

CoCr(Mo) 박막의 자기적 특성 및 미세구조에 미치는 Si 하지층의 영향

이호섭 · 남인탁

강원대학교 공과대학 신소재공학과
강원도 춘천시 효자2동 192-1, 200-701

(1999년 7월 6일 받음, 1999년 9월 20일 최종수정본 받음)

DC/RF magnetron sputtering system을 이용하여 CoCr 박막 및 CoCrMo 박막의 Si 하지층의 도입에 따른 자기적 특성 및 미세구조의 변화에 대해 살펴보았다. 박막의 자기적 특성을 VSM을 통하여 측정된 결과, 고온에서 증착된 CoCrMo/Si 박막의 경우가 CoCr/Si 박막과는 달리 Si 하지층의 두께가 증가할수록 수직보자력값이 증가하는 것을 알 수 있었으며 AFM과 SEM을 이용한 surface morphology의 변화를 통하여 결정립 미세화와 균일화가 수직보자력을 증진시킴을 알 수 있었다. 또한, 박막의 결정배향성 및 미세구조를 XRD와 SEM을 통하여 관찰한 결과, CoCrMo/Si 박막의 (0002) 우선 배향성이 CoCr/Si 박막의 (0002) 우선 배향성보다 상당히 크게 증진된 것을 볼 수 있었으며, SEM의 단면 측정을 통하여 CoCrMo/Si 박막과 CoCr/Si 박막의 기판 표면에서 성장하는 columnar 구조의 발달을 잘 관찰할 수 있었다.

I. 서 론

21C 정보의 홍수 속에서 수많은 정보를 단기간 내에 저장하고 서로 교류하기 위하여 여러 가지의 기록 방식에 의한 기록 매체를 주위에서 많이 접할 수 있는데, 그 중에서 가장 널리 쓰이고 있는 것이 컴퓨터용 보조기억장치인 하드디스크 드라이브(HDD)이다. 이러한 컴퓨터용 하드디스크 드라이브는 대형 컴퓨터에서부터 work station, desk top, lap top 및 palm top 컴퓨터에 이르기까지 모든 컴퓨터에 중요한 주변기기의 하나인 외부기록 장치로 쓰이고 있다. 반도체 산업과 함께 전자 산업의 근간을 이루고 있는 박막화 기술 중에서 자성재료의 박막화 기술은 정보 기록매체의 대용량화, 고밀도화와 더불어 급속한 속도로 성장하고 있다. 박막자성재료는 주로 증착이나 sputtering 방법에 의해 제조되어 지는데, 특히 sputtering한 하드디스크는 컴퓨터의 일반적인 보급과 함께 보조 기억장치로서 각광을 받고 있다. 이미 상업화되어 널리 쓰이고 있는 hard disk, floppy diskette, audio, video tape 및 back-up용 tape 등의 자기기록방식은 기록된 자화벡터가 기판(substrate)에 수평한 수평자기기록방식(longitudinal magnetic recording mode)을 채택하고 있는데, 기록밀도를 향상시키기 위해 단위 비트의 길이를 짧게 할 경우 수평반전(longitudinal reversal)에 의하여 자화된 천이영역(transition region)에 있어서 자화 벡터 상호간의 자기 감자작용(demagnetizing field)이 커지게 되어 자기벡터가

매체 내에 묻히게 된다. 이렇게 되면 헤드에서 재생을 가 능케 하는 누설자계가 없어 재생이 불가능하게 되는 문제 점이 있다[1, 2]. 이러한 결점을 해결하기 위해 보자력을 크게 하거나, 고기록 밀도를 달성하기 위해 매체의 두께를 줄여야 하는데 매체의 두께가 줄어들면 기록 자구의 체적을 감소시켜 상온에서도 기록자구의 소멸을 일으키는 superparamagnetic 효과가 발생하게 된다.

이러한 수평자기기록방식의 결점을 해결하기 위해서 연구된 것이 수직자기기록방식(perpendicular magnetic recording mode)이며, 1975년경 일본의 동북대학 전기통신연구소에서 Iwasaki를 중심으로 연구되었다[3, 4]. 수직 자기기록재료로서 지금까지 발표된 것으로는 sputter방법이나 진공증착법에 의한 Co-Cr 박막을 비롯한 Co 또는 Fe 합금박막, 무전해도금법에 의한 Co-Ni-P-X계 Co 합금 박막 등이 있으며, 이 중 Co-Cr 박막은 수직자기기록방식이 제안된 초기에 Iwasaki 등에 의해 개발된 것으로 sputtering방법이나 진공증착법으로 제작되며 수직자기기록의 특성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.

본 연구는 sputtering 방법으로 제작된 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{18}/\text{Si}$ 및 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_2/\text{Si}$ 박막의 수직 자기 특성에 대하여 연구하였고, Si를 하지층으로 한 CoCr 박막의 c-axis dispersion이 Ti, Ge과 비슷하게 작은 값을 나타낸다고 보고되고 있으며 amorphous-like Ge에 의한 CoCr 박막의 c-axis orientation을 향상시킨다고 보고되고 있어 Si는 같은 4족 원소인 Ge과 같은 효과를 기대할 수 있다. 이러한 Si의

효과는 CoCr 박막의 초기 핵생성 단계에서 초기층 두께의 감소를 기대할 수 있다. 또한 본 연구자는 CoCr 합금 박막에 Mo를 첨가함으로써 수직보자력과 내식성을 향상시킨다고 보고하였다[13, 14]. 따라서 Si을 하지층으로 사용하는 것은 Ge의 효과와 같은 amorphous-like 층을 제공해 줌으로써 그 위에 성장하는 CoCrMo의 c-축 배향성을 향상시켜 보자력을 증가시킬 것으로 판단되어 기존 수직자기매체에서 하지층(underlayer)으로 사용되었던 Ge[8], Ti[5, 12], CoO[6] 대신에 Si을 사용하여 비교 분석을 하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 DC magnetron sputtering system을 이용하여 CoCr(Mo)/Si 박막을 제조하였다. 증착전의 반응실 진공도는 2.0×10^{-6} Torr 이하였으며, 기판은 corning glass(#2865)를 사용하였다. 자성층과 비자성층의 두께비 조절은 substrate 위에 설치된 sub shutter를 사용하였다. 두께측정은 축침식 방법을 이용한 Detak IID(오차범위 30 Å)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 하지층 target은 직경이 4 inch이고 두께가 0.25 inch인 pure Si(99.999 at.%)이 사용되었으며, 자성층 target은 직경이 하지층과 동일하며 두께가 0.25 inch인 $Co_{82}Cr_{18}$ (99.99 at.%) alloy 및 $Co_{82}Cr_{16}Mo_2$ (99.99 at.%) alloy를 사용하였다. 본 실험에서는 sputtering process 중 plasma 형성을 위한 working gas로서 고순도의 Ar(99.999 at.%)이 사용되었으며, 이 때 반응실내로 유입되는 Ar의 양은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다. 증착이 끝난 후 박막과 내부의 표면을 보호하기 위하여 N_2 gas를 흘려주었다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1는 각기 다른 온도에서 증착된 CoCr 박막의 Si 하지층의 도입에 따른 수직보자력값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 상온에서 증착된 CoCr 박막에 있어서 Si 하지층의 도입은 수직보자력값에 커다란 영향을 미치지 못하였으며, 고온에서 증착된 CoCr 박막의 경우에 Si 하지층의 도입에 따라 수직보자력값이 크게 감소함을 볼 수 있다. Fig. 2는 기판온도 200 °C에서 증착된 CoCr 박막의 Si 하지층의 두께에 따른 AFM image를 나타낸 것으로서 Si 하지층의 두께가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 입자의 크기가 증가할수록

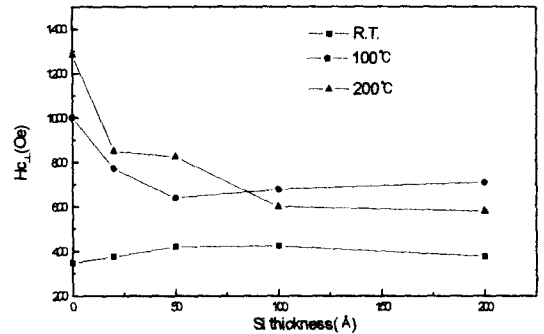


Fig. 1. Perpendicular coercivity of 3000 Å CoCr films with Si underlayer thickness at various substrate temperature.

grain boundary의 양이 감소되어 wall motion에 대한 pinning sites의 수를 감소시킴으로써 보자력이 감소한 것으로 생각된다.

따라서, 고온에서의 Si 하지층의 도입에 따른 CoCr 박막의 수직보자력을 개선하기 위하여 Mo가 2 at. % 함유된 CoCrMo alloy target을 사용하여 CoCr/Si 박막과 동일한 두께, 온도 조건하에서 실험을 행하였다. Fig. 3은 고온(100, 200 °C)에서 증착된 CoCr 박막 및 CoCrMo 박막의 Si 하지층의 도입에 따른 수직보자력값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 고온에서 증착된 CoCrMo 박막의 경우에 Si 하지층의 도입에 따라 수직보자력값이 증가하는 것을 볼 수 있다. Co나 Cr 보다 원자반경이 큰 Ta이 첨가된 CoCrM의 3원계 합금을 사용하여 높은 기판온도에서 증착할 경우 column boundaries에서 segregation되는 Ta 보다는 grains안에서 발견되는 Ta의 양이 많아 수직보자력이 증가한다고 보고하고 있다[7]. 따라서 Ta과 같은 bcc 구조를 지니며 Co나 Cr 보다 원자반지름이 큰 Mo가 첨가된 삼원계 합금을 사용하였을 경우에도 CoCr의 이원계 합금에 비하여 큰 수직보자력을 나타낸 것으로 생각된다. CoCr 박막에서의 보자력 값은 결정 입자의 크기, 결정 배향성, 천이층의 두께 등에 영향을 받는다. 따라서 Mo 첨가에 따른 보자력의 증가원인을 조사하였다. CoCrMo 박막의 입자크기의 변화를 살펴보기 위하여 SEM으로 표면을 관찰하여 보았다. Fig. 4는 기판온도 200 °C에서 증착된 CoCrMo 박막에 대해 underlayer가 없는 경우와 200 Å Si underlayer의 surface morphology를 나타낸 것으로서 (b)의 경우가 (a)의 경우보다 입자가 다소 미세한 것을 볼 수 있다. 또한, Fig. 5에서 보는 것과 같이 Co(0002)면의 결정배향성의 증가가 수직보자력의 증가에 기여한 것으로 판단된다.

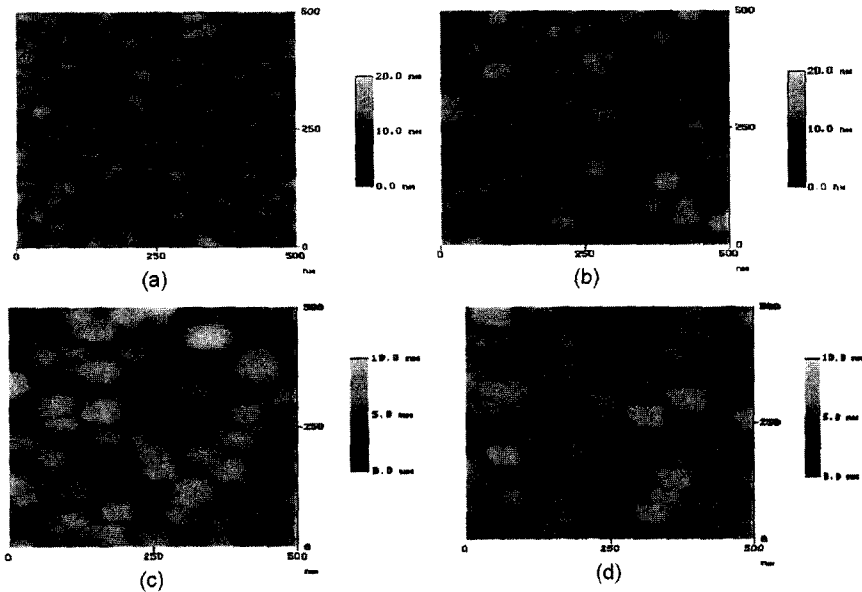


Fig. 2. AFM image of 3000 Å CoCr thin films with Si layer thickness deposited on 200 °C substrate temperature. (a) CoCr (b) CoCr/20ÅSi (c) CoCr/100ÅSi (d) CoCr/200ÅSi

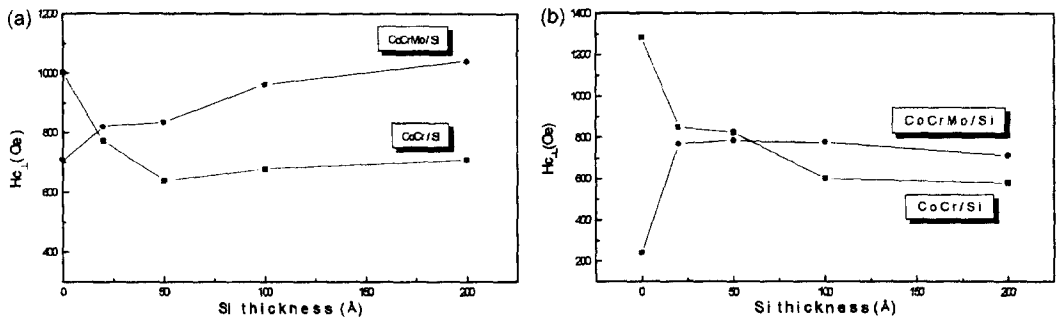


Fig. 3. Change of perpendicular coercivity of 3000 Å CoCr and 3000 Å CoCrMo thin films with Si underlayer thickness at substrate temperature (a) 100 °C, (b) 200 °C.

Fig. 5는 각각 100 °C와 200 °C에서 증착된 CoCr 박막의 Si 하지층의 도입에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보면, underlayer가 없을 경우 (0002) peak가 거의 나타나지 않은 반면에 Si 하지층이 도입됨에 따라 (0002) 우선 배향성이 잘 발달함을 볼 수 있다. 일반적으로 CoCr alloy가 기판상에 증착될때 CoCr crystal의 핵생성이 일어난다. 이러한 핵생성 단계에서 c-축 우선성장배향을 갖는 CoCr crystallites의 수가 증가할수록 주상조직(columnar structure)이 잘 발달하는 것이다. Futamoto[8]에 의하면 CoCr alloy가 amorphous-like 구조를 지닌 Ge 층위에 증착될때, 대부분의 CoCr 입자들은 c-축 성장 방향을 갖는 pillar-like 형태를 갖는다고 보고하고 있다.

이것은 Ge 층위에 핵생성하는 대부분의 CoCr 입자들은 기판면에 수직한 c-축 배향을 갖는것을 의미한다.

Amorphous substrates는 CoCr crystals이 비교적 자유롭게 핵생성할 수 있는 “neutral”한 표면 조건을 제공하며, 최초밀면인 (0002)면은 계면에너지가 최소가 되기 때문에 기판면에 평면으로 성장하려는 경향을 보인다. 그러나 거의 모든 CoCr crystals이 이와같은 방식으로 핵생성하는 것은 아니고 c-축 우선배향을 갖는 핵생성을 도모하기위해 다른 부가적인 것이 요구된다. 만약 amorphous-like 구조를 갖는 층내에 hcp (0002) 원자배열과 잘 일치하는 어떤 원자배열이 있다면 CoCr crystals은 기판면에 평행한 기저면을 가지고 더욱 더 잘 핵생성할 것이다. 즉, 이러한 미세

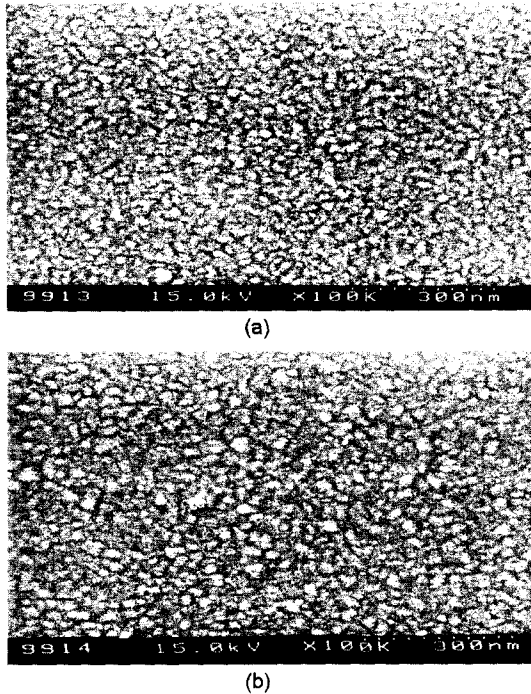


Fig. 4. Surface morphological SEM micrographs of 3000 Å CoCrMo and 3000 Å CoCrMo/ 200 Å Si film at substrate temperature 200 °C. (a) CoCrMo, (b) CoCrMo/200Å Si.

한 원자배열은 기판 표면에 평행한 (0002)면을 갖는 CoCr crystals의 우선적인 핵생성을 유도할 것이다. 이렇게 핵생성하는 CoCr crystal의 크기가 약 200 Å이하이기 때문에 이러한 결정들의 핵생성은 amorphous-like Si 표면내에 분포된 매우 작은 부분에 의해서도 영향을 받는다. a-like Si 표면내에 분포된 short range order 혹은 미세결정들은 c-축 배향된 CoCr 결정들이 핵생성하기에 좋은 것으로 간주된다. 이때 c-축으로 배향된 CoCr 결정들의 핵생성을 촉진하는 Si 표면층내에 존재할 수 있는 원자배열은 Si (111)과 (220) 배열이다. 이 면들은 에너지적으로 매우 안정하며 hexagonal-like network를 형성한다. 이상과 같이 a-like Si는 Si underlayer 위에서 c-축으로 배향된 CoCr 결정들이 국부적으로나마 쉽게 핵생성하여 epitaxial growth를 유도함으로써 hcp (0002) 우선배향을 촉진시키게 된다. Fig. 6은 기판온도 200 °C에서 Si 하지층의 도입여부에 따른 CoCr 박막의 결정성장을 확인하기 위해 cross-sectional SEM으로 측정해 본 것이다. 그림에서 보듯이, (b)의 경우 columnar structure를 확연히 구별할 수 있다.

Fig. 7은 기판온도 100 °C에서 증착된 CoCr 박막 및 CoCrMo 박막의 Si 하지층의 도입에 따른 XRD pattern을

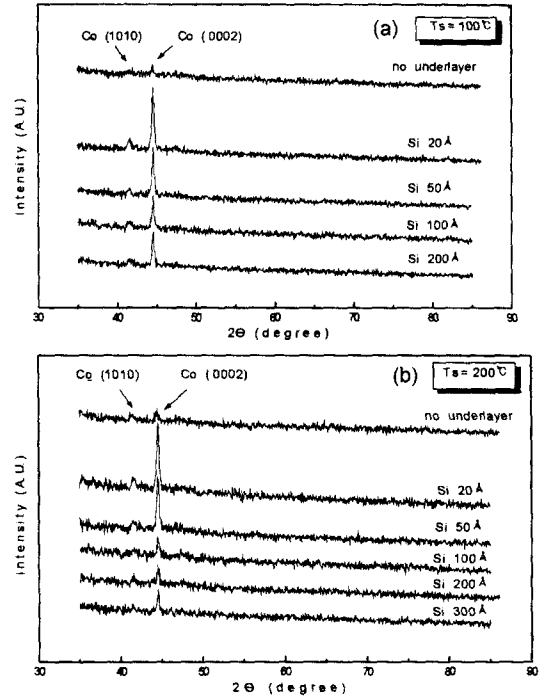


Fig. 5. XRD patterns of 3000 Å CoCr/Si/Glass as a function of various underlayer thickness at 100, 200 °C. (a) 100 °C, (b) 200 °C.

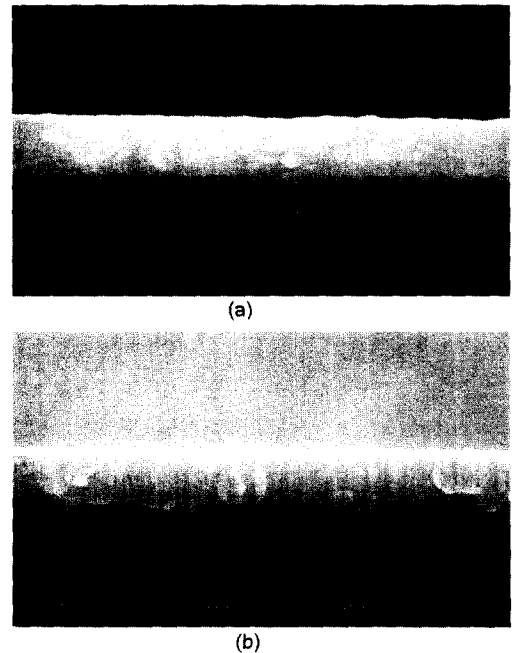


Fig. 6. Cross sectional SEM micrographs of 3000 Å CoCr and CoCr/50Å Si film deposited on substrate temperature 200 °C. (a) CoCr, (b) CoCr/50Å Si.

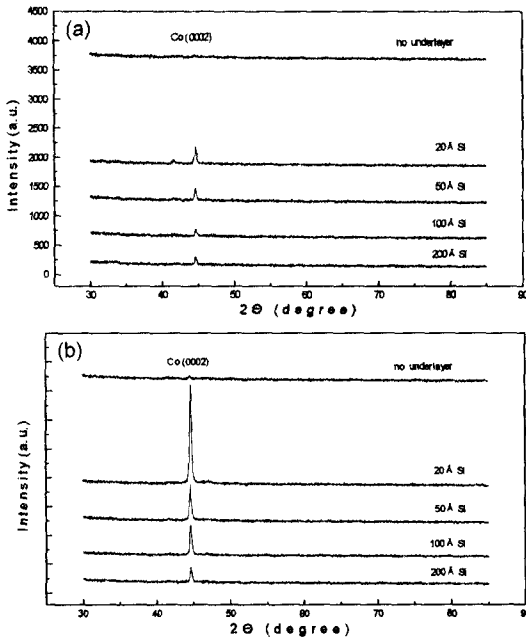


Fig. 7. XRD patterns of CoCr and CoCrMo thin films as a function of various underlayer thickness at substrate temperature 100 °C. (a) CoCr, (b) CoCrMo.

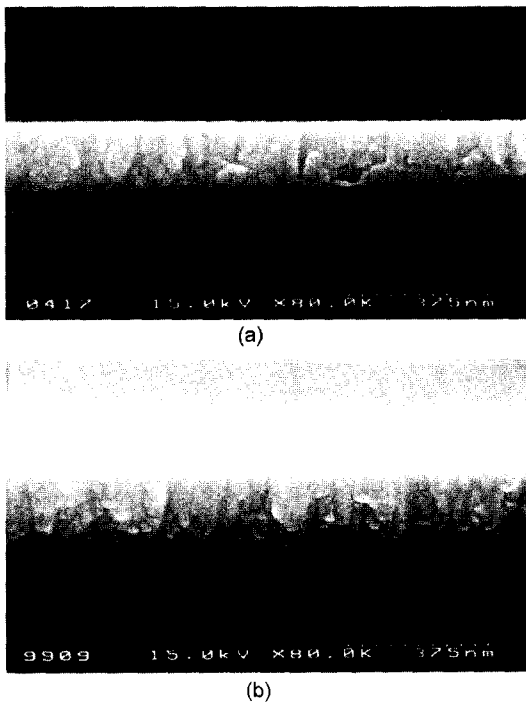


Fig. 8. Cross sectional SEM micrographs of 3000 Å CoCr and CoCrMo film with 20 Å Si underlayer at substrate temperature 100 °C. (a) CoCr/20Å Si, (b) CoCrMo/20Å Si.

비교하여 나타낸 것이다. 2at.% Mo가 함유된 CoCrMo 박막의 경우, CoCr/Si 박막에서와 같은 비슷한 형상을 가지면서 (0002) 우선 배향성이 상당히 증가된 것을 볼 수 있다. 이렇게 c-축 배향성이 크게 증가한 이유는, 결정구조학적으로 Mo는 Cr과 똑같은 결정구조인 bcc 구조를 갖는다. Cr과 Mo는 넓은 농도 범위에 걸쳐서 제2상(second phase)나 compound를 형성하지 않고 완전히 혼화될 수가 있다. 또한, CrMo 합금의 구조는 결정구조학적으로 일반적인 규칙을 따르지 않기 때문에 용질 원자인 Mo의 첨가는 Cr의 bcc 구조를 변화시키지 않는다[9-11]. 따라서, 이러한 Mo의 첨가로 CoCrMo/Si 박막의 수직자기 이방성은 CoCr/Si 박막보다 더욱더 향상됨을 확인 할 수가 있었다. Fig. 8은 기판온도 100 °C에서 20 Å 두께의 Si 하층에 증착된 CoCr 박막 및 CoCrMo 박막의 cross-sectional SEM 사진으로서 (a)의 CoCr/20Å Si 박막에 비해 (b)의 CoCrMo/20Å Si 박막의 경우가 육방정 구조를 갖는 columnar structure의 성장이 연속적이며 잘 발달되었음을 보여주고 있다.

Fig. 9와 Fig. 10은 기판온도 200 °C에서 증착된 CoCr 박막 및 CoCrMo 박막의 Si하층의 도입에 따른 XRD

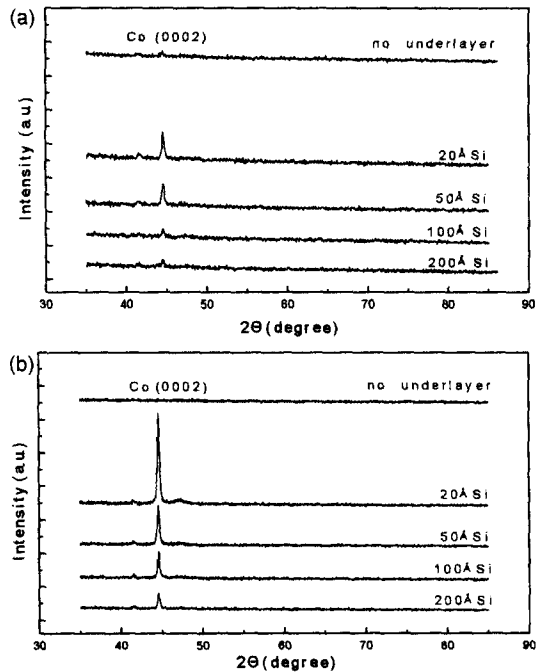


Fig. 9. XRD patterns of CoCr and CoCrMo thin films as a function of various underlayer thickness at substrate temperature 200 °C. (a) CoCr, (b) CoCrMo.

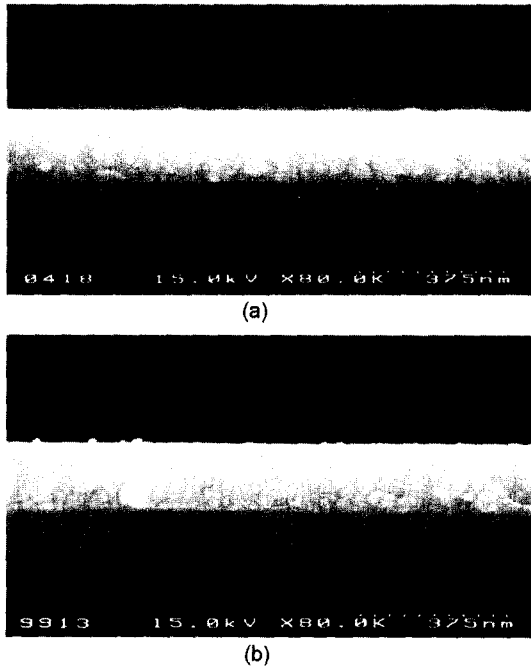


Fig. 10. Cross sectional SEM micrographs of 3000 Å CoCr and CoCrMo film with 20 Å Si underlayer at substrate temperature 200 °C. (a) CoCr/20Å Si. (b) CoCrMo/20Å Si.

pattern과 SEM cross-section 사진으로 100 °C에서의 결과와 같이 나타났다.

IV. 결 론

1. Si을 하지층으로 사용한 CoCr/Si에서는 보자력이 CoCr보다 작은 값을 나타내었으나, CoCrMo/Si 박막에서

는 보자력이 CoCrMo 박막보다 높게 나타났다.

2. 2 at%의 Mo가 함유된 CoCrMo/Si 자성박막의 수직 보자력이 CoCr/Si 박막보다 높게 나타났으며, 이것은 Co(0002)의 결정배향성의 증가에 기인한다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iwasaki and Y. Nakamura J. Inst. Television Eng. Japan, **10**, 10(1964).
- [2] S. Iwasaki and T. Suzuki, IEEE Trans. Magn., **Mag-4**, 268(1968).
- [3] S. Iwasaki and Y. Nakamura, IEEE Tran. Magn., **Mag-13**, 1272(1977).
- [4] S. Iwasaki and K. Ouchi, IEEE Tran. Magn., **Mag-14**, 849(1978).
- [5] O. Kitakami, K. Ojima, Y. Ogawa, T. Maro and H. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., **Mag-23**, 2797(1989).
- [6] C. Byun, E. M. Simpson, J. M. Sivertsan and H. Judy, IEEE Trans. Magn., **Mag-21**, 1453(1985).
- [7] C. H. Hwang, Y. S. Pack, P. W. Jang and T. D. Lee, IEEE Trans. Magn., **Mag-29**, 3773(1993).
- [8] M. Futamoto, Y. Honda, H. Kakibayashi and K. Yoshida IEEE Trans. Magn., **Mag-21**, 1426(1985).
- [9] S. Iwasaki, K. Ouchi and N. Honda, IEEE Trans. Magn., **Mag-16**, 1111(1980).
- [10] M. Ali and P. J. Grundy, IEEE Trans. Magn., **Mag-19**, 1641(1983).
- [11] J. W. Smits and F. J. A. Den Broeder, Thin Solid Film., **127**, 1(1985).
- [12] Y. Sonobe, Y. Ikeda, H. Yukeda and T. Toyooka, J. Appl. Phys., **81**(8), 4667(1997).
- [13] In-Tak Nam and Yang-Ki Hong, "Structure and Magnetic Properties of Co-Cr-Mo Thin Films," Jpn. J. Mag. Soc., Vol. **13**, pp. 403-408(1989).
- [14] I. T. Nam, Y. K. Hong and Y. M. Kim, Jpn. J. Mag. Soc., Vol. **15**, pp. 703-708(1991).

The Effect of Si Underlayer on Magnetic Properties and Crystallographic Orientation of CoCr(Mo) Thin Film

Ho-Seob Lee, In-Tak Nam

*Department of Advanced Material Science and Engineering,
Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea*

(Received 6 July 1999, in final form 20 September 1999)

Sputter deposited CoCr(Mo)/Si film were studied with emphasis on the correlation between magnetic properties and crystallographic orientation. The perpendicular coercivities of CoCr films decreased with Si underlayer thickness, whereas those of CoCrMo films increased with Si underlayer thickness. It has been explained that additions of the larger atomic radius Mo atoms in CoCr films impedes crystal growth resulting in a decrease in grain size, thus this small grain size may induce high perpendicular coercivity. The c-axis alignment of CoCrMo film was improved due to addition of 2at.%Mo. It means CoCrMo layer grow self-epitaxial directly from orientation and structure of Si underlayer when the main layer grow on underlayer.