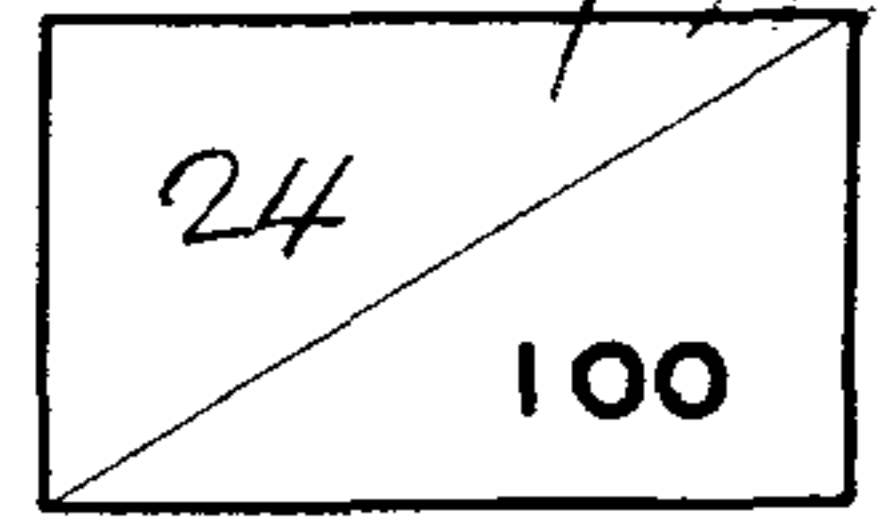


제 2 차년도  
연차보고서

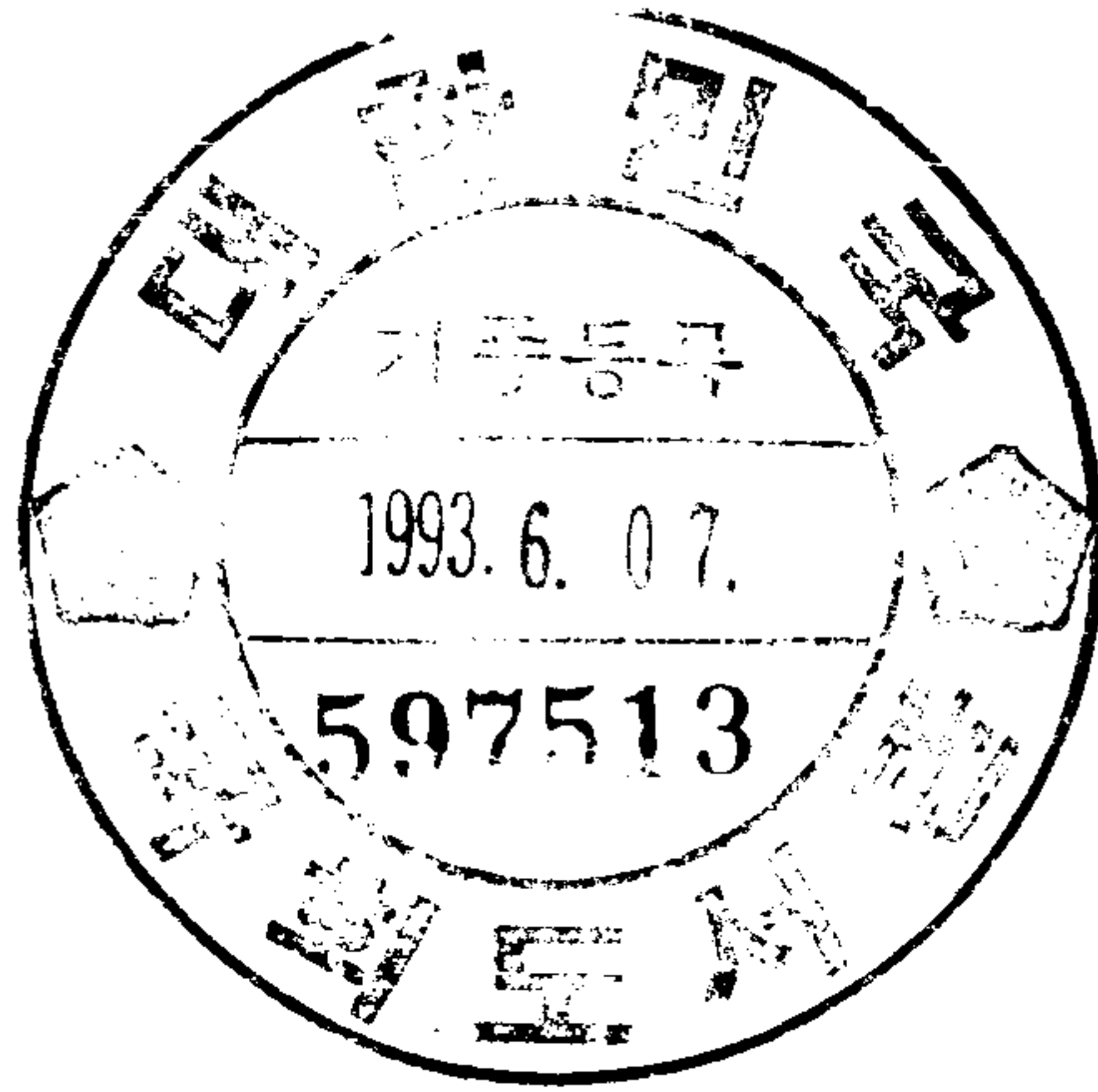


## 구조제어 자성재료 기술 연구

A Study on Structurally Modulated Magnetic Alloys

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처



# 요 약 문

## I. 제 목

구조제어 자성재료 기술연구

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 고평화자속밀도, 고투자율의 신연자성 합금 박대의 개발
2. 고평화자속밀도, 고투자율의 신연자성 합금 박막의 개발
3. 초미세 결정립 조직을 갖는 신연자성 합금의 실용상 주요한 인자인 유도자기 이방성의 형성과 제어를 통하여 자기적 특성 향상 및 그 원인 규명
4. Fe-Hf-C-N계 고평화자속밀도 및 고투자율 박막 합금의 최적조성 조사 및 우수한 투자율이 얻어지는 원인 분석

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1. Fe-(Zr,Nb)-B-(Cu)계 초미세 결정 연자성 박대 합금
  - (1) Fe-Zr-B계 박대형 합금에서 결정화 전의 초기 상분리가 결정화 이후 미세조직에 미치는 영향
  - (2)  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금에서 자장중 열처리가 자기적 특성에 미치는 영향
  - (3)  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금에서 열처리 후 냉각속도가 자기적 특성에 미치는 영향

- (4)  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금의 disaccommodation 거동에 관한 연구
- (5) Fe-B-Nb-(Cu)계 합금에서 우수한 연자기적 특성이 얻어지는 최적조성 조사

## 2. Fe계 초미세 결정 연자성 박막 합금

- (1) 스파터링에 의한 Fe-Hf-C-N 연자성 박막제조
- (2) 제조조건에 따른 박막의 증착특성 고찰
- (3) Fe-Hf-C-N 초미세 결정박막의 열처리가 미세조직 및 자기적 특성에 미치는 영향 조사
- (4) Fe-Hf-C-N 초미세 결정박막의 연자성 기구 제시

## IV. 연구개발 결과

1. 액체 급냉법으로 제작한 Fe-Zr-B계 비정질 합금의 결정화 거동과,  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 합금에서 자장 열처리효과, 열처리후 냉각속도 효과, disaccommodation 거동 및 Fe-B-Nb-(Cu)계 에서 우수한 자기적 특성이 얻어지는 최적 조성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $X=2,4,6,8$ ) 비정질합금의 결정화 전후에서의 미세조직을 투과전자현미경으로 조사한 결과 조사한 전 조성에서 비정질 단상구조를 가지면서 상분리 현상이 관찰되었다.  $X=2, 4$ 의 낮은 보론 조성에서는 결정화 이전에서 전형적인 스피노달 분해 형상을 보여주는 반면에,  $X=8$ 에서는 상분리 패턴이 독립된 결정립 형상으로 관찰된다. 이러한 비정질 영역에서 상분리 형상의 차이가 결정화 이후 미세조직의 변화에 한 원인이라고 생각된

다.

- (2) 리본 폭 방향으로 자장열처리한 결과 각형비가 열처리 온도를 증가시킴에 따라 급격히 감소하였는데, 이것은 이 조성의 초미세 합금에서도 유도자기 이방성이 형성될 수 있음을 의미한다.
  - (3) 냉각속도를 빠르게 하였을 때 투자율이 최대 40,000까지 얻어졌으며, 보자력 및 각형비 모두 서냉시보다 낮은 값을 보였다. 이러한 우수한 자기적 특성은 냉각속도를 빨리 함으로 인하여 국부적 유도자기이방성의 억제로서 설명될 수 있다. 냉각속도에 따라 disaccommodation(DA)의 크기를 조사한 결과 서냉한 것이 급냉한 것보다 낮았는데 이것은 서냉시 이미 형성된 국부적 유도자기 이방성에 기인한 자구안정화 때문이라고 생각된다.
  - (4) 이 재료에서 펄스법으로 DA의 열처리 온도 의존성을 조사한 결과 DA가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 최적 열처리 온도에서 6 % 정도를 나타내었다. 열처리 온도에 따른 DA의 감소거동과 잔류비정질상의 분율감소를 조사한 결과 잘 일치하였으므로 이 재료에서의 DA의 발생원인은 잔류비정질상에서 Fe-B의 재분포에 기인하는 것으로 생각된다.
  - (5) Fe-B-Nb-(Cu)계 초미세 결정합금의 연자기특성을 조사한 결과 3원계와 4원계의 최적 조성은 각각  $Fe_{84}B_9Nb_7$  및  $Fe_{83}B_9Nb_7Cu_1$  이다. 650℃, 1시간 열처리한 4원계  $Fe_{83}B_9Nb_7Cu_1$  합금리본의 연자기특성은  $\mu_{eff}=20200$ ,  $H_c=1.83$  A/m,  $B_{10}=1.46$  T로 3원계  $Fe_{84}B_9Nb_7$ 에 비해 크게 개선되었다. 이처럼 4원계에서의 특성개선은 Cu 첨가에 의해 약 10 nm 정도로 결정립이 미세화되었기 때문이다.
2. Ar+N<sub>2</sub> 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링에 의해 연자성과 열적안정성이 우수한 Fe-Hf-C-N 박막을 제조하였으며 이 박막의 자기적 특성과 미세

구조를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) Ar+N<sub>2</sub> 반응성 스퍼터링에 의해 Fe-Hf-C-N 박막을 제조하여 우수한 연자성 특성을 나타내는 새로운 조성범위를 발견하였다. 우수한 연자성을 나타내는 Fe-Hf-C-N계 박막의 조성범위는 Hf이 6~8 at.%이고 [C+N]/[Hf] 비는 1.5 정도로 나타났다. 이 Fe-Hf-C-N 박막은 기존의 Fe-Hf-C 이나 Fe-Hf-N 박막 보다 연자성 특성이 훨씬 우수한 것으로 밝혀졌다. 본 연구를 통해서 얻어진 가장 우수한 자기적 특성은 보자력 0.15 Oe, 실효투자율 8200, 포화자속밀도 17 kG이었다. 이 Fe-Hf-C-N 박막은 또한 열적안정성이 매우 우수한 것으로 나타났다. 700 °C 까지의 열처리 이후에도 보자력 0.3 Oe, 실효투자율 4000 정도의 값을 유지하였다.
- (2) 이 Fe-Hf-C-N계 박막합금은 증착된 상태에서 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 비정질에서 비정질과 결정질의 혼상을 거쳐 다시 비정질 상태로 변화하였다. 이 중에서 비정질과 결정질의 혼상을 열처리하였을 경우 가장 우수한 연자성을 나타내었으며 투과전자현미경에 의해 구조를 분석한 결과, 이 박막은 약 6 nm의 크기를 갖는  $\alpha$ -Fe 상과 2 nm 이하의 크기를 갖는 Hf(C,N) 석출물의 2상 구조로 이루어져 있었다. 이러한 미세하게 분산된 석출물과 미세한 결정립을 갖는 구조가 우수한 연자성 및 열적안정성을 나타내는 주요 인자중의 하나로 판단된다.



# SUMMARY

## I. Title

A Study on Structurally Modulated Magnetic Alloys

## II. Objectives and Significance

1. Development of new soft magnetic alloy ribbons with high magnetic flux density and high permeability.
2. Development of new soft magnetic thin films with high magnetic flux density and high permeability.
3. Improvement of soft magnetic properties of nanocrystalline alloy ribbons through proper control of induced magnetic anisotropy, which is from the practical point of view one of the most important factors in determining soft magnetic properties.
4. Determination of optimum alloy composition of Fe-Hf-C-N soft magnetic thin films which exhibit high magnetic flux density and high permeability.

## III. Contents and Scope

### 1. Fe-(Zr,Nb)-B-(Cu) Nanocrystalline Soft Magnetic Ribbons

- (1) Effects of initial phase separation before crystallization on the

microstructure of crystallized Fe-Zr-B based alloy ribbons

- (2) Effects of magnetic field annealing on the magnetic properties of a nanocrystalline  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloy ribbon.
- (3) Effects of cooling rate immediately after annealing on the magnetic properties of a nanocrystalline  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloy ribbon.
- (4) Disaccommodation behavior of a nanocrystalline  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloy ribbon.
- (5) Determination of optimum composition of Fe-B-Nb-(Cu) based soft magnetic alloy ribbons.

## 2. Fe-Based Nanocrystalline Soft Magnetic Thin Films

- (1) Fabrication of Fe-Hf-C-N soft magnetic thin films by sputtering
- (2) Effects of sputtering conditions on the physical and magnetic properties of thin films.
- (3) Effects of heat treatment on the microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Hf-C-N films.
- (4) Soft magnetic mechanism of nanocrystalline Fe-Hf-C-N films.

## IV. Results

### 1. A Study on Fe-(Zr,Nb)-B-(Cu) base soft magnetic alloy ribbons with ultrafine grain structure

- (1) The microstructure of amorphous  $\text{Fe}_{83-x}\text{Zr}_7\text{B}_x$  (X=2,4,6,8) alloy ribbons both before and after crystallization was investigated by TEM. Before



crystallization the phase separation was observed for all the compositions, although the crystal structure is still amorphous. The phase separation pattern, however, is slightly different depending on composition; typical spinodal-like pattern was observed for the alloys with composition  $X=2$  and  $4$ , while isolated grain pattern was observed for the alloy with composition  $X=8$ . The difference in the phase separation before crystallization is considered to affect the microstructure of the alloys after crystallization.

- (2) When the alloy ribbons were annealed under magnetic field the direction of which is in the thickness direction, the remanence ratio decreased significantly with increasing annealing temperature. This indicates that the induced magnetic anisotropy can be formed in these nanocrystalline alloys.
- (3) Good soft magnetic properties of the permeability, coercivity and remanence ratio were achieved when the cooling rate immediately after annealing was high. (The maximum permeability achieved was 40,000.) The good magnetic properties can be explained by the suppression of local induced anisotropy when the cooling rate is high. The intensity of disaccommodation was observed to be low when the cooling rate is low. This may be due to the domain wall stabilization which results from the local induced anisotropy formed during slow cooling.
- (4) From the results for the annealing temperature dependence of disaccommodation, we observed the existence of disaccommodation.

The intensity of disaccommodation of optimally annealed samples was found to 6 %. The intensity of disaccommodation increased with the fraction of amorphous phase present. This result suggests that the origin of disaccommodation is due to the atomic redistribution of Fe and B in the remaining amorphous phase.

- (5) The soft magnetic properties of Fe-B-Nb-(Cu) alloy system were investigated and the results are summarized as follows. The best soft magnetic properties were obtained at the composition of X=9 and Y=7 for  $Fe_{100-X-Y}B_XNb_Y$  alloy system, X=1 for  $Fe_{83-X}B_9Nb_7Cu_X$  alloy system. The detailed values of magnetic properties for the nanocrystalline  $Fe_{83-X}B_9Nb_7Cu_1$  alloy annealed at 650°C for 1 h are  $\mu_e=20,200$ ,  $H_c=1.83$  A/m, and  $B_{10}=1.46$  T. These good magnetic properties are confirmed to be due to the size of bcc-Fe crystallites ( about 10 nm ).

## 2. A Study on Fe-Hf-C-N soft magnetic thin films with nanocrystalline structures

This study tries to investigate the sputtering conditions to fabricate nanocrystalline Fe-Hf-C-N thin films with high permeability and good thermal stability by rf magnetron sputtering apparatus. The detailed results are as follows :

- (1) We could fabricate nanocrystalline Fe-Hf-C-N soft magnetic thin films by reactive sputtering in Ar + N<sub>2</sub> plasma. The films annealed at 550

- ℃ exhibited high  $\mu_{eff}$  of 8200 and  $4\pi M_s$  of about 17 kG in the composition range where the Hf content is 6~8 at% and the ratio of [C+N]/[Hf] is around 1.5. The films with  $P_{N_2}$  ranging 2~5% show excellent thermal stability,  $H_c$  being less than 0.3 Oe and  $\mu_{eff}$  being 4000 for the films annealed up to 700 ℃.
- (2) The as-deposited films having phases of amorphous and bcc  $\alpha$ -Fe or near fully crystalline  $\alpha$ -Fe phase showed excellent soft magnetic properties upon annealing. The fine grained  $\alpha$ -Fe structure, together with finely dispersed Hf(C,N) precipitates which formed at an early stage of crystallization is considered to be one of the main factors for the excellent magnetic properties and thermal stability.

여 백

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	17
References .....	19
Chapter 2. Fe-based soft magnetic Alloy Ribbons with Nanocrystalline	
Structures .....	20
References .....	87
Chapter 3. Fe-based Soft Magnetic Thin Films with Nanocrystalline	
Structures .....	89
References .....	121



여 백

## 목 차

제 1 장 서 론 .....	17
참 고 문 헌 .....	19
제 2 장 Fe계 초미세 결정 연자성 박대 합금연구 .....	20
제 1 절 서 언 .....	20
제 2 절 실험방법 .....	21
1. 원료금속의 용해 .....	21
2. 비정질 합금 리본의 제조 .....	21
3. 비정질 합금의 열처리 .....	23
4. 특성 측정 방법 .....	24
제 3 절 실험 결과 및 고찰 .....	31
1. Fe-Zr-B계 박대형 합금에서 결정화 전의 초기 상분리가 결정화 이후 미세조직에 미치는 영향 .....	31
2. Fe <sub>88</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> 초미세 결정합금에서 자장중 열처리가 자기적 특성에 미치는 영향 .....	41
3. Fe <sub>88</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> 초미세 결정합금에서 열처리 후 냉각속도가 자기적 특성에 미치는 영향 .....	48
4. Fe <sub>88</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> 초미세 결정합금의 disaccommodation 거동 .....	55
5. Fe-B-Nb-(Cu)계 초미세 결정합금의 자기적 특성 .....	66
제 4 절 결 론 .....	85
참 고 문 헌 .....	87

제 3 장 Fe계 연자성 박막 합금연구 .....	89
제 1 절 서 언 .....	89
제 2 절 실험방법 .....	94
1. 스파터링 및 열처리 실험 .....	94
2. 박막의 물성분석 및 특성평가 .....	97
제 3 절 실험결과 및 고찰 .....	98
1. Fe-Hf-C-N계 박막에서 박막 증착특성의 변화 .....	98
2. Fe-Hf-C-N계 박막에서 조성에 따른 자기적 성질의 변화 .....	101
3. Fe-Hf-C-N계 박막의 미세구조와 결정화거동 .....	104
4. Fe-Hf-C-N계 박막의 열적 안정성 .....	112
5. Fe-Hf-C-N계 박막의 연자성 기구 고찰 .....	114
제 4 절 결 론 .....	120
참 고 문 헌 .....	121

## 제 1 장 서 론

인덕터, 리액터 및 자기헤드재료 등에 주로 사용되는 연자성재료는 근래 소형 경량화와 고 효율화, 오디오 및 비디오 장치의 고 화질화와 고 음질화, 그리고 컴퓨터 외부 기억장치의 대용량화등의 요구에 따라 보다 고성능화가 추구하고 있다. 이때 통상의 자기코어의 경우 소형 경량화를 위해서는 고주파수 대역에서의 연자성특성 개선에 사용주파수를 올리는 방법이 적용되든지 또는 재료 자체의 포화자속밀도를 증가시키는 방향이 추구하고 있으며, 또 자기헤드로서 사용할 경우보다 포화자속밀도가 높으면서 동시에 투자율이 높고 보자력이 작은 재료가 요구된다. 지금까지 주로 사용되어 오고 있는 대표적인 연자성체로는 규소강, 퍼멀로이, 비정질 금속 및 페라이트 등이 있으나 규소강의 경우 포화자속밀도는 2 T에 가까울 정도로 크나 주로 상용주파수 대역에서 사용되는 것으로서 고주파 특성이 대단히 좋지 않다. 퍼멀로이 또한 정적 연자기 특성은 극히 우수하나, 고주파 특성이 그리 좋지 않아 가령 가포화 리액터로서의 사용시 겨우 50 kHz 정도가 그 한계인 것으로 알려져 있다. 한편 페라이트는 절연체로서 고주파 특성은 대단히 우수하나 포화자속밀도가 0.4~5 T 정도에 지나지 않아 소형화에 제한이 따른다. 이에 비해 1970년대 이후 개발된 비정질 합금은 비교적 높은 포화자속밀도-저철손(Fe계), 고연자성-우수한 고주파 특성(Co계)을 가지고 있어, Co계의 경우 수백 kHz 대역에서 최적 특성을 발휘하고 있으며 고주파용 자심재료로서 그 용도가 빠르게 확대되고 있다.[1-3] 그러나 이와같이 고주파 특성이 우수한 Co계 비정질 합금도 포화자속밀도가 0.5~0.8 T에 지나지 않아 현재의 자기기록 매체의 고보자력화 경향에 비추어 보거나, 보다 현저한 자심의 소형화 효과를 얻기 위해서는 포화자속밀도가 더욱 커질 필요성이 있다.

장차 보다 더 큰 포화자속밀도를 가지는 연자성 재료를 개발한다고 하면

기본적으로는 Fe 또는 Fe계 결정상 합금이 그 대상이 될 수 밖에 없다. 그러나 종래의 실용화되어 있는 Fe 또는 Fe계 결정합금은 결정자기이방성이 커서 재료의 연자성화에 한계가 있어 왔다.

그런데 최근 비평형상 형성방법에 의해 제조된 Fe계 비정질합금을 결정화시켜 결정립 크기가 10~20 nm 이하의 bcc-Fe 상의 초미세 결정립 조직으로 변태하면 큰 포화자속밀도를 가짐과 동시에 영자기변형 특성이 나타나고 또 우수한 고주파 특성이 얻어지는 현상이 발견됨으로 인하여, 고기능성 연자성 재료 제조방법에 있어 하나의 새로운 지평이 열리게 되었다. 즉 Yoshizawa[4,5] 등은 Fe-Cu-Nb-Si-B계, Suzuki[6,7] 등은 Fe-Zr-B-Cu계 그리고 Hasegawa[8] 등은 Fe-(Hf,Zr)-C계에서 이러한 현상이 나타남을 보고 하였으며, 향후 이들 합금은 우수한 고주파자심 또는 자기헤드용 재료로서 사용 될 가능성이 커져가고 있으며, Fe-Cu-Nb-Si-B합금의 경우는 이미 실용화의 가정에 들어서고 있다. 그러나 전반적으로 이러한 Fe계 초미세 결정합금은 발견된지 3~4년 정도의 기간 밖에 경과하고 있지 않아 조성 변조에 의한 고기능성화, 기초 자기현상의 기구 및 특성제어, 미세조직 정밀제어 등 여러가지 분야에서 충분한 연구가 아직 이루어져 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 1.4 T 이상의 비교적 큰 포화자속밀도를 나타내는 Fe-Zr-B-Cu계 리본합금 및 Fe-Hf-C계 박막합금에서 조성 변조효과, 상변태 및 미세조직변화, 기초 자기특성을 비롯한 유도자기이방성 관련 물성 등을 조사하여 보다 우수한 고주파용 자기코어 및 자기헤드재료의 개발에 기여하고자 하였다.



## 참 고 문 헌

1. R. Boll, and H. Warlimont ; IEEE Trans., Mag., Mag-17 (1981) 3053
2. H. Warlimont ; Mater. Sci. Eng., 99 (1988) 1
3. 山内清隆 ; 機能材料 8月號 (1988) 62
4. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi ; J. Appl. Phys., 64 (1988) 6044
5. 吉澤克仁, 山内清隆 ; 日本金屬學會誌, 53 (1989) 241
6. K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto ; Mater. Trans. JIM, 31 (1990) 743
7. K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto ; Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 93
8. 長谷川直也, 齊藤正路 ; 日本應用磁氣學會誌, 14 2 (1990) 313

## 제 2 장 Fe계 초미세결정 연자성 박대합금 연구

### 제 1 절 서 언

1980년대 후반 Co계 비정질 합금의 높은 투자율에 버금가는 Fe-Si-B-Cu-Nb계 초미세 결정 합금이 Yoshizawa[1] 등에 의해 발표된 이래로 현재까지 다수의 Fe계 초미세 결정 연자성 합금이 보고되고 있으며, 그 대표적인 것이 Metal-Metal의 비정질합금을 기본으로 하고 고평화자속밀도를 갖는 Fe-(Zr, Hf, Nb)-B-Cu계[2-3] 이며, 또한 Sendust 조성을 기본으로 하는 저손실 Fe-Si-Al-Zr-B계[4] 등이다.

이러한 Fe계 초미세 결정합금은 열적 안전성, 고평화자속밀도, 고투자율 등의 장점으로 인해 응용 특성에서 경합재료인 비정질합금의 대체 재료로서 사용될 수 있으며 고주파용 변압기재료, 자기차폐 재료 등의 다방면에 걸쳐 그 응용성이 크게 기대되고 있다.

전 년도 연구에서는 이러한 초미세 결정합금 중 고평화자속밀도를 갖는 Fe-(Zr, B)-Cu계를 선택하여 제조방법을 확립하고, 우수한 연자기적 특성이 얻어지는 원인을 조사하였으며, 또한 조성변화에 따른 자기적 특성을 체계적으로 조사하였다. 이에 본 연구에서는 전 년도 연구결과를 기초로 하여 Fe-Zr-B계에서 B함량 변화 시 결정화 이후 미세조직이 불균일하며, 자기적 특성이 열화하는 원인을 규명하였고, 또한 전 년도 연구결과에서 최적조성으로 밝혀진  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금에서 실용상 중요한 인자인 유도자기이방성의 형성과 제어를 위하여 (1) 자장열처리 효과 (2) 열처리냉각속도 효과 (3) 초미세 결정합금의 disaccommodation 등의 실험을 수행하였다.

한편 전 년도 연구에서는 Fe-Zr-B-(Cu)계에서만 연구하였는데 Zr이 산화

성이 강하므로 산화를 억제시키면서 우수한 연자기적 특성이 얻어지는 조성을 조사하기 위하여 Zr을 Nb으로 대체한 Fe-Nb-B-(Cu)계를 선택하여 열처리 조건에 따른 최적 조성을 찾고자 하였다.

## 제 2 절 실험 방법

### 1. 원료금속의 용해

비정질 합금리본을 제조하기 위해 먼저 순도 99.9% 이상의 Fe, Cu 및 99.5% 이상의 Zr 과 B을 소정의 조성대로 평량한 후 진공아크용해로를 사용하여 모합금을 제조하였다. 원료 금속의 용해장치로는 진공유도 용해로와 진공 아크 용해로 등 여러가지가 있으나 본 실험에서는 고 융점 금속의 용해가 가능하고, 소량씩 용해가 간편한 진공 아크 용해법으로 모합금을 제조하였다. 진공 아크 방법으로 모합금을 제조할시 모합금의 조성이 불균일하게 될 경우가 있으므로 균질화하기 위하여 5회 이상 뒤집어 반복용해 하였다. 한편 용해시 모합금의 무게는 20 g으로 고정시켰다.

### 2. 비정질 합금 리본의 제조

그림 2-1은 본 실험실에서 보유한 비정질 합금 제조장치의 개략도이다. Fe-(Zr, Hf, Nb)등을 산화성이 강한 합금으로 대기중에서 비정질을 제조할시 시료의 산화로 인하여 깨끗한 리본을 제조할 수 없다. 그러므로 본 실험에서는 melt-spinner 자체가 챔버 내에 있어 진공 및 가스 분위기를 유지할 수 있는 분위기 중 melt-spinner를 사용하여 산화성이 강한 합금에서도 비정질을 제조

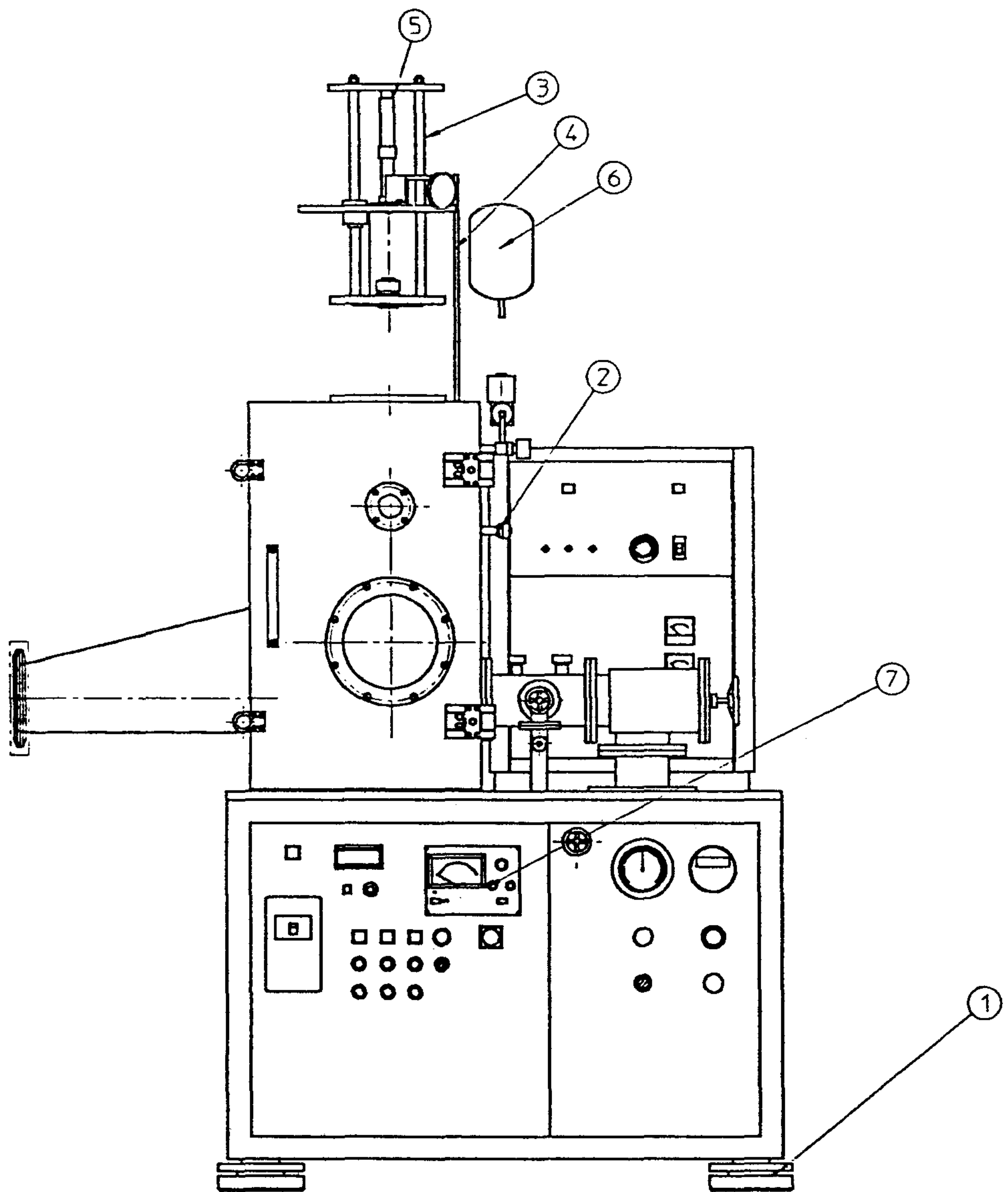


Fig. 2-1 Schematic diagram of apparatus used for manufacturing amorphous ribbons



할 수 있도록 하였다. 본 실험실에서 제작한 분위기중 melt-spinner의 최대 회전속도는 6000 rpm이며, Cu roll의 직경은 20 cm이다. 용해 하기전 chamber내의 압력을 20 Torr로 유지하였으며, 비정질 합금제조시 제조조건으로는 선속도 37.5~45 m/sec, 석영관의 노즐 크기는 0.3~0.5 mm, 분사압력은 1~1.5 kgf/cm<sup>2</sup>이며 일회 장입량은 4~5 g 이다.

한편 분위기중 melt-spinner의 power supply는 최대출력 5 kW, 주파수 400 kHz의 고주파 유도 용해로를 사용하였다. 위와 같은 제조 조건으로 제조한 Fe-(Zr,Nb)-B-(Cu)계 비정질 리본의 폭은 1-2 mm 내외 였으며 두께는 대략 20  $\mu$ m 전후였다.

### 3. 비정질 합금의 열처리

#### 가. 무 자장중 열처리

분위기중 비정질 제조장치를 사용하여 제조한 리본의 열처리는 외경 21 mm의 구리 보빈에 적정 길이 만큼 토로이드 형태로 리본을 감은후 석영관 속에 장입한 후 진공( $10^{-3}$  Torr)열처리 하였다. 열처리후 냉각은 적정 온도에서 열처리한 시료를 직접 석영관에서 꺼내지 않고 통상 시료가 들어 있는 석영관 자체를 물속에 넣어 급냉시키는 방법을 택하였다. 한편 냉각속도에 따른 자성특성과의 변화를 알기 위해서는 이러한 보통의 냉각방식과는 달리 냉각속도를 한층 증가시키기 위해 진공 열처리후 냉각하기전 석영튜브에 고순도 아르곤 가스를 주입하여 물속에 넣어 급냉하는 방법으로 하였다. 후자의 방식이 매질이 있으므로 전자의 방식보다 냉각속도가 빠를 것으로 판단되며, 산화도 방지 할 수있을 것으로 생각된다. 열처리에 사용된 열처리로의 열선은 유도 자기장이 발생하지 않도록 무유도 권선 방식으로 감았다. 그 이유로는 연자성 재료의 열처리시 열



선의 권선이 무유도 권선이 아니면 시료내에 유도자기 이방성이 발생하여 연자기 특성의 열화가 발생하기 때문이다.

#### 나. 자장중 열처리

리본 폭 방향으로 자장을 걸기 위하여서는 시료의 형상에 의한 반자장보다 큰 자계를 걸어야 하므로 외부에서 자장을 발생시킬 수 있는 장치가 별도로 있어야 한다. 본 실험실에서 구비한 자장발생 장치는 일본의 Tesla사의 것으로 일정한 자장이 발생할 수 있는 영역은 5 cm 이며 이때 걸리는 자장의 세기는 최대 2 kOe 이었다. 시료에 직접 동선을 감지 않으므로 사용한 보빈은 무자장시에 사용한 것과 동일한 구리 보빈을 사용하였다. 열처리시 가해진 자장은 1.6 kOe 였으며, 열처리 시간은 1시간였고, 열처리후 시료의 냉각은 진공중 수냉방식으로 하였다. 자장중 열처리 장치의 개략도를 그림 2-2 에 나타내었다.

### 4. 특성 측정 방법

#### 가. 비정질 형성 여부의 조사

제조된 리본의 비정질 형성 여부 및 결정화이후 상분해거동은 X-선 회절시험으로 조사하였다. 이때 회절시험에 사용된 X-선 장치는 Rigaku 2013A Model이며 측정조건은 Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation, scanning speed 2-4° /min, 2 $\theta$  = 30-90° 였다. 잔류비정질상을 조사하기 위해서는 Fe K $\alpha$  X선을 사용하여 스텝주사방식으로 실험하였다.

#### 나. X-선 회절방법에 의한 잔류비정질상의 분율 측정

리본계 철계 초미세 결정합금은 비정질 기지에서 결정화에 의하여 형성되

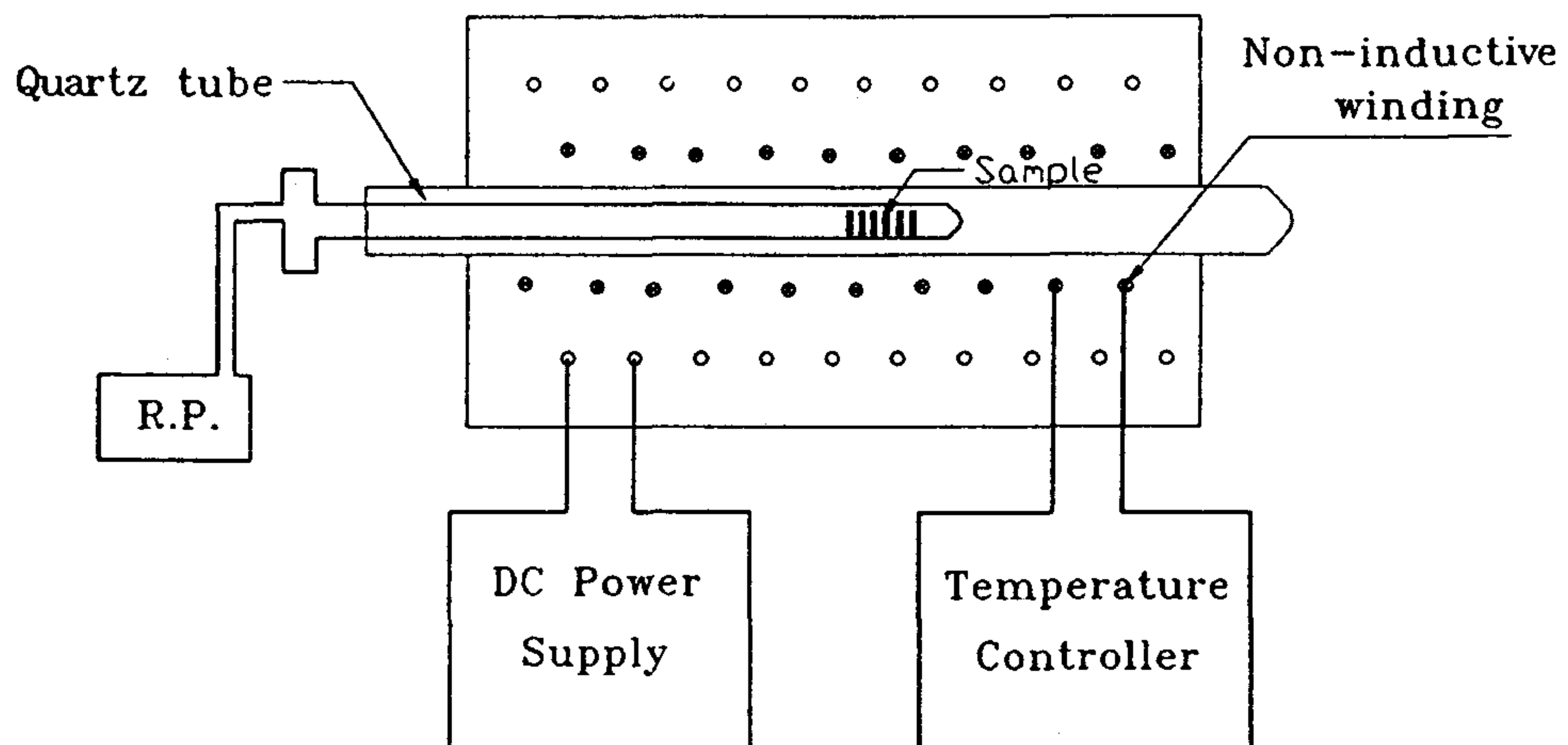


Fig. 2-2 Schematic diagram of magnetic annealing furnace

는 것이므로 적정 열처리 온도에서 나노 크기를 갖는 bcc-Fe상 및 잔류 비정질상의 이중구조를 가지고 있다. 초미세 결정합금 자기적 특성이 이러한 이중구조에 의해서 크게 변화하므로 본 연구에서는 X-선 분석에 의하여 이중구조를 갖는 상의 분율을 열처리 온도에 따른 정량적인 분석을 시도하였다. 실험방법으로는 Fe K<sub>α</sub>선( $\lambda=1.9373\text{\AA}$ )에 Graphite monochromator를 부착하여  $2\theta=25^\circ$ 에서  $125^\circ$ 까지 연속 주사법으로 각 시편의 전체적인 회절 패턴의 차이를 관찰하였다. 그 결과 각 시편의 피크로부터 피크의 형상이 열처리 온도에 따라서 다름을 관찰할 수 있었다. 이것을 근거로 강도가 가장 큰 것과 폭이 넓은 비정질 피크를 포괄하는 부분인  $2\theta=43-71^\circ$ 의 구간에서 monochromator를 사용하여 X-선 스텝 주사법으로 ( $0.2^\circ/200\text{sec}$ )정밀하게 측정하였으며 얻어진 실험곡선과 다음과 같은 식에 의하여 구한 계산식 곡선과 일치시켰다. 실험곡선의 fitting을 위하여 계산식의 날카로운 결정 피크에는 Lorentzian 곡선을 폭이 넓은 비정질 피크에는 Gaussian형 곡선을 사용하였다. 전체곡선에 대한 비정질 곡선의 면적비로부터 잔류비정질상의 분율을 구하였다.

계산에 사용된 식을 정리하면 다음과 같다

$$F(x) = AL(x) + BG(x)$$

L(x) : Lorentzian function

G(x) : Gaussian function

Lorentzian function : 결정질피크에 적용.

Gaussian function : 비정질피크에 적용.

$$f_{\text{meas}} = \int_x \frac{b}{1 + \frac{x^2}{a}} + \alpha \exp(-\beta(x-\gamma)^2) \cdot dx$$

$$f_{\text{cal}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{b}{1 + \frac{x_i^2}{a}} + \alpha \exp(-\beta(x_i - \gamma)^2) \right)$$

$$[f_{\text{meas}} - f_{\text{cal}}]^2 \Rightarrow \text{minimizing}$$

$$L = [f_{\text{meas}}(x) - \sum_{i=1}^n \left[ \frac{b}{1 + \frac{x_i^2}{a}} + \alpha \exp(-\beta(x_i - r)^2) \right] - b_g]^2$$

$$L(a, b, \alpha, \beta, \gamma, b_g) \Rightarrow \text{minimizing}$$

Used method : Hill - Climbing method

$a, \beta$  : Degree of divergence (분산정도)

$\alpha, b$  : Maximum Intensity

$\gamma$  : Crystal의 피크위치와 Amorphous 피크위치와의 차이

$b_g$  : Background

그림 2-3에는  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  합금을  $500^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴과 윗식에 의하여 분리 후 얻어진 곡선을 나타낸 것이다. 이 결과  $500^\circ\text{C}$  1 시간 열처리한 시편에서 잔류 비정질상의 함량이 30% 정도임을 확인할 수 있었다.

#### 다. 결정화 온도의 측정

각 비정질 합금의 결정화 온도 및 화합물의 석출 온도를 조사하기 위하여 시차열분석(DTA) 실험을 하였다. DTA 실험은 리본을 1~2 mm 크기로 자른 후 백금 도가니에 넣고 Ar 분위기 중에서 상온에서  $1000^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승

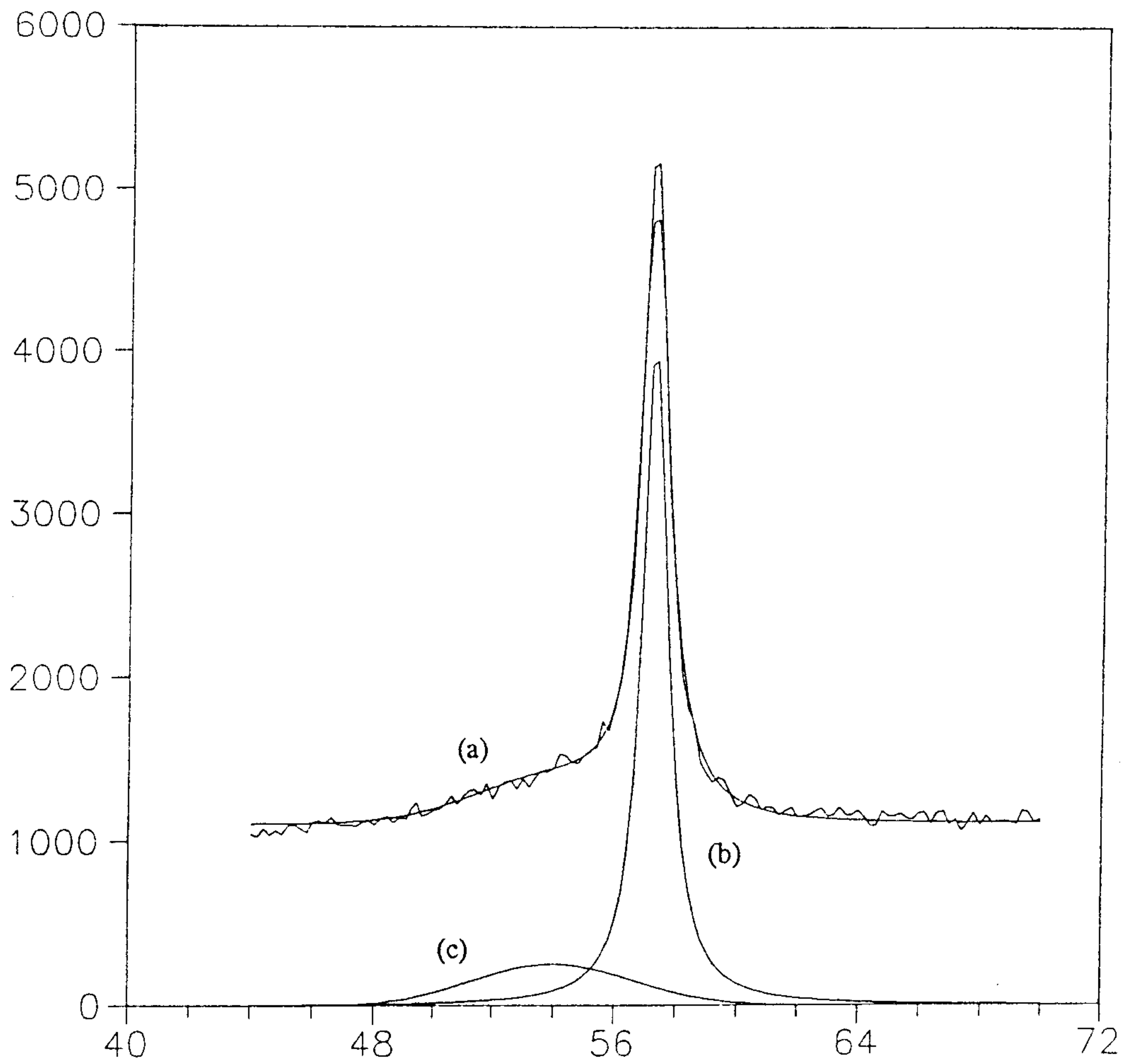


Fig. 2-3 X-ray diffraction pattern (a) and line fitting pattern of crystalline (b) and amorphous (c) peaks of the  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloy annealed at  $500^\circ\text{C}$  for 1 h



은 속도로 가열하였다. 열분석 실험에 사용한 장치는 PL Thermal Science DTA(PL,STA-1500)였다.

## 라. 자기 특성의 측정

### (1) 직류 자기 특성 시험

제조된 리본의 급냉상태 및 열처리 상태의 자기적 특성을 조사하기 위하여 토로이드 형태로 감은 시료에 대하여 직류자기 특성 시험을 하였다. 시료의 측정시 리본의 길이는 100 cm 로하였으며,이것을 직경 21 mm의 구리 보빈에 감은후 그 위에 에나멜 선으로 1차 및 2차 코일을 감았다.

이때 일차 코일의 횟수는 40회, 이차 코일의 횟수는  $n \cdot A$  ( $n$ :2차 코일의 횟수,  $A$ :시료의 실효단면적)가 0.5가 되도록 감았다. 직류자기 측정시  $B_{10}$  을 구하기 위해서 최대 10 Oe(800 A/m) 을 가했으며 보자력을 구하기 위해서는 최대 0.1 Oe(8 A/m)를 가하였다. 매회 측정시 마다 탈자코일 내에서 시료를 완전히 탈자시킨 후에 측정하였으며 측정에 사용된 장치는 TRF-5AH1 DC recording fluxmeter (Toei 社)였다.

### (2) 교류 투자율의 측정

교류 투자율은 maxwell bridge회로에 의해 인덕턴스(L)값을 측정함으로써 구할 수 있다. 측정전 시료를 50 Hz와 최대자계 수십 mOe 내에서 자계의 승강에 의해 탈자를 시행하였다. 본 실험에서 측정자계는 10 mOe(0.8 A/m)로 하였으며 이때 측정된 L값으로부터 다음식을 사용하여 교류투자율을 구하였다.

$$\mu = L d / 4S N^2 \times 10^9$$

$$d = d_2 - d_1 / \ln(d_2/d_1)$$

여기서  $\mu$ 은 투자율, L은 인덕턴스 (H), d은 토로이드의 유효직경 (cm), S은 자심 단면적 ( $\text{cm}^2$ ), N은 코일의 감은 횟수,  $d_1$ 은 토로이드의 내경,  $d_2$ 은 토로이드의 외경이다.

L값 측정에 사용된 장치는 Impedance Analyzer (Hewlett Packard, 4192A)이다.

### (3) 자심 손실의 측정

제조된 리본의 자심 손실을 측정하기 위한 시료의 준비는 직류특성 측정시 준비한 것과 동일하나 단지 일차코일의 횟수를 5-6회로 하였다. 자심 손실에 사용된 측정장치는 B-H Analyzer(IWATSU,SY-8216)였다.

#### 마. 미세구조 관찰

Fe-(Zr,Nb)-B-(Cu) 계 급냉상태 비정질 리본 및 열처리하여 결정화시킨 리본시료의 미세조직을 관찰하기 위해서 양면 분사형 전해 연마기에서 시료를 연마한후 투과전자 현미경(Jeol-200cx) 으로 관찰하였다.

양면 분사형 전해연마시 전해용액의 조건은 급냉상태의 시료와 열처리하여 결정화시킨 시료에서 달리하였는데 후자의 경우  $\text{HClO}_4$  10% +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  90% 용액을 상온에서 90V로 하였고 급냉상태의 시료는  $\text{HClO}_4$  20% +  $\text{CH}_3\text{OH}$  80% 용액으로 -40V에서 연마 하였다. 이와 같은 이유는 급냉상태의 시료의 경우 전자의 조건으로 전해연마를 하면 산화막층이 치밀하게 형성되어 미세조직을 관찰하기 어려웠다.

### 제 3 절 실험 결과 및 고찰

#### 1. Fe-Zr-B 계 리본 합금의 초기 상분리 현상이 결정화에 미치는 영향

Fe-Si-B-Cu-Nb계에서 초미세 합금이 형성되어지는 결정화 기구는 강제 고용된 Cu가 Fe와 분리되어 조성의 국부적 불균일성이 증대하고 이에 따라 다수의  $\alpha$ -Fe상의 결정핵이 생성되어 초미세합금의 미세조직이 이루어진다고 보고하며 Cu에 의한 초미세합금 석출이 이루어짐과 Nb에 의하여 비정질 상의 안정화로 인하여 결정립 성립이 억제된다고 할 수 있다.[5] 이것은 Fe-Si-B-Cu-Nb계에서 우수한 자기적 특성의 원인이 Cu와 Nb의 복합첨가에 기인함을 알 수 있다. 하지만 본 연구에서 선택한 Fe-Zr-B계에서는 Cu가 존재하지 않고 B의 단독으로도 20 nm 크기의 균일한 bcc-Fe를 석출 시키고 있음을 볼 때[6] Fe-Si-B-Cu-Nb계와 Fe-Zr-B의 결정화 기구가 같지 않음을 알 수 있다. 왜냐하면 Fe-Zr-B계에서는 Cu에 의한 다수의 결정핵이 생성되어 미세한  $\alpha$ -Fe가 얻어질 수 있는 Cu가 존재하지 않고 있기 때문이다. 그러므로 Fe-Zr-B계에서 B의 역할이 결정화에 어떤 영향을 미치며 또한 B의 함량 변화에 따라서 균일한 초미세 합금이 형성되어지는 B 영역의 조사가 선행되어야 할 것 같다.

전년도 연구결과중  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( X= 2, 4, 6, 8, )합금의 열처리 온도에 따른 투자율의 의존성을 조사한 결과 열처리 이후 X= 6, 8 에서 투자율이 열화하였는데, 그 원인으로서는 열처리 이후 단상의 bcc-Fe 상이 얻어나 결정립의 크기 분포가 매우 불균질에 기인하는 것으로 조사되어졌다. 한편 불균질의 정도가 B의 양에 따라서 증가 하였는데 왜 B이 낮은 조성에서는 균질한 초미세 합금이 얻어지며, B이 높은 조성에서는 불균질한 초미세 합금이 얻어지는지 그 이유가 규명되지 않았으므로 본연구에서는 이를 규명하고자 하였다. 또한 이를



통하여 간접적이거나 Fe-Zr-B계에서의 결정화 기구를 제시하고자 하였다.

그림 2-4은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $X=2,4,6,8$ ) 비정질 합금의 시차열 분석 곡선을 나타낸 것이다.  $X=2, 4$ 의 비정질 합금에서는 1차 결정화 피크 및 2차 결정화 피크로 2단계 결정화 거동을 보이며, 한편  $X=6, 8$  비정질 합금에서도 2단계 결정화 거동을 보이지만 1차 결정화의 주 피크전에 hump가 나타내며 그것이 B이 증가함에 따라서 분명해짐을 알 수 있다. 그림 에서 B이 증가함에 따라서 1차 결정화 온도와 2차 결정화 온도의 차이가 점점 감소하는데 이러한 간격의 좁아짐이 초미세 결정합금의 석출 구간이 좁아진다는 것을 의미하며, 이것은 균질한 초미세 합금의 결정조직의 형성을 위해서는 좋지 않은 것으로 생각된다.

그림 2-4에서 1차 결정화의 주 피크로 부터 구한 결정화 온도는 513, 519, 562와 588 $^{\circ}C$ 로 B이 증가함에 따라서 증가하는데 이처럼 B이 증가함에 따라서 결정화 온도가 증가하는 이유는 반금속 원소의 증가에 따라서 구성원소간 결합력이 증가하며 그로 인하여  $T_x$ 가 증가하는 것으로 생각된다.

반면에 2차 결정화 온도는 B의 증가에 따라서 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 열분석곡선의 결과로부터 비정질 합금의 열처리 온도를 정하였고 그것을 근거로 열처리한 시편의 TEM관찰에 의하여 상분해거동 및 자기적 특성의 상관관계를 조사하였다.

그림 2-5은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $x=2,4,6,8$ ) 비정질 합금의 열처리 온도에 따른 실효 투자율의 변화를 나타낸 것이다.  $X=2, 4$  조성을 갖는 합금에서 결정화 온도 이전에서 열처리할 때 매우 낮은 투자율 값을 보이고 있다. 반면에  $x=6, 8$ 의 합금에서는 비정질 상태 즉 결정화 온도 이전에서 6000( $x=6$ ), 19000( $x=8$ )의 매우 높은 투자율을 보이고 있다. 그러나  $x=6, 8$ 의 경우 비정질 상태에서의 인바 특성으로 인하여 비교적 낮은  $B_s$ 를 갖는다. 한편  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $x=2,4,6,8$ ) 비정질 합금을 결정화 온도 이상에서 열처리시 결정화 온도 이전과는 다른 투자율 거동

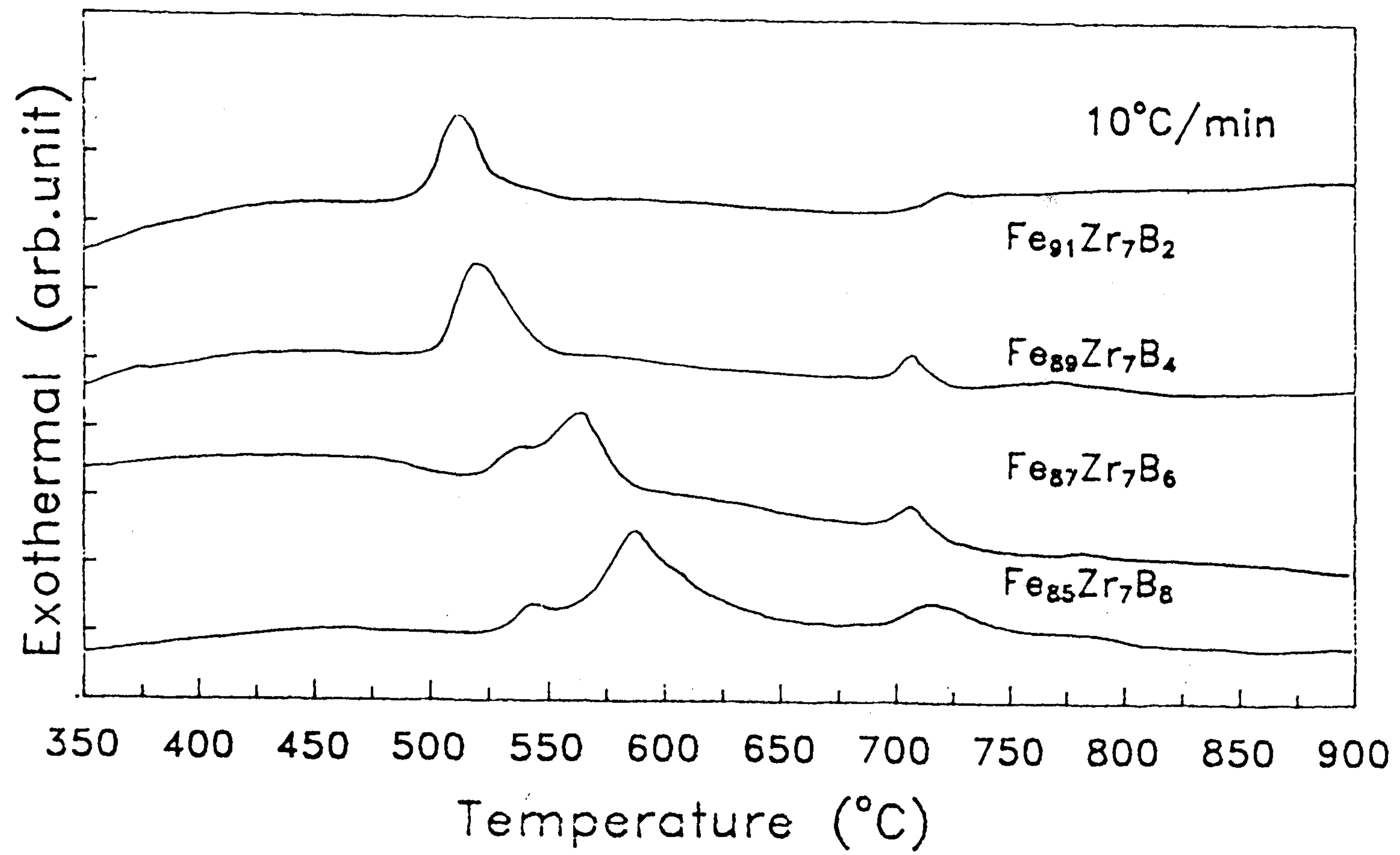


Fig. 2-4 DTA thermograms of amorphous  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $X=2,4,6,8$ ) alloys



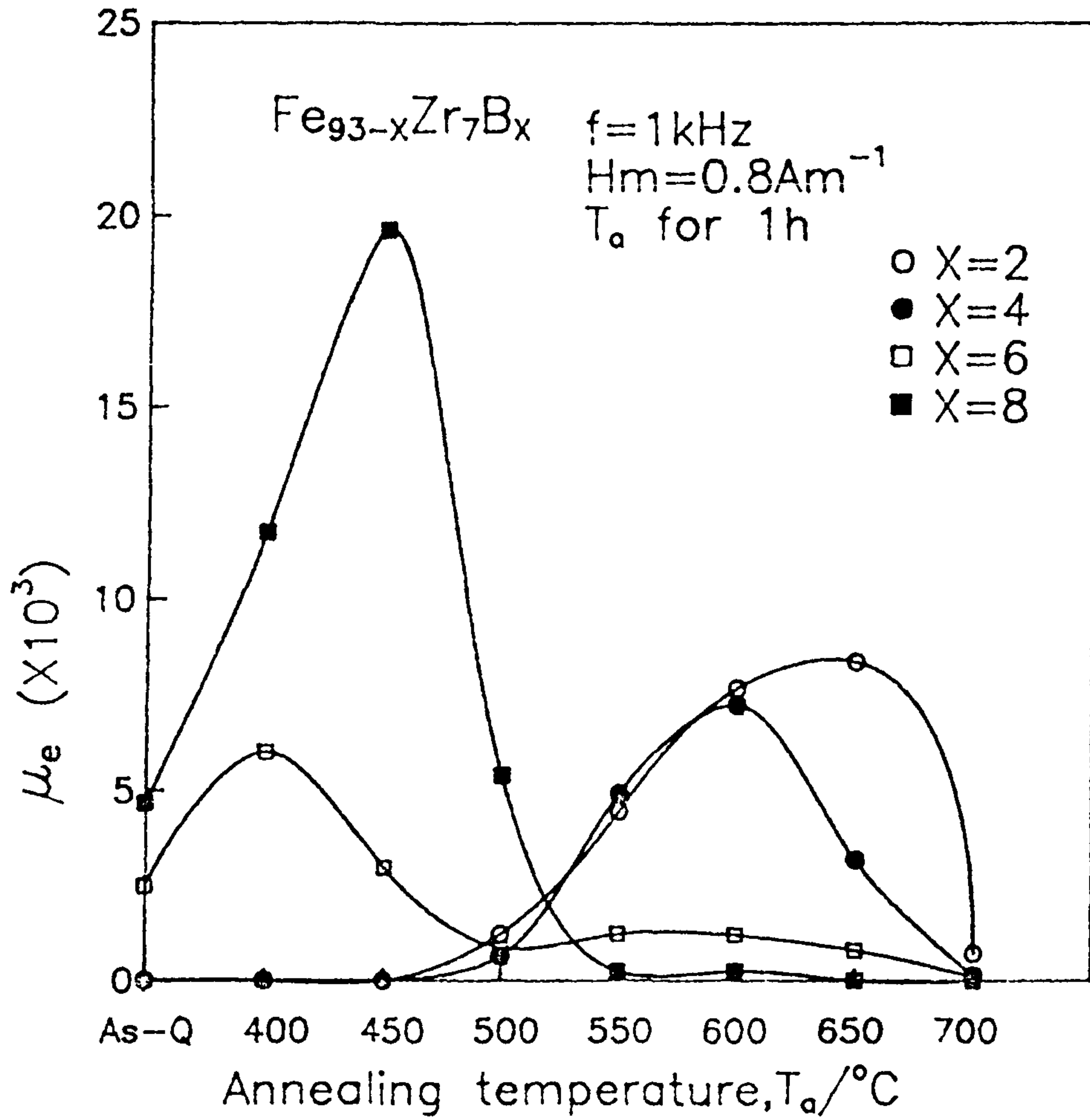


Fig. 2-5 Changes in  $\mu_e$  as a function of annealing temperature for  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  (X=2,4,6,8) alloys

을 보여주고 있다. 즉  $x=2,4$ 에서는 높은 투자율을 보이나  $x=6,8$ 로 B이 증가함에 따라 투자율의 감소가 급격히 감소된다.

1981년 Osamura가  $Fe_{90}Zr_{10}$  비정질 합금에서 SAXS로 측정된 결과 이 조성에서 상분리가 (phase separation) 일어남을 보고하였다.[7] 그 결과를 근거로 B이 첨가된  $Fe_{93-x}Zr_7B_x(x=2,4,6,8)$  조성의 비정질 합금도 상분리 현상의 존재가 기대되었다.

비정질에서의 상분리 현상은 많은 연구자에 의해서[8-10] 조사되었는데 그 상분리 현상이 초기 결정화와 어떤 관계가 있으며 다른 원소 첨가가 초기 상분리에 어떤 영향을 미치는지 또한 그것이 결정화와 어떤 관계가 있는지를 아는 것은 매우 중요할 것으로 생각된다. 이런 관점에서  $Fe_{93-x}Zr_7B_x(x=2,4,6,8)$  조성의 비정질 합금에서도 상분리가 있다면 이것이 결정화 이후의 미세조직과 관계가 있을 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 결정화 전후에서 투과전자현미경으로 미세조직을 조사하였다.

사진 2-1은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x(x=2)$  합금을 350, 400, 450, 600°C에서 1 시간씩 열처리한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 350°C에서 1 시간 열처리한 시편의 경우 미세구조상에서 아무런 특징적인 변화를 관찰할 수 없는데 반하여 400°C 1 시간 열처리한 시편의 미세구조는 전형적인 상분리 패턴을 보여주고 있는데 이때 SAD 사진으로부터는 이 시료가 아직 비정질임을 확인할 수 있다.

한편 열처리 온도를 400°C로 증가시켜서 관찰한 미세구조에서는 결정화가 진행되어 bcc-Fe가 석출하기 시작한 것을 알 수 있으며, 열처리 온도를 계속 증가시켜 600°C 1 시간 열처리한 시편의 미세구조에서는 단상의 bcc-Fe가 석출되며 결정립 크기는 20 nm 정도됨을 관찰할 수 있다.

사진 2-2은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x(x=4)$  합금의 열처리 온도에 따라 변화하는 미세조직을 나타낸 것이다. 350°C 1 시간 열처리한 시편에서는 X=2의 400°C 1 시간



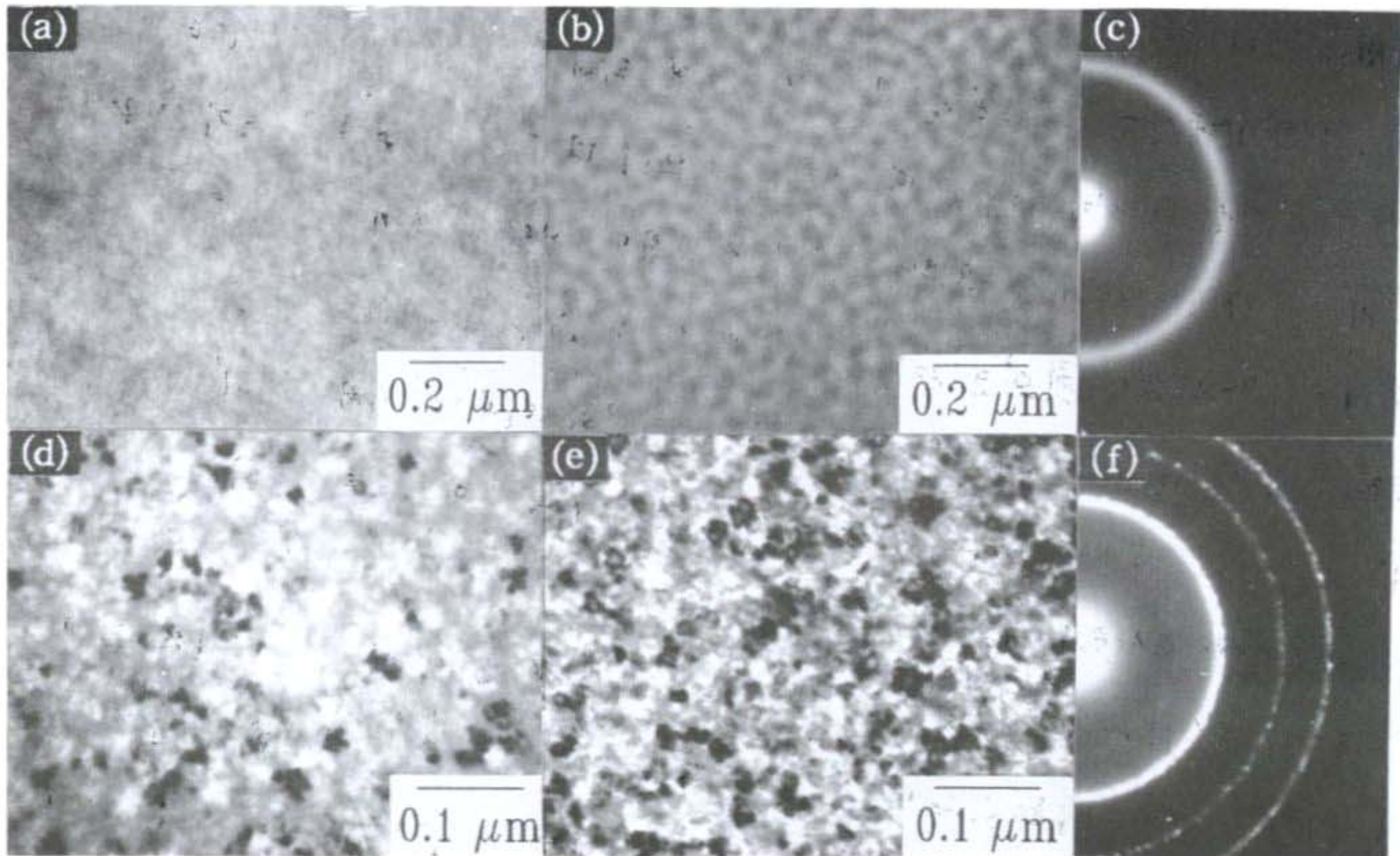


Photo 2-1 TEM microstructures, and SAD patterns of  $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$  alloy annealed for 1 h. (a) 350°C, (b) and (c) 400°C, (d) 450°C, (e) and (f) 600°C



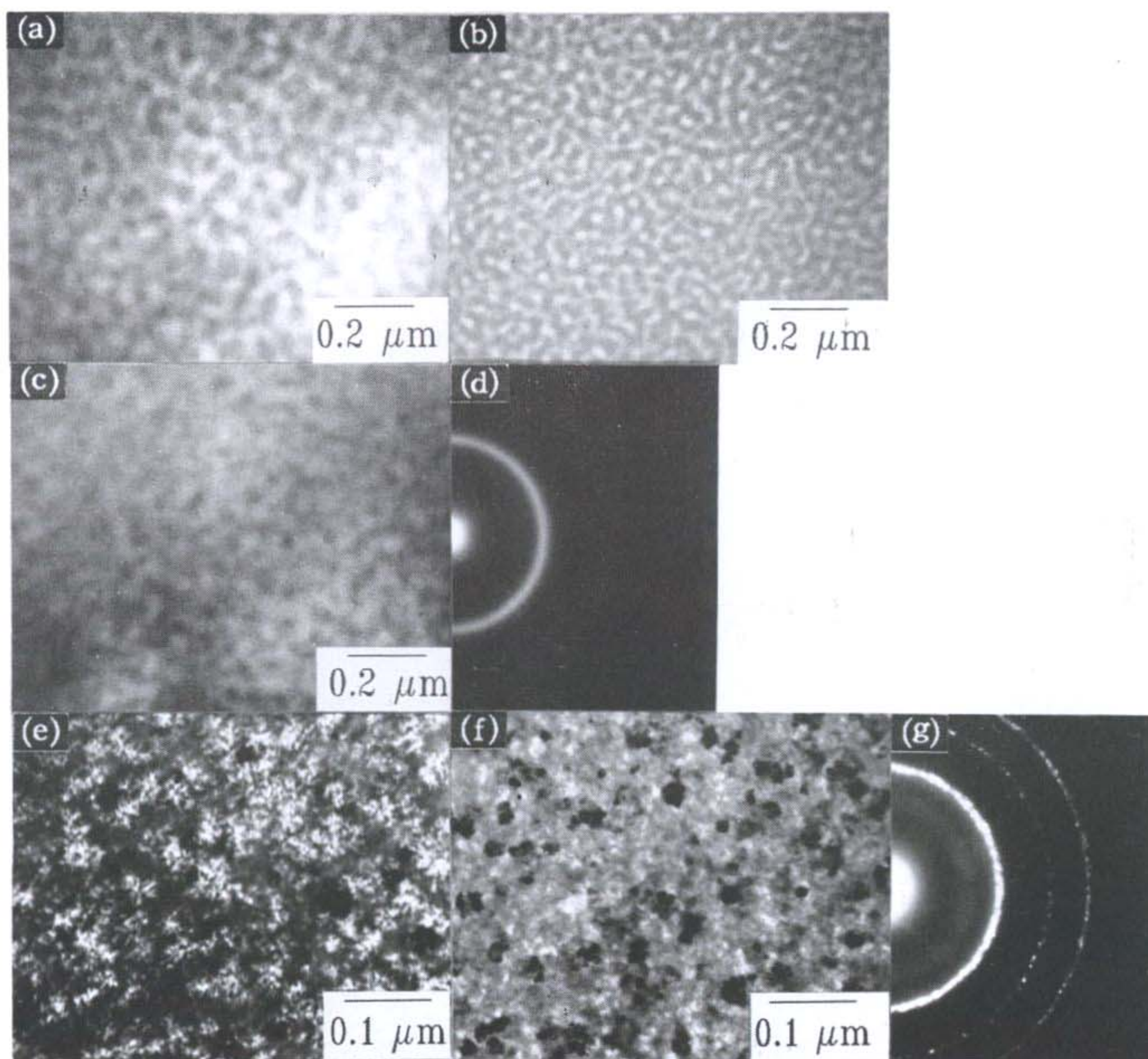


Photo 2-2 TEM microstructures and SAD patterns of  $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$  alloy annealed for 1 h. (a) 350°C, (b) 400°C, (c) and (d) 450°C (e) 500°C, (f) and (g) 600°C



열처리한 시편에서 관찰된 것과 거의 비슷한 상분리거동을 보여주고 있으며 열처리 온도를 400, 450°C 증가시킴에 따라 더욱 더 분명한 상분리 패턴을 보여주고 있다. 또한 450°C 1 시간 열처리한 시편의 전자회절도형 관찰로부터도 아직 결정화가 진행되지 않은 비정질의 단상구조임을 확인할 수 있다.

한편 X=2의 경우 350°C 1 시간 열처리한 시편에서 전혀 상분리 거동을 관찰하지 못한 반면에 X=4의 경우 350°C에서 전형적인 상분리 거동이 관찰됨으로부터 B의 증가가 비정질 단상 영역에서 상분리의 구동력으로 작용함을 알 수 있다. 열처리 온도를 500°C로 증가시키면서 결정화가 진행되었음을 알 수 있고 600°C 1 시간 열처리한 시편의 미세조직으로부터 bcc-Fe가 균일하게 석출되었으며 결정립 분포도 X=2와 거의 비슷한 양상을 보여줌을 사진으로부터 알 수 있다.

사진 2-3은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  (X=6) 합금의 열처리 온도에 따른 미세구조를 나타낸 것으로 X=2, 4와 마찬가지로 상분리 패턴이 350°C 에서 열처리한 시편에서부터 관찰되며, 500°C 에서 열처리한 시편에서는 상분리 현상과 미세한 석출물이 공존하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 500°C 에서 열처리한 경우 전자회절도형으로 부터는 아직 단상임을 알 수 있으므로 석출물의 양이 매우 작음을 알 수 있다. 단지 약간 특이한 것은 bcc-Fe이라고 생각되는 석출물이 사진상에서 검은 영역에서 관찰된다는 것이다.

사진 2-3(f, g)는 550, 600°C 에서 열처리한 합금의 미세조직으로 결정화가 일어난 것을 알 수 있으며, 사진 2-3(g)로부터는 결정립의 크기 분포가 균일하지 못함을 확인할 수 있다.

사진 2-4은  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  (X=8)합금의 열처리 온도에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 사진 2-4(a,b,c,d)는 비정질상 조직을 보이며 사진 2-4(f, g)는 결정화된 조직을 나타내고 있다.



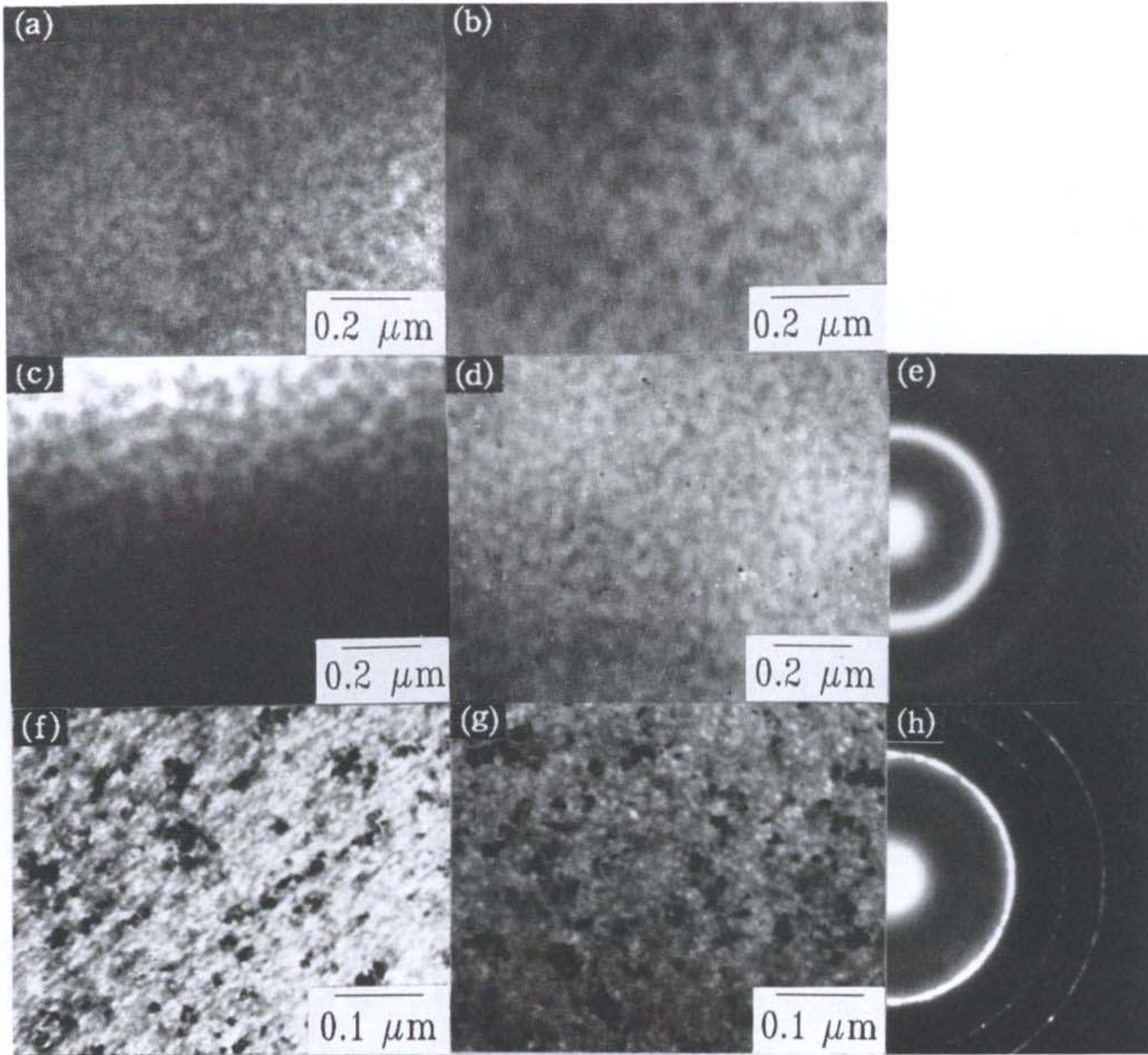


Photo 2-3 TEM microstructures and SAD patterns of Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub> alloy annealed for 1 h. (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) and (e) 500°C, (f) 550°C, (g) and (h) 600°C



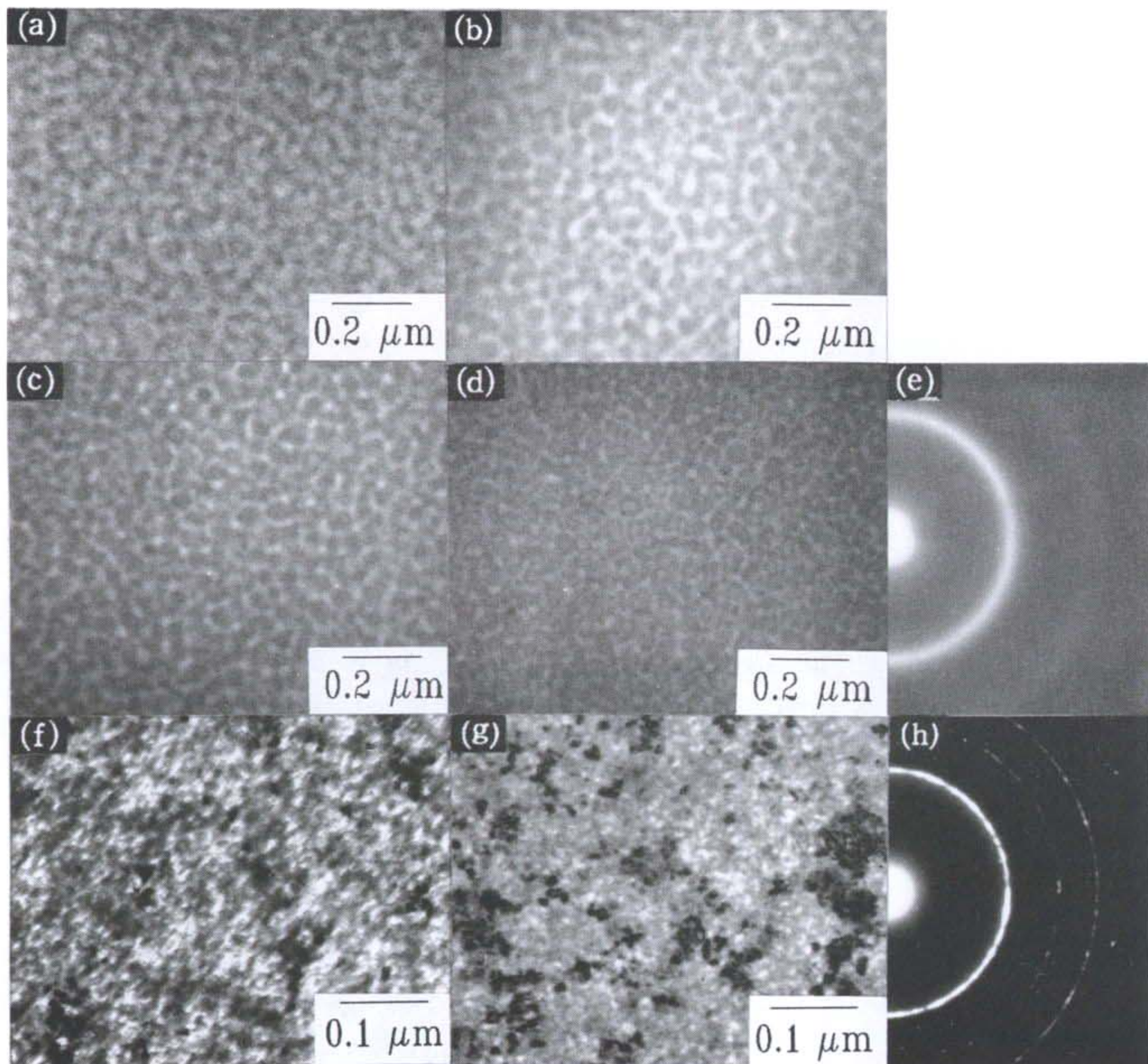


Photo 2-4 TEM microstructures and SAD patterns of Fe<sub>85</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>8</sub> alloy annealed for 1 h. (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) and (e) 500°C, (f) 550°C, (g) and (h) 600°C



B이 8로 증가함에 따라서 열처리 온도에 따른 상분리 패턴이 약간 변화가 일어남을 알 수 있다. 350, 400°C 열처리한 경우 상분리 패턴이 X=2, 4의 경우와 비슷한 형태를 보이나 450, 500°C에서의 패턴은 X=2, 4에서 보였던 전형적인 inter-connected 패턴이 아니라 독립된 결정립 형태로 보이고 있다. 그리고 온도를 올려 550, 600°C 열처리 하였을 때 사진에서 보는 바처럼 불균일한 결정립 분포를 보여주고 있다.

B이 증가함에 따라 비정질상에서 결정화로 진행될 때 결정화 이전의 미세조직과 결정화 이후의 미세조직을 체계적으로 조사한 결과 결정화 이전의 미세조직에 나타나는 상분리 현상이 관찰되어지며, B 함량에 따라 상분리 현상에 현저한 차이가 있음을 알 수 있다. 현재 단정하기는 어려우나 이러한 상분리 패턴의 차이가 결정화 이후의 미세조직의 변화에 대한 한 원인이라고 생각하였다.

## 2. 자장 열처리가 $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ 초미세 합금의 자기적 특성에 미치는 영향

초미세 결정합금에서  $T_x$ (결정화 온도)이상에서 열처리를 할 때 bcc-Fe와 잔류비정질상으로 이루어지므로 열처리 조건에 의해서 자기적 특성이 크게 변화하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 비정질 합금에서는  $T_x$ 와  $T_c$ 의 관계에 따라 또는 요구되는 특성에 따라 다양한 열처리 방법이 제시되어지고 있다. 그 중 대표적인 것이 자장 열처리로 특정한 방향으로 자장을 가하면서 열처리를 하여 인위적으로 유도자기 이방성을 형성시켜 목적에 맞는 특성을 얻고자 한다.

여기서 유도자기 이방성은 자장에 의해서 발생한 것으로 field induced anisotropy라고 하며 이것의 발생원인은 Neel-Taniguchi 이론으로 설명이 된다.[11-12]

즉 강자성 합금중에 존재하는 자성원자쌍의 유사쌍극자 상호작용의 크기가

원자쌍의 종류에 따라 다르기 때문에 고온에서 원자확산을 일으키면서 외부자장을 가하면 자계 방향으로 쌍극자계의 에너지를 최소화 하려는 방향으로 원자쌍의 재배열이 일어난다는 것이다. 이러한 개념에 의하면 이중원자들의 이방적 배열은 불쯔만 분포에 따르는 열평형치에 근접하게 되고 생각하면 그 상태가 동결되어 열처리 중에 자계 방향을 용이축과 일치시키면 유도자기 이방성이 형성될 것이다.

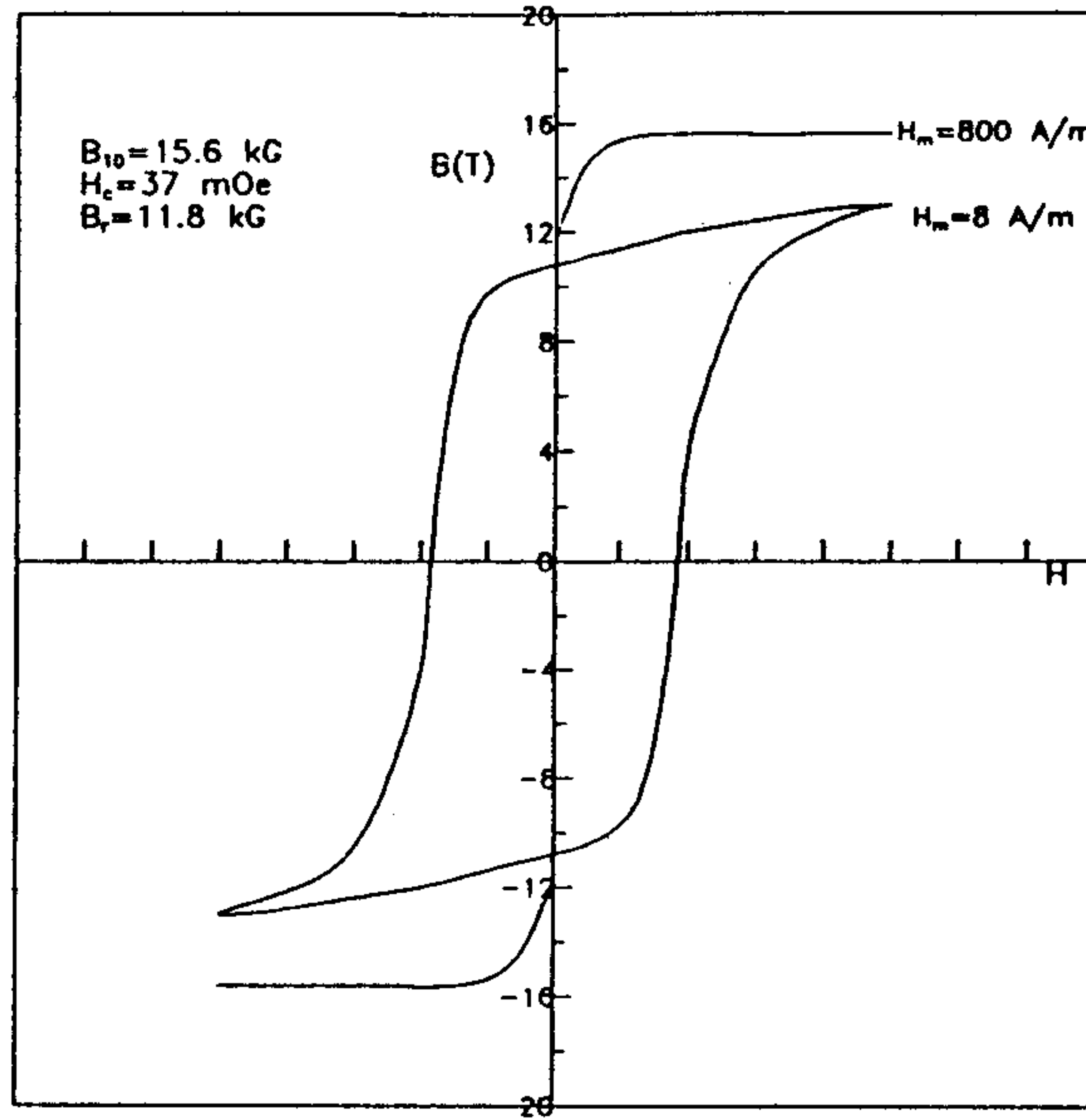
이러한 유도자기 이방성 형성에 관하여서 비교적 Co계 비정질 합금에 관한 보고[13-14]는 많이 있으나 초미세 결정합금에서처럼 결정상과 잔류비정질상으로 이루어진 복합상에서 유도자기 이방성의 형성에 관하여서는 자세히 알려지지 않고 있다. 그러므로 본 연구에서는  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금에서 자장 열처리 효과가 형성되는지의 유무를 먼저 확인하고 그 구체적 거동을 조사하였다.

그림 2-6은 무자장중 및 리본폭 방향의 자장열처리를 행한  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 결정합금의 직류 B-H 곡선이다. 자장중 열처리에 의하여 B-H 곡선형태가 변하는데 폭 방향의 자장중 열처리를 하였을 때는 저각형비가 얻어지고, 무자장 열처리에는 각형비가 중간정도 얻어지고 있다. 이와 같은 결과는 이 합금계에서 자장열처리 효과가 있음을 제시하는 것으로 초미세 결정합금에서도 유도자기 이방성의 형성될 수 있다는 것을 의미한다.

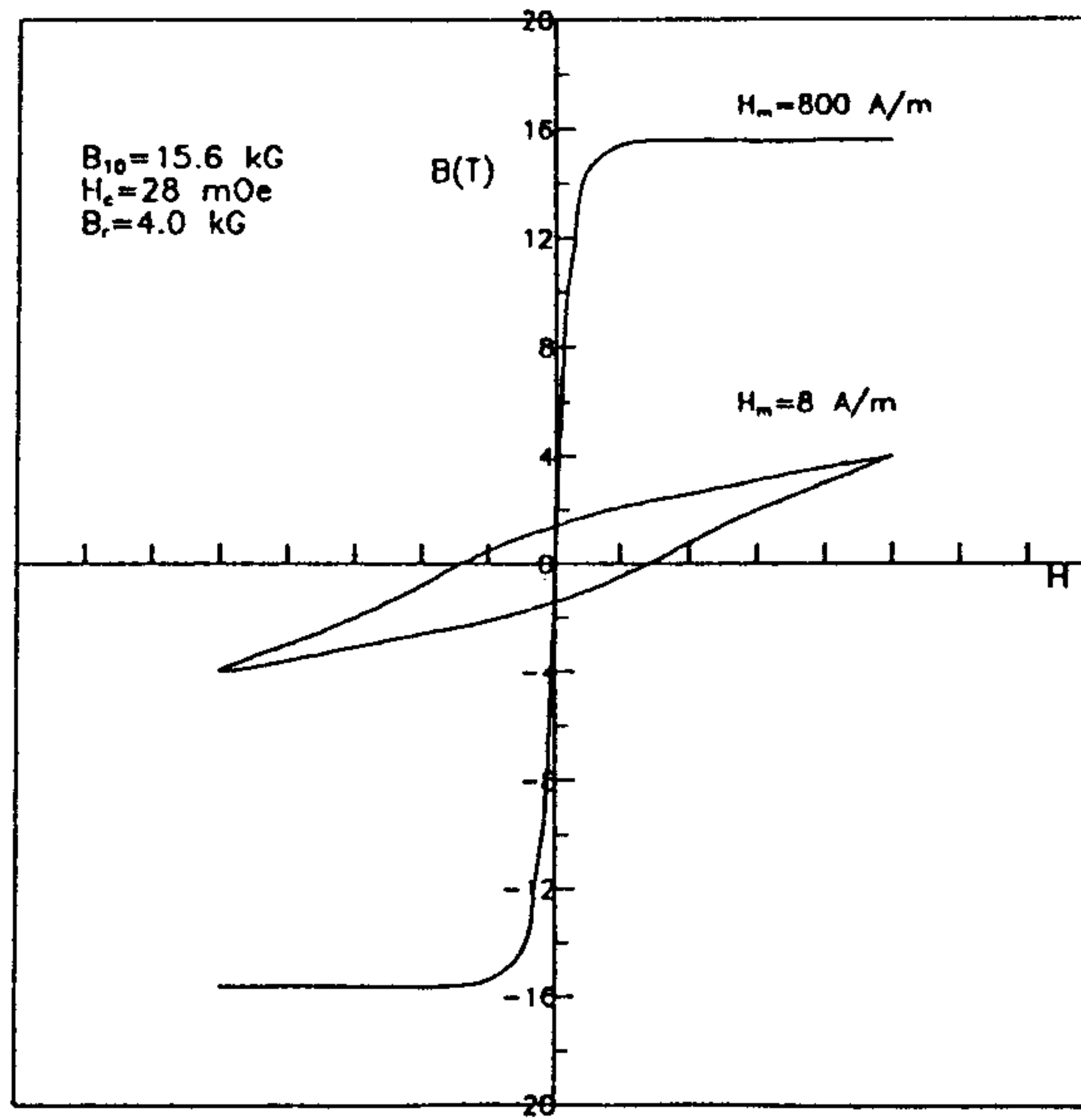
그림 2-7은 무자장중 열처리 하였을 때 열처리 온도에 따른 투자율, 보자력 및 각형비의 변화를 나타낸 것이다.

그림 2-8은 리본 폭 방향으로 열처리할 때 열처리 온도에 따른 투자율의 변화, 보자력 및 각형비를 나타낸 것이다.

그림 2-7와 2-8를 비교해보면 투자율은 폭 방향의 열처리시 무자장 열처리 보다 낮은 값을 보이거나 보자력은 무자장 열처리시 보다 오히려 낮은 값을 보이고



(a)



(b)

Fig. 2-6 B-H curves of nanocrystalline  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloy. The alloy was annealed under (a) no magnetic field and (b) transverse magnetic field

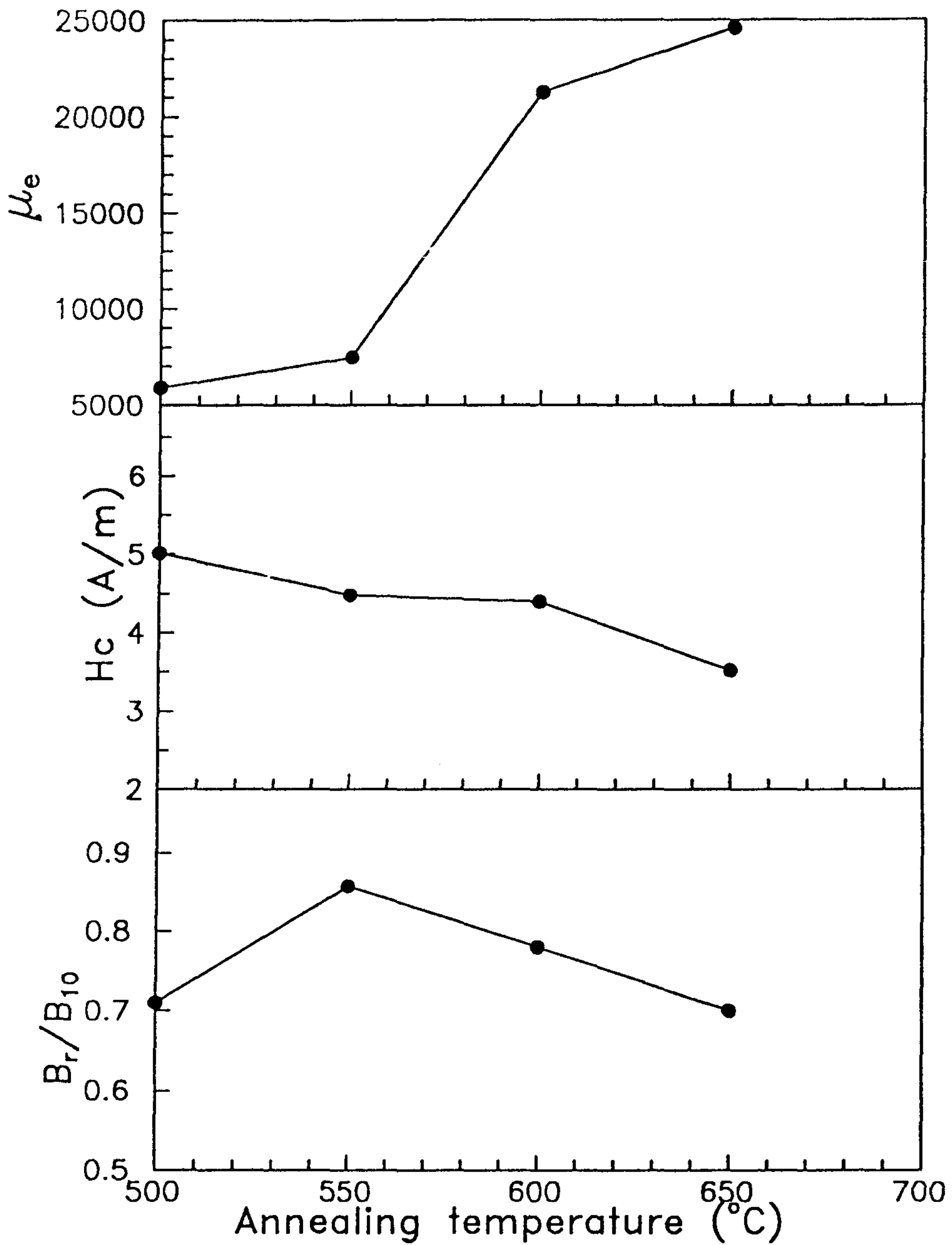


Fig. 2-7 Changes in  $\mu_e$ ,  $H_c$ ,  $B_r/B_{10}$  as a function of annealing temperature for  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  alloy. The alloy was annealed under no-magnetic field

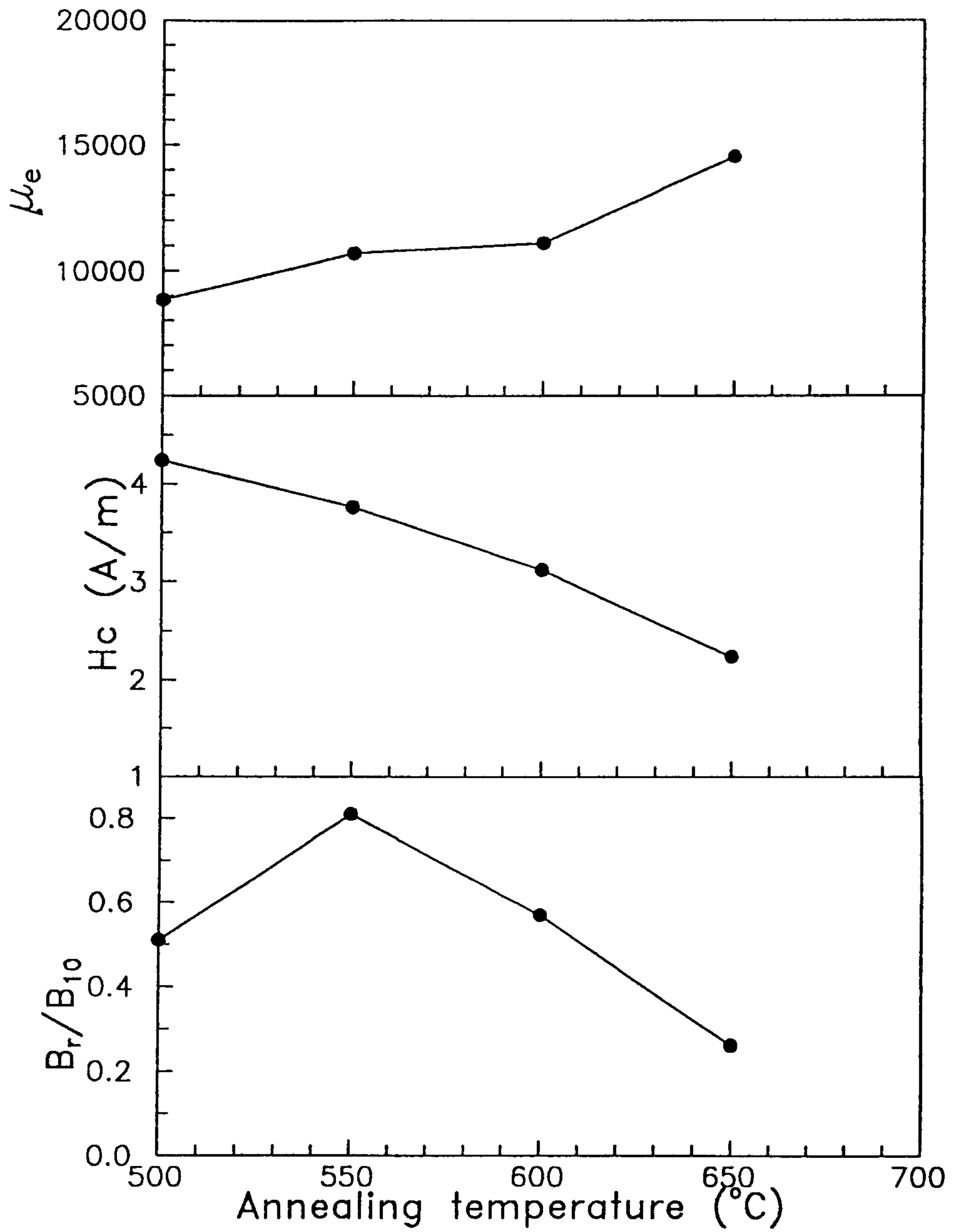


Fig. 2-8 Changes in  $\mu_e$ ,  $H_c$ ,  $B_r/B_{10}$  as a function of annealing temperature for  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  alloy. The alloy was annealed under tranverse magnetic field



있다. 이것은 통상의 비정질 재료에서의 결과와는 반대의 경향을 보이고 있다.

한편, 폭 방향의 열처리시의 각형비를 보면 500°C, 550°C 모두 무자장 열처리와 비슷한 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 이 온도에서 아직 자장 열처리 효과가 일어나지 않음을 나타내는 것이다. 열처리 온도를 600°C, 650°C 증가 시킴에 따라 무자장 열처리시의 각형비의 감소 정도는 작은데 비하여 폭 방향의 열처리시의 각형비는 급격히 감소하여 650°C에서 약 0.25 정도 까지 낮아지고 있다. 그러나 이 값도 통상의 비정질 재료에서의 폭 방향 열처리시 각형비와 비교한다면 아직도 완전히 폭 방향으로 자구배열이 형성되지 못하였음을 나타내는 것이다. 이와 같은 결과를 증명하는 것으로 주파수에 따른 투자율 의존성을 그림 2-9에 나타 내었다. 폭 방향의 열처리 시 고주파의 특성이 무자장 열처리보다 높아야 하나 조금 낮게 나오는 것으로 보아 아직 폭 방향의 자장 열처리 효과가 완전하지 않음을 의미하는 것이다.

완전하지는 않지만 초미세 결정합금에서의 자장에 의한 유도자기 이방성의 형성은 확인 하였지만 본 합금계의 자장에 의한 유도자기이방성의 원인은 밝혀지지 않고 있다. Fe-Zr-B-Cu 계에서의 유도자기 이방성의 원인으로서는 Fe-Zr, Fe-B, Fe-Cu 쌍의 커플링을 들 수 있는데, Herzer[15]가 Fe-Si-B-Cu-Nb계에서 조사한 결과 Fe-Cu에서는 거의 규칙쌍이 형성되기 어려움을 제시하였으므로 bcc-Fe에서의 Fe-Zr 쌍 및 잔류비정질상에서의 Fe-B 쌍 두가지로 생각될 수 있다.

Fe-Zr-B-Cu 계의 열처리 온도는  $T_x \leq T_a \leq T_c$ (결정상의 관점) 이하인 것을 알 수 있으므로 Fe-Zr의 쌍의 가능성이 클 것으로 생각된다. 하지만 Zr의 원자반경과 확산계수를 고려해볼 때 Zr은 무거운 원소이므로 이동하기가 매우 어려울 것으로 생각된다. 그렇다면 석출이 진행되는 동안에 훨씬 빠르게 움직일 것으로 생각되는 B과 Fe 쌍의 형성 가능성이 클 것으로 생각할 수 있다. 그러

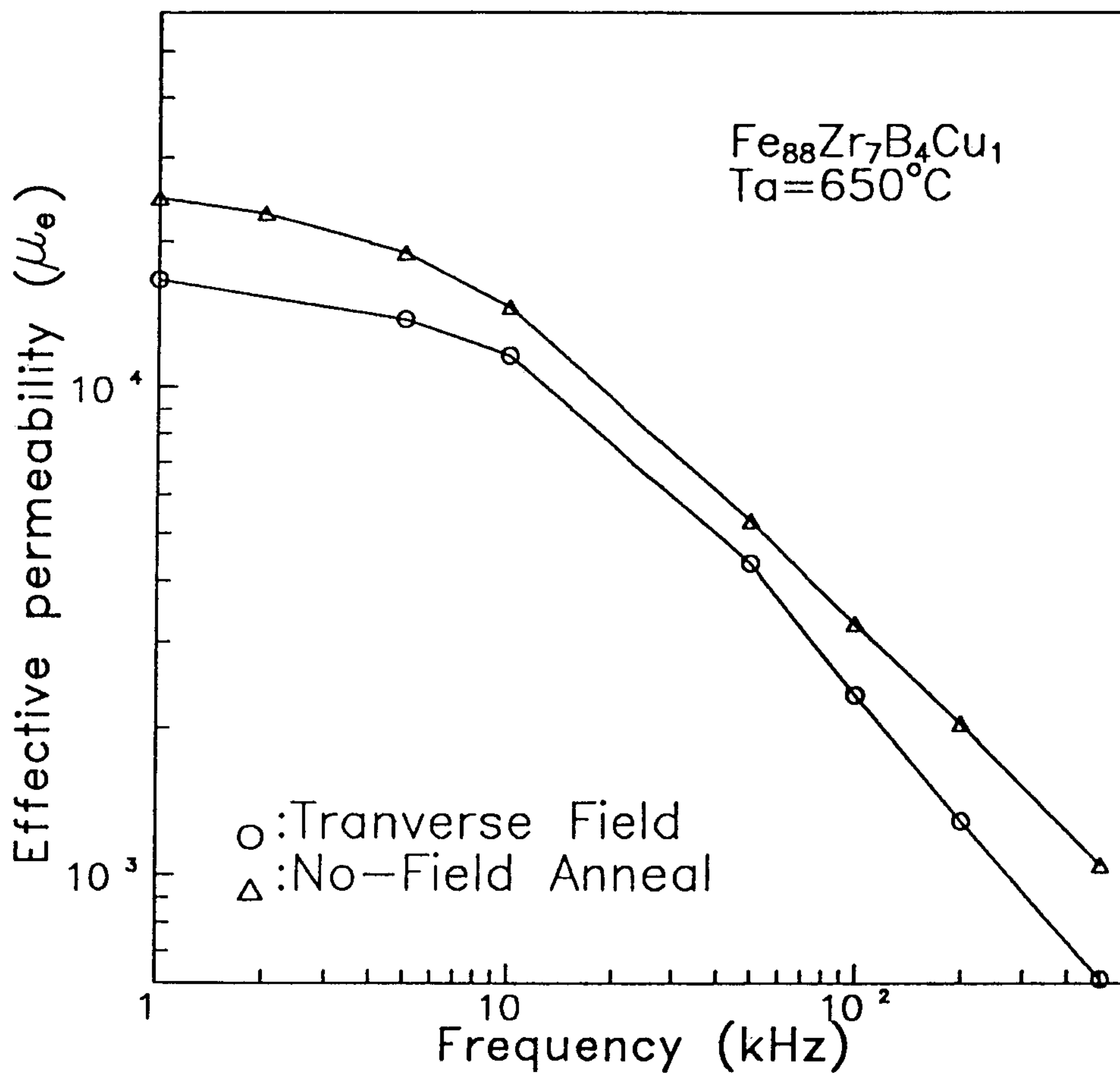


Fig. 2-9 Frequency dependence of effective permeability for Fe<sub>88</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> alloy

나 이것도 입계에서의 규칙쌍의 형성을 의미하므로 입계상의  $T_c$ 가  $100^\circ\text{C}$ [16] 정도인 것을 고려해 보다면 이 온도에서의 유도자기 이방성이 형성되기에는 그리 용이하지 않을 것으로 믿어진다.

### 3. 열처리 후 냉각속도가 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ 초미세 합금의 자기적 특성에 미치는 영향

비정질 연자성합금의 경우 열처리 온도는 결정화 온도 및 큐리온도의 두요인에 의해서 결정된다. 결정화 이전의 온도에서 열처리 하는 것은 응력제거 및 구조완화를 시키는 것이며, 큐리 온도 이상에서 열처리 온도를 설정하는 것은 열처리 시 국부적 유도자기 이방성의 형성을 억제하기 위함이다. 그러므로 비정질합금에서 결정화 온도가 큐리온도 보다 높을 때는 결정화가 일어나지 않은 상태에서 단순한 열처리를 행하므로써 자기적 특성을 향상시킬 수 있는 반면에 큐리온도가 결정화 온도보다 높은 경우에 결정화온도 이하에서 보통의 무자장 열처리를 할 때 국부적 유도자기 이방성이 형성되어 자기적 특성이 매우 열화된다. 이것을 개선하기 위해서 회전자장 열처리 방법 혹은 자장열처리방법 등이 보고되고 있다.[17-18] 비정질 합금의 경우 무자장 열처리를 하기 위해서 결정화 온도가 큐리온도보다 높은 방향으로 연구가 진행되어 현재 실용적인 조성은 대부분 이와 같은 경향을 가지고 있다. 결정화 온도가 큐리온도보다 높은 온도에서 무자장중 열처리할 때는 열처리도중 국부적 불균일 유도자기이방성이 형성될 가능성은 배제되지만 냉각중 큐리온도 이하에서 유도자기이방성이 형성될 수 있다. 그러므로 냉각중 유도자기이방성의 형성을 억제하기 위해서 일반적으로 열처리후 급냉하는 것이 유리한데 이러한 국부적 유도자기 이방성의 크기는 냉각속도에 크게 의존한다.

통상 초미세 결정합금도 큐리온도가 상당히 높으므로 비정질 합금과 같이 냉각속도의 변화에 따라서 연자기 특성이 크게 변화할 것으로 기대된다. 그러나 초미세 결정합금의 경우 최근에 보고된 관계로 열처리 방법의 변화에 따른 조사 및 열처리 후 냉각속도에 관한 보고가 거의 없는 실정이다. 그러므로 본 절에서는 열처리 후 냉각속도가 초미세 합금의 자기적 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

그림 2-10은 열처리 온도 및 열처리 후 냉각속도의 차이에 따른 실효투자율의 변화를 나타낸 것이다. 냉각속도가 빠르거나 늦는 경우 모두 각 열처리 온도에서 조사된 실효투자율의 값의 변화가 큼을 알 수 있다. 각 열처리 온도에서 얻어진 투자율은 5회 이상 실험하여 얻은 값 중에서 최대 및 최소값을 표시한 것이다. 열처리 후 냉각속도가 늦은 경우나 빠른 경우 모두 결정화 후 투자율이 증가하여 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 냉각속도가 빠른 경우 투자율의 최대값이  $4 \times 10^4$ 이 얻어졌으며 이 값은 기존의 보고된 값의 2배 정도를 나타내고 있다.[19] 그림에서 보는 바 처럼  $650^\circ\text{C}$  이상을 제외한 조사된 열처리 온도에서 냉각속도를 빠르게 할 때 투자율이 훨씬 높음을 알 수 있다. 이러한 투자율의 향상의 원인은 빠른 냉각속도로 인한 국부적 유도자기 이방성의 형성억제로 설명될 수 있다. 즉 열처리 온도에서 무질서하게 있던 원자쌍이 빠른 냉각속도로 인하여 방향성 원자쌍 규칙을 이루지 못하고 고착되므로 자기 이방성의 감소를 가져온다.

냉각속도를 증가시킬 경우 최적 열처리 온도가 냉각속도가 느린 경우와 비교하여  $590^\circ\text{C}$ 로  $650^\circ\text{C}$ 에 비해서 낮게 나타나고 있다. 또한 냉각속도가 빠른 경우  $590^\circ\text{C}$  이상의 열처리 온도에서  $\mu_e$ 가 감소하는데 이것은 열처리 후 냉각시 빠른 냉각속도로 인하여 오히려 내부응력이 재생성되는 것에 기인하는 것으로 추측된다.



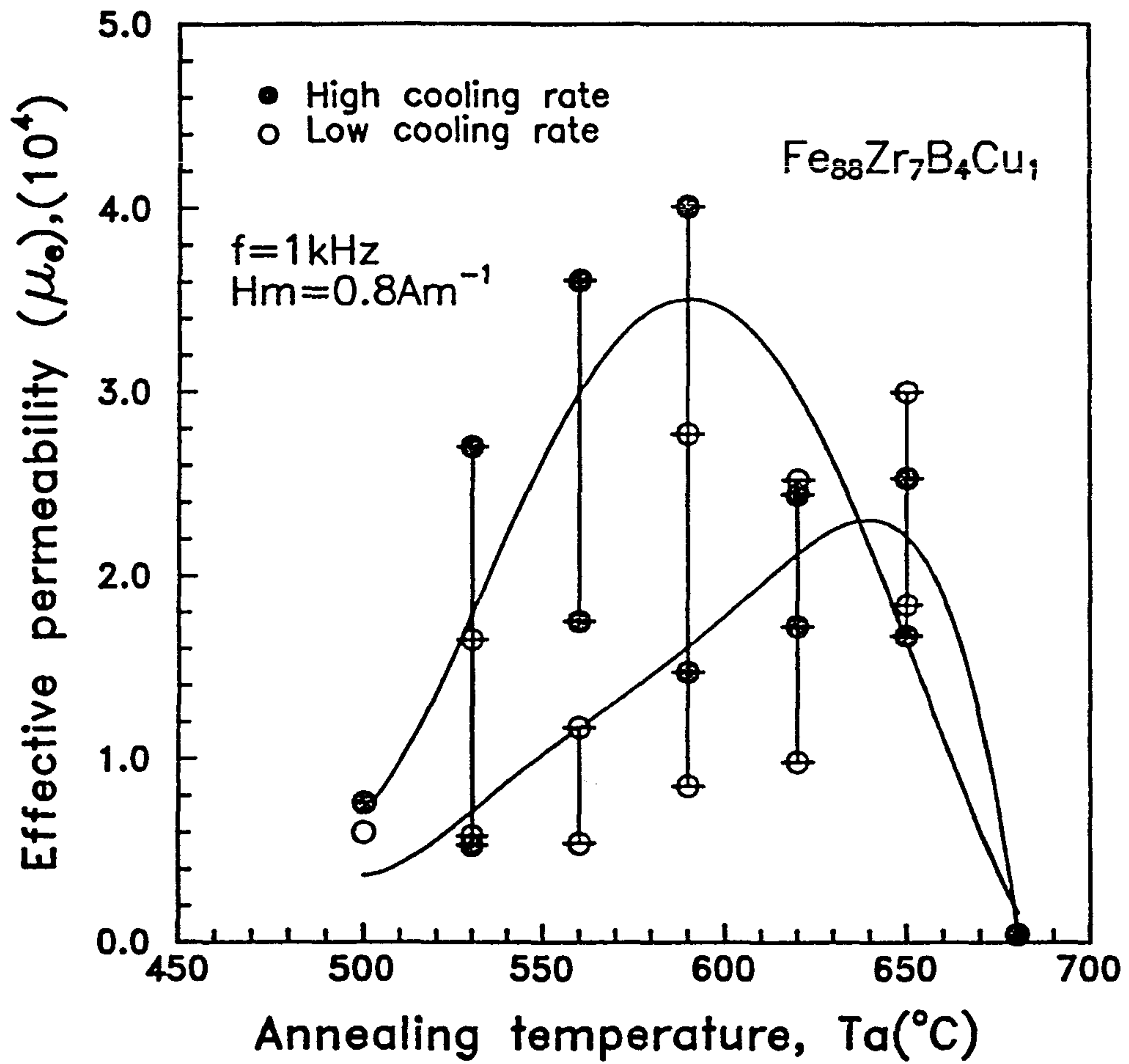


Fig. 2-10 The effective permeability( $\mu_e$ ) at 1 kHz as a function of annealing temperature for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  annealed for 1 h



그림 2-11은 냉각속도의 변화 및 열처리 온도에 따른  $H_c$ (보자력)의 변화를 나타내었다. 조사된 온도영역에서 냉각속도가 빠를 때 가 냉각속도가 느린 경우보다보자력이 낮게 나타나고 있으며,보자력은 650℃까지 연속적으로 감소하고 있음을 보여주고 있다.

그림 2-12는 냉각속도에 따른 각형비의 열처리온도 의존성의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 각형비( $Br/B_s$ )는 자기 이방성의 방향과 크기에 따라 결정되므로 유도자기 이방성과도 밀접한 관계가 있다. 리본 형상의 비정질 또는 초미세 결정 연자성체에서 대부분의 자발자화는 리본축 방향으로 배열되므로 self-induced anisotropy도 리본 축방향으로 생성된 것으로 생각되어진다.

그림 2-12에서 보는 바 처럼 열처리 후 냉각속도를 빨리할 때가 느린 경우보다 각형비가 작는데 이것은 급냉하는 동안에 리본축 방향으로의 국부적 유도자기 이방성의 생성이 적다는 것을 의미한다. 또 이 결과로부터 알 수 있는 것은 열처리 후 급냉시 유도자기 이방성이 효과적으로 억제될 수 있다는 것이다. 이것을 증명하기 위하여 투자율과 각형비의 관계를 그림 2-13에 나타내었다. 조사된 열처리 온도에서의 모든 실험 결과를 제시하였다. 그림에서 알 수 있는 것은 두 변수사이에 반비례 관계가 성립됨을 알 수 있다. 그리고 서냉시 각형비가 대부분 높으며 또한 투자율도 낮다. 이것은 서냉시 유도자기 이방성이 쉽게 형성되고 이에따라 자벽고착이 커짐을 의미한다. 이와 같은 결과로부터 알 수 있는 것은 초미세 합금에서 열처리 후 냉각속도를 빠르게 하는 것이 높은 투자율을 얻는다는 것이며, 이러한 결과는 영자기변형 조성의 Co계 비정질 합금의 결과와 잘 일치하고 있다.[20]

열처리 후 냉각속도를 빠르게 하여 자기적 특성이 향상되었다고 할지라도 이러한 특성이 시간의 변화에 따라서 급격히 변화한다면 실용상 큰 의미를 가지지 못할 것이다. 이런 관점에서 투자율의 시간의존성을 특히

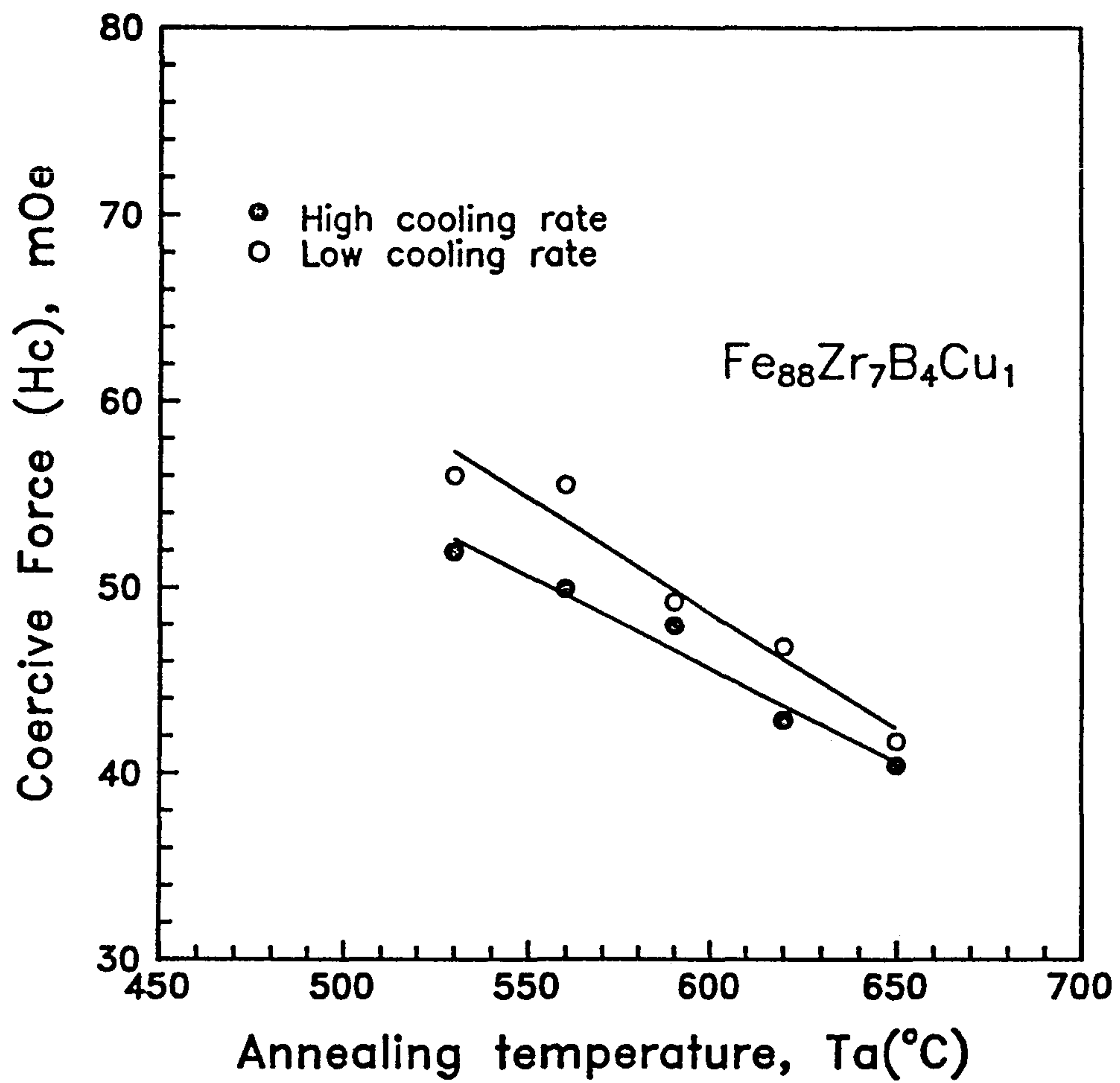


Fig. 2-11 The coercive force as a function of annealing temperature for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  annealed for 1 h

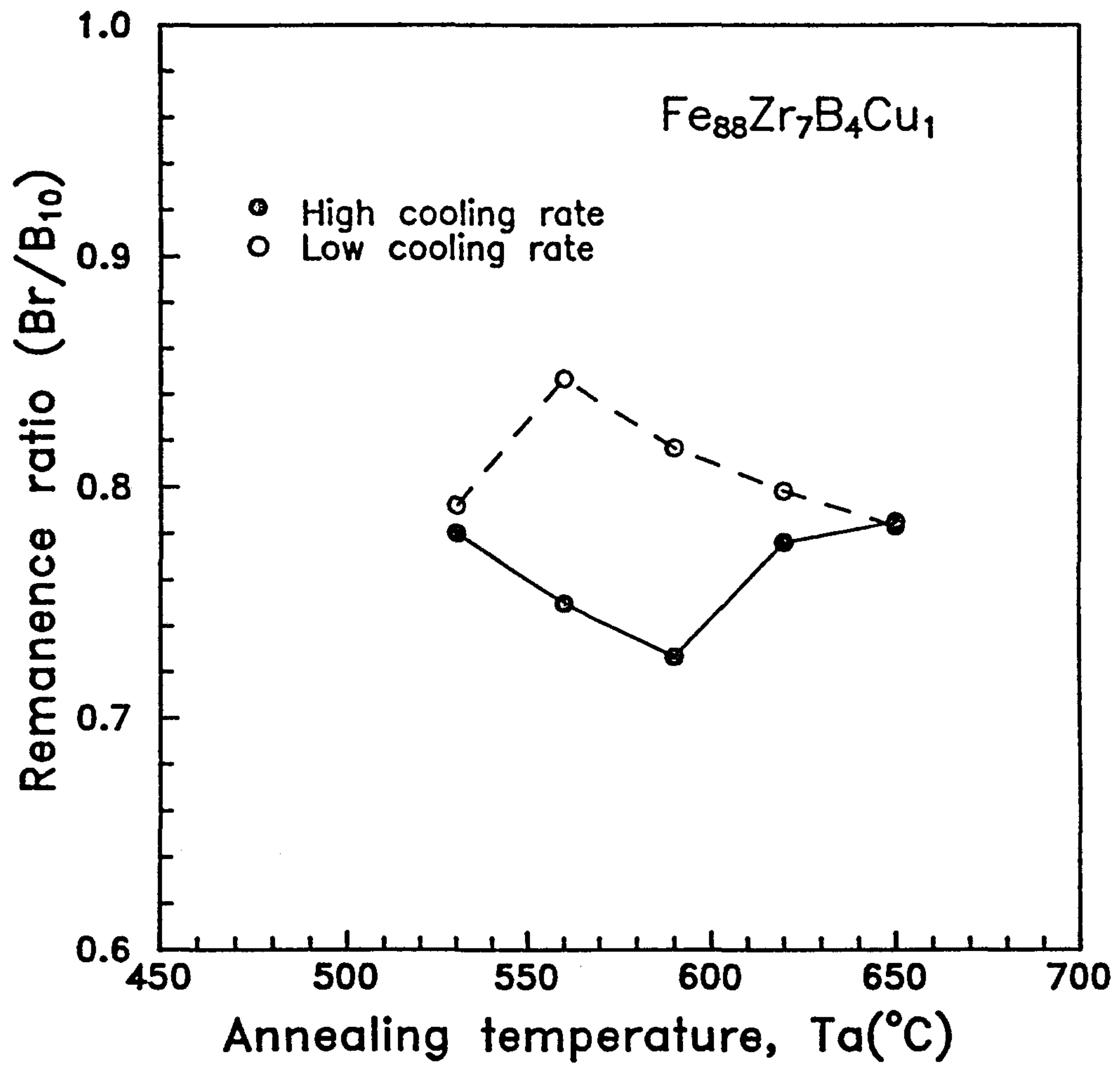


Fig. 2-12 The remanence ratio as a function of annealing temperature for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  annealed for 1 h

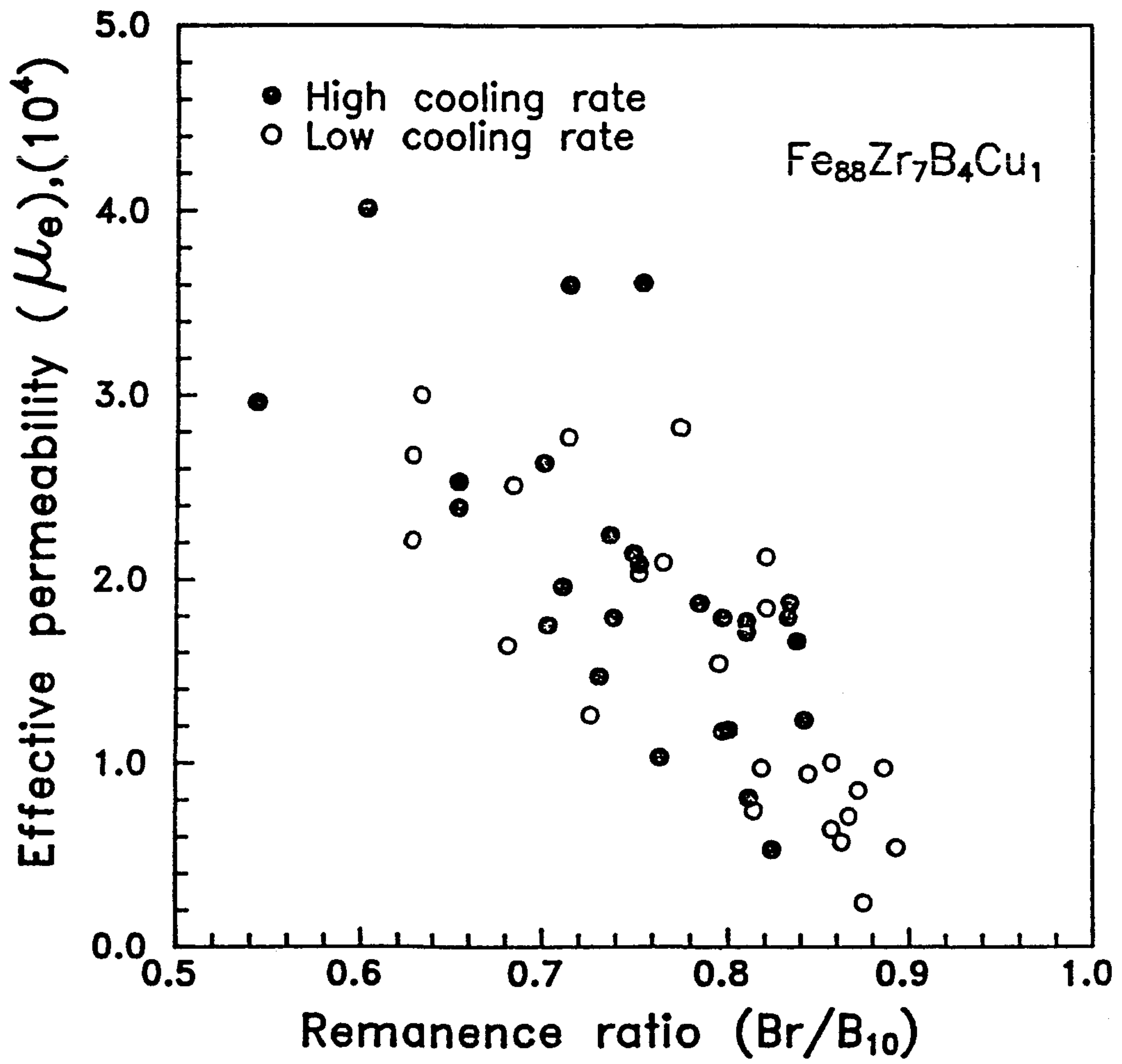


Fig. 2-13 The relationship between effective permeability at 1 kHz and the remanence ratio for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  annealed for 1 h

disaccommodation(DA)이라고 하며 이러한 현상도 유도자기 이방성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 그러므로 생각속도에 따른 투자율의 시간의존성을 조사하였고 그 결과를 그림 2-14에 나타내었다.

그림 2-14에 보는 바 처럼 생각속도가 느릴 때 투자율의 시간에 따른 감소가 오히려 적다. 이것을 측정된 시간에서의 DA 의 크기는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$D = \frac{\mu_e(t_1) - \mu_e(t_2)}{\mu_e(t_1)} \times 100$$

여기에서  $t_1 = 10$ ,  $t_2 = 9000$  s 이다

이 식으로 부터 계산된 D은 각각 1.9%와 0.8%였다. 한편 각 시간에서의 D의 변화를 그림 2-15에 나타 내었다.

그림에서 알 수 있는 것은 생각속도가 클 때 큰 D가 얻어진다는 것인데, 이것은 빠르게 생각된 상태의 높은 구조 불안정성으로 설명될 수 있다. 반면에 느린 생각속도에서는 이미 생각중에 유도자기 이방성이 생성되어 자벽안정화가 이루어져 낮은 투자율 및 낮은 D를 나타내는 것으로 믿어진다.

#### 4. $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ 초미세 결정합금의 disaccommodation 거동

일반적으로 disaccommodation(DA)은 성분원자 또는 전자의 이동에 의해 자벽이 본래 존재하던 장소에서 점차 위치에너지를 감소에 의해 고착되기 때문에 일어난다는 정성적 설명이 대체적으로 인정되고 있다.

최근 초미세 합금의 재료가 등장하였고 이 재료는 높은 포화자속밀도와 고 투자율을 갖는 장점을 가지고 있으나 이러한 재료가 실용적으로 사용되기 위해서는 DA의 효과를 알아야 하나 현재까지 이 재료의 DA를 조사한 바가 없으며



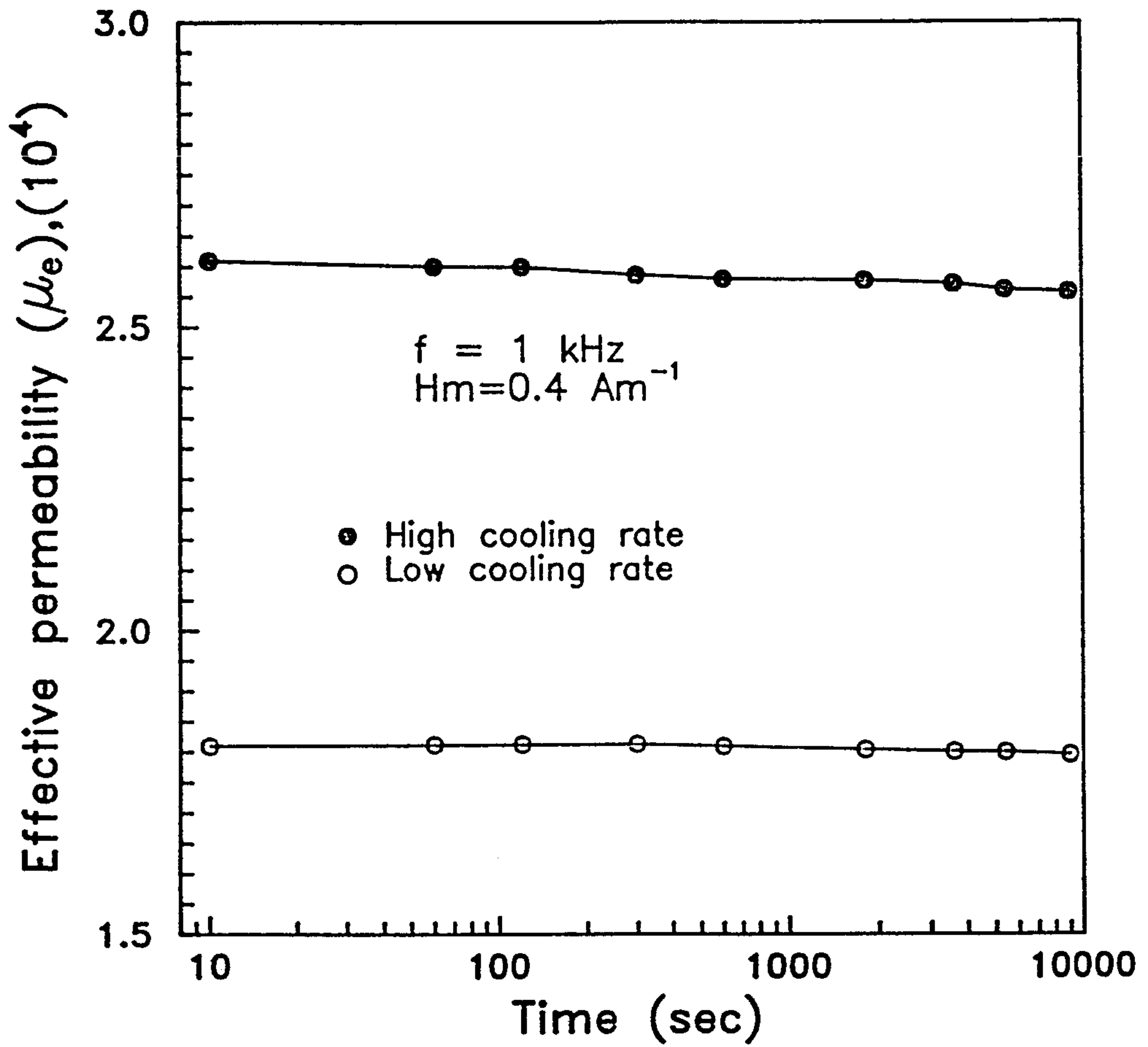


Fig. 2-14 The dependence of the permeability at 1 kHz on the time for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  annealed for 1 h

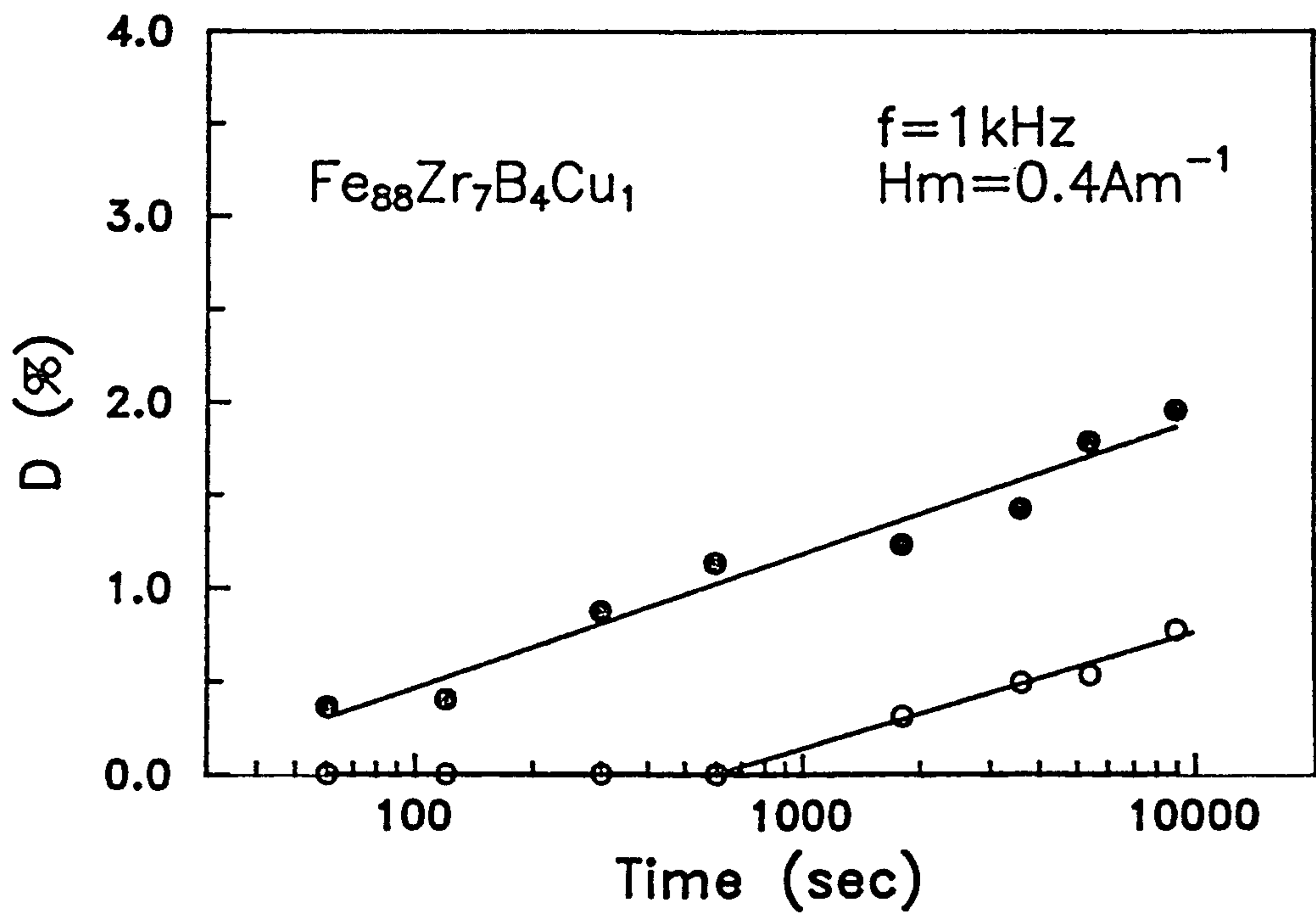


Fig. 2-15 Change in the intensity of disaccommodation as a function of time for  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  annealed for 1 h

로 본 연구에서는 이 재료의 DA를 처음으로 pulse 법[21]으로 조사하였다.

그림 2-16(a)-(c)는 525°C에서 1 시간동안 열처리한 FeZrBCu 초미세 결정 합금의 minor loop를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 탈자후 곧 삼각파형의 field만을 가하여 얻어진 곡선이며, 그림(b)는 탈자후 64 초 지난후 순간적으로 two cycle의 삼각파형의 자계만을 가하여 얻어진 곡선이다. 반면에 그림 (c)는 탈자후 연속적인 자계를 가하여 얻어진 곡선이다.

그림 2-16으로부터 알 수 있는 것은 첫째 초투자율 영역내에서 초기자화 곡선의 기울기가 시간에 따라서 변화하는 것이며, 둘째 초기자화곡선상에서 자화가 급격히 증가할 때 가해진 자장이 시간에 따라서 변화한다는 것이다. 세째 연속적으로 가해진 자장에서는 곡선의 기울기의 변화가 잘 검출되지 않는다는 것이다. 이러한 결과로부터 알 수 있는 것은 자기여효가 이 합금에 존재하며 pulse 방법에 의하여 효과적으로 측정될 수 있다는 것이다. 그림 (c)에서 곡선의 기울기가 변화하지 않는 것으로 부터 알 수 있는 것은 연속적인 전류를 걸어줌으로써는 이 재료의 자기여효를 구하기가 어렵다는 것을 의미한다.

그림 2-17은 열처리 온도에 따른 탈자후 1초 및 64초 경과후 초투자율의 변화를 나타낸 것이다. 475°C에서 열처리된 시편의 경우 초투자율이 700 정도로 매우 낮은 값을 보이는데 앞 절에서 설명한 것 처럼 이것은 이 재료가 비정질 상태에서는 Invar 특성을 가지고 있기 때문이다.

열처리 온도가 증가함에 따라서 투자율은 급격히 증가하여 Ta=600°C일 때 11600정도로 최대값을 보이며, 650°C에서는 약간 감소하는 경향을 보인다. 열처리 온도를 증가시킴에 따라서 투자율이 증가하는 원인은 비정질 상에서 bcc-Fe의 결정상의 석출에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 2-18은 열처리 온도에 따른 Fe<sub>88</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub>합금의 DA의 크기(D)를 나타낸 것이다.

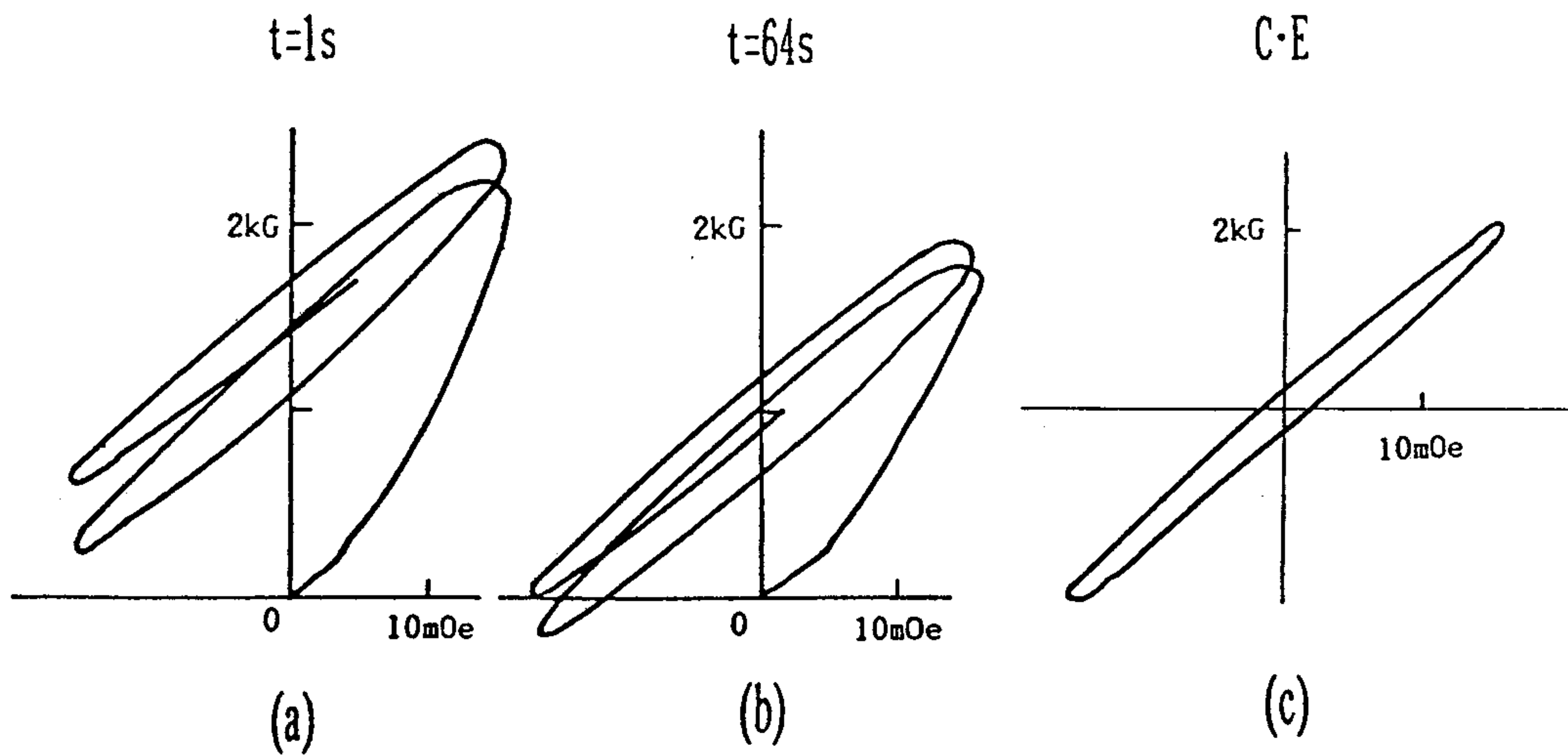


Fig. 2-16 Minor loops obtained as instantaneous exciting mode(a,b) and continuous exciting mode (c) in the samples annealed for 1 h at 525°C for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloys

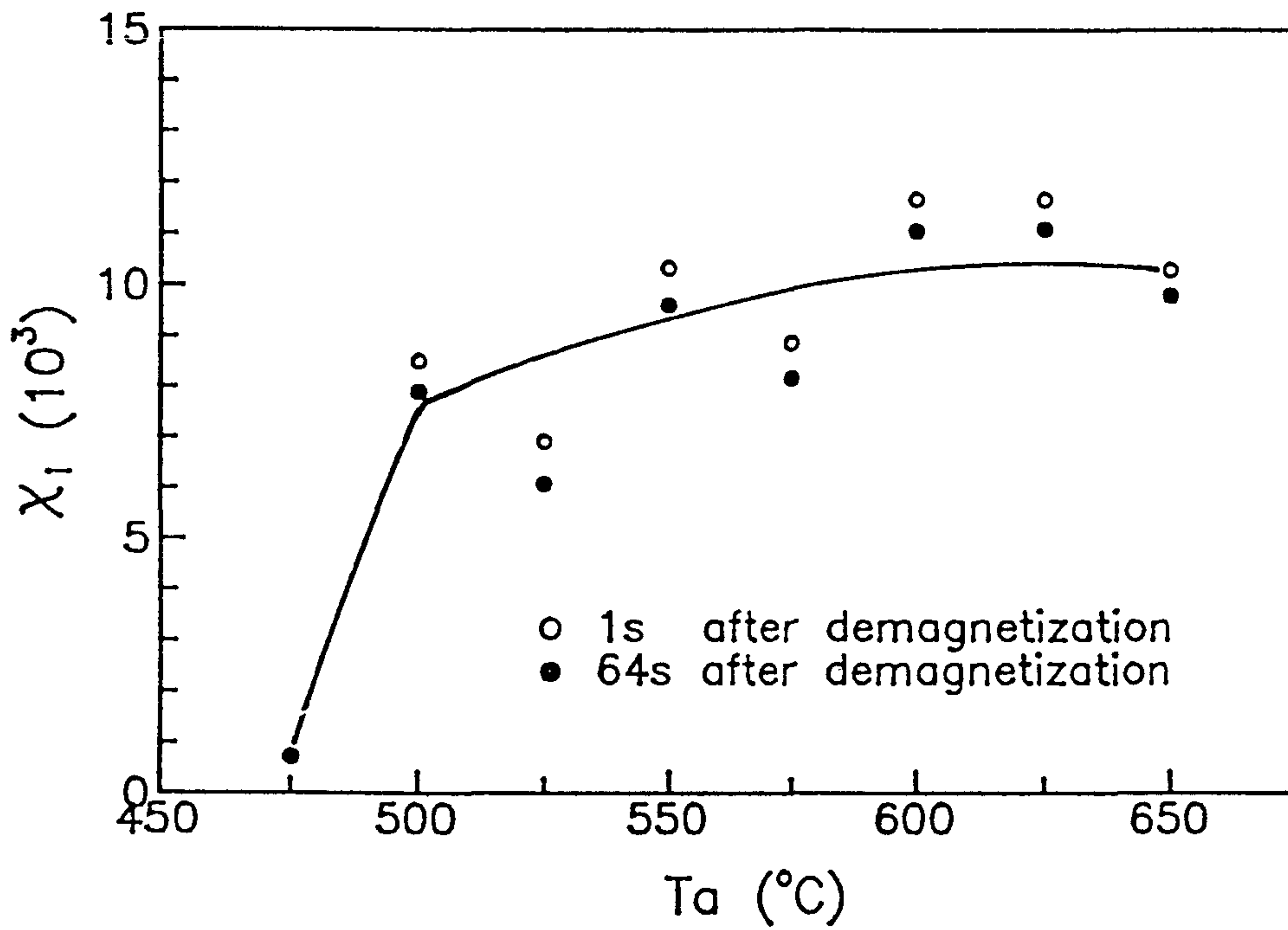


Fig. 2-17 Changes in the susceptibility measured at 1s and 64s after demagnetization as a function of annealing temperature for 1 h for Fe<sub>88</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> alloys



$$D = \frac{\chi_{i(1)} - \chi_{i(64)}}{\chi_{i(1)}} \times 100$$

여기서  $\chi_{i(1)}$  과  $\chi_{i(64)}$  는 탈자후 1초 와 64 후에 측정된 투자율이다.

475°C에서 열처리된 시편에서 D는 0.6%의 매우 낮은 값을 보이는데 이것은 낮은 투자율과 비교할 때 잘 일치되고 있다. 열처리 온도를 증가시켜 결정화가 진행됨에 따라서 D값은 증가하기 시작하여 525°C 1 시간 열처리 하였을 때 12.1%로 최대값을 보인 후 천천히 감소하여 최대투자율이 얻어진 600°C에서 5% 정도의 낮은 값을 보이고 있다.

그림 2-19는 열처리 온도에 따른 jumping field( $H_j$ ) 를 나타낸 것이다. Jumping field는 초기자화 곡선의 기울기가 변화하는 곳에서의 자기의 세기로 정의된다. 그림 2-19에서 열처리 온도가 증가함에 따라서  $H_j$ 는 3 mOe에서 1.5 mOe까지 점진적으로 감소하고 있다.

더구나 1초 후에서  $H_j$ 와 64 초 후의  $H_j$ 의 차이, 즉 안정화 자장( $H_s$ , stabilization field)이 열처리 온도가 증가함에 따라서 감소하고 있다. 이러한 결과는 열처리 온도에 증가함에 따라서 자기여효가 감소한다는 사실을 입증하는 것이다. 한편 600°C 이상의 온도에서 자기여효의 크기가 변화하지 않는데 이것은  $H_s$ 의 열처리온도 의존성과 거의 일치하고 있다.

$Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ 합금의 열처리 온도에 따른 자기여효 거동을 pulse법으로 조사한 결과 이 재료에서 DA가 관찰되며 그 크기는 열처리 온도에 의존함을 알 수 있다. 그러면 이 재료에서 DA현상 원인은 어디에 근거하는 것일까가 문제이다. 비정질 자성합금에서의 DA는 자벽내에서 원자들의 완화에 의해서 일어나는 것으로 알려져 있다. 즉 탈자하는 동안 자벽은 원래 존재하던 위치에서 이탈되어 투자율은 매우 큰 값을 갖게 되지만 시간이 지남에 따라서 각 원자들은 움직이

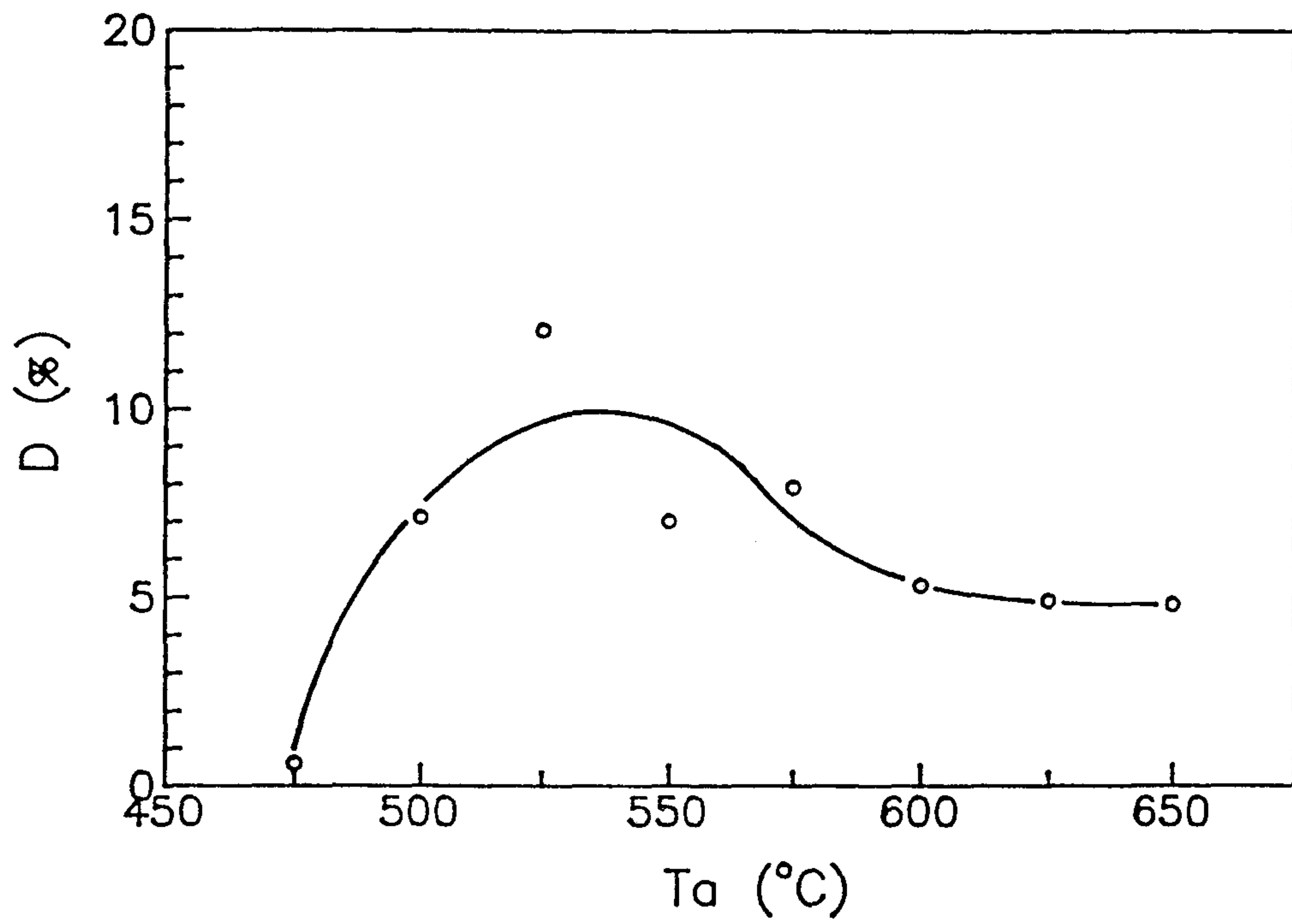


Fig. 2-18 Change in the intensity of disaccommodation as a function of annealing temperature for 1 h for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloys

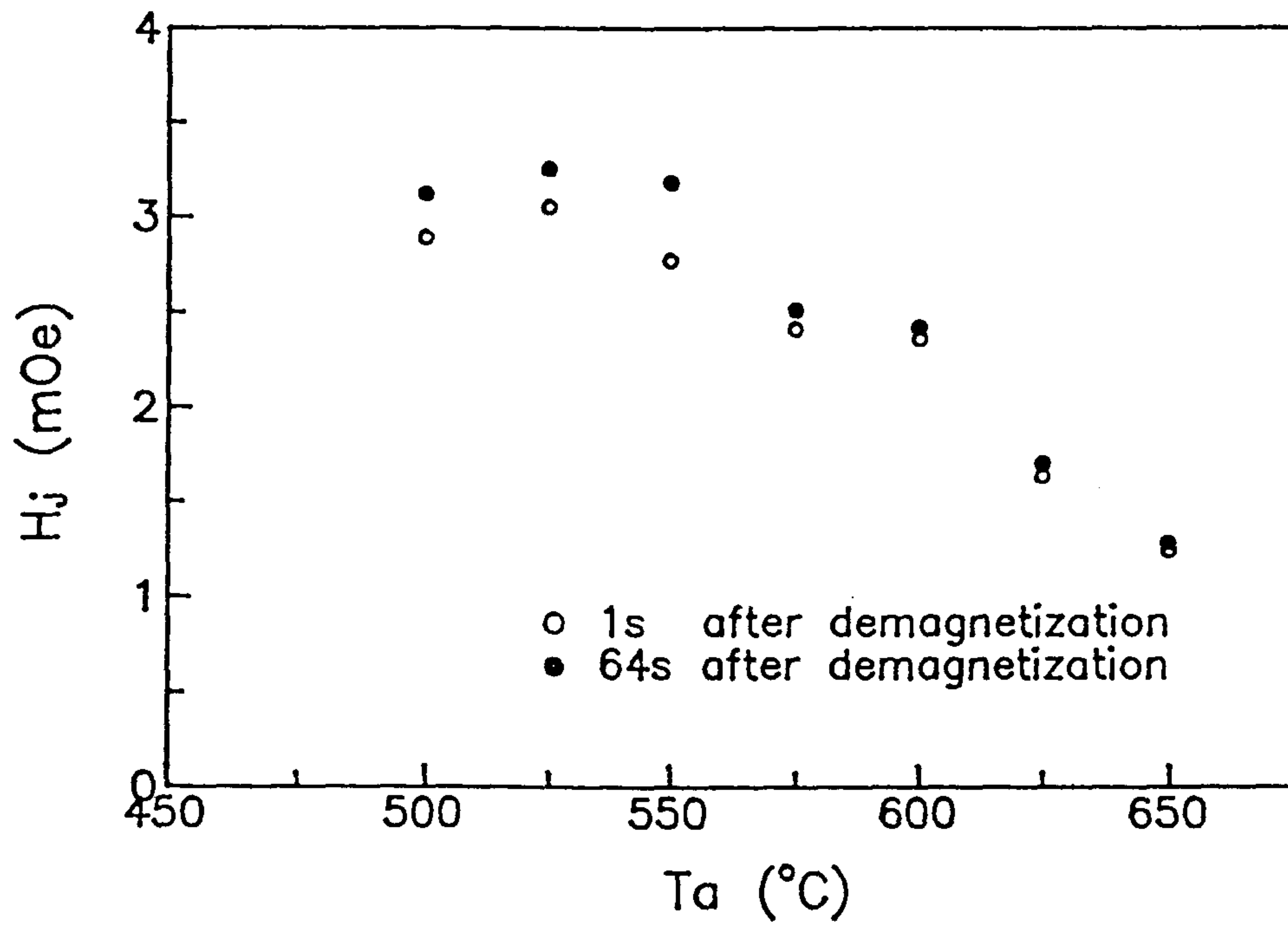


Fig. 2-19 Changes in the jumping field measured 1s and 64s after demagnetization as a function of annealing temperature for 1 h for  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloys

기 시작하여 각자 그들의 우선적인 위치를 가지게 된다. 이때 원자의 확산이나 원자의 이동도에 따라서 우선적인 분포를 갖게 되는 정도가 달라질 것으로 생각된다. 하지만 빠른 확산이나, 빠른 이동도에 의해서 각 자구내에 우선적인 위치가 생기기 시작하면 즉 자벽내에서 위치에너지의 저하가 일어나면 자벽은 점점 이동하기 어렵게 되고 투자율은 감소하게 된다. 이러한 자벽의 안정화가 원자의 우선적인 위치에 의해서 증감되므로 DA를 줄이기 위해서는 원자들의 우선적인 위치가 억제되어야 한다.

자벽내에서 원자들의 pair ordering이 DA의 원인이라고 볼 때 본 재료에서 생성되는 DA의 원인은 두가지 관점에서 고찰해 보아야 한다. 첫째가 결정상에서 생성되는 규칙쌍과 둘째는 잔류 비정질상에서 생성되는 규칙쌍이다.

한편 Fe-Si-B-Cu-Nb계에서 투자율의 시간감소를 조사한 F.Vinai[22]에 의하면 DA가 거의 억제되는 것으로 보고하였으며 이것의 원인으로 결정상의 결합 및 비정질상의 결합이 고착되는 것으로 보고하였다. 또한 그러한 고착이 초미세 합금의 결정상 뿐만 아니라 무질서된 계면상에도 일어나야 한다고 한다. 무질서한 계면상에서 그의 이러한 설명은 대부분의 비정질계에서 결합이 존재한다는 사실과 일치하지 않는다. 이러한 생각을 가지고 본 연구에서는 열처리 온도에 따른 초미세 합금에서 결정상의 분율과 잔류 비정질상의 분율을 조사하였다. 잔류비정질의 분율은 Jiang[23]에 의해 소개된 X-선 방법으로 구하였으며 그 자세한 설명은 실험방법에 제시하였다.

표 2-1은 열처리 온도에 따른 잔류비정질상의 양을 나타낸 것이다. as-quenched 상태에서 100%의 비정질이던 것이 결정화가 시작되면서 잔류비정질상이 거의 30%까지 감소하다가 600°C에서는 11%정도가 된다. 더욱 열처리 온도를 올려도 잔류비정질상은 거의 11%에서 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 잔류비정질상의 분율과 D와 Hs의 변화가 잘 일치하고 있



Table 2-1 Relative volume fraction of the residual amorphous phase in the  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloys annealed at various temperatures for 1 h

Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Relative volume fraction of amorphous phase (%)
as-quenched	100.0
500	$33 \pm 5$
550	$16 \pm 3$
600	$11 \pm 3$
650	$11 \pm 3$

음을 알 수 있다. 그러나 500°C 이하의 온도에서는 비정질상의 Invar 효과 때문에 잘 일치하지 않는다. 그러므로  $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  초미세 결정합금에서 계면상인 잔류비정질상이 DA가 일어날 수 있는 중요한 영역이라고 생각된다. 왜냐하면 결정화가 진행되면서 bcc-Fe내의 B, Cu의 고용도는 매우 작기 때문에 B, Cu는 대부분 입계상인 잔류비정질상으로 확산되어 잔류비정질상의 B, Cu 농도는 초기보다 매우 높다. 이것의 증거로서 열처리한 시편의 자화-온도곡선으로 Tc를 측정된 결과 Tc가 증가한다고 보고되어졌는데[16] 이것은 입계에서의 B상의 재분포가 일어남을 의미한다.

결론적으로 as-quenched 상태의 비정질상은 결정화가 진행되면서 사라지고 B, Cu가 입계상에 농축될 것이며 또한 이중에서 상온에서 B이 훨씬 이동도가 큰 것을 고려해볼 때 잔류비정질상에서의 Fe와 B의 재분포가 형성될 수 있고 이것이 이 재료의 DA를 형성하는 원인이라고 생각된다.

## 5. Fe-B-Nb-(Cu)계 초미세 결정합금의 자기적 특성

최근 Yoshizawa[1] 등에 의해 Fe-Si-B-Cu-Nb 비정질 합금을 적정 온도에서 결정화시켜 10 nm 정도의 미세한 조직을 얻어서 우수한 연자기 특성을 갖는 새로운 재료가 개발되었다. 그 후 Suzuki[2] 등에 의해 고포화자속밀도의 Fe-Zr-B 계 합금이 보고되었다.

본 연구에서는 Fe-Si-B-Cu-Nb계에서 Si 첨가 없이 4원계로 고 포화자속 밀도를 피함과 동시에 Fe-Zr-B계의 산화성을 개선하기 위해 Fe-B-Nb의 조성을 선택하였다. 그러므로 가장 우수한 연자기 특성을 나타내는 Fe-B-Nb 3원계 합금의 최적 조성을 탐색하고 Cu 첨가 효과를 조사하였다.

먼저 Fe-B-Nb 3원계 합금에서 최적 조성을 결정하기 위하여 B 함량을 5

~10 at.% 까지 변화시키면서 연자기 특성을 조사하였다.

그림 2-20은  $Fe_{93-x}B_xNb_7$  ( $x=5-10$ ) 비정질 합금의 결정화 거동을 조사한 시차 열분석 곡선이다.  $x = 8$  이상에서만 급냉 상태에서 완전한 비정질이 되었으며 결정화 초기 단계에서 2개의 발열 피크가 나타나며  $780^\circ C$  근방에서 화합물이 형성되는 것을 확인하였다. 본 실험에서 결정화를 위한 열처리온도는 bcc-Fe 상이 석출되는 영역인  $530\sim 630^\circ C$  로 선택하였다.

그림 2-21은 B 함량 변화에 따른 실효투자율과 열처리온도와의 관계를 나타낸 것으로서 열처리온도 증가와 함께 결정화가 진행되면서 투자율이 급격히 향상되고 있다. B 9 at.% 함유시 열처리온도  $620^\circ C$ 에서 투자율이 가장 우수하였다. B 8, 9 at.% 에서는  $560^\circ C$  이상의 열처리온도에서 투자율이 완만하게 증가하고 있으며 고온에서도 감소하지 않고 있음을 알 수가 있다.  $Fe_{93-x}B_xNb_7$ 계 합금의  $x = 5,6,7$ 인 경우에는 투자율 특성이 급격히 저하하고 있는데 이는 급냉 상태에서 결정화가 되었기 때문이다.

그림 2-22과 2-23은  $x = 8,9,10$ 에서 열처리온도에 따른 보자력과  $B_{10}$  을 각각 보여주고 있다. 그림 2-22의 보자력은 투자율이 급격히 증가하였던  $530\sim 560^\circ C$  온도구간에서 크게 감소하였으나 결정화가 된 후에는 비교적 완만하게 감소하고 있다.  $B_{10}$  은 전 조성에서 대체로 1.2~1.6 T의 높은 값을 보이며  $B_{10}$  역시 bcc-Fe 가 석출되는 결정화 초기단계에서 큰 증가를 보이고 있다. 열처리온도 증가와 함께  $B_{10}$  이 증가하고 있는데 이는 석출물에 고용된 원소가 결정립계로 이동하여 기지상이 순수한 Fe 로 변화되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서  $Fe_{91-x}B_9Nb_x$  합금에서  $x = 9$ 일 때 연자기 특성이 가장 우수하였다.

B 함량 변화에 따른 결과를 기초로 하여  $Fe_{91-x}B_9Nb_x$  ( $x=5\sim 9$ ) 계 합금에서의 연자기 특성을 조사하였다.

그림 2-24는 Nb 함량에 따른 실효투자율 변화로서  $x = 6$  이상에서만 급냉



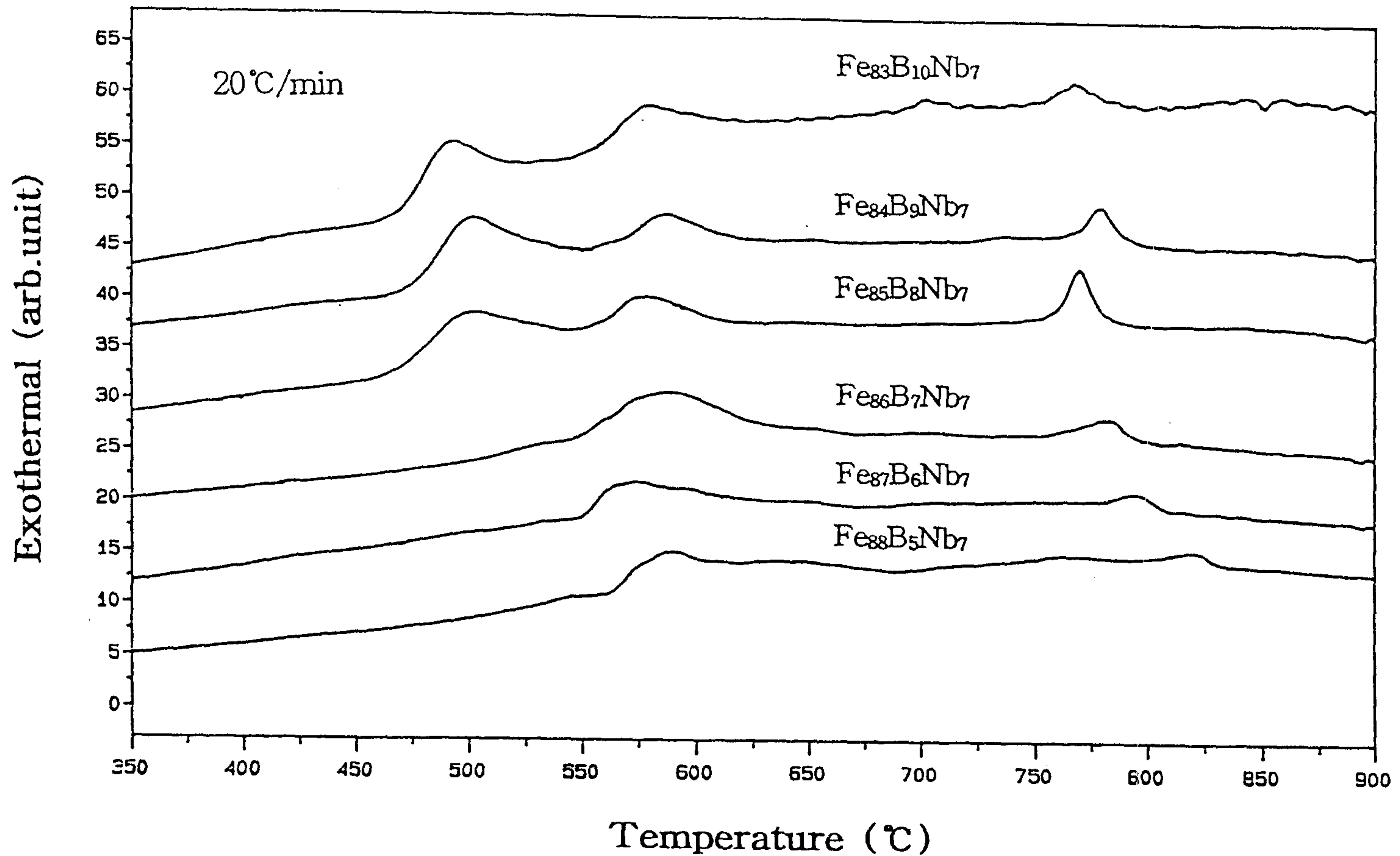


Fig. 2-20 DTA curves of  $\text{Fe}_{93-x}\text{B}_x\text{Nb}_7$  ( $X = 5 \sim 10$ ) amorphous alloys.

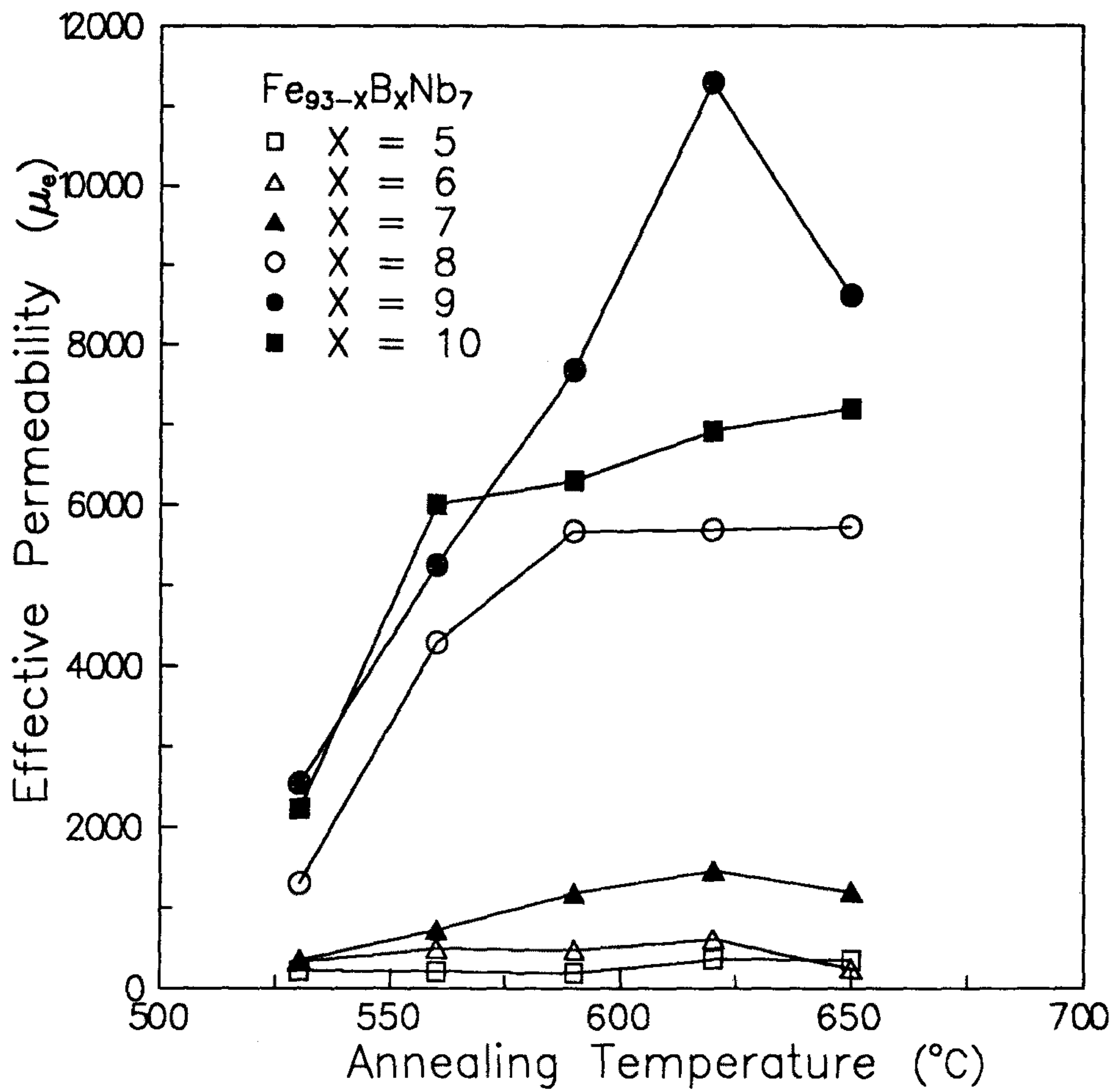


Fig. 2-21 Effective permeability at 1kHz as a function of annealing temperature for Fe<sub>93-x</sub>B<sub>x</sub>Nb<sub>7</sub> (X = 5~10) alloys annealed for 1hr.

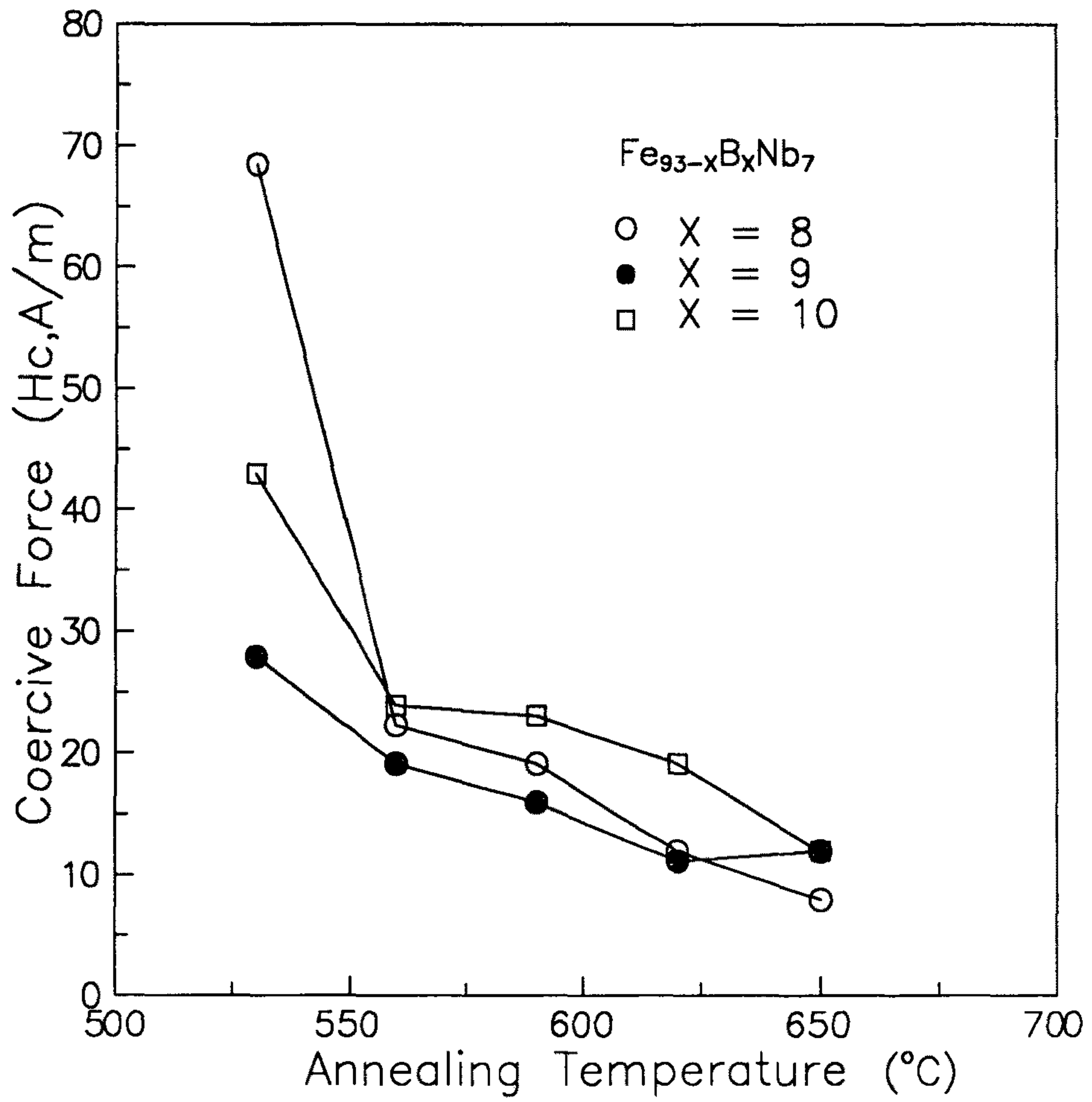


Fig.2-22 Coercive force as a function of annealing temperature for Fe<sub>93</sub>B<sub>x</sub>Nb<sub>7</sub> (X = 8,9,10) alloys annealed for 1hr.



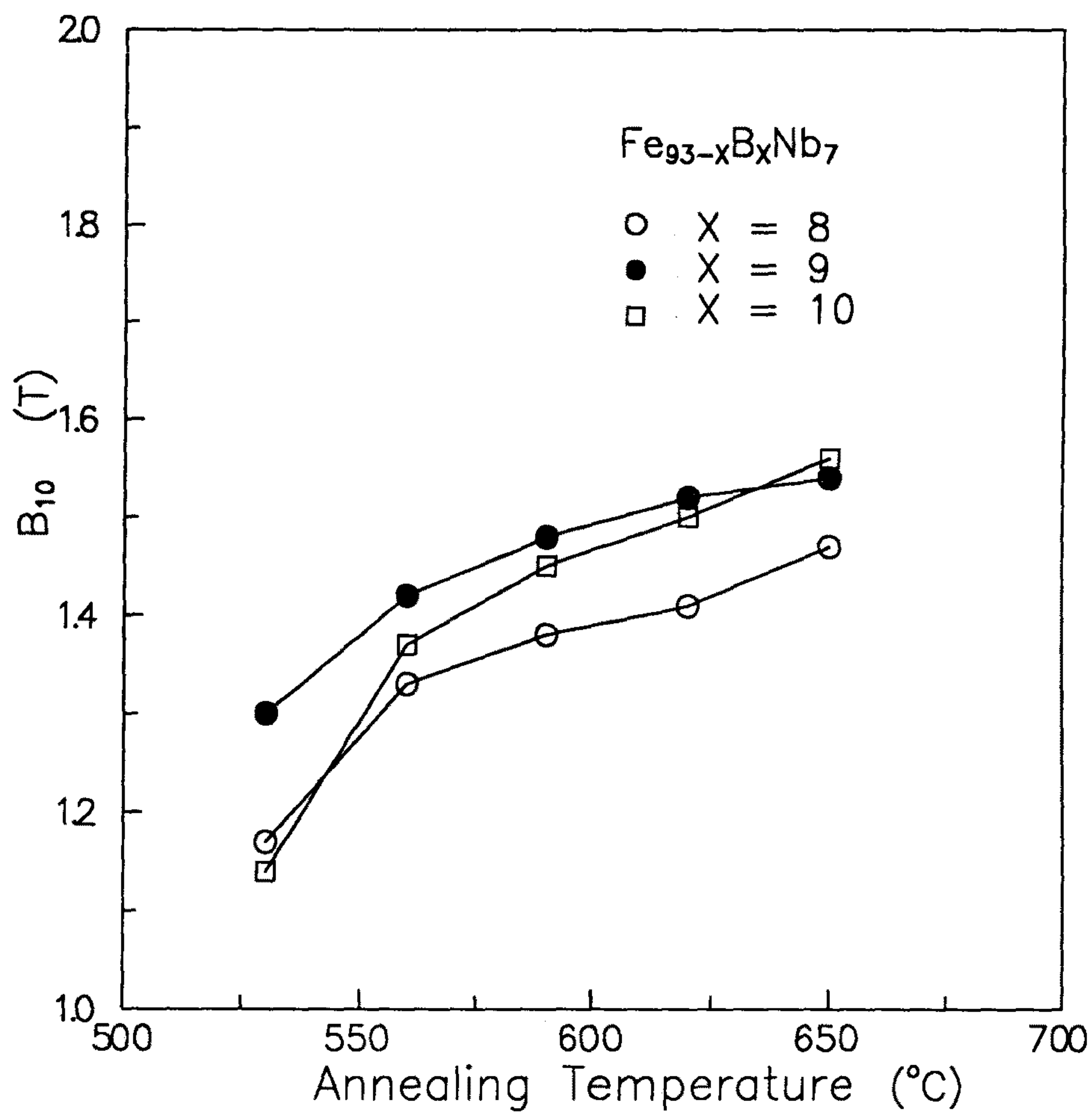


Fig.2-23 Change in the magnetization in an applied of 800A/m ( $B_{10}$ ) as a function of annealing temperature for  $Fe_{93}B_xNb_7$  ( $X = 8,9,10$ ) alloys annealed for 1hr.

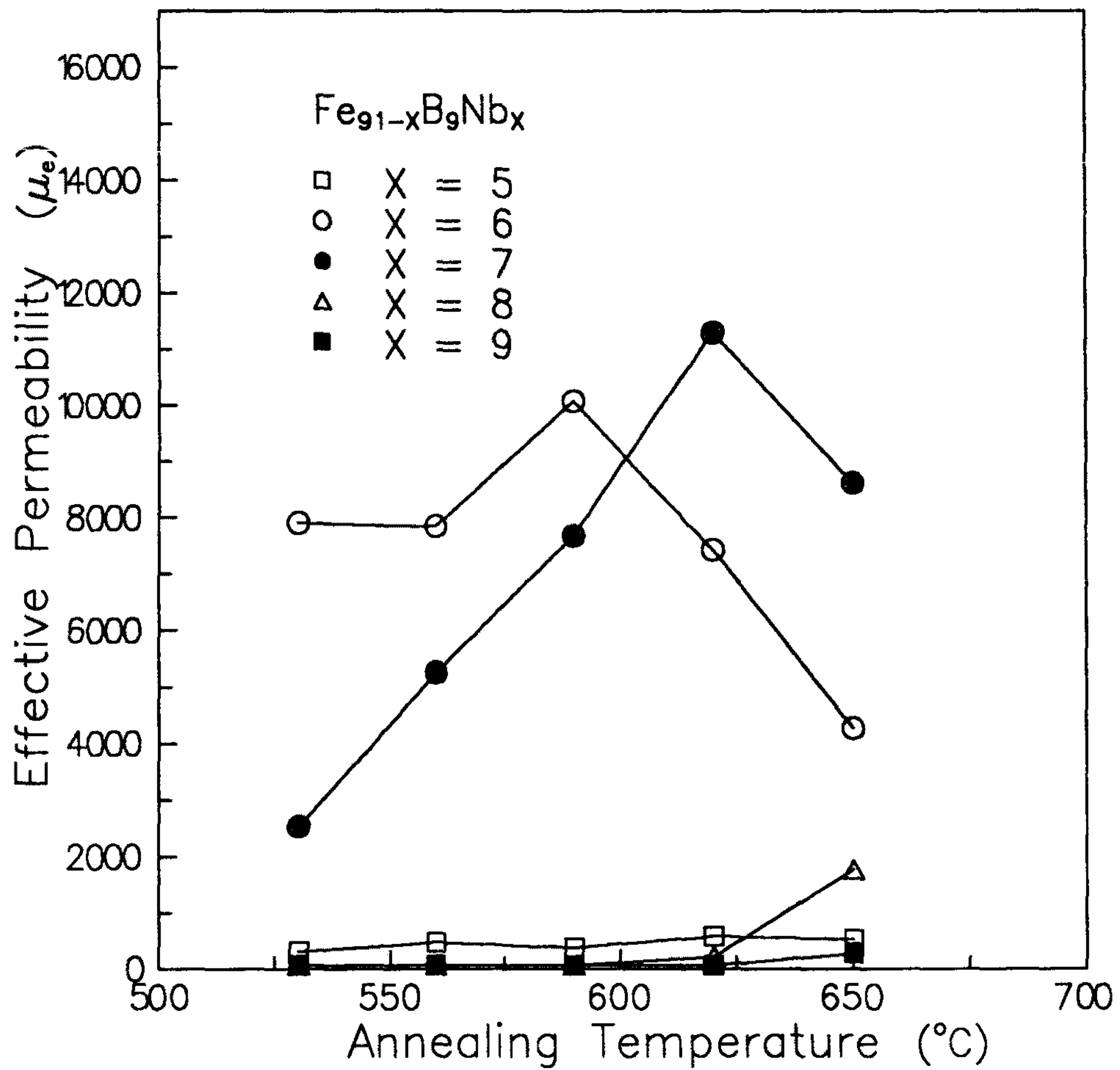


Fig. 2-24 Effective permeability at 1kHz as a function of annealing temperature for  $Fe_{91-x}B_9Nb_x$  ( $X = 5 \sim 9$ ) alloys annealed for 1hr.

시 비정질이 되었다.  $x = 6,7$  일때 각각  $590^{\circ}\text{C}$ ,  $620^{\circ}\text{C}$  의 열처리온도에서 최고의 투자율을 보이고 있다. 그러나  $x = 8$  이상에서는 특성이 현저하게 저하하였는데 이것은 결정립 조대화가 중요한 원인 중에 하나로 확인되었다.

그림 2-25와 2-26은  $\text{Fe}_{91-x}\text{B}_9\text{Nb}_x$  ( $x=6,7$ ) 에서의 보자력과  $B_{10}$  을 나타내었으며 이 두 특성에서는  $x = 6$  일때가 우수함이 그림을 통해 입증되었다. 그러나 열처리온도에 따른 자심손실을 측정한 결과 그림 2-27에서 보는 바와 같이  $x = 7$ 이  $x = 6$ 보다 훨씬 낮은 값을 나타내고있다. 이상의 실험결과 Fe-B-Nb 3원계에서 우수한 연자기 특성을 보이는 조성은  $\text{Fe}_{85}\text{B}_9\text{Nb}_6$  합금과  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  합금인 것으로 확인되었다.

이 3원계 최적 조성에 단상 bcc-Fe 의 핵형성을 촉진하는 것으로 알려진 Cu 를 첨가하여 Fe-B-Nb계에서의 Cu 첨가 효과를 조사함과 동시에 연자기특성의 향상을 도모하였다. Cu 는 0.5~2 at.%를 첨가하였으며  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  의 경우가  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  보다 연자기특성이 우수하였다.

그림 2-28는  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  비정질합금의 Cu 첨가에 따른 열처리온도와 실효투자율의 관계를 나타낸 것이다. 투자율은 Cu 량 증가와 함께 커지다가 2 at.%에서는 오히려 감소하고 있는데 이는 급냉상태에서 부분결정화가 일어나 결정립이 조대화되었기 때문이다. Cu 를 첨가하지 않은 경우보다 Cu 1.5 at.%에서 최대투자율이 약 2.5 배가 큰 24000의 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 Cu함량이 증가할수록 낮은 열처리온도에서 최대투자율을 보이고 있다. 이를 규명하기 위해 Cu함량 변화에 따른 시차열분석을 실시하였는데 그림 2-29에서 알 수 있는 것처럼 Cu 량이 증가할수록 단상 bcc-Fe의 결정화온도가 점차 낮아지고 있음을 확인하였다. 따라서 Cu 량 증가에 따라 최대 투자율이 나타나는 온도가 낮아지는 것도 bcc-Fe 핵 형성의 촉진으로 결정화 온도를 저하시키기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, 화합물을 형성시키는 온도는 큰 변화가 없는 것으로 보

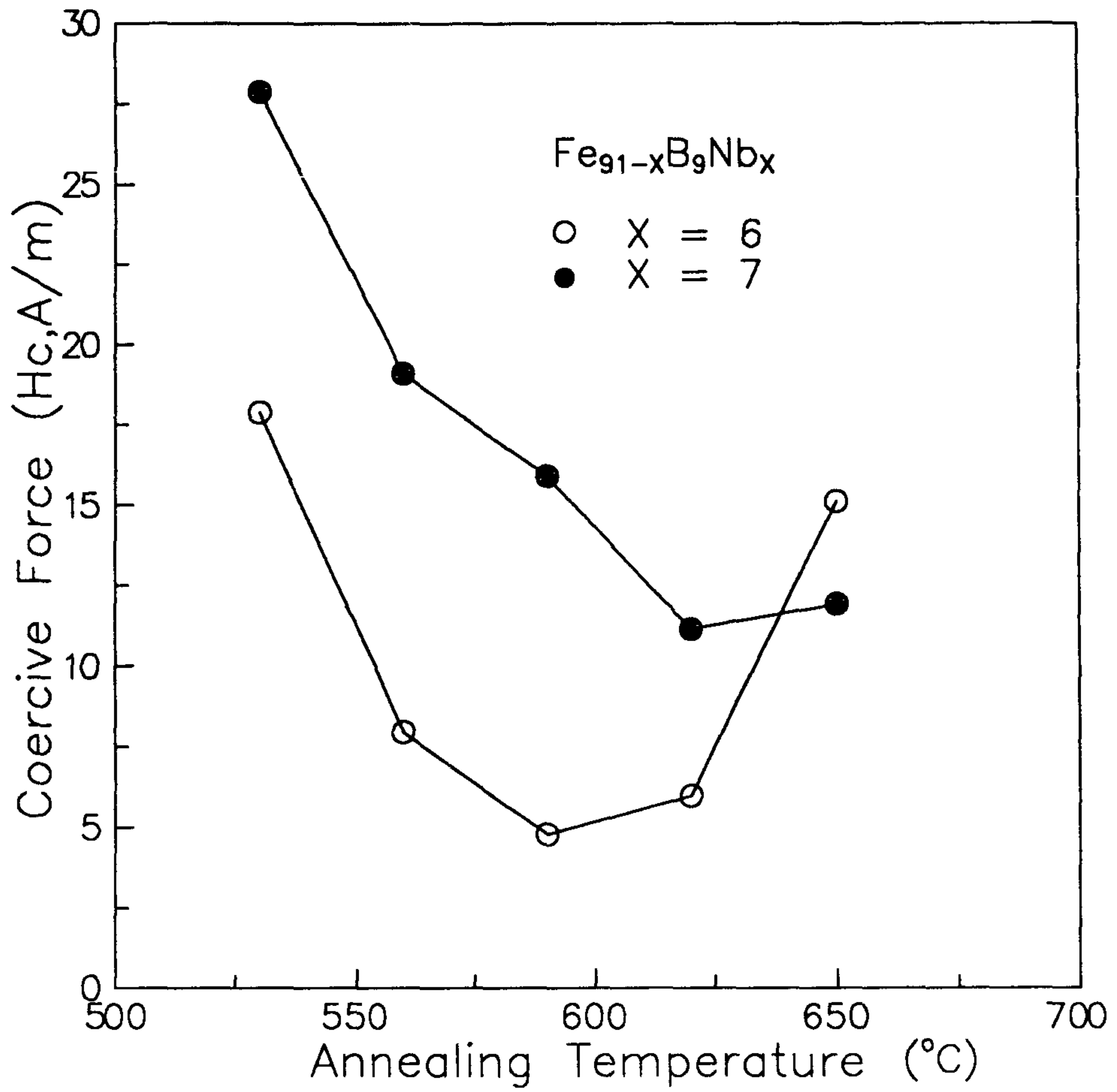


Fig. 2-25 Coercive force as a function of annealing temperature for Fe<sub>91</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>x</sub> (X = 6,7) alloys annealed for 1hr.



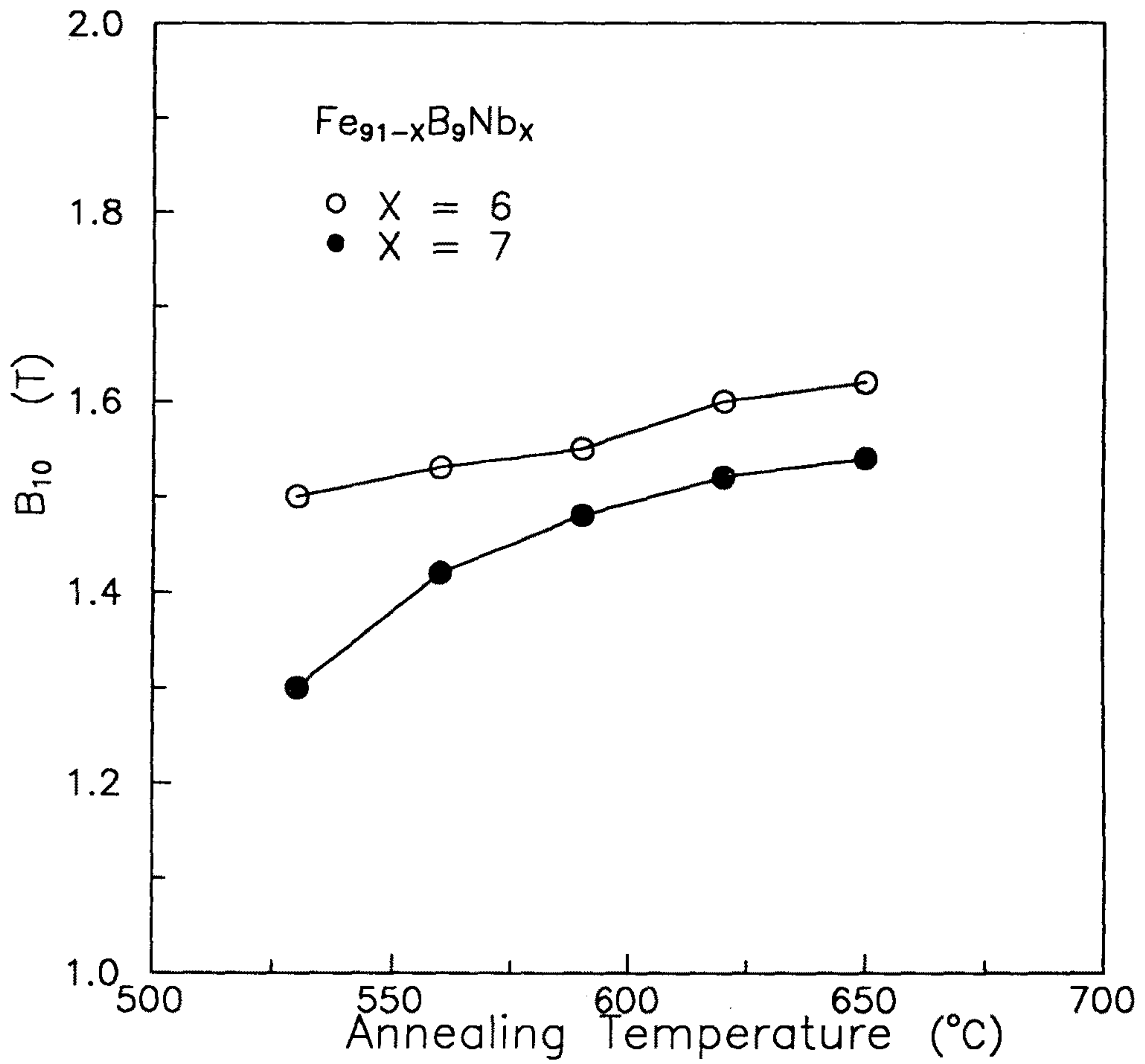


Fig. 2-26 Change in the magnetization in an applied of 800A/m ( $B_{10}$ ) as a function of annealing temperature for  $Fe_{91}B_9Nb_x$  ( $X = 6,7$ ) alloys annealed for 1hr.

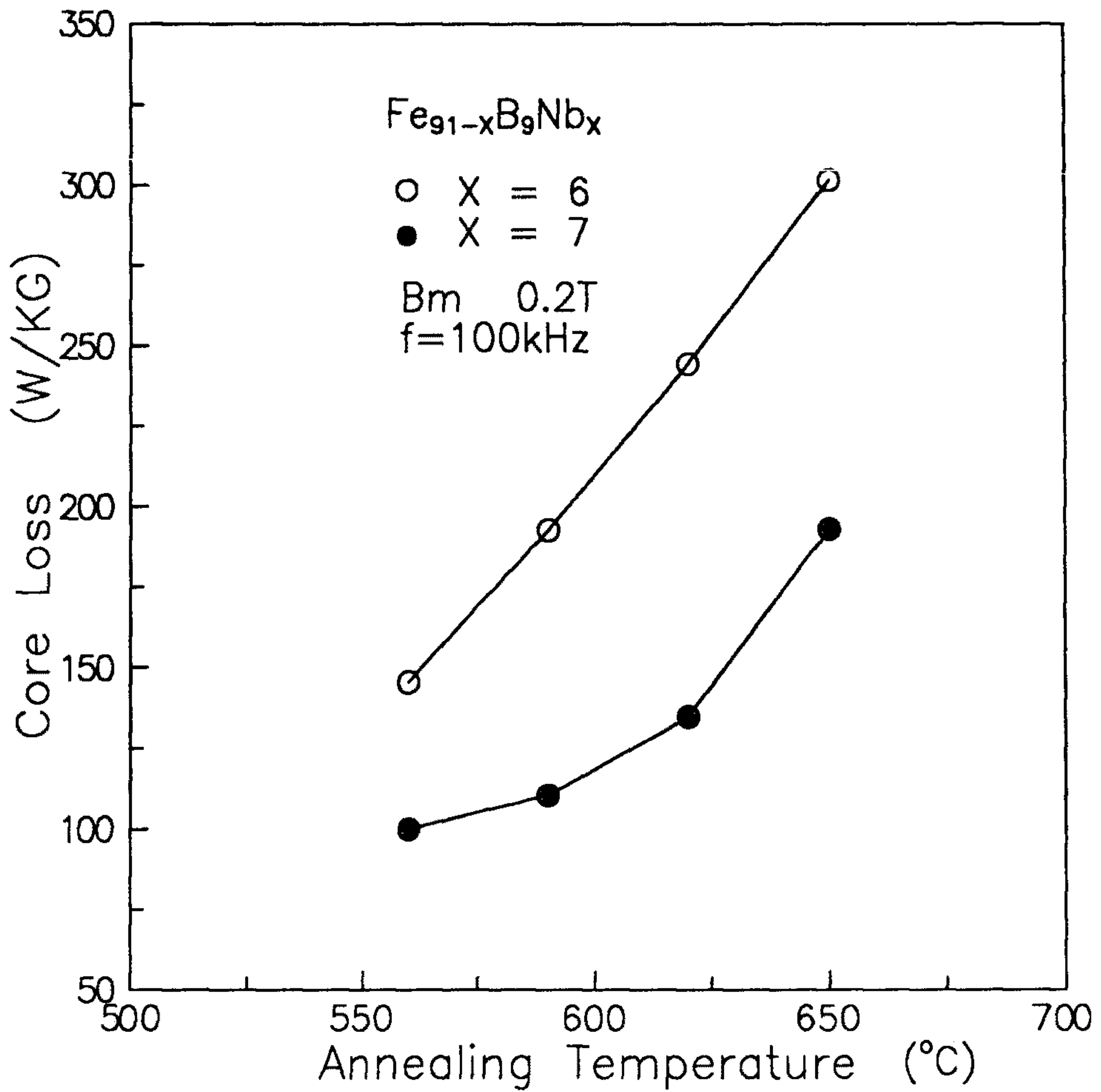


Fig. 2-27 Core loss as a function of annealing temperature for  $Fe_{91}B_9Nb_x$  ( $X = 6,7$ ) alloys annealed for 1hr.

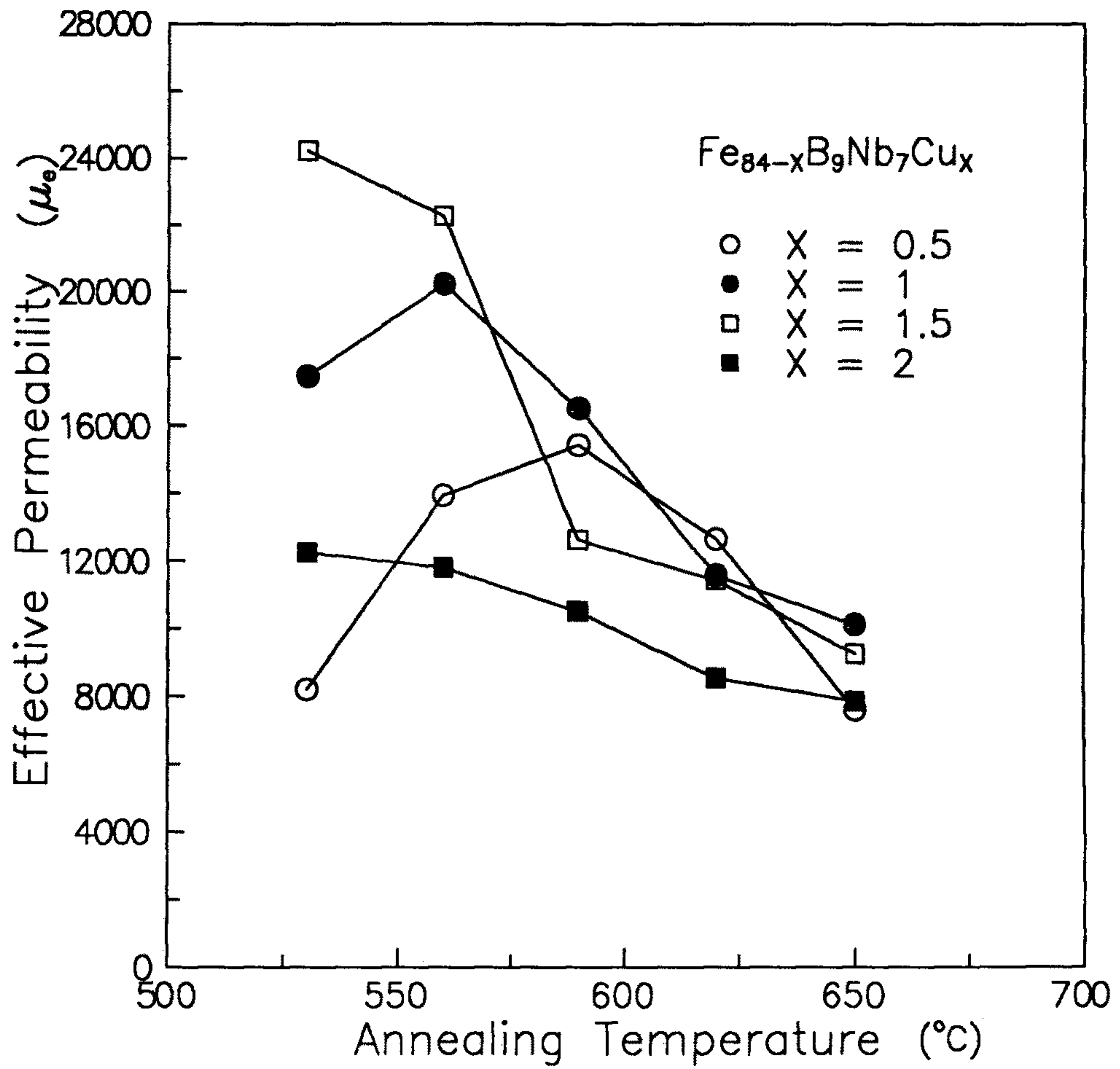


Fig. 2-28 Effective permeability at 1kHz as a function of annealing temperature for  $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_x$  ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) alloys annealed for 1hr.

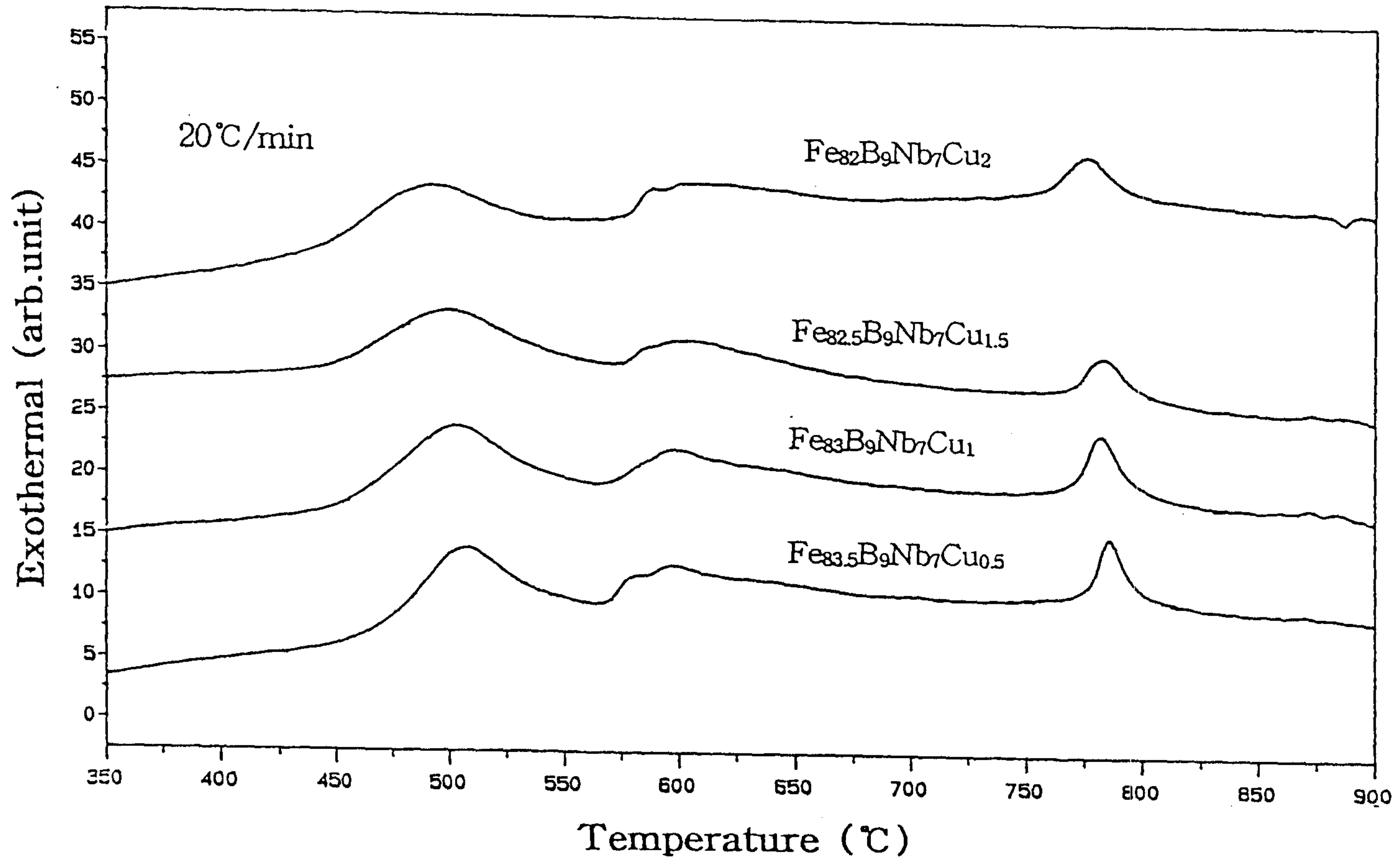


Fig. 2-29 DTA curves of  $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_x$  ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) amorphous alloys.



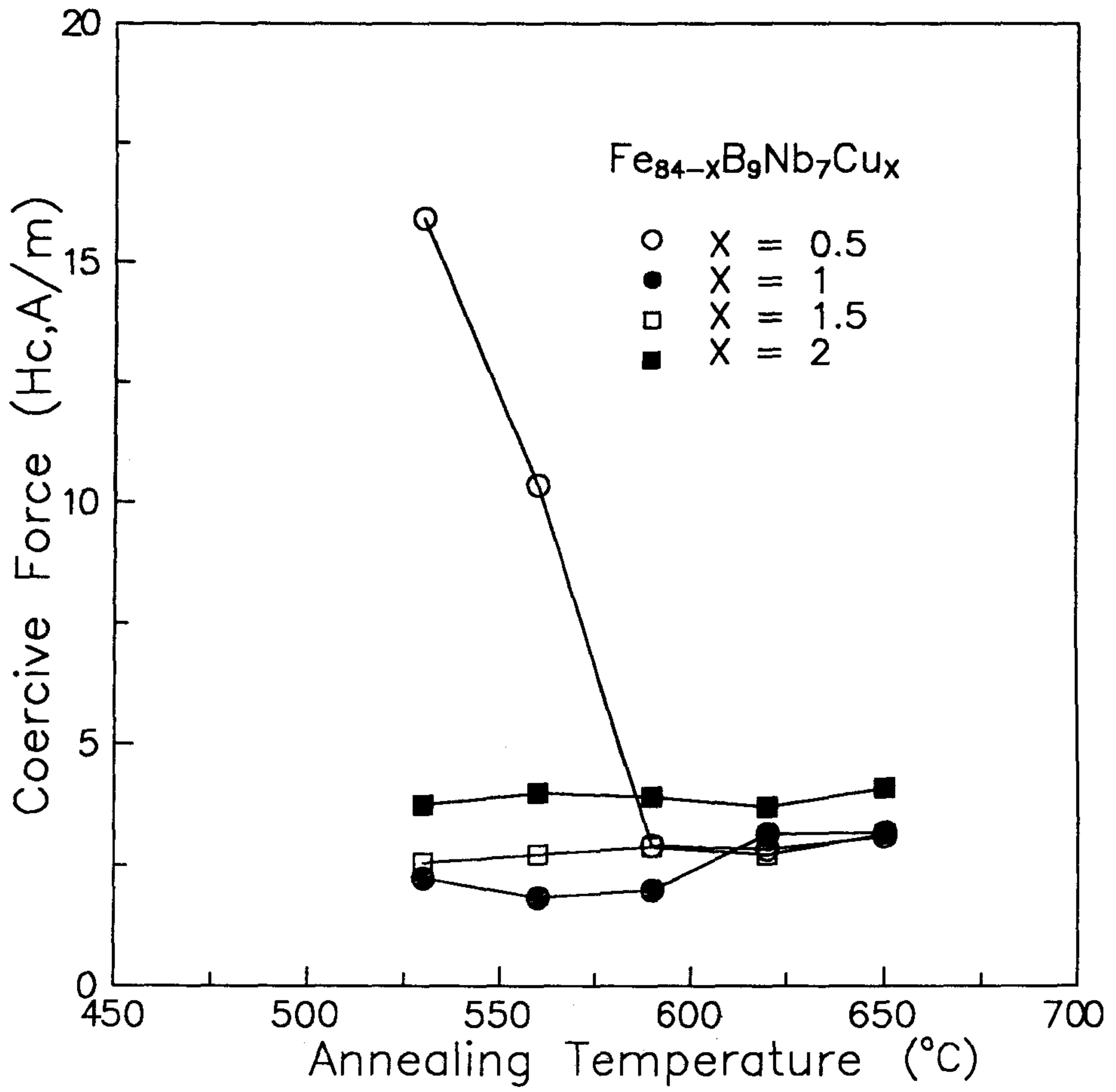


Fig. 2-30 Coercive force as a function of annealing temperature for  $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_x$  ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) alloys annealed for 1hr.

아 Cu 첨가에 의해 bcc-Fe 형성 구간이 확대됨을 알 수 있다. Fe-B-Nb-Cu 4원계 합금의 bcc-Fe 형성 구간이 약 300℃ 정도로 상당히 크므로 열적으로 안정한 특성을 나타내고 있다.

그림 2-30은 열처리 온도에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것으로서, Cu 1 at.%에서 1.83 A/m 의 아주 우수한 특성을 보이고 있다. Cu 0.5 at.%가 함유된 조성이 저온에서 보자력이 상대적으로 크게 나타내고 있는데, 이는 Cu가 적게 함유 되어 결정화의 지연으로 비교적 고온까지 비정질상과 bcc-Fe 가 혼재된 혼합구조(mixed structure)로 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 2-31의  $B_{10}$  값은 1.4 ~ 1.5 T 의 높은 값을 나타내고 있으며, Cu 의 함량에 큰 영향을 받지 않고 있다. 100 kHz,  $B_m = 0.2$  T 에서 측정한 자심손실 결과는 그림 2-32에 나타내었으며 Fe-B-Nb 3원계와 비슷한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

그림 2-33는 가장 우수한 연자기 특성을 나타낸  $Fe_{83}B_9Nb_9Cu_1$  초미세 결정 합금의 590 °C, 1 시간 열처리 조건에서  $B_m = 0.2$  T 로 고정 시키고 주파수에 따른 자심손실을 조사한 것이다. 자심손실은 주파수 변화와 함께 거의 직선적으로 증가 하고 있다.

사진 2-5는 Cu 첨가에 의해서 연자기특성이 개선되는 원인을 조사하기 위해  $Fe_{84}B_9Nb_7$  3원계와  $Fe_{83}B_9Nb_7Cu_1$  4원계 비정질합금의 최적 조성은 특성이 가장 우수하였던 620℃, 590℃에서 각각 1 시간 열처리한 시료의 명시야상과 암시야상 및 전자회절도형이다. 두 조성 모두 전자회절도형에서는 단상 bcc-Fe 회절링만 관찰되고 있지만 결정립 크기는 약 30 nm 에서 10 nm 로 Cu 첨가에 의해 현저히 미세하게 됨을 알 수 있다. 따라서 Fe-B-Nb 3원계 합금의 Cu 첨가시 연자기특성의 현저한 개선은 결정립 미세화가 중요한 원인임이 판명되었다.

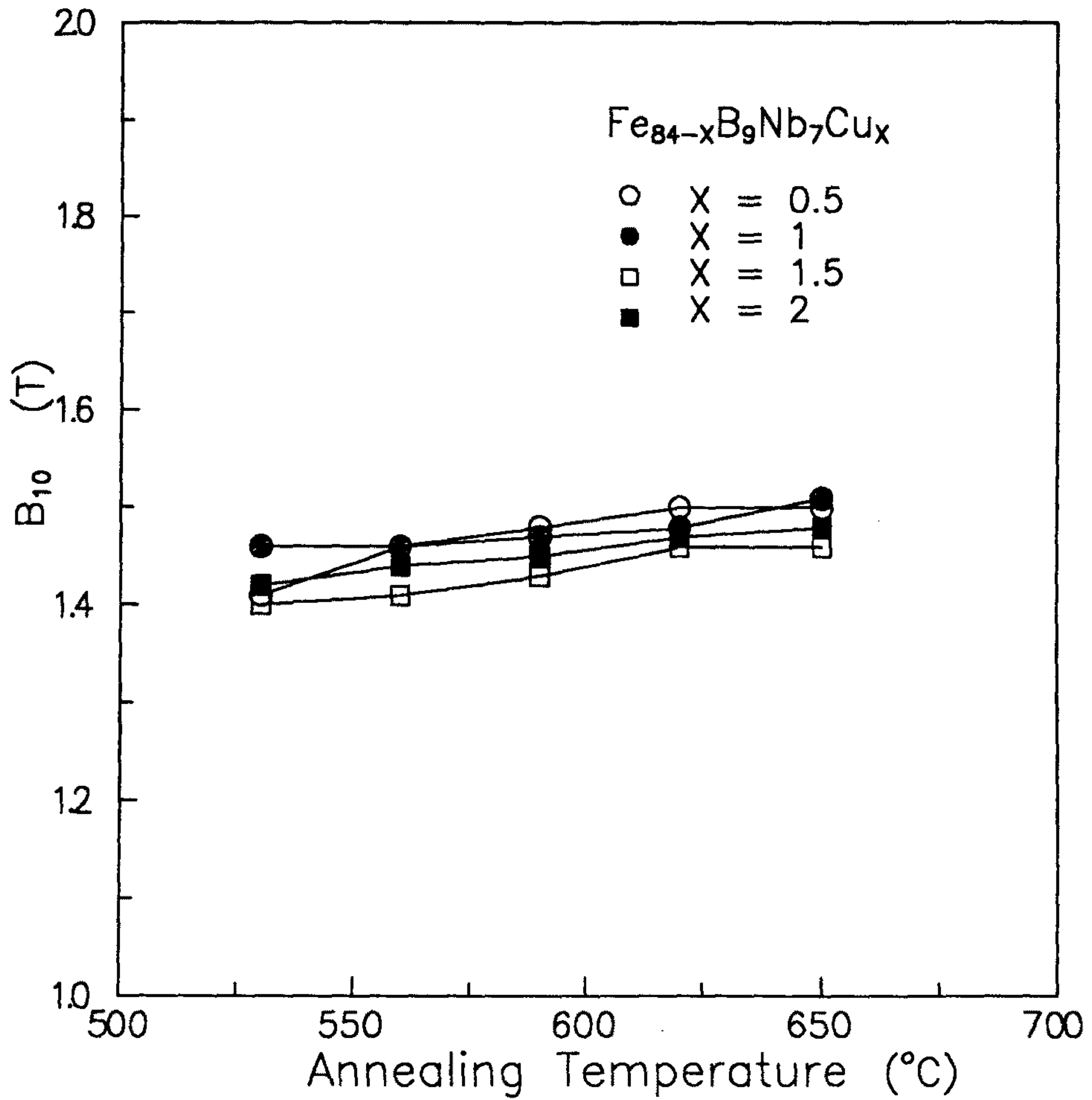


Fig. 2-31 Change in the magnetization in an applied of 800A/m ( $B_{10}$ ) as a function of annealing temperature for  $Fe_{84-x}B_9Nb_7Cu_x$  ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) alloys annealed for 1hr.

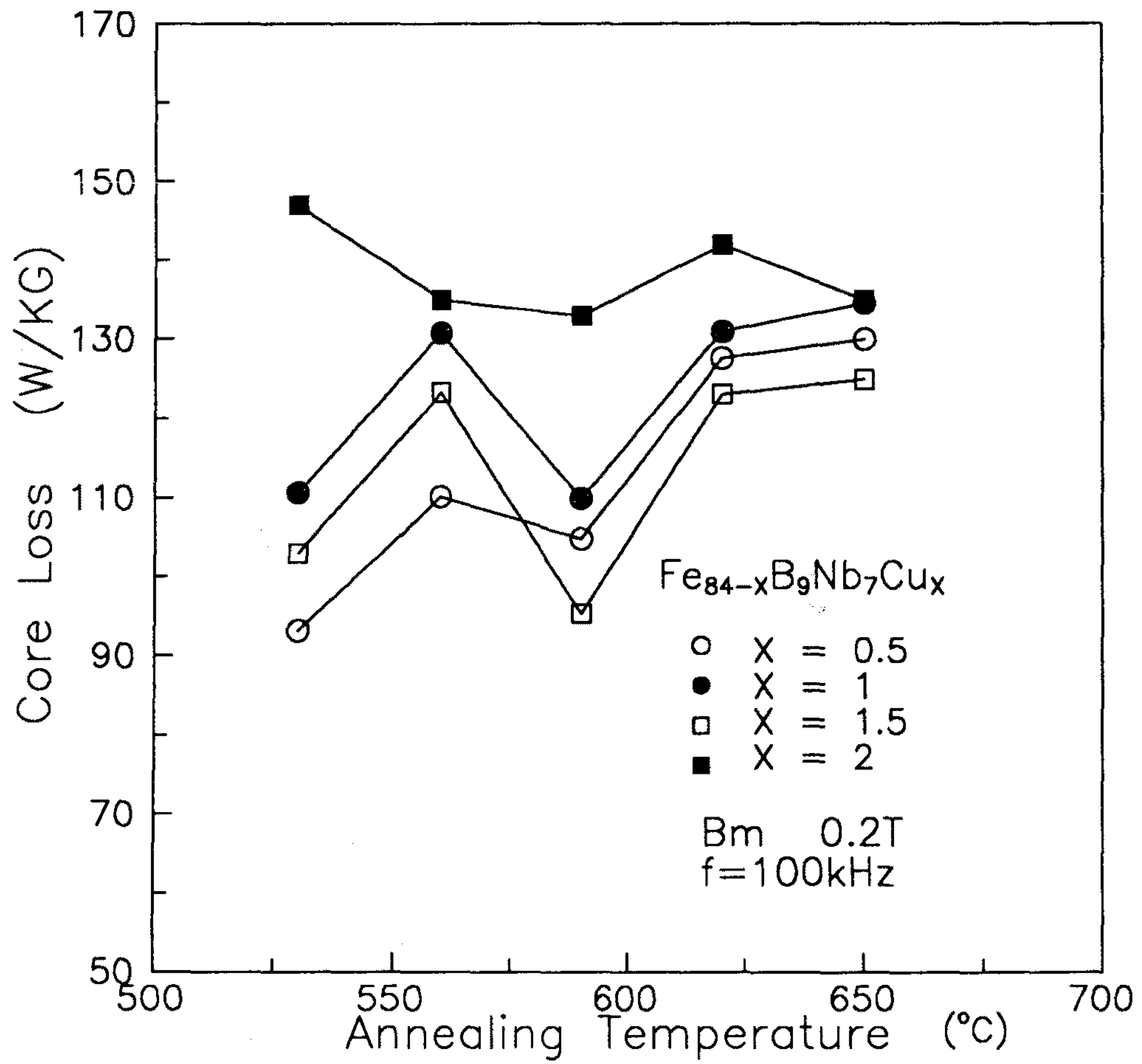


Fig. 2-32 Core loss as a function of annealing temperature for  $Fe_{84-x}B_9Nb_7Cu_x$  ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) alloys annealed for 1hr.



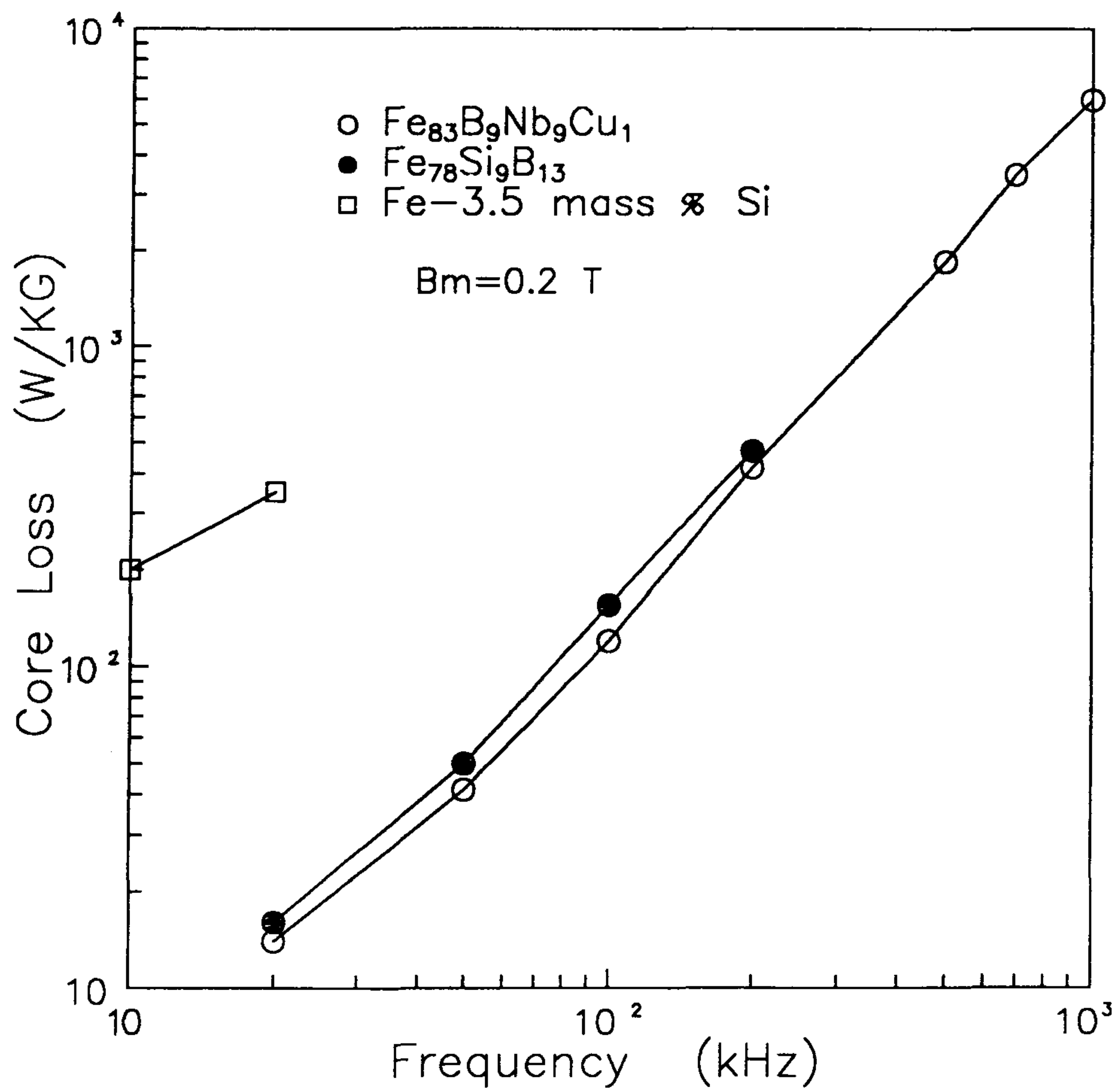
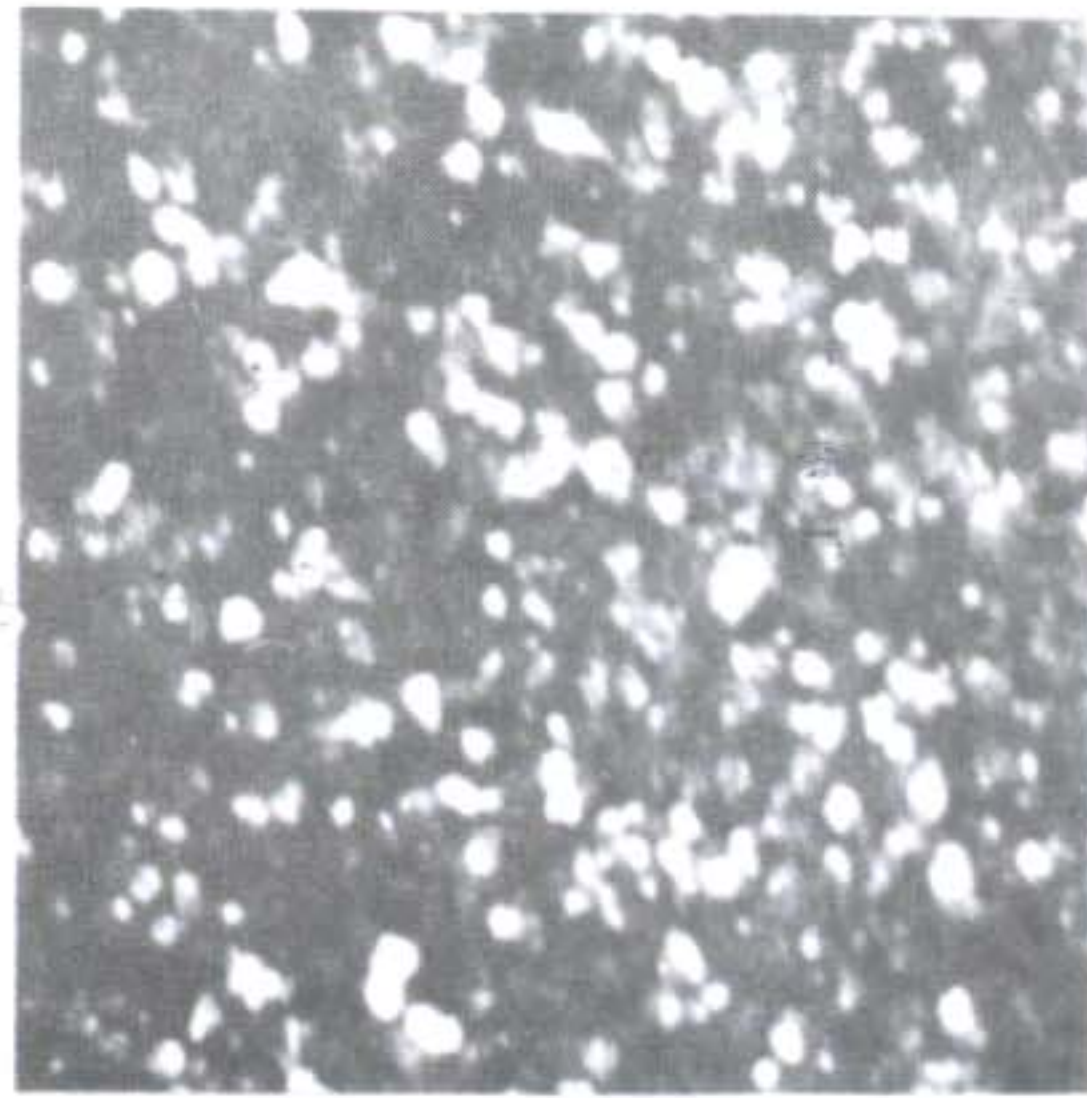
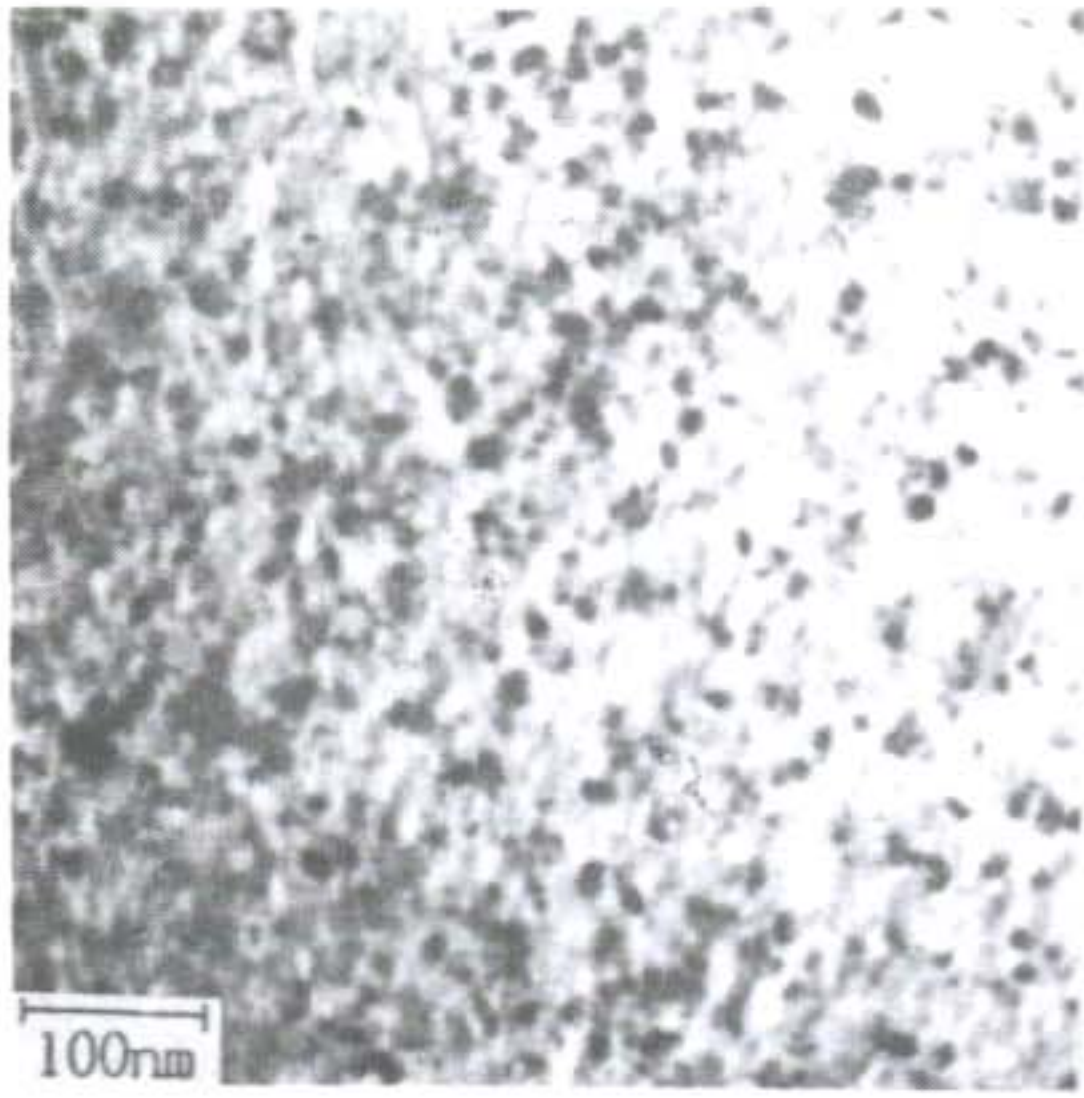
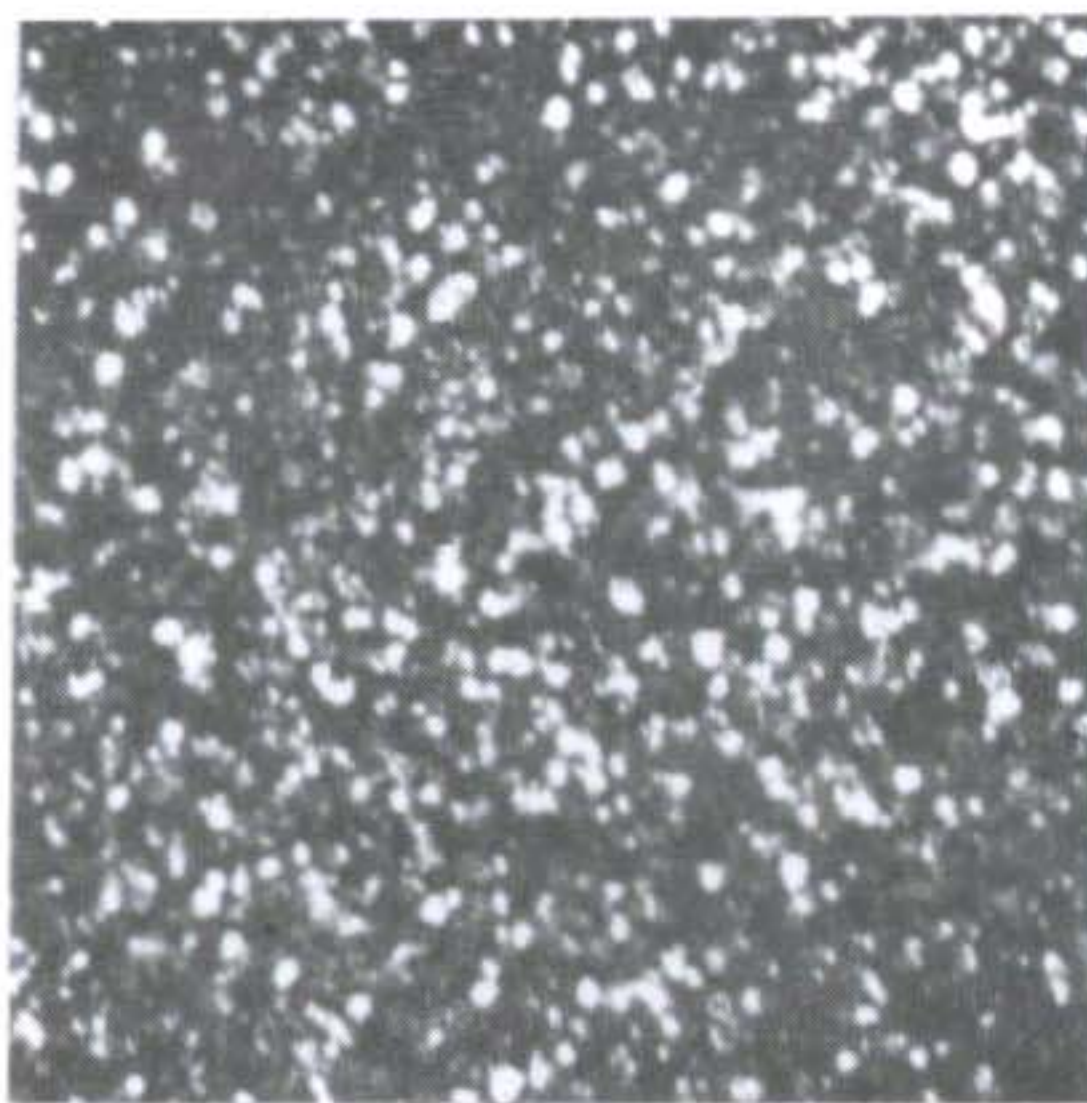
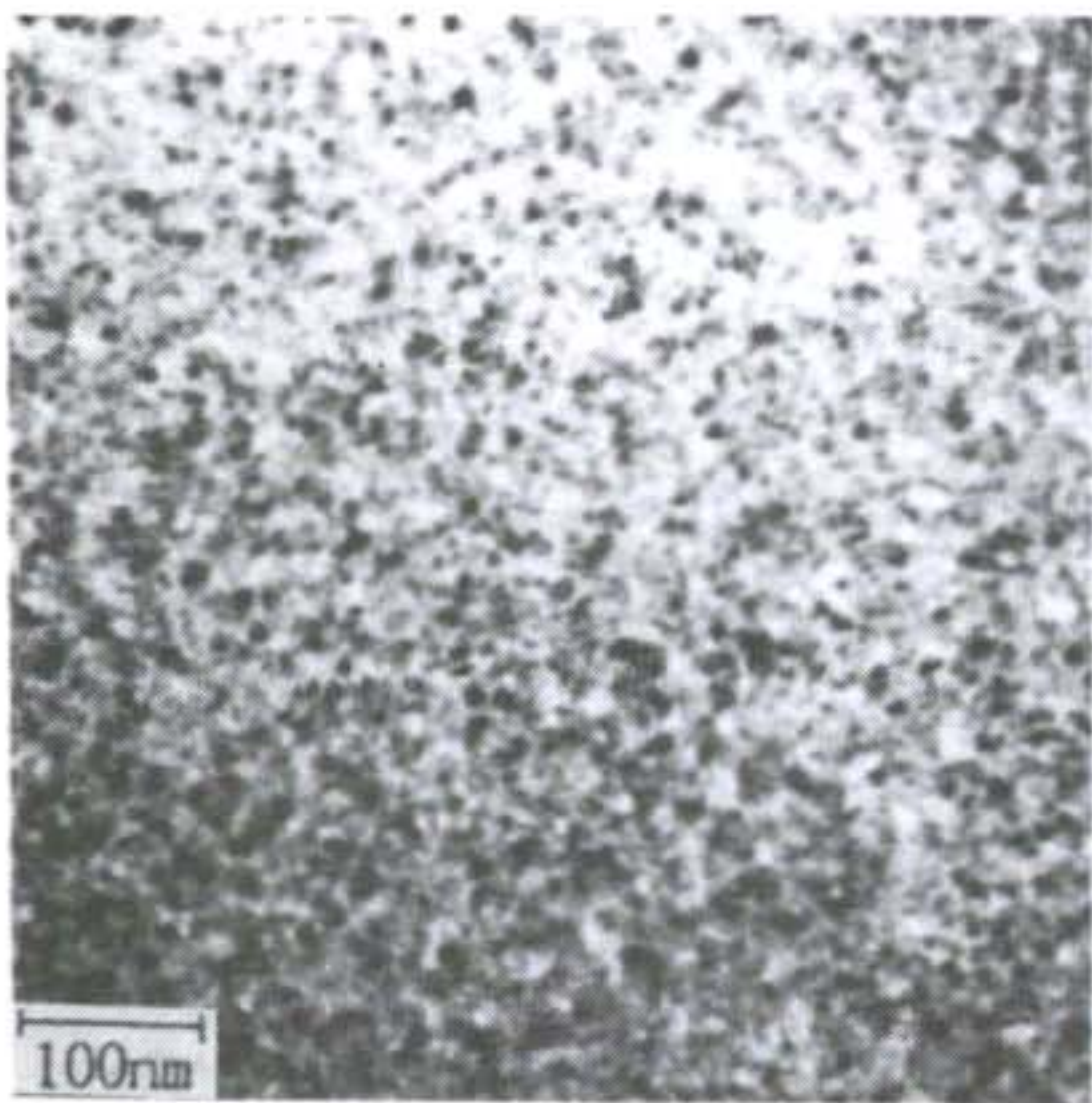


Fig. 2-33 Relation between core loss and frequency for  $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_1$  amorphous alloy. The data of the Fe-3.5 mass % Si and  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloy are also shown for comparison.





(a)



(b)

Photo. 2-5 Bright and dark field electron micrographs and selected area diffraction patterns of (a)  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  alloy annealed at  $620\text{ }^\circ\text{C}$  and (b)  $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_1$  alloy annealed at  $560\text{ }^\circ\text{C}$ .



## 제 4 절 결 론

액체급냉법으로 제작한 Fe-Zr-B계 비정질 합금의 결정화 거동과,  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$  초미세 합금에서 자장 열처리효과, 열처리후 냉각속도 효과, disaccommodation 거동을 조사 고찰한 결과 및 Fe-B-Nb-(Cu)계에서 우수한 자기적 특성이 얻어지는 최적 조성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $Fe_{93-x}Zr_7B_x$  ( $X=2,4,6,8$ ) 비정질합금의 결정화 전후에서의 미세조직을 투과전자현미경으로 조사한 결과 조사한 전조성에서 비정질 단상구조를 가지면서 상분리 현상이 관찰되었다.  $X=2, 4$ 의 낮은 보론 조성에서는 결정화이전에서 전형적인 스피노달 분해 형상을 보여주는 반면에,  $X=8$ 에서는 상분리 패턴이 독립된 결정립 형상으로 관찰된다. 이러한 비정질 영역에서 상분리 현상의 차이가 결정화 이후 미세조직의 변화에 한 원인이라고 생각된다.
- (2) 리본 폭방향으로 자장열처리한 결과 각형비가 열처리 온도를 증가시킴에 따라 급격히 감소하였는데, 이것은 이 조성의 초미세 합금에서도 유도자기 이방성이 형성될 수 있음을 의미한다.
- (3) 냉각속도를 빠르게 하였을 때 투자율이 최대 40,000까지 얻어졌으며, 보자력 및 각형비 모두 서냉시보다 낮은 값을 보였다. 이러한 우수한 자기적 특성은 냉각속도를 빨리 함으로 인하여 국부적 유도자기 이방성의 억제로서 설명될 수 있다. 냉각속도에 따라 disaccommodation을 조사한 결과 D는 서냉한 것이 급냉한 것보다 낮았는데 이것은 서냉시 이미 형성된 국부적 유도자기 이방성에 기인한 자구안정화 때문이라고 생각된다.
- (4) 이 재료에서 disaccommodation의 열처리 온도 의존성을 펄스법으로 조사

한 결과 disaccommodation이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 최적 열처리 온도에서 6 % 정도를 보였다. 열처리 온도에 따른 DA의 감소거동과 잔류비정질상의 분율감소를 조사한 결과 잘 일치하였으므로 이 재료에서의 disaccommodation의 발생원인은 잔류비정질상에서 Fe-B의 재분포에 기인하는 것으로 생각하였다.

- (5) Fe-B-Nb-(Cu)계 초미세 결정합금의 연자기특성을 조사한 결과 3원계와 4원계의 최적 조성은 각각  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$  및  $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_1$  이었다.  $650^\circ\text{C}$ , 1 시간 열처리한 4원계  $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{Nb}_7\text{Cu}_1$  합금리본의 연자기특성은  $\mu_e=20,200$ ,  $H_c=1.83$  A/m,  $B_{10}=1.46$  T로 3원계  $\text{Fe}_{84}\text{B}_9\text{Nb}_7$ 에 비해 크게 개선되었다. 이처럼 4원계에서의 특성개선은 Cu 첨가에 의해 약 10 nm 정도로 결정립이 미세화 되었기 때문이다.



## 참 고 문 헌

1. Y.Yoshizawa, S.Oguma and K.Yamauchi : J. Appl. Phys., 64, 6044 (1988)
2. K.Suzuki, A.Makino, N.Kataoka, A.Inoue and T.Masumoto, Mater. Trans. JIM, 32, 93(1991)
3. K.Suzuki, A.Makino, A.Inoue and T.Masumoto : Japan J. Appl. Phys., 30, L1729 (1991)
4. H.Watanabe, H.Saito and M.Takaiashi : 日本應用磁氣學會誌, 17, 191 (1993)
5. Y.Yoshizawa, K.Yamauchi, T.Yamana and H.Sugihara : J. Appl. Phys., 64, 6047 (1989)
6. K.Suzuki, N.Kataoka, A.Inoue, A.Makino and T.Masumoto : Mater. Trans. JIM, 31, 743 (1990)
7. K.Osamura, R. Suzuki and Y.Murakami : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, 431 (1981)
8. C.P.P.Chou and D.Turnbull : J. Non-Crys. Solids, 17, 169 (1975)
9. M.A.Marcus : J. Non-Crys. Solids, 30, 317 (1979)
10. S.Budurov and T.Spassev : Mat. Sci. Eng., 97, 361 (1988)
11. L.C.Neel : R. Hebd. Seanc Acad. Sci., Paris 273, 1613 (1953)
12. S.Taniguchi : Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A7, 269 (1955)

13. H.Fujimori and T.Masumoto : Trans. Japan Inst. Metals, 17, 175 (1976)
14. T.Miyazaki and M.Takahishi : Jap. J. Appl. Phys., 17, 1755 (1978)
15. G.Herzer : 8th Conf. on Rapidly Quenched Metastable Materials, RQ8, Sendai, Japan
16. K.Suzuki, Michio Kikuchi, A. Makino, A.Inoue and T.Masumoto : Mat. Transactions, JIM, Vol.32, No.10, 961 (1991)
17. O.Kohmoto, H.Fujisama and T.Ojima : IEEE trans., Mag. Mag-16, 440 (1980)
18. H.Sakakima, H.Senno, Y.Yanagiuchi and E.Hirota : J.Appl. Phys., 52, 2480 (1981)
19. K.Suzuki, A.Makino, N.Kataoka, A.Inoue and T.Masumoto, Mater. Trans. JIM, 32, 93(1991)
20. T.Kulik and T.Lisiecki : J. Magn. Magn. Mat., 109, 228 (1992)
21. Y.H.Lee : IEEE. Trans. Magn., MAG-23, 2131 (1987)
22. P.Allia, C.Beatrice and F.Vinai : Appl. Phys. Lett., 59, 2454 (1991)
23. J.Jiang : J. Non-Crystalline Solids, 135, 265 (1991)

### 제 3 장 Fe계 연자성 박막합금 연구

#### 제 1 절 서 언

최근 정보산업기기의 고성능화·컴팩트화 추세에 따라 이에 소요되는 각종 전자부품들도 고기능화·고집적화의 방향으로 기술 전개가 이루어지고 있으며 이에 대응하는 전자재료들도 소형화·고성능화 되어 가고 있다. 이러한 전자기술의 발전에 있어서 현재 큰 장애요인으로 등장하고 있는 분야 중의 하나가 전자변환 기능을 담당하는 연자성 재료 분야이다.

컴퓨터, 통신기기 및 각종 정보기록기기에는 자기헤드, 변압기, 인덕터(inductor) 등이 필수적으로 소요되는데 이들 부품에서 핵심역할을 수행하는 연자성 재료는 현재 용적이 큰 코어(core)형태로 사용되고 있다. 반면에 반도체, 콘덴서, 저항기 등은 최근 칩화 기술이 급속도로 발달하여 전자부품의 소형·컴팩트화 및 표면실장화(surface mounting)에 잘 대응하고 있다. 이러한 기술동향으로 볼 때 전기전자기기의 소형·컴팩트화를 위해서는 자기부품의 소형화가 이루어져야 하고, 따라서 여기에 내장되는 연자성 재료의 소형화도 필수적인 조건이 된다. 또한 연자성 재료는 고속의 정보전달 및 고밀도 정보기록에 따른 전자기기의 고주파화에 잘 대응할 수 있어야 한다.

이러한 두가지의 기술과제에 대응할 수 있는 재료기술로서는 연자성 재료의 박막화가 가장 이상적인 방안으로 생각되고 있다. 선진국들은 80년대 초반부터 이러한 기술 동향을 파악하여 고주파 대응 특성을 가지며 표면실장기술(SMT)에도 적합한 연자성 박막재료의 개발을 적극적으로 추진하여 최근에는 많은 연구성과들이 나타나기 시작하고 있다.

이러한 연자성 박막재료의 응용분야는 현재 정보기록용 자기헤드가 중심이 되고 있으며, 헤드의 형태로 볼 때 MIG(metal-in-gap)형과 박막형으로 구분할 수 있다. MIG형은 현재 8mm camcorder, DAT(digital audio tape recorder), Super-VCR에 채용되고 있으며 센더스트(sendust) 박막 및 Co계 비정질 박막합금을 페라이트 코어의 갭 부분에 성막시켜 헤드 코어로 이용하고 있다. 박막형은 70년대 말 이후 하드디스크를 이용하는 컴퓨터에 채용되어 왔으며, 퍼머로이(permalloy) 박막을 헤드코어 재료로서 이용하고 있다. 향후 아날로그 신호를 이용하는 MIG형 헤드는 HDTV 대응 VCR 및 camcorder 에 응용될 전망이다. 디지털 신호를 이용하는 박막형 헤드는 보다 고밀도의 컴퓨터용을 비롯하여 DCC(digital compact cassette), 디지털 TV, HDTV에 대응하는 VCR에 응용분야를 넓혀갈 것으로 전망되고 있다.

자기헤드 이외의 용도로 예상되는 품목은 MHz대역 이상의 주파수에서 작동하는 스위칭전원(switching mode power supply)용 박막변압기 및 자기충격기, 전자소자와 자기소자를 결합한 형태의 마이크로 자기소자(magnetic IC 및 LSI)용 인터터 및 고성능 자기센서 등에 응용될 것으로 전망된다. 박막자기헤드분야에서 가장중요한 기술방향은 보다 고기록밀도에 대응하는 것이며, Gigabit/inch<sup>2</sup>의 초고기록밀도 분야에서는 미국 IBM사가 1990년에 기록은 inductive 헤드, 재생은 MR 헤드로 하는 dual 형의 자기헤드를 개발하여 새로운 영역을 개척하였다. 향후 이 헤드기술은 초고밀도기록을 필요로 하는 디지털 정보저장기기에 광범위하게 확산될 것으로 전망된다.

고기록밀도를 얻기 위한 한 가지 방법은 기록파장을 짧게 하여 선밀도를 높게 하는 것이다. 그러나 면내기록의 경우 기록파장이 짧아지게 되면 반자장(demagnetizing field)이 강하게 되어 잔류자화가 불안정하게 되므로 고보자력의 기록매체를 이용하여야 한다. 이러한 고보자력의 기록매체에 신호를 충실하게



기록하기 위해서는 자기헤드의 갭(gap)으로부터 강한 자계가 발생되어야 한다. 현재 사용되고 있는 연자성 재료 중에서 퍼머로이(permalloy)계 합금이나 페라이트(ferrite)의 포화자속밀도는 높지 않기 때문에 1000 Oe 이상의 높은 보자력을 갖는 기록매체의 고보자력에 저항하여 자화를 반전시킬 수 없어 신호를 충실하게 기록할 수 없다. 고보자력의 기록매체를 충분히 자화반전 시키기 위해서는 헤드 코어재료의 포화자속밀도( $B_s$ )가 높아야 한다. 한편 수직자기기록에 있어서도 헤드의 분해능을 높게 하기 위해서는 주자극(main magnetic pole)의 두께를 얇게 하여야 하므로 강한 자계를 발생시키려면 역시 고평화자속밀도가 필요하다. 또 기록효율을 높이기 위해서는 갭 부근의 자계 분포를 급격하게 하는 것이 효과적이므로 갭 부근만 포화자속밀도가 높은 박막재료를 이용한 MIG 헤드도 많이 사용되고 있다. MIG 헤드 제조과정 중에서는 헤드의 신뢰성을 확보할 목적으로 자기헤드 갭 부분에 접착유리 등에 의해 견고한 접착을 행할 필요가 있고 접착강도가 높은 접착유리는 일반적으로 용점이 높기 때문에 고온에서도 연자성이 열화되지 않는 열안정성이 요구되며 따라서 내열온도가 높을수록 좋다.

포화자속밀도는 재료의 조성에만 관계되는 고유값이므로 이 포화자속밀도를 높이기 위해서는 재료의 자기모멘트를 높이지 않으면 안된다. 상온에서 강자성을 나타내는 Fe, Co, Ni 원소는 자기모멘트가 각각  $2.2\mu_B$ ,  $1.72\mu_B$ ,  $0.6\mu_B$  이므로 포화자속밀도를 높이려면 Fe를 기지원소로 하여야 한다.

자기헤드의 코어재료는 포화자속밀도가 높은 것 이외에도 투자율이 높고 보자력이 작은 연자기 특성이 요구된다. 기록매체의 면기록 밀도가 높아짐에 따라 기록비트당 발생하는 자속의 양도 감소하므로 이것을 효율적으로 집속시키기 위해서는 헤드코어재료의 연자기 특성이 우수해야 한다.

벌크 상태의 순철은 원래 연자성을 나타내지만 박막화 할 경우 조대한 주

상정 구조로 성장하여 결정 및 형상자기이방성이 커지기 때문에 양호한 연자기 특성을 얻는 것은 매우 어렵다. 따라서 고폐화자속밀도를 갖는 연자성 재료의 주요 연구 방향은 결국 순 Fe에 합금원소를 첨가하고 제조조건을 적절히 제어하여 연자성 특성을 향상시키는 데에 집중되어 있다. 따라서 고폐화자속밀도와 고주파에서의 고투자율을 동시에 보유하는 연자성 재료를 개발하기 위한 원리는 Fe에 소량의 첨가 원소를 넣어 포화자속밀도를 가능한한 높게 유지시킨 상태에서 미세구조를 적절히 제어함으로써 결정자기이방성을 최소화할 수 있는 조성의 재료를 설계하여 박막화하는 것으로 집약할 수 있다.

이러한 개발원리에 따라 철계 연자성 박막재료의 연구방향은 대략 다음의 세가지로 분류할 수 있다.

- 1) 순철을 비자성 중간층 (C, SiO<sub>2</sub> 등)이나 강자성 중간층 (Co-Nb-Zr, Ni-Fe 등)에 의해 다층화 함으로써 주상정 구조의 성장을 억제하여 Fe를 미세화시키는 방법
- 2) 순철을 N<sub>2</sub> 분위기 중에서 반응성 스퍼터링을 하여 질화철을 만드는 방법이나 질화층과 비질화층을 적층하여 다층화 하는 방법 (Fe-N, [Fe/Fe-N]<sub>n</sub> 등)
- 3) 순철에 합금원소를 첨가하여 비정질화 한 후 결정화시켜 초미세결정 구조 (nanocrystalline structure)를 갖도록 제어하는 방법

위의 방법은 모두 결정립을 미세화시켜 유효 결정자기이방성을 최소로 하는 것을 목표로 한다는 점에서 공통점을 갖고 있다.

최근 수 nm 크기의 결정립으로 이루어진 Fe-M-N계 및 Fe-M-C계(M=Zr, Hf, Ti 등의 초기천이금속)에 대해서 비교적 높은 포화자속밀도와 양호한 연자성 특성이 나타나는 것이 보고되어 있다.[1-6] 이들 합금에서 열처리 중에 형성된 MC(탄화물)이나 MN(질화물)은 결정립 성장을 억제시키며, 미세한  $\alpha$ -Fe

결정립으로 인해 결정자기이방성이 감소되어 연자기 특성이 나타나는 것으로 알려져 있다.[7,8] 그러나 Fe-M-N의 경우는 고주파수에서 고투자율을 나타내는 조성영역에서의 포화자속밀도가 15 kG 정도이고 550 ℃ 이상에서는 연자성 특성이 열화되어 열안정성이 불충분하며, Fe-M-C계의 경우는 Fe-M-N계에 비하여 내열온도는 650 ℃ 정도로 높지만 17 kG를 넘어가는 포화자속밀도를 갖는 조성영역에서는 양호한 특성이 얻어지지 않고 고주파에서의 투자율도 Co계 비정질 합금이나 Fe-M-N계에 비하여 낮은 문제점이 있다.

이상과 같이 기존재료가 지닌 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 고포화자속밀도와 고투자율 및 고내열성을 동시에 보유하는 새로운 재료를 탐색하는 데 중점을 두고 있다. 일반적으로 Hf을 비롯한 M(초기천이금속)의 MN(질화물) 형성 자유에너지는 MC(탄화물) 형성 자유에너지 보다 큰 것으로 보고되어 있다.[9] 따라서 Fe-Hf에 C 과 N 을 동시에 첨가했을 때 초미세결정이 형성되는 과정과 그에 따른 자기적 특성의 변화를 살펴보고 연자성 박막의 형성 가능성을 조사하기 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 고주파 플라즈마 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 Fe계 박막합금을 제조하는 데 있어서 제조조건에 따른 증착속도, 조성 및 미세구조 등 박막의 증착특성에 대해 고찰하고 이 결과를 토대로 하여 Fe-Hf-C-N계 초미세 결정 박막을 제조하여 자기적 성질 및 미세구조 등의 변화에 대하여 고찰하였다.



## 제 2 절 실험 방법

### 2-1. 스퍼터링 및 열처리 실험

본 실험에서 사용한 스퍼터링 장치는 국내에서 자체제작한 것으로서 고주파 2극 플라나 마그네트론 (RF diode planar magnetron) 방식이다. 이 장치는 타겟이 아래쪽, 기판이 위쪽에 설치된 up-sputtering형이며 타겟을 음극으로 하는 음극 스퍼터링 (cathode sputtering) 장치이다. 또한 타겟의 아래에는 영구자석을 중심부와 가장자리에 ring형으로 설치하여 그 누설자계에 의해 플라즈마 발생시에 생기는  $Ar^+$  이온들을 타겟 근처에 ring형으로 집중시켜 박막의 증착속도를 증가시킬 수 있도록 설계되어 있다. 타겟은 직경 10 cm 인 순도 99.9%의 Fe 원판 위에 Hf 및 C의 소편을 pin-hole형으로 배치한 복합 타겟(composite target) 방식으로 구성하여 박막의 조성을 다양하게 변화시킬 수 있도록 하였다.

또한 스퍼터링은 순도 99.999%의 Ar과  $N_2$ 의 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)을 하였으며 이때 질소 가스의 분압은 0~10%까지 변화시켰고 도입된 가스의 유속은 20 SCCM으로 하였다. 기판으로는 Corning glass (#7059)를 사용하였다. 박막의 크기는 자기적 특성의 측정에 적당한 직경 10 mm의 디스크 형태가 되도록 스테인리스 판으로 치구를 만들어서 기판을 고정시켜 그 위에 스퍼터링을 하였다.

스퍼터링에 의해 박막을 제조할 경우 기판 표면의 오염물질은 박막의 밀착성과 특성에 좋지 않은 영향을 주게 되므로 초음파 세척기를 이용하여 이것들을 제거하고 아세톤, 알코올로 세정한 후 건조하여 사용하였다. 잔류가스의 영



향을 최소화하기 위하여 진공조 내의 진공도를  $7 \times 10^{-7}$  Torr 이하로 하였으며 진공조를 가열시켜 흡착된 수분과 오염물질을 제거한 후 수냉하였다. 타게트의 표면 산화 및 오염을 제거하고, 배기공정에서 진공조 내에 남아있는 가스를 방출하여 실험하고자 하는 스퍼터링 조건하에서 플라즈마의 안정화를 도모하기 위해 예비스퍼터링(pre-sputtering)을 40 분간 행하였다. 그 다음 여러 스퍼터링 조건을 변화시켜 Fe-Hf-C-N계 연자성 박막을 제조하기 위한 적정 스퍼터링 조건을 조사하였고 이때 얻어진 적정 스퍼터링 조건하에서 주 스퍼터링(main sputtering)을 행하였다. 주 스퍼터링을 행한 실험조건을 표3.2에 나타내었다.

증착된 박막을 결정화시켜 초미세 결정의 Fe계 연자성 박막을 제조하기 위해 진공 중에서 열처리를 행하였다.  $5 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 진공 중에서 무자장 열처리를 행하였으며 보다 자세한 열처리 조건에 대해서는 표3.3에 나타내었다.

표 3.2 스퍼터링 실험 조건

Parameter	Condition
Vacuum	$< 7 \times 10^{-7}$ Torr
Ar Pressure	1 mTorr
N <sub>2</sub> Partial Pressure	0 ~ 10 %
Target(T)	Fe (100 mm $\phi$ ) Hf, C pellets
Substrate(S)	Corning Glass (#7059)
T-S Distance	6 cm
Input Power	300 W(3.82W/cm <sup>2</sup> )
Film Thickness	1 $\mu$ m
Deposition Rate	470 ~ 620 Å/min

표 3.3 열처리 실험 조건

parameter	condition
Vacuum	$< 5 \times 10^{-6}$ Torr
Annealing Temperature	350 ~ 700 °C
Annealing Time	30 min

## 2-2. 박막의 물성분석 및 특성평가

박막의 두께는 surface-profiler로 측정하였고, 조성은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 와 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하였으며 또한 일부 박막의 조성은 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)에 의해서도 분석하였다. 박막의 포화자속밀도( $4\pi M_s$ )와 보자력( $H_c$ )은 진동시료형자속계(Vibrating Sample Magnetometer)로 측정하였다. 이때 포화자속밀도는 10 kOe의 인가자계로 완전히 포화시킨 상태에서, 보자력은 최대 100 Oe의 자장을 가한 상태에서 측정하였다. 박막의 실효투자율( $\mu_{eff}$ )은 ferrite core method[10]를 사용하여 impedance analyser로 1 MHz에서 측정하였다. 박막의 미세구조는 XRD(X-ray diffractometry) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 분석하였으며 열자기 분석은 진동시료형자속계를 사용하여 10 kOe의 자장 하에서  $-196\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 행하였다.

### 제 3 절 실험 결과

고주파 플라즈마 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 Ar+N<sub>2</sub> 혼합가스 분위기 중에서 반응성 스퍼터링으로 Fe-Hf-C-N계 박막합금을 제조하는 데 있어서 제조조건에 따른 박막의 여러 증착특성과 자기적 성질 및 미세구조 등의 변화에 대하여 다음과 같이 조사 고찰하였다.

#### 3-1. Fe-Hf-C-N계 박막에서 박막 증착특성의 변화

그림3.1은 Ar+N<sub>2</sub> 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링을 하여 Fe-Hf-C-N계 박막을 증착하였을 경우 N<sub>2</sub> 분압에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 점차적으로 증착속도가 감소하여 N<sub>2</sub> 분압이 10%인 경우의 증착속도는 0%인 경우에 비해 20% 정도 작게 나타나고 있다. 박막 증착시 전체 스퍼터 가스의 압력은 1 mTorr로 일정하므로 N<sub>2</sub> 분압에 따른 증착속도의 변화는 Ar과 N<sub>2</sub>의 타겟 원소에 대한 스퍼터율 차이로 설명할 수 있다. Almen과 Bluce에 의하면 Ar과 N<sub>2</sub> 이온화 가스의 Cu에 대한 스퍼터율은 약 4:1 정도인 것으로 나타나고 있다.[11] 따라서 N<sub>2</sub> 분압 증가에 따른 증착속도의 감소는 N<sub>2</sub>이 Ar에 비해 타겟의 각 원소에 대한 스퍼터율이 훨씬 작기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

그림3.2는 Ar+N<sub>2</sub> 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링을 하여 Fe-Hf-C-N계 박막을 증착하였을 경우 N<sub>2</sub> 분압에 따른 박막 조성의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 N의 함량이 거의 직선적으로 증가하며 Fe, Hf 및 C의 함량은 감소하고 있다. 그런데 N<sub>2</sub> 분압이 10%인 경우



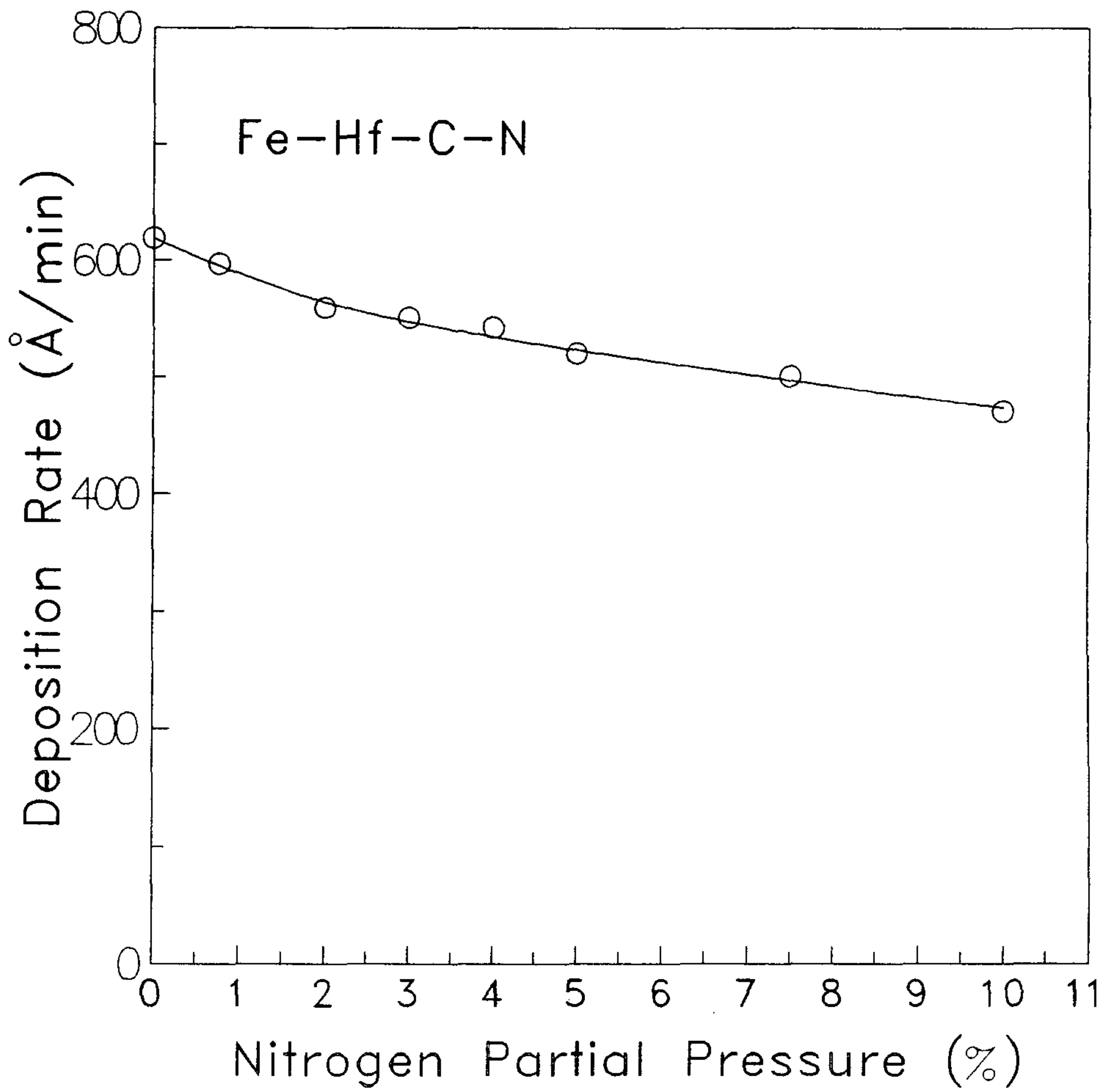


그림 3.1 Fe-Hf-C-N계 박막에서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 증착속도의 변화  
(투입전력밀도 : 3.84W/cm<sup>2</sup>, 스퍼터압력 : 1 mTorr)

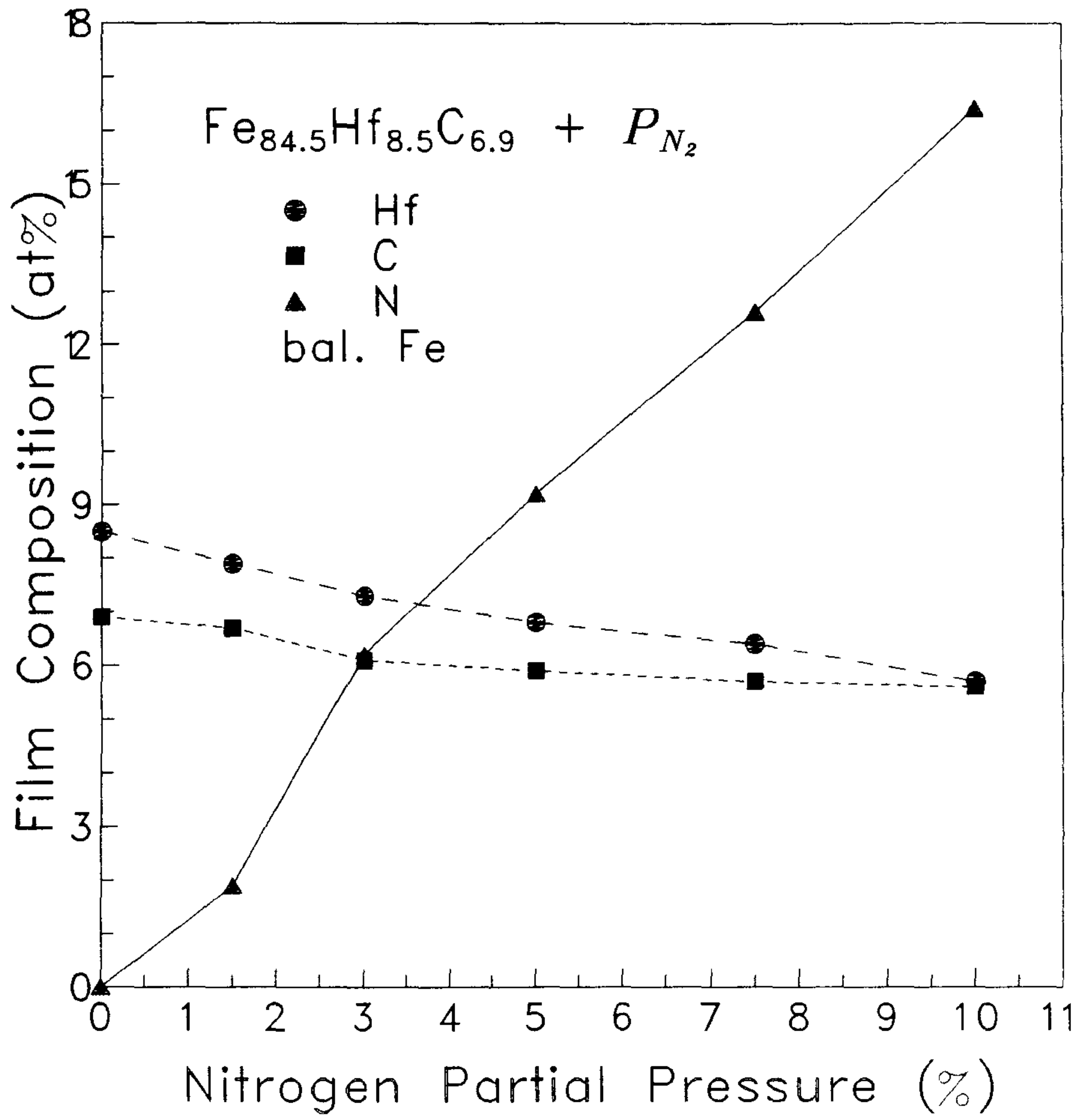


그림 3.2 Fe-Hf-C-N계 박막에서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 박막 조성의 변화

0%에 비해 Fe 및 C은 각각 14, 19% 정도 감소하나 Hf은 33% 정도로 크게 감소하고 있다. 이는 Hf의 원자량이 Fe나 C의 원자량 보다 훨씬 크고 스퍼터 가스인 N의 원자량은 Ar 보다 작기 때문에 N의 Hf에 대한 스퍼터율이 Fe나 C에 대한 스퍼터율 보다 훨씬 작을 것으로 생각된다. 따라서 N<sub>2</sub> 분압 증가에 따른 박막내 Fe나 C의 감소량 보다 Hf의 감소량이 훨씬 커진 것으로 판단된다.

### 3-2. Fe-Hf-C-N계 박막에서 조성에 따른 자기적 성질의 변화

그림3.3은 Ar+N<sub>2</sub> 분위기 중에서 증착하여 550 °C에서 30분간 열처리한 Fe-Hf-C-N 박막에 있어서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 보자력과 실효투자율의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 표시된 Fe-Hf-C계 박막의 조성은 순수한 Ar 가스 분위기 중에서 증착된 박막의 조성으로 0% N<sub>2</sub> 분압의 박막 조성을 나타내는 것이다. 이 그림에서 보면 N<sub>2</sub> 분압에 따라 Fe-Hf-C-N계 박막의 자기적 성질이 크게 영향을 받는 것으로 나타나고 있다. 보자력은 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 급격하게 감소하여 2%의 N<sub>2</sub> 분압에서 최소값 0.15 Oe을 나타내며 그 이상으로 N<sub>2</sub> 분압이 증가하면 보자력은 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 실효투자율은 2%의 N<sub>2</sub> 분압에서 7800 정도를 나타내며 N<sub>2</sub> 분압이 5% 이상으로 증가하게 되면 급격히 감소한다. N<sub>2</sub> 분압에 따른 보자력과 실효투자율의 전체적인 변화 경향은 연자성 재료에서 일반적으로 나타나는 현상과 마찬가지로 거의 반비례하는 경향을 나타내고 있다.

그림3.4는 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N 박막에서 C과 N의 효과를 고찰해 보기 위해 [C]/[Hf]비를 변화시켰을 때 N<sub>2</sub> 분압에 따른 실효투자율의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에 나타낸 Fe<sub>82</sub>Hf<sub>84</sub>C<sub>96</sub>, Fe<sub>87.3</sub>Hf<sub>79</sub>C<sub>48</sub> 및 Fe<sub>83.1</sub>Hf<sub>113</sub>C<sub>56</sub> 조성의 [C]/[Hf]비는 각각 1.1, 0.6 및 0.5로 [C]/[Hf]비가 증가할수

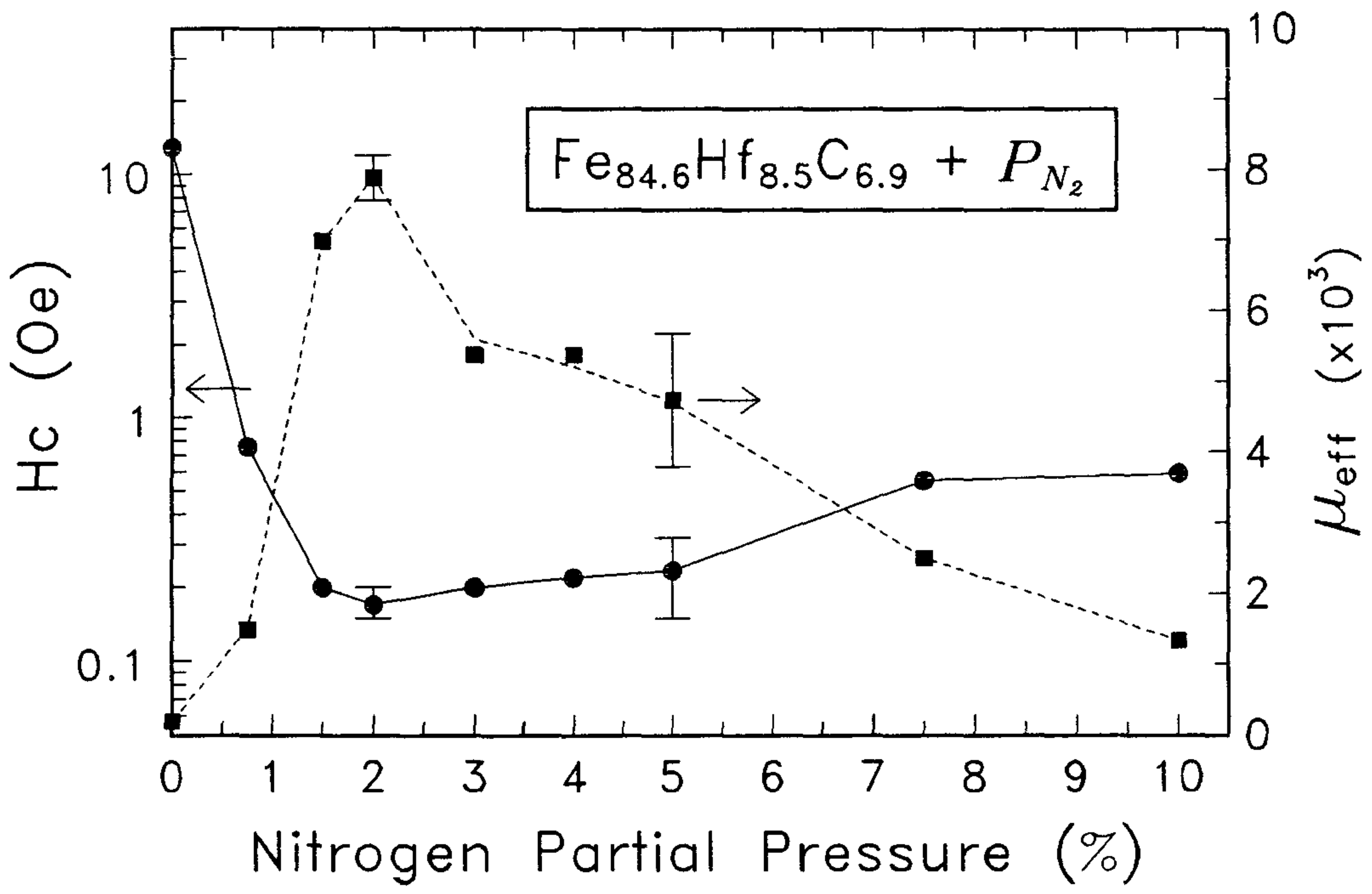


그림 3.3 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N 박막에서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 보자력과 실효투자율의 변화



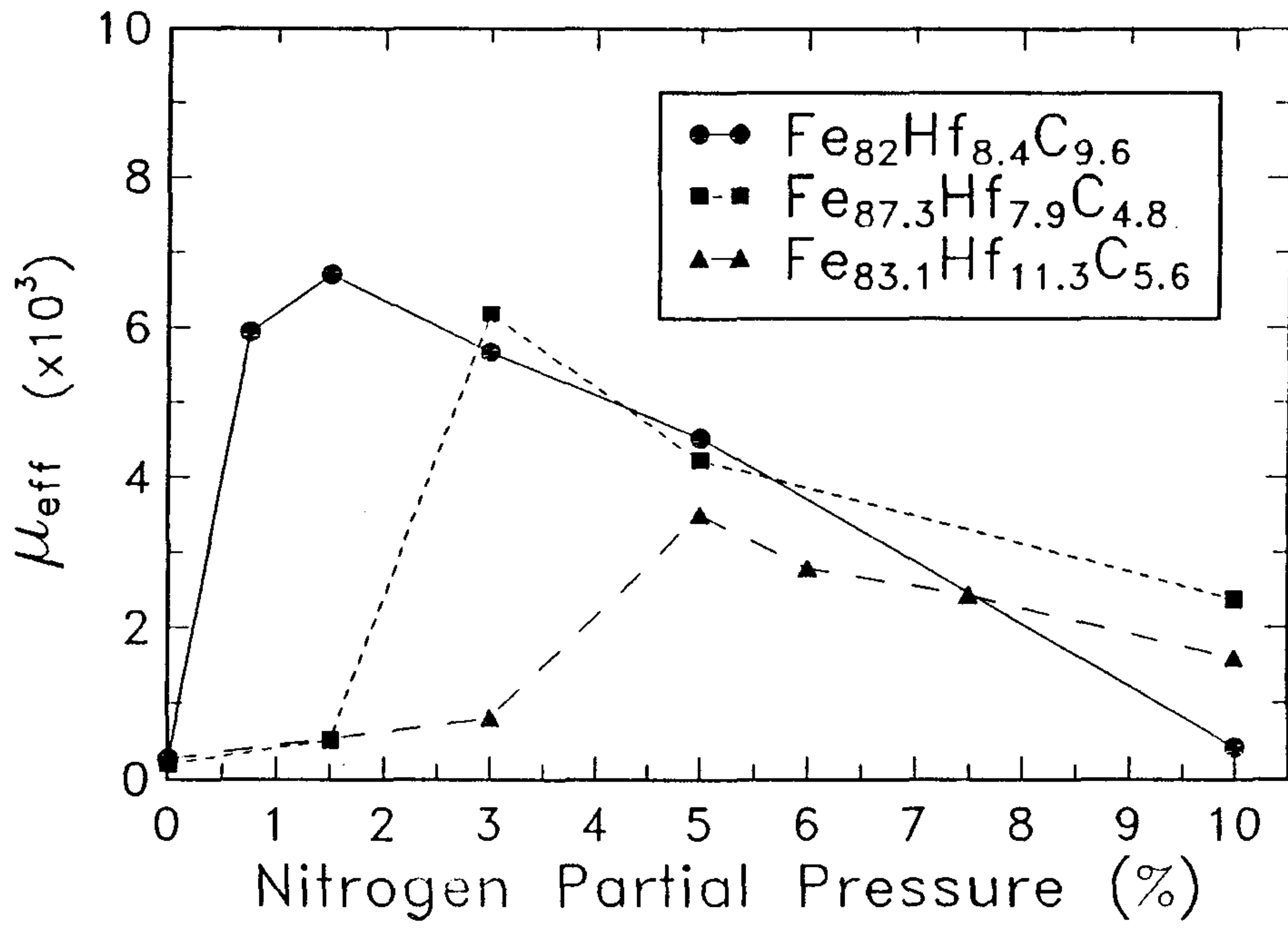


그림 3.4 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N 박막에서 [C]/[Hf]비 및 N<sub>2</sub> 분압에 따른 실효투과율의 변화

록 최대 실효투자율을 나타내는  $N_2$  분압이 낮아진다. 즉, 이는 박막내  $[C]/[Hf]$ 의 함량이 증가함에 따라 연자성 박막을 증착하는데 필요한 N의 함량이 감소함을 의미하는 것으로 C과 N이 유사한 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 이 그림에서 보면  $[C]/[Hf]$ 비가 감소함에 따라 각 조성의 박막에서 나타내는 최대 실효투자율의 값은 증가하는 경향을 나타내며 0%  $N_2$  분압에서 증착한 Fe-Hf-C 3원계 박막에서는 연자성이 나타나지 않는 것으로 보아 C과 N의 효과에 다소 차이가 있는 것으로 판단된다. 이와같은 결과로부터 Fe-Hf-C-N계 박막에서 우수한 연자성을 얻기 위해서는 Hf에 대한 C과 N의 총함량의 비 및 C과 N의 상대비가 매우 중요함을 알 수 있다.

그림3.5는 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N 박막에서 박막조성에 따른 실효투자율과 포화자속밀도의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 실효투자율 6,000 이상, 포화자속밀도 17 kG 이상의 우수한 연자성을 나타내는 Fe-Hf-C-N계 박막의 조성범위는 Hf이 6~8 at.%이고  $[C+N]/[Hf]$ 비는 1.5 정도로 나타났다. 이러한 Fe-Hf-C-N계 초미세결정 박막의 연자기 특성을 기존의 연자성 재료들의 특성과 비교하여 그림3.6에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 본 연구에서 개발한 Fe-Hf-C-N계 박막은 고평화자속밀도를 유지하면서 기존의 연자성 재료에 비해 고투자율의 특성을 나타내고 있다.

### 3-3. Fe-Hf-C-N계 박막의 미세구조와 결정화 거동

그림3.7은  $N_2$  분압에 따른 증착된 Fe-Hf-C-N 박막의 X-ray 회절도형을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면  $N_2$  분압이 0%인 경우에는 박막의 구조가 비정질 상태였다가  $N_2$  분압이 증가함에 따라 결정질 상태로 바뀌게 되어 5%  $N_2$  분압에서는 거의 결정질 구조를 나타내고 있다. 그러나  $N_2$  분압이 그 이상으로



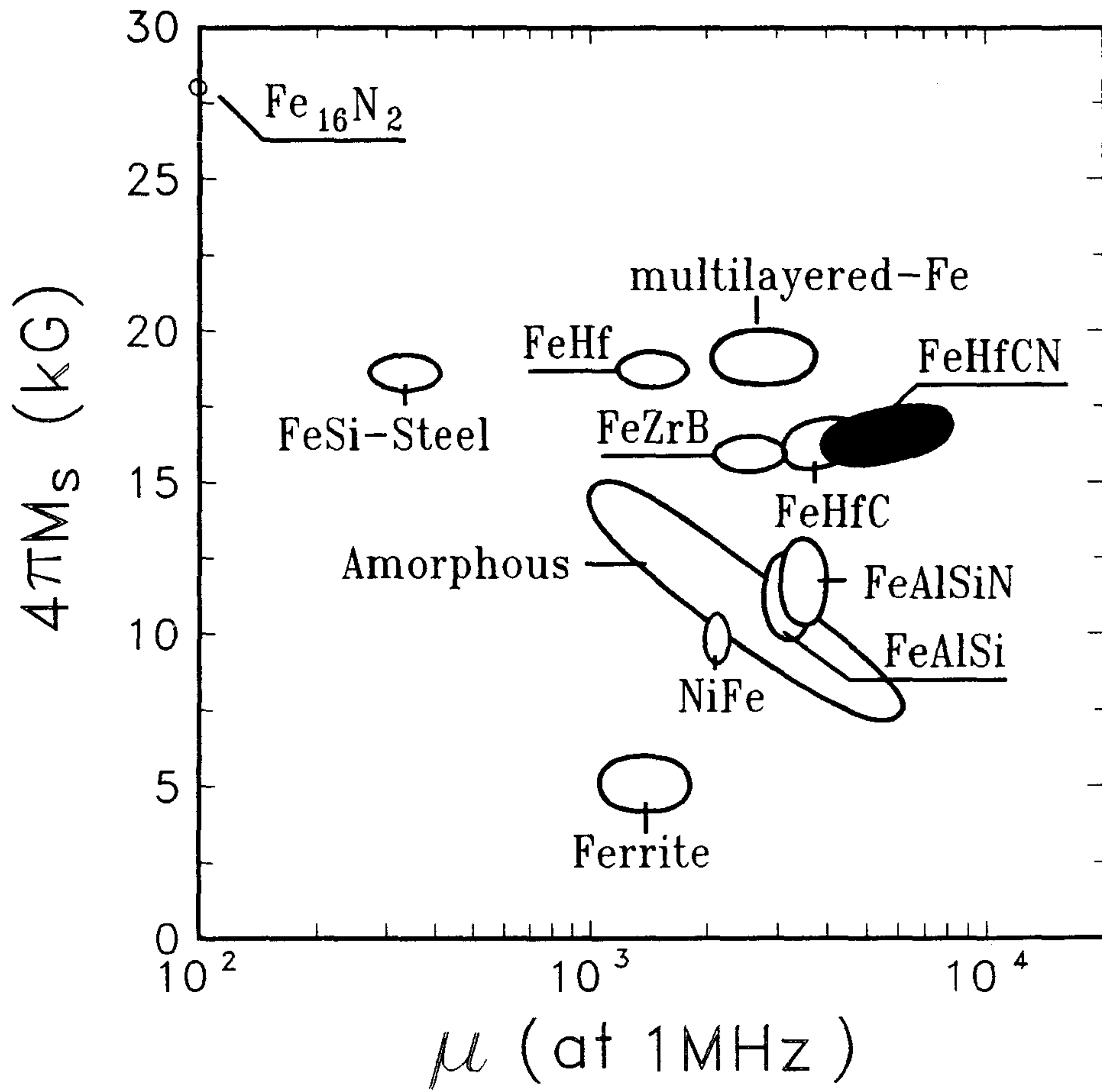


그림 3.6 각종 연자성 재료들의 포화자속밀도와 실효투자율 특성 비교



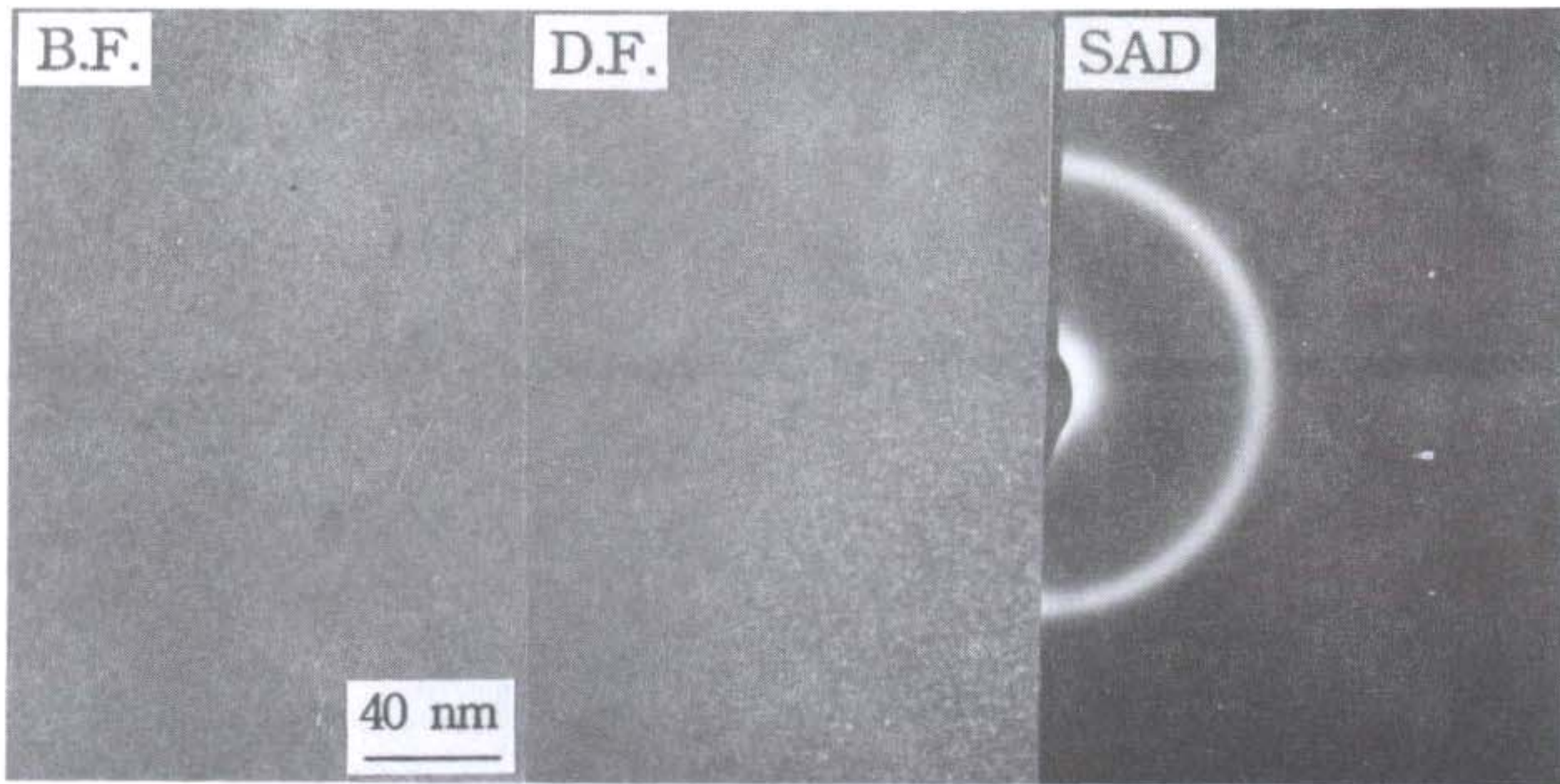


증가하게 되면 다시 비정질로 바뀌어 10% N<sub>2</sub> 분압에서는 거의 비정질 상태를 나타낸다.

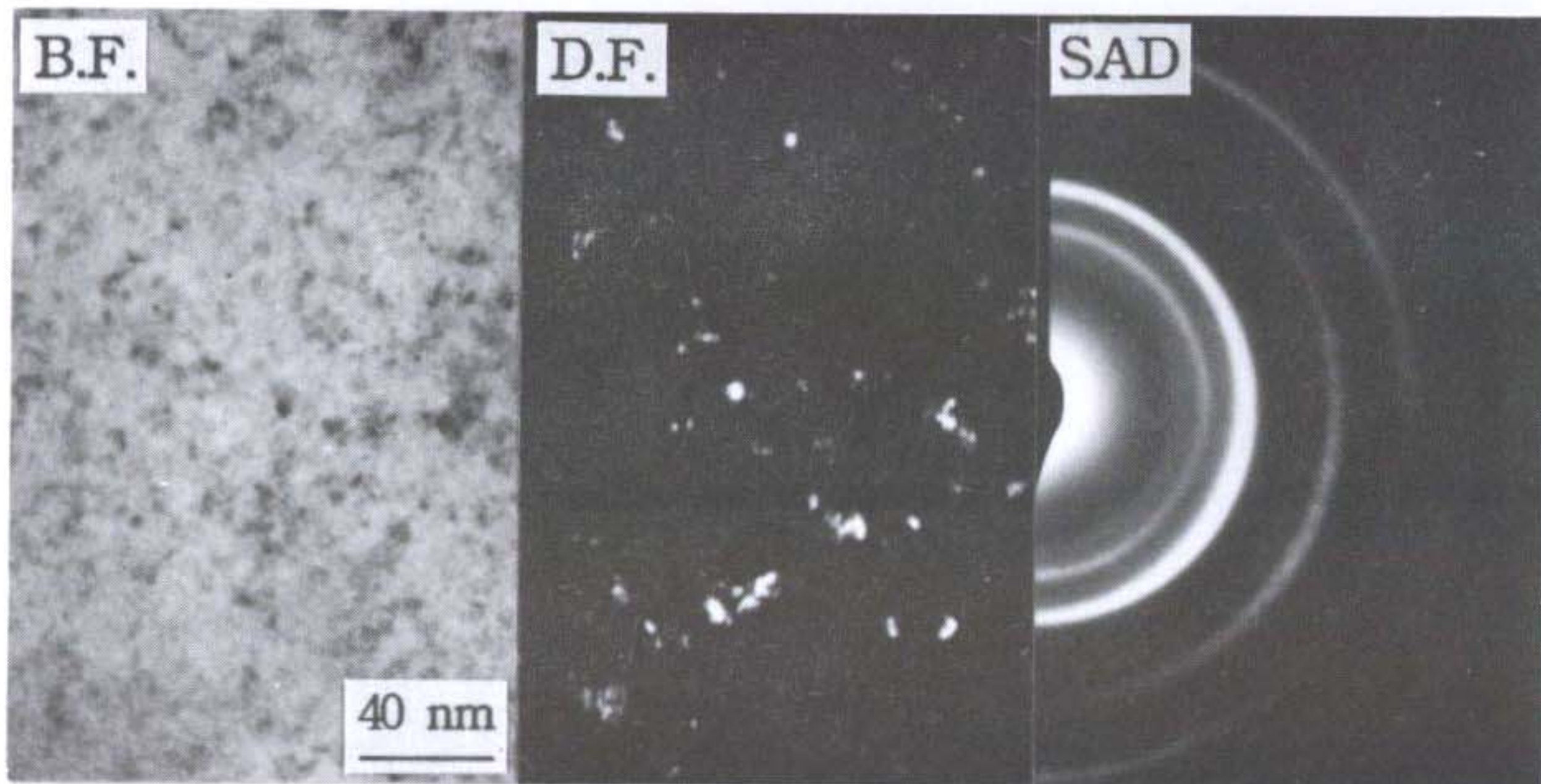
그림3.8은 각 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 Fe-Hf-C-N 박막을 TEM으로 관찰했을 때 미세구조와 회절도형을 나타낸 것이다. 여기에서도 보면 그림3.7의 X-ray 회절도형에서 관찰한 것과 거의 같은 경향을 나타내고 있다. N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 비정질 상태에서 결정질로 변화하는 5% 이하의 N<sub>2</sub> 분압 영역에서 N<sub>2</sub> 분압 증가에 따라 상이 변화하는 원인으로서는 HfC 보다 HfN의 형성 자유에너지 (free energy of formation)가 더 커서 C 보다는 N이 Hf과 더 용이하게 반응하기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구과정에서 행한 또 다른 실험에 의하면 Fe-Hf 합금에 C 원소를 첨가할 경우 전 범위에 걸쳐 비정질 형성 영역이 더 넓어지는 것으로 나타났는데 앞에서 설명한 내용들은 이러한 결과에 의해서 뒷받침된다. 또한 5% 이하의 N<sub>2</sub> 분압 영역에서 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 Fe-Hf-C-N 비정질 기지로 부터 Hf(C,N)이 상분리되기 때문에 비정질 기지내의 Hf 량이 감소하게 된다. 따라서 남아 있는 비정질 상의 결정화 온도는 감소하게 되며 기지의 일부는 결정화되게 된다. 그러나 5% 이상의 N<sub>2</sub> 분압 영역에서는 다시 비정질화가 일어나 10% N<sub>2</sub> 분압에서는 거의 비정질 상태가 되는데 이는 N의 양이 과도하게 되어 Hf(C,N)을 형성하고 남은 N이  $\alpha$ -Fe 격자내에 용해되어 격자내에 변형을 일으키게 되며 이때 축적된 변형에 의해 구조가 비정질 상태로 변화하는 것으로 판단된다.[12,13]

증착된 Fe-Hf-C-N계 박막에서 남아 있는 비정질상의 결정화 거동을 더 잘 고찰하기 위해 박막의 열자기 분석을 행하였다. 그림3.9는 여러 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 박막에 대해 열자기 분석한 결과를 나타낸 것이다. 5% 이하의 N<sub>2</sub> 분압 영역에서는 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 비정질상의 큐리온도(T<sub>c,am</sub>)는 증가하며 결정화 온도(T<sub>x</sub>)는 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 이 N<sub>2</sub> 분압 영역에서





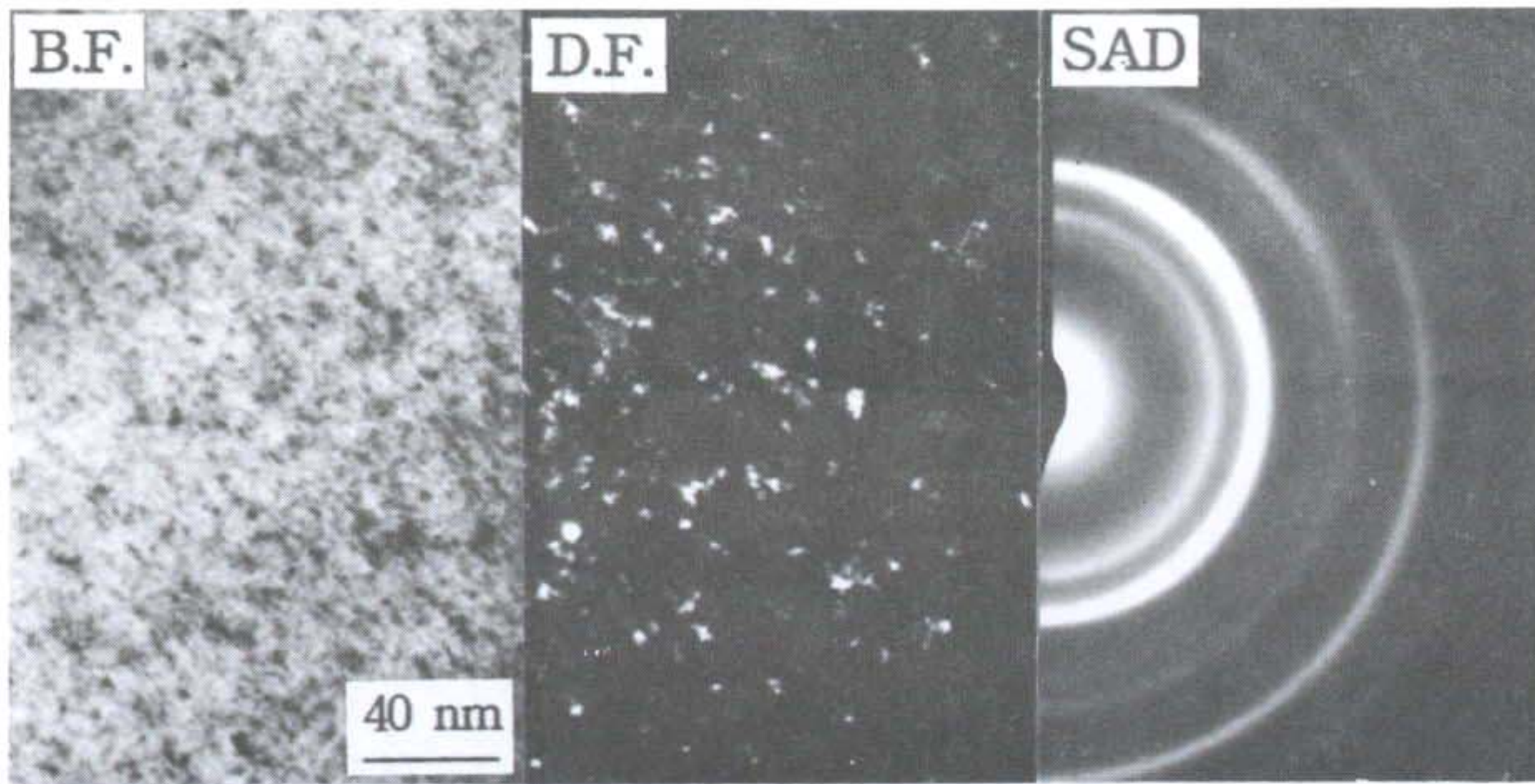
(A)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{6.9} + 0\% P_{N_2}$



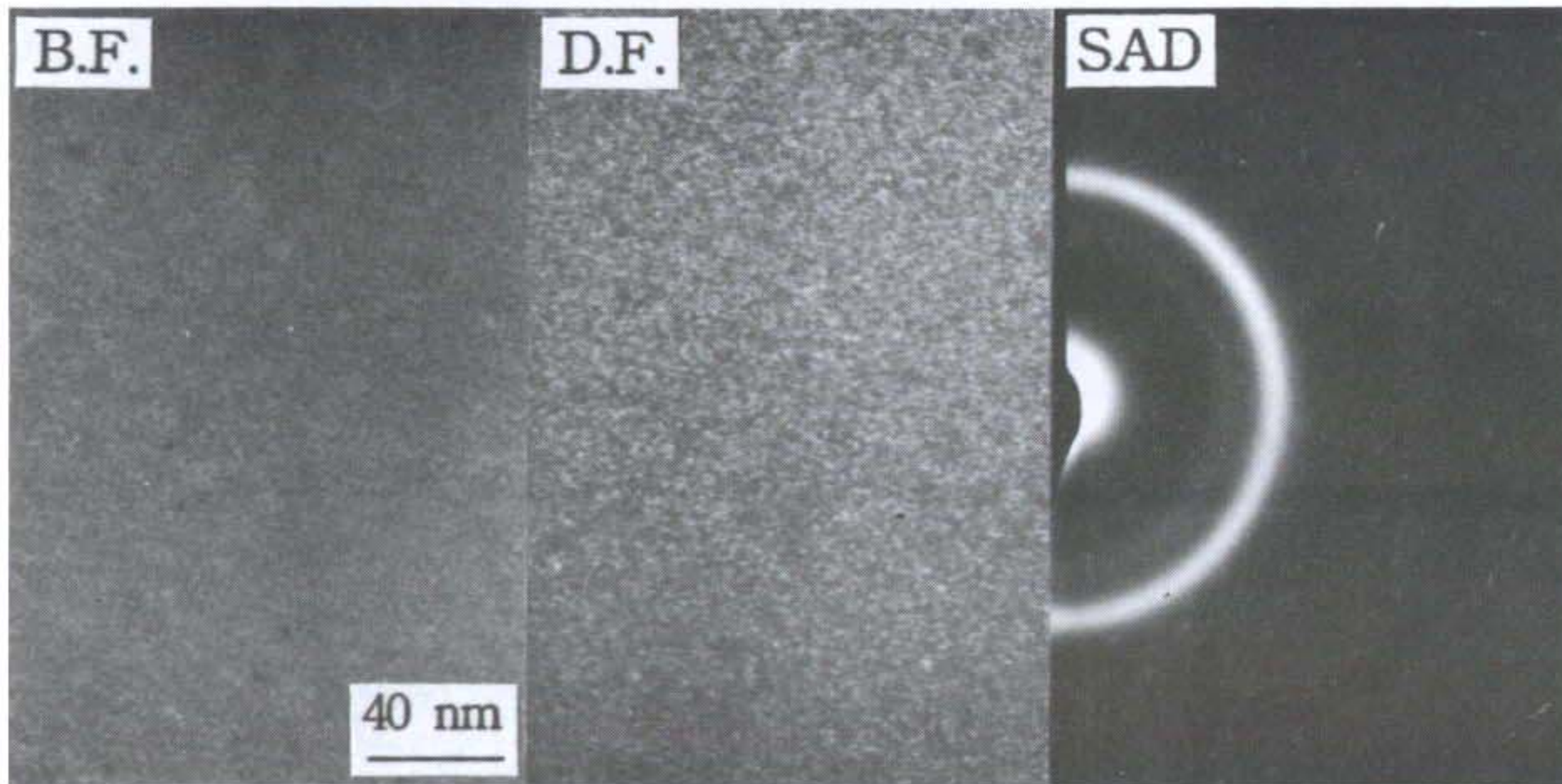
(B)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{6.9} + 2\% P_{N_2}$

그림 3.8 증착된 상태의 Fe-Hf-C-N 박막에서  $\text{N}_2$  분압에 따른 미세구조와 회절도형의 변화





(C)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 5\% P_{N_2}$



(D)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 10\% P_{N_2}$

그림 3.8 (계속)



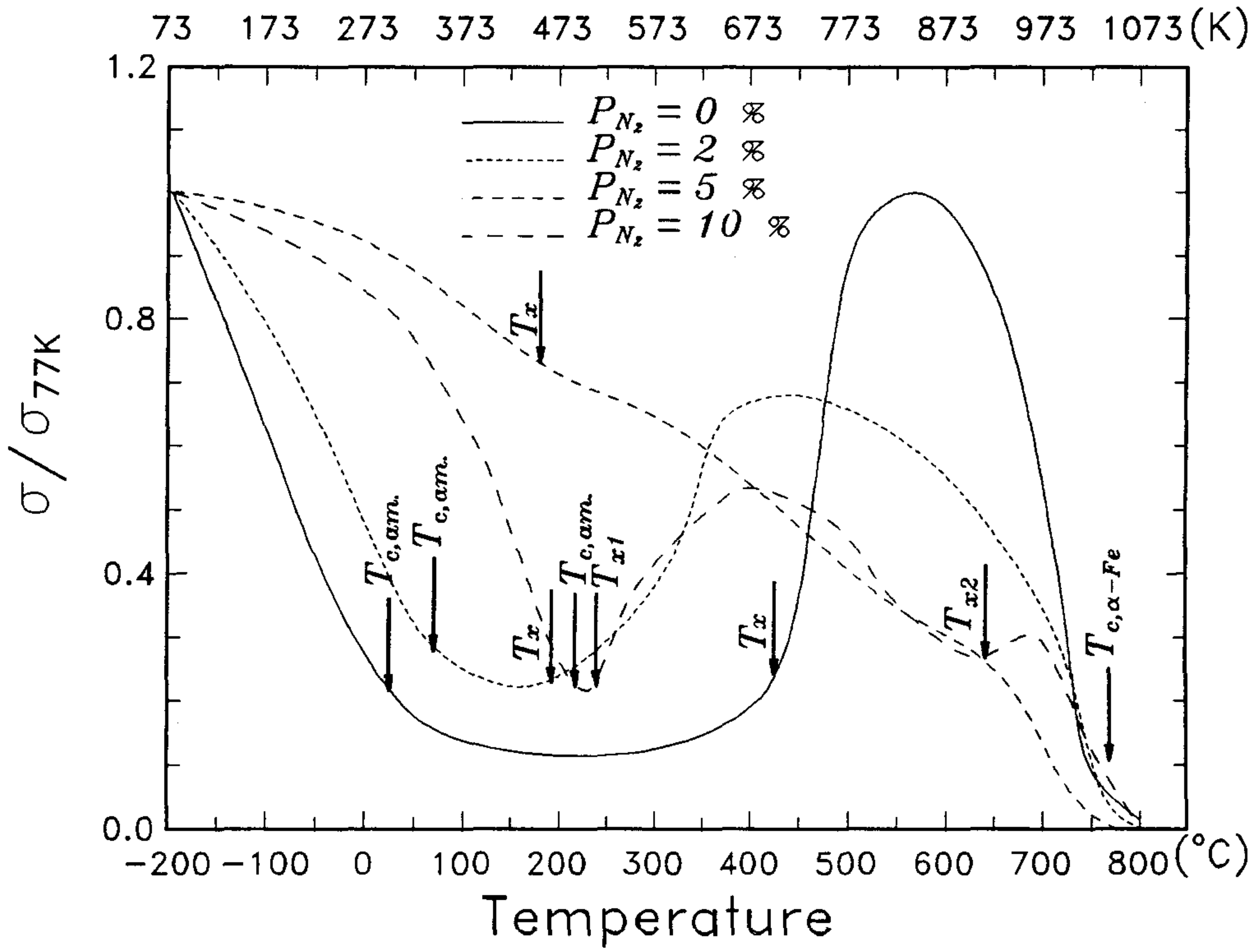


그림 3.9 Fe-Hf-C-N 박막에서  $N_2$  분압에 따른 열자기 곡선의 변화

결정화 온도 부근의 환산화( $\sigma/\sigma_{\text{TK}}$ )의 변화 경향을 보면  $N_2$  분압이 증가함에 따라 환산화의 감소량이 매우 작아지고 있다. 이는 남아 있는 비정질의 양이 감소하고 결정질의 양이 증가하였음을 의미한다. 반면에, 5%를 초과하는  $N_2$  분압의 영역에서는 결정화 온도 부근의 환산화( $\sigma/\sigma_{\text{TK}}$ )의 변화를 보면  $N_2$  분압이 증가함에 따라 환산자화가 급격히 감소하고 있다. 이는 비정질의 양이 다시 증가한다는 것을 의미하는 것이다. 또한 Fe-Hf-C-N계 박막내 비정질의 결정화 거동은 N이 없는 Fe-Hf-C계 박막과는 전혀 다른 경향을 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 Fe-Hf-C-N계 박막은 Fe-Hf-C계 박막에 비해 큐리온도가 높고 결정화 온도가 낮으며 2단계를 거쳐  $\alpha$ -Fe로 결정화된다.

#### 3-4. Fe-Hf-C-N계 박막의 열적안정성

그림3.10은 열처리온도에 따른 Fe-Hf-C-N 박막의 포화자속밀도( $4\pi M_s$ ), 보자력( $H_c$ ) 및 실효투자율( $\mu_{\text{eff}}$ ) 등 자기적 성질들의 변화를 나타낸 것이다. N이 들어가지 않은 Fe-Hf-C 박막은 550 °C의 열처리 온도 부근에서 포화자속밀도가 급격하게 증가하는데 이는 Fe-M계 비정질합금의 결정화에 의한 것이다.  $N_2$  분압이 증가함에 따라 증착된 상태에서 Fe-Hf-C-N계 박막의 포화자속밀도는 증가하며 열처리 온도 증가에 따른 포화자속밀도의 증가량도 낮아진다. 포화자속밀도는 구조 의존 성질로서 구조가 비정질에서 결정질인  $\alpha$ -Fe로 변화함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 증착된 상태의 Fe-Hf-C-N계 박막에서  $N_2$  분압에 따른 포화자속밀도의 증가는 열처리 온도가 증가하는 경우와 마찬가지로  $N_2$  분압의 증가에 따라 결정화가 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 또한 열처리온도에 따른 보자력과 실효투자율의 변화 경향을 보면 2~5%의  $N_2$  분압에서 증착된 박막의 경우 450~550 °C 열처리 온도에서 우수한

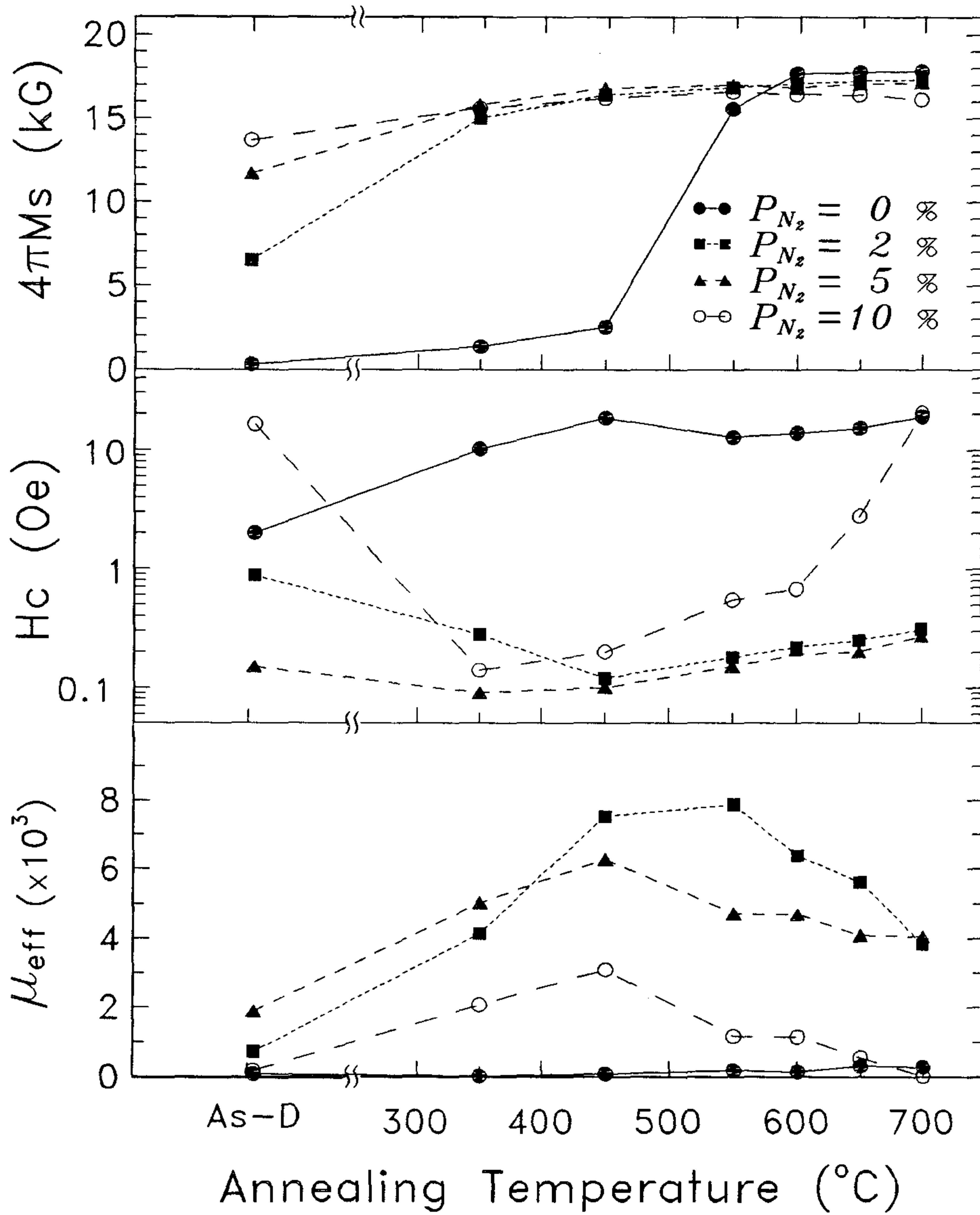


그림 3.10 열처리온도에 따른 Fe-Hf-C-N 박막의 포화자속밀도( $4\pi M_s$ ), 보자력( $H_c$ ) 및 실효투자율( $\mu_{eff}$ )의 변화

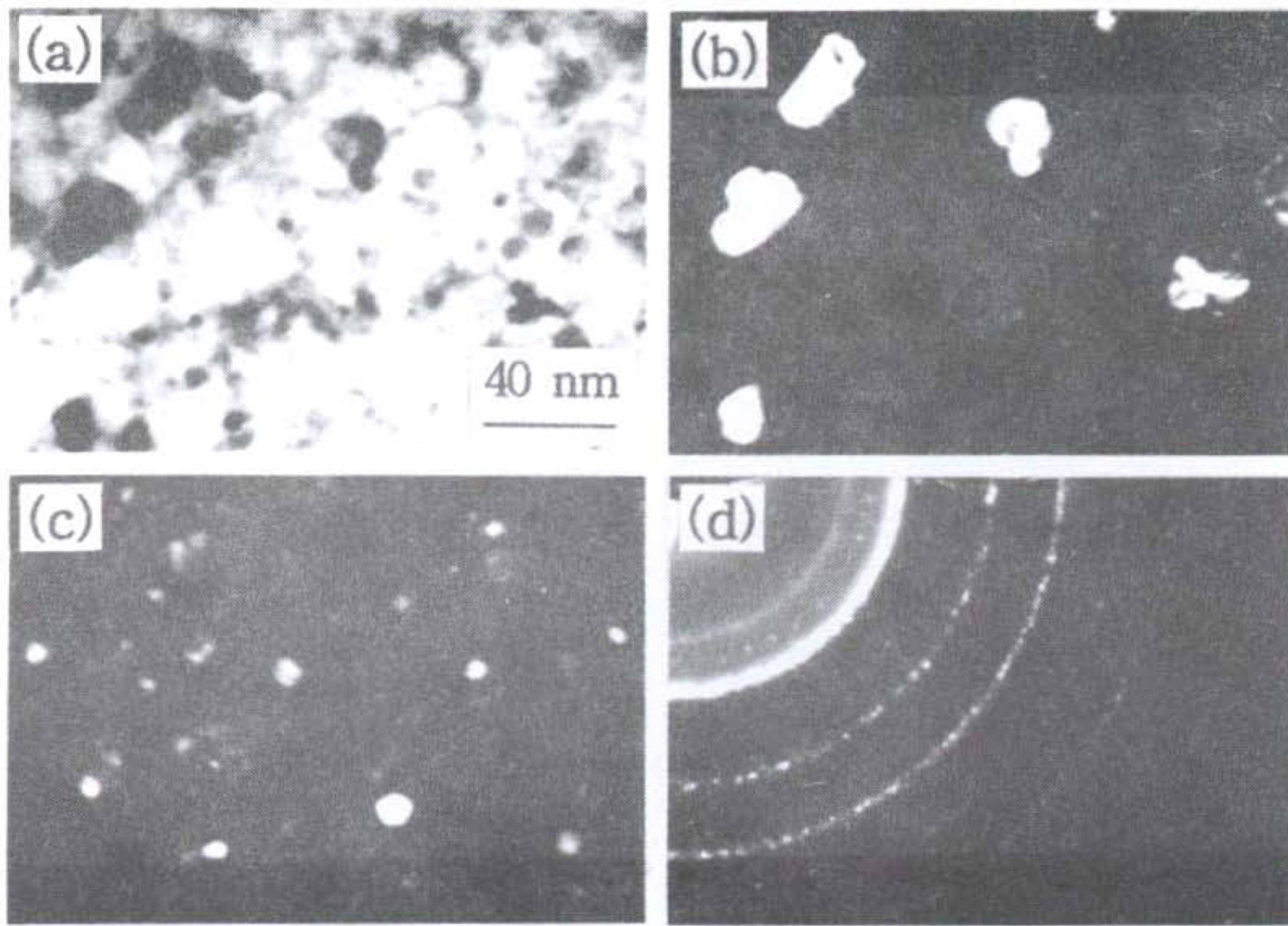
연자성을 나타내며 700 °C까지도 보자력 0.3 Oe, 실효투자율 4000의 연자성을 나타내는 열적안정성을 갖고 있다. 따라서 이 Fe-Hf-C-N계 초미세 결정 연자성 박막은 MIG 헤드 제조시에 550 °C 이상의 고온을 필요로 하는 유리용착공정에서도 충분히 견딜 수 있는 내열성을 갖고 있는 것으로 평가된다. 그러나 N이 첨가되지 않은 경우나 10% 이상의 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 박막의 경우에는 전 열처리 온도 범위에서 연자성을 나타내지 않았다.

그림3.11은 각 N<sub>2</sub> 분압에서 증착한 다음 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N계 박막을 TEM으로 관찰한 결과 박막의 미세구조와 회절도형의 변화를 나타낸 것이다. 0%의 N<sub>2</sub> 분압, 즉 N이 첨가되지 않은 경우는  $\alpha$ -Fe와 HfC의 혼상이 형성되며, 2%의 N<sub>2</sub> 분압에서는  $\alpha$ -Fe와 Hf(C,N)이, 10%의 N<sub>2</sub> 분압에서는  $\alpha$ -Fe와  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N의 혼상이 형성되는 것을 보여주고 있다. 이를 좀더 구체적으로 설명하면 다음과 같다. N<sub>2</sub> 분압이 2%인 경우에는 결정립이 4~8 nm 크기의 매우 미세한  $\alpha$ -Fe와 2 nm 보다 작은 크기의 Hf(C,N) 석출물로 구성되어 있다. 반면에 0%의 경우에는 이보다 훨씬 결정립이 큰 약 10~20 nm 크기의  $\alpha$ -Fe와 4 nm 크기의 HfC 석출물로 구성되어 있다. 따라서 2%의 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 박막은 N이 없는 Fe-Hf-C계 박막보다  $\alpha$ -Fe와 Hf(C,N) 석출물의 결정립이 훨씬 미세하기 때문에 연자성 및 열적안정성이 우수한 것으로 판단된다. 그러나 10% 이상의 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 박막은  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 상이 생겨 연자성이 열화되는 것으로 생각된다.

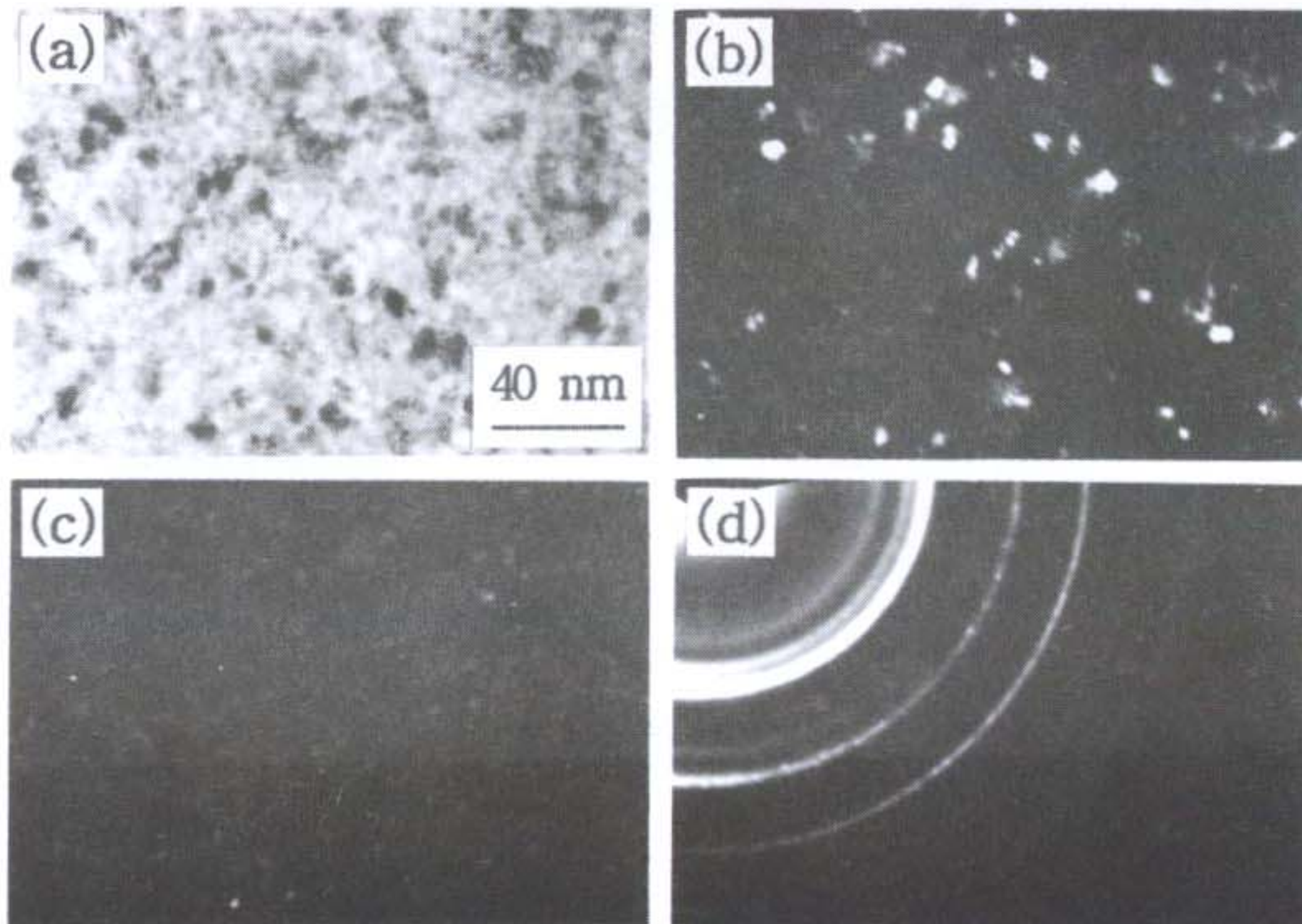
### 3-5. Fe-Hf-C-N계 박막의 연자성 기구 고찰

Fe-Hf-C-N계 초미세 결정의 연자성 기구에 대해 고찰한 결과를 기존의 Fe-Hf-C계 초미세 결정의 연자성 기구와 비교하여 그림3.12에 모식도로 나타





(A)  $\text{Fe}_{84.6}\text{Hf}_{8.5}\text{C}_{6.9} + 0\% P_{N_2}$

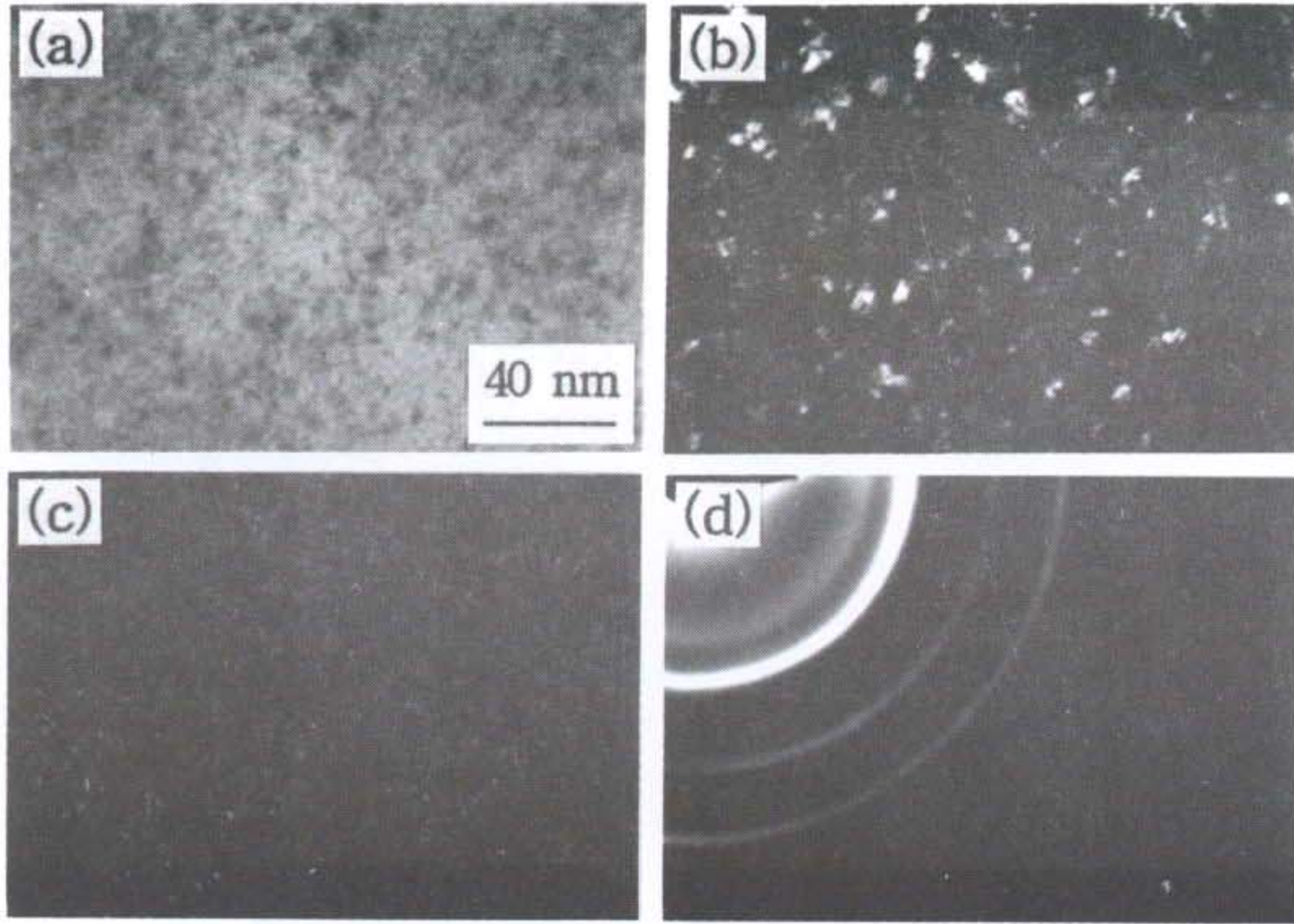


(B)  $\text{Fe}_{84.6}\text{Hf}_{8.5}\text{C}_{6.9} + 2\% P_{N_2}$

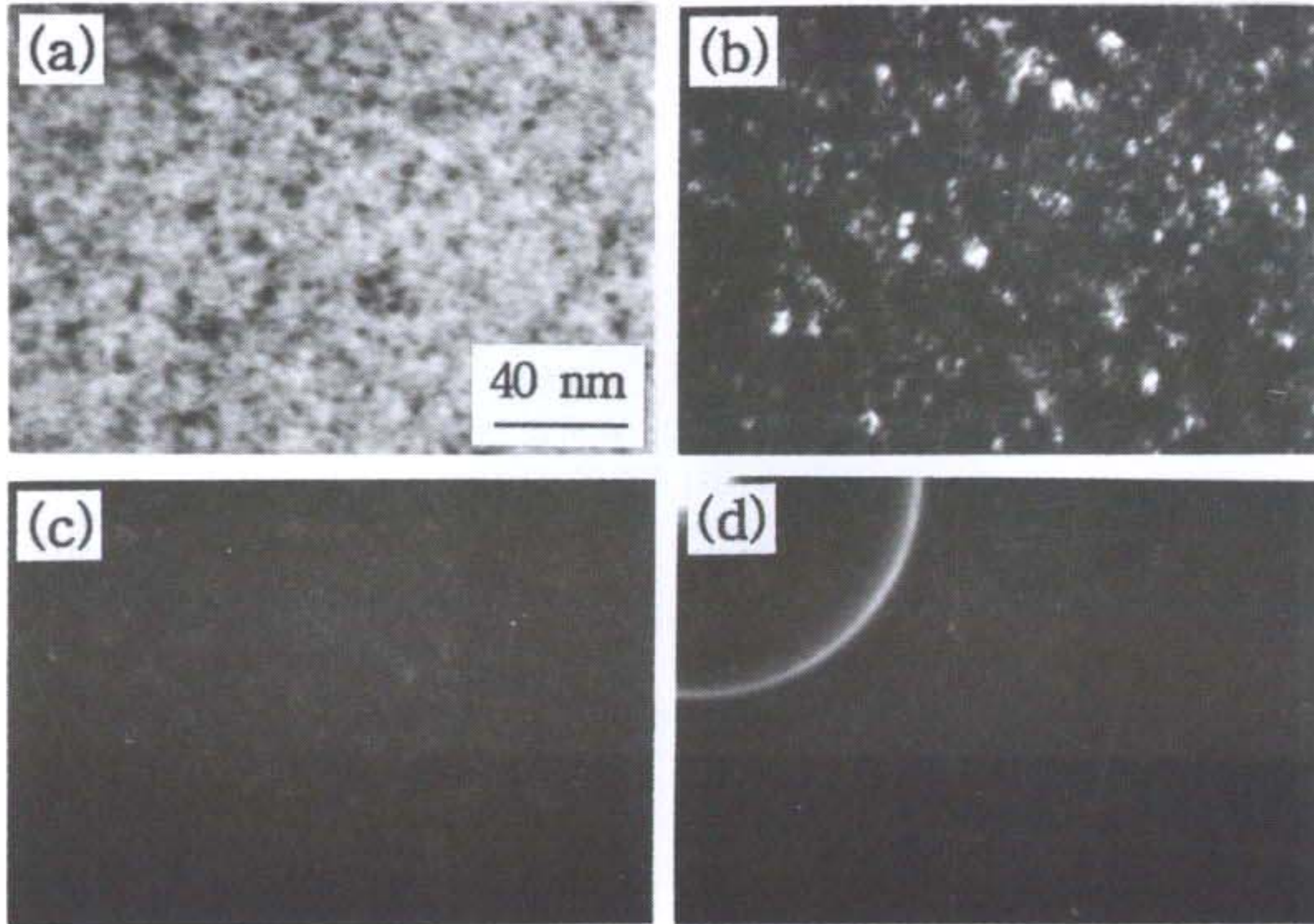
그림 3.11 550 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N계 박막의 미세구조와 회절도형의 변화

- (a) 명시야상    (b)  $\alpha$ -Fe (110) 암시야상  
 (c) Hf(C,N) (111)+(200) 암시야상    (d) 회절도형





(C)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 5\% P_{N_2}$



(D)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 10\% P_{N_2}$

그림 3.11 (계속)



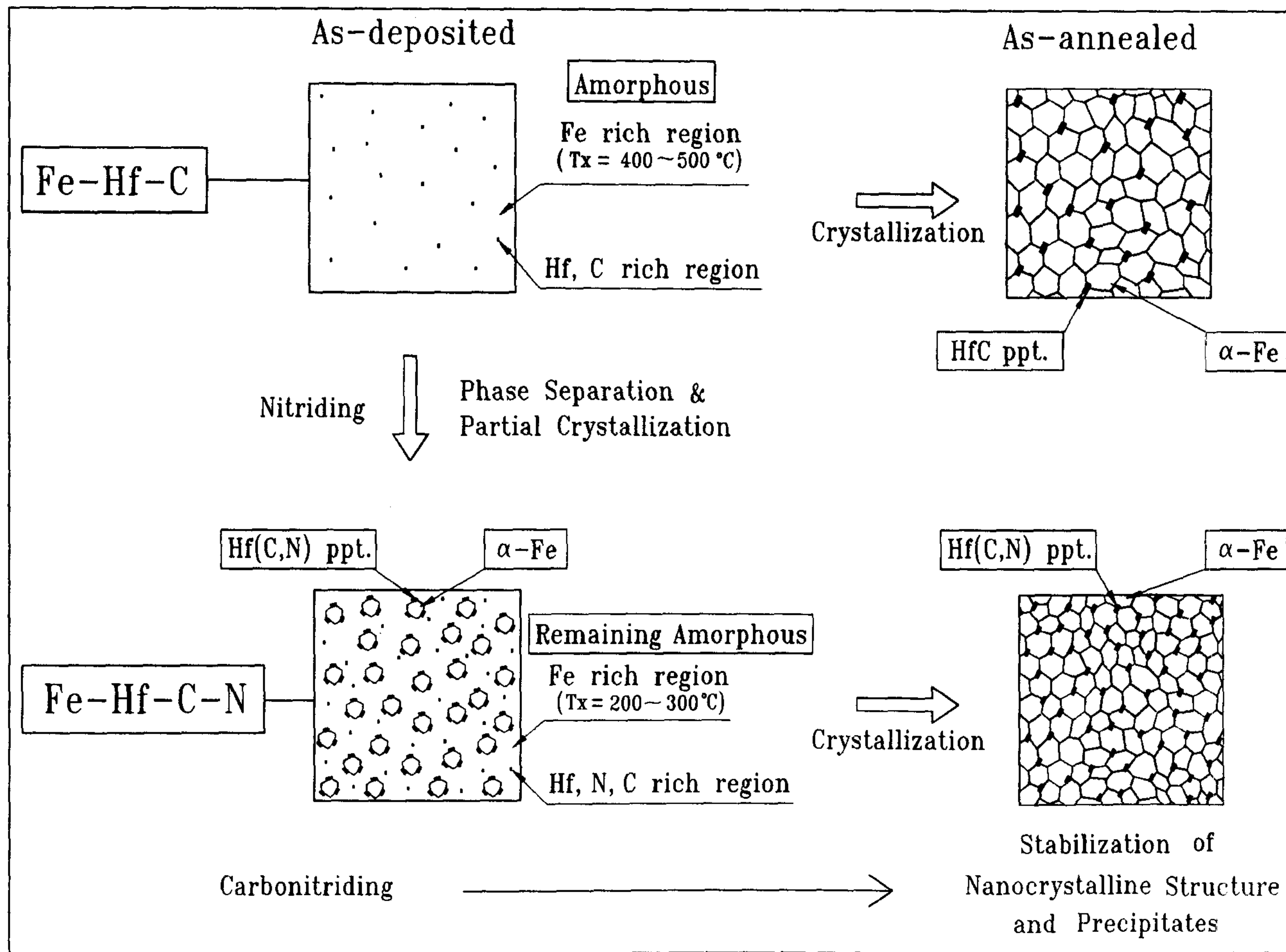
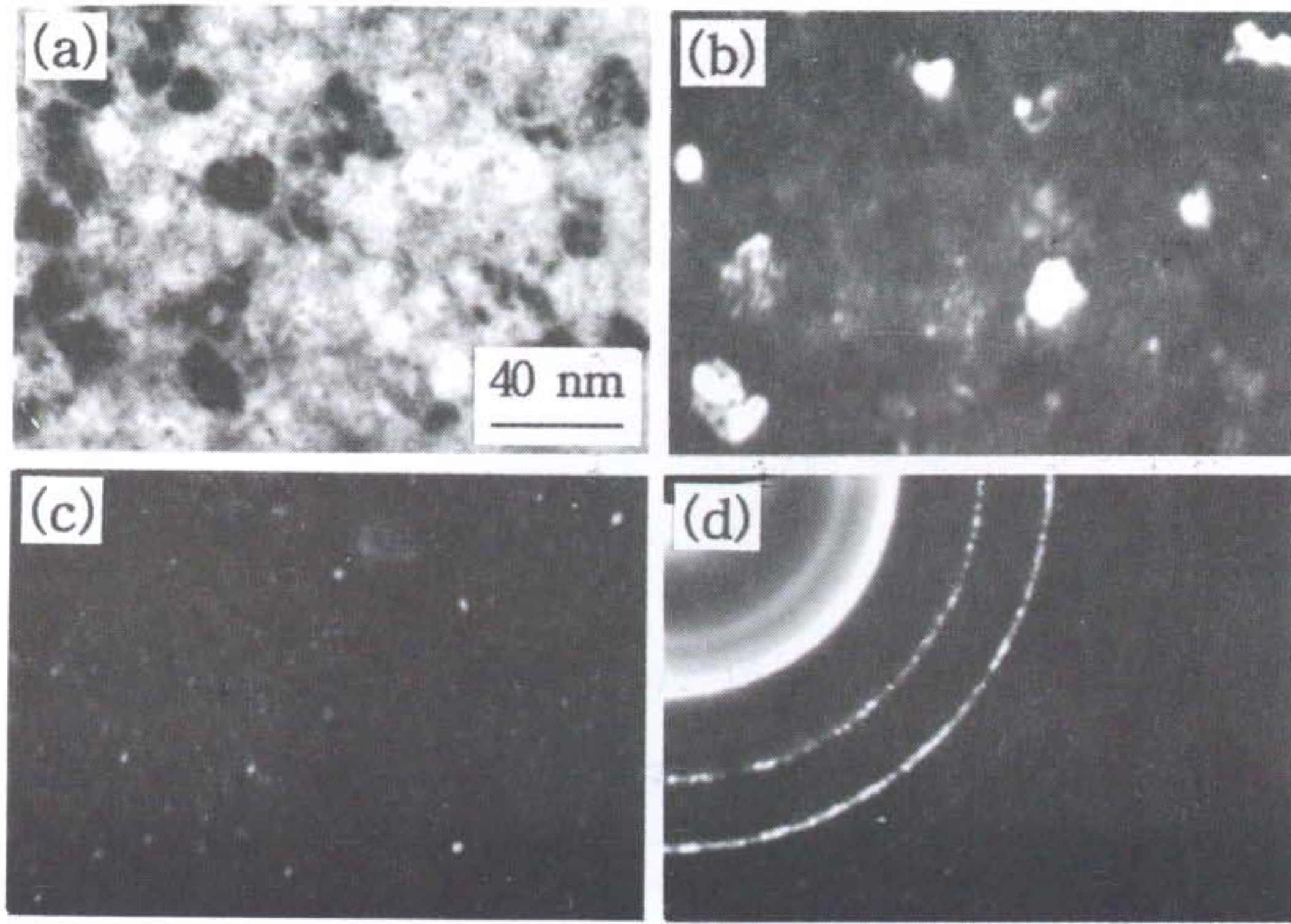


그림 3.12 Fe-Hf-C계 및 Fe-Hf-C-N계 초미세 결정의 연자성 기구 모식도

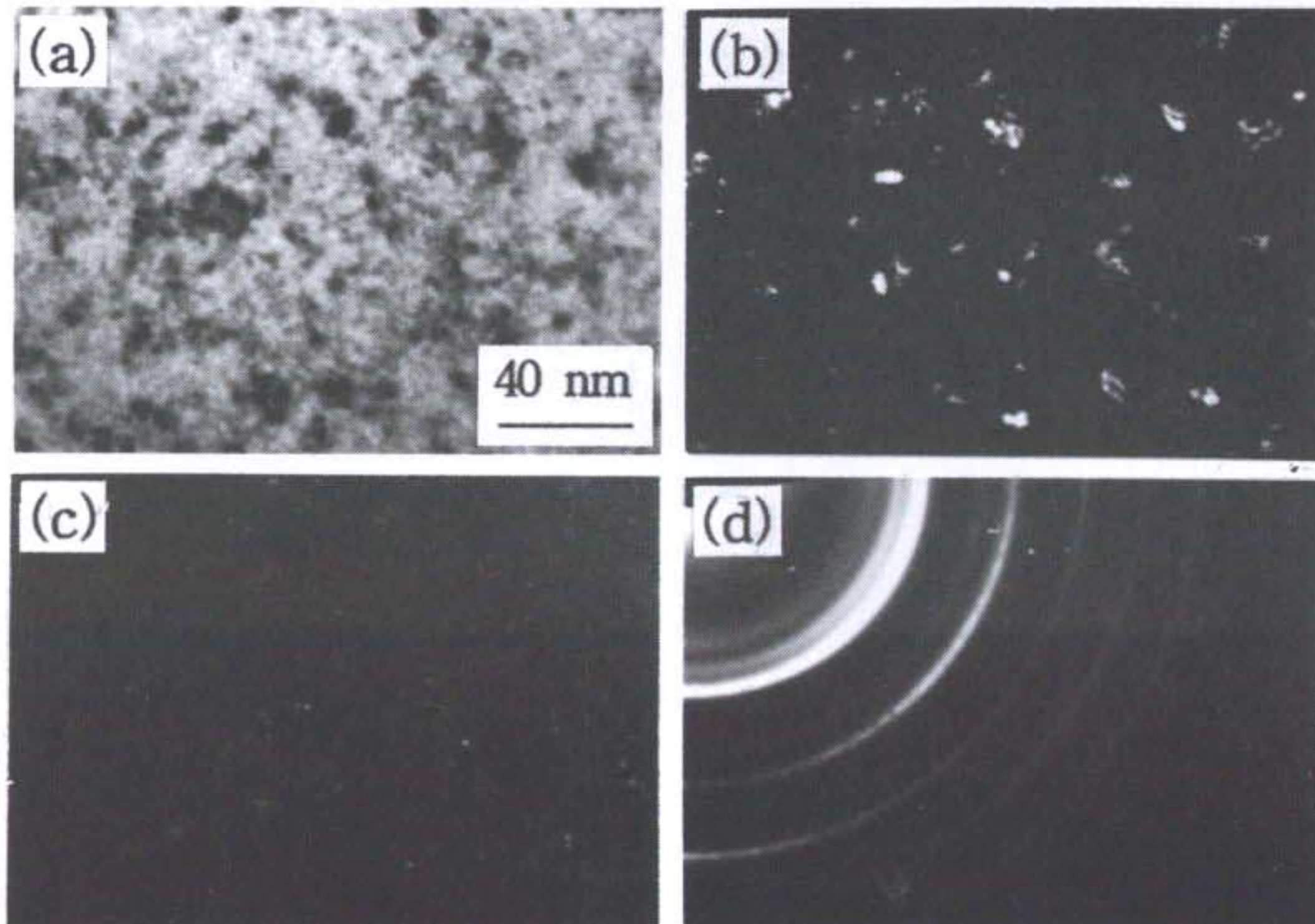
내었다. Fe-Hf-C계 박막에서는 균일한 비정질상을 결정화시킴으로써 우수한 연자성을 갖는 초미세 결정 박막을 얻을 수 있는 것으로 생각되고 있다. 이에 반하여 본 연구에서 제조한 Fe-Hf-C-N계 박막에서는 [C+N]/[Hf]비에 따라 증착된 박막 상태에서 이미 초미세 결정의  $\alpha$ -Fe가 형성되고 이 초미세 결정은 650 °C 이상까지 유지되어 우수한 연자성을 나타내는 것으로 조사되었다. Fe-Hf-C-N계 박막에서 열처리를 하기 이전에 직접 반응성 스퍼터링에 의해 증착하여 형성된 초미세 결정구조가 열적으로 안정한 원인은 결정화 초기에 형성되어 미세하게 분포되어 있는 Hf(C,N) 석출물이  $\alpha$ -Fe의 결정립 성장을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. Fe-Hf-C-N계 박막에서 Hf의 농도가 6~8 at.%, [C+N]/[Hf]비가 약 1.5 정도일 경우에 연자성이 우수하게 나타나는 것은 이러한 Hf(C,N) 석출물의 분포밀도와 관련이 있는 것으로 생각할 수 있다. 비자성 석출물인 Hf(C,N)이 너무 조밀하게 분포되어 있거나 과도하게 성장하면  $\alpha$ -Fe 결정립 사이의 magnetic coupling을 방해하기 때문에 연자성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

그림3.13은 0% 및 5%의 N<sub>2</sub> 분압에서 증착한 다음 650 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N계 박막을 TEM으로 관찰한 결과 박막의 미세구조와 회절도형의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 N이 첨가되지 않은 경우보다 N이 5% 첨가된 경우  $\alpha$ -Fe와 석출물의 크기가 훨씬 작게 나타나는 것으로 보아 N을 적절하게 첨가하면 초미세 결정과 석출물의 급격한 성장을 억제하는 것으로 생각된다. 따라서 Fe-Hf-C-N계 박막에서 우수한 연자성과 열적안정성을 나타내는 것은 미세한 결정립의  $\alpha$ -Fe와 매우 미세한 Hf(C,N) 석출물에 기인한 것으로 판단된다.





(A)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 0\% P_{N_2}$



(B)  $\text{Fe}_{846}\text{Hf}_{85}\text{C}_{69} + 5\% P_{N_2}$

그림 3.13 650 °C에서 열처리한 Fe-Hf-C-N계 박막의 미세구조와 회절도형의 변화

- (a) 명시야상    (b)  $\alpha$ -Fe (110) 암시야상  
 (c) Hf(C,N) (111)+(200) 암시야상    (d) 회절도형



## 제 4 절 결 론

Ar+N<sub>2</sub> 혼합가스 중에서 반응성 스퍼터링에 의해 연자성과 열적안정성이 우수한 Fe-Hf-C-N 박막을 제조하였으며 이 박막의 자기적 특성과 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ar+N<sub>2</sub> 반응성 스퍼터링에 의해 Fe-Hf-C-N 박막을 제조하여 우수한 연자성 특성을 나타내는 새로운 조성범위를 발견하였다. 우수한 연자성을 나타내는 Fe-Hf-C-N계 박막의 조성범위는 Hf이 6~8 at.%이고 [C+N]/[Hf]비는 1.5 정도로 나타났다. 이 Fe-Hf-C-N 박막은 기존의 Fe-Hf-C 이나 Fe-Hf-N 박막 보다 연자성 특성이 훨씬 우수한 것으로 밝혀졌다. 본 연구를 통해서 얻어진 가장 우수한 자기적 특성은 보자력 0.15 Oe, 실효투자율 8200, 포화자속밀도 17 kG이었다. 이 Fe-Hf-C-N 박막은 또한 열적안정성이 매우 우수한 것으로 나타났다. 700 °C 까지의 열처리 이후에도 보자력 0.3 Oe, 실효투자율 4000 정도의 값을 유지하였다.
2. 이 Fe-Hf-C-N계 박막합금은 증착된 상태에서 N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 비정질에서 비정질과 결정질의 혼상을 거쳐 다시 비정질 상태로 변화하였다. 이 중에서 비정질과 결정질의 혼상을 열처리하였을 경우 가장 우수한 연자성을 나타내었으며 투과전자현미경에 의해 구조를 분석한 결과, 이 박막은 약 6 nm의 크기를 갖는  $\alpha$ -Fe 상과 2 nm 이하의 크기를 갖는 Hf(C,N) 석출물의 2상 구조로 이루어져 있었다. 이러한 미세하게 분산된 석출물과 미세한 결정립을 갖는 구조가 우수한 연자성 및 열적안정성을 나타내는 주요 인자중의 하나로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. O. Kohmoto, IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 3640 (1991).
2. N. Hasegawa, M. Saito, J. Mag. Soc. Jpn., **14**, 313 (1990).
3. N. Hasegawa, M. Saito, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki and T. Watanabe, J. Mag. Soc. Jpn., **14**, 319 (1990).
4. K. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida, J. Mag. Soc. Jpn., **15**, 371 (1991).
5. K. Nago, H. Sakakima, and K. Ihara, J. Mag. Soc. Jpn., **15**, 365 (1991).
6. H. Sakakima, K. Ihara, K. Osano and N. Kainaka, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 2347 (1990).
7. H. Oura, Y. Watanabe and N. Onozato, J. Mag. Soc. Jpn., **15**, 303 (1991).
8. H. Hoffman, J. Appl. Phys., **35**, 1790 (1964).
9. M. Takahashi and T. Shimatsu, J. Magn. Magn. Mat., **101**, 11 (1991).
10. I. Barin : *Thermochemical data of pure substances* (VCH, Weinheim, 1989).
11. B. Charpman : *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, New York), 183 (1980).
12. N. Kumasaka, N. Saito, Y. Shiroish, K. Shiiki, H. Fujiwara and M. Kudo, J. Appl. Phys., **55**, 2238 (1984).
13. T. Egami and Y. Waseda, J. Non-Crystalline Solids, **64**, 113 (1984).
14. A. Seidel, G. Linker and O. Meyer, J. Less-Common Metals, **145**, 89 (1988).