

(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
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074162 A1

- (51) 国際特許分類:
G11B 5/842 (2006.01) *G11B 5/712* (2006.01)
G11B 5/706 (2006.01) *H01F 1/11* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/034934
- (22) 国際出願日: 2017年9月27日(27.09.2017)
- (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 2016-203962 2016年10月17日(17.10.2016) JP
- (71) 出願人: ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村松 淳司 (MURAMATSU, Atsushi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 中谷 昌史 (NAKAYA, Masafumi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 寺川 潤 (TERAKAWA, Masaru); 〒9850842 宮城県多賀城市桜木三丁目4番1号 ソニーストレージメディア・アンド・デバイス株式会社内 Miyagi (JP). 前嶋 克紀 (MAESHIMA, Katsunori); 〒9850842 宮城

県多賀城市桜木三丁目4番1号 ソニーストレージメディア・アンド・デバイス株式会社内 Miyagi (JP). 山鹿 実 (YAMAGA, Minoru); 〒9850842 宮城県多賀城市桜木三丁目4番1号 ソニーストレージメディア・アンド・デバイス株式会社内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 杉浦 正知, 外 (SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋1-1-11 カドラービル402 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, JP, 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 POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 磁性粉末およびその製造方法、ならびに磁気記録媒体

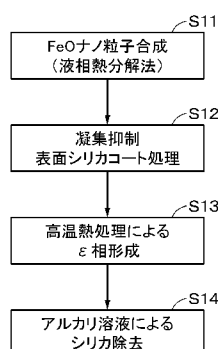


FIG. 2:

S11 FeO nanoparticle synthesis (liquid phase thermal decomposition method)

S12 Inhibition of aggregation / surface silica coating treatment

S13 Formation of ϵ phase by means of high-temperature heat treatment

S14 Removal of silica by means of alkaline solution

(57) Abstract: This method for producing a magnetic powder comprises a process for producing second particles that contain ϵ -iron oxide by subjecting first particles that contain iron(II) oxide to a heat treatment.

(57) 要約: 磁性粉末の製造方法は、酸化第一鉄を含む第1粒子を熱処理することにより、 ϵ -酸化鉄を含む第2粒子を作製することを含む。

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：

磁性粉末およびその製造方法、ならびに磁気記録媒体

技術分野

[0001] 本技術は、磁性粉末およびその製造方法、ならびに磁気記録媒体に関する。

背景技術

[0002] ϵ 酸化鉄 ($\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$) は、塗布型磁気記録媒体の磁気記録材料への応用が期待されている。 ϵ 酸化鉄の製造方法としては、例えば以下のものが提案されている。

[0003] 特許文献1では、オキシ水酸化鉄 ($\alpha - \text{FeOOH}$) の粒子を水蒸気が混合された水素ガス雰囲気等の弱還元雰囲気下において $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱処理することにより立方晶酸化鉄を生成させる熱処理工程Aと、熱処理工程Aで得られた粒子を大気等の酸化雰囲気下において $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熱処理することにより立方晶酸化鉄から $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶を生成させる熱処理工程Bとを有する $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の製法が提案されている。

[0004] 非特許文献1では、逆ミセル法により水酸化鉄系化合物粒子を作製し、この粒子にシリカ被覆を施したのち、熱処理することで、 ϵ 酸化鉄粒子を製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-100871号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Shunsuke Sakurai, Jian Jin, Kazuhito Hashimoto and Shiniichi Ohkoshi, JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol.74, No.7, July, 2005、p.1946-1949

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記の製造方法で得られた ϵ 酸化鉄では、粒子サイズのばらつきが大きく、磁気特性が低下する虞がある。
- [0008] 本技術の目的は、優れた磁気特性を有する磁性粉末およびその製造方法、ならびに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

- [0009] 上述の課題を解決するために、第1の技術は、酸化第一鉄を含む第1粒子を熱処理することにより、 ϵ 酸化鉄を含む第2粒子を作製することを含む磁性粉末の製造方法である。
- [0010] 第2の技術は、 ϵ 酸化鉄を含む粒子を含み、下記の式(1)で表される変動係数が30%以下であり、SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率 Y/X が0.5以下である磁性粉末である。

$$\text{変動係数} [\%] = ([\text{粒子径の標準偏差}] / [\text{平均粒子径}]) \times 100 \dots (1)$$

- [0011] 第3の技術は、 ϵ 酸化鉄を含む粒子を含む記録層を備え、 δ/M_{rt} が、下記の式(2)で表される関係を満たし、SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率 Y/X が0.5以下である磁気記録媒体である。

$$2.0 \leq \delta/M_{rt} \leq 120.0 \dots (2)$$

(但し、 δ [nm] : 記録層の平均厚み、 M_{rt} [mA] : 残留磁化量と記録層の厚みの積である。)

発明の効果

- [0012] 本技術によれば、優れた磁気特性を有する磁性粉末を実現できる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は、SFD曲線の一例を示すグラフである。

[図2]図2は、本技術の第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法を説明するための工程図である。

[図3]図3A～図3Dは、本技術の第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法を説明するための断面図である。

[図4]図4は、本技術の第2の実施形態に係る磁性粉末の構成を示す断面図である。

[図5]図5は、本技術の第2の実施形態に係る磁性粉末の製造方法を説明するための工程図である。

[図6]図6は、本技術の第3の実施形態に係る磁性粉末の構成を示す断面図である。

[図7]図7は、本技術の第3の実施形態に係る磁性粉末の製造方法を説明するための工程図である。

[図8]図8は、本技術の第4の実施形態に係る磁気記録媒体の構成を示す断面図である。

[図9]図9は、FeOナノ粒子の合成工程を説明するための工程図である。

[図10]図10は、シリカコート処理工程を説明するための工程図である。

[図11]図11は、シリカコートの除去工程を説明するための工程図である。

[図12]図12は、 α -Fe層および耐酸化被膜の形成工程を説明するための工程図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（磁性粉末の例）
- 2 第2の実施形態（磁性粉末の例）
- 3 第3の実施形態（磁性粉末の例）
- 4 第4の実施形態（磁気記録媒体の例）

[0015] <1 第1の実施形態>

[磁性粉末の構成]

本技術の第1の実施形態に係る磁性粉末は、 ϵ 酸化鉄を含むナノ粒子（以

下「 ϵ 酸化鉄粒子」という。)の粉末を含んでいる。第1の実施形態に係る磁性粉末は、高密度の磁気記録媒体の記録層(磁性層)に用いて好適なものである。 ϵ 酸化鉄粒子に含まれる ϵ 酸化鉄は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶(Fe サイトの一部が金属元素Mで置換されたものを含む)を主相とするものが好ましく、単相の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からなるものがより好ましい。金属元素Mは、例えば、Al、GaおよびInからなる群より選ばれる1種以上である。但し、鉄酸化物におけるMとFeのモル比を $M:\text{Fe}=x:(2-x)$ と表すとき、 $0 \leq x < 1$ である。

[0016] 本技術において、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶には、特に断らない限り、Feサイトが他の元素で置換されていない純粋な $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の他、Feサイトの一部が3価の金属元素Mで置換されており、純粋な $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶と空間群が同じである(すなわち空間群が $Pna2_1$ である)結晶が含まれる。

[0017] (変動係数)

下記の式(1)で表される磁性粉末の変動係数が30%以下である。

$$\text{変動係数} [\%] = ([\text{粒子径の標準偏差}] / [\text{平均粒子径}]) \times 100 \quad \dots (1)$$

変動係数が30%を超えると、 ϵ 酸化鉄粒子の粒子サイズのばらつきが大きくなり、磁性粉末の磁気特性のばらつきが大きくなる虞がある。

[0018] 上記の磁性粉末の変動係数は、以下のようにして求められる。まず、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いて、磁性粉末を撮影する。次に、撮影したTEM写真から500個の ϵ 酸化鉄粒子を無作為に選び出し、それらの各粒子の面積Sを求める。次に、粒子の断面形状が円形であると仮定して、以下の式から各粒子の粒径(直径)Rを粒子サイズとして算出し、磁性粉末の粒度分布を得る。

$$R = 2 \times (S / \pi)^{1/2}$$

次に、求めた粒度分布からメジアン径(50%径、 D_{50})を求めて、これを平均粒子サイズ D_{ave} とする。また、求めた粒度分布から標準偏差 σ を求める。次に、求めた平均粒子サイズ D_{ave} および粒度分布の標準偏差 σ から σ / D_{ave}

を計算し、これを変動係数として算出する。

[0019] (S F D)

磁性粉末のS F D (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率 Y/X が0.5以下である(図1参照)。比率 Y/X が0.5を超えると、 ϵ 酸化鉄粒子の粒子サイズのばらつきが大きくなり、磁性粉末の磁気特性のばらつきが大きくなる虞がある。

[0020] 上記の比率 Y/X は、振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer : V S M)または超伝導量子干渉計(Superconducting Quantum Interference Device : S Q U I D)を用いて、以下のようにして求められる。まず、磁性粉末を所定の形にサンプリングする。サンプリングの形式は、測定用カプセルへの圧密、測定用テープへの貼り付けなど、測定に影響を及ぼさない範囲で自由に行うことができる。次に、磁性粉末サンプルのM-Hループを測定し、得られたM-H曲線からS F D曲線を算出する。S F D曲線の算出には測定機に付属のプログラムを用いてもよいし、その他のプログラムを用いてもよい。ここで、M-Hループの測定は、室温(23℃)にて行われる。求めたS F D曲線がY軸(dM/dH)を横切る点の絶対値を「Y」とし、M-Hループで言うところの保磁力 H_c 近傍に見られるメインピークの高さを「X」として、比率 Y/X を算出する。

[0021] [磁性粉末の製造方法]

以下、図2、図3A～図3Dを参照して、本技術の第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法について説明する。この磁性粉末の製造方法は、F e O (酸化第一鉄)を含むナノ粒子(以下「F e O粒子」という。)の粉末を出発原料として ϵ 酸化鉄粒子の粉末を合成するものである。

[0022] (F e O粒子合成)

まず、ステップS 1 1において、図3Aに示すように、出発原料としてのF e O粒子(第1粒子)1 1 aの粉末を真空中で液相錯体熱分解法により合成する。この際、溶媒、兼、配位子としてオレイン酸およびオレイルアミン

を使用することが好ましい。凝集が少ないFeO粒子を合成することができるからである。これにより、シャープな粒度分布を有するFeO粒子11aの粉末が得られる。

[0023] 上記工程において、FeO粒子11aの粉末の粒度分布が、目的とするε酸化鉄粒子の粉末の粒度分布とほぼ同様なものとなるように、FeO粒子11aの粉末を合成することが好ましい。具体的には、上記の式(1)で表されるFeO粒子11aの粉末の変動係数が30%以下であることが好ましい。これにより、磁性粉末の変動係数を30%以下とすることができるからである。なお、FeO粒子11aの粉末の変動係数は、上記の磁性粉末の変動係数と同様にして求められる。

[0024] (コート処理)

次に、ステップS12において、次工程の高温熱処理による粒子凝集を抑制するために、逆ミセル法によりFeO粒子11aの表面にシリカコート処理を行う。これにより、図3Bに示すように、FeO粒子11aの表面にシリカコート層11bが形成される。

[0025] (高温熱処理)

続いて、ステップS13において、シリカコート処理されたFeO粒子11aの粉末を1000℃以上の高温で焼成することにより、図3Cに示すように、FeO粒子11aの粉末をε酸化鉄粒子(第2粒子)11の粉末に変態させる。

[0026] (コート除去)

最後に、ステップS14において、アルカリ溶液を用いて、図3Dに示すように、ε酸化鉄粒子11の表面のシリカコート層11bを除去することにより、目的とするε酸化鉄粒子11の粉末を得る。

[0027] [効果]

第1の実施形態に係る磁性粉末では、上記の式(1)で表される磁性粉末の変動係数が30%以下であり、かつ、磁性粉末のSFD曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率Y/Xが0

、5以下である。これにより、 ϵ 酸化鉄粒子の粒子サイズのばらつきを抑制し、良好な磁気特性を有する磁性粉末が得られる。この磁性粉は高密度の磁気記録媒体に適用して好適なものである。

[0028] 第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法では、FeO粒子の粉末を熱処理することにより、 ϵ 酸化鉄粒子の粉末を作製しているので、 ϵ 酸化鉄粒子の粉末の粒度分布をシャープにすることができる。

[0029] 第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法では、液相錯体熱分解法によりFeO粒子の粉末を合成しているので、シャープな粒度分布を有するFeO粒子の粉末が得られる。このような粒度分布を有するFeO粒子の粉末（すなわち粒子サイズのばらつきが小さいFeO粒子の粉末）を熱処理することで ϵ 酸化鉄粒子の粉末を合成しているため、 α 相や γ 相の形成が抑制されて、不純物が少ない高純度な ϵ 酸化鉄粒子の粉末を得ることができる。したがって、単相の ϵ 酸化鉄粒子の粉末または単相に近い ϵ 酸化鉄粒子の粉末を得ることができる。

[0030] [変形例]

FeO粒子合成の工程後、コート処理の工程前において、FeO粒子11aの磁性粉末を分級処理して、よりシャープな粒度分布を有するFeO粒子11aの粉末を得るようにしてもよい。この場合、 ϵ 酸化鉄粒子のサイズのばらつきをさらに抑制できるので、より優れた磁気特性を有する ϵ 酸化鉄粒子の粉末を得ることができる。

また、 ϵ 酸化鉄粒子の粉末の保磁力HCを調整するために、 ϵ 酸化鉄粒子の粉末の製造工程において、 ϵ 酸化鉄粒子をコアシェル化してもよいし、添加剤を添加してもよい。なお、 ϵ 酸化鉄粒子のコアシェル化の詳細については、第2、第3の実施形態にて説明する。

[0031] <2 第2の実施形態>

[磁性粉末の構成]

本技術の第2の実施形態に係る磁性粉末は、コアシェル型構造を有する ϵ 酸化鉄粒子の粉末である。コアシェル粒子は、図4に示すように、コア部1

2と、このコア部12の周囲に設けられたシェル部13とを備える。コア部12とシェル部13とは交換結合している。コア部12とシェル部13の界面において、両者の組成および／または状態などが不連続的に変化していてもよいし、連続的に変化していてもよい。第2の実施形態に係る磁性粉末は、高密度の磁気記録媒体の記録層（磁性層）に用いて好適なものである。

[0032] （コア部）

コア部12は、第1の実施形態における ϵ 酸化鉄粒子と同様である。

[0033] （シェル部）

シェル部13は、コア部12の周囲のうちの少なくとも一部を覆っている。具体的には、シェル部13は、コア部12の周囲を部分的に覆っていてもよいし、コア部12の周囲全体を覆っていてもよい。コア部12とシェル部13の交換結合を十分なものとし、磁気特性を向上する観点からすると、コア部12の表面全体を覆っていることが好ましい。

[0034] シェル部13は、軟磁性体である α -Feを含んでいる。シェル部13は、例えば、コアシェル粒子の前駆体としての ϵ 酸化鉄粒子（硬磁性粒子）の表面を還元することにより得られうるものである。具体的には例えば、シェル部13に含まれる α -Feは、コア部12に含まれる ϵ 酸化鉄を還元することにより得られうるものである。

[0035] [磁性粉末の製造方法]

本技術の第2の実施形態に係る磁性粉末の製造方法は、図5に示すように、コート除去の工程（ステップS14）後に、以下の還元処理の工程（ステップS15）をさらに備える点において、第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法と異なっている。

[0036] （還元処理）

ステップS15において、シリカコート層11bを除去することにより得られた ϵ 酸化鉄粒子11の粉末を還元処理する。具体的には、上記の ϵ 酸化鉄粒子11の粉末を高温水素雰囲気下で一定時間熱処理することにより、粒子表面を還元させる。これにより、 α -Feを含むシェル部13がコア部1

2の周囲に形成される。以上により、目的とするコアシェル型構造を有する ϵ 酸化鉄粒子の粉末が得られる。

[0037] [効果]

第2の実施形態に係る磁性粉末は、 ϵ 酸化鉄を含むコア部12と α -Feを含むシェル部13とを備えるコアシェル粒子の粉末を含んでいる。この磁性粉末を用いて磁気記録媒体の記録層を形成することで、高出力で、優れた熱安定性を有し、また記録容易性を有する磁気記録媒体を実現できる。

[0038] 第2の実施形態に係る磁性粉末の製造方法では、硬磁性粒子である ϵ 酸化鉄粒子を還元処理することにより、軟磁性体である α -Feを含むシェル部13を備えるコアシェル粒子を形成する。これにより、均一なコアシェル粒子を作製することができ、コア部12となる ϵ 酸化鉄粒子とシェル部13となる α -Feの交換相互作用を均一に発現させることができる。したがって、高い飽和磁化量 σ_s を有する軟磁性体の特徴を生かすことができ、コアシェル粒子全体として高い飽和磁化量 σ_s を得ることができる。記録容易性についても同様に、コア部12単体の保磁力 H_c は熱安定性を確保するために大きな値に保ちつつ、コアシェル粒子全体としての保磁力 H_c を記録に適した保磁力 H_c に調整できるため、記録容易性が高まる。また、コア部12となる ϵ 酸化鉄粒子も従来方法に比べて大きく作ることができるため、高い保磁力 H_c を保ちやすく、熱安定性の向上に有利である。

[0039] また、第2の実施形態に係る磁性粉末の製造方法では、予め作製した ϵ 酸化鉄粒子の表面を直接還元処理するため、前駆体となる ϵ 酸化鉄粒子の粒子径と、還元処理により得られるコアシェル粒子の粒子径とが同程度になる。したがって、前駆体となる ϵ 酸化鉄粒子の粒子径を調整することで、所望の粒子径を有するコアシェル粒子を作製することができる。したがって、粒度分布のばらつきの発生を抑制できる。

[0040] <3 第3の実施形態>

[磁性粉末の構成]

本技術の第3の実施形態に係る磁性粉末は、図6に示すように、コア部1

2と、このコア部12の周囲に設けられた2層構造のシェル部14とを備えるコアシェル粒子の粉末である。第2の実施形態と同様の箇所には同一の符号を付して説明を省略する。

[0041] (シェル部)

2層構造のシェル部14は、コア部12上に設けられた第1シェル部14aと、第1シェル部14a上に設けられた第2シェル部14bとを備える。

[0042] (第1シェル部)

軟磁性層である第1シェル部14aは、第2の実施形態におけるシェル部14と同様である。

[0043] (第2シェル部14b)

第2シェル部14bは、酸化防止層としての酸化被膜である。第2シェル部14bは、第1シェル部14aに含まれる α -Fe(軟磁性体)を酸化することにより得られうる材料、例えば Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 およびFeOのうちの少なくとも1種の酸化鉄を含んでいる。

[0044] [磁性粉末の製造方法]

本技術の第3の実施形態に係る磁性粉末の製造方法は、図7に示すように、コート除去の工程(ステップS14)後に、以下の還元処理の工程(ステップS16)と徐酸化処理の工程(ステップS17)とをさらに備える点において、第1の実施形態に係る磁性粉末の製造方法と異なっている。

[0045] (還元処理)

ステップS16において、シリカコート層11bを除去することにより得られた ϵ 酸化鉄粒子11の粉末を還元処理する。これにより、 α -Feを含む第1シェル部14aがコア部12の周囲に形成される。なお、ステップS16の還元処理は、第2の実施形態におけるステップS15の還元処理と同様である。

[0046] (徐酸化処理)

ステップS17において、第1シェル部14aにより表面が覆われた ϵ 酸化鉄粒子11の粉末を徐酸化処理する。具体的には、上記の ϵ 酸化鉄粒子1

1の粉末を窒素雰囲気中で室温まで冷却したのち、 $O_2 + N_2$ 混合ガスの雰囲気中で熱処理を行うことにより、最外層に酸化被膜としての第2シェル部14bを形成する。これにより耐酸化性に優れたコアシェル型 ϵ 酸化鉄粒子の粉末を得ることができる。

[0047] [効果]

第3の実施形態に係る磁性粉末では、コアシェル粒子が表面に第2シェル部14bを有しているため、コアシェル粒子の表面が空気中に暴露されて、コアシェル粒子の表面に錆びなどが発生することを抑制することができる。したがって、磁性粉末の特性劣化を抑制することができる。

[0048] <4 第4の実施形態>

[磁気記録媒体の構成]

本技術の第4の実施形態に係る磁気記録媒体は、いわゆる垂直磁気記録媒体であり、図8に示すように、長尺状の基体21と、基体21の一方の主面上に設けられた下地層（非磁性層）22と、下地層22上に設けられた記録層（磁性層）23とを備える。磁気記録媒体が、必要に応じて、記録層23上に設けられた保護層（図示せず）および潤滑剤層（図示せず）などをさらに備えるようにしてもよい。また、必要に応じて、基体21の他方の主面上に設けられたバックコート層24をさらに備えるようにしてもよい。

[0049] (SFD)

SFD曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率 Y/X が0.5以下である（図1参照）。比率 Y/X が0.5を超えると、 ϵ 酸化鉄粒子の粒子サイズのばらつきが大きくなり、記録層23の磁気特性が低下し、C/N (Carrier to Noise Ratio) が悪化する虞がある。

[0050] 上記の比率 Y/X は、以下のようにして求められる。まず、VSMを用いて磁気記録媒体全体のM-Hループを測定する。その後、アセトンおよびエタノールなどを用いて塗膜（下地層22、記録層23など）を払拭し、基体21のみを残して、バックグラウンド補正用として、基体21のM-Hルー

プを測定する。ここで、M-Hループの測定は、室温（23℃）にて行われる。その後、磁気記録媒体全体のM-Hループから基体21のM-Hループを引き算して、バックグラウンド補正後のM-Hループを算出する。これ以降は第1の実施形態に係る磁性粉末の場合と同様にして比率Y/Xを求める。なお、VSMのM-Hループ測定において、バックグラウンド補正後のM-Hループが飽和しない場合には、より高い印可磁界を得られるSQUIDを用いるものとする。上記の比率Y/Xは、記録層23に対して垂直方向に測定をした値である。また、垂直方向に測定する際の“反磁界補正”は行わないものとする。

[0051] (δ / M_{rt})

δ / M_{rt} が、下記の式(2)で表される関係を満たしている。

$$2. \quad 0 \leq \delta / M_{rt} \leq 120.0 \quad \dots (2)$$

(但し、 δ [nm] : 記録層23の平均厚み、 M_{rt} [mA] : 残留磁化量と記録層23の厚みの積である。)

記録層23の平均厚み δ が小さいと、平均厚み δ に対する平均厚み δ の変動の割合が必然的に大きくなってしまい、結果としてC/Nが劣化してしまう虞がある。一方、記録層23の平均厚み δ が大きいと、記録した磁化が記録層23中で閉ループを形成してしまい、出力の減少が引き起こされ、C/Nが劣化してしまう虞がある。また、 M_{rt} が小さいと、出力が減少し、C/Nの劣化が引き起こされる虞がある。一方、 M_{rt} が大きいと、再生ヘッドが飽和してしまい、良好なC/Nが得られなくなる虞がある。上記のようなC/Nの劣化を抑制するために、 δ / M_{rt} が上記の式(2)で表される関係を満たすようにしている。

[0052] 上記の比率 δ / M_{rt} は、以下のようにして求められた δ [nm] および M_{rt} [mA] から算出される。

[0053] δ [nm] は、以下のようにして求められる。まず、測定対象となる磁気記録媒体をFIB (Focused Ion Beam) 法などにより加工してTEM観察用薄片を作製し、TEMにより薄片の断面観察を行う。観察倍率としては、記

録層 2 3 の厚みが明瞭に観察できるよう、少なくとも 1 0 万倍以上で行うのが好ましい。断面 T E M の観察は、磁気記録媒体の長手方向（走行方向）に 1 0 0 m ごとに合計 5 か所の位置で行われる。それらの各位置における観察方向は、磁気記録媒体の横方向（幅方向）である。一視野あたり均等に 5 0 ポイントにおいて記録層 2 3 の厚みを観察し、5 視野全ての厚みを単純に平均（算術平均）して記録層 2 3 の平均厚み δ [nm] を求める。

[0054] M_{rt} [mA] は、以下のようにして求められる。まず、VSMを用いて、磁気記録媒体のM-Hループを測定する。次に、磁気記録媒体の塗膜（下地層 2 2、記録層 2 3 など）をアセトンおよびエタノールで払拭し、基体 2 1 のみを残し、その基体 2 1 単体でのM-Hループを測定する。続いて、磁気記録媒体のM-Hループから、基体 2 1 単体のM-Hループを差し引きすることで、バックグラウンド補正後のM-Hループを得る。ここで、M-Hループの測定は、室温（23℃）にて行われる。その後、得られたバックグラウンド補正後のM-Hループから残留磁化量 M_r [emu] を得て、測定サンプルの面積で除することによって M_{rt} [mA] を算出する。なお、VSMのM-Hループ測定において、バックグラウンド補正後のM-Hループが飽和しない場合には、より高い印可磁界を得られるSQUIDを用いるものとする。

[0055] （角型比）

記録層 2 3 に対して垂直方向の角型比 R_s が、60%以上であることが好ましい。角型比 R_s が60%未満であると、C/Nが低下する虞がある。

[0056] 角型比 R_s [%] は以下のようにして求められる。まず、上記の“ δ/M_{rt} ”を求めた場合と同様にして、残留磁化量 M_r [emu] を求める。次に、上記の“ δ/M_{rt} ”を求めたときに測定したM-Hループのうち、十分に磁界を掛け磁化量が飽和している部分の磁化量 M_s [emu] を求める。そして、上述のようにして求めた M_r [emu] を M_s [emu] で除することによりM-Hループの角型比 R_s [%]（ $= (M_r/M_s) \times 100$ ）を算出する。なお、上述の M_r ならびに M_s は、記録層 2 3 に対して垂直

方向に測定をした値である。

[0057] (基体)

基体 2 1 は、可撓性を有する長尺状のフィルムである。基体 2 1 の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースブチレートなどのセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミドなどのプラスチック、アルミニウム合金、チタン合金などの軽金属、アルミナガラスなどのセラミックなどを用いることができる。磁気記録媒体の機械的強度を高めるために、A l または C u の酸化物などを含む薄膜が基体 2 1 の少なくとも一方の主面に設けられていてもよい。

[0058] (記録層)

記録層 2 3 は、例えば、第 1 の実施形態に係る磁性粉末、結着剤および導電性粒子を含んでいる。記録層 2 3 が、必要に応じて、潤滑剤、研磨剤、防錆剤などの添加剤をさらに含んでもよい。

[0059] 結着剤としては、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などに架橋反応を付与した構造の樹脂が好ましい。しかしながら結着剤はこれらに限定されるものではなく、磁気記録媒体に対して要求される物性などに応じて、その他の樹脂を適宜配合してもよい。配合する樹脂としては、通常、塗布型の磁気記録媒体において一般的に用いられる樹脂であれば、特に限定されない。

[0060] 例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニル共重合体、メタクリル

酸エステルーエチレン共重合体、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース）、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、合成ゴムなどが挙げられる。

[0061] また、熱硬化性樹脂、または反応型樹脂の例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

[0062] また、上述した各結着剤には、磁性粉の分散性を向上させる目的で、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $P=O(OM)_2$ などの極性官能基が導入されていてもよい。ここで、式中Mは、水素原子、あるいはリチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属である。

[0063] 更に、極性官能基としては、 $-NR_1R_2$ 、 $-NR_1R_2R_3^+X^-$ の末端基を有する側鎖型のもの、 $>NR_1R_2^+X^-$ の主鎖型のものが挙げられる。ここで、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は、水素原子、または炭化水素基であり、 X^- は弗素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン元素イオン、または無機もしくは有機イオンである。また、極性官能基としては、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、エポキシ基なども挙げられる。

[0064] 記録層23は、非磁性補強粒子として、酸化アルミニウム（ α 、 β または γ アルミナ）、酸化クロム、酸化珪素、ダイヤモンド、ガーネット、エメリー、窒化ホウ素、チタンカーバイト、炭化珪素、炭化チタン、酸化チタン（ルチル型またはアナターゼ型の酸化チタン）などをさらに含有していてもよい。

[0065] （下地層）

下地層22は、非磁性粉末および結着剤を主成分として含む非磁性層である。下地層22が、必要に応じて、導電性粒子、潤滑剤、硬化剤および防錆剤などのうちの少なくとも1種の添加剤をさらに含んでいてもよい。

[0066] 非磁性粉末は、無機物質でも有機物質でもよい。また、非磁性粉末は、カーボンプラックなどでもよい。無機物質としては、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物などが挙げられる。非磁性粉末の形状としては、例えば、針状、球状、立方体状、板状などの各種形状が挙げられるが、これに限定されるものではない。結着剤は、上述の記録層 2 3 と同様である。

[0067] [磁気記録媒体の製造方法]

次に、上述の構成を有する磁気記録媒体の製造方法の一例について説明する。まず、非磁性粉末および結着剤などを溶剤に混練、分散させることにより、下地層形成用塗料を調製する。次に、第 1 の実施形態に係る磁性粉末および結着剤などを溶剤に混練、分散させることにより、記録層形成用塗料を調製する。記録層形成用塗料および下地層形成用塗料の調製には、例えば、以下の溶剤、分散装置および混練装置を用いることができる。

[0068] 上述の塗料調製に用いられる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、乳酸エチル、エチレングリコールアセテートなどのエステル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-エトキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒などが挙げられる。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。

[0069] 上述の塗料調製に用いられる混練装置としては、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が、特にこれらの装置に限定されるものではない。また、上述の塗料調製に用いられる分散装置としては、例えば、ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、スパ

イクミル、ピンミル、タワーミル、パールミル（例えばアイリッヒ社製「DCPミル」など）、ホモジナイザー、超音波分散機などの分散装置を用いることができるが、特にこれらの装置に限定されるものではない。

[0070] 次に、下地層形成用塗料を基体 2 1 の一方の主面に塗布して乾燥させることにより、下地層 2 2 を形成する。次に、この下地層 2 2 上に記録層形成用塗料を塗布して乾燥させることにより、記録層 2 3 を下地層 2 2 上に形成する。なお、乾燥の際に、例えばソレノイドコイルにより、磁性粉末を基体 2 1 の厚さ方向に磁場配向させるようにしてもよい。次に、必要に応じて、記録層 2 3 上に保護層および潤滑剤層を形成してもよいし、基体 2 1 の他方の主面にバックコート層 2 4 を形成してもよい。

[0071] 次に、下地層 2 2 および記録層 2 3 が形成された基体 2 1 を大径コアに巻き直し、硬化処理を行う。次に、下地層 2 2 および記録層 2 3 が形成された基体 2 1 に対してカレンダー処理を行った後、所定の幅に裁断する。以上により、目的とする磁気記録媒体が得られる。

[0072] [効果]

本技術の第 4 の実施形態に係る磁気記録媒体では、記録層 2 3 が、第 1 の実施形態に係る磁性粉末を含んでいるので、優れた磁気特性を有する磁気記録媒体を実現することができる。したがって、高密度記録した信号を低ノイズで再生することができる。よって、高い C/N を実現することができる。

[0073] [変形例]

記録層 2 3 が、第 1 の実施形態に係る磁性粉末に代えて、第 2 または第 3 の実施形態に係る磁性粉末を含むようにしてもよい。この場合、第 4 の実施形態に係る磁気記録媒体よりも高い C/N を実現することができる。

実施例

[0074] 以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0075] < i 磁性粉末についての実施例、比較例 >

[実施例 1 A]

(F e O ナノ粒子合成)

図9は、F e O ナノ粒子合成の工程の概要を示す。まず、容量300m l の丸底三口フラスコに鉄アセチルアセトナート8.0mm o l、オレイン酸20.0m Lおよびオレイルアミン20.0m Lを秤量し、100Paの減圧雰囲気下、210℃で24hの前処理加熱を行った。

[0076] 次に、N₂雰囲気中に切り替え、320℃まで昇温し30m i n加熱した。その後、室温へ自然冷却し、エタノールによって遠心・洗浄を複数回行ってF e O ナノ粒子を得た。最後に、得られたF e O ナノ粒子をシクロヘキサン中に再分散させた。この際、得られたF e O ナノ粒子は表面酸化が進み、F e₃O₄に変化することがあるが、ε酸化鉄の生成には影響は見られない。

[0077] (シリカコート処理)

図10は、シリカコート処理の工程の概要を示す。まず、容量100m l のナス型フラスコにシクロヘキサン80m L、ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテル(IGEPA L (登録商標))12m Lおよびアンモニア水2m Lを混合し、透明な均一溶液となるまで超音波を照射しながら、600r p mで60m i n間攪拌した。

[0078] そこに、あらかじめシクロヘキサン中に分散させた状態のF e O ナノ粒子を加え、さらにテトラエチルオルソシリケートを、F e /S iのm o l比が0.1となるように任意の速度で滴下した。滴下後、さらに600r p mで16時間攪拌を続けた。反応終了後、メタノールを加え、遠心分離を行う作業を複数回繰り返し、洗浄を行った。遠心分離により得られた沈殿物を60℃の乾燥機で乾燥させ、シリカコートF e O ナノ粒子を回収した。

[0079] (高温熱処理)

まず、得られたシリカコートF e O ナノ粒子をアルミナるつばに投入し、マッフル炉に投入した。その後、マッフル炉を1100℃まで加熱し、200時間焼成を行った。これにより、単相に近いε酸化鉄ナノ粒子の粉末が得られた。

[0080] (シリカコート除去)

図 1 1 は、シリカコート除去の工程の概要を示す。まず、テフロン遠沈管に ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末および 5 M に調整した NaOH 水溶液を投入し、オイルバスにて 60℃ まで加熱し、24 時間放置した。その後、イオン交換水を添加し遠沈分離する作業を複数回繰り返した。さらにエタノールを添加後、遠心分離をかけたのち、60℃ で乾燥させることにより、シリカコートが除去された状態の ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。

[0081] [実施例 2 A、3 A]

以下のこと以外は実施例 1 A と同様にして ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。すなわち、 FeO ナノ粒子合成の工程において、210℃ の前処理加熱の時間をコントロールすることにより、合成される FeO ナノ粒子のサイズをコントロールした。実施例 2 A では、前処理加熱の時間を 24 h よりも長くすることにより粒子サイズを小さくした。一方、実施例 3 A では、前処理加熱の時間を 24 h より短くすることにより粒子サイズを大きくした。

[0082] [実施例 4 A]

まず、210℃ の前処理加熱の時間を 24 h よりも長くすることにより FeO ナノ粒子の粒子サイズを小さくすること以外は実施例 1 と同様にして ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。次に、以下のようにして、得られた ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末の粒子表面に $\alpha\text{-Fe}$ 層および耐酸化被膜を形成することにより、コアシェル型の ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。

[0083] (還元処理および徐酸化処理)

図 1 2 は、還元処理および徐酸化処理の工程の概要を示す。まず、 ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を石英ボートに載せ、管状炉へ投入した。投入後、管状炉を一度 N_2 雰囲気 に置換した後、所定の温度まで昇温させた。昇温後、100% H_2 を流量 100 ml/min でフローさせながら、350℃ で 1 時間加熱処理を行った。これにより、 ϵ 酸化鉄ナノ粒子の表面が還元され $\alpha\text{-Fe}$ に変態した。その後、再び N_2 雰囲気 に置換して、室温まで冷却した。冷却後、さらに所定の温度まで加熱し、微量酸素を含む N_2 ガスを同流量でフローさせながら、300℃ で 5 分間加熱処理を行った。その後、再び N_2 雰囲気 に置換

して、室温まで冷却した。これにより、最外層に耐酸化被膜が付与された 3 層構造のコアシェル粒子の粉末が得られた。

[0084] (比較例 1 A)

非特許文献 1 に記載の方法により ϵ 酸化鉄ナノ粒子を作製した。すなわち、逆ミセル法により水酸化鉄系化合物粒子を作製し、この粒子にシリカ被覆を施したのち、熱処理することで、 ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。

[0085] (比較例 2 A)

特許文献 1 に記載の方法により ϵ 酸化鉄ナノ粒子を作製した。すなわち、オキシ水酸化鉄 (α -FeOOH) を原料粉に使用して ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を得た。

[0086] <ii 磁気テープについての実施例、比較例>

[実施例 1 B]

(記録層形成用塗料の調製工程)

記録層形成用塗料を以下のようにして調製した。まず、下記配合の第一組成物をエクストルーダで混練した。次に、ディスパーを備えた攪拌タンクに、第一組成物と、下記配合の第二組成物を加えて予備混合を行った。その後、さらにサンドミル混合を行い、フィルター処理を行い、記録層形成用塗料を調製した。

[0087] (第一組成物)

ϵ -Fe₂O₃結晶磁性粉末：100質量部

塩化ビニル系樹脂（シクロヘキサノン溶液30質量%）：10質量部

（重合度300、M_n=10000、極性基としてOSO₃K=0.07mmol/g、2級OH=0.3mmol/gを含有する。）

酸化アルミニウム粉末：5質量部

（ α -Al₂O₃、平均粒径0.2μm）

カーボンブラック：2質量部

（東海カーボン社製、商品名：シーストTA）

なお、上記の ϵ -Fe₂O₃結晶磁性粉末としては、実施例 1 A の ϵ 酸化鉄ナ

ノ粒子の粉末を用いた。

[0088] (第二組成物)

塩化ビニル系樹脂：1.1質量部

(樹脂溶液：樹脂分30質量%、シクロヘキサノン70質量%)

n-ブチルステアレート：2質量部

メチルエチルケトン：121.3質量部

トルエン：121.3質量部

シクロヘキサノン：60.7質量部

[0089] (下地層形成用塗料の調製工程)

下地層形成用塗料を以下のようにして調製した。まず、下記配合の第三組成物をエクストルーダで混練した。その後、ディスパーを備えた攪拌タンクに、第三組成物と、下記配合の第四組成物を加えて予備混合を行った。その後、さらにサンドミル混合を行い、フィルター処理を行い、下地層形成用塗料を調製した。

[0090] (第三組成物)

針状酸化鉄粉末：100質量部

(α -Fe₂O₃、平均長軸長0.15 μ m)

塩化ビニル系樹脂：55.6質量部

(樹脂溶液：樹脂分30質量%、シクロヘキサノン70質量%)

カーボンブラック：10質量部

(平均粒径20 nm)

[0091] (第四組成物)

ポリウレタン系樹脂UR8200 (東洋紡績製)：18.5質量部

n-ブチルステアレート：2質量部

メチルエチルケトン：108.2質量部

トルエン：108.2質量部

シクロヘキサノン：18.5質量部

[0092] (バックコート層形成用塗料の調製工程)

バックコート層形成用塗料を以下のようにして調製した。まず、下記原料を、ディスパーを備えた攪拌タンクで混合を行い、フィルター処理を行うことで、バックコート層形成用塗料を調製した。

カーボンブラック（旭社製、商品名：＃８０）：１００質量部

ポリエステルポリウレタン：１００質量部

（日本ポリウレタン社製、商品名：Ｎ－２３０４）

メチルエチルケトン：５００質量部

トルエン：４００質量部

シクロヘキサノン：１００質量部

[0093] 次に、上述のようにして作製した記録層形成用塗料、および下地層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（商品名：コロネートＬ、日本ポリウレタン社製）：４質量部と、ミリスチン酸：２質量部とを添加した。

[0094] （塗布工程）

次に、これらの塗料を用いて、非磁性支持体である厚さ６．２μmのポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム）上に下地層、および記録層を以下のようにして形成した。まず、PENフィルム上に、下地層形成用塗料を塗布、乾燥させることにより、PENフィルム上に下地層を形成した。次に、下地層上に、記録層形成用塗料を塗布、乾燥させることにより、下地層上に記録層を形成した。次に、下地層、および記録層が形成されたPENフィルムに対してカレンダー処理を行い、記録層表面を平滑化した。なお、カレンダー処理後の下地層の厚さは１１００nm、記録層の厚さは７０nmとした。次に、記録層とは反対側の面に、バックコート層形成用塗料を膜厚０．６μmに塗布し乾燥することにより、バックコート層を形成した。

[0095] （裁断の工程）

最後に、上述のようにして下地層、記録層およびバックコート層が形成されたPENフィルムを１／２インチ（１２．６５mm）幅に裁断し、磁気テープを得た。

[0096] [実施例 2 B]

記録層形成用塗料の調製工程における第二組成物の塩化ビニル系樹脂の配合量を 15.0 質量部とした。塗布工程において記録層形成用塗料の塗布量を調整して、記録層の厚みを 100 nm とした。上記以外のことは、実施例 1 B と同様にして磁気テープを得た。

[0097] [実施例 3 B]

記録層形成用塗料の調製工程における第一組成物の塩化ビニル系樹脂の配合量を 55 質量部にした。記録層形成用塗料の調製工程における第二組成物の塩化ビニル系樹脂の配合量を 11.6 質量部に変更した。塗布工程において記録層形成用塗料の塗布量を調整して、記録層の厚みを 60 nm とした。上記以外のことは、実施例 1 B と同様にして磁気テープを得た。

[0098] [実施例 4 B]

塗布工程において ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を PEN フィルムの厚さ方向に垂直配向させた。塗布工程において記録層形成用塗料の塗布量を調整して、記録層の厚みを 65 nm とした。上記以外のことは、実施例 1 B と同様にして磁気テープを得た。

[0099] [実施例 5 B]

第一組成物の ϵ -Fe₂O₃ 結晶磁性粉末として実施例 2 A の ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 B と同様にして磁気テープを得た。

[0100] [実施例 6 B]

第一組成物の ϵ -Fe₂O₃ 結晶磁性粉末として実施例 3 A の ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 B と同様にして磁気テープを得た。

[0101] [実施例 7 B]

第一組成物の ϵ -Fe₂O₃ 結晶磁性粉末として実施例 4 A の ϵ 酸化鉄ナノ粒子の粉末を用いた。塗布工程において記録層形成用塗料の塗布量を調整して、記録層の厚みを 65 nm とした。上記以外のことは、実施例 2 B と同様にして磁気テープを得た。

[0102] [比較例 1 B]

第一組成物の ε -Fe₂O₃ 結晶磁性粉末として比較例 1 A の ε 酸化鉄ナノ粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 B と同様にして磁気テープを得た。

[0103] [比較例 2 B]

第一組成物の ε -Fe₂O₃ 結晶磁性粉末として比較例 2 A の ε 酸化鉄ナノ粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 B と同様にして磁気テープを得た。

[0104] [磁性粉の評価]

上述のようにして得られた実施例 1 A ~ 4 A、比較例 1 A、2 A の磁性粉の変動係数および比率 Y/X を、上述の第 1 の実施形態にて説明した方法により求めた。

[0105] [磁気テープの評価]

上述のようにして得られた実施例 1 B ~ 7 B、比較例 1 B、2 B の磁気テープの δ /Mr_t、角型比 R_s および比率 Y/X を、上述の第 4 の実施形態にて説明した方法により求めた。また、磁気テープの C/N を以下のようにして求めた。

[0106] (C/N)

記録周波数を 10 MHz (記録波長 0.2 μ m) とし、最適記録電流で記録再生を行い、スペクトラムアナライザーを用いて、10 MHz の再生出力値と、10 MHz $\pm$ 1 MHz のノイズの平均値を計測し、それらの差を C/N 値と定義した。表 2 中では、比較例 1 B の C/N 値を 0 dB とし、その相対差で表記している。なお、相対差が 3 dB 以上を良好な C/N と定義した。

[0107] 表 1 は、実施例 1 A ~ 4 A、比較例 1 A、2 A の磁性粉末の評価結果を示す。

[表1]

	磁性粉 前駆体	前駆体 合成法	軟磁性体シエル	平均 粒子サイズ (nm ³)	変動係数 σ/D_{ave} (%)	SFDカーブ Y/X
実施例1A	FeO	真空液相熱分解法	なし	2500	20	0.3
実施例2A	FeO	真空液相熱分解法	なし	1500	28	0.4
実施例3A	FeO	真空液相熱分解法	なし	4000	10	0.2
実施例4A	FeO	真空液相熱分解法	あり	2400	20	0.28
比較例1A	水酸化鉄	逆ミセル法	なし	2500	50	0.6
比較例2A	オキシ水酸化鉄	-	なし	2500	45	0.55

なお、表1中、平均粒子サイズは、平均粒子体積 [nm³] で表記している

。

[0108] 表2は、実施例1B～7B、比較例1B、2Bの磁気テープの評価結果を示す。

[表2]

	使用磁性粉	記録層厚み (nm)	垂直配向	δ/Mrt	角形比Rs (%)	SFDカーブ Y/X	C/N (dB)
実施例1B	実施例1A	70	無し	35	50	0.31	4.2
実施例2B	実施例1A	100	無し	50	50	0.29	3.8
実施例3B	実施例1A	60	無し	120	50	0.3	3.2
実施例4B	実施例1A	65	有り	21.6	80	0.25	4.6
実施例5B	実施例2A	100	無し	51	50	0.38	4.2
実施例6B	実施例3A	100	無し	48	50	0.21	3.2
実施例7B	実施例4A	65	無し	32.5	50	0.28	4.5
比較例1B	比較例1A	100	無し	50	45	0.63	0.0
比較例2B	比較例2A	100	無し	50	47	0.54	2.1

[0109] 表1 から以下のことがわかる。

FeOナノ粒子を熱処理することにより ϵ 酸化鉄ナノ粒子を合成した実施例1A～4Aでは、変動係数を30%以下とし、かつ比率Y/Xを0.5以下とすることができる。

一方、非特許文献1、特許文献1に記載の方法で ϵ 酸化鉄ナノ粒子を合成した比較例1A、2Aでは、変動係数が30%を超え、かつ比率Y/Xが0

、5を超えてしまう。

[0110] 表2から以下のことがわかる。

実施例1A～4Aの ε 酸化鉄ナノ粒子を用いて記録層を形成した実施例1B～7Bでは、 δ / M_{rt} を $2.0 \leq \delta / M_{rt} \leq 120.0$ の範囲とし、かつ比率 Y / X を0.5以下とすることができる。このため、比較例1B、2Bに比して良好なC/N値が得られた。

一方、比較例1A、2Aの ε 酸化鉄ナノ粒子を用いて記録層を形成した比較例1B、2Bでは、 δ / M_{rt} を $2.0 \leq \delta / M_{rt} \leq 120.0$ の範囲とできるが、比率 Y / X を0.5以下とすることができない。このため、実施例1B～7Bに比して悪いC/N値しか得られない。

[0111] 以上、本技術の実施形態および実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0112] 例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

[0113] また、上述の実施形態および実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0114] また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

(1)

酸化第一鉄を含む第1粒子を熱処理することにより、 ε 酸化鉄を含む第2粒子を作製すること

を含む磁性粉末の製造方法。

(2)

前記第2粒子を還元処理すること

をさらに含む(1)に記載の磁性粉末の製造方法。

(3)

還元処理した前記第 2 粒子を酸化処理すること

をさらに含む (2) に記載の磁性粉末の製造方法。

(4)

前記熱処理前に、前記第 1 粒子にシリカコート処理を施し、

前記熱処理後に、前記第 2 粒子のシリカコートを除去すること

をさらに含む (1) から (3) のいずれかに記載の磁性粉末の製造方法。

(5)

前記熱処理前に、液相熱分解法により前記第 1 粒子を作製すること

をさらに含む (1) から (4) のいずれかに記載の磁性粉末の製造方法。

(6)

ϵ 酸化鉄を含む粒子を含み、

下記の式 (1) で表される変動係数が 30% 以下であり、

SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さ X と磁場ゼロ付近のサブピークの高さ Y との比率 Y/X が 0.5 以下である磁性粉末。

変動係数 [%] = ([粒子径の標準偏差] / [平均粒子径]) $\times$ 100

... (1)

(7)

前記粒子は、

ϵ 酸化鉄を含むコア部と、

α -Fe を含むシェル部と

を備える (6) に記載の磁性粉末。

(8)

前記粒子は、

ϵ 酸化鉄を含むコア部と、

α -Fe を含む第 1 シェル部と

前記第 1 シェル部上に設けられ、酸化鉄を含む第 2 シェル部と

を備える (6) に記載の磁性粉末。

(9)

前記粒子は、鉄以外の金属さらに含んでいる(6)から(8)のいずれかに記載の磁性粉末。

(10)

ϵ 酸化鉄を含む粒子を含む記録層を備え、

δ / M_{rt} が、下記の式(2)で表される関係を満たし、

SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率 Y/X が0.5以下である磁気記録媒体。

$$2.0 \leq \delta / M_{rt} \leq 120.0 \quad \dots (2)$$

(但し、 δ [nm] : 前記記録層の平均厚み、 M_{rt} [mA] : 残留磁化量と前記記録層の厚みの積である。)

(11)

記録層に対して垂直方向の角型比が、60%以上である(10)に記載の磁気記録媒体。

符号の説明

- [0115]
- 11 ϵ 酸化鉄粒子(第2粒子)
 - 11 FeO粒子(第1粒子)
 - 12 コア部
 - 13、14 シェル部
 - 14a 第1シェル部
 - 14b 第2シェル部
 - 21 基体
 - 22 下地層
 - 23 記録層
 - 24 バックコート層

請求の範囲

- [請求項1] 酸化第一鉄を含む第1粒子を熱処理することにより、 ϵ 酸化鉄を含む第2粒子を作製すること
を含む磁性粉末の製造方法。
- [請求項2] 前記第2粒子を還元処理すること
をさらに含む請求項1に記載の磁性粉末の製造方法。
- [請求項3] 還元処理した前記第2粒子を酸化処理すること
をさらに含む請求項2に記載の磁性粉末の製造方法。
- [請求項4] 前記熱処理前に、前記第1粒子にシリカコート処理を施し、
前記熱処理後に、前記第2粒子のシリカコートを除去すること
をさらに含む請求項1に記載の磁性粉末の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理前に、液相熱分解法により前記第1粒子を作製すること
をさらに含む請求項1に記載の磁性粉末の製造方法。
- [請求項6] ϵ 酸化鉄を含む粒子を含み、
下記の式(1)で表される変動係数が30%以下であり、
SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さXと磁場ゼロ付近のサブピークの高さYとの比率Y/Xが0.5以下である磁性粉末。
変動係数 [%] = ([粒子径の標準偏差] / [平均粒子径]) × 100 . . . (1)
- [請求項7] 前記粒子は、
 ϵ 酸化鉄を含むコア部と、
 α -Feを含むシェル部と
を備える請求項6に記載の磁性粉末。
- [請求項8] 前記粒子は、
 ϵ 酸化鉄を含むコア部と、
 α -Feを含む第1シェル部と
前記第1シェル部上に設けられ、酸化鉄を含む第2シェル部と

を備える請求項 6 に記載の磁性粉末。

[請求項 9] 前記粒子は、鉄以外の金属さらに含んでいる請求項 6 に記載の磁性粉末。

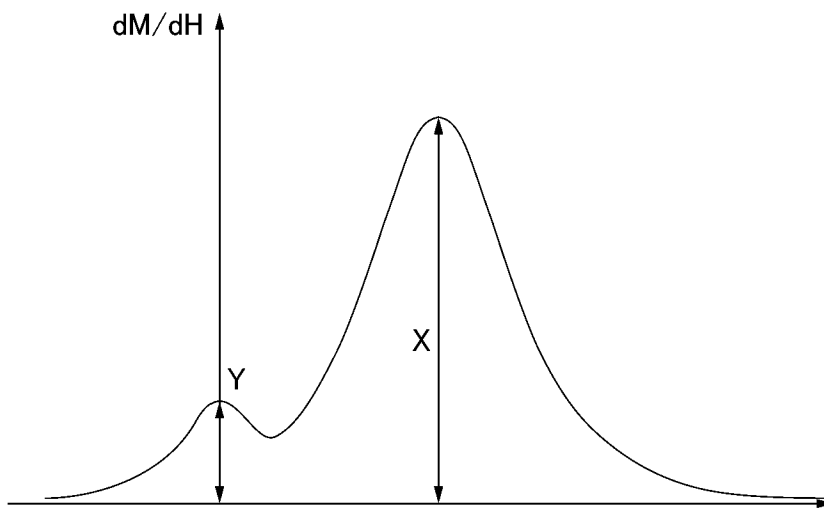
[請求項 10] ε 酸化鉄を含む粒子を含む記録層を備え、
 δ / M_{rt} が、下記の式 (2) で表される関係を満たし、
 SFD (Switching Field Distribution) 曲線において、メインピーク高さ X と磁場ゼロ付近のサブピークの高さ Y との比率 Y / X が 0.5 以下である磁気記録媒体。

$$2. 0 \leq \delta / M_{rt} \leq 120.0 \quad \dots (2)$$

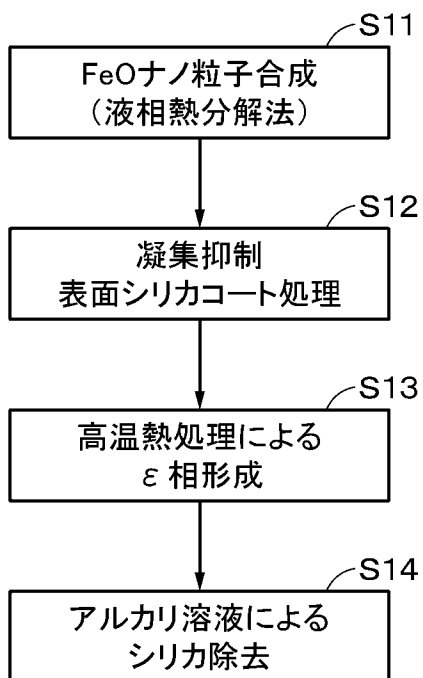
(但し、 δ [nm] : 前記記録層の平均厚み、 M_{rt} [mA] : 残留磁化量と前記記録層の厚みの積である。)

[請求項 11] 記録層に対して垂直方向の角型比が、60%以上である請求項 10 に記載の磁気記録媒体。

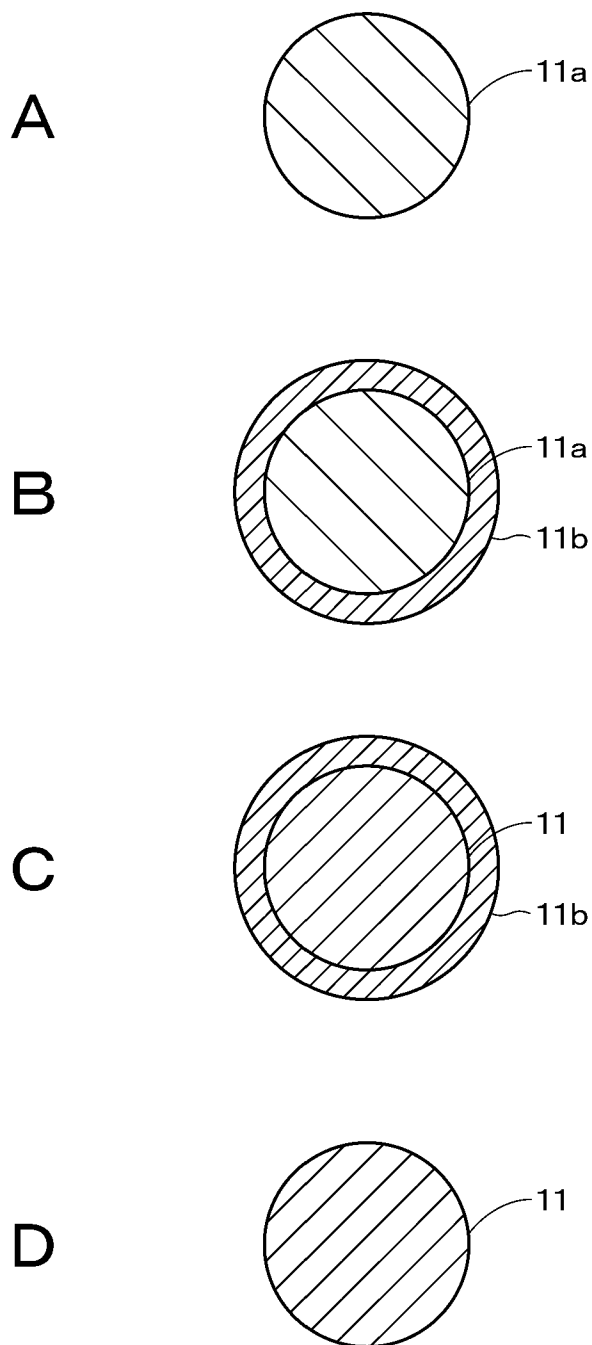
[図1]



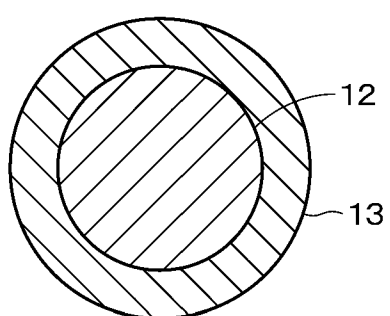
[図2]



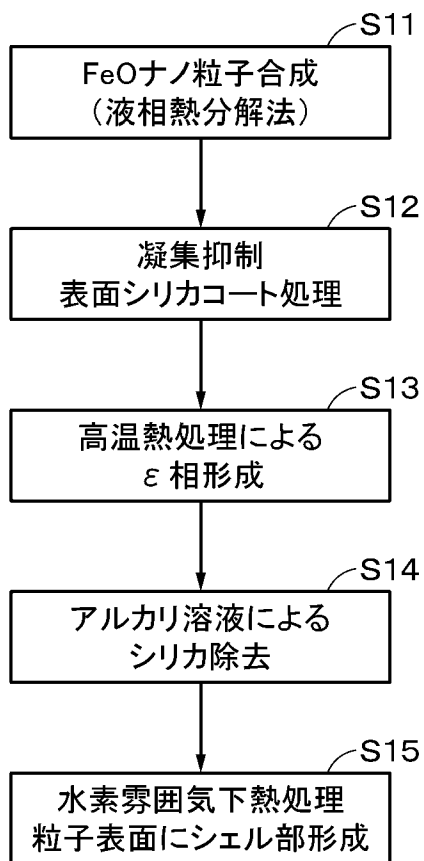
[図3]



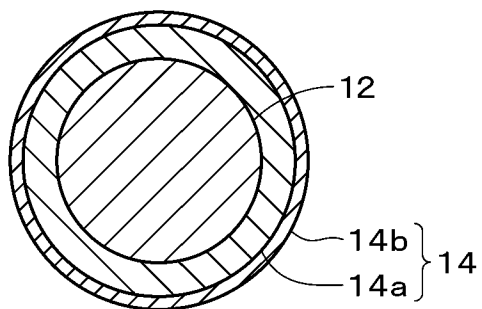
[図4]



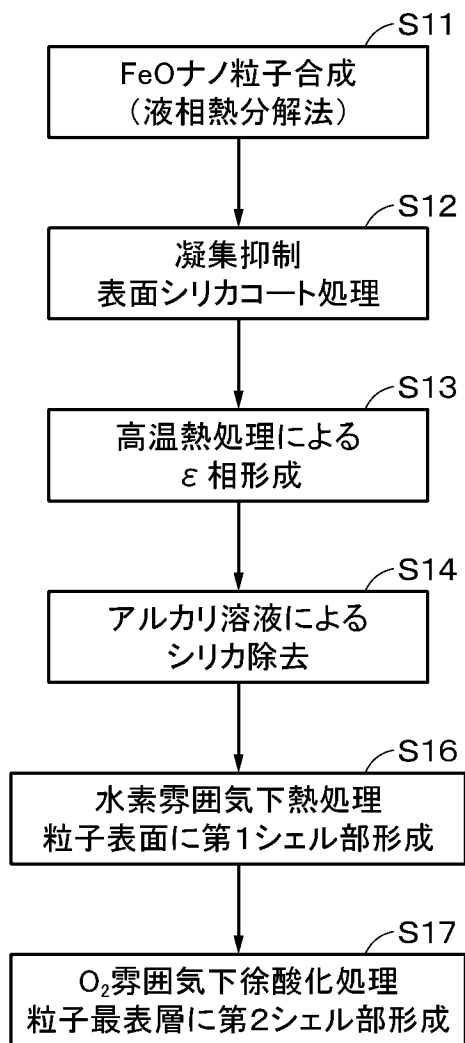
[図5]



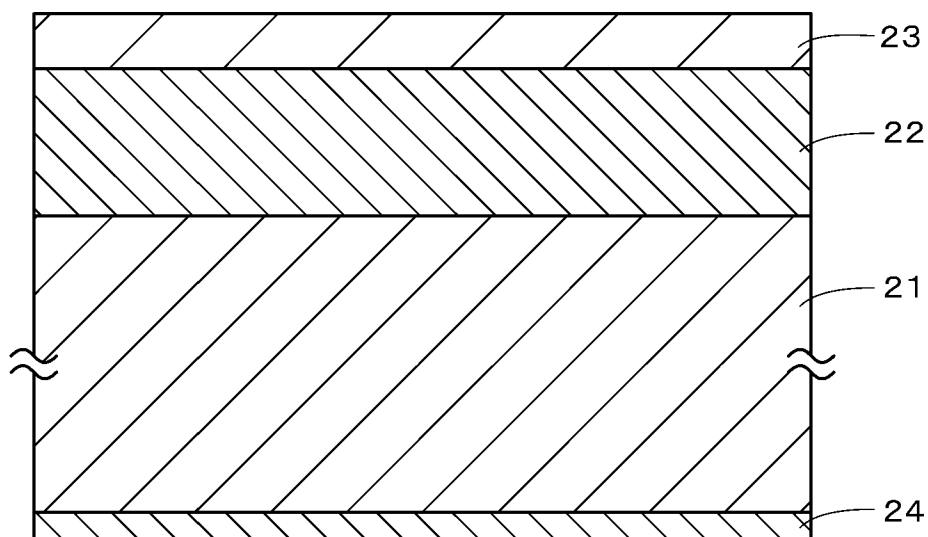
[図6]



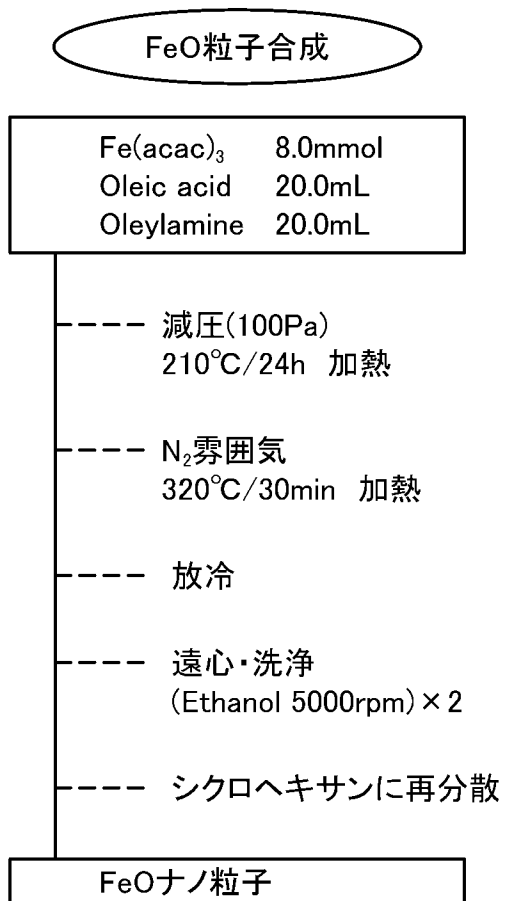
[図7]



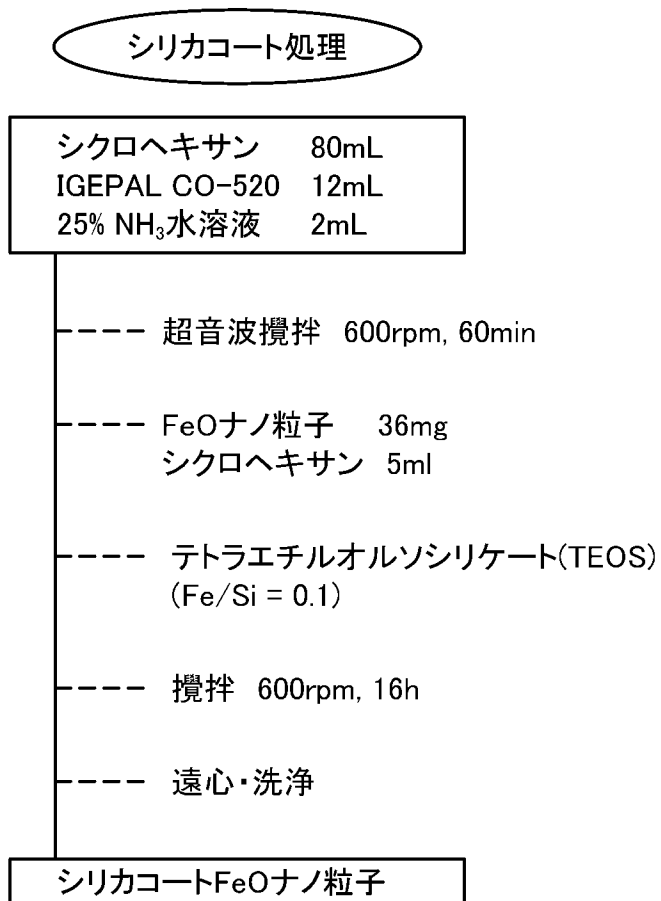
[図8]



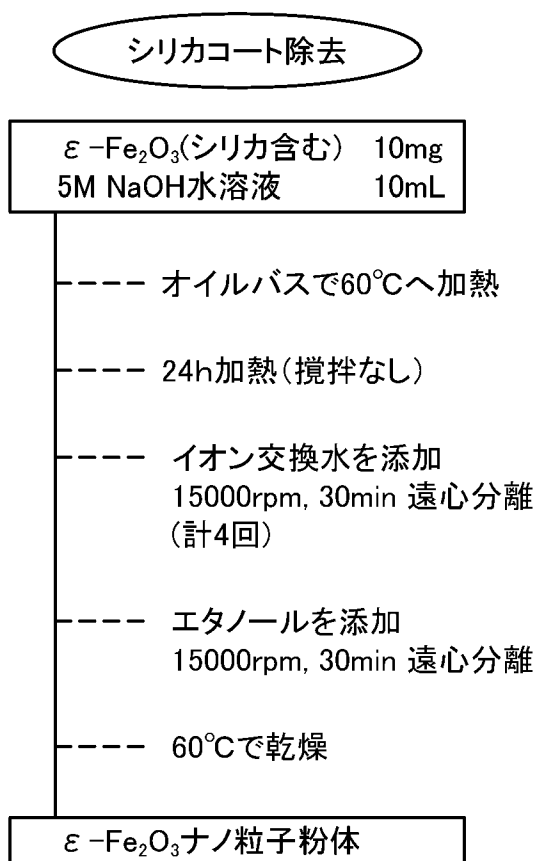
[図9]



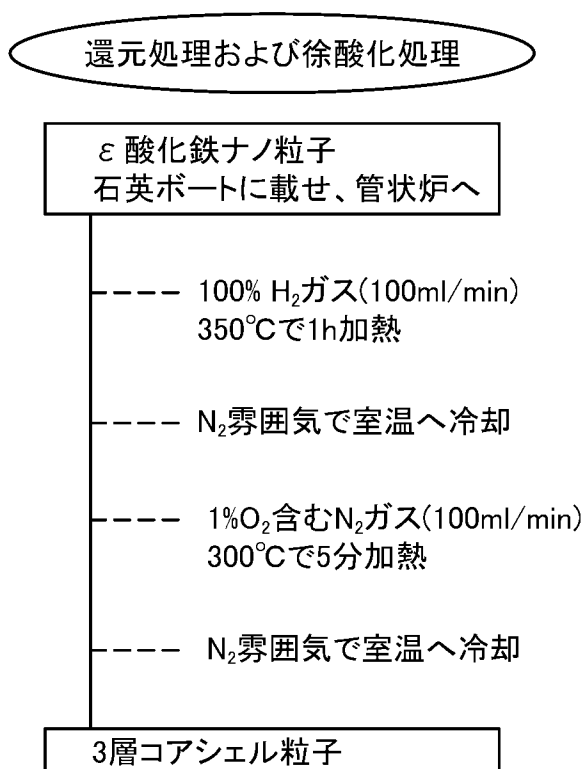
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/034934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G11B5/842(2006.01) i, G11B5/706(2006.01) i, G11B5/712(2006.01) i, H01F1/11(2006.01) i

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. G11B5/842, G11B5/706, G11B5/712, H01F1/11

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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 Y A	JP 2012-231098 A (TODA KOGYO CORP.) 22 November 2012, claims 1-3 & US 2014/0085023 A1, claims 1-3 & EP 2704159 A1	1 2-4 5
Y	JP 2012-212807 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 01 November 2012, paragraphs [0024]-[0026] (Family: none)	2, 3
Y	JP 2011-032496 A (TDK CORP.) 17 February 2011, paragraphs 0029-0034, fig. 5 (Family: none)	4



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

Date of mailing of the international search report

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

International application No.

PCT/JP2017/034934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-174135 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 29 September 2016, paragraphs [0066]-[0083], table 1, fig. 3, 9 & US 2017/0287516 A1, paragraphs [0112]-[0139], table 1, figures 3, 9	6 7-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G11B5/842(2006.01)i, G11B5/706(2006.01)i, G11B5/712(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i

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))

Int.Cl. G11B5/842, G11B5/706, G11B5/712, H01F1/11

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y A	JP 2012-231098 A (戸田工業株式会社) 2012. 11. 22, 請求項 1-3 & US 2014/0085023 A1, claims 1-3 & EP 2704159 A1	1 2-4 5
Y	JP 2012-212807 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2012. 11. 01, 段落 0024-0026 (ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 2011-032496 A (TDK株式会社) 2011. 02. 17, 段落 0029-0034, 図 5 (ファミリーなし)	4

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矛盾するものではなく、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

18. 12. 2017

国際調査報告の発送日

26. 12. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 和彦

5 C

3 5 6 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3541

C (続き) . 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 A	JP 2016-174135 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2016.09.29, 段落 0066-0083, 表 1, 図 3, 9 & US 2017/0287516 A1, paragraphs 0112-0139, table 1, figures 3, 9	6 7-11