

Co-22%Cr 자성합금박막에서 박막두께에 따른 자기미세구조 변화

송 오 성

서울시립대학교 재료공학과

The change of magnetic microstructure with Co-22%Cr film thicknesses

O. S. Song

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

Abstract

We investigated compositional separation of Co-22%Cr magnetic alloy thin films with varying film thicknesses. Saturation magnetization and magnetic microstructures were investigated using vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning probe microscope (SPM), respectively. Saturation magnetization was as large as 700 emu/cc for films below 50 nm-thick, and changed to 430 emu/cc for the ones above 2000 nm-thick. This may be due to increment of molar volume of Cr-enriched phase as film thickness increases. The surface grain size in AFM (atomic force microscope) measurement becomes larger as film thickness increases. The MFM (magnetic force microscope) reveals that magnetic microstructure is changed from the fine spherical domains to the maze type domains as film thickness increases. We conclude that employing thickness of Co-22%Cr films below 50 nm is favorable for high density recording in order to enhance perpendicular saturation magnetization and SNR (signal to noise ratio).

1. 서 론

Co-Cr합금박막은 수직기록이 가능한 차세대 고밀도용 자기기록매체 재료이다. 특히 Co-22%Cr 합금박막은 수직보자력 (perpendicular coercivi-

ty)이 2000 Oe 이상으로 크고, 강자성체인 Co로부터 기록에 충분한 포화자기력을 얻을 수 있으므로, 마그네틱 도메인을 수직하게 배열시켜 데이터를 기록할 경우 기존의 박막상에 평행하게 기록할 때보다 더욱 고밀도 기록이 가능하다.

특히 특정한 스퍼터링 공정조건으로 제조된 Co-Cr 합금박막에서 결정립내에 매우 미세한 Co-과잉상(강자성상)과 Cr-과잉상(비자성상)으로 분리되는 조성적상분리 현상이 보고되어왔다.¹⁻⁴⁾ Co-Cr 수직자기기록 매체는 일반적으로 알루미늄이나 유리 기판에 스퍼터링법으로 자성을 가진 합금박막을 물리적으로 증착시켜 제조된다. 따라서 최종적으로 완성된 자성박막의 조성적상분리 발생도 스퍼터링의 기압, 기판온도, 분위기, 타겟조성등 여러 공정조건에 영향받게 된다. Maeda 등¹⁾은 스퍼터링시의 기판온도가 150~400°C, Cr의 조성이 5~30%의 합금박막 스퍼터링 공정조건에서 완성된 자성박막의 결정립내에 미세한 조성적상분리가 발생함을 보고하였다. 이러한 조성적상분리는 벌크 Co-22%Cr합금의 용융 응고시에는 발생하지 않는 흥미로운 현상으로서, 기존에 잘 알려진 결정립계에서의 석출현상이 아닌 결정립의 각각의 내부에서 강자성체와 상자성체로의 미세한 상분리 현상을 의미한다. 이러한 미세상은 공정조건을 조절하여 발생시키고 나노크기의 미세한 강자성체상에 선택적으로 자기기록을 하면 엄청난 고밀도 기록을 가능하게 할 수 있으므로 큰 기술적 잠재력을 가진다. Meada 등⁵⁾은 Co-20%Cr-2%Ta 합금박막에 대하여 박막두께가 얇아짐에 따라 조성적상분리 현상이 증가하여 포화자화가 증가함을 보고하였다. 따라서 Co-22%Cr합금의 박막두께에 따른 조성적상분리의 현상과 이것이 자기적 성질에 미치는 영향도 수직자기기록을 위해 중요하다. 본 연구는 Co-22%Cr 합금박막을 스퍼터링법으로 제조하고 기판온도를 200°C로 유지시켜 조성적상분리 현상을 동일한 공정조건으로 발생시킨 합금박막의 두께를 변화시키면서, 포화자화의 변화와 표면결정립의 크기 및 자구패턴의 변화를 진동자력계와 scanning probe microscope (SPM)으로 조사하여 보았다.

2. 실험방법

ANNELVA 사의 r.f. magnetron sputter를 사용하여 2mTorr/ 80 W power 의 스퍼터링 조건으로 Co-22%Cr 타겟을 스퍼터링하여 폴리이미드 (polyimide) 기판에 여러가지 두께의 Co-22%Cr 박막을 성막하였다. 기판의 온도를 200°C로 유지하여 각각의 주어진 두께의 시편에서 조성적상분리가 발생하도록 유도하였다. 이때, 박막의 두께가 10, 50, 300, 800, 2000, 20000nm가 되도록 스퍼터링 시간으로 조절하고 각 조건에서의 두께를 Dektek사의 두께탐침기 (thickness profilometer)로 검증하였다. 각 두께의 시편들의 포화자화를 진동자력계를 이용하여 측정하였다.

완성된 시편의 조성적상분리 현상의 확인을 위해 투과전자현미경으로 확인하여 보았다. Co와 Cr의 원자산란인자는 큰 차이가 없기 때문에 상간의 명암차가 작아서 투과전자현미경으로 직접적인 상분리를 확인하기 어렵다. 제조된 시편을 투과전자현미경으로 관찰하기 위해 3×3mm의 정사각형으로 자르고 유기용제 (hydrazine monohydrate)를 써서 폴리이미드기판 만을 선택적으로 제거하였다. 기판과 분리되어 남은 얇은 Co-22%Cr 박막을 세척 건조시키고 이를 황산을 포함한 아쿠아리자아 (aqua-regia) 희석용액에 담가 에칭시켰다. 조성적상분리가 발생하면 Co-과잉상 (강자성상)과 Cr-과잉상 (상자성상)으로 분리되는데 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 서로 아쿠아리자아 부식액에 대한 부식속도가 상대적으로 차이가 있으므로 (Co-과잉상이 부식이 더 빠르게 진행된다) 이들의 상간 단차로부터 조성적상분리를 확인할 수 있다. 조성적상분리가 발생하지 않은 시편은 균일한 부식속도를 가지므로 결정립계를 제외하고는 결정립내에서는 균일한 이미지를 보이게 되므로 결정립내를 관찰하면 완성된 시편에서의 조성적상분리의 발생유무를 쉽게 확인할 수 있다.

Fig. 1의 이미지는 500nm 두께의 Co-22%Cr합

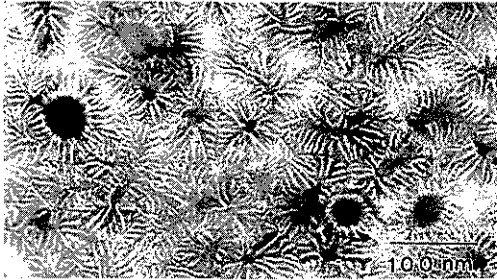


Fig. 1 A TEM micrograph of 500nm-thick $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22}$ alloy film.

금을 기판온도 200°C 로 유지시켜 조성적상분리를 일으키고 투과전자현미경의 명시야 모드로 관찰한 결과이다. 조성적상분리가 발생하여 Co-과잉상이 상대적으로 많이 부식되어 Co-과잉상은 밝게 나타나고, Cr-과잉상은 어둡게 표현되어 나타나서 국화꽃의 꽃잎과 같은 흰색부분이 Co-과잉상으로 강자성체상임을 알 수 있다. 이들 강자성체상은 폭 10nm, 길이 100nm의 1개의 미세 도메인으로 상자성체인 Cr-과잉상에 의해 서로 고립된 형상으로 고밀도 기록에 이상적인 구조를 가지고 있다. 한편 결정립이 큰 부분에는 중심부에 Cr-과잉상이 구형으로 발달한 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 이러한 투과전자현미경 관찰을 이용하여 상기의 스퍼터링 공정 조건에서 조성적상분리가 발생하였음을 확인하였다.

한편, 자기미세구조의 조사를 위해, 두께가 50, 100, 2000nm의 시편을 같은 스퍼터링 공정조건으로 준비한 후 이때의 결정학적, 자기적 미세구조를 외부자장이 없는 상태에서 SPM의 AFM (atomic force microscope)과 MFM (magnetic force microscope) 모드를 이용하여 확인하였다.

3. 실험결과와 검토

3.1 포화자화의 두께에 따른 변화

Fig. 2에 진동자력계에 의해 측정된 각 박막두께에서의 포화자화를 나타내었다. 2000nm 이상의

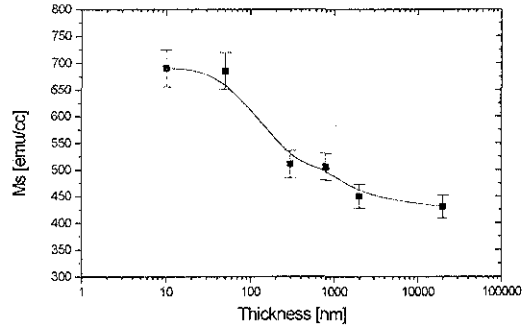


Fig. 2 Saturation magnetization with films thicknesses in $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22}$ alloy films.

박막두께에서는 430emu/cc의 평균 포화자화를 갖지만 두께가 감소할수록 포화자화가 증가하다가 50nm 이상부터는 약 700emu/cc의 포화자화를 보였다. 이는 약 186%의 포화자화 증가가 두께가 얇아짐에 따라 가능함을 의미한다.

이러한 변화를 설명하기 위해서 Fig. 1의 500nm 두께의 Co-22%Cr 합금의 결정학적인 투과전자현미경 결과를 고려하였다.²⁾ Fig. 1의 500nm 두께의 합금박막은 매우 미세한 결정립과 조대한 결정립의 혼합상으로 나타났기 때문에 일반적으로 미세한 초기결정립으로부터 주상정으로 발달해 가는 혼합구조의 수직박막형상을 갖는 것으로 예상된다.

일반적인 박막의 성장에서는 Fig. 3에 나타낸 바와같이 초기에 매우 미세한 등축상의 조직이 성장하다가 특정 결정립의 조대화가 발달하기 시작하는 혼합조직이 발달하고, 특정한 방향성을 가진 조대한 주상정조직이 발달하는 것으로 알려져 있

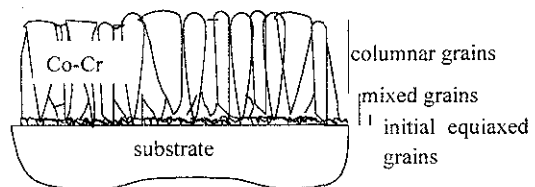


Fig. 3 Illustration of microstructure with film thickness

다.^{6,7)} 따라서 Fig. 2의 두께에 따른 포화자화변화 결과는, 두께가 얇은 미세등축조직(결정립크기 50nm이하)에서는 결정립 중심부의 Cr-과잉상이 없고 결정립 전체에서 약 50%씩의 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 발달하여 순수 Co의 포화자화의 50% 정도의 값을 보인 것으로 추정된다. 이후 혼합조직(박막두께 50~2000nm)에서는 두께가 커질수록 임의의 결정립크기 이상에서 발달한 결정립내 중심부의 Cr-과잉상이 상대적 포화자화를 점점 감소시켜 두께가 커질수록 포화자화를 감소시키는 결과를 보이는 것으로 판단된다. 이후 두께가 더욱 두꺼워져서 대부분의 결정립이 2000nm 이상이 되면 결정립내 중심부의 Cr-과잉상의 발달이 현저해 지면서 평균 430emu/cc 정도의 포화자화를 갖는 것으로 추정된다.

따라서 Co-22%Cr 합금박막의 포화자화가 박막 두께에 따른 의존성은 조성적상분리 현상이 결정립의 크기에 따라 중심부의 Cr-과잉상을 발달시키는 정도에 따라 변화하는 것으로 추정되며, 고밀도 자기기록을 위해서 포화자화를 증가시키려면, Fig. 1에 나타난 바와 같이 조대한 결정립내 중심부의 Cr-과잉상을 제거하여 Co-과잉상과 Cr-과잉상의 분율이 각각 50%정도가 되게 하면 최대포화자화를 얻을 수 있다고 예상된다. 실제적으로 수직자기기록매체로 사용하기 위해 큰 포화자화를 얻기 위한 결정립 내부 중심부 Cr-과잉상의 발달 억제를 위해서는 되도록 결정립이 작도록, 즉 50 nm이하로 자성합금박막을 성장하는 것이 유리하다고 판단된다.

3.2 SPM을 이용한 두께에 따른 결정립의 크기와 마그네틱 도메인의 관찰

Fig. 4~6에 두께가 50, 100, 2000nm인 경우, SPM을 이용하여 관찰한 Co-22%Cr 합금박막의 미세구조를 나타내었다. 각 그림의 왼쪽에는 SPM의 AFM (atomic force microscope) 모드로 측정된 표면결정립의 미세구조를 나타내고 오른쪽에는

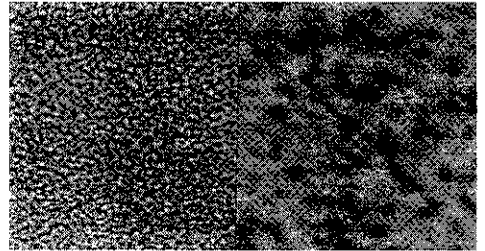


Fig. 4 SPM images of 50nm thick-Co₇₈Cr₂₂ alloy film. (a) AFM (b) MFM

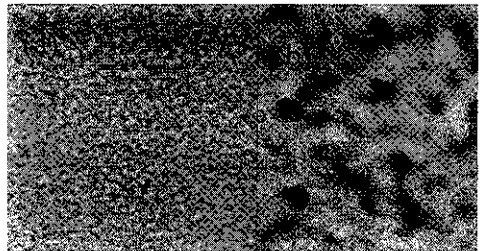


Fig. 5 SPM images of 100nm thick-Co₇₈Cr₂₂ alloy film. (a) AFM (b) MFM

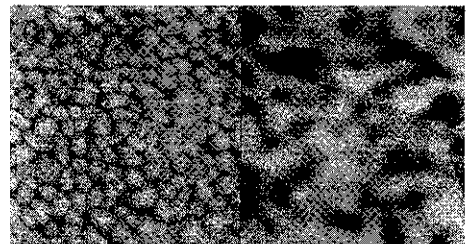


Fig. 6 SPM images of 2000nm thick-Co₇₈Cr₂₂ alloy film. (a) AFM (b) MFM

외부 자기장 없이 성막 후 MFM (magnetic force microscope) 모드로 측정된 자구패턴의 이미지를 각각 나타내었다. 각 이미지는 가로, 세로 1 μ m까지 측정된 결과이다.

또한 Table 1은 Fig. 4~6의 MFM실험에서 측정된 이미지로부터 결정된 평균결정립크기와 평균 자구패턴의 크기를 박막두께에 따라 나타내었다.

표면결정립면에서 보면, Fig. 4~6 (a)에서 보이는 바와 같이 100nm 정도의 결정립은 미세한

Table 1 Average grain and magnetic domain size with film thickness

film thickness [nm]	average grain [nm]	average magnetic domain [nm]
50	71	140 (spheroid)
100	91	200 (mixed)
2000	143	500 (maze type)

등축의 결정립을 보이고 있고, 평균결정립이 박막 두께에 따라 커져서 두께 2000nm가 되면 143nm 정도의 결정립으로 완전한 등축상으로 성장함을 알 수 있다. 두께 약 100nm와 2000nm 사이의 시편에서는 주상정의 혼합형 미세구조가 예상된다.

자구패턴면에서 보면 박막두께가 얇을수록 평균 자구의 크기가 작은 구형으로 존재하다가 평균 도메인의 크기가 성장하며 미로형으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 박막두께가 커지면서 미로형으로 변환되면 자성체주변의 도메인끼리의 교환작용에 의해서 자구벽이 이동하여야 하므로, 얇은 경우에서 보이는 자기벡터의 회전만으로 기록이 가능한 미세구형 자구에 비해서 신호대노이즈 (signal to noise ratio)의 감소를 유발하여 고밀도기록에 불리할 것으로 예상된다. 따라서 자구패턴을 고려하면, 약 50nm 이하의 박막을 채용하는 것이 노이즈를 저감시킬 수 있어 유리하다고 판단된다.

4. 결 론

조성적상분리가 발생한 Co-22%Cr 자성합금박막에서 박막두께에 따라 변화하는 수직포화자화와 자구패턴을 조사하였다.

포화자화는 박막두께가 두꺼워짐에 따라 50%정도 감소하는데 이는 결정립이 커지면서 결정립 중심부의 Cr-과잉상(상자성상)이 발달하고 상대적으로 Co-과잉상(강자성상)의 부피분율이 작아지

기 때문이라고 판단된다.

자성박막의 두께가 증가함에 따라 자구패턴의 모습도 미세 구형에서 미로형으로 발달하므로 스핀벡터의 변환이 쉽게 일어나는 미세자기구조를 위해서도 박막의 결정조직이 미세등축조직을 갖도록 얇은 두께를 채택하는 것이 유리하다고 판단된다.

두께가 얇을수록 Co-과잉상의 상대부피분율이 증가하고 자구패턴도 미세구형이 되므로 수직고밀도 자기기록을 위해서는 50nm이하의 얇은 Co-22%Cr 합금박막을 채택하는 것이 유리하다고 예상된다.

후 기

이 논문은 서울시립대학교의 1998년도 첨단연구용 장비도입지원사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Maeda and M. Asahi : J. Appl. Phys., 61 (1987) 1972
2. Y. Maeda and K. Takhashi : J. Appl. Phys., 68 (1990) 4751
3. K. Takei and T. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1125
4. K. Hono, S. S. Babu, Y. Maeda, N. Hasegawa, and T. Sakurai : Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2504
5. D. J. Rogers, Y. Meda and K. Takei : IEEE Trans. on Mag., 30(6) (1994) 3972
6. C. V. Thompson : Annu. Rev. Mater. Sci., 20 (1990) 245
7. M. Ohring : The Material Science of Thin Films, Academic Press, New York, (1992) 227