

기판온도와 Pd 함량에 대한 Co-Cr-Pd 자성 합금박막에서의 자기적 특성

Influence of Pd Contents and Substrate Temperature on the Magnetic Property in Co-Cr-Pd Films

송오성, 이기영

(Oh Sung Song and Ki Yung Lee)

Abstract

CoCr alloy thin films that have self-organized nano structure are promising for high-density information storage media in information era. We investigated the saturation magnetization (M_s), coercivity and remanence of the $Co_{78}Cr_{12-x}Pd_x$ films by varying 0 ~ 5 wt% at the substrate temperatures of 30 °C and 200 °C, respectively. Microstructure and Pd contents of the CoCrPd films are probed by a transmission electron microscope (TEM) and a energy dispersive spectroscopy (EDS). M_s of CoCr-3 %Pd film increased more than 50 % than that of CoCr at the substrate temperature of 200 °C. Our results imply that Co-enriched phase is self-formed inside the grain as Pd selectively reacts with Cr near grain boundary, which leads to M_s enhancement. Such a self-organized nano structure (SONS) in CoCrPd magnetic thin films are appropriate to high-density recording of 100 Gbit/in².

Key Words : Self-organized nano structure, Co-Cr-Pd films, Substrate temperature, Pd contents, Sputtering

1. 서론

정보화의 발달에 따라 2005년까지 100 Gbit/in² 정도의 대용량 정보 저장 매체의 개발이 요구되고 있다[1]. 이러한 목표를 달성하기 위해 기존의 하드디스크 드라이브(HDD)가 계속 발전을 거듭하거나, 광자기(magneto-optic)장치[2] 또는 주사탐침현미경(scanning probe microscope : SPM)형 고밀도 기록장치 등이 예상되지만 어떤 장치가 되더라도 선택적인 나노크기의 기록장소에 데이터의 저장과 재생이 가능하면서도 경제적으로 제작이 가능한 수직고밀도

미디어의 개발이 필수적이다[3].

이러한 배경에서 고밀도화에 따른 매체의 노이즈 증가와 결정립간 상호작용이 적은 패턴미디어(patterned media)의 개발이 관심을 끌고 있다[4]. 그러나 이러한 top-down형 개념의 방법은 반도체 미세사진식각 공정기술과 화학기계평탄화 공정(chemical mechanism polishing: CMP)등의 고가공정을 필요로 하기 때문에 필연적으로 정보저장장치의 단가가 높아져 경제성이 적은 단점이 있다.

반면, 경제성이 우수한 자가조립형(bottom-up형) 방법으로 최근에는 박막에서의 표면-계면응집현상을 이용하여 기판표면에 수 nm크기의 미세구조를 추가적인 사진식각공정 없이 제작하는 자가정렬형 나노구조(self-organized nano structure: SONS)에 대한 관심이 높아지고 있다. 손병혁 등[5]에 의한 폴리머 재료의 미세분리구조나 송오성 등[6]에 의한 CoCr계

서울시립대학교 신소재공학과
(서울시 동대문구 전농동90 130-743
Fax : 02-2215-5863
E-mail : songos@uoscc.uos.ac.kr
2002년 3월 8일 접수, 2002년 4월 3일 1차 심사완료
2002년 5월 15일 2차 심사완료, 2002년 6월 19일 최종 심사완료

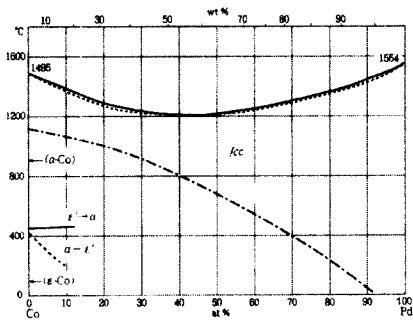
자성합금박막에서 Co강자성상과 Cr상자성상의 조성적 상분리 현상은 SONS의 대표적인 예로써 비교적 간단히 공정요소만 조절하여 최종적인 SONS 구조를 조절할 수 있다는 점에서 대용량 정보저장장치용 매체로서의 가능성이 있다. 이러한 구조는 수직자기 기록에 매우 이상적인 미세구조이다[7].

마에다 등[8]은 CoCr합금 박막에서의 SONS는 기판 온도를 조절하여 국화꽃 모양의 Co-강자성상이 Cr-상자성에 의해 미세하게 분리된 구조가 이루어지며 이러한 구조는 최종적인 고밀도 자성기록에 매우 유리하였다고 보고한바 있다. 또한 여기에 Ta등 제3원소를 추가하면 국화꽃 모양에서 구형의 Co-강자성 미세상으로 더욱 미세하게 조절이 가능하다고 보고하였다[9,10]. 따라서 Ta와 비슷한 Pd, Pt, Rh,

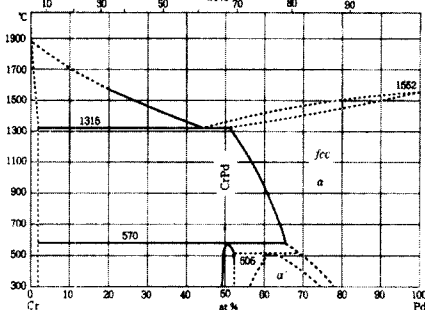
Ru 등 백금족 귀금속 원소들은 매우 안정하게 박막 내부에 분산하여 Co-강자성 상의 구형 미세화도를 도울 수 있다고 예상되는 제3원소첨가군이라고 예상된다[11].

특히 Pd는, Fig. 1의 Co-Pd, Cr-Pd 조성의 2원계 상태도에서 알 수 있듯이 Co에 대해 10 %이내에서는 자성에 큰 영향을 미치지 않고, 600 °C 이상의 고온에서는 Cr에 대해서 중간상의 생성이 없는 등 두 물질에 대해 매우 안정한 특징이 있다.

본 연구에서는 기존에 알려진 CoCr 합금박막에 대해서 SONS를 발생시키도록 기판 온도를 실온과 200 °C로 각각 유지시키면서 이 때 Pd 조성의 wt%를 달리하면서, 공정조건별로 자기적인 성질에 미치는 Pd의 영향을 분석하고, 이들의 미세구조를 관찰하여 고밀도 기록매체로서의 가능성을 확인했다.



(a) Co-Pd



(b) Cr-Pd

그림 1. 2원계 상태도.

Fig. 1. Binary phase diagram of (a) Co-Pd and (b) Cr-Pd.

2. 실험방법

2000 Å 두께의 열산화막이 형성된 직경 10 cm의 P-type(100) Si 기판을 2.5 × 2.5 cm²의 크기로 절단하여 기판으로 사용하였다. 표면의 유기물이나 기타 이물질을 제거하기 위하여, 아세톤에 담가 30분간 초음파 세척을 하고 70 °C의 에탄올로 세척한 후 이들 기판위에 스퍼터링법으로 CoCrPd 기판을 성막하였다.

스퍼터는 타겟직경이 2인치인 DC스퍼터를 사용하였다. Co-22 %Cr 조성의 타겟 위에 0.5 cm × 0.5 cm의 99.995 %Pd 조각을 넣어 Pd의 wt%로 조정하여 각 조성에서 기판의 온도를 실온과 200 °C로 유지시킨 상태에서 성막하였다.

스퍼터링 조건은 1.0 × 10⁻⁶ Torr의 기본 진공도에서 스퍼터링시 5 × 10⁻³ Torr(Ar gas)가 유지되도록 압력을 조절하여 30 W의 스퍼터링 파워를 유지하면서 100 Å/min의 증착속도로 20분간 성막하여 2000 Å 두께의 CoCrPd 박막을 제작하였다. 박막을 기판에 성막하기 전에는 모두 10분씩 pre-sputtering을 하여 조성의 균일도를 유지했다.

완성된 시편은 JEOL사의 FESEM(field emission scanning electron microscope)로 두께를 측정하였고, EDS(energy dispersive spectroscopy)로 성분분석을 하였다.

Pd 조성과 기판온도가 다른 각 시편은 Lakeshore사의 진동자력계(vibrating sample magnetometer: VSM)를 활용하여 각 시편의 평면방향, 수직방향의 포화자화(saturated magnetization: Ms), 보자력

(coercivity: H_c) 및 각형비(remanence)를 측정하였다.

완성된 시편은 투과전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 시편준비는 각 시편을 다이아몬드 절단기로 3×3 cm가 되도록 미세절단하고 후면 실리콘 기판부를 $500 \mu\text{m}$ 정도 제거한후 이를 밀도 중심부가 1000 \AA 정도로 얇게 가공하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 투과전자현미경에 부착된 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 국부영역에서의 성분조성과 결정립계, 입내, 결정립 코너에서의 미시적 조성분포를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 Pd조성의 증가와 기판온도가 실온과 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화하는 경우의 포화자화 변화를 나타내었다. 본 실험에서 표기된 포화자화는 포화되기 쉬운 in-plane 측정시에 $\pm 10000 \text{ Oe}$ 일 때의 emu 값을 평균하여 결정하였다.

Pd가 없는 $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22}$ 시편의 경우, 기판온도가 실온인 경우보다 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우의 포화자화가 65% 정도로 크게 증가한 것으로 이는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 기판온도가 상승한 경우 Co-강자성상의 미세 응집에 의해 30% 정도 포화자화가 증가하는 것으로 보고한 마에다 등 [8]의 연구와 일치한다.

Co-Pd, Cr-Pd등 이원계상태도[그림1]을 보면 Pd는 Co에 전율고용하며, Cr에 대해 약 2%까지 고용

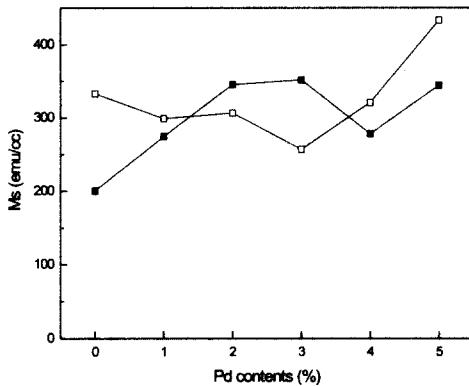


그림 2. Pd함량에 따른 포화자화 그래프.
Fig. 2. Plots of saturation magnetization with Pd contents. (substrate temperature of RT ■ and $200 \text{ }^\circ\text{C}$ □).

되다가 CrPd 중간상을 형성하나, 본 실험과 같이 3원계 스퍼터링의 경우에는 결정립계에서 선택적으로 Cr과 화합물을 형성하는 것으로 예측된다. 이러한 가정에 의하여 3%까지 Pd첨가에서 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 오히려 포화자화가 감소한 것은 Cr과 함께 Co에 고용되어 불순물로 작용하였기 때문이고, 실온인 경우 포화자화가 오히려 증가한 것은 Pd가 Cr에 대한 고용량이 낮아져서 더 빨리 결정립계에 Cr과 함께 중간상으로 석출하여 결정립 주변으로 강자성 Co-과잉상을 만들었기 때문이라고 추론할 수 있다.

기판온도가 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우는 기판온도가 실온인 경우와 비교하여 Pd증가에 따라 큰 변화가 없다가 5 wt%Pd 이상에서 포화자화가 증가하였다. 이는 기판온도 증가에 따라 이미 자가정렬형 나노구조(SONS)가 형성되어 상자성 Cr-과잉상과 Pd가 먼저 반응하다가 5%이상의 고농도에서 Co-과잉상의 생성을 돕는다고 추정된다. 따라서 Pd의 소량 혼합은 기판온도를 상승시키지 않고 실온의 기판에 성막하여도 포화자화를 높일 수 있는 가능성이 있다.

그림 3에 Pd 첨가량에 따른 수직, 수평 보자력의 변화를 나타내었다. 78%Co-22%Cr은 수직이방성이 커서, 대용량 수직이방성을 향상시켜 대용량 수직 정보저장 매체로서의 가능성에 관심이 많은 박막인데 Pd의 증가에 따라 수직 보자력이 오히려 감소하다가 다시 증가하는 모습을 보이고 수평 보자력은

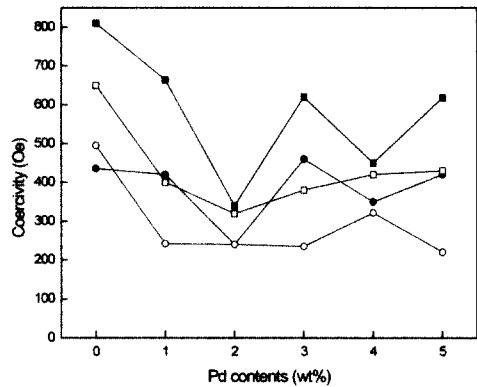


그림 3. Pd함량에 따른 보자력 그래프.
Fig. 3. Plots of coercivity with Pd contents. Filled ones at the substrate temperature of RT and unfilled of $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Circles indicate in-plane and squares show perpendicular coercivity, respectively.

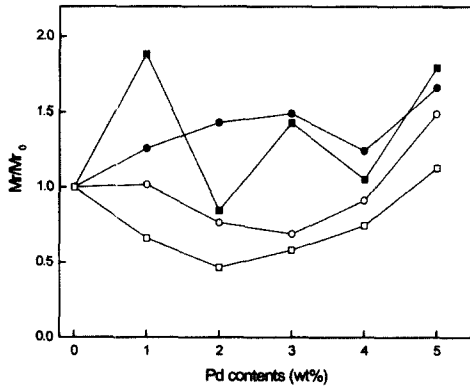


그림 4. Pd함량에 따른 Mr/Mr₀ 그래프.

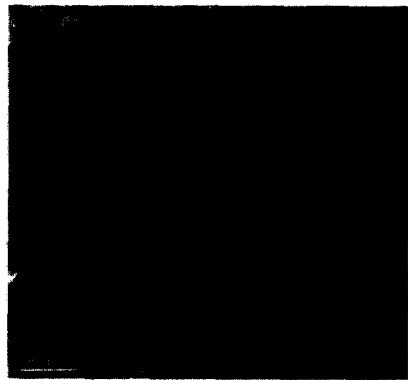
Fig. 4. Plots of Mr/Mr₀ with Pd contents. Filled ones at the substrate temperature of RT and unfilled of 200°C. Circles indicate in-plane and squares show perpendicular coercivity, respectively.

Pd의 증가에 비교적 큰 변화가 없다. 보자력은 일반적으로 박막내의 석출물의 존재에 따라 스핀회전이 영향 받아 커지는 경향이 있는데 Pd양에 큰 변화가 없는 것으로 보아 결정립내에 석출하지 못하고 고용되는 것으로 생각된다.

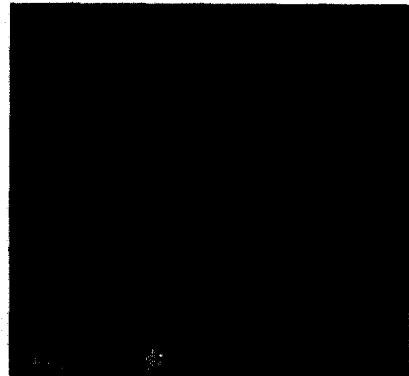
그림 4에 각형비를 Pd가 첨가되지 않은 경우를 기준으로 정규화시킨 비로 표시하였다. Fig 4에 나타낸 바와 같이 기판온도가 실온인 경우 in-plane 각형비가 증가하여 수평형 센서재료로 사용되는 경우 도움이 된다고 예상되었고 특히 1% 정도의 소량 Pd가 혼합되면 수직 각형비가 향상되어 수직기록용으로 유리함을 알 수 있다.

기판온도가 200 °C로 유지되는 경우는 각형비가 감소하다가 5 %Pd 정도에서 다시 Co₇₈Cr₂₂과 비슷해 지는데 이는 정성적으로 결정립내에 고용되는 Pd가 스핀 회전(rotation)을 저해하여 생기는 현상이라고 사료된다.

그림 5에 투과전자현미경으로 관찰한 80 %Co-15 %Cr-5 %Pd의 이미지를 나타내었다. Fig. 5(a)의 기판온도가 실온인 경우에는 뚜렷한 결정립을 확인할 수 있을 정도이며 주상정의 결정립이 평균 직경 30.7 nm의 구형으로 존재하고 있으며 표면조도도 비슷한 정도로 커서 고밀도 기록을 위하여 근접형의 기록용 헤드가 박막표면에 접근할 경우 불리한 것이 예상되었다.



(a)



(b)

그림 5. 기판온도에 따른 CoCrPd TEM 사진.

Fig. 5. TEM images of CoCrPd prepared at the substrate temperatures of (a) RT and (b) 200°C.

그림 5(b)의 기판온도를 200 °C로 유지한 경우는 결정립을 구분할 수 있는 정도의 직경 11 nm 정도의 결정립의 존재를 확인하였고 상대적으로 표면온도가 기판온도가 실온인 경우보다 결정립 크기가 더 작아 결정립 하나에 선택적 자기기록을 한다면 매우 유리할 것이 예상되었다. 반면 이미지에서 5 %의 Pd가 첨가되었음에도 불구하고, 마에다[8]등이 Ta의 경우 CoCr기지내에 균일하게 분포된다고 보고한 것과 달리, 본 실험에서는 Pd 석출물을 관찰할 수 없었다. 따라서, TEM이미지만으로는 Pd는 CoCr합금계에서 석출물의 분포 없이 고루 고용되었다고 판단되었다.

그림 6에는 기판온도를 200 °C로 유지한 경우, 결정립 내부(1~5번, 7~8번)와 결정립 코너의 위치(6

번)에서 Fig 5(b)에서 확인된 이미지에서 TEM에 부착된 EDS로 선택적으로 조성을 분석한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 5 %Pd의 첨가에 따라 3위치의 평균값으로 결정한 결정립내에서의 조성은 80 %Co-15 %Cr-5 %Pd를 유지하고 있음을 확인하였다. 반면에 그림의 6번 위치인 결정립코너에는 Pd는 8 %정도로, Co는 86%정도로 증가한 반면 Cr은 상대적으로 줄어드는 것이 확인되었다. 이러한 경향은 기판온도를 실온으로 유지한 경우도 마

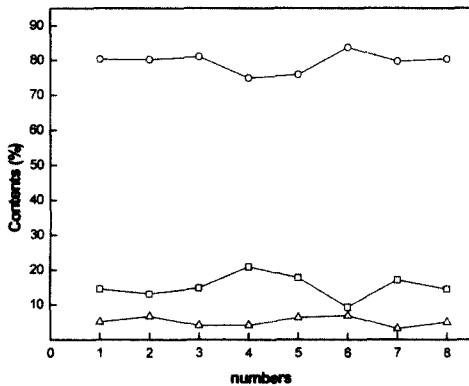


그림 6. Pd 함량에 따른 200℃ 기판온도에서 조성분포 그래프.

Fig. 6. Contents profile of films prepared at the substrate temperature of 200℃ by EDS line scan. Point 6 indicates grain corner. (Co:○ Cr:□ Pd:△).

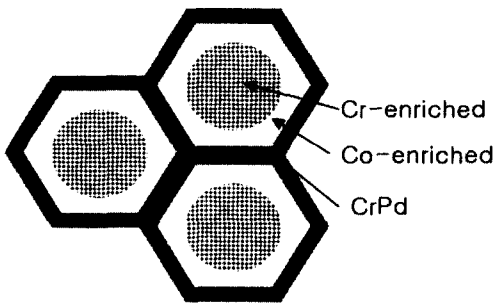


그림 7. CoCrPd 박막의 미세구조 모식도.

Fig. 7. Schematic illustration of microstructure of CoCrPd magnetic thin films.

찬가지 경향을 보였다. 따라서 기판온도와 상관없이 Pd는 결정립계 근처에서 Cr과 선택적으로 반응하여 결정립계 주변에 강자성 Co과잉상을 효과적으로 생성하는 것으로 판단된다.

이러한 미세구조의 관찰을 근거로 CoCrPd 삼원계에서는 Pd양이 증가함에 따라 포화자화가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 Pd의 Cr의 선택적 고용현상을 이용하면 나노크기의 결정립을 만들고 Fig. 7과 같이 미세한 결정립 주위에 Co과잉상이 상자성 CrPd상에 둘러싸여 이상적으로 분리된 자가정렬구조의 매체개발이 가능함을 의미하였다.

결정립 하나가 한개의 싱글 도메인으로 Fig 7과 같은 형태로 배열된다면 강자성상의 크기는 결정립 크기에 의해 결정되면서도 센터부의 상자성부가 효과적으로 stray field를 흡수하는 역할을 하는 20 nm 정도의 CoCrPd결정립이 구현되어 100 Gbit/in² 정도의 고밀도 정보기록이 가능한 미세구조가 가능함을 의미한다. 즉, 도메인의 직경 크기가 20 nm정도인 자가정렬적으로 구현되는 고밀도 기록용 마그네틱 도메인의 생성이 가능하다.

4. 결 론

Co₇₈-Cr_{22-x}Pd_x합금박막에 Pd를 5 %까지 첨가시키면서 분석하였다. 기판온도를 실온과 200 ℃에서 sputter를 이용하여 성장하여 자기적 특성과 미세구조의 변화를 분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도가 200 ℃인 경우, 기판온도가 실온으로 유지된 경우에 비해 Pd함량이 0이거나 5 %이상에서 50 %이상 Ms를 향상시킬 수 있었다.
2. 기판온도가 높은 경우 Ms가 향상되는 이유는 Pd가 Cr과 선택적으로 결정립계에 반응하여 상자성상을 만들고 Co-과잉상이 결정립내에 결정립 주변을 따라 자가정렬적으로 생성되기 때문이라고 추정된다.
3. 결정립 크기는 20 nm이하로 구현이 가능하고, 이를 이용하여 결정립 내부의 Co-과잉상에 선택적인 기록을 한다면 100 Gbit/in² 이상의 고밀도 자기기록이 가능한 구조이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호

R01-2000-00236) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] P. C. Hariharan, "Evolution of mass storage system: issue and challenges" J, Magn. Soc. Japan, Vol. 25, p. 1245, 2001.
- [2] 최영준, "광자기기록 재료의 물성과 개발현황", 전기전자재료학회논문지, 6권, 1호, p. 1, 1993.
- [3] 김용진, 김경환, 손인환, "수직자기기록매체의 발달과 연구동향", 전기전자재료학회논문지, 13권, 11호, p. 34, 2000.
- [4] C. A. Loss, H. I. Smith, T. S. Schatternburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham, and R. J. Ram, "Fabrication of patterned media for high density magnetic storage", Microelectronic Engineering, Vol. 53, No. 67, 2000.
- [5] B. H. Sohn and B. H. Seo, "Fabrication of the multilayered nanostructure of alternating polymers and gold nanoparticles with thin films of self-assembling diblock copolymers", Chem. Mater., Vol. 13, p. 1752, 2001.
- [6] Ohsung Song and Youngmin Lee, "Magnetic property evolution of Co-22%Cr alloy thin films", Korean Journal of Materials Research, Vol. 11, No. 12, p. 1042, 2001.
- [7] 송기봉, 김경환, Masahiko Naoe, Shigeki Nakagawa, "스퍼터 기술에 의한 자기기록 헤드, 매체용 박막의 제작", 전기전자재료학회논문지, 11권, 12호, p. 48, 1998.
- [8] Y. Maeda, S. Hirano, and M. Asahi, "TEM observation of microstructure in sputtered CoCr film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, L 951, 1985.
- [9] K. Kimoto, Y. Hirayama, and M. Futamoto, "Compositional separation in CoCrTa perpendicular magnetic thin films", Journal of Magnetic Materials, Vol. 159, p. 401, 1996.
- [10] In-Seon Lee and Dong-Won Kim, "Magnetic properties and domain patterns of CoCrPtTa perpendicular films with Ta content", Thin Solid Films, Vol. 388, p. 245, 2001.
- [11] G. W. Qin, K. Oikawa, T. Ikeshoji, R. Kainuma, and K. Ishida, "Magnetically induced phase separation in the Co-Cr binary system", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 234, L1-5, 2001.
- [12] S. Nagasaki, H. Makodo, "二元合金状態圖彙, アグネ技術センタ, p. 152, 2001.