

磁気テープ材料と表面科学

角谷賢二・山本芳典・宮本 明*・乾 智行*

日立マクセル(株)京都研究所
〒618 京都府乙訓郡大山崎町小泉 1
* 京都大学工学部石油化学科
〒606 京都市左京区吉田本町

(1991 年 3 月 4 日 受理)

Materials of Magnetic Tape and Surface Science

Kenji SUMIYA, Yoshinori YAMAMOTO,
Akira MIYAMOTO* and Tomoyuki INUI*

Kyoto Research Laboratory, Hitachi Maxell, Ltd.
1-Koizumi Oyamazaki Otokuni, Kyoto 618

* Department of Hydrocarbon Chemistry,
Faculty of Engineering Kyoto University
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received March 4, 1991)

磁気テープ材料として用いられているメタル磁性体は、高密度記録に適しているため 8 mm ビデオテープ、DAT テープおよびハイビジョン用磁気テープなどに今後多く使用される。しかしその反面、酸化による磁化の劣化の問題がある。本報ではメタル磁性体の表面酸化、長期保存の問題ならびにコンピューターシミュレーションによる表面構造解析について解説する。

1. 緒 言

磁気テープ材料における表面の問題は、多岐にわたっている。ここでは、最近話題になっている磁気記録媒体用のメタル磁性体の表面酸化について述べる。

メタル磁性体は、酸化鉄磁性体に比べて大きい保磁力と飽和磁化を有するため、8 mm ビデオテープや DAT テープなどの高い記録密度が要求される磁気記録媒体に使用されている¹⁻³⁾。また、1990 年に実現したハイビジョン放送の本格的な開始に伴い、一層の高密度記録が要求され、メタル磁性体の重要性はさらに高まることが予想される¹⁾。メタル磁性体は、これまで主にオーディオテープやビデオテープに使用されてきたが、高密度記録が可能であるという特長を生かして、今後はコンピューターのデータストレージ用としても多く使用されるだろう。メタル磁性体を、このような記録媒体に使用するうえでの大きな課題のひとつは酸化に対する信頼性の確保である。特にメタル磁性体の酸化に伴う磁化の低下⁴⁻⁸⁾

あるいは形態の変化^{7,9)}は、画質の低下、音質の低下あるいはエラーレートの増大などの記録媒体の劣化を引き起こすため重要な問題となる。

本報告では、耐酸化性に着目して、メタルテープを高温高湿下および各種の腐食性ガス雰囲気下に保持したときの磁気特性の安定性について説明する。また、最近コンピューターシミュレーションにより解析したメタル磁性体の表面構造¹⁰⁾についても解説する。

2. 高温高湿下での耐酸化性

メタル磁性体が実用化されたのは、1979 年のオーディオテープへの応用が最初であった。その当時からメタル磁性体の酸化による記録の劣化が問題にされており、多くの改良案が提出されている。この劣化は長時間かけて進行するもので、劣化を短期間で予測することはたいへん難しい問題であった。メタル磁性体の酸化には、温度と湿度が重要な因子となる。堀水¹⁰⁾は、メタル磁性体の酸化過程を各温度で追跡し、その活性化エネルギーは、67.0~68.2 kJ/mol という結果を得ている。また著者ら⁴⁾は、劣化の長期予測のために高温高湿下での加速試験が適すると考え、以前よりこの試験を行ってきた。

Fig. 1 にメタルテープを 25°C/60%RH および 60°C/90%RH の雰囲気中に保持したときの飽和磁束密度の変化の一例を示す。図から 60°C/90%RH の雰囲気中で 1 週間保持することは、常温常湿に相当する 25°C/60%RH の雰囲気下に約 4 年間放置することに等しいことがわかる。この加速係数を基本に考えれば、2 週間で 8 年、3 週間で 12 年、4 週間で 16 年ということになる。この結果をもとに、加速試験の雰囲気は 60°C/90%RH とし、各種のテープについてこの雰囲気に保持したときの飽和磁束密度の変化を調べた。テープとしては、メタルテープのほかに CrO₂ および γ -Fe₂O₃ を用いたテープについても比較のために測定した。Fig. 2 にこの加速試験の結果を示す。 γ -Fe₂O₃ を用いたテープの飽和磁束密度

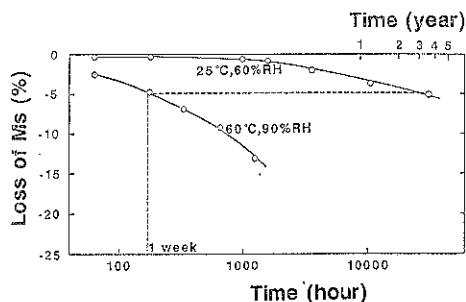


Fig. 1 Change in magnetization of metal particulate medium.

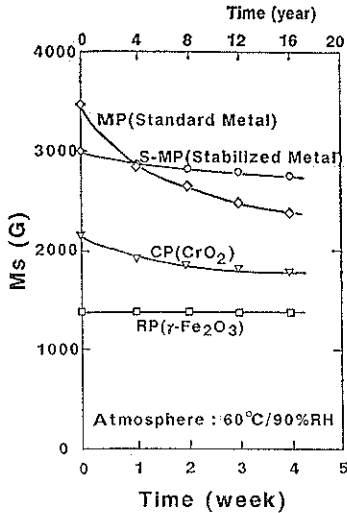


Fig. 2 Change in magnetization of tapes using $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 , standard metal particles and stabilized metal particles when these tapes are stored in the atmosphere of 60°C/90% RH.

は4週間保持してもまったく変化しない。すなわち、長年使用しても記録されたものは磁気的には変化しないことを示している。 CrO_2 を用いたテープの飽和磁束密度は保持時間とともに減少し、4週間保持後で約16%低下した。これは、 CrO_2 の酸化還元反応が起り、価数が増加したものである。安定化処理をしていないメタルテープは、保持時間とともに飽和磁束密度が著しく低下し、4週間保持後で約20%減少する。一方安定化処理度合の大きい磁性体を用いたメタルテープは、4週間保持しても飽和磁束密度は約6%低下するだけで、きわめて良好な耐酸化性を示す。このように、メタルテープを使ううえでメタル磁性体の表面処理は非常に重要な技術となる。

Fig. 3 に上記の安定化処理を施したメタル磁性体の構造モデルを示す。これは、メタル磁性体の最外層をセラミック化合物（日立マクセル名称：ハイブリッドセラミックアーマー）でコーティングし、さらにその内層に厚さが均一で緻密な酸化鉄層を作るというものである。

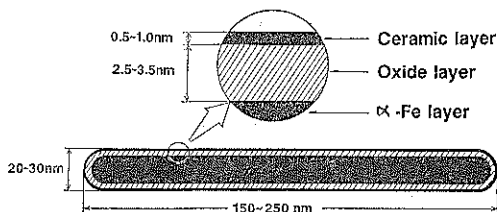


Fig. 3 Structure of a stabilized metal.

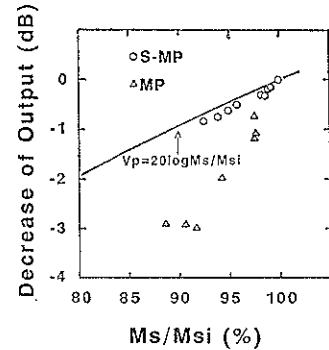


Fig. 4 Relation between magnetization and output after the tapes using standard metal (MP) and stabilized metal particles (S-MP) are stored in 60°C/90%RH for various periods.

このような表面処理により酸化に対してきわめて安定になる。

つぎに、保存に対する電気特性の変化について説明する。Fig. 4 に耐酸化性の異なる2種類のメタルテープを60°C/90%RHの雰囲気に適当な時間保持した後に測定した飽和磁束密度と、記録波長: $0.76 \mu\text{m}$ における再生出力との関係を調べた結果を示す。図中実線は、再生出力 V_p が、 $V_p = 20 \log M_s/M_{si}$ で与えられると仮定して計算した結果を示す。ここで M_s は、60°C/90%RHの雰囲気に適当な時間保持した後のテープの飽和磁束密度を、 M_{si} は飽和磁束密度の初期値を示す。耐酸化性の悪いメタルテープの出力は、計算値に比べて明らかに低い値を示す。このことは、このメタルテープでは磁性層の内部よりも表層付近に存在する磁性体の酸化が顕著であることを示している。一方、耐酸化性の良いメタルテープの測定値は、計算値とよく一致する。このことは、このテープにおいては、磁性体の酸化が磁性層中でほぼ均一に進行していることを示しており、このようなテープが良いテープといえる。

3. 腐食性ガス雰囲気下での耐食性

メタルテープの劣化を考えると、高温高湿だけでなく、腐食性ガス雰囲気下での変化についても考慮する必要がある。最近、この加速試験には、パテルクラスIIの試験が目目されてきた。Table 1 にパテルクラスI、IIおよびIIIの雰囲気を示す。Abbott ら^{12,13)}あるいはSpeliotis ら¹⁴⁾によると、電気部品、磁気テープなどの加速試験には、このクラスIIの試験が適しているとしている。そこで腐食性ガス雰囲気中での安定性を調べるために、パテルクラスIIに準拠した雰囲気にテープを保持したときの磁気特性の変化を調べた例を紹介する。この雰囲気の一週間は米国の大都市の標準的なオフィスで

Table 1 Definition of flowing mixed gas environments by composition¹²⁾.

Battelle test class	I	II	III
Cl ₂ (ppb)	—	10	20
NO ₂ (ppb)	—	200	200
H ₂ S (ppb)	—	10	100
R. H (%)	—	70	75
Temp (°C)	—	30	30

Table 2 Change of magnetic properties of tapes using γ -Fe₂O₃, CrO₂, MP (standard metal) and S-MP (stabilized metal) when the tapes stored in pollutants gas environment.

Sample	Ms (%)	Mr (%)	Hc (%)	Mr/Ms (%)
γ -Fe ₂ O ₃ Tape	-0.5	-0.3	-0.2	-0.2
CrO ₂ Tape	-1.5	-0.9	-0.7	+0.5
MP Tape	-1.4	-1.2	+0.1	+0.2
S-MP Tape	-0.6	-0.5	-0.1	+0.1

Condition: 7 Days at 30°C and 70% RH, Plus 10 ppb of Cl₂ and H₂S and 200 ppb of NO₂.

の4年間に相当するといわれている。

Table 2 に、前述の各種テープをバテルクラス II の雰囲気下に 1 週間保持した後に測定した飽和磁束密度 (M_s)、残留磁束密度 (M_r)、保磁力 (H_c) および角型 (M_r/M_s) の変化を示す。いずれのテープにおいても変化量は初期値に対して 1.5% 以内であり、実用上ほとんど問題のないレベルであると考えられる。通常磁気テープは、オフィス内、恒温恒湿のコンピューター室あるいは家庭の書斎などに保管されるため、特殊な使い方をしない限り、腐食性ガスによる腐食の問題は少ないと考えられる。

4. 表面酸化のコンピューターシミュレーション

酸化物表面の構造および機能の視覚化におけるコンピューターグラフィックスの有用性が多く確認されつつある^{11,15)}。ここでは、メタル磁性体の表面構造をコンピューターグラフィックスにより解析した例を示す。解析した界面は、Fig. 3 のモデルにおいて内核の α -Fe 層とその上の均一で緻密な酸化鉄層の界面である。なおここで、 α -Fe と Fe₃O₄ の結晶構造は立方晶である。Fig. 5 は α -Fe 結晶 (100) 面と Fe₃O₄ (100) 面の接合界面のコンピューターグラフィック像である。これらの図より、 α -Fe (100) 面上の Fe 原子に Fe₃O₄ (100) 面の Fe イオ

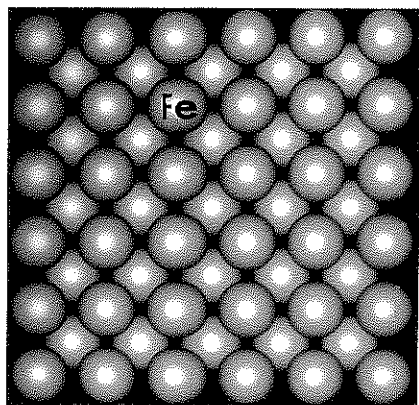
ンあるいは酸素イオンがよく適合していることがわかる。さらに、この図から、Fe-O の 1 原子層では Fe 表面を完全には被覆できないが、うまく酸化層をつくれば、2 原子層程度の厚さがあれば Fe を完全に保護できることが理解できる。すなわち、このことから、表面酸化層がメタル磁性体の耐酸化性にきわめて有効であることがわかる。

5. おわりに

磁気記録媒体におけるメタルテープは、高密度記録の実現とともに実用レベルで断然脚光を浴びるようになってきた。その例を述べると、このメタルテープは、オーディオメタルテープ、8mm ビデオテープから今まさに D2、 β -CAM SP、ハイビジョンデジタル VTR 用 1 インチメタルテープなどの業務用ビデオ、DAT ストリーマなどのバックアップ用コンピューターテープに大きく展開されつつある。今後、小型カメラの普及、ハイビジョン放送の実現などのメタルテープの活躍する領域はますます拡大される。その意味で、本報告で取り上げた耐酸化性の問題はきわめて重要になり、メタル磁性体の信頼性確保のため表面科学的アプローチがますます重要になってくると考えられる。

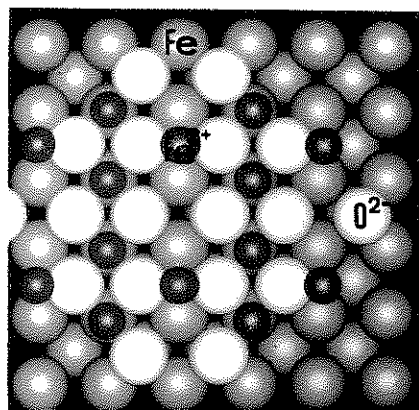
文 献

- 1) 端山文忠: 放送技術 **43**, 75 (1990).
- 2) 端山文忠, 角谷賢二: 先端加工 **9**, 25 (1990).
- 3) 古川幸彦, 市村 操: Nikkei Electronics, **11** 月 27 日号 (487), 221 (1989).
- 4) Y. Yamamoto, K. Sumiya, A. Miyake, M. Kishimoto and T. Taniguchi: IEEE Trans. Magn. **MAG-26**, 2089 (1990).
- 5) K. Tagawa, M. Matsunaga, K. Ohshima, M. Hiramatsu, T. Ishibashi and J. Mikami: IEEE Trans. Magn. **MAG-22**, 729 (1986).
- 6) T. D. Lee, S. Hu and N. Madulid: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**, 2880 (1987).
- 7) M. Kishimoto, S. Kitahata and M. Amemiya: IEEE Trans. Magn. **MAG-22**, 732 (1986).
- 8) S. Kitahata, M. Kishimoto and M. Amemiya: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**, 2818 (1987).
- 9) T. Sueyoshi: J. Mater. Sci. **22**, 860 (1987).
- 10) 堀水ルミ子, 井上 均, 松山 蔵, 勝本正之: 日本化学会第 59 春季大会, 552 (1990).
- 11) 乾 智行, 宮本 明 (分担執筆): 新材料開発とコンピューターケミストリー, 化学工学日報社, p. 128 (1989).
- 12) W. H. Abbott: Corrosion. **83**, 234 (1983).
- 13) W. H. Abbott: Br. Corros. J. **24**, 153 (1989).
- 14) D. E. Spiliotis: IEEE Trans. Magn. **MAG-26**, 124 (1990).
- 15) 宮本 明, 乾 智行: 表面科学, **11**, 46 (1990).

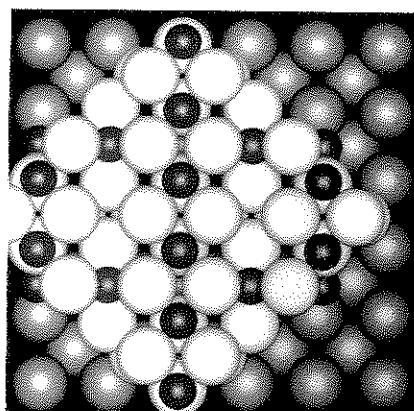


Fe : large yellow sphere
radius of 1.2 Å
Fe³⁺ or Fe²⁺ : small red sphere
radius of 0.79 Å
O²⁻ : large white sphere
radius of 1.26 Å

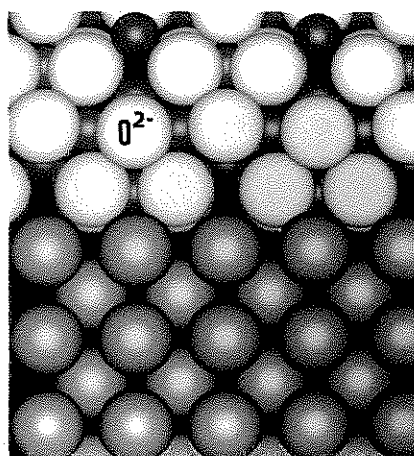
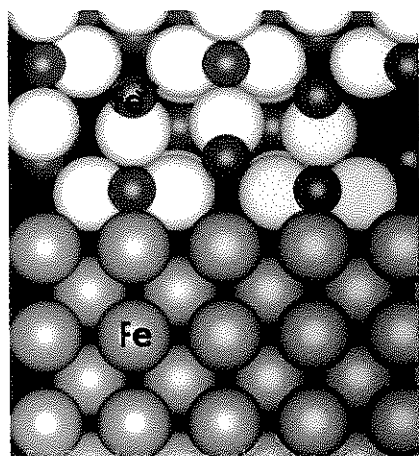
(1) (100) plane of α -Fe



(2) monolayer of Fe_3O_4 on the (100) plane of α -Fe.



(3) double layer of Fe_3O_4 on the (100) plane of α -Fe.



} Fe_3O_4
}
} α -Fe

(4) crystallographic fit of the (100) plane of Fe_3O_4 with the (100) plane of α -Fe.

Fig. 5 Computer graphic picture of α -Fe and Fe_3O_4 .