

RF Magnetron Sputtering으로 제작된 Co-based MnSbPt 합금박막의 자기광학적 성질

윤현묵 · 홍연기 · 이경재 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

Magneto-Optical Properties of Co-based MnSbPt Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

H. M. Yoon, Y. G. Hong, K. Y. Lee and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University, Taejeon 305-764

(1997년 8월 26일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음.)

초 록 R. F. magnetron sputtering 법으로 Co를 base로 MnSb 합금에서 Sb이 Pt로 치환된 형태의 Co-based MnSbPt 박막을 제조하여 자기광학적 성질을 조사하였다. 제조된 Co-based MnSbPt 합금박막의 최적 열처리 조건은 300°C-4시간 이었으나, 종래의 MnSbPt 합금박막의 경우와 같이 수직자화막은 얻을 수 없었다. 보자력은 Co의 두께가 250 Å에서 최대를 나타냈으나 약 500 Oe 이하로 실용적 측면에서 불충분 하였다. 진공중에서 300°C 4시간 열처리한 합금박막의 경우, 700nm의 입사파장에서 약 0.78°에 이르는 Kerr 회전각을 보이므로 고보자력을 지닌 수직자화막을 제조할 수 있다면 우수한 차세대 고밀도 자기 기록매체로서 유망하다.

Abstract Magnetic and Magneto-Optical properties of Co-based MnSbPt thin films prepared by R.F Sputtering were investigated. In this study, the optimum heat treatment condition was found to be 300°C-4hours under a 5×10^{-6} Torr, but perpendicularly magnetized thin films could not be obtained. Coercive force showed maximum value of about 500Oe at 250 Å Co thickness but the value is not enough for practical use of the thin film. Heat treated Co-based MnSbPt thin film shows 0.78 degree of Kerr rotation angle for 700nm of incident wavelength.

1. 서 론

자기광 기록 방식은 이미 1950년대 부터 연구가 시작되어 현재 기록속도의 단점에도 불구하고 많은 연구가 진척되었다. 1982년 부터는 CD가 상품화되어 기존의 LP 레코드 판의 대부분을 대체하고 있으며, 이와함께 개발된 CDP (Compact Disk Player) 기술은 1989년에 자기광 디스크를 이용한 데이터 저장기술의 상품화를 가능하게 하였다.

자기광 기록 매체가 발전하게 된 것은 기존의 자기 기록 방식에 비하여 기록 밀도가 월등히 높으며, 매체와 헤드사이가 비접촉 레이저 빔에 의한 가열과 반사에 의해 기록과 재생이 이루어지므로 마찰 등에 의한 열화가 전혀 없기 때문이다.¹⁾ 그러나, 현재까지의 자기광 기록 매체는 적색 계열의 장파장 반도체 레이저를 광원으로 이용하고 있어 고밀도 기록에 한계가 있으며, Kerr 회전각이 0.5° 이하의 값을 보이고 있어 낮은 신호대 잡음비(S/N Ratio)를 가지므로 응용에 한계를 보이고 있다.²⁾

일반적으로 자기광 기록 매체는 i) 높은 Kerr 회전각 ii) 1kOe 이상의 보자력 iii) 우수한 수직자기 이방성 iv) 300°C 이하의 큐리온도 v) 작고 안정한 자구 등의 요건이 필요하다.³⁾

현재 가장 많이 사용되는 매체는 TbFeCo⁴⁾ 합금박막으

로 희토류원소와 천이 금속원소의 sublattice magnetization 방향이 서로 반대로 coupling된 antiferromagnetic 재료이다. 그러나, 이 매체는 희토류 원소의 강한 산화성으로 인해 매체의 성질이 변하기 때문에 기록된 정보의 안정성에 문제가 있으며 산화방지를 위해 AlN, Si₃N₄ 등의 보호막이 필수적으로 요구된다. 또한 단파장 영역(400~500nm)에서 Kerr 회전각이 감소하므로 기억용량을 증가시키기 위해 청색 레이저를 사용하게 될 경우 신호의 출력력이 감소하는 단점이 있다.

희토류-천이 금속박막의 이러한 단점을 보완하기 위하여 Co/Pt⁵⁾, Co/Pd⁶⁾ 초격자 다층박막에 대한 연구가 활발히 진행되었으나^{7,8)} 0.2~0.5°의 비교적 작은 Kerr 회전각을 극복하지 못하고 있다.

PtMnSb합금계는 P. G. Van. Eagen 등이 1.11°에 이르는 Kerr 회전각을 얻은 이후,⁹⁾ 많은 연구가 진척되어 벌크¹⁰⁾ 또는 박막¹¹⁾으로 제조되어 그 가능성을 보인바 있으나, 높은 Kerr 회전각에도 불구하고 작은 보자력과 수직자기이방성 등의 결점을 갖고 있어 실용에는 많은 문제점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 특수 열처리,¹²⁾ 다층막,¹³⁾ 인공 격자,¹⁴⁾ 미세가공¹⁵⁾ 등의 방향으로 많은 연구가 진행되어지고 있다.

PtMnSb 합금계는 FCC 형태의 결정 구조인 C1₁구조를

가져 낮은 일축 자기 이방성을 가지게 되는 바¹⁶⁾, 본 연구에서는 수직자화막을 얻기위한 방법으로 일축자기 이방성을 갖는 Co를 base로 하고, 그 위에 Mn, Sb 2원 합금에서 Sb이 Pt에 의해 치환형으로 고용된 HCP 형태의 NiAs 구조를 갖는 MnSbPt 합금박막을 제조하였으며, 그 자기적 성질과 자기광학적 성질을 분석함으로써 높은 Kerr 회전각을 유지하면서 그 외의 열악한 자기적 성질의 개선 여부를 알아보았다. 이때 MnSbPt의 조성은 Pt, Mn, Sb 3원 상태 상의 NiAs구조의 한계선¹⁷⁾과 자기광학적 성질인 Kerr 회전각을 고려하여 $Mn_{43}Sb_{48}Pt_{11}$ 를 선정하였다.¹⁸⁾

2. 실험 방법

2.1. 박막의 제조

Co-based MnSbPt 합금박막은 R.F. magnetron sputter를 이용하여 제작하였다. 먼저, 순도 99.9%인 Co target을 이용하여 Co를 성막시킨후, 그 위에 Mn과 Sb의 원자 비율이 1 : 1인 순도 99.99% 합금 target위에 순도 99.9%인 5×5×1mm의 백금(Pt) 칩을 올려놓아 Co-based MnSbPt 합금박막을 제작하였다. 기관으로는 18×18×0.5 mm의 현미경용 커버 글라스를 증크롬산, 반도체용 세척제, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 메칠알콜 등을 이용하여 초음파로 세척하여 사용하였다. sputtering 실시 전의 초기 진공도는 $2\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr를 유지하였으며, 성막시 Ar의 압력은 모든 시편의 경우 20mTorr로 고정하여 제작하였다. 성막시 기관의 온도는 실온을 유지하였고, RF sputtering power는 150W로 고정하였다. Co와 MnSbPt의 두께는 각각 sputtering time을 조절하여 제조하였다.

2.2. 박막의 열처리

박막의 열처리는 진공 중에서 200, 300, 400℃에서 3, 4, 5시간 실시하여 가장 큰 포화자화 값과 Kerr 회전각을 보이는 300℃-4시간의 최적조건을 찾아내었다.

진공 중 열처리시 챔버의 진공도는 5×10^{-6} Torr를 유지하였다. 각 박막의 열처리시 온도의 편차는 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내였다.

열처리시 MnSbPt 합금박막은 대기중과 진공중에서 자기적 및 자기광학적 특성의 변화가 없었으므로 열처리는 진공중에서 실시하였다.¹⁸⁾

2.3. 박막의 특성 분석

제조된 박막의 구조는 Cu-K α Target를 이용하여 XRD로 행하였으며, 조성의 분석은 EPMA를 이용하였다. 자기광학적 성질, 즉 Kerr loop와 입사 파장에 따르는 Kerr 회전각의 변화는 Xe-Lamp가 장착된 입사파장 가변형 Kerr loop tracer를 이용하여 입사파장을 700~1000nm의 범위에서 100nm씩 변화 시키면서 측정 하였다. 보자력(H_c), 포화 자화(M_s) 등, 그 외의 자기적 성질은 VSM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자기적 성질

그림 1은 진공중에서 300℃-4시간 열처리 전·후의 Co층 두께변화에 따른 시료의 자기적 성질의 변화를 나타낸

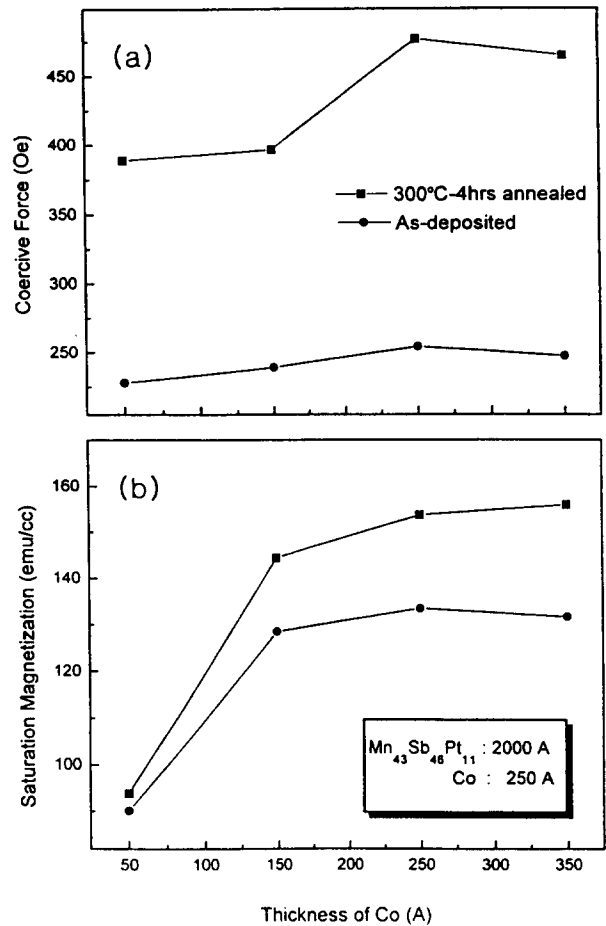


Fig. 1. The magnetic properties as a function of Co thickness for Co-based MnSnPt films (a) coercive force, (b) saturation magnetization

다. 열처리 전·후를 비교하여 보자력은 약 2배 정도로 증가하였고 Co의 두께가 250 Å 부근에서 최대를 나타냈다. 보자력이 열처리에 의해 증가하는 것은 Co와 MnSbPt간의 상호확산에 의해서 자성층인 Co가 비자성 원소인 Mn, Sb에 의해 편석되기 때문이라 생각된다. 열처리전의 포화자화는 Co의 두께가 증가함에 따라 증가하지만, 열처리한 경우 Co의 두께가 증가해도 포화자화는 약간의 감소를 보인다. 이것은 열처리에 의해 비자성상인 Mn과 Sb의 산화물상이 생성됨에 의한 것이라 생각된다¹⁹⁾. 한편, 본 연구에서 최적 열처리 시간을 알아보기 위해 열처리온도와 시간을 변화시켰을 때 보자력과 포화자화의 변화를 관찰한 결과를 그림 2에 나타냈다. (a)는 4시간의 열처리 온도에 대한 자기적 성질의 변화를 나타낸 것으로 최적의 열처리 온도는 300℃이고 (b)는 300℃에서 열처리 시간에 대한 자기적 성질의 변화를 나타낸 것으로 4시간의 열처리시 최대값을 나타낸다. 따라서 자기적 성질의 관점에서 볼 때, 열처리의 가장 적합한 조건은 300℃-4시간임을 알 수 있다. 이런 최적조건에서 제작된 박막의 수직자화 여부를 판단하기 위해 자기이력 곡선을 측정한 결과를 그림 3에 나타냈다. 수평 방향과 비교하여 박막면에 수직으로 자장을 걸어주고 측정한 자기이력 곡선의 경우 포화에 필요한 자장이 약 3배 정도 큰 것으

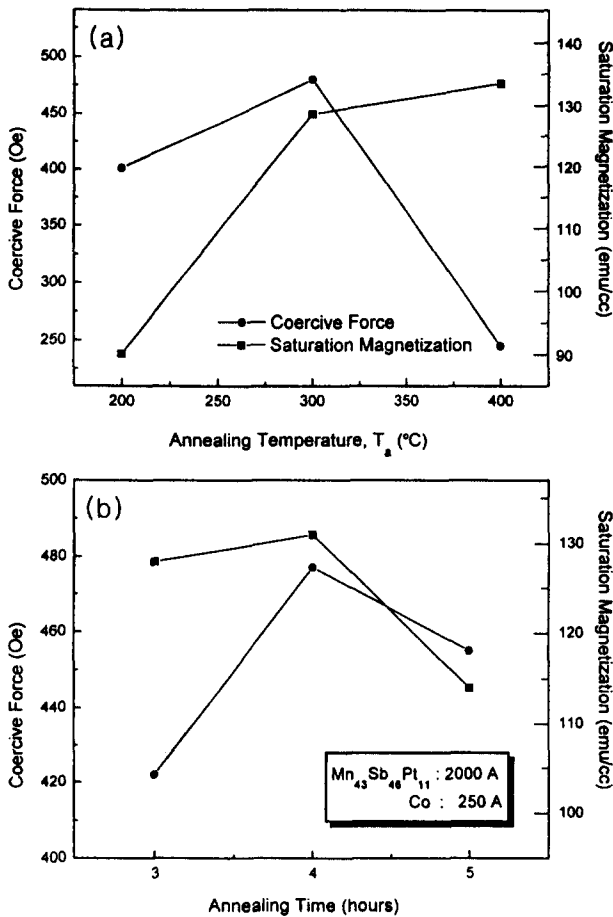


Fig. 2. The magnetic properties as a function of (a) annealing temperature, T_a , and (b) annealing time for Co-based MnSbPt films under a 10^{-6} Torr.

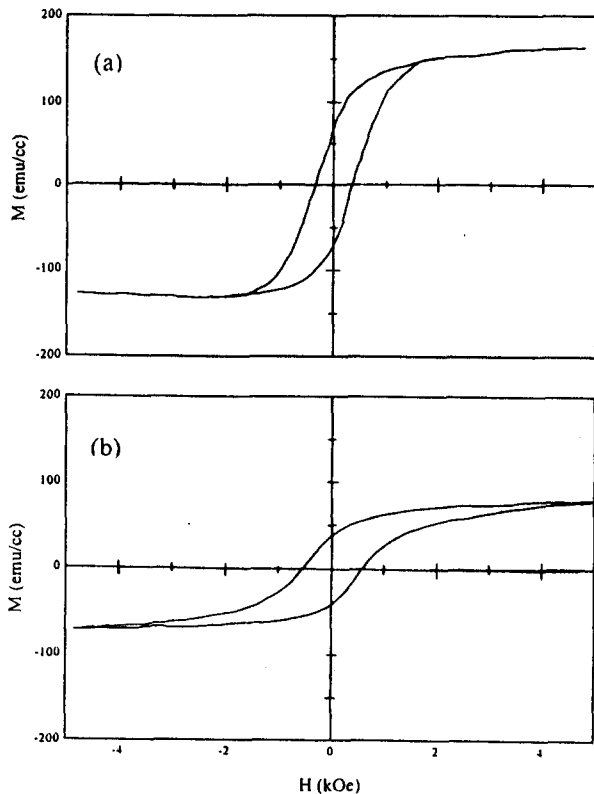


Fig. 3. Hysteresis curve of 300°C-4hours annealed Co based- $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ film (a) parallel and (b) perpendicular.

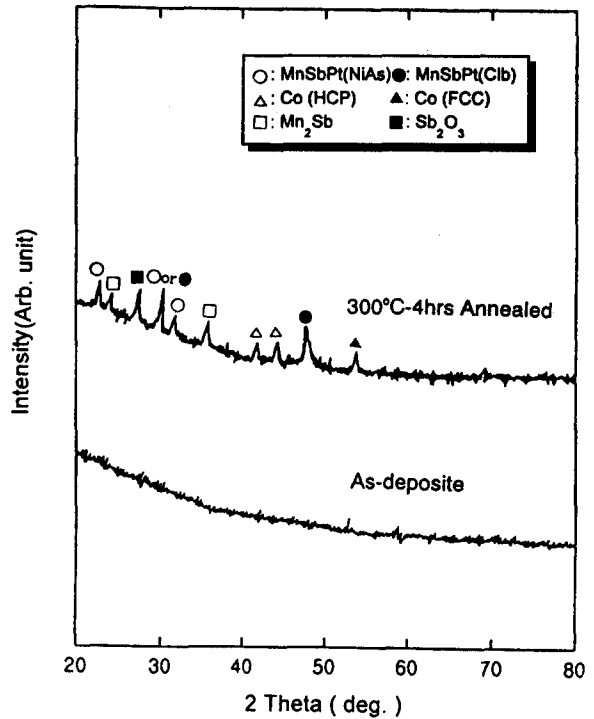


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Co-based MnSbPt, before and after 300°C-4hour annealing.

로 보아 수직자화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이것은 Co의 두께가 두꺼워지면서 HCP에서 FCC로 격자변형이 발생하여 결정자기이방성이 상실되기 때문으로 사료된다.²⁰⁾

3.2. 박막의 구조

일반적으로 MnSbPt 합금박막은 열처리를 통해 성막직후의 상태에서 상변화가 일어난다. 그림 4는 그와같은 Co-based $Mn_{43}Sb_{46}Pt_{11}$ 합금박막의 최초 증착시와 진공중에서 300°C-4시간 열처리후의 X-선 회절상을 나타낸다. 최초 증착시의 결과는 비정질임을 보이지만, 300°C-4시간 열처리한 경우는 MnSb의 NiAs 구조(HCP)와 Cl₆구조(FCC) 그리고 Co의 FCC와 HCP구조가 혼재함을 보여주고 있다. 이러한 X-선 회절상의 열처리에 의해 나타난 NiAs구조의 피크는 열처리후 Kerr 회전각이 급격히 증가하는 원인이며,⁹⁻¹¹⁾ 열처리 후 나타나는 HCP Co는 열처리에 의해 막의 수직 자화가 향상될 수 있음을 보여준다. 하지만 Cl₆구조는 cubic의 낮은 일축자기 이방성을 가지기 때문에 박막의 수직자화를 방해 하는 요인으로 작용한다.

3.3. 자기광학적 성질

현재, 자기광 디스크의 광원으로 사용되고 있는 적색 laser는 780nm의 파장을 갖고 있다. 따라서, 본 연구에서는 그와 비슷한 영역의 700nm의 파장을 갖는 광원에 대한 Co-based MnSbPt 합금박막의 자기광학적 성질에 관해 조사하였다. 그림 5는 300°C에서 4시간 진공열처리한 MnSbPt 합금박막의 입사파장변화에 따르는 Kerr 회전각의 변화를 나타낸 것이다. 현재 사용중인 자기광 기록매체는 달리 Kerr 회전각이 지속적인 증가를 나타내고 있으

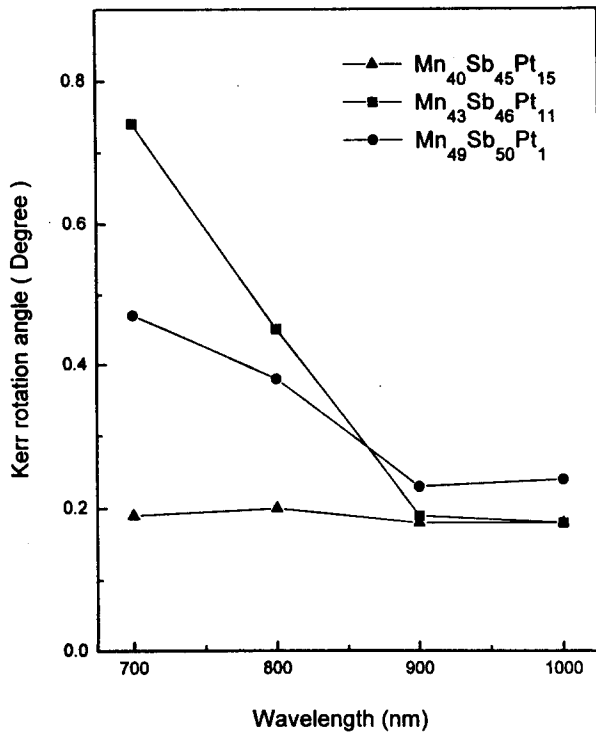


Fig. 5. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for the MnSbPt films 300°C-4hours annealed under a 10⁻⁶Torr.

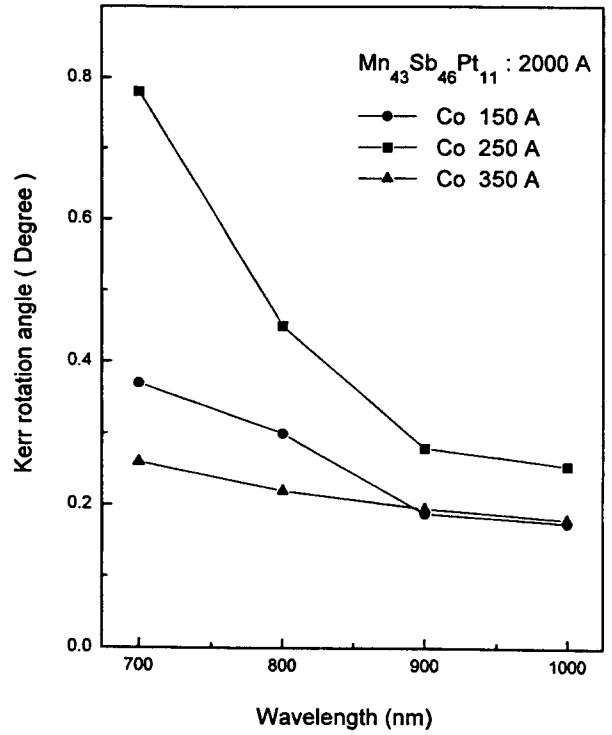


Fig. 7. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for Co-based mnSbPt films 300°C-4hours annealed under a 10⁻⁶Torr.

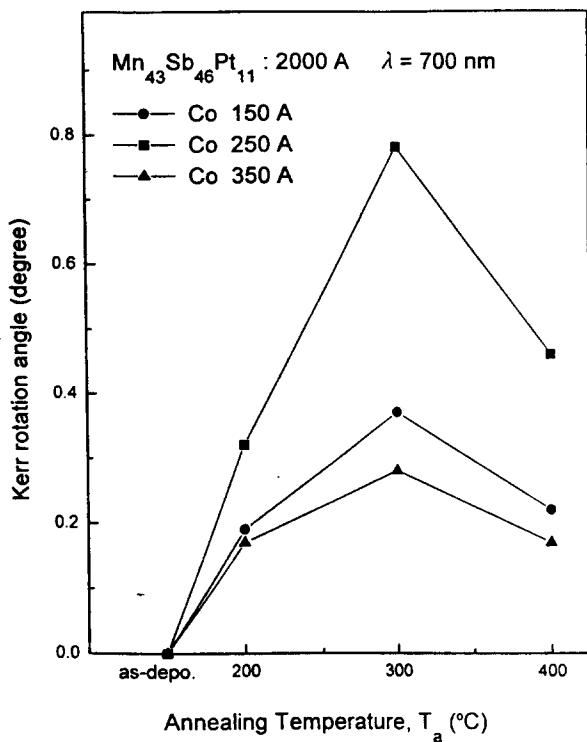


Fig. 6. Kerr rotation angles as a function of annealing temperature, T_a for Co-based MnSbPt films under a 10⁻⁶Torr.

며 Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁의 경우 약 0.78°에 이르는 Kerr 회전각을 보이고 있다. 그림 6은 진공중에서 열처리한 시편들의 700nm 입사파장에 따르는 Kerr 회전각의 변화를 나타낸 것이다. 최초 증착시는 X-선 회절상에서도 알 수 있듯이

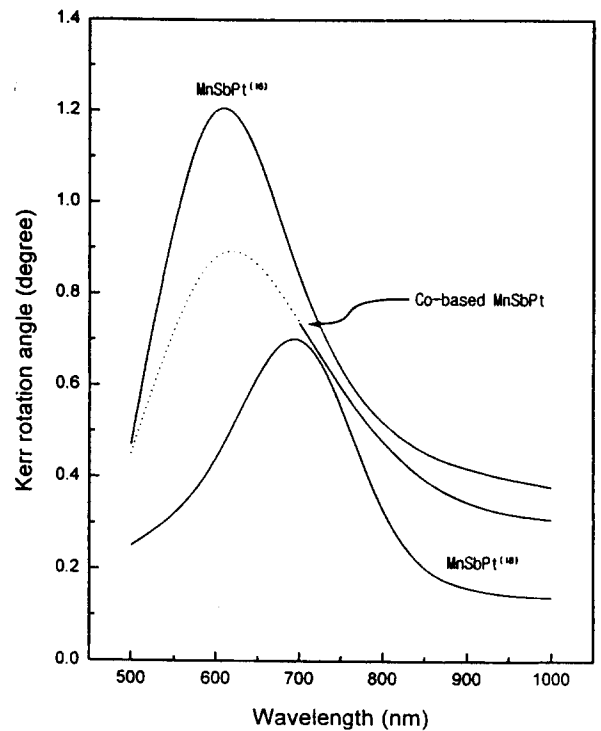


Fig. 8. Kerr rotation angles as a function of incident wavelength for some magneto-optical recording media.

박막이 비정질이므로 Kerr 회전각을 일으키는 원인으로 생각되는 NiAs구조가 생성되지 않아 Kerr 회전각이 나타나지 않는다. 하지만 열처리를 행함에 따라 Kerr 회전각은

증가하여 300°C에서 최대 Kerr 회전각을 보였다. 따라서 300°C에서 열처리한 시료에 대하여 Co 하지층의 두께를 변화시켰을 때 파장 변화에 따른 Kerr 회전각의 변화를 관찰하였다. 그림 7에서 볼수 있는 바와 같이 Kerr 회전각은 입사광의 파장에 따라 다양하게 변화하고 있는데, 특이한 것은 Co-based MnSbPt 합금박막이 입사파장이 짧은 영역으로 이동함에 따라 Kerr 회전각이 증가함을 알 수 있다. 입사파장이 더욱 짧은 영역으로 이동하면 Kerr 회전각은 감소하리라 예상되며, 이는 자기광학효과가 물질의 전자 구조에 기인한 특정 광학천이로부터 생기기 때문으로,²¹⁾ 앞으로 단파장 영역에서 기록밀도를 높일 수 있는 가능성을 보여주는 것이다.

그림 8은 진공중에서 300°C-4시간 열처리한 Co-based Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁ 합금박막의 700~1000nm에 이르는 파장범위에서의 Kerr 회전각의 변화를 이미 보고되어 있는 MnSbPt 합금박막과 같이 나타낸 것이다. Kerr 회전각의 크기에 다소 차이는 있지만 본 연구에서 제조한 Co-based Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁ 합금박막은 700nm의 파장에서 0.78°의 큰 Kerr 회전각을 보여 고밀도 기록매체로서의 가능성이 예상된다.

4. 결 론

R. F. magnetron sputtering법으로 Co를 base로 하고 MnSb 합금에서 Sb이 Pt에 의해 치환된 형태의 Co-based MnSbPt 합금박막을 제조하여 자기적 성질과 자기광학적 성질의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Co-based Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁ 합금박막은 열처리를 행함에 따라 자기적 성질이 개선 되어 Co 하지층의 두께가 250 Å 일 때 최대 보자력을 나타낸다.

2) 300°C에서 4시간 열처리한 Co-based Mn₄₃Sb₄₆Pt₁₁ (Co-250 Å) 합금박막은 700nm의 입사파장에서 0.78°의 Kerr 회전각을 보인다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 첨단공학 신소재분야 연구지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Denis Mee, Eric D. Daniel, Magnetic Recording Handbook 530-634
2. 김순광, 전기전자재료학회지, Vol.1, 3, 37-45, 1988
3. 신성철, 한국자기학회 V.2 169-177, 1992

4. 오상호, 주상기, 한국자기학회지 V.4 256-262, 1994
5. H.J.G. Draaisima and W.J.M de Jonge, J. Appl. Phys. 62, 3318, 1987
6. P.F Carciia, A.D. Meinhaldt and A. Suna, Appl. Phys. Lett., 47, 178, 1985
7. S.-C. Shin and A.C. Palumbo, J. Apple Phys. 67(1) 317(1990) and references therein.
8. S. Hashimoto, Y. Ochiai, and K. Aso, J. Apple. Phys. 67(9) 4429(1990) and references therein.
9. P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, R. Jongbreur, and Ermen, Applied Physics Letters ncd V.42, 202-204, 1983
10. Koki Takanashi, Hiroyasu Fusimori, Jun Watanabe, Masuhiro Shoji and Aisaku Nagai, Japanese Journal of Applied Physics V.27 L2351-L2353, 1988
11. S. Ohnuma, A. Kunimoto, and T. Masumoto ; IEEE Trans. Magn. MAG-24 2551, 1988
12. 國元 晃, 中野内幸雄, 大沼繁弘, ; 日本應用磁氣學會誌 14, 157-160, 1990
13. K. Matsubara, M. Koyama, T. Kotanagi, Y. Watanabe and T. Yoshitomi ; J. Magn. Soc. Jpn., 11 (Suppl. S1), 221, 1987
14. 渡邊雅人, 高梨弘毅, 藤森啓安 ; 日本應用磁氣學會誌 14, 317, 1990
15. S. Hatta, T. Shiono, H. Adachi, and K. Wasa ; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L2082, 1987
16. Migaku Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama J. Magn. Magn. Mater. 131, 67-75, 1994
17. M. Takahashi, Y. Kikuchi, T. Tanaka, and T. Wakiyama J. Magn. Soc. Jpn., 14, 147, 1990
18. "R.F Magnetron sputtering으로 제작된 MnSbPt 합금박막의 광자기적 성질", 송영민, 이경재, 김종오, 한국재료학회 춘계 학술발표회, A-15, 1995
19. Y. Hosoki, N. Mikami, H. Noda, T. Koyanagi and K. Matsubara, 日本應用 磁氣學會誌 15, 183-186 (1991)
20. D. Weller, A. Carl, R Savoy, T. C. Huang, M. F. Toney and C. Chappert J. Phys. Chem. Solids Vol. 56, No. 11. pp. 1563-1566, 1995
21. Katsuaki Satou, 光と磁氣, 朝倉書店, p. 14-21