

## Fe-Ni Invar 합금 박막의 증착 및 박막 특성 평가

김상섭 · 고영호\* · 최장현\* · 김병일 · 박용범

순천대학교 재료금속공학과, 자동차 부품 및 소재 연구개발센터  
\*연합철강주식회사 기술연구소  
(1999년 1월 6일 접수)

### Fabrication and characterization of Fe-Ni Invar alloy thin films

S. S. Kim, Y. H. Koh\*, J. H. Choi\*, B. I. Kim and Y. B. Park

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering  
Research Center for Automobile's Parts and Materials Suncheon National University

\*R & D Center, Union Steel Corp., LTD

(Received January 6, 1999)

**요 약** - 약 3.5  $\mu\text{m}$  두께의 Fe-Ni계 합금 박막을 Al-killed 강 기판에 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하여 박막의 기본적인 특성을 평가하였다. 제조된 박막은  $\{110\}_{\text{박막}}//\{111\}_{\text{기판}}$  관계를 지닌 파이버 집합조직을 형성하였으며, 상온에서 200°C까지 가열과 냉각을 5,000번 반복하는 열피로 실험후에도 박리현상이 관찰되지 않을 정도로 박막과 기판은 강한 결합력을 유지하고 있었다. 또한 Fe-Ni계 합금 박막의 증착으로 상온에서 200°C까지의 온도영역에서 일반Al-killed강에 비해 현저한 열팽창 감소가 유도될 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 박막공정을 이용하여 Al-killed 강에 비해 더 낮은 열팽창 계수를 지닌, shadow mask 재료로 응용될 수 있는 새로운 재료 시스템을 실현할 가능성을 제공한다.

**Abstract** - Fe-Ni alloy thin films with about 3.5  $\mu\text{m}$  thickness were successfully grown on Al-killed steel substrates employing DC magnetron sputtering method, and then the film properties were characterized. The deposited film exhibited a fibre texture structure with the relationship of  $\{110\}_{\text{film}}//\{111\}_{\text{substrate}}$ . We found that the adhesion between the film and the substrate was fairly good considering no debonding behavior after the thermal cyclic test of 5,000 times from room temperature to 200°C. Also we found that the Fe-Ni alloy deposition induced a significant decrease of thermal expansion in the range of room temperature to 200°C. The results highly support that it can be realized to produce, using film processing, a new material system with much lower thermal expansion coefficient which can be applied more as shadow mask materials than an Al-killed steel sheet.

### 1. 서 론

Fe-Ni계 합금은 적절한 조성이 유지될 경우 낮은 열팽창계수 및 고무자율, 저보자력 등의 자기특성을 지니고 있어서 계측용 표준시편, 집적회로의 lead frame 및 각종 전자기 소자에 매우 다양하게 응용되고 있을 뿐만 아니라 고화질 브라운관을 위한 shadow mask 재료 및 지지계 방어용 inner shield 재료로 전자산업 분야에서 광범위하게 적용되고 있다[1]. 이러한 응용의 확대와 더불어 Fe-Ni계 합금의 열적, 기계적, 자기적 특성들에 대한 연구가 심도있게 진행되어 왔으며, Fe-Ni계 합금의

Invar 특성을 근원적으로 설명하기 위한 모델들이 다양하게 제시되고 있다[2-5].

최근 전자기 부품의 경박단소화 및 고집적화 경향에 부응하기 위하여 Fe-Ni계 합금의 박막화에 대한 연구가 시급한 실정이며, 더욱이 박막재료는 2차원적인 응력의 존재, 우선배향성, 기판영향 등으로 말미암아 동일한 조성의 덩어리 재료와 비교하여 매우 상이한 물리화학적 특성을 나타낸다는 사실을 고려할 때 덩어리 Fe-Ni계 합금에 상응하는 박막에 대한 보다 체계적인 연구가 필요하다고 판단된다. 이러한 상황에 주목하여 본 연구에서는 Fe-Ni계 합금의 박막제조공정 및 박막의 기본적인

특성, 특히 열팽창 거동을 조사하고자 한다.

특히 본 연구는 저열팽창 특성이 필수적으로 요구되고 있는 shadow mask 재료의 개발에 많은 시사점을 줄 것이다. Shadow mask는 CRT(cathode ray tube)내부에 장착되어 전자빔을 형광관의 칼라 형광체에 정확하게 유도하는 역할을 하는 부품으로서 전자빔의 입사중에 발생하는 열로 인해 shadow mask의 hole의 크기와 위치가 바뀌게 되어 doming effect라고 하는 색번짐이 나타나고, 이로 인해 칼라 모니터의 해상력을 떨어 뜨리기 때문에 shadow mask에 사용하는 재료는 저열팽창계수를 갖는 것이 무엇보다도 중요하다[6]. 일반적으로 shadow mask 용 재료는 열팽창계수에 따라 저급용과 고급용으로 구분하는데, 저급용은 AK강(Al-killed steel), 고급용은 Invar 합금(36.5%Ni-63.5%Fe)을 주로 사용한다. Invar 합금은 열팽창계수가 0~100°C 사이에서 약  $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  정도로 AK강에 비해 1/10 수준이기 때문에 고화질용 브라운관에 적합하지만 가격뿐만 아니라 Invar 합금 자체의 생산에 관한 모든 정보가 선진 몇몇 나라의 기술보호 정책에 의해 접근할 수 없는 이유로 해서 국내 생산이 불가능한 상황이다[7]. 한편 국내에서 생산되는 저급용 모니터에 사용되는 AK강은 기본적으로 소재 자체가 shadow mask에 적합한 저열팽창 특성을 지니지 않고 있기 때문에 그 품질수준이 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 가장 대표적인 박막제조방법중의 하나인 스퍼터링법을 활용하여 AK강판에 Fe-Ni계 합금을 증착하여 열팽창을 포함한 여러 가지 특성을 조사 평가함으로써 기존의 shadow mask 재료를 대체할 수 있는, 즉 AK강의 경제성과 성형성 등의 장점과 Invar 합금의 저열팽창특성의 장점을 결합할 수 있는 가능성을 확인하고자 한다.

## 2. Fe-Ni계 Invar 합금 박막의 잔류응력 고찰

Fe-Ni계 합금은 조성에 따라 열기계적, 열화학적으로 특이한 거동을 하는 것으로 알려져 있다[8,9]. 특히 36.5wt% Ni를 함유하는 Fe-Ni 합금은 어느 온도구간에 서 열팽창계수가 아주 작기 때문에[10] 'Invar'라는 명칭으로 잘 알려져 있다. 즉, 저열팽창 특성을 갖는 Invar 합금은 AK강과 약 10배 이상의 열팽창 계수 차이를 보인다. 따라서 본 연구에서 시도한 Fe-Ni계 합금 박막재료는 기판과 박막의 열팽창계수 차이에 의하여 박막에

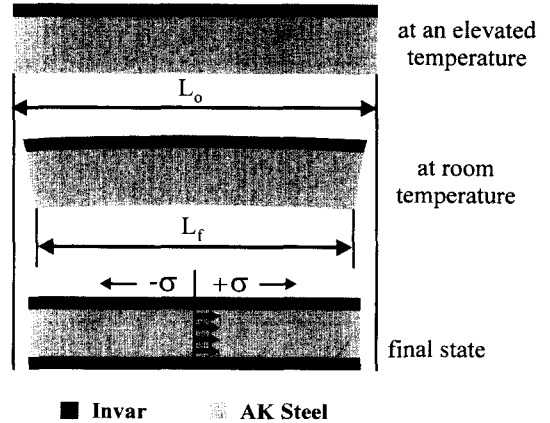


Fig. 1. Origin of thermal stress in an Invar alloy coated AK steel.

는 큰 잔류응력이 존재하게 됨을 예상할 수 있다.

Fig. 1은 열팽창계수 차이에 따른 잔류응력과 시편의 형상을 도식적으로 나타낸 것이다. 박막제조시 기판온도에 의해 기판인 AK강이 팽창된 상태에서 Invar 박막이 형성된 후 상온으로 냉각될 경우 AK강과 Invar 합금 박막의 열팽창계수 차이 때문에 시편에 잔류응력과 시편형상의 변화를 가져오게 된다. 기판의 한쪽 면만 Invar 합금 박막을 증착한 시편에서는 굽힘 현상이 발생하게 되고 양쪽 면에 박막층이 형성된 시편에서는 박막층에는 압축잔류응력이, AK강 기판에는 인장잔류응력이 존재하게 된다. 이 상태에서 열적 원인이 가해지면 Invar 박막은 열팽창률이 적기 때문에 길이변화가 적을 것이 예상된다. 한편, 기판에는 인장잔류응력이 존재하고 있기 때문에 열팽창에 대한 저항이, 인장잔류응력이 없을 때와 비교하여, 클것으로 예상할 수 있다. Invar 박막이 전체 체적분률로는 상당히 작다할지라도 기판의 팽창을 억제하는 전단응력을 추가로 제공할 것 또한 예측할 수 있다. 이러한 복합응력의 영향이 전체 시편의 열팽창을 억제하는데 기여하리라고 판단된다.

## 3. 실험방법

### 3.1 박막증착

Fe-Ni계 합금 박막은 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 제조하였다. 기판은 0.18 mm의 두께를 가진 AK강 냉연강판을 30×30 mm<sup>2</sup>의 크기로 절단한 다음 수산화나트륨(NaOH) 수용액에서 탈지하여 사용하였다. 연마공정은 전혀 도입하지 않았으며, 탈지 후 아세톤,

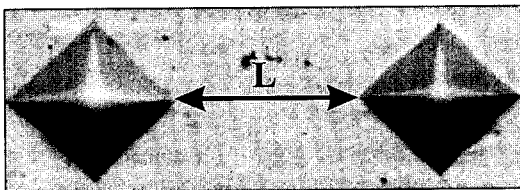
**Table 1.** Sputtering conditions employed in this study in order to prepare Fe-Ni Invar alloy thin films on AK steel substrates

Target	Fe-36.5wt% Ni alloy sheet
Working gas pressure	$5 \times 10^{-3}$ Torr
RF input power	800 W
Target size	5 inch diameter
Substrate temperature	250°C
Gas composition	100% Ar
Substrate to target distance	5 cm
Deposition time	60 min

메틸알콜의 순서로 10분간 초음파 세척을 한 후 스퍼터링 챔버에 기판을 장입하였다. 스퍼터링 타겟은 Fe-36.5wt% Ni 조성을 지닌 Invar 합금판재를 적절한 크기로 가공하여 사용하였다. 챔버내 기저압력이  $10^{-6}$  torr 이하가 되었을 때 아르곤 가스를 주입하여 증착을 시작하였으며, 본 실험에서 박막을 제조하기 위해 적용된 스퍼터링 조건을 Table 1에 정리하였다. 박막증착이 완료된 다음 즉시 기판가열부의 전원을 끊어 상온까지 냉각하였으며, 제조된 박막의 두께는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정된 결과 약  $3.5 \mu\text{m}$ 였다.

### 3.2. 박막특성 분석

증착된 박막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM) 및 광학현미경을 활용하여 관찰하였으며, 박막의 배향성을 조사하기 위해서 x선 극점도 분석(pole figure measurement)을 실시하였다. 한편 증착된 박막의 열피로특성을 조사하기 위해서  $200^\circ\text{C}$ 로 가열된 실리콘 기름 속에 주입을 반복한 다음 박막의 박리여부를 평가하였다. 박막시편의 열팽창을 측정하기 위하여 박막층이 아닌 기판부의 중앙부에 다이아몬드 압자를 사용하여 Fig. 2에 나타난 것처럼 2개의 압흔을 만들고, heating stage 위에서 가열하면서 연속적으로 광학현미경을 통하여 압흔 사이의 길이변화를 조사하여 열팽창 정도를 평

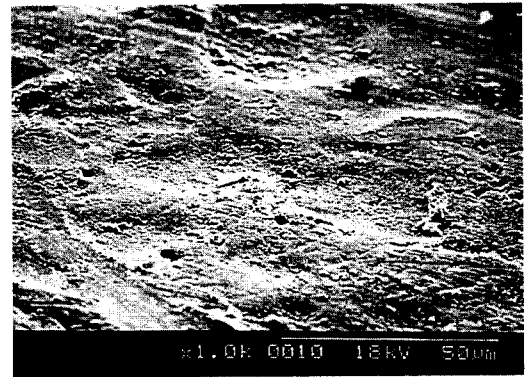


**Fig. 2.** Optical micrograph showing diamond indentations on the cross-sectional surface of the Al-killed steel substrate deposited by Fe-Ni alloy.

가하였다.

## 4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 AK강판에 Fe-Ni계 합금을 스퍼터링 방법으로 증착하여 제조된 박막의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 박막표면층을 관찰한 Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 박막층이 넓은 범위에 걸쳐서 균일하게 형성되어 있으며 전체적으로 평활한 양상을 띠고 있다. 박막층의 두께를 측정하기 위하여 시편의 세로단면을 관찰한 결과인 Fig. 3(b)를 보면 약  $3\sim 4 \mu\text{m}$ 의 두께로 박막이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정된 결과와 잘 일치하였다. 한편 Fig. 3(b)에 나타난 박막층과 모재의 분리는 단면을 관찰하기 위해 절단하는 과정에서 발생한 것으로 판단된다.



(a)



(b)

**Fig. 3.** (a) SEM micrographs showing plan-view, (b) cross-sectional microstructures of the Fe-Ni alloy thin films on the AK steel substrate.

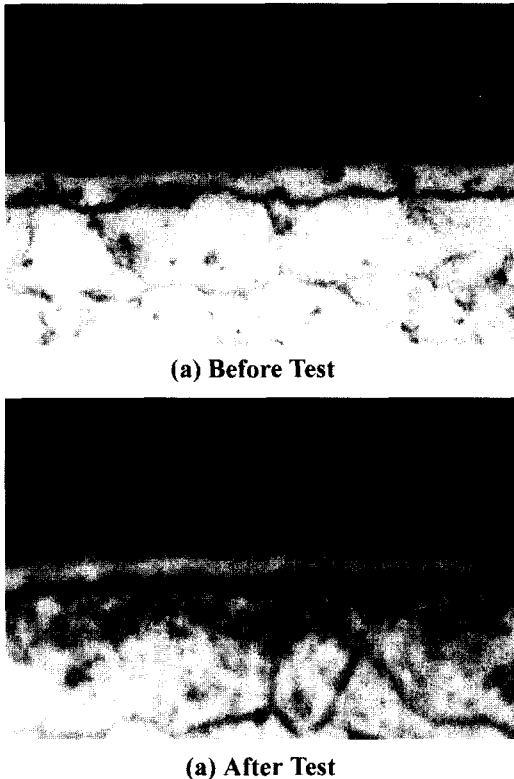


Fig. 4. Optical micrographs (a) before and (b) after the thermal fatigue test.

증착된 박막의 열피로 특성을 조사하기 위해 실리콘 기름을 이용하여 200°C까지 가열과 냉각을 5,000번 반복하여 단면부의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열피로시험 후에도 박리현상이 발생하지 않았으며 박막층과 기판부가 상당한 결합력을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fe-Ni계 합금 박막의 shadow mask 응용시 열피로에 의한 품질저하는 어느 정도 방지할 수 있음을 의미한다.

기판과 박막사이의 방위관계에 관해서는 에피 박막 형성에 관한 연구를 통해 많은 진전이 이루어 졌다. 본 실험에서 사용된 AK강은 bcc 결정구조를 지니고 있으며, 반면에 Fe-Ni계 Invar 합금은 fcc 결정구조를 지니고 있다. bcc 결정구조를 지닌 재료와 fcc 결정구조를 지닌 재료의 계면은 대체로  $\{111\}fcc//\{110\}bcc$  관계가 형성된다는 이론이 제안되어 받아들여지고 있다[11]. 그러나 다결정체 기판/박막 사이의 방위관계에 대해서는 현재 까지 확립된 이론은 없으며 수많은 공정조건에 따라 그리고 표면에너지, 계면에너지, 변형에너지, 증착유속

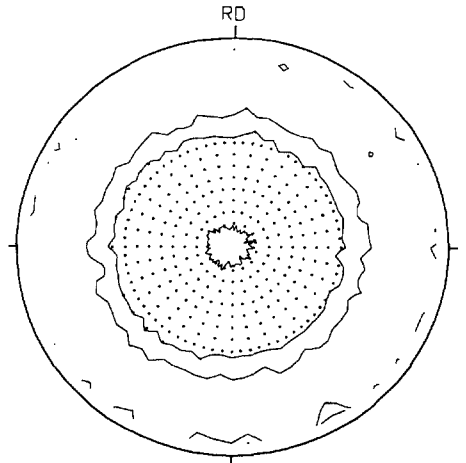


Fig. 5.  $\{110\}$  pole figure of the Fe-Ni alloy thin film on AK steel.

(flux) 등의 영향에 따라 방위관계가 변화될 수 있다는 여러 가지 모델들이 제시되고 있다[12, 13]. Fig. 5는 Fe-Ni계 합금 박막의  $\{110\}$  극점도를 나타낸 것으로  $\{110\}$  파이버 집합조직(fiber texture)이 형성되어 있음을 명확하게 보이고 있다. 한편 기판인 AK강은  $\{111\}$  집합조직이 발달하는 것으로 알려져 있으며[14], 이러한 결과는  $\{110\}_{\text{박막}(fcc)}//\{111\}_{\text{기판}(bcc)}$  방위관계가 성립함을 의미한다. 이는 이미 보고된  $\{111\}fcc//\{110\}bcc$  관계[11]를 기본적으로 만족함을 알 수 있으며, 향후  $\{111\}_{\text{박막}(bcc)}//\{110\}_{\text{기판}(fcc)}$ 의 관계도 만족되는지에 관한 연구는 매우 흥미로운 것으로 판단된다.

일반적으로 박막의 성질은 박막의 미세조직의 발달에 의해 커다란 변화를 나타내며, 박막의 미세조직의 발달은 결정학적 집합조직에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다[15]. 즉, 박막형성과정에서 집합조직의 진화과정을 제어함으로써 원하는 특성을 갖는 박막구조를 형성시킬 수 있다. 박막에서의 집합조직 발달에 관한 연구성과로는 핵생성과 성장과정, 계면에너지의 역할, 변형에너지의 영향 등과 결정방위의 관련성을 밝혀 낸 것으로 요약할 수 있다[16, 17]. 그러나, 박막의 집합조직 형성에 관한 연구들에서는 전기도금, 스퍼터링, 화학기상증착(CVD) 등 다양한 공정과 그에 따른 여러 가지 변수들로 인해 비슷한 현상에 대하여 상반되는 이론들을 제안하고 있는 점들이 문제로 드러나고 있는 점을 고려하면 Fe-Ni계 합금 박막의 집합조직 발달 및 제어에 관한 연구는 향후의 좋은 연구과제라 생각된다.

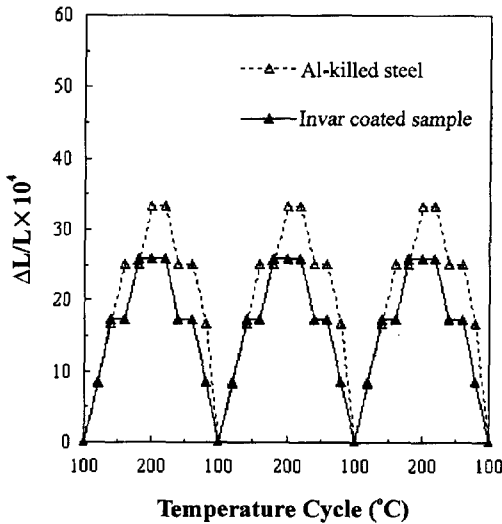


Fig. 6. Effect of the Fe-Ni alloy deposition on the thermal expansion of Al-killed steel.

Fig. 6은 단순한 AK강과 스퍼터링 방법을 이용하여 Fe-Ni계 합금 박막을 증착한 AK강의 200°C까지의 열팽창특성을 측정한 결과이다. 일반 AK강에 비하여 Fe-Ni계 합금 박막이 증착된 경우 열팽창이 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 이는 전체 시편에서 박막이 차지하는 체적분율이 매우 적음에도 불구하고 박막의 저열팽창성으로 인하여 시편 전체(박막과 기판)의 열팽창이 상당부분 감소되었음을 의미한다.

이상의 실험 결과를 종합하면, AK강에 Fe-Ni계 합금을 증착할 경우 일반 AK강에 비해 약 30%의 열팽창 감소 효과가 있으며, 더욱이 열피로에 대한 저항성도 지니고 있는 결과를 고려할 때 향후 Fe-Ni계 합금 박막의 Ni의 함량과 공정조건, 열 처리에 따른 박막의 집합조직 발달을 더욱 적절하게 제어함으로써 우수한 저열팽창 특성을 갖는 박막재료의 개발이 가능한 것으로 판단된다. 아울러 shadow mask용으로 사용할 때 에칭 및 이종 금속간 국부전지 문제 등이 있을 수 있으므로 이에 대한 후속 연구가 추후에 필요할 것으로 본다.

## 5. 결 론

본 연구는 스퍼터링법을 이용하여 Fe-Ni계 합금 박막을 AK강 기판에 증착하여 박막의 기본적인 특성을 평가하였다. 제조된 합금 박막은 AK강 기판과  $\{110\}_{\text{박막}}//\{111\}_{\text{기판}}$ 인 방위관계의 파이버 집합조직이 형성되었다.

제조된 Fe-Ni계 합금 박막은 AK강 기판과 강한 결합을 이루어 열피로 저항이 비교적 우수하였으며, 기존의 AK강에 비해 약 30% 정도 열팽창률을 낮추는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 실험결과는 Fe-Ni계 합금 박막의 shadow mask 응용의 가능성을 제공하고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 연합철강 공업주식회사의 연구비 지원(1998)과 한국과학재단의 지역협력연구센터인 순천대학교 자동차 부품 및 소재연구개발센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- [1] M. R. Gallas, L. Amaral, and J. A. H. da Jornada, *J. Appl. Phys.* **70**, 131 (1991).
- [2] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G. G. Reddy, *Phys. Rev. B* **52**, 188 (1995).
- [3] F. Ono, H. Maeta, and L. Bang, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 247 (1995).
- [4] E. P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mat.* **10**, 120 (1979).
- [5] I. A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Soderlind, H. L. Skriver, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **51**, 1058 (1995).
- [6] A. Kussman and K. Jessen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 136 (1962).
- [7] K. Sato *et al.*, Patent No. JR 57-147740 (1982).
- [8] A. P. Miodownik, *J. Mag. Mag. Mater.* **10**, 126 (1979).
- [9] S. Chikazumi, *J. Mag. Mag. Mater.* **10**, 113 (1979).
- [10] C. Wild, N. Herres, and P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **68**, 973 (1990).
- [11] H. J. Fukuda and Y. Gotoh, *Thin Solid Films* **188**, 193 (1990).
- [12] D. B. Knorr, *Materials Science Forum* **157-162**, 1327 (1994).
- [13] J. Pelleg, L. Z. Zerlin, and S. Lungo, *Thin Solid Films* **197**, 117 (1991).
- [14] Y. B. Park, D. N. Lee, and G. Gottstein, *Acta Metall.* **46**, 3371 (1998).
- [15] J. A. Szpunar, Proc. 10th Int. Conf. Texture on Materials, p. 1095 (1996).
- [16] D. Walton, *Phil. Mag.* **14**, 1671 (1962).
- [17] D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* **24**, 4375 (1989).