

Effects of process temperature on the microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co-Pt alloy thin films

C.H. Lee^{*†}, G.H. Jeong^{*}, J.K. Park^{*}, K.K. Lee^{*} and S.J. Suh^{*.***}

^{*}School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

^{**}Advanced Materials and Process Research Center for IT, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received March 26, 2008)

(Accepted April 11, 2008)

Abstract Co-Pt alloy thin films were galvanostatically electrodeposited on Ru (30 nm)/Ta (5 nm)/Si (100) substrates from a amino-citrate based electrolyte. We used Ru(0002)-oriented buffer layers to control the crystallinity and orientation of the Co-Pt alloy thin films. The effect of solution temperature on the microstructure and magnetic properties of the Co-Pt alloy thin film was investigated. The samples were characterized by EDS, FESEM, XRD diffractometer using Cu K α radiation. The magnetic properties of these films were analyzed by a VSM and torque magnetometer. The Co-Pt alloy thin films were exhibited very high out-of-plane coercivity and squareness of the multilayer were 6527 Oe and 0.93, respectively, without heat treatment.

Key words Co-Pt, Galvanostatic, Electrodeposition, Crystallinity, Orientation

전해도금 공정온도가 Co-Pt 합금 박막의 미세구조 및 자기적 특성에 미치는 영향

이창형^{*†}, 정근희^{*}, 박정갑^{*}, 이광근^{*}, 서수정^{*.***}

^{*}성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

^{**}성균관대학교 지역협력센터, 수원, 440-746

(2008년 3월 26일 접수)

(2008년 4월 11일 심사완료)

요 약 Co-Pt 합금 박막은 amino-citrate 기반의 전해액에서 Ru(30 nm)/Ta(5 nm)/Si(100) 구조의 작업 전극을 사용하여 정전류 전해도금 방법으로 증착 하였다. (0002) 우선 성장된 Ru의 buffer layers를 사용하여 Co-Pt 합금 박막의 결정구조와 우선 성장을 조절하였다. 본 실험에서는 도금액 온도를 변화시킴에 따른 Co-Pt 합금 박막의 자기적 성질과 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다. Co-Pt 합금 박막의 형상과 조성은 FESEM 과 EDS로 확인하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 자기적 성질은 진동 시료 자력계와 토오크 자력계로 분석하였다. Co-Pt 합금 박막은 박막표면과 수직인 방향에서 열처리 없이 각각 6527 Oe의 높은 보자력과 0.93의 높은 각형비를 나타내었다.

1. 서 론

자기기록 분야의 헤드(Head) 및 미디어(Media)의 기술적 진보에 힘입어 HDD(Hard Disk Drive)의 기록밀도가 비약적으로 증가하였으며, 특히 최근 자기기록 매체의 급격한 기록밀도 증가는 비트(Bit) 크기를 줄이는 방향으로 진행되어왔다. 그러나, 비트 크기가 지속적으로 감소함에 따라 자기적 특성이 열적으로 불안정하게 되어 자기기록이 더 이상 유지 되지 못하는 초상자성 한계

(superparamagnetic limit)에 이르게 되었다[1-3]. 이러한 자기기록의 열적 안정성 문제를 극복하고 높은 기록밀도를 유지 하기 위해서, 최근 기존의 수평자기기록 방식에서 CoCr계 재료를 사용한 수직자기기록 방식에 대한 연구로 전환되고 있으며 일부 HDD 제품에서 상용화 되고 있으나, 이들 CoCr계 수직자기기록매체는 수직자기이방성(Ku)이 크지 않아서 수직방향으로 자화시키게 되면 기록 안정성이 떨어지는 문제를 가지고 있다. 따라서 수직자기이방성이 높은 재료에 대한 연구가 계속 되고 있으며, 이들 중에서 Co와 Fe 같은 자성 금속과 Pt와 Pd 같은 상자성 금속의 2원계 합금은 높은 수직자기이방성으로 그 응용이 기대되고 있는 재료로써 많은 연구가 되고 있다. 현재 Co-Pt 2원계 합금에 대한 연구에서 높은 자기

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-290-7373
Fax: +82-31-290-5644
E-mail: toyage@skku.edu

이방성을 나타내기 위해서는 주로 단결정 기판 위에 증착을 하거나, sputtering, MBE(Molecular Beam Epitaxy) 공정과 공정 중 또는 공정 후의 높은 온도의 열처리가 필요하였다[4-6]. 이와 같은 공정과 기판 조건은 재료의 실용화에 큰 제한을 가져오게 된다. 그러나 전해도금 방법을 이용한 Co rich, Co-Pt 합금은 sputtering 방법으로 만들어진 합금 박막과 달리 공정 중 열처리 또는 공정 후의 어닐링(annealing) 없이도 높은 보자력과 수직자기 이방성을 가지는 것으로 나타났다[7].

본 연구에서는 전해도금 방법을 이용하여 Co-Pt 합금 박막을 제조하고 공정 온도에 따른 박막의 미세구조 변화를 분석하고, 이에 따른 자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하고자 하였다. 이와 같은 연구는 차세대 자기기록기술로 주목 받는 패턴드미디어(Patterned Media)용 재료로서 Co-Pt 합금 박막을 개발하는 기초적인 연구가 될 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

Co-Pt 합금 박막은 전해도금 방법을 이용하여 제조하였으며, 전해액으로는 0.1 M Co sulphamic acid[Co(NH₂SO₃)₂]와 0.001 M Dinitro-diamine Pt[Pt(NO₂)₂(NH₃)₂]를 사용하였다. 또한 완충제로서 미량의 Ammonium citrate, Glycine을 첨가하였고 기타 첨가제로 Sodium hypophosphite 등을 첨가하였다. 그리고 0.1 M Sodium hydroxide를 이용하여 pH를 적정하였다[8]. 전해도금 공정은 정전류 상태에서 전류 밀도(20 mA/cm²)와 pH 8.5로 고정한 상태에서 공정온도를 25~85°C까지 변화시켰다. 전해도금은 Keithley 6220 precision current sourcemeter 장비를 사용하여 2전극 시스템에서 실시되었으며, 도금 중 Keithley 2182A Nanovoltmeter를 사용하여 인가 전류에 따른 전압 변화를 관찰 하였다. DC magnetron sputtering 장치를 이용하여 Ru(30 nm)/Ta(5 nm)/Si(100) 구조를 가지는 작업 전극을 제작하였다. 작업 전극은 1 cm²의 면적만 전해액에 노출시켜 전해도금을 실시하였으며, 상대 전극으로는 Pt mesh를 사용하였으며 교반을 실시하면서 실험을 진행하였다.

제조된 합금의 자기적 성질은 진동 시료 자력계(VSM)와 토오크(torque) 자력계를 통하여 분석하였고, X-선 회절분석기(HR-XRD), 전계방사형 주사전자현미경(FESEM) 등을 이용하여 결정학적 구조와 미세구조 및 형상학적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전해 도금에 의해 제작된 Co-Pt 합금 박막의

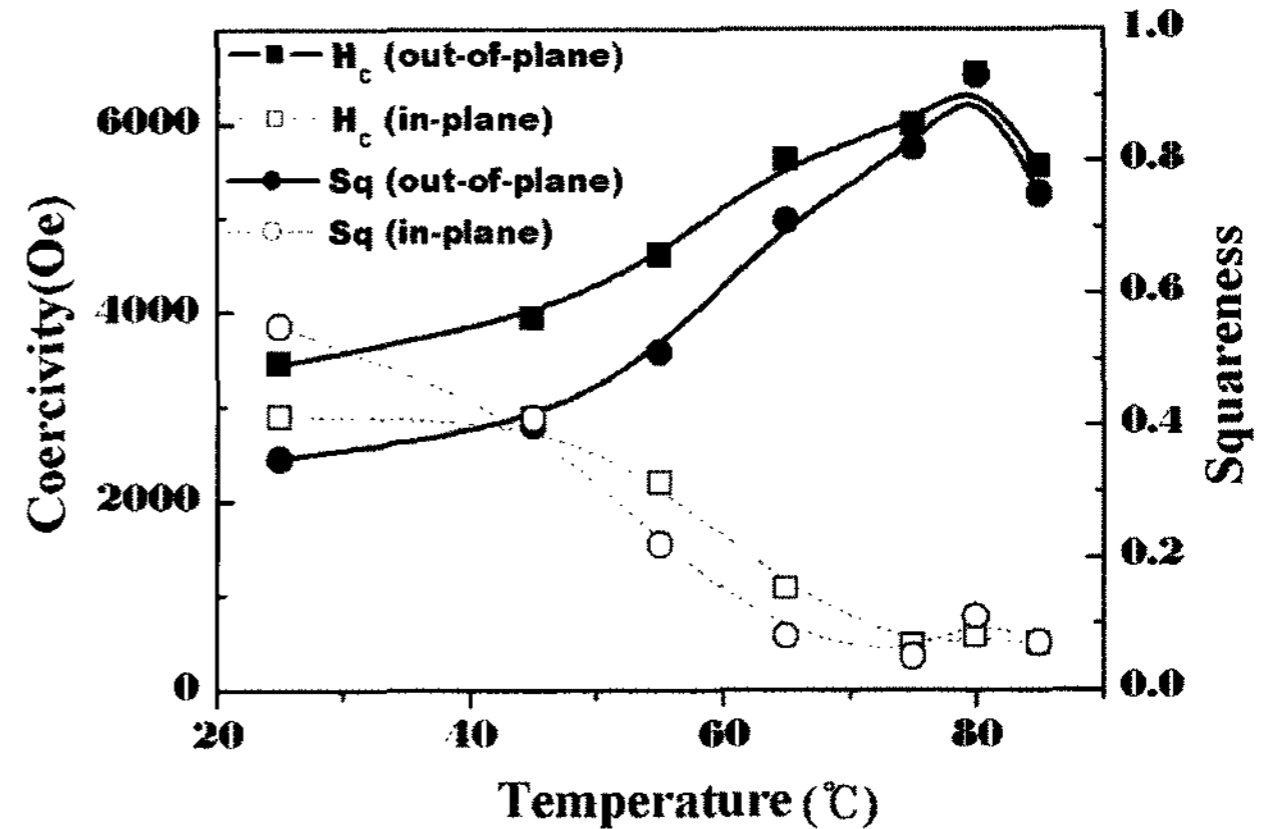


Fig. 1. The variation of coercivity and squareness for Co-Pt films as a function of temperature.

온도에 따른 박막 표면에 대하여 수직인 방향과 수평인 방향에서의 자기적 성질을 측정하여 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 수직인 방향의 보자력과 각형비가 크게 증가하는 경향을 보였다. 온도 증가에 따른 I-V curve를 측정한 결과 도금속이 안정화 되는 경향을 나타내었고, 전해질의 전도도가 높아짐에 따라 도금 속도 또한 증가하는 경향을 보였다. Co-Pt(90 nm)/Ru(30 nm)/Ta(5 nm)/Si(100) 구조의 Co-Pt 합금 박막은 전류밀도 20 mA/cm², pH 8.5, 공정온도 80°C의 조건하에서 박막 표면과 수직인 방향으로 열처리 없이 각각 6527 Oe의 높은 보자력과 0.93의 높은 각형비 값을 가졌다. 그러나 공정 온도의 증가에 따라 자기적 성질이 계속 증가하지 않고 80°C 이상에서는 감소하는 경향을 나타내는데 이는 도금액의 기화 속도 증가와, H₂의 발생 빈도가 증가함에 따라 균일한 전착이 이루어 지지 않았기 때문이다.

Fig. 2는 온도에 따른 각각의 시편의 표면 형상을 보여주는 FESEM 이미지이다. 온도가 증가함에 따라 결정 입자의 크기가 미세화되며, 전체적으로 균일한 도금이 이루어 졌다. 공정 온도 25°C는 도금액의 온도를 올리지 않고 상온 도금이 가능한 장점이 있으나, Fig. 2(a)에서 보여지듯이 도금액의 전해질 활성화가 잘 일어나지 않아 균일한 전착이 잘 이루어 지지 않았다. 65°C 이상의 공정온도에서는 결정입자가 미세화되었으며, 균일한 도금이 이루어진 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 공정온도가 80°C 이상일 경우 도금액의 기화 문제로 인한 온도 조절이 어렵고, 도금 표면에 H₂ 발생이 빈번해 지고 흡착되어 박막내에 void 가 형성되는 문제가 발생하였다.

Fig. 3은 공정온도 80°C에서 Co-Pt 합금 박막의 결정 미세구조와 자기적 성질을 두께별로 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 XRD rocking curves를 측정하여 얻은 반가폭(FWHM) 값을 통해서 두께에 따른 결정 배향성 정도를 알아보았다. Co-Pt 합금 박막의 두께가 증가하면 할수록 반가폭 또한 6.21°에서 10.38°까지 증가하였고, 이 같은

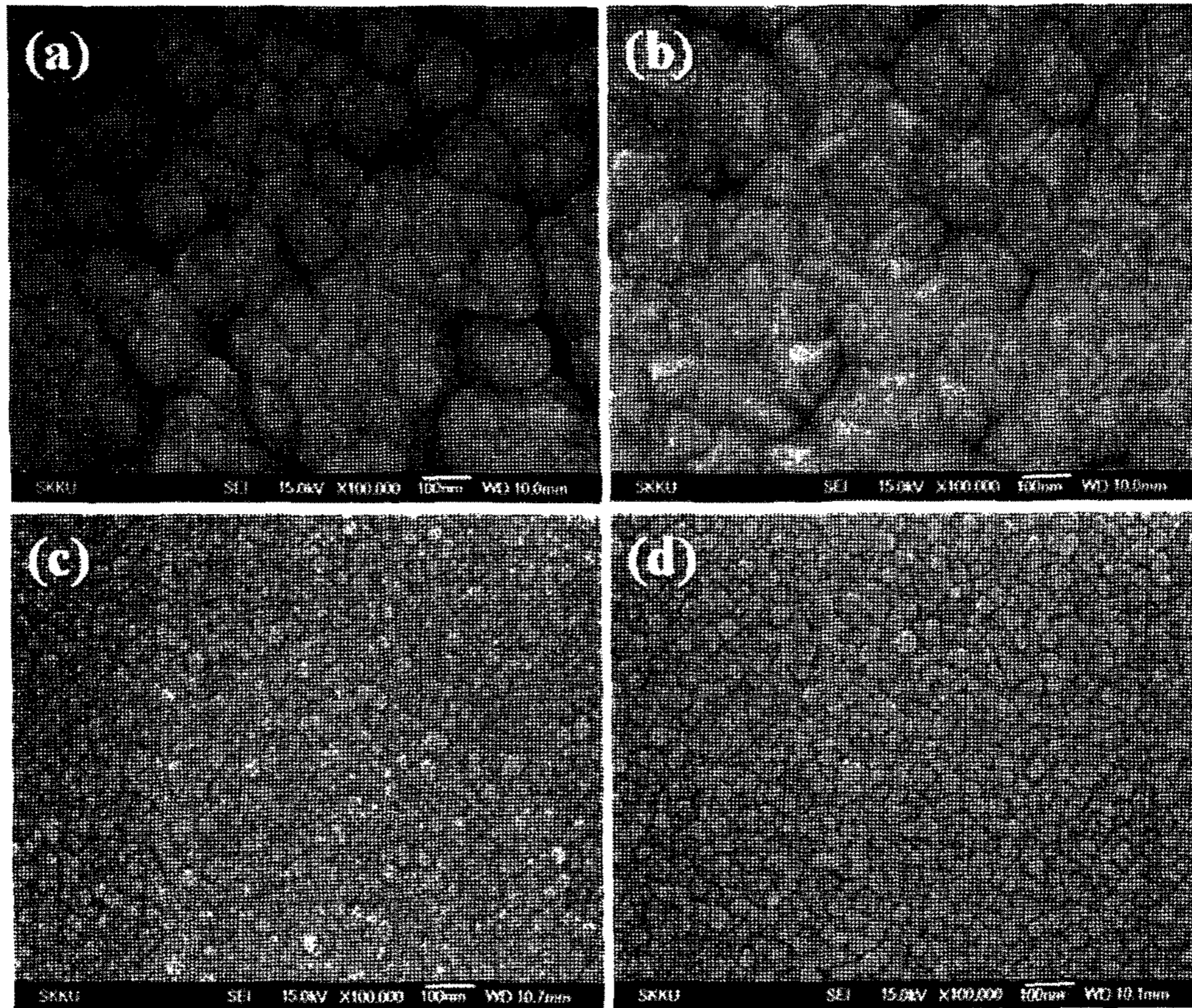


Fig. 2. Plane-view FESEM images of electroplated Co-Pt alloy thin films. (a) At a temperature of 25°C, (b) At a temperature of 45°C, (c) At a temperature of 65°C, (d) At a temperature of 85°C.

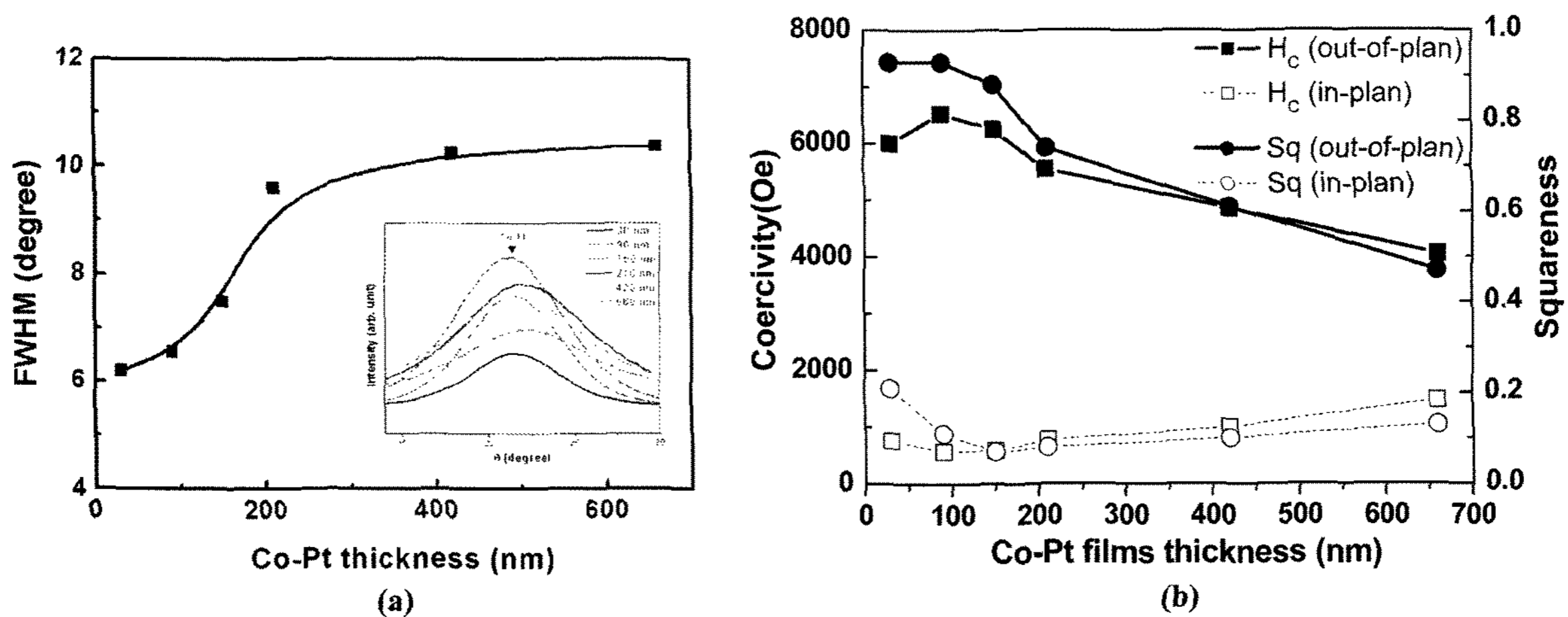


Fig. 3. Co-Pt films electrodeposited at 80°C. (a) The FWHM of the rocking curves of various thickness of Co-Pt layer. (b) The variation of coercivity and squareness for Co-Pt films as a function of thickness.

결과는 박막 두께가 증가 할수록 결정성은 감소한다는 것을 나타낸다. (b)는 Co-Pt 합금 박막의 두께에 따른 박막 표면에 대하여 수직인 방향과 수평인 방향에서의 자기적 성질을 측정하여 나타낸 것이다. 두께가 증가 함에 따라 수직인 방향의 보자력과 각형비는 급격히 감소하나, 수평인 방향의 보자력과 각형비는 약간씩 증가하는 경향을 보였다. (0002) 면으로 우선 성장된 Ru buffer

layers는 100 nm 미만의 두께를 가지는 Co-Pt 합금에서는 박막의 결정 성장에 크게 영향을 주어 그 박막의 결정성을 향상시키지만, 100 nm 이상의 경우 buffer layer의 영향이 낮아지게 되어 결정성이 저하되는 것으로 보인다.

Fig. 4는 공정온도 80°C에서 Co-Pt 합금 박막의 magnetic torque curve 측정결과이다. Torque curve에서 torque 값

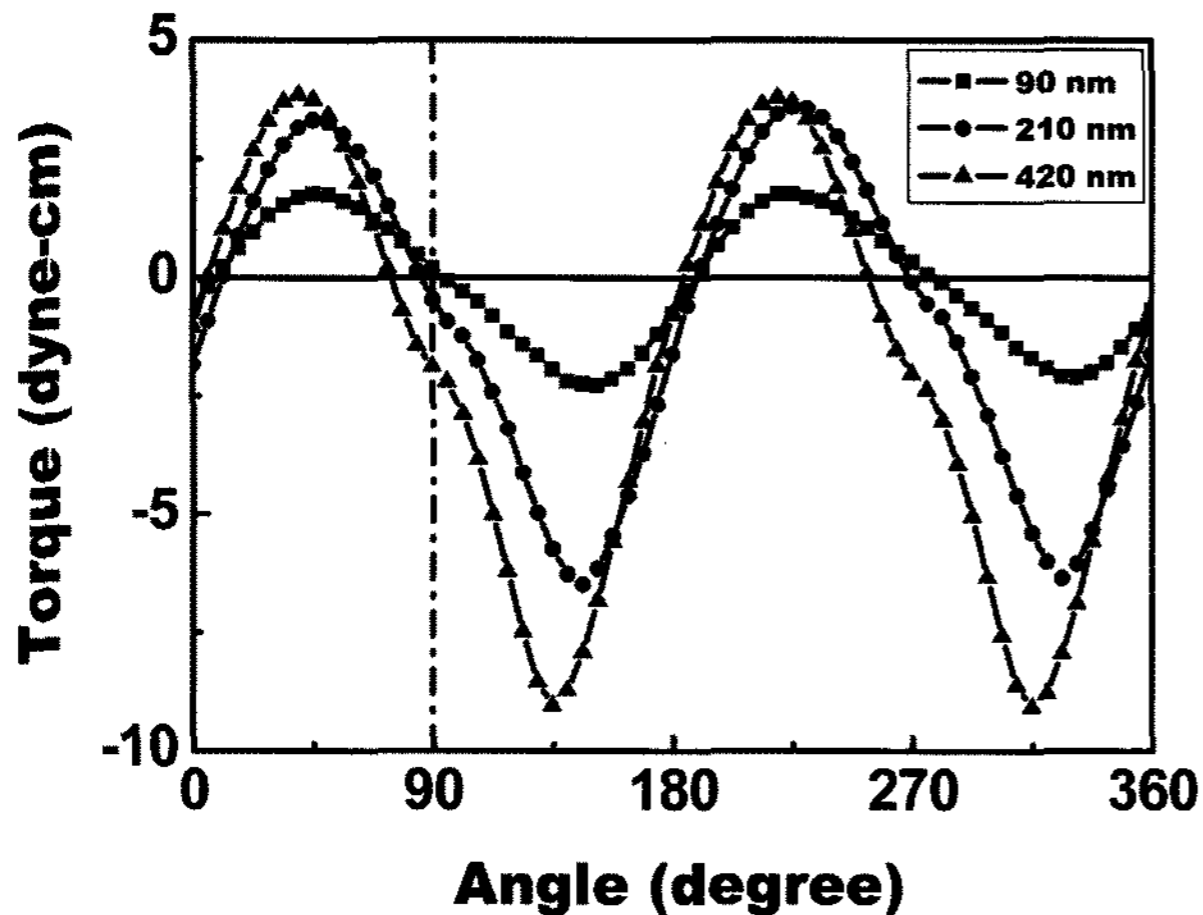


Fig. 4. The magnetic torque curves of Co-Pt films electrodeposited at 80°C.

이 (+)값에서 (-)값으로 바뀌면서 torque가 0이되는 지점이 자화용이축을 의미한다. 두께 90 nm 시편의 90°에서 torque값 변화로 자화용이축이 박막 표면에 수직한 방향으로 있는 것을 알 수 있으며, curve가 180° 주기의 sine 곡선을 가지고 있으므로 이 방향으로 일축이방성을 갖는 다는 것을 알 수 있다. 그러나 그 이상의 두께를 가지는 시편들은 두께가 증가할수록 자화용이축이 왼쪽으로 이동하는데, 이는 박막의 두께가 증가할수록 박막 표면에 수직한 방향 보다는 수평한 방향으로 성장하려는 경향 때문인 것으로 보인다.

4. 결 론

Co-Pt 합금 박막을 정전류 전해 도금방법으로 공정온도를 변화시키면서 증착 하였다. 그 결과 전류밀도 20 mA/cm², pH 8.5, 공정온도 80°C의 조건하에서 박막표면과 수직한 방향으로 열처리 없이 각각 6527 Oe의 높은 보자력과 0.93의 높은 각형비를 가지는 박막을 증착 하였다.

도금 온도가 증가함에 따라 도금속이 안정화 되며, 박막표면에 대하여 수직한 방향의 보자력과 각형비가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또한 결정 입자의 크기가 미세화 되며, 작업 전극에 균일한 도금이 이루어 졌다. 그러

나 80°C 이상일 경우 도금액의 기화 문제로 온도 조절이 어렵고, 도금 표면에 H₂ 발생이 빈번해 지고 흡착되는 문제가 발생하였다. 이러한 이유로 자기적 성질 또한 감소 하는 경향을 나타내었다.

공정 온도 80°C에서 두께에 따른 결정 미세구조와 자기적 성질을 측정 한 결과 Co-Pt의 두께가 100 nm 미만일 경우, (0002) 면으로 우선 성장된 Ru buffer layers의 영향으로 인해 박막 표면에 수직한 방향으로 결정들이 잘 성장하는 것을 알 수 있었다. 그러나 100 nm 이상의 경우 XRD rocking curves와 VSM, torque curves의 분석 결과 박막의 형상학적 영향으로 인하여 결정성이 저하되었다.

본 연구를 통해 얻어진 Co-Pt 합금 박막은 미세한 결정 입자와 높은 수직자기이방성을 가지고 있으므로 차세대 자기기록기술로 주목 받는 Patterned Media용 재료로 사용가능 할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] R.L. White, R.M.H. New and R.F.W. Pease, "Patterned media: A viable route to 50 Gbit/in and up for magnetic recording?", IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 990.
- [2] R. Skomski and J.M.D. Coey, "Permanent magnetism", Bristol U.K., Institute Physics (1999) ch. 5.
- [3] H.S. Nalwa, "Magnetic nanostructures", American Scientific Publisher (2002) 68.
- [4] Y. Yamada, T. Suzuki and E. Noel Abarra, "Magnetic properties of electron beam evaporated CoPt alloy thin films", IEEE Trans. Magn. 34 (1998) 343.
- [5] Y. Yamada, T. Suzuki and E.N. Abarra, "Magnetic properties of electron beam evaporated CoPt alloy thin films", IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 3622.
- [6] Y. Yamada, T. Suzuki, G.L. Lauhoff and H. Kanazawa, "The origin of large perpendicular magnetic anisotropy observed in Co₃Pt alloy thin films", IEEE Trans. Magn. 35 (1999) 2988.
- [7] G. Zangari, P. Bucher, N. Lecis, P.L. Cavallotti, L. Callegaro and E. Puppini, "Magnetic properties of electrodeposited Co-Pt films", J. Magn. Magn. Mater. 157-158 (1996) 256.
- [8] I. Zana and G. Zangari, "Magnetic properties of electrodeposited Co-Pt thin films with very high perpendicular magnetic anisotropy", J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) 1698.