磁気記録用メタル磁性粉の開発について

鈴木 明^{☆1}, 笠原 美幸^{☆2}^{☆1} 関東電化工業㈱新製品開発本部, 〒100 千代田区丸ノ内1-2-1.^{☆2} 関東電化工業㈱記録材料研究所, 〒377 茨川市金井425.

Development of Metal Powder for Magnetic Recording

Akira Suzuki^{☆1} and Miyuki Kasahara^{☆2}^{☆1} New Products Development Division, Kanto Denka Kogyo Co., Ltd., 1-2-1 Marunouchi Chiyoda-ku, Tokyo 100. ^{☆2} Magnetic Materials laboratory, Kanto Denka Kogyo Co., Ltd., 425 Kanai, Shibukawa 377.

Received February 9, 1995

SYNOPSIS

The metal powder first used in the audio field (around 1980) had an Hc value of 1100 to 12000e, and a particle length of $0.5\mu\text{m}$. Since audio systems have not changed, the situation is basically the same today, but improvements are constantly being made in electromagnetic conversion and coating characteristics. With the development of eight-millimeter video, the characteristics of metal powder changed significantly, with an Hc value of 15000e and a particle length as small as $0.3\mu\text{m}$ (around 1985). With the development of high-band eight-millimeter video around 1990, the degree of fineness was further improved, with an Hc value of 16000e and a particle length of $0.2\mu\text{m}$ being achieved.

Current metal powder has an Hc value of 1700 to 18000e and a particle length of $0.15\mu\text{m}$. With the development of next-generation systems already underway, even greater degrees of fineness and higher Hc and σ_s values are being demanded. As time pass on, the realization of characteristics, such as $0.1\mu\text{m}$ in length and 20000e, will soon become an accomplished fact.

KEY WORDS

Metal powder, Hc value, Particle length, σ_s value.

1 磁気記録システムの進歩

磁気記録の歴史は1890年の Poulsenの鋼線を使った録音機に始まるが¹⁾, 1940年頃(昭和15年)には現在の磁気記録の基本になる磁気ヘッドおよび記録媒体の形が確立された(ドイツ)。

実際に, 第二次世界大戦下のドイツでは, これが実用化され, その音質も大変良いものであった。

ここでは, 磁気記録の歴史を振りかえるのではな

いので, メタル磁性粉に関係する部分をながめてみたい。

1.1 オーディオ分野

1962年(昭和37年)以降オーディオ分野で, それまでのオープンリール式テープレコーダーに替わって, フィリップス社が開発したコンパクトカセットが使われ出した。このコンパクトカセットの音質を高めるため, メタルポジション付のデッキが1978年

Table 1 History of the magnetic recording system

Year	A u d i o	VTR for consumer use	VTR for professional use
1900	Poulsen's demonstration (V. Poulsen, 1898)		
	Development of ring head (1932)		
40	Practical use of tape recorder (Germany, 1942)		
	↓ technology: Germany → USA		
	3M's magnetic recording tape		
50	(USA, 1947)	Demonstration of VTR (USA, 1951)	
	Open reel tape recorder (USA, 1951)	Development of rotary head (Ampex, 1956)	
60	Compact cassette tape recorder ↓ (Philips, 1962)		
	International standardization		
70	Cassette tape recorder Type IV (Japan, 1978)	U matic (1971)	U matic(1971)
	Start to sell metal tape	β format (1975)	
		VHS format (1976)	C format(1977)
80		Camcorder(1983)	
		β movie (1983)	M format(Matsushita, 1981)
		VHS-C movie (1983)	β -cam(Sony, 1981)
		8mm VTR(1984 ~85)	
85		ED- β (1985)	M II (Matsushita, 1985)
		S-VHS(1987)	β -cam-SP(Sony, 1986)
		Hi-8 VTR(1989)	D-2 (Sony, 1988)
	Start to sell DAT(1987)		
90			D-3 (Matsushita, 1991)
			D- β -cam(Sony, 1993)
			D-5 (Matsushita, 1994)
95		(DVC)	

秋に発表された（ビクター）。これに使われたテープが米国スリーエム社のものであった。

私共関東電化は、その数年前からメタル磁性粉の開発を進めており、このメタル対応デッキの発売に合わせて工業生産に踏み切った。

このメタルテープの特徴は、保磁力(Hc)と磁束密度(Br)が大きいことによる高出力の再現性の良さ、高域特性の良さでありました。

基本的な記録システムは、同じコンパクトカセッ

トでありますので、密度化と云う観点からみると、メタル磁性粉の特性をひき出したものではなかったとも云えますが、メタルが持つ高エネルギーを音質と音量で示した点とメタル磁性粉が実用的に使用に耐え得ることを認知して貫うための第一歩であり、その後、数年は、映像分野への展開のため、準備期間として、粉、テープ両面からの改良が行われた。

1.2 民生用VTR分野

メタルテープが使われる前、映像分野で使用され

Table 2 Performance of the VTR system for consumer use.

	Tape width (μm) Particle	λ (μm)	Recording density ($\mu\text{m}^2/\text{bit}$)	Horizontal resolution
β	1/2 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	1.45	42.5	240
VHS	1/2 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	1.32	38.2	240
8mm VTR	8mm Metal	0.70	7.18	250
ED- β	1/2 inch Metal	0.75	20.2	500
S-VHS	1/2 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	0.83	24.0	430
Hi-8	8mm Metal	0.49	5.02	430

Table 3 Performance of the VTR system for professional use.

	Tape width (μm) Particle	λ (μm)	Recording density ($\mu\text{m}^2/\text{bit}$)	Y-S/N (dB)
U matic	3/4 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	1.90	130	—
C format	1 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	2.56	230	48
M format	1/2 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	0.95	135	—
β -cam	1/2 inch Co- γ -Fe ₂ O ₃	1.08	87	48
M-II	1/2 inch Metal	1.01	22.2	49
β -cam-SP	1/2 inch Metal	0.90	38.7	51
D-2	3/4 inch Metal	0.85	16.6	54
D-3	1/2 inch Metal	0.77	7.7	54
D- β -cam	1/2 inch Metal	0.69	7.5	62
D-5	1/2 inch Metal	0.64	6.4	62

* The shortest recording wave length of magnetic recording media.

ていたシステムをみますと、民生用としてベータとVHS、業務用としてC-フォーマット、M-フォーマット、ベータカムがあり、磁性材料としてはコバルト変性 γ - Fe_2O_3 であった。

民生用ビデオはテレビの録画が中心の据置型であったが、1983年ベータムービー、VHSムービーとカメラ一体型VTRが登場する。ほぼ同時にカメラ一体型8ミリビデオの世界統一規格が承認され、続いて発表された。(1984年~85年)特に8ミリビデオの発表で、テレビ録画あるいはビデオの再生専用の据置型とは異なる新しい市場が産み出されたものと云えます。

これに使用されたテープの保磁力(Hc)は1500 Oe、最短記録波長で $0.70\mu\text{m}$ であり、オーディオのメタルテープの最短記録波長 $2.37\mu\text{m}$ (Hc=1200 Oe)から一挙に短くなりました。

ビデオの面記録密度で比較しますと、ベータ、VHSの面記録密度 $40\mu\text{m}^2/\text{bit}$ から8ミリビデオ $7.18\mu\text{m}^2/\text{bit}$ と高密度化された。続いて、1989年(平成元年)8ミリビデオはハイバンド化され、高画質化された。Hi-8の面記録密度は $5.02\mu\text{m}^2/\text{bit}$ となり、画質も水平解像度430本と放送電波の330本を上廻るものとなった。

1.3 業務用VTR分野

8ミリビデオ発売と同じ年(1985年)、業務用VTRはそれまでのM-フォーマット、ベータカムに替り、メタルテープを使用したMIIおよびベータカムSPが発売され、記録密度が向上した。(MII $22.2\mu\text{m}^2/\text{bit}$ 、ベータカムSP $38.7\mu\text{m}^2/\text{bit}$)

8ミリビデオがハイバンド化される前後、業務用VTRは相次いでデジタル化が行われ、記録密度、画質共に急速に向上しつつある。

1.4 データストレージ分野

オーディオ分野でのデジタルシステムとして、1987年(昭和62年)DATが発売された。その最短記録波長は、 $0.67\mu\text{m}$ であり、面記録密度も $5.66\mu\text{m}^2/\text{bit}$ と高いものである。

このDATはオーディオ用途以外にデータストレージ用としての用途があり、DDSと称されている。この分野でもシステムの改良が進められており、最近DDS-2が開発され、その面記録密度は $3.79\mu\text{m}^2/\text{bit}$ であり、さらにDDS-3の開発が進められている。

また、8ミリビデオのデータストレージもあり、

米国エクサバイト社の開発によるものである。これら磁気記録システムは、小型軽量化と高音質、高画質および長時間化を求めて改良されており、そのテープに使用されるメタル磁性粉はより微細化、高Hc化、高 σ_s 化が求められている。

2 メタル磁性粉の製法

メタル磁性粉の製法は種々検討されてきたが、現在ではオキシ水酸化鉄の針状粒子を原料とする方法で行われている^{2, 3)}。

プロセスとしては(1)オキシ水酸化鉄の合成工程(酸化工程)、(2)焼結防止剤を被着させる表面処理工程、(3)オキシ水酸化鉄を α -酸化鉄にする仮焼工程、(4)還元工程、(5)安定化工程から成る。

2.1 オキシ水酸化鉄(ゲーサイト)の合成工程

オキシ水酸化鉄は出発原料の硫酸第一鉄もしくは塩化第一鉄水溶液をアルカリで中和して、グリーンラストを生成させ、このスラリー液に空気を吹き込むことにより、針状のオキシ水酸化鉄を製造する。

この工程でメタル磁性粉の基本的特性を支配する粒子の大きさ、形状が決まる。従って、均一で微細なメタル磁性粉を得るにはこの工程の管理が重要である。

2.2 表面処理工程

(1)で合成した針状オキシ水酸化鉄をそのまま還元すると、針状粒子が焼結して、形状がくずれ、また粒子同士でも焼結が生じるため、保磁力(Hc)、角型の低いメタル粉になる。この現象を防ぐために、針状オキシ水酸化鉄粒子の表面にSi、Al、Bなどの化合物を均一に被着させる。

2.3 仮焼工程

表面処理を施した針状オキシ水酸化鉄を500~700℃の高温で処理して粒子の焼き締めを行う。この処理により還元後に得られる粒子は空孔が少なく形状の良いものとなる。

2.4 還元工程

α - Fe_2O_3 は400~600℃で水素ガスで還元することにより、容易にメタル化するが、この反応のポイントの一つは生成する水の影響である。この反応は可逆反応であり、生成する水の分圧が高くなると反応が阻害され、同時に生成メタル粉の物性にも影響する。

2.5 安定化工程

還元したままのメタル粉は非常に活性であり、空

Fig.1 Advancement of the recording density for the magnetic recording system with the change of the times.

気中に取り出すと急激な酸化反応により燃焼してしまう。そこで空気中に取り出す前に、メタル粉粒子の表面に薄い酸化皮膜を形成させて、空気中で安全に取り扱えるようにする。安定化方法としては大別して次の二つの方法に分類される。

①有機溶剤中で酸化皮膜を形成させる方法（液相安定化法）

例えば活性なメタル粉をトルエンに浸漬し、その中に酸素濃度をコントロールして窒素ガスを吹き込み、粒子表面を徐々に酸化し酸化皮膜を形成させる。

②還元後の活性なメタル粉に、直接微量な酸素を含有する窒素ガスを通し、徐々に酸化皮膜を形成させる方法。（気相安定化法）

①の方法で製造したメタル粉の表面には、メタル粉が酸化触媒となって生成したトルエンの酸化生成物が付着しており、②で製造した有機物の付着の無いメタル粉と比較すると酸化安定性（一定条件下における σ_s の降下率）が劣るため、最近では②で製造したメタル粉が指向されている。しかし①で製造したメタル粉も、メタル粉の σ_s が高くとれること、および塗料化時のバインダーとのマッチングの関係

で好まれる場合もある。

3 メタル磁性粉の特性制御

3.1 保磁力 (H_c)

一般には形状磁気異方性と結晶磁気異方性をコントロールすることにより、保持力を変化させている。先にも述べたが、メタル粉の形状は出発原料であるオキシ水酸化鉄の形状でほぼ決まるので、この形状を制御することが重要。

メタル磁性粉の形状としてはその長径 (l) と短径 (d) の比 (l/d) と保磁力 (H_c) との間に Fig. 2 の関係があり⁴⁾、 l/d を 10 以上にすると H_c はほぼ一定となるが、大きすぎると塗料特性が悪くなる。

Fig. 2 Variation of coercivity H_{ci} with acicular ratio.

また、粒径 (短径) と保磁力 (H_c) との関係においては、或る範囲迄は粒径を小さくすることにより H_c が上がる傾向である。Meiklejohn 及び Luborsky は鉄微粒子についての測定結果を Fig. 3 のように示して

おり、粒径 200 Å 付近に最大値が存在する^{5, 6)}。

更にメタル磁性粉はその製法から判るように、オキシ水酸化鉄の脱水、還元時の脱水と、脱水反応が起こり、粒子内に多くの空孔が存在する。そのため、単磁区構造がくずれ、 H_c が下がるので、粒子の緻密化は欠かせないものである。

Fig. 3 Variation of coercivity with particle diameter for pure iron at 76° K.

3.2 磁化力 (σ_s)

純鉄の σ_s は 218 emu/g であるが、実用的にはメタル粉の σ_s は 100~150 emu/g である。これは焼結防止剤等の磁化力の無い添加物による希釈効果と、メタル粉の表面の酸化皮膜の生成によるものである。従って、添加物の減少、酸化皮膜の薄膜化で当然 σ_s は向上する。

一般的に行われる σ_s の向上手段としては、コバルト添加によるメタル粉の合金化があり、Slater-Pauling 曲線⁷⁾ あるいは Weiss 及び Forrer の測定⁸⁾ (Fig. 4) によればコバルト 30% 前後で最大となる。

Fig.4 Variation of σ_s at room temperature with composition of iron-cobalt alloy.

3.3 求められるその他の特性

3.3.1 微細化

高Hc化のためにも微細化が必要であるが、低ノイズ化、及び、短波長記録のため、今後特に要求される。この制御はオキシ水酸化鉄合成工程で行うものであるが、得られた微細粉を還元、安定化するのにもまた、苦労するところである。

さらに、微細になる程、比表面積が増大し、粒子中の酸化皮膜の占める割合が多くなり、磁化が小さくなる。

3.3.2 粒子の均一化

粒子が不均一では、Hcも不均一となり、その結果、SFDが悪く、消去特性が劣化する。この制御もオキシ水酸化鉄合成工程で行うものである。

3.3.3 酸化安定性

酸化安定性の良いメタル粉を作るには表面の酸化皮膜を強固にすれば良いが、酸化皮膜を厚くすれば、 σ_s が低下するので、そのバランスが重要であり、緻密で強固な膜を作ることがポイントである。

3.3.4 分散性

塗料化の際の分散性は極めて重要なファクターであり、表面処理剤の影響、オキシ水酸化鉄合成の際の条件、その他各工程の諸条件が総合的に影響する

ので、最も神経を使う部分である。

4 メタル磁性粉の進歩

オーディオ用メタルテープは世に出てすでに15年を経過しておりますが、当初のオーディオメタル粉と現在使用されているオーディオメタル粉を較べると、かなり改良されているが、システムが同じであるので、基本的な特性は変わりがない。

ビデオ用についても、同じことが云えます。

各システムに対応したメタル磁性粉の進歩を粉のHc、粒径、比表面積(SSA)、の変化でたどってみると、システムの記録密度の向上と共に使用されるメタル粉のHcは上がり、粒径は小さくなっている。すなわち、オーディオ用のHc=1100 Oe、粒径0.5 μm のものが8ミリビデオを中心とした用途のものでは、Hc=1500 Oe、長径0.3 μm になり、更にHi-8では、Hc=1600 Oe、長径0.2 μm 。最近開発されたシステムでは、Hc=1700~1800 Oe、長径0.15 μm 以下へと改良されてきている。

一方、比表面積(SSA)は微粒子化が進むにつれ大きくなるが、最近の粉では、逆に小さくなる傾向がみられる。これは粉の緻密化とか、表面処理方法の工夫等によるものである。

次のシステムに要求されるメタル粉は、Hc=20000e以上、長径0.1 μm 以下であり、その開発が進められている。

文献

- 1) Marvin camras : MAGNETIC RECORDING HANDBOOK, P.1.
- 2) 鈴木新太郎, 木暮宗吉, 守谷好美, 狩野勝 : 日本国特許登録 No.1284806.
- 3) A.A. Van der Giessen : IEEE Trans Magn., MAG-5(1973).
- 4) 飯田修一, 桜井良文, 岩崎俊一, 長嶋富雄, 岩間義郎, 渡辺昭治, 小林寛著 : 硬質磁性材料
- 5) W.H. Meiklejohn : Rev. Mod. Phys., 25 (1953)302.
- 6) F.E. Luborsky, T.O. Paine : J. Appl. Phys., 31(1960)68S.
- 7) R.M. Bozorth : Ferromagnetism. P.441.
- 8) K. Hoselitz : Ferromagnetic properties of Metals and Alloys. P.317.