

특집 : 磁氣情報記錄材料

박막자기기록재료

이택동

(한국과학기술원 기능금속재료 연구실장)

1. 서론

자기기록방식은 전류 혹은 전압의 시간적 변화로 어떤 정보를 자기헤드라 불리는 전자 변환소자로 기록매체라 불리는 비교적 항자력이 큰 자성박막상에 자화의 강약의 변화로서 공간적으로 기록하는 방식이다. 이 경우 자기헤드는 펜, 자성박막은 종이에 해당된다. 이것을 읽을 때는 재생헤드가 눈과 같은 역할을 한다. 자기기록방식이 널리 쓰이는 것은 단위가격당 저장능력이 크다는 점과 기록, 재생이 쉽고 또 지웠다 다시 기록할 수 있다는 장점 때문이다. 자기기록은 1898년 덴마크의 V. Poulsen 이 강선을 이용한 녹음기를 발명하면서 시작되었다. 그뒤 1930 ~ 1940년 경에 링(ring)형 헤드, 자성분말 도포매체, 교류바이어스법 등의 3대발명에 의해서 자기녹음방식이 거의 확립되었다. 그후의 발전은 주로 헤드재료의 개선, 자성분말의 개선, 분산기술의 발전 등에 의해서 기록밀도의 증가가 이루어진 것으로 획기적인 발전은 없었다.

그러나 최근 특히 컴퓨터용 외부기억장치 분야에서는 반도체의 고집적화로 컴퓨터가 소형, 고성능화되면서 이에 상응하게 정보처리량도 많아져서 외부기억장치에도 기록용량이 매우 크고, 액세스(access) 시간이 매우 짧은 장치의 필요성이 급격히 증가하게 되었다. 이러

한 요구와 더불어 또 audio, video 분야에서 이때까지의 analog 신호가 digital 신호화 되기 시작하면서 처리정보량이 급격히 많아지는 등 가전분야에서도 고밀도 기록매체의 필요성이 급증하면서 재래의 자성분말도포식 매체에서 박막매체로 그 경향이 옮겨가기 시작했다. 그림 1은 기록매체에서의 발전 방향을 나타내고 있는 것이다. 이것은 전체적으로 점점 사용 signal이 digital화 하면서 고밀도화하기 때문에 매체가 발달해 갈 것이라는 경향을 나타내고 있다.

2. 면내 기록매체

1) 도포형 자기기록매체

기록매체는 그 제조법상으로 나누면 분말도포형과 박막형의 2가지가 있는데 도포형 매체의 경우에는 자성분말이 자성층의 70 ~ 80% 정도 되는데 비해서 박막형은 바인더가 전혀 없이 전체가 자성체이기 때문에 기록밀도도 높고 동일한 밀도라면 출력이 높아서 훨씬 우수한 특성을 가지고 있지만 실제 기기에 쓸 때는 헤드와의 트라이볼로지(tribology) 문제 특히 마모, 내식성의 문제가 해결되어 있지 않기 때문에 현재에는 hard disk의 일부를 제외하고는 우수한 특성에도 불구하고 아직 실용화에는 이르지 못하고 있다. 현재 따라서

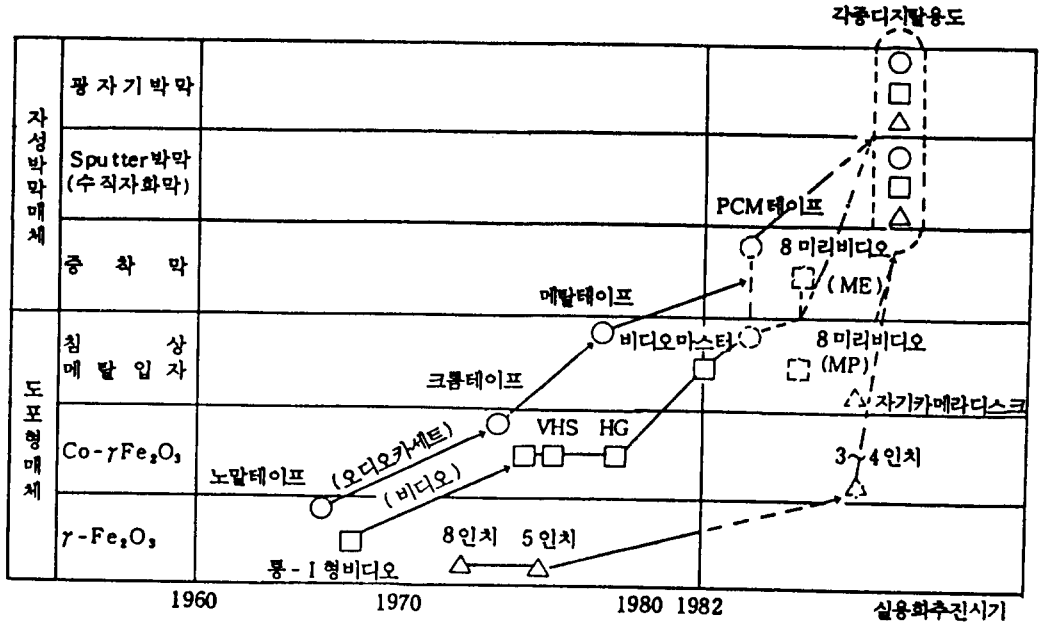


그림 1. 기술매체분야의 발전추이

주류를 이르는 자기기록용 소재는 도포형인데 도포형은 그 사용하는 분말에 따라서 그 특성이 다르다. <표1>은 자기기록용 매체에 쓰이는 각종 분말의 자기적 특성을 나타낸 것이다.

<표1> 대표적 자성분말과 자기특성

자 성 분 말	보자력(Oe)	포화자화(G)
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	300-370	1600-2300
Co 함유 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
고용형	500-700	1600-2300
액피택시형	500-700	1600-2300
CrO_2	450-650	1600-2300
Fe 기금속분말	1100-1500	2300-3500

고밀도 기록을 할려면 매체에서는 소위 “자화천이” 영역이 짧아야 하는데 이것은 $a \geq Mr \cdot \delta / 2\pi Hc$ 로 주어진다. 즉 a를 자화천이 영역의 크기 라면 자성층 두께가 두꺼울 수록, 잔류자속밀

도가 클수록 커지며 보자력이 작을 수록 커진다. 따라서 고밀도 기록을 위해서는 자성층의 두께를 얇게 만들어야 하고 또 자성분말의 잔류자속밀도가 작아야 하며 보자력이 커야한다. 그러나 출력이 커야한다는 다른 하나의 조건도 역시 매우 중요한데(S/N비를 높이기 위해서) 재생출력은 $Mr \cdot \delta$ 에 비례한다. 따라서 δ 와 Br이 적어질 수록 기록밀도는 상승하지만 재생출력이 저하되기 때문에 어떤 적절한 값을 유지해야 한다. 그러나 Hc값은 재생출력에 무관하게 클수록 밀도가 향상되기 때문에 Hc값이 클수록 좋다. 그러나 보통 자기헤드로 기록이나 소거를 하기 위해서는 매체의 Hc값의 6~8배 이상이 되도록 자기헤드의 공극내 자계강도를 유지해야 한다. Hc값이 1500 Oe 이상인 매체를 쓰면 적합한 헤드재료가 드물기 때문에 여기에 제한이 있다. 그 다음으로는 입자의 크기인데 입자의 크기가

적을 수록 즉, 비표면적이 클수록 noise가 낮아지기 때문에 입자가 적을 수록 좋다. 그러나 입자가 적어질 수록 분산하기 어렵기 때문에 고도의 분산기술이 요구된다. 현재 audio 제품에는 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 , Fe , Fe-Co 등의 분말들이 이용되고 있는데 digital audio tape 용으로는 기록밀도 때문에 금속분말을 코팅하는 매체를 사용하고 있다. 또한 가정용 video tape 에서는 주로 Co-doped $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 쓰며 기록방식이 도포형 매체중에서는 가장 고밀도기록(약 16,000bit/cm)이기 때문에 특히 표면조도가 중요하다. 표면조도를 평탄하게 하기 위해서는 자성분말의 입도도 작고 분산기술, 코팅기술이 우수해야 한다. 그외 flexible disk(혹은 floppy disk)의 경우에 8 inch, 5 inch 제품의 경우는 주로 보자력 300 Oe 정도의 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 쓴다. 그러나 최근에는 선밀도를 5876 BPI 에서 9650 BPI 로 약 1.5배 향상시키고 트랙밀도도 48 TPI 에서 96 TPI(track per inch)로 floppy disk 를 고밀도화 했는데 이것이 소위 "HD-floppy disk"이다. 도포층의 두께는 1~1.2 μm 로 절반으로 줄였고, 자성체도 보자력이 650 Oe 인 Co-doped 산화철을 사용하여 면밀도를 상승시켰다. 또한 3 inch 및 3.5 inch disk 의 경우도 5 inch "HD-floppy disk"와 비슷한 밀도를 가지도록 했으며 자성체는 보자력이 약 720 Oe 인 초미립자 Co-에피택시 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 자성체를 쓴다고 한다. 도포형 자성체 중에서 최근에 개발된 바륨 페라이트 도포형 수직기록매체는 Toshiba 에서 최근 개발한 것으로 판상 입자크기는 판직경 400~1500 Å, 판두께 100~400 Å 정도이며 floppy disk 의 양면 기록시 4M byte 까지 기록이 가능한 매체를 만들었다. 또한 금속분말을 사용한 floppy disk 의 양면 기록밀도

가 12.5M Byte 의 제품도 시판되고 있다고 한다. 이 경우 보자력이 1500 Oe 정도 되기 때문에 Bs가 매우 높은 특수 헤드를 써야 한다.

2) Rigid disk

소위 하드 디스크라 불리는 rigid disk 는 주로 알루미늄 합금계 disk 위에 자성층을 만들어서 쓰는 외부 기록용 매체인데 현재는 아래 <표2>에 나타난 것처럼 3가지 종류가 주로 쓰인다. 일반적으로 중형 및 대형 컴퓨터용 대형 디스크는 아직 분말도포형이 주류를 이루고 있으며 대부분이 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 코팅하고 있다. F 6425 기기는 Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 코팅해서 쓰는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근에는 연속막으로 된 박막형 disk가 개발되어 일부실용화되기 시작했는데 스파터된 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 박막은 주로 대형 disk 용으로(F 6425 M 및 GEMMY) 1) 쓰이고 도금법이나, 스파터방법으로 제조된 Co-Ni 합금계 disk 는 주로 소형 disk로서 주로 PC에 많이 쓰인다. 현재 자성층 두께도 분말코팅의 경우에도 0.6~0.5 μm 까지 얇어져 있는 것이 특징이다. 전술한 바와 같이 두께가 얇어지면 고밀도 기록에는 우수하지만 출력이 낮아지는 단점이 있어서 두께가 더이상 얇어지기가 어려울 뿐만 아니라 또한 제조특성상 존재하는 표면의 조도가 비교적 크기 때문에 분말의 초미립화와 동시에 분산기술의 개선, 표면가공술의 발달이 병행되어야 비로소 더이상 자성층 두께가 얇어질 수 있을 것으로 전망되며 현재로는 어느정도 한계에 도달한 것 같다. 따라서 박막매체가 등장하게 되었다. <표2>에서 기록선밀도, 재생출력, 노이즈등은 사용하는 헤드의 디자인 및 종류, 헤드 부상량(flight height), drive system 등에 따라서 달라지기 때문에 이들 parameter가

< 표 2 > 각종 hard disk의 일에 2)

항 목	도 포 막	스파타 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	도금, 스파타, Co-Ni
매체파라메타 두께 $\delta(\mu\text{m})$	0.5	0.10	0.05
Hc(Oe)	650	800	800
Ba(gauss)	800	2500	7000
선기록밀도(bpm)	1200	2000	1700
재생출력	소	소	대
노이즈	중	중	소
기계적내구성	양호	약간 충격력에 약함	약간 충격력에 약함
화학적안정성	양호	양호	보호막이 필요
제조성/코스트	양호/낮음	약간문제/높음	약간문제/중간
종합평가	현재는주류	특성은좋지만 가격이비쌈	소구경디스크로 많이쓰임

< 표 3 > 각종 hard disk의 단면조직 및 주요 제조공정

		금속계 박막 디스크 매체		산화물계 디스크매체
		도 금	스 파 터	
단 면 조 직				
주 요 생 산 공 정	기 판	<ul style="list-style-type: none"> · 경면 finish turning · Ni-P 무전해도금 · grinding and polishing 	<ul style="list-style-type: none"> · 경면 finish turning · Ni-P 무전해도금 · grinding and polishing · Cr 스파터링 	<ul style="list-style-type: none"> · 경면 finish turning · 기판의 anodization · polishing
	자 성 층	· Ni-Co-P 무전해도금	· Ni-Co 스파터	<ul style="list-style-type: none"> · Fe reactive 스파터링 · Fe_2O_3 의 환원 · Fe_3O_4 의 산화
	표 처 리	<ul style="list-style-type: none"> · polysilicate 필립 스펀코팅 · 아닐링 · 윤활제 스펀코팅 · Burnishing 	<ul style="list-style-type: none"> · carbon 스파터링 · Burnishing 	<ul style="list-style-type: none"> · 윤활제 스펀코팅 · Burnishing

다른 Co-Ni 계 박막 소형디스크와 타 대형 디스크를 직접적으로 비교하는 것은 문제가 있다. 그러나 스파터 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 막과 도포막의 경우를 보면 비슷한 head를 썼을 것으로 생각되나 (head 부상량은 각 경우 확인되지 않았음) 연속 박막쪽이 선기록 밀도도 높고 재생출력도 높으며 노이즈가 낮은 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. <표3>은 각 박막 hard disk의 단면조직과 주요한 제조공정을 나타낸 것이다.³⁾ 모든 경우에 Al-Mg계 합금디스크를 기판으로 사용한다. 따라서 이 기판에는 pinhole, 석출물들의 결함이 될 수 있도록 낮아야 한다. 이것을 경면으로 만들고 난 뒤 금속계 박막을 코팅하기 전에 Ni-P층을 무전해도금법으로 코팅한다. 다시 그 위에 자성층을 코팅할 때 무전해도금으로 하는 방법과 스파터링으로 하는 2가지 방법이 현재 모두 쓰이고 있다. 최근에는 스파터링방법으로 제조하는 것이 늘어나는 경향이다. 스파터링시는 자성층을 코팅하기 전에 Cr을 먼저 스파터링한 후에 Ni-Co 스파터링 하여야 Co의 C축이 in-plane으로 성장하게 되어 수평사화가 가능하게 된다. 현재 이들 제품이 상당히 쓰이지만 아직도 특히 표면처리에서는 상당히 개선되어야 할 문제가 있다. 즉, 이들이 금속의 매우 얇은 박막이기 때문에 산화나 부식성 분위기에서 부식되기 쉬워서 이를 방지해야 하고, 또 디스크를 회전시키기 시작할 때나, 정지시킬 때, 즉 head가 뜨거나 가라앉을 때, 자성층을 마모시키거나 스크래치를 만들 가능성이 있기 때문에 윤활성이 있어야 하는데 이 때문에 <표3>에 나타난 것처럼 여러가지 코팅을 해주어야 하는데 여기서 하나의 제약조건은 코팅층이 얇을수록 스페이싱 로스가 적어서 재생출력이 높아진다는 점이다. 따라서 매우 얇으면서 이러한 역할을 할 수 있는 층

의 개발이 시급한 실정이다. 현재 가장 유망한 것은 "i" carbon층으로 기대되는데 아직 특성이 우수하고 재현성이 높으며 경제적으로 제조하는 방법이 완전히 확립된 것 같지는 않다. 또하나의 문제는 윤활제를 도포하는 문제인데 윤활제를 수용할 수 있는 얇은 윤활층을 어떻게 매체 표면에 형성하는가가 각 회사의 know-how로 되어 있다. 고체 윤활기슬이 박막디스크의 성패의 또하나의 관건이다.

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 박막제조는 주로 Fe를 반응성 스파터링해서 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 만들고 이것을 환원시켜서 Fe_3O_4 를 만든 후 다시 산화시켜서 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 만드는 방법이 쓰이고 있다. 현재까지 직접 FeO를 제조하는 방법은 개발되지 않았다. 이 때문에 중간층으로 Ni-P층을 쓰지 못하고 300~330°C 열처리에도 변화가 없는 anodizing 중간층이 쓰인다. 일부에서는 Ni-Cu-P층을 만들어서 이러한 온도에서 재결정이 되지 않는 중간층의 제조도 시도되는 것으로 알려져 있다. 이러한 연속박막도 현미경적으로 보면 미세입자구조가 관찰되며 그 크기는 도포용 산화물의 1/10 정도의 크기이다. 이때문에 S/N 비가 도포형 매체에 비해서 훨씬 좋고 자성이 우수할 뿐 아니라 표면조도도 우수해서 0.1 μm 정도의 두께에서 기록밀도도 높고 재생출력도 높은 것이 특징이다.

전체적으로 hard disk에서는 head crash 문제해결과 기록밀도향상의 2가지로 요약하는데 특히 head crash 문제는 현재 head부상량이 0.2~0.3 μm 정도일 때에도 문제가 있지만 앞으로 점점 더 작아질 수록 더욱 심각한 문제로 부각될 것이다. 면기록밀도는 선기록밀도와 트랙밀도로 나누어 생각할 수 있는데 선기록밀도에서 매체에 의해서 지배받는 요인으로는 전술한 바와 같이 매체의 두께, 매체에 쓰이는 자성체종류, 표면조도 등에 따

라서 달라지고 동일한 매체에서는 head의 부상량에 따라 크게 지배를 받는데 부상량이 낮을 수록 기록밀도는 급격히 상승한다. 트랙밀도는 tracking system, head의 폭 등에 의해서 지배를 받는다. 앞으로 이 두 문제를 해결하면 hard disk의 기록에서도 기록밀도상승이 상당히 기대된다.

3. 수직자기기록매체

1) 면내 기록방식과 기록방식의 비교

앞서 언급한 바와 같이 면내 기록방식은 기록시 자화방향이 면내에 평행하게 기록되는데 이때 기록밀도를 향상시키기 위해서는 비트(bit) 길이를 줄여야 한다. 비트길이를 너무 줄여서 자성막 두께 혹은 기록깊이(recording depth)가 가까이 짧아지면 자화가 균일하게 기록면과 평행하게 되지 않고 자기회로가 말굽형이 되거나 극단적으로는 완전히 원형의 폐회로가 되어 판독(reading)이 어렵게 된다. 이러한 현상은 자화가 된 영역간의 천이(transition) 영역에서 생기는 반자계 영향 때문이다. 이 때문에 면내 기록방식에서 고밀도화를 위해서는 자성층 두께를 줄이고 보자력이 큰 자성막을 사용해야 한다. 그러나 이것도 역판독 전압(read-back voltage)이 낮아지거나 혹은 헤드 재료 등에서 문제가 생긴다. 이와는 달리 수직 기록방법은 자화방향이 수직방향이기에 때문에 이웃 비트와 서로 자계가 흡입하게 되어 반자계에 의한 감자가 0이 되기 때문에 고밀도 기록시 비트간격을 줄이기에 매우 유리하다. 그림 2는 수평, 수직 자기기록 모드와 재생과장을 기록한 것으로 수직기록의 경우에는 기록과장이 줄어들므로써 매체에 작용하는 감자계가 0으로 접근하

며 이 때문에 디지털 기록에 있어서 매우 급격한 자화천이를 나타내게 된다. FM 또는 PCM 방식에 의한 디지털 기록에 적합하다. 또 이론적으로는 매체가 두꺼워지더라도 감자 작용이 없으므로 높은 잔류자화가 가능하여 재생출력을 높일 수 있다. <표 4>는 수평기록과 수직기록의 매체 및 기록방식을 비교한 것이다. 수평기록방식에서는 자화천이 지역에서 감자계가 크게 작용하여 천이영역이 넓어지고 기록패턴의 피크 시프트(peak shift)를 증가시키게 된다. 이는 천이영역에서 자화분포가 점진적으로 변화하기 때문에 AC 바이어스법에 의한 애널로그방식에 적합하다.

<표 4> 수평기록과 수직기록매체의 비교

	수 직 기 록	수 평 기 록
감 자 계 매체의 특성	$\lambda \rightarrow 0, Nd \rightarrow 0$ 수직이방성 이용 두 겹 용	$\lambda \rightarrow 0, Nd \rightarrow 4\pi M$ 형태이방성 이용 얇 음
헤 드 신 호 기록 방식 소거 방식	High Ms, High Hc Single pole 형, ring 형 Digital(포화) FM, PCM DC field	Low Ms, High Hc ring 형 Analog(비포화) AC bias AC field

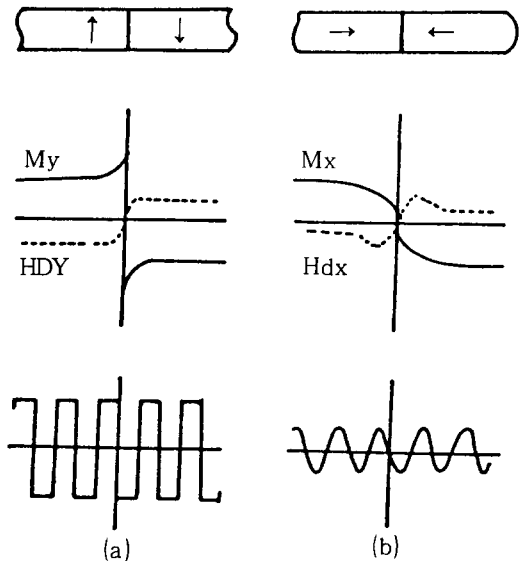


그림 2. 수직기록(a) 및 면내기록(b)시 자화모드, 반자계의 비교

2) 수직기록매체의 자성적 특성

수직기록매체가 갖추어야 할 특성은 다음과 같다.

(1) 수직자기이방성을 가져야 한다. 수직자화막은 일반적으로 막이 수직자기 이방성을 내기 위한 조건 즉, 이방성에너지 K 가 정자에너지 $2\pi M_s^2$ 보다 커야 한다. 즉 $K \gg 2\pi M_s^2$ 혹은 $H_k \gg 4\pi M_s$ 이다. 재료의 수직방향의 이방성에너지가 크며 M_s 값이 적어야 한다는 것을 나타낸다. 수직자기이방성은 강자성체의 결정이방성을 주로 이용한다. 따라서 금속에서는 C축 이방성 에너지가 큰 코발트를 주로 많이 쓴다. 또 M_s 값을 줄이기 위해서는 타 원소를 코발트에 합금하는 방법을 주로 이용한다.

(2) 포화자화, M_s 가 적당한 범위에 있고 수직방향잔류자화 $M_r(\perp)$ 이 커야 한다.

(3) M-H 곡선형상에서 수직방향은 직사각형이 되고 에너지적이 크며 면내방향으로는 직선적이고 이력손실이 아주 적은 것이 좋다.

(4) 높은 $H_c(\perp)$ 이 바람직하다.

(5) 큐리온도가 높고 열적, 화학적 안전성이 있어야 한다.

그외에 기계적 강도, 제조시 재현성, 양산성, 가격 등의 조건을 만족시켜야 한다. 이러한 자성을 갖춘 재료로 현재 연구중인 것은 박막재료로서는 Co-Cr⁴⁾, Ba-Ferrite⁵⁾, Co-Ni-P-X계⁶⁾ 박막과 이를 약간 변형한 유사한 연속박막이 있고 또 알루미늄의 표면을 anodizing 시켜서 일정하고 균일한 간격으로 구멍을 만든 후 여기에 Fe이나 Co를 전기도금시킨 수직자화막이 있으며 마지막으로는 전술한 육각형의 Ba-Ferrite 미세 판상분말⁷⁾을 만들고 이것을 코팅하여 도포층을 만드는 등의 몇가지 재료가 연구중이다. 이 중에서 가장 연구가 많이 되는 것이 Co-Cr 박막매체이며 산업화에 가장 접근한 것이

Ba-Ferrite 코팅 매체인 것으로 알려져 있다. 박막중에서 Co-Cr 계는 스파터링이나 증착방법에 의해서 제조하고 Ba-Ferrite 역시 스파터링방법에 의해서 제조되지만 Co-Ni-P-X계 박막은 무전해도금방법으로 제조하는 것이 특징이다.

3) Co-Cr 수직기록매체

Co에 Cr을 첨가시키면 M_s 를 낮출 뿐 아니라 수직자기이방성에너지는 거의 변하지 않으며 또 수직이방성자계 ($H_k(\perp)$)는 오히려 증가한다. 실험자 및 박막의 제조조건에 따라 다르기는 하지만 $H_k \gg 4\pi M_s$ 의 수직자화 조건을 크롬함량 15 at.%-17 at.%^{8,9)}에서 만족시킨다고 한다. 이러한 수직이방성에너지는 Co가 hcp 구조를 가질 때 더 큰데 Co-Cr를 첨가하면 평형상태에는 300°C에서 크롬 14~15 at.%까지만 hcp 단일상이 안정하고 그 이상에서는 fcc 상이 공존하게 된다. 그러나 스파터링이나 증착방법에 의해서 박막을 제조하면 급냉효과 때문에 훨씬 높은 Cr 함량범위까지 hcp 단일상이 존재할 수 있다. 뿐만 아니라 어느정도 크롬이 들어가면 내산화성이 좋아지고 기계적경도도 상승하는 효과가 있다.

Co-Cr 박막에서 Cr 함량이 높아지면 박막의 M_s 값이 낮아지게 되는데 그 경향은 스파터링조건, 특히 기판온도에 따라서 다르지만 약 Cr 함량 15 at.% 근처부터 Slater-Pauling Curve로 기대되는 값보다 오히려 커지는 경향이 있다. 이 경향은 일반적으로 Cr 함량이 높을 수록, 기판온도가 높을 수록 더 커지는데 그 원인은 크롬편석에 있다. 현재 Cr이 결정입계나, column 입계 혹은 최근에는 column 내에 국화꽃 무늬형태로 편석이 일어난다는 직접 또는 간접적인 실험결과가 있으나 확실한 결론은 없다. 어떤 경우

거나 편석이 일어나면 Cr-rich 영역이 생기고 이때문에 내부에서는 무작위(random)보다 Co 함량이 높아져서 Co-Co bonding 수가 많아지고 따라서 Ms 값이 높다는 해석이다. 현재 편석은 확실히 일어나고 있다는 사실은 직·간접적으로 증명되었다. 이 편석 때문에 기관온도가 높을 수록 동일한 Cr 조성에서 Ms 값이 높아지는 경향이 나타나고 있다. 수직방향의 보자력 $H_c(\perp)$ 은 본 연구팀의 결과에 의하면 약 10 at.% Cr 근처에서 부터 수평방향의 보자력보다 크게 되었고 약 22 at.% 근처에서 최대가 되며, 그 이하에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다.¹⁰⁾ 현재 보자력 생성 기구에 대해서는 여러가지 이론이 많다. 자화반전이 incoherent rotation 이라는 설과, wall motion 이라는 설이 2개가 공존하고 있다. 특히 결정립크기, 크롬편석에 의한 column의 isolation 정도 등에 따라서 자화반전 기구가 변하는 것 같이 생각되어지는데 여기에 대한 통일된 이론은 아직 없다. 스파터나 증착에 의해서 형성된 구조를 보면 직경 약 500 \AA 이하의 column의 미세결정구조를 가지고 있으며 hcp의 C축이 박막면에 수직으로 성장해서 존재한다. 이러한 구조를 가진 조직의 보자력을 incoherent rotation 기구로 설명하면 크롬이 column 벽쪽에 편석하여 비자성 혹은 약자성의 벽을 만든다면 22%까지는 크롬함량이 증가할 수록 보자력이 증가한다는 것을 이해할 수 있다. 그러나 그 이상 보자력감소에 대한 것은 설명하기 어렵다.

현재 Co-Cr 박막을 연구하는데 산업계에서는 flexible disk나 tape로의 응용연구의 경우에 polyimide나 polyester 기지를 사용하여 약 $0.1 \sim 0.2 \text{ \mu m}$ 의 두께로 Co-Cr 박막을 만들어서 매체로 쓰고, read/write용 자기헤드는 재래식 Mn-Zn ferrite ring head나 8mm VTR head와 비슷한 금속

증착 Mn-Zn ferrite ring head(MIG head)를 사용할려는 경향이다. 이 경우에도 기존의 수평기록용 ring head의 gap 부분에서 누설자장은 수평성분과 수직성분이 있기 때문에 수직성분에 의해서 수직기록 및 재생이 가능하다. 이러한 시스템의 장점은 새로운 특수한 head의 개발이 필요없고 ring head 자체가 자력선의 완전 폐회로를 만들어 주기 때문에 효율이 약 80% 정도로 높기 때문에 얇은 매체두께에도 불구하고 재생출력이 비교적 높다는 점이다. 그러나 더 높은 고밀도 기록을 위해서는(예를 들면 선밀도로 200 KPBI 이상) 불리한 것으로 알려져 있다. 그림 3은 기록밀도에 따른 재생출력의 변화의 일례를 나타낸 것이다.¹¹⁾ 그러나 다른 하나의 경향은 더욱 기록밀도를 향상시키기 위해서 2중 박막과 단자구형 head나 그와 유사한 복합 head를 사용하는 것이다. 2중 박막은 하지층으로 약 0.5 \mu m 두께의 연자성층을 사용하는데 주로 Ni-Fe계 permalloy를 사용하고 있다. 하지층 위에 Co-Cr를 $0.1 \sim 0.2 \text{ \mu m}$ 두께로 만들어 준다. Permalloy의 역할은 단자구형 head를 사용했을 때 head의 일부같이 작용하여 기록 및 재생감도를 10배 이상 향상시키는 역할을 한다. 그림 4는 2중 매체의 자속 집중효과를 나타낸 것이다. 이러한 head를 쓰면 최근 연구에서 그림 5에서 보는 바와 같이 고밀도 영역에서는 기록 및 재생특성이 극히 높은 것으로 판명되었다.¹²⁾ 현재 약 선밀도 620 KBPI 정도까지 재생이 가능한 것으로 발표되었으며 이때 C/N 비는 14 dB 정도로 낮아서 이 범위까지는 아직 실용성이 없지만 이때 매체에 기록되는 bit당 길이는 약 400 \AA 정도로 선방향으로는 1 bit가 1개의 column 크기와 유사하게까지 되

어서 거의 극한까지 접근했다는 것을 나타낸다. 그러나 단자구형 head의 구조가 Co-Cr-Nb 계 주자극과 ferrite 계 보조자극의 형태로 되어있고, 그 구조가 직선형이어서 자속누설이 극히 많기 때문에 head의 효율이 10~15% 정도밖에 되지 않아서 효율이 높지 않다. 따라서 앞으로 폐회로형식의 효율이 높은 새로운 수직기록에 적합한 박막 head나 hybrid head가 개발되어야 할 것으로 생각된다. 이와같은 head가 개발되면 기록밀도가 더욱 높아질 수 있을 것이다.

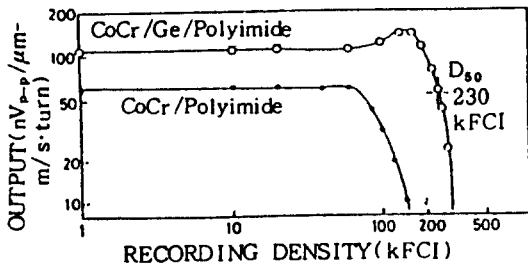


그림 3. Co-Cr 단층막의 기록밀도 변화에 따른 출력변화

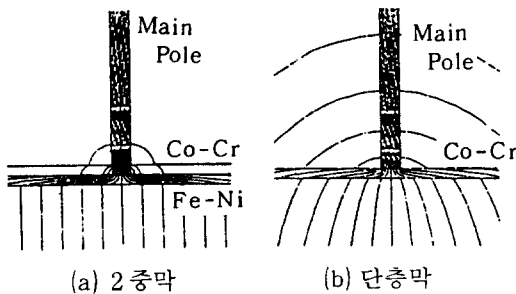


그림 4. 2층막 매체의 자속 집중효과

전술한 바와 같이 Co-Cr 수직기록박막도 고밀도 기록을 위해서 0.1~0.2 μm 정도의 박막으로 쓰이는데 이때문에 소위 박막초기에 형성되는 비교적 무작위 방위를 가지고 연자성적 자생특성을 가진 천이층 (transition

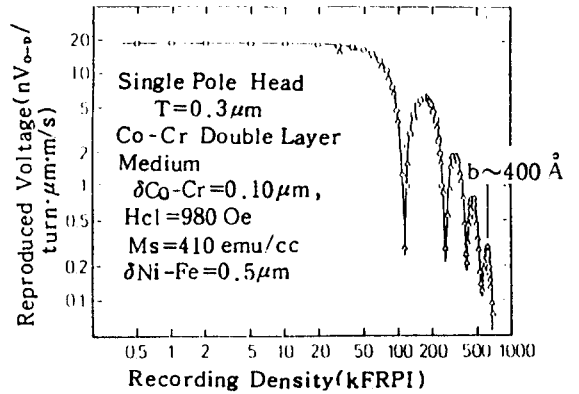


그림 5. Ni-Fe/Co-Cr 2층막 매체의 기록 밀도 변화에 따른 재생특성변화

layer)의 두께를 최소 한도로 줄여야 한다. 이 층의 두께는 제조방법에 따라 다르기는 하지만 약 수백 Å 정도 되는데 이 층의 영향을 줄이기 위해서 여러가지 소위 종자층 (seed layer)의 연구가 되어졌다. 특히 산업계에서는 스파터링 방법이 생산속도가 너무 느림으로 전자빔에 의한 연속 증착방법을 연구하고 있으며 이 때에 여러가지 종자층이 Co-Cr 층의 천이층 억제 및 C축 배향성향에 크게 영향을 끼친다는 것을 발견했다. 특히 Ge, Ti 등의 종자층이 이러한 효과가 크다고 한다.^{13,14)}

아직 Co-Cr나 수직기록박막을 이용한 매체가 산업적으로 생산되고 있지 않는데 이것은 floppy disk나 tape로 쓰일 경우에 head와의 마찰때문에 생기는 tribology 문제이다. 특히 head와 medium간의 접촉회전시 scratch가 발생하지 않으면서 spacing loss는 적어야 하는데 이 조건을 만족시키기 위해서는 medium 표면에 nodule 등의 결함이 없고, 어느정도 경도도 높아야 하며, 표면조도도 좋아야 한다. 그러나 여기에 대해서 아직 완전한 해결이 없는 것이 가장 큰 문제이며 다른 하나의 문제

는 생산성 문제인데 이것은 전술한 증착방법에 의해서 어느정도 해결 될 수 있을 것으로 기대된다. 여기에 대한 해결책을 현재 새로운 카본코팅방법, 개선된 지지 필름표면처리방법, head의 재료개선 등에 의해서 접근이 시도되고 있다. Co-Cr 수직박막은 floppy disk 뿐 아니라, hard disk, tape 로도 이용할려

는 연구가 현재 진행중이다. <표 5>는 최근 일본에서 실험실적 시제품으로 Co-Cr 박막을 floppy disk로 만들었을 때 기록밀도를 나타낸 것이다. 선기록밀도는 재래식 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 코팅에 의한 disk 보다 10 배 정도 향상된 것을 알 수 있다. 앞으로 2~3년 이내에 공업화 될 것이라는 것이 일본업계의 전망이다.

< 표 5 > 수직기록 방식과 수평기록 방식에 의한 Mini Floppy Disk의 비교
(수직은 Co-Cr 박막)

	수직기록방식 (하쓰다, 시작품)	수평기록방식 (전전공사, 실용화)	수직기록방식 (소니, 시작품)	수평기록방식 (소니, 상품)	수직기록방식 (도시바, 시작품)	수직기록방식 (히다찌, 시작품)	수직기록방식 (NEC, 시작품)	
직 경 (inch)	5.25	5.25	3.5	3.5	3.5	5.25	3	3.5
기록용량 (Mbyte/면)	6	0.8	4	0.4375	3	34	15	2.5
기록 밀도 (KBPI)	70	9.6	65.5	7.61	50	100		
Track 밀 도 (TPI)	96	96	135	135	144	200	300	
Data 전송속도 ($\frac{\text{Mbit}}{\text{sec}}$)	3	0.5	5	0.5	1.5	5	2.5	
Disc 회전 수 (rpm)	300	300	750	600	300	300		
Track 수			80	70	77			
발 표 년 수	1983.9	1981.7	1983.3	1980.12	1982.9	1984.11		1988.7

4) 무전해 Co-Ni-P-X계 수직기록 박막 Co-Ni-P계 무전해 코팅기술은 면내 기록용 박막매체로 이미 전술한 바와같이 실용화 되어있다. 그러나 최근 Osaka 등이 이 무전해도금용액에 몇가지 약품을 complexing agent로 첨가하여 수직자화막을 제조하는데 성공했다. 이것은 Co-Cr과 마찬가지로 Co hcp구조를 가지고 (002) 결정방향이 기판면에 수직으로 되도록 column 형태의 미세구조를 가진 박막이다. 현재까지 발표된 합금계는 Co-Ni-Mn-P계와 Co-Ni-(Mn)-Re-P계 그리고 본 연구실에서 개발한 Co-Ni-W-Mn-P계 등이다. 이들 합금 중에서 특히 Co-Ni-(Mn)-Re-P계와 Co-Ni-W-Mn-P 계는 주성분이 (무게 비로 90~95%) Co와 Ni이며 Ni 함량이 Co보다 높다. 이것 역시 평형상태도를 보면 Co

의 hcp 단일상이 안정하지 않는 조성범위인데 무전해도금에서 얻은 구조는 단일상이다. 자기적 특성은 Co-NiRe-P막의 경우 $H_c(\perp)$ 이 약 1000 Oe 정도 $H_c(\parallel)$ 이 500~600 Oe이며 Ms 값은 200~400 emu/cc였고 Co-Ni-W-Mn-P 계에서는 Ms 값이 700~900 emu/cc로 높고, $H_c(\perp)$ 이 500~600 Oe, $H_c(\parallel)$ 이 300~400 Oe 정도되며 H_{k-eff} 3~3.5 KOe 정도되는 우수한 자성막을 얻을 수 있었다.

무전해 도금법으로 제조하는 Co계 박막은 hard disk나 floppy disk로 만들 수 있다. 보통 hard disk는 알루미늄계 합금 기판상에 Ni-P 비정질 비자성 막을 생성시키고 그 위에 Co계 박막을 제조해주며, floppy disk의 경우에는 폴리이미드나 폴리에스터 등의

표면에 Pd의 activation 층을 형성시켜 준 후 다시 Ni-P 박막을 형성시키거나 혹은 직접 Co 계 무전해도금 박막을 생성시켜서 제조할 수 있다. 이와같은 무전해 도금으로 생산하면 장점은 생산비가 쌀것으로 생각된다. 그러나 역시 표면에서 tribology 문제, defect 문제는 Co-Cr 계와 마찬가지로 해결되어 있지는 않다. 현재까지 발표된 자료에 의하면 gap 0.1~0.2 μm 의 sendust ring head로 $D_{50}=103\sim 131$ KBPI로 비교적 고밀도를 얻었다고 한다.

5) 그외 박막

그외 현재 개발되고 있는 것은 Co-CoO계 박막, Ba-ferrite계 연속박막, 알루미늄의 구멍을 크고 균일하게 만든 후 Co나 Fe를 전기도금시켜서 만든 알루미늄계 박막¹⁴⁾ 등 몇가지가 개발되고 있다. 이 중에서 Ba ferrite계 연속박막은 박막이 산화물이기 때문에 안정성, 내마성 등이 특히 좋고 수직자기 기록 뿐 아니라 Faraday 효과를 이용한 광자 기록매체로도 쓰일 수 있어서 매력적인 재료이기는 하지만 현재 스파터로 제조할 때 기판 온도가 약 600 C 정도로 높아야 결정질로 우수한 수직자기 박막으로 제조시킬 수 있기 때문에 생산 및 기판 재료선택에 어려움이 있어서 크게 연구되고 있지는 않다. 또 이 때문에 floppy disk 로써는 가능성이 없고 hard disk 로써만 쓰일 가능성이 있다.

또 알루미늄을 이용하는 재료에서는 알루미늄 벽이 될 수 있는대로 얇아서 금속 column의 부피가 될 수 있는대로 커야 고밀도 기록에 유리한데 현재 여기에 대한 연구도 상당히 진행되어 있다. 이것 역시 floppy disk와 hard disk로 쓸 수 있는데 floppy disk의 경우는 $D_{50}=60$ KBPI까지 얻었다고 한다. 이 재료의 경우도 역시 내마모성에 대한 문제

는 금속박막에 비해서 훨씬 적을 것으로 기대된다.

4. 결 론

현재 특히 컴퓨터용 외부 기록매체분야에서 재래식 자성분말 코팅형 매체에 대해서 여러 가지 보다 우수한 특성을 가진 경합재료가 경쟁적으로 개발되고 있다. 먼저 면내기록방식의 경우에 괄목할 발전을 하고 있는 것은 Co-Ni-P 및 Co-Ni계 무전해 혹은 스파터된 hard disk용 박막이다. 아직 오버코팅 문제가 완전히 해결되지 않고 그외 기판문제 등에서 개선의 여지가 많지만 그 수요가 급격히 늘고 있다. 그 다음으로 수직기록 방식 매체인데 현재는 Ba-ferrite 분말도포매체가 공업적 공정측면에서 산업화에 가깝다. 이는 기존 테이프 메이커들의 설비활용이 가능하고 tribology, 안정성에서 비교적 문제가 적기 때문이다. 그러나 이 재료도 금속분말도포제와 특성이 비슷하고 분말 자체 가격도 비슷해서 기존재료와 치열한 경쟁을 이겨야 산업화에 성공할 것으로 생각된다. 이보다 훨씬 고밀도기록이 가능한 소재중에서 Co-Cr 수직기록박막이 가장 많이 연구되고 있어서 공업화 가능성이 높지만 head 재료의 개선, tribology 문제해결 등이 선행되어야 공업화가 성공될 것이다. 그러나 선진국 특히 일본, 미국에서 이러한 연구가 엄청나게 많이 진행되고 있어서 빠른 시일내에 산업화가 이루어질 것으로 기대된다.

參 考 文 獻

1. 佐藤 등: 研究實用化報告 (NTT 通研), 36(4), 485(1987)
2. 小川清也: 하드디스크材料開發의現狀と

- 展望, 工業材料, 36(8), 38(1988)
3. 佐藤男武: 하드디스크用 薄膜媒体, 日本應用磁氣學會誌, 10(1), 6(1986)
 4. S.Iwasaki and K.Ouchi: *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-14**, 849(1978)
 5. T.Osaka, N.Kasai, I.Koiwa and F.Goto: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 790(1983)
 6. A.Morisako, M.Matsumoto and M.Naoe: *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-22**, 1146(1986)
 7. O.Kubo, T.Ido and H.Yokoyama: *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-18**, 1122(1982)
 8. M.Hong et al.: *J. Mag. Magn. Mater.*, **54-57**, 1585(1986)
 9. R.D.Fisher, V.S.Au Yeung and B.B.Sabo; *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-20**, 806(1984)
 10. P.Y.Jang, Y.H.Kim and T.D.Lee: to be published. 電子情報通信學會 技術研究報告, MR-88.(1988)
 11. M.Futamote, Y.Honda, H.Kakibayashi and K.Yoshida: *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-21**, 1426(1985)
 12. S.Yamamoto, Y.Nakamura and S.Iwaski; *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-23**, 2070(1987)
 13. O.Kitakami, K.Ojima, Y.Ogawa, T.Maro and H.Fujiwara; *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-23**, 2797(1987)
 14. N.Tsuya, T.Tokushima, et al.: *IEEE Trans. on Mag.* **MAG-23**, 2242(1987)