微粒子針状 Fe_3O_4 によるビデオテープ の電磁変換特性

東京電気化学工業株式会社 梶 原 重 三
並 河 守

小形 VTR 用テープの高記録密度化を目的として、微粒子針状 Fe_3O_4 によるビデオテープの試作実験を行なった。その電磁変換特性を測定した結果、現在汎用されている小形 VTR の記録条件に適合し、従来用いられている $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープの特性にくらべ感度、周波数特性、SN 比などにおいてかなりの改善が認められた。

1. ま え が き

磁気記録テープの高密度記録化を指向し、近年各方面で磁性材料を中心とした多くの研究が進められているが、なかでも DuPont 社により開発された CrO_2 は従来の針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープに比較して、より高密度記録に適しているとされている。しかし、その高保磁力(テープ状態で約 450 Oe)のために現在普及している VTR その他の記録再生装置では最適記録電流で使用し難いこと、製造コストが高いこと、さらにキュリー温度が 135°C 付近にあるため磁性の温度依存性が大きいなどの諸点が問題とされている。したがって、なるべくこれらの問題点が少なく、かつ高性能であることが望ましい。

著者らはその可能性を追求する一端として、微粒子針状 Fe_3O_4 の高保磁力(粉末状態でつめ量 0.6 g/cm^3 のとき約 430 Oe)と、フェライト中でも格段に大きい導電率 ($\sigma=2.5 \times 10^2 \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ 常温)、また磁性の温度依存性が小さいなどの諸点に着目して、そのヘリカル走査形 VTR 用テープへの応用を試みた。その結果、現用 VTR の記録条件にただちに適用でき、かつ、その電磁変換特性も前記 CrO_2 テープにかなり接近したビデオテープを試作することができたので、以下にその概略を報告する。

2. 本実験の目的

VTR の小形化、カラー化に対処しビデオテープの高

密度記録特性の向上をはかるため、微粒子針状 Fe_3O_4 を記録用磁性材料としたヘリカル走査形 VTR 用テープを試作し、その電磁変換特性を検討する。

3. 磁性粉選択の理由

高密度記録磁性材料に要求される諸性質に関しては、すでに諸報告¹⁾²⁾にも詳細に述べられているが、ここではとくにヘリカル走査形 VTR に適用することを考慮し、以下にそれらを要約、列挙する。

- (1) 残留磁束密度ができるだけ大きい。
- (2) 現用 VTR の記録条件に適合させるため、保磁力はテープ状にしたとき 400 Oe 付近が望ましい。
- (3) 磁場配向を容易にしテープの角形比 B_r/B_m をなるべく 1 に近づけるため、磁性粉の形状は軸比の大きい針状であること。
- (4) 磁性の温度依存性が少ない。
- (5) 磁性の圧力による変化が少ない。
- (6) 粒度分布、分散性、吸油率、pH など顔料的性質が良好である。
- (7) 磁気ヘッドの摩耗を防ぐため、磁性粉の硬度が低い。
- (8) 温度、湿度などの外的条件に対して化学的に安定である。
- (9) 製造コストが高価とならない。

一方、これらの諸条件を満足しうる可能性があり、かつ現在ただちにビデオテープ用磁性粉として実用的に試験できる程度に開発されている段階にあるものを考えると、つぎの 4 種に大別される。

すなわち湿式法による $\alpha\text{-FeOOH}$ を出発原料とした

"The Magnetic Recording Properties of Video Tape using Very Fine Acicular Fe_3O_4 " by Shigezo Tochihara and Mamoru Nakamura (TDK Electronics Company Ltd., Tokyo)

微粒子針状 γ - Fe_2O_3 * (または Fe_3O_4), Co^{2+} 含有 γ - Fe_2O_3 (粒状, 針状), CrO_2 , $\text{Fe}\cdot\text{Co}\cdot\text{Ni}$ 系の合金微粉末などがその主なものである。しかし, これら磁性粉の性質をこれまでの諸報告^{1)~4)}をもとに前記の要求特性と対比検討すると, Co^{2+} 含有酸化鉄は条件 (4), (5) により, CrO_2 粉末は (4), (7), (9), 合金粉末は (6) などにより制約を受け, 微粒子針状酸化鉄が全般的に特性が均衡を保った材料として残る。

このうち微粒子 γ - Fe_2O_3 はすでに高密度ビデオテープとして適用可能であることが認められ, 明石, 稲津らにより詳細に報告されている³⁾。また, 現在すでにそれによるビデオテープが製造されており, H_c の値は従来の約 240 Oe から最近では 280 Oe のものが増え, それに伴い高域における映像感度が若干改善されている。しかし, 要求条件 (2) にも記したとおり, H_c はさらに高く 400 Oe 付近であることが望ましい。

著者らは, さきに α - FeOOH の粒度, 粒度分布, 軸比などを厳密に制御することにより H_c が 380~400 Oe の高保磁力 γ - Fe_2O_3 を製造し, それが高密度録音テープ用材料として好適であることを報告した⁵⁾。もちろんこの γ - Fe_2O_3 のままでもビデオテープに適用可能であるが, さらに Fe_3O_4 とすることにより次の諸利点が考えられる。すなわち, 周知のように γ - Fe_2O_3 は Fe_3O_4 の低温緩酸化によって得られるが, このとき Fe_3O_4 の残留磁化 B_r および H_c の値ともに通常 10~20% 低下する。したがって, 同一の結晶形態, 粒度分布, 組成の場合には Fe_3O_4 を用いたテープの B_r , H_c は γ - Fe_2O_3 の場合よりつねに高い。

また最初に記したように, Fe_3O_4 はフェライト中とくに導電性が大きいので, Fe_3O_4 をテープ化するさいに帯電防止剤の添加を必要としない (γ - Fe_2O_3 テープでは磁性粉の 15~20 wt% のカーボンブラックを配合するのが一般的である)。したがって, それだけ塗膜中の磁性粉含有率が大きくなり, テープの B_r 増大に寄与することができる。

さらに前記の適用条件 (4) すなわち H_c の温度依存性に関しては, CrO_2 に比較して Fe_3O_4 は γ - Fe_2O_3 と同じく, はるかに安定である。図 1 にその実測結果を示した。同図で試料採取の都合上 CrO_2 はテープ状のまま測定し, 本実験で用いた微粒子針状 Fe_3O_4 (以下 SDB と記す) は粉体を内径 4 mm, 長さ 6 cm のガラス管に均一につめた状態で測定した。また同図試料 SD γ は SDB を再酸化して γ - Fe_2O_3 としたものである。

一方 Fe_3O_4 を用いた場合に予想される問題点として,

図 1 保磁力の温度依存性

音声トラックの低周波領域における転写が大であること, および Fe_3O_4 は化学的に準安定な状態にあるため, 長期間保存されたときの磁氣的, 化学的な安定性に問題があるのではないかと考えられる。転写に関しては, 初期の磁気テープにおいて Fe_2O_3 が用いられ, それがやがて γ - Fe_2O_3 に代った大きな理由のひとつである⁶⁾。しかし, ビデオテープの場合では音質よりも画質に重点がおかれ, もし現行の規格値 (たとえば BSS 規格においては -54 dB) を十分に満足できなくても, 実用上とくに支障がなければ使用可能であるかも知れない。また磁氣的, 化学的な安定性に関しては今岡⁶⁾により詳細な研究が行なわれているが, それによれば化学量論的に完全な Fe_3O_4 の組成に近ければ, 化学的にも磁氣的にも充分安定であるとされている。

以上の諸理由により, 微粒子針状 Fe_3O_4 (試料名 SDB) は高密度記録ビデオテープ用磁性粉として使用できる可能性があり, 充分検討する価値があると考えられる。

4. 実 験

4.1 試料テープの製造

Welo-Baudish 法として知られている湿式法により α - FeOOH を生成するさいに pH, 温度, 反応時間を適切に調節することにより, 長径約 0.5 μm , 軸比 7/1~9/1 の微粒子 Goethite を製造した。つぎにこの微粉末を充分に水洗したのち H_2 中で加熱還元し Fe_3O_4 とした。得られた微粒子 Fe_3O_4 の諸特性を表 1 に示す。

上記の磁性粉のテープ化にさいしては, 磁性粉個有の特性を正確に評価すると同時に, ビデオテープとして必要な他の物性 (たとえば接着性, 走行安定性, 耐摩耗性, 機械的強度など) も充分満足させることを前提として製造試作を行なった。とくに磁性粉の分散性, 磁気配向度, 塗膜の表面平滑性などは感度, SN 比に大きな影響を与えるので, それらの性質を損なわないように, できるかぎり実際のビデオテープ製造条件に近い方法で試料を調整した。

* 従来の長径約 1 μm をさらに微細化して 0.3~0.5 μm とした針状 γ - Fe_2O_3

表 1 試料磁性粉の諸性質

項 目	特 性 値
色 調	黒
長 軸 径 (μm)	0.4~0.6
軸 比	7/1~9/1
H_c (Oe)	450 $\pm$ 5
Br/ρ (gauss $\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)	660 $\pm$ 10
B_m/ρ (gauss $\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)	1200 $\pm$ 10
Br/B_m	約 0.55
pH	7.5 $\pm$ 0.5
SO_4^{2-} 含有率 (%)	0.55 以下
みかけ密度 (g/cm^3)	0.25 $\pm$ 0.05

すなわち、磁性塗膜に要求される上述の物性を得るために、耐熱性、耐摩耗性、接着性にすぐれた熱硬化性ポリウレタン樹脂と磁性粉とを重量比で 1/3.5、すなわち CPVC (critical pigment volume concentration) となるように配合し、MEK、THF、トルオールなどの各種溶剤、希釈剤、および油脂系の分散剤を適量加えて予備混合を行なった。つぎにそれをボールミルに投入し、さらに溶剤を加え適切な粘度に調節した後、約 50 hr 回転を続け、十分に磁性粉が分散した磁性塗料とした。精密フィルターにより異物、未分散磁性粉などを完全に除去したのち、ドクターブレード方式による塗布機を用い、塗布速度約 10 m/min、乾燥温度 40~120°C で 25 μm 厚さのポリエチレンテレフタレートベース上に均一に塗布した。なお、塗布直後 1500 Oe の直流磁場により、テープの長さ方向に磁場配向処理を施した。また乾燥工程直後に線圧 30 kg/cm、温度 25 $\pm$ 2°C でカレンダーロールによる表面処理を行なった。さらに熱硬化させるために塗布すみの試料を 80°C に 24 hr 保持し硬化反応終了後に 12.7 $\pm$ 0.01 mm の幅に切断して試料とした。

4.2 電磁変換特性の測定条件

電磁変換測定機として、日本ビクター製 KV 800 形 VTR を用いた。同装置の主な諸元は 2 ヘッド・スラントトラック方式、テープ走行速度 24.0 cm/sec、ヘッド・テープ間相対速度 13.7 m/sec、映像信号の入出力特性、および周波数特性は映像信号プリアンプ入力側に高周波発振器、ヘッド再生出力アンプ出力側に電圧計を接続し、周波数範囲 1~5 MHz で測定した。また SN 比の測定は同回路において、映像信号入力側に階段波信号（グレイスケール）を加えて記録再生し、その出力とその上に重畳された雑音成分の比を求めた。

音声トラックの電磁変換特性は、映像信号の電磁変換特性測定終了後の試料を 6.25 mm 幅に切断し、一般の録音用テープと同じく BSS (P 5303) の標準に従って測定した。なお、比較試料とした CrO_2 テープは Du Pont 製、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープは 3 M 製であり、いずれも最近の市販品より任意に選択したものである。

図 2 記録電流特性 (I)

図 3 記録電流特性 (II)

4.3 測定結果および考察

図 2、図 3 に記録周波数を 3 MHz および 5 MHz にしたときの入出力特性を示す。図 4 は記録電流を 30 mA 一定（現用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープの最適記録電流、周波数 3 MHz）としたときの映像信号領域における周波数特性である。なお、図 4 は CrO_2 テープの再生出力 RF レベルを 0 dB としたときの相対出力値で表わしてある。

これらの図から明らかなように、試料テープ SDB 1 は現用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープに比較して、再生出力は 3 MHz では約 3 dB、5 MHz では約 5 dB の増大が認められる。また CrO_2 と比較しても記録電流が 30 mA 付近（すなわち現在汎用されているヘリカル走査形 VTR との互換性を前提とした場合）では、かなり接近した値を示し、5 MHz 程度の短波長領域においても、その差はわずか 2 dB 程度となり、実用上は同等に近い。しかし、記録電流をさらに増大させた場合は CrO_2 テープの特質が発揮され、とくに高域においては CrO_2 テープと SDB テ

図 4 RF 再生出力特性

表 2 試作テープの主な特性

項 目	SDB1	SDB2	CrO ₂ テープ
全 厚 (μm)	30.2	30.0	27.5
磁性膜厚 (μm)	6.2	6.0	4.3
B_r (gauss)	1057	1020	1690
B_r/B_s	0.75	0.75	0.91
H_c (Oe)	380	378	450
映像感度*1 (dB)	-0.9	-1.6	0
" SN 比*2 (dB)	-0.4	-1.0	0
音声感度*3 (dB)	-2.0	-2.0	0
" 転写 (dB)	-47.0	-47.0	-54.2
電気抵抗*4 (Ω)	1.0×10^9	1.0×10^9	3.5×10^8
表面光沢度*5	2.6	2.0	4.0

*1 記録電流 30 mA, 3 MHz, CrO₂ との相対値

*2 変調度 50%, 記録電流 30 mA, CrO₂ との相対値

*3 バイアス電流 380 mA, 1 kHz, CrO₂ との相対値

*4 試料片 12.7×35 mm², 長さ方向測定, $n=5$

*5 表面反射率計による, 標準ガラス表面の反射率を 1 をとしたときの相対値

ープとの差は 3~4 dB となる。

表 2 は上記以外の特性項目, たとえば磁気特性, SN 比, 録音特性などをまとめて表にしたものである。録音特性におけるバイアス特性, 入出力特性 (ひずみ率を含む) はそれぞれ図 5, 図 6 に示した。表 2 において, SDB 2 は, SDB 1 の再現性を確認する意味で SDB 1 とすべて同一条件でくり返し実験を行なったものであり, 結果においても双方間に特別に大きな差異は認められない。

同表の諸項目のうち特に考慮すべき問題として, はじめに予想されたように転写が現在の録音テープの水準, -52~-54 dB の値より若干劣化し -47 dB の値となったことがあげられる。この要因としては Fe₃O₄ の微粒子性に起因する熱ゆらぎの問題, Fe₃O₄ の初期磁化曲線の形状, ボールミルなどの機械的粉砕に伴う粒子分布の広がり, ベース厚など, 多くの因子が複雑にかみあっているものと推定される。詳細な解析はさらに広範囲な実験ならびに厳密な検討を加えたのち改めて報告したい。

また, テープの電気抵抗においても, SDB と CrO₂ との間に約 1 桁の差異が認められる。これは CrO₂ の導

図 5 バイアス曲線

図 6 入出力, ひずみ特性

電性が, Fe₃O₄ よりもさらに良好 (焼結状態, 常温での抵抗率が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度) であるためと解せられる。しかしテープの電気抵抗は本測定法¹²⁾で, $1 \times 10^9 \Omega$ 程度以下であれば, 帯電障害はほとんど発生しないことが知られているので⁸⁾, SDB テープでは実用上問題がないとしてよい。

また著者が Fe₃O₄ のテープの電気抵抗に寄与する効果を確認するため, Fe₃O₄ の代りに γ -Fe₂O₃ (SDB と同一ロットの α -FeOOH から得たもの) を用い, 他の条件を全く同じにしてテープ化した予備実験では, テープの電気抵抗は $1 \times 10^{11} \Omega$ 以上の値を得ている。さらにこの値を SDB テープと同じ値に近づけるためには, 帯電防止用カーボンブラックを γ -Fe₂O₃ に対して約 20 wt% 添加する必要がある, それに応じて塗膜中の磁性粉含有率は Fe₃O₄ (または γ -Fe₂O₃) のみのときの値, 1.5~1.6 g/cm³ から 1.4~1.5 g/cm³ に低下し, 当然テープの B_r もそれに比例して減少することが同予備実験から認められた。

また, 本実験の主題である高密度記録特性に関して, 実測値と Speliotis の実験式をもとにした推定値の対比を試み表 3 に示した。従来, 短波長記録再生機構の理論

的解析について多くの研究報告が発表⁹⁾ されているが、まだ実際の記録再生特性と記録媒体諸定数とを定量的に結びつけ、高密度記録テープ製造条件に直接適用できる理論式を得るまでに至っていないようである。したがって、現実には経験による試行錯誤的な方法、あるいは現象論的な実験式にもとづいて媒体諸定数を決定する場合が多い。これらの実験式のうち、デジタル記録再生における Speliotis¹⁰⁾ の式をあげると次のとおりである。

$$E_p \propto (B_r \cdot \delta \cdot H_c)^{0.5} \quad (1)$$

$$W_{50} \propto (B_r \cdot \delta / H_c)^{0.5} \quad (2)$$

ここで E_p はパルス再生出力波形の波高値、 W_{50} は波形半値幅、 δ は磁性膜厚である。

VTR における映像信号は、FM 変調された複合周波信号として直接記録方式により高密度記録されるので、テープ上の残留磁化は非直線的となり、デジタル記録の高密度記録状態にある程度近づくと考えられる。そこで上の(1)式が本実験の場合にも近似的に適用できると仮定し、CrO₂ と SDB の映像感度を相対値として概算したものが表3の計算である。ただしこの場合、テープ・ヘッド間の間隙損は全く考慮していない。

表3より、記録周波数 3 MHz (波長 4.6 μ m) では計算式と実験式とは比較的近似した値を得るが、さらに高域の 5 MHz では双方の差はかなり大きくなる。これは記録波長が短くなるに従って本計算で無視されている $20 \log \exp(2\pi\delta/\lambda)$ にもとづく間隙損による差異が顕著となることも大きな原因のひとつと考えられる。

記録再生中における真の間隙を測定することはきわめて困難であり、実際にはテープ表面光沢度などにより、テープ・ヘッド間の密着性を推定することが多い¹¹⁾。表2の光沢度の値においても、CrO₂ と SDB の間にいくらかの差が認められ、この差が短波長に近づくほど CrO₂ と SDB の出力差として表われる。逆にいえば、SDB の表面性を CrO₂ と同じ程度に上昇させるとすれば、SDB の高域特性はさらに CrO₂ に近づく可能性がある。

また、前述の計算では飽和記録されているとみなし、

表 3 映像出力相対値の計算

	CrO ₂	SDB1	SDB2	γ -Fe ₃ O ₃
B_r (gauss)	1690	1075	1020	875
H_c (Oe)	450	380	378	291
δ (μ m)	4.3	6.2	6.0	6.0
相対出力 (dB)				
計算値	0	-1.1	-1.5	-3.4
実測値 3MHz	0	-0.9	-1.6	-2.8
" 5MHz	0	-1.5	-1.8	-6.3
表面光沢度	4.0	2.6	2.0	-3.0

厚さ δ をも考慮に入れた計算をしているが、実際の映像信号の短波長記録の範囲内では、厚さに関係なく磁性膜表面層のみで記録再生が行なわれると考えられるので、(1)式をそのまま映像信号記録に適用するには若干の問題があるかもしれない。

さらに、本実験における残された問題として、テープを長期間保存したときの磁氣的、化学的安定性の確認がある。これについてはなお多くの時間をかけて検討する必要がある。

5. む す び

以上、ヘリカル走査形 VTR 用テープの高密度記録化を目標にして、微粒子針状 Fe₃O₄ によるビデオテープの試作実験を行なった。その電磁変換特性を測定した結果、現在汎用されている小形 VTR の記録条件に適合し、従来用いられている γ -Fe₂O₃ テープの特性にくらべ、感度、周波数特性、SN 比などにおいてかなりの改善がみられ、実用上 CrO₂ テープの水準に接近しうる可能性を確認することができた。また、磁性の温度依存性、ならびに製造コストなどの点では、むしろ CrO₂ よりも有利であると考えられる。

しかし CrO₂ テープの最適記録条件下で比較した場合では CrO₂ のほうが短波長領域における感度ははるかに高い。また、微粒子 Fe₃O₄ の問題点ならびに未確認事項として、転写、長期保存に対する安定性の問題等が残されている。

おわりに、本研究発表にあたりご指導をいただいた東京工業大学 星野愷名誉教授、ご協力をいただいた戸田工業 故戸田英夫社長、清水恵己氏、また発表の機会を与えられた東京電気化学工業 素野福次郎社長、平賀貞太郎開発研究所長、その他多くの方々に深謝する。

(昭和 46 年 2 月 22 日受付)

【参 考 文 献】

- 1) 星野愷：電気化学，**38** (1970) 536
- 2) 岩崎俊一，大内一弘：テレビ誌，**23** (1969) 26
- 3) 明石五郎，稲津稔ほか：テレビ誌，**21** (1967) 494
- 4) たとえば星野愷：磁気テープ（新しい工業材料の科学，複合材料 IV，電子工業材料），p. 27，金原出版 (1969)
- 5) 栃原重三，並河守：通信学会磁気記録研資 (1965. 5)
- 6) M. Camras：特許公報 26-7776
- 7) 今岡保郎：電気化学，**33** (1965) 226
- 8) 林謙二，横山克哉：NHK 技術研究，**16** (1969) 140
- 9) たとえば岩崎俊一：信学誌，**52** (1969) 1241
- 10) D. E. Speliotis：IEEE Trans.，**MAG-4**，3，Sep. (1968) 553
- 11) 村松珊吾，山鹿親幸：通信学会磁気記録研資，MR 68-6 (1968)
- 12) 栃原重三：テレビ誌，**20**，5 (1966) 330