

고밀도 자기기록매체용 Cr/CoPtCr/SiO₂ 다층박막의 자기적 성질

최 훈 · 홍연기 · 김종오
충남대학교 공과대학 재료공학과

Magnetic Properties of Cr/CoPtCr/SiO₂ Thin Films for High Density Magnetic Recording Media

H. Choi, Y. G. Hong and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University, Taejon 305-764

(1997년 10월 8일 받음, 1998년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 RF magnetron sputtering법으로 Cr을 하층으로 하여 CoPtCr 자성층을 성막한 후 보호층으로 SiO₂를 증착한 Cr/CoPtCr/SiO₂ 다층박막을 상온에서 제조하여 자기적 성질을 조사하였다. Cr 하층 두께가 증가함에 따라 보자력이 증가하다가 거의 일정한 값을 얻었으며 최대 보자력값은 860 Oe였다. 보자력의 증가원인은 자성상의 면내 배향화와 자성 결정립간의 자기적인 분리에 의한다고 생각된다. 시편을 각 온도별로 열처리 함으로써 보자력이 크게 증가하였으며, 550°C에서 1시간 열처리한 박막의 보자력은 1650 Oe였다.

Abstract CoPtCr magnetic layer was fabricated on the Cr underlayer by RF magnetron sputtering and the protective SiO₂ layer was deposited at room temperature. As the thickness of Cr underlayer increased, the coercive force of magnetic layer increased, then saturated slightly further increasing Cr underlayer thickness. Maximum coercive force was 860 Oe. It is thought that in-plane arrangement of magnetic phase and magnetic decoupling between the magnetic crystallites could lead to the increase of the coercive force. Post-annealing raised the coercive force exceedingly, and maximum coercive force value was 1650 Oe which was acquired from the sample annealed at 550°C for 1hr.

1. 서 론

컴퓨터 보조기억장치로서 사용되고 있는 HDD는 1973년 IBM에서 winchester 디스크를 발표하면서부터 시작되었다.¹⁾ 특히 하드 디스크에 대한 수요는 해마다 증가하고 있으며, 최근에는 500Mbits/in²에 이르는 면 기록밀도를 나타내고 있다.

현재의 기술은 500Mbits/in² 정도이지만 미래에는 10Gbits/in²를 목표로 하고 있으므로²⁾ 최근에는 고밀도 기록에 적합한 재료를 찾는 데 연구가 집중되고 있다.^{2~4)} 고밀도 자기 기록 매체로서 대두되고 있는 화합물로는 Barium-Ferrite, Co base 매체, CoNiPt, CoCrTa, CoCrNi같은 3원계 합금을 비롯하여^{2,3)} CoCrPtX (X=Ni, Si, B),^{5,6)} CoCrPtTa,⁷⁾ CoCrPPT⁸⁾ 같은 4원계 합금이 사용되고 있다.

일반적으로 자기기록매체의 고 기록밀도를 실현시키기 위해서는 i) 자성층의 두께가 얇으면서 보자력이 커야하고, ii) 결정립의 크기가 작고 균일해야 하며, iii) 결정립들이 서로 자기적으로 분리(magnetic decoupling) 되어 있어야 한다.⁹⁾ iii)의 경우에는 조성적, 물리적인 분리기술이 시도되어져 왔는데 특히, sputtering시 기판온도가 높으면 자성층의 구성원소인 비자성 원소가 결정입계에 편석되어 결정립을 자기적으로 분리시키는데 유리하다고 보고되어 있다. 하지만 연화점이 낮은 기판을 사용하게 되면 기판이 뒤틀리거나 기판 자체가 부분적으로 결정화되는 문제점이

있어 이 방법은 적절하지 못하다.¹⁾ 본 연구에서는 이러한 단점을 보완한 고밀도 자기기록용 매체를 개발하기 위해 Cr 하층을 성막한 위에 높은 이방성자계를 갖는 CoPtCr 삼원계합금을 상온에서 성막하였다. 또한 자성층의 결정립을 독립시키는 방법에 착안하여 Cr하층 두께와, 열처리 온도를 변화시켜 자기적성질을 조사하였으며, 구조분석을 하므로써 자기적특성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

높은 이방성 자계를 갖기 때문에 높은 보자력이 얻어지는 CoPtCr을 자성층으로 사용했다.¹⁰⁾ 하층 재료로는 Cr, 기판으로는 고밀도화에 적합하다고 검토되어진 glass⁹⁾를 사용하였고, 보호층으로는 SiO₂를 사용하였다.

Glass/Cr/CoPtCr/SiO₂ 합금박막은 RF magnetron sputter를 이용하여 제작하였다. 먼저, 순도 99.99%인 Cr target을 이용하여 Cr을 하층으로 성막시킨후, 그 위에 Co와 Cr의 원자 비율이 81:19인 순도 99.99% 합금 target위에 순도 99.99%인 5×5×1mm의 백금(Pt) chip을 올려놓아 자성층인 CoPtCr을 성막시키고, 그 위에 순도 99.99% SiO₂ 타겟으로 SiO₂ 보호층을 성막하는 순서로 다층박막을 제작하였다.

기판은 10×10×1mm의 Corning cover glass (#7059)를 먼저 황산과 과산화 수소수를 1:3 비율로 섞은 수용액에 물중탕에서 약 10분간 산세한 후 이소프로필 알콜과 아

Table 1. Sputtering conditions employed in the experiment.

Parameter	Cr layer	CoPtCr layer	SiO ₂ layer
Vacuum	Less than 2×10^{-6} Torr		
Ar pressure	3 mTorr		
Ar flow rate	15 SCCM		
Input power	120 W	200 W	120 W
Substrate-Target distance	50 mm		
Substrate temperature	Room temperature		
Thickness	50-500 nm	50 nm	100 nm
Annealing condition	1 hr each at 350°C, 450°C, 550°C, and 600°C		
Annealing vacuum	Less than 3×10^{-6} Torr		

세톤 등을 이용하여 초음파 세척하여 사용하였다. Sputtering 실시 전의 초기진공도는 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr 대를 유지하였으며, 작업시 Ar의 압력은 3mTorr로 고정하여 제작하였다. 기판은 예비 가열하지 않고 상온으로 하였으며 RF sputtering power를 Cr과 SiO₂는 120W, 자성층인 CoPtCr는 200W로 고정하였다. CoPtCr의 두께는 일반적으로 상용화되고 있는 500Å로 하였으며¹¹⁾ SiO₂는 1000Å로 고정하였다. 또한 Cr 하지층의 두께는 sputtering 시간을 조절하여 제작하였다.

자기적 성질, 즉 보자력과 잔류자화 및 포화자화, 그리고 각형비는 미국 DMS사의 시료진동형 자력계(VSM)를 이용하여 조사하였다.

기록의 안정성을 유지시키는데 중요한 인자인 보자력을 증가시키기 위하여 박막의 제작후 열처리를 행하였다. 박막의 열처리에는 박막이 산화되는 것을 막기 위해 진공 중에서 행하였으며 350, 450, 550, 600°C에서 각 1시간 실시하였다. 진공 중 열처리시 챔버의 진공도는 3×10^{-6} Torr 이하를 유지하였으며, 각 박막의 열처리 온도의 편차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내였다.

측정된 자기적 성질, 특히 보자력과 박막 내의 결정 배향 성과의 관계를 파악하기 위해 박막의 구조분석을 실시하였다. 제조된 박막의 구조분석은 XRD(Cu K α)를 이용하여 실시하였으며, 조성분석은 EPMA를 이용하여 실시하였다. 또한 결정립의 형상과 표면형상은 AFM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하지층 두께에 따라서 막의 면내 방향으로 측정된 자성박막(CoPtCr)의 자기적 성질들을 나타낸 것이다. 하지층 재료로는 Cr을 이용하였고 자성층의 두께는 500Å으로 일정하게 하여 상온에서 성막하였다. 그림 1 a)는 Cr 하지층 두께 변화에 따른 보자력의 변화를 보여준다. Cr 하지층의 두께가 증가하여 1000Å까지는 매체의 보자력이 증가하다가 그 이후의 두께에서는 거의 일정한 값을 얻었으며, 가장 큰 보자력 값은 약 860 Oe였다. 그림 1 b)는 Cr 하지층 두께 변화에 따른 자화값의 변화를 보여준다. Cr 하지층 두께변화에 따라서 포화자화와 잔류자화가 거의 일정한 값을 보인다. 그림 1 c)는 Cr 하지층 두께에 따른 각형비와 보자성각형비를 보여준다. 각형비는 Cr 하지층 두께

가 1000Å까지는 증가하다가 그 이후의 두께에서는 일정한 값을 유지하며 최고의 각형비는 약 0.78정도이다. 마찬가지로 보자성각형비도 Cr 하지층 두께가 1000Å까지는 증가하다가 그 이후의 두께에서는 일정한 값을 유지하지만 작은 값을 나타낸다. 보고된 바에 의하면 낮은 보자성각형비는 낮은 exchange coupling을 나타낸다고 하므로 고보자력의 원인이 된다고 할 수 있다.¹²⁾

이 시료들에 대한 X-선 회절 측정결과를 그림 2에 나타내었다. 자성층은 hcp구조를 갖는 결정립으로 Cr 하지층의 두께가 1000Å일 때 (100), (002), (101)의 회절피크가 관찰되었다. Cr 하지층이 없을 때에는 막면에 대해 c축 방향

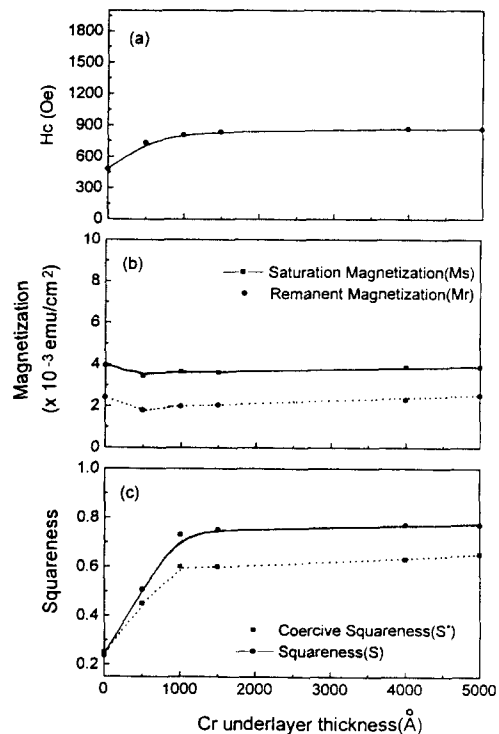


Fig. 1. Magnetic properties of the Cr/CoPtCr/SiO₂ thin films as a function of Cr underlayer thickness: (a) Coercive force (b) Magnetization, and (c) Squareness

을 가진 (002) 피크가 강한 회절강도를 나타내나, Cr 하지층을 1000Å으로 하였을 때는 (002) 피크의 강도는 감소하고 상대적으로 면내 방향인 (100) 피크와 (101) 피크가 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 (110) 방향으로 성장된

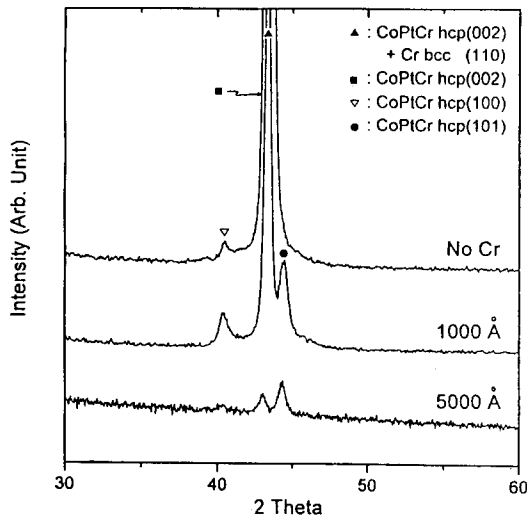


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Cr/CoPtCr/SiO₂ thin films as a function of Cr underlayer thickness.

Cr 하지층의 영향으로 자성층이 면내로 우선 배향되었음을 보여주는 것이다. Cr 하지층의 두께가 5000 Å 일 때는 CoPtCr 자성층의 (002), (100)의 회절강도가 크게 감소하지만, (101)의 회절강도는 크게 줄지 않는다. 이것을 앞에서와 마찬가지로 Cr 하지층 (110)의 선택성장의 관점에서 보면, Cr (110)과 90° 관계인 자성층의 (002) 피크와 30° 관계인 (100) 피크가 줄어드는 것은 당연한 결과라고 판단된다. 이들 X선 회절 양상과 그림 1 a)에 나타난 보자력의 관계로부터 볼 때 자성층의 배향성이 (100)에서 (101)로 변화한 것에 의해 예상되는 약간의 보자력 감소보다는 Cr 하지층의 두께가 증가할수록 자성결정립의 고립화 때문에 일어나는 보자력의 증가가 더 큰 요인으로 작용되었다고 생각되어지며, 이는 M. M. Yang¹²⁾에 의해 Cr 하지층의 두께가 증가함에 따라 자성층의 결정립이 고립화된다는 보고와도 일치하고 있다. 이 결과는 차후 TEM 등을 통해 보다 자세한 미세구조의 관찰이 요망된다.

이러한 결과로 볼 때 낮은 기판온도에서 성막한 경우에도 자성 결정립의 자기적인 분리효과는 크다고 판단된다.¹³⁾ 여기서 이들 시료의 결정립 형성에 따르는 실제 형상을 관찰하기 위하여 AFM 측정을 하였다. 그림 3은 Cr 하지층이 없을 때와 5000 Å 두께의 Cr 하지층이 있을 때의 AFM상을 나타낸 것이다. Cr 하지층이 없는 경우에는 표면의 평활도를 나타내는 R_{rms}(Roughness root-mean-square)가 0.42×10⁻³μm로 낮은 값을 보이다가 Cr 하지층 두께가 5000 Å 일 때 4.7×10⁻³μm로 커지는 것으로 보아 Cr 하지층의 영향으로 결정성장이 일어난 것으로 판단되며 CoPtCr 증착시 Cr 하지층 표면이 이미 거칠었거나, 증착 중 상호확산 또는 반응으로 계면이 거칠어진 결과라 생각된다.

한편, 자기기록매체에서 기록의 안정성 및 기록밀도를 높이기 위해서는 높은 보자력이 요구되는데, 본 실험에서는 열처리에 따른 보자력의 변화를 관찰하기 위하여 350, 450, 550, 600°C에서 각각 1시간씩 열처리를 행하였다. 열

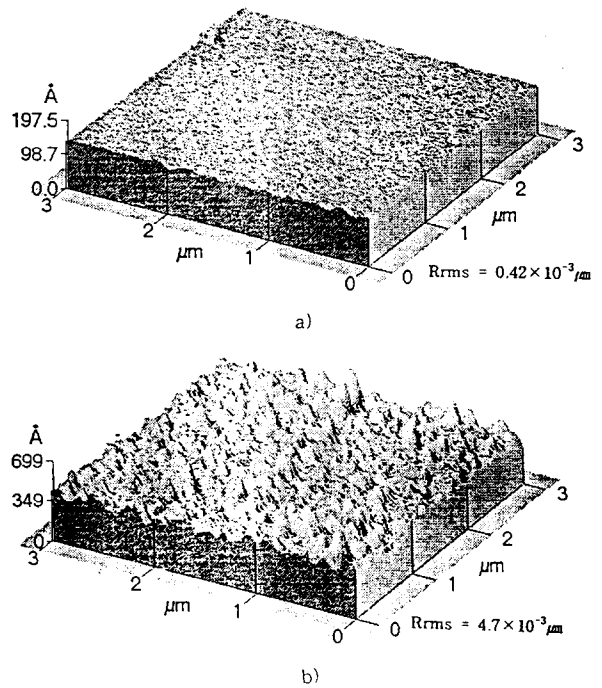


Fig. 3. AFM(Atomic Force Microscope) images of the CoPtCr thin films: a) CoPtCr/SiO₂ thin film and b) Cr(5000 Å)/CoPtCr/SiO₂ thin film.

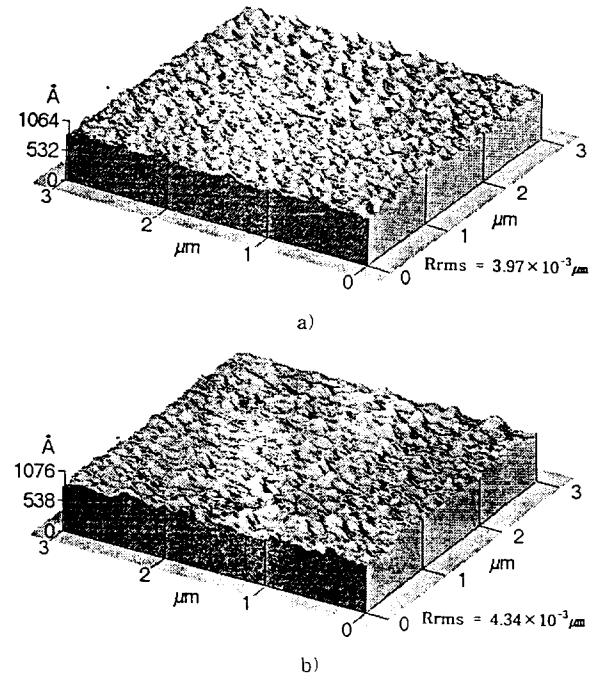


Fig. 4. AFM images of the Cr(5000 Å)/CoPtCr/SiO₂ thin films as a function of annealing temperature: a) 450°C and b) 550°C.

처리한 시료의 AFM 상을 그림 4에 나타냈다. 기록매체의 고밀도화를 위해서는 헤드와 하드디스크간의 간격, 즉 헤드의 부상높이(flying height)를 줄여야 하는데 그러기 위해서는 표면형상의 균일함이 필수적이다. 그러므로 Cr/CoPtCr/SiO₂ 박막의 경우 열처리를 적절히 행하면 막의 제조시 별도로 기판을 smooth 처리하지 않고도 박막표면

의 형상이 균일해져 제작공정이 간단해 질 수 있는 잇점이 있다고 생각된다. 본 실험에서는 as depo. 상태의 시료와 550°C에서 열처리를 행한 시료의 R_{rms}가 각각 3.97×10⁻³ μm와 4.34×10⁻³ μm로, 열처리에 따른 평활도의 차이는 관찰할 수 없었다.

다음에 이들 열처리한 시료들의 보자력을 그림 5에 나타냈다. 열처리 온도가 증가할수록 보자력은 증가하여 열처리 시간을 1시간으로 하였을 때 550°C의 열처리 온도에서 1650 Oe의 보자력을 나타낸다. 열처리로 인해 큰 보자력이 얻어진 주된 원인은, 그림 6에 나타낸 것과 같이 CoPtCr hcp (002)의 회절강도가 크게 증가하는 것으로 보아 결정 성장이 일어나면서 Cr 하지층이 CoPtCr 자성층으로 충분히 확산되어 자성상의 양이 많아졌으며, 확산된 Cr 하지층이 결정입계에 편석화 됨으로써 비자성상인 Cr이 자성상인

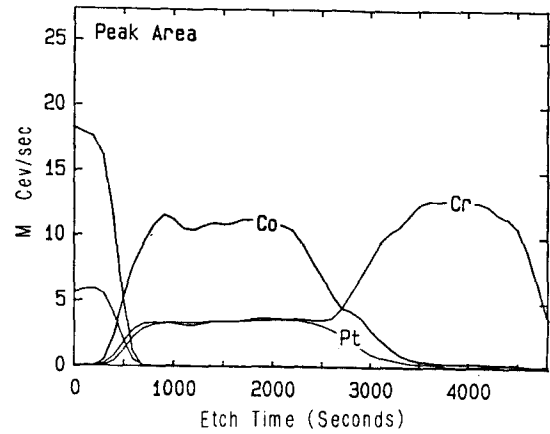


Fig. 7. AES result of the Cr/CoPtCr/SiO₂ film annealed at 550°C for 1hr.

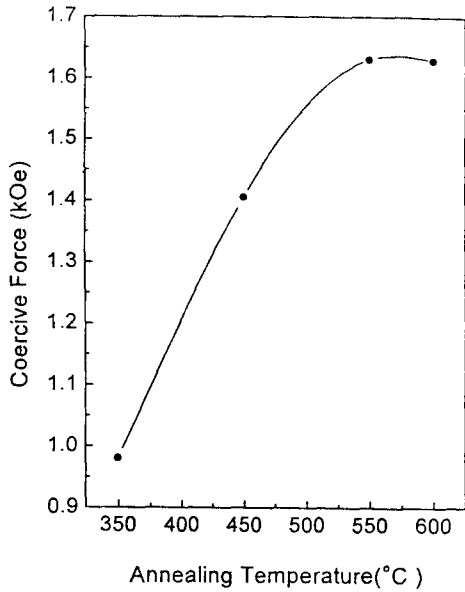


Fig. 5. Dependence of coercive force on the annealing temperature of Cr/CoPtCr/SiO₂ thin films.

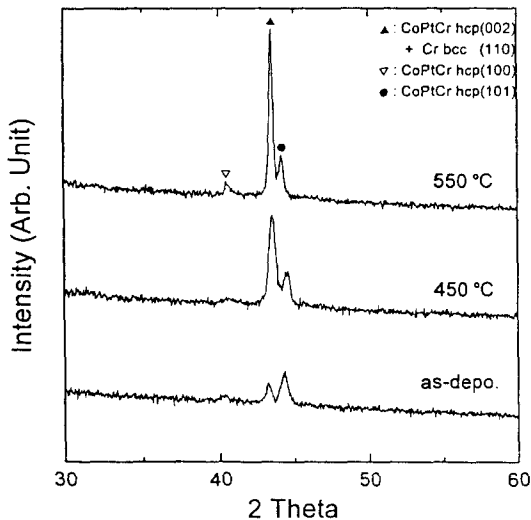


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cr/CoPtCr/SiO₂ thin films as a function of annealing temperature.

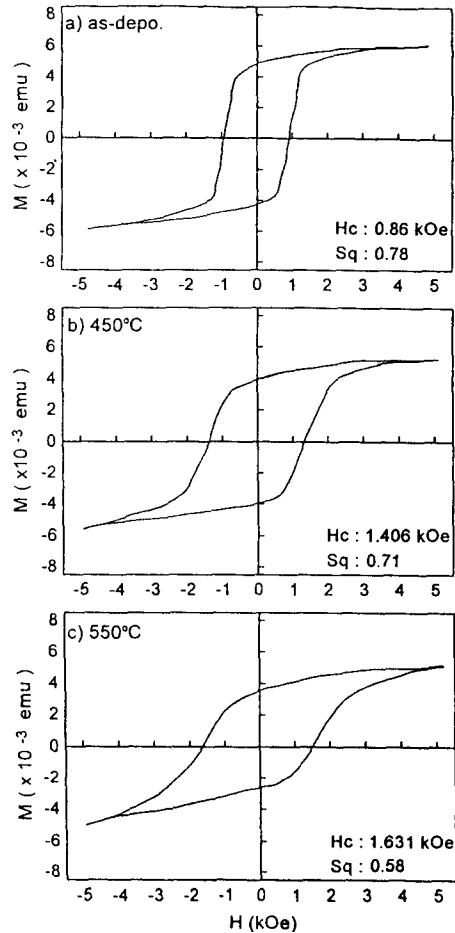


Fig. 8. M-H hysteresis loops of Cr/CoPtCr/SiO₂ thin films annealed at various temperature: a) as-depo. b) 450°C, and c) 550°C.

CoPtCr 결정립을 자기적으로 분리시켜 자기이방성을 높인 데 있다고 판단된다. 이것에 대해 고찰하기 위하여 550°C에서 1시간 열처리한 Cr/CoPtCr/SiO₂ 박막에 대한 AES (Auger depth profile) 측정을 행하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 자성층을 이루는 원래의 Cr함량보다 많은 Cr이 자성층내에 존재하고 있으며, 이는 Cr 하지층의 Cr이 자성층내로 충분히 확산되었음을 보여주고 있다.

한편, 그림 8에 나타낸 것과 같이 Cr/CoPtCr/SiO₂ 박막의 자기이력곡선 측정에서 열처리 온도가 증가할수록 각형성이 감소하고 있다. 이것은 그림 6에서 보이는 것과 같이 CoPtCr hcp (002)의 회절강도가 다른 피크들의 강도보다 증가하고 있으므로 막면에 수직인 방향의 결정성장이 우선되는 것에 원인이 있다고 생각된다. 각형성이 떨어지면 노이즈가 증가한다고 보고되어 있으므로¹³⁾ 향후 이에 대한 보완실험 및 대책이 요구된다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering 법으로 상온에서 glass 기판 위에 Cr을 하지층로 하여 CoPtCr 자성층을 성막한 후 보호층으로 SiO₂를 증착한 Cr/CoPtCr/SiO₂ 다층박막을 제조하여 자기적 성질과 구조분석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cr 하지층 두께가 증가함에 따라 자기적 성질이 개선되어 1000 A 이상일 때는 비교적 일정한 보자력과 각형비를 나타내었으며, 그때의 보자력 값과 각형비는 각각 860 Oe와 0.78이었다.

2) Cr/CoPtCr/SiO₂ 다층박막을 550℃에서 1시간 열처리를 행하였을 때 최대 보자력을 얻었으며 그때의 보자력 값은 1650 Oe였다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 과학재단의 특정기초 연구과제 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이택동, "고밀도 자기기록용 하드 디스크 개발," 한국과학기술 연구원 보고서, BSN 936-4808-1, 과학기

술처, 1993

2. E. S. Murdock, R. F. Simmons and R. Davidson, IEEE Trans. Mag., **28**, 1689 (1990)
3. T. Yogi and T. Nguyen, IEEE Trans. Magn., **29**, 307 (1993)
4. M. F. Doerner, and R. L. White, MRS BULL. 1996, September, **28**
5. M. Futamoto, F. Jugiya, M. Suzuki, H. Takano and H. Sawaguchi, IEEE Trans. Magn., **27**, 5280 (1991)
6. C. R. Paik, I. Suzuki, N. Tani, M. Ishikawa, Y. Ota and K. Nakamura, IEEE Trans. Magn., **28**, 3084 (1992)
7. Y. Cheng, M. Sedighi, I. Lam and R. A. Gardner, Paper DB-06, 38th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Minneapolis, Minnesota USA, November **15-18**, (1993)
8. H. K. Sohn, S. C. Seol and T. Kand et al., IEEE Trans. Magn., **30**, 4041 (1994)
9. 신경호, "고밀도 자기기록용 하드디스크 개발", 한국과학기술연구원 보고서, BSN 1092-5193-1, 과학기술처, (1994)
10. Y. Shiroishi, Y. Hosoe, A. Ishikawa, Y. Yahisa, and Y. Sugita, J. Appl. Phys., **73**, 5569 (1993)
11. Tadashi Yogi, Ching Tsang, Thao A. Nguyen, Kochan Ju, Grace L. Gorman and Gil Castillo, IEEE trans. Magn., **26**, 1578 (1990)
12. M. M. Yang, S. E. Lambert, J. K. Howard, C. Hwang, IEEE trans. Magn., **27** (6), 5052 (1991)
13. H. Momiji, K. Adachi, K. Akagi, and M. Futamoto, 日本應用磁氣學會誌 **20**, 61 (1996)