

## Co-22%Cr 합금박막의 자가정렬형 나노구조에 의한 자기적 물성

송 오 성<sup>†</sup> · 이 영 민

서울시립대학교 재료공학과

### Magnetic Property Evolution of Co-22%Cr Alloy Thin Films with Self-Organized Nano Structure Formation

Oh Sung Song<sup>†</sup> and Young Min Lee

Department of Materials Science and Engineering, The University of  
Seoul 90 Cheonnong-dong, Tongdaemoo, 130-743, Seoul

(2001년 7월 18일 받음, 2001년 11월 29일 최종수정본 받음)

**Abstract** Co-22%Cr alloy films are promising for high-density perpendicular magnetic recording media with their perpendicular anisotropy and large coercivity of 3000 Oe. We observed that a self organized nano structure(SONS) of fine ferromagnetic Co-enriched phase and paramagnetic Cr-enriched phase appears inside the grain of Co-Cr magnetic alloy thin films at the elevated substrate temperature after dc-sputtering. We prepared 1000 Å-thick Co-22%Cr films on 2000 Å-SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates at the deposition rate of 100 Å/min with substrate temperatures of 30 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, and 400 °C, respectively. We employed a vibrating sample magnetometer(VSM) to measure the B-H loops showing the saturation magnetization, coercivity, remanence in in-plane and out-of-plane modes. In-plane coercivity, perpendicular coercivity, and perpendicular remanence increased as substrate temperature increased, however they decreased after 300 °C slowly. Transmission electron microscope (TEM) characterization revealed that the self organized nano structure (SONS) appears at the elevated substrate temperature, which forms fine Co-enriched phases inside a grain, then it eventually affect the perpendicular magnetic property. Our results imply that we may tune the perpendicular magnetic properties with SONS obtained at appropriate substrate temperature.

**Key words:** Self-Organized-Nano-Structure, Co-22%Cr, alloy thin films, sputtering, high density magnetic recording, substrate temperature

### 1. 서 론

대용량 정보저장매체의 요구는 계속 증대되어 최근의 IBM사 등의 예측<sup>1,2)</sup>에 의하면 2005년경에 40 Gbit/in<sup>2</sup> 정도의 정보저장매체의 개발이 필요하다. 이러한 배경에서 고밀도화에 따른 매체의 노이즈 증가와 결정립간의 교환작용저하를 위해 사진식각공정을 활용한 패턴미디어(patterned media)의 개발<sup>3,4)</sup>이 관심을 끌고 있다. 기존의 반도체 사진식각공정기술과 CMP(chemical-mechanical polishing) 등의 신박막가공 기술을 이용한 패턴미디어는 필연적으로 제작비의 증가를 가져와 비휘발성이면서 저비용이 필수적으로 요구되는 대용량정보저장매체로서의 요구를 충족시키지 못하는 단점이 있다.

반면에 최근에 표면증집현상을 이용하여 기판표면에 수 nm 크기의 양자점(quantum dots)을 형성시키는 나노구조는<sup>5~8)</sup> 추가의 사진식각공정 없이 자가정렬형구조(self organized nano structure; SONS)를 형성하는 새로운 공정으로서, 이러한 자가정렬형 나노구조가 자성박막에 적용되어 이상적으로 분리된 미세한 강자성 나노구조를 형성

하는 경우 매우 효과적인 대용량 정보저장매체의 대안이 될 수 있다.

CoCr 합금박막은 20 % 이상의 Cr 조성에서 수직이방성을 가지고 3000 Oe 이상의 보자력(Coercivity)을 가지므로 차세대 고밀도 자기기록매체로 각광받고 있다. 특히 Maeda<sup>9,10)</sup> 등은 Co-Cr 박막을 RF 스퍼터로 제조할 때 5~30 %Cr 조성과 기판온도 200 °C 이상에서 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 포함된 자가정렬형 나노구조가 생성되고 이를 조성적 상분리라고 보고하였다. 반면에 Kimoto<sup>11)</sup> 등에 의하면 CoCrTa 수직자기 박막에서는 에너지 필터를 이용한 투과전자현미경의 관찰에서 결정립 내부의 상분리와 결정립계의 Cr 석출을 보고하는 등 실제 여러 박막공정에 따른 CoCr계 박막에서의 SONS의 변화는 정량적으로 알려지지 않았다.

이러한 배경에 근거하여 본 연구는 수직이방성을 가진 Co-22 %Cr 박막상을 DC 스퍼터로 제조할 때, 박막상의 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 기판온도에 따른 SONS의 미세구조형성과 자기적 물성 변화를 확인하고자 하였다.

<sup>†</sup> E-mail: songos@uoscc.uos.ac.kr

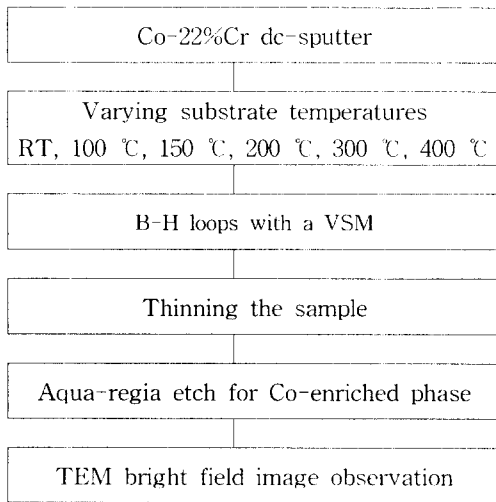


Fig. 1. Experimental procedure.

2. 실험 방법

Fig. 1에 전체적인 실험과정을 나타내었다. DC스퍼터를 이용하여 두께 1000 Å Co-22%Cr 합금박막을 2.5 × 2.5cm<sup>2</sup> 2000 Å-SiO<sub>2</sub>/Si(100) 실리콘 기판 전면에 제조하였다. 성막 직전에 열산화막이 있는 실리콘기판을 에탄올에 침적한 상태로 10분간 초음파 세척한 후 장입하였다. 스퍼터링은 직경 5cm의 Co-22%Cr 타겟을 사용하였고 이 때 스퍼터 power는 DC 30 W, base pressure는 1.5 × 10<sup>-6</sup> torr를 유지하여 증착속도가 100 Å/min이 되게하였다. 기판온도는 할로겐 램프에 의해 가열되는 시스템을 이용하여 30분간 일정하게 원하는 임의의 온도가 되도록 유지하고 30, 150, 200, 300, 400 °C로 변화시키면서 셔터를 사용하여 10분간 프리스퍼터링을 한 후 최종적으로 10분간 기판 전면에 성막하였다.

완성된 시편은 1 × 1cm<sup>2</sup>이 되도록 절단하고 TOEI사의 진동시편자력계를 사용하여 외부자기장과 평행한 (in-plane) 관계와 수직한 (out-of-plane) 관계에서 각 조건에서 외부자계를 ±5000 Oe까지의 범위에서 B-H loops를 측정하였다. 가능한 한 분해능을 향상시키기 위해 외부

자계범위 100 Oe, 500 Oe, 5000 Oe의 구간사이에서 각각 35 Oe, 60 Oe, 270 Oe씩 외부자계를 증가시켜 저외부자장범위에서의 보자력 측정이 용이하도록 측정하였다.

미세구조 관찰을 위해 각 기판온도 조건에서 폴리이미드 (polyimide) 기판위에 성막하여 만들어진 시편을 준비하고, 폴리이미드만을 선택적으로 제거하고 아쿠아리자아 (aqua-regia) 에칭액을 써서 Co성분만이 먼저 부식되도록 투과전자현미경용 시편을 준비하였다. 완성된 시편은 JEOL200 kV 투과전자현미경을 사용하여 명시야 이미지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 진동시편자력계 (vibrating sample magnetometer)의 수평모드 (in-plane)로 측정된 각 기판온도에 따른 B-H loops를 나타내었다.

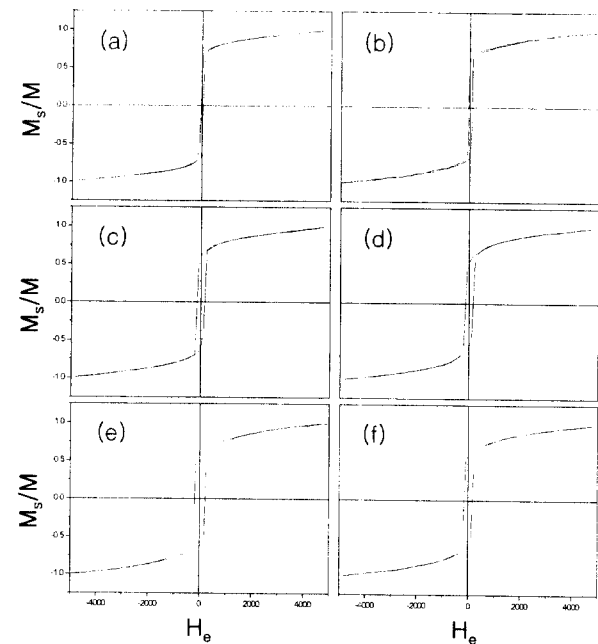


Fig. 2. In-plane B-H hysteresis loops at the substrate temperatures of (a) RT, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C, and (f) 400 °C.

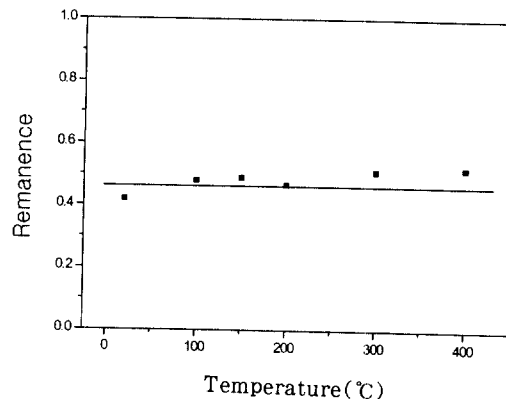
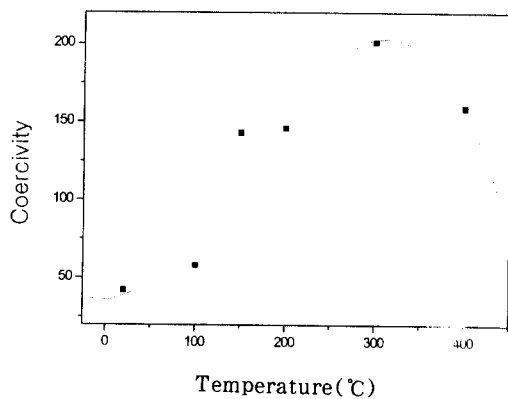


Fig. 3. Plots of in-plane (a) coercivity versus substrate temperature and (b) remanence versus substrate temperature.

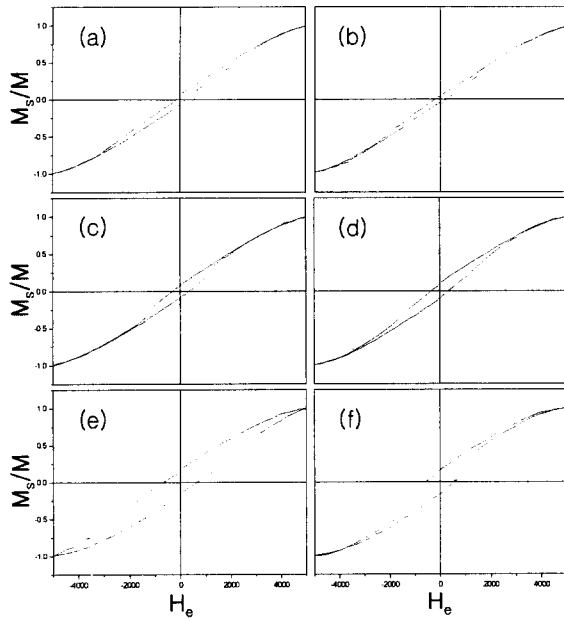


Fig. 4. Perpendicular B-H hysteresis loops at the substrate temperatures of (a) RT, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C, (e) 300°C, and (f) 400°C.

포화자화는 자가정렬나노구조가 발달함에 따라 Co-과잉상의 생성에 의해 20 % 정도 증가하는 것으로 Maeda<sup>13)</sup> 등에 의해 보고된 바 있으나, 본 실험에서 사용된 장비의 분해능은 각 시료의 양에 따른 절대값을 비교할 수 없을 정도의 10<sup>-10</sup> emu 범위의 크기를 보여서 포화자화 변화를 기관온도별로 직접 절대값으로 비교할 수는 없었다. 그러나 정성적으로는 Maeda<sup>10)</sup> 등의 보고와 마찬가지로 기관온도가 상승함에 따라 증가한다고 판단 할 수 있었다.

수직이방성을 가진 것으로 알려진 Co-22% 조성이지만, 수평측정을 행한 결과 비교적 수평이방성을 가진 박막성질을 나타내었다. 이는 1000 Å의 얇은 두께와 시드층(seed layer)이 없는 상태이므로 형상이방성의 증가에 따른 수평이방성이 안정한 상태라고 판단되었다.

상기 B-H loops에 근거하여 시편온도에 따라 보자력(coercivity)은 포화자장이 0인 경우의 +외부자장값으로 정의하고, 각형비(remanence)는 5000 Oe에서의 포화자화값에 대한 0 Oe에서의 포화자화값의 비로 상정하여 이들의 변화를 Fig. 3(a)와 (b)에 각각 나타내었다.

보자력은 내부구조와 열이력에 따라 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 실온의 경우 42 Oe 정도로 매우 작다가 300°C에서는 최고값을 보이다가 400°C에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면에 각형비는 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 0.419~0.521 범위에서 큰 유의 차없이 변화하고 있음을 확인하였다.

Fig. 4에 ±5000 Oe의 외부자기장에 대해 수직모드로 측정된 온도별 B-H loops를 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 각 기관온도에 따라 상세한 보자력과 각형비의 변화를 각각 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다.

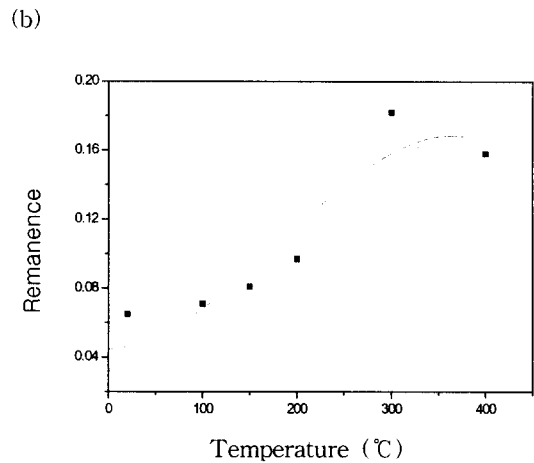
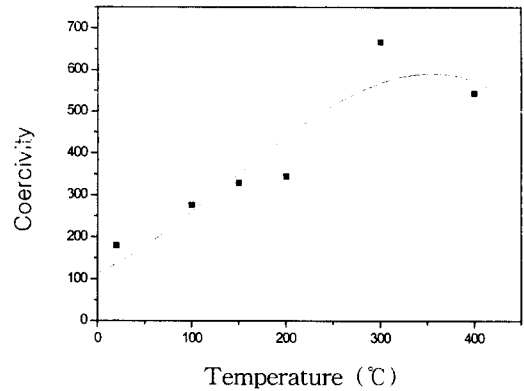


Fig. 5. Plots of perpendicular (a) coercivity versus substrate temperature and (b) remanence versus substrate temperature.

Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 수직모드에서 측정된 보자력은 수평모드에서의 결과와 비슷하게 기관온도가 증가함에 따라 커지다가 300°C에서 최고값을 보인 후 400°C이후부터 감소하는 경향을 보이고 있다. 300°C에서 보이는 670 Oe의 보자력은 수직기록을 위해서는 미흡하지만 공업적 의미를 가지는 2500 Oe이상의 보자력이 시드층의 도입<sup>14)</sup>이나 Ta 등 제3원소의 첨가<sup>15)</sup>에 의해 얻어진다는 보고를 고려하면 쉽게 개선될 수 있다고 예상되었다.

Fig. 5(b)에 나타난 각형비를 보면 기관온도의 증가에 따라 증가하고 커지고 있는데 이는 수직이방성이 커지고 있음을 의미한다. 수직이방성의 증가와 같이 수평이방성의 감소를 Fig. 3(b)에서 볼 수 없는 것은 수평모드의 측정시 5000 Oe의 외부자기장에 충분히 포화되지 않아 정량적인 포화자화와 각형비를 판단할 수 없었기 때문이라고 판단되었다.

한편 400°C 이상에서의 보자력의 감소변화는 다음과 같이 강자성체응집현상(magnetic ordering interaction)과 상호확산(interdiffusion)에 의해 설명이 가능하다.<sup>12)</sup> SONS 발생은 정성적으로 박막이 성장될 때, in-situ 상태로 큰 열 에너지를 가진 원자의 표면이동에 의한 자성응집을 구동력으로 Co-Co가 응집하고 결국 미세한 Co-과잉상을 이루게 되지만, 기관온도가 너무 높으면 Co-과잉상과 Cr-과잉상의 농도차에 의한 상호확산에 의해 SONS가 열화되어 나타

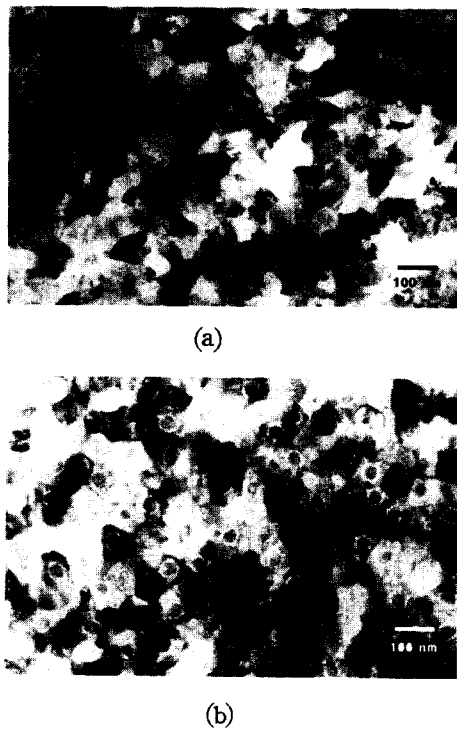


Fig. 6. TEM images of Co-22%Cr films at the substrate temperature of (a) RT and (b) 200°C.

난 현상이라고 추측하였다.

따라서 본 실험에서는 SONS가 가장 활성화되는 온도는 300°C라고 판단되었으며 이때가 수직기록을 위한 보자력이 가장 유리한 기판온도조건이라고 판단되었다.

Fig. 6에 기판온도를 실온과 200°C로 유지하여 관찰한 투과전자현미경의 명시야 이미지를 나타내었다. Fig. 6(a)의 기판온도를 실온에서 유지한 경우는 Co가 선택적으로 많이 부식되는 용액에 처리하였음에도 불구하고 직경 1000 Å의 결정립의 결정립계에 의한 명암차만 보이고 결정립 내부는 균일한 조성을 보이고 있다. 반면 Fig. 6(b)에 나타난 기판온도 200°C의 경우는 직경 1000 Å의 결정립의 내부에 흰색의 국화꽃잎과 같은 폭 80 Å-길이 500 Å 정도의 Co-과잉상이 보이고 이것이 비슷한 주기를 가진 Cr-과잉상과 중앙의 구형 Cr-과잉상에 의해 자가정렬적으로 분리된 자가정렬나노구조 (SONS)를 가짐을 알 수 있었다.

따라서 SONS가 발생한 기판온도가 상승한 경우의 Cr과잉상은 확연히 기판온도가 낮아서 균일한 조성을 가질 때보다도 Co-과잉상에 의한 포화차화의 증가현상과 이에 따른 수직이방성의 증가가 기대되었다.

SONS발달에 따라 수직이방성이 증가하는 이유를 Fig. 7에 간단한 모델로 나타내었다. 1개의 박막결정립을 기준으로 기판온도가 실온인 경우에는 결정립내부가 균질하여 형상이방성에 의한 수평이방성이 우세한 반면, Fig. 7(b)와 같이 SONS가 발생하면 결정립내부의 미세판상의 Co-과잉상에 의한 큰 포화차기가 판상의 모양에 따라 수직이방성을 보이게 된다.

따라서 이러한 SONS 형성에 따른 수직이방성의 발달에

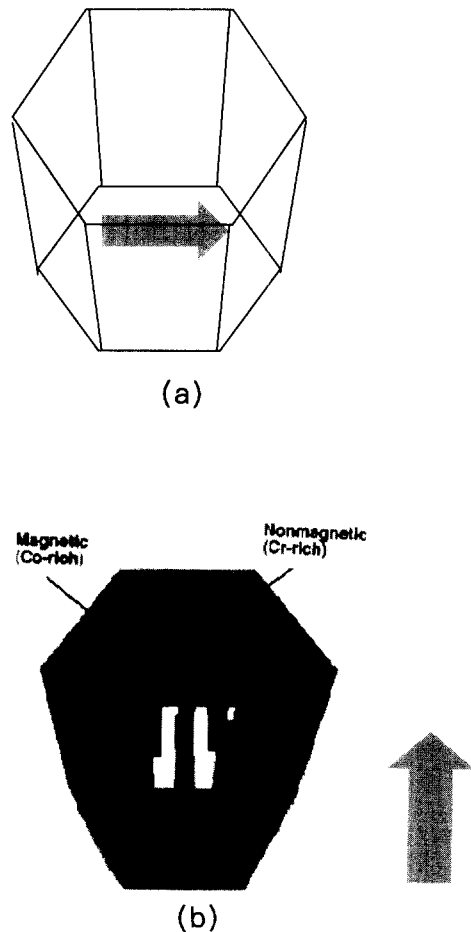


Fig. 7. Schematic illustrations of anisotropy change in a single grain with substrate temperature at (a) RT and (b) 200°C.

따라 B-H loops의 수직이방성 측정시 각형비의 변화가 기판온도의 증가에 따라 커지는 현상이 발생할 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과의 의미는 공업적으로 SONS의 발생을 확인하기 위해서는 상대적으로 시편준비가 복잡하고 고가기자재인 전자현미경 대신, VSM을 이용하여 수직모드로 각형비와 보자력 변화측정을 통해서 간접적으로 SONS의 발생확인이 가능하다는 것을 의미하였다.

#### 4. 결 론

기판온도를 실온에서 400°C까지 변화시키면서 Co-22%Cr합금박막을 dc-스퍼터로 만들어 기판온도에 따른 B-H loops와 미세구조를 각각 진동자력계와 투과전자현미경으로 확인하였다. 수직이방성을 가진 Co-22%Cr합금박막의 수평측정에서는 기판온도 증가에 따라 보자력은 증가하였으나 각형비의 변화는 큰 유의차가 없었다. 수직측정에서는 보자력이 기판온도 상승에 따라 300°C까지 크게 증가하다가 400°C 이상에는 감소하는 것을 확인하였고, 반면 각형비는 계속 증가하여 수직이방성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 현상의 원인은 기판온도가 100°C 이상되면 성막시 Co-Co응집에 따른 결정립내 SONS형성과 Co-과잉상, Cr-과잉상의 상호확산에 의한 SONS변화로 설명할 수 있었다. 따라서 Co-22%Cr합금박막에서는 기판온도만을 적절히

채택하여 SONS를 적절히 발생시키고 이를 공업적 목적에 맞는 보자력, 각형비, 수직이방성을 갖도록 하는 공정이 가 능함을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호2000-2-30100-010-3) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. P.C. Hariharan, J. Magn. Soc. Japan, **25**, 1245 (2001).
2. <http://www.almaden.ibm.com/sst/>
3. S.K. Nair, R.H. New, **34**, 1916 (1998).
4. C.A. Loss, H.I. Smith, T.S. Schatterburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M.C. Abraham, R. J. Ram, Micro-electronic Engineering, **53**, 67 (2000).
5. Vinh Le Thanh, V. Yam, Y. Zheng and D. Bouchier, Thin Solid Films, **380**, 2 (2000).
6. Katsuyuki Masuda and Yukichi Shigeta, Applied Surface Science, **175**, 77 (2001).
7. C. Adelman, E. Martinez Guerrero F. Chabuel, J. Simon, B. Bataillou, G. Mula, Le Si Dang, N.T. Pelekanos, B. Daudin, G. feuillet and H. Mariette, Mater. Sci. Eng.(B), **82**, 212 (2001).
8. H.H. Kang, L. Salamanca-Riba, M. Pinczolics, G. Springholz, V. Holy and G. Bauer : Mater. Sci. Eng. (B), **80**, 104 (2001).
9. Y. Maeda, Koji Takei and O. J. Rogers, J. Magn. Magn. Mater., **134**, 315 (1994).
10. Y. Maeda, S. Hirano and M. Asahi, Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L951 (1985).
11. K. Kimoto, Y. Hirayama and M. Futamoto, J. Magn. Magn. Mater., **159**, 401 (1996).
12. Ohsung Song and Yasushi Maeda. Kor. J. Mater. Res., **9** (4), 341 (1999).
13. H. Kranenburg, C. Lodder, T. Popma, K. Takei, and Y. Maeda, J. Magn. Soc. Jap. **15**(82), 33 (1991).
14. K. Tanahashi, I. Tamai, Y. Takahashi, T. Kanbe, and Y. Hosoe, J. Magn. Magn. Mater. **193**(1-3), 232 (1999).
15. D.J. Rogers, Y. Maeda, K. Takei, J. Magn. Soc. Jap., **18** (51), 113 (1944).