

기판온도에 따른 Co-22%Cr 합금박막의자가정렬형 나노구조

송오성, 이영민

서울시립대학교 재료공학과

Self-Organized Nano Structure in Co-22% Cr Alloy Thin Films with Substrate Temperatures

O. S. Song, Y. M. Lee

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul

Abstract

Co-22%Cr alloy films are promising for high-density perpendicular magnetic recording media with their perpendicular anisotropy and large coercivity of 3000 Oe. We observed that a self organized nano structure (SONS) of fine ferromagnetic Co-enriched phase and paramagnetic Cr-enriched phase appears inside the grain of Co-Cr magnetic alloy thin films at the elevated substrate temperature after dc-sputtering. The periodic fine Co-enriched phase and Cr-enriched phase is the plate shape of 80 Å-wide and 1000 Å-long. Cr-enriched phases are located at the center of grains. We prepared 5000 Å-thick Co-22%Cr films on polyimide substrate with varying substrate temperature of 30 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, and 400 °C, respectively. A transmission electron microscope equipped with energy dispersive X-ray analyzer is employed to observe the microstructure of each samples after Co-enriched phase are etched selectively. The self organized nano structure of Co-enriched and Cr-enriched lamellar is observed above the substrate temperature of 150 °C. No compositional change is observed with substrate temperature. The compositional phase separation in self organized structure becomes clear as the substrate temperature increases. Our results implies that the self organized nano structure in Co-22%Cr film is ideal for ultra high density recording media by recording selectively on Co-enriched phase.

1. 서 론

대용량 정보저장매체의 요구는 계속 증대되어 최근의 IBM사 등의 예측^{1, 2)}에 의하면 2005년경에 40 Gbit/in² 정도의 정보저장매체의 개발이 필요하다.

이러한 배경에서 고밀도화에 따른 매체의 노이즈 증가와 결정립간의 교환작용 저하를 위해 사진식각공정을 활용한 패턴미디어 (patterned media)의 개발^{3, 4)}이 관심을 끌고 있다. 기존의 반도체 사진식각공정 기술과 CMP (chemical-mechanical polishing) 등의

신박막가공 기술을 이용한 패턴미디어는 필연적으로 제작비의 증가를 가져와 비휘발성이면서 저비용이 필수적으로 요구되는 대용량정보저장매체로서의 요구를 충족시키지 못하는 단점이 있다.

반면에 최근에 표면응집현상을 이용하여 기판표면에 수 nm 크기의 양자점 (quantum dots)을 형성시키는 나노구조는⁵⁻⁸⁾ 추가의 사진식각공정 없이 구현하는 자가정렬형구조 (self organized nano structure ; SONS)로서, 이러한 자가정렬형 나노구조가 자성박막에 적용되어 이상적으로 분리된 미세한 강자성 나노구조를 형성하는 경우 매우 효과적인 대용량 정보저장매체의 대안이 될 수 있다.

CoCr 합금박막은 20 %이상의 Cr 조성에서 수직이방성을 가지고 3000 Oe 이상의 보자력 (Coercivity)을 가지므로 차세대 고밀도 자기기록매체로 각광받고 있다. 특히 Maeda^{9, 10)} 등은 Co-Cr 박막을 RF 스퍼터로 제조할 때 5~30 %Cr 조성과 기판온도 200℃ 이상에서 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 포함된 자가정렬형 나노구조가 생성되고 이를 조성적 상분리라고 보고하였다. 반면에 Kimoto¹¹⁾ 등에 의하면 CoCrTa 수직자기 박막에서는 에너지 필터를 이용한 투과전자현미경의 관찰에서 결정립 내부와 상분리와 결정립계의 Cr 석출을 보고하는 등 실제 여러 박막공정에 따른 CoCr계 박막에서의 SONS의 변화는 정량적으로 알려지지 않았다. 이러한 배경에 근거하여 본 연구는 수직이방성을 가진 Co-22 %Cr 박막상을 DC 스퍼터로 제조할 때 박막상의 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 기판온도를 변화시키면서 생성되는 SONS의 미세구조 변화를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에 전체적인 실험과정을 나타내었다. DC 스퍼터를 이용하여 두께 500 nm Co-22 %Cr 합금박막을 2.5×2.5 cm² 폴리마이드 (polyimide) 기판 전면에 제조하였다. 이 때 스퍼터 타겟은 Co-22 %Cr을 사

용하였다. 스퍼터 power는 DC 30W, base pressure는 1.5×10⁻⁶ torr를 유지하였다. 기판온도는 30, 150, 200, 300, 400℃로 변화시키면서 폴리마이드 기판전면에 성막하였다. 성막된 Co-Cr 시편을 투과전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 투과전자현미경 관찰을 위해 시편을 직경 3mm의 원형을 절단하고 구리 그리드 (grid)에 넣고 전체를 hydrazine mono hydrate에 담그어 기판인 폴리마이드만을 선택적으로 용해시켜 제거하고 그리드 안에 CoCr 박막층만 남도록하였다. 이후 이온밀 (ion-mill)을 사용하여 시편의 부분을 전자빔이 투과될 수 있도록 얇게 가공하고 투과전자현미경 관찰직전에 aqua-regia (36 wt%HCl 10.95 g + 61 wt%HNO₃ 2.11 g + 부피 10배의 증류수 혼합액) 용액에 30분동안 담그어 Co-과잉부만이 선택적으로 우선 부식하도록 한 후 200 KeV 투과전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 미세구조를 관찰하면서 각 시편의 Cr 성분을 투과전자현미경에 부착된 Energy-Dispersive X-ray micro-analyser (EDX)를 사용하여 각 시편의 평균 조성이 유의차 없이 타겟과 같은 성분인 22 %Cr을 함유하고 있음을 확인하였다.

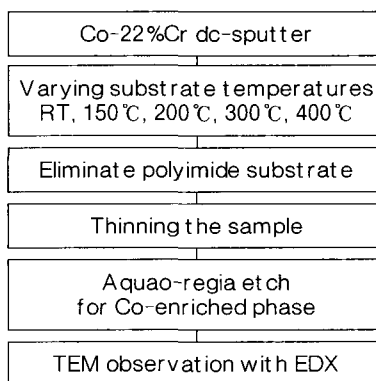


Fig. 1. Experimental procedure.

3. 실험결과 및 토의

Fig. 2에 투과전자현미경의 각 기판온도에 따른 명시야 상을 나타내었다. Fig. 2 (a)는 기판온도를

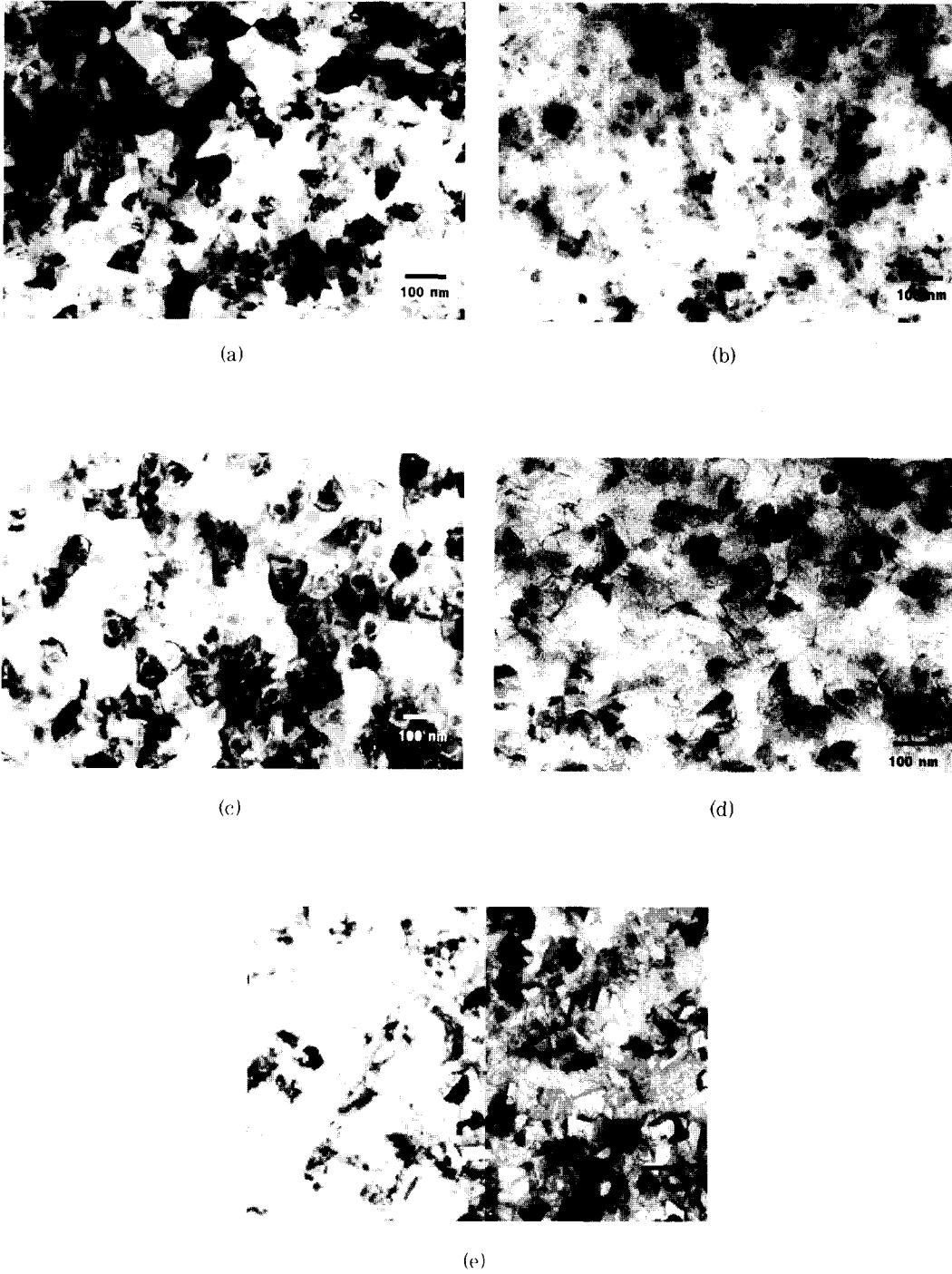


Fig. 2. TEM micrographs of Co-22 %Cr films with substrate temperature of (a) RT, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C and (e) 400 °C.

실온으로 유지하며 제조된 기판의 미세구조이다. 선택적 에칭 후에도 균일한 결정립계 및 내부를 보여 결정립내나 결정립계에 큰 Cr의 석출과 같은 현상 없이 전체가 균일한 Co-22%Cr의 분포를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 경우 자기기록의 최소 단위는 결정립 자체라고 예상되었다.

Fig. 2 (b)는 기판온도를 150 °C로 유지한 경우로서, 결정립내부에 Fig. 2 (a)와 달리 결정립 내부의 미세구조의 변화가 생겼음을 알 수 있다. 결정립내에 결정립계를 중심으로부터 폭 80 Å 길이 1000 Å 정도의 밝게 나타나는 상이 판상 꽃잎과 같이 형성되었음을 알 수 있다. 이들 밝은 상은 비슷한 크기의 어두운 상과 라멜라 조적을 이루고 있다. 한편 결정립의 중심에는 약 직경 300 Å의 구형의 어두운 상이 생성되어 있음을 알 수 있다. 밝은 상은 선택적 부식을 한 상태이므로 부식속도가 빠른 Co-과잉상이라고 판단되었고 결정립계에서 어둡게 나타난 상은 Cr-과잉상이라고 판단되었다. Co-과잉상은 강자성을 띄게 되고 Cr-과잉상은 상자성상이므로 이러한 미세구조는 판상의 강자성 상이 비슷한 주기의 상자성상에 의해 적절히 분리되어 있는 것을 의미하며 이러한 경우 자기기록의 최소단위는 미세 강자성상이 가능하여 Fig. 2 (a)의 결정립을 최소단위로 기록하는 방식에 비해 100배 이상의 고밀도 자기기록이 예상되었다.

Fig. 2 (c)에는 200 °C의 기판온도로 Co-Cr 박막을 제조한 경우의 투과전자현미경 미세구조를 나타내었다. 이 경우에는 150 °C의 기판온도와 마찬가지로 결정립내부에 강자성상(Co 과잉상)과 상자성상(Cr-과잉상)의 자가정렬형 나노구조가 관찰되었으며 150 °C인 경우와 비교하여 결정립 중심부의 상자성상의 직경이 500 Å 정도로 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 상자성상의 부피 증가는 고밀도 자기기록에는 상대적으로 불리할 것으로 예상되었다. Fig. 2 (d)는 300 °C의 기판온도로 Co-Cr 박막을 제조한 경우의 미세구조이다. 기판온도 200 °C와 비교하여 비슷한 구조로서 중심부의 상자성부가 직경

600 Å 정도로 증가하였다고 판단되었고, 결정립계에서의 Cr 석출 등은 없는 것으로 확인되었다.

Fig. 2 (e)에는 기판온도를 400 °C로 유지한 경우의 투과전자현미경의 미세구조 사진을 나타내었다. 국부적으로 결정립 내부에 강자성-상자성의 나노구조가 보이고 결정립 중심부의 Cr-과잉상이 국부적으로 조대하게 보이는 특징과 함께 결정립이 심하게 변형된 것을 볼 수 있다. 이러한 미세구조의 변화는 기판인 폴리이미드가 400 °C 정도의 온도에서 표면 열화 등에 의해 변형을 일으켜 위에 성장되는 박막 성장에 영향을 미쳐 박막의 내부 결정성장을 불균일하게 진행시켜서 발생된 미세구조라고 판단되었다. 그러나 기본적으로는 결정립은 변형되었으나 결정 내부에는 150 °C이상의 미세구조와 같은 SONS가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

이러한 150 °C이상에서 결정립 내부에 생성되는 SONS 나노구조는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 결정립 내부에 결정립계로부터 Co-Co의 응집효과에 의해 강자성상이 성장한 것으로 판단되어, 최종적으로 3차원적으로 나타내면 중심부에 상자성상을 남기게 된다고 예상되었다. Fig. 3에는 200 °C에서 생성된 SONS를 확대하여 나타내었고 이를 3차원적으로 간단히 도시한 그림을 나타내었다. 박막 성장에 따라서 결정립이 성장함에 따라 판상의 Co-과잉상이 결정립계로부터 성장하는 미세구조라고 예상되었다. TEM 미세구조에서 확인한 바와 같이 강자성상이 상자성상에 의해 적절한 주기로 분리되는 자가정렬형 나노구조는 150 °C 이상의 기판온도에서부터 활성화되고 기판온도가 증가함에 따라 온도에 따른 기판의 변화가 없다면 더욱 활성화되어 중심부의 상자성상이 성장하게 되는 것으로 예상되었다²⁾.

이러한 관점에서 결정립 중심부의 상자성상의 기판온도에 따른 부피분율 증가는 고밀도 기록에 방해가 될 수 있으므로 이러한 부피분율을 방지하려면 성막시의 두께를 얇게 하면 방지가 가능하다고 예상되었다.

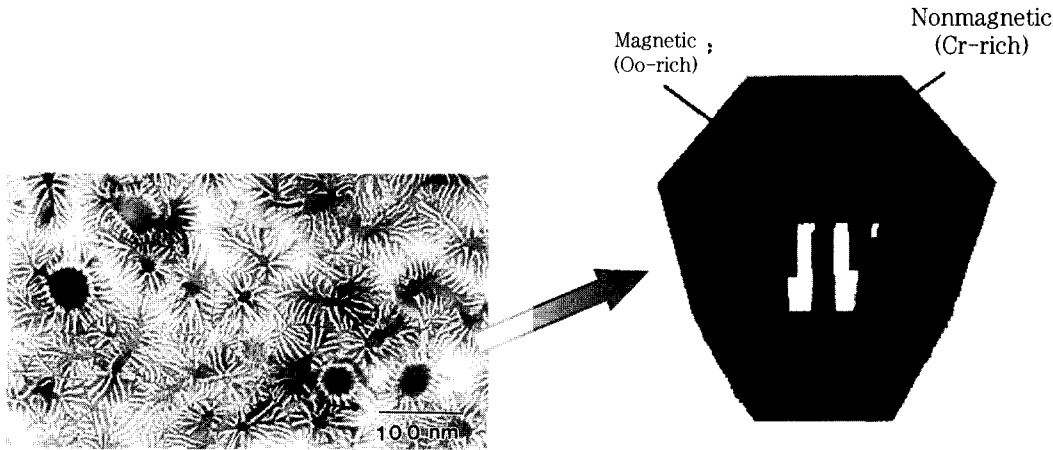


Fig. 3. Co-22%Cr at $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ TEM observation.

4. 결 론

기판온도를 실온에서 400 °C까지 변화시키면서 대용량 수직자기 정보저장에 적합한 Co-22%Cr 박막을 dc-스퍼터로 만들어 각각의 미세구조를 투과전자현미경으로 확인하였다. 기판온도가 150 °C 이상 되는 경우 결정립 내부에 Co-과잉상과 Cr-과잉상이 비슷한 주기로 폭 80 Å-길이 1000 Å 정도로 생성되어 중심부에 Cr-과잉상이 생기는 자가정렬형 나노구조가 형성되는 것을 확인하였다. 이러한 자가정렬형 나노구조는 기판온도가 상승할수록 중심부의 Cr-과잉상이 증가하는 등 더욱 확연하여 졌다. 이러한 자가정렬형 나노구조를 이용하여 Co-과잉상에 선택적인 수직자기기록을 하는 공업적 목적을 위해서는 Co-과잉상의 주기와 크기를 적절히 조절하고 특히 결정립 중심부의 Cr-과잉상의 부피분율을 낮출 수 있는 공정의 최적화가 필요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호R01-2000-00236) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. C. Hariharan : J, Magn. Soc. Japan, 25 (2001) 1245
2. <http://www.almaden.ibm.com/sst/>
3. S. K. Nair, R. H. New : 34 (1998) 1916
4. C. A. Loss, H. I. Smith, T. S. Schatternburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham, R. J. Ram. : Microelectronic Engineering, 53 (2000) 67
5. Vinh Le Thanh, V. Yam, Y. Zheng and D. Bouchier : Thin Solid Films, 380 (2000) 2
6. Katsuyuki Masuda and Yukichi Shigeta : Applied Surface Science, 175 (2001) 77
7. C. Adelman, E. Martinez Guerrero F. Chabuel, J. Simon, B. Bataillon, G. Mula, Le Si Dang, N. T. Pelekanos, B. Daudin, G. feuillet and H. Marriette : Mater. Sci. Eng. (B), 82 (2001) 212
8. H. H. Kang, L. Salamanca-Riba, M. Pinczolit, G. Springholz, V. Holy and G. Bauer : Mater. Sci. Eng. (B), 80 (2001) 104
9. Y. Maeda, Koji Takei and O. J. Rogers : Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 134 (1994) 315

10. Y. Maeda, S. Hirano and M. Asahi, : Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L951 159 (1995)
11. K. Kimoto, Y. Hirayama and M. Futamoto : Journal of Magnetism and Magnetic Materials , 12. Ohsung Song and Yasushi Maeda : Kor. J. Mater. Res., 9 (1999)