

Co-Cr 자성합금 박막의 조성적 상분리 현상의 열역학적 고찰

송 오 성 · 前田 安*

서울시립대학교 재료공학과

*Photonics Business Group NTT Electronics Corporation

A Study on Thermodynamics for Compositional Separation in Co-Cr Magnetic Alloy Films

Ohsung Song and Yasushi Maeda*

Department of Materials Science and Engineering The University of Seoul, Seoul 130-743

*Photonics Business Group NTT Electronics Corporation Naka-machi, Ibaraki 311-0122, Japan

(1998년 2월 11일 받음, 1999년 1월 22일 최종수정본 받음)

초 록 Rf 스퍼터링 법으로 제조된 Co-Cr 자성합금 박막에서 스퍼터링 조건에 따라 결정립 안에 Co-과잉상과 Cr-과잉상으로 조성적 상분리 현상이 발생하는 것으로 알려져 왔다. 기판온도를 실온으로부터 200°C까지, 스퍼터링타겟의 Cr 조성을 5~25%까지 변화시키면서 이 때 조성적 상분리 현상의 발생 여부를 확인하였다. 조성적 상분리 현상은 기판온도 150~200°C, Cr 조성이 5~25%인 범위에서 관찰되어 기판온도와 스퍼터링타겟의 조성에 매우 민감하게 의존함을 확인하였다. 이러한 현상을 스피노달 상분해와 같은 모델로 설명하여 보았다. 2상의 고용체에서 발생하는 혼합엔트로피와 자성물질간의 자기결합(magnetic ordering interaction) 엔탈피를 가정하고 또한 스퍼터링의 동적인 과정에서 기판온도에 의존하여 생기는 과잉결합력(excess interaction energy) 엔탈피를 고려하여 이들의 전체 깁스자유에너지가 스피노달 분해와 같이 전체에너지를 Cr 조성에 대해서 두 번 미분한 결과가 음수를 만족하는 공정조건에서 실험결과와 비슷하게 조성적 상분리가 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 모델로부터 Co-Cr 자성합금박막에서 관찰되는 조성적 상분리는 특정한 온도, 조성 범위에서 단시간에 발생한 스피노달 분해와 같은 준안정상태임을 확인하였다. 이러한 결정립내의 상분리 현상에 의해 강자성체인 Co-과잉상을 비자성체인 Cr-과잉상이 자기적으로 고립시켜 매우 미세한 Co-과잉상 하나가 자기 기록장소가 되므로, 초고밀도자기기록 매체로서의 긍정적인 응용이 기대된다.

Abstract We reported compositional separation(CS) into Co-enriched and Cr-enriched components inside the grains of Co-Cr based thin films prepared by rf sputtering. CS strongly depends on the sputtering conditions of substrate temperature and target composition. Tuning the microstructure of the Co-Cr films is important in order to employ the CS for high-density magnetic recording. We investigated the origin of CS from thermodynamic viewpoint. We employ a spinodal decomposition-like model to describe the origin of the CS in Co-Cr films. We consider the total free energy of the Co-Cr films as the sum of several free energies of ; 1) thermodynamic mixing entropy of a binary solid solution, 2) magnetic ordering interaction(MOI) energy below the Curie temperature, and 3) excess interaction energy(XS) caused by the sputtering process as a function of temperature and composition. Those energies distorted the total free energy like the spinodal decomposition and caused the compositionally separated fine microstructure inside the grains. If the second derivative of the total free energy with respect to Cr composition becomes negative at a given substrate temperature, we may observe a metastable compositional separation inside the Co-Cr alloy films. We expect to exploit the microstructure of CS for ultra-high density magnetic recording.

1. 서 론

Rf 스퍼터링을 이용하여 기판온도를 200°C로 유지시킨 Co-22%Cr 합금박막에서는, 균질한 합금상이 아닌 결정립 내에 약 8nm 정도의 주기성을 가진 Co-과잉상과 Cr-과잉상으로의 조성적 상분리 현상이 발생된다.^{1~3)}

이러한 조성적 상분리 현상은, 이제까지의 하나의 결정립이 하나의 최소 자기기록단위가 된다는 상식을 넘어, 하나의 결정립내의 무수한 Co-과잉상(강자성상) 각각에 자기 기록을 한다면 이러한 자기기록 장소가 이상적으로 Cr-과잉상(비자성상)으로 격리되어 기존의 자기기록 밀도보다 약 100배 정도의 자기기록을 가능하게 할 것으로 기대된

다.⁴⁾

Co-Cr 박막상의 조성적 상분리는 평형적으로 용융·응고시킨 벌크 조직에서는 보고되지 않고 rf 스퍼터링, ECR 스퍼터링, e-beam 증착 등의 PVD(physical vapor deposition) 공정에서 보고되어 왔다.^{5~7)} 즉, 이러한 조성적 상분리 현상은 박막상의 준안정상태로 추정되며 다른 추가 공정 없이 초고밀도 자기기록에 적합한 미세구조를 만들 수 있기에 기술적 잠재력이 크다. 특히, 입계내의 조성적 상분리의 미세구조, 즉 상간의 주기성은 기판온도, 스퍼터링 압력, 스퍼터링 타겟의 조성, Ta, Pt 등의 제3합금원소 첨가 등의 공정조건에 민감하게 의존하는 것으로 알려져 있으므로^{5~7)} 공정조건을 조절하면 임의의 적절한 미세조직을 제

작할 수 있을 것으로 기대된다. Co-Cr 합금계에서 발생하는 조성적 상분리의 존재는 진동시편자력계 (vibrating sample magnetometer), 중성자자기공명기 (neutron magnetic resonance), 자기력현미경 (magnetic force microscope) 등으로 확인되어 왔다.⁸⁻¹⁰⁾ 따라서 조성적 상분리는 Co-Cr 박막계에서 실재하며, 이를 기술적으로 응용하려면 열역학적 구동력의 고찰을 통하여 상분리 현상의 원인을 규명하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 Co-Cr 합금박막에서 기판온도와 Cr의 조성을 변화시키면서 조성적 상분리가 발생하는 공정조건을 투과전자현미경 (transmission electron microscope) 으로 확인하고, 이들의 생성원인을 스피노달분해와 같은 (spinodal decomposition-like) 모델을 통해서 Co-Co 원자간의 자기결합력 (magnetic ordering interaction energy) 과 스퍼터링 공정에 따른 과잉결합력 (excess interaction energy) 에 의해 특정한 기판온도와 Cr의 조성범위에서 발생하는 현상으로 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

Rf 스퍼터 (ANELVA FR-46) 를 이용하여 두께 500nm의 Co-Cr 합금박막을 폴리이미드 (polyimide) 기판 위에 제조하였다. 스퍼터 타겟의 Cr 조성을 5, 10, 15, 22, 25%로 변화시키고 각각의 조성에 대해 기판온도를 실온과 200°C사이로 변화시키며 박막을 폴리이미드 기판 위에 성장하였다. 성장된 Co-Cr 시편은 투과전자현미경 관찰을 위해 직경 3mm의 원형으로 준비한 후 hydrazine monohydrate에 담가 폴리이미드를 선택적으로 제거하였다. 남은 Co-Cr 시편을 aqua-regia (36 wt% HCl 10.95g + 61 wt% HNO₃ 2.11g + 10배 증류수의 혼합액) 용액에 6시간 동안 담가 Co-과잉부만 선택적으로 부식되도록 하였다. 이후 이온밀 (ion mill) 로 시편의 중앙부를 100nm 이하로 가공한 후 200keV 투과전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 이 때 투과전자현미경에 부착된 energy disperse X-ray micro-analyser를 이용하여 각 시편의 조성을 확인하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1에 기판온도를 실온과 200°C로 유지한 Co-22%Cr 시편의 미세구조를 나타내었다. Fig. 1(a)는 기판온도가 실온으로 유지된 시편으로 결정 입계를 제외한 나머지 결정립 내부가 균일한 미세구조를 보이고 있다. 반면 Fig. 1(b)에서는 직경 약 250nm 직경의 결정립내에 폭 8nm, 길이 100nm 정도의 Co-과잉상 (강자성상) 들이 밝게 국화꽃잎 모양으로 보이고, 나머지 어두운 Cr-과잉상 (비자성상) 의 불균일한 미세조직을 보인다. 즉, 미세한 강자성상과 비자성상이 8nm의 일정한 주기로 조성적 상분리 현상이 발생하였음을 알 수 있다.

마찬가지 방법으로 Cr의 각 조성에 대하여 조성적 상분리 현상의 발생여부를 투과전자현미경으로 확인하여, 각 기판온도와 타겟조성에 따라 일반적인 이원계 금속 상태도와

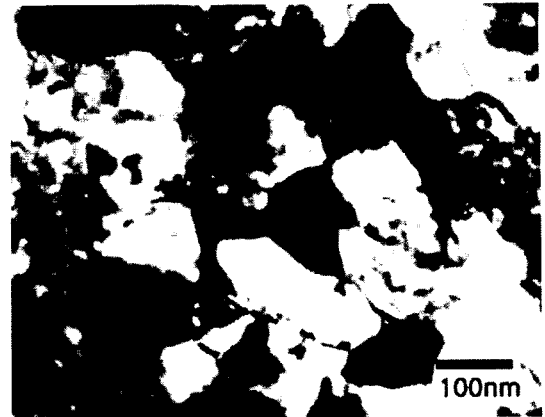


Fig. 1. Corresponding microstructure of Co-22%Cr films at the substrate temperature of (a) room temperature and (b) 200°C

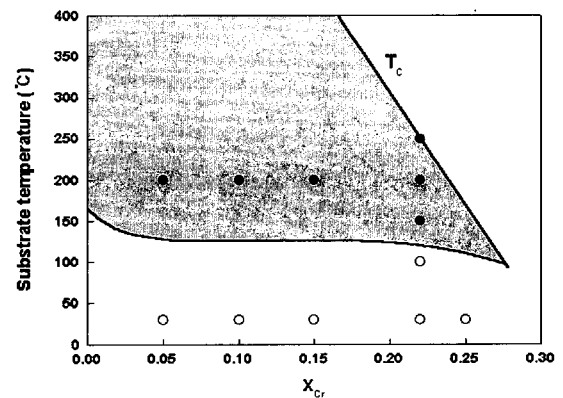


Fig. 2. Process window for Compositional Separation shown as dark gray area : Circles indicate experimental data. (Filled circles are the Compositional Separation, and the unfilled circles are the homogeneous phases.)

비슷하게 Fig. 2에 나타내었다. 조성적 상분리가 나타난 실험조건을 검은 원으로 나타내고, 균질한 미세조직으로 조성적 상분리가 없는 실험조건을 속이 빈 원으로 나타내었다. 특히 Co-22%Cr의 경우에는 120°C의 기판온도를 중심으로, 기판온도 150°C 이상에서는 조성적 상분리 현상이 발생하였고, 기판온도가 100°C에서는 조성적 상분리 현상을

발견하지 못하였다.

따라서 주어진 기판온도 및 Cr 조성의 실험범위에서는, 기판온도가 150°C 이상이고, $X_{Cr} < 22\%$ 의 구간에서 주로 조성적 상분리가 발생함을 확인하였다. 한편 Fig. 2에는 이후 논의될 열역학적 관점에서의 예상되는 조성적 상분리의 발생영역을 회색으로 실험결과와 같이 표시하였다. 따라서 실험범위 내에서, 조성적 상분리의 발생영역은 열역학적인 예상결과와 일치하였다.

4. 토의 및 검토

4-1 조성적 상분리의 열역학적 구동력

Co-Cr 합금에서 보이는 조성적 상분리는 결정립 내의 상분리 현상이 약간 특정주기를 보이고 성막 후 즉시 상분리가 관찰되는 등 스피노달분해 현상과 매우 흡사하다. 스피노달이란 전체 깁스자유에너지(Gibbs free energy, G)가 조성에 따라 $\frac{\partial^2 G}{\partial X_{Cr}^2} < 0$ 이 되는 영역에서 존재하여 화학 에너지를 낮추는 과정에서 up-hill 확산이 일어나 상분리가 일어나는 현상으로 원자간 상호인력작용이 있는 합금계의 비교적 저온에서 발생하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ Co-Cr 합금과 같이 자성을 나타내는 합금계에서는 열역학적인 엔트로피로서 특히 Co-Co간의 자기결합력(magnetic ordering interaction)을 고려해야 한다.^{12,13)}

Inden¹³⁾에 의하면 Curie 온도 이하에서, Co-Co간의 자기결합력을 나타내는 에너지, $\Delta H^{m\alpha}$ 는 Eq. (1)로 표현이 가능하다고 보고하였다.

$$\Delta H^{m\alpha} = RT \ln (2.11 - 2.36X_{Cr}) \{1 - 0.9503(T/3190 - 4140)^{-1} - 0.153(T/3190 - 4140)^3 - 0.0068(T/3190 - 4140)^9 - 0.00153(T/3190 - 4140)^{15}\} \quad (1)$$

여기서 R은 기체상수, T는 기판온도, X_{Cr} 은 Cr의 몰(molar) 농도이다. 이 수식에 의하면 Co-Co간의 자기결합력은 0%Cr으로부터 30%Cr 범위 내에서 선형적으로 감소하고 기판온도가 높아짐에 따라 감소하는 에너지이다.

상기의 원자간 상호 인력 외에 일반적인 혼합상에서 발생하는 혼합엔트로피를 기판온도와 함께 고려하면 Eq. (2)로 표현이 가능하다.

$$-T\Delta S = -RT \ln [X_{Cr} \ln X_{Cr} + (1 - X_{Cr}) \ln (1 - X_{Cr})] \quad (2)$$

즉 혼합엔트로피는 X_{Cr} 이 0과 1에서 0이 되며 온도가 증가함에 따라 음의 방향으로 포물선 모양으로 증가하는 에너지이다.

상기 두 에너지를 고려하여 전체깁스자유에너지를 고려하면 Eq. (3)으로 표현된다.

$$\Delta G = \Delta H^{m\alpha} - T\Delta S \quad (3)$$

(3)으로부터 25~700°C의 기판온도와 1~30%Cr의 조성범위에서 전체 깁스자유에너지를 Cr 조성에 대하여 두 번 미분하면, 모두 $\frac{\partial^2 G}{\partial X_{Cr}^2} > 0$ 인 값을 가져, 열역학적으로 스피노달분해에 의한 상분리가 발생하지 않음을 예상할 수 있다. 이는 아직까지 벌크시편을 용융하여 평형적으로 응고시키면서 200°C에서 고풍시킨 시편에서는 조성적 상분리가 보고되지 않은 것과 일치한다. 따라서 스피터링한 박막 상에서의 조성적 상분리는 상기의 두 에너지의 열역학적 평형으로만으로는 생기지 않는, 비평형적인 스피터링공정에서 생기는 준안정상으로 추측할 수 있다.

복잡한 스피터링 공정에서 생기는 비평형적 에너지를 Fig. 2의 실험 값을 고려하여 특정기판온도(T_{Cr}) 이상에서 규칙용액모델에서의 ΔH^{Xs} 와 같이 발생하는 과잉에너지로 가정하여 Eq. (4)로 나타내었다.

$$\Delta H^s = \alpha X_{Cr} (1 - X_{Cr}) (T - T_{Cr}) \quad (4)$$

여기서 α 는 비례상수이다. 즉, Eq. (4)는 특정기판온도 이상에서 엔탈피(ΔH)가 양으로 작용하여 스피노달 분해와 같은 상분리를 일으키는데 기여함을 알 수 있다. Fitting 방법을 통하여 $\alpha = 6500$, $T_{Cr} = 150^\circ\text{C}$ 로 가정하고 전체 깁스자유에너지를 $G = \Delta H^{m\alpha} + \Delta H^s - T\Delta S$ 로 고려하고

$\frac{\partial^2 G}{\partial X_{Cr}^2} < 0$ 인 특정조건을 만족하는 공정조건 영역을 Fig. 2에 회색으로 나타내었다.

따라서 Co-Cr 합금박막에서의 조성적 상분리는 자성인력에너지, 스피터링시의 과잉에너지와 혼합엔트로피에너지를 모두 고려하여 $\frac{\partial^2 G}{\partial X_{Cr}^2} < 0$ 인 조건을 만족하는 공정조건에서 관찰되는 스피노달분해와 같은 준안정상(metastable phase)이라고 판단되었다.

4-2 조성적 상분리의 공학적 응용

Co-Cr 합금 박막의 조성적 상분리는 준안정상인 스피노달분해와 같이 단시간 내에 상분리가 일어나 스피터링 직후 추가 공정 없이 자성의 변화를 보이게 된다. 즉 강자성체인 Co-과잉상이 분리되어 생성되기 때문에 혼합상인 경우보다 포화자화가 증가하게 된다.^{1~3)} 또한 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 서로 주기적으로 격리된 구조를 가지므로 기록된 도메인간의 교환작용(exchange coupling)에 의한 기록노이즈가 기존의 혼합상보다 감소하고 이에 따라 보자력도 증가하는 것으로 보고되고 있다.⁸⁾ 따라서 현재 수평, 수직기록매체로 많이 채용되는 Co-Cr 합금 박막의 기록밀도를 증가시키기 위해서는, 포화자화가 증가되고 노이즈가 감소되는 조성적 상분리 현상이 발생하도록 박막제조시 스피터링 기판온도 및 Cr조성을 조절하는 것이 효과적인 방법으로 판단되었다.

5. 결 론

스피터링으로 제조한 Co-Cr 합금 계에서, 기판온도 실

온 ~200°C, Cr 조성 5~25%의 실험범위에서 박막시편의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰하였다. 기판온도가 150°C 이상, Cr 조성 22% 이내에서는 결정립내에 매우 미세한 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 상분리되어 존재하는 미세조직을 확인하였다. 이러한 특정 조건에서 발생하는 조성적 상분리 현상을 설명하기 위해, 상분리 현상이 스피노달 분해와 같은 기구로 발생한다고 가정하였다. 전체의 자유에너지를 자기결합력에너지, 혼합엔트로피에너지와 스퍼터링시의 과잉에너지의 합으로 가정하고 전체에너지를 Cr의 조성에 대하여 두 번 미분한 결과가 음수인 조건이 만족되는 기판온도와 Cr 조성을 구하여 기판온도 120°C 선과 Curie 온도곡선으로 둘러싸인 조성적 상분리 발생가능영역을 제시하였다. 이러한 조성적 상분리 발생가능영역은 실험범위 내에서 실제 실험결과와 일치하였다. 이러한 조성적 상분리 현상이 발생하는 공정조건에서 Co-Cr 박막을 제조하면 스퍼터링 직후에 추가 공정 없이 초고밀도 자기기록매체의 제작이 가능하다고 예상된다.

참 고 문 헌

1. Y. Maeda, S. Hirono, and M. Asahi, Japan. J. Appl. Phys., **24** (12), 951 (1985).
2. Y. Maeda, M. Asahi, and M. Seki, Japan. J. Appl. Phys., **25** (8), 668 (1986).
3. Y. Maeda, M. Asahi, IEEE Trans. on mag., **MAG-23** (5), 2061 (1987).
4. J. C. Lodder and L. Cheng-Zhang, J. Mag. and Mag. Mater., **74**, 74 (1988).
5. D. Rogers, Y. Maeda, K. Takei, Y. Shen, and D. E. Laughlin, J. Mag. and Mag. Mater., **135**, 82 (1994).
6. D. Rogers, Y. Maeda, and K. Takei, IEEE Trans. on Mag., **30** (6), 3972 (1994).
7. D. Rogers, Y. Maeda, and K. Takei, J. Mag. Soc. of Japan, **18** (S1), 79 (1994).
8. T. Maeda, T. Ohkubo, K. Takei, D. Rogers and K. L. babcock, J. mag. Soc. Japan, **19**, 706 (1995).
9. K. Hono, K. Yeh, Y. Maeda and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett., **66** (13), 1686 (1995).
10. K. Takei, J. Suzuki, Y. Maeda, and Y. Morii, IEEE Trans. on Mag., **30** (6), 4029 (1994).
11. J. W. Cahn, Acta Met., **9**, 795 (1961).
12. M. Hasabe, K. Oikawa, and T. Nishizawa, J. Japan Inst. Metals, **46** (6), 577 (1982).
13. G. Inden, Project meeting CALPHAS V, 21-25, M. P.I., Eisenforschung, Germany, **21**, (1976).