

## 자가정렬형 나노구조 Co-22%Cr 합금 박막의 기판온도에 따른 미세 도메인 구조

송오성

서울시립대학교 재료공학과  
서울시 동대문구 전농동 90 서울시립대학교 과학기술관 603호

(2001년 8월 7일 받음, 2001년 10월 3일 최종수정본 받음)

DC-스퍼터를 이용하여 기판온도를 실온과 200 °C로 변화시켜, 균일한 내부구조를 갖는 구조와 결정립내부에 미세한 자가정렬나노구조(SONS)를 갖는 Co-22%Cr 합금 박막을 각각 제조하고 이들의 미세구조와 도메인구조를 투과전자현미경(TEM)과 자기력현미경(MFM)을 이용하여 확인하였다. Co가 먼저 부식되도록 조치하고 관찰한 투과전자현미경 결과, 실온에서 제작된 박막의 경우에는 결정립 내부가 균일한 조성을 보인 반면, 기판온도가 200 °C인 Co-22%Cr합금 박막은 결정립 내부에 SONS를 형성하여 판상의 미세 Co-과잉상을 가지는 특이한 미세구조를 가지는 것을 확인하였다. 자기력현미경에 의해 확인된 결과, SONS가 없는 시편(기판온도를 실온으로 유지한 경우)은 주기 5000 Å 정도의 미로형 도메인(domains)이 생겼다. 미로형 도메인은 결정간의 교환에너지가 큰 경우 발생하는 구조로서 고밀도 자기기록이 불리할 것이 예상되었다. 이와 비교해서 SONS가 생성된(기판온도를 200 °C로 유지한 경우)시편은 주기 500 Å 정도의 매우 미세한 구형 도메인을 보였다. 미세구형 도메인은 각 도메인간의 교환에너지가 작아 열적 변화에도 데이터가 안정하므로 고밀도 기록에 유리하다고 예상되었다.

**주제어 :** 자가정렬형나노구조, Co-22%Cr 합금박막, 스퍼터링, 도메인구조, 고밀도 자기기록

### I. 서 론

자가정렬형나노구조(self organized nano structure: SONS)란 인위적인 사진식각공정 없이 나노크기의 미세상을 형성하는 구조로서, 최근의 양자점 제조[1-4]나 폴리머의 미세상분리[5]등의 연구와 같이 제조공정 직후 또는 간단한 열처리를 통하여 비교적 경제적으로 스스로 만들어지는 미세구조이다. 이러한 현상을 이용하면 대용량정보 저장장치의 데이터 저장장소에의 응용 등 공학적 잠재력이 큰 특징이 있다.

한편 Co-Cr계 합금자성박막에서도 이러한 SONS가 보고되었다[6, 7]. Co-Cr계 합금박막은 수직기록이 가능한 차세대 고밀도용 자기기록매체 재료이다. Co-Cr 합금박막은 수직보자력(coercivity)이 2000 Oe 이상으로 크고, 강자성체인 Co로부터 기록에 충분한 포화자기력을 가지므로, 마그네틱 도메인을 수직하게 배열시켜 데이터를 기록할 경우 기존의 박막상에 평행하게 기록할 때보다 더욱 고밀도 기록이 가능하다. 실제로 현재 대부분의 PC에 탑재되는 하드디스크의 기록매체로서 Co-Cr 합금에 Ta등을 첨가한 박막이 채용되고 있다. 따라서 Co-Cr계 합금박막은

현재 수평기록용으로도 폭 넓게 채용되는 재료이므로 이들의 자성을 제조과정에서 공정조건을 변화시켜 쉽게 조절하는 것이 요구되고 있다. 대부분의 자기기록 매체는 일반적으로 알루미늄이나 유리 기판에 스퍼터링법으로 자성을 가진 합금박막을 물리적으로 증착시켜 제조된다. 따라서 완성된 자성박막은 스퍼터링의 기압, 기판온도, 분위기, 타겟 조성 등 여러 공정조건에 영향 받게 된다[6, 7].

미에다 등[6]은 스퍼터링시의 기판온도가 150~400 °C, Cr의 조성이 5~30 %의 합금박막 스퍼터링 공정조건에서 완성된 자성박막의 결정립내에 미세한 상분리에 의한 SONS가 발생함을 보고하였다. 이러한 미세 상분리는 벌크 Co-22%Cr 합금의 용융 응고시에는 발생하지 않은 흥미로운 현상으로서, 결정립계에서의 석출현상이 아닌 결정립의 내부에서 강자성체와 상자성체로의 미세한 상분리 현상을 의미하였다. 이러한 미세상의 발견은, 나노급(nano-scale)의 미세한 강자성체상에 선택적으로 자기기록을 하여 40 giga-bits/in<sup>2</sup> 이상의 초고밀도 기록을 가능하게 할 수 있을 정도로 큰 기술적 잠재력을 가진다. 이러한 조성적상분리 현상은 이제까지 스핀에코핵자기공명법(spin-echo nuclea magnetic resonance), 소각중성자산란법(small angle neutron scattering)과 진동시편자력법(vibrating sample magnetometry) 등을 이용하여 조성적

\*Tel: (02) 2210-2604, E-mail: songos@uoscc.uos.ac.kr

상분리 현상의 발생에 따라 변하는 자기성질의 변화를 측정하여 확인되어 왔다[8, 9].

본 연구는 현재 산업적으로 가장 많이 쓰이는 Co-Cr계 합금박막중 특히 수직이방성을 보이는 Co-22%Cr 합금박막을 SONS를 갖도록 제조하고, 이들의 미세구조 및 마그네틱 도메인(domains)을 직접 관찰할 수 있는 투과전자현미경(transmission electron microscope)과 주사탐침현미경(scanning probe microscope)을 사용하여 표면 및 도메인, 미세구조를 SONS 발생유무에 따라 관찰하여 보았다.

## II. 실험방법

### 2.1. 시편의 준비

DC magnetron sputter를 사용하여 2 mTorr/80 W power의 스퍼터링 조건으로 Co-22%Cr 타겟을 스퍼터링하여 2.5 cm×2.5 cm의 폴리이미드(polyimide)기판과 2000 Å-SiO<sub>2</sub>/Si(100)실리콘기판의 전면에 100 nm의 Co-22%Cr 박막을 성막하였다. 박막의 두께는 PSIA사의 주사탐침현미경을 활용하여 검증하였다. 스퍼터링시의 기판의 온도를 실온과 200 °C로 변화시켜 가면서 각 기판온도에서의 시편을 제작하였다.

Co와 Cr의 원자산란인자는 큰 차이가 없기 때문에 상간의 명암을 확인하기 힘들어 직접 투과전자현미경으로 직접적인 상분리를 확인하기 어려운 단점이 있다. 폴리이미드 기판위에 성막된 시편을 투과전자현미경으로 관찰하기 위해 3×3 mm의 정사각형으로 자르고 구리(Cu) 그리드(grid) 사이에 넣고 고정시킨 후, 유기용제를 써서 폴리이미드 기판만을 선택적으로 제거하였다. 기판과 분리되어 남은 Co-22%Cr 박막을 세척 건조시키고 이온밀(ion mill)을 사용하여 전자빔이 투과되도록 하였다. 이후 황산을 포함한 아쿠아리지아(aqua-regia) 희석용액에 담가 Co-과잉상만을 선택적으로 우선 부식되게 하고 200 KeV투과전자현미경을 사용하여 각 시편의 명시야 이미지(bright field images)를 관찰하였다.

주사탐침현미경을 이용한 관찰을 위하여 기판온도를 실온에서 400 °C까지 변화시키면서, 실리콘 기판위에 제작된 시편을 1 cm×1 cm 크기의 기판으로 잘라내어 대기 중에서 관찰하였다. 대기 노출 시간은 1시간 이내로 하여 최대한 표면 산화를 방지하였다. 이때 접촉형모드(contact-mode)를 사용하였고 측정 영역은 2 μm×2 μm로 하였다. 탐침은 강성이 우수한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 사용하였고, 100 nN 이하의 힘으로 탐침이 시편을 지나도록 하여 시편 손상을 최소화하였다.

각 시편당 5개의 위치를 평균하여 조도를 확인하였다.

자기력현미경(magnetic force microscopy)을 활용한 미세 도메인 확인을 위해서, 상기 접촉형모드로 측정부위에 다시 비접촉형모드(non-contact mode)로 자기력 구배(magnetic force gradient)를 측정하여 도메인 이미지를 구성하였다.

## III. 실험결과 및 토의

### 3.1. 투과전자현미경에 의한 SONS 확인

Fig. 1(a)와 (b)에 기판온도가 실온과 200 °C인 경우의 시편의 투과전자현미경 명시야 이미지를 각각 나타내었다.

기판온도가 실온인 경우의 시편은 직경 100 nm 정도의 결정립과 결정립계(grain boundary) 간의 명암차만 확인할 수 있었고 결정립 내부는 균일한 이미지를 보였다. 따라서 기판온도가 실온인 경우에는 일반적으로 알려진 바와 같이 SONS의 형성없이 균일한 조성의 Co-Cr 합금박막이

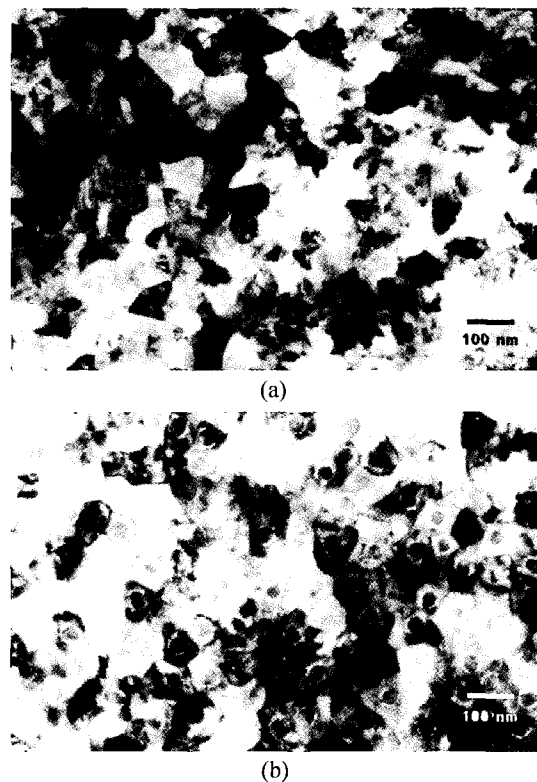


Fig. 1. TEM images of Co-22%Cr films at the substrate temperature of (a) RT and (b) 200 °C.

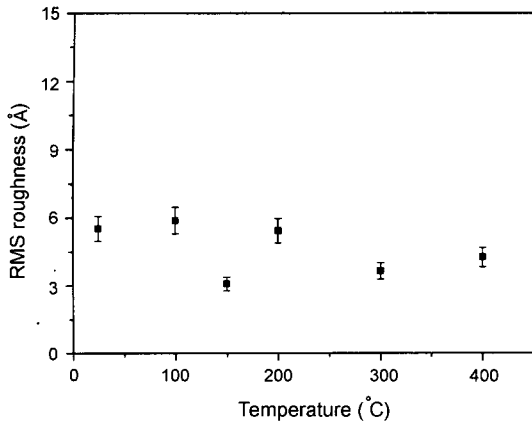


Fig. 2. The plot of surface roughness versus substrate temperatures.

형성되었음을 알 수 있었다.

반면 기판온도가 200 °C인 경우에는 Fig. 1과 같이 결정립내에 국화꽃 모양의 미세한 상과 검은색의 비슷한 주

기의 미세상을 확인할 수 있었다. Fig. 1(b)의 이미지는 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 서로 아쿠아리자 부식액에 대한 부식속도가 상대적으로 차이가 있으므로 상간에 단차가 생겨 투과전자형미경의 명사야모드로 관찰하면, Co-과잉상은 밝게 나타나고, Cr-과잉상은 어둡게 표현된 것으로 판단되었다. 따라서 Fig. 1(b)의 국화꽃의 꽃잎과 같은 흰색이 Co-과잉상으로 강자성체상임을 알 수 있었다. 이들 강자성체상은 폭 10 nm, 길이 250 nm의 1개의 미세상으로 상자성체인 Cr-과잉상에 의해 서로 고립된 형상으로 고밀도 기록에 이상적인 구조를 가지고 있다. 한편 결정립 중심부에 직경 약 500 nm의 Cr-과잉상이 형성된 특징을 가지고 있었다. 따라서 기판온도가 200 °C인 경우에는 결정립 내부에 매우 미세한 강자성-상자성상의 SONS가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 주사탐침현미경에 의한 미세 도메인과 SONS의 확인

Fig. 2에 각 실온에서 400 °C까지 기판온도를 변화시키

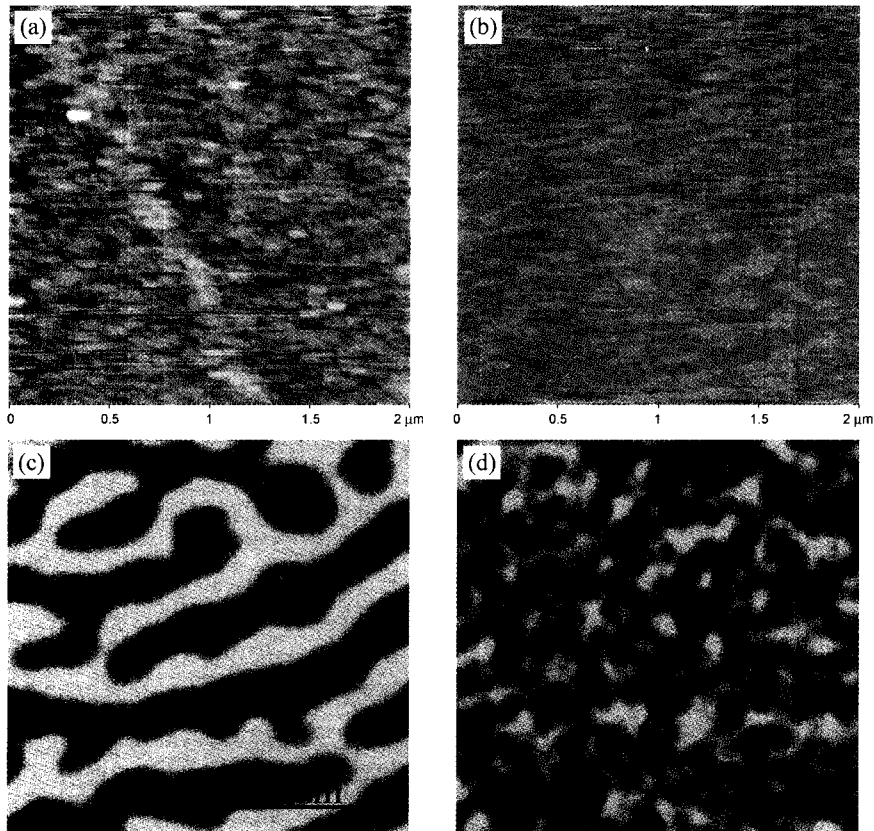


Fig. 3. Corresponding AFM and MFM (force gradient) images for virgin state Co-22%Cr films deposited at a substrate temperature of (a), (c) RT (without SONS), and (b), (d) 200 °C (with SONS), respectively.

며서 제조한 Co-22%Cr 시편들을 각 조건에서 5회씩 측정된 평균표면조도를 나타내었다. 그림에서는 온도별로 중심부의 평균표면조도값과 10%의 에러바(error bars)를 같이 나타내었다. 평균표면조도는 전 온도별로  $\pm 3.7\sim 5.5$  Å 정도로 실리콘 산화기판과 큰 차이 없이 일정하였다. 즉 1000 Å 정도의 얇은 박막에서는 기판온도의 증가에 따라 큰 변화 없이 기판자체의 표면조도가 박막 성장시에도 유지되어, 본 실험에서는 기판온도와 표면조도와는 큰 관련이 없는 것으로 판단되었다.

Fig. 3에 기판온도를 실온과 200 °C로 유지한 시편들의 표면조도 이미지를 (a), (b)에, 자기력현미경으로 관찰한 도메인 이미지 결과를 (c), (d)에 각각 나타내었다. 표면조도는 Fig. 3(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 평균표면조도의 값이 10 Å 이하로 기판온도에 따라 큰 차이가 없어 보였다.

반면 Fig. 3(c)와 (d)에 나타난 바와 같이 도메인구조는 기판온도에 따라 매우 다른 모습을 보였다. Fig. 3(c)는 투과전자현미경의 관찰에서 알 수 있듯이 기판온도를 실온으로 유지한 조건으로 제조된 Co-22%Cr 박막의 자기력현미경 이미지이다. 전형적인 미로형(maze)의 도메인으로서 수 um길이와 180 nm의 폭을 가진 도메인을 보이고 있다. 이러한 도메인 구조는 미시적으로 같은 방향의 자성체들이 서로 강한 교환에너지를 가지고 영향을 미치는 것을 의미하며 만약 이러한 도메인 내에 외부자장에 의한 미세한 자기기록을 한다면 생성된 비트(bits)는 주변의 도메인의 스핀에 의해 큰 교환작용 영향을 받으므로 기록된 정보의 안정성이 떨어져서 고밀도 기록에 불리할 것이 예상되었다.

Fig. 3(d)는 미세구조관찰에서 확인되었듯이 SONS가 생성되도록 기판온도를 200 °C로 유지시켜 제조한 Co-22%Cr 박막의 자기력현미경 이미지이다. 지름 약 130 nm 크기의 매우 미세하고 불연속적인 모양을 지닌다. 상대적으로 SONS가 있는 경우에는 강자성체들이 서로 미세상을 이루고 분포하여 작은 도메인을 형성하므로 SONS가 없는 경우보다 같은 크기의 미세 비트(bits)로 기록을 하다면 주변 도메인으로부터의 노이즈가 상대적으로 적으므로 데이터의 안정성 면에서 유리할 것으로 예측되었다[10].

이상과 같이 미세구조적으로 SONS를 가지면 교환작용이 적은 미세 구형도메인을 갖게 되어 고밀도 기록에 유리함을 알 수 있었다. 한편 SONS의 존재를 확인하는 방법으로 시간과 비용이 많이 드는 투과전자현미경에 의한 방법 외에도 자기력현미경을 이용하여 도메인 이미지로서 Co-22%Cr 박막의 SONS발생을 확인하는 것이 가능함을 확인하였다.

#### IV. 결 론

DC-스퍼터를 이용하여 기판온도를 실온과 200 °C로 변화시키면서 Co-22%Cr 합금 박막을 각각 제조하였다. 이들의 미세구조와 표면조도 및 도메인구조를 투과전자현미경과 주사탐침현미경을 이용하여 확인하였다. 투과전자현미경을 이용하여 기판온도가 실온인 경우에는 결정립내에 균일한 내부구조를 갖는 구조가 형성되고, 기판온도가 200 °C로 증가하면 결정립 내부에 미세한 강자성과 상자성상이 분리된 자가정렬나노구조(SONS)가 생기는 것을 확인하였다. 기판온도에 따른 표면조도의 변화는 큰 차이가 없었다. 자기력현미경을 이용하여 확인한 도메인모양은 기판온도가 실온으로 SONS가 없는 경우는 교환작용이 큰 미로형 도메인이 관찰되었고, 기판온도가 200 °C인 경우는 SONS가 형성되고 교환작용이 작은 미세구형 도메인이 생성되어 고밀도 자기기록에 유리함을 알 수 있었다. 따라서 Co-22%Cr 박막에서 SONS의 형성은 고밀도 기록에 유리하며 자기력현미경은 SONS의 존재유무를 확인하는 도구가 될 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

- [1] Vinh Le Thanh, V. Yam, Y. Zheng and D. Bouchier, *Thin Solid Films*, **380**, 2(2000).
- [2] Katsuyuki Masuda and Yukichi Shigeta, *Appl. Surf. Sci.*, **175**, 77(2001).
- [3] C. Adelman, E. Martinez Guerrero F. Chabuel, J. Simson, B. Bataillou, G. Mula, Le Si Dang, N. T. Pelekanos, B. Daudin, G. feuillet and H. Mariette, *Mater. Sci. Eng.(B)*, **82**, 212(2001).
- [4] H. H. Kang, L. Salamanca-Riba, M. Pinczolits, G. Springholz, V. Holy and G. Bauer : *Mater. Sci. Eng.(B)*, **80**, 104(2001).
- [5] B. H. Sohn and B. H. Seo, *Chem. Mater.*, **13**, 1752(2001).
- [6] Y. Maeda, Koji Takei and O. J. Rogers, *J. Magn. Magn. Mater.*, **134**, 315(1994).
- [7] Y. Maeda, S. Hirano and M. Asahi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L951(1985).
- [8] H. Kranenburg, C. Lodder, T. Popma, K. Takei, and Y. Maeda, *J. Magn. Soc. Jap.* **15**(82), 33(1991).

- [9] D. J. Rogers, Y. Maeda, K. Takei, J. Magn. Soc. Jap., **18**(51), 113(1994). [10] A. Hubert, R. Schafer, *Magnetic Domains*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1998) pp. 565.

## Magnetic Domain Structures with Substrate Temperatures in Co-22%Cr Alloy Thin Films

Ohsung Song

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

(Received 7 August 2001, in final form 3 October 2001)

Using a DC-sputter and changing the substrate temperature to room temperature and 200 °C, we manufactured each Co-22%Cr alloy thin-films, which has a uniform micro-structure at room temperature, and a fine self-organized nano structure (SONS) at the inside of the grain at the elevated temperature. We also investigated the microstructure and domain structure using a transmission electron microscope (TEM) and a magnetic force microscope (MFM). We managed to corrode selectively Co-enriched phase, then investigate the microstructure using a TEM. We found that it has a uniform composition when it is manufactured at room temperature; but, we found that it has a unique microstructure, which has a plate-like fine Co-enriched phase, with the formation of SONS at the inside of the grain at the elevated temperature. In MFM characterization, we found maze-type domains at the period of 5000 Å when the substrate temperature maintains at room temperature. We define that the maze-type domain has a disadvantage at the high density recording because it generates noises easily as the exchange coupling energy between the grains is big. On the other hand, there is only a fine domain structure at the period of 500 Å when the substrate temperature maintains at 200 °C. We define that the fine domain structure has an advantage at the high density magnetic recording because it has thermal stability due to small exchange coupling energy.

**Key words :** self-organized-nano-structure, Co-22%Cr alloy thin films, sputtering, magnetic domains, high density magnetic recording