

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6812484号  
(P6812484)

(45) 発行日 令和3年1月13日 (2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月18日 (2020.12.18)

(51) Int.Cl.	F I
<b>G 1 1 B 5/70 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/70
<b>G 1 1 B 5/738 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/738
<b>G 1 1 B 5/735 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/735
<b>G 1 1 B 5/78 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/78

請求項の数 7 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2019-54754 (P2019-54754)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成31年3月22日 (2019.3.22)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2019-175537 (P2019-175537A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	令和1年10月10日 (2019.10.10)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	令和2年1月27日 (2020.1.27)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2018-64064 (P2018-64064)	(72) 発明者	黒川 拓都
(32) 優先日	平成30年3月29日 (2018.3.29)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	小沢 栄貴
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		審査官	中野 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体および磁気記録再生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非磁性支持体上に強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$  は  $1.0\text{ nm}$  以上  $1.6\text{ nm}$  以下であり、かつ

前記磁性層の表面においてエタノール洗浄後に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{after}$  と、前記磁性層の表面においてエタノール洗浄前に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{before}$  との差分、 $S_{after} - S_{before}$ 、は  $0\text{ nm}$  超  $6.0\text{ nm}$  以下である磁気記録媒体。

【請求項2】

前記差分、 $S_{after} - S_{before}$ 、は  $1.0\text{ nm}$  以上  $6.0\text{ nm}$  以下である、請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】

前記差分、 $S_{after} - S_{before}$ 、は  $2.0\text{ nm}$  以上  $5.0\text{ nm}$  以下である、請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】

前記非磁性支持体と前記磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】

前記非磁性支持体の前記磁性層を有する表面側とは反対の表面側に、非磁性粉末および結

10

20

合剤を含むバックコート層を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】

磁気テープである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体と、

磁気ヘッドと、

を含む磁気記録再生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、磁気記録媒体および磁気記録再生装置に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気記録媒体は、金属薄膜型と塗布型の二種類に大別される。金属薄膜型磁気記録媒体は、蒸着等によって形成された金属薄膜の磁性層を有する磁気記録媒体である。これに対し、塗布型磁気記録媒体（例えば特許文献 1 参照）は、強磁性粉末を結合剤とともに含む磁性層を有する磁気記録媒体である。塗布型磁気記録媒体は、金属薄膜型磁気記録媒体と比べて化学的耐久性に優れるため、大容量の情報を長期間保存するためのデータストレージメディアとして有用な磁気記録媒体である。以下において、塗布型磁気記録媒体を、単

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 43495 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

磁気記録媒体には、磁性層の表面平滑性を高めることが望まれる（例えば特許文献 1 の段落 0003 参照）。磁性層の表面平滑性を高めることは、電磁変換特性の向上につながるためである。

30

【0005】

近年、データストレージ用途に用いられる磁気記録媒体は、温度および湿度が管理されたデータセンターで使用されることがある。一方、データセンターではコスト低減のために省電力化が求められている。省電力化のためには、データセンターにおける温湿度の管理条件を現在より緩和できるか、または管理を不要にできることが望ましい。しかし、温湿度の管理条件を緩和し、または管理を行わないと、磁気記録媒体が、天候変化、季節の変化等に起因する環境変化に晒されることが想定される。

【0006】

以上の点に関して、本発明者らの検討により、磁性層の表面平滑性が高い磁気記録媒体では、低湿下（例えば相対湿度 0 ~ 30 % 程度の環境下）において、高温（例えば 30 ~ 50 ）から低温（例えば 0 超 ~ 15 ）への温度変化（例えば 15 ~ 50 程度の温度変化）が生じると、電磁変換特性が低下する現象が発生することが明らかとなった。

40

【0007】

そこで本発明の目的は、磁性層の表面平滑性が高い磁気記録媒体において、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、

非磁性支持体上に強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって

50

、  
上記磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$  (以下、「磁性層表面粗さ  $R_a$ 」とも記載する。)は  $1.0\text{ nm}$ 以上  $1.6\text{ nm}$ 以下であり、かつ

上記磁性層の表面においてエタノール洗浄後に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{\text{after}}$ と、上記磁性層の表面においてエタノール洗浄前に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{\text{before}}$ との差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) (以下、「エタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )」または単に「差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )」とも記載する。)は  $0\text{ nm}$ 超  $6.0\text{ nm}$ 以下である磁気記録媒体、

に関する。

10

【0009】

一態様では、上記差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )は、 $1.0\text{ nm}$ 以上  $6.0\text{ nm}$ 以下であることができる。

【0010】

一態様では、上記差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )は、 $2.0\text{ nm}$ 以上  $5.0\text{ nm}$ 以下であることができる。

【0011】

一態様では、上記磁気記録媒体は、上記非磁性支持体と上記磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有することができる。

【0012】

20

一態様では、上記磁気記録媒体は、上記非磁性支持体の上記磁性層を有する表面側とは反対の表面側に、非磁性粉末および結合剤を含むバックコート層を有することができる。

【0013】

一態様では、上記磁気記録媒体は、磁気テープであることができる。

【0014】

本発明の更なる態様は、上記磁気記録媒体と、磁気ヘッドと、を含む磁気記録再生装置に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の一態様によれば、表面平滑性が高い磁性層を有し、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下が抑制された磁気記録媒体、およびこの磁気記録媒体を含む磁気記録再生装置を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

[磁気記録媒体]

本発明の一態様は、非磁性支持体上に強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、上記磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$ は  $1.0\text{ nm}$ 以上  $1.6\text{ nm}$ 以下であり、かつ上記磁性層の表面においてエタノール洗浄後に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{\text{after}}$ と、上記磁性層の表面においてエタノール洗浄前に光学干渉法により測定されるスペーシング  $S_{\text{before}}$ との差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )は  $0\text{ nm}$ 超  $6.0\text{ nm}$ 以下である磁気記録媒体に関する。

40

【0017】

本発明および本明細書において、「エタノール洗浄」とは、磁気記録媒体から切り出した試料片を液温  $20 \sim 25$  のエタノール ( $200\text{ g}$ ) に浸漬して  $100$  秒間超音波洗浄 (超音波出力:  $40\text{ kHz}$ ) することをいうものとする。洗浄対象の磁気記録媒体が磁気テープの場合には、長さ  $5\text{ cm}$  の試料片を切り出してエタノール洗浄に付す。磁気テープの幅および磁気テープから切り出される試料片の幅は、通常、 $1/2$  インチ ( $0.0127$  メートル) である。 $1/2$  インチ ( $0.0127$  メートル) 幅以外の磁気テープについても、長さ  $5\text{ cm}$  の試料片を切り出してエタノール洗浄に付せばよい。洗浄対象の磁気記録媒体が磁気ディスクの場合には、 $5\text{ cm} \times 1.27\text{ cm}$  のサイズの試料片を切り出して

50

エタノール洗浄に付す。以下に詳述するエタノール洗浄後のスペーシングの測定は、エタノール洗浄後の試料片を、温度23 相対湿度50%の環境下に24時間放置した後に行うものとする。

【0018】

本発明および本明細書において、磁気記録媒体の「磁性層(の)表面」とは、磁気記録媒体の磁性層側表面と同義である。

【0019】

本発明および本明細書において、磁気記録媒体の磁性層表面において光学干渉法により測定されるスペーシングとは、以下の方法により測定される値とする。

磁気記録媒体(詳しくは上記の試料片。以下同様。)と透明な板状部材(例えばガラス板等)を、磁気記録媒体の磁性層表面が透明な板状部材と対向するように重ね合わせた状態で、磁気記録媒体の磁性層側とは反対側から $5.05 \times 10^4 \text{ N/m}$  ( $0.5 \text{ atm}$ )の圧力で押圧部材を押しつける。この状態で、透明な板状部材を介して磁気記録媒体の磁性層表面に光を照射し(照射領域: $150000 \sim 200000 \mu\text{m}^2$ )、磁気記録媒体の磁性層表面からの反射光と透明な板状部材の磁気記録媒体側表面からの反射光との光路差によって発生する干渉光の強度(例えば干渉縞画像のコントラスト)に基づき、磁気記録媒体の磁性層表面と透明な板状部材の磁気記録媒体側表面との間のスペーシング(距離)を求める。ここで照射される光は特に限定されるものではない。照射される光が、複数波長の光を含む白色光のように、比較的広範な波長範囲にわたり発光波長を有する光の場合には、透明な板状部材と反射光を受光する受光部との間に、干渉フィルタ等の特定波長の光または特定波長域以外の光を選択的にカットする機能を有する部材を配置し、反射光の中の一部の波長の光または一部の波長域の光を選択的に受光部に入射させる。照射させる光が単一の発光ピークを有する光(いわゆる単色光)の場合には、上記の部材は用いなくてもよい。受光部に入射させる光の波長は、一例として、例えば $500 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲にあることができる。ただし、受光部に入射させる光の波長は、上記範囲に限定されるものではない。また、透明な板状部材は、この部材を介して磁気記録媒体に光を照射し干渉光が得られる程度に、照射される光を透過する透明性を有する部材であればよい。

上記スペーシングの測定により得られる干渉縞画像を300000ポイントに分割して各ポイントのスペーシング(磁気記録媒体の磁性層表面と透明な板状部材の磁気記録媒体側表面との間の距離)を求め、これをヒストグラムとし、このヒストグラムにおける最頻値を、スペーシングとする。差分( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )は、上記300000ポイントにおけるエタノール洗浄後の最頻値からエタノール洗浄前の最頻値を差し引いた値をいうものとする。

同じ磁気記録媒体から2つの試料片を切り出し、一方をエタノール洗浄なしで上記スペーシングの値 $S_{\text{before}}$ を求め、他方をエタノール洗浄に付した後に上記スペーシングの値 $S_{\text{after}}$ を求めることによって、差分( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )を求めてもよい。または、エタノール洗浄前に上記スペーシングの値を求めた試料片を、その後エタノール洗浄に付した後に上記スペーシングの値を求めることによって差分( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )を求めてもよい。

以上の測定は、例えばMicro Physics社製Tape Spacing Analyzer等の市販のテープスペーシングアナライザー(Tape Spacing Analyzer; TSA)を用いて行うことができる。実施例におけるスペーシング測定は、Micro Physics社製Tape Spacing Analyzerを用いて実施した。

【0020】

上記磁気記録媒体は、磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さRaが $1.0 \text{ nm}$ 以上 $1.6 \text{ nm}$ 以下である。即ち、上記磁気記録媒体は、表面平滑性が高い磁性層を有する磁気記録媒体である。かかる磁気記録媒体では、エタノール洗浄前後の上記スペーシングの差分( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )が $0 \text{ nm}$ 超 $6.0 \text{ nm}$ 以下であることにより、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制する

ことができる。この点に関する本発明者らの推察は、以下の通りである。

【0021】

磁気記録媒体に記録された情報の再生は、通常、磁性層表面と磁気ヘッド（以下、単に「ヘッド」とも記載する。）とを接触させ摺動させることにより行われる。

一方、低湿高温下では、磁性層表面に有機成分が浸み出やすいと考えられる。そして低湿下で高温から低温への温度変化が生じると、磁性層表面に浸み出していた有機成分が固化または高粘度化すると推察される。このような固化または高粘度化した有機成分が、磁性層表面と磁気ヘッドとの摺動により磁気ヘッドに付着してヘッド汚れとなることが、電磁変換特性の低下を引き起こすと考えられる。磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体では、磁性層表面と磁気ヘッドとの摺動時の摩擦係数が上昇しやすく電磁変換特性が低下しやすい傾向にあるうえに、上記のようにヘッド汚れが発生することが、磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体において、低湿下で高温から低温への温度変化が生じると電磁変換特性の低下が発生する理由ではないかと本発明者らは考えている。したがって、低湿下において高温から低温への温度変化が生じる際に磁性層表面で固化または高粘度化する有機成分の量を低減することができれば、電磁変換特性の低下を抑制することにつながると考えられる。

10

【0022】

ところで、磁性層表面には、通常、磁性層表面とヘッドとが摺動する際にヘッドと主に接触（いわゆる真実接触）する部分（突起）と、この部分より低い部分（以下、「素地部分」と記載する。）とが存在する。先に説明したスペーシングは、磁性層表面とヘッドとが摺動する際のヘッドと素地部分との距離の指標になる値であると、本発明者らは考えている。ただし磁性層表面上に何らかの成分が存在していると、素地部分とヘッドとの間に介在している上記成分の量が多いほど、スペーシングは狭くなると考えられる。他方、この成分がエタノール洗浄によって除去されるとスペーシングが広がるため、エタノール洗浄後のスペーシング  $S_{after}$  の値が、エタノール洗浄前のスペーシング  $S_{before}$  の値より大きくなる。したがって、エタノール洗浄前後の上記スペーシングの差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）は、素地部分とヘッドとの間に介在する上記成分の量の指標とすることができると考えられる。

20

以上の点に関して本発明者らは、エタノール洗浄によって除去される成分が、上記のように低湿下での高温から低温への温度変化により磁性層表面で固化または高粘度化する有機成分であると考えている。そのため、エタノール洗浄前後の上記スペーシングの差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）を小さくすること、即ち上記成分量を低減することは、低湿下で高温から低温への温度変化が生じた後に磁性層表面と磁気ヘッドとの摺動により上記有機成分が磁気ヘッドに付着してヘッド汚れが生じることを抑制することに寄与すると本発明者らは推察している。これにより、磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体において、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制することが可能になると本発明者らは考えている。これに対し、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載されているn-ヘキサン洗浄前後のスペーシングの差分の値と、磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体における低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下との間には、相関は見られなかった。これは、n-ヘキサン洗浄では、上記成分を除去できないか十分に除去できないことによるものと推察される。

30

40

上記成分の詳細は明らかではない。あくまでも推察として、本発明者らは、上記成分は、磁性層に添加剤（例えば潤滑剤）として通常添加される有機成分および/または結合剤に由来する成分ではないかと考えている。結合剤に由来する成分については、結合剤として使用される樹脂（通常、分子量分布を有する。）の中で比較的低分子量の成分が、低湿高温下で磁性層表面に浸み出しやすいのではないかと本発明者らは推察している。

ただし以上は本発明者らの推察であって、本発明を何ら限定するものではない。

【0023】

以下、上記磁気記録媒体について、更に詳細に説明する。

【0024】

50

## &lt; 磁性層 &gt;

( 磁性層表面粗さ  $R_a$  )

上記磁気記録媒体の磁性層表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$  ( 磁性層表面粗さ  $R_a$  ) は、 $1.0\text{ nm}$ 以上 $1.6\text{ nm}$ 以下である。磁性層表面粗さ  $R_a$  が $1.6\text{ nm}$ 以下であることは、上記磁気記録媒体が優れた電磁変換特性を発揮することに寄与し得る。電磁変換特性の更なる向上の観点からは、磁性層表面粗さ  $R_a$  は、 $1.5\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。しかし、そのような表面平滑性が高い磁性層を有する磁気記録媒体では、何ら対策を施さなければ、低湿下で高温から低温への温度変化に起因して電磁変換特性が低下してしまう。これに対し、エタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) が上記範囲である上記磁気記録媒体では、表面平滑性が高い磁性層を有するにも関わらず、低湿下で高温から低温への温度変化に起因して電磁変換特性の低下が発生することを抑制することができる。また、磁性層表面粗さ  $R_a$  が $1.0\text{ nm}$ 以上であれば、エタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) を上記範囲とすることにより、低湿下で高温から低温への温度変化に起因して電磁変換特性が低下することを抑制することができる。この点から、上記磁気記録媒体の磁性層表面粗さ  $R_a$  は、 $1.0\text{ nm}$ 以上であり、 $1.1\text{ nm}$ 以上であることが好ましい。

10

## 【 0025 】

本発明および本明細書における磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$  は、原子間力顕微鏡 ( Atomic Force Microscope ; AFM ) により磁性層表面の面積  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  の領域において測定される値とする。測定条件の一例としては、下記の測定条件を挙げることができる。後述の実施例に示す磁性層表面粗さ  $R_a$  は、下記測定条件下での測定によって求めた値である。

20

AFM ( Veeco社製 Nanoscope 4 ) をタッピングモードで用いて磁気テープの磁性層の表面の面積  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  の領域を測定する。探針としてはBRUKER社製RTESP-300を使用し、スキャン速度 ( 探針移動速度 ) は $40\text{ }\mu\text{m} / \text{秒}$ 、分解能は $512\text{ pixel} \times 512\text{ pixel}$ とする。

## 【 0026 】

磁性層表面粗さ  $R_a$  は、公知の方法により制御することができる。例えば、磁性層に含まれる各種粉末 ( 例えば、強磁性粉末、任意に含まれ得る非磁性粉末等 ) のサイズ、磁気記録媒体の製造条件等により磁性層表面粗さ  $R_a$  は変わり得る。したがって、これらを調整することにより、磁性層表面粗さ  $R_a$  が $1.0\text{ nm}$ 以上 $1.6\text{ nm}$ 以下の磁気記録媒体を得ることができる。

30

## 【 0027 】

( エタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) )

上記磁気記録媒体の磁性層表面において光学干渉法により測定されるエタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) は、 $0\text{ nm}$ 超 $6.0\text{ nm}$ 以下である。スペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) が $6.0\text{ nm}$ 以下であることにより、磁性層表面の平滑性が高い上記磁気記録媒体において、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制することができる。この点から、差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) は $6.0\text{ nm}$ 以下であり、 $5.0\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $4.0\text{ nm}$ 以下であることがより好ましい。詳細を後述するように、差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) は磁気記録媒体の製造工程における磁性層の表面処理等によって制御することができる。ただし、本発明者らの検討の結果、エタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) が $0\text{ nm}$ になるほど磁性層の表面処理を実施してしまうと、磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体において、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制することが困難になることも判明した。この理由は明らかではない。あくまでも推察として、エタノール洗浄前後のスペーシング差分 (  $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$  ) が $0\text{ nm}$ になるほど磁性層の表面処理を実施してしまうと、走行安定性の向上に寄与する成分 ( 例えば潤滑剤 ) が磁気記録媒体から過剰に除去されてしまうことが一因ではないかと、本発明者らは考えている。こ

40

50

の点から、上記磁気記録媒体のエタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{after} - S_{before}$ ) は 0 nm 超であり、1.0 nm 以上であることが好ましく、2.0 nm 以上であることがより好ましい。

#### 【0028】

(強磁性粉末)

磁性層に含まれる強磁性粉末としては、各種磁気記録媒体の磁性層において用いられる強磁性粉末として公知の強磁性粉末を一種または二種以上組み合わせて使用することができる。強磁性粉末として平均粒子サイズの小さいものを使用することは記録密度向上の観点から好ましい。この点から、強磁性粉末の平均粒子サイズは 50 nm 以下であることが好ましく、45 nm 以下であることがより好ましく、40 nm 以下であることが更に好ましく、35 nm 以下であることが一層好ましく、30 nm 以下であることがより一層好ましく、25 nm 以下であることが更に一層好ましく、20 nm 以下であることがなお一層好ましい。一方、磁化の安定性の観点からは、強磁性粉末の平均粒子サイズは 5 nm 以上であることが好ましく、8 nm 以上であることがより好ましく、10 nm 以上であることが更に好ましく、15 nm 以上であることが一層好ましく、20 nm 以上であることがより一層好ましい。

#### 【0029】

六方晶フェライト粉末

強磁性粉末の好ましい具体例としては、六方晶フェライト粉末を挙げることができる。六方晶フェライト粉末の詳細については、例えば、特開 2011-225417 号公報の段落 0012 ~ 0030、特開 2011-216149 号公報の段落 0134 ~ 0136、特開 2012-204726 号公報の段落 0013 ~ 0030 および特開 2015-127985 号公報の段落 0029 ~ 0084 を参照できる。

#### 【0030】

本発明および本明細書において、「六方晶フェライト粉末」とは、X線回折分析によって、主相として六方晶フェライト型の結晶構造が検出される強磁性粉末をいうものとする。主相とは、X線回折分析によって得られるX線回折スペクトルにおいて最も高強度の回折ピークが帰属する構造をいう。例えば、X線回折分析によって得られるX線回折スペクトルにおいて最も高強度の回折ピークが六方晶フェライト型の結晶構造に帰属される場合、六方晶フェライト型の結晶構造が主相として検出されたと判断するものとする。X線回折分析によって単一の構造のみが検出された場合には、この検出された構造を主相とする。六方晶フェライト型の結晶構造は、構成原子として、少なくとも鉄原子、二価金属原子および酸素原子を含む。二価金属原子とは、イオンとして二価のカチオンになり得る金属原子であり、ストロンチウム原子、バリウム原子、カルシウム原子等のアルカリ土類金属原子、鉛原子等を挙げることができる。本発明および本明細書において、六方晶ストロンチウムフェライト粉末とは、この粉末に含まれる主な二価金属原子がストロンチウム原子であるものをいい、六方晶バリウムフェライト粉末とは、この粉末に含まれる主な二価金属原子がバリウム原子であるものをいう。主な二価金属原子とは、この粉末に含まれる二価金属原子の中で、原子%基準で最も多くを占める二価金属原子をいうものとする。ただし、上記の二価金属原子には、希土類原子は包含されないものとする。本発明および本明細書における「希土類原子」は、スカンジウム原子 (Sc)、イットリウム原子 (Y)、およびランタノイド原子からなる群から選択される。ランタノイド原子は、ランタン原子 (La)、セリウム原子 (Ce)、プラセオジウム原子 (Pr)、ネオジウム原子 (Nd)、プロメチウム原子 (Pm)、サマリウム原子 (Sm)、ユウロピウム原子 (Eu)、ガドリニウム原子 (Gd)、テルビウム原子 (Tb)、ジスプロシウム原子 (Dy)、ホルミウム原子 (Ho)、エルビウム原子 (Er)、ツリウム原子 (Tm)、イッテルビウム原子 (Yb)、およびルテチウム原子 (Lu) からなる群から選択される。

#### 【0031】

以下に、六方晶フェライト粉末の一態様である六方晶ストロンチウムフェライト粉末について、更に詳細に説明する。

## 【0032】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末の活性化体積は、好ましくは $800 \sim 1600 \text{ nm}^3$ の範囲である。上記範囲の活性化体積を示す微粒子化された六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、優れた電磁変換特性を発揮する磁気記録媒体の作製のために好適である。六方晶ストロンチウムフェライト粉末の活性化体積は、好ましくは $800 \text{ nm}^3$ 以上であり、例えば $850 \text{ nm}^3$ 以上であることもできる。また、電磁変換特性の更なる向上の観点から、六方晶ストロンチウムフェライト粉末の活性化体積は、 $1500 \text{ nm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1400 \text{ nm}^3$ 以下であることが更に好ましく、 $1300 \text{ nm}^3$ 以下であることが一層好ましく、 $1200 \text{ nm}^3$ 以下であることがより一層好ましい。六方晶バリウムフェライト粉末の活性化体積についても、同様である。

10

## 【0033】

「活性化体積」とは、磁化反転の単位であって、粒子の磁気的な大きさを示す指標である。本発明および本明細書に記載の活性化体積および後述の異方性定数 $K_u$ は、振動試料型磁力計を用いて保磁力 $H_c$ 測定部の磁場スイープ速度3分と30分とで測定し（測定温度： $23 \pm 1$ ）、以下の $H_c$ と活性化体積 $V$ との関係式から求められる値である。なお異方性定数 $K_u$ の単位に関して、 $1 \text{ erg/cc} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ J/m}^3$ である。

$$H_c = 2 K_u / M_s \{ 1 - [ (kT / K_u V) \ln (At / 0.693) ]^{1/2} \}$$

[上記式中、 $K_u$ ：異方性定数（単位： $\text{J/m}^3$ ）、 $M_s$ ：飽和磁化（単位： $\text{kA/m}$ ）、 $k$ ：ボルツマン定数、 $T$ ：絶対温度（単位： $\text{K}$ ）、 $V$ ：活性化体積（単位： $\text{cm}^3$ ）、 $A$ ：スピン歳差周波数（単位： $\text{s}^{-1}$ ）、 $t$ ：磁界反転時間（単位： $\text{s}$ ）]

20

## 【0034】

熱揺らぎの低減、換言すれば熱的安定性の向上の指標としては、異方性定数 $K_u$ を挙げることができる。六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、好ましくは $1.8 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 以上の $K_u$ を有することができ、より好ましくは $2.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 以上の $K_u$ を有することができる。また、六方晶ストロンチウムフェライト粉末の $K_u$ は、例えば $2.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 以下であることができる。ただし $K_u$ が高いほど熱的安定性が高いことを意味し好ましいため、上記例示した値に限定されるものではない。

## 【0035】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、希土類原子を含んでいてもよく、含まなくてもよい。六方晶ストロンチウムフェライト粉末が希土類原子を含む場合、鉄原子100原子%に対して、 $0.5 \sim 5.0$ 原子%の含有率（バルク含有率）で希土類原子を含むことが好ましい。希土類原子を含む六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、一態様では、希土類原子表層部偏在性を有することができる。本発明および本明細書における「希土類原子表層部偏在性」とは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を酸により部分溶解して得られた溶解液中の鉄原子100原子%に対する希土類原子含有率（以下、「希土類原子表層部含有率」または希土類原子に関して単に「表層部含有率」と記載する。）が、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を酸により全溶解して得られた溶解液中の鉄原子100原子%に対する希土類原子含有率（以下、「希土類原子バルク含有率」または希土類原子に関して単に「バルク含有率」と記載する。）と、

30

$$\text{希土類原子表層部含有率} / \text{希土類原子バルク含有率} > 1.0$$

の比率を満たすことを意味する。後述の六方晶ストロンチウムフェライト粉末の希土類原子含有率とは、希土類原子バルク含有率と同義である。これに対し、酸を用いる部分溶解は六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部を溶解するため、部分溶解により得られる溶解液中の希土類原子含有率とは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部における希土類原子含有率である。希土類原子表層部含有率が、「希土類原子表層部含有率 / 希土類原子バルク含有率  $> 1.0$ 」の比率を満たすことは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子において、希土類原子が表層部に偏在（即ち内部より多く存在）していることを意味する。本発明および本明細書における表層部とは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表面から内部に向か

40

50



う一部領域を意味する。

【0036】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末が希土類原子を含む場合、希土類原子含有率（バルク含有率）は、鉄原子100原子％に対して0.5～5.0原子％の範囲であることが好ましい。上記範囲のバルク含有率で希土類原子を含み、かつ六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部に希土類原子が偏在していることは、繰り返し再生における再生出力の低下を抑制することに寄与すると考えられる。これは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末が上記範囲のバルク含有率で希土類原子を含み、かつ六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部に希土類原子が偏在していることにより、異方性定数 $K_u$ を高めることができるためと推察される。異方性定数 $K_u$ は、この値が高いほど、いわゆる熱揺らぎと呼ばれる現象の発生を抑制すること（換言すれば熱的安定性を向上させること）ができる。熱揺らぎの発生が抑制されることにより、繰り返し再生における再生出力の低下を抑制することができる。六方晶ストロンチウムフェライト粉末の粒子表層部に希土類原子が偏在することが、表層部の結晶格子内の鉄（Fe）のサイトのスピンを安定化することに寄与し、これにより異方性定数 $K_u$ が高まるのではないかと推察される。

10

また、希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末を磁性層の強磁性粉末として用いることは、磁気ヘッドとの摺動によって磁性層表面が削れることを抑制することにも寄与すると推察される。即ち、磁気記録媒体の走行耐久性の向上にも、希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末が寄与し得ると推察される。これは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表面に希土類原子が偏在することが、粒子表面と磁性層に含まれる有機物質（例えば、結合剤および／または添加剤）との相互作用の向上に寄与し、その結果、磁性層の強度が向上するためではないかと推察される。

20

繰り返し再生における再生出力の低下をより一層抑制する観点および／または走行耐久性の更なる向上の観点からは、希土類原子含有率（バルク含有率）は、0.5～4.5原子％の範囲であることがより好ましく、1.0～4.5原子％の範囲であることが更に好ましく、1.5～4.5原子％の範囲であることが一層好ましい。

【0037】

上記バルク含有率は、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を全溶解して求められる含有率である。なお本発明および本明細書において、特記しない限り、原子について含有率とは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を全溶解して求められるバルク含有率をいうものとする。希土類原子を含む六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、希土類原子として一種の希土類原子のみ含んでもよく、二種以上の希土類原子を含んでもよい。二種以上の希土類原子を含む場合の上記バルク含有率とは、二種以上の希土類原子の合計について求められる。この点は、本発明および本明細書における他の成分についても同様である。即ち、特記しない限り、ある成分は、一種のみ用いてもよく、二種以上用いてもよい。二種以上用いられる場合の含有量または含有率とは、二種以上の合計についていうものとする。

30

【0038】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末が希土類原子を含む場合、含まれる希土類原子は、希土類原子のいずれか一種以上であればよい。繰り返し再生における再生出力の低下をより一層抑制する観点から好ましい希土類原子としては、ネオジム原子、サマリウム原子、イットリウム原子およびジスプロシウム原子を挙げることができ、ネオジム原子、サマリウム原子およびイットリウム原子がより好ましく、ネオジム原子が更に好ましい。

40

【0039】

希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末において、希土類原子は六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部に偏在していればよく、偏在の程度は限定されるものではない。例えば、希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末について、後述する溶解条件で部分溶解して求めら

50

れた希土類原子の表層部含有率と後述する溶解条件で全溶解して求められた希土類原子のバルク含有率との比率、「表層部含有率/バルク含有率」は1.0超であり、1.5以上であることができる。「表層部含有率/バルク含有率」が1.0より大きいことは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子において、希土類原子が表層部に偏在（即ち内部より多く存在）していることを意味する。また、後述する溶解条件で部分溶解して求められた希土類原子の表層部含有率と後述する溶解条件で全溶解して求められた希土類原子のバルク含有率との比率、「表層部含有率/バルク含有率」は、例えば、10.0以下、9.0以下、8.0以下、7.0以下、6.0以下、5.0以下、または4.0以下であることができる。ただし、希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末において、希土類原子は六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子の表層部に偏在していればよく、上記の「表層部含有率/バルク含有率」は、例示した上限または下限に限定されるものではない。

10

#### 【0040】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末の部分溶解および全溶解について、以下に説明する。粉末として存在している六方晶ストロンチウムフェライト粉末については、部分溶解および全溶解する試料粉末は、同一ロットの粉末から採取する。一方、磁気記録媒体の磁性層に含まれている六方晶ストロンチウムフェライト粉末については、磁性層から取り出した六方晶ストロンチウムフェライト粉末の一部を部分溶解に付し、他の一部を全溶解に付す。磁性層からの六方晶ストロンチウムフェライト粉末の取り出しは、例えば、特開2015-91747号公報の段落0032に記載の方法によって行うことができる。

20

上記部分溶解とは、溶解終了時に液中に六方晶ストロンチウムフェライト粉末の残留が目視で確認できる程度に溶解することをいう。例えば、部分溶解により、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を構成する粒子について、粒子全体を100質量%として10~20質量%の領域を溶解することができる。一方、上記全溶解とは、溶解終了時に液中に六方晶ストロンチウムフェライト粉末の残留が目視で確認されない状態まで溶解することをいう。

上記部分溶解および表層部含有率の測定は、例えば、以下の方法により行われる。ただし、下記の試料粉末量等の溶解条件は例示であって、部分溶解および全溶解が可能な溶解条件を任意に採用できる。

試料粉末12mgおよび1mol/L塩酸10mLを入れた容器（例えばビーカー）を、設定温度70のホットプレート上で1時間保持する。得られた溶解液を0.1μmのメンブレンフィルタでろ過する。こうして得られたる液の元素分析を誘導結合プラズマ（ICP; Inductively Coupled Plasma）分析装置によって行う。こうして、鉄原子100原子%に対する希土類原子の表層部含有率を求めることができる。元素分析により複数種の希土類原子が検出された場合には、全希土類原子の合計含有率を、表層部含有率とする。この点は、バルク含有率の測定においても、同様である。

30

一方、上記全溶解およびバルク含有率の測定は、例えば、以下の方法により行われる。

試料粉末12mgおよび4mol/L塩酸10mLを入れた容器（例えばビーカー）を、設定温度80のホットプレート上で3時間保持する。その後は上記の部分溶解および表層部含有率の測定と同様に行い、鉄原子100原子%に対するバルク含有率を求めることができる。

40

#### 【0041】

磁気記録媒体に記録されたデータを再生する際の再生出力を高める観点から、磁気記録媒体に含まれる強磁性粉末の質量磁化  $s$  が高いことは望ましい。この点に関して、希土類原子を含むものの希土類原子表層部偏在性を持たない六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、希土類原子を含まない六方晶ストロンチウムフェライト粉末と比べて  $s$  が大きく低下する傾向が見られた。これに対し、そのような  $s$  の大きな低下を抑制するうえでも、希土類原子表層部偏在性を有する六方晶ストロンチウムフェライト粉末は好ましいと考えられる。一態様では、六方晶ストロンチウムフェライト粉末の  $s$  は、 $45 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  以上であることができ、 $47 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  以上であることもできる。一方、 $s$

50

は、ノイズ低減の観点からは、 $80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  以下であることが好ましく、 $60 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  以下であることがより好ましい。 $s$  は、振動試料型磁力計等の磁気特性を測定可能な公知の測定装置を用いて測定することができる。本発明および本明細書において、特記しない限り、質量磁化  $s$  は、磁場強度  $15 \text{ kOe}$  で測定される値とする。 $1 [\text{kOe}] = 10^6 / 4 [\text{A/m}]$  である。

#### 【0042】

六方晶ストロンチウムフェライト粉末の構成原子の含有率（バルク含有率）に関して、ストロンチウム原子含有率は、鉄原子  $100$  原子% に対して、例えば  $2.0 \sim 15.0$  原子% の範囲であることができる。一態様では、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、この粉末に含まれる二価金属原子がストロンチウム原子のみであることができる。また他の一態様では、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、ストロンチウム原子に加えて一種以上の他の二価金属原子を含むこともできる。例えば、バリウム原子および/またはカルシウム原子を含むことができる。ストロンチウム原子以外の他の二価金属原子が含まれる場合、六方晶ストロンチウムフェライト粉末におけるバリウム原子含有率およびカルシウム原子含有率は、それぞれ、例えば、鉄原子  $100$  原子% に対して、 $0.05 \sim 5.0$  原子% の範囲であることができる。

#### 【0043】

六方晶フェライトの結晶構造としては、マグネトプランバイト型（「M型」とも呼ばれる。）、W型、Y型およびZ型が知られている。六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、いずれの結晶構造を取るものであってもよい。結晶構造は、X線回折分析によって確認することができる。六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、X線回折分析によって、単一の結晶構造または二種以上の結晶構造が検出されるものであることができる。例えば一態様では、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、X線回折分析によってM型の結晶構造のみが検出されるものであることができる。例えば、M型の六方晶フェライトは、 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$  の組成式で表される。ここでAは二価金属原子を表し、六方晶ストロンチウムフェライト粉末がM型である場合、Aはストロンチウム原子（Sr）のみであるか、またはAとして複数の二価金属原子が含まれる場合には、上記の通り原子%基準で最も多くをストロンチウム原子（Sr）が占める。六方晶ストロンチウムフェライト粉末の二価金属原子含有率は、通常、六方晶フェライトの結晶構造の種類により定まるものであり、特に限定されるものではない。鉄原子含有率および酸素原子含有率についても、同様である。六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、少なくとも、鉄原子、ストロンチウム原子および酸素原子を含み、更に希土類原子を含むこともできる。更に、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、これら原子以外の原子を含んでもよく、含まなくてもよい。一例として、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、アルミニウム原子（Al）を含むものであってもよい。アルミニウム原子の含有率は、鉄原子  $100$  原子% に対して、例えば  $0.5 \sim 10.0$  原子% であることができる。繰り返し再生における再生出力低下をより一層抑制する観点からは、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、鉄原子、ストロンチウム原子、酸素原子および希土類原子を含み、これら原子以外の原子の含有率が、鉄原子  $100$  原子% に対して、 $10.0$  原子% 以下であることが好ましく、 $0 \sim 5.0$  原子% の範囲であることがより好ましく、 $0$  原子% であってもよい。即ち、一態様では、六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、鉄原子、ストロンチウム原子、酸素原子および希土類原子以外の原子を含まなくてもよい。上記の原子% で表示される含有率は、六方晶ストロンチウムフェライト粉末を全溶解して求められる各原子の含有率（単位：質量%）を、各原子の原子量を用いて原子% 表示の値に換算して求められる。また、本発明および本明細書において、ある原子について「含まない」とは、全溶解してICP分析装置により測定される含有率が  $0$  質量% であることをいう。ICP分析装置の検出限界は、通常、質量基準で  $0.01 \text{ ppm}$  ( $\text{parts per million}$ ) 以下である。上記の「含まない」とは、ICP分析装置の検出限界未満の量で含まれることを包含する意味で用いるものとする。六方晶ストロンチウムフェライト粉末は、一態様では、ビスマス原子（Bi）を含まないものであることができる。

## 【0044】

## 金属粉末

強磁性粉末の好ましい具体例としては、強磁性金属粉末を挙げることできる。強磁性金属粉末の詳細については、例えば特開2011-216149号公報の段落0137～0141および特開2005-251351号公報の段落0009～0023を参照できる。

## 【0045】

## - 酸化鉄粉末

強磁性粉末の好ましい具体例としては、- 酸化鉄粉末を挙げることできる。本発明および本明細書において、「- 酸化鉄粉末」とは、X線回折分析によって、主相として

- 酸化鉄型の結晶構造が検出される強磁性粉末をいうものとする。例えば、X線回折分析によって得られるX線回折スペクトルにおいて最も高強度の回折ピークが- 酸化鉄型の結晶構造に帰属される場合、- 酸化鉄型の結晶構造が主相として検出されたと判断するものとする。- 酸化鉄粉末の製造方法としては、ゲーサイトから作製する方法、逆ミセル法等が知られている。上記製造方法は、いずれも公知である。また、Feの一部がGa、Co、Ti、Al、Rh等の置換原子によって置換された- 酸化鉄粉末を製造する方法については、例えば、J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy Vol. 61 Supplement, No. S1, pp. S280-S284、J. Mater. Chem. C, 2013, 1, pp. 5200-5206等を参照できる。ただし、上記磁気記録媒体の磁性層において強磁性粉末として使用可能な- 酸化鉄粉末の製造方法は、ここで挙げた方法に限定されない。

## 【0046】

- 酸化鉄粉末の活性化体積は、好ましくは $300 \sim 1500 \text{ nm}^3$ の範囲である。上記範囲の活性化体積を示す微粒子化された- 酸化鉄粉末は、優れた電磁変換特性を発揮する磁気記録媒体の作製のために好適である。- 酸化鉄粉末の活性化体積は、好ましくは $300 \text{ nm}^3$ 以上であり、例えば $500 \text{ nm}^3$ 以上であることもできる。また、電磁変換特性の更なる向上の観点から、- 酸化鉄粉末の活性化体積は、 $1400 \text{ nm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1300 \text{ nm}^3$ 以下であることが更に好ましく、 $1200 \text{ nm}^3$ 以下であることが一層好ましく、 $1100 \text{ nm}^3$ 以下であることがより一層好ましい。

## 【0047】

熱揺らぎの低減、換言すれば熱的安定性の向上の指標としては、異方性定数Kuを挙げることができる。- 酸化鉄粉末は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 以上のKuを有することができ、より好ましくは $8.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 以上のKuを有することができる。また、- 酸化鉄粉末のKuは、例えば $3.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 以下であることができる。ただしKuが高いほど熱的安定性が高いことを意味し、好ましいため、上記例示した値に限定されるものではない。

## 【0048】

磁気記録媒体に記録されたデータを再生する際の再生出力を高める観点から、磁気記録媒体に含まれる強磁性粉末の質量磁化  $s$  が高いことは望ましい。この点に関して、一態様では、- 酸化鉄粉末の  $s$  は、 $8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以上であることができ、 $12 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以上であることもできる。一方、- 酸化鉄粉末の  $s$  は、ノイズ低減の観点からは、 $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以下であることが好ましく、 $35 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以下であることがより好ましい。

## 【0049】

本発明および本明細書において、特記しない限り、強磁性粉末等の各種粉末の平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡を用いて、以下の方法により測定される値とする。

粉末を、透過型電子顕微鏡を用いて撮影倍率100000倍で撮影し、総倍率500000倍になるように印画紙にプリントして粉末を構成する粒子の写真を得る。得られた粒子の写真から目的の粒子を選びデジタイザーで粒子の輪郭をトレースし粒子（一次粒子）のサイズを測定する。一次粒子とは、凝集のない独立した粒子をいう。

以上の測定を、無作為に抽出した500個の粒子について行う。こうして得られた500個の粒子の粒子サイズの算術平均を、粉末の平均粒子サイズとする。上記透過型電子顕微鏡としては、例えば日立製透過型電子顕微鏡H-9000型を用いることができる。また、粒子サイズの測定は、公知の画像解析ソフト、例えばカールツァイス製画像解析ソフトKS-400を用いて行うことができる。後述の実施例に示す平均粒子サイズは、特記しない限り、透過型電子顕微鏡として日立製透過型電子顕微鏡H-9000型、画像解析ソフトとしてカールツァイス製画像解析ソフトKS-400を用いて測定された値である。本発明および本明細書において、粉末とは、複数の粒子の集合を意味する。例えば、強磁性粉末とは、複数の強磁性粒子の集合を意味する。また、複数の粒子の集合とは、集合を構成する粒子が直接接触している態様に限定されず、後述する結合剤、添加剤等が、粒子同士の間に介在している態様も包含される。粒子との語が、粉末を表すために用いられることもある。

10

#### 【0050】

粒子サイズ測定のために磁気記録媒体から試料粉末を採取する方法としては、例えば特開2011-048878号公報の段落0015に記載の方法を採用することができる。

#### 【0051】

本発明および本明細書において、特記しない限り、粉末を構成する粒子のサイズ（粒子サイズ）は、上記の粒子写真において観察される粒子の形状が、

（1）針状、紡錘状、柱状（ただし、高さが底面の最大長径より大きい）等の場合は、粒子を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、

20

（2）板状または柱状（ただし、厚みまたは高さが板面または底面の最大長径より小さい）の場合は、その板面または底面の最大長径で表され、

（3）球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粒子を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。円相当径とは、円投影法で求められるものを言う。

#### 【0052】

また、粉末の平均針状比は、上記測定において粒子の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粒子の（長軸長／短軸長）の値を求め、上記500個の粒子について得た値の算術平均を指す。ここで、特記しない限り、短軸長とは、上記粒子サイズの定義で（1）の場合は、粒子を構成する短軸の長さを、同じく（2）の場合は、厚みまたは高さを各々指し、（3）の場合は、長軸と短軸の区別がないから、（長軸長／短軸長）は、便宜上1とみなす。

30

そして、特記しない限り、粒子の形状が特定の場合、例えば、上記粒子サイズの定義（1）の場合、平均粒子サイズは平均長軸長であり、同定義（2）の場合、平均粒子サイズは平均板径である。同定義（3）の場合、平均粒子サイズは、平均直径（平均粒径、平均粒子径ともいう）である。

#### 【0053】

磁性層における強磁性粉末の含有量（充填率）は、好ましくは50～90質量％の範囲であり、より好ましくは60～90質量％の範囲である。磁性層の強磁性粉末以外の成分は、少なくとも結合剤であり、任意に一種以上の更なる添加剤が含まれ得る。磁性層において強磁性粉末の充填率が高いことは、記録密度向上の観点から好ましい。

40

#### 【0054】

（結合剤、硬化剤）

上記磁気記録媒体は塗布型磁気記録媒体であって、磁性層に結合剤を含む。結合剤とは、一種以上の樹脂である。結合剤としては、塗布型磁気記録媒体の結合剤として通常使用される各種樹脂を用いることができる。例えば、結合剤としては、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、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、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルキラル樹脂等から選ばれる樹脂を単独で用いるか、または複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいものはポリウレタン樹脂、アクリル樹脂

50

、セルロース樹脂、および塩化ビニル樹脂である。これらの樹脂は、ホモポリマーでもよく、コポリマー（共重合体）でもよい。これらの樹脂は、後述する非磁性層および／またはバックコート層においても結合剤として使用することができる。

以上の結合剤については、特開2010-24113号公報の段落0028～0031を参照できる。結合剤として使用される樹脂の平均分子量は、重量平均分子量として、例えば10,000以上200,000以下であることができる。本発明および本明細書における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、下記測定条件により測定された値をポリスチレン換算して求められる値である。後述の実施例に示す結合剤の重量平均分子量は、下記測定条件によって測定された値をポリスチレン換算して求めた値である。

10

GPC装置：HLC-8120（東ソー社製）

カラム：TSK gel Multipore HXL-M（東ソー社製、7.8mm ID（Inner Diameter）×30.0cm）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

#### 【0055】

一態様では、結合剤として、酸性基を含む結合剤を用いることができる。酸性基は、強磁性粉末の粒子表面への吸着サイトとして寄与することができる。本発明および本明細書における「酸性基」とは、水中または水を含む溶媒（水性溶媒）中で $H^+$ を放出してアニオンに解離可能な基およびその塩の形態を包含する意味で用いるものとする。酸性基の具体例としては、例えば、スルホン酸基、硫酸基、カルボキシ基、リン酸基、それらの塩の形態等を挙げることができる。例えば、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）の塩の形態とは、 $-SO_3M$ で表され、Mが水中または水性溶媒中でカチオンになり得る原子（例えばアルカリ金属原子等）を表す基を意味する。この点は、上記の各種の基の塩の形態についても同様である。酸性基を含む結合剤の一例としては、例えば、スルホン酸基およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸性基を含む樹脂（例えばポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂等）を挙げることができる。ただし、磁性層に含まれる樹脂は、これらの樹脂に限定されるものではない。また、酸性基を含む結合剤において、酸性基含有量は、例えば0.03～0.50 meq/gの範囲であることができる。eqは当量（equivalent）であり、SI単位に換算不可の単位である。樹脂に含まれる酸性基等の各種官能基の含有量は、官能基の種類に応じて公知の方法で求めることができる。結合剤は、磁性層形成用組成物中に、強磁性粉末100.0質量部に対して、例えば1.0～30.0質量部の量で使用することができる。エタノール洗浄前後のスペーシング差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）を小さくする観点からは、結合剤に由来する成分が低湿高温下で磁性層表面に浸み出す量を低減することが好ましい。この点から、磁性層形成に用いる結合剤の使用量を減量することを、エタノール洗浄前後のスペーシング差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）を小さくする手段の1つとして挙げることができる。

20

30

#### 【0056】

また、結合剤として使用可能な樹脂とともに硬化剤を使用することもできる。硬化剤は、一態様では加熱により硬化反応（架橋反応）が進行する化合物である熱硬化性化合物であることができ、他の一態様では光照射により硬化反応（架橋反応）が進行する光硬化性化合物であることができる。硬化剤は、磁性層形成工程の中で硬化反応が進行することにより、少なくとも一部は、結合剤等の他の成分と反応（架橋）した状態で磁性層に含まれる。この点は、他の層を形成するために用いられる組成物が硬化剤を含む場合に、この組成物を用いて形成される層についても同様である。好ましい硬化剤は、熱硬化性化合物であり、ポリイソシアネートが好適である。ポリイソシアネートの詳細については、特開2011-216149号公報の段落0124～0125を参照できる。硬化剤は、磁性層形成用組成物中に、結合剤100.0質量部に対して例えば0～80.0質量部、磁性層の強度向上の観点からは好ましくは50.0～80.0質量部の量で使用することができる。

40

#### 【0057】

50

(添加剤)

磁性層には、強磁性粉末および結合剤が含まれ、必要に応じて一種以上の添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、一例として、上記の硬化剤が挙げられる。また、磁性層に含まれる添加剤としては、非磁性粉末（例えば無機粉末、カーボンブラック等）、潤滑剤、分散剤、分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤等を挙げることができる。

【0058】

例えば潤滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステルおよび脂肪酸アミドを挙げることができる。脂肪酸、脂肪酸エステルおよび脂肪酸アミドからなる群から選択される一種以上を用いて磁性層を形成することができる。

脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、エルカ酸、エライジン酸等を挙げることができる。脂肪酸は、金属塩等の塩の形態で磁性層に含まれていてもよい。

脂肪酸エステルとしては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、エルカ酸、エライジン酸等のエステルを挙げることができる。具体例としては、例えば、ミリスチン酸ブチル、パルミチン酸ブチル、ステアリン酸ブチル、ネオペンチルグリコールジオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリスステアレート、オレイン酸オレイル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸イソトリデシル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸ブトキシエチル等を挙げることができる。

脂肪酸アミドとしては、上記の各種脂肪酸のアミド、例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド等を挙げることができる。

磁性層形成用組成物における脂肪酸含有量は、強磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0～10.0質量部であり、好ましくは0.1～10.0質量部であり、より好ましくは1.0～7.0質量部である。磁性層形成用組成物における脂肪酸エステル含有量は、強磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0.1～10.0質量部であり、好ましくは1.0～7.0質量部である。磁性層形成用組成物における脂肪酸アミド含有量は、強磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0～3.0質量部であり、好ましくは0～2.0質量部であり、より好ましくは0～1.0質量部である。

また、上記磁気記録媒体が非磁性支持体と磁性層との間に非磁性層を有する場合、非磁性層形成用組成物における脂肪酸含有量は、非磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0～10.0質量部であり、好ましくは1.0～10.0質量部であり、より好ましくは1.0～7.0質量部である。非磁性層形成用組成物における脂肪酸エステル含有量は、非磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0～10.0質量部であり、好ましくは0.1～8.0質量部である。非磁性層形成用組成物における脂肪酸アミド含有量は、非磁性粉末100.0質量部あたり、例えば0～3.0質量部であり、好ましくは0～1.0質量部である。

本発明および本明細書において、特記しない限り、ある成分は、一種のみ用いてもよく二種以上用いてもよい。ある成分が二種以上用いられる場合の含有量とは、これら二種以上の合計含有量をいうものとする。

【0059】

また、磁性層形成のために用いられる非磁性粉末としては、研磨剤として機能することができる非磁性粉末、磁性層表面に適度に突出する突起を形成する突起形成剤として機能することができる非磁性粉末（例えば非磁性コロイド粒子等）等が挙げられる。なお後述の実施例に示すコロイダルシリカ（シリカコロイド粒子）の平均粒子サイズは、特開2011-048878号公報の段落0015に平均粒径の測定方法として記載されている方法により求められた値である。研磨剤を含む磁性層に使用され得る添加剤の一例としては、特開2013-131285号公報の段落0012～0022に記載の分散剤を、研磨剤の分散性を向上するための分散剤として挙げることができる。強磁性粉末の分散性を向

上するための分散剤については、特開 2017-016721 号公報の段落 0035 を参照できる。また、分散剤については、特開 2012-133837 号公報の段落 0061 および 0071 も参照できる。磁性層の添加剤については、特開 2016-51493 号公報の段落 0035 ~ 0077 も参照できる。

分散剤は、非磁性層に含まれていてもよい。非磁性層に含まれ得る分散剤については、特開 2012-133837 号公報の段落 0061 を参照できる。

各種添加剤は、所望の性質に応じて市販品を適宜選択して、または公知の方法で製造して、任意の量で使用する事ができる。

#### 【0060】

以上説明した磁性層は、非磁性支持体表面上に直接、または非磁性層を介して間接的に、設けることができる。

#### 【0061】

##### <非磁性層>

次に非磁性層について説明する。上記磁気記録媒体は、非磁性支持体上に直接磁性層を有していてもよく、非磁性支持体と磁性層との間に非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有していてもよい。非磁性層に使用される非磁性粉末は、無機物質の粉末でも有機物質の粉末でもよい。また、カーボンブラック等も使用できる。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、金属硫化物等が挙げられる。これらの非磁性粉末は、市販品として入手可能であり、公知の方法で製造することもできる。その詳細については、特開 2011-216149 号公報の段落 0146 ~ 0150 を参照できる。非磁性層に使用可能なカーボンブラックについては、特開 2010-24113 号公報の段落 0040 ~ 0041 も参照できる。非磁性層における非磁性粉末の含有量（充填率）は、好ましくは 50 ~ 90 質量% の範囲であり、より好ましくは 60 ~ 90 質量% の範囲である。

#### 【0062】

非磁性層の結合剤、添加剤等のその他詳細については、非磁性層に関する公知技術を適用できる。また、例えば、結合剤の種類および含有量、添加剤の種類および含有量等に関しては、磁性層に関する公知技術も適用できる。

#### 【0063】

本発明および本明細書において、非磁性層には、非磁性粉末とともに、例えば不純物として、または意図的に、少量の強磁性粉末を含む実質的に非磁性な層も包含されるものとする。ここで実質的に非磁性な層とは、この層の残留磁束密度が 10 mT 以下であるか、保磁力が 7.96 kA/m (100 Oe) 以下であるか、または、残留磁束密度が 10 mT 以下であり、かつ保磁力が 7.96 kA/m (100 Oe) 以下である層をいうものとする。非磁性層は、残留磁束密度および保磁力を持たないことが好ましい。

#### 【0064】

##### <非磁性支持体>

次に、非磁性支持体について説明する。非磁性支持体（以下、単に「支持体」とも記載する。）としては、二軸延伸を行ったポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド等の公知のものが挙げられる。これらの中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドが好ましい。これらの支持体には、あらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、加熱処理等を行ってもよい。

#### 【0065】

##### <バックコート層>

上記磁気記録媒体は、非磁性支持体の磁性層を有する表面とは反対の表面側に、非磁性粉末および結合剤を含むバックコート層を有することもできる。バックコート層には、カーボンブラックおよび無機粉末のいずれか一方または両方が含有されていることが好ましい。バックコート層に含まれる結合剤、任意に含まれ得る各種添加剤については、バックコート層に関する公知技術を適用することができ、磁性層および/または非磁性層の処方

10

20

30

40

50



に関する公知技術を適用することもできる。例えば、特開 2 0 0 6 - 3 3 1 6 2 5 号公報の段落 0 0 1 8 ~ 0 0 2 0 および米国特許第 7 0 2 9 7 7 4 号明細書の第 4 欄 6 5 行目 ~ 第 5 欄 3 8 行目の記載を、バックコート層について参照できる。

【 0 0 6 6 】

< 各種厚み >

上記磁気記録媒体における非磁性支持体および各層の厚みについて、非磁性支持体の厚みは、例えば 3 . 0 ~ 8 0 . 0  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは 3 . 0 ~ 5 0 . 0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、より好ましくは 3 . 0 ~ 1 0 . 0  $\mu\text{m}$  の範囲である。

【 0 0 6 7 】

磁性層の厚みは、用いる磁気ヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化することができ、例えば 1 0 nm ~ 1 0 0 nm であり、高密度記録化の観点から、好ましくは 2 0 ~ 9 0 nm の範囲であり、更に好ましくは 3 0 ~ 7 0 nm の範囲である。磁性層は少なくとも一層あればよく、磁性層を異なる磁気特性を有する 2 層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。2 層以上に分離する場合の磁性層の厚みとは、これらの層の合計厚みとする。

【 0 0 6 8 】

非磁性層の厚みは、例えば 5 0 nm 以上であり、好ましくは 7 0 nm 以上であり、より好ましくは 1 0 0 nm 以上である。一方、非磁性層の厚みは、8 0 0 nm 以下であることが好ましく、5 0 0 nm 以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

バックコート層の厚みは、0 . 9  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、0 . 1 ~ 0 . 7  $\mu\text{m}$  の範囲であることが更に好ましい。

【 0 0 7 0 】

磁気記録媒体の各層および非磁性支持体の厚みは、公知の膜厚測定法により求めることができる。一例として、例えば、磁気記録媒体の厚み方向の断面を、イオンビーム、マイクロトム等の公知の手法により露出させた後、露出した断面において走査型電子顕微鏡によって断面観察を行う。断面観察において任意の 1 箇所において求められた厚み、または無作為に抽出した 2 箇所以上の複数箇所、例えば 2 箇所、において求められた厚みの算術平均として、各種厚みを求めることができる。または、各層の厚みは、製造条件から算出される設計厚みとして求めてもよい。

【 0 0 7 1 】

< 製造方法 >

( 各層形成用組成物の調製 )

磁性層、非磁性層およびバックコート層を形成するための組成物は、先に説明した各種成分とともに、通常、溶媒を含む。溶媒としては、塗布型磁気記録媒体を製造するために一般に使用される各種有機溶媒を用いることができる。各層形成用組成物における溶媒量は特に限定されるものではなく、通常の塗布型磁気記録媒体の各層形成用組成物と同様にすることができる。各層を形成するための組成物を調製する工程は、通常、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程を含む。個々の工程はそれぞれ 2 段階以上に分かれていてもかまわない。本発明で用いられる全ての原料は、どの工程の最初または途中で添加してもよい。また、個々の原料を 2 つ以上の工程で分割して添加してもよい。

【 0 0 7 2 】

各層形成用組成物を調製するためには、公知技術を用いることができる。混練工程では、オープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダ等の強い混練力をもつニーダを使用することが好ましい。これらの混練処理の詳細については、特開平 1 - 1 0 6 3 3 8 号公報および特開平 1 - 7 9 2 7 4 号公報に記載されている。また、各層形成用組成物を分散させるためには、分散メディアとして、ガラスビーズおよびその他の分散ビーズからなる群から選ばれる一種以上の分散ビーズを用いることができる。このような分散ビーズとしては、高比重の分散ビーズであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、およびス

チールビーズが好適である。これら分散ビーズの粒径（ビーズ径）および充填率は最適化して用いることができる。分散機は公知のものを使用することができる。磁性層形成用組成物の調製において分散処理を強化することは、強磁性粉末の粒子表面への結合剤の吸着を促進することにつながると考えられる。強磁性粉末の粒子表面への結合剤の吸着を促進できれば、低湿高温下で磁性層表面に浸み出す結合剤由来の成分の量を低減することができ、その結果、エタノール洗浄前後のスペーシング差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）を小さくすることができると推察される。したがって、エタノール洗浄前後のスペーシング差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）を小さくする手段の1つとしては、分散処理を強化することを挙げることができる。分散処理の強化の具体的態様とは、例えば、分散時間の長時間化、分散に用いる分散ビーズの小径化等を挙げることができる。分散時間、分散ビーズのビーズ径等の各種分散条件は、使用する分散機に応じて設定することができる。また、各層形成用組成物を、塗布工程に付す前に公知の方法によつてろ過してもよい。ろ過は、例えばフィルタろ過によって行うことができる。ろ過に用いるフィルタとしては、例えば孔径0.01～3μmのフィルタ（例えばガラス繊維製フィルタ、ポリプロピレン製フィルタ等）を用いることができる。

10

## 【0073】

## （塗布工程）

磁性層は、磁性層形成用組成物を、例えば、非磁性支持体上に直接塗布するか、または非磁性層形成用組成物と逐次もしくは同時に重層塗布することにより形成することができる。バックコート層は、バックコート層形成用組成物を、非磁性支持体の磁性層を有する（または磁性層が追って設けられる）側とは反対側に塗布することにより形成することができる。各層形成のための塗布の詳細については、特開2010-24113号公報の段落0051を参照できる。

20

## 【0074】

## （その他の工程）

塗布工程後には、乾燥処理、磁性層の配向処理、表面平滑化処理（カレンダ処理）等の各種処理を行うことができる。各種工程については、特開2010-24113号公報の段落0052～0057を参照できる。

## 【0075】

磁性層形成用組成物の塗布工程後の任意の段階で、磁性層形成用組成物を塗布して形成された塗布層の加熱処理を行うことが好ましい。この加熱処理は、一例として、カレンダ処理の前および／または後に実施することができる。加熱処理は、例えば、上記磁性層形成用組成物の塗布層が形成された支持体を加熱雰囲気下に置くことにより実施することができる。加熱雰囲気は、雰囲気温度65～90の雰囲気であることができ、雰囲気温度65～75の雰囲気であることがより好ましい。この雰囲気は、例えば大気雰囲気であることができる。加熱雰囲気下での加熱処理は、例えば20～50時間実施することができる。一態様では、この加熱処理により、硬化剤の硬化性官能基の硬化反応を進行させることができる。

30

## 【0076】

## （好ましい製造方法の一態様）

上記磁気記録媒体の好ましい製造方法としては、磁性層表面を、好ましくは上記加熱処理の後に、アルコールを浸潤させたワイピング材によって拭き取ること（以下、「アルコール拭き取り処理」とも記載する。）を含む製造方法を挙げることができる。このアルコール拭き取り処理によって除去可能な成分が、低湿高温下で磁性層表面に浸み出し、高温から低温への温度変化により磁性層表面で固化または高粘度化することが、先に記載したように、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性低下を引き起こす原因と考えられる。アルコール拭き取り処理に使用するアルコールとしては、炭素数2～4のアルコールが好ましく、エタノール、1-プロパノールおよび2-プロパノールがより好ましく、エタノールが更に好ましい。アルコール拭き取り処理は、磁気記録媒体の製造工程において一般に実施される乾式拭き取り処理に準じて、乾式拭き取り処理で使用さ

40

50

れるワイピング材に代えて、アルコールを浸潤させたワイピング材を用いて実施することができる。例えば、テープ状の磁気記録媒体（磁気テープ）については、磁気テープを磁気テープカートリッジに収容する幅にスリットした後またはスリットする前に、磁気テープを送り出しローラーと巻き取ローラーとの間で走行させ、走行中の磁気テープの磁性層表面にアルコールを浸潤させたワイピング材（例えば布（例えば不織布）または紙（例えばティッシュペーパー））を押し付けることにより、磁性層表面のアルコール拭き取り処理を行うことができる。上記走行における磁気テープの走行速度および磁性層表面の長手方向に与えられる張力（以下、単に「張力」と記載する。）は、磁気記録媒体の製造工程において一般に実施される乾式拭き取り処理で一般に採用されている処理条件と同様にすることができる。例えば、アルコール拭き取り処理における磁気テープの走行速度は、60～600m/分程度とすることができ、張力は、0.196～3.920N（ニュートン）程度とすることができ、また、アルコール拭き取り処理は、少なくとも1回行うことができる。先に記載したように、アルコール洗浄前後のスペーシング差分（ $S_{after} - S_{before}$ ）が0nmになるほど磁性層の表面処理を実施してしまうと、磁性層表面の平滑性が高い磁気記録媒体において、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する電磁変換特性の低下を抑制することが困難になるため、この点を考慮してアルコール拭き取り処理の処理条件および処理回数を設定することが好ましい。

10

また、アルコール拭き取り処理の前および/または後に、磁性層表面に、塗布型磁気記録媒体の製造工程において一般に実施される研磨処理および/または乾式拭き取り処理（以下、これらを「乾式表面処理」と記載する。）を1回以上行うこともできる。乾式表面処理によれば、例えばスリットにより発生した切り屑等の製造工程中で発生して磁性層表面に付着している異物を除去することができる。

20

以上ではテープ状の磁気記録媒体（磁気テープ）を例に説明した。ディスク状の磁気記録媒体（磁気ディスク）についても、上記記載を参照して各種処理を実施することができる。

#### 【0077】

以上説明した本発明の一態様にかかる磁気記録媒体は、例えばテープ状の磁気記録媒体（磁気テープ）であることができる。磁気テープは、通常、磁気テープカートリッジに収容されて流通され、使用される。磁気テープカートリッジを磁気記録再生装置に装着し、磁気テープを磁気記録再生装置内で走行させて磁気テープ表面（磁性層表面）と磁気ヘッドとを接触させ摺動させることにより、磁気テープへの情報の記録および再生を行うことができる。ただし、本発明の一態様にかかる磁気記録媒体は、磁気テープに限定されるものではない。摺動型の磁気記録再生装置において使用される各種磁気記録媒体（磁気テープ、ディスク状の磁気記録媒体（磁気ディスク）等）として、本発明の一態様にかかる磁気記録媒体は好適である。上記の摺動型の装置とは、磁気記録媒体への情報の記録および/または記録された情報の再生を行う際に磁性層表面とヘッドとが接触し摺動する装置をいう。

30

#### 【0078】

上記のように製造された磁気記録媒体には、磁気記録再生装置における磁気ヘッドのトラッキング制御、磁気記録媒体の走行速度の制御等を可能とするために、公知の方法によってサーボパターンを形成することができる。「サーボパターンの形成」は、「サーボ信号の記録」ということもできる。上記磁気記録媒体は、テープ状の磁気記録媒体（磁気テープ）であってもよく、ディスク状の磁気記録媒体（磁気ディスク）であってもよい。以下では、磁気テープを例にサーボパターンの形成について説明する。

40

#### 【0079】

サーボパターンは、通常、磁気テープの長手方向に沿って形成される。サーボ信号を利用する制御（サーボ制御）の方式としては、タイミングベースサーボ（TBS）、アンブリチュードサーボ、周波数サーボ等が挙げられる。

#### 【0080】

ECMA (European Computer Manufacturers As

50

sociation) 319に示される通り、LTO (Linear Tape - Open) 規格に準拠した磁気テープ (一般に「LTOテープ」と呼ばれる。) では、タイミングベースサーボ方式が採用されている。このタイミングベースサーボ方式において、サーボパターンは、互いに非平行な一対の磁気ストライプ (「サーボストライプ」とも呼ばれる。) が、磁気テープの長手方向に連続的に複数配置されることによって構成されている。上記のように、サーボパターンが互いに非平行な一対の磁気ストライプにより構成される理由は、サーボパターン上を通過するサーボ信号読み取り素子に、その通過位置を教えるためである。具体的には、上記の一対の磁気ストライプは、その間隔が磁気テープの幅方向に沿って連続的に変化するように形成されており、サーボ信号読み取り素子はその間隔を読み取ることによって、サーボパターンとサーボ信号読み取り素子との相対位置を知ることができる。この相対位置の情報が、データトラックのトラッキングを可能にする。そのために、サーボパターン上には、通常、磁気テープの幅方向に沿って、複数のサーボトラックが設定されている。

10

#### 【0081】

サーボバンドは、磁気テープの長手方向に連続するサーボ信号により構成される。このサーボバンドは、通常、磁気テープに複数本設けられる。例えば、LTOテープにおいて、その数は5本である。隣接する2本のサーボバンドに挟まれた領域は、データバンドと呼ばれる。データバンドは、複数のデータトラックで構成されており、各データトラックは、各サーボトラックに対応している。

20

#### 【0082】

また、一態様では、特開2004-318983号公報に示されているように、各サーボバンドには、サーボバンドの番号を示す情報 (「サーボバンドID (identification)」または「UDIM (Unique Data Band Identification Method) 情報」とも呼ばれる。) が埋め込まれている。このサーボバンドIDは、サーボバンド中に複数ある一対のサーボストライプのうちの特定のものを、その位置が磁気テープの長手方向に相対的に変位するように、ずらすことによって記録されている。具体的には、複数ある一対のサーボストライプのうちの特定のもののずらし方を、サーボバンド毎に変えている。これにより、記録されたサーボバンドIDはサーボバンド毎にユニークなものとなるため、一つのサーボバンドをサーボ信号読み取り素子で読み取るだけで、そのサーボバンドを一意に (uniquely) 特定することができる。

30

#### 【0083】

なお、サーボバンドを一意に特定する方法には、ECMA 319に示されているようなスタッガード方式を用いたものもある。このスタッガード方式では、磁気テープの長手方向に連続的に複数配置された、互いに非平行な一対の磁気ストライプ (サーボストライプ) の群を、サーボバンド毎に磁気テープの長手方向にずらすように記録する。隣接するサーボバンド間における、このずらし方の組み合わせは、磁気テープ全体においてユニークなものとなっているため、2つのサーボ信号読み取り素子によりサーボパターンを読み取る際に、サーボバンドを一意に特定することも可能となっている。

40

#### 【0084】

また、各サーボバンドには、ECMA 319に示されている通り、通常、磁気テープの長手方向の位置を示す情報 (「LPoS (Longitudinal Position) 情報」とも呼ばれる。) も埋め込まれている。このLPoS情報も、UDIM情報と同様に、一対のサーボストライプの位置を、磁気テープの長手方向にずらすことによって記録されている。ただし、UDIM情報とは異なり、このLPoS情報では、各サーボバンドに同じ信号が記録されている。

#### 【0085】

上記のUDIM情報およびLPoS情報とは異なる他の情報を、サーボバンドに埋め込むことも可能である。この場合、埋め込まれる情報は、UDIM情報のようにサーボバンド毎に異なるものであってもよいし、LPoS情報のようにすべてのサーボバンドに共通

50

のものであってもよい。

また、サーボバンドに情報を埋め込む方法としては、上記以外の方法を採用することも可能である。例えば、一对のサーボストライプの群の中から、所定の対を間引くことによって、所定のコードを記録するようにしてもよい。

#### 【0086】

サーボパターン形成用ヘッドは、サーボライトヘッドと呼ばれる。サーボライトヘッドは、上記一对の磁気ストライプに対応した一对のギャップを、サーボバンドの数だけ有する。通常、各一对のギャップには、それぞれコアとコイルが接続されており、コイルに電流パルスを供給することによって、コアに発生した磁界が、一对のギャップに漏れ磁界を生じさせることができる。サーボパターンの形成の際には、サーボライトヘッド上に磁気テープを走行させながら電流パルスを入力することによって、一对のギャップに対応した磁気パターンを磁気テープに転写させて、サーボパターンを形成することができる。各ギャップの幅は、形成されるサーボパターンの密度に応じて適宜設定することができる。各ギャップの幅は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上等に設定可能である。

#### 【0087】

磁気テープにサーボパターンを形成する前には、磁気テープに対して、通常、消磁（イレース）処理が施される。このイレース処理は、直流磁石または交流磁石を用いて、磁気テープに一樣な磁界を加えることによって行うことができる。イレース処理には、DC（Direct Current）イレースとAC（Alternating Current）イレースとがある。ACイレースは、磁気テープに印加する磁界の方向を反転させながら、その磁界の強度を徐々に下げることによって行われる。一方、DCイレースは、磁気テープに一方向の磁界を加えることによって行われる。DCイレースには、更に2つの方法がある。第一の方法は、磁気テープの長手方向に沿って一方向の磁界を加える、水平DCイレースである。第二の方法は、磁気テープの厚み方向に沿って一方向の磁界を加える、垂直DCイレースである。イレース処理は、磁気テープ全体に対して行ってもよいし、磁気テープのサーボバンド毎に行ってもよい。

#### 【0088】

形成されるサーボパターンの磁界の向きは、イレースの向きに応じて決まる。例えば、磁気テープに水平DCイレースが施されている場合、サーボパターンの形成は、磁界の向きがイレースの向きと反対になるように行われる。これにより、サーボパターンが読み取られて得られるサーボ信号の出力を、大きくすることができる。なお、特開2012-53940号公報に示されている通り、垂直DCイレースされた磁気テープに、上記ギャップを用いた磁気パターンの転写を行った場合、形成されたサーボパターンが読み取られて得られるサーボ信号は、単極パルス形状となる。一方、水平DCイレースされた磁気テープに、上記ギャップを用いた磁気パターンの転写を行った場合、形成されたサーボパターンが読み取られて得られるサーボ信号は、双極パルス形状となる。

#### 【0089】

##### 〔磁気記録再生装置〕

本発明の一態様は、上記磁気記録媒体と、磁気ヘッドと、を含む磁気記録再生装置に関する。

#### 【0090】

本発明および本明細書において、「磁気記録再生装置」とは、磁気記録媒体への情報の記録および磁気記録媒体に記録された情報の再生の少なくとも一方を行うことができる装置を意味するものとする。かかる装置は、一般にドライブと呼ばれる。上記磁気記録再生装置は、摺動型の磁気記録再生装置であることができる。上記磁気記録再生装置に含まれる磁気ヘッドは、磁気記録媒体への情報の記録を行うことができる記録ヘッドであることができ、磁気記録媒体に記録された情報の再生を行うことができる再生ヘッドであることもできる。また、上記磁気記録再生装置は、一態様では、別々の磁気ヘッドとして、記録ヘッドと再生ヘッドの両方を含むことができる。他の一態様では、上記磁気記録再生装置

に含まれる磁気ヘッドは、記録素子と再生素子の両方を1つの磁気ヘッドに備えた構成を有することもできる。再生ヘッドとしては、磁気記録媒体に記録された情報を感度よく読み取ることができる磁気抵抗効果型(MR; Magnetoresistive)素子を再生素子として含む磁気ヘッド(MRヘッド)が好ましい。MRヘッドとしては、公知の各種MRヘッドを用いることができる。また、情報の記録および/または情報の再生を行う磁気ヘッドには、サーボパターン読み取り素子が含まれていてもよい。または、情報の記録および/または情報の再生を行う磁気ヘッドとは別のヘッドとして、サーボパターン読み取り素子を備えた磁気ヘッド(サーボヘッド)が上記磁気記録再生装置に含まれていてもよい。

【0091】

10

上記磁気記録再生装置において、磁気記録媒体への情報の記録および磁気記録媒体に記録された情報の再生は、磁気記録媒体の磁性層表面と磁気ヘッドとを接触させて摺動させることにより行うことができる。上記磁気記録再生装置は、本発明の一態様にかかる磁気記録媒体を含むものであればよく、その他については公知技術を適用することができる。

【実施例】

【0092】

以下に、本発明を実施例に基づき説明する。但し、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。なお、以下に記載の「部」、「%」の表示は、特に断らない限り、「質量部」、「質量%」を示す。また、以下に記載の工程および評価は、特記しない限り、雰囲気温度23 ± 1 の環境において行った。

20

【0093】

[実施例1]

各層形成用組成物の処方を、下記に示す。

【0094】

<磁性層形成用組成物の処方>

(磁性液)

強磁性粉末(表1参照): 100.0部

オレイン酸: 2.0部

塩化ビニル共重合体(カネカ社製MR-104): 表1参照

(重量平均分子量55000、OSO<sub>3</sub>K基(硫酸基のカリウム塩): 0.09meq/g)

30

SO<sub>3</sub>Na基含有ポリウレタン樹脂: 4.0部

(重量平均分子量70000、SO<sub>3</sub>Na基(スルホン酸基のナトリウム塩): 0.07meq/g)

ポリアルキレンイミン系ポリマー(特開2016-51493号公報の段落0115~0123に記載の方法により得られた合成品): 6.0部

メチルエチルケトン: 150.0部

シクロヘキサノン: 150.0部

(研磨剤液)

- アルミナ(BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面積19 m<sup>2</sup>/g): 6.0部

40

SO<sub>3</sub>Na基含有ポリウレタン樹脂: 0.6部

(重量平均分子量70000、SO<sub>3</sub>Na基: 0.1meq/g)

2,3-ジヒドロキシナフタレン: 0.6部

シクロヘキサノン: 23.0部

(突起形成剤液)

コロイダルシリカ(平均粒子サイズ120nm): 表1参照

メチルエチルケトン: 8.0部

(その他の成分)

ステアリン酸: 3.0部

50

ステアリン酸アミド：0.3部  
 ステアリン酸ブチル：6.0部  
 メチルエチルケトン：110.0部  
 シクロヘキサノン：110.0部  
 ポリイソシアネート（東ソー社製コロネート（登録商標）L）：3部  
 【0095】

<非磁性層形成用組成物の処方>

非磁性無機粉末 - 酸化鉄（平均粒子サイズ10nm、BET比表面積75m<sup>2</sup>/g）：100.0部

カーボンブラック（平均粒子サイズ：20nm）：25.0部

10

SO<sub>3</sub>Na基含有ポリウレタン樹脂（重量平均分子量70000、SO<sub>3</sub>Na基含有量0.2meq/g）：18.0部

ステアリン酸：1.0部

シクロヘキサノン：300.0部

メチルエチルケトン：300.0部

【0096】

<バックコート層形成用組成物の処方>

非磁性無機粉末： - 酸化鉄（平均粒子サイズ：0.15μm、BET比表面積52m<sup>2</sup>/g）：80.0部

カーボンブラック（平均粒子サイズ：20nm）：20.0部

20

塩化ビニル共重合体：13.0部

スルホン酸塩基含有ポリウレタン樹脂：6.0部

フェニルホスホン酸：3.0部

シクロヘキサノン：155.0部

メチルエチルケトン：155.0部

ステアリン酸：3.0部

ステアリン酸ブチル：3.0部

ポリイソシアネート：5.0部

シクロヘキサノン：200.0部

【0097】

30

<磁性層形成用組成物の調製>

磁性層形成用組成物を、以下の方法によって調製した。

上記磁性液の各種成分をバッチ式縦型サンドミルを用いて、表1に示す時間で分散（ビーズ分散）することにより、磁性液を調製した。分散ビーズとしては、ビーズ径0.5mmのジルコニアビーズを使用した。

研磨剤液は、上記の研磨剤液の各種成分を混合してビーズ径0.3mmのジルコニアビーズとともに横型ビーズミル分散機に入れ、ビーズ体積/（研磨剤液体積+ビーズ体積）が80%になるように調整し、120分間ビーズミル分散処理を行い、処理後の液を取り出し、フロー式の超音波分散濾過装置を用いて、超音波分散濾過処理を施した。こうして研磨剤液を調製した。

40

調製した磁性液および研磨剤液、ならびに上記の突起形成剤液およびその他の成分をディゾルバー攪拌機に導入し、周速10m/秒で30分間攪拌した後、フロー式超音波分散機により流量7.5kg/分で3パス処理した後に、孔径1μmのフィルタで濾過して磁性層形成用組成物を調製した。

【0098】

<非磁性層形成用組成物の調製>

上記の非磁性層形成用組成物の各種成分を、バッチ式縦型サンドミルによりビーズ径0.1mmのジルコニアビーズを使用して24時間分散し、その後、0.5μmの平均孔径を有するフィルタを用いてろ過することにより、非磁性層形成用組成物を調製した。

【0099】

50

#### < バックコート層形成用組成物の調製 >

上記のバックコート層形成用組成物の各種成分のうち潤滑剤（ステアリン酸およびステアリン酸ブチル）、ポリイソシアネートおよび200.0部のシクロヘキサノンを除いた成分をオープンニードにより混練および希釈した後、横型ビーズミル分散機によりビーズ径1mmのジルコニアビーズを用い、ビーズ充填率80体積%、ローター先端周速10m/秒で1パス滞留時間を2分間とし、12パスの分散処理に供した。その後、上記の残りの成分を添加してディゾルバーで攪拌し、得られた分散液を1μmの平均孔径を有するフィルタを用いてろ過することにより、バックコート層形成用組成物を調製した。

#### 【0100】

#### < 磁気テープの作製 >

厚み5.0μmのポリエチレンナフタレート製支持体の表面上に、乾燥後の厚みが400nmになるように上記で調製した非磁性層形成用組成物を塗布および乾燥させて非磁性層を形成した後、非磁性層の表面上に乾燥後の厚みが70nmになるように上記で調製した磁性層形成用組成物を塗布して塗布層を形成した。この磁性層形成用組成物の塗布層が湿潤（未乾燥）状態にあるうちに、磁場強度0.3Tの磁場を塗布層の表面に対し垂直方向に印加する垂直配向処理を施し、乾燥させた。その後、この支持体の反対面に乾燥後の厚みが0.4μmになるように上記で調製したバックコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させた。こうして磁気テープ原反を作製した。

作製された磁気テープ原反に対し、金属ロールのみから構成されるカレンダーにより、速度100m/min、線圧300kg/cm(294kN/m)、カレンダーロールの表面温度100℃でカレンダー処理（表面平滑化処理）し、その後、雰囲気温度70℃の環境で36時間、加熱処理を施した。加熱処理後、磁気テープ原反を裁断機によりスリットし、1/2インチ(0.0127メートル)幅の磁気テープを得た。この磁気テープを送り出しローラーと巻き取りローラーとの間で走行させながら（走行速度120m/分、張力：表1参照）、磁性層表面のブレード研磨、乾式拭き取り処理およびアルコール拭き取り処理としてエタノール拭き取り処理をこの順で実施した。具体的には、上記2つのローラーの間にサファイアブレード、乾いたワイピング材（東レ社製トレシー（登録商標））およびエタノールを浸潤させたワイピング材（東レ社製トレシー（登録商標））を配置し、上記2つのローラー間で走行している磁気テープの磁性層表面にサファイアブレードを押し当ててブレード研磨し、その後に上記の乾いたワイピング材により磁性層表面の乾式拭き取り処理を行い、その後に上記のエタノールを浸潤させたワイピング材により磁性層表面のエタノール拭き取り処理を行った。以上により、ブレード研磨、乾式拭き取り処理およびエタノール拭き取り処理がそれぞれ1回磁性層表面に施された。

こうして実施例1の磁気テープを得た。

#### 【0101】

#### [ 実施例2～8、比較例1～6 ]

表1に示すように各種条件を変更した点以外、実施例1と同様の方法で磁気テープを作製した。

スリット後の磁性層表面の表面処理については、実施例2～4、6～8比較例4および比較例5では、実施例1と同様にブレード研磨、乾式拭き取り処理およびエタノール拭き取り処理を実施した。

実施例5および比較例6では、張力を変更した点以外、実施例1と同様にブレード研磨、乾式拭き取り処理およびエタノール拭き取り処理を実施した。

比較例1および比較例3では、ブレード研磨および乾式拭き取り処理は実施例1と同様に実施し、エタノール拭き取り処理は実施しなかった。

比較例2では、実施例1と同様にブレード研磨および乾式拭き取り処理を行うことを3回繰り返し、エタノール拭き取り処理は実施しなかった。

#### 【0102】

表1中、「BaFe」は、平均粒子サイズ（平均板径）21nmの六方晶バリウムフェライト粉末である。



## 【0103】

表1中、「SrFe1」は、以下の方法により作製された六方晶ストロンチウムフェライト粉末である。

SrCO<sub>3</sub>を1707g、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を687g、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1120g、Al(OH)<sub>3</sub>を45g、BaCO<sub>3</sub>を24g、CaCO<sub>3</sub>を13g、およびNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を235g秤量し、ミキサーにて混合し原料混合物を得た。

得られた原料混合物を、白金ルツボで熔融温度1390で熔融し、融液を攪拌しつつ白金ルツボの底に設けた出湯口を加熱し、融液を約6g/秒で棒状に出湯させた。出湯液を水冷双ローラーで圧延急冷して非晶質体を作製した。

作製した非晶質体280gを電気炉に仕込み、昇温速度3.5/分にて635(結晶化温度)まで昇温し、同温度で5時間保持して六方晶ストロンチウムフェライト粒子を析出(結晶化)させた。

次いで六方晶ストロンチウムフェライト粒子を含む上記で得られた結晶化物を乳鉢で粗粉碎し、ガラス瓶に粒径1mmのジルコニアビーズ1000gおよび濃度1%の酢酸水溶液800mlを加えてペイントシェーカーにて3時間分散処理を行った。その後、得られた分散液をビーズと分離させステンレスピーカーに入れた。分散液を液温100で3時間静置させてガラス成分の溶解処理を行った後、遠心分離器で沈澱させてデカンテーションを繰り返して洗浄し、炉内温度110の加熱炉内で6時間乾燥させて六方晶ストロンチウムフェライト粉末を得た。

上記で得られた六方晶ストロンチウムフェライト粉末の平均粒子サイズは18nm、活性化体積は902nm<sup>3</sup>、異方性定数Kuは2.2×10<sup>5</sup>J/m<sup>3</sup>、質量磁化率は49A・m<sup>2</sup>/kgであった。

上記で得られた六方晶ストロンチウムフェライト粉末から試料粉末を12mg採取し、この試料粉末を先に例示した溶解条件によって部分溶解して得られたる液の元素分析をICP分析装置によって行い、ネオジム原子の表層部含有率を求めた。

別途、上記で得られた六方晶ストロンチウムフェライト粉末から試料粉末を12mg採取し、この試料粉末を先に例示した溶解条件によって全溶解して得られたる液の元素分析をICP分析装置によって行い、ネオジム原子のバルク含有率を求めた。

上記で得られた六方晶ストロンチウムフェライト粉末の鉄原子100原子%に対するネオジム原子の含有率(バルク含有率)は、2.9原子%であった。また、ネオジム原子の表層部含有率は8.0原子%であった。表層部含有率とバルク含有率との比率、「表層部含有率/バルク含有率」は2.8であり、ネオジム原子が粒子の表層に偏在していることが確認された。

上記で得られた粉末が六方晶フェライトの結晶構造を示すことは、CuK $\alpha$ 線を電圧45kVかつ強度40mAの条件で走査し、下記条件でX線回折パターンを測定すること(X線回折分析)により確認した。上記で得られた粉末は、マグネトブランバイト型(M型)の六方晶フェライトの結晶構造を示した。また、X線回折分析により検出された結晶相は、マグネトブランバイト型の単一相であった。

PANalytical X'Pert Pro回折計、PIXcel検出器

入射ビームおよび回折ビームのSollierスリット:0.017ラジアン

分散スリットの固定角:1/4度

マスク:10mm

散乱防止スリット:1/4度

測定モード:連続

1段階あたりの測定時間:3秒

測定速度:毎秒0.017度

測定ステップ:0.05度

## 【0104】

表1中、「SrFe2」は、以下の方法により作製された六方晶ストロンチウムフェライト粉末である。

$\text{SrCO}_3$  を 1725 g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  を 666 g、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 1332 g、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を 52 g、 $\text{CaCO}_3$  を 34 g、 $\text{BaCO}_3$  を 141 g 秤量し、ミキサーにて混合し原料混合物を得た。

得られた原料混合物を、白金ルツボで熔融温度 1380 で熔融し、融液を攪拌しつつ白金ルツボの底に設けた出湯口を加熱し、融液を約 6 g / 秒で棒状に出湯させた。出湯液を水冷双ロールで急冷圧延して非晶質体を作製した。

得られた非晶質体 280 g を電気炉に仕込み、645 (結晶化温度) まで昇温し、同温度で 5 時間保持し六方晶ストロンチウムフェライト粒子を析出(結晶化)させた。

次いで六方晶ストロンチウムフェライト粒子を含む上記で得られた結晶化物を乳鉢で粗粉砕し、ガラス瓶に粒径 1 mm のジルコニアビーズ 1000 g および濃度 1 % の酢酸水溶液 800 ml を加えてペイントシェーカーにて 3 時間分散処理を行った。その後、得られた分散液をビーズと分離させステンレスピーカーに入れた。分散液を液温 100 で 3 時間静置させてガラス成分の溶解処理を行った後、遠心分離器で沈澱させてデカンテーションを繰り返して洗浄し、炉内温度 110 の加熱炉内で 6 時間乾燥させて六方晶ストロンチウムフェライト粉末を得た。

得られた六方晶ストロンチウムフェライト粉末の平均粒子サイズは 19 nm、活性化体積は  $1102 \text{ nm}^3$ 、異方性定数  $K_u$  は  $2.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 、質量磁化  $s$  は  $50 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  であった。

【0105】

表 1 中、「 $\gamma$ -酸化鉄」は、以下の方法により作製された  $\gamma$ -酸化鉄粉末である。

純水 90 g に、硝酸鉄(III) 9 水和物 8.3 g、硝酸ガリウム(III) 8 水和物 1.3 g、硝酸コバルト(II) 6 水和物 190 mg、硫酸チタン(IV) 150 mg、およびポリビニルピロリドン(PVP) 1.5 g を溶解させたものを、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら、大気雰囲気中、雰囲気温度 25 の条件下で、濃度 25 % のアンモニア水溶液 4.0 g を添加し、雰囲気温度 25 の温度条件のまま 2 時間攪拌した。得られた溶液に、クエン酸 1 g を純水 9 g に溶解させて得たクエン酸溶液を加え、1 時間攪拌した。攪拌後に沈殿した粉末を遠心分離によって採集し、純水で洗浄し、炉内温度 80 の加熱炉内で乾燥させた。

乾燥させた粉末に純水 800 g を加えて再度粉末を水に分散させて分散液を得た。得られた分散液を液温 50 に昇温し、攪拌しながら濃度 25 % アンモニア水溶液を 40 g 滴下した。50 の温度を保ったまま 1 時間攪拌した後、テトラエトキシシラン(TEOS) 14 ml を滴下し、24 時間攪拌した。得られた反応溶液に、硫酸アンモニウム 50 g を加え、沈殿した粉末を遠心分離によって採集し、純水で洗浄し、炉内温度 80 の加熱炉内で 24 時間乾燥させ、強磁性粉末の前駆体を得た。

得られた強磁性粉末の前駆体を、大気雰囲気下、炉内温度 1000 の加熱炉内に装填し、4 時間の加熱処理を施した。

加熱処理した強磁性粉末の前駆体を、4 mol / L の水酸化ナトリウム(NaOH) 水溶液中に投入し、液温を 70 に維持して 24 時間攪拌することにより、加熱処理した強磁性粉末の前駆体から不純物であるケイ酸化合物を除去した。

その後、遠心分離処理により、ケイ酸化合物を除去した強磁性粉末を採集し、純水で洗浄を行い、強磁性粉末を得た。

得られた強磁性粉末の組成を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) により確認したところ、Ga、Co および Ti 置換型  $\gamma$ -酸化鉄 ( $\gamma$ - $\text{Ga}_{0.58}\text{Fe}_{1.42}\text{O}_3$ ) であった。また、先に SrFe1 について記載した条件と同様の条件で X 線回折分析を行い、X 線回折パターンのピークから、得られた強磁性粉末が、 $\gamma$ -相および  $\delta$ -相の結晶構造を含まない、 $\gamma$ -相の単相の結晶構造 ( $\gamma$ -酸化鉄型の結晶構造) を有することを確認した。

得られた  $\gamma$ -酸化鉄粉末の平均粒子サイズは 12 nm、活性化体積は  $746 \text{ nm}^3$ 、異方性定数  $K_u$  は  $1.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 、質量磁化  $s$  は  $16 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  であった。

## 【0106】

上記の六方晶ストロンチウムフェライト粉末および - 酸化鉄粉末の活性化体積および異方性定数  $K_u$  は、各強磁性粉末について、振動試料型磁力計（東英工業社製）を用いて、先に記載の方法により求められた値である。

また、質量磁化  $s$  は、振動試料型磁力計（東英工業社製）を用いて磁場強度  $15 \text{ kOe}$  で測定された値である。

## 【0107】

## [ 磁気テープの評価 ]

(1) 磁性層の表面において測定される中心線平均表面粗さ  $R_a$  (磁性層表面粗さ  $R_a$ )

原子間力顕微鏡 (AFM、Veeco社製 Nanoscope 4) をタッピングモードで用いて、磁気テープの磁性層表面において測定面積  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  の範囲を測定し、中心線平均表面粗さ  $R_a$  を求めた。探針としてはBRUKER社製RTESP-300を使用し、スキャン速度 (探針移動速度) は  $40 \mu\text{m}/\text{秒}$ 、分解能は  $512 \text{ pixel} \times 512 \text{ pixel}$  とした。

## 【0108】

(2) エタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ )

TSA (Tape Spacing Analyzer (Micro Physics社製)) を用いて、以下の方法により、エタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) を求めた。

実施例および比較例の各磁気テープから長さ  $5 \text{ cm}$  の試料片を2つ切り出し、一方の試料片についてはエタノール洗浄を行わずに、以下の方法によりスペーシング ( $S_{\text{before}}$ ) を求めた。他方の試料片については先に記載した方法によりエタノール洗浄を行った後に、以下の方法によりスペーシング ( $S_{\text{after}}$ ) を求めた。

磁気テープ (詳しくは上記試料片) の磁性層表面上に、TSAに備えられたガラス板 (Thorlabs, Inc. 社製ガラス板 (型番: WG10530)) を配置した状態で、押圧部材としてTSAに備えられているウレタン製の半球を用いて、この半球を磁気テープのバックコート層表面に、 $5.05 \times 10^4 \text{ N/m}$  ( $0.5 \text{ atm}$ ) の圧力で押しつけた。この状態で、TSAに備えられているストロボスコープから白色光を、ガラス板を通して磁気テープの磁性層表面の一定領域 ( $150000 \sim 200000 \mu\text{m}^2$ ) に照射し、得られる反射光を、干渉フィルタ (波長  $633 \text{ nm}$  の光を選択的に透過するフィルタ) を通してCCD (Charge-Coupled Device) で受光することで、この領域の凹凸で生じた干渉縞画像を得た。

この画像を  $300000$  ポイントに分割して各ポイントのガラス板の磁気テープ側の表面から磁気テープの磁性層表面までの距離 (スペーシング) を求めこれをヒストグラムとし、エタノール洗浄後の試料片について得られたヒストグラムの最頻値  $S_{\text{after}}$  から、エタノール洗浄なしの試料片について得られたヒストグラムの最頻値  $S_{\text{before}}$  を差し引いて、差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) を求めた。

## 【0109】

(3)  $n$ -ヘキサン洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{reference}} - S_{\text{before}}$ ) (参考値)

実施例および比較例の各磁気テープから長さ  $5 \text{ cm}$  の試料片を更に1つ切り出し、エタノールに代えて  $n$ -ヘキサンを用いた点以外は上記と同様に洗浄した後に上記と同様に  $n$ -ヘキサン洗浄後のスペーシングを求めた。参考値として、ここで求められたスペーシング  $S_{\text{reference}}$  と上記 (2) で求めた洗浄なしの試料片について得られたスペーシング  $S_{\text{before}}$  の差分 ( $S_{\text{reference}} - S_{\text{before}}$ ) を求めた。

## 【0110】

(4) 電磁変換特性 ( $\text{SNR}$  (Signal-to-Noise-Ratio))

雰囲気温度  $23$  および相対湿度  $50\%$  の環境下にて、実施例および比較例の各磁気テープについて、ヘッドを固定した  $1/2$  インチ ( $0.0127$  メートル) リールテスターを用いて以下の方法により  $\text{SNR}$  を測定した。

ヘッド/テープ相対速度を  $5.5 \text{ m/sec}$  とし、記録は、記録ヘッドとして MIG (Metal - in - gap) ヘッド (ギャップ長  $0.15 \mu\text{m}$ 、トラック幅  $1.0 \mu\text{m}$ 、 $1.8 \text{ T}$ ) を使用し、記録電流を各磁気テープの最適記録電流に設定して行った。再生は、再生ヘッドとして GMR (Giant - magnetoresistive) ヘッド (素子厚み  $15 \text{ nm}$ 、シールド間隔  $0.1 \mu\text{m}$ 、トラック幅  $1.0 \mu\text{m}$ ) を使用して行った。線記録密度  $325 \text{ kfc i}$  の信号を記録し、再生信号をシバソク社製のスペクトラムアナライザーで測定した。単位  $\text{kfc i}$  とは、線記録密度の単位 (SI 単位系に換算不可) である。信号としては、磁気テープ走行開始後に信号が十分に安定した部分を使用した。以上の条件で記録および再生を行い、キャリア信号の出力値と、スペクトル全帯域の積分ノイズとの比を SNR とし、比較例 1 を基準 ( $0 \text{ dB}$ ) としたときの相対値として求めた SNR (Broadband - SNR) を表 1 に示した。ここで求められた SNR が  $0 \text{ dB}$  以上であれば、良好な電磁変換特性を有すると評価することができる。

10

**【0111】**

(5) 低湿下での高温から低温への温度変化に起因する SNR 低下分

実施例および比較例の各磁気テープを、上記 (4) で電磁変換特性を評価した後、内部が温度  $32$  相対湿度  $20\%$  に保たれたサーモボックスに 3 時間保管した。その後、磁気テープをサーモボックスから取出し (外気は温度  $23$  相対湿度  $50\%$ )、1 分以内に内部が温度  $10$  相対湿度  $20\%$  に保たれたサーモルームに入れた後、30 分以内にサーモルームにおいて上記 (4) と同様に記録および再生を 3000 パス行い、1 パス目の SNR と 3000 パス目の SNR との差分 ( $3000$  パス目の SNR - 1 パス目の SNR) を算出し、SNR 低下分とした。ここで求められた SNR 低下分が  $-1.0 \text{ dB}$  以内であれば、低湿下での高温から低温への温度変化に起因する SNR の低下が抑制されていると評価することができる。

20

**【0112】**

以上の結果を表 1 (表 1 - 1、表 1 - 2) に示す。

**【0113】**

【 表 1 - 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
強磁性粉末	BaFe	BaFe	BaFe	BaFe	BaFe	SrFe1	SrFe2	$\epsilon$ -酸化鉄
磁性液のビーズ分散時間	30時間	30時間	30時間	60時間	60時間	30時間	30時間	30時間
磁性液の塩化ビニル共重合体量	15.0質量部	15.0質量部	15.0質量部	10.0質量部	10.0質量部	15.0質量部	15.0質量部	15.0質量部
突起形成剤液のコロイダルシリカ含有量	2.0質量部	1.5質量部	1.0質量部	2.0質量部	2.0質量部	2.0質量部	2.0質量部	2.0質量部
張力(N)	0.294	0.294	0.294	0.294	0.588	0.294	0.294	0.294
ブレード研磨および乾式拭き取り処理	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回
エタノール拭き取り処理	有	有	有	有	有	有	有	有
磁性層表面粗さRa	1.5nm	1.3nm	1.1nm	1.5nm	1.5nm	1.5nm	1.5nm	1.5nm
(参考値) n-ヘキサン洗浄前後の スパーシング差分( $S_{\text{reference}} - S_{\text{before}}$ ) (nm)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0
エタノール洗浄前後の スパーシング差分( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) (nm)	5.0	4.0	5.0	3.0	2.0	5.0	5.0	5.0
SNR	0dB	0.8dB	2.1dB	0dB	0.1dB	1.6dB	0.7dB	2.4dB
SNR低下分	-0.3dB	-0.5dB	-1.0dB	-0.2dB	-0.1dB	-0.3dB	-0.3dB	-0.3dB

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

【 表 1 - 2 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
強磁性粉末	BaFe	BaFe	BaFe	BaFe	BaFe	BaFe
磁性液のビーズ分散時間	12時間	12時間	30時間	60時間	30時間	60時間
磁性液の塩化ビニル共重合体量	25.0質量部	25.0質量部	15.0質量部	10.0質量部	15.0質量部	10.0質量部
突起形成剤液のコロイダルシリカ含有量	2.0質量部	2.0質量部	2.0質量部	0.5質量部	3.0質量部	2.0質量部
張力(N)	0.294	0.294	0.294	0.294	0.294	1.960
ブレード研磨および乾式拭き取り処理	1回	3回	1回	1回	1回	1回
エタノール拭き取り処理	無	無	無	有	有	有
磁性層表面粗さRa	1.5nm	1.5nm	1.5nm	0.9nm	1.8nm	1.5nm
(参考値) n-ヘキサン洗浄前後の スペーシング差分( $S_{\text{reference}}-S_{\text{before}}$ ) (nm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0
エタノール洗浄前後の スペーシング差分( $S_{\text{after}}-S_{\text{before}}$ ) (nm)	12.0	11.0	10.0	4.0	6.0	0
SNR	0dB	-0.1dB	0.1dB	4.0dB	-0.8dB	0dB
SNR低下分	-5.0dB	-2.1dB	-2.1dB	-3.0dB	-0.3dB	-1.8dB

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、実施例の磁気テープは、磁性層表面粗さ  $R_a$  が  $1.0\text{ nm}$  以上  $1.6\text{ nm}$  以下であり、表面平滑性が高い磁性層を有する。電磁変換特性の評価結果 (SNR) から、これら実施例の磁気テープが電磁変換特性に優れることが確認できる。

更に、実施例の磁気テープは、上記の通り磁性層の表面平滑性が高く、かつエタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) が  $0\text{ nm}$  超  $6.0\text{ nm}$  以下である。これら実施例の磁気テープは、表 1 に示すように、低湿下での高温から低温への温度変化に晒されても SNR 低下分が比較例の磁気テープと比べて小さい。

また、表 1 に示すように、 $n$ -ヘキサン洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{reference}} - S_{\text{before}}$ ) の値とエタノール洗浄前後のスペーシング差分 ( $S_{\text{after}} - S_{\text{before}}$ ) の値との間には相関は見られない。

10

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明の一態様は、各種データストレージ用磁気記録媒体の技術分野において有用である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 4 3 4 9 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 1 7 4 4 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 9 - 1 7 5 5 3 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 2 9 5 2 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 1 1 B	5 / 7 0
G 1 1 B	5 / 7 3 5
G 1 1 B	5 / 7 3 8
G 1 1 B	5 / 7 8