

## SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 합금 박막의 자기적 성질

김택수 · 김종오 · 서경수\*

충남대학교 공과대학 재료공학과

\*한국전자통신연구소 반도체연구단

### Magnetic properties of SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr thin films.

T. S. Kim and C. O. Kim and K. S. Suh

Dept. of Materials Engineering Chungnam National University,

305-764, Daejeon, Korea

\*Semiconductor Technology Division, Electronics and Telecommunications Research Institute,

Yusong, P.O.Box 106, Daejeon, Korea

초 록 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 합금 박막을 RF magnetron sputtering 법으로 Cr의 두께를 변화시키면서 제조하였다. 제조된 박막을 진공 열처리하여 열처리 온도에 따른 포화자화, 보자력, 각형비를 조사하였다. SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 합금 박막에서 포화자화 값은 Cr 하층의 두께가 증가함에 따라 감소하고 보자력은 Cr 하층의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 박막의 포화자화 값은 600 emu/cc, 최대 보자력은 550 Oe를 나타내었다. SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr(1700 Å) 합금 박막에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 포화자화 값은 급격히 감소하고 보자력은 증가하였다. 열처리 온도가 650 °C에서 포화자화 값은 as-deposited 상태보다도 1/10로 감소하였고 보자력은 1600 Oe로 최대값을 나타내었다. Cr 하층의 두께와 열처리 온도의 증가에 따른 포화자화의 감소는 하층에서 자성층으로 Cr이 확산하므로써 자기 모멘트의 감소에 의한 것으로 판단된다. 또한 보자력의 증가는 박막 면에 수직한 방향으로 급격한 결정 성장에 기인한 것이다.

**Abstract** Thin films of SiO<sub>2</sub>(1000 Å)/CoNiCr(400 Å)/Cr were fabricated as a function of Cr thickness by RF magnetron sputtering. The saturation magnetization, coercive force and squareness with annealing temperature for these films were investigated. The values of saturation magnetization of SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr thin films decreased as the thickness of Cr underlayer increased, whereas coercive force increased as the thickness of Cr underlayer increased. The value of Ms was 600 emu/cc and the maximum value of Hc was 550 Oe. Especially, the value of saturation magnetization was rapidly decreased SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr(1700 Å) thin films as the annealing temperature increased. And the coercive force increased as the annealing temperature increased. When annealing temperature was 650 °C, the Ms was reduced to 90 % of the as-deposited film. And the Hc was showed maximum 1600 Oe. It was thought that Cr diffusion into CoNiCr layer reduced the magnetic moment of CoNiCr layer. In addition, Hc might be increased due to grain growth perpendicular to the film plane.

## 1. 서 론

현대 사회는 정보 사회이므로 대량의 정보를 정확하고 신속하게 저장, 재생하는 것이 매우 중요한 일이다. 따라서 높은 기록밀도를 갖는 기록 매체의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

기록 매체에는 크게 반도체 기록 소자와 자기 기록 소자가 있는데, 반도체 메모리는 속도가 빠른 반면 비싼 단가로 인한 가격 경쟁력 때문에 특수한 분야에서만 쓰인다. 한편 자기 기록 매체는 가격이 저렴하고 비휘발성이므로 장기 저장에 가능하며 또한 기록, 재생을 반복할 수 있다는 장점 때문에 현재 기록 매체의 주종을 이루고 있다. 특히 컴퓨터 시장의 폭발적인 확장과 더불어 외부 기록 장치로서의 하드 디스크 수요는 매 2년에 두배 정도로 증가하고 있는 실정으로 고밀도 자기 기록 매체의 개발이 시급히 요청된다<sup>1)</sup>.

최근 기록 매체의 고밀도화 추세 때문에 현재 사용되고 있는 면내 기록 방식 이외에 수직 기록 방식<sup>2~4)</sup>과 광자기 기록 방식<sup>5~7)</sup>이 대체 기술로써 많이 연구되고 있다. 그러나 이러한 새로운 기술의 도전에 대한 대응책으로 최근 기록 매체의 관점에서 면내 기록 방식이 급격한 진보가 이루어져서 이 분야를 계속적으로 주도할 것으로 전망된다. 이러한 상황을 만드는 데 결정적인 역할을 한 것은 1990년 IBM사에서 1 Gbit/in<sup>2</sup>의 기록 밀도를 실현한 것과<sup>8)</sup> 1991년 Hitach사가 2 Gbit/in<sup>2</sup>의 기록 밀도를 실현한<sup>10)</sup> 것으로 현재의 면내 기록 방식으로 Giga bit/in<sup>2</sup>의 기록 밀도를 산업화 할 수 있다는 가능성을 제시한 것이다. 뿐만 아니라 Murdock 등<sup>11)</sup>은 2010년에는 10 Gbit/in<sup>2</sup>의 상품화 가능성을 제안했고, 1993년 Tohoku대학에서는 ultra clean 공정을 사용하여 제작한 박막 기록 매체의 경우 예상 밀도가 10 Gbit/in<sup>2</sup>에 이를 수 있다고 발표하였다<sup>12~14)</sup>. 현재 미

Table 1. Typical sputtering conditions used in this experiment

Target Parameters	Cr	Co-Ni-Cr	SiO <sub>2</sub>
Thickness	300, 1000, 1700, 2500 Å	400 Å	1000 Å
sputtering power	120 W	200 W	120 W
Ar gas pressure	3 mTorr	3 mTorr	3 mTorr
Ar gas flow	20 SCCM	20 SCCM	20 SCCM
presputtering time	30 min	30 min	30 min
Annealing temp.	450, 550, 650 °C		
Substrate	Corning 7059, Si wafer		

국은 범국가적으로 National Storage Industry Consortium (NSIC)를 형성해서 이를 목표로 개발에 착수하였다. 따라서, 현대계에서 현재의 면내 기록 방식을 유지하면서 자기 기록의 초고밀도화를 실현시킬 수 있는 차세대 박막매체를 개발하는 것이 가장 현실적이며 시급한 과제로 인식된다.

따라서 본 연구에서는 현재 차세대 박막매체로서 가장 주목을 받고 있는 Co-Ni-Cr 합금계를 중심으로 Co계 합금박막을 스퍼터링 방법으로 제작하여 제작 조건과 자기적 성질의 관계를 체계적으로 규명하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron reactive sputtering으로 SiO<sub>2</sub>/Co-Ni-Cr/Cr 박막을 제조하였다. 타겟트는 직경 4 inch인 순도 99.9 %의 SiO<sub>2</sub>, Cr 타겟트와 Co<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Cr<sub>10</sub> 합금 타겟트를 사용하였다. 스퍼터링 조건은 하지층인 Cr에서는 투입 전력 120 W, Ar 가스 압력 3 mTorr로 하여 두께 300~2500 Å로 성막하였으며, 자성층인 Co-Ni-Cr에서는 투입 전력 200 W, Ar 가스 압력 3 mTorr로 하여 두께 400 Å로 성막하였고 진공 열처리시 산화 방지를 위한 보호막으로 SiO<sub>2</sub>를 투입 전력 120 W, Ar압력 3 mTorr로 1000 Å 정도 성막하였다. 막을 제작한 후 진공중 열처리(6×10<sup>-6</sup> Torr이하)를 각각 450, 550, 650, 750 °C로 3분간 시행하였다. 이때 승온 속도는 90 °C/min, 냉각속도는 13 °C/min으로 하였다. SiO<sub>2</sub>/Co-Ni-Cr/Cr 박막 제작 시 주요한 스퍼터링 조건을 Table. 1에 나타내었다.

박막의 포화 자속 밀도, Squareness, 보자력은 진동 시료형 자력계(VSM)로 측정하였다. 박막의 구조 및 미세 조직은 X선 회절 장치, AFM을 사용하여 분석하였으며, 막의 조성은 EPMA(electron probe micro analysis)로 분석하였다. AES(Auger Electron Spectroscopy)로 depth profiling하여 막의 depth에 따른 원소별 함량을 분석하여 열처리 온도에 따른 막의 성분 변화를 분석하였다.

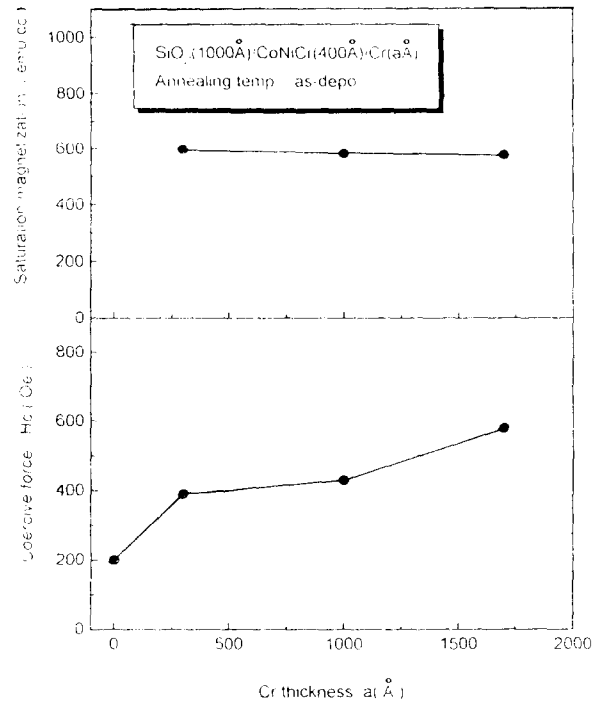
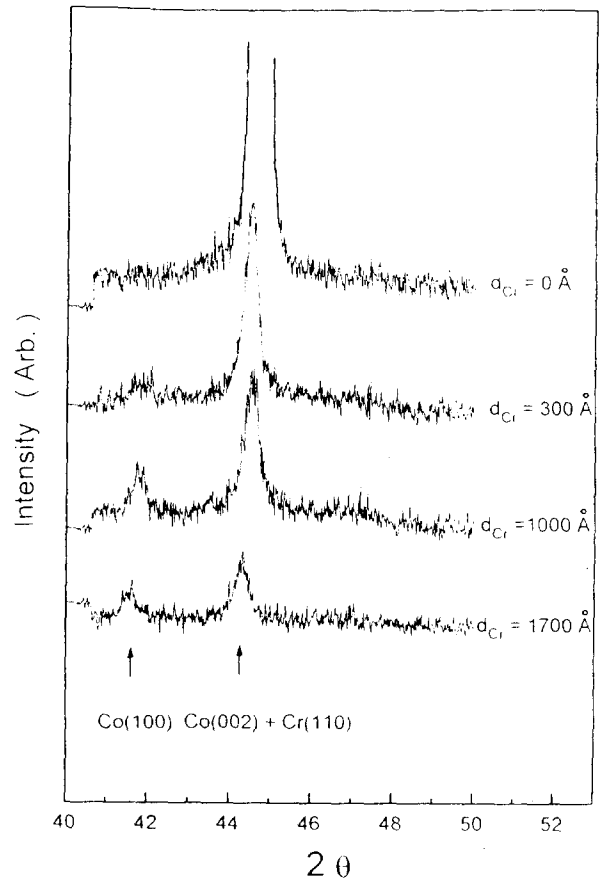


Fig. 1. Saturation magnetization and coercive force as a function of Cr layer thickness.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr films as a function of Cr thickness.

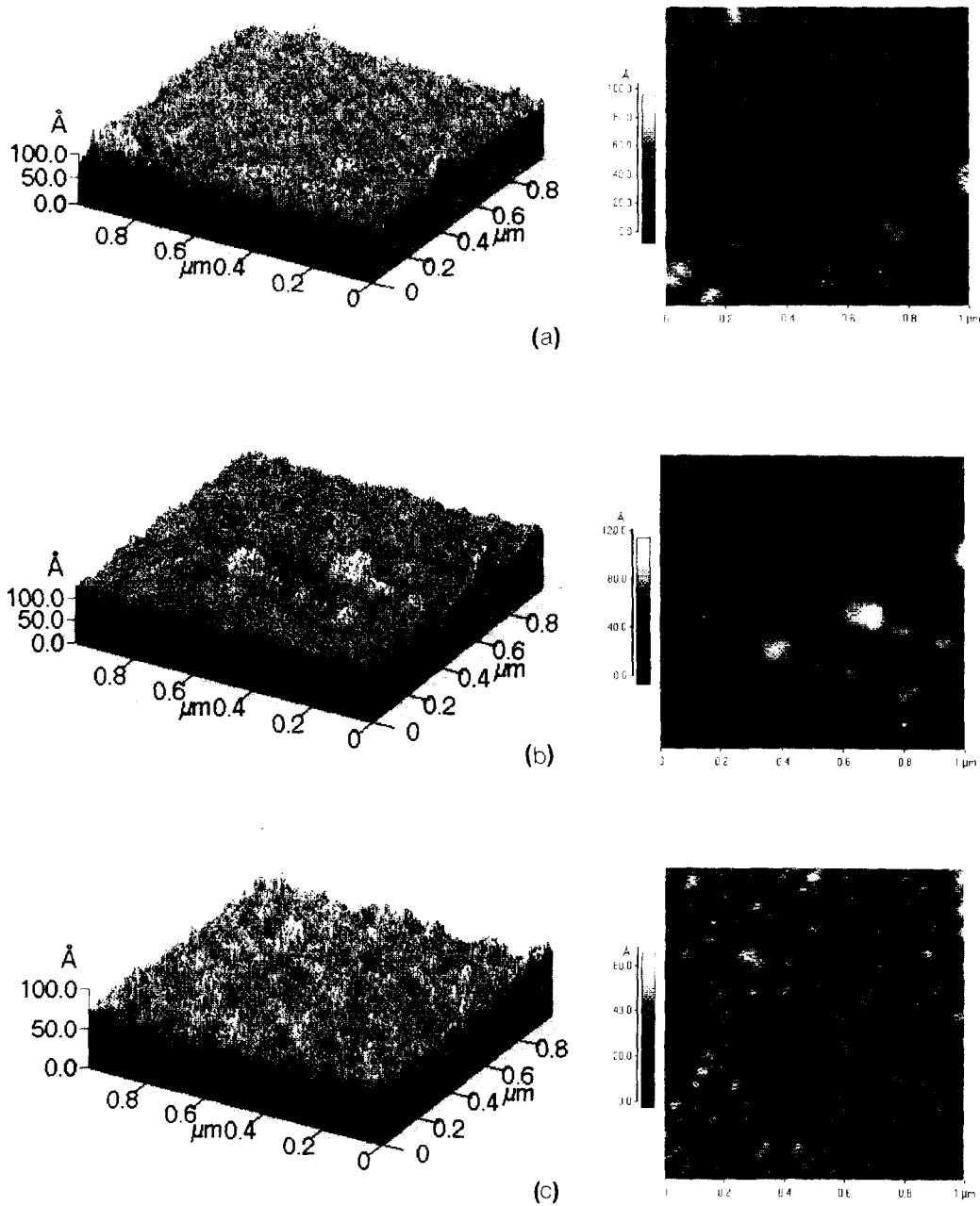


Fig. 3. AFM images of SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr films as a function of Cr thickness. (a)  $d_{Cr} = 300 \text{ \AA}$  (b)  $d_{Cr} = 1000 \text{ \AA}$  (c)  $d_{Cr} = 1700 \text{ \AA}$

### 3. 실험결과 및 고찰

타겟트의 조성은 Co(70 at.%)–Ni(20 at.%)–Cr(10 at.%) 이었으나 EPMA로 분석한 결과 실제 박막의 조성은 Co(69.5 at.%)–Ni(17.6 at.%)–Cr(12.9 at.%)이였다. 이러한 타겟트와 실제 박막의 조성 차이는 질량 효과와 결합 효과에 의해 결정된다. 질량 효과는 구성 원자와 아르곤 원자 사이의 질량차가 작고 원자량이 작은 원소가 스퍼터율이 크다. 결합 효과는 원자간 결합력이 작고 승화 에너지가 큰 원소가 스퍼터율이 크다고 보고되어져 있다<sup>15</sup>. 본 실험의 경우에는 Cr이 Co, Ni보다 큰 스퍼터율을 가진다.

Fig. 1은 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 Cr 하층의 두께에 따른 포화자화, 보자력의 변화를 나타낸 그림이다. 포화자화는 Cr 층의 두께가 증가함에 따라 감소한다. 이러한 감소는 박막 제작시 Cr 하층이 자성층으로 확산함에 따라 자기 모멘트의 감소에 의한 것으로 판단된다. 또한 보자력도 Cr의 두께가 증가함에 따라 증가하고 있다. 이러한 증가는 CoNiCr의 결정 입계에서 Cr의 편석에 의한 자기 고립(magnetic isolation)과 Ni, Cr를 첨가함에 따른 결정 자기 이방성의 증가에 기인한 것이다. 이는 XRD 피크에서 하층인 Cr의 두께가 증가함에 따라 막면에 수평한 면인 Co(002)의 피크가 감소하고, 수직인 면인 Co(100)으로

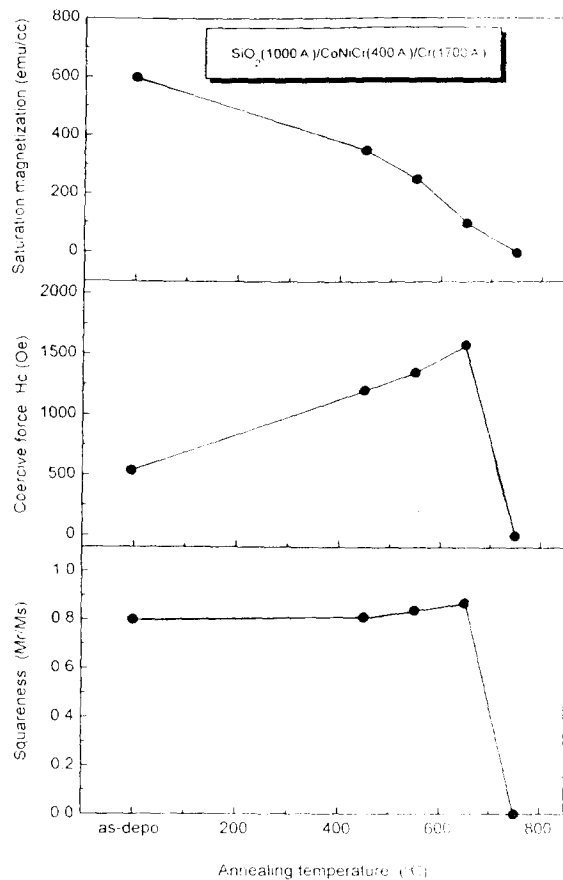


Fig. 4. Saturation magnetization, coercive force and squareness as a function of annealing temperature.

피크가 증가하는 것으로 보아 결정 성장이 막면에 수직으로 일어남을 알 수 있다. 또한 AFM 상에서도 하지층인 Cr의 두께가 증가함에 따라 결정 성장에 의한 결정이 막면에 수직 방향으로 성장되었음을 알 수 있다. Fig. 2는 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 하지층인 Cr 두께에 따른 X-선 회절 패턴의 변화를 나타낸 그림이다. X-ray 회절 패턴에서 Cr 층이 없을 때에는 Co(002) 피크만 있고, Cr 층이 증가함에 따라 Co(002) 피크는 급격히 감소하고, Co(100) 피크는 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 막의 성장 방향이 Cr 층이 없을 때에는 막면에 평행하게 되고, Cr 층이 증가함에 따라 막면으로의 성장 방향은 감소하게 되고 막에 수직 방향으로 Co가 성장함을 알 수 있다.

Fig. 3은 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 Cr 하지층의 두께에 따른 AFM 상의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 Cr의 두께가 증가함에 따라 결정 성장에 의한 표면의 요철이 증가하는 것으로 보아 결정립이 커짐을 알 수 있다. 따라서 결정립과 자기적 성질은 밀접한 관계가 있고 결정립의 크기는 Cr 하지층의 두께에 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Cr 하지층의 두께가 1700 Å인 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 열처리 온도에 따른 포화자화, 보자력, 각형비의 변화를 나타낸 그림이다. 포화자화는 열처리 온도가 증가함에 따라 포화자화 값이 급격히 감소하고 있다. 이러한

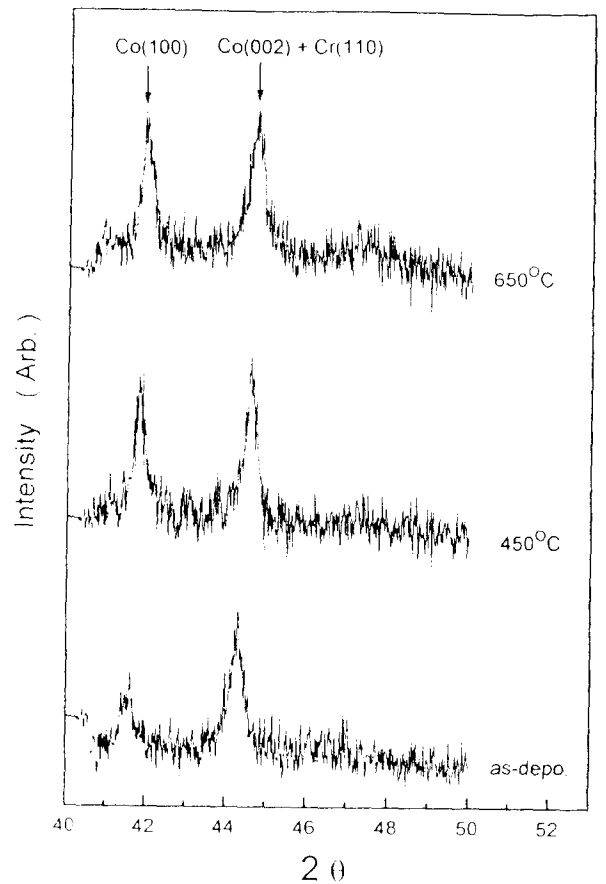


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr films as a function of annealing temperature ( $d_s = 1700 \text{ \AA}$ ).

감소는 열처리에 의해서 하지층에서 자성층으로 Cr의 확산에 의하여 자기 모멘트의 감소에 의한 것이다. 그러나 보자력은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 이는 XRD 패턴에서 열처리 온도가 증가함에 따라 막면에 수평한 면인 Co(002)의 피크는 거의 일정하고, 수직인 면인 Co(100) 피크가 증가하는 것으로 보아 결정 성장이 막면에 수직하게 일어남을 알 수 있다. 또한 AFM 상에서도 열처리 온도가 증가함에 따라 급격히 결정 성장이 일어나 결정이 성장되었음을 알 수 있다. 각형비는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다.

Fig. 5는 Cr 하지층의 두께가 1700 Å인 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 열처리 온도에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증착된 상태에서는 Co(002) + Cr(110) 피크가 Co(100) 피크에 비하여 강도가 크지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 Co(100)의 피크가 증가하기 시작된다. 이것은 증착된 상태에서는 결정 성장이 주로 막면에 평행한 방향으로 되어 있고 열처리에 의하여 Co의 결정 성장이 막에 수직 방향으로 이루어져 더욱더 성장함을 알 수 있다. 여기서 Co(002) + Cr(110) peak의 증가는 열처리 온도가 증가함에 따라 하지층인 Cr층의 확산에 의한 증가라고 생각된다.

Fig. 6, 7, 8은 SiO<sub>2</sub>/CoNiCr/Cr 박막에서 하지층의 두

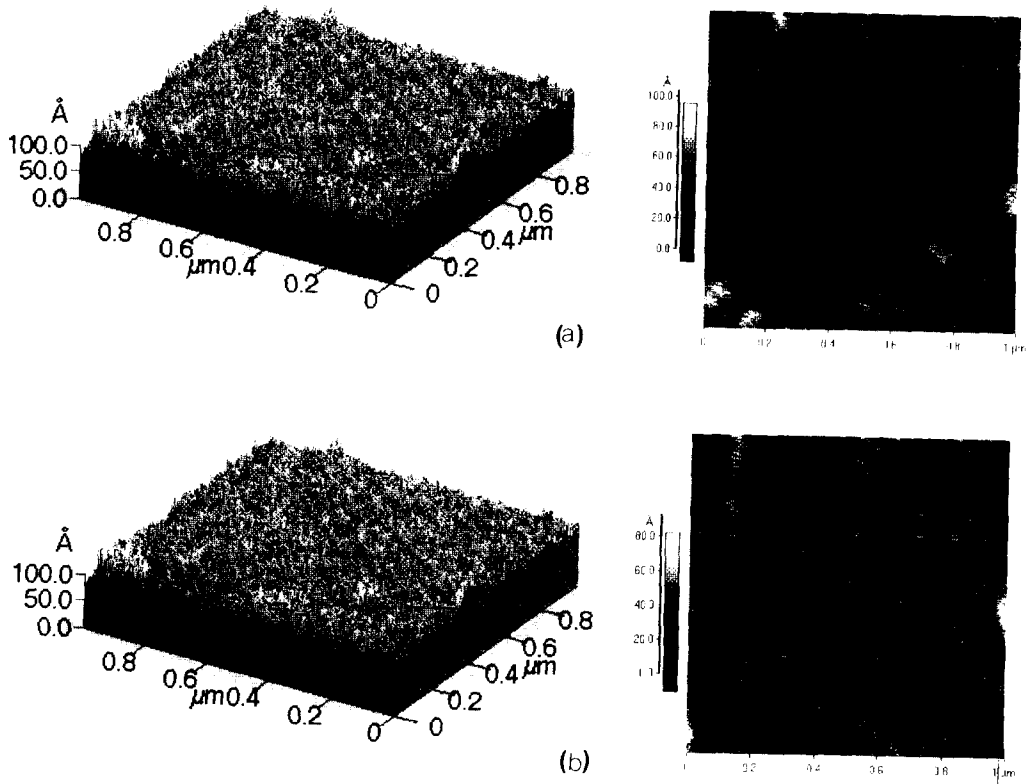


Fig. 6. AFM images of  $\text{SiO}_2/\text{CoNiCr}/\text{Cr}$  films as a function of annealing temperature ( $d_s = 300 \text{ \AA}$ ) (a) as-deposited (b)  $450^\circ\text{C}$

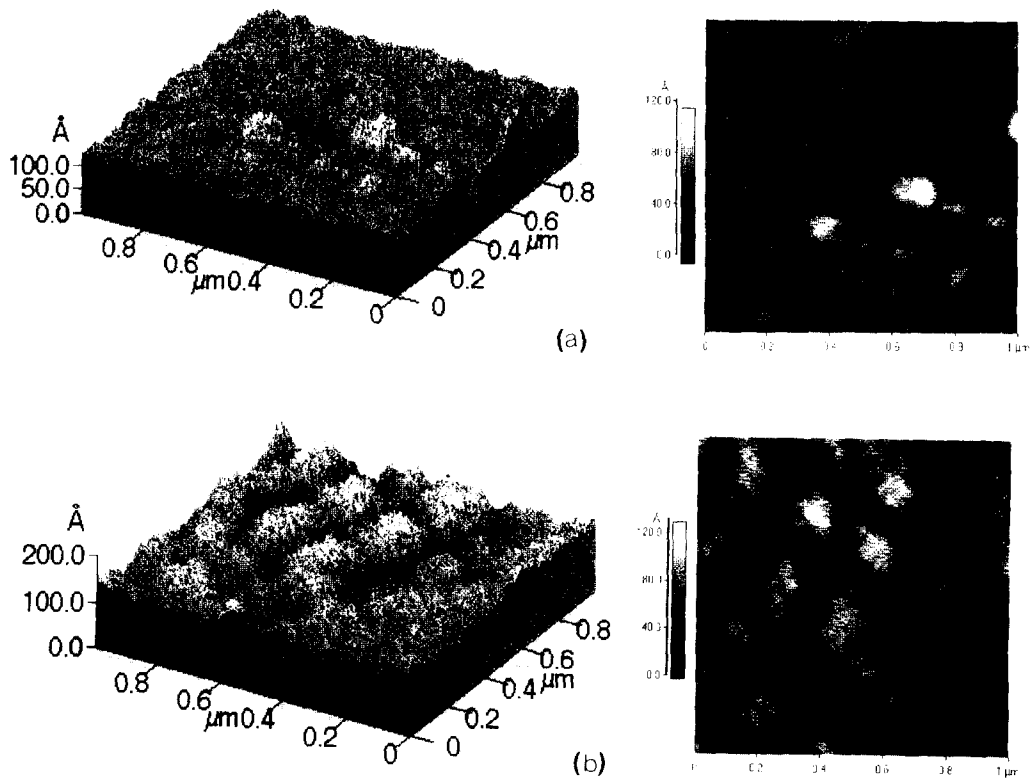


Fig. 7. AFM images of  $\text{SiO}_2/\text{CoNiCr}/\text{Cr}$  films as a function of annealing temperature ( $d_s = 1000 \text{ \AA}$ ) (a) as-deposited (b)  $450^\circ\text{C}$

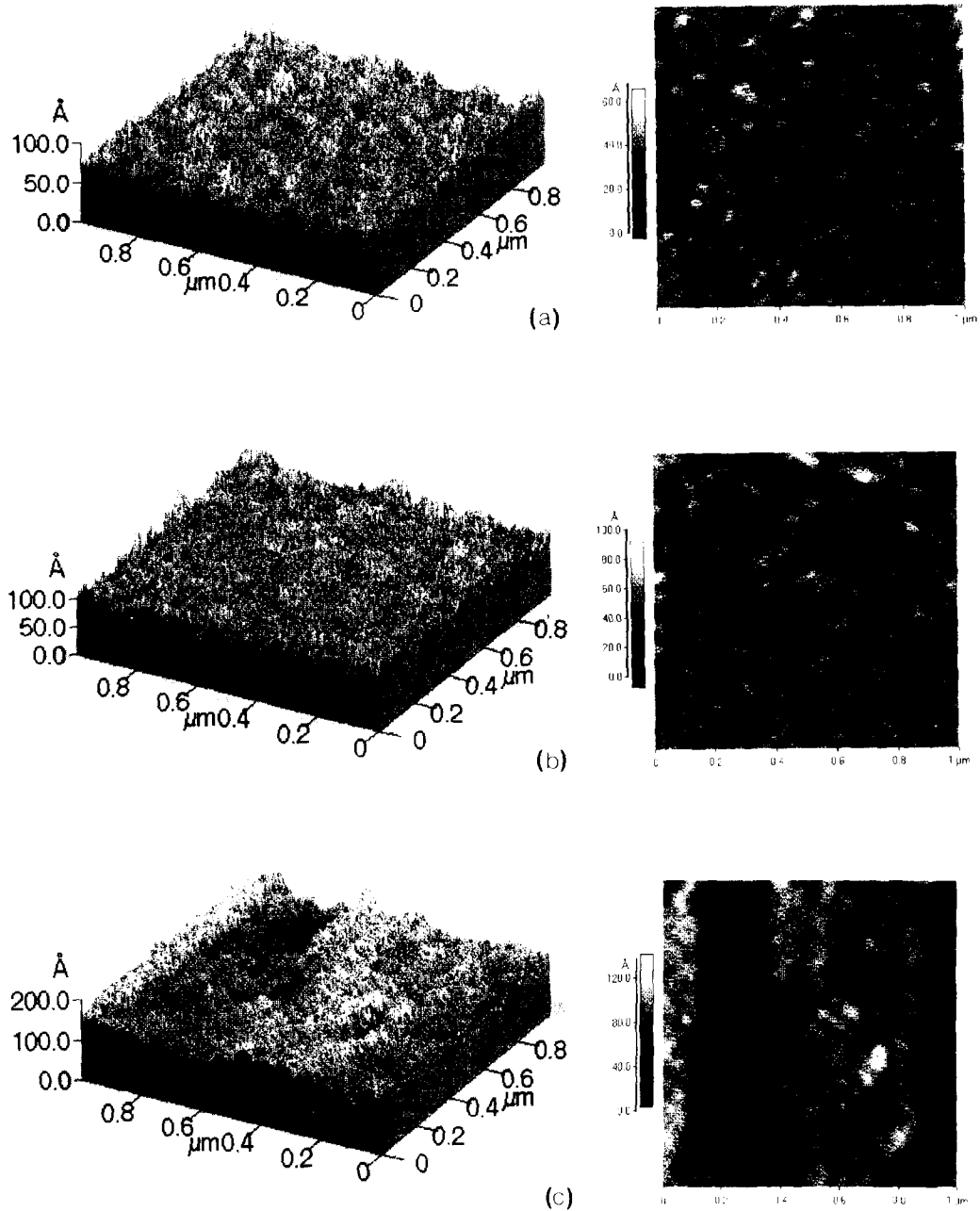


Fig. 8. AFM images of  $\text{SiO}_2/\text{CoNiCr}/\text{Cr}$  film as a function of annealing temperature ( $d = 1700 \text{ \AA}$ ). (a) as-deposited (b)  $450^\circ\text{C}$  (c)  $550^\circ\text{C}$

께가 각각  $300 \text{ \AA}$ ,  $1000 \text{ \AA}$ ,  $1700 \text{ \AA}$  인 박막의 열처리 온도에 따른 AFM 상의 변화를 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 증가함에 따라  $300 \text{ \AA}$  인 박막에서는 결정 성장에 의한 표면의 요철이 거의 없어 결정립이 변화가 없음을 알 수 있었다.  $1000 \text{ \AA}$  인 박막에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 표면의 요철이 관찰되기 시작되고 이러한 박막 표면의 요철은 결정립 크기의 증가에 따른 현상인 것으로 판단된다.  $1700 \text{ \AA}$  인 박막에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정 성장에 의한 박막 표면의 요철이 더욱 심한 것으로 보아 결정립이 매우 커짐을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아

하지층의 두께와 열처리 온도에 따라 결정립의 크기가 변화함을 확인하였고, 이 결정립의 크기가 자기적 성질과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 Cr 하지층의 두께가  $1700 \text{ \AA}$  인  $\text{SiO}_2/\text{Co-NiCr}/\text{Cr}$  박막의 as-deposited와  $550^\circ\text{C}$ 로 열처리한 AES depth profile이다. as-deposited 박막에서는 박막 제조시 하지층인 Cr 층이 자성층으로 확산되어 뚜렷한 계면은 보이지 않는다.  $550^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우에는 Cr 하지층이 자성층으로 확산되어 Cr의 농도가 as-deposited 박막보다 약 10 % 정도 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 Cr 층이 자

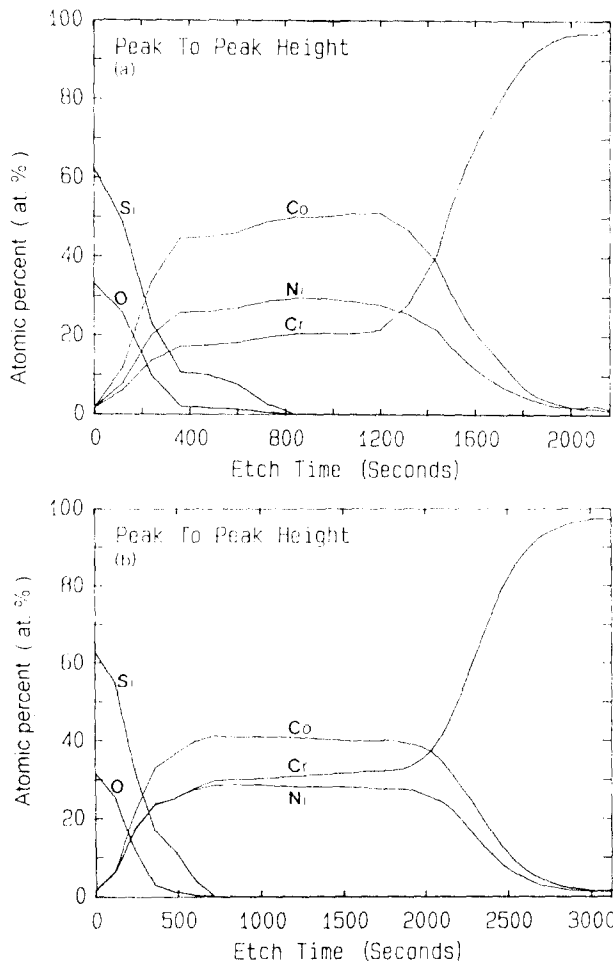


Fig. 9. The AES depth profile of SiO<sub>2</sub>/Co-Ni-Cr/Cr thin film. (a) as-deposited (b) 550°C

성층으로 확산되어 보자력이 증가하고 포화 자화는 감소하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF magnetron reactive sputtering 방식에 의해 성막한 SiO<sub>2</sub>/Co-Ni-Cr/Cr 박막의 하지층인 Cr 층의 두께 변화와 열처리 온도에 따른 자기적 특성 변화와 미세구조 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 하지층인 Cr 두께에 따른 포화자화 값의 변화는 Cr의 두께가 증가함에 따라 감소하고, 보자력은 Cr의 두께가 증가함에 따라 증가한다. 이러한 박막의 포화자화는 600 emu/cc, 최대 보자력은 550 Oe를 나타내었다.

2) 열처리 온도에 따른 포화자화 값의 변화는 열처리 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하고, 보자력은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가한다. 550°C로 열처리 했을때 포화자화는 as-deposited 상태보다도 최대 1/10로 감소하였

고, 최대 보자력은 1600 Oe를 나타내었다.

이와같이 Cr 하지층의 두께와 열처리 온도의 증가에 따른 포화자화의 감소는 하지층에서 자성층으로 Cr이 확산하므로써 자기 모멘트의 감소에 의한 것으로 판단된다. 또한 보자력의 증가는 CoNiCr 박막이 박막 면에 수직인 방향으로 급격한 결정 성장에 기인한 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. MASSCON(Media and Storage Systems Conference) Santa Clara consulting Group (1992).
2. S. Iwasaki and K. Ouchi, IEEE Trans. Magn. 14, 849 (1978).
3. K. Kobayashi and G. Ishida, J. Appl. phys. 52, 2453 (1981)
4. T. Suzuki and S. Iwasaki, IEEE Trans. Magn. 18, 769 (1982)
5. P. F. Carcia, J. Appl. phys. 63, 5066 (1988)
6. F. J. A. den Broeder and H. C. Donkersloot, J. Appl. phys. 61, 4317 (1987).
7. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen and R. Jongebreur, J. Magn. Mat. Magn., 38, 1 (1983).
8. C. Tsang, M. Chen, T. Yogi and K. Ju, IEEE Trans. Magn. 26, 1689 (1990).
9. T. Yogi, C. Tsang, T. A. Ngugen, K. Ju, G. L. Gorman and G. Castillo, IEEE Trans. Magn. 26, 2271 (1990).
10. M. Futamoto, F. Jugiya, M. Sutuki, H. Takao, Y. Matsuda, N. Inaba, Y. Miyamura, K. Akagi, T. Nakao and H. Sawaguchi, IEEE Trans. Magn. 27, 5280 (1991)
11. E. S. Murdock, R. F. Simmons and R. Davidson, IEEE Trans. Magn. 28, 3078 (1992).
12. M. Takahashi and T. Shimatsu, preprint (1993).
13. M. Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi and H. Yamasaki, IEEE Trans. Magn. 28, 3285 (1992).
14. M. Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi and H. Yamasaki, Proc. 3th IUMRS International Conference of Advanced Materials (1993).
15. G. Betz and G. K. Wehner, "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Applied Physics, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1983), Chap. 2.