

極薄層塗布型デジタル磁気記録メディアの 生産技術開発

柴田 徳夫* , 高橋 伸輔** , 都丸 美喜男* ,
鈴木 章弘** , 佐藤 恒彦***

Production Technology Development for Digital Magnetic Recording Media with Ultra Thin Coated Layers

Norio SHIBATA*, Shinsuke TAKAHASHI**, Mikio TOMARU*,
Akihiro SUZUKI**, and Tsunehiko SATO***

Abstract

Advantages of magnetic recording are high reliability, high volumetric density, high transfer rate, and cost efficiency. Based on these advantages, magnetic recording media are widely used for public, broadcasting, and business uses. Recently the market of digital data recording media including those for high capacity digital data storage and digital video system is growing rapidly. Under such a trend, recording device manufacturers pressed the demands of not only higher media performance but also improved productivity to media manufacturers. For this reason, high volumetric density digital magnetic recording media of coating type, which are advantageous to the aforementioned requests, had to be developed.

To satisfy those requests, production technology development for digital magnetic recording media with ultra thin coated layers and thin base film became essential. As the key to achieve this, a technology of making an ultra thin magnetic layer, using advantages of double-layer structure, has been developed and stepped up to mass production.

The magnetic properties of the media prepared through this technology are almost the same as those of metal evaporated media. Excellent runnability and durability were obtained by lubricant preservation and an equilibrium within the two coated layers.

Since this technology is coating type suitable for high speed, large width, and continuous production, desirable levels of productivity and cost required to high volumetric density digital magnetic media have been achieved.

The products of digital recording media released to the market through this technology include data storage tape (DLT, LTO, DDS), high capacity floppy disk (ZIP), and broadcasting video tape (DVC-PRO). These products are in use worldwide.

1. 概要

磁気記録の特長は、高信頼性、高体積記録密度、高転送速度、高コスト効率、である。この特長により、民生用・放送用・業務用として広く使われ、近年、デジタルデータ記録メディアとして急速に市場が拡大してきている。特に、大容量デジタルデータストレージ



Photo 1

本誌投稿論文（受理2002年10月4日）

* 富士写真フイルム(株)生産技術部

〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

** Production Engineering & Development Division

Fuji Photo Film Co., Ltd.

Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

** 富士写真フイルム(株)小田原工場 記録メディア生産部

〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

** Recording Media Products Manufacturing Department
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

*** 蘇州富士フイルム映像機器有限公司

中国江蘇省蘇州市新区長江路138号

*** Fujifilm Imaging Systems (Suzhou) Co., Ltd.

Chang Jiang Road, New District, Suzhou, Jiangsu, China

システム、デジタルビデオシステムなどの需要が拡大し、ハードメーカーからはメディアの高性能化とともに、経済性・量産性面の対応が要求され、これらに有利である塗布型による高体積密度デジタル磁気記録メディアの開発・量産が必至となった。

これらの要求に対しては、薄手ベース・薄層化・高記録密度化が条件の極薄層塗布型デジタル磁気記録メディアの生産技術開発が必須となる。この目的達成のキー技術として、塗布型2層構造の特長を活かした高精度磁性層極薄層化技術を開発し、製品化を達成した。本技術による磁気記録メディアの磁気特性は、蒸着型レベルであり、2層構造による潤滑剤の保有・平衡効果により、優れた走行性・高耐久性を実現することができた。さらに本技術は、高速・広幅・連続生産に適した塗布型であり、高体積密度デジタル磁気記録メディアに要求される生産性・コスト・量産を実現することができた。本技術により市場導入されたデジタル記録商品としては、データストレージテープのDLT, LTO, DDS, 高容量フロッピーディスクのZIP, 放送用デジタルビデオテープのDVC-PROなどが挙げられ、国内外で幅広く使用されている。

2. ATOMM型メディアの特長

磁気テープ、フロッピーディスクは、その製法によって塗布型と蒸着型に大別される。塗布型メディアは、磁性粒子を含む各種素材を有機溶剤に分散混合した塗布液をプラスチック製のベースフィルムに塗布し、乾燥・硬化させることによって製品となる。Fig. 1には最も一般的な塗布型磁性層単層テープの層構成を示す。磁性層は一般に、磁性粒子、結合剤(バインダー)、潤滑剤・研磨剤などの添加剤から成り、密着の機能を有する下塗り層を介してベースフィルムの上に形成される。ベースフィルムの反磁性層側には、一般的にバック層が形成されている場合が多く、この層は主として磁気テープが記録再生装置内を走行する際の走行安定性を確保するために必要とされる。

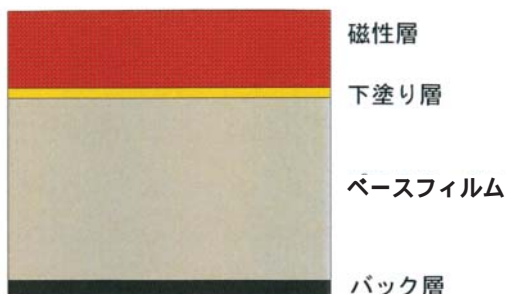


Fig. 1 Structure of a conventional mono-layered, coating type magnetic tape.

Fig. 2には蒸着型テープの層構成を示す。蒸着型テープの磁性層としてはコバルト系がよく用いられており、磁性層は磁性素材を真空中で加熱蒸発させることによってベースフィルム上に直接形成される。結合剤を

含まないこと、磁性層が磁性素材の蒸着による堆積成長によって微細な斜めの柱状構造をもつことが塗布型テープと異なる特徴である。近年の蒸着型テープには、磁気ヘッドとの摺動特性を改善するために、保護層としてダイヤモンドライクカーボン層が採用されてきている。塗布型テープと同様に、反磁性層側にはバック層が形成されている。

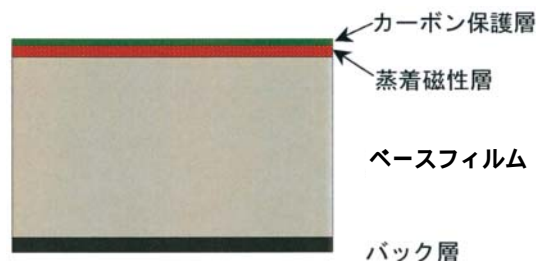


Fig. 2 Structure of a typical metal evaporated type magnetic tape.

Fig. 3には本研究により実用化した極薄層塗布型デジタル磁気記録メディア(通称、ATOMM型メディア)の層構成を示す。ATOMM型メディアは、上層が極薄層磁性層、下層が非磁性層からなる2層型であり、上層を極薄層化することで高密度デジタル記録適性を向上させた。

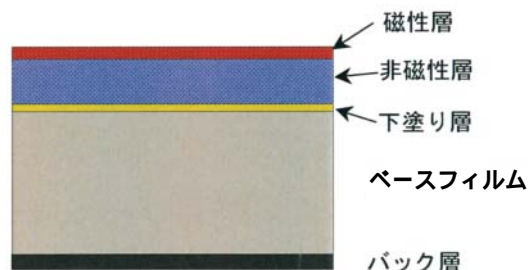


Fig. 3 Structure of the ATOMM type magnetic tape.

磁性層厚みを極薄層化することで自己減磁損失*が低減され、短波長領域での出力が向上し、オーバーライト適性が確保されることが立証されている。近年のATOMM型メディアにおいて、磁性層は0.1~0.2 μm程度まで薄層化されており、高度に厚みが均一化、無欠陥化されている。また、ベースフィルムの厚みも、テープの薄手化に伴って数μm以下のレベルに到達してきているとともに、磁性層表面を平滑にするためにベースフィルム自体の表面も平滑化することが必要となってきた。ベースフィルムの薄手化に伴って、機械的な強度確保が必須となっているため、フィルム素材としては従来一般的に用いられていたPETに代わって、剛性の高いPEN、アラミドが採用されつつある。

1988年に、8mmビデオテープの高画質タイプであるHi8テープにおいて蒸着型テープが登場して以来、高密度磁気テープは蒸着型に移行していくと予想されたが、このATOMM型テープの製品化によって、塗布型テープによる高密度化の可能性が大きいことが立証された。

注) * 自己減磁損失

デジタル高密度記録には、高域特性(短波長領域)

が優れていることが必要である。磁性体の磁極は、その外部だけでなく内部にも磁界を作る。内部磁界は、相互に打ち消し合って互いの磁力を弱める。これが自己減磁損失である。この現象は、高域特性領域で強く、磁性層厚が厚いほど強くなり、層厚が薄いほど影響は弱くなって高域特性は良化する。従来の塗布型は層厚が厚いため、影響は大であり、優れた高域特性を得るには磁性層極薄層化が必須となる。

3. ATOMM 型メディアの生産技術

3.1 要素技術

(1) 配向技術

塗布型磁気記録メディアにおいては、磁性層を塗布した後、乾燥・硬化させる前に外部磁場を印加することで磁性粒子の配列を制御する、いわゆる配向処理が必要である。当初は、先行技術として、極薄層単層塗布での配向を試みたが、極薄層化による塗布量減のため、きわめて短時間に塗布層が乾燥・硬化し、粘度上昇を生ずるため、配向不良となり、必要とする配向度が得られなかった。ATOMM型メディアにおいて、下層非磁性層と極薄層磁性層を同時塗布・延伸することによって、塗布量増による乾燥遅延を行い、必要とする磁性粒子の高度配向を実現することができた。

(2) 塗布・延伸技術

単層のみの塗布では、必要とする均一で平滑な極薄層塗布を実現することは困難であった。このため、配向技術で下層として非磁性層を必要とすることから、独自に開発したDWTダイ(Double-Layered Web Tensioned Die)塗布方式による同時重層塗布技術に着目し、上層をできるだけ薄い磁性層、下層を塗付け状態を保持するための非磁性層とし、同時に2層を重ねて延伸することによって、明確な層状態を保持した、均一で平滑な極薄層磁性層が得られる可能性を確認した。DWTダイ塗布方式の基本装置図をFig. 4に示した。Fig. 4の通り、上層液、下層液の供給用スリット出口部を分離し、お互いの干渉をなるべく少なくする構成を基本とした。

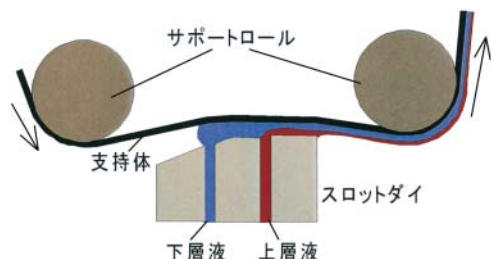


Fig. 4 Configuration and arrangement of the DWT Die.

DWTダイ塗布方式には、ベースフィルムをサポートするバックアップロールが存在せず、ベースフィルムはそれ自体のテンション、剛性とダイ先端への曲げによって安定に保持される。DWTダイ塗布方式はベースフィ

ルムの弾性を活用した塗布方式であり、その基本メカニズムは次のようになる。

粘性流体の流れが流体力学的な圧力を発生させる。

流体力学的な圧力が弾性体(ベースフィルム)を変形させる。

弾性体の変形によって流体力学的な圧力に抗する反力が発生する。

弾性体の変形による弾性力と流体力学的な圧力のバランスによって流れの場が決まる。

このメカニズムはELAST-HYDRO DYNAMICSと呼ばれており、このメカニズムをさまざまな塗布に応用することができる。DWTダイ塗布方式においては、ダイ先端部における液膜の厚みが塗布量の増減に伴うベースフィルムの位置変化によってフレキシブルに増減する。このため、DWTダイ塗布方式はコンベンショナルなバックアップロール付きダイ塗布方式と比べ、塗布量についての安定域が広い、上下層ともに薄層性と薄層塗布時の厚み均一性に優れる、塗布点への異物侵入による塗布層へのダメージが少ない、などの基本的な特長を有することを確認した。

DWTダイ塗布においては、主に3種類の塗布限界を規定する現象が存在する。これらをFig. 5に示す。空気同伴は、下層側にベースフィルムが同伴する空気が侵入する現象であり、一定条件で塗布量を少なくしていくとこの現象が発生する。

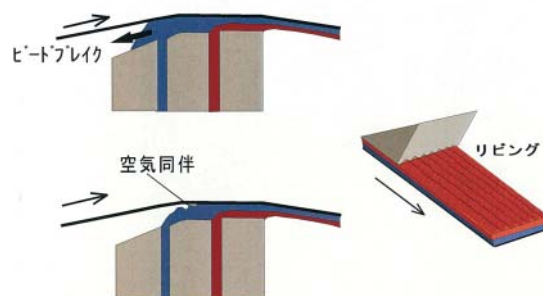


Fig. 5 Coating window in DWT Die.

ビードブレイクは、塗布液の上流側自由表面が上流側ダイ先端部で安定に保持されなくなる現象であり、空気同伴とは逆に一定条件で塗布量を増加させていくとこの現象が発生する。すなわち、空気同伴は塗布量下限、ビードブレイクは塗布量上限である。したがって、生産適性などの観点から規定される塗布条件において、商品性能から要求される塗布厚みを安定に確保するためには、要求塗布厚みを適正なマージンをもって塗布量上下限の間で塗布する必要がある。下層はベースフィルムが同伴する空気の影響を受けるが、上層液は下層によってその塗布点で同伴空気が完全に排除されているため、

上層は下層に比べて薄層化しやすいことがこのDWTダイ塗布方式の特長である。しかしながら、上層塗布液がダイ先端を離れるダイ下流端の気/液/固界面における不安定現象として、リビングと称する等ピッチのズジが発生することがある。上層の塗布量下限を規定する現象のひとつはこのリビングであり、一般的には上層の薄層化に伴ってこの現象が発生しやすくなる。

これらの塗布量限界を支配する要因としては、塗布液の物性(レオロジカルな特性, 表面張力), ベースフィルム条件(テンション, 走行速度, 曲げ剛性), ダイ形態, の三つがある。所望の条件下で, 商品性能から要求される極薄層同時塗布・延伸を実現するためには, 塗布・延伸のメカニズム解明と多様な操作要因の最適化が必要である。これまでに実験的に確認した, 主な操作要因の下層, 上層の塗布量限界に対する影響を定性的にTable 1 ~ 3に示した。

Table 1 Influence of Primary Operating Factors on the Lower Coating Limit of the Lower Layer.

主な操作要因	下層下限塗布量への影響
塗布液粘度	増加
ベースフィルムテンション	減少
ベースフィルム走行速度	増加
ベースフィルム曲げ剛性	減少
ダイ形態	コントロール可能

Table 2 Influence of Primary Operating Factors on the Upper Coating Limit of the Lower Layer.

主な操作要因	下層上限塗布量への影響
塗布液粘度	増加
ベースフィルムテンション	減少
ベースフィルム走行速度	増加
ベースフィルム曲げ剛性	減少
ダイ形態	コントロール可能

Table 3 Influence of Primary Operating Factors on the Lower Coating Limit of the Upper Layer.

主な操作要因	上層下限塗布量への影響
塗布液粘度	コントロール可能
ベースフィルムテンション	減少
ベースフィルム走行速度	増加
ベースフィルム曲げ剛性	減少
ダイ形態	コントロール可能

このうち, ダイ形態は最も重要な塗布量限界のコントロール要因であるが, 一方で, ダイ形態には多様な選択肢があるため, ミネソタ大学と共同で独自に開発したコンピューターシミュレーション手法を, 実験と併用してダイ形態最適化の効率化を図った。第1ステップとして, ニュートン流体のナビエーストークス理論, 弾性体(ベースフィルム)のシェル理論を組み合わせることで単層塗布の系をモデル化し, ガラーキン有限要素法によるダイ

先端部流れの数値解析手法を確立した。第2ステップとして, この手法を2層同時塗布・延伸のシミュレーションに発展させるとともに, 非ニュートン流体理論も導入し, より現実の系に近い数値解析を可能とした。その後さらに, このシミュレーション手法を安定性解析にも発展させた。

シミュレーションによるダイ先端部流れの計算例をFig. 6 ~ 8に示す。シミュレーションの妥当性については, さまざまな観点から検証を行い, ほぼ現実の現象に合致していることを確認した。

Fig. 6にはベースフィルムの剛性が流れの場に及ぼす影響を示した。ベースフィルムの剛性の違いによって, 流線に沿っての圧力勾配が顕著に変化し, 結果として上流側自由表面の位置, 形態が変わることがわかる。したがって, テープに比べて厚いベースフィルムを用いるフロッピーディスクにDWTダイ塗布方式を適用する場合には, ダイ形態などの最適塗布条件がテープと大きく異なることが数値解析結果からも想定される。

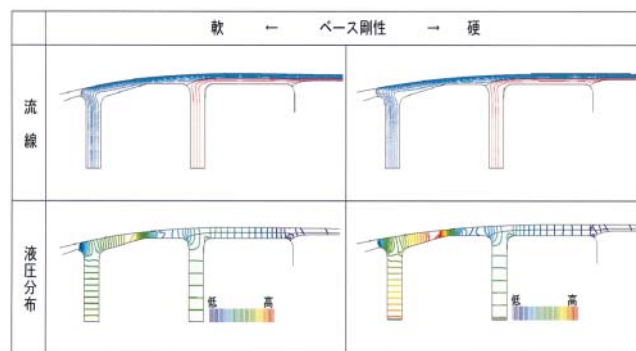


Fig. 6 Result of computational simulation: influence of base film flexural rigidity on the flow field.

Fig. 7にはエッジ部をもつ中間ダイにおいて, エッジ部角度が流れの場に及ぼす影響を示した。Fig. 7からは, 中間ダイ先端部角度の違いによって, 流線に沿っての圧力分布と上流側自由表面の形状が変化することがわかる。すなわち, 中間ダイ先端形状も塗布量の上下限を左右する重要な操作要因のひとつであることが確認される。

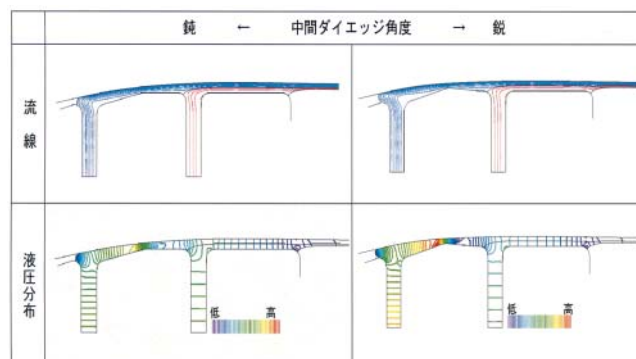


Fig. 7 Result of computational simulation: influence of intermediate die edge angle on the flow field.

Fig. 8には上層液供給量の流れの場への影響を示した。Fig. 8に示すように、上層液供給量の変化に応じて下流側自由表面の形態や、ダイ表面で保持される位置が変化しており、この解析結果によって上層のリビング発生に対する考察が可能となった。また、Fig. 8からは、上層液供給量が下層側の流れの場にも微妙な影響を及ぼすことがわかった。

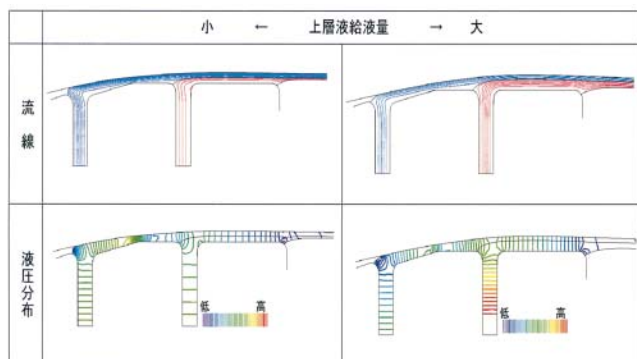


Fig. 8 Result of computational simulation: influence of the upper layer liquid supply amount on the flow field.

このように、コンピューターシミュレーションを最大限に活用し、塗布・延伸のメカニズムを検証しつつ実験計画にも反映させることで、下層サポートによる上層延伸技術の高度化を図り、安定極薄層化条件を確立した。

極薄層磁性層を安定に塗布・延伸するためには、上層の極薄層磁性層と非磁性下層の粘度を低下させる必要がある。一方、ATOMM型メディアの記録再生特性向上のためには、極薄層磁性層と非磁性下層が互いに混合することなく層状態を維持することが必須であり、このためには、塗布・延伸完了後、乾燥・硬化するまでの2層塗布層の粘度をなるべく高くすることが好ましい。すなわち、上下層塗布液は、高せん断速度域で低粘度、低せん断速度域で高粘度となる擬塑性粘度特性を有することが望まれる。磁性層塗布液は磁性粒子の磁気的な引力に起因してこの粘度特性を満足するが、非磁性下層液にも類似の粘度特性をもたせる必要があった。このために、非磁性下層液にはカーボン粒子を含有させることで磁性層に近い擬塑性を発現させ、2層の界面を平滑化した。また、極薄層磁性層を安定に形成するためには、上下層塗布液の粘度を適正な値とする必要があり、各塗布液の組成によって粘度調整を行った。

ATOMM型メディアにおける磁性粒子としてはメタル磁性粒子を用いてきたが、高記録密度化に伴って磁性粒子の微粒子化、高磁気エネルギー化が著しく進展した。これらと磁性層極薄層化に伴う磁性層塗布液供給量減によって、磁性粒子の凝集が顕著となったが、磁性層組成や磁性体分散法の改良に加えて、ダイ内部の磁性層塗布液の循環流量を増量することによる送液システム内高せん断速度化と、ダイ先端部における高せん断速度付与によってこの問題を解決した。

これらの極薄層塗布・延伸技術、塗布液物性の調整技術、超微粒メタル磁性粒子の凝集対策技術によって、2層界面と表面が平滑な0.1～0.5 μm の極薄層磁性層を実現した。なお、従来塗布法による単層磁気記録層の層厚は1～5 μm 程度である。本技術によるATOMM型メディアの電子顕微鏡断面写真例をFig. 9に示す。

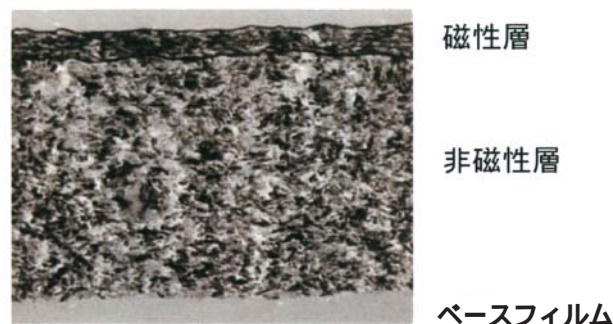


Fig. 9 TEM cross sectional view of an ATOMM type medium.

(3) 塗布装置技術

高記録密度化に伴って塗膜表面の平滑化が必須となったが、DWTダイの材料として超硬質金属を採用し、ダイ表面の超平滑加工技術とダイエッジシャープネス向上技術を確立して、この課題を解決した。また、ベースフィルムの幅方向、長手方向の極薄層磁性層厚み分布の均一化に対しては、ダイブロックの真直度・設定精度の向上、ダイ内部流動条件・構造の最適化による幅方向塗布液吐出量分布の均一化、および塗布液送液システムの高精度化を行い、要求される厚み精度を達成した。

(4) 潤滑技術

生産技術上、必要な2層構造に着目し、下層の非磁性体と添加物の選択により、充分な量の潤滑剤量を保有するとともに、適切な平衡量関係を保持することができ、優れた走行性・高耐久性を実現することができた。これにより、特に高耐久性を必要とする大容量フロッピーディスクの製品化も可能とした。

3.2 製品化技術

磁性層を極薄層化すると磁力が低下するが、この対策としては磁性体の超微粒子化および非磁性体との最適化を図った。本技術による極薄層磁気記録メディアの磁気特性は、蒸着型レベルであり、3.1の(4)潤滑技術により、優れた走行性・高耐久性を実現することができた。また、量産移行段階では、ベースフィルムのクリーン化や塗布液の異物除去による塗布層欠陥の低減技術と、極薄層磁性層の高効率厚み測定技術を実用化した。

4. 競合技術に対する優位性

磁気記録メディアの生産型式は、塗布型と真空蒸着型に大別される。塗布型によるデジタル高密度記録メディア生産の大部分は、現状、本技術によるものである。薄層化による乾燥課題をEB法(エレクトロンビームによる

樹脂硬化)により対策し、逐次重層による生産を行っているメーカーもあるが、EB硬化樹脂を使用すること、生産性・コストなどの点から製品の種類・生産量は限定されている。

真空蒸着型によるメディアは極薄層であり、低域特性は劣るが高域特性に優れる。蒸着型メディアとしてソニー(株)が初めて製品化した民生用Hi8ビデオテープの技術内容は蒸着型の基本形であり、磁気特性は斜方蒸着、走行性・耐久性は酸素ガス導入・ベース表面処理・潤滑剤の実用化により確保された。高負荷を要するメディアとしての蒸着型の課題は、走行性・耐久性であり、松下電器(株)が実用化したダイヤモンド状炭素保護膜によってこの特性が向上し、民生用デジタルビデオテープとして十分な生産実績結果を有している。しかしながら、生産においては、蒸着型は蒸着速度・バッチプロセス(ロールごとの真空ブレークが必要)・処理工程などの制約があり、また、磁性材料の利用効率が15%程度と低いため、広幅・高速・連続生産が可能で磁性記録材料をほぼすべて利用できる塗布型は、コスト・生産性・資源有効利用の面で有利である。したがって、蒸着型の今後のさらなる展開分野は、小型・小面積製品と推定する。さらに、今後の高密度化に対しては、ヘッド/記録メディア表面間のスペーシングロス低減が必須であり、保護膜が不要な塗布型は蒸着型に比べてこの点で有利となる。

さらに、塗布型テープは磁氣的に孤立した磁性粒子から成り、蒸着テープで問題となる交換相互作用を持たない。結合剤を含むので適度な可撓性を有し、また、テープのヘッドにおける摺動特性を維持するための潤滑剤を層内に含むことができるので、トライボロジー上の利点もある。今後も、磁気特性や磁性層表面の平滑性の向上などによってさらなる高密度記録の実現が期待できる。

5. 環境面への寄与

本技術による面記録密度の向上と磁性層の極薄層化・ベースフィルム薄手化・非磁性下層薄層化によって、従来テープの2倍以上の体積記録密度を達成し、テープカセットの小型化を実現するとともに、磁性粒子使用量を大幅に低減することができた。これらにより、製品および生産工程の省資源・省エネに大きく寄与している。さらに、本技術は、従来の塗布型製造設備を大幅に活用するものであり、新設を必要とする真空蒸着型に比べて資源活用の点からもきわめて効果的である。

6. 経済的および技術的波及効果

コンピューター分野の拡大やネットワーク化の進展、映像の高画質デジタル化により、データストレージシステムやデジタルビデオ記録システムの需要は増加し、高体積記録密度・有利な価格のデジタル記録メディアが要求されたが、本技術による極薄層塗布型デジタル磁気記録メディアは、最も適切にこれらの要求に応えるものとして量産され、コンピューターデータ管理・保管の合

理化やデジタル画像の高画質記録に大きく寄与している。さらに、従来の塗布型製造設備を大幅に活用できるATOMM型メディアは、新設を必要とする真空蒸着型に比べ、経済性の点からもきわめて有利である。

本技術の中で開発したダイ塗布技術は、多層化が可能な高速薄層化技術として汎用性があり、機能性材料をベースフィルムに形成する多くの製品、半製品に適用することができる。また、本技術の実用化を通じて独自に開発した、弾性体としてのベースフィルム存在下での2層塗布液流動コンピューターシミュレーション手法は、非ニュートン流体や安定性解析にも発展させており、さまざまな塗布方式の解析に応用できるとともに、学術的にも大きな意味があるものと考えている。

7. 商品化の実績

平成4年までにATOMM型メディアの基本生産技術を確立し、その後、磁性層薄層均一化、高記録密度化を進展させてきた。平成7年からは本格的な量産・多品種展開に移行し、本技術によって市場導入された商品としては、データストレージテープのDLT、LTO、DDS、高容量フロッピーディスクのZIP、放送用デジタルビデオテープのDVC-PROなどが挙げられ、国内外で幅広く使われている。

8. おわりに

本技術により、塗布型磁気記録メディアによるさらなる高密度化・低ビットコスト化の可能性が実証され、当社はこの技術を大きく発展させた「ナノキュービック技術」により、ブロードバンド時代にふさわしい次世代メディアの実用化を目指している。

なお、本技術はH13年4月に財団法人新技術開発事業団(市村財団)より第33回市村産業賞、H14年3月に社団法人化学工学会よりH13年度化学工学会技術賞を授与された。

参考文献

- 1) Shibata, N.; Takahashi, S.; Sato, T.; Chikamasa, H.; Komatsu, K. Simultaneous Video Tape Dual-Layer Coating Technology. AICHE International Symposium, 1994.
- 2) Tomaru, M.; Scriven, L. E. A Theoretical Study of Two-Layer Web-Tensioned Slot Coating. AICHE International Symposium, 1998.
- 3) 柴田徳夫. 磁気テープ塗布技術. 化学工学会関東支部「最近のコーティング技術」, 1998.
- 4) 都丸美喜男. 支持体加圧型2層スロットコーティング理論解析. 化学工学会秋季大会, 1999.
- 5) 柴田徳夫, 都丸美喜男, 柏木朗, 稲波博男. 超薄層塗布型メタル磁気記録メディア(通称ATOMM型メディア)とその量産技術の開発. NEDO産業技術歴史・継承調査. 化学工学会編, 2000.