

# 光磁氣記錄 材料의 物性과 開發現況

## OVERVIEW OF MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIA

崔英俊

大邱大學校 物理教育科

### 1. 緒論

광자기기록은 레이저의 열작용을 이용하여 자성재료에 정보를 기록하고 기록된 자구에 의한 자기광학효과로 재생을 하는 최신의 정보기록 기술로서 1988년 부터 광자기디스크의 형태로 실용화 되기 시작하였다. 광자기디스크의 특징은 첫째, 광디스크와 마찬가지로 레이저를 사용하여 기록재생을 함으로 비접촉식이며 고밀도 기록이 가능하다는 것과 둘째로, 기록재료가 자성재료이기 때문에 자기디스크나 자기테이프와 같이 임의로 소거 및 재기록이 가능하다는 점이 있으며 세째로는 플로피디스크처럼 기록재생장치에 착탈을 자유로 할 수 있다는 것 등으로 보조기억장치로서는 이상적인 형태의 것으로 주목을 받고있다. 초기의 광자기 기록 재료에는, MnBi를 중심으로한 다결정 급속 박막이 연구의 주된 대상이었으나<sup>[1]</sup>, 1970년대에 들어와 비정질 Gd-Co 막의 응용 가능성이 보고된 이래<sup>[2]</sup>, TbFe<sup>[3]</sup>, TbFeCo<sup>[4]</sup> 등의 희토류-천이금속(RE-TM) 비정질 박막이 개발되었다.

광자기기록 재료가 갖추어야할 조건으로는, (1) 적당한 큐리온도 또는 보상온도를 갖고 있을 것, (2) 보자력이 크고, 그 것의 온도 변화가 클 것, (3) 넓은 면적에 걸쳐 자기적 및 광학적 특성이 균일할 것, (4) 자기광학 효과가 클 것, (5) 내식성, 내후성, 내열성 등 안정성이 있을 것, (6) 막의 제조에 있어 생산성이 양호할 것 등이 고려 되어져야한다. 비정질 RE-TM 막의 경우, 위의 조건 중 (1)-(3)은 만족하고 있으나 자기광학적 성능 및

내식성 등은 앞으로 더 개선해야할 연구과제로 남아있다.

여기서는 비정질 RE-TM 막을 중심으로한 광자기기록 재료의 제작법 및 자기적 특성, 자기광학적 특성 등에 대한 기초적인 물성에 관하여 고찰하고, RE-TM막 이외의 재료에 대한 최근의 연구개발 동향을 알아 본다.

### 2. 製造方法

광자기디스크 상의 자성박막은 대개 수지 기판 위에 고주파 스퍼터링법, 또는 동시 진공 증착법 등을 이용하여 제작하고, 응용상에 있어 중요한 10-30 at.% 정도의 RE를 포함한 자성막은 증착도중 기판에 특별한 열처리를 해주지 않아도 쉽게 비정질 박막이 얻어진다. RE-TM 막의 제작에서 유의해야 할 점은 RE와 TM의 자기적 조성비를 디스크 전체에 걸쳐 균일하게 되도록 하는 것이다. 膜中の 산소는 RE와 선택적으로 결합하여, 그것의 자성을 잃게함으로써 자기적인 조성비를 변화시키기 때문에 특히 주의를 요한다.

일반적으로 스퍼터링법에서는, 습습 또는 복합타겟트가 이용되고 있다. 초기에 사용되었던 소결된 합금 타겟트는 다공질로서 산화될 우려가 있어, 최근에는 RE와 TM의 순금속을 조합한 복합 타겟트가 많이 이용되고 있다. 一定한 조성의 막을 양산하기 위해서는 합금 타겟트가 바람직하지만, 함유된 산소의 농도에 따라서는 자기적 특성의 경시변화가 일어난다.

광자기디스크를 양산하는 경우 넓은 면적

에서 균일한 조성의 막을 얻는 것이 중요한데 일반적으로 막의 조성분포를 제어하는데 있어서는, 成膜時에 Ar 가스압, 기판의 바이어스 전압, 잔류 산소 가스압 등이 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

### 3. 磁氣의 特性

RE-TM 膜에 있어서 RE 와 TM의 자기 모멘트는 그림 1(a)에 나타낸 것처럼 서로 반평행으로 배열되어 있고, 그것들을 정렬시키려고 하는 交換積分  $J$ 는  $J_{TT}$  (TM-TM 간의 교환적분),  $J_{TR}$  (TM-RE간),  $J_{RR}$  (RE-RE간) 순으로 그 크기가 1/10 씩 작아진다 (단 Fe-Fe간의  $J$ 는  $J_{TR}$ 과 같은 정도). 그래서 RE의 자기 모멘트는 열교란을 받기 쉽고, 온도가 상승함에 따라서 급격히 저하하여, 조성에 따라서는 RE의 자화  $M_{RE}$  와 TM의 자화  $M_{TM}$  이 같게 되는 보상온도  $T_{COMP}$ 가 나타난다 (그림 1(b)).

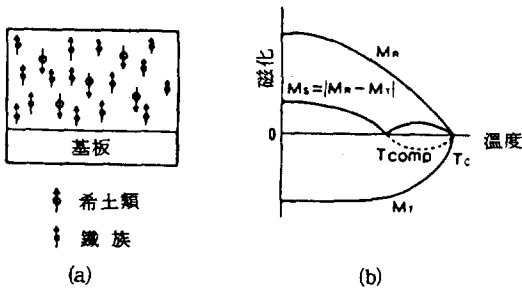


그림 1. 모식적으로 표시한 비정질 희토류-철족 막의 자화상태 (a)와 자화의 온도변화 (b).

자화가 영이 되는 큐리온도  $T_c$ 는 주로  $J_{TT}$ 에 의해서 결정된다.  $J_{TT}$ 는 Fe가 작고 Co가 크며, Tb-Fe 등 Fe系는 큐리온도가 비교적 낮은 반면에, Tb-Co 등 Co系는 높으며, RE가 20 at. % 정도에서는 결정화 온도 (약 400°C) 이상이 된다. 그래서 그림 2에 나타낸 바와 같이 Fe系에서는 큐리온도 기록, Co系에서는 보상온도 기록방법이 이용되고 있다.

수직자화를 발생시키는 수직자기 이방성  $K_u$ 는 스퍼터링 할때의 Ar 압, 기판 바이어스 전압 등 성막 조건에 의존하지만, 일반적으로 RE로서 4f 전자운이 구대칭성을 갖는 Gd

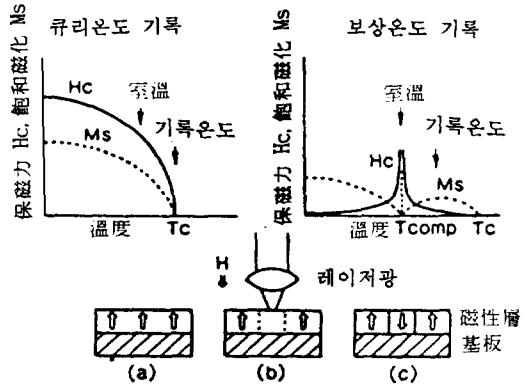


그림 2. 큐리온도 기록과 보상온도 기록.

보다, 도너츠 형태인 Tb, Dy 등을 사용한 경우에서 큰  $K_u$ 를 얻는다. 그림 3은 Gd-Co 막에서 Gd의 일부를 다른 RE로 치환했을 때의  $K_u$ 의 변화를 나타낸다<sup>(5)</sup>. Tb, Dy에서는 치환량의 증가와 더불어  $K_u$ 가 증가 하는데 반하여, Er에서는 거꾸로 감소하고 있다. 이것은 4f 전자운의 형태가, Tb, Dy의 경우는 원반형 (자화는 반면에 수직) 인데 비하여, Er의 경우는 권선형 (자화는 장축방향)으로 되어있는 것과 깊은 연관성이 있다. RE 주변의 원자들의 배치가 어떤 형태의 이방성을 갖을 경우, 그 원인이 무엇이든 (예를 들면, 원자쌍 배열, 싱글이온 이방성, 자기변형 등) 4f 전자운의 형태의 차이에 따라 서로 다른 자기 이방성이 발생한다.

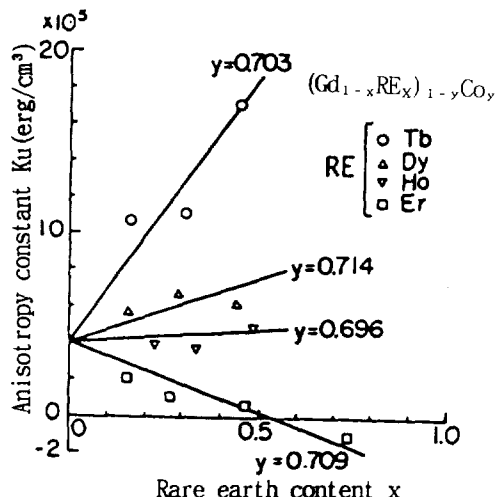


그림 3. Gd-R-Co (R=Tb, Dy, H o, Er) 막의 조성변화에 따른 자기이방성의 변화 (바이어스 전압: -80v)

4. 磁氣光學의 特性

광자기디스크에서 기록된 정보(자구)를 읽어낼 때에는 자기광학 효과를 이용하고 있다. 광자기 검출계의 신호 대 잡음(S/N)비에 회피하기 어려운 광전 변환 소자의 쇼트 잡음만을 고려할 경우, 반사광을 이용하는 경우에 있어서는,

$$S/N = k R^{1/2} \theta_K \text{-----} (1)$$

투과광을 이용하는 경우에는,

$$S/N = k \theta_F / \alpha \text{-----} (2)$$

로 표현된다.

여기서 R은 기록막의 반사율,  $\theta_K$ 는 자기광학 Kerr 회전각,  $\theta_F$ 는 비 Faraday 회전각,  $\alpha$ 는 흡수계수이며, k는 검출계의 구성에 따라 결정되는 정수로서, 편광 빔 스플리터를 이용하는 경우, 대략 입사광의 강도 및 파장에 비례한다. 이와같이 S/N 비는 기록매체의  $R^{1/2} \theta_K$ , 또는  $\theta_F / \alpha$ 에 비례하기 때문에 이들을 성능지수라고 부른다.

그림 4와 그림 5에는 비정질 RE-TM 막을 포함해서 각종 자성재료에 대한 성능지수의 파장의존성을 나타내었다. 성능지수로서만 판단하면, 비정질 RE-TM막은 MnBi 및 산화물 재료에 비하여 나쁘다. 그림에도 불구하고 실제 응용면에서 RE-TM 막의 광자기디스크로 60 dB 이상의 가장 높은 반송신호 대 잡음(C/N)비를 실현하고 있다. 그 이유로서는 우수한 자기적성질(보자력, 수직자기 이방성 등) 및 막의 균일성(자기적 또는 광학적)이 있기 때문이다. (1)식으로부터 예측되는 비정질 RE-TM막의 C/N비는 대역폭 30KHz 에서  $R^{1/2} \theta_K = 0.2$  度, 입사광 출력이 1 mW 라고 할 경우 62 dB 정도가 된다. 현재 실현되고 있는 60 dB 라고 하는 값은 이론적 한계치에 거의 접근하고 있는 값이다.

5. RE-TM 막의 문제점 및 改善方案

서론에서도 거론한 바와 같이 비정질 RE-TM 막 특히 현재 실용중인 TbFeCo 합금막은

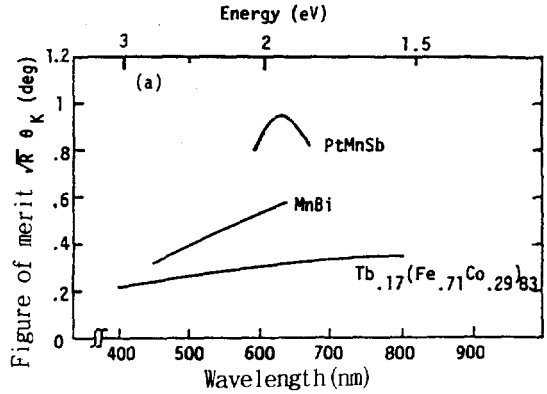


그림 4. Kerr 회전각으로부터 측정된 각종 자성재료의 성능지수.

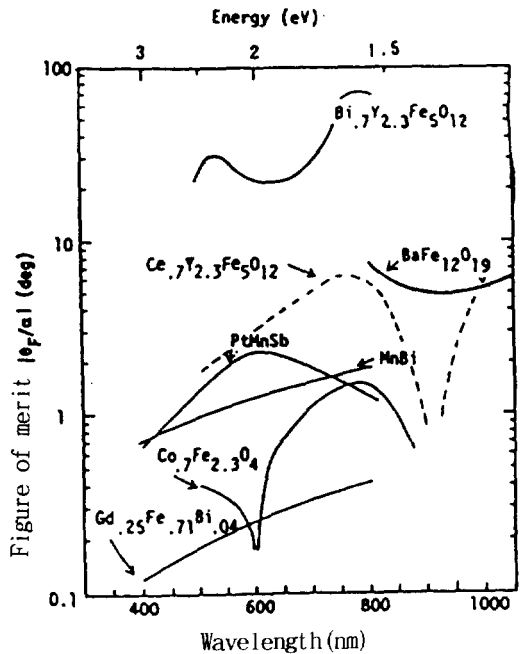


그림 5. Faraday 회전각으로부터 측정된 각종 자성재료의 성능지수.

자기광학효과가 작고 또한 Tb이 산화를 잘 하여 막의 자기적 성질이 시간에 따라 변화하는 등 내구성이 좋지 않다는 결점을 지니고 있다.

5-1. 磁氣光學效果 改善方案

자기광학효과를 증대시킬 목적으로 Nb<sup>(6)</sup>, Pr<sup>(7)</sup> 등 경희토류를 첨가하는 방법과 多層膜 구조가 많이 연구되어 왔다. 경희토류 첨가의 경우, Gambino 등은 Nd, Pr 이 포함된 RE-TM 막을 만들고, 그림 6에 나타낸 것과 같이, Pr<sub>0.2</sub>(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub> 막에서는  $\theta_k$ 가 0.6도로 이제 까지 보고된 RE-TM 막 중에서 최고의 값을 얻어 내었다<sup>(7)</sup>. 그러나 이 막은 가화가 크기 때문에 사각형 히스테리시스를 나타내지는 못하지만, Nd<sub>15</sub>Tb<sub>10</sub>(Fe<sub>78</sub>Co<sub>22</sub>)<sub>15</sub>/Tb<sub>24</sub>(Fe<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>)<sub>76</sub>의 2층막으로 하면 광자기기록에 응용가능한 수직자화 막을 실현시킬 수 있다<sup>(8)</sup>.

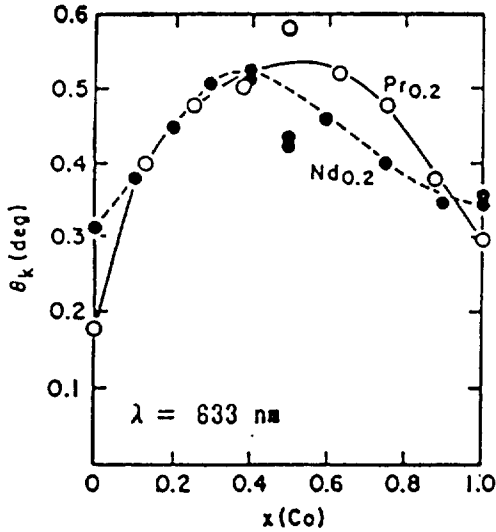


그림 6. Pr<sub>0.12</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>0.8</sub> 및 Nd<sub>0.2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>0.8</sub>의 Kerr 회전각.

다층막 내에서 다중반사 효과에 의한 Kerr 回轉角을 증폭시키는 것으로서 그림 7(a)에 표시되어 있다<sup>(9)</sup>. 이것은 자성층의 표면에 SiO 등 유전체막을 얇게 입힌 것으로서, 유전체층에서의 다중반사에 의하여  $\theta_k$ 를 증폭시킨다. (a)의 구조는 자성재료가 얇거나 투명하면 적용하기 곤란하기 때문에, (b)와 같은 반사막 구조가 고안되었다. 이 경우에는 극히 얇은 자성층 내에서의 다중반사가 자기광학 효과를 증폭시킨다. 이런 방법들로서 S/N비의 개선은 약 6dB 정도 되는 것으로 알려져있다.

또 한가지의 방법으로서 (c)와 같이 기록

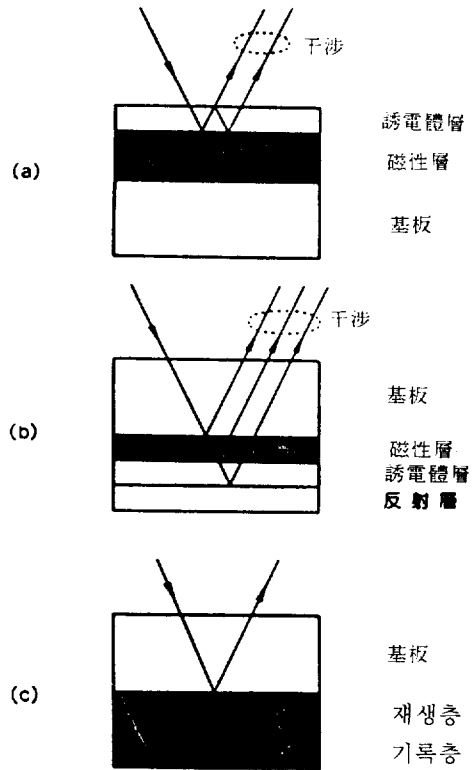


그림 7. 자기광학 효과를 증대시키기 위한 다층막 구조.

층과 재생층을 서로 다른 자성재료로 만든 2층막이다. 기록층으로서는 큐리온도가 적당히 낮고, 보자력이 큰 재료를 쓰고, 재생층은 자기광학 효과가 크고 보자력이 작은 재료를 쓰는 것이 효과적이다. RE-TM 막 중에서는 Tb-Fe(특히 Tb-rich 인 것) 막이 기록하는데 적당한 자기적 특성을 갖고 있으나, 재생특성은 그다지 좋지 못하다. 그 이유는 Tb-Fe의 자기광학 효과가 작다는 것과 온도가 실온으로부터 약간만 상승해도 그 효과의 감소가 현격히 일어 난다는 것이다. 그림 8은 RE-TM막 중에서 큐리온도가 높고 자기광학 효과가 큰 GdFeCo 막을 재생층으로 사용했을 경우에 기대되는 S/N비를 계산한 값이다. 횡축은 재생시 막의 온도 (온도 상승  $\propto$  재생광 강도)를 나타낸다. Tb-Fe에서는 최적 光強度 이상에서 급격히 S/N비가 저하하는데 반하여, Tc가 높은 GdFeCo막에서는 (1)식에서 알 수 있듯이 광강도에 비례하여 S/N 비가 증가한다. 그 결과 GdFeCo/TbFe 막에서는 Tb-Fe 단층막에 비하여 6-8 dB정도

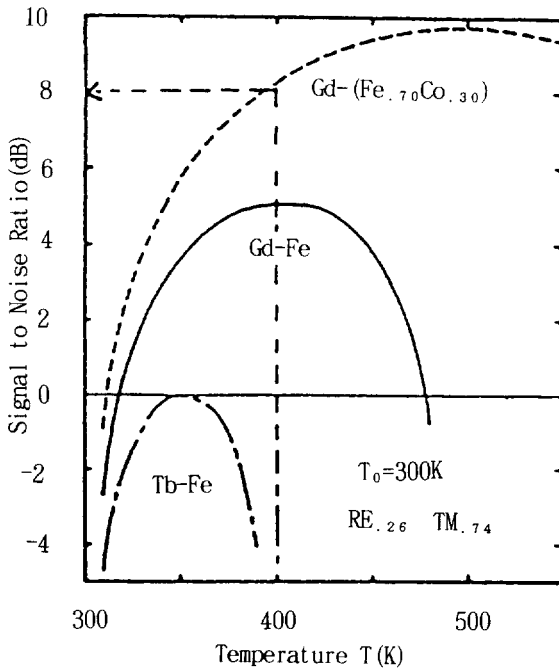


그림 8. TbFe, GdFe, GdFeCo 막의 S/N 비.

S/N비가 향상된다. RE-TM 2층 막은 최근 방송국용의 디지털 비디오 디스크 메모리에 응용되고 있다.

### 5-2. 耐食性 改善方案

RE-TM 막은 活性인 금속으로 되어 있고, 특히 희토류는 극도로 산화되기 쉽다. RE-TM 막의 부식은 1) pin hole, 2) 표면산화, 3) RE의 선택적 산화 등 3종류로 분류 가능하다. Pin hole과 표면산화는 RE-Fe막에서 현저히 나타나고, 선택적 산화는 RE-Co막에서 현저하다.

내식성을 개선시키는 방법으로는, 제 3의 원소를 첨가하여 RE-TM막 자체의 내식성을 향상시키는 방법과, 보호막을 입혀 외부와의 접촉을 차단시키는 방법이 있는데, 두 방법을 병용하는 것이 효과적이다. 첨가 원소로서는 Ni, Co, Pt 등의 불활성금속<sup>(10)</sup>, Al<sup>(11)</sup>, Cr, Ti<sup>(10)</sup> 등의 부동체를 형성시키는 활성금속 등이 시도 되었다. 부식 1), 2)에 대하여는 어떤 원소의 첨가도 유효하지만, 선택산화에 있어서는 Al, Cr, Ti 과 같은 活性금속이 유효한 것으로 나타났다. 이 외에도 In,

Be 등의 첨가도 내식성 향상에 유효하다는 보고도 있다.

## 6. RE-TM 막 이외의 光磁氣記錄材料

### 6-1. 多結晶金屬膜

MnBi는 NiAs形 결정구조를 하고 있으며, C축을 용이축으로 하는 비교적 큰 결정 자기이방성( $k_1=9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ )을 갖고 있다. MnBi는 화합물을 직접 증착해서는 단일상의 막을 얻을 수 없고, Mn과 Bi를 순서대로 다중증착을 한 후 220~350°C에서 열처리하면 C축이 膜면에 수직인 MnBi 幕이 얻어진다. MnBi의 자기광학효과는 RE-TM 막에 비하여 크지만, 열자기 기록에 의하여 서서히 저온상( $T_c=350^\circ\text{C}$ )으로부터 고온상( $T_c=180^\circ\text{C}$ )으로 변화를 하는 문제점이 있다. MnBi에 Cu를 첨가한 MnCuBi는 fcc구조를 갖고 있으며 상전이를 일으키지 않는 것으로 알려져 있으나, Kerr 회전각은 MnBi와 비교해서 약간 작은편이다. MnCuBi의  $T_c$ 는 약 180°C 정도로 반도체 레이저로 기록이 가능하며, 제작은 스퍼터링 방법으로 가능하나 증착후 300~450°C에서 열처리를 필요로 한다.

호이스러 합금인 PtMnSb은 금속재료 중에서 가장 자기광학효과가 큰 것으로 알려져 있으며, 막은 스퍼터링 혹은 진공증착법으로 제작할 수 있으나 자기광학효과가 큰  $C_{10}$  단일상을 얻기 위해서는 400°C 이상에서 열처리를 필요로 한다. PtMnSb의 최대 문제점은 수직자화 막이 되지 않는다는 것이다. 이에 대한 해결을 위하여 TbFe과 같은 큰 수직자화막을 첨가한다 던지 또는 격자 부정합에 의한 자외효과를 이용해 보려는 시도가 있으나 아직 성공하였다는 보고는 없는 실정이다.

### 6-2. 酸化物膜

Bi 치환 YIG, Co Ferrite 및 Ba Ferrite 등 산화물막은 RE-TM 막과 비교하여 자기광학효과가 대단히 크며 化學적으로 安定하다는 利點이 있으나, 미해결 상태의 문제점도 많다. 반도체 레이저 광장영역에서 흡수가 작기 때문에 대출력의 광원을 필요로 하며, 다결정 계면에서 나올수 있는 粒界 noise가 크고 또한 제작시 600°C 정도의 고온 열처

리를 요하기 때문에 합성수지 기판을 사용할 수 없다는 등 실용화에는 아직 풀어야 할 과제가 많다.

### 6-3. 磁性多層膜

1985년 Carcia 등은 Pd/Co 다층막이 큰 수직자기이방성을 갖고 있으며, Co층의 두께를 8Å 이하로 하면 수직자화막이 됨을 발견한 이래 자성다층막을 광자기 기록 재료에 응용하고자 하는 시도가 시작되었다<sup>[12]</sup>. 그 후 Pt/Co 다층막도 수직자화막이 될 수 있음이 알려졌으며 또한 두 종류의 다층막 모두 단과장 영역에서 Co와 비슷한 정도 혹은 그 이상의 큰 자기광학효과를 나타내고 있음이 보고 되었다. 일반적으로 경희토류를 포함하지 않는 한 RE-TM 합금막은 단과장 영역에서 자기광학효과가 감소하는 것에 반하여 Pt/Co막이 단과장에서 큰 자기광학효과를 갖는다는 것은 고밀도기록을 위하여 큰 도움이 된다.

이 재료의 또 하나의 이점은 내식성이 RE-TM 막보다 강하다는 점이다. RE-TM 막의 경우는 산화하기 쉽기 때문에 증착조 내의 진공도도 높아야하고 보호막을 필요로 하지만, Pd/Co, Pt/Co 다층막에서는 보통의 진공도에서도 양질의 막이 얻어지며 산화방지를 위한 보호막도 요하지 않는다. 다결정 재료에서 나타나는 粒界에 의한 잡음도 이들 다층막의 경우는 結晶粒이 충분히 작기 때문에 문제가 되지 않는다. 단지 이 재료가 큰 자기광학효과와 반사율을 가지고 있음(성능지수가 크다)에도 불구하고 C/N비가 충분히 크지 못하다는 문제점이 해결을 기다리고 있으며<sup>[13]</sup>, 현재로서는 RE-TM막을 대신할 가장 가능성이 높은 차세대 광자기기록 재료로서 주목을 받고 있다.

### 7. 結 言

최근에 있어서 광자기기록 재료의 연구개발은, 실용화 단계에 이른 비정질 RE-TM 막을 중심으로 하여 내식성, 보호막, 기판재료, 양산기술 향상 등에 초점이 맞추어져 있다. 한편 장래의 문제로서 일층 고성능화(고밀도화 및 고속화)와 보다 생산성이 좋은 재료의 개발이 기대되고 있다.

고성능화를 위해서는, 반도체 레이저의 고출력, 단과장화가 가장 효과적이라고 생각되

나, 이에 맞는 기록재료의 개발연구도 병행되어 저야한다. 기존의 반도체 레이저 범위 안에서는 RE-rich의 막을 기록층으로 하고, 적당한 재생층을 갖는 2층 막으로 부터 밀도 및 속도의 양면에서 최고의 성능이 얻어지고 있다. 장래 단과장 반도체 레이저가 개발된다면 경희토류를 이용한 막에서 고성능화가 이루어질 것으로 보이며, 또한 Pd/Co, Pt/Co 등 자성다층막이 RE-TM 재료의 단점을 보완하고 한층 더 고밀도화를 이룩할 수 있는 차세대 광자기기록 재료로 기대를 모으고 있다.

### 참 고 문 헌

- [1] D. Chen, G. N. Otto and F. M. Schmit, IEEE Trans, Magn., Vol. MAG-9, 66 (1973)
- [2] P. Chaudhari, J. J. Guomo and R. J. Gambino Appl. Phys. Lett., Vol. 22, 337 (1973)
- [3] N. Imamura, Y. Mimura and T. Kobayasi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 15, 179 (1976)
- [4] H. Tsujimoto, M. Shouji and Y. Sakurai, IE EE Trans, Magn., Vol. MAG-19, 1757 (1983)
- [5] R. Sato, N. Saito and Y. Togami, "Magnetic Anisotropy of Amorphous Gd-R-Co(R = Tb Dy, Ho, Er) Films" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, L266 (1985)
- [6] 崔英俊, 長瀬和義, 網島滋, 内山晋, "Nd-(FeCo) 膜의磁氣光學力-效果", 日本應用磁氣學會誌 Vol. 12, 207 (1988)
- [7] R. J. Gambino and T. R. McGuire, J. Magn. Mag. Mat., Vol. 54-57, 1365 (1986)
- [8] S. Tsunashima, Y. J. Choe, K. Ito and S. Uchiyama, "Magnetic and Magneto-optical Properties of Amorphous Rare Earth-Transition Metal Multilayered Films", MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats, Vol. 10, 355(1989)
- [9] S. Tsunashima, 日本映像情報誌, Vol. 15, No. 2, 27 (1983)
- [10] 小林政信, 淺野睦己, 川村和民, 大野青丘, 日本應用磁氣學會誌, Vol. 9, 93 (1985)
- [11] K. Aratani, T. Kobayasi, S. Tsunashima and S. Uchiyama, "Magnetic and Magneto-optic Properties of Tb-FeCo-Al", J. Appl. Phys., Vol. 57, 3903 (1985)
- [12] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna, "Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co Thin Film Layered Structures", Appl. Phys. Lett, Vol. 47, 178 (1985)