

高密度記録のニーズにこたえる 酸化鉄磁性材

コンピュータのデータやオーディオ、ビデオなどの記録方式は、磁気を利用したものと光を利用したものに大別される。代表的な磁気記録メディアとしては、黒や茶色をしたカセットテープやビデオテープが古くから知られている。この色は磁性塗料の色。表面に付けられたわずか2～3 μm の磁性材の層がメディアの性能の鍵となる。そしてこの酸化鉄磁性材の多くが酸化鉄でできている。

磁気記録メディアの始まりは鋼線

鉄を使った磁気記録は、1898年にデンマークのポールセンが開発した「テレグラホン」という磁気録音機に始まる。「テレグラホン」は、真鍮製のドラムの周囲に切り込まれた溝に鋼線を渦巻き状に巻き、この周辺を回転するように電磁石ヘッドを取り付けたもの。録音時は、マイクロホンの電流で電磁石に磁気を起こし、連続的に鋼線を磁化する。再生時はこの鋼線に受話器を接続して磁気を音声に換える、というものであった。

この後、1930年代になるとドイツのフロイマーにより、はじめて塗布型磁気テープが開発された。この時使用された磁性材は、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ （カルボニル鉄）の熱分解で得られる直径3～5 μm の鉄粉だった。これは1935年のラジオ博覧会（ドイツ・ベルリン）に出品され多くの注目を集めた。1936年、鉄粉に変わる磁性材として、フェライト系材料の Fe_3O_4 （マグネタイト）の性能が確認され、これ以後、磁性材の主流はフェライト系酸化鉄となった。

フェライトとは、磁性を持つ鉄系複合酸化物の総称であり、アンテナコアや電磁石の芯、さらにVTRなどの磁気ヘッドなどにも使用されている。

このころの磁性材粉体は、すべて球状か立方状だった。当時の磁性材の保磁力は、結晶そのものの磁気特性によるもので、せいぜい1800e（エルステッド）にすぎなかった。1947年、カムラスが初めて針状体の磁性材を開発した。これにより磁性材の性能は飛躍的に高まり、保磁力は2300e程度にまで高まった。

江戸時代から始まった日本の酸化鉄

日本で酸化鉄の工業生産が始まったのは、1707年、江戸時代初期の「弁柄」にまでさかのぼる。その当時、「弁柄」は建築物に塗る赤い顔料や防腐剤、漆器の顔料などに使われ、古来は中国からわざわざ輸入していた高価な材料であったことが知られている。当時の生産地であった吹屋（岡山県・成羽町）では、中国山地で採掘される銅鉍石からこの弁柄を精製していたという。

明治時代以降、近代産業が発達すると酸化鉄の使われ方も変化し、船の赤色の防錆塗料や、研磨剤、レーダー吸収材などとして利用された。

第二次大戦後、海外から遅ればせながらも、日本国内で磁性材としての酸化鉄の研究が徐々に始まった。1950年、東通工（現在のソニー）から日本初の磁気テープが発売された。このベースフィルムはクラフト紙にマグネタイト粉体を塗布したものだったが、この後、磁性材はマグヘマイトが主流となり、またベースフィルム材も、紙からビニルシート、さらにアセテートフィルムへと変化していった。

ちなみに当時のベースフィルム厚さは約50 μm 、テープレコーダは7インチ、5インチリールのものが主だったという。現在の平均的な厚さ12または18 μm のカセットテープと見比べると、およそ50年間の技術の進歩を改めて実感できる。

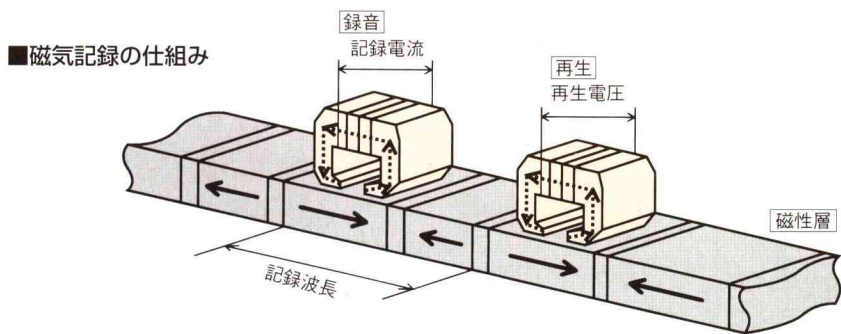
このように磁気記録メディアの歴史は、海外でも日本でもオーディオから始まり、その技術がビデオテープやフロッピーディスク、磁気カードなどに利用されるようになった。



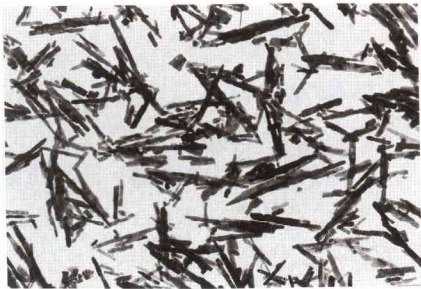
現在もある日本の酸化鉄のルーツは、江戸時代の「弁柄」という顔料



日本初の磁気録音テープ
(1950年発売)



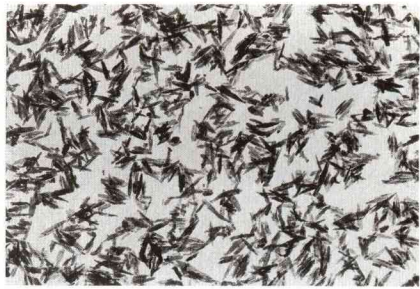
■酸化鉄のTEM像



SSA 20m²/g



SSA 30m²/g



SSA 50m²/g

50mm

ゲーテが見つけたゲーサイト

それでは酸化鉄磁性材は、どのようにして製造されているだろうか。

現在、国産の酸化鉄の原料の多くは、酸化チタンや銅板の製造工程で廃液として排出される硫酸鉄溶液である。硫酸鉄溶液に苛性ソーダなどのアルカリを加えると、硫酸は塩類として除去でき酸化鉄だけが沈殿する。この方法を「湿式製法」と呼ぶ。以前は硫酸鉄に熱を加えて酸化鉄を作っていたが、排煙中に硫酸分が混じるという問題があった。「湿式製法」を開発したのは、日本の酸化鉄の大手メーカーの戸田工業(株)で、この方法は硫酸分を排出しないだけでなく、反応時間も数時間で従来法に比べ速いという特徴があるという。

湿式製法によって得られるのが、ゲーサイトと呼ばれる α -FeOOHである。ゲーサイトの名は、ドイツの文豪ゲーテがこの物質を鉱石の中から発見したことに由来する。これが酸化鉄磁性材を作るための、いわば出発点となる材料だが、これはまだ非磁性材である。ゲーサイトに加熱脱水処理を施すと、次にヘマタイト(α -Fe₂O₃)ができ、これを水素で還元してマグネタイト(Fe₃O₄)ができ、ここではじめて磁性を持つ酸化鉄が誕生する。このマグネタイトにさらに処理を施すこと

により、目的や用途に合った各種の磁性材ができあがる。

現在、磁気記録に用いられている酸化鉄の代表的なものとしては、マグヘマイト(おもにオーディオテープ用)、コバルト被着型マグネタイト(オーディオ、ビデオ用)などがある。

粉体の形状が磁気特性を左右する

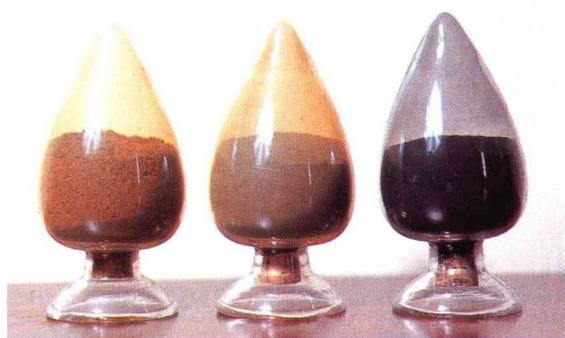
磁気記録メディアの特性は磁性材の材質だけでは決まらない。磁気記録メディアは、磁性材とバインダーを有機溶剤で混合して作った磁性塗料をベースフィルム上に塗布したもので、個々の材料だけでなく、それらを用いた粉体成形技術や、配合、塗布、表面処理などの工程との兼ね合いが重要となる。

たとえば形状。酸化鉄の粉体には針状、球状、立方状、紡錘状、平板状などがあるが、この中でも針状が最も保磁力が高い。

「たとえば、棒磁石のように一個の粉体の片端がS極、もう一方の片端がN極ならば、細長い形状の方がS、Nの磁気を打ち消しにくい。それでは、細長ければよいかというと、塗料にした時にバインダーとのなじみが悪くなるなど、塗りにくくなる。実際のベースフィルムの上にはテープの長手方向に平行に磁性材が並んでおり、これを均一に塗布する必要があるま

■鉄系酸化物の種類

タイプ		色	磁気特性	粒子形状	大きさ
α -FeO(OH)	ゲーサイト	黄	非磁性	針状  球状  サイコロ状  紡錘状  平板状 	0.03~1 μ m
α -Fe ₂ O ₃	ヘマタイト	赤~紫	非磁性		
γ -Fe ₂ O ₃	マグヘマイト	赤褐色	磁性		
Fe ₃ O ₄	マグネタイト	黒	磁性		
β -FeO(OH)	アカゲタイト	にぶいオレンジ	非磁性		
γ -FeO(OH)	レピッドクロサイト	にぶい黄土色	非磁性		



左からガンマーマグヘマイト、
コバルト被着ガンマーマグヘマイト、
コバルト被着マグネタイト



戸田工業(株) 創造本部・永井規道氏

す」(戸田工業(株) 創造本部・永井氏)

こうしてできた磁性材の形状を評価する基準としてSSA(比表面積)があるが、一般にビデオテープなどに使われる磁性材は、SSA30m²/g程度である。

また粉体は、小さく、しかも形をそろえることによってバインダと均一に混じりやすくなり、塗布もしやすくなる。

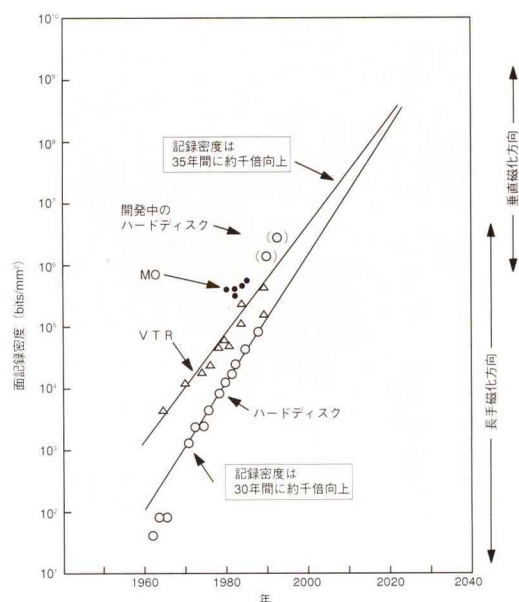
さらに保磁力を高めるために、粒体の表面にコバルトを被着させる技術がある。これは磁性材をコバルト水溶液に浸漬し、表面をコバルト層で覆うものであり、現在では、一般のオーディオ、ビデオテープにとどまらず、放送局などで使われる業務用のベータカムテープやコンピュータデータ記録のバックアップテープなどにも用いられている。

1mm²あたり1Gb記録に到達するか

情報記録の高密度化のニーズが日に日に高まり、磁気記録材にもこれに対応する新技术が求められている。

最も顕著なのが、アナログからデジタルへの移行である。磁気記録メディアはアナログ、デジタルのどちらにも対応できるが、デジタル化による高密度記録に対応するためには、磁性材をさらに微細化、高品質化を図ることが不可欠となる。デジタル化に対応するテープ方式の一つが、デュアルコート(二層)構造である。これは、ベースフィルムの上に非磁性の酸化鉄のベースコート層(厚さ2~3μm程度)と磁性材層(厚さ0.1~0.2μm程度)を同時に塗布する方法。これは、表面の磁性材が直接ベースフィルムに塗布しにくい性質を持っているため、ベースフィルムとの間に密着性のよい非磁性酸化鉄層を作ることである。また、これによってベースフィルム自体の耐久性が高まり、高速走行する際の摩耗に強く、長寿命化が図れるメリットも生まれる。

磁性材自体の動向としては、メタル粉の普及が挙げられる。



磁気記録のトレンドと可能性
講演会資料「記録メディアの現状と将来」(1993.3) 日本記録メディア工業会(中村慶久)より

メタル粉は微粒子メタル粉の表面にきわめて薄い酸化物層を被覆したもので、本格的に登場したのは1985年の8ミリビデオからであった。この時は録画、再生を行うハード本体もメタルテープに合わせたものが開発され、ベータ方式やVHS方式の約5倍の記録密度を達成している。この後、メタル粉を応用したメディアとしてはDAT、デジタルVTR、ハイビジョンVTR、コンピュータ用テープ、フロッピーディスクなどがある。

また磁性層の形成の方法でも、塗布型から蒸着による薄膜を利用するものも登場している。蒸着テープでは、磁性材は斜め蒸着としている。この方法は、ハードディスクや光ディスクの製造方法とも通じ、さらなる高密度化に対応するものと位置付けられる。今後、さらにVTRのデジタル化が図られると、蒸着方式の採用、同時にテープの平滑性向上が進むと思われる。またフロッピーディスクの高密度化に対応するものとして、垂直配向性のあるバリウムフェライトや針状磁性体(長手方向磁化)などの開発が進んでいる。

このように飛躍的に記録密度が高まると、将来的にはどこまで行き着くのだろうか。

東北大学の中村研究室では、磁気記録シミュレータを用いて、記録メカニズムの点から磁気記録密度の将来を展望している。これによれば、磁性体の磁気特性向上、垂直磁化方式による高密度化、などを進めることにより、現在の千倍の1mm²あたり1Gbの超高記録密度に達するのはおおむね2025年ごろになると推測されている。

まさにとどまることを知らない磁気記録密度の進化。それをバックアップする大きな役割を、材料を初めとするミクロの技術が担っているのである。

参考文献:「記録媒体の需要動向調査報告書」(社)日本記録メディア工業会
[取材協力:戸田工業(株)]