

CoCrMo 자성박막의 부식에 관한 연구

남인탁

강원대학교 공과대학 재료공학과
강원도 춘천시 효자동 192-1, 200-701

홍양기

동양화학공업(주) 중앙연구소
인천직할시 남구 학익동 587-102, 402-040

(1993년 8월 9일 받음, 1993년 9월 6일 최종수정본 받음)

고밀도기록용 박막재료로서의 충족조건은 높은 보자력, 높은 포화자화, 생산성, 그리고 화학적 안정성으로써 수직자기기록매체 CoCrMo 자성박막을 RF 스퍼터링 방법으로 제조한 후, 부식특성을 전기화학적 측정, acceleration corrosion test 및 부식후 박막의 표면분석을 통하여 조사하였다. CoCrMo 박막의 부식특성은 스퍼터링 조건에 따라서 다르게 나타났으며, Mo의 함량이 증가할수록 내식성은 향상되었다. 전기화학부식실험 결과 박막의 Mo 함량이 증가할수록 뚜렷한 활성-불활성 전이를 나타내었으며 부동태전류밀도의 감소를 나타내었다. Accelerated corrosion test에서 CoCrMo 박막의 부식은 전기화학반응에 의하여 일어났으며 Mo첨가에 따라 부식이 일어난 곳의 수는 감소하였다. AES 분석결과 부식 장소에는 많은 양의 Cl^- 이온이 존재하였고, Cr의 고갈이 부식의 원인이었다.

I. 서 론

수직자기기록은 기존의 수평자기기록에 비하여 기억용량을 크게 증가시킬 수 있는 자기기록 방법이며, 수직자기기록매체에 적합한 매체로 CoCr 합금 박막이 적당한 것으로 알려져 많은 연구가 진행되어 왔다[1].

CoCr 합금 박막이 수직자기기록 특성을 나타내는 것은 Cr이 균일하게 분포하지않고 주상정입계에 편석됨으로써 주상정 간의 자기적 상호작용의 방해로 인하여 read때의 noise를 감소시킬 수 있고 각각의 주상정이 독립된 자구으로써 가능할 수 있기 때문이다. 이러한 Cr의 편석은 CoCr 박막에 과잉 Co 상 주위를 과잉 Cr 상이 둘러싸는 형상을 가지기 때문에 박막의 부동태를 감소시키며, 이로 인하여 atmospheric environment에서 전기화학적 반응에 의한 부식이 일어나는 것으로 알려져 있다[2]. H_2 , S, Cl_2 , NO_2 및 SO_2 를 포함하는 부식 분위기가 높은 온도, 습도에서 입계부식메카니즘에 의하여 Co-계 박막의 물리적, 자기적 및 부동태 특성이 바뀐다고 보고되었다[3]. 또한 Fe-Co-Cr 박막에서 Cr의 함량이 적은 지역에서 공극 부식이 일어난다고 보고되었다[4].

이러한 기록매체의 부식은 부식이 일어난 장소에서 산

화물층 두께의 증가에 따라 일정한 값을 유지해야 하는 포화자화의 감소뿐만 아니라, 부식 생성물에 의한 기계적 failure(헤드충돌, 마모, 보호층의 불균일)을 일으키기 때문에 기록매체로 사용되는 재료는 장시간의 신뢰도를 유지하기 위하여 큰 내식성이 요구된다.

CoCr 박막의 스퍼터 조건, Cr 함량등에 따르는 부식에 대하여 연구가 진행되어왔으나[5, 6, 7], 뚜렷한 내식성의 증가에 대한 보고는 거의 없다. 또한 Gd 원소의 첨가로 내식성을 증가 시킬려는 시도가 있었으나 자기적 성질의 퇴화가 문제가 지적되었다[8].

따라서 본 연구에서는 CoCr 박막에 소량의 Mo를 첨가하여 스퍼터한 CoCrMo 박막의 부식 특성을 accelerated corrosion test와 전기화학부식실험을 통하여 조사하고, 실험후 박막표면을 SEM, AES, XPS 로 조사하여 Mo 함량의 영향, 박막두께, 스퍼터 조건이 부식특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 비교를 위하여 bulk CoCr 합금의 부식특성도 함께 조사하였다

II. 실험방법

Bulk CoCr과 CoCrMo 합금은 유도용해 한것을 사용

하였으며, 박막은 RF 스퍼터장치를 사용하여 제조 하였다. 타게트는 $Co_{80}Cr_{20}$ 합금이었으며, Mo의 함량은 Mo 조각을 타게트 표면에 silver epoxy로 부착하여 조절 하였다. 기판은 corning glass(M6025)를 사용하였고, 20 % HCl, 아세톤, 메탄올, 탈이온수를 사용하여 세척 하였다. 타게트는 증착 하기전에 10분 동안 스퍼터 하여 타게트 표면에 흡착된 오염물질을 제거 하였다. 박막은 여러 가지 스퍼터링 조건 (Ar 압력, 두께, 기판온도)에서 제조 하였다. 스퍼터링이 끝난 시편의 미세구조 및 자기적 성질을 XRD와 VSM으로 조사 하였다. 부식특성은 bulk Co-Cr-Mo 합금과 박막 Co-Cr-Mo 합금을 동시에 행하여 비교하였다.

EG & G Model 173 potentiostat를 사용하여 구한 동전압분극곡선으로써 부동태전류밀도, 임계전류밀도, 부식전위를 비교 조사하였다. 부식용액은 0.5 M H_2SO_4 용액을 사용 하였으며, 승압 속도는 0.2 mV/sec 였다. 부식용액의 온도는 상온이었으며, pH는 조절하지 않았다. 부식용액은 N_2 기체로 탈기(deaeration) 하여 용액내의 산소를 제거 하였다.

Accelerated corrosion test에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 부식성기체(Cl_2 , H_2S , SO_4 및 NO_2)는 permeation tube를 사용하였으며, 건조한 공기

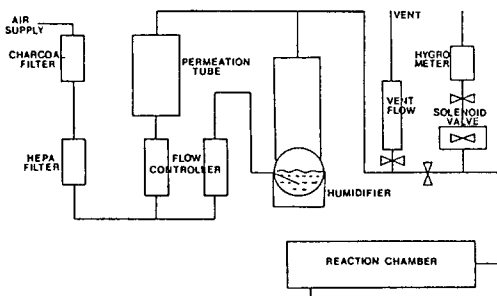


Fig. 1. Schematic diagram of system for accelerated corrosion test.

를 운반기체로 하여 혼합 가 시편의 표면위를 흐르도록 하였다. 습도는 공기의 유속 및 mantle의 온도으로써 조절 하였고, 온도는 반응기 속을 흐르는 물의 온도으로써 조절 하였다. 사용된 부식성 기체의 농도는 table. I에 나타내었다.

Accelerated corrosion test와 전기화학 부식실험을 거친 박막의 표면을 광학현미경, SEM을 통하여 부식정도, 부식형상을 조사하였으며, accelerated corrosion

test를 행한 후의 박막표면을 XPS /AES 장치(Karatos XSAM-800)을 이용하여 분석 하였다. XPS에서는 Al

Table I. Concentration of Corrosive Gases

Cl_2	8 ppb
SO_2	80 ppb
H_2S	80 ppb
NO_2	40 ppb

박막을 양극으로 사용하였으며, 부식이 일어난 장소와 일어나지 않은 장소를 SAM(Scanning Auger Microscopy)으로 구별한 후, 각각의 장소에서 AES 관찰을 행하여 부식 생성물의 원소 상태와 분포를 조사 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Electrochemical Corrosion Test

전기화학부식실험은 수용액에서 전기화학전위의 함수으로써 부동태의 안정성을 조사하는데 유용한 실험이다. 따라서 본 연구에서는 전기화학부식실험을 통하여 CoCr Mo 박막표면에 형성된 부동태의 성질을 조사하였다.

박막의 부식특성과 비교하기 위하여 bulk Co합금의 동전압분극곡선을 Fig. 2, 3에 나타내었고 합금의 조성은

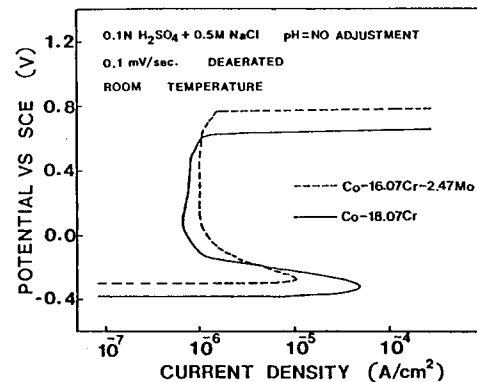


Fig. 2. Electrochemical anodic polarization curves of bulk CoCr and CoCrMo alloys in NaCl and H_2SO_4 solution.

weight %이다. 세로축은 saturated calomel electrode(SCE)에 대한 전압(volt)이며 가로축은 전류밀도이다. Cl^- 이온을 포함하는 용액에서의 부식특성을 나

타내는 것으로 Cr 양이 많다 하더라도 Mo가 첨가된 합금에서의 공격전위가 높음을 알 수 있다. 이것은 Mo의 첨가가 Cl⁻를 포함하는 용액중에서 내식성을 훨씬 증가시킬 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 부식전류는 Mo의 양보다 Cr의 양에 의존하였다.

Fig. 3은 H₂SO₄ 용액에서 bulk Co합금의 부식 거동을 조사한 결과이다. Cl⁻을 포함하고 있지 않기 때문에 공격부식을 나타내지 않았으며 부식전류밀도는 Mo의 양과 상관없이 Cr의 함량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

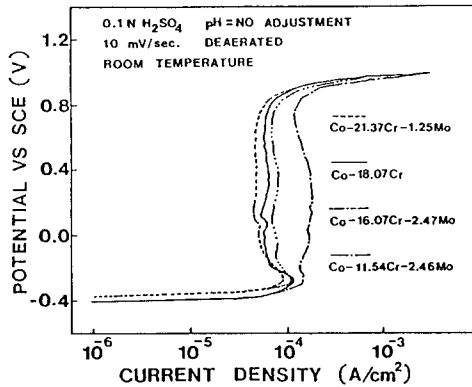


Fig. 3. Electrochemical anodic polarization curves of bulk CoCr and CoCrMo alloys in H₂SO₄ solution.

Fig. 4는 CoCrMo 박막에서 Mo 양에 따른 동전압분극

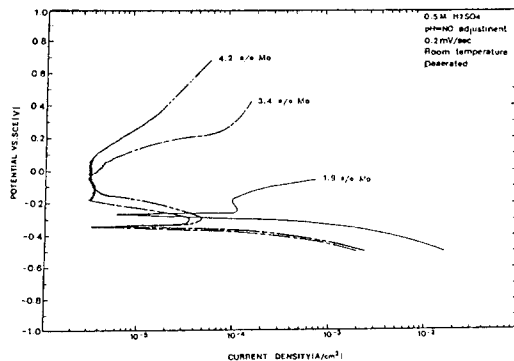


Fig. 4. Electrochemical anodic polarization curves of CoCrMo thin film with different Mo contents.

곡선을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 Mo의 양이 증가함에 따라서 부식전류밀도, 임계전류밀도는 감소함을 알 수 있고 Mo의 양이 1.9 a/o인 경우의 박막은 부동태를 나타내지 않으나, 3.4 a/o, 4.2 a/o인 박막은 전형적인 활성-불활성 전이를 나타내었다. 여기서 a/o는 atomic %를 나타낸다. 이 결과는 bulk Co 합금의 결과와 뒤에서 서술할 CoCrMo 박막의 accelerated corrosion test에 의한 결과와 잘 일치한다. Mo는 Mo-water system에서 pH가 3.5 보다 작을때 MoO₃ 산화물을 형성하고 [9], MoO₃가 CoCrMo의 부동태막을 더욱 더 치밀하게 하여, 부식전류밀도를 감소시킨 것으로 생각된다. Mo가 금속이온의 용해를 방해하는 보호층이 생성되는 금속-산화물 계면에서 결합의 질을 향상시키기 때문에 내식성을 증가시킨다고 보고되었다[10]. 분극곡선에서 초기전류밀도의 증가는 Co²⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺의 용해에 의한 것이며, Cr₂O₃ 산화물 및 MoO₃ 산화물의 부동태 층의 생성에 의해 부동태가 일어나며, 소량의 Mo 첨가는 Cr₂O₃ 부동태 층의 조성을 변화 시킴으로써 양질의 부동태 층의 형성에 기여하여 내식성을 증가시킨 것으로 사료된다.

Fig. 5은 스퍼터링시 사용된 Ar 압력에 따른 동전압분

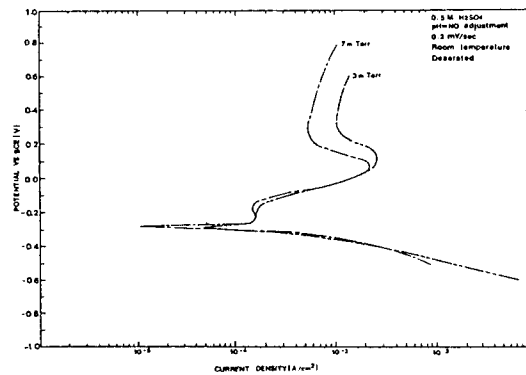


Fig. 5. Electrochemical anodic polarization curves of CoCrMo thin films sputtered at different Ar pressure.

극곡선이다. Fig. 5에서 보는 바와같이 Ar 압력에 따른 부식특성은 크게 변화가 없는 것으로 보여진다. 다만 제2 부동태 후의 부동태 전류는 높은 Ar 압력에서 제조된 것의 값이 작게 나타났다. 위 그림에 나타난 박막은 0.8 μm의 두께로써 Mo의 함량은 1.9 a/o 이었다.

Fig. 6은 스퍼터링시 사용된 기판온도에 따른 동전압분

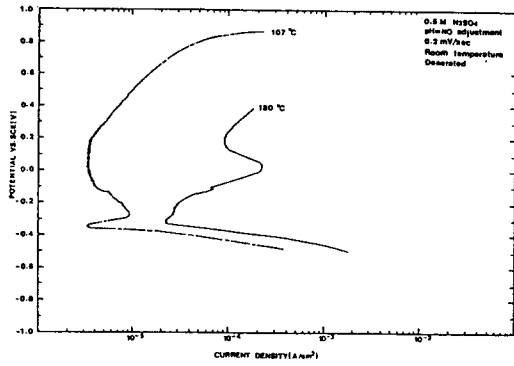


Fig. 6. Electrochemical anodic polarization curves of CoCrMo thin films sputtered using different substrate temperatures.

극곡선이다. 그림에서 보는 바와같이 기판온도가 높을수록 부동태가 생기지 않았고, 내식성은 현저히 나빠졌다. 이것은 기판온도가 높을때 Cr 편석에 의하여 과잉 Co 상의 형성이 낮은 기판온도에서 보다 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 우수한 자기적 성질을 유지하면서 높은 내식성을 나타내는 것은 서로 상반된 스퍼터링 조건을 가져야 한다는것을 의미한다.

2. Accelerated Corrosion Test.

Fig. 7은 박막의 표면이 반응기내에 노출되는 시간에

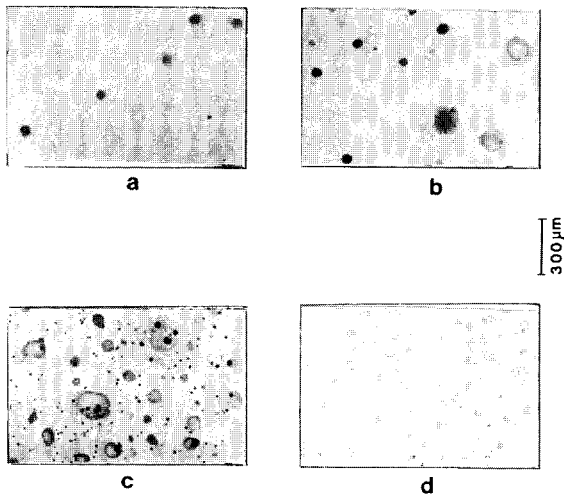


Fig. 7. Optical micrographs of exposed films for different exposure times.

- (a) 17 hours (b) 43 hours
- (c) 72 hours (d) 98 hours

따라서 어떻게 변하는가를 나타내주는 결과이다. 그림에서 나타난 바와같이 노출시간이 증가함에 따라 부식이 일어난 자리의 수가 증가함을 보여주며, 부식이 전기화학반응에 의하여 일어남을 알 수 있다. 즉 부식이 일어난 곳이 양극성 장소이고 다른 부분이 음극성 장소이다. Fig. 8은 Mo의 함량에 따른 박막의 부식정도를 나타내는 결과이

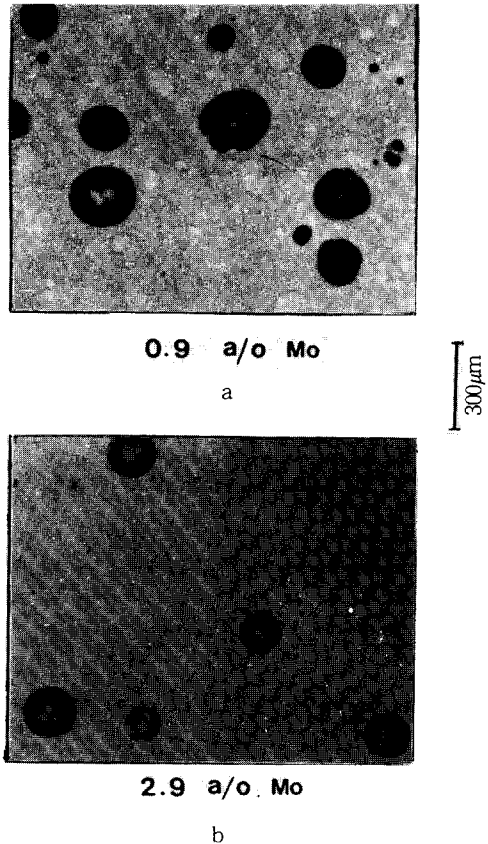
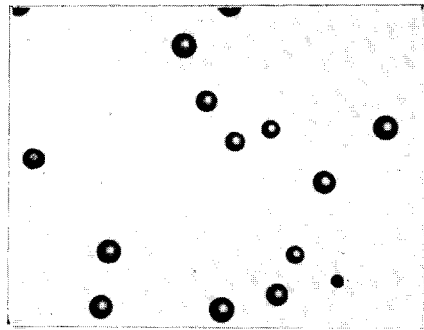


Fig. 8. Optical micrographs of exposed CoCrMo thin films.

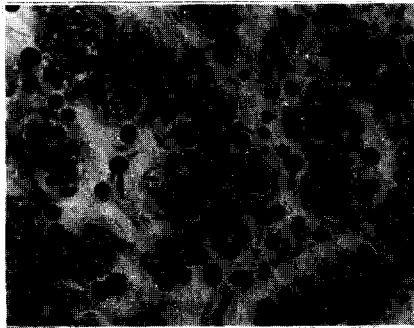
다. Mo의 양이 많은 박막의 내식성이 우수한 것을 나타낸다. 이 결과는 앞의 전기화학부식실험의 결과와 잘 일치한다. 이것은 Mo의 양이 증가할 수록 부동태 층의 조성을 변화시켜 부동태 층의 결합 수를 감소시켰기 때문이다. 일반적으로 스테인레스강에 Mo를 첨가하면 강의 공극 저항성을 증가시킨다고 알려져있고 이것은 Mo의 첨가에 따른 부동태 막의 두께증가[11, 12], Mo의 Cl⁻ 이온의 흡착방해[13], Mo의 산화물 형성[14]에 기인 하는 것으로 알려져있고, 또한 Mo의 첨가는 Mo oxyhydro-

xide나 Molybdate를 형성하므로써 활성태표면 장소를 없앴다고 보고되었다[15]. 기판의 동작에 따른 부식 정도를 Fig. 9에 나타내었다. 기판을 회전시키면서 스퍼터링

는 감소하나, 크기는 증가함을 알 수 있다. 이결과는 앞에서 서술한 전기화학부식 결과와 잘 일치한다.

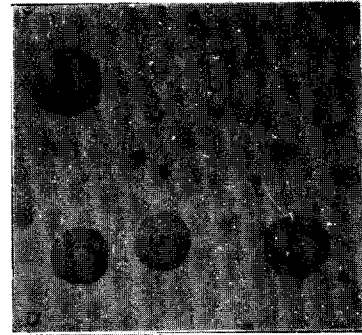


a

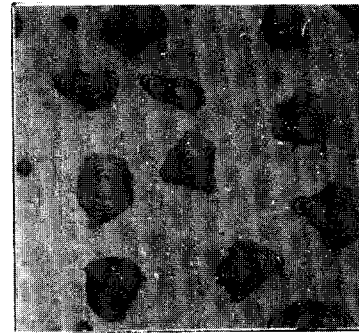


b

300µm



a



b

300µm

Fig. 9. Optical micrographs of exposed CoCrMo thin films sputtered using different substrate motion,

(a) stationary substrate (b) rotating substrate

하였을 때의 부식정도가, 정지시키고 스퍼터링하였을 때보다 훨씬더 심한것을 나타낸다. 이것은 회전하였을 때 스퍼터된 원자가 기판에 경사되게 증착하기 때문에 표면의 결함이 훨씬 많이 생기기 때문이다. 또 하나의 가능한 이유로서 회전기판에서 Cr 편석이 훨씬 잘 일어나기 때문에 부식이 더욱 심하게 일어난다고 사료된다. 이것은 Cr 편석이 잘 일어나면 자기적 성질이 우수한 것과 잘 일치한다. 즉 기판을 회전시킨 박막의 자기적 성질이 기판을 정지한 박막보다 훨씬 우수하게 나타났다[16]. Fig. 10은 Ar 압력에 따라서 부식정도에 큰 차이가 없음을 보여준다. 또한 Fig. 11은 박막의 두께에 따른 부식정도의 변화를 나타낸다. 박막의 두께가 증가할수록 부식 장소의 수

Fig. 10. Optical micrographs of exposed CoCrMo thin films sputtered at different Ar pressure.

(a) 3×10^{-3} Torr (b) 5×10^{-3} Torr

3. Surface Analysis

Fig. 12는 accelerated corrosion test를 행하기 전, 후 박막표면의 Co2p, Cr2p, Mo3d, O1s spectra를 나타낸다. 부식 분위기에 노출된 박막은 Co2p_{3/2} peak(780.1 eV)와 약한 satellite peak (795.3 eV)를 나타내고 노출되기전 박막의 Co2p_{3/2} peak 보다 높은 결합에너지 값으로 바뀌었다. 이것은 as-sputtered 박막의 결합에너지는 778.8 eV 이었기 때문에 Co가 표면에서 금속이 아니고 산화물로 존재한다는 것을 말한다. 금속 상태의 Co2p_{3/2}의 결합에너지는 778.2 eV [17]이다. 부식 분위기에

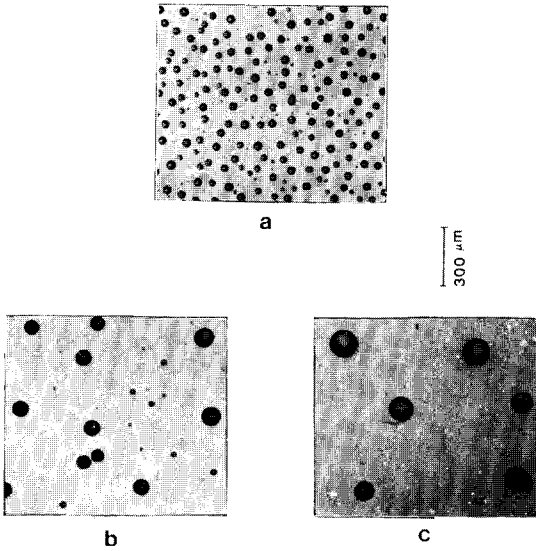


Fig. 11. Optical micrographs of exposed CoCrMo thin films with different thickness. (a) 0.3 μm (b) 0.4 μm (c) 0.6 μm

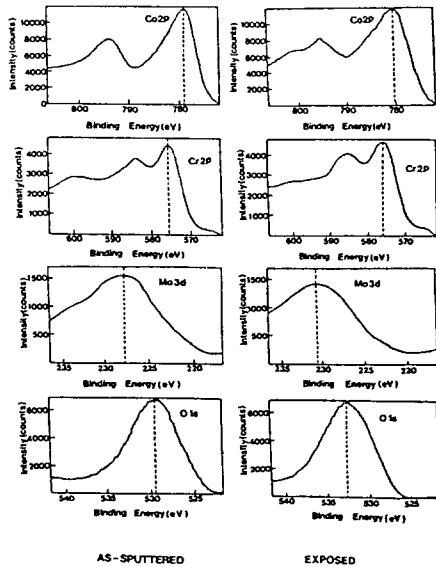


Fig. 12. XPS peak spectra in exposed CoCrMo thin films.

노출되기 전, 후의 $Cr2p_{3/2}$ 의 결합에너지는 각각 575.0 eV와 575.9 eV 이었다. 이것은 Cr이 반응기에 노출되기 전에는 금속 상태로 존재한다는 것을 의미한다 (575.0 eV). 노출후의 박막의 $Cr2p_{3/2}$ peak는 약간 높은 결합에너지 쪽으로 움직였다. 이것은 Cr이 산화물 존재한다는 것을 의미한다. $Mo3d_{5/2}$ spectra는 반응기에 노출후의

박막표면에서 Mo는 227.7 eV의 결합에너지를 가지는 금속상태보다 산화물상태로 존재함을 의미한다.

부식분위기에 노출시킨후의 $O1s$ peak는 금속에 용해된 $O1s$ 보다 높은 결합에너지 쪽으로 움직였다. 이것은 O_2 가 노출된 후에 산화물 형태로 박막의 표면에 존재하고 있음을 가리킨다. $Cl2p$ peak는 확인할 수 있었지만, Cl의 양이 매우 적으므로 as-sputtered와 노출된 박막에서 정확히 구별할 수 없었다.

위에서 서술한 나타난 결과를 종합하여 설명하면 다음과 같다. as-sputtered 박막은 금속상태의 Co와 Mo의 peak를 나타내었지만, $Cr2p_{3/2}$ 의 결합에너지는 금속상태의 Cr 결합에너지값보다 1 eV 가량 높았다. 이것은 Cr이 높은 산소 친화력을 가지고 있기 때문에 박막이 공기중에 노출 되었을때 이미 산화물로 존재한다고 생각되며, 결합에너지의 값은 Cr_2O_3 의 결합에너지 값보다 작았다. 그러나 노출시간이 길어짐에 따라 Cr은 Cr_2O_3 의 산화물로 존재함을 알았다. Co는 $Co2p_{3/2}$ 의 결합에너지 값으로 볼 수 있듯이 CoO로 존재하나, CoO로 존재할때 나타나는 강한 satellite peak이 나타나지 않았고, CoO(OH)의 약한 satellite peak을 나타내었다. Mo peak도 금속 상태의 Mo(227.8 eV)[18]와 MoO_3 (236. 6 eV)[18]와 함께 섞여있는 상태의 결합에너지 값을 나타내었다. O는 OH^- 상태(531.2 eV)로 존재할 수 있으나 이것은 불확실하다. 따라서 O는 O^{2-} (530.0 eV)와 OH^- (531.2 eV)의 혼합물로 생각되며, OH^- 는 CoO(OH)와 Co(OH)₂에 의한 것이다. Co(OH)₂ 수산화물의 존재가 Co-Ni박막의 부식실험 결과에서 보고되었다 [19]. 또한 낮은 Ar 압력에서 제조된 CoNi박막의 부식 생성물은 Co(OH)₂이고, 높은 Ar 압력에서 스퍼터링 된것은 CoO와 Co(OH)₂의 혼합물이라고 보고되었다[19]. 그러나 순수한 Co박막의 부식후 표면은 Co(OH)₂로 되었다는 보고도 있다[20].

부식반응기에 노출시키기 전과 후의 AES 관찰 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 노출시킨후에 얻은 AES 결과는 부식이 일어난 자리에서 얻은 결과이다. 부식이 일어난 자리에는 큰 Cl^- peak가 나타나며 Cr의 peak 강도가 현저히 감소했음을 알 수 있다. 이것으로부터 부식이 일어난 것은 주로 Cl^- 에 의한 것이며, 부식이 일어난 지역은 부동태를 만들기 부족한 양의 Cr이 존재한다는 것을 나타낸다. 따라서 CoCr의 부식은 주로 Cr이 부족한 지역에서 일어나며(과잉 Co 상) Mo의 첨가가 이러한 지역의 수를 감소 시켰으므로 앞에서 서술한 다른 실험결과와 같은 결과로써 Mo의 첨가가 CoCr 박막의 내식성을 증가시켰다고 생각된다.

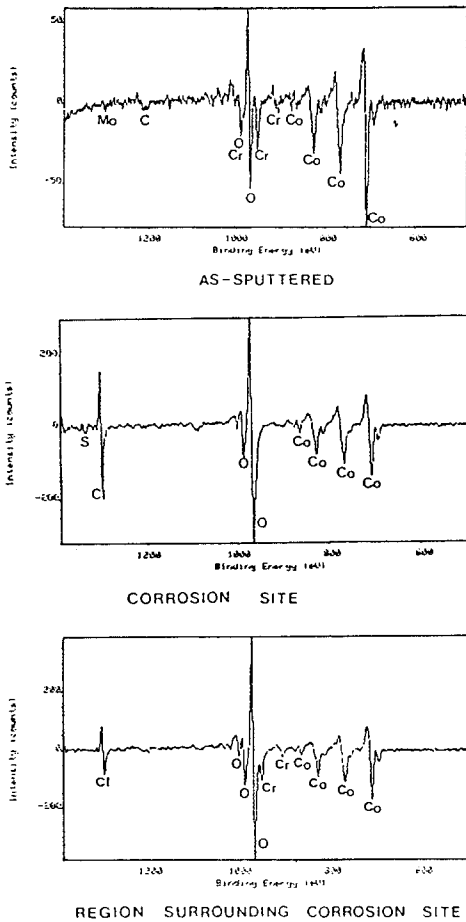


Fig. 13. AES survey of as-sputtered and exposed CoCrMo thin films.

IV. 결 론

CoCrMo 박막의 부식에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mo의 함량이 증가함에 따라 CoCrMo 박막은 전기화학부식실험에서 뚜렷한 부동태를 나타내었다.
2. Mo의 함량이 증가함에 따라 CoCrMo의 내식성은 증가하였다. Mo를 첨가함에 따라 부동태 층이 더욱 치밀하게 되어 금속이온의 용해 속도를 감소시켰기 때문이다.
3. 부식장소에는 Cr이 고갈 되었으며, Mo의 첨가가 Cr의 고갈을 방지하여 내식성을 증가 시켰다.

감사의 글

이논문은 1990년도 한국과학재단 기초 연구과제 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

V. 참고 문헌

- [1] K. Ouchi, J. Magn. Soc. Jpn, 13, S1, pp.611, (1989).
- [2] R. R. Dubin, K. D. Winn, L. P. Davis and R. A. Culter, J. Appl. Phys., 53, pp.2579, (1982).
- [3] R. R. Dubin and K. D. Winn, IEEE Trans. Magn., MAG-19, pp.1665, (1983).
- [4] P. B. Phipps, S. J. Lewis and D. W. Rice, J. Appl. phys., 55, pp.2257, (1984).
- [5] G. L. McIntire and C. F. Brucker, IEEE Trans. Magn., MAG-24, pp.2221, (1988).
- [6] K. Tagami and H. Hayashida, IEEE Trans. Magn., MAG-23, pp.143, (1987).
- [7] T. G. Wang and G. W. Warren, IEEE Trans. Magn., MAG-22, pp.340, (1986).
- [8] M. G. Smith, IEEE Trans., MAG-24, pp.182, (1988).
- [9] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria", pp.325, (1974).
- [10] A. E. Yaniv, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, J. Electrochem. Soc., 124, pp.490, (1977).
- [11] A. P. Bond and E. A. Lizlovs, J. Electrochem. Soc., 115, pp.1130, (1968).
- [12] K. Sugimoto and Y. Sawada, Corrosion Science, 17, pp.425, (1977).
- [13] J. Horrath and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 115, pp.791, (1968).
- [14] T. P. Hoar, J. Electrochem. Soc., 117, pp.170, (1970).
- [15] K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, Corrosion Science, 26, pp.547, (1986).
- [16] In-Tak Nam and Y. K. Hong, J. Magn. Soc. Jpn., 13, S1, pp.403, (1989).
- [17] N. S. McIntyre and M. G. Kook, Anal. Chem., 47, pp.2208, (1975).
- [18] H. J. Mathieu and D. Landolt, Corrosion Science, 26, pp.547, (1986).

[19] K. Wakai, J. Appl. Phys., 61, pp.3822, (1987).

[20] D. W. Rice, P. B. P. Phipps and R. Tremou-
rex, J. Electrochem. Soc., 126, pp.1459,
(1979).

A Study on Corrosion CoCrMo Magnetic Thin Films

In-Tak Nam

Department of Materials Engineering Kangwon National University

192-1 Hyoja-Dong, Chunchon, Kangwon Do, Korea

Yang Ki Hong

Research Center Oriental Chemical Industries

587-102 Hakik-Dong, Incheon, Korea

(Received 9 August 1993, in final form 6 September 1993)

The general requirements of recording media include recording performance, environmental stability, runnability on the drive or deck, and manufacturability. CoCrMo thin films were prepared using RF sputtering system for a study on chemical stability. Surface degradation of the CoCrMo thin film was studied by SEM, XPS and AES. Surface degradation was found to be dependent of sputtering condition and Mo content. Addition of Mo to CoCr thin film improved dramatically its surface degradation resistance in dilute sulfuric acid, as indicated by active-passive transition appeared in electrochemical polarization curve. Futhermore, the passive current density was decreased with increasing Mo content. The reduction in a number density of corrosion sites by Mo addition was observed, after accelerated corrosion test. AES survey indicated that corrosion occurred on the site with Cr depletion and highly concentrated chloride ions.