カット=VHD ビデオディスクの破断面 (×18,000)

記録媒体に用いる有機材料

森本和久

Kazuhisa Morimoto, 松下電器産業(株)

1. はじめに

高度情報化社会は企業や家庭の中に入り込もうとしており、「ニューメディア」と総称される情報伝達手段が姿を現わしつつある。ニューメディアは無線系、有線系、パッケージ系に分類され、それぞれの技術動向と将来の市場規模が報告¹⁾されているが、本稿では有機材料とくに関係の深いパッケージ系ニューメディアの代表であるビデオテープ、ビデオディスク、光ディスクについて有機材料とのかかわり合いを解説し将来の動向を展望したい。

昭和 59 年の磁気テープ日本生産量予測は録音テープが面積で $400 \times 10^6 \text{ m}^2$ 、長さ $105 \times 10^6 \text{ km}$ 、録画テープが面積 $1,020 \times 10^6 \text{ m}^2$ 、長さ $80.6 \times 10^6 \text{ km}$ である。両者を合わせると長さでは $185.6 \times 10^6 \text{ km}$ となり太陽と地球間の距離の 1.26 倍、面積では $1,420 \text{ km}^2$ で琵琶湖の面積の 2.1 倍となる。表 1 に 2 時間用ビデオテープの規格とその千倍の数値を示した。すなわち、246 km (大阪-豊川間) の 12.65 m 幅 (4 車線) の高速道路を考えた時、その道路の幅変動が 4 mm 以下、幅精度が $\pm 10 \text{ mm}$ 以下、凹凸の様子が 0.1 mm 以下というみごとな道路になる。この精度をもつテープが

表 1 寸法精度の比較

	VTR テープ	千 倍 値
長 さ	246 m (2 h)	246 km
幅	12.65 mm	12.65 m
幅精度	$\pm 10 \mu\text{m}$	$\pm 10 \text{ mm}$
幅変動	4 μm 以下	4 mm 以下
表面粗度	0.1 μm	0.1 mm

地球-太陽間の 1.26 倍の長さ、琵琶湖の 2.1 倍の面積で 1 年間に製造されていることは驚異である。これは製造工程上の技術開発はもちろんであるが、材料とくに有機材料の開発に負うところが多いと考える。

またビデオディスク (VHD 方式) では、直径 26 cm のディスク盤に径約 $1 \mu\text{m}$ 、深さ $0.3 \mu\text{m}$ の穴が 250 億個形成されている。これはちょうど超 LSI の配線と同程度である。ディスク材料として塩化ビニル樹脂とカーボンの複合材料を用い、プレス機で、26 cm の直径のディスクに 250 億個の穴を欠陥なしで作る、その表面をダイヤモンド針で接触圧 200 kg cm^{-2} 、周速 40 km h^{-1} で数時間けずり続けて傷のつかないものを作る。これも新材料開発の成果であると考えられる。

この二例は機械的寸法についての要求レベルであるが、このほかに熱的、電気的、耐温湿度などへの要求も多い。

2. ビデオテープ

ビデオテープは製造法から塗布型と蒸着型に分けられる。蒸着型はベース材にコバルト系磁性体を蒸着したものである。塗布型はベース材に酸化鉄系または鉄系磁性体を分散した塗料を塗布・乾燥して製造される。ベース材にはポリエチレンテレフタレート (PET) が用いられる。塗膜の有機成分としてはたとえばポリ

森本和久 松下電器産業(株) 中央研究所 (570 守口市八雲中町 3-15) 主幹研究員・工博
昭和 28 年大阪大学工学部応用化学科卒、30 年同大学院工学部応用化学科修士課程終了、34 年松下電器産業入社、無線研究所を経て 58 年より現職。専門は機能性有機電子材料。著書に「高分子半導体」講談社 (1977 年)。51 年日本化学会化学技術賞受賞<趣味>スポーツ

図1 PET フィルムの熱収縮率と F-5 値の関係

ウレタン系バインダー、分散剤、潤滑剤、可塑剤、硬化剤が含まれる。

2-1. ベース材

ベース材に PET が用いられる理由は破断強度、耐湿性、耐溶剤性に優れ、耐熱性、コストが比較的優位にあることによる。PET フィルムは引っ張り強度特性から製膜時に等方二軸延伸されたバランスタイプと、一軸に重点的に延伸されたテンソライズタイプに分けられる。後者は縦 (MD) と横 (TD) に引っ張り強度の異方性があり、熱収縮も大きいという欠点がある。図1は PET フィルムを 100°C、30 分熱処理したときの MD の熱収縮率と、熱処理前の MD 5% 伸びの応力 (F-5 値) の関係を示すものである。テンソライズの程度が強まると熱収縮率、F-5 値ともに比例して大きくなる。この結果テンソライズベースを使ったビデオテープは、スキューひずみが大きくなりやすいという欠点がある。

ベース材表面の平滑性は重要な物性である。この平滑性はテープの電磁変換特性と、ビデオデッキでの走行性に多大の影響を与える。PET は走行性対策から微粉末の無機顔料を少量含有しており、表面に微少突起を無数に形成させている。最近のビデオ用 PET フィルムは電磁変換特性を向上させるためにますます平滑になり、その結果テープの摩擦係数は上がる傾向にある。

2-2. ビデオテープの表面物性

ビデオテープの磁性面は金属ロールと弾性ロールを交互に組み合わせたカレンダーロール機による表面処理によって仕上げられる。表面仕上げされたのちロール状に巻き取られ、バインダー硬化のための処理に移る。このときベース裏面と磁性面が接触するため、ベース裏面の形状転写を磁性面がうける。図2²⁾において、(a) は PET の裏面で表面粗度は $R_{rms}=0.05\mu\text{m}$ であり、(b) はカレンダー処理された磁性面で表面粗度は $R_{rms}=0.015\mu\text{m}$ である。カレンダー処理後に硬化工程に移ると、2-1. に述べた PET フィルムの熱収縮が起こる。しかも磁性膜は硬化反応中であり柔らかい。この結果、磁性面と隣接している PET 面の突起が磁性面に写って、逆に粗化されるという裏写り現象が走る。図2の (c) は硬化後の磁性面の粗さで、この裏写り現象をよく示している。ベース面の粗さを $0.015\mu\text{m}$ 以下にすればこのような問題は解決されるが、ビデオデッキでの走行性が悪くなり問題となる。したがって PET 面突起の形状、数、分布、材質に工夫されるとともに、常温硬化型バインダー、電子線硬化型バインダーの開発が行なわれている。さらに PET 裏面にバックコートを行なって裏写りと走行性を改良することも行なわれている。

2-3. ポリウレタン系バインダー

ビデオテープはオーディオテープに比べて、テープとヘッドの相対速度が大きいので、耐久性の点で厳しい条件下にある。このためにバインダーとして熱可塑性樹脂は使用に耐えず、耐摩耗性に優れた熱硬化性ウ

図2 ベースフィルム突起の裏写り現象

図3 ビデオディスク（VHD）の再生原理

図4 ゴム質成分添加と物性値の関係

レタン樹脂が使用される。

バインダーに要求される特性は、微粉末の γ -酸化鉄または鉄粉を分散し均一に塗布できるための塗布物性³⁾と、塗布・乾燥後に形成された磁性膜の耐摩耗性、柔軟性、非粘着性、耐熱性、平滑性およびベース材との接着性などの塗膜物性の二つである。この目的に合うものとしてポリウレタン-塩ビ酢ビ系、ポリウレタン-ニトロセルロース系が最適とされ、ポリイソシアネ酸エステル硬化剤による熱硬化が用いられている。

最近、電子線硬化によって硬化時間短縮と 2-2. で述べた裏写りを改良するための磁性膜物性向上を目的とした研究⁴⁾があり、今後の動向が注目されている。これに用いられる材料はアクリルウレタン、アリルウレタンである。

2-4. 分散剤、潤滑剤、可塑剤

磁性粉を分散させるための分散剤の代表としてレシンが知られている。潤滑剤として高級脂肪酸、シリコン油などを添加するとテープの摩擦抵抗が下り走

行性が改良される。また高級脂肪酸は潤滑効果の他にバインダーの橋かけ反応を促進して、磁性膜の強度と耐溶剤性を向上させる効果⁵⁾もある。可塑剤は磁性膜に適当な柔軟性を与えるために用いられる。

3. ビデオディスク

ビデオディスクの方式⁶⁾として光学式⁷⁾と静電容量式⁸⁾があるが後者について述べる。静電容量式はさらに機械的案内溝のないもの（VHD）と案内溝のあるもの（CED）があるが、再生原理はほぼ同じである。音声、映像信号が凹凸状で記録された導電性樹脂からできたディスクの表面を、電極をもった再生針でトレースしてディスクと電極間の静電容量変化を電気信号として取り出す方式である。磁気記録のように記録・再生ができず再生専用であるが、時間当たりの面記録密度が VTR（VHS 方式）と比べると 38 倍と高い。図3に VHD 方式の再生原理を示す。

3-1. VHD ビデオディスク材料

ディスク材料は塩化ビニル樹脂、導電性カーボンと種々の添加剤から成るが、表2のような性質が要求される。

3-2. ディスク材料の構成と役割

3-2-1. 導電性カーボン

カーボンブラックのうちファーネス法で製造されたものを樹脂と混練すると導電体となる。カーボンブラックの1次粒子の径は約 200 Å であるがネックレス状の構造（ストラクチャ）を作り、0.6 g cm⁻³ のつめ率で 0.07 Ω cm⁻¹ の比抵抗を示す。樹脂への分散性の良いこと、樹脂の分散を促進しないこと、有害な異物を含まないこと⁹⁾が必要である。

表2 ディスク材料に要求される性能

	要 求 項 目
1	スタンプの凹凸信号を忠実に再現するプレス性
2	低抵抗、好ましくは 50 Ω 以下
3	異物（金属、金属酸化物、吸湿性塩類、樹脂分解物）のないこと
4	プレス時にスタンプを傷つけたり汚さないこと
5	高温多湿条件のテストに耐えること
6	再生針摩耗の少ないこと、針による傷つきの少ないこと

図5 ダイヤモンド針の摩耗進行曲線

3-2-2. 塩化ビニル樹脂

カーボンとともにディスクの主たる構成材料となり機械的強度、熱的安定性の維持向上と密接な関係にある。塩化ビニル樹脂の化学組成（共重合組成）によって耐熱性、安定性、強度、耐摩耗性などが変わる¹⁰⁾。図4に示すように塩素化ポリエチレンのようなゴム質樹脂との併用によって、その物性がコントロールできる。すなわち、ゴム質成分の増加とともにディスクの表面硬度、柔軟温度は低下するが、プレス性（ビット形成性）と針寿命は向上する。3-3. に述べるようにディスク材料組成によって針寿命が大幅に変化することは興味深い。

3-3. ディスクによるダイヤモンド針の摩耗¹¹⁾

円板回転試験機を用い、ディスクを 900 rpm で回転しディスク中央部（スベリ速度は 8 m s^{-1} 程度）において、100 mg 荷重で同一トラック上で 30 分間摩擦してのち、近傍の新しいトラックで再び 30 分間摩擦するようにして 30 分毎にトラックを更新して摩擦を続行して、10 時間毎に摩擦面対角線寸法を測定する。結果を図5に示す。図5に見られるように摩耗率が大きい初期摩耗が明瞭である。これはダイヤモンド針の加工における摩擦面に加工ひずみが残留した加工変質層が形成されることによるのかも知れない。塩化ビニル樹脂複合材によるダイヤモンドの摩耗は摩擦熱による微視的炭化、微視的な疲れ破壊、凝着のい

れが主原因であるかは明らかでない。写真1にディスクの処女面と摩擦テスト後の電子顕微鏡写真を示す。

4. 光ディスク

光ディスクと総称されるものを分類すると次のようになる。

光ディスクではレーザによる記録・再生¹²⁾が行なわれるので、基板材料としてガラス、アクリル樹脂 (PMMA)、ポリ炭酸エステル (PC) などの透明材料が用いられる¹³⁾。

4-1. アクリル樹脂

PMMA はプラスチックのなかで最も透明性が良く傷がつき難い。熱変形温度は $104 \sim 105^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点は $68 \sim 99^\circ\text{C}$ である。また比較的低温で溶融し、溶融粘度も小さいので光ディスクのビットや案内溝の微細成形が容易である。しかし吸水率が $0.3 \sim 0.4\%$ と高いので吸湿によって膨潤して 0.4% の寸法変化を起こす。そのためディスクが反り、信号の読み取りが

(a) 処女面

(b) 摩擦テスト後

写真1 VHD ビデオディスク（市販品でないテストディスク）の表面写真（ $\times 3,000$ ）

できなくなるので片面記録盤の裏面に、記録していない同じ PMMA 盤を張り合わせて使用する。PMMA の改良や保護コートによって吸湿を防ぎ、反りをなくして単板で使用できることが要求されている。また PMMA 盤中の不純物やゲルが光記録・再生のエラーレートと直接関係するので原材料からの取り扱いに細心の注意が要求されている。

4-2. ポリ炭酸エステル¹⁴⁾

吸水率 (0.15%), 吸湿寸法変化率 (0.04%) が小さい透明なプラスチックとしてポリ炭酸エステル (PC) が注目されている。熱変形温度は 130~140°C, ガラス転移点は 150°C である。また吸湿による反りが少ない。欠点は PMMA に比べて傷が付きやすく、溶融粘度が高いので、成形時の分子配向や残留ひずみによって復屈折を起こしやすい。改良策として溶融粘度を下げて射出成形条件を制御することが試みられている。

4-3. その他の樹脂

PMMA や PC 以外の透明樹脂として塩化ビニル樹脂やポリスチレンが試みられたことがある。塩化ビニル樹脂は熱変形温度が 54~74°C と低いうえに不純物が多い。とくに塩素イオンが反射膜としてのアルミニウム蒸着膜の腐食を起こす。ポリスチレンは成形後に干渉縞が出やすく耐熱性、衝撃強度の点で劣る。

以上のような要求特性を満足し、かつコストの安い基板材料としてのプラスチック材料の出現が期待されている。

5. お わ り に

記録媒体に用いられるいろいろな有機材料について、

例をあげて要求される材料特性と記録媒体特性との関係を述べた。はじめに述べたように、1 μ m 以下の寸法レベルでの材料特性には従来にない考え方が要求されており、実際に満足されつつある。さらに高度な材料品質が与えられることが、より高密度の記録媒体を実現できる途であると思われる。

文 献

- 1) 三菱総合研究所研究調査報告書：画像・記憶革命 (昭和 58 年 2 月)
- 2) 川又 肇, 菰田英明, 萩原 一, 森本和久：電子通信学会資料 MR 81-36, 23, (1982)
- 3) 端山文忠：高分子, **30**, 761 (1981)
- 4) W.H. Brown, R.E. Ansel, L. Laskin, S. Schmid: Symposium on Magnetic Media Manufacturing Methods, May (1983)
- 5) 古山静夫, 畠中秀夫, 川又 肇, 森本和久, 菰田英明：日本化学会第 47 春季年会, 1L 13 (1983)
- 6) 岩村総一：放送技術, 359 (昭 55)
- 7) 金丸 齊：放送技術, 374 (昭 55)
- 8) 金城寿雄：放送技術, 367 (昭 55)
- 9) 榎 芳雄, 森本和久：公開特許公報昭 57-176549
- 10) 畠中秀夫, 大熊昭弘, 森本和久：公開特許公報昭 57-189359
- 11) 田中久一郎, 山本 始, 森本和久：日本潤滑学会九州大会, B-13, (昭和 58 年 10 月)
- 12) 野村龍男：光学技術コンタクト, **21**, No. 12, 28 (1983); 日経エレクトロニクス, 1984, 3, 12, p. 159
- 13) 日経エレクトロニクス, 1982, 6, 7, p. 133
- 14) 竹島幹夫, 船越宣博：高分子論文集, **41**, 125 (1984)

若手研究会の活動

●第 8 回高分子錯体若手懇談会

主題＝高分子錯体の光化学および電気化学

7 月 26 日から 3 日間三重県の伊勢志摩ロッジで、大学関係者を中心に 45 名の参加者を得て開催された。

今回は、白井汪芳氏 (信大織), 横山正明氏 (阪大工) を講師として迎えた。白井氏は「高機能高分子金属錯体の合成と電子機能材料への応用」と題する講演で金属フタロシアニンポリマー誘導体を中心に、アモルファス電子伝導体、ガスセンサー、燃料電池電極などについて、その機構や実用面への応用を含め多岐にわたって述べられた。横山氏は「高分子における光伝導とその応用」と題し光伝導における光物理諸過程をポリビニルカルバゾールを中心として説明され、高分子の場を使って低分子を配列する分子錯体などの興味ある分子設計や Cu・TCNQ 電荷移動錯体による光メ

モリー機能の発現について述べられた。話題提供として上山憲一氏 (阪大理) は「金属酵素およびタンパクのペプチドモデル錯体の酸化還元挙動」、大坂武男氏 (農工大工) は「高分子修飾電極」、伊藤恵啓氏 (信大織) は「両親媒性高分子電解質を反応場とする光増感電子移動反応」、金子正夫氏 (理研) は「高分子錯体膜電池」について、それぞれ興味深い発表をされた。院生を中心としたポスターセッションでは時間いっぱい質疑応答が行なわれた。

発表が終った後は海水浴や釣りをしたり、夜のひとときは酒を酌みかわしながら語り合い、得るところの多い 3 日間であった。(7.26~28)

(信州大学繊維学部) 伊藤 弘