

CoCrTa/CrNi 자기기록매체의 열처리에 따른 부식거동 변화

우준형 · 남인탁

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

(1999년 7월 6일 받음, 1999년 8월 17일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 e-beam evaporator를 사용하여 제조한 CoCrTa/CrNi 박막시편의 자성층 두께에 따른 부식특성과 열처리에 따른 부식특성의 변화를 알아보았다. Potentiodynamic scan을 이용하여 알아본 결과, 자성층 두께가 증가함에 따라 부식전위가 낮아지고, 부동태 전류밀도가 감소함을 알 수 있었다. XRD를 이용한 분석결과에 따르면, 이것은 자성층 두께가 증가함에 따라 (100)면보다 수소과전압이 큰 (0002)면으로 우선 성장했기 때문이다. 열처리에 따른 CoCrTa(400 Å)/CrNi(1000 Å) 자성박막의 부식특성 변화를 potentiodynamic scan과 accelerated corrosion chamber test를 이용하여 알아본 결과, 열처리후 박막시편의 내부식성이 우수해짐을 알 수 있었다. 이것은 열처리에 의해 자성층위에 Cr 산화물층이 형성되고, 이 산화물층이 자성층의 보호막으로 작용했기 때문이다.

I. 서 론

오늘날 우리가 살아가고 있는 정보화 사회에서는 막대한 양의 정보가 끊임없이 유입됨에 따라서, 그 수없이 많은 정보를 영구적이며, 용이한 방식으로 기록하고 재생하는 일이 매우 중요하게 되었다. 현재는 일반적으로 자기기록매체를 이용하여 정보의 기록과 재생을 하고 있으며, 하드디스크에는 CoNiCr, CoCrTa, CoCrPt 등의 삼원계 합금이 널리 사용되고 있다. 그 중 Pt를 첨가한 합금박막은 높은 보자력을 나타내는 장점을 가지고 있으나, noise가 크고, 가격이 상대적으로 비싸서 다른 합금, 즉 CoCrTa에 비하여 불리한 측면을 가지고 있다. 따라서 하드디스크용 자기기록매체는 Cr 하지층위에 CoCrTa를 증착시킨 박막이 널리 사용되고 있고, 보자력의 향상을 위하여 Cr 하지층에 제2의 원소를 첨가시키는 연구가 보고되고 있다[1-3]. 그러나 이처럼 하드디스크의 재료로써 금속물질이 사용되는 한 부식문제가 항상 잠재해 있게 되며, 부식문제는 하드디스크의 신뢰성이나 안전성에 치명적인 영향을 미칠 수 있는 문제이므로 계속적인 관심과 연구가 요구된다.

그리고 최근 컴퓨터용 하드디스크의 기록밀도가 점차 향상되면서, 헤드와 디스크간의 간격(flying height)이 매우 가까워지게 되었다. 이에 따라서 디스크 표면의 tribology 측면의 stiction이나 friction, 그리고 마모문제가 중요시 다루어지게 되었으며, 이 문제를 해결하기 위해서 자성층의 보호층으로써 성막되는 탄소보호층이나 윤활층에 사용되

는 각종 윤활제에 관한 연구가 보고되고 있다[4-6].

특히, 헤드와 디스크간의 간격(flying height)이 감소함에 따라, 부식반응에 의해 소량의 부식물이 하드디스크 표면에 생성됨으로써, 정보저장이나 출력을 위해서 하드디스크 드라이브가 주행할 때 헤드나 하드디스크에 scratch가 발생될 수 있고, 이에 따라서 기록된 정보나 저장 기기가 치명적인 손상을 입을 수 있게 되었다.

그리고 고보자력의 자기기록매체가 절실히 요구됨에 따라서 시편을 제작한 후, 열처리를 행하는 연구가 진행되 바 있다. 일반적으로 열처리는 보자력의 증가뿐만 아니라 내마모성의 증진을 유도하는 긍정적인 측면과 함께 자성층의 입자크기의 증가, Cr화산에 의한 조성 변화 등의 부정적인 측면을 가지고 있으며, 매체 표면의 거칠기 변화에 따라 위에 성막되는 탄소층과 윤활제층의 밀착성에 영향을 줄 수 있다고 보고되고 있다[7-9].

따라서 본 연구에서는 전자빔 증착기를 사용하여 제조한 CoCrTa/CrNi 박막시편의 열처리에 따른 부식특성의 변화를 electrochemical corrosion test와 accelerated corrosion chamber test를 이용하여 알아보았다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 전자빔 증착기를 사용하여 자성박막을 제조하였다. 증착하기 전 반응실의 진공도는 5.0×10^{-7} Torr이하로 유지하였고, 상온에서 시편을 증착하였다. 기

판으로는 1.8 cm×1.8 cm×0.16 mm 크기의 Corning cover glass(No. 2865)를 사용하였다.

Electrochemical corrosion test는 Gamry instruments의 PC3 potentiostat를 사용하여 실험하였으며, 컴퓨터와 연결시켜 CMS100 소프트웨어로 potentiodynamic polarization data를 얻었다. 기준전극(reference electrode)은 SCE(saturated calomel electrode)를, 보조전극으로는 탄소 전극을 사용하였으며, 작업전극은 구리선의 한 쪽 끝에 시편을 silver paste를 사용하여 접착시켜 연결하였다. 시편은 표면이 0.5 cm²만이 노출되도록 시편 주변을 에폭시(epoxy)로 밀봉하였다. 실험용액으로는 0.5 M H₂SO₄ 수용액을 사용하였으며, 부식 거동이 H₂SO₄에만 지배될 수 있도록 이온교환수를 사용하였다. 동전압 분극 실험의 scan rate는 0.5 mV/sec로 하였고, 분극전위는 초기전위 -0.6 V부터 최종전위 0.7 V로 설정하였다. 그리고 시편이 공기 중에서 O₂와 반응하여 생긴 산화물층과 흡착된 O₂를 제거하기 위하여 실험 전에 -0.5 V에서 유지하였다. 그리고 accelerated corrosion chamber test는 RH(상대습도) 60 %와 온도 80 °C의 항온항습기내에 박막시편을 넣고, 72시간동안 유지함으로써 실험을 하였다. 열처리는 RTA(rapid thermal annealing)를 이용하여 5×10⁻³ Torr 이하의 진공상태에서 400 °C 온도로, 30분간 행하였다. 기판의 온도는 K-type 열전대를 이용하여 시편의 표면에 접촉시켜 측정하였다.

하지층과 자성층의 결정배향성을 관찰하기 위하여 XRD(X-ray diffractometry, Philips 1710)를 이용하여 분석하였다. X선원으로는 Cu K α 를 사용하였으며, 가속전압은 30 kV, 전류는 20 mA의 power를 사용하였다. 그리고 자성층이 증착된 박막시편의 자기적 특성은 진동시료형 자속계(LDJ co, USA)를 이용하여 측정하였다. 측정시 시편의 크기는 가로 1 cm×세로 1 cm로, 최대 자계는 5 kOe로 하여 측정하였다. 그리고 박막시편의 원소 분포상태와 화학적인 상태를 알아보기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, V.G. Microtech, MT500)를 이용하여 분석하였다. X선원으로는 Al K α (1486.6 eV)를 사용했으며, pass energy는 20 eV, power는 110 W (emission current : 11 mA, voltage : 10 kV), 진공도는 1.0×10⁻⁸ Torr이하로 유지하여 분석하였다. 또한 분석 전에 표준시편으로 흑연(284.7 eV)을 사용하여 보정하였다. 마지막으로 박막시편의 미세구조 분석은 AFM(atomic force microscopy, Digital Instruments NanoScopeIIIa)으로 하였고, 분석방식은 contact mode로, tip은 spring

constant가 0.58 N/m인 silicon nitride tip을 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 CoCrTa/CrNi(1000 Å) 박막시편의 자성층 두께에 따른 동전압 분극곡선을 나타내고 있는 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이, 자성층의 두께가 증가함에 따라 박막시편의 동전압 분극곡선은 낮은 부식전위와 적은 부동태 전류밀도를 나타내었다.

앞선 많은 연구자들의 연구결과 보고에 의하면, 박막시편의 결정배향성에 따라서 자기적 성질뿐만 아니라 산 용액 중에서의 부식속도에 영향을 미치는 수소발생속도가 변화한다고 보고되고 있다. Pionetelli[10]의 연구에 따르면, 수소기체발생의 속도는 결정배향성에 의존하며, Ni의 경우 Ni(110)와 Ni(111)의 수소과전압이 Ni(100)의 수소과전압보다 크다고 하였으며, Mauvais[11]의 연구결과에 따르면 Ni위에 형성된 부동태의 전류밀도가 시편의 결정배향성에 의해 결정되며, 산용액(H₂SO₄ solution)에서 Ni 단결정 전극의 Ni(100), (110), (111)의 평균 부동태 전류 밀도가 각각 2000, 300, 35 μ A/cm²임을 보고하고 있다. 그리고 Co의 경우, 결정배향성에 따른 수소과전압은

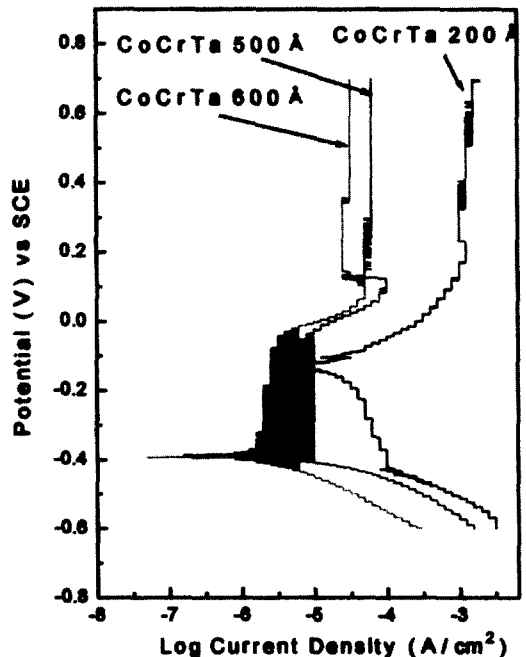


Fig. 1. Polarization curves of CoCrTa/CrNi(1000 Å) thin film at the various thickness of magnetic layer.

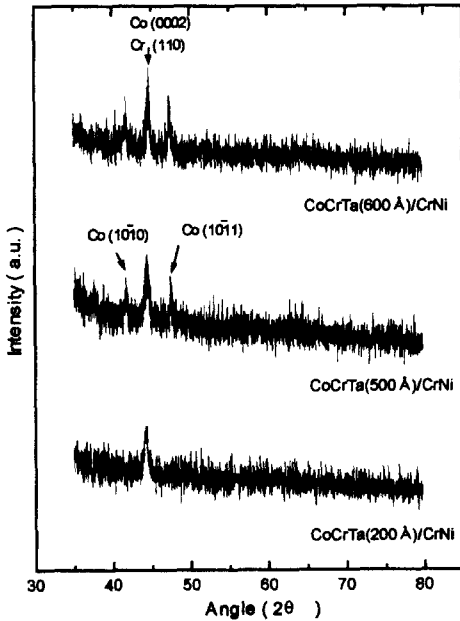


Fig. 2. XRD pattern of CoCrTa/CrNi as a function of various magnetic layer thickness.

(1120) > (0001) > (1010) 순으로 (1120)면이 가장 큰 수소과전압을 나타내고 그 다음으로 (0001)면이 큰 수소과전압을 갖는다고 한다.

자성층의 두께에 따라서 박막시편이 어떠한 결정배향성을 갖는지 XRD를 이용하여 알아보았다. Fig. 2는 자성층 두께에 따른 CoCrTa/CrNi 박막시편의 결정배향성을 보여 주고 있다. Judy[12]가 발표한 연구결과에서는, XRD와 TEM을 이용한 분석결과, 자성층의 두께가 400 Å 이하일 때 Cr 하지층(1000 Å) 위에 성장되는 자성층은 Cr(110)의 'grain-to-grain epitaxy' 효과로 c축이 면대 수평인 Co(1010)과 기판과 약 28°의 각도를 이루는 Co(1011)이 우선 성장하지만, 자성층의 두께(400 Å 이상)가 점차 증가함에 따라서 자성층의 결정배향성에 영향을 미치는 Cr(110)의 'grain-to-grain epitaxy' 효과가 감소하게 되고, 따라서 Co(1010), (1011)과 함께 최밀충진면인 Co(0002)가 강하게 우선 성장한다고 보고하고 있다. 본 연구의 XRD 분석결과 또한, 자성층 두께가 400 Å 이상일 때 Co(100)·(101)과 함께 Co(0002)가 박막시편의 결정배향성을 구성하고 있음을 나타내었고, 이 결과는 Judy 논문의 XRD 분석결과와 일치하는 것이다. 그러나 XRD를 이용한 분석은 얇은 박막시편(200 Å 이하)의 경우 X선을 산란시킬 수 있는 충분한 산란인자가 부족하므로 피크를 형

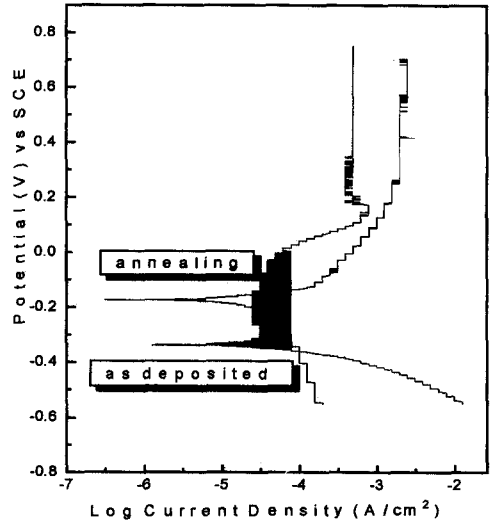


Fig. 3. Polarization curves of CoCrTa(400 Å)/CrNi(1000 Å).

성하기 어렵고, Co(0002)와 Cr(110)의 경우 면간거리가 매우 비슷하여 회절패턴에서 각각을 구별하기가 불가능한 단점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서의 XRD를 이용한 분석결과와 함께 자성층 두께에 따른 결정배향성 변화에 대하여 연구한 다른 결과들을 종합해 보면, 자성층 두께가 증가함에 따라서 Cr(110)의 epitaxy 효과 감소로 Co(1010)과 (1011)보다 표면과 탄성에너지가 적은 최밀충진면 Co(0002)가 우선 성장한다. 결국, 자성층의 두께가 증가함에 따라서 부동태 전류밀도가 감소하는 까닭은 자성층 두께가 증가함에 따라 수소과전압이 Co(1010)면과 (1011)면보다 큰 Co(0002)면의 성장이 일어났기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 열처리전과 후의 CoCrTa(400 Å)/CrNi(1000 Å) 박막시편의 동전압 분극곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이, 열처리된 박막시편의 부식전위가 -0.33 V (vs SCE)인데 반해, 열처리한 박막시편의 부식전위는 -0.18 V(vs SCE)를 나타내었다. 그리고 부동태 전류밀도의 경우 열처리전 박막시편이 열처리후 박막시편보다 적은 값을 나타내었다.

열처리함으로써 박막시편의 부식거동에 차이가 나타나는 원인을 규명하기 위해서 XPS와 AFM을 이용하여 분석하여 보았다.

Fig. 4는 XPS를 이용하여, 열처리전과 후의 CoCrTa(1000 Å)/CrNi(400 Å) 박막시편 표면을 분석한 결과이다. 분석결과에 의하면, 열처리전 박막시편의 표면에는 다량의 Co와 소량의 Cr, O 그리고 C가 존재하는데

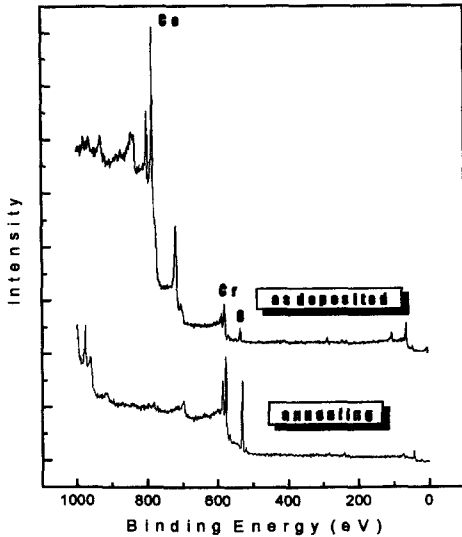


Fig. 4. XPS for full scan.

반해, 열처리함으로써 다량으로 존재하고 있던 Co는 거의 존재하지 않고, Cr과 O가 다량으로 존재하였다.

Fig. 5, 6은 열처리전과 후 박막시편의 시간에 따른 표면 cleaning 후 XPS 분석결과를 나타내고 있는 그림으로,

Co와 Cr의 원소 분포상태와 화학적 상태를 나타내고 있다. 먼저 Co 분석결과를 보면, 열처리전 박막시편의 경우 표면에서 검출된 대부분의 Co는 금속상태이고, 소량의 Co만이 산화상태로 존재하였다. 하지만 열처리한 박막시편의 경우는 표면에서 Co가 거의 검출되지 않았고, 10분 cleaning 후에 Co(대부분 metal state)가 검출되었다. 그리고 Cr 분석결과에 따르면, 열처리전 박막시편의 경우 표면 근처에서 검출되는 Cr만이 oxide 또는 hydroxide 상태로 존재하고, 5분 cleaning 후에는 대부분의 Cr이 metal 상태이고 적은 양만이 oxide 상태로 존재하였다. 그러나 열처리한 박막시편의 경우는 표면 근처에 존재하는 Cr뿐만 아니라 상당한 깊이에 존재하는 Cr 역시 oxide 상태로 존재하였고, 10~15분 cleaning 후에 비로소 metal 상태의 Cr이 oxide 상태의 Cr과 섞여서 검출되었다.

앞선 연구자들에 의해서 박막시편의 열처리 효과에 대한 많은 연구가 진행된 바 있고, 그 연구보고에 의하면 CoCrTa/Cr 박막시편은 열처리시 하지층과 자성층 사이에서 상호확산이 일어나며, 하지층에서 확산한 Cr은 자성층 내 뿐만 아니라 시편의 표면까지 확산하며, Cr이 Co보다 산소 친화성이 크고, 산화물 형성 에너지(standard free energy of formation Cr_2O_3 and CoO : -250 kcal/g-mol,

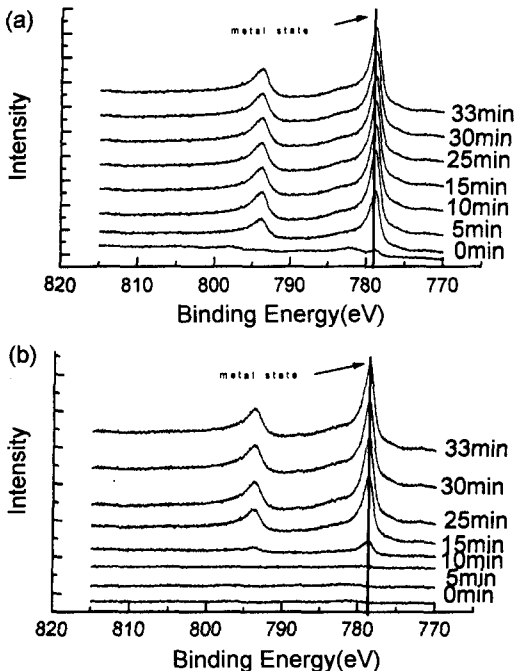


Fig. 5. XPS for Co after surface cleaning (a) as-deposited (b) annealing.

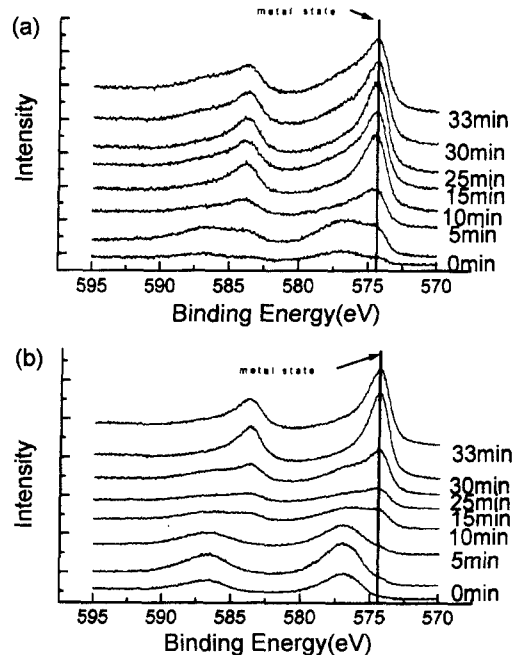


Fig. 6. XPS for Cr after surface cleaning (a) as-deposited (b) annealing.

-51 kcal/g-mol)가 낮기 때문에, 진공중에서의 열처리시 박막시편의 표면 근처에서 Cr 산화물이 형성된다고 보고하고 있다[13]. 결국 Fig. 4, 5, 6에 나타내고 있는 박막시편의 XPS분석 결과를 종합하여 보면, CoCrTa/CrNi 박막시편의 경우 진공(5.0×10^{-3} Torr이하)분위기에서 열처림으로써 자성층과 하지층사이에서 상호확산현상이 일어나며, 자성층내의 Cr이 표면근처에서 산소와 화학적으로 결합함으로써 자성층 표면근처에 Cr 산화물층을 형성하였음을 알 수 있었다.

Pourbaix diagram[14]의 Co와 Cr에 대한 potential-pH equilibrium diagram에 따르면, Cr 산화물(Cr_2O_3)은 Co나 Co 산화물보다 내부식성이 우수하다고 보고되고 있다. 따라서 열처리한 박막시편의 부식전위가 열처리전 박막시편보다 높은 까닭은, 진공분위기에서 열처리를 행함으로써 시편의 표면근처에 내부식성이 Co나 Co 산화물보다 우수한

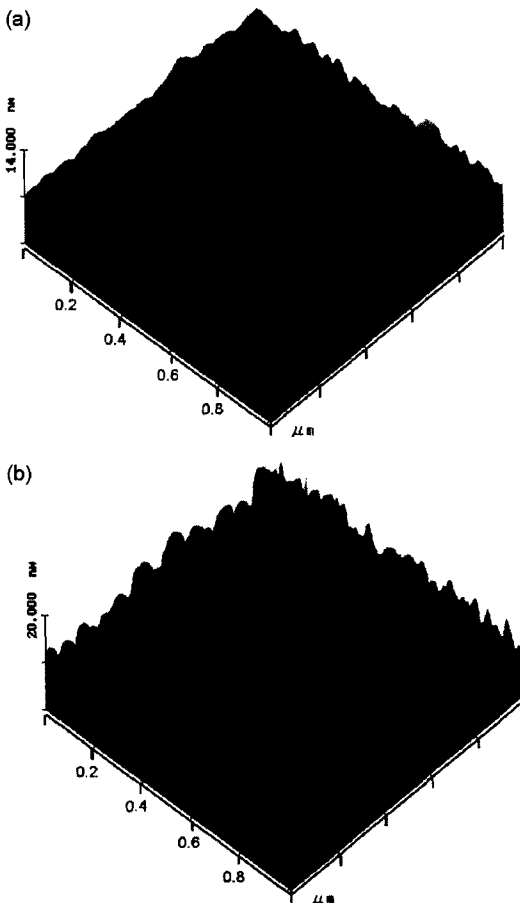


Fig. 7. AFM 3D image of CoCrTa(400 Å)/CrNi(1000 Å) (a) as-deposited (b) annealing.

Cr 산화물(Cr_2O_3)층이 자성층 위에 형성되었기 때문이다.

Fig. 7은 열처리전과 후 박막시편 표면의 형상(morphology)을 AFM을 이용하여 분석한 결과이다. 위 그림에 의하면, 박막시편 표면이 열처리 효과로 인하여 열처리전보다 거칠기가 증가했음을 알 수 있었다. 열처림으로써 증가한 박막시편 표면의 거칠기는 표면적의 증가를 유발시켰으며, 이것은 부식학적인 측면에서 보았을 때 열처리전 박막시편보다 열처리한 박막시편의 표면거칠기가 증가함으로 인하여 생성된 부동태의 결합이 증가하게 되고 이것이 부식이 일어날 수 있는 site를 많이 제공하기 때문이다.

Accelerated corrosion chamber test를 이용하여 CoCrTa(400 Å)/CrNi(1000 Å) 박막시편의 열처리에 따른 부식특성 변화에 대하여 알아보았다. Fig. 8은 열처리전·후 CoCr Ta/CrNi 박막시편의 자기이력곡선과 이 시편들의 accelerated corrosion chamber test 후 자기이력곡선을 비교하여 나타낸 그림이다. 자성박막(Co-alloy)의 경우 부식실험을 함으로써 Co가 산화되고, 따라서 포화자화값(M_s)이 부식실험 전 보다 낮은 값을 나타내게 된다. 그러므로 부식실험 전·후 포화자화값 변화량을 알아본

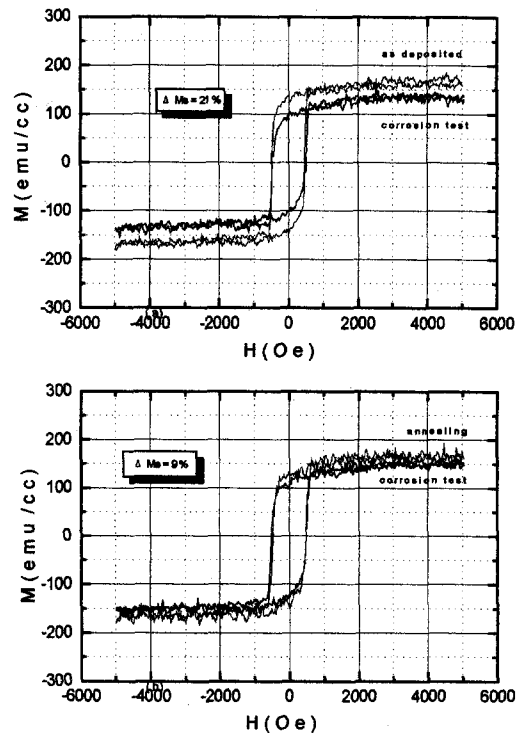


Fig. 8. Comparison of hysteresis curves before corrosion test to after that (a) as-deposited (b) annealing.

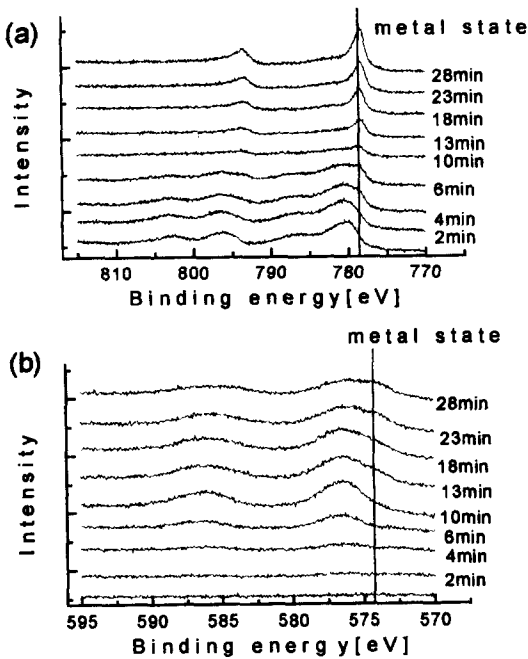


Fig. 9. XPS Co and Cr after surface cleaning (a) Co, (b) Cr.

결과, 열처리된 박막시편의 포화자화값 변화량(ΔMs)은 21%인데 반해, 열처리한 박막시편의 포화자화값의 변화량(ΔMs)은 9%로서 큰 차이를 나타내었다.

Fig. 9는 accelerated corrosion chamber test를 행한 열처리한 박막시편의 XPS 분석 결과이다. 이 결과는 열처리를 행한 박막시편의 XPS 분석결과와 큰 차이를 나타내었다. Co의 경우, 박막시편 표면에서 산화물과 수산화물 상태로 존재하는 Co가 검출되었다. 10분 cleaning 후에는 Co의 검출량이 급격히 감소하였으며, 대부분의 Co가 급속 상태로 검출되었다. 다음 Cr의 경우는 시편의 표면에서 검출되지 않았으며, 10분 cleaning 후에 비로소 산화물 상태의 Cr이 검출되었다. 이 결과로부터 accelerated corrosion chamber test의 결과 표면에 형성된 부식생성물은 Co oxide와 hydroxide임을 알 수 있었다. 이것으로써 열처리한 박막시편의 부식반응은 열처리된 박막시편과는 달리 열처리함으로써 형성된 자성층위의 Cr 산화물층을 걸쳐서 이루어짐을 알 수 있었다. 결국 accelerated corrosion chamber test 결과는 potentiodynamic scan을 통하여 알아본 바와 같이, 열처리함으로써 자성박막시편의 내부식성이 향상되었음을 알 수 있었고, 이것은 열처리

함으로써 박막시편의 표면에 형성된 Cr 산화물층이 Co의 부식반응을 억제하는 보호층 역할을 했기 때문이다.

IV. 결 론

1. 자성층의 두께 변화에 따라 부식거동이 변화하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 자성층의 두께 변화에 따라 결정배향성이 변화하기 때문임을 알 수 있었다.

2. 열처리 전과 후 박막시편의 부식특성에 대하여 알아본 결과, 열처리함으로써 표면 근처에 Cr 산화물이 형성되고, 이 산화물층이 자성층의 보호막 역할을 하므로써 열처리후 박막시편의 내부식성이 열처리전 박막시편보다 우수함을 알 수 있었다

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부의 “학술연구조성비”에 의해 연구되었으며, 연구비지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. K. Howard, J. Appl. Phys., **63**(8), 3263 (1988).
- [2] Li-Lien Lee, Davis E. Laughlin and Davis N. Lambeth, IEEE Trans. Magn., **MAG-30**, 3951 (1994).
- [3] J. K. Howard, R. Ahlert, G. Lim, J. Appl. Phys., **61**(8), 3834 (1987).
- [4] Osamu Kitakami, Yochi Ogawa, Hideo Daimon, Tsuyoshi Maro, Jpn. J. Appl. Phys., **30**(3B), L486 (1991).
- [5] T. Kawanabe, K. Hasegawa, S. Ono, S. Nakagawa, M. Naoe, IEEE Tran. Magn., **MAG-26**, 42 (1990).
- [6] Motoharu Sato, Yoshihiko Onishi, Akimitsu Nakaue, IEEE Trans. Magn., **MAG-29**, 3685 (1993).
- [7] O. Kitakami, Y. Ogawa, S. Yamagata, H. Diamond, T. Maro, IEEE. Tran. Magn., **MAG-26**, 2676 (1990).
- [8] S. L. Duan, J. O. Artman, K. Hono, D. E. Langhlin, J. Appl. Phys., **67**(9), 4704 (1990).
- [9] G. Choe, IEEE Trans. Magn., **MAG-31**, 2809 (1995).
- [10] P. Piontelli Electrochim. metall., **1**(1) 1966.
- [11] C. J. Mauvais, R. M. Latanision, A. W. Ruff, J. Electrochem. Soc., **117**, 903 (1970).
- [12] Yimin Hsu, John M. Sivertsen, Jack H. Judy, IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 1599 (1990).
- [13] G. T. K. Swami, Applications of Surface Science, **21**, 151(1985).
- [14] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Houston (1974), p. 325.

The Effect of Annealing on Corrosion Behavior of CoCrTa/CrNi Magnetic Recording Media

Jun-Hyung Woo and In-Tak Nam

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

(Received 6 July 1999, in final form 17 August 1999)

The objective of this paper is to investigate corrosion behaviors of CoCrTa/CrNi thin film and post heat-treatment effect. An electron beam evaporator was used for films deposition. After evaporation, post heat-treatment was carried out under 5.0×10^{-3} Torr vacuum condition. Annealing temperature and time were 400 °C and 30 min., respectively. To understand the effect of annealing on corrosion behavior of CoCrTa/CrNi, potentiodynamic polarization technique and accelerated corrosion chamber test were undertaken. Corrosion potential is higher for the annealed samples (CoCrTa 400 Å / CrNi 1000 Å) than for as-deposited one. This is attributed to an enrichment of Cr in the surface layer of the thinfilm resulting in a more corrosion resistant material.