(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G11B 5/85

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0162915
(24) 등록일자 1998년09월02일

(21) 출원번호 특1993-015652
(22) 출원일자 1993년08월13일
(65) 공개번호 특1994-004543
(43) 공개일자 1994년03월15일

(30) 우선권주장 92-216757 1992년08월14일 일본(JP)
92-331511 1992년12월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 마쯔시다덴기산교 가부시기가이샤 모리시타 요이찌
일본국 오오사까후 가도마시 오오아자가도마 1006반지

(72) 발명자 스기타 류지
일본국 오오사까후 히라카타시 오구라쪼 8-7
토오마 키요카즈
일본국 오오사까후 히라카타시 이카가니시마찌 82-16
이시다 타쯔아끼
일본국 오오사까후 사카이시 나카모즈쪼 6쪼 998-3, 3-1421
반 야스아끼
일본국 오오사까후 네야가와시 미유키히가시마찌 30-23

(74) 대리인 신중훈

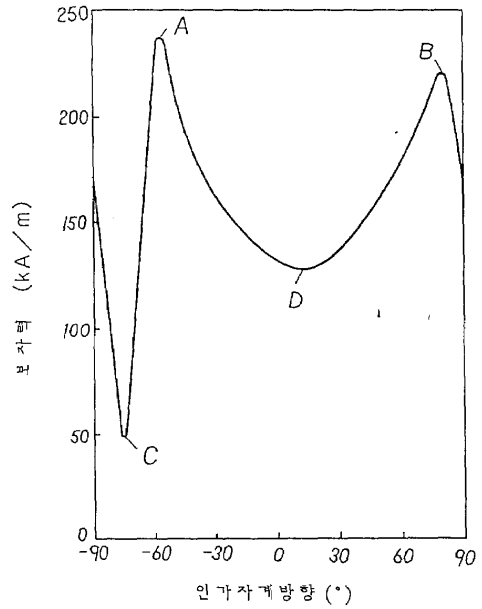
심사관 : 김인한

(54) 자기기록매체

요약

본 발명은, 높은 S/N을 얻을 수 있는 자기기록매체에 관한 것이며, 이를 실현하는 본 발명은, 그 구성에 있어서, 기판위에 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 박막자성층이 형성되어 있으며, 자화용이축과 법선을 포함하는 평면안에 있어서 인가자계를 인가하는 방향을 변화시켜서 측정한 보자력의 각도 의존성이, 2개의 극대치A, B와 2개의 극소치 C, D를 가지고, 막면안으로 가까운 쪽의 극대치 A와 막면안으로 가까운 쪽의 극소치 D의 비율 A/D가 1.6~2.4사이에 있고, 막면안으로 가까운 쪽의 극대치 A가 박면의 법선에 가까운 쪽의 극대치 B보다도 큰 자기기록매체를 제공할 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

자기 기록매체

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 자기기록매체의 보자력(保磁力)의 각도의존성의 일예를 표시한 도면.

제2도는 박막테이프를 제조하기 위한 진공증착장치내부의 개략을 표시한 도면.

제3도는 보자력의 각도의존성에 대해서 설명하기 위한 도면.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 고분자기판 2 : 원통형상캔

3A : 차폐판 3B : 차폐판

4 : 공급롤 5 : 감기롤

6 : 기판주행방향 7 : 증발물질

8 : 증발원 9 : 증발원자

10 : 산소도입구 11 : 기판

12 : 자성층 13 : 인가자계방향

14 : 자화용이축

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 높은 S/N을 얻을 수 있는 자기기록매체에 관한 것이다.

자기기록재생장치는 해마다 고밀도화하고 있으며, 단파장기기록재생특성의 뛰어난 자기기록매체가 요망되고 있다. 현재에서는 기판위에 자성분을 도포한 도포형자기기록매체가 주로 사용되고 있으며, 상기 요망을 만족하기 위하여 특성개선이 이루어지고 있으나, 거의 한계에 접근하고 있다.

이 한계를 넘는 것으로서, 박막자성층으로 이루어진 박막형자기기록매체가 개발되어 있다. 박막형자기기록매체는 진공증착법, 스퍼터링법, 도금법등에 의해 제작되어, 우수한 단파장기록재생특성을 가진다. 박막형자기기록매체에 있어서의 자성층으로서는, Co, Co-Ni, Co-Ni-P, Co-O, Co-Ni-O, Co-Cr, Co-Ni-Cr등이 검토되고 있다. 자기테이프로서 실용화할때에는, 제조법으로서 진공증착법이 가장 적합하며, Co-Ni-O를 자성층으로한 증착테이프가 이미 Hi8방식 VTR용 테이프로서 실용화되어 있다.

증착테이프제조방법의 일예를 제2도를 사용해서 이하에 설명한다. 제2도는 증착테이프를 제작하기 위한 진공증착장치내부의 구성의 일예이다. 고분자기판(1)은 원통형상캔(2)를 따라서 화살표 6의 방향으로 주행한다. 증발원(8)로부터 증발한 증발원자(9)가, 고분자기판(1)에 부착하므로서 자성층이 형성된다. 증발원(8)로서는 전자빔증발원이 적합하며, 이속에 증발물질(7)로서의 Co기의 합금을 충전한다. 또한, 증발원으로서 전자빔 증발원을 사용하는 것은, Co등의 고융점 금속을 높은 증발속도로 증발시키기 위해서이다. (3A),(3B)는 불필요한 증발원자가 기판에 부착하는 것을 방지하기 위하여 배설하고 있는 차폐판이다. 종래의 증착테이프제조시에는, 막형성개시부에 있어서의 증발원자의 기판에의 입사각은 막면의 법선에 대해서 90°가 바람직하다고 생각되고 있으므로, 차폐판(3A)는 사용되고 있지 않다. (10)은 증착시에 진공조내부에 산소를 도입하기 위한 산소도입구이다. 현재 시판되고 있는 Hi8방식 VTR용 증착테이프는, 이상과 같은 방법으로 제조되어 있다. (4),(5)는 각각 기판(1)외 공급롤과 감기롤이다.

이와 같이 해서 제작된 Co-O 또는 Co-Ni-O 자성층은, 기동형상구조를 하고 있으며 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있다. 즉, 자화용이축이 막면안으로 또는 막면의 법선방향으로 있는 것이 아니고, 증발원자의 기판에의 입사방향을 포함하는 법선안에 있어서, 법선에 대해서 비스듬히 경사진 방향에 있다. 시판하고 있는 Hi8방식 VTR용 증착테이프는, 자화용이축이 테이프의 긴쪽방향을 포함한 법면안에 있어서, 막법선으로부터 약 70°경사지고 있다. 여기서 테이프의 긴쪽방향이란, 테이프의 길이방향을 말하며, 제2도와 같이 해서 제조할 때에는, 고분자기판의 주행방향을 말한다.

금후, 자기기록재생장치는 점점 소형 대용량화의 방향에 있다. 이를 실현하기 위해서는, 선기록밀도 및 트랙밀도의 향상이 이루어지지 않으면 안된다. 따라서 자기테이프에 있어서 고 S/N화, 특히 단파장영역에 있어서의 고 S/N화를 달성하지 않으면 안된다.

본 발명은 상기요망을 실현한 것으로서, 기판위에 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 박막자성층이 형성되어 있으며, 자화용이축을 포함한 법면안에 있어서 각도를 변화시켜서 측정한 보자력의 각도의존성이 2개의 극대치 및 2개의 극소치를 가지고, 또한 막면안으로 가까운 쪽의 극대치와 막면안으로 가까운 쪽의 극소치의 비율이 1.6에서부터 2.4사이에 있고, 또한 막면안으로 가까운 쪽의 극대치가 막면의 법선에 가까운 쪽의 극대치보다도 큰 것을 특징으로 한다.

자기기록매체를 상기와 같은 본 발명의 구성으로 하므로서, 재생출력의 향상 및 노이즈의 저감을 달성할 수 있어, 높은 S/N을 얻을 수 있다.

이하에, 본 발명의 자기기록매체에 대해서 설명한다. 먼저 본 발명의 자기기록매체의 제조방법의 일예를 제2도에 의거해서 설명한다.

자성층을 성막할때에는, 고분자기판(1)을 원통형상캔(2)의 표면을 따라서 화살표(6)의 방향으로 주행시킨다. 증발원(8)과 원통형상캔(2)의 사이에는 차폐판(3A),(3B)가 배치되어 있다. 이 차폐판의 개구부를 통해서 증발원자(9)는 고분자기판(1)에 부착한다. 증발물질(7)로서, Co, Co-Ni등의 Co기 합금을 증발원(8)에 충전한다. 성막중에는 산소도입구(10)으로부터 진공조 내부에 산소를 도입한다. θi, θf는, 각각 자성층의 막형성개시부 및 막형성종료부에 있어서의 증발원자의 고분자기판(1)에의 입사각이다. 본 발명의

매체를 얻기 위해서는, θi는 85° 이하, θf는 55° 이상으로 설정해두는 것이 바람직하다. 증착테이프를 제작할 때에는, 종래는 θi를 90° 로 설정하는 것이 필수적이라고 생각되고 있었으나, 본 발명의 매체를 제작할 때에는, θi를 90° 로하지 않고, 85° 이하로 하는 것이 중요하다.

기본적으로는 이상과 같은 배치로 해서, 산소도입량, 산소도입구(10)의 위치, 산소를 공급하는 방향, 차폐판(3A),(3B)와 원통형상캔(2)의 간격, 잔류가스압력, 증발원(8)의 위치, 증발속도등을 조정하므로서, 막속의 산소농도가 13원자%이상 35원자%이하에서, 기둥형상결정입자의 막면의 법선에 대한 경사각이, 고분자기판(1)의 계면으로부터 자성층표면까지의 전체영역에 걸쳐서 50° 에서부터 70° 의 범위안에 있고, 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 자성층을 형성할 수 있다. 여기서, 높은 S/N을 얻기 위해서는, 산소는 제2도에 표시한 바와 같이, 막형성종료부근처로부터 증발원자로 향해서 공급하도록 구성할 필요가 있다.

이와 같이, 막속의 산소농도를 13원자%이상 35원자% 이하로 하고, 기둥형상경정입자의 막면의 법선에 대한 경사각을, 고분자기판(1)과의 계면으로부터 자성층표면까지의 전체영역에 걸쳐서 50° 에서부터 70° 의 범위내가 되도록 하지 않으면, 자화용이축과 법선을 포함한 면안에 있어서, 인가자계의 각도를 변화시켜서 측정한 보자력의 각도의존성이 2개의 극대치 및 2개의 극소치를 가지고, 또한 막면안으로 가까운쪽의 극대치와 막면안으로 가까운 쪽의 극소치의 비율이 1.6에서부터 2.4의 사이에 있고, 또한 막면안으로 가까운쪽의 극대치가 막면의 법선에 가까운쪽의 극대치보다도 큰 자성층은 얻을 수 없다.

또한, 본 발명의 보자력의 각도의존성을 가진 자성층을 얻기 위해서는, 증발물질로서 Co, Co-Ni, 또는 이들에 첨가원소를 더한 것으로서 되나, 산소를 제외한 원소중의 Co의 비율을 85원자% 이상으로 하고, 형성된 자성층의 포화자화를 450KA/m 이상 750KA/m 이하로 할 필요가 있다. 또한, 자성층속의 산소농도는 라더퍼드후 방산란분석 또는 오제전자분광분석에 의해 측정할 수 있다. 또 기둥형상결정입자의 경사각은, 자성층의 파단면을 주사형전자현미경 또는 투과형전자현미경에 의해 관찰하므로서 측정할 수 있다.

다음에, 이와 같이 해서 제작한 자기기록매체의 보자력의 측정에 대해서 제3도를 사용해서 설명한다.

기판(11)위에 자성층(12)의 증착된 매체시료의 히스테리시스곡선을 VSM(진동시료형자력계)에 의해 측정한다. 히스테리시스곡선을 측정하는 시료에 대해서, 제3도에 표시한 바와 같이, 막면에 대해서 θ방향으로 인가자계를 걸러서, 그 방향의 히스테리시스곡선을 측정하고, 보자력을 구한다. (13)은 인가자계방향이다. θ는 -90° ~90° 의 범위로 변화시켜서, 각각의 θ방향에 대해서 보자력을 구한다. 또한 X축은 증착시의 기판주행방향으로 잡고 있으며, Z축은 막면의 법선방향으로 잡고 있다. 제2도와 같은 구성으로 성막하였을 경우에는, 자화용이축은, X축, Z축을 포함한 면안에 존재하므로, 인가자계는 이 면안에서 변화시켜서 측정한다. 즉, 자화용이축(14)와 법선을 포함한 평면안에서 측정한다.

이와 같이 해서 측정한 보자력과 인가자계방향의 관련의 일예를 제1도에 표시한다. 횡축은 막면으로부터 측정한 인가자계의 방향, 이 경우 인가자계와 X축이 이루는 각도, 종축은 그 방향의 보자력이다. 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 매체의 보자력의 각도의존성곡선은, 일반적으로 2개의 극대치 및 2개의 극소치를 가진다. 제1도에 있어서, 2개의 극대치는 A, B, 2개의 극소치는 C, D로 표시하고 있다. 횡축의 0° 가 막면안으로, ±90° 가 막면의 법선이므로, A가 막면안으로 가까운 쪽의 극대치, B가 막면의 법선에 가까운쪽의 극대치, C가 막면의 법선에 가까운 쪽의 극소치, D가 막면안으로 가까운 쪽의 극소치이다.

본 발명자들은 차폐판의 위치, 증발속도, 증발원의 위치, 기판온도, 잔류가스압력, 산소도입방법, 산소도입량등 여러 가지의 조건을 바꾸어서 제작한, 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 자성층의 막구조, 보자력의 각도의존성 및 기록재생특성을 측정하고, 이들의 관련을 명확히 하였다. 그 결과, 자성층속의 평균산소농도가 13원자 %이상 35원자 %이하에서, 기둥형상경정입자의 막면의 법선에 대한 경사각이, 고분자기판(1)과의 계면으로부터 자성층표면까지의 전체영역에 걸쳐서 50° 에서부터 70° 의 범위내에 있을 경우에, 제1도에 표시한 바와 같은 보자력의 각도의존성을 표시하고, 이와 같은 자성층이 가장 S/N을 가진 것이 명확하게 되었다. 즉, 2개의 극대치 A, B, 및 2개의 극소치 C, D를 가지고, 또한 이 각도의존성에 있어서의 막면안으로 가까운쪽의 극대치 A와, 막면안으로 가까운쪽의 극소치 D의 비율 A/D가 1.6에서부터 2.4의 사이에 있고, 또한 막면안으로 가까운쪽의 극대치 A가, 막면의 법선에 가까운 쪽의 극대치 B보다도 클 경우에, 가장 높은 S/N을 얻게 되었다. 이에 대해서, 상기의 조건을 만족하지 않는 경우에는 S/N이 저하하였다.

예를 들면, 보자력의 극대치 A와 극소치 D의 비율 A/D가 1.6미만의 경우에는, 전체대역에 걸쳐서 재생출력이 저하해버린다. 이것은 자기이방성의 분산이 크기 때문이라고 생각된다. 또, A/D가 2.4를 넘는 경우에는 단파장영역에 있어서의 재생출력이 저하하고, 노이즈가 전체영역에 걸쳐서 상승한다. 이 원인은, 자화용이축방향이 막면안으로 너무 접근하기 때문에, 자기감자에 의해 단파장영역에 있어서, 기록자화량이 저하하는 것, 및 톱니형상의 자화천이 영역이 발생하는 것을 생각할 수 있다.

막면안으로 가까운 쪽의 극대치 A가, 막면의 법선에 가까운 쪽의 극대치 B보다도 작게되었을 경우에도 출력의 저하를 볼 수 있다. 이 원인은 명확하지 않으나, 자기이방성의 분사를 생각할 수 있다. 즉, BA가 되면, 이방성분산이 크게되어버리기 때문에, 재생출력의 저하를 초래하는 것으로 생각된다.

본 발명의 특징을 가진 보자력의 각도의존성을 가진 자성층을 얻는데에는, 상기 실시예에서 설명한 바와 같은 제조방법을 채용하면 되나, 진공증착장치마다 차폐판의 위치, 증발속도, 증발원의 위치, 잔류가스압력, 산소도입방법, 산소도입량등을 바꾸어서 실험을 행하고, 이들을, 본 발명의 보자력의 각도의존성이 얻어지는 조건에 최적화할 필요가 있다. 왜냐하면, 잘 알려져있는 바와 같이, 개개의 진공증착장치마다, 증발원자의 밀도분포, 진공조내부의 잔류가스압분포, 진공펌프에 의한 배기속도등이 다르게 되어 있기 때문이다. 따라서, 진공증착장치마다, 본 발명의 보자력의 각도의존성이 얻어지도록 각 조건을 설정할 필요가 있다. 단, 어느 진공증착장치에 있어서 제작된 자성층이라고, 본 발명의 자성층의 각도의존성을 가지고 있으면, 높은 S/N을 얻을 수 있다.

또, 고분자기판위에 직접자성층을 형성하지 않고, CoO 등의 비자성층을 형성한 다음에 자성층을 형성하면, 본 발명의 보자력의 각도의존성을 가진 자성층을 쉽게 얻을 수 있다.

다음에, 구체적인 실시예에 대해서 설명한다. 제2도에 표시한 구성으로 고분자기판(1)위에 막두께 0.1~0.15㎛의 Co-O 막을 형성하였다. 증발원(8)에 증발물질(7)로서의 Co를 충전해서, 증착을 행하였다. 원통형상캔(2)의 직경은 1m이다. 고분자기판(1)로서는, 막두께7㎛의 폴리에틸렌나프탈레이트필름을 사용하였다. 차폐판의 위치, 증발원의 위치, 기판온도, 산소도입구의 위치, 산소도입구로부터의 산소의 도입량, 평균막퇴적속도등의 조건을 바꾸어서 여러 가지의 자성층을 형성하였다.

이와 같이 해서 제작한 매체의 보자력의 각도의존성을 측정하고, A/D 및 A/B를 구한 결과를 제1표에 표시한다.

매체 a1~a4는 A/D가 1.6에서부터 2.4의 범위에서 또한 A B이며, 본 발명의 조건을 만족하고 있다. 매체 a1~a4의 자성층속의 평균산소농도를 러드퍼드후방산란분석에 의해 측정하면 15~25 원자%이며, 기둥형상결정입자의 막면의 법선에 대한 경사각은, 기판과의 계면으로부터 자성층표면까지의 전체영역에 걸쳐서, 56° 에서부터 62° 의 범위에 있는 것이 투과형전자현미경에 의해 확인할 수 있었다. 매체 b,c,d,e는 비교예이며, 본 발명의 조건을 충족하고 있지 않다. 매체 f는 시판하고 있는 Hi8방식 VTR용 증착테이프이며, A/D=1.4, A B로 되어 있고, 본 발명의 조건을 만족하고 있지 않다. 또, 매체 b~f의 기둥형상결정입자의 막면의 법선에 대한 경사각은, 모두 자성층표면 근처에 있어서 50° 미만으로 되어 있었다.

또한, 본 발명의 조건을 충족하는 매체 a1~a4는, 입사각 θi를 80° , θf를 60~70° , 기판온도를 0~100° C, 산소도입구를 제2도에 표시되는 위치, 산소도입량을 0.7~0.91/min, 평균막퇴적속도를 0.3㎛/S로해서 성막하였다.

또 제1표에는, 매체 a1~e를 테이프형상으로 슬릿하고, 센더스트로 이루어진 갭길이 0.15㎛의 링형자기헤드를 사용해서 기록재생특성의 평가를 행한 결과, 및 매체 f를 같은 조건으로 평가한 결과도 표시하고 있다. 또한, 재생출력은 기록파장 0.4㎛에서의 값을, 노이즈는 기록파장 0.4㎛의 신호를 기록하였을 때의 기록신호의 주파수보다 1MHZ낮은 주파수에 있어서의 변조노이즈이다. 또, 재생출력 및 노이즈는 매체 f를 0dB로해서, 이에 대한 상대치로 표시하고 있다. 제1표로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 매체 a1~a4는, 시판하고 있는 Hi8방식 VTR용 증착테이프 f에 대해서, 3~4dB 높은 재생출력이 얻어지고 있다. 또, 노이즈는 약 1dB 낮거나 또는 동등하였다. 또, 보자력의 각도의존성이 본 발명의 조건을 만족하고 있지 않는 매체 b,c,d,e는, 본 발명의 매체에 비해서 재생출력이 낮고, 노이즈는 동등하거나 또는 높았다. 따라서 본 발명의 자기기록매체는, 종래의 증착테이프 및 보자력의 각도의존성이 본 발명의 조건을 만족하기 않는 매체에 비해서 대폭적으로 높은 S/N을 가지고 있다.

또한, A/D 2.4 또한 A/B 1의 매체는, 본 발명자들의 실험범위내에서는 제작할 수 없었다.

이상에서는 자성층의 조성으로서, Co-O의 예에 대해서 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니고, Co-Ni-O나 또는 이들에 미량의 첨가원소를 가한 조성이라도, 본 발명의 구성으로 하므로서, 높은 S/N을 얻을 수 있다. 단, 본 발명의 보자력의 각도의존성을 만족하기 위해서는, 산소를 제외한 원소중의 Co의 비율은 85 원자%이상으로 하는 것이 필요하다. 또, 기판에 대해서는, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름에 대해서 설명하였으나 폴리에틸렌테레프탈레이트필름, 폴리이미드필름, 폴리아미드필름, 폴리에테르이미드필름 등의 고분자필름에서도, 완전히 마찬가지인 것은 말할 것도 없다. 또, 입사각 θi 및 θf, 기판온도,
산소도입량, 막퇴적속도등도 상기 구체예에 한정되는 것은 아니다.

또, 이상에서는 자성층은 1층구조의 예를 설명하였으나, 다층구조의 자성층이라도, 본 발명의 구성으로 하므로서 높은 S/N이 얻어진다. 또 이상의 실시예에서는, 고분자기판위에 직접자성층을 형성하는 예에 대해서 설명하였으나, 고분자기판위에, CoO, CoNiO, Ti, Cr 그외의 비자성밑바탕층을 형성하고, 그위에 자성층을 형성하는 경우라고, 상기와 완전히 마찬가지의 결과를 얻게되고, 본 발명이 유효하다.

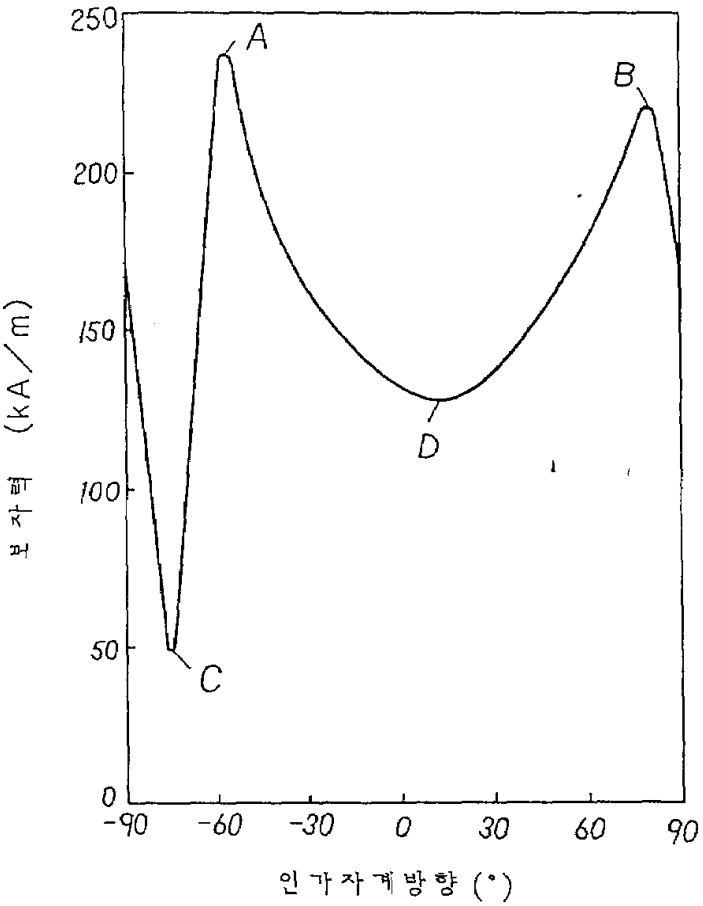
(57) 청구의 범위

청구항 1

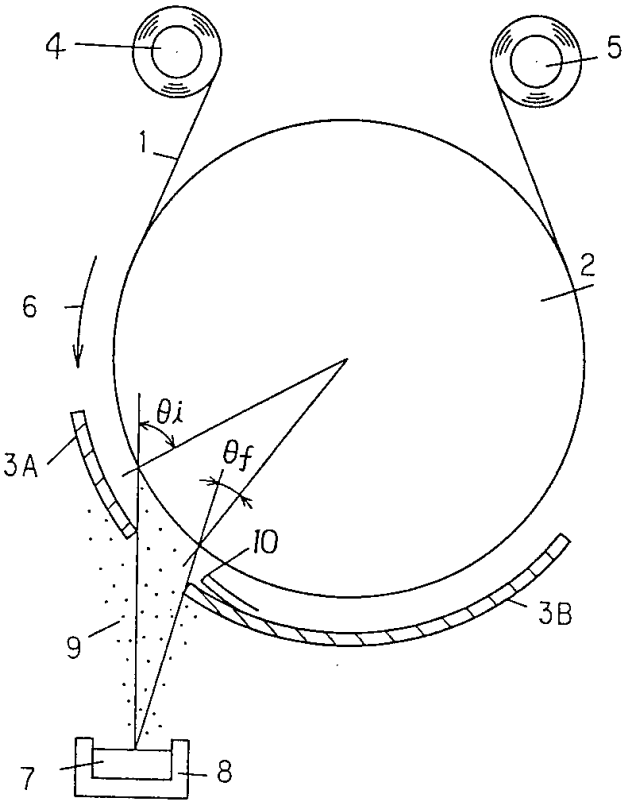
기판위에 자화용이축이 막면의 법선에 대해서 경사지고 있는 박막자성층이 형성되어 있고, 자화용이축과 법선을 포함하는 면안에 있어서, 인가자계의 방향을 막면으로부터 ±90° 변화시켜서 측정한 보자력의 각도의존성이 2개의 극대치와 2개의 극소치를 가지고, 막면안으로 가까운 쪽의 극대치와 막면안으로 가까운 쪽의 극소치의 비율이 1.6에서부터 2.4사이에 있고, 막면안으로 가까운 쪽의 극대치가 법선에 가까운 쪽의 극대치보다도 큰 것을 특징으로 하는 자기기록매체.

도면

도면1


250
200
150
100
50
0
A
B
C
D
보자력 (kA/m)
-90
-60
-30
0
30
60
90
인가자계방향 (°)

도면2


4
5
1
2
6
θi
θf
3A
10
3B
9
7
8

도면3

