

Co-Cr 박막의 미세구조 변화에 따른 자기적 특성

김경환 · 손인환*

경원대학교 전기전자공학부, *광운대학교 전기공학과
(1998년 7월 3일 접수)

Magnetic properties due to variation of microstructure of Co-Cr thin films

Kyung-Hwan Kim and In-Hwan Son*

School of Electrical & Electronic Eng., Kyungwon University
*Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University
(Received July 3, 1998)

요 약 - 스퍼터링에 의해 제작된 Co-Cr 박막은 고밀도기록 매체로서 유망한 재료 중의 하나로 연구되어왔다. 본 연구에서는, 대향타겟식스퍼터링 시스템으로 c축 배향 육방조밀격정을 갖는 Co-26at%Cr 박막을 제작하였다. 제작된 박막에 있어서, 미세구조 변화에 기인된 자기적 특성의 변화와 기판온도 변화에 따른 결정배향성의 변화를 확인하였다.

Abstract - Sputter deposited Co-Cr thin films have been developed continuously as one of the major candidates for high density recording media. In this study, Co-26at%Cr thin films with c-axis oriented normal to substrate surface were prepared by a improved facing targets sputtering system. We found that the effect of microstructural changes of the sputtered Co-Cr thin films on magnetic properties and changes of crystal orientation due to the variation of substrate temperature.

1. 서 론

최근, 방대한 정보를 취급하는 고도정보화 사회의 발전에 수반하여, 대용량의 정보를 고밀도로 기록하는 것이 더욱 중요시 되고 있다. 특히, 이전부터 사용되어온 기록방식으로서의 자기기록방식이 있는데, 이 자기기록 방식은 높은 신뢰성, 낮은 생산원가, 큰 불휘발성 측면에서 기록디바이스 분야에 있어서 현재까지도 중요한 위치를 차지하고 있다. 자기기록 방식에서는, 현재 수평기록방식이 주류를 이루고 있다. 이 방식은 매체의 면내방향 자화에 의해 기록하는 방법으로, 이 방식에 의한 면 기록 밀도는 현재 10Gbit/inch² 이상 까지 증가 가능하다. 이 이상의 면밀도를 실현하고자 연구가 진행되고 있으나, 다양한 문제의 발생에 의하여 기록밀도의 한계가 보고되고 있다[1]. 이러한 한계를 극복하여 기록밀도의 향상을 도모하고자, 기록매체 면내에 대하여 수직으로 자

화시켜 기록하는 수직자기기록방식이 주목을 받고 있다 [2]. Co-Cr 박막은 고밀도 수직자기기록(perpendicular magnetic recording) 시스템에 있어서 가장 유망한 매체 중의 하나로서 현재 일본을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다. Co-Cr 박막의 수직자기이방성(perpendicular magnetic anisotropy)은 막면에 수직인 h.c.p. 결정의 c축 배향에 의한 자기결정이방성(magnetic crystal anisotropy)에 의하여 나타난다고 알려져 있다. c축 배향성은 박막의 자기적 특성에 있어서 매우 중요하다. 또한, 박막 미세구조 내의 Co-Cr의 편석이 자기적 특성에 미치는 영향도 중요하다. 따라서, 본 연구에서는, 대향타겟스퍼터링(Facing Targets Sputtering : FTS)장치를 사용하여, 수직자기기록방식의 매체로서 유망한 Co-Cr 박막을 기판온도와 가스압력을 변화하여 제작하고, 제작된 박막의 c축 배향성과 자기적 특성에 미치는 기판온도의존성 및 가스압력의 변화에 따른 미세구조 변화와 자기적 특성

과의 관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 실험에서는, Fig. 1과 같은 대향타겟식스퍼터링 장치를 사용하여 박막을 제작하였다. 이 FTS 장치는 한쌍의 타겟을 음극으로, 쉴드링과 챔버는 양극으로 한다. 타겟 뒷면에 영구자석을 배치하여 타겟 면에 수직으로 자계를 형성시켜, 타겟 사이의 공간에 형성되는 플라즈마 내에 2차 전자를 구속하며, 기판은 플라즈마와 격리된 플라즈마-프리 상태에 배치한다. 따라서, 스퍼터링 시에 발생하는 2차 전자에 의한 기판 손상을 최소로 줄일 수 있으며, 또한 2차 전자의 왕복운동에 의해 가스 이온화가 촉진되어, 낮은 가스압력에서도 막을 증착할 수 있는 특성을 가지고 있다.

실험에 사용된 타겟은 직경 100 mm, 두께 10 mm의 $\text{Co}_{74}\text{Cr}_{26}$ 디스크형 합금을 사용하였고, 기판은 slide glass, polyimide를 사용하였으며, 박막을 증착하기 전에 세제, 증류수, IPA(isopropylalcohol) 순으로 5~10분간 초음파 세척기를 이용하여 2회 반복 세척하고, 가열 건조시킨 후 사용하였다. 그리고 스퍼터링을 하기 전에 배기

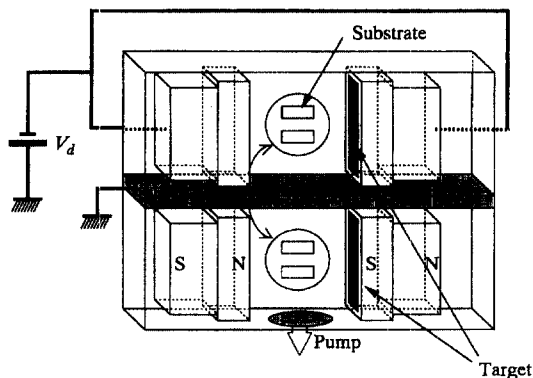


Fig. 1. 대향타겟식스퍼터링 장치.

Table 1. 막의 증착조건

타겟	$\text{Co}_{74}\text{Cr}_{26}$
투입 전력	500W
막 두께	80~400 nm
스퍼터 가스	Ar
가스 압력	0.3~4 mTorr
기판 온도	R.T.~330°C

펌프를 이용하여 도달진공도 8.0×10^{-7} Torr로 한 후, MFC와 밸브를 이용하여 챔버내 Ar 가스압력(P_A)을 0.3, 0.5, 1.0, 4.0 mTorr으로 변화시켜 일정하게 유지시킨 후, DC 전원을 인가하여, 플라즈마를 안정하게 형성시키고, shutter를 닫은 상태에서 30분 정도 예비스퍼터링을 시켜 타겟 표면의 불순물을 제거 한 뒤, Co-Cr 박막을 제조하였다. 장치 내의 타겟거리는 100 mm로 하고 기판홀더는 전기적으로 floating 상태이며, 타겟 홀더 내에 설치된 Alnico계 영구자석에 의한 양 타겟 사이 중앙부의 플라즈마 구속자계는 약 150gauss 였다. 챔버는 스테인레스(sus304)제로서 외부에 수냉용 파이프와 챔버 예열용 열선을 설치하였다. Table 1에 본 실험에서 사용한 박막 증착조건을 나타내었다.

2.2 특성평가

본 실험에서는 제조된 Co-Cr 박막의 기판온도 변화 및 아르곤 가스압력 변화에 따른 결정성을 평가하기 위해, X선회절분석장치(x-ray diffractometry : XRD)를 사용하였다. X선의 입사각슬릿을 2θ 의 측정에서는 1° , rocking curve를 측정하는 경우에는 $1/6^\circ$ 로 하였다. 이 측정으로부터 얻은 rocking curve의 반가폭 $\Delta\theta_{50}$ 은 Co-Cr 결정의 c-축 분산 정도를 나타낸다. 또한 자기특성은 진동샘플형자력계(vibrating sample magnetometer : VSM)와 Kerr 히스테리시스 루프 측정장치를 사용하여 각각 막전체, 초기성장층, 막 표면층의 수직보자력 $H_{c\perp}$ (W), $H_{c\perp}$ (I), $H_{c\perp}$ (S)를 구하였다. 또한 가스압력 변화에 따른 미세구조 변화를 확인하기 위하여 화학적으로 에칭 처리한 Co-Cr 박막을 투과형전자현미경(transmission electron microscopy : TEM)으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기판온도에 따른 c축 배향성과 수직보자력

기판온도 T_s 는 Co-Cr 박막에 있어서 보자력을 제어하는 매우 중요한 파라미터로 알려져 있다. 여기서 언급하는 기판온도 T_s 는 기판홀더의 온도이며, 증착 개시온도를 말한다. Ar 가스압력 1 mTorr에서 제작된 Co-Cr 박막의 결정학적 특성은 다음과 같다. 일반적으로, Co-Cr 스퍼터막은 주상조직으로 형성된 막구조를 갖는다. 주상조직 각각은 육방정의 결정구조이며, 그 자화용이축인 c축이 막면에 대하여 수직으로 배향되므로, 수직자화막이 된다. 그러므로 c축의 배향성이 자기특성을

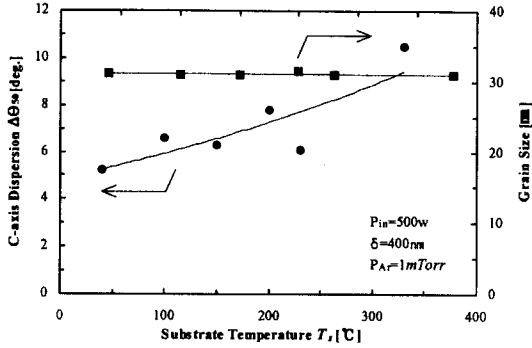


Fig. 2. c축 분산각 $\Delta\theta_{50}$ 및 평균결정입경 $\langle D \rangle$ 의 기판온도 T_s 의존성.

판단하는 데 있어서 매우 중요한 요인이라 할 수 있다 [3]. c축의 배향성을 나타내는 파라미터로서 c축 분산각 $\Delta\theta_{50}$ 이 일반적으로 사용된다. Fig. 2에 막 두께 400 nm의 Co-Cr 박막에서의 $\Delta\theta_{50}$ 및 평균결정입경 $\langle D \rangle$ 의 기판온도 T_s 의존성을 나타내었다. T_s 가 증가함에 따라 $\Delta\theta_{50}$ 은 증가하는 경향이 나타난다. 이는 T_s 의 증가에 따라 스퍼터 챔버 내의 잔류 불순물 가스가 증가하여 막 내의 불순물 가스가 증가하기 때문이라고 생각 할 수도 있으나, 막 증착시 도달진공도의 특별한 변화가 없었던 것으로 미루어 정확한 원인이라고는 사료되지 않는다. 따라서, 이와 같은 $\Delta\theta_{50}$ 의 기판온도 상승에 따른 증가 경향은 증착 막내의 Co-rich 영역과 Cr-rich 영역의 조성분리에 원인이 있을 것으로 생각된다. 조성분리의 정도에 따라 증착된 막의 결정성이 민감한 영향을 받을 것으로 사료된다. 기판온도가 200°C를 초과하면 $\Delta\theta_{50}$ 이 급격하게 증가하는 경향을 Fig. 2를 통하여 확인 할 수 있다. 이에 반하여 기판온도의 변화에 따른 막의 평균결정입경은 거의 변화가 일어나지 않는다. 이는 결정입경과 c축 분산각의 관련성을 Co-Cr 박막에서는 쉽게 찾을 수 없다는 것을 보여주고 있다. 이와 같이 기판온도 T_s 가 증가함에 따라 Co-Cr 박막의 결정성이 변화하여, 박막의 자기적 특성 즉, 결정자기이방성의 변화가 나타나, 이에 따른 보자력의 증가 혹은 감소의 원인으로 작용한다고 생각된다. 실온의 입상구조에서 온도상승에 따라 주상구조로의 변화가 일어나 $\Delta\theta_{50}$ 의 증가가 일어난다고 알려져있다[4].

두께방향의 자기적 특성으로서 Fig. 3에 수직보자력의 기판온도의존성을 나타내었다. $H_{c\perp}(S)$, $H_{c\perp}(W)$, $H_{c\perp}(I)$ 는, 각각 표면층의 수직보자력, 막전체의 수직보자력, 초기성장층의 수직보자력을 나타낸다. 우선, 막전체의

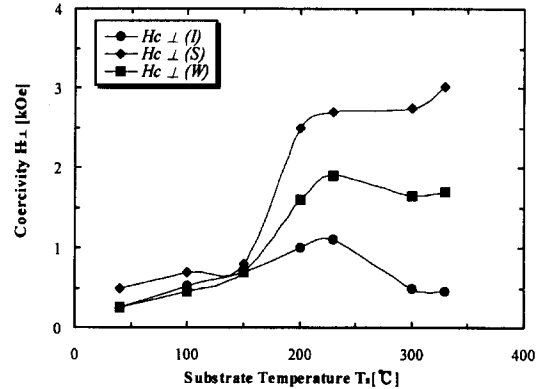


Fig. 3. 수직보자력 $H_{c\perp}$ 의 기판온도 T_s 의존성.

수직보자력 $H_{c\perp}(W)$ 는, 대략 표면층과 초기성장층의 수직보자력의 평균치라는 사실을 알 수 있다. 또한, 초기 성장층보다 표면층의 수직보자력이 크다는 것을 알 수 있다. 표면층의 보자력은 200°C 이상에서 급격하게 상승하며, $\Delta\theta_{50}$ 의 기판온도의존성에서와 마찬가지로, 막이 입상구조에서 주상구조에 기인한다고 생각된다. 즉, 박막의 결정구조 변화가 자기적인 특성의 변화에 기인한다는 사실을 알 수 있다. 또한, 이는 온도상승과 함께 Co-rich 강자성영역과 Cr-rich 상자성영역과의 조성분리가 촉진된다는 사실과 관계가 있다고 생각한다.

3.2 Co-Cr 박막의 미세편석구조

Co-Cr 박막의 미세편석구조를 조사하기 위하여, 기판온도 200°C에서 Ar 가스압력을 0.3, 0.5, 4.0 mTorr로 변화시켜 두께 200, 200, 80 nm의 박막을 폴리이미드 기판 위에 증착시켰다. 각각의 샘플을 Table 2와 같이 가스압력에 따라 A, B, C로 분류하였다. Table 2에 증착된 샘플 각각의 c축 분산각 $\Delta\theta_{50}$ 과 수직방향의 보자력, 수평방향의 보자력을 나타내었다.

일반적으로 Co-Cr 박막은 주상의 막 구조를 갖는다. 주상입자 각각은 육방정의 결정구조를 가지며, 이 육방 결정의 c축이 막에 대하여 수직으로 배향하므로, 수직자화막이 된다. 따라서 c축의 배열정도가 수직자기이방성을 평가하는 매우 중요한 요소가 된다. Fig. 4에 각각의 샘플의 X선 회절패턴을 나타내었다. 비교적 높은 압력에서 증착된 샘플 A의 회절강도가 작은 이유는 Ar 가스압력이 크기 때문에 스퍼터 입자와 Ar 원자와의 충돌 횟수가 증가하여 스퍼터 입자의 운동에너지가 감소하기 때문이라고 생각된다[5]. 또한 낮은 가스압력에서 제작

Table 2. 제작된 샘플 A, B, C의 특성

Sample	A	B	C
Ar 가스압력	4.0	0.5	0.3
P_{Ar} [mTorr]			
박막 두께	200	200	80
δ [nm]			
$\Delta\theta_{50}$ [deg.]	20.5	4.5	9.8
보자력 H_{c1} [Oe]			
H_{c1} (W)	6555	482	228
H_{c1} (S)	1262	1082	974
H_{c1} (S)	1868	1086	2440

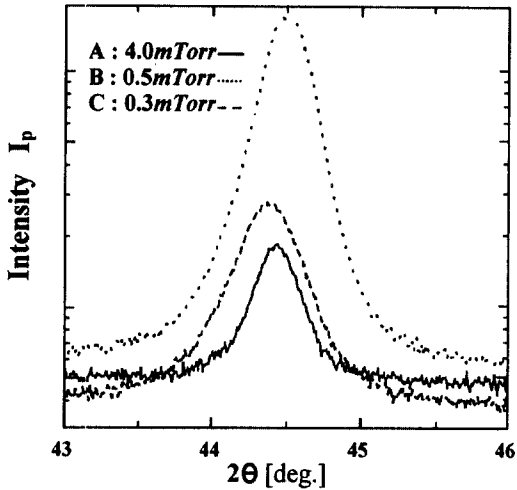
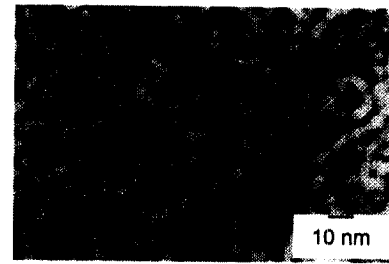


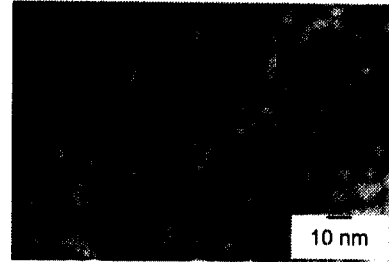
Fig. 4. X선 회절 패턴.

된 샘플 B, C는 Table 2에 나타난 바와 같이 $\Delta\theta_{50}$ 이 작은 값을 갖는다.

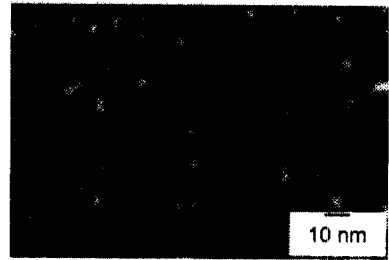
Fig. 5는 화학적인 에칭법에 의해 Co를 제거한 막 표면의 투과형 전자현미경(TEM) 사진이다. 그림의 흰색 영역은 Co가 제거된 부분에서 Co-rich(lower C_C)인 강자성 영역이고, 회색 영역은 Cr-rich(higher C_C)인 상자성 영역에 해당한다[6]. 제작된 샘플의 Co-rich 강자성 영역과 Cr-rich 상자성 영역과는 상분리가 나타난다는 것을 알 수 있다. 4.0 mTorr에서 제작한 샘플 A는 샘플 B, C와는 달리 Co-rich 강자성 영역이 전체적으로 망목상으로 연속적으로 분포하고 있다(Fig. 5(a)). 샘플 B, C에서는 Co-rich 강자성 영역은 조밀한 고립구조를 가지고, Cr-rich 상자성 매트릭스 내에 균일하게 분포하고 있다(Fig. 5(b), (c)). 이 고립구조는 시료 C에서 보다 작은 영역으로 나타난다. 여기서, 각 샘플의 표면층 수직보자



(a)



(b)



(c)

□ : Co-rich ■ : Cr-rich

Fig. 5. Co-Cr 박막의 미세 편석구조 (TEM 사진).

력 $H_{c1}(S)$ 에 대하여 살펴보면, 샘플 B의 $H_{c1}(S)$ 는 1086[Oe]이며, 다른 샘플의 수직보자력에 비하여 매우 낮다. 이는 B의 강자성 고립영역이 상호자기적 작용에 영향을 미치지 때문이라고 생각된다. 샘플 A에서는 $H_{c1}(S)$ 는 1868[Oe]이며, 비교적 큰 값을 나타낸다. 이는 A의 강자성 영역이 연속적으로 분포하기 때문이라 생각된다. 이에 반하여 샘플 C에서는 $H_{c1}(S)$ 는 매우 큰 2440[Oe]이다. 이는 Co-rich 강자성 영역의 크기가 작으며, 또한 주위에 분포하는 다른 강자성 영역으로부터 충분히 떨어져 있기 때문에, 자기적인 상호작용의 영향을 받지 않는 것에 기인한다고 생각한다. 이와 같이 표면층 수직보자력 $H_{c1}(S)$ 는 미세 편석구조에 크게 의존하고 있는 것을 알 수 있다[7].

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마의 집적효율을 높이고, 또한, 낮은 가스압력에서 양호한 막 형성을 기대한, 대향타겟 식스퍼터장치를 사용하여 $\text{Co}_{74}\text{Cr}_{26}$ 박막을 제작하였다. 실험결과 아래와 같은 사실을 확인하였다.

1. 기판온도 200~230°C에 있어서 결정자가 Co-rich 강자성 영역과 Cr-rich 상자성 영역으로 조성분리가 일어난다고 생각된다.

2. 4.0 mTorr의 비교적 높은 압력에서는 Co-rich 강자성 영역이 서로 결합된 망목상으로 연속된 구조를 갖는다는 사실을 확인하였으며, 0.3 및 0.5 mTorr의 낮은 가스압력에서는 Cr-rich 영역으로 형성된 상자성 매트릭스 내에 결정성을 갖는 h.c.p. 구조의 Co-rich 강자성 영역이 균일하게, 서로 고립된 분포로서 미세 편석조직이 형성된다는 사실을 확인하였다.

3. 막 두께 80 nm의 샘플 C는 200 nm의 샘플 B에 비하여 약 2배의 표면층 수직보자력 $H_{c1}(S)$ 을 나타낸다. 이는 막 두께가 얇아짐에 따라 막의 미소 자구 형성이 용이해져, 강자성 영역의 자기적인 상호작용에 의한 영향이 약화되기 때문이라고 생각된다.

결과적으로, 크기가 수 nm 정도의 고립된 강자성 영역이 균일하게 분포하고, 매우 높은 보자력을 갖는 Co-Cr 박막을 제작하는 데는 0.3 mTorr 정도의 낮은 가스압력에서 박막을 제작하는 것이 유효하다는 사실을 확인

하였다. 따라서, 낮은 가스압력에서 스퍼터링이 가능한 대향타겟식스퍼터링법이 수직자기기록용 매체로서 Co-Cr 박막을 제작하는데 있어서 유효하다고 생각한다.

감사의 글

본 연구는 정보통신연구관리단에서 시행한 대학기초 연구 지원사업에 의해 수행된 연구 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Puling, Lu and Stanley H. charap, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 2767 (1995).
2. 池田圭宏, 筒井長徳, 日本應用磁氣學術講演概要集, **11**, 1996.
3. Y. Ikeda, Y. Sonobe, H. Vchide and T. Toyooka, *IEEE Trans. Magn.* **32**(5), 1996.
4. Yoshiro Niimura and Masahiko Naoe, *J. Magn. Mater.* **54-57**, 1985.
5. 김경환, 손인환 외 4인, 전기전자재료학회지 **11**(5), 1998.
6. M. Naoe, M. Mastuoka and Y. Hoshi, *J. Appl. Phys.* **57**(1), 4019 (1985).
7. S. Kadokura and M. Naoe, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3816 (1996).