

(Co-Cr)-P-Ni 합금 박막의 자기적 특성

박창민 · 신경호

한국과학기술연구원 금속연구부
서울특별시 성북구 하월곡동, 136-791

손홍균

서울대학교 금속공학과
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742

이택동

한국과학기술원 서울분원 신소재공학과
서울특별시 동대문구 청량리동 207-43, 130-606

(1995년 2월 7일 받음, 1995년 4월 11일 최종수정본 받음)

DC magnetron 스파터링 방법으로 $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)\text{-P-Ni}$ 계 수평 자기 기록용 박막을 제조하였다. $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)\text{-P-Ni}$ 의사 삼원계 (pseudo-ternary) 박막의 Ni 및 P의 함량 변화에 따른 자기적 특성의 변화를 조사하였다. 박막의 조성을 조절함으로써 최대 1500 Oe의 보자력을 얻을 수 있었다. P 첨가에 따른 보자력 향상의 원인으로는 면내 이방성 (in-plane anisotropy) 향상, 입자 크기의 변화, P 성분의 입계 편석에 따른 입자간의 decoupling 등을 들 수 있다. 또한 TEM으로 미세 구조를 관찰한 결과 P가 첨가되면 입자의 크기가 작아지면서 입자간의 자기적 decoupling이 일어남을 알 수 있었다.

I. 서 론

컴퓨터 하드 디스크 용 자성 박막으로는 현재 CoCrTa 합금계가 가장 많이 쓰이고 있으며 약 150 Mbits/in²의 기록 밀도를 갖는 제품이 생산되고 있다. 그러나 앞으로는 더 높은 기록 밀도가 요구되므로 디스크의 견지에서 비행 고도 (flying height)를 낮추기 위한 텍스처 (texture) 방법을 개선하고 또 기록층의 결정립을 더 작고 균일하게 하면서 입자간의 자기적 고립 (magnetic isolation)을 향상시켜야 한다. 그러나 근본적으로는 보자력을 향상시켜야 한다. 보자력을 향상시키는 방법으로는 새로운 합금을 개발하는 방법, 기판을 가열하거나 바이어스를 가하는 방법 등이 있다. 기판 가열이나 바이어스를 가함으로써 CoCrTa 계에서도 1800 Oe까지 보자력을 얻을 수 있지만 현재 기판으로 쓰는 Ni-P/Al은 가열시 휘거나 표면 돌출이 일어나기 쉽고 300 °C 이상으로 지나치게 가열하면 결정화된다는 문제점을 안고 있다. 본 연구팀에서는 종래의 도금 방법으로 제조하던 CoP를 스파터 방법으로 제조하여 Co 박막의 보자력을 향상시킬 수 있었으며 CoCr₆P₁₀를 제조했을 때는 1020 Oe 정도의 보자력을 얻었다 [1]. 그리고 여기에 약 10% 정도의 Pt를 첨가

하여 CoCrPPt 합금계 박막을 스파터 방법으로 제조했을 때 Ni-P/Al 기판 및 유리 기판을 사용하고 상온에서 바이어스 없이 약 2600 Oe까지의 보자력을 얻을 수 있었다 [2]. 그러나 Pt는 가격이 비싸다는 단점을 갖고 있으며 기록 및 재생시 노이즈의 측면에서 불리하다고 알려져 있다 [3]. 본 연구에서는 Pt와 같은 족에 속하는 원소인 Ni를 Pt 대신 첨가하여 제조한 (Co-Cr)-P-Ni 의사 삼원계 (pseudo-ternary) 수평 기록용 박막의 자기적 특성 및 미세 구조를 조사하여 Ni 또는 P 함량에 따른 자기적 특성의 변화를 살펴봄과 동시에 P 성분의 첨가가 보자력을 향상시키는 원인을 알아보려고 하였다.

II. 실험 방법

DC 마그네트론 스파터링기를 사용하여 (Co-Cr)-P-Ni/Cr 박막을 증착하였다. 타겟으로는 하지층 증착을 위한 Cr과 자성막 증착을 위한 Co₉₃Cr₇를 사용하였고 Co₄P₃ 칩과 Ni 칩을 Co₉₃Cr₇ 타겟 위에 얹어 놓는 복합 타겟 방식을 써서 자성막의 조성을 조절하였다. 기초 진공도를 5×10⁻⁷ torr 이하로 하였으며 스파터시 아르곤 가스의 압력은 10 mtorr로 하였다. Cr 하지층의 두께는

1000 Å이며, 자성층 두께는 500 Å으로 하였다. 가한 전력은 Cr의 경우 450 W, 자성막의 경우는 300 W로 하였다. Ni-P / Al 기판과 유리 기판을 사용하였으며 기판을 가열하지도 바이어를 가하지도 않았다. 박막의 자기적 특성은 진동 시료형 자력계 (vibrating sample magnetometer)로 조사하였고, 박막의 조성은 WDS (wavelength dispersive spectroscopy)로 분석하였다. 또한 얻어진 박막의 미세구조를 조사하기 위하여 TEM (transmission electron microscopy) 관찰을 행하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. Ni, P 함량에 따른 자기적 특성 변화

Fig. 1은 Ni 함량 변화에 따른 Co-Cr-P-Ni 박막의 보자력 값의 변화를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 Ni

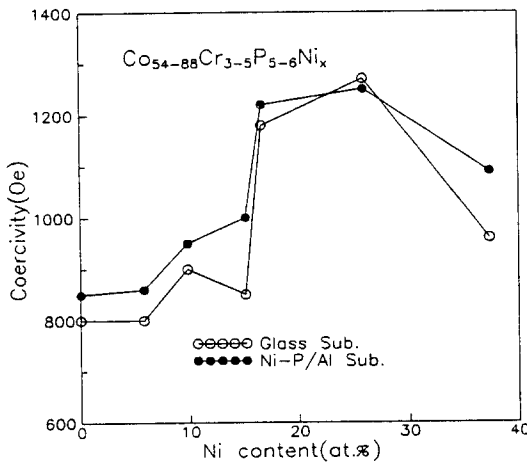


Fig. 1 Variation of coercivity of CoCrPNi_x films as a function of Ni content

이 약 26% 첨가될 때까지 보자력 값은 Ni이 전혀 첨가되지 않았을 때의 800 Oe 으로부터 1250 Oe 까지 계속 증가하는 경향을 보였다. 그러나 그 이상의 Ni이 첨가될 때에는 보자력 값이 급격히 감소하였다. Co 합금에 Ni을 첨가함에 따른 보자력 증가의 원인으로는 Tang [4] 등이 stacking fault에 의한 자력의 pinning을, 그리고 Ishikawa [5] 등이 결정 자기 이방성의 향상을 제시한 바 있다. 본 실험의 모든 조성 범위에서 유리 및 NiP의 두 종류의 기판에서 보자력 값은 비슷했다. Fig. 2와 Fig. 3은 Fig. 1에 사용된 시편에 대한 각형비 및 보자력 각형비의 변화를 나타낸다. 각형비는 Ni이 첨가됨에 따라 점차 증

가하는 경향을 보였는데 유리의 경우 0.8에서부터 0.9까지, NiP 경우 0.7부터 0.8까지 증가하였다. 보자력 각형비는 Ni 함량에 따라 약간 증가하다 다시 감소하는 경향을 보이며 각형비의 경우와 마찬가지로 유리 기판을 사용한 경우가 NiP 기판을 쓴 경우보다 높은 값을 가진다.

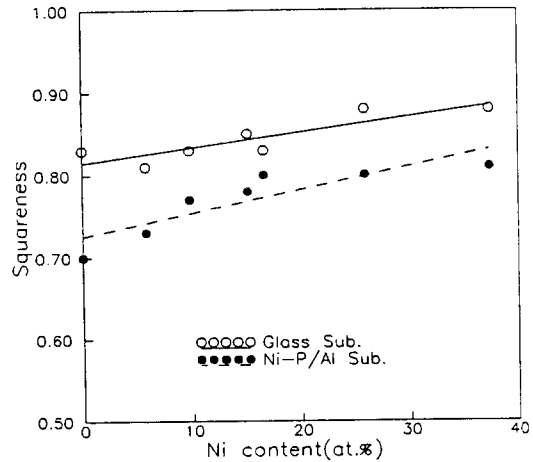


Fig. 2 Variation of squareness of CoCrPNi_x films as a function of Ni content

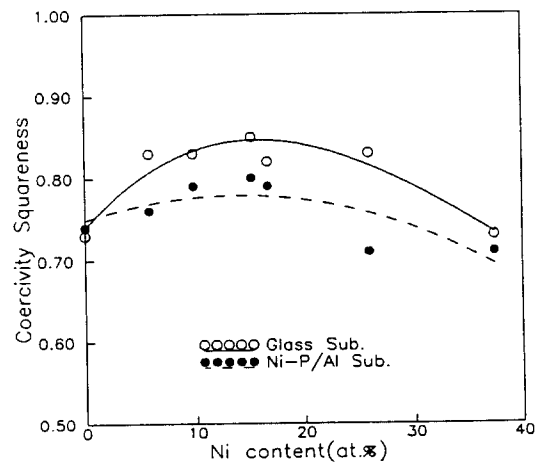


Fig. 3 Variation of coercivity squareness of CoCrPNi_x films as a function of Ni content

Fig. 4는 Co-Cr-Ni-P 박막의 P 함량을 증가시키에 따른 보자력의 변화를 보여준다. P가 첨가됨에 따라 보자력 값은 점차 증가하여 약 10at.% P가 첨가되었을 때 ~1500 Oe의 최대 보자력 값을 나타내었으며 이 때의 조

성은 $Co_{65.1}Cr_{3.6}Ni_{22}P_{9.3}$ 이다. P 첨가에 따라 (Co-Cr)-P-Ni 박막의 보자력이 향상되는 이유로는 여러 원인을 추정할 수 있는데 이에 대한 고찰은 뒷 부분에서 할 것이

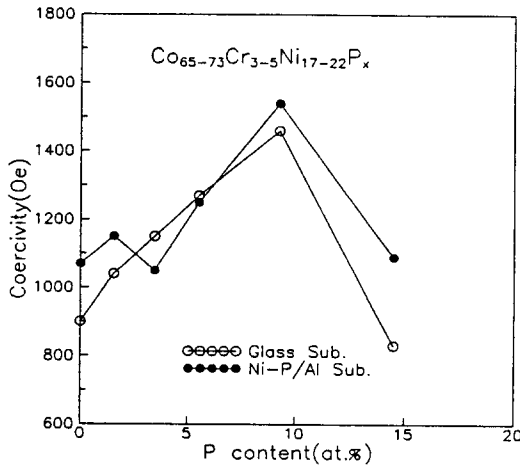


Fig. 4 Variation of coercivity of CoCrNiP_x films as a function of P content

다. 한편 각형비 및 보자력 각형비 값은 P가 첨가됨에 따라 둘 다 감소하는 경향을 보였다. 각형비는 약 0.8에서 0.7로 점차 감소하였으며 Fig. 5에 보이는 것처럼 유리기

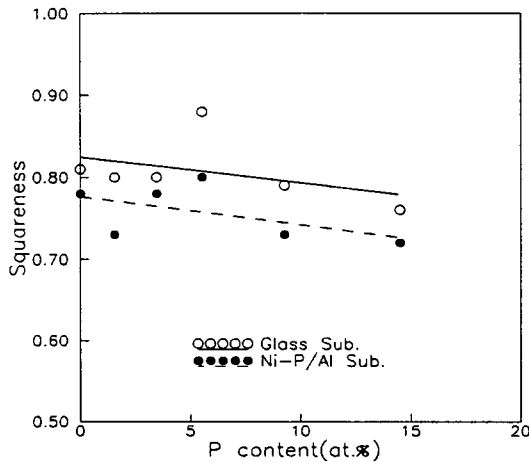


Fig. 5 Variation of squareness of CoCrPNi_x films as a function of P content

판이 약간 높은 값을 가지고 있었다. Fig. 6에 나타난 것처럼 보자력 각형비의 감소 폭은 각형비 경우보다 더 컸

으며 P가 9.3%로 보자력이 최대일 때 유리 경우 0.77, NiP 경우 0.66의 보자력 각형비 값을 가지고 있었다. 보자력 각형비 값은 입자간의 decoupling과 관계 있다고 알려져 있다 [6]-[8]. 입자들이 서로 자기적으로 coupling되어 있을 때는 높은 보자력 각형비 값을 나타내고 입자들이 서로 decoupling 되어 있을 때에는 보자력 각형비가 작다. 본 실험에서 P 성분 첨가에 따라서 보자력 각형비가 감소하는 것은 P 성분이 입계에 편석되어 입자간의 decoupling을 조장하기 때문이라고 생각된다.

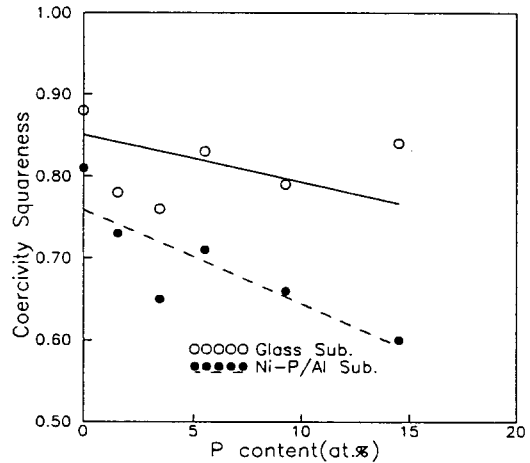


Fig. 6 Variation of coercivity squareness of CoCrNiP_x films as a function of P content

한편 본 실험의 범위에서 어느 정도 이상의 P가 첨가 되면 보자력 값은 급격히 감소하였으며 이는 Co-Cr-P나 (Co-Cr)-P-Pt 계에서도 나타나는 현상 [1], [2]으로 P 성분이 과량으로 존재할 때는 비정질상이 형성되어 연자성 특성이 나타나기 때문이라고 여겨진다. 본 실험실에서 얻은 결과에서는 연자성 특성이 나타나기 시작하는 P의 함량은 약 12at.%였다. 여러 보고자 [9], [10]에 의해 전기도금법 (electro-plating)으로 제조된 Co-P, Co-Ni-P에 대한 연구보고에서도 이와 비슷한 결과가 나타나 있다.

2. (Co-Cr)-P-Ni 계에서 P의 보자력 향상 기구에 대한 고찰

전술한 바와 같이 Co-Cr 계에 P 성분을 약 12at.%까지 첨가시킨 Co-Cr-P 박막에서 1000Oe 정도의 보자력을 얻을 수 있었으며, 여기에 Ni를 추가로 첨가하여 1500Oe까지 보자력을 향상시킬 수 있었다. (Co-Cr)-P

-Ni 계에 대한 여러 가지 실험 결과들로부터 P 함량이 변화할 때 가능한 세 가지의 보자력 향상 기구, 즉, 특정한 우선 배향성의 증가 또는 감소, 입자 크기의 변화, 그리고 입자간의 decoupling에 대하여 고찰해보았다. (Co-Cr)-P-Pt 계의 경우에는 P의 함량을 증가시키에 따라서 Co (0002) 면의 배향성이 감소하게 되고 Co (10 $\bar{1}$ 0) 면의 배향성은 향상되어 면내 결정 이방성이 증가하며 이에 따른 보자력 향상의 가능성을 제시한 바 [1] 있다. (Co-Cr)-P-Ni 경우에도 P 성분이 첨가됨에 따라 특정한 배향성의 증가나 감소가 일어나는지를 알아보기 위하여 P 함량의 변화에 따른 XRD 패턴의 변화를 조사해보았다. 그러나 Co (0002) 피크가 Cr (110) 피크와 겹치기 때문에 Co 피크들간의 상대적인 변화 양상을 관찰할 수 없었으며 따라서 특정한 배향성의 증가 또는 감소를 확인할 수는 없었다. 그러나 동일한 효과가 CoCrNiP의 경우에도 존재할 것으로 생각된다.

P 첨가에 따른 보자력 향상의 또 하나의 가능성은 입자 크기의 변화이다. 보자력 값이 입자의 크기에 의존한다는 것은 널리 알려져 있는 사실로 완전히 자기적으로 분리 (isolated)된 입자의 크기가 임계 크기 이상일 때는 하나의 입자가 여러 개의 자구로 이루어져 있으나 임계 크기에 도달하게 되면 단자구를 형성하면서 보자력 값이 최대치를 나타나게 된다. 따라서 입자의 크기가 임계 크기에 가까워질수록 보자력은 향상된다. 이러한 경향은 박막의 경우에도 입계에서 어느 정도의 자기적 decoupling이 존재하면 역시 동일하다. 본 연구에서는 이를 확인하기 위하여 TEM 분석을 통하여 미세 구조를 관찰하였는데 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7-b), d)의 암시야상 사진으로부터 입자의 크기는 P가 약 9at.% 첨가된 경우에 P를 함유하지 않은 경우보다 감소한다는 것을 알 수 있다. 9at.% P가 첨가된 박막에서 결정립 크기는 30nm 정도이며 이 범위는 결정립 크기가 작을수록 일반적으로 보자력이 상승하는 범위이다.

보자력을 향상시키는 또 하나의 기구로서 입자간의 자기적 decoupling을 들 수 있다. 입자간의 물리적 분리나 첨가 원소의 입계 편석 등에 의해 입자들이 서로 decoupling 되는 경우, 일부 입자들이 자화 반전을 일으키더라도 주위에 있는 입자들은 그에 영향을 받지 않기 때문에 자화 반전을 일으키지 않는 상태를 유지할 수 있고 결과적으로 보자력은 향상된다.

그런데 입자들 간의 coupling 된 정도는 언어진 박막의 미세 구조 및 화학적 성분 분포와 깊은 관련을 가지기 때문에, 자화 반전 기구를 살펴보면 거꾸로 decoupling 여부를 유추해 볼 수 있다. 여러 연구자에 의해 박막내의 입

자들이 서로 coupling 되어 있는 경우에는 자화 반전 과정은 주로 자벽 이동에 의해 일어나며 입자들이 서로 decoupling 되는 경우에는 자화 반전 과정이 달라진다고 알려져 있다 [11]-[13]. 본 연구에서는 자화 반전 기구를 알아보기 위하여 VSM을 이용하여 보자력의 각도의 의존성을 측정하였다.

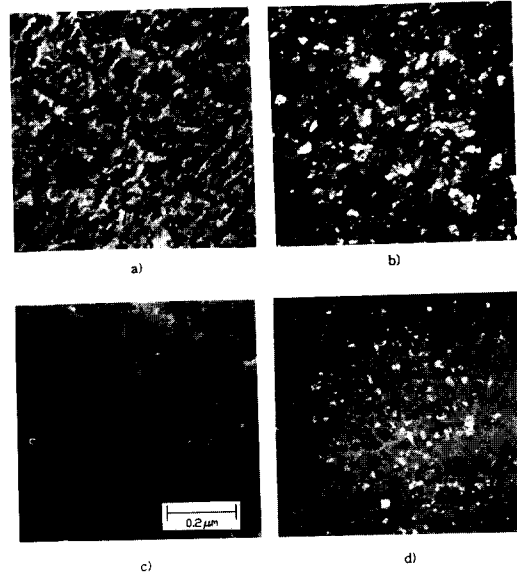


Fig. 7 Bright and dark field TEM images :
 a) bright and b) dark field image of $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{5.3}\text{Ni}_{21.7}$
 c) bright and d) dark field image of $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{3.6}\text{Ni}_{22}\text{P}_{9.4}$

Ranjan [13] 등에 의하면 CoNiCr 막의 구조가 연속적으로 coupling 된 입자들을 가진 구조에서 독립적으로 decoupling 된 구조로 변화함에 따라, 자화 반전 기구는 자벽 이동에서 curling 타입의 incoherent rotation으로 변화한다고 한다. 본 연구에서는 스파터 압력, 기판 온도 등의 증착 조건을 항상 일정하게 하였으므로 막의 미세 구조를 바꿀 수 있는 요인은 P 성분의 존재 유무 및 그 첨가량의 변화이다. Fig. 8은 P 성분이 첨가되지 않은 CoCrNi/Cr 박막과 9.3at.%P를 가지고 있는 CoCrPNi/Cr 박막의 두 경우에 대해, 보자력의 각도의 의존성이 서로 어떻게 다른가를 보여준다. 그림에서 점선으로 표시된 곡선들은, 자벽 이동에 의해 자화 반전이 일어난다고 가정하였을 때 이론적으로 보자력은 각도에 $1/\cos\theta$ 에 비례하여 변화하므로 [14], 이를 실제 얻은 결과에 겹쳐 나타낸 것이다. P를 함유하지 않은 박막의 보

자력-각도 의존성은 그림에서 알 수 있는 것과 같이 자벽 이동을 가정한 $1/\cos\theta$ 곡선과 거의 일치한다. 그러나 CoCrPNi 박막의 경우에는 이 곡선과 잘 일치하지 않는 것을 볼 수 있고 따라서 P가 첨가됨에 따라 자화 반전 기구가 달라진다는 것을 알 수 있으므로 어느 정도 입자들 간의 자기적 decoupling이 일어난다는 것을 알 수 있다.

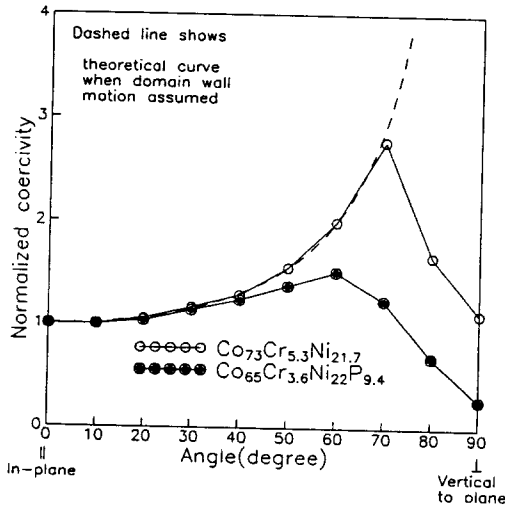


Fig. 8 Angular dependence of coercivity of $\text{Co}_{73}\text{Cr}_{5.3}\text{Ni}_{21.7}$ and $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{3.6}\text{Ni}_{22}\text{P}_{9.4}$ film

이러한 입자간의 자기적 decoupling 현상을 확인하기 위하여 TEM을 통하여 미세 구조를 관찰한 결과를 7-a), c)에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 P가 첨가 되면 P가 첨가되지 않았을 때와 비교하여 입자들이 서로 분리된다. 현재 입계에 존재하는 물질은 P 성분이 많은 상으로 추정되나 STEM으로는 분석이 불가능했다. 만일 입계에 존재하는 상이 비자성체상이라면, 이로부터 P 성분이 첨가됨에 따라 입자들이 자기적으로 decoupling 됨을 알 수 있다.

IV. 결 론

DC magnetron 스파터링 법을 이용하여 수평 자기 기록용 $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)$ -P-Ni 의사 삼원계 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)$ -P-Ni 합금 박막의 보자력 값은 P 및 Ni의 함량에 따라 변화하였다. Ni 칩의 갯수를 변화시켜 Ni의 함량을 조절한 경우는 Ni이 26 at.% 첨가되었을 때 최대의 보자력을 나타내었으며 $\text{Co}_{64.2}\text{Cr}_{4.3}\text{P}_{5.5}\text{Ni}_{26}$ 의

조성에서 1250 Oe의 보자력을 얻을 수 있었다. 또 Ni 칩의 갯수를 고정하고 Co_4P_3 칩의 갯수를 조절한 경우는 P가 9.3at.% 첨가되었을 때 최대 보자력을 나타내었고 $\text{Co}_{65.1}\text{Cr}_{3.6}\text{P}_{9.3}\text{Ni}_{22}$ 의 조성에서 1500 Oe의 보자력을 얻을 수 있었다.

2) $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)$ -P-Ni 의사 삼원계의 조성을 조절함으로써 기판의 종류에 관계없이 약 1500 Oe의 최대 보자력을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었으며 이 때 각형비 및 보자력 각형비는 유리 기판의 경우가 0.79, 0.77, NiP 기판의 경우는 0.73, 0.66이었다.

3) P 첨가에 따른 보자력 향상의 원인으로는 수평 배향성의 향상, 입자 크기의 감소, P 첨가에 따른 입자간의 decoupling을 들 수 있다. 보자력의 각도 의존성으로부터 입자간의 decoupling을 간접적으로 관찰할 수 있었으며 TEM을 통한 미세 구조 관찰을 통해 P 성분이 첨가됨에 따라 입자의 크기의 감소와 입자간의 자기적 decoupling이 일어남을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 장 평우, 손 홍균, 이 태동, 한국자기학회지, 4(2), 160(1994).
- [2] H. K. Sohn et al., IEEE Trans. on Magn., 30(6), 4041(1994).
- [3] Y. Shiroishi et al., IEEE Trans. Magn., 24(6), 2730(1988).
- [4] L. Tang et al., J. Appl. Phys., 69(8), 5166(1991).
- [5] M. Ishikawa, N. Tani, and T. Yamada, IEEE Trans. Magn., 22(5), 573(1986).
- [6] B. R. Natarajan, E. S. Murdock, IEEE Trans. Magn., 24(6), 2724(1988).
- [7] R. Ranjan, IEEE Trans. Magn., 26(1), 322(1990).
- [8] T. Yogi et al., IEEE Trans. Magn., 26(5), 1578(1990).
- [9] K. Hller, M. Sydow, and G. Dietz, J. Magn. Magn. Mater., 53, 269(1985).
- [10] L. Lanotte and F. Porreca, Magnetic Properties of Amorphous Metals, (A. Hernando Editor, Elsevier Science Publishers B. V.), 129(1987).
- [11] R. D. Fisher and M. R. Khan, IEEE Trans. Magn., 26(5), 1626(1990).

- [12] M. Huang and J. H. Judy, IEEE Trans. Magn., **27**(6), 5049(1991).
[13] R. Ranjan, J. S. Gau and N. Amin, J. Magn. Mater., **89**, 38(1990).
[14] S. Chikazumi, Physics of Magnetism (John Wiley, New York), 290(1964).

Magnetic Properties of (Co-Cr)-P-Ni Alloy Thin Film

Chang Min Park and Kyung Ho Shin

Div. of Metals, Korea Inst. of Sci. & Tech.

P. O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

Hong Kyun Sohn

Dept. of Metall. Eng., Seoul National University

56-1, Sillim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

Taek Dong Lee

Dept. of Adv. Mater. Eng., Seoul Campus, Korea Adv. Inst. of Sci. & Tech.

207-43, Cheongryangri-dong, Seoul 130-012, Korea

(Received 7 February 1995, in final form 11 April 1995)

We produced $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)$ -P-Ni thin films for longitudinal magnetic recording media using DC magnetron sputtering system. The variation of magnetic properties of $(\text{Co}_{93}\text{Cr}_7)$ -P-Ni pseudo-ternary system with the composition was examined. We obtained the coercivity up to 1500Oe. The coercivity increase could be ascribed to in-plane anisotropy enhancement, grain size decrease, magnetic decoupling between particles. TEM micrographs showed that the grains were well-decoupled by the addition of phosphorous.