

초음파 분산에 의한 수직자기기록용 Ba-ferrite의 자기적 특성 향상

최현승 · 김창곤 · 장학진 · 정지형 · 윤석영 · 김태옥[†]

부산대학교 무기재료공학과
(2002년 6월 5일 접수; 2002년 8월 7일 승인)

Enhancement for Magnetic Property of Ba-ferrite for Perpendicular Magnetic Recording Using Ultrasonic Dispersion

Hyun-Seung Choi, Chang-Gon Kim, Hak-Jin Jang, Ji-Hyung Jung, Seog-Young Yoon and Tae-Ok Kim[†]

Schools of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received June 5, 2002; Accepted August 7, 2002)

초 록

초음파 에너지(28 kHz, 40 kHz, 70 kHz)를 사용하여 수직자기기록용 Ba-ferrite의 자기적 특성 향상에 대하여 조사하였다. 한편, 분산된 Ba-ferrite를 sheet에 수직으로 배향시키기 위해 다양한 형태의 배향기들을 사용하여 실험을 행하였다. Ba-ferrite가 도포된 sheet 중 초음파 에너지가 40 kHz이고 초음파 처리 시간이 2시간에서 자기적 특성인 S.Q.(Squareness Ratio)와 O.R.(Orientation Ratio)값이 각각 0.7831과 2.87로 비교적 좋은 값을 얻을 수 있었다. 이때 얻어진 sheet의 표면 형상을 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석한 결과 Ba-ferrite가 자화용이축인 c축에 수직방향으로 배향되어 수직자기기록용으로서의 응용에 가능성을 보였다. 또한, VSM(Vibrating Sample Magnetometer)으로 자기장의 각도변화에 따른 S.Q.의 측정시, 자기장의 각도가 증가함에 따라 S.Q. 값이 감소하였고 이는 수직자기기록용으로써 가능성을 재확인 시켜주었다.

ABSTRACT

The various ultrasonic energies (28 kHz, 40 kHz, 70 kHz) were used to improve the magnetic properties of Ba-ferrite as the perpendicular magnetic recording materials. In the sheet formation process, the different orientation bars were used to orientate perpendicularly the dispersed Ba-ferrite to sheet. Throughout these experiments, we have obtained relatively higher value of S.Q. (Squareness Ratio : 0.7831) and O.R. (Orientation Ratio : 2.87) magnetic properties at 2 h ultrasonic treatment of 40 kHz ultrasonic energy. With aid of SEM(Scanning Electron Microscopy) images, the obtained sheet with dispersed of Ba-ferrite could be used for perpendicular magnetic recording due to orientated to easy magnetization axis, c-axis. In addition, the value of S.Q. of sheet decreased with increasing applied magnetic field angle during measuring of S.Q. value with changing applied magnetic field angle by VSM (Vibrating Sample Magnetometer). This result also induced the probability for perpendicular magnetic recording.

Key words : Ultrasonic dispersion, Squareness ratio (S.Q.), Orientation ratio (O.R.), Orientation bar

1. 서 론

최근의 정보기록매체는 고밀도, 대용량, 소형화를 실현해내기 위해서 빛을 이용한 광기록방식, FRAM과 같은 유전체 분야, 자성 특성을 이용한 자기기록방식 및 빛과 자성 특성을 접목시킨 광자기기록방식 등 다방면에 걸쳐서 부단히 발전해 오고 있다.¹⁻³⁾ 자기기록의 역사는 1888년 미국의 Oberlin Smith가 최초로 가능성을 제시하였고, 그 후 1898년 덴마크의 Valdemor Poulsen이 동선을 이용한 녹음기를 발명한 이래 지금까지 발전되어 왔다.^{4,5)} 1

세대 기록매체였던 γ -Fe₂O₃에서 2세대 기록 매체인 Co- γ -Fe₂O₃, CrO₂ 등을 이용한 오디오, 비디오, 컴퓨터 테이프의 실용화에 이어 1980년대부터 높은 H_c(coercivity), 높은 M_r(remanence magnetization)의 α -Fe 미분말을 이용한 자성재료가 각광받았다.⁶⁻¹²⁾ 현재까지 2세대 기록매체가 주목을 이루고 있으나, 이는 수평자기기록방식으로써 침상분말의 장축에 의한 반자장 계수가 크기 때문에 고밀도 기록이 불가능하다. 이에 반해, 수직자기기록방식은 기록면에 수직 방향으로 자화되기 때문에 수평기록방식에 비해 단과장에 대한 자화의 반발이 작고 자화가 안정하기 때문에 본질적으로 고밀도에 적합하기 때문이다. 그러므로 차세대 기록매체는 수직자기기록방식을 이용한 매체로 세대교체가 이루어질 것으로 전망된다. 이러한 수직자기기록방식의 매체로는 sputtering에 의한 Co-Cr 박막, 진

[†]Corresponding author : Tae-Ok Kim
E-mail : kimto@hyowon.pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-2387 Fax : +82-51-512-0528

공 증착을 이용한 금속 합금막과 Ba-ferrite 등이 주목을 받고 있다. 하지만, Co-Cr 박막과 금속 합금막은 Ba-ferrite에 비해 단가가 비싸고 화학적 안정성, 기계적 강도, 내구성 등이 떨어지는 단점이 있다.

이와 같이, 차세대 수직자기기록용 매체 중 하나인 Ba-ferrite는 1970년대말 Iwasaki가 수직자기기록방식을 제창한 이래로 이에 대하여 많은 연구가 되어 왔다.¹³⁻¹⁸⁾ 그러나, Ba-ferrite의 경우 일축이방성이 커 반자장을 감소시키기 위해 입자간의 stacking 현상이 일어나 도료 제조시의 응집과 기록면인 자화용이축(c축)으로의 배향성의 어려움 및 수직자기기록용으로서 요구되는 기술적 문제로 인해 상용화에 이르지 못하는 못했으나, 머지않아 기술의 비약적인 발전으로 해결될 것이라 생각된다.

본 실험에서는 Ba-ferrite 도료 제조시 응집 형성을 제어하기 위하여 초음파 에너지(28 kHz, 40 kHz, 70 kHz)를 사용하여 수직자기기록용 Ba-ferrite의 자기적 특성 향상에 대하여 조사하였다. 또한, 분산된 Ba-ferrite를 sheet에 수직으로 배향시키기 위해 다양한 형태의 배향기들을 사용함으로써, Ba-ferrite가 도포된 sheet의 자기적 특성 및 입자 배향성을 조사하고, 수직자기기록용으로서의 응용에 있어 적합성을 위해 VSM 측정을 통해 자기장이 인가되는 각도의 변화에 대한 자기적 특성도 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 대한 전반적인 공정은 Fig. 1에 나타내었다. Ba-ferrite 도료를 제조하기 위한 출발물질은 Table 1에 나

Table 1. The Chemical Composition for Paint

Materials	Quantity (%)
Ba-ferrite (size : 0.67 μm, H _c 1720 Oe)	40
Binder	50
MEK	4
Toluene	4
Coupling Agent	2

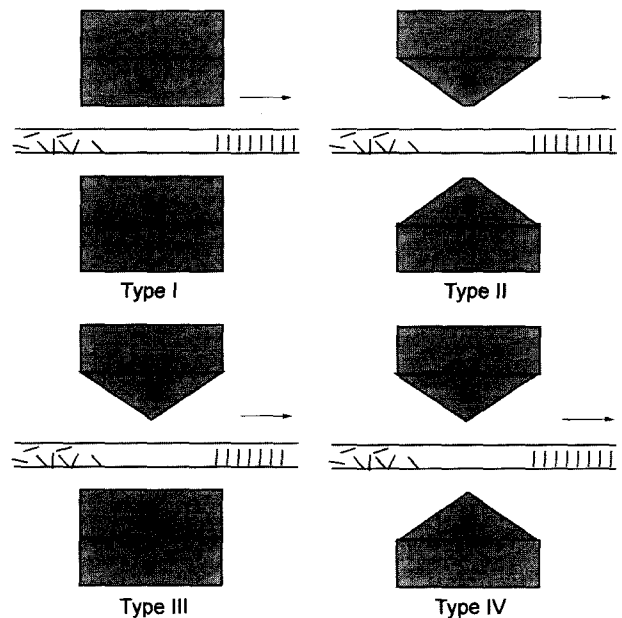


Fig. 2. Various orientation bar types.

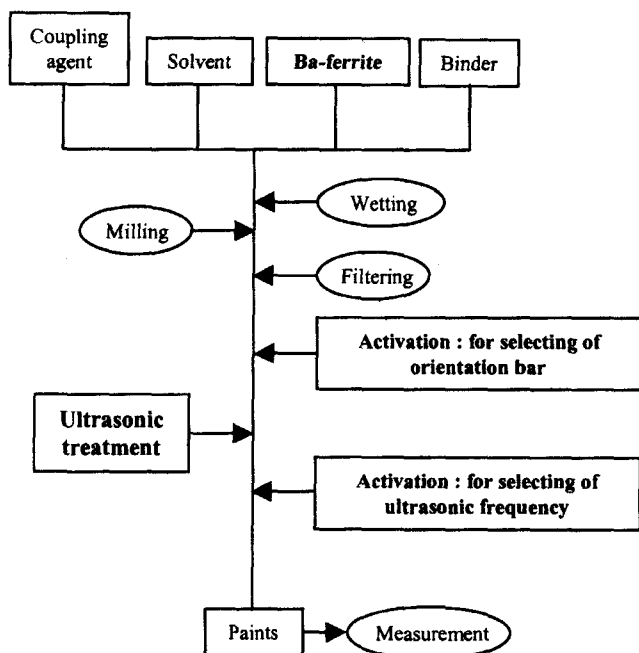


Fig. 1. The overall experiment procedure.

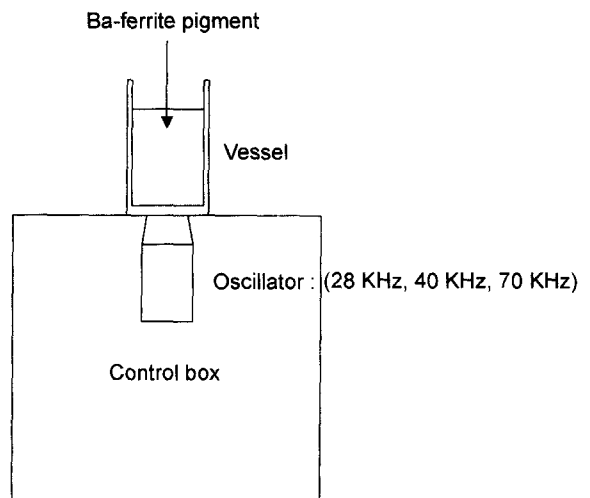


Fig. 3. Schematic diagram for the ultrasonic treatment equipment.

타내었으며, 상기의 화합물을 1200 rpm의 고속으로 회전하는 교반기에서 10시간 교반한 후 수직형 sandmill (Asada, Japan)을 이용하여 1.0~1.6 mm 정도의 zirconia bead를 넣어 800 rpm으로 분산시켰다. 이 분산액을 Nippon Roki사의 HT-40과 HT-20 series를 이용하여 4시간 여과시켜 자성도료를 얻을 수 있었다.

상기의 자성도료를 Fig. 2의 서로 다른 배향기를 통하

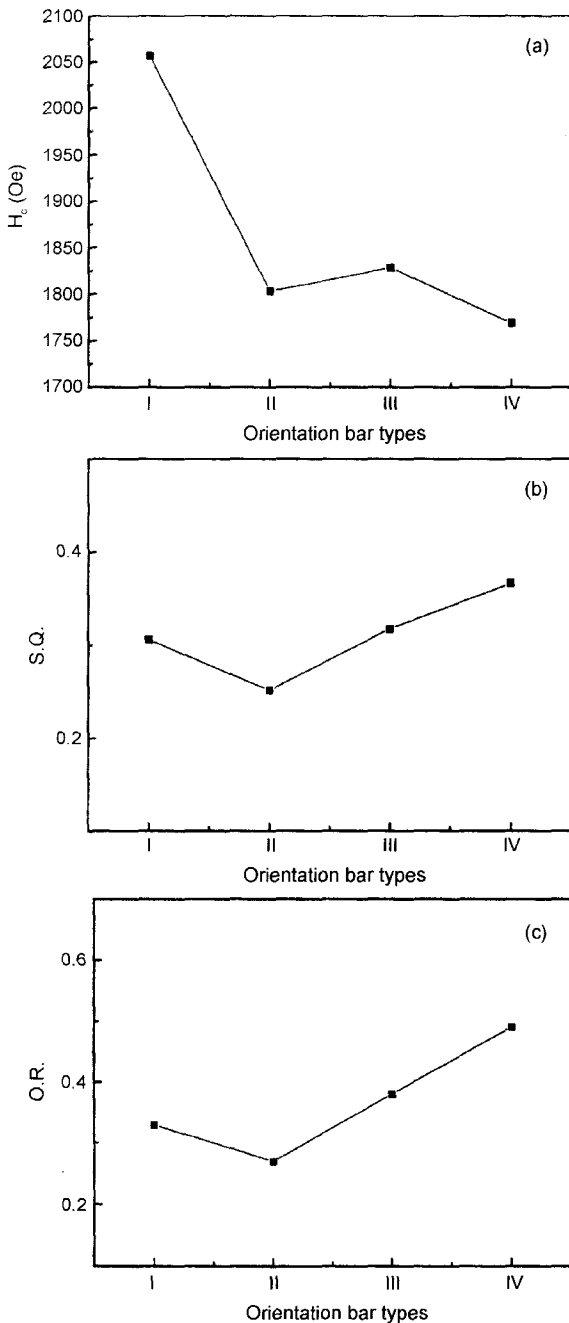


Fig. 4. The variations of magnetic properties with different orientation bar types: (a) H_c (coercivity), (b) S.Q. (squareness ratio) and (c) O.R. (orientation ratio).

여 sheet에 일정한 두께로 도포시키기 위해 smear기를 이용하였다. 도포된 sheet의 자기적 특성은 VSM(DMS, USA)으로 측정하였다. 최적 조건의 배향기를 통해 얻은 도료를 Fig. 3에 나타나는 분산과정중 재분산이 용이한 배관형 분산기를 통해 28 kHz, 40 kHz, 70 kHz의 각 주파수에서 초음파 처리를 실시한 후, 같은 방법으로 smear기를 통해 도포하였다. 이때 도포된 sheet의 자기적 특성을 VSM으로 측정함으로써 초음파 처리 전과 처리 시간에 따른 특성을 비교, 분석하였다.

최적 조건의 도포된 sheet의 표면형상은 SEM(Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 수직자기기록의 가능성을 검토하기 위하여 자기장이 인가되는 각도의 변화에 대한 자기적 특성을 VSM을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 배향기에 따른 Ba-ferrite의 자기적 특성

Ba-ferrite를 고밀도 수직자기기록매체용으로 사용하기 위해서는 육각판상의 입자들이 sheet에 도포시 수직이 되게 입자가 배향되어야 한다. 이를 위하여 Fig. 2와 같이 자속밀도가 위아래로 향하여 Ba-ferrite의 이방성에 의해 수직으로 배향되어 질 수 있도록 4개의 배향기를 사용하였으며, 각각 초음파 분산을 사용하지 않은 상태의 Ba-ferrite가 도포된 sheet의 자기적 성질은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼, type IV에서 H_c 가 비교적 적고 S.Q.와 O.R.이 비교적 큰 값을 지닌 Ba-ferrite가 도포된 sheet를 얻을 수 있었다. 이는 Fig. 2의 배향기의 형상을 고려해 보면 type I, II, III 형태의 배향 조건에서는 sheet내 자속밀도가 집중되는 면적이 상대적으로 type IV 형태에 비하여 넓고, 좌우에 누설된 자력에 의하여 수직으로 배향되지 않고 sheet내 수평 되게 배향되어질 것으로 예상되며, type IV 형태는 자속밀도가 한 곳으로 집중되어 sheet내 Ba-ferrite 입자가 자화용이축인 c축에 수직방향으로 잘 배향될 것으로 생각된다. 이는 Fig. 4(b)의 결과로부터 입자의 배향성을 알 수 있는 S.Q.의 값이 type IV 형태의 배향기에서 가장 좋은 자기적 특성이 나타남으로서, Ba-ferrite 입자를 c축에 수직으로 배향시키는데 가장 적합한 배향기로 사료된다.

3.2. 초음파 처리에 의한 Ba-ferrite의 자기적 특성

Ba-ferrite가 도포된 sheet의 자기적 특성은 배향기의 조건에 따라 민감하게 변화하였으며, 비교적 뛰어난 자기적 특성을 나타낸 type IV 형태의 배향기를 사용하여 초음파 처리 시간과 주파수에 따른 분산효과를 검토한 결과를 Figs. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼, 70 kHz에서는 S.Q.의 값이 초음파 처리 시간에 영향을 받지 않았으나, 40 kHz에서는 초음파 처리 시간이 2시간에

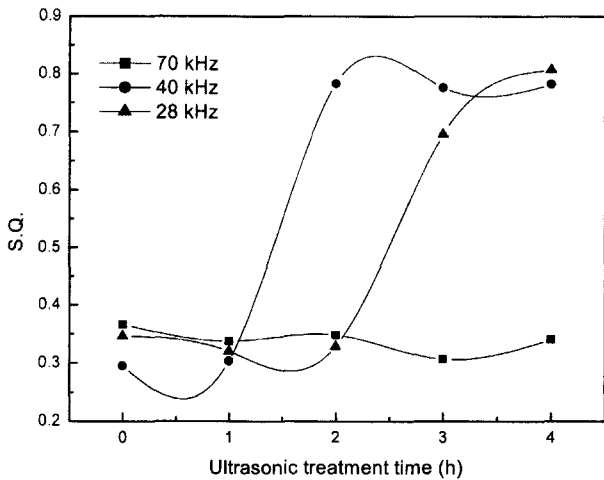


Fig. 5. The variation of S.Q. with various ultrasonic frequencies.

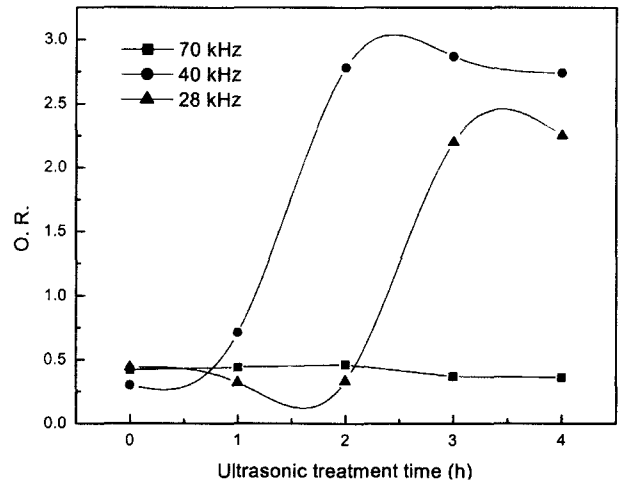


Fig. 6. The variation of O.R. with various ultrasonic frequencies.

서 S.Q.의 값이 급격히 증가하고 있으며, 2시간 이후부터는 별다른 차이를 보이지 않고 있다. 그러나, 28 kHz에서는 S.Q.의 값이 초음파 처리 시간이 증가함에 따라 값이 증가하였으며, 초음파 처리 시간이 4시간 정도 지난 후 40 kHz에서와 같은 S.Q. 값의 증가가 나타나고 있다. 또한, Fig. 6에서도 70 kHz에서는 S.Q.의 값과 마찬가지로 O.R.의 값이 변화가 없으나, 40 kHz에서는 2시간 이상에서부터 O.R.의 값이 2.87로 좋은 값을 나타내고 있다. 28 kHz에서는 3시간 이후부터 O.R.의 값이 증가하나 40 kHz보다는 그 값이 다소 작은 2.25의 값을 가졌다. 이상의 실

험의 결과로부터 주파수대가 40 kHz의 경우에는 2시간 이후부터의 초음파 처리시 자기적 특성 S.Q.와 O.R.의 값이 각각 0.7831과 2.87로 가장 최적의 자기적 특성을 보였다. 이는 이미 보고된 α -Fe 분말에서는 70 kHz에서 가장 뛰어난 자기적 특성을 보였으나,¹⁹⁾ Ba-ferrite 분말의 입자 크기(약 0.67 μ m)가 상대적으로 크기 때문에 40 kHz에서 좋은 특성이 나타난 것으로 사료되어진다.

Fig. 7에서는 주파수가 40 kHz에서 초음파 처리 시간에 따른 표면형상을 보여주고 있다. 초음파 처리 전에는 육각판상인 Ba-ferrite 입자의 c축이 sheet내 수평으로 응집

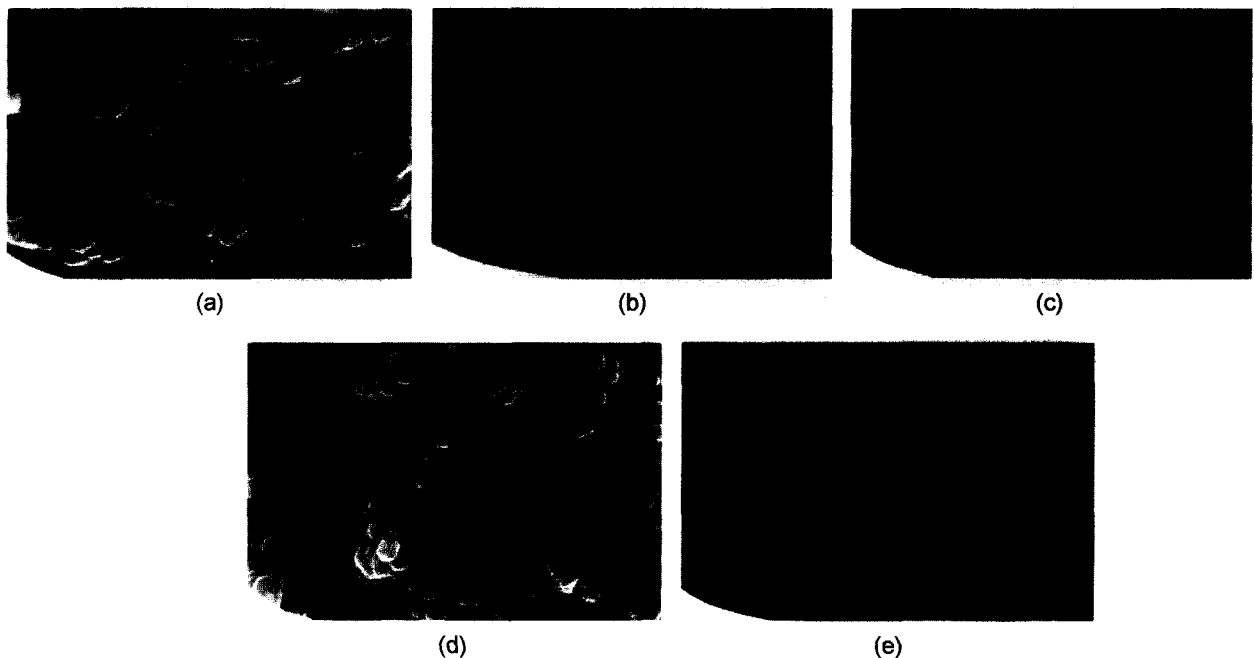


Fig. 7. SEM images with different ultrasonic treatment times at 40 kHz : (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h and (e) 4 h.

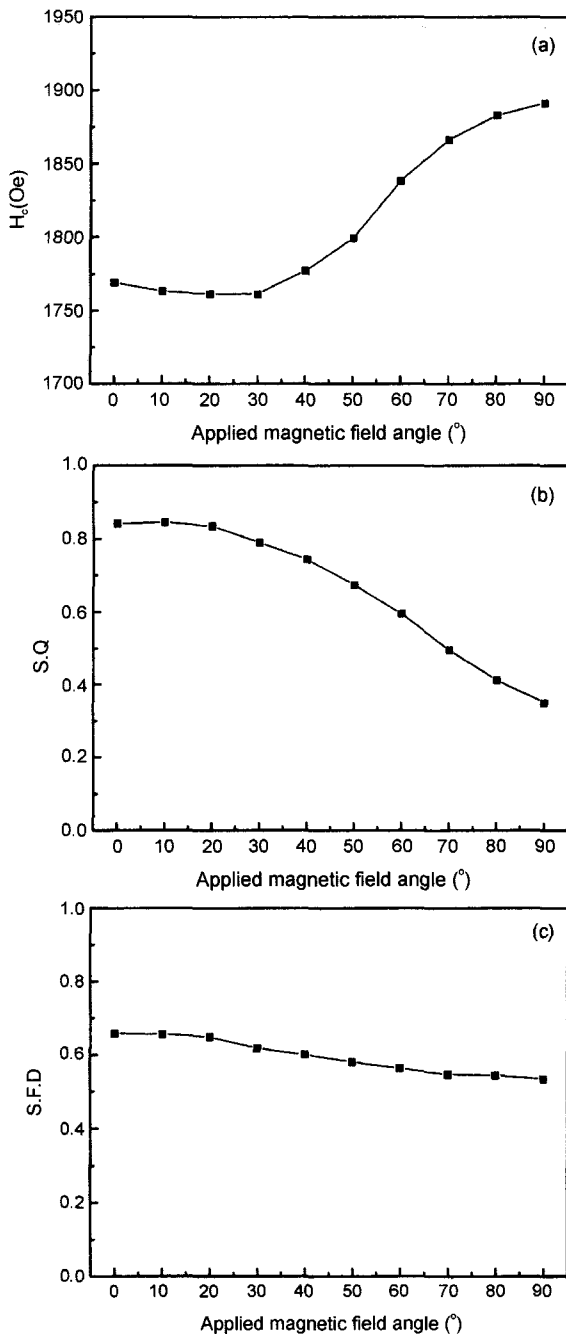


Fig. 8. Variations with applied field angle in magnetic properties : (a) H_c , (b) S.Q. and (c) S.F.D. (switching field distribution).

되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 1시간 경과 시에는 육각판상이 초음파 처리 전과 같이 c축이 수평으로 응집되어져 있는 상태에서 일부분이 수직으로 전환되어져 감에 따라 부분적으로 수직으로 놓여 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면 2시간 이후부터는 거의 모든 입자들이 sheet 내 c축이 수직으로 놓여져 있음을 확인할 수 있었다. 이

는 Ba-ferrite가 초음파 처리에 의해 도료내 분산의 효과가 있음을 확인할 수 있었으며, 초음파 처리 시간도 2시간 이상이어야 함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 토대로 초음파 처리를 통해 Ba-ferrite를 수직자기기록매체 용으로의 가능성을 얻을 수 있었다.

Fig. 8에서는 40 kHz에서 2시간 초음파 처리된 sheet를 VSM으로 인가되는 자기장의 각도를 변화시키면서 자기적 특성 변화를 관찰하였다. 인가되는 자기장의 각도의 증가에 따라 H_c (Fig. 8(a))가 증가하였으며, S.Q.(Fig. 8(b))와 S.F.D.(Switching Field Distribution)(Fig. 8(c))의 값이 감소하는 경향을 나타냈다. 일반적으로 S.Q.의 값은 입자의 배향에 대한 정보를 제공하는데,^{20,21)} 수평으로 자기장을 인가시킬 때는 높은 각형 이력 곡선으로 나타나며, 수직으로 자기장을 인가시킬 때는 낮은 각형 이력 곡선을 보인다. Fig. 8(b)의 결과를 볼 때, 인가 자기장이 Ba-ferrite가 도포된 sheet에 수직으로 변화할 때 S.Q.값의 감소는 낮은 각형 이력 곡선을 나타내므로, 이는 Ba-ferrite가 sheet 내 수직되게 잘 배향된 것으로 추정할 수 있었다.

4. 결 론

초음파 에너지와 다양한 조건의 배향기를 이용한 자성 도료의 분산을 통해 수직자기기록용 매체로서 Ba-ferrite가 도포된 sheet를 만들어 자기적 특성 향상에 대하여 실험한 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초음파 분산을 하지 않은 상태에서 Ba-ferrite가 도포된 sheet의 자기적 특성은 배향기의 조건에 따라 민감하게 변화하였으며, 본 실험에서는 type IV의 배향기에서 가장 좋은 자기적 특성을 얻을 수 있었다.

2. Type IV의 배향기를 사용하여 Ba-ferrite를 초음파 처리시 자기적 특성을 비교한 결과, 주파수가 40 kHz이고, 초음파 처리 시간이 2시간에서 자기적 특성 S.Q.와 O.R.의 값이 각각 0.7831과 2.87로 비교적 뛰어난 특성을 나타내었다.

3. 초음파 처리 시간에 따른 표면형상을 관찰한 결과 2시간 이상에서 Ba-ferrite입자들이 c축으로 배향되어 수직 자기기록용 매체로서의 가능성을 보였다.

4. VSM 측정시, 인가되는 자기장의 각도의 변화에 따른 자기적 특성을 측정된 결과 S.Q.의 값이 90°로 갈 때 감소하였으며, 이는 수직자기기록용 매체로서의 가능성을 재확인 시켜 주었다.

REFERENCES

1. T. W. McDaniel, K. A. Rubin and B. I. Finkelstein, "Optimum Design of Optical Storage Media for Drive Compatibility," *IEEE Trans. Magn.*, **30** [6] 4413-15 (1994).
2. E. S. Murdock, R. F. Simmons and R. Davidson, "Roadmap

- for 10 Gbit/in² Media: Challenges," *IEEE Trans. Magn.*, **28** [8] 3078-81 (1992).
3. M. R. Kim, "Phase-change Optical Media for Computer Data Storage," *J. KIEEME*, **8** [2] 229-36 (1995).
 4. M. Camras, *Magnetic Recoating Handbook*, pp. 1-11, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1988.
 5. P. Ciureanu and H. Gavrilă, *Magnetic Heads for Digital Recording*, pp. 3-7, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1990.
 6. M. Kishimoto, S. Kitahata and M. Amemiya, "Morphology and Properties of the Iron Oxide Layer Formed on Iron Acicular Particles," *IEEE Trans. Magn.*, **22** [5] 732-34 (1986).
 7. E. V. Keuren, A. B. Bortz and S. H. Charap, "Effect of Orienting Field on Agglomeration in Dilute Dispersions of Magnetic Fine Particles," *IEEE Trans. Magn.*, **27** [4] 3700-03 (1991).
 8. S. Aoyama and M. Kishimoto, "The Behavior of Lauric Acid Lubricant in a Magnetic Coating Layer and its Effect on Mechanical Properties of Magnetic Media," *IEEE Trans. Magn.*, **27** [2] 791-94 (1991).
 9. R. J. Veitch, E. Held, H. Jakusch and R. Körner, "Chromium Dioxide Recording Tape with an Extremely narrow Switching Field Distribution," *IEEE Trans. Magn.*, **29** [6] 3637-39 (1993).
 10. W. G. Peng, S. S. Wong, Y. S. Lin and C. D. Wu, "Magnetic Orientation of Acicular Iron Particle in Recording Media," *IEEE Trans. Magn.*, **28** [5] 2377-79 (1992).
 11. M. C. A. Mathur, G. F. Hudson, R. J. Martin, W. A. McKinley and L. D. Hackett, "Kinetic Studies of Iron Metal Particle Degradation at Various Temperature and Humidity Conditions," *IEEE Trans. Magn.*, **27** [6] 4675-77 (1991).
 12. K. Tagawa, M. Matsunaga, K. Ohshima, M. Hiramatsu, T. Ishibashi and J. Mikami, "Annealing Effect of Oxidized α -Fe Particles," *IEEE Trans. Magn.*, **22** [5] 729-31 (1986).
 13. S. Iwasaki and Y. Nakamura, "An Analysis for the Magnetization Mode for High Density Magnetic Recording," *IEEE Trans. Magn.*, **13** [5] 1272-77 (1977).
 14. S. Iwasaki, "Perpendicular Magnetic Recording," *IEEE Trans. Magn.*, **16** [1] 71-6 (1980).
 15. N. Sugita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinaka and N. Nagai, "Advances in fine Magnetic Particles for High Density Recording," *IEEE Trans. Magn.*, **31** [6] 2854-58 (1995).
 16. T. B. Byeon, W. D. Cho and T. O. Kim, "Preparation of Barium Ferrite Thin Film by Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [1] 37-44 (1997).
 17. T. O. Kim, "Comparision Between Synthesis Processes of Ba-ferrite from Coprecipitates $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-BaCO}_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-BaCO}_3$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19** [3] 223-28 (1982).
 18. K. H. Lee, B. H. Lee and K. J. Yoon, "Condition for the Formation of Ba-ferrite by Hydrothermal Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [5] 181-85 (2000).
 19. C. G. Kim, H. S. Choi, H. J. Jang, S. Y. Yoon and T. O. Kim, "Study on Magnetic Property Enhancement of Metal Powders for Magnetic Tape by Using Ultrasonic Dispersion," *J. Kor. Mater. Res.*, **11** [11] 972-77 (2001).
 20. F. Jorgensen, *The Complete Handbook of Magnetic Recording*, pp. 346-48, The McGraw-Hill Company Inc., New York, 1995.
 21. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, pp. 509-16, Oxford University Press Inc., New York, 1997.