

<연구논문>

Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층이 CoCr 박막의 결정배향성 및 미세구조에 미치는 영향

李璣基 · 李宅東* · 李啓完

한양대학교 공과대학 금속공학과

*한국과학기술연구원 재료연구단

(1993년 12월 23일 접수)

Effect of Co₇₃Cr₂₇ Seed Layer on the Crystalline Alignment and Microstructure in CoCr Thin Films

You-Kee Lee, Taek-Dong Lee* and Kye-Wan Lee

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Div. of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received December 23, 1993)

요 약 - CoCr 박막에 있어서 C축 결정배향성과 미세구조 변화에 대한 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층의 영향이 조사되었다. 기록밀도가 높고 재생전압도 높은 CoCr 수직기록매체를 개발하기 위해서는 CoCr층의 두께가 얇으면서 결정배향성이 우수하고 결정립 크기가 적고 균일한 자성기록막 제조가 필요하다. CoCr 단층막 또는 CoCr/퍼말로이 이중막 제조에서 500 Å 정도의 Co₇₃Cr₂₇층을 씨앗층으로 만들어 줌으로써 기록층인 CoCr 박막이 0.2 μm의 두께에서도 천이층이 거의 없고 결정배향성이 우수한 자성막을 제조할 수 있었다. 또한 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층은 비록 결정립 크기는 증가시켰지만 기록층의 에피택시 성장에 보다 바람직한 것으로 조사되었다.

Abstract - The effects of Co₇₃Cr₂₇ seed layer on crystallographic C-axis alignment and microstructural changes in CoCr films were studied. To develop the CoCr perpendicular media of high density recording capability with highly reproducing voltage, it is necessary to study how to make highly aligned, and uniform and fine grained CoCr films from the early stage of film growth. Co₇₃Cr₂₇ seed layer with the thickness of 500 Å served as an excellent seed layer for CoCr single layer and CoCr/permalloy double layer. This seed layer effectively suppressed the formation of the transition layer and significantly improved C-axis alignment of the CoCr recording layer with the thickness of 0.2 μm. Furthermore, Co₇₃Cr₂₇ seed layer is also found to be favorable for epitaxial growth of recording layer, although it increases the column size.

1. 서 론

최근 자기기록매체 분야의 기술적 진보 방향은 고밀도화, 대용량화하고 있으며 이러한 추세에 부응하여 고밀도화에 유리한 수직자기기록방식이 제안되었으며, 그 중 CoCr계 박막은 그 우수한 특성 때문에 수직자기기록매체의 선두 주자로 많은 연구가 되어왔다 [1]. CoCr계 박막은 증착시, 막 생성초기에 천이층이 생기며 이 두께는 Cr 함량, 기판종류, 증착조건 등에

따라 달라지지만 보통 수십~수백 Å 정도되며 자기적 특성은 비교적 연자성 특성을 가진다. 두께가 어느 이상이 되면 hcp의 C축이 기판면에 수직인 주상정(column) 형태의 결정립 등이 성장한다.

이 주상정은 수직방향으로 강한 이방성을 가지며 기록층으로 우수한 특성을 가진다. 이러한 C축 배향성과 기록밀도는 매우 밀접한 관계가 있으며 [2] 고밀도 기록을 향상시키기 위해서는 C축 배향성을 향상시킬 필요가 있다. 따라서 천이층의 두께를 줄이는

것이 중요하다.

이러한 천이층의 생성을 억제시키는 방법으로 단층막 및 CoCr/퍼말로이(permalloy) 이중막 제작시에 500 Å의 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 씨앗층을 만들어줌으로써 기록층인 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 박막이 0.2 μm로 얇은 경우에도 C축 배향성을 향상시킬 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 씨앗층을 이용하여 C축 배향성을 향상시켰을 때 그 원인을 규명하기 위하여 미세구조의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

고주파 마그네트론 스파터 방법으로 사용한 타겟트는 기록층으로 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 합금타겟트, 씨앗층으로 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 복합타겟트와 8Cu-4Mo-11Fe-77Ni(무게%)의 조성을 가진 퍼말로이합금타겟트로 직경이 6인치, 순도는 99.9%였고 조성분석은 EDS로 행하였다. 기판으로는 40 μm 두께의 폴리이미드를 사용하였으며 CoCr막의 스파터 압력은 1×10^{-3} torr, 투입전력은 200 W, 기판은 수냉상태였고 퍼말로이막의 스파터 압력은 5×10^{-4} torr, 투입전력은 100 W, 기판은 수냉상태였다. 또한 기록층인 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 막은 0.2 μm, 결정배향용 씨앗층인 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 막은 0.05 μm, 연자성막인 퍼말로이막은 0.5 μm로 고정하여 한 배치(batch)내에서 각 층만의 자기적 특성 및 동일 배치내에서의 횡단면 투과전자현미경 시편을 얻기 위해 중심에서 8 cm되는 부위에 직경 3 cm의 구리판으로 마스크(masking)를 하여 박막을 제조하였다. 제작된 시편의 C축 결정배향성은 X-선 회절시험 방법을 썼으며, 로킹커브(rocking curve)를 그려서 배향성을 조사했고 횡단면 투과전자현미경 시편은 이온밀러(ion miller)를 이용하여 제작하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세구조에 미치는 씨앗층의 영향

$\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 박막을 씨앗층으로 사용하였는데 이의 선택은 결정배향성의 척도인 반가폭이 Cr 함량이 증가함에 따라 기판온도에 관계없이 점점 감소하여 27% Cr 근처에서 최소치를 나타내었고 또한 기판온도가 낮은 쪽이 높은 쪽에 비해서 배향성이 더 좋아졌기 때문에 기판을 수냉상태에서 성막시켰다.

Table 1. Stacking condition and C-axis alignment

Stacking	$\Delta\theta_{50}$ (deg.)	Stacking	$\Delta\theta_{50}$ (deg.)
$\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 0.2 μm	7.4	$\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 0.2 μm	5.2
		$\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 0.05 μm	
$\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 0.2 μm	11	$\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 0.2 μm	9
Permalloy 0.5 μm		Permalloy 0.5 μm	
		$\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 0.05 μm	

Table 1은 X-선 회절에서 나타난 (002)면 회절피크의 반가폭을 나타냈다. 이들 반가폭을 비교해 보면 먼저 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 박막의 단층막을 제조할 때 씨앗층이 없으면 반가폭이 7.4°인데 비해서 씨앗층이 있으면 5.2°로써 크게 C축 배향성이 개선되는 것을 알 수 있다. 또한 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ /퍼말로이의 이중막을 제조할 때도 씨앗층을 쓰지 않으면 반가폭이 11°인데 비해 역시 씨앗층을 쓰면 반가폭이 9°로 개선되어 C축 배향성이 향상됨도 알 수 있다.

이러한 개선은 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 씨앗층을 쓸 경우 Photo 1에서 보는 바와 같이 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 층이 결정립이 크고(약 100~400 Å 정도) 얇은 두께에서도 배향성이 좋아지기 때문이다($\Delta\theta_{50}=6.8^\circ$, $M_s=166$ emu/cc). 그러나 이 경우 한 가지 단점은 수직방향의 보자력이 씨앗층을 쓰지 않을 때보다 낮아진다는 점이다.

Photo 1은 약 500 Å 두께의 $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 층의 전자현미경사진과 전자회절패턴이다. 여기서는 (002) 배향의 결정립에서 회절되는 (100), (110), (200) 링이 강하게 나타나고 나머지 다른 방위의 결정립과 유관한 (002), (101), (102) 및 (103) 링은 극히 약하고 불연속적이거나 거의 보이지 않는다. 이로부터 이 박막은 이미 이러한 두께에서도 거의 완전하게 (002) 배향이 되어 있다는 것을 알 수 있다.

Photo 2는 0.2 μm까지 폴리이미드상에 성막시킨 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 박막의 단면전자현미경사진이다. 이 사진에서는 소위 결정립 크기가 매우 작고 무질서 방위를 가진 천이층의 존재가 보이지 않는다. 이는 폴리이미드와 실리콘(100) 기판을 사용했을 경우 기판에 관계없이 비교적 두꺼운 800~1000 Å 정도의 천이층이



Photo 1. TEM micrograph of top surface for Co₇₃Cr₂₇ film.

생성된다는 Futamoto[3]의 결과나 박막이 성장하면서 500 Å 이상에서는 결정립 크기의 큰 증가가 일어난다고 하여 천이층의 두께가 200~400 Å 정도가 된다고 한 Hwang[4]의 결과와는 다르다. 이와 같이 단면사진에서 천이층의 존재가 보이지 않는 것은 짧은 성장시간, 기판수냉 등으로 결정립 성장에 의한 미세한 천이층의 생성억제는 없을 것으로 판단되고, 또한 투과전자현미경으로 관찰되지 않을 정도의 두께는 아니므로 전자현미경 시편 준비상의 문제일 것으로 예측된다.

이 사진에서는 또한 뚜렷한 주상정이 보이며 대부분 주상정은 기판 아래에서 위까지 비교적 직선적으로 자라고 있다. 주상정의 크기는 150~400 Å까지 크기가 다르게 보이며 또한 기판면에 평행한 방향으로 결함의 형태도 많이 보이는데 이것은 Lee[5]가 주장한 쌍정이나 혹은 Uchiyama[6]가 주장한 적층결합일 것으로 생각된다.

Photo 3은 0.2 μm까지 성장시켰을 때의 상부부분의 표면부위의(in-plane) 결정립의 미세조직이다. 전자회절패턴은 다른 방위가 약간 있기는 하지만 매우 강한

(002) 축의 링을 나타내고 있어서 C축 배향성이 비교적 잘됨을 나타낸다. 결정립 크기는 약 200~400 Å 직경으로 단면에서 본 주상정 크기와 비슷하다. 이로부터 이 단계에서 주상정과 결정립 크기는 거의 비슷한 크기의 관계에 있는 것으로 생각된다.

Photo 4는 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층 위에 Co₈₃Cr₁₇층을 0.2

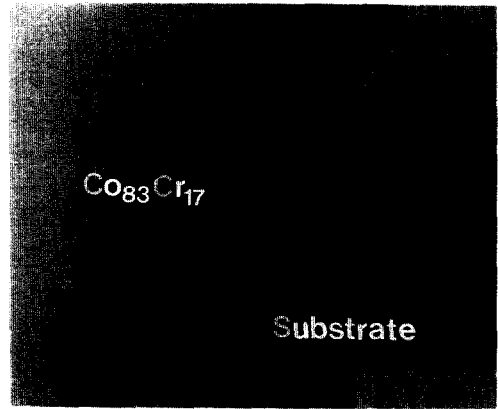


Photo 2. Cross-sectional TEM micrograph of Co₈₃Cr₁₇ film.

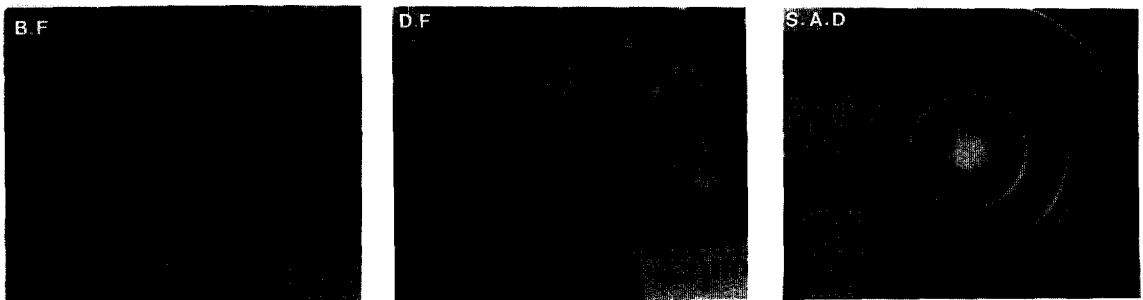


Photo 3. TEM micrograph of top surface for Co₈₃Cr₁₇ film.

μm까지 성장시킨 단면사진이다. 이 단면사진에서 $Co_{73}Cr_{27}$ 층은 500 Å 두께에서 주상정 크기가 일부에서 200~500 Å 정도로 보이며 다른 부분은 약 1000 Å 정도로 크게 보이기도 한다. 그러나 본 연구에서 보인 모든 단면시편에서와 비슷하게 주상정 경계가 뚜렷하지 않았다. 타 연구결과[7, 8]에 의하면 증착의 경우에 기판 가열온도가 낮을 수록 주상정 경계가 뚜렷해진다고 한다.

$Co_{73}Cr_{27}$ 층의 500 Å 두께에서의 결정립 크기는 앞서 Photo 1에서 100~400 Å 정도로 보이며 Photo 1의 암시야(dark field)상에서 보는 것처럼 이들 작은 결정립이 모여서 패치(patch)를 만들고 있는데 그 패치 크기는 300~1000 Å 정도로 크다. 이러한 결과를 보면 앞서의 큰 주상정은 이러한 패치가 아닌가 생각된다.

이러한 씨앗층에 $Co_{83}Cr_{17}$ 층을 성장했을 때 $Co_{83}Cr_{17}$ 층의 주상정 크기는 대부분 씨앗층과 거의 같이 연속적으로 성장한 것으로 보인다. 즉, 씨앗층의 (002)

면의 면간 거리와 $Co_{83}Cr_{17}$ 기록층의 (002)면의 면간 거리가 비슷하기 때문에 씨앗층의 방위를 쫓는 소위 에피택시(epitaxy)형으로 자란 것으로 판단된다. 그러나 완전한 연속성이 있다고 보기는 어려운데 그것은 아마 씨앗층을 만든 후에 $Co_{83}Cr_{17}$ 층을 성장하기 위해서 진공을 깨고 타게트를 바꾸었기 때문에 산화막이 생겨서 일어난 현상으로 생각된다. 이 경우 박막의 성장 중 혼입될 가능성이 있는 가스로는 H_2 , N_2 , O_2 가스와 H_2O 이며 이 중 대기 중의 O_2 가스는 CoO_x 나 $CoCr$ 산화물을 형성하여 필름표면에 상당한 이상성장 입자(module)을 생성시켜 필름의 연속성을 저해하며 산화막층이 두꺼울수록 연속성의 저해정도는 커진다.

그리고 여기서 $Co_{83}Cr_{17}/Co_{73}Cr_{27}$ 상의 계면에 미세한 결정이 없으며 이것은 결국 천이층이 생기지 않았다는 것을 뜻한다. $Co_{83}Cr_{17}$ 층의 주상정은 위치에 따라서 상당히 크기가 다르고 또한 일부의 현미경사진에서는 주상정이 전두계를 통해서 성장해 있는것 같지 않다.

현재 관찰된 주상정의 직경은 500~1000 Å으로 보인다. 이것을 확인하기 위해서 표면부위의 전자현미경사진을 보면 Photo 5에 나타낸 바와 같이 상당히 큰 결정립이 존재함을 알 수 있다. 이 사진에서 입계가 확실하지는 않지만 직경 2000 Å 정도의 큰 입도도 보이고 이보다 작은 400~600 Å 직경의 입도도 보인다.

이로부터 단면사진과 표면부위 사진의 주상정 입도가 비슷함을 알 수 있으며 또 앞서의 결과와 비교해 보면 500 Å 두께의 $Co_{73}Cr_{27}$ 씨앗층을 쓴 경우에 결정립 크기가 안쓴 경우보다 엄청나게 커졌다는 것을 알 수 있다. 이것은 역시 전술한 바와 같이 에피택시 성장 때문에 생기는 현상으로 해석된다.

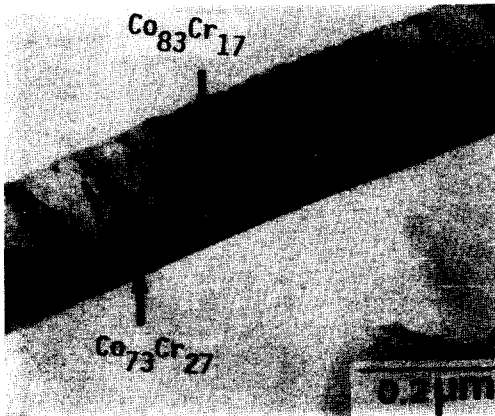


Photo 4. Cross-sectional TEM of $Co_{83}Cr_{17}/Co_{73}Cr_{27}$ film.



Photo 5. TEM micrograph of top surface for $Co_{83}Cr_{17}/Co_{73}Cr_{27}$ film.

한편 퍼말로이 연자성층을 사용한 경우 Co₈₃Cr₁₇/퍼말로이 이중막은 직경 약 400 Å의 퍼말로이층의 주상정 위에 직경 약 600 Å의 Co₈₃Cr₁₇층의 주상정이 서로 에피택시 관계를 가지며 성장하였고, Co₈₃Cr₁₇/퍼말로이/Co₇₃Cr₂₇ 삼중막도 역시 서로 에피택시 관계를 가지고 기록층이 성장하였으며 단지 기록층의 주상정 크기가 약간 더 커보이는(약 500~800 Å) 것을 확인할 수 있었다.

이상에서 Co₇₃Cr₂₇층은 초기에 천이층이 거의 존재하지 않으면서 C축 배향이 잘되나 주상정의 직경이 상당히 크기 때문에 이 위에 다른 층을 성장시킬 때 배향성은 매우 개선되나 주상정 크기가 커지는 단점이 있다는 것을 알았다.

3.2. 보자력기구에 미치는 씨앗층의 영향

현재까지 알려지기는 CoCr 자성층의 제조시 스핀터 조건, 특히 기판가열온도에 따라서 수직방향 보자력이 크게 변하며 이때 주로 Cr의 편석 정도에 따라서 보자력이 크게 바뀌는 것으로 알려져 왔다. 그러나 본 연구에서는 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층의 사용 여부에 따라서 Co₈₃Cr₁₇층을 동일조건에서 성장하여도 수직방향 보자력이 크게 달라진다는 것을 알았다.

Fig. 1은 위의 두 가지 CoCr 박막에서 자화반전기구가 달라지는지를 이해하기 위해서 측정시 인가자장과 시편의 각도의 변화에 따른 보자력 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 single로 표시된 것은 Co₈₃Cr₁₇ 단층막이고 double로 표시된 것은 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층이 있는 Co₈₃Cr₁₇/Co₇₃Cr₂₇막이다.

Co₈₃Cr₁₇ 단층막은 전체 형태로 보아서 S-W 회전(Stoner-Wohlfarth rotation)[9]이 이론적으로 예측한 커브 모양과는 좀 다른 형태를 취하고 있다. 즉, 이것은 약 10° 근처에서 최대치를 보이고 각도가 0°(박막의 수직방향과 인가자장이 일치할 때)에 수렴할 때 보자력이 떨어지는 모양을 나타낸다. 이것은 형태로 보아서 800 Å 두께의 천이층이 많은 CoCr 단층막을 측정된 Byun[10]의 결과와 유사하다. 그들은 이것을 자벽이동에 의한 자화반전기구로 설명했다. 특히 수직방향 근처에서의 급격한 보자력 감소는 S-W 플래너 랜덤(planar random) 앙상블의 회전으로 해석했다.

본 연구결과가 그들과 다른 것은 보자력 감소가 그들이 발표한 만큼 크지 않은 점이다. 본 시편에서 초기 천이층이 있다하더라도 시편두께가 2000 Å 정

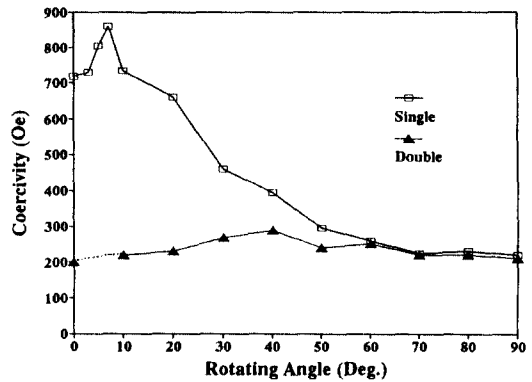


Fig. 1. Dependence of coercivity of Co₈₃Cr₁₇ film and Co₈₃Cr₁₇/Co₇₃Cr₂₇ film on rotating angle.

도로 두꺼울 뿐만 아니라 전술한 바와 같이 C축 배향성도 상당히 좋기 때문에 순수한 자벽이동모델은 아니고 자벽이동모델에서 S-W형의 비일체회전(incoherent rotation) 모델로의 천이과정으로 해석하는 것이 합리적인 것 같다. 자벽이동모델의 경우 시편의 각도가 0°(수직방향)로부터 90°(수평방향)로 증가할 때 보자력은 빠르게 감소하며 S-W형의 비일체회전 모델인 경우에는 90°로 증가할 때 보자력이 천천히 증가하는 모양을 나타낸다. 또 씨앗층을 쓴 경우의 커브는 다자구(multidomain) 특성과 상당히 유사하며 만일 이것이 다자구 특성이라면 앞서 언급한 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층이 연자성층(soft layer)으로 작용하고 있다는 가정을 뒷바침해 준다. 왜냐하면 Co₇₃Cr₂₇층이 Co₈₃Cr₁₇층보다 자기적으로 소프트(soft)해서 이 층에서 자구 반전이 자벽이동이나 비일체회전에 의해서 먼저 일어난다면 Co₈₃Cr₁₇층의 수직보자력이 훨씬 낮아질 수 있다. 이러한 경우는 CoCr/퍼말로이층을 만들면 이 이중막의 보자력이 매우 작게 나타난다는 사실로부터 알 수 있다. 실험에서 500 Å 두께의 Co₇₃Cr₂₇층의 자성을 보면 $M_s = 166$ emu/cc, $H_c(\text{수직}) = 144$ Oe로 상당히 적은 값을 나타냈다. 이러한 관점에서 Co₇₃Cr₂₇ 씨앗층이 자기적으로 소프트한 특성을 나타내기 때문에 Co₈₃Cr₁₇/Co₇₃Cr₂₇ 이중막의 수직보자력이 낮게 나타나는 가능성을 배제할 수 없다. 그러나 확실한 것은 앞으로 더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 단층막과 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 이중막의 주상정 직경을 비교해 보면 씨앗층을 쓰는 경우가 안쓴 경우보다 약 2배 정도 더 컸다. 그리고 이들 두 박막의 보자력의 각도 의존성의 결과는 씨앗층 사용 여부에 따라 보자력의 자화반전기구가 달라졌다.

2. $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{27}$ 박막은 얇은 두께에서도 주상정 결정립이 매우 컸다. 따라서 이를 씨앗층으로 사용할 때 그 위에 형성되는 CoCr막의 C축의 배향성은 개선되거나 결정립 크기가 에피택시 성장관계 때문에 커졌다.

참고문헌

1. S. Iwasaki and K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-14**, 847 (1978).
2. 本多辛雄, 二本正昭, 吉田和税, 上板保太郎, 城石芳博, 柿林博司, 電子通信學會論文集, **J69-C**, 85 (1986).
3. M. Futamoto, Y. Honda, H. Kahibayashi and K. Yoshida, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, L460 (1985).
4. C. Hwang, D. E. Laughlin, P. V. Mitohell, A. Layadi, K. R. Mountfield, J. E. Snyder and J. O. Artman, *J. Magn. Mat.* **54**, 1676 (1986).
5. J. W. Lee, B. G. Demczyk, K. R. Mountfield and D. E. Laughlin, 31st annual MMM conference, Baltimore, MD, USA, Nov. (1986).
6. Y. Uchiyama, Intermag '87 Conference Digest AA-09, Tokyo, Japan, April (1987).
7. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 3509 (1986).
8. O. A. Glocker, W. E. Yetter and J. S. Gau, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-22**, 331 (1986).
9. E. C. Stoner, F. R. S and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **240**, 599 (1948).
10. C. Byun, J. M. Sivertsen and J. H. Judy, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-22**, 1155 (1986).