

자기 Tape의 전자 변환 특성에 대한 자성분의 Size와 그 특성의 영향

김상문 · 김태옥

부산대학교 무기재료 공학과

부산시 금정구 장전동 산 30, 609-735

(1996년 7월 2일 받음, 1996년 11월 30일 최종수정본 받음)

도포형 자기기록매체에 있어서 자성분의 size와 특성이 자기기록 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 size가 다른 각각의 자성분으로 만든 도료를 이용하여 자기 tape를 제조하고 자성분의 분산성 및 전자 변환 특성을 측정하였다.

자성분의 분산성은 입자 size의 영향보다 입자의 형태 및 자성분의 표면화학특성에 크게 의존하며 자성분의 입자 size가 작아질 수록 자성분의 충전성은 향상 되고 tape의 remanence 특성과 출력 특성 및 noise 특성이 향상되어 고출력, 저 noise의 넓은 dynamic range의 출력이 나타남을 확인하였다. 따라서 고출력의 자기 tape를 제조하기 위하여는 자성분의 size, 형상, 표면화학 특성 및 자기특성이 자성분 선정의 중요한 조건임을 확인하였다.

I. 서 론

1962년 Philips社에 의해 compact cassette audio tape가 개발된 이래 AV기기의 고급화, 고성능화의 추세에 맞추어 고음질, 고출력, 저 noise, 고기록 밀도를 지닌 기록매체가 개발되기 시작하였으며 1980년대에는 이러한 욕구를 만족 시켜주는 CD, DAT가, 1990년대 초부터는 DCC, Mini Disk 등 digital 기록매체가 차례로 등장하여 대중화 추세에 있다. 그러나 기존 audio hardware의 보급이 이미 널리 이루어져 있기 때문에 새로 등장한 CD, DAT, DCC, Mini Disk에 대응되는 audio tape의 요구도 있어 이러한 audio tape로서는 CrO₂ 또는 Co-γ-Fe₂O₃ 자성분을 이용한 high position audio tape가 있다.

CrO₂ 자성분을 사용한 자기 tape의 경우는 noise 특성이 우수하나 중, 저역 sensitivity 특성이 떨어질 뿐 아니라 CrO₂ 자성분의 head 마모 문제와 CrO₂ 자성분 제조 시 발생하는 공해 문제로 인하여 chrome audio tape 생산 및 판매가 활발하게 진행되지 않고 있다.

한편 Co 함유 산화철을 이용한 audio tape의 경우는 자성분의 형상, 크기 및 표면 처리에 따라 자성분의 자기특성이 조절 가능하여 요구되는 audio tape의 특성에 맞는 tape 제조가 가능하고 공해문제도 해결할 수 있어 널리 사용되고 있다. 이러한 high position audio tape는 dynamic range가 90dB 이상인 CD와 같은 digital 음에 근접하는 audio 특성이 요구되며 특히 dynamic range가 크고 고역에서의 출력특성이 우수한 것이 요망된다. 따라서 이러한 특성을 만족시키기 위한 수단으로 자성분의 초미립자화, 고분산, 고배향화

가 시도되고 있다.

본 보고에서는 자성분의 미립자화가 자기 tape 특성에 미치는 영향에 대하여 연구한 바를 서술하고자 한다.

II. 실험

1. 자기 Tape의 제조

자성분의 입자 size가 다른 Co 함유 산화물 자성분 (Table. 1) 나타난 을 이용하여 자기 tape를 제조하였다. 먼저 자성분을 선정 후 자성분 2500 g을 평균입경 0.8 μm인 구상의 α-Al₂O₃ 연마제 분말과 1000 Å 이하의 carbon black 분말을 함께 용기에 투입 하여 혼합한 후 2-butanone, toluen, cyclohexanone 용제가 혼합되어있는 용기에 투입, 교반시켜 혼련한 후 PVC binder 용액, polyurethane binder 용액 및 분산제와 윤활제를 소량 투입하여 6시간 교반시킨 후 sand mill 분산기를 이용하여 8시간 정도 자성분을 분산처리하고 미분산 고형물을 filter (80 μm)로 제거한 다음 자성 도포막의 경화를 촉진시켜주는 crosslinking agent를 투입한 후 교반하여 자성도료를 제조하였다. 제조된 자성도료를 gravure 도포기를 이용하여 두께 11.5 μm의 polyester film에 도포하여 도포막 내부의 자성체를 배향처리하고 건조시킨 다음 표면평활처리(calendering)하여 최종 도막 두께가 5.0 μm로 되게한 후 내부온도 60 °C로 유지되고 있는 밀폐된 공간에서 60시간 aging 처리하여 자성 도포막을 경화시킨 다음 3.81 mm의 폭으로 제단(slitting)하여 자기 tape를 제조하였다.

Table I. The properties of cobalt-modified iron oxides.

	BET (m ² /g)	Hc (Oe)	σ _s (emu/g)	pH	Moisture (%)	Fe ²⁺ (%)
A	27.0	650	77.0	8.7	0.50	5.0
B	30.0	656	77.5	9.4	0.52	4.9
C	30.0	628	73.9	9.2	0.71	3.6
D	32.0	661	77.0	9.0	0.51	5.4
E	32.1	685	82.2	7.0	0.42	21.2
F	33.6	649	78.7	6.7	0.25	7.0
G	34.0	665	79.4	7.8	0.52	7.8
Hp	36.5	673	76.7	7.7	0.55	6.0
I	40.0	678	77.9	7.6	0.52	5.6

* Hp : nonpore cobalt-modified iron oxide.

2. 측정 방법

(1) 자성분의 분산성

자성분의 형태는 투과 전자 현미경을 이용하여 측정하였으며 자성분의 분산성을 평가하기 위하여 최종적으로 분산완료된 자성도료를 polyester film에 handcoating 한 다음 gross meter를 이용하여 60°의 입사빔을 도포막에 비추어 입사빔에 대한 반사율을 측정하여 평가하였다.

(2) 자기 특성

자기 tape와 자성분의 자기 특성을 TOEI사 P-7 시료 진동형 자기측정기(V. S. M.)를 이용하여 보자력, 포화자화, 자속밀도, 각형비 등을 측정하였다.

(3) 전자변환 특성

측정용 deck로서는 recording head의 gap이 0.4 μm 이고 playback head의 gap이 0.3 μm인 NAKAMICHI사의 DECK를 이용하여 tape의 출력 특성과 noise 특성을 평가하였다. 이때 측정 조건은 equalization 70 μs, 입력력 bias 전류는 7.0 mA으로하고 reference tape로서는 IEC-II tape S-4592S를 사용하였으며 tape 주행 속도는 4.76cm/sec로 하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Table. I의 자성분으로써 제조한 자기 tape의 자성층에서 자성분말의 형태를 전자 현미경으로 측정하여 나타낸 것인데 자성분의 BET치가 클 수록 자성층에서 자성분이 조밀하게 충전되어 있음을 알 수 있다.

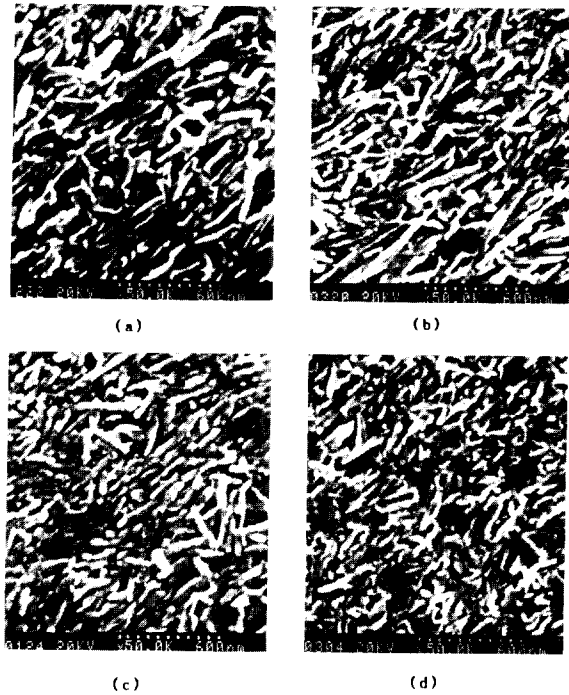


Fig. 1. SEM micrographs of cobalt-modified iron oxides ;
(a) BET = 27 g/m² (b) BET = 32 g/m²
(c) BET = 36 g/m² (d) BET = 40 g/m²

Table II. The properties of the magnetic tape versus cobalt-modified iron oxides.

	BET (m ² /g)	Gross density (%)	Tap density (g/cm ³)	Packing ratio (%)	Remanence of tape (G)	SEN 10kHz (dB)	MOL 315Hz (dB)	SOL 10kHz (dB)
A	27.0	125	0.77	38.9	1582	4.0	2.0	4.0
B	30.0	117	0.76	41.7	1650	4.1	2.5	4.1
C	30.0	120	0.72	38.3	1400	3.7	1.8	3.7
D	32.0	120	0.82	43.1	1680	4.2	3.0	4.2
E	32.1	96.3	0.89	40.0	1890	5.0	4.0	5.0
F	33.6	89.0	0.86	44.2	2100	5.0	2.8	5.0
G	34.0	118	0.84	41.8	2000	4.5	3.0	4.3
Hp	36.5	136	0.92	44.6	2096	5.0	2.7	5.0
I	40.0	127	0.97	44.7	2100	5.4	2.5	5.4

* Hp : nonpore cobalt-modified iron oxide.

자성도료 내의 자성분의 분산성을 gloss meter로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 자성분의 size와 분산성의 관계를 찾아보기 곤란하였지만 Table. I에

서의 자성분 입자 표면의 물성과 함께 고려해 보면 자성분의 분산성을 유추해 볼 수 있다.

일반적으로 자성분의 분산성은 자성분의 표면 물성, 사용 binder 특성, 분산제의 물성에 의존한다고 보고된 바 있다.

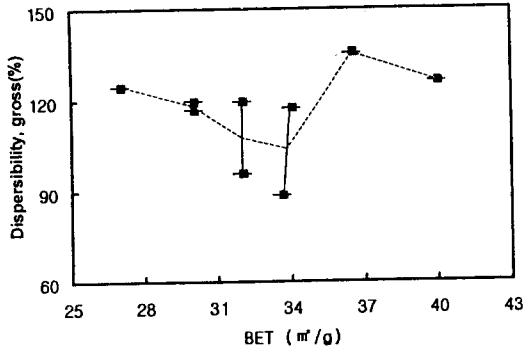


Fig. 2. Dispersibility of cobalt-modified iron oxides depending on the specific surface area.

Table. I 과 Table. II 와 Fig. 2로부터 대부분의 자성분의 pH는 7.5~9.5이고 moisture 값이 0.5% 이상으로 자성분 간에 별다른 차가 없는 관계로 도료의 광택 특성이 110% 내지 130% 정도로 나타났다. 그리고 이들 자성분 중에서 BET치가 36.5 m²/g인 nonpore iron oxide인 Hp 자성분의 경우 자성분 표면에 pore 또는 dendrite가 존재하지 않은 관계로 광택 특성은 더 좋게 나타났다고 생각된다. 그러나 pH 값이 7.0 이하이고 moisture 값이 0.4%이고, Fe²⁺ 이온 함량이 21.2%인 magnetite에 가까운 자성분 E와 pH가 6.7이고 moisture 값이 0.25%인 자성분 F의 경우 분산성은 20~25% 정도 저하되어 89~96%로 나타났다. 이러한 사실로부터 자성분의 분산성은 자성분의 size의 영향보다도 자성분 표면의 형상과 표면화학 특성에 더 큰 영향을 받을 수 있다.

Fig. 3은 자성분의 size의 변경에 따른 tape의 자기특성의 변화를 조사한 것으로 BET치가 증가함에 따라 tape의 remanence 값이 증가함을 볼 수 있는데 이것은 도포막 두께 5.0 μm으로 coating 할 때 BET가 큰 자성체 일수록 단위 부피당 자성체의 충전 정도가 커지기 때문이라고 생각된다. 그러나 Table. I의 자성분 B, C와 D, E의 경우와 같이 동일한 size의 자성분일지라도 자성분의 포화자화량 σ_s 이 다르면 tape의 자기특성은 달라질 수 있음을 볼 수 있다.

특히 자성분 C의 경우 자성분의 포화자화량 σ_s 이 73.9 emu/g로 타 자성분에 비하여 σ_s 값이 4~6 emu/g 정도 적어서 tape의 remanence 값도 작게 나타나고, 자성분 E의 경우는 $\sigma_s = 82.2$ emu/g으로 타 자성분에 비하여 4~6 emu/g 정도 높기 때문에 자기 tape의 remanence 값이 높게 나타났다.

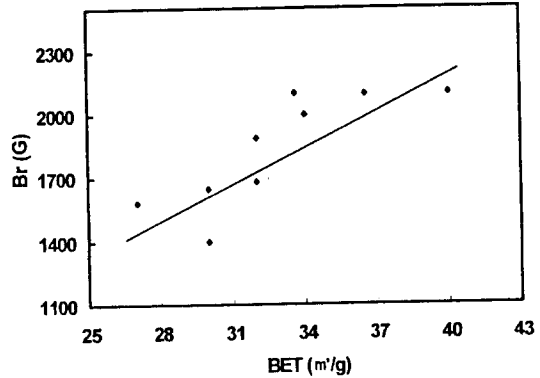


Fig. 3. Remanance of magnetic tape vs. specific surface area of cobalt-modified iron oxides.

tape에서 입자 size에 따른 충전 정도를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 자성분의 tap density는 50 g의 자성분을 100 ml의 메스실린더에 넣고 10cm의 높이에서 100회 tapping 한후 메스실린더에서 자성분이 차지하는 부피를 측정하였으며 Fig. 5의 packing ratio는 다음과 같다.

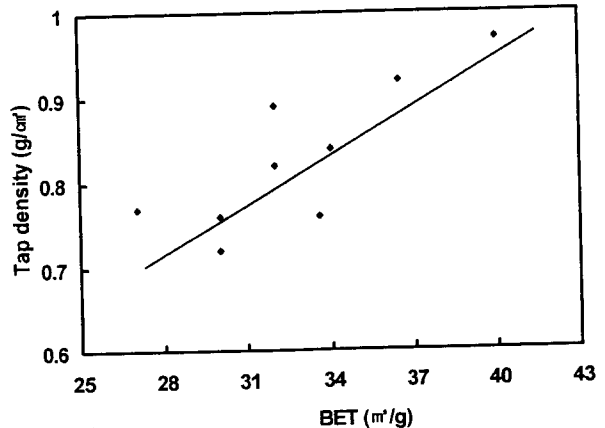


Fig. 4. Tap density of cobalt-modified iron oxide depending on the specific surface area.

$$\text{Packing ratio} = \frac{\text{실제 도포막의 자화량}}{\text{도포막내에 자성분이 100\% 충전되었을 때의 자화율}}$$

$$= \frac{M_s}{\delta \times \xi \times \sigma_s}$$

- Ms : 도포막의 포화 자화 (emu / g cm³)
- δ : 도포막의 두께
- ξ : 자성체의 진비중 = 4.8 g / cm³
- σ_s : 자성체의 포화 자화 (emu / g)

Fig. 5에서 보는 바와 같이 자성분의 입자 size에 반비례적으로 자성도포막 내의 자성분의 충전율이 변하는 것으로 나타나는데 이것은 자성분의 입자 size가 작아질수록 자성분의 tap density는 커지고 따라서 자성체의 충전특성이 좋아져 Fig. 3과 같이 tape의 remanence 값이 향상된 것으로 생각된다.

그리고 동일한 BET치를 갖는 자성분이라도 충전율에 차이가 발생하는 것은 앞에서 설명한 바와 같이 자성분의 형태와 자성분의 표면화학 특성에 따른 분산성의 차이 및 폴리에스터 film에 도료가 도포 후 배향되는 정도의 차이에 있다고 생각된다.

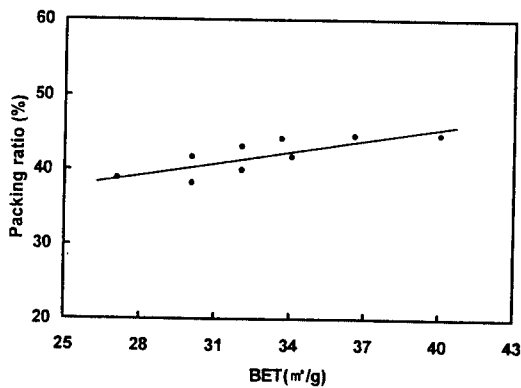


Fig. 5. Packing ratio of cobalt-modified iron oxide depending on the specific surface area in magnetic tape.

Table. I의 자성분을 이용한 제조된 tape의 remanence 값과 tape전자변환특성과의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a)에서의 sensitivity (= SEN)특성은 -20 dB의 10 kHz signal을 자기tape에 녹음 후 재생 시의

출력 특성을 reference tape에서의 출력 특성과의 차이로 나타난 것이며 Fig. 6(b)에서 Maximum Out Put Level (= MOL)특성은 315 Hz의 signal로 녹음 후 재생 시 tape에서 최대출력이 나오게 할 때 출력신호에서 신호의 distortion이 original signal 대비 3%가 될 때의 출력 level을 측정된 것이며 Fig. 6(c)의 Saturation Output Level (= SOL)특성은 -10 dB의 10 kHz signal을 tape에 녹음 후 재생 시 출력이 최대로 saturation 될 때의 출력을 측정된 것이다.

Fig. 6로 부터 MOL, SEN, SOL 특성은 remanence 값에 따라 비례적으로 증가 하는 경향을 보이고 있다. 그리고 Table. II와 Fig. 6으로 부터 자성분 C와 같은 경우는 자성분의 분산성은 좋지만 자성분의 tap density가 낮아 자성분의 σ_s (emu / g) 값이 작고 tape에서 자성분의 충전율이 낮아져 tape의 출력 특성이 낮게 나타나며 또 자성분 E, F와 같은 경우는 자성분의 분산성은 나쁘더라도 입자 size가 작고 자성분의 σ_s 값이 크며 tap density와 충전율이 크기때문에 tape의 출력특성은 좋게

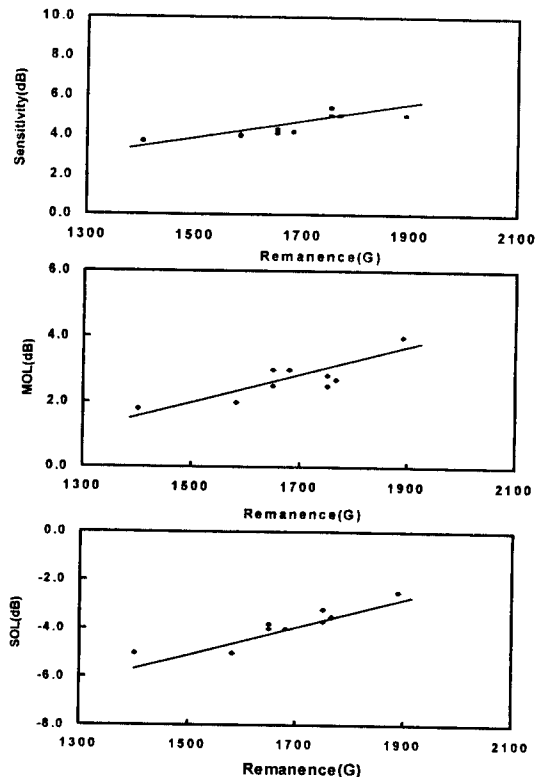


Fig. 6. Electromagnetic properties as a function of remanence in magnetic tape.

나타남을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 자성분의 분산성 및 충전특성과 자기특성이 자기 tape의 전자변환 특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

자성분의 입자 size의 영향이 tape의 재생 시 나오는 noise에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 bias noise는 -50 dB의 315 Hz 신호를 tape에 재생 시 나오는 noise를 측정 한 것이며 bulk noise는 tape에 신호를 녹음하지 않고 재생 시킬 때 나타나는 noise를 측정 한 것이다. Fig. 7으로 부터 tape의 noise는 자성분의 size가 작아질 수록 낮아짐을 알 수 있다. 특히 자성분 Hp와 같이 dendrite와 pore가 없는 nonpore 자성분의 경우는 Bias noise 특성이 가장 우수하게 나타났다고 생각된다.

그리고 동일한 입자 size에서 tape의 noise 특성이 조금씩 다르게 나타나는 것으로 보아 자성분의 크기 이외에도 자성분의 표면성, 분산성에 따라서도 tape의 noise 특성은 변하는 것으로 생각된다.

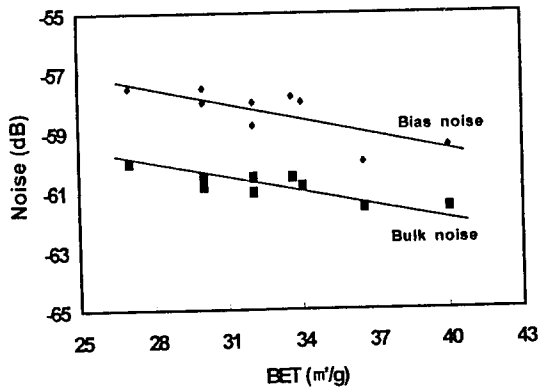


Fig. 7. Noise properties as functions of particle sizes of cobalt modified iron oxides in magnetic tape.

IV. 결 론

입자 size가 다른 각각의 자성분으로 각각의 자성도료를 만들어 자기 tape를 만들고 자기 tape를 제조하여 그 특성을 분석한 결과 다음과 같다.

1. 자성분의 분산성은 자성분의 size에 좌우되기 보다는 자성분의 표면화학적 특성과 형상에 좌우되며 특히 nonpore cobalt modified iron oxide의 분산성이 가

장 우수 하였다.

2. 자성분의 size가 작을수록 tape의 자성도포막에서 자성분의 충전성은 향상되고 tape 자속밀도와 tape 표면성은 향상된다.
3. tape의 자속밀도는 SEN, MOL, SOL 등의 출력 특성에 큰 영향을 미친다. 따라서 tape의 자속밀도를 크게 하기위하여는 자성분의 size가 작고 자성분의 σ_s 값이 크며 분산성이 양호한 자성분의 선택이 중요하다.
4. 자성분의 size가 작을수록 noise가 적어져서 넓은 dynamic range의 출력특성을 나타낸다.

상기의 결론으로부터 원하는 전자변환 특성을 갖는 자기 tape를 제조하기위하여는 자성분의 표면화학 특성, 자성분의 형상 및 크기, 자기특성의 검토가 중요함 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] A. Eiling, IEEE TRANS, MAG. VOL. 24, 2488(1988).
- [2] A. Eiling, Etal, IEEE TRANS, MAG. VOL. 26, 2122(1990).
- [3] T. Nakamura, T. Ozu, H. Kathrein, IEEE TRANS, MAG. VOL. 20, 27, (1984).
- [4] G. Podolsky, IEEE TRANS, MAG. VOL. 17, 3032(1981).
- [5] A. Eiling, IEEE TRANS, MAG. VOL. 26, 198 (1990).
- [6] H. Neal Bertram. IEEE TRANS, MAG. VOL. 20, 468(1984).
- [7] 특공보(KR) 제 2532호, 171~185(1991).
- [8] テレビジョン 學會誌, 第 33卷, p. 680~687 (1979).
- [9] E. Koester, Etal, IEEE TRANS, MAG. VOL. 17, 2550(1981).
- [10] Fumitada Hayama JEI, OCT, p. 37~40 (1991).
- [11] Satoru Osagawa National Tech. Report VOL. 28, NO. 3, p. 137~145(1982).
- [12] Tadashi Kawamata. MR 81-36, p. 23~30 (1981).

The Influence of Magnetic Particle Size and Its Properties on The Electromagnetic Particle in Magnetic Tape

Sang Mun Kim and Tae Ok Kim

Department of Inorganic Materials Engineering

Pusan National University

San 30 Jang Jeon-Dong Kum Jeong-Ku Busan 609-735, Korea

(Received 2 July 1996, in final form 30 November 1996)

In order to investigate the influence of the magnetic particle size and its properties on the particulate magnetic material, we evaluated the dispersion of magnetic particles and the electromagnetic properties in magnetic tape made from the magnetic paints by use of each magnetic particles which were different from particle size and its properties. The dispersion of magnetic particles depends on the surface chemical properties rather than particle size. As particle size is smaller, the packing ratio of magnetic particle and the magnetic flux density in tape increase. The output levels in playing back of tape increase in wide frequency range from 315 Hz to 10 kHz and the noises decrease. It is very important to choose the size, the shape, the surface chemical properties and the magnetic properties of the magnetic particle in producing the high quality magnetic tape.