

# メタル磁性粉を用いた磁気記録材料

## Magnetic Recording Media Using Ferromagnetic Metallic Powder

山内恭久

マグネ事業部

磁気材料開発センター

磯辺亮介

竹田克之

技術研究所



### Abstract:

Konica announced "Konica SUPER MP", a metal particle 8mm video tape, in 1985, and a metal particle 2-inch floppy disc for video use in 1987. These "metallic" video tapes and floppy discs use ferromagnetic metallic powder as recording material. Among other advantages, this provides them higher coercive force and remanent flux density over such other magnetic media as conventional VHS video tape and 3.5-inch floppy discs, which use ferromagnetic iron oxide. One problem, however, is that the metallic powder composed of very fine particles, so it is particularly susceptible to oxidation. Both for safety and quality, it was therefore important to understand the nature of the particles' surface, to handle the powder in stable conditions, and to develop reliable technologies for pretreating, dispersing, and coating the powder.

This report describes the stabilizing technologies and characteristics of Konica metal magnetic recording media.

Yamauchi, Yasuhisa

Magnetic Material Research &  
Development Center

Magnetic Products Division.

Isobe, Ryosuke

Takeda, Katsuyuki

Research & Development Center

Table 1 History of magnetic recording media

## 1

## まえがき

文化の進展の中には、必ず情報の伝達、貯蔵が大きな役割をはたしている。人間は、何かを知りたい、知ったら伝えたい、またそれを記録しておきたいという欲求を満足させようとして情報を表す言語、符号を考え、組織化し、それを記録保存するための技術を工夫してきている。

このような観点からすると記録技術に必要な要件は、

- (1)大量の情報(映像も含む)を記録でき
- (2)出来るだけリアルタイムでコスト安く広く伝達
- (3)安定に保存できる

ということではないかと思われる。

磁気記録研究において、その進歩は記録密度の向上の追求であった。記録波長についても当初100 $\mu\text{m}$ をこえていたところから、現在では、1 $\mu\text{m}$ を割るところまで達している。

高密度記録は、記録方式、ヘッド等の機械系、磁性材料の進歩等による複合技術により達成されたが、磁気媒体の進歩が、高密度技術の中心的役割を果たしてきた。

(Table 1にこれまでの磁性材料の登場時期を示す。)

## 2

## 高密度磁気記録媒体の進歩

## 2.1 高密度記録でのメタル磁性体の位置

磁気記録において、記録密度を上げていくことは、磁性層中に形成される信号磁化の単位長さを短くしていくことに相当する。この場合、信号の単位長が短くなるにつれて、磁化を減少させる方向に働く減磁界が増大するので、材料の高保磁力化が必要となる。またテープに残る磁化の度合も大きい方が、高出力化には、好ましい。Table 2に磁性材料の種類とそれを用いた媒体の保磁力、残留磁束密度を示す。

Table 2 Magnetic Properties of Magnetic recording Media

Material Species of magnetic powder	Magnetic Property		Example of magnetic media
	Coercive force (oe)	Residual magnetic fluxdensity (Gauss)	
$\gamma$ -Iron oxide	280~400	1200~1500	5.25 inch Floppy Disk (STD) Normal Audio Tape
Co-adsorbed -Iron Oxide	400~950	1200~1750	5.25 inch Floppy Disk (HD) 3.5 inch Floppy Disk 1/2 inch Video Tape (VHS, $\beta$ ) $\beta$ -CAM (for Broadcast)
$\alpha$ -Iron	1050~2000	2000~3500	8mm MP tape $\beta$ -CAM SP for Broad cast MII tape for Broad cast 2 inch Video Floppy

## A) 材料の形態の発達

形態	発表時期	内 容
鋼 線	1898 1900	電話機を使ったポールセン(デンマーク)の実験 パリ万国博覧会“Telegraphone”
鋼 帯	1930年代	ローレンツ(ドイツ)、マルコニー(イギリス)
磁性粉	1926	紙テープに磁性粉を塗ったテープの原型 オネール(アメリカ)
	1928	プラスチックベースに磁性材料を塗布する方法 フロイメル(ドイツ)
	1935	“Magnetophone” AEG(ドイツ)

## B) 磁性粉の発達

種 類	発表時期	発表された製品形態
マグネタイト $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1947	テープ
	1948	テープ
CrO <sub>2</sub>	1962	コンパクト・カセット・テープの発表
	1968	カセットテープ
Co含有酸化鉄 $\alpha$ -Fe	1970	テープ
	1978	メタルテープ

このようにメタル磁性体は、現在商品化された磁気記録媒体としては、短波長域で高出力の得られる高密度に適した素材で高密度化が可能のため、媒体の小型化も可能となった。これをFig.1に示す。

## 2.2 メタル磁性体の変遷

メタル磁性粉は、 $\alpha$ -Feを主体とする磁性粉でありそのすぐれた磁気特性から磁気記録媒体への応用が、磁気記録開発の初期から提案されてきた。

しかし、いくつかの下記のような技術的な困難な問題があった。

- (1)微細な針状の均一なサイズの鉄磁性粉の製造
- (2)発火性及び酸化性を押さえること
- (3)保磁力が高いため、強い凝集力に打ち勝って均一に分散させること
- (4)保磁力が高いため、それを磁化させるヘッド等の開発

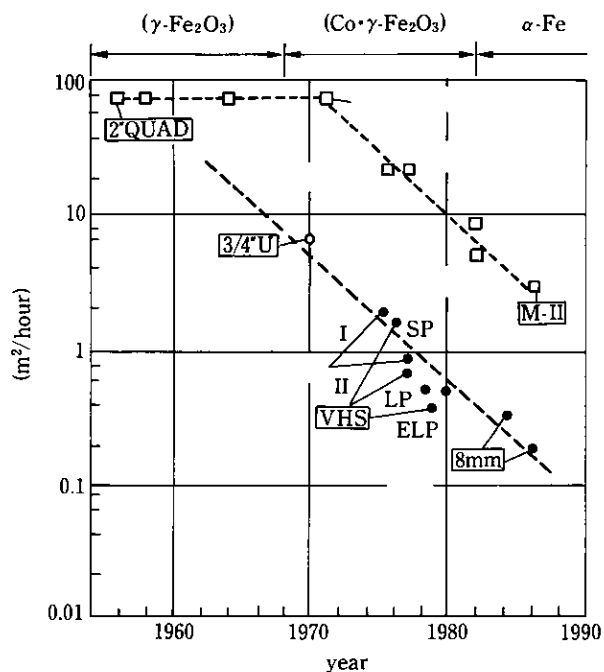


Fig. 1 Tape consumption per an hour for various VTR format

しかし、これらの問題が周辺技術が整い、磁気媒体として商品化されたのは、オーディオテープで約10年前、1978年12月に3M社よりメタファインが登場したのが初めてである。

ビデオ用では8mmビデオ用として、それに遅れること8年、1985年にソニー社を先頭にして商業化された。

$\alpha$ -Fe磁性メタル粉の製造法は、各種の検討されているが、工業的には、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に、針状ゲータイト粒子を水素還元、金属粒子とする方法が、採用されている。粒子サイズは、(巾)0.015 $\mu$ m~0.02 $\mu$ m、長さ0.1 $\mu$ m~0.2 $\mu$ m)程度で保磁力は、1000~1500エルステッド程度が平均的な特性である。

オーディオ用とビデオ用では、粒子の大きさが違い、ビデオ用の方が非常に細かくなっている。磁性粉の大きさを表面積で示すBET表面積で、オーディオ用は、10~40 m<sup>2</sup>/g、ビデオ用では40~60 m<sup>2</sup>/gが代表的な値である。磁気記録媒体の高密度化は、高出力化、ノイズ低減により達成される。

先に述べた磁性材料の保磁力の向上で短波長域での高出力化が、達成されたが、ビデオテープでは、酸化鉄系でも同じであるが、ノイズ低減のため、磁性材料の微粒子が常に指向されてきた。このノイズ低減の技術要素を、Table 3に示す。

Table 3の具体例をFig.2-1~2-5にC/N比との関係で示す。

工業的に保磁力の高い、またノイズ低減に有効な微粒子化可能なメタル磁性粉の製造が可能になり、また周辺技術も整い、メタル磁性粉を用いた商品は、続々と商品

化されている。民生用には、8mmビデオテープ、DAT(デジタルオーディオ用テープ)、スチルビデオ用等の2インチビデオフロッピー、放送用VTRでは、ベータカムSP、MII、またデジタルVTRには、D-2フォーマットテープ等が市場にある。当社も8mmビデオテープ、2インチビデオフロッピーをそれぞれ1985年、1987年に発売している。

メタル磁性粉は、高保磁力に起因する短波長特性の良さ<sup>4)</sup>と高飽和磁化に基づく高出力特性から今後にも民生用では、HDTV用VTR、デジタルVTR等のテープ素材の候補となってきた。

以下コニカのメタル磁性粉を用いた媒体の特徴を述べる。

Table 3 Technical method for lowering Noise and raising output

1. Small size of magnetic powder	Fig.2-1
2. Improvement of packing density of magnetic powder on tape	Fig.2-2
3. Improvement of orientation (Squareness)	Fig.2-3
4. Smoothness of tape surface roughness	Fig.2-4
5. Smoothness of base surface roughness	Fig.2-5

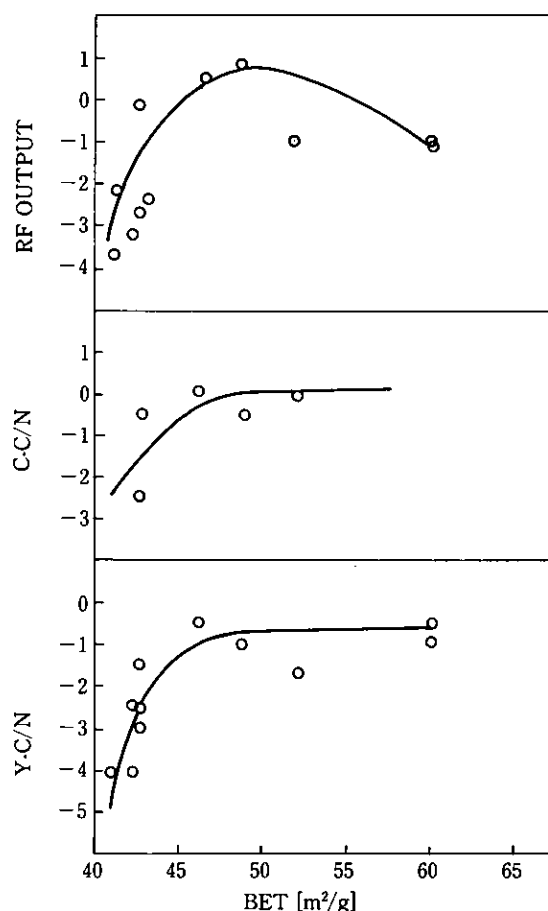


Fig.2-1 Relationship between C/N and BET surface area

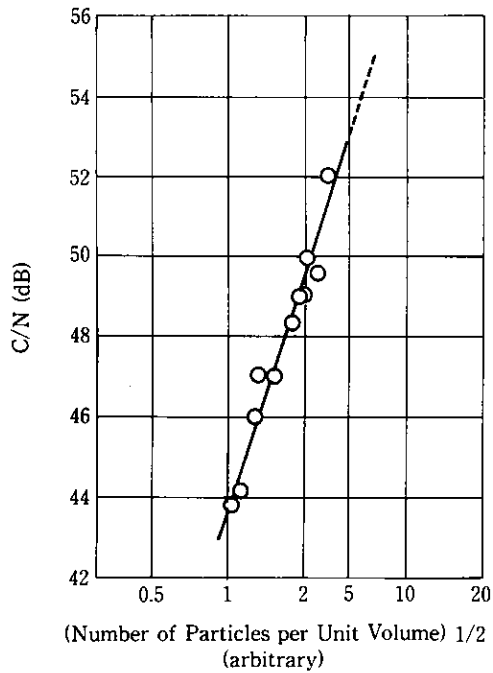


Fig. 2-2 Relationship between C/N and square root of number of particles per unit volume

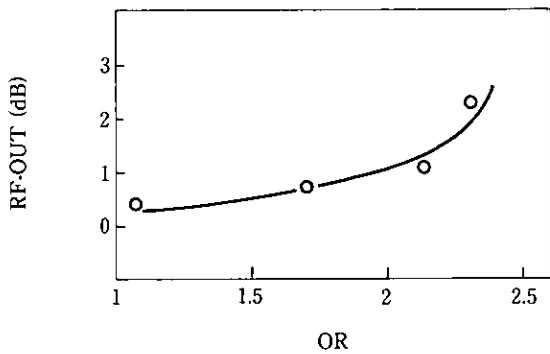


Fig. 2-3 Relationship between Orientation Ratio and RF-OUT

### 3

### コニカスーパーMPの特徴

8mmビデオ用テープとして、コニカスーパーMPを設計するコンセプトは、メタル磁性体の高密度化に適する特性を生かしつつ、保存性の良い記録媒体とすることに重点を置いた。スーパーMPの特性表をTable 4に示した。

メタル磁性粉は、 $\alpha$ -Feが主体の微粒子であるため、表面が酸化鉄に比べ非常に活性があり、酸化されやすく、激しい場合には発火が伴う素材である。

このような素材を用いたメタル磁性媒体の宿命的な弱点は、高温高湿度等の環境で劣化してくる耐候性が問題となる。またバインダーも合成樹脂であるため、上記の様な条件では、ポリウレタン等が加水分解し、耐久性が劣化してくることが考えられる。

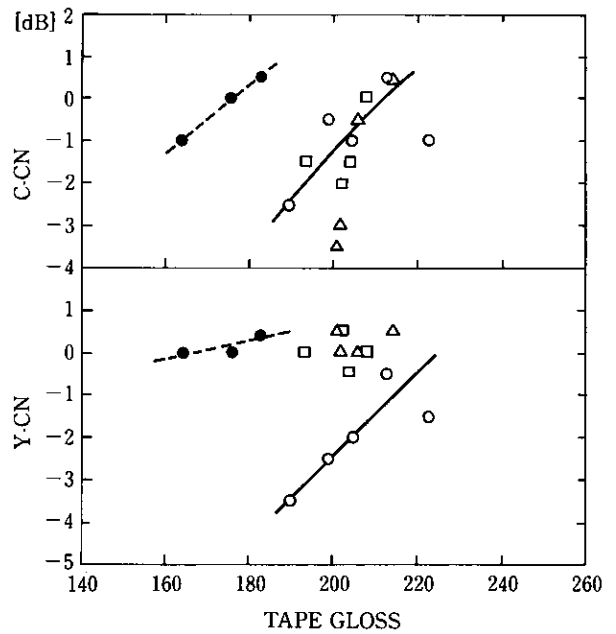


Fig. 2-4 Relationship between C/N and Tape surface roughness. Tape roughness is showed by means of Tape gloss.

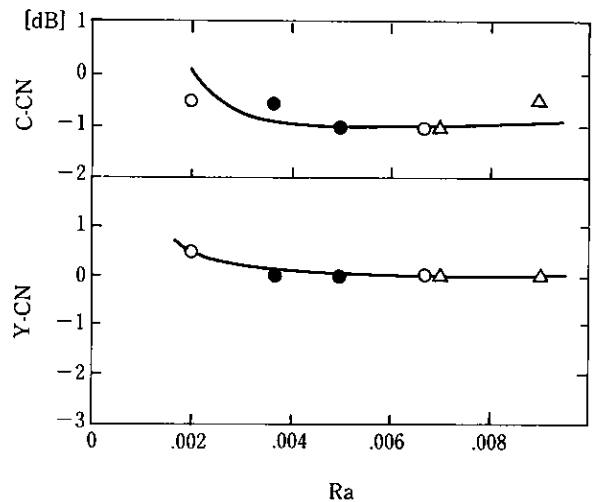


Fig. 2-5 Relationship between C/N and surface roughness of basefilm

そこでコニカスーパーMPには以下を採用した。

#### 3.1 耐候性の良い磁性粉の採用

メタル磁性粉は、大部分が、 $\alpha$ -Feであるが、添加される微量の異種金属によって、耐候性、耐久性が同一処方でも変化する。一般に主に使用される異種金属は、Ni、Si等であるがコニカスーパーMPには、Fe-Al系の磁性粉を採用した。Fig.3にFe-Al系磁性粉を用いた媒体とFe-Ni系を用いた媒体の強制劣化テストによる磁気特性の低下を示した。

#### 3.2 耐候性の良いバインダー系

磁気テープには、一般にポリウレタン系のバインダーを採用しているが、ポリウレタンは、その構成成分によ

Table 4 Specific data of 8mm Video Tape  
[Konica MP P6-90S]

		UNIT	Specific Data
Thickness	Tape total	um	13.0
	Magnetic layer	um	3.0
	Back coat layer	um	0.5
Physical Properties	Yield strength	kg	11.5
	Breaking strength	kg	1.5
	Surface resistivity	$\Omega$ /sq	$1 \times 10^9$
	Trans parency	%	Lessthan 0.01
Magnetic Properties	Magnetic powder		Fe-Al alloy magnetic powder
	Coercivity	oe	1450
	Residual magnetic fluxdensity	gauss	2400
	Squareness		0.85
Electrical Properties	RF output (0.75 MHz)	dB	0
	(5 MHz)	dB	0
	RF frequency responce (5M/2M)		0
	Video S/N	dB	0
	Colour S/N	dB	0



\*Each data of Electrical Properties is the difference from Reference tape by using our measuring method.

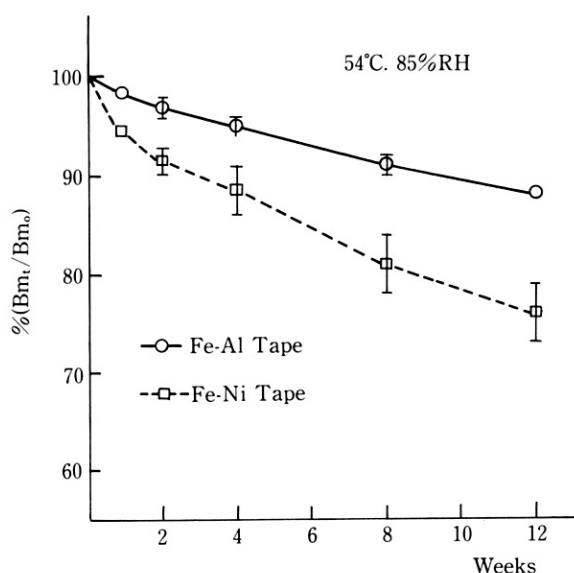


Fig. 3 Magnetic stability

り加水分解性が変化する。スーパーMPには非常に加水分解しにくく、分散性も良いポリカーボネート系ウレタンを採用した。Fig.4-1~4-3に、その具体例を示した。

### 3.3 磁性粉の表面処理

メタル磁性粉は、酸化鉄磁性粉に比べ、表面活性が大きい。そこでメタルの表面が酸化鉄と同様になるような表面処理を行って、耐候性、耐久性を改良するようにした。以下にメタル磁性粉の表面処理について説明する。

微細なメタル磁性粉の表面は極めて「活性」であり、容易に酸化させる。先にも述べたように極端な場合には発熱、発火を伴うこともある。このような「活性」な表面を制御して、磁気媒体としての性能を引き出す手段の一つが磁性粉の表面処理である。表面処理の一般的な方

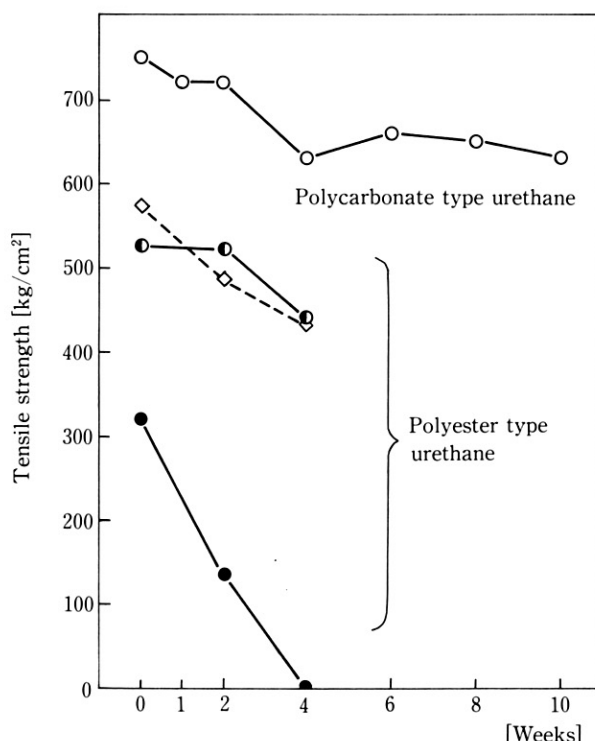


Fig. 4-1 Hydrolysis resistance (70°C, 95% RH) tensile strength

法として以下の3つがよく知られている。

- (1)空気でメタル磁性粉の表面を酸化する方法。
- (2)界面活性剤で表面を処理する方法。
- (3)バインダーで表面を被って、メタル磁性粉の表面を疏水化する方法。

しかし、磁気テープ、磁気ディスクとしての高性能、高耐久性を引き出すには、使用するメタル磁性粉の種類、バインダー、潤滑技術等とのマッチングが必要となる。

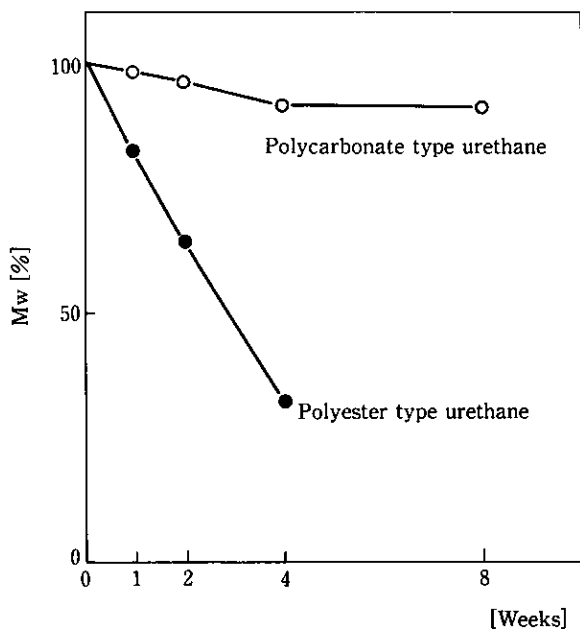


Fig. 4-2 Hydrolysis resistance (70°C, 95% RH) Mw%

その二、三の例を紹介する。

- (a)カルボキシル基やホスホ基のアルカリ金属塩等を有する特定のモノマーユニットをもった共重合体で磁性粉を処理して、その処理済磁性粉を用いて、テープやディスクを作成する。(公告特許63-22368号公報)  
未処理、通常処理、本技術の処理で比較、図示したものをFig.5に示した。
- (b)特定の化合物で表面を処理し、その後で有機溶媒で処理し、然るのちに酸化性雰囲気下で乾燥する。(米国特許4,710,427号公報)  
又、メタル磁性粉の表面処理と磁気媒体の潤滑処方が密接に関連している例として、以下の米国特許を紹介する。
- (c)特定の範囲の特定比率で脂肪酸と脂肪酸エステルを表面処理済メタル磁性粉とともに用いる。(米国特許4,713,293号公報)

以上、述べたように表面処理が磁気媒体の性能に大きくかわる訳であるが、メタル磁性粉の表面構造を把握したうえでないと、それに適した表面処理が何であるかも判らなくなる。次にメタル磁性粉の表面とは一体どのようなものであるかを説明する。

## 4 メタル磁性粉の表面構造

メタル磁性粉を用いた媒体独自の問題として次の2つがあげられる。1)長期保存、あるいは腐食性雰囲気での保存に際して、メタル磁性粉が酸化することによる記録信号の劣化 2)メタル磁性粉を分散して磁性塗料化する

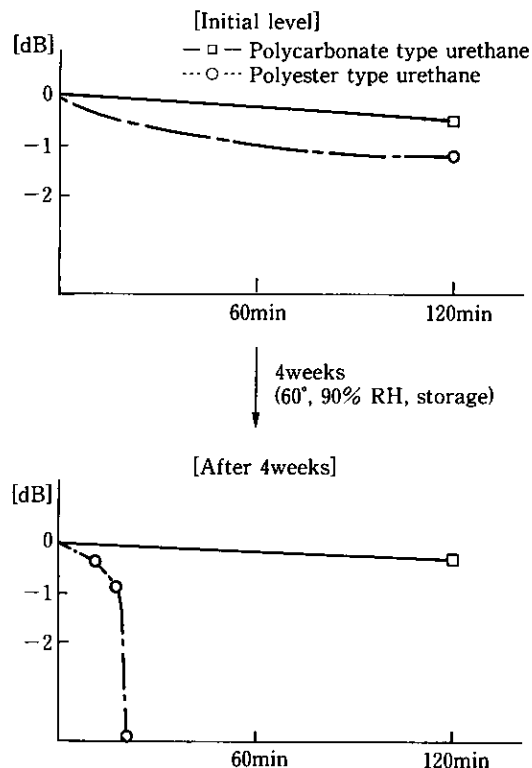


Fig. 4-3 Still life test

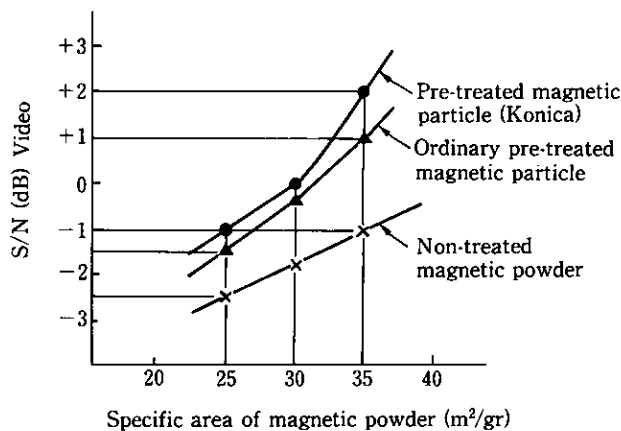


Fig. 5 Difference of video S/N by treating method of magnetic powder

際に、メタル磁性粉の表面が活性に富み、かつ表面積が大きいために分散が非常に困難である——という2点があげられる。これらの問題に影響するメタル磁性粉の表面構造とその性質について以下に述べる。

### 4.1 メタル磁性粉における表面構造の特異性

メタル磁性粉の構造は表面と内部では大きく異なっている。この差異を示すためにメタル磁性粉全体での組成を蛍光X線(WDX)による元素分析(金属元素に限定)の結果を用い、また表面での組成をESCA(ここでは最表面から深さ方向に0.01μmまでの平均)による元素分析か

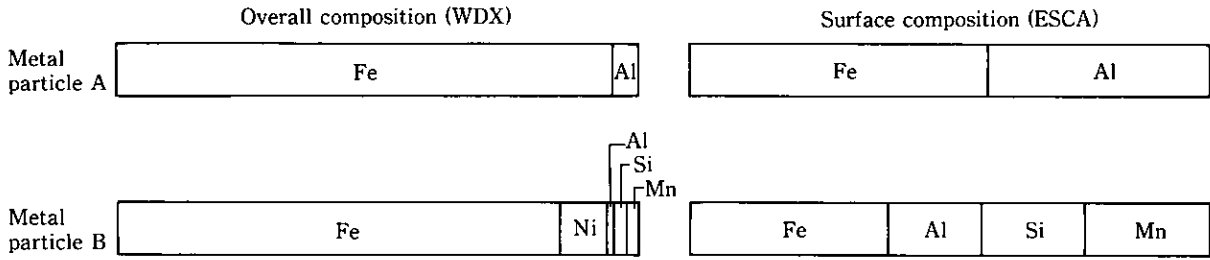


Fig. 6 Difference between the overall composition of metal particles by WDX and the surface composition by ESCA

ら求めた結果を用いFig.6に示す。この結果より、コニカ Fe-Al系磁性粉 (A) においては全体組成でのAl/Fe比がかなり低く、表面ではAl/Fe比が約1となっている。このことはAl元素の表面への偏在を示唆している。一方、他のある種の磁性粉 (B) においてはFe以外の金属元素 (Si, Al, Mn) とFe元素の比が全体組成では低いが、表面では高い傾向がある。さらにこの他の磁性粉 (B) の特徴はNiが表面には存在せず内部にのみ存在することであり、内部ではFe-Niの合金状態が存在することである。

さらにこれらの金属元素の表面での存在状態をESCAにより分析すると、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などの酸化状態の集合となっていることが判明した。また、Al元素についてもAl原子とO原子が結合しているエネルギー状態にあり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化状態にあることが判明した。さらに他の磁性粉 (B) の表面の金属元素についても同様に酸化状態にあることが判明した。

このように、メタル磁性粉といえども全組成がα-Feだけで形成されているのではなく、表面は酸化鉄系磁性粉と類似するような金属酸化物で形成されている。ここで重要なことは、表面の酸化物層をいかに薄くし、緻密に形成するかが技術的に重要な点である。この酸化物層の存在がメタル磁性粉独自の問題である“さび”の解決手段となる。一般に金属の表面は大気中であっては酸化を受け、そのさびやすさは酸化物皮膜の性質によることが多いといわれている。つまり表面の性質が材料全体の性質とからんでいるわけである。この中でも酸化物皮膜が薄くて極めて緻密な構造をもつものがAlである。従ってこのAlをメタル磁性粉の表面に偏在させることにより、Feの酸化物による酸化皮膜だけでは達成できなかった“さび”の問題を解決できた。

#### 4.2 メタル磁性粉の表面性と分散性

前の項で述べたようにメタル磁性粉の表面は酸化物層であり、この表面部分の性質がメタル磁性粉の磁性塗料化に際しても大きな影響を及ぼす。また表面には種々の金属元素が“さび”以外の目的で添加されており、これらの金属元素による影響も無視できない。このために酸化鉄磁性粉に比較して種々の表面状態が大きく異なるメ

タル磁性粉が存在し、磁性塗料化に際してその対応方法も変化する。すなわち各々のメタル磁性粉の表面性を把握することが重要となる。この点でAlを添加したメタル磁性粉はバインダーとの相性が非常に良く、分散性も良く、高い電磁変換特性の媒体が得られる。メタル磁性粉の表面性を示すパラメーターとしてのpHと分散性について述べる。(Fig.7) この図より高いpHのメタル磁性粉ほど高い分散性が得られた。これ以外にもメタル磁性粉の表面性を示すパラメーターとして表面エネルギー、表面の酸・塩基性、比表面積、ぬれ性などもあげられ、これらのパラメーターを磁性塗料作製の際適切に用いることが重要であるが、これらの説明は次の機会にしたい。

以上の要素技術とともに写真技術で培った分散及び塗布の技術が組み合わせられて出来あがったのが、コニカの8mmビデオテープ「スーパーMP」であり、2インチビデオフロッピーである。8mmビデオテープの特性表をTable 4に示すとともに、次の章でコニカの2インチビデオフロッピーについて説明する。

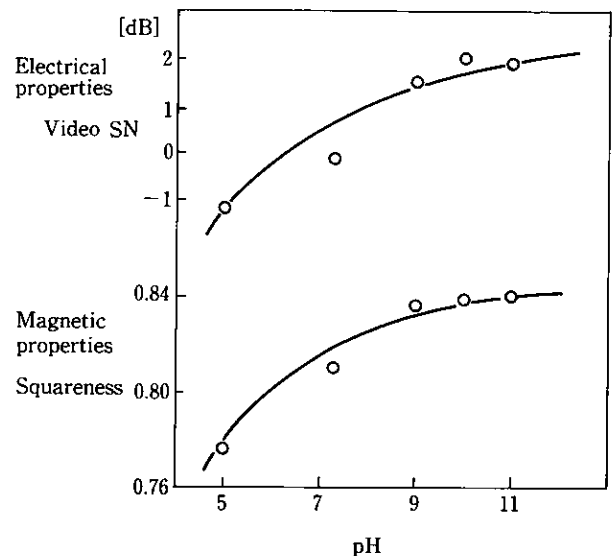


Fig. 7 Relationship between PH of metal particles and properties of magnetic tape

# 5

## ビデオフロッピーの開発

ビデオフロッピーディスク（以下VFと言う）は、静止画記録を目的とした小型フレキシブル磁気ディスクである。このVFを用いたスチルビデオシステムは、1981年にSonyより発表された後、標準化を目的として、17社が参画して電子スチルカメラ懇談会が1983年発足し、規格作りが進められた。1984年には、映像記録の基本仕様がまとまり、その後、データ記録等も含めた規格が1986年に発表されている。Table 5にVFの仕様の概略を示す。

当社においては、スチルビデオカメラKC-400を中心としたスチルビデオシステムの一貫として、1987年にコニカビデオフロッピーディスクVF-50 (Fig.8)を商品化している。VFでは、1トラックに静止画1フィールド記録し、ディスク1枚に50フィールドを記録するフォーマットであり、最短記録波長は、0.8 $\mu$ m程度の高密度記録となるため磁性粉としては8mmビデオテープ同様、メタル磁性粉が用いられる。

VFに要求される特性は、映像記録媒体という点で、本質的には、8mmビデオテープと共通なものが多いが、ディスク状媒体である事、及び使用形態の差異からくる特性に関して、当社VFの特徴を以下に述べていく。

直線状に記録トラックが形成される磁気テープでは、塗布工程で磁場配向処理により磁性粉を配列させ、電磁変換特性を向上させている。一方、ディスクでは、同心円状のトラックとなり、生産性良く、円周方向に配向させる事は困難なため、無配向化の処理を施す。すなわち、針状磁性粉は、塗布時の流動配向により、ウェブ搬送方向に配列してしまい、トラック1周内での再生出力に変動（モジュレーション）が現れる事となり、無配向化の処理が必要となる。また、針状比の高い磁性粉ほど、流動配向の程度が高くなるため、VF用磁性粉は、8mmビデ

Table 5 Specifications of Video Floppy Disk

[Magnetic Sheet]	
Recording Material	Metal Particle
Diameter of Disk	47mm
Total Thickness of Disk	40 $\mu$ m
Coating Thickness	4 $\mu$ m
Remanence	1800G
Coercivity	1250 Oe
[Jacket]	
Dimension	60×54×3.6mm
Weight	about 8g
[Capacity]	
Field Rec.	50 field/sheet
Frame Rec.	25 frame/sheet

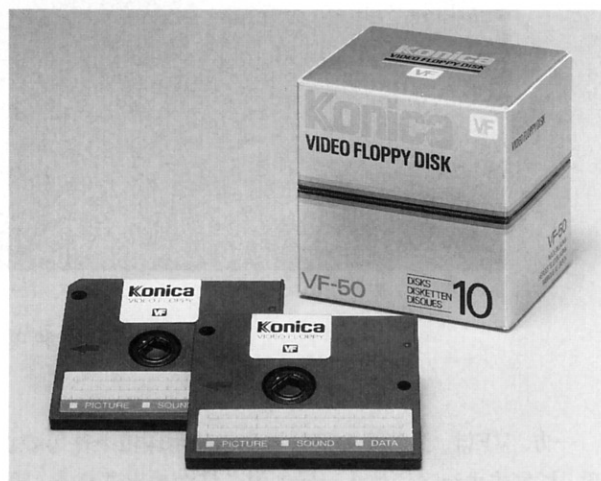
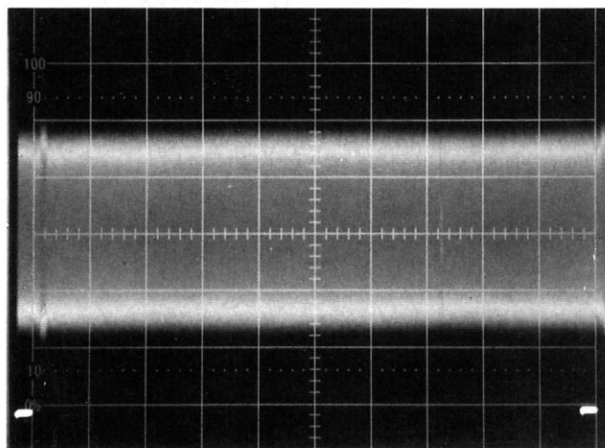
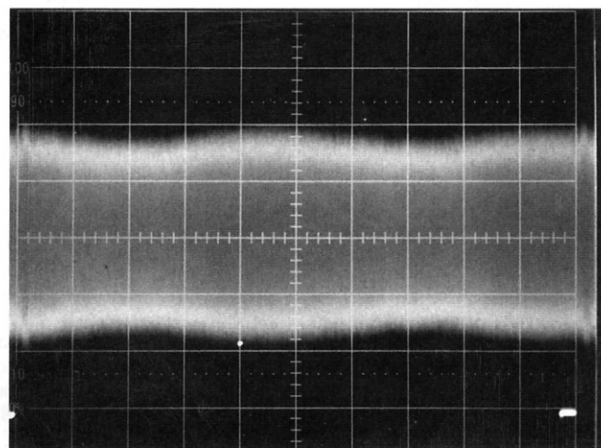


Fig.8 Konica video floppy disk VF-50

オテープ用のそれに比べ、針状比の小さいものを採用している。このような、磁性粉の選定と独自の無配向化技術により、コニカVFは、モジュレーション3%以下を実現している。Fig.9にトラック一周の再生エンベロープを示す。また、Fig.10に、VF、8mmビデオテープ表面のSEM像を示す。両者の磁性粉形状、配向の差異が判る。



(a) Konica VF



(b) Example of poor modulation disk

Fig.9 Playback output envelope



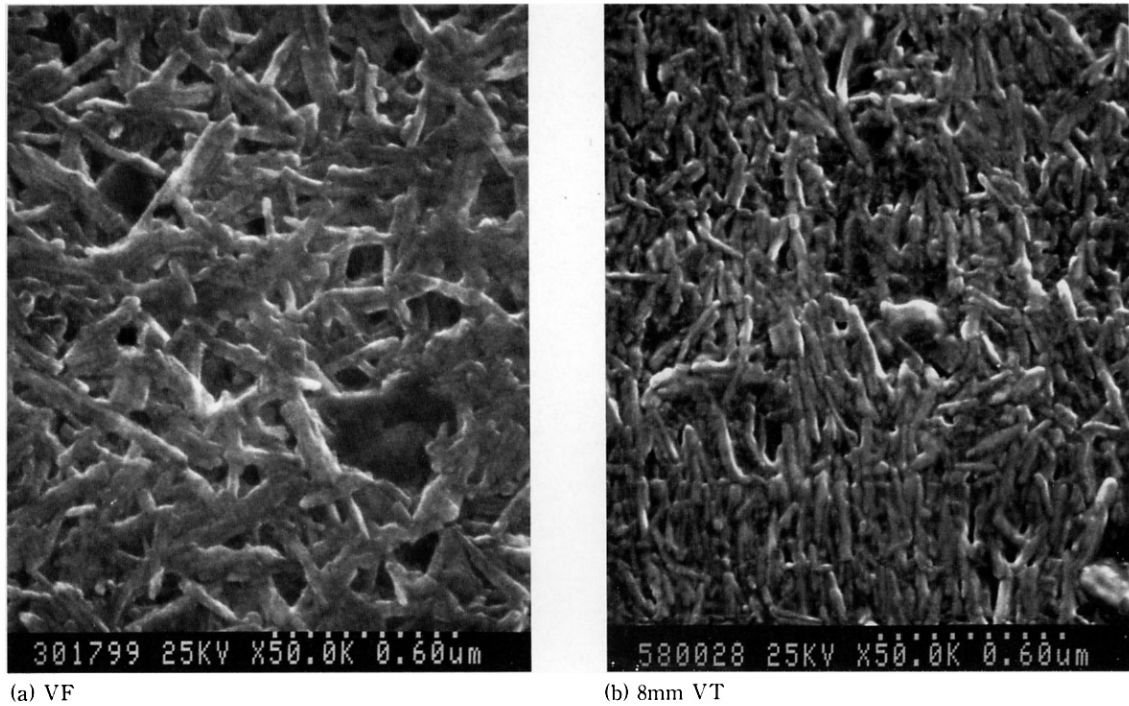


Fig. 10 SEM Image of magnetic media surface (×50000)

一方、VFは、長時間の連続再生や使用環境条件等の点で、ビデオテープに比べ一段と耐久性が要求される。VFでは、一周のトラックに一画面を記録するため、再生時には、ビデオのステル再生を常時おこなう事となり、2桁以上のステルライフが必要である。また、カメラ撮影は、スキー場、高温多湿な環境下で行われる事を想定し、-5℃から、40℃までの温度範囲での耐久性を確保しなければならない。こうした要求に応えるため、磁性粉充てん率の向上、研磨材の選定、固体潤滑剤と液体潤滑剤の組み合わせ、バインダー架橋度の向上を行い、200時間以上の高耐久性を実現した。

さらに、信頼性の確保という点では、耐候保存性がある。保存環境として、-40℃から60℃かつ20%RHから95%

RHの温湿度範囲での長期保存で、ドロップアウト、ジッターの増加、モジュレーションの劣化のない事が要求される。前述の通り、8mmビデオテープで実績のある、耐食性に優れたFe-Al系磁性粉、及び、耐加水分解に優れたポリカーボネートウレタンをVFにおいても採用する事で信頼性を向上させた。ベース熱収縮減少のために、温湿度処理の最適化を計ると共に、センターコア等の機構部品の形状改良、成形精度の向上も行い、画像品質の劣化を低減させている。

前述した通り、VFの規格では、データ記録のフォーマットも定めており、コニカVFは、2インチ・データ・ディスクとしても、使用可能である。Table 6に、2”・データ・ディスクと従来の3.5”FDDの比較を示す。

Table 6 Comparison of 2inch Data Disk with 3.5inch Floppy Disk (2HD)

		2inch	3.5inch
Capacity	(MByte)	1 (Single Side)	2 (double sided)
Maximum Recording Density	(KBPI)	51.2	17.4
Track Density	(TPI)	254	135
Number of Track		50	80×2
Capacity of a track	(KByte)	16	8
Revolution	(rpm)	3600	300
Data Transfer Rate	(Kbit/sec)	14318	500
Modulation		8/10	MFMM
ECC		CIRC	none
Hard Error		<3×10 <sup>-21</sup> (Corrected)	<1×10 <sup>-12</sup>
Diameter of Disk	(mm)	47	86

## 6

## おわりに

以上、説明してきたようにメタル磁性粉は次世代の(それも極く近未来の)磁気記録媒体には不可欠のものである。その一方で、古くからその磁性粉の特性には、人々をひきつけるものがありながら、高性能で高耐久性の媒体として利用できるようになったのは、つい最近であるという事実が、メタル磁気媒体の本質を如実に表しているように思える。

記録媒体の高密度化、高信頼性が急速に進んでいくなかで、メタル磁気媒体の重要性は確実に増大していくものと考えられる。

### ●参考文献

- 1) 磁気記録最新技術と装置・機器、総合技術出版 その他
- 2) 板谷Television学会誌Vol.42, No.4, 370(22) (1988)
- 3) 公告特許40-15167号公報
- 4) 公告特許41-13122号公報
- 5) 公告特許38-26555号公報
- 6) 公告特許39-20939号公報
- 7) 公告特許49-41899号公報
- 8) 米国特許4,761,338号公報