偏光反射異方性を用いた磁気記録媒体内粒子配向性の評価

Evaluation of the Orientation of Particles in Magnetic Recording Media Using Polarized Light Reflection

三澤 諭・工藤益男・佐藤雄二・増子 徹

山形大学工学部, 山形県米沢市城南 4-3-16

S. Misawa, M. Kudo, Y. Satoh, and T. Masuko

Faculty of Engineering, Yamagata University, Jonan 4-3-16, Yonezawa, Yamagata 992

The orientation of acicular Fe particles in magnetic coating media was investigated by the use of a polarized light reflection technique. The particle volume fraction, ϕ_p , of the magnetic coatings was changed from 30.5 to 53.7 vol%. The reflection ratio was compared with the squareness of the hysteresis for the coatings, measured by VSM, indicating the maximum value when plotted as a function of ϕ_p . The reflection intensity was strongly influenced by the surface roughness of the magnetic coatings. At a value of $\phi_p = 45.1$ vol%, the particles were well dispersed in the media, with the result that the coating surface became very smooth. The orientation of particles in a magnetic paint was also expressed as a function of the angle between the electric vector of the polarized light and the direction of the applied magnetic field. However, the reflection ratio as a function of another volume fraction, ϕ_{PL} , of the magnetic paints decreased with an increase in the apparent viscosity of the magnetic dispersion.

Key words: polarized light reflection, orientation, particle volume fraction, magnetic coatings, magnetic paints, reflection ratio, apparent viscosity

1. はじめに

塗布型磁気記録媒体は、磁性粒子を適当な添加剤とともにバインダー溶液中に分散させて磁性塗料を作製し、これをポリエステルフィルム上に塗布して製造される。磁気記録媒体の高密度化に際しては、塗膜内磁性粒子分散性および配向性を向上させる必要があり、またそれらを正確に評価する技術も重要である。塗膜中の磁性粒子配向性については、振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定される塗膜長手方向の静磁気特性(保磁力、角形比、スイッチング磁界分布)から評価するのが一般的である。

一方、針状磁性粒子を含む磁性塗膜について、メスbauer分光^{1)~3)}や赤外⁴⁾あるいは可視二色性⁵⁾を利用して塗膜内における磁性粒子の配向性を評価した例も報告されている。しかし、塗布型磁気記録媒体を製造する際、磁性粒子配向処理は乾燥する前の流動状態で行われることから、未乾燥段階での粒子配向挙動に多くの興味を持たれるが、これらの方法では未乾燥段階における磁性粒子配向性の評価は困難である。

佐藤ら⁶⁾は可視光を利用した偏光反射法により、塗膜内粒子

配向性を評価することを試みた。これは塗膜にレーザー偏光を照射すると、粒子の配向によって偏光反射強度に異方性が生じることを利用する内容である。この方法は、瞬時にかつ非破壊的な評価が可能であり、平均的粒子配向性を知ることができる。しかし、佐藤らの検討では定性的な評価にとどまっており、詳しい検討はなされていない。

本報告では、上記の偏光反射法を用いた磁気記録媒体内粒子配向性評価をさらに発展させることを目的とし、針状金属鉄微粒子を含む磁性塗膜について粒子体積分率および粒子分散性を変化させて、偏光反射法により粒子配向性の検討を詳細に行った。さらに、この方法を未乾燥状態にある磁性塗料に対して応用を試み、印加磁界中で配向させた塗料にレーザー偏光を照射し、粒子分散性と配向挙動についても考察した。

2. 実験方法

磁性粒子として針状金属鉄微粒子(チッソ(株)製、長軸長: $0.2\mu\text{m}$, 針状比: 9.58, 比表面積: $66.4\text{ m}^2/\text{g}$, 保磁力: 1625 Oe, 飽和磁化: 120.9 emu/g)、バインダー用ポリマーとして塩化ビニル系共重合体(日本ゼオン(株)製、MR-110)を用い、塗料内磁性粒子体積分率(ϕ_{PL})を5水準(3.05~7.32 vol%)に変化させた塗料をそれぞれ定法⁷⁾により作製した。

これらの塗料を石英セル(内径 $10\times 10\times 45\text{ mm}$)中に封入し、供試試料とした。また、作製した塗料を間隙 $25\mu\text{m}$ のナイフエッジ型ハンドアプリケーションナーを用いてガラス板上にコーティングし、これをN-N極を対向させた2.0 kOeの静止磁界中で静置・乾燥させて長手配向塗膜を作製した。

偏光反射異方性測定装置の概略図をFig. 1に示す。光源は半導体レーザー((株)島津製作所製、LDP-10、発振波長: 670 nm, 出力: 3 mW)を用いた。偏光子(グラントムソンプリズム)によって得た直線偏光を試料に対して垂直に照射し、反射光を集光してフォトダイオードで検出した後、反射光強度を直流電圧に換算して求めた。また、試料台は光軸を中心としたXY面内で回転可能である。偏光方向をY方向に固定し、光の偏光方向と長手配向方向(塗布方向)のなす角を θ として、 θ を0 deg. から180 deg. まで変化させた場合の反射光強度を測定した。また塗料試料の場合は、試料台上にN-S極を対向させた永久磁石を設置し、この静止磁界(2.0 kOe)中に試料を置き、試料および磁石を共に回転させて θ を0 deg. から180 deg. ま

Fig. 1 Diagram of polarized light reflection measurement.

で変化させたときの反射光強度を測定した。

塗膜の静磁気特性は、振動試料型磁力計（理研電子（株）製、Model BHV-50N）を用いて、塗布方向（長手配向方向）とVSM印加磁界方向が平行な場合を0 deg.とし、この角度を面内で0 deg.から180 deg.まで変化させて、それぞれの角度で得られたヒステリシスループより角形比とスイッチング磁界分布（SFD）を求めた。SFDは、微分曲線のピークの半値幅を保磁力で除した値として算出した。ただし、反磁界補正は行わなかった。

また、塗膜の光沢度はデジタル変角光沢計（スガ試験機（株）製、UGV-5D）により受光角・入射角をそれぞれ60°として測定した。さらに塗膜表面状態を走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JEOL-5300）を用いて観察した。

塗料の粘度は、自動測定装置（東京計器（株）製、コントローラ Model-E1）を接続したE型粘度計（東京計器（株）製、コーン角1°34′、コーン半径24 mm）により行った。なお、電子恒温循環装置（小松エレクトロニクス（株）製、CTE-22W）で測定温度を25±0.5°Cに保った。

3. 結果および考察

3.1 磁性塗膜の偏光反射異方性

Fig. 2 に $\phi_{PL}=5.53$ vol% の塗料で作製した配向および無配向塗膜について角形比の面内角度依存性を測定した結果を示す。VSM印加磁界方向と塗膜の塗布方向（配向方向）が平行な場合が $\theta=0$ deg.に相当するが、配向塗膜ではこの場合角形比は最大となり、 $\theta=90$ deg.で最小値を示している。このことから、配向塗膜中においては針状粒子の長軸方向が塗布方向に対して平行に配向していることが確認される。一方、無配向塗膜の角形比は配向塗膜のそれと比較すると、 θ 依存性は小さいが同様の傾向を示す。これは塗膜作製の際、アプリケーションに

Fig. 2 Changes in squareness ratio (SQR) for magnetic tapes as a function of the angle between the applied magnetic field and the coating direction. ●: oriented tape; ○: non-oriented tape.

Fig. 3 Changes in reflection intensity for magnetic tapes as a function of the angle between the electric vector of polarized light and the coating direction. ●: oriented tape; ○: non-oriented tape.

よって塗料に与えられるせん断の効果により粒子はわずかに配向し、その影響が角形比の変化に現れているためと考えられる。

Fig. 3 は、Fig. 2 と同じ配向および無配向塗膜について偏光反射法により反射光強度測定を行った結果である。いずれの塗膜においても粒子の配向方向と偏光方向が平行、すなわち $\theta=0$ deg.のときに反射光強度は最大値、90 deg.で最小値をとり、Fig. 2 に示した角形比の θ 依存性と類似した傾向を示した。したがって、偏光反射法により得られる反射光強度変化は、磁性粒子配向性を反映すると考えられ、本方法により磁気記録媒体の粒子配向性評価が可能であると判断される。

この反射光強度の変化は、Fig. 4 に示すモデルによって表すことができる。単一の針状粒子に直線偏光を照射すると、電界 E の方向が粒子長軸に平行の場合は、直交の場合に比べて粒子の誘電率が大きいために電気分極率が大きくなる⁸⁾。この粒子形状による分極率の異方性により、直線偏光の電界 E が針状粒子の反電界係数の小さい長軸方向に平行な場合は分極が大きい

Fig. 4 Schematic model of the polarized light reflection. The electric vector is pointed in the Y direction and magnetic particles oriented the coating direction.

く、反射光強度が大きい。したがって、塗膜中で針状磁性粒子の長軸方向が塗布方向と一致していると仮定した場合、入射光の偏光方向と粒子配向方向が平行なとき (0 deg.) と試料を θ だけ回転させたときでは、その反射光強度に角度依存性が現れ、0 deg. のときの反射光強度の $\cos^2 \theta$ 倍に相対的に減少すると考えられ、 $\theta=90$ deg. のとき最小値を示す。このことから、反射光強度 $I(\theta)$ の θ 依存性は (1) 式によって表すことができる⁴⁾。

$$I(\theta) = I_{90} + \Delta I \cos^2 \theta \quad (1)$$

$$\Delta I = I_0 - I_{90} \quad (2)$$

ここで I_0 , I_{90} はそれぞれ $\theta=0$ deg., 90 deg. のときの反射光強度である。Fig. 3 中の実線は (1) 式による理論曲線であり、この理論値と実験値とは良い一致を示すことから、偏光反射法による反射光強度化は (1) 式で表されることが分かる。また、反射光強度の絶対値は磁性粒子体積分率により変化することから、(1) 式を 90 deg. のときの値である I_{90} で規格化を行い、(3) 式のように変形した。

$$I(\theta)/I_{90} = 1 + \Delta I/I_{90} \cos^2 \theta \quad (3)$$

そこで、塗膜中の粒子体積分率 (ϕ_p) を 5 水準 (30.5~53.7 vol%) に変化させた、分散性の異なる塗膜について反射光強度測定を行い、 I_{90} でそれぞれの角度における測定値を規格化した。Fig. 5 に ϕ_p を変化させた配向塗膜の $I(\theta)/I_{90}$ の角度依存性を示す。伝導性の針状メタル鉄粒子は、粒子の長軸方向と短軸方向で誘電率が異なることから、粒子の配向により光の反射率が変化する⁸⁾。このことから塗膜面の直交二方向へ照射した偏光の反射光量比 (I_0/I_{90}) は、反射光異方性の大きさを表し、塗膜内での磁性粒子配向度を反映する指数と考えることができる。この図より、 ϕ_p を変化させることで I_0/I_{90} の値、つまり異方性の大きさに違いが生じているのが認められる。Fig. 6 に反射光量比 (I_0/I_{90}) を ϕ_p に対してプロットした結果を示す。反射光量比は、 $\phi_p=45.1$ vol% 付近で最大値となった。Fig. 6 に角形比の ϕ_p 依存性も併せて示す。角形比は、磁化履歴曲線における飽

Fig. 5 Changes in $I(\theta)/I_{90}$ for magnetic tapes with various pigment volume fractions of coatings as a function of the angle between the electric vector of polarized light and the coating direction. ●: $\phi_p=30.5$ vol%; □: 38.9; ■: 45.1; △: 49.9; ▲: 53.7.

Fig. 6 Dependence of the reflection ratio (I_0/I_{90}) and squareness ratio (SQR) on the pigment volume fractions of coatings (ϕ_p). Both parameters showed the degree of orientation of particles in the coatings, but I_0/I_{90} decreased lower ϕ_p region.

和磁化 (M_s) と残留磁化 (M_r) の比 (M_r/M_s) で表され、この値が 1 に近いほど塗膜中の粒子配向度は大きいと考えられる。そこで、Fig. 6 において角形比と反射光量比を比較したところ、両者は低 ϕ_p の場合異なる傾向を示すことが分かった。 ϕ_p が高い場合には、塗料中での磁性粒子の数が多くなるため個々の粒子が自由に回転できなくなること、塗料中に含まれる溶媒量が少なく、静止磁界によって粒子が十分に配向する前に乾燥してしまうことから、角形比および反射光量比は ϕ_p に依存して低下すると考えられる。しかし、反射光量比が低 ϕ_p で低下していることについては、粒子配向性以外の何らかの要因が関係していると推察される。偏光反射法において、粒子配向性以外に測定結果に影響を及ぼす因子の一つとして、塗膜表面における反射光の散乱が考えられる。

そこで塗膜の表面性について、SEM 観察および光沢度測定により検討した。Fig. 7 に塗膜表面の SEM 写真を示す。Fig.

(a) $\phi_p = 30.5 \text{ vol.}\%$

(b) $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$

(c) $\phi_p = 53.7 \text{ vol.}\%$

Fig. 7 SEM micrographs of the surfaces of magnetic tapes with various pigment volume fractions of coatings (ϕ_p). (a) $\phi_p = 30.5 \text{ vol.}\%$; (b) $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$; (c) $\phi_p = 53.7 \text{ vol.}\%$.

7(a) に示すように、低 ϕ_p の場合塗膜表面に粒子凝集体が多数存在し、塗膜表面の凹凸が大きい様子が観察される。しかし、Fig. 7(b) に示すように $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$ の塗膜表面は平滑になっている。さらに高 ϕ_p になると塗膜の表面粗れが再び観察されるようになる。Fig. 8 には光沢度 (Gloss) の ϕ_p の依存性を示す。光沢度は塗膜の表面平滑性に起因し、表面が平滑なほど光沢度は大きな値となる。また、塗膜表面性は塗膜中における粒子分散性が影響すると考えられていることから、磁性粒子分散性の尺度の一つとされている SFD の ϕ_p 依存性も Fig. 8 に併せて示した。光沢度の値は、低 ϕ_p および高 ϕ_p で低く、塗膜の表面平滑性が低下していることを示唆しており、 $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$ で最大値を示し、表面が最も平滑であると考えられ、SEM 写真の結果とも対応している。SFD においては、低 ϕ_p および高 ϕ_p のときに SFD はやや大きな値となり、 $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$ 付近で最小値を示した。SFD は、磁性粒子分散性が良好な場合ほど小さな値をとることから、 $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$ 付近で最も分散性が良い状態であることが確認され、光沢度との相関が認められる。

これは、低 ϕ_p の場合塗料作製の段階でせん断力の不足により分散が十分に行われないために粒子凝集体が存在し、塗膜化

Fig. 8 Dependence of the gloss and SFD on the pigment volume fractions of coatings (ϕ_p). These two parameters are mutually correlated, because the particles were well dispersed in the media of $\phi_p = 45.1 \text{ vol.}\%$, with the result that SFD and gloss became minimum and maximum, respectively.

Fig. 9 Changes in reflection intensity for magnetic paints as a function of the angle between the electric vector of polarized light and the applied magnetic field direction. $\bullet$: $\phi_{PL} = 1.63 \text{ vol.}\%$; $\square$: 4.31; $\blacktriangle$: 6.44.

した際にその影響で表面粗れが生じるためと考えられる。一方、高 ϕ_p では、磁性粒子に対するバインダー量が相対的に少なく、バインダーが粒子表面すべてを被覆できなくなるために立体反発力が減少し、その結果粒子は磁氣的吸引力により凝集体を形成することから SFD は大きな値を示し、その結果光沢度は低下すると推察される。

以上のことから、Fig. 6 に示した反射光量比の変化は、磁性粒子配向性に加えて粒子分散性を反映した塗膜の表面平滑性の影響を受けると言える。 ϕ_p の低い領域では、粒子凝集体の存在による表面粗さにより反射光量比は低下する。また高 ϕ_p で見られる反射光量比の低下は、角形比の低下と同様に粒子が十分に配向する前に乾燥することによる配向度の低下に加えて、塗膜の表面粗れによる影響と判断される。したがって、反射光強度には磁性粒子の配向度、表面粗れなどの情報が混在しており、これらの関係は非常に複雑であると考えられる。しかし、

Fig. 10 Changes in $I(\theta)/I_{90}$ for magnetic paints as a function of the angle between the electric vector of polarized light and the direction of the applied magnetic field. ●: $\phi_{PL}=1.63$ vol%; □: 4.31; ▲: 6.44.

粒子分散性の良好な塗膜において、反射光量比により針状粒子の配向度を推定できると思われる。

3.2 磁性塗料の偏光反射異方性

磁性粒子体積分率(ϕ_{PL})を変化させて作製した磁性塗料を石英セル中に封入し、磁界中で反射光強度の偏光方向依存性の測定を行った。その結果を Fig. 9 に示す。塗膜に比べ反射光強度変化は小さいが、配向異方性が明らかに認められる。また反射光強度は、 ϕ_{PL} の増加とともに増加する傾向にある。これは、 ϕ_{PL} の増加により塗料中に充填される粒子数が増加するため、反射光強度が増加したものと考えられる。さらに、この場合の $I(\theta)/I_{90}$ の角度依存性を Fig. 10 に示す。異方性の大きさを表す I_0/I_{90} の値は、 ϕ_{PL} に依存して変化している。そこで、Fig. 11 に反射光量比 (I_0/I_{90}) の ϕ_{PL} 依存性を示す。反射光量比は、 ϕ_{PL} の増加により徐々に減少する傾向を示した。供試試料はセル中にあるために、粒子分散性の違いから生じる表面性の影響は無視できる。したがって、塗料の偏光反射法では粒子配向性のみが議論される。このことから高 ϕ_{PL} での反射光量比の低下は、印加磁界方向への粒子の配向を妨げる力が作用するためと考えられ、これは塗料の見かけ粘度 (η_a) に関係すると予測される。Fig. 11 に η_a の ϕ_{PL} 依存性も併せて示すが、 ϕ_{PL} に依存して η_a は著しく増加している。これは、 ϕ_{PL} の増加により粒子間に作用するファンデルワールス力や磁氣的吸引力などの粒子間相互作用が強くなるためと考えられる。 η_a の増加により、印加磁界中で塗料中の粒子は配向しにくくなるために、高 ϕ_{PL} で反射光量比が低下すると推察される。このことは、Fig. 6 に示した高 ϕ_P 塗膜において反射光量比が低下していることにも一致する。

4. ま と め

磁性塗膜および磁性塗料中の粒子配向性について偏光反射法

Fig. 11 Dependence of reflection ratio (I_0/I_{90}) and apparent viscosity (η_a) of magnetic paints on the pigment volume fractions of paints (ϕ_{PL}). As η_a increased for interaction between magnetic particles, I_0/I_{90} decreased.

により検討を行った。塗膜の場合は、反射光強度に明らかに粒子配向に基づく異方性が得られるものの、塗膜表面性の影響が関与し、粒子分散性の低下に基づく表面粗れにより反射光量比の低下が観察された。このことから、偏光反射法のみでは塗膜内の粒子配向性評価は困難であり、他の方法により粒子分散性および塗膜表面平滑性について確認する必要がある。しかし本方法は、非破壊非接触的な計測が可能であり、塗膜表面性の情報を分離して反射光量比と粒子配向度との定量的な関連を確立することで、塗膜における粒子配向性評価法として非常に有効な手段になりうると考えられる。

また、偏光反射法は塗料においても応用が可能であり、粒子の配向に基づく反射光異方性が観察され、未乾燥状態においても偏光反射法が適用できることが分かった。

文 献

- 1) K. Haneda and A. Morrish: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, 767 (1976).
- 2) S. Kitahata, M. Kisimoto, and M. Amemiya: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3931 (1985).
- 3) K. Sumiya, H. Higashi, S. Kitahata, K. Nakamae, and T. Matsumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 90 (1984).
- 4) R. Suttinger: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 2101 (1990).
- 5) L. Nunnelley and G. G. Fuller: *J. Appl. Phys.*, **63**, 1687 (1988).
- 6) 佐藤雄二, 四釜 繁, 五月女喜俊, 大坪秋雄: 日本応用磁気学会誌, **15**, 105 (1991).
- 7) 工藤益男, 岩倉賢次, 増子 徹: 日本レオロジー学会誌, **22**, 32 (1994).
- 8) 武富 荒, 近角聡信: 磁性流体, p. 179 (日刊工業新聞社, 東京, 1988).

1996年1月19日受理, 1996年3月14日採録