안 증착된 Fe-36.5 wt%Ni 합금 박막에서는 <110>//ND 섬유집합조직이 뚜렷하게 발달하고 있다. 본 연구에서 기판으로 사용된 저탄소강은 체심입방구조(b.c.c.)로 <111>//ND 집합조직이 지배적으로 발달하고 있고, Fe-Ni 인바합금은 먼

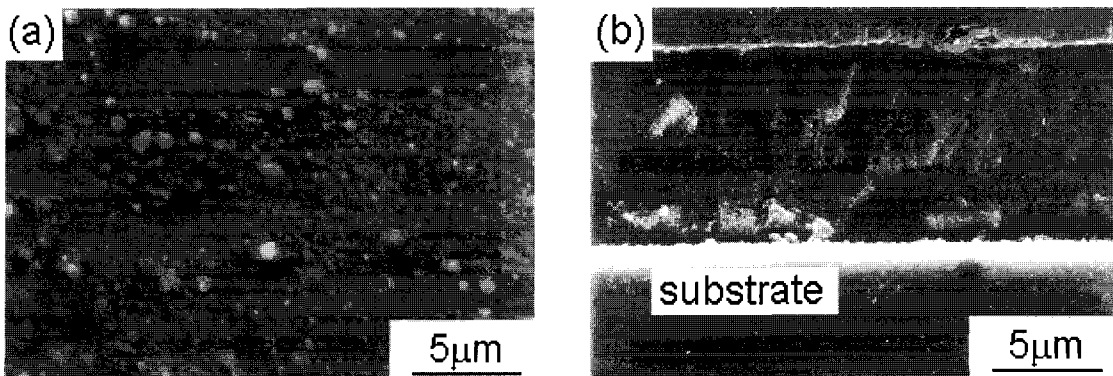


Fig. 2 SEM micrographs of the Fe-36.5 wt%Ni alloy thin film sputtered for 300 min under the processing conditions as given in Table 1: (a) Top view of the sample; (b) Crosssectional view of the sample.

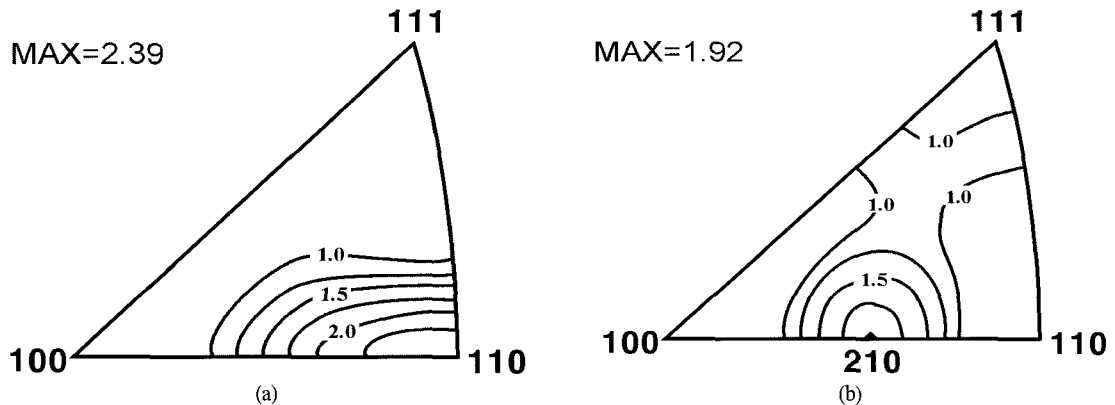


Fig. 3 ND inverse pole figures in Fe-36.5 wt%Ni alloy thin film after sputtering (a) for 150 min and (b) for 300 min.

심입방구조(f.c.c.)이기 때문에 {111}b.c.c.//{110}f.c.c. 관계가 형성된다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 기판-박막 사이의 방위관계는 b.c.c. 단결정 기판위에 f.c.c. 단결정을 성장시켰을 때의 이론적인 방위관계 [12]와는 상충하는 결과이다. 실제로, 다결정체 기판과 다결정체 박막 사이의 방위관계에 대해서는 확립된 이론이 없으며, 공정조건, 표면에너지, 계면에너지 등의 영향에 따라 방위 관계가 크게 변화할 수 있다 [13].

Fig. 3(b)는 인바합금 박막을 300분 동안 증착시켰을 때 <210>//ND 섬유 집합조직이 발달하는 것을 보여준다. 따라서 Fig. 3(a)와 3(b)를 비교할 때, 인바합금 박막에서는 증착시간이 길어짐에 따라 <110>//ND 섬유집합조직이 <210>//ND 섬유집합조직으로 바뀐다는 것을 알 수 있다. <110>//ND 초기집합조직이 잔류하는 상태에서 그 위에 <210>//ND 집합조직이 계속해서 성장한 결과로 볼 수도 있으나, Fig. 3(b)에서처럼 기판의 {111} 집합조직성분은 관찰됨에도 불구하고, 증착초기에 코팅층에서 뚜렷하게 발달했던 {110} 성분이 관찰되지 않는 것으로 보아, 증착 과정에서 집합조직의 전면적인 변화가 일어난 것으로 판단된다.

최근, Li, Czerwinski 그리고 Szpunar[14]는 전기도금한 Fe-Ni 합금에서 표면에너지가 도금층의 방위에 미치는 영향을 조사하였다. 그들의 계산에 따르면, 표면에너지는 {111}에서 가장 낮고 {100}, {110}, {311}, {221} 순서로 증가한다. 그리고 {210}에서 가장 높은 값을 나타낸다. 증착조건이 평형(equilibrium)상태에

가까우면 표면에너지가 낮은 방위의 결정립이 성장하고, 평형에서 멀어질수록 표면에너지가 높은 방위의 결정립이 성장하는 것으로 보고하고 있다 [14]. 따라서 Fig. 3(a)에서와 같이 Fe-Ni 합금 박막에서 <110>//ND 집합조직이 형성된 것은 그 증착조건이 평형상태에서 비교적 조금 떨어져 있다는 것을 의미한다. Fig. 1에서 관찰되는 원주형 결정립이 <110>//ND 섬유집합조직 성분에 해당하는 것으로 볼 수 있다. 증착시간이 길어짐에 따라 플라즈마 입자와 박막 표면의 충돌에 의한 열에너지가 축적되어 박막층의 온도를 상승시키고, 이로 인해 증착 조건이 상온에서의 집합조직 형성을 기준으로 할 때, 열역학적 평형에서 더욱 멀어지면 표면에너지가 아주 큰 방위의 결정립, 즉 {210} 방위가 성장할 수 있다. 축적된 열에너지에 의해 박막층에서 활성화된 원자의 이동이, 증착초기에 지배적인 <110>//ND 집합조직을 <210>//ND 집합조직으로 변화시키는 데 기여하면서 Fig. 2에서처럼 치밀한 미세조직으로 진화시킨다고 볼 수 있다.

퍼멀로이(Fe-81 wt%Ni) 박막의 증착시간에 따른 미세조직의 진화는 인바합금 박막과, 세세한 부분에서는 차이를 나타내지만, 대체로 유사한 것으로 관찰되었다. 그러나 인바합금 박막을 제조한 동일한 조건에서 증착시킨 퍼멀로이 박막의 초기 집합조직은 큰 차이를 나타내었다. Fig. 4(a)의 역극점도에서 보는 것처럼 150분 동안 증착된 퍼멀로이 박막은 <221>//ND+<311>//ND의 혼합 섬유집합조직으로 구성되어 있다. Li 등 [14]의 계산에 따르면, {221}과

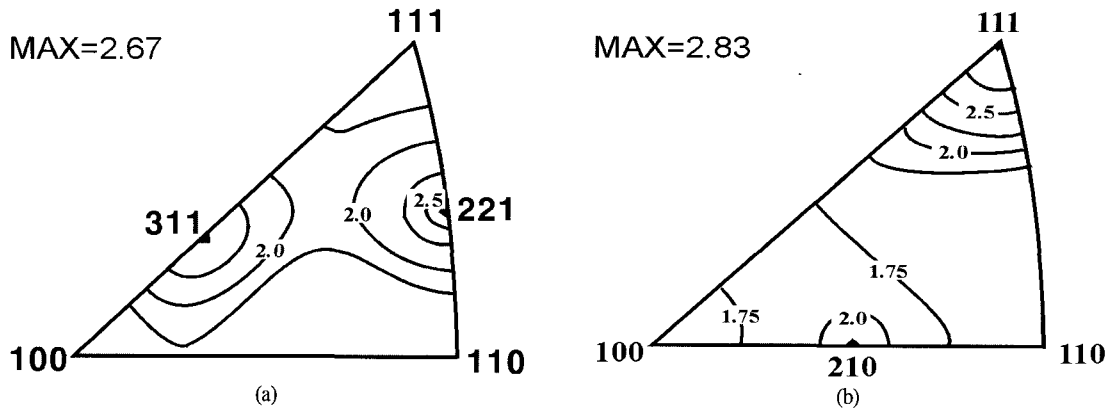


Fig. 4 ND inverse pole figures in Fe-81 wt%Ni alloy thin film after sputtering (a) for 150 min and (b) for 300 min.

{311} 방위의 결정립은 {110} 방위의 결정립보다 높은 표면에너지를 가진다. 따라서 Table 1의 제조 조건에 의한 퍼멀로이의 증착은 열역학적으로 비교적 높은 불안정 상태에서 이루어지는 것으로 볼 수 있다. 그러나 300분 동안 증착한 퍼멀로이 박막에서는 Fig. 4(b)에서처럼 <210>//ND 섬유집합조직이 발달하고 있다. 여기서 {111} 방위 성분의 출현은 기판으로 사용한 저탄소강의 주요 집합조직성분인 {111}의 중첩영향을 받은 것으로 판단된다. 따라서, 증착시간이 증가하면 표면에너지가 높은 <210>//ND 집합조직이 나타나는 것은 Fe-Ni계 합금박막에서 공통적인 현상으로 볼 수 있다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 제작한 Fe-Ni계 합금박막에서 집합조직의 발달을 조사하고, 미세조직의 진화과정과의 관련성 측면에서 고찰하였다. 인바합금 (Fe-36.5 wt%Ni) 박막의 경우 증착 초기에 <110>//ND 섬유집합조직이 발달하였으며 증착시간이 증가함에 따라 <210>//ND 섬유집합조직으로 변화하였다. Fe-81 wt%Ni 조성의 퍼멀로이 박막에서는 증착 초기에 나타나는 <221>//ND+<311>//ND의 혼합 집합조직은 증착시간이 증가함에 따라 <210>//ND 섬유집합조직으로 발달하였다. 이러한 집합조직의 변화는, 원주형 결정립들이 치밀한 미세조직으로 진화하는 것과 밀접한 관계가 있는데, 표면에너지의 방위 의존성을 이용하여 설명할 수 있었다.

후 기

이 논문은 한국학술진흥재단의 연구비 지원과 1999년도 순천대학교 공과대학 학술재단의 일부 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] A. Chamberod, J. Laugier and J. M. Penissen, *J. Mag. Mag. Mater.* **10**, 139 (1979).
- [2] M. R. Gallas, L. Amaral and J. M. H. da Jornada, *J. Appl. Phys.* **70**, 131 (1991).
- [3] S. Chikazumi, *J. Mag. Mag. Mater.* **10**, 113 (1979).
- [4] I. A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Soderlind, H. L. Skriver and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **51**, 1058 (1995).
- [5] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G. G. Reddy, *Phys. Rev. B* **52**, 188 (1995).
- [6] F. Ono, H. Maeta and L. Bang, *J. Mag. Mag. Mater.* **140-144**, 247 (1995).
- [7] E. P. Wohlfarth, *J. Mag. Mag. Mater.* **10**, 120 (1979).
- [8] G. Dumpich, J. Kastner, U. Kirschbaum, H. Muhlbauer, J. Liang, T. Lubeck and E. F. Wassermann, *Phys. Rev. B* **46**, 9258 (1992).
- [9] D. B. Knorr, *Materials Sci. Forum* **157-162**, 1327 (1994).

- [10] J. A. Szpunar, *Proc. 11th Int. Conf. Texture on Materials*, Xian, p.1095 (1996).
- [11] H. Ottel, P. Klimanek, *Mat. Sci. Forum* **273-275**, 55 (1998).
- [12] H. J. Fukuda, Y. Gotoh, *Thin Solid films* **188**, 193 (1990).
- [13] J. Pelleg, L. Z. Zerlin and S. Lungo, *Thin Solid Films* **197**, 117(1991).
- [14] H. Li, F. Czerwinski and J. A. Szpunar, *Nanostructured Mater.* **9**, 673 (1997).