

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/110768 A1

(51) 国際特許分類:

G11B 5/706 (2006.01) *G11B 5/73* (2006.01)
G11B 5/712 (2006.01) *G11B 5/852* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044806

(22) 国際出願日: 2019年11月15日(15.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-225870 2018年11月30日(30.11.2018) JP

(71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 笹栗 大助 (SASAGURI Daisuke); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西村 直樹 (NISHIMURA Naoki); 〒1468501 東京

都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

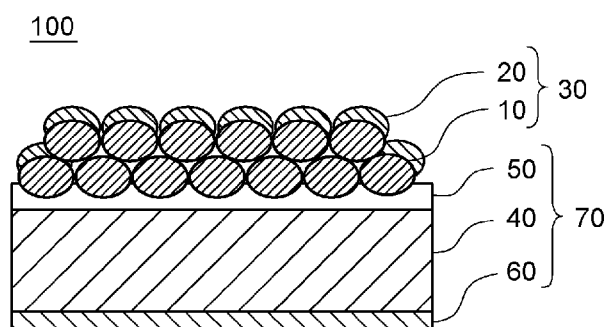
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 磁気記録媒体とその製造方法

[図1A]



(57) Abstract: A magnetic recording medium 100 according to the present invention is provided with: a recording layer 30 which contains a plurality of magnetic particles 10 that contain hard magnetic bodies 15 and a soft magnetic body 20 that is in contact with the plurality of magnetic particles 10; and a support layer 70 which is flexible and supports the recording layer 30.

(57) 要約: 磁気記録媒体 100 は、硬質磁性体 15 を含む複数の磁性粒子 10 と複数の磁性粒子 10 に接する軟質磁性体 20 とを含む記録層 30 と、可撓性を呈し記録層 30 を支持する支持層 70 と、を備える。

[続葉有]



WO 2020/110768 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：磁気記録媒体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気記録媒体に関する。特に、硬質磁性体と軟質磁性体の少なくとも一方が他方に分散された複合磁性体を記録層に持つ磁気記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 従来、磁気記録媒体は、シート状の樹脂基材上に磁性体を含む記録層を積層した磁気フィルム、磁気ディスクが知られている。かかる記録媒体は、磁気ヘッドに対して相対移動することで、時系列データに対応した磁区として記録層に形成し、再生することが可能となる。従って、微細化した磁性粒子を高密度に記録層に配置することにより記録密度を高める技術が求められている。特開2016-130208号公報は、平均粒径10-30nmの ϵ -Fe₂O₃を含有する鉄系の磁性粒子を配置した記録層を備える磁気記録媒体を開示している。特開2016-130208号公報では、鉄系の磁性粒子をウレタン等の樹脂バインダーとともに塗料化したビヒクルをベースフィルムに塗布して磁気記録フィルムを形成すること、塗布直後に外部磁場により磁場配向させること、を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-130208号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 磁気記録媒体は、高い保磁力 H_c および高い残留磁束密度（残留磁化） B_r を有する電磁変換特性が求められる。高い保持力 H_c は、高密度に実装しても隣接する磁区の影響により磁化が反転し難くなる効果をもたらす。高い磁化 B_r は、磁区が小さくなった場合にも磁気ヘッドが磁電変換する際のS

N比を高くすることを可能とする。

[0005] 一方で、特開2016-130208号公報に記載の記録層は、磁気記録に寄与する機能成分は鉄系の磁性粒子のみを含む形態であったため、鉄系の磁性粒子が呈する低い磁化特性により磁気記録フィルムの磁化 B_r を高くし難いという問題があった。なお、本願明細書において、保持力 H_c は、単位にOeを用いる場合が含まれ、残留磁束密度 B_r は単位にemu/gを用いる場合、磁化 B_r と言い換える場合が含まれる。

[0006] 本発明の目的は、簡易な手法により、高い保持力 H_c と高い磁化 B_r を呈する磁気記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第一に係る磁気記録媒体は、硬質磁性体を含む複数の磁性粒子と前記複数の磁性粒子に接する軟質磁性体とを含む記録層と、可焼性を呈し前記記録層を支持する支持層と、を備えることを特徴とする。

[0008] また、本発明の第二に係る磁気記録媒体の製造方法は、可焼性を有する支持層と、硬質磁性体を含む複数の磁性粒子と前記複数の磁性粒子に接する軟質磁性体とを含む記録層と、を積層し積層体を形成する工程と、前記積層体の外部より印加する外部磁場により、前記軟質磁性体および前記磁性粒子を所定方向に磁化する磁場印加工程と、を有することを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]第1の実施形態に係る磁気記録媒体の積層形態を模式的に示す図である。

[図1B]第1の実施形態に係る磁気記録媒体の記録層の部分拡大図である。

[図2A]第2の実施形態に係る磁気記録媒体の積層形態を模式的に示す図である。

[図2B]第2の実施形態に係る磁気記録媒体の記録層の部分拡大図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当

業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれる。

[0011] <第1の実施形態>

本発明の第1の実施形態に係る磁気記録媒体100は、硬質磁性体15を含む複数の磁性粒子10と複数の磁性粒子10に接する軟質磁性体20とを含む記録層30と、可撓性を呈し記録層30を支持する支持層70と、を備える。

[0012] 記録層30は、支持している硬質磁性体15を含む磁性粒子10と、軟質磁性体20と、を含むことから、複合磁性体と表記される場合がある。本実施形態の硬質磁性体15は ϵ 酸化鉄を含有している。本実施形態の磁性粒子10は、 ϵ 酸化鉄を主成分として含有すると換言される。また、本実施形態の磁性粒子10に含まれる ϵ 酸化鉄は、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ と組成式で表記される場合が含まれる。本願明細書において、主成分は、重量パーセントにおいて50%より大の成分であることとする。

[0013] また、 ϵ 酸化鉄は、鉄を置換する置換金属を含む形態が含まれる。かかる置換金属は、Co、Ni、Ti、Gaの少なくとも1つが含まれる。従って、磁性粒子10に含まれる ϵ 酸化鉄は、 $\epsilon - \text{P}_x\text{Q}_y\text{R}_z\text{Fe}_{(2-3x-1.5y-z)}\text{O}_3$ で記述される場合がある。ここで、P、Q、Rはそれぞれ1価2価3価の金属を表し、パラメータ x 、 y 、 z は、 $0 \leq x < 1.5$ 、 $0 \leq y < 2/3$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $0 \leq 3x - 1.5y - z < 2$ を満たす数である。

[0014] また、記録層30が備える ϵ 酸化鉄粒子を含む磁性粒子10は高い保磁力 H_c を呈する磁性粒子であるものの、 ϵ 酸化鉄粒子を単体で含有する磁気記録媒体は、保磁力 H_c が大きすぎて記録が困難となる場合がある。また、 ϵ 酸化鉄粒子を単体で含有する磁気記録媒体は、磁化 B_r （残留磁化）が小さいため記録・再生時の信号とノイズの比（SNR）が低下する場合がある。そこで、軟質磁性体20は、磁性粒子10のみを磁気記録層とした場合に不足する磁化 B_r を補うために配置されており、硬質磁性体15を含む複数の磁性粒子10と接することで交換結合をなしている。本実施形態の軟質磁性

体 20 は、硬質磁性体 15 を含み焼結により互いに接合した複数の磁性粒子 10 を橋渡しするように磁性粒子 10 を被覆している。本実施形態の軟質磁性体 20 は、複数の磁性粒子 10 が軟質磁性体 20 と支持層 70 とに挟まれるように、複数の磁性粒子を被覆していると換言される。また、軟質磁性体 20 は、磁性粒子 10 が支持層 70 に対向する面とは反対側において、複数の磁性粒子 10 を被覆しているとも換言される。

[0015] 本実施形態の軟質磁性体 20 は、 α -Fe を主成分として含有している。軟質磁性体 20 は、磁性粒子 10 と交換結合ができる範囲において、 β -Fe 等の他の結晶形態の鉄を含む場合がある。軟質磁性体 20 は α -Fe 以外に結晶性を呈さない非晶質鉄を含有してもよい。なお、記録層 30 は、結着剤、潤滑剤、研磨剤、防錆剤などの添加剤を含んでいてもよい。

[0016] 軟質磁性体 20 の層厚を厚くしたり、軟質磁性体 20 の硬質磁性体 15 に対する含有量を増大したりすると、記録層 30 は磁化 B_r が増大し保磁力 H_c が低下する。しかしながら、[軟質磁性体 20] / [硬質磁性体 15] の濃度比が所定の上限を満たす範囲においては、保持力 H_c の低下より磁化の増大効果がより大きい。すなわち、軟質磁性体 20 の相対含有量 [軟質磁性体 20] / [硬質磁性体 15] が上限以下の場合は、磁化 B_r の増大効果を優先した形態とすることができる。この点において、軟質磁性体 20 の層厚は、500 nm 以下の厚さ、より好ましくは 200 nm 以下の厚さとすることが好ましい。磁化 B_r は、磁気ヘッドの特性、記録磁化量、保磁力等の設計値から適宜最適な厚さを選択することができる。

[0017] 一方、記録層 30 は、磁性粒子 10 相互の結着性を向上させる目的か、磁性粒子 10 と軟質磁性体 20 との密着を促進する目的から、不図示の結着剤を含有することができる。結着剤は、ホモポリマーであってもコポリマー（共重合体）であってもよい。記録層 30 に含まれる結着剤は、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタールから選択される。また、記録層 30 は、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を共重合した

アクリル樹脂、ニトロセルロース等のセルロース樹脂、ポリビニルブチラル等のポリビニルアルキラル樹脂等から選択されることもできる。さらにまた、記録層 30 は、複数の樹脂を混合して用いることができる。記録層 30 は、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂および塩化ビニル樹脂が特に好ましい。

[0018] その他に、記録層 30 は、必要に応じて添加剤を加えることができる。記録層 30 に適用される添加剤は、研磨剤、潤滑剤、分散剤、分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤、カーボンブラック等を挙げることができる。また、記録層 30 は、硬化剤、可塑剤を含む形態が含まれる。

[0019] 一方、支持層 70 は、支持層 70 と記録層 30 との積層体が可撓性を有するように、記録層 30 を支持している。このように積層体としての磁気記録媒体 100 が可撓性を有する構成とすることにより、磁気記録媒体 100 をリールに巻き取る形態とすることが可能となり、記録容量の増大、可搬性や保管性等の向上が図られる。また、記録、再生等の動作時に、磁気記録媒体 100 を磁気ヘッドに押し付けるテンションを印加し続けることが可能となり、かかる動作時の磁気ヘッドと記録媒体 100 との摺動が安定する効果を持つ。

[0020] 支持層 70 は、外力により支持層 70 が変形しても安定して記録層 30 を支持し続けるための可撓性を有している。支持層 70 は、記録媒体 100 の可搬性、走査形態等を考慮して、引張強度、環境に対する化学的安定性、熱的安定性、磁場に対する不敏感性、層厚、表面粗さ、帯電防止の為の導電性、等を考慮して材料、ディメンジョン選択することができる。支持層 70 は、磁性を呈しない樹脂層である形態が含まれ、このような構成により記録層 30 に影響を及ぼすバックグラウンドとなる磁場を低減できる。磁性を呈しないと態様は、常磁性が含まれる。磁性を呈しない態様は、非磁性と言い換える場合がある。

[0021] 本実施形態の支持層 70 は、可撓性を有する樹脂で構成される基材 40、記録層 30 を支持するための接着性または塑性変形性を備える中間層 50、

巻き取り性、支持層 70 と記録層 30 との固着を低減する剥離性を与える背面層 60 を備えている。

[0022] 基材 40 は、可撓性を有する長尺状のフィルムであって、ロール形態をとることが可能である。基材 40 の材料としては、ポリエステル類、ポリオレフィン類、セルロース誘導体、ビニル系樹脂、ポリイミド、ポリアミド、金属、セラミック等が選択される。

[0023] ポリエステル類はポリエチレンテレフタレート P E T が選択され、ポリオレフィン類はポリエチレン、ポリプロピレン等が選択される。セルロース誘導体はセルローストリアセテート、セルロースダイアセテート、セルロースブチレート等から選択され、ビニル系樹脂はポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等から選択される。金属はチタン、アルミニウム等の常磁性の金属または合金が選択される。セラミックはグリーンシートから成形されるアルミナ等が選択される。支持層は、基材 40 の機械的強度を高めるために、A l または C u の酸化物を含む薄膜を基材 40 の表裏の少なくともいずれかに配置しても良い。

[0024] 背面層 60 は、カーボンブラックおよび無機粉末が含有されていることが好ましい。背面層の層厚は、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0025] 基材 40 と記録層 30 との間に、磁性粒子 10 の基材 40 に対する密着性を担保する密着層、基材 40 と記録層 30 との物性の差を緩和する緩和層等の機能を有する中間層 50 を付加する形態が本実施形態の変形例に含まれる。

[0026] 本実施形態の磁気記録媒体 100 は、以下の工程 1、2 を少なくとも含む製造方法により製造することができる。

(工程 1) 可撓性を有する支持層 70 と、硬質磁性体 15 を含む複数の磁性粒子 10 と複数の磁性粒子 10 に接する軟質磁性体 20 とを含む記録層 30 と、を積層し積層体を形成する工程

(工程 2) 積層体の外部より印加する外部磁場により、磁性粒子 10 を所定

方向に磁化する磁場印加工程

[0027] なお、磁性粒子 10 は、長軸と短軸とを含む非球体であり、複数の磁性粒子 10 において、図 1 のように、長軸が所定方向に配向されている形態が含まれる。かかる所定方向には、磁化容易軸に沿った方向に一致する場合がある。また、本工程において、外部磁場による磁化は、磁性粒子 10 だけではなく軟質磁性体 20 が磁化される場合がある。

[0028] 次に、本実施形態に係る磁性粒子 10 の製造方法を、硬質磁性体 15 が ϵ 酸化鉄の例を用いて以下に説明する。 ϵ 酸化鉄を硬質磁性体 15 として含む磁性粒子 10 は、溶液中での化学的プロセスを用いて酸化鉄や水酸化鉄のナノ粒子を生成し、生成したナノ粒子を酸化雰囲気で加熱することで得られる。溶液中での化学的プロセスとしては、例えば、硝酸鉄水和物を出発原料とした逆ミセル法やゾルゲル法等で形成した前駆体粒子を酸化雰囲気中で加熱処理することで得られる。

[0029] 次に、本実施形態に係る磁気記録媒体 100 の製造方法について以下に説明する。

[0030] 本実施形態に係る磁気記録媒体 100 の製造方法は、可焼性を有する支持層 70 と、硬質磁性体 15 を含む複数の磁性粒子 10 と複数の磁性粒子 10 に接する軟質磁性体 20 とを含む記録層 30 と、を積層し積層体を形成する工程を含む。

[0031] 本実施形態に係る磁気記録媒体 100 の製造方法は、積層体の外部より印加する外部磁場により、硬質磁性体 15 を含む磁性粒子 10 を所定方向に磁化する磁場印加工程を含む。磁場印加工程は、積層体を形成する工程の後に行うことができる。図 1 B 及び図 2 B は、記録層 30 の部分拡大図である。各実施形態において、磁性粒子 10 は、紙面の上下方向に磁化されている。磁性粒子 10 に含まれる硬質磁性体 15 は、紙面の上限方向に配向されていると換言される。磁場印加による磁区内の磁化容易軸は、外部磁化の方向、強さを可変しながら磁気特性を測定し、角型比をとることにより同定することができる。図 1 B 及び図 2 B では磁性粒子 10 の短軸に磁化方向が揃って

いる形態を示している。しかしながら、磁性粒子 10 の形状と磁化方向とは必ずしも一致しない形態が本実施形態の変形例として含まれる。

[0032] (支持層の材料を準備する工程)

背面層 60 を備えテープ状に成形された基材 40 を用意する。

[0033] (記録層の材料を準備する工程)

ε 酸化鉄を含む磁性粒子 10、添加物質を溶剤に混練、分散させることにより、記録層用塗料を作成する。添加物質は導電性粒子および結着剤等が含まれる。記録層 30 が、軟質磁性体 20 が磁性粒子 10 のバインダーマトリクスとして含まれる硬質磁性体と軟質磁性体との複合体の場合、記録層用塗料に軟質磁性体を混練、分散させておく。

[0034] 記録層用塗料に用いられる溶剤は、磁性粒子 10、添加物質の分散性を考慮して選択され、例えば、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン化炭化水素を含有する溶媒などが含まれる。これらは単独で用いてもよく、適宜混合して用いてもよい。かかる塗料の調整に用いられる混練装置は、例えば、連続二軸混練機、多段階で希釈可能な連続二軸混練機、ニーダー、加圧ニーダー、ロールニーダーなどの混練装置を用いることができる。また、上述の塗料調製に用いられる分散装置は、ロールミル、ボールミル、ホモジナイザー、超音波分散機などが選択される。

[0035] (中間層形成工程)

基材 40 の背面層 60 を形成していない面に、中間層用塗料を塗布して乾燥させることにより、基材 40 の上に中間層 50 を形成する。本工程と支持層の材料を準備する工程とにより、可撓性を有する支持層 70 が作成される。

[0036] (積層工程、記録層形成工程)

中間層 50 の上に記録層用塗料を塗布して乾燥させることにより、磁性粒子 10 を中間層 50 の上に形成する。続いて、磁性粒子 10 が配置された面の上に軟質磁性体 20 を形成し記録層 30 を作成する。この工程は、支持層

70の上に記録層30を積層する工程と換言される。

[0037] なお軟質磁性体20は、スパッタ法、真空蒸着法を用いて磁性粒子10の上に堆積させることができる。軟質磁性体20の層の層厚の制御性からスパッタ法で形成するのが好ましい。

[0038] (ロール成形)

次に、支持層70を円管状のコアに巻き取り、硬化処理を行う。次に、支持層70に対してカレンダー処理を行った後、所定の幅に裁断し、所定の幅に裁断された長尺テープ状の支持層70を得る。所定の幅は、前述のコアの管軸方向における長さに相当する。なお、背面層60を形成する工程は、カレンダー処理後であってもよい。

[0039] <第2の実施形態>

本実施形態は、図2に示すように、軟質磁性体20が磁性粒子10の周囲において接し、複数の磁性粒子10を結着するバインダーマトリクスとなっている点において、第1の実施形態に係る磁気記録媒体100と相違する。本実施形態の磁性粒子10は、軟質磁性体20を介して互いに結着されると換言される。

実施例

[0040] 以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される「%」は、特に示さない限りすべて質量基準である。

[0041] [実施例1]

(ϵ -Fe₂O₃粒子の作製)

ϵ -Fe₂O₃粒子を、以下の手順で作製した。

[0042] (1) まず、2種類の実セル溶液(ミセル溶液(A)およびミセル溶液(B))を、以下のように調製した。

[0043] (1-1) 反応容器に、純水30mL、*n*-オクタン92mL、および1-ブタノール19mLを入れて混合した。そこに、硝酸鉄水和物(Fe(NH₄)₃(NO₃)₆・9H₂O)を6g添加し、攪拌しながら十分に溶解させた。次に、界

面活性剤としての臭化セチルトリメチルアンモニウムを、（純水のモル数）／（界面活性剤のモル数）で表されるモル比が30となるような量で添加し、攪拌により溶解させた。これにより、ミセル溶液（A）を得た。

[0044] （1-2）別の反応容器に、28%アンモニア水10mLを純水20mLに混ぜて攪拌し、その後、さらにn-オクタン92mLと1-ブタノール19mLを加え、よく攪拌した。その溶液に、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウムを、（（純水+アンモニア水中の水分）のモル数）／（界面活性剤のモル数）で表されるモル比が30となるような量で添加し、攪拌により溶解させた。これにより、ミセル溶液（B）を得た。

[0045] （2）ミセル溶液（A）をよく攪拌しながら、ミセル溶液（A）に対してミセル溶液（B）を滴下した。滴下が完了した後は、継続して30分間攪拌した。

[0046] （3）得られた混合液を攪拌しながら、当該混合液にテトラエトキシシラン（TEOS）7.5mLを加え、そのまま1日の間攪拌を継続した。この工程で、混合液中の鉄含有粒子の表面にシリカ層を形成した。

[0047] （4）得られた溶液を遠心分離機にセットして、4500rpmの回転数で30分間遠心分離処理し、沈殿物を回収した。回収された沈殿物をエタノールで複数回洗浄した。

[0048] （5）得られた沈殿物を乾燥させた後、大気雰囲気での焼成炉内に入れ、1150℃で4時間加熱処理を行った。

[0049] （6）加熱処理後の粉末を濃度2mol/LのNaOH水溶液中に分散させ、24時間攪拌して、粒子表面のシリカ層を除去した。その後、ろ過・水洗・乾燥して、 ϵ -Fe₂O₃粒子を得た。また、得られた ϵ -Fe₂O₃粒子の結晶構造をXRDによって分析した結果、 ϵ -Fe₂O₃の回折ピークが確認され、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。また、この粒子単独の配向していない状態の磁気特性を振動試料型磁束計を用いて印加磁場強度50kOeで測定したところ、保磁力20.1kOe、残留磁化（Mr）6emu/gであった。

[0050] (ϵ -Fe₂O₃粒子層形成用塗料)

上記のように作製した ϵ -Fe₂O₃粒子10gに対して、塩化ビニル系樹脂（シクロヘキサノン溶液30%）6gと酸化アルミニウム粉末0.5gとカーボンブラック0.2gとを秤量し十分混合した。

[0051] 次に、塩化ビニル系樹脂3g（樹脂溶液：樹脂分30%、シクロヘキサノン70%）とn-ブチルステアレート2gとメチルエチルケトン12gとトルエン12gとを秤量し十分混合した。これらを混合し、 ϵ -Fe₂O₃粒子層形成用塗料とした。

[0052] （中間層50形成用塗料）

次に、 α -Fe₂O₃粒子10gに対して、塩化ビニル系樹脂（樹脂溶液：樹脂分30%、シクロヘキサノン70%）6gとカーボンブラック1gとを秤量し十分混合した。

[0053] 次に、ポリウレタン系樹脂1.9gとn-ブチルステアレート0.2gとメチルエチルケトン11gとトルエン：10.8gとシクロヘキサノン1.9gとを秤量し十分混合した。これらを混合し、中間層50形成用塗料とした。

[0054] 次に、上述のようにして作製した記録層30形成用塗料、および中間層50形成用塗料のそれぞれに、硬化剤として、ポリイソシアネートを0.4gと、ミリスチン酸を0.2g添加した。

[0055] （磁気テープ）

次に、これらの塗料を用いて、非磁性支持体であるポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム）上に中間層50、および記録層30を以下のようにして形成した。まず、非磁性支持体である厚さ6 μ mのPENフィルム上に、中間層50形成用塗料を塗布、乾燥させることにより、PENフィルム上に中間層50を形成した。次に、中間層50上に記録層30形成用塗料を塗布、乾燥させることにより、中間層50上に記録層30を形成した。なお、乾燥は、6kOeの磁場を発生するコイル内で行うことで、 ϵ -Fe₂O₃粒子を磁化容易軸に沿った方向に揃えながら固着させた。次に、中

間層 50、および記録層 30 が形成された PEN フィルムに対してカレンダー処理を行い、 ϵ -Fe₂O₃ 粒子層を平滑化した。なお、カレンダー処理後の中間層 50 の平均厚さは 1 μ m、 ϵ -Fe₂O₃ 粒子層の平均厚さは 20 ~ 50 nm の範囲であった。

[0056] 次に、 ϵ -Fe₂O₃ 粒子層上に軟質磁性体としてスパッタ法（DC マグネトロンスパッタ装置）で Fe 膜を形成した。まず、 ϵ -Fe₂O₃ 粒子層を形成した PEN フィルムを真空チャンバー内に配置し、真空度が 3×10^{-4} Pa になるまで真空排気を行った。次に、アルゴンガスを流量 30 sccm で供給しながら、圧力を 0.5 Pa になるように調整した。次に、放電パワー 100 W で 3 分間プレスパッタを行ってから、1 分間 ϵ -Fe₂O₃ 粒子層上に Fe 膜を 200 nm 堆積させて記録層 30 を形成した。

[0057] 次に、カーボンブラック 10 g とポリエステルポリウレタン 10 g とメチルエチルケトン 50 g、とトルエン 40 g とシクロヘキサノン 10 g を秤量し混合し混合物を得た。かかる混合部を、記録層 30 とは反対側の面に、下記の組成の塗料を膜厚 0.6 μ m に塗布し乾燥処理を行い背面層 60 を形成した。

[0058] 次に、フッ素系潤滑剤を記録層 30 上に塗布し、トップコート層を形成した。次に、上述のようにして中間層 50、記録層 30、および背面層 60 が形成された PEN フィルムを 0.5 インチ（12.65 mm）幅に裁断し、磁気記録媒体となる磁気テープを得た。

[0059] 次に、磁気テープの一部を切り出し、磁気テープの垂直方向に磁場を印加し特性を評価した。測定磁界は磁気テープのヒステリシス曲線が十分に飽和する磁界として 50 kOe で行った。得られたヒステリシス曲線は、記録層 30 以外のバックグラウンドノイズが含まれているため、ヒステリシス曲線が飽和している領域を直線近似し、ヒステリシス曲線から差し引きを行うことにより記録層 30 のみのヒステリシス曲線とした。50 kOe 印加時の磁化を飽和磁化 M_s (emu) と、残留磁化 M_r (emu) を算出し、磁気信号の角型比 (M_r/M_s) を得た。また、磁化がゼロとなる磁場を保磁力（

Oe)とした。

[0060] [比較例1]

実施例1と同様にして、PENフィルム上に $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子層を形成したフィルムを作製し、裏面に背面層60を形成した。

[0061] 次に、上述のようにして中間層50、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子層のみの記録層30、および背面層60が形成されたPENフィルムを0.5インチ(12.65mm)幅に裁断し、磁気記録媒体となる磁気テープを得た。

[0062] 次に、磁気テープの一部を切り出し、磁気テープの垂直方向にMH曲線を測定した。測定磁界は磁気テープのMH曲線が十分に飽和する磁界として50kOeで行った。得られたMH曲線は、記録層30以外のバックグラウンドノイズが含まれているため、MH曲線が飽和している領域を直線近似し、MH曲線から差し引きを行うことにより記録層30のみのMH曲線とした。50kOe印加時の磁化を飽和磁化 M_s (emu)と、残留磁化 M_r (emu)を算出し、磁気信号の角型比(M_r/M_s)を得た。

[0063] [実施例2～5]

実施例1と同様の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子層形成用塗料と中間層50形成用塗料を用いて、磁気テープを作製した。ただし、軟質磁性体のFe膜の厚さを20～100nmとし、その他の構成は実施例1と同様として磁気テープを作製し、磁気特性を評価した。

[0064] [実施例6～9]

実施例1の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の製造方法を基本製法とし、Fe元素の一部を他の金属元素(Co、Ni、TiまたはGa)で置換した $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を合成した。それぞれの金属元素は、Coであれば硝酸コバルト水和物、Niであれば硝酸ニッケル水和物、Tiであれば硫酸チタン、Gaであれば硝酸ガリウム水和物を用いて、Fe元素の10%を置換した。

[0065] 次に、実施例1と同様にして、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子層形成用塗料、中間層50形成用塗料を準備し、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子層上にFe膜を200nm堆積した磁気テープを作製し、磁気特性を評価した。

[0066] [比較例 2 ～ 5]

ε -Fe₂O₃ 粒子の Fe 元素の一部を他の金属元素 (Co、Ni、Ti または Ga) で置換した ε -Fe₂O₃ 粒子を作製し、記録層が ε -Fe₂O₃ 層のみの磁気テープを作製し磁気特性を評価した。金属元素の置換量は、 ε -Fe₂O₃ 粒子の保磁力がおよそ 30000 e となる置換量を選択した。

[0067]

[表1]

表 1

	磁性層の構成			磁気テープの磁気特性			
	Feの置換金属	ε-Fe ₂ O ₃		Fe (nm)	飽和磁化Ms (emu/g)	残留磁化Mr (emu/g)	角型比 (Mr/Ms)
		ε-Fe ₂ O ₃ 粒子の保磁力Hc (Oe)					
実施例1	—	20100		200	32	30	0.94
実施例2	—	20100		20	19	18	0.95
実施例3	—	20100		40	21	20	0.94
実施例4	—	20100		80	24	23	0.96
実施例5	—	20100		100	27	26	0.96
実施例6	Co	15000		200	40	37	0.93
実施例7	Ni	16200		200	37	35	0.95
実施例8	Ti	14900		200	44	42	0.95
実施例9	Ga	15500		200	43	40	0.93
比較例1	—	21000		0	11	10	0.91
比較例2	Co	3010		0	14	13	0.93
比較例3	Ni	3050		0	13	12	0.92
比較例4	Ti	2950		0	15	14	0.93
比較例5	Ga	3020		0	15	14	0.93

保磁力Hc (Oe)

- [0068] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 9 においては残留飽和磁化と残留磁化の両方が比較例 1 ～ 5 に対して向上した。以上の結果から、 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ と軟質磁性体とを記録層 30 にもつ磁気記録媒体において、優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供することができると分かった。
- [0069] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。
- [0070] 本願は、2018 年 11 月 30 日提出の日本国特許出願特願 2018-225870 を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 硬質磁性体を含む複数の磁性粒子と前記複数の磁性粒子に接する軟質磁性体とを含む記録層と、可焼性を呈し前記記録層を支持する支持層と、を備えることを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項2] 前記硬質磁性体は、 ϵ 酸化鉄を含有することを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。
- [請求項3] 前記磁性粒子は、 ϵ 酸化鉄を主成分として含有することを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体。
- [請求項4] 前記 ϵ 酸化鉄は、3価の鉄を含むことを特徴とする請求項2又は3に記載の磁気記録媒体。
- [請求項5] 前記 ϵ 酸化鉄は、置換金属を含むことを特徴とする請求項2乃至4のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
- [請求項6] 前記置換金属は、Co、Ni、Ti、Gaの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項5に記載の磁気記録媒体。
- [請求項7] 前記 ϵ 酸化鉄は、 $\epsilon - P_x Q_y R_z Fe_{(2-3x-1.5y-z)} O_3$ で記述されることを特徴とする請求項2乃至6のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
- 但し、P、Q、Rはそれぞれ1価2価3価の金属であり、 $0 \leq x < 1.5$ 、 $0 \leq y < 2/3$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $0 \leq 3x - 1.5y - z < 2$ を満たす数である。
- [請求項8] 前記軟質磁性体は、 $\alpha - Fe$ を含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
- [請求項9] 前記軟質磁性体は、 $\alpha - Fe$ を主成分として含有することを特徴とする請求項8に記載の磁気記録媒体。
- [請求項10] 前記磁性粒子は、前記軟質磁性体を介して互いに結着されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
- [請求項11] 前記磁性粒子は、前記軟質磁性体と前記支持層とに挟まれているこ

とを特徴とする請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

[請求項12] 前記軟質磁性体は、前記磁性粒子が前記支持層に対向する面とは反対側において、前記複数の磁性粒子を被覆していることを特徴とする請求項 1 乃至 1 1 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

[請求項13] 前記支持層と前記記録層との積層体が可撓性を有するように、前記支持層は前記記録層を支持していることを特徴とする請求項 1 乃至 1 2 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

[請求項14] 前記支持層は、磁性を呈しない樹脂層であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 3 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

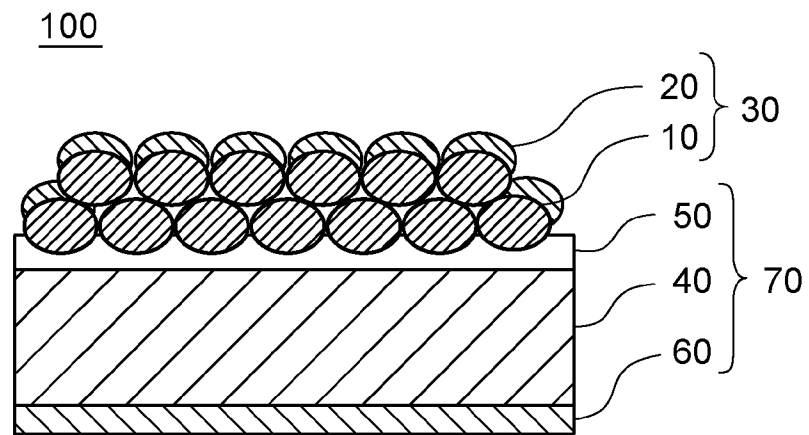
[請求項15] 前記磁性粒子は、長軸と短軸とを含む非球体であり、前記複数の磁性粒子において、前記長軸が所定方向に配向されていることを特徴とする請求項 1 乃至 1 4 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

[請求項16] 前記所定方向は、磁化容易軸に沿った方向であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の磁気記録媒体。

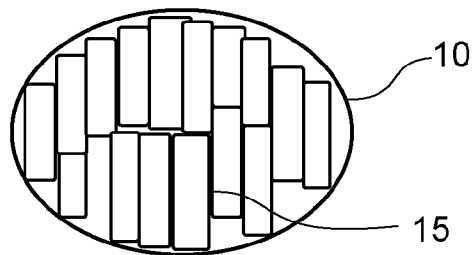
[請求項17] 可撓性を有する支持層と、硬質磁性体を含む複数の磁性粒子と前記複数の磁性粒子に接する軟質磁性体とを含む記録層と、を積層し積層体を形成する工程と、

前記積層体の外部より印加する外部磁場により、前記軟質磁性体および前記磁性粒子を所定方向に磁化する磁場印加工程と、を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

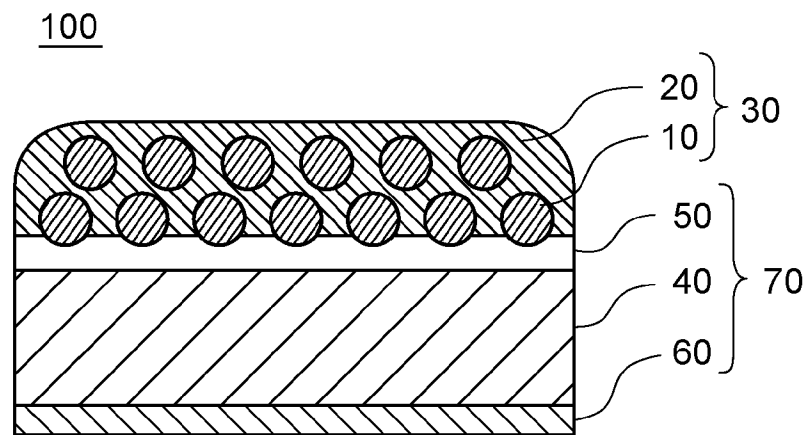
[図1A]



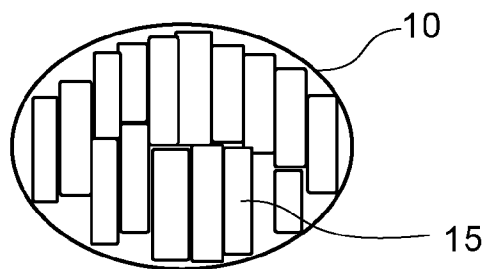
[図1B]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G11B5/706 (2006.01) i, G11B5/712 (2006.01) i, G11B5/73 (2006.01) i, G11B5/852 (2006.01) i

FI: G11B5/706, G11B5/712, G11B5/73, G11B5/852

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G11B5/706, G11B5/712, G11B5/73, G11B5/852

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/203468 A1 (SONY CORP.) 08 November 2018, paragraphs [0029]-[0037], [0052]-[0057], [0111],	1-4, 8-17
Y	tables, paragraphs [0001], [0029]-[0037], [0052]-[0057], [0111], table 1	5-7
Y	WO 2018/062478 A1 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 05 April 2018, paragraphs [0023], [0025]	5-7
A	JP 2018-181396 A (MAXELL HOLDINGS LTD.) 15 November 2018, paragraphs [0042]-[0045], fig. 1	1-17
A	JP 2011-029620 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 10 February 2011, claims 1-14	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27.01.2020

Date of mailing of the international search report
10.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/044806

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/203468 A1	08.11.2018	(Family: none)	
WO 2018/062478 A1	05.04.2018	US 2019/0228889 A1 paragraphs [0027], [0032]	
JP 2018-181396 A	15.11.2018	(Family: none)	
JP 2011-029620 A	10.02.2011	US 2012/0100064 A1 claims 1-14 EP 2447965 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G11B 5/706(2006.01)i; G11B 5/712(2006.01)i; G11B 5/73(2006.01)i; G11B 5/852(2006.01)i FI: G11B5/706; G11B5/712; G11B5/73; G11B5/852										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G11B5/706; G11B5/712; G11B5/73; G11B5/852										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2018/203468 A1（ソニー株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 段落0029-0037, 0052-0057, 0111, 表1	1-4, 8-17								
Y	段落0029-0037, 0052-0057, 0111, 表1	5-7								
Y	WO 2018/062478 A1（DOWAエレクトロニクス株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 段落0023, 0025	5-7								
A	JP 2018-181396 A（マクセルホールディングス株式会社）15.11.2018（2018-11-15） 段落0042-0045, 図1	1-17								
A	JP 2011-029620 A（国立大学法人 東京大学）10.02.2011（2011-02-10） 請求項1-14	1-17								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 27.01.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中野 和彦 5C 3564 電話番号 03-3581-1101 内線 3541								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/044806

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/203468	A1	08.11.2018	(ファミリーなし)	
WO	2018/062478	A1	05.04.2018	US 2019/0228889	A1
				段落0027, 0032	
JP	2018-181396	A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2011-029620	A	10.02.2011	US 2012/0100064	A1
				請求項1-14	
				EP 2447965	A1