

尖端技術 어디까지 왔나

磁氣記錄材料(1)



金 弘 球
〈KIET 責任研究員〉

目 次

- I. 머리말
- II. 歷史
- III. 記錄媒體
- IV. 磁氣헤드
- V. 최신 動向(鐵系 薄膜材料)

〈고딕은 이번 號, 명조는 다음號〉

I. 머리말

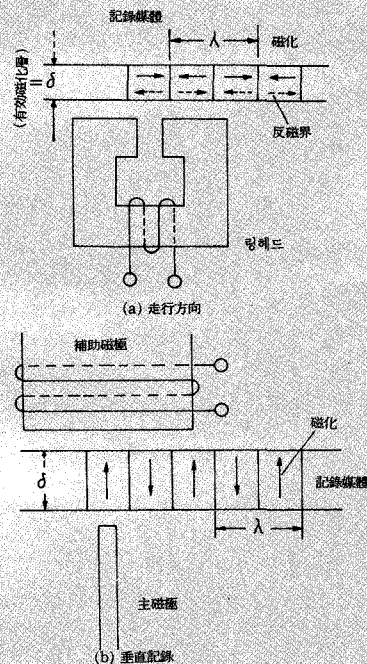
磁氣記錄은 당초 磁氣錄音이였으나, 1950년 후반 VTR, 컴퓨터의 메모리로 응용이 넓어지고, 그것에 따라서 磁氣密度는 급속하게 증대되었다. 또한 高密度記錄技術이나 디지털技術의 진보에 의해서 녹음기나 VTR도 종래의 아나로그信號를 直接記錄·再生하는 방식과 다르게, 아나로그신호를 일단 디지털신호로 變換해서 記錄·再生하여, 再生된 디지털신호를 다시 한번 아나로그신호로 再變換하는 방식의 디지털 녹음기나 디지털 VTR이 개발되고 있다.

현재 실용화되고 있는 자기기록방식은 <그림 1(a)>에 나타난 바와 같이, 情報를 담당하는 磁化가 RIGN型 HEAD에 의해서 기록매체의 走行方向으로 기록되는 방식이고, 기록의 高密度化는 減磁界와의 문제이다. 媒體는 磁性

粒자를 코팅한 코팅型 媒體가 대부분이였으나, 減磁效果를 개선하기 위해서 磁性薄膜媒體가 실용화되기 시작하였다.

한편, 記錄의 減磁效果가 原理的으로 적은 垂直磁氣記錄方式(媒體面에 수직된 방향의 磁化모드를 적극적으로 사용하는 방식, <그림 1(b)>의 연구개발이 활발하다.

〈그림 1〉 走行方向記錄과 垂直記錄



II. 歷史

磁氣記錄은 1898년 덴마크의 Poulsen이 炭素鋼線과 電磁石을 조합해서 만든 Telegraphone이 최초이며, 1907년에는 Pederson, Poulsen 등이 直流 BIAS法을 考案했고, 그후 日本에 의해서 高周波 BIAS法이 고안되어, 변형이 적은 磁氣記錄이 가능하였다. 磁氣記錄媒體로는 炭素鋼, 合金線에서 合金BAND로 바뀌었고, 1930년에는 영국 BBC방송국에서 Band型 錄音機가 사용되었다.

현재 사용되는 磁性粉末 코팅型 磁氣테이프는 1927년경 Pfleumer가 개발한 것을 독일의 AEG社가 IG Farben社와 공동으로 개발한 것이 시초이다. 그 당시에는 Magnetophone 녹음기에 그 테이프를 사용했는데, 磁性粉은 그후에 마그네타이트 또는 Fe_2O_3 로 바뀌어 音質을 향상시켰다.

第2次大戰후에는 독일의 기술을 미국의 3M社가 개량연구하여 현재도 막강한 기술을 자랑하고 있으며, 日本에서는 東京通信工業(株)에 의해서 1950년부터 磁氣테이프를 생산하기 시작했다.

音聲의 記錄再生에서 시작된 磁氣記錄이 전자계산기의 記憶媒體로서의 磁氣테이프, 磁氣드럼, 磁氣디스크로 발전되었을 뿐 아니라 VTR用 테이프 또는 비디오用 磁氣디스크 映像記錄用으로도 응용되기에 이르렀다.

III. 記錄媒體

高記錄密度를 달성하기 위해서 지금까지 각종 記錄材料가 개발되었으나, 그 과정은 高HC化와 薄膜化의 방향으로 진보되어 왔다.

1. 테이프媒體

磁氣테이프축매로는 이전부터 사용되던 $\gamma-Fe_2O_3$ 粒子 塗布型 테이프($H_c=250\sim4000$ Oe)로 부터 최근 10년 사이에 녹음기와 VTR 분야에서 高 H_c 의 CrO_2 微粒子 테이프나 Co 被着型 등의 Co-酸化鐵테이프가 사용되고 있다($H_c=600$ Oe). 또한 입자의 分散性 향상이 어려웠

던 Fe 또는 Fe-Co系의 금속미립자 테이프도 최근 微粒子製法, 分散法 외에 高角形化, 高S/N의 테이프가 개발되었는데, 대해서 여기서는 대표적인 기록재료에 대해서 서술하기로 한다.

(1) 酸化鐵 微粒子

磁氣테이프用 미립자 자성체로 이전부터 널리 사용된 것은 針狀 $\gamma-Fe_2O_3$ 이며, 그 제법은 황산제일철의 용액에 수산화나트륨을 반응시켜 이것에 공기를 불어넣으면 미세한 $\gamma-FeOOH$ 의 針狀粒子가 생긴다. 이것을 脫水하고, 수소에 의해 $400^\circ C$ 정도의 온도로 Fe_3O_4 (마그네타이트)로 환원시킨다. 이것을 공기중에서 재산화시키면 $\gamma-Fe_2O_3$ 가 얻어지는데, 탈수 환원시의 온도가 비교적 낮은 때에는 $\gamma-FeOOH$ 의 침상형이 보존되나, 환원시 結晶水가 도망가버려 입자에 空孔이 생긴다. 空孔이 많으면 抗磁力을 높일 수 없다. 최근의 $\gamma-Fe_2O_3$ 는 空孔數가 적고, 針狀性이 높은 입자를 얻을 수가 있게 되었고, $470Oe$ (粉末狀)라고 하는 높은 抗磁力도 갖고 있다. 초기의 녹음테이프가 $H_c=250Oe$, $Br=800$ Gauss이었던 것이 최근에는 $H_c=360$ Oe, $Br=1500$ Gauss, 角形化가 약 87%라는 뛰어난 녹음테이프도 생산되고 있다.

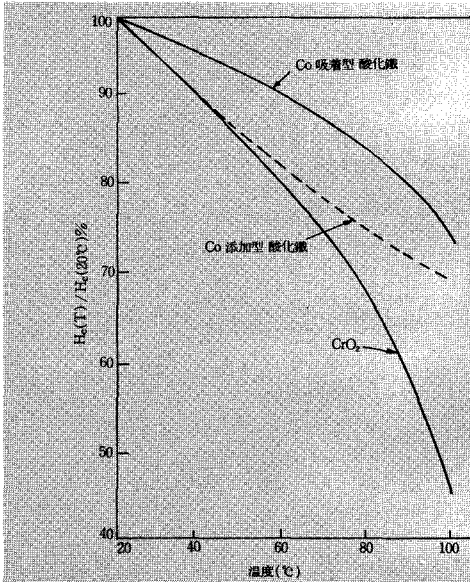
(2) 코발트 含有 酸化鐵

酸化鐵粉에 Co를 소량 함유시키면, H_c 가 쉽게 증가하는 것은 이전부터 알려져서 많은 연구가 발표되고 있다. 이 Co 산화철은 균일하게 Co를 산화철분 중에 고용시킨 Co 첨가형과 모체가 되는 산화철 입자의 표면에 Co 또는 Co를 포함하는 화합물을 표면에 피복시킨 Co 피복형 등이 있다.

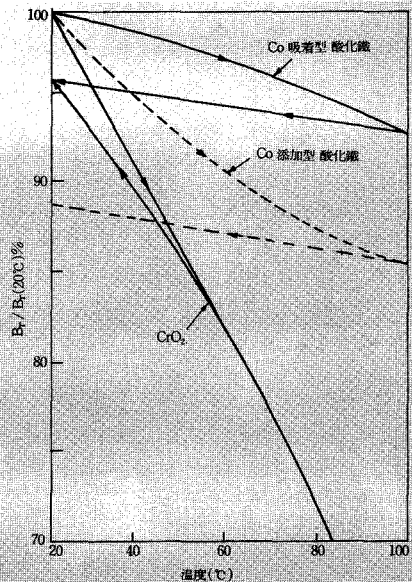
① Co 添加型 $\gamma-Fe_2O_3$, Co 添加型 Fe_3O_4

이 타입의 자성분은 산화철 제법의 $\gamma-FeOOH$ 를 생성하는 단계에서 Co ion을 첨가시켜 Co를 입자중에 균일하게 고용시킨 것이다. 母體의 산화철로는 $\gamma-Fe_2O_3$ 와 Fe_3O_4 가 있다.

입자의 針狀으로 기인되는 形狀으로 기인되는 形狀磁氣異性에는 Co의 結晶磁氣異方性때문에 H_c 는 높은 값을 나타낸다. Co의 첨가량에 따라서 H_c 는 $500\sim1500Oe$ 의 범위로 바뀐다. 그러나 Co 결정이방성의 온도 의존성이 크



〈그림2〉 抗磁力の 温度特性



〈그림3〉 残留磁束密度的 温度特性

기때문에 상온부근에서 Hc의 온도의존성(〈그림2〉)이 크고, 열이나 압력을 가할 때의 加熱減磁(〈그림3〉)나 加性減磁이 큰것이 결점인데, 이들 결점을 보완하기 위해서 다음에 기술되는 몇가지 방법이 고안되고 있다.

② Co 添加型 벨트라이트系 酸化鐵

Co 첨가형의 일종으로 母體의 산화철 酸化度を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 Fe_3O_4 의 중간, 즉 $\gamma\text{-FeO}_x$ ($1.33 < x < 1.5$)로 하면, Co 첨가량이 같아도 母體가 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나 Fe_3O_4 인 경우에 비해서 Hc가 높게되고, 加壓減磁나 加熱減磁가 감소된다. 이와 같은 Co 첨가형 벨트라이트系 산화철계 테이프가 비디오 테이프用 등으로 개발되고 있다.

③ Co 吸着型 酸化鐵

이것은 Co 피복형의 일종으로 침상 산화철 입자의 표면에만 Co 이온을 흡착시킨 것으로, Co 첨가형에 비해서 加熱減磁 및 加壓減磁가 대폭 개선되고 (〈그림2〉, 〈그림3〉), 카세트 녹음테이프나 비디오테이프에 사용되고 있다. 또한 Co 흡착량을 증가시킴으로서 $H_c = 1400\text{Oe}$ 도 얻을 수 있다.

(3) 二酸化 크롬(CrO_2)

CrO_2 는 산화물로서는 희귀한 페로磁化는 480Gauss 이며, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 크다. 가장 일반

적인 제법은 Cr_2O_3 를 高温·高酸素壓下에서 열분해하여 침상의 CrO_2 입자를 얻는 방법이다. Sb, Te, Sn, Fe 등을 첨가시키면 입자 크기가 작아지고 침상성도 좋게되어 Hc도 700Oe 정도까지 얻을 수 있으며, 針狀化도 10 이상이며, 空孔 등도 없는 깨끗한 形狀을 하고 있다. 또한 입자의 바인더로의 分散性, 磁場配向性이 우수하다.

Hc는 形狀異方性이 지배하는데, 이것은 Hc와 飽和磁化 I_s 의 온도변화가 유사한 것으로부터 유추할 수 있다.

큐리점이 120°C 로 낮기때문에 磁氣特性的 온도가 크나, 상온에서 자화한 테이프를 가열하여 다시 상온까지 되돌아 갈때, 최초의 磁化量으로 거의 복귀함으로 실용상 문제가 되지 않는다(〈그림3〉). 이것은 Hc와 I_s 가 온도에 대해서 같은 비율로 변화하기 때문에 自己減磁量이 가열해도 늘어나지 않는 것에 의한다. 여기서 생기는 결점은 헤드마모량이 큰 것으로 카세트 녹음테이프나 비디오로 사용되고 있다.

(4) 金屬微粒子

強磁性 金屬(Fe, Co)의 미립자 자성체는 산화철 입자에 비해서 I_s 가 2배이상 크고, Hc도 1000Oe 이상으로 높이는 것이 가능함으로 이

미립자를 코팅한 매체는 본질적으로 高密度記錄에 적합하나, Is가 높기때문에 입자를 바인더중에 균일하게 분산시키는 것이 어려웠으나, 최근에는 미립자 제법, 바인더재료, 분산기술 등의 진보에 따라 뛰어난 테이프가 개발되고 있다.

금속미립자의 제법은 많이 있지만,

- ① 酸化鐵 微粒子의 水素還元
- ② 보로하이드라이드(水素化 硼素 나트륨, NaBH_4) 등의 還元劑에 의한 金屬鹽의 液相還元法
- ③ 不活性 가스中의 蒸發法이 있다.

①의 방법은 산화철系와 같은 침상 $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 원료로 하기때문에 針狀 酸化鐵에 가까운 針狀比가 얻어지고, 입자 사이즈도 長軸 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 가 얻어진다. Co量($0\sim 50\%$)에 의해서도 다르나 Hc는 1500Oe 이하, 飽和磁化 σ_s 는 $16\text{-}0\text{emu} / \text{g}$ 정도이고, Buel材의 σ_s 보다 $20\sim 30\%$ 적다. 이것은 입자표면에 형성되고 있는 산화철 때문이며, 카세트 녹음테이프에 실용화되어지고 있는 것은 주로 이 방법이다.

②의 방법에서는 磁界中에서 반응시킴으로써 金屬球狀粒子가 고리狀으로 연결된 形의 粒子가 되고, Hc, 角形性은 증대하며, Hc는 1600Oe 이하이다. 이 방법으로 얻어진 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 미립자를 수소분위기 400°C 中에서 열처리하면 2200Oe 의 높은 Hc를 얻었다는 연구결과도 있다.

금속미립자 테이프는 $\text{Hc} > 1000\text{Oe}$, $\text{Br} > 20\text{-}00\text{Gauss}$ 로 크므로, 長波長으로부터 短波長까지 高出力 高다이나믹 범위를 가진 카세트테이프에 실용되고 있다. 이 카세트테이프는 CrO_2 테이프나 Co-酸化鐵系 테이프에 비해서 中低音域의 MOL(最大出力레벨)은 약 4dB , 高音域의 MOL은 약 10dB 로 향상되며, $4.75\text{cm} / \text{s}$ 테이프속도로 19cm 의 open reel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 테이프에 버금가는 뛰어난 특성을 가지고 있다.

금속미립자 테이프는 최근 카메라 體型 VTR (8mm 비디오)用 테이프로서 蒸着테이프(금속박막 테이프)와 같이 실용화가 검토되고 있다.

1981년에 소니(株)는 자기기록방식에 의한 사진기 시스템(마비카)을 발표했는데, 이것은 렌즈를 통한 畫像을 CCD 撮像素子로 電氣信號化하고, 이 신호를 超小型 磁氣디스크에 기록되는 것으로 高密度記錄을 하기 위해서 高Hc의 금속 미립자 매체가 연구개발되고 있다.

(5) 塗布型 테이프의 高密度化와 等方型 테이프

이상 언급한 도포형 테이프에서는 거의 전부가 線密度向上은 Hc의 증대에 의해서 된 것이며, 薄膜化로 된 것은 아니다.

왜냐하면 자성층의 두께가 塗布技術上的의 제약으로 얇게 코팅해도 겨우 $1\mu\text{m}$ 이하의 단과장 기록에서 테이프의 磁化는 표면부근에 한정되고(有效磁化屬 두께 $=\lambda / 4$ 의 조건. λ : 파장), 박막화에 의한 線密度向上을 기대할 수 없기 때문이다.

塗布型 테이프에서는 일반적으로 針狀性이 좋은 미립자를 긴방향으로 배향시키고 있으나, 단과장 특성개선때문에 최근 無配向塗布, 그의 等方型 테이프가 개발되고 있다.

(6) 金屬薄膜테이프

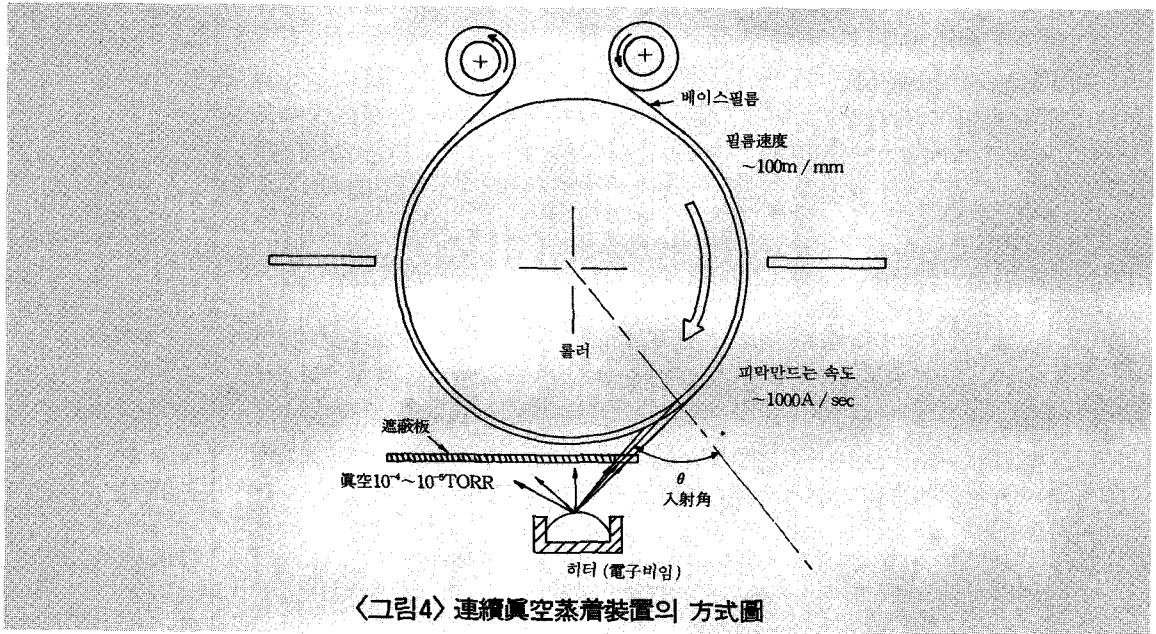
Co, Ni系 薄膜은 높은 포화자화와 Hc를 갖고 있으면서도 얇은 박막을 얻을 수 있음으로 高密度記錄用 테이프에 적합하다.

① Co-(Ni)-P 化學鍍金테이프

이 系의 테이프는 디지털기록用으로 이전부터 연구되고 있었으며, 비디오 테이프프로도 검토되고 있다. 황산염 등으로 Co^{2+} , Ni^{2+} 의 수용액을 기본으로 NaH_2PO_2 에 의한 화학적 환원에 의해서 基板上에 Co, Ni의 금속 박막을 석출시킨다. 이때 Hc $400\sim 1500\text{Oe}$, Br $6\text{k}\sim 10\text{-}0\text{Gauss}$ 를 얻는다.

② Co-Ni 蒸着膜 테이프

최근 진공증착법으로 만든 Co-Ni系 박막 테이프를 松下電器産業(株)에서 마이크로 카세트 녹음테이프에 실용화시켰다. 또한 최근에는 8mm 비디오用 테이프로서 금속미립자 테이프의 실용화도 검토하고 있는데, 이것은 폴리메스테르材를 감어가면서 연속적으로 증착시키는 것으로 (<그림4>), 정상증착에 의해서 테이프



프 긴방향으로 一軸 異方性을 갖게한다. 이때 $Co_{75}Ni_{25}$ 에서 $H_c=800$ Oe, $Br=6000$ Gauss, 角形化 80%를 얻는다.

Co-산화철系의 現用 비디오 테이프와 비교해서 記錄波長 $0.8\mu m$ 에서 17dB 정도의 우수한 특성을 갖는다. <계속> <♣>

신간안내

소련 총람

북방권연구회 편

규격: A5신·318면 가격: 5,000원

新商標法解説

江口俊夫 著 규격: A5신·352면

鄭完燮 譯 가격: 10,000원

판매: 한국발명특허협회 자료판매센터(전화 (02) 551-5571~2)

商標法

저자: 辨理士 李秀雄

규격: 국판 552면

가격: 9,500원

特許法精解

저자: 俞東浩(特許廳事務官)

규격: 신국판 600면

가격: 12,000원

학생발명반 설치안내

문의처: 특허청

주소: 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 (우편번호 135-784)

전화번호: 568-8150~64 (교환), 568-6073 (직통) FAX번호: 553-9584