

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-231843

(P2010-231843A)

(43) 公開日 平成22年10月14日(2010.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 5/70 (2006.01)	G 1 1 B 5/70	5 D 0 0 6
G 1 1 B 5/706 (2006.01)	G 1 1 B 5/706	
G 1 1 B 5/708 (2006.01)	G 1 1 B 5/708	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-78157 (P2009-78157)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	110000109
			特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	片山 和俊
			神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号
			富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	5D006 BA06 BA10 BA19 EA01 FA02 FA05

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体、磁気信号再生システムおよび磁気信号再生方法

(57) 【要約】

【課題】優れた電磁変換特性と摩擦特性とを兼ね備えた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】本発明は、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に関する。本発明の磁気記録媒体は、磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した突起密度が 0.002 個/ μm^2 以下となる突起高さは 40nm 以下であり、磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した高さ 15nm 以上の突起密度は $0.01 \sim 0.18$ 個/ μm^2 の範囲であり、上記高さ 15nm 以上の突起はカーボンブラックから形成される突起とモース硬度7を超える物質から形成される突起とを含み、かつ上記カーボンブラックから形成される突起の平均高さは上記モース硬度7を超える物質から形成される突起の平均高さより大きい。更に本発明は、前記磁気記録媒体を含む磁気信号再生システムおよび前記磁気記録媒体を使用する磁気信号再生方法に関する。

【選択図】なし

【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、磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下となる突起高さは 40 nm 以下であり、磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した高さ 15 nm 以上の突起密度は $0.01 \sim 0.18$ 個 / μm^2 の範囲であり、上記高さ 15 nm 以上の突起はカーボンブラックから形成される突起とモース硬度 7 を超える物質から形成される突起とを含み、かつ上記カーボンブラックから形成される突起の平均高さは上記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起の平均高さより大きいことを特徴とする磁気記録媒体。

10

【請求項 2】

前記高さ 15 nm 以上の突起中のカーボンブラックから形成される突起の平均高さと上記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起との差は 1 nm 以上 10 nm 以下である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】

前記高さ 15 nm 以上の突起中、前記カーボンブラックから形成される突起の突起密度 P_A と前記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起の突起密度 P_B とは、 $0.01 P_B / P_A \geq 2.0$ の関係を満たす請求項 1 または 2 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】

前記磁性層表面の原子間力顕微鏡により測定される表面平均粗さ R_a は、 0.5 nm 以上 3.0 nm 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

20

【請求項 5】

前記モース硬度 7 を超える物質は、アルミナまたは炭化珪素である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】

前記磁性層の厚さは $0.01 \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 7】

前記強磁性粉末は、六方晶フェライト粉末である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

30

【請求項 8】

再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを使用する磁気信号再生システムにおいて使用される請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体と、再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドとを含む磁気信号再生システム。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体に記録された磁気信号を、巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを用いて再生する磁気信号再生方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気記録媒体に関するものであり、詳しくは、優れた電磁変換特性および摩擦特性を有する磁気記録媒体に関するものである。

更に本発明は、前記磁気記録媒体を使用する磁気信号再生システムおよび磁気信号再生方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、情報を高速に伝達するための手段が著しく発達し、莫大な情報をもつ画像および

50

データ転送が可能となった。このデータ量の増大、およびデータ転送技術の向上とともに、情報を記録、再生および保存するための記録再生装置および記録媒体には更なる高密度記録化、高転送レート化が要求されている。

【0003】

高密度記録化、高転送レート化のためには、微粒子磁性体を使用するとともに、微粒子磁性体を高度に分散させ、磁性層表面の平滑性を高めることが有効である。また、記録再生装置側から高密度記録化に対応するために再生ヘッドの高感度化が進められており、近年、より感度の高い巨大磁気抵抗効果型再生ヘッド（いわゆるGMRヘッド）が提案されている。しかし、再生ヘッドとして高感度なGMRヘッドを採用すると、ノイズも高感度に検出されてしまう。

10

【0004】

そこで、GMRヘッドを再生ヘッドとして使用するシステムでは、媒体側からノイズを低減することが求められる。このための手段としても、上記のように磁性層表面の平滑性を高めることは有効である。しかし磁性層の表面平滑性を高めるほど、再生ヘッドと媒体が摺動する際の摩擦係数が増大し走行耐久性は低下する。

【0005】

媒体の摩擦特性改善のための手段としては、磁性層表面に突起を形成することにより、ヘッドと媒体が摺動する際の接触面積を低減することが考えられる。この点に関し、例えば特許文献1～4には、磁性層表面の突起の存在状態を制御することが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-128739号公報

【特許文献2】特開2004-326863号公報

【特許文献3】特開平6-52541号公報

【特許文献4】特開2005-216349号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし特許文献1～4に記載されているように磁性層表面に突起を形成すると、走行耐久性は向上できたとしても、ヘッドと媒体とのスペーシングが増大することにより、電磁変換特性が低下してしまったり、突起がノイズの原因となることや、突起を減らすと動摩擦や静止摩擦が増大して安定した走行が困難になるなどの課題があった。このように、従来は電磁変換特性と摩擦特性とはトレードオフの関係にあり両立することは困難であった。

30

【0008】

かかる状況下、本発明は、優れた電磁変換特性と摩擦特性とを兼ね備えた磁気記録媒体を提供すること、詳しくは、再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型ヘッド（GMR）を使用する磁気信号再生システムに好適な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】

40

【0009】

本願発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。
(1) 磁性層表面から高さ40nmを超える突起を排除することにより、磁性層表面の平滑性を高め電磁変換特性を向上することができる。
(2) ただし、磁性層表面に突起がまったく存在しない状態では、走行時に媒体とヘッドが貼り付き摩擦特性が著しく低下する。そこで本願発明者は、磁性層表面に高さ40nm以下の範囲で突起を形成することにより摩擦特性を確保することとした。しかし、走行開始時にヘッドと接触する突起が高硬度な研磨剤から形成されたものであると、初期摩擦係数が高くなり安定走行が困難となる。
(3) 一方、走行開始時にヘッドと接触する突起をカーボンブラックから形成することに

50

より、初期摩擦係数を低減することができる。これは、カーボンブラックが固体潤滑剤の役割を果たすためと考えられる。しかし、カーボンブラックから形成される突起は軟らかいため、ヘッドとの接触圧で変形してつぶれ、面接触になりやすく初期摩擦を低減できたとしても結果的に摩擦係数が増大してしまう。また、カーボンブラックは繰返し走行における耐摩耗性に乏しく、変形以外の要因として、走行に伴い突起が摩滅してしまうことも摩擦係数増大の原因となり得る。

(4)これに対し、本願発明者の検討により、カーボンブラックにより高い突起を形成するとともに、研磨剤のような硬い物質により低い突起を形成することにより走行中の摩擦特性を向上することができることが新たに見出された。これは、硬い物質により形成される突起はヘッドとの接触圧によっても変形せず点接触を維持することができるからである。カーボンブラックから高い突起を形成するとともに、硬い物質により低い突起を形成すれば、カーボンブラックから形成される突起がヘッドとの接触圧によって変形し沈み込んだとしても、硬い物質から形成される突起により点接触を維持することができるため、走行中の摩擦特性を確保することができる。硬い物質から形成される突起によりヘッドとの接触圧を受けることで、カーボンブラックから形成される突起への、過度の接触圧を回避することもできる。

すなわち、固体潤滑剤としての摩擦低減機能を有しているカーボンブラックから形成される突起がヘッドと接触し、ある程度の接触圧を受けて変形する。この接触により、カーボンブラックの固体潤滑機能が発現される。ただし、このまま接触圧が大きくなりすぎると、面接触になりやすい。そこで硬い物質から形成される突起を、適度に低い位置に設けることで接触圧を受け止めることにより、カーボンブラックの固体潤滑機能と、点接触状態を両立することができる。

本願発明者は、以上の知見に基づき更に検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、上記目的は、下記手段によって達成された。

[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、

磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した突起密度が 0.002 個/ μm^2 以下となる突起高さは 40nm 以下であり、

磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した高さ 15nm 以上の突起密度は $0.01\sim0.18$ 個/ μm^2 の範囲であり、

上記高さ 15nm 以上の突起はカーボンブラックから形成される突起とモース硬度 7 を超える物質から形成される突起とを含み、かつ上記カーボンブラックから形成される突起の平均高さは上記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起の平均高さより大きいことを特徴とする磁気記録媒体。

[2]前記高さ 15nm 以上の突起中のカーボンブラックから形成される突起の平均高さとして上記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起との差は 1nm 以上 10nm 以下である[1]に記載の磁気記録媒体。

[3]前記高さ 15nm 以上の突起中、前記カーボンブラックから形成される突起の突起密度 P_A と前記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起の突起密度 P_B とは、 $0.01\leq P_B/P_A\leq 2.0$ の関係を満たす[1]または[2]に記載の磁気記録媒体。

[4]前記磁性層表面の原子間力顕微鏡により測定される表面平均粗さ R_a は、 0.5nm 以上 3.0nm 以下である[1]~[3]のいずれかに記載の磁気記録媒体。

[5]前記モース硬度 7 を超える物質は、アルミナまたは炭化珪素である[1]~[4]のいずれかに記載の磁気記録媒体。

[6]前記磁性層の厚さは $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ の範囲である[1]~[5]のいずれかに記載の磁気記録媒体。

[7]前記強磁性粉末は、六方晶フェライト粉末である[1]~[6]のいずれかに記載の磁気記録媒体。

10

20

30

40

50

[8]再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを使用する磁気信号再生システムにおいて使用される[1] ~ [7]のいずれかに記載の磁気記録媒体。

[9] [1] ~ [8]のいずれかに記載の磁気記録媒体と、再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドとを含む磁気信号再生システム。

[1 0] [1] ~ [8]のいずれかに記載の磁気記録媒体に記録された磁気信号を、巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを用いて再生する磁気信号再生方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、表面平滑性と摩擦特性を両立することができるため、優れた電磁変換特性と走行耐久性を兼ね備えた磁気記録媒体を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】突起形成成分を特定する方法の説明図 (AFMによる上面図) である。

【図 2】突起形成成分を特定する方法の説明図 (AFMによる上面図の一部拡大図) である。

【図 3】突起形成成分を特定する方法の説明図 (AFMによるマーキング像の一部拡大図) である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明は、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に関する。本発明の磁気記録媒体は、磁性層が下記 (1) ~ (3) の表面性を有することにより、優れた電磁変換特性と摩擦特性とを両立することができる。

20

(1) 磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した突起密度が 0.002 個 / μm^2 となる突起高さは 40nm 以下である。

(2) 磁性層表面の原子間力顕微鏡で測定した高さ 15nm 以上の突起密度は $0.01 \sim 0.18$ 個 / μm^2 の範囲である。

(3) 上記高さ 15nm 以上の突起はカーボンブラックから形成される突起とモース硬度 7 を超える物質から形成される突起とを含み、かつ上記カーボンブラックから形成される突起の平均高さは上記モース硬度 7 を超える物質から形成される突起の平均高さより大きい。

30

【 0 0 1 4 】

更に本発明は、

本発明の磁気記録媒体と、再生ヘッドとして巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを含む磁気信号再生システム；

本発明の磁気記録媒体に記録された磁気信号を、巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッドを用いて再生する磁気信号再生方法、
に関する。

【 0 0 1 5 】

以下に、本発明の磁気記録媒体の磁性層表面性に関する上記 (1) ~ (3) について順次説明する。なお、本発明において原子間力顕微鏡 (AFM) による表面突起の測定は、 $40\mu\text{m}$ 角 ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) の範囲で行うものとし、Si単結晶を加工して作製された先端曲率半径 (公称値) 100nm 未満の三角錐形の探針で磁性層表面の $40\mu\text{m}$ 角中、位置合わせのためのマーキング部を除いた $30\mu\text{m}$ 角の領域を対象に突起と凹みの体積が等しくなる面を基準面 (高さ 0nm) として突起高さを決定するものとする。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の磁気記録媒体において、磁性層表面において原子間力顕微鏡 (AFM) で測定した突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下となる突起高さ (以下、「最高突起高さ」ともいう) は 40nm 以下である。これは、AFMによる測定において、高さ 40nm を超える突起が実質的に存在しないことを意味する。AFM測定では、摺動性などには実質的に影響しない極少数存在する異常突起やノイズ成分が突起として抽出される場合がある。あ

50

る高さの突起の密度が上記異常突起やノイズ成分を含めて 0.002 個/ μm^2 であれば、実質的にその高さの突起は存在しないと判断することができる。磁性層表面においてAFMで測定した突起密度が 0.002 個/ μm^2 以下となる突起高さが 40nm を超えると、スペーシングロスにより電磁変換特性が劣化する。より良好な電磁変換特性を得るためには、前記突起高さは 39nm 以下であることが好ましく、 38nm 以下であることがより好ましい。なお、本発明では磁性層表面に高さ 15nm 以上の突起を設けるため、前記最高突起高さは 15nm 以上となる。

【0017】

更に本発明の磁気記録媒体において、磁性層表面のAFMで測定した高さ 15nm 以上の突起密度は $0.01 \sim 0.18$ 個/ μm^2 の範囲である。前記突起密度が 0.01 個/ μm^2 未満では、ヘッドとの摺動時の摩擦係数が著しく増加し安定走行が困難となり、 0.18 個/ μm^2 を超えると、スペーシングロスの原因となる高い突起の存在確率が増加し電磁変換特性の劣化につながる。前記突起密度の上限は、好ましくは 0.178 個/ μm^2 以下、より好ましくは 0.172 個/ μm^2 以下である。前記突起密度の下限は、好ましくは 0.007 個/ μm^2 以上、より好ましくは 0.011 個/ μm^2 以上である。

なお、磁性層表面には長波長のうねり成分が存在するため、基準面からの高さが一定以下の場合、このうねり成分に突起が吸収されてしまい突起として検出することができない。突起として形成するには 15nm 程度の高さが必要であるため、高さ 15nm を突起高さの基準値として採用することとする。

【0018】

本発明の磁気記録媒体では、上記高さ 15nm 以上の突起には、カーボンブラックから形成される突起とモース硬度 7 を超える物質から形成される突起が含まれる。

本発明において、「カーボンブラックから形成される突起」とは、突起を構成する固体成分中、最も多く含まれる成分がカーボンブラックであることをいう。「モース硬度 7 を超える物質から形成される突起」等についても同様である。突起を構成する成分の分析は、エネルギー分散型X線分光法(EDS: energy dispersive X-ray spectrometry. EDXと呼ばれることもある)、または、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)などによって行うことができる。以下において、「カーボンブラックから形成される突起」を「カーボンブラック突起」ともいい、「モース硬度 7 を超える物質」を「高硬度物質」、「モース硬度 7 を超える物質から形成される突起」を「高硬度突起」ともいう。カーボンブラックのモース硬度は 4 程度であるため、カーボンブラック突起は高硬度突起よりも軟らかい。本発明では、この軟らかいカーボンブラック突起が走行開始時にヘッドと接触するように、カーボンブラック突起の平均高さを高硬度突起の平均高さより大きくする。これにより、走行中の摩擦特性を良好に維持することができる。この点の詳細は先に説明した通りである。

【0019】

カーボンブラック突起と高硬度突起の平均高さの差が小さすぎると、走行開始時にヘッドと接触するカーボンブラック突起で発現する固体潤滑機能が不十分なために初期摩擦が高くなるため、両者の差は 1nm 以上あることが好ましい。また、両者の差が大きすぎると、カーボンブラックが最適変形以上に変形しカーボンブラック突起の摩耗が促進されるため、高硬度突起によって点接触を実現するとともにカーボンブラック突起への過度の接触圧を回避するためには、両者の差は 20nm 以下であることが好ましい。走行中の摩擦特性を良好に維持する観点からは、カーボンブラック突起の平均高さとは高硬度突起の平均高さの差は、 $1 \sim 10\text{nm}$ であることがより好ましい。同様の観点から、高さ 15nm 以上の突起中、高硬度突起の最高高さはカーボンブラック突起の最高高さ未満であることが好ましい。

【0020】

また、高硬度突起を形成する物質(高硬度物質)のモース硬度は 7 以上である。モース硬度が 7 未満の物質では、ヘッドとの接触圧により変形するおそれがあるためである。高硬度物質のモース硬度は、好ましくは 8 以上である。また、モース硬度の最大値は 10 で

あるため、高硬度物質のモース硬度は最大で10となる。ヘッド磨耗を抑制する観点から、高硬度物質のモース硬度は9以下であることが好ましい。高硬度物質としては、磁性層の研磨剤として使用される物質であるアルミナ(Al_2O_3)、炭化珪素、ボロンカーバイド(B_4C)、 SiO_2 、 TiC 、酸化クロム(Cr_2O_3)、酸化セリウム、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化鉄、ダイヤモンド粉末を挙げることができ、中でもアルミナおよび炭化珪素が好ましい。これら高硬度物質は針状、球状、サイコロ状等のいずれの形状でもよいが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0021】

以上説明したように、本発明の磁気記録媒体は、前記(1)~(3)の磁性層表面性を有することにより、優れた電磁変換特性と摩擦特性を両立することができる。

10

【0022】

上記磁性層表面性の制御方法としては、以下の方法を任意に組み合わせて用いることができる。

- (a) 磁性層塗布液の分散条件(分散滞留時間、分散媒体の粒径等)の調整
- (b) 磁性層中のカーボンブラックおよび高硬度物質の粒径および添加量の調整
- (c) カレンダ処理条件(カレンダ温度、処理速度、圧力等)の調整
- (d) 磁性層塗布液の調製方法の調整
- (e) 非磁性層の形成方法
- (f) 磁性層表面の表面処理
- (g) 非磁性支持体の変形特性の調整

20

【0023】

次に、上記制御方法について具体的に説明する。

【0024】

- (a) 磁性層塗布液の分散条件(分散滞留時間、分散媒体の粒径等)の調整

分散滞留時間は、分散機の先端周速および分散媒体の充填率にもよるが、例えば0.5~10時間、好ましくは1~7時間、更に好ましくは2~5時間とすることができる。分散機の先端周速は5~20m/秒が好ましく、7~15m/秒であることがさらに好ましい。分散媒体としては、ジルコニアビーズを使用することが好ましく、その粒径は0.1~1mmであることが好ましく、0.1~0.5mmであることが更に好ましい。分散媒体の充填率は30~80%、好ましくは50~80%とすることができる。なお本発明において充填率は体積基準で表される。分散を強化するほど、前記最高突起高さは低くなる傾向にある。

30

【0025】

- (b) 磁性層中のカーボンブラックおよび高硬度物質の粒径および添加量の調整

磁性層中のカーボンブラックの平均一次粒径は、例えば10~200nm、好ましくは50~150nm、更に好ましくは70~120nmである。磁性層中のカーボンブラック量は、強磁性粉末100質量部あたり0.1~5質量部とすることが好ましく、0.1~2質量部とすることが更に好ましい。磁性層中の高硬度物質の平均一次粒径は、例えば10~150nm、好ましくは30~150nm、更に好ましくは50~120nmである。磁性層中の高硬度物質量は、強磁性粉末100質量部あたり1~20質量部とすることが好ましく、2~15質量部とすることが更に好ましい。

40

【0026】

- (c) カレンダ条件(カレンダ温度、処理速度、圧力等)の調整

カレンダ条件としては、カレンダロールの種類および段数、カレンダ圧力、カレンダ温度、カレンダ速度等を挙げることができる。カレンダを強化するほど磁性層表面平滑性は高まり、前記最高突起高さは低くなる傾向にある。カレンダ圧力は、例えば200~500kN/m、好ましくは250~350kN/mであり、カレンダ温度は、例えば70~120℃、好ましくは80~100℃であり、カレンダ速度は、例えば50~300m/min、好ましくは100~200m/minである。また、カレンダロールとして表面が硬いロールを使用するほど、また段数を増やすほど、磁性層表面は平滑化する傾向にあ

50

るためカレンダーロールの組み合わせや段数によって突起数を調整することができる。

【0027】

(d) 磁性層塗布液の調製方法

磁性層塗布液中の粒状物質の凝集は粗大突起形成の原因となるため、凝集しやすい粒状物質は別分散することが好ましい。例えば、研磨剤および/またはカーボンブラックを別分散した後、磁性層塗布液に添加することにより粗大な磁性層表面突起数を低減する一方で微小な磁性層表面突起数を増やすことができる。また、研磨剤の種類によっては過度に分散処理を施すと、研磨剤が過剰に分散しないしは破壊されることにより、研磨剤によって高さ15nm以上の突起を形成できない場合がある。他方、強磁性粉末やカーボンブラックは微粒子化するほど分散が困難となるため、十分に分散処理を施すことが好ましい。このように各粒状物質によって最適な分散条件が異なる場合には、強磁性粉末を含有する分散液(磁性液)、カーボンブラックを含有する分散液(カーボンブラック液)、研磨剤を含有する分散液(研磨剤液)をそれぞれ別分散して調製した後、同時または順次混合し磁性層塗布液を調製することが好ましい。

10

【0028】

(e) 非磁性層の形成方法

本発明の磁気記録媒体は、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することもできる。非磁性層を有する磁気記録媒体においては、非磁性層の表面状態が磁性層の表面性に影響を及ぼし得るため、非磁性層の形成方法によって磁性層表面性を制御することができる。具体的には、(i)非磁性層塗布液を塗布、乾燥させた後に磁性層塗布液を塗布する逐次重層塗布(wet on dry)を行うこと、(ii)上記(i)における非磁性層形成方法(塗布方法、カレンダー処理、サーモ処理等の調整)によって磁性層表面性を制御することができる。また、非磁性層の結合剤として放射線硬化型樹脂を使用することによりレベリング効果によって非磁性層の表面平滑性を高めることができる。これにより、前記最高突起高さを低くすることができる。

20

【0029】

(f) 磁性層表面の表面処理

表面処理は、例えば、ナイフブレードまたはラッピングテープによって行うことができる。ナイフブレードの材質としては、ステンレス鋼、サファイア、クロム鋼等の通常ナイフに使用される素材をすべて使用することができる。ラッピングテープは、例えば、粗面度#300~#10000の範囲で使用することができる。ナイフブレードまたはラッピングテープをテープ走行方向に対して逆行するように、例えば90度から5度の範囲内の角度で磁性面に押接させ、テープ表面の異物(突起物)を除去することができる。

30

このような表面処理により、磁性層表面の粗大突起を低減し、前記最高突起高さを低くすることができる。

【0030】

(g) 非磁性支持体の変形特性の調整

特に、非磁性層を有さない磁気記録媒体においては、磁性層中のカーボンブラックや高硬度物質が非磁性支持体と接触し得る。このような磁気記録媒体においては、非磁性支持体の硬さや弾性率などの変形特性を調整することで、支持体への粒子のもぐりこみ量が変化するので磁性層表面における突起の高さを調整することができる。

40

【0031】

前記高さ15nm以上の突起の中には、カーボンブラック突起および高硬度突起以外の突起、例えば強磁性粉末によって形成される突起が含まれていてもよい。但し、近年高記録密度を達成するために開発されている磁気記録媒体は、従来の磁気記録媒体と異なり、強磁性粉末や研磨剤のサイズが微小になり、また、分散状態もより均一になるよう設計されるため、磁性体、結合剤成分などが高い突起を形成することは少なくなる傾向にある。カーボンブラック突起、高硬度突起による摩擦特性改善の観点からは、高さ15nm以上の突起中、カーボンブラック突起の占める割合は30~99%、高硬度突起の占める割合は1~65%であることが好ましい。また、先に説明したカーボンブラック突起による初

50

期摩擦特性改善と高硬度突起による走行中摩擦特性改善を達成するためには、カーボンブラック突起および高硬度突起は、適切な割合で存在することが好ましい。この観点から、カーボンブラック突起の突起密度を P_A 、高硬度突起の突起密度を P_B とすると、 P_A と P_B とは、 $0.01 \leq P_B / P_A \leq 2.0$ の関係を満たすことが好ましく $0.012 \leq P_B / P_A \leq 1.95$ の関係を満たすことが更に好ましい。上記 P_B / P_A 比およびカーボンブラック突起、高硬度突起の割合は、先に説明したようにカーボンブラックおよび高硬度物質の粒径、添加方法、添加条件、添加量などによって調整することができる。

【0032】

また、高硬度突起が存在しなくなる高さにカーボンブラック突起が存在することが、カーボンブラック突起による固体潤滑機能を発現させ、高硬度突起によりヘッドとの点接触を維持するために好ましい。この観点から、AFMによって測定されるカーボンブラック突起密度が 0.02 個/ μm^2 以下となる突起高さ（カーボンブラック突起が実質的に存在しなくなる高さ）は、高硬度突起密度が 0.02 個/ μm^2 以下となる突起高さ（高硬度突起が実質的に存在しなくなる高さ）より高いことが好ましい。ただしその差が大きすぎると、カーボンブラック突起の変形により沈み込んだ突起を高硬度突起によって点接触により支えることができなくなる可能性があるため、その差は 20nm 以下であることが好ましい。

10

【0033】

次に、本発明の磁気記録媒体について更に詳細に説明する。

【0034】

20

（磁性層）

本発明の磁気記録媒体において、磁性層に含まれる強磁性粉末としては、六方晶フェライト粉末および強磁性金属粉末を挙げることができる。

【0035】

強磁性粉末の平均粒子サイズは、以下の方法により測定することができる。

強磁性粉末を、日立製透過型電子顕微鏡 H-9000 型を用いて粒子を撮影倍率 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粒子写真を得る。粒子写真から目的の磁性体を選びデジタイザーで粉体の輪郭をトレースしカルツァイス製画像解析ソフト KS-400 で粒子のサイズを測定する。 500 個の粒子のサイズを測定する。上記方法により測定される粒子サイズの平均値を強磁性粉末の平均粒子サイズとする。

30

【0036】

なお、本発明において、磁性体等の粉体のサイズ（以下、「粉体サイズ」と言う）は、（１）粉体の形状が針状、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、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、（２）粉体の形状が板状乃至柱状（ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい）場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、（３）粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体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。

また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、 500 個の一次粒子について上記の如く測定を実施して求めたものである。一次粒子とは、凝集のない独立した粉体をいう。

40

【0037】

また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の（長軸長／短軸長）の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で（１）の場合は、粉体を構成する短軸の長さを、同じく（２）の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、（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。

そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義（１）の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義（２）の場合は平均粉体サイズを平均板径と言

50

い、(最大長径/厚さ乃至高さ)の算術平均を平均板状比という。同定義(3)の場合は平均粉体サイズを平均直径(平均粒径、平均粒子径ともいう)という。粉体サイズ測定において、標準偏差/平均値をパーセント表示したものを変動係数と定義する。

【0038】

六方晶フェライトとしては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等が挙げられる。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加したものを使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

10

【0039】

六方晶フェライトの平均板径は、10~100nmであることが好ましく、より好ましくは10~60nmであり、特に好ましくは10~50nmである。特にトラック密度を上げるためMRヘッドで再生する場合、低ノイズにする必要があるため、平均板径は60nm以下、更には50nm以下であることが好ましい。10nmより小さいと熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。100nmを越えるとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。平均板状比(板径/板厚)は1~15であることが好ましい。より好ましくは1~7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性を得ることが困難となる。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10~100m²/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと/平均サイズ=0.1~2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改処理を施すことも行われている。例えば、酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

20

30

【0040】

一般に、抗磁力Hcが500~5000エルステッド(40~398kA/m)程度の六方晶フェライト粉末は作製可能である。Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。本発明で使用される六方晶フェライトのHcは2000~4000Oe(160~320kA/m)程度であることが好ましく、より好ましくは2200~3500Oe(176~280kA/m)である。ヘッドの飽和磁化が1.4テスラを越える場合は、2200Oe(176kA/m)以上にするのが好ましい。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 s は40~80A・m²/kgであることが好ましい。 s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 s 改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。六方晶フェライトを分散する際に六方晶フェライト粉末表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理剤としては、無機化合物、有機化合物を使用することができる。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は六方晶フェライト粉末に対して0.1~10質量%とすることができる。六方晶フェライト粉末

40

50

のpHも分散に重要である。通常4～12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6～11程度が選択される。六方晶フェライト粉末に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.01～2.0質量%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、(1)酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、(2)バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、(3)バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し110℃以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0041】

強磁性金属粉末としては、特に制限されるべきものではないが、Feを主成分とする強磁性金属粉末を用いることが好ましい。これらの強磁性金属粉末には、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つをFe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量はFeに対して0原子%以上40原子%以下であることが好ましく、さらに好ましくは15原子%以上35原子%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.5原子%以上12原子%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、特に好ましくは4原子%以上9原子%以下である。Alは1.5原子%以上12原子%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。

【0042】

これらの強磁性金属粉末には、あとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭46-39639号公報、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0043】

強磁性金属粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末は公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeまたはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末には、公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施すこともできる。

【0044】

磁性層に使用される強磁性金属粉末のBET法による比表面積は、45～100m²/

gであることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば低ノイズであり、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば良好な表面性を得ることができる。強磁性金属粉末の結晶子サイズは $80 \sim 180$ であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 180$ 、更に好ましくは $110 \sim 175$ である。強磁性金属粉末の平均長軸長は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $0.12 \mu\text{m}$ 以下である。強磁性金属粉末の平均針状比は3以上15以下であることが好ましく、さらには5以上12以下であることが好ましい。強磁性金属粉末の s は $100 \sim 180 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ であることが好ましく、より好ましくは $110 \sim 170 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、更に好ましくは $125 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ である。強磁性金属粉末の抗磁力は $2000 \sim 3500 \text{ Oe}$ ($160 \sim 280 \text{ kA/m}$)であることが好ましく、更に好ましくは $2200 \sim 3000 \text{ Oe}$ ($176 \sim 240 \text{ kA/m}$)である。

10

【0045】

強磁性金属粉末の含水率およびpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。通常、強磁性金属粉末の含水率は $0.1 \sim 2$ 質量%とすることが好ましく、pHは $4 \sim 12$ とすることができ、好ましくは $6 \sim 10$ である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し $0.1 \sim 10$ 質量%とすることができ、表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着量が $100 \text{ mg}/\text{m}^2$ 以下になり好ましい。強磁性金属粉末は可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、 200 ppm 以下であれば特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましく、その値は 20 容量%以下、さらに好ましくは 5 容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性金属粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、 0.8 以下であることが好ましい。強磁性金属粉末のHcの分布を小さくすることが好ましい。尚、SFDが 0.8 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲ-タイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

20

30

【0046】

(非磁性層)

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層を有することができる。非磁性層に用いられる非磁性粉末は、例えば、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、金属硫化物等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては、例えば 化率 90% 以上の - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 - 酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどを単独または組合せで使用することができる。特に好ましいものは、粒度分布が小さく、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいものは二酸化チタン、 - 酸化鉄である。これら非磁性粉末の平均粒子サイズは $0.005 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。非磁性粉末の平均粒子サイズは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径 $0.08 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。タップ密度は $0.05 \sim 2 \text{ g}/\text{ml}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1$

40

50

．5 g / m l である。非磁性粉末の含水率は0．1～5質量％であることが好ましく、より好ましくは0．2～3質量％、更に好ましくは0．3～1．5質量％である。非磁性粉末のpHは2～11であることができ、5．5～10の間が特に好ましい。

【0047】

非磁性粉末の比表面積は1～100 m² / g であることが好ましく、より好ましくは5～80 m² / g、更に好ましくは10～70 m² / g である。非磁性粉末の結晶子サイズは0．004 μm～1 μm であることが好ましく、0．04 μm～0．1 μm であることが更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は5～100 ml / 100 g であることが好ましく、より好ましくは10～80 ml / 100 g、更に好ましくは20～60 ml / 100 g である。比重は1～12であることが好ましく、より好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は1～20 μmol / m² であることが好ましく、より好ましくは2～15 μmol / m²、更に好ましくは3～8 μmol / m² である。pHは3～6の間が好ましい。これらの非磁性粉末の表面には表面処理を施すことによりAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnO、Y₂O₃を存在させることが好ましい。特に分散性に好ましいものはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であり、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0048】

非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-500BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、ヘマタイト-40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO₂P25、宇部興産製100A、500A、およびそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと酸化鉄である。

【0049】

また、非磁性層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記載されているようなものが使用できる。

【0050】

（結合剤）

磁性層および非磁性層に使用される結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を挙げることができる。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100～150、数平均分子量が1,000～200,000、好ましくは10,000～100,000、重合度が約50～1000程度のものを使用することができる。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール

、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂が挙げられる。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。これらの樹脂については、朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の放射線硬化型樹脂を使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用することができる。前述のように、非磁性層に放射線硬化型樹脂を使用することにより、磁性層表面性を制御することもできる。

10

【0051】

以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものが挙げられる。中でも、塩ビ系バインダー、ポリウレタン系バインダーが好ましい。ポリウレタンとしては、例えば、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリカーボネートウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、アクリル系ポリウレタン等を用いることができる。

20

【0052】

ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ （以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gとすることができ、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。これらバインダーは、公知の方法で合成することができ、また市販品に必要に応じて適量の極性基を導入することによって得ることもできる。

30

【0053】

硬化剤としては、通常ポリイソシアネートが使用される。ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。硬化剤は、単独または硬化反応性の差を利用して二つまたはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。本発明において使用される硬化剤は、いずれも市販品として入手可能である。

40

【0054】

磁性層の結合剤量は、硬化剤を含めて強磁性粉末100質量部に対し10～25質量部とすることが好ましい。非磁性層の結合剤量は、硬化剤を含めて非磁性粉末100質量部に対し25～40質量部とすることが好ましい。

【0055】

(カーボンブラック)

本発明の磁気記録媒体は、少なくとも磁性層にカーボンブラックを含むものであり、非磁性層にもカーボンブラックを含むことができる。使用可能なカーボンブラックとしては、ゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を挙げることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、pHは2～10、含水率は0.1～10質量%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{cc}$

50

cであることがそれぞれ好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製ケッチェンブラックEC等が挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。磁性層に使用するカーボンブラックの平均粒径および添加量は前述の通りである。非磁性層中のカーボンブラックの平均一次粒径は、例えば5~300nm、好ましくは10~250nm、更に好ましくは20~200nmであり、添加量は非磁性粉末に対して0.1~30質量%とすることが好ましい。本発明において、磁性層および/または非磁性層に使用できるカーボンブラックについては、例えば、「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

10

20

30

40

50

【0056】

(研磨剤)

磁性層に含まれる研磨剤としては、前述の高硬度物質を挙げることができる。これらの研磨剤は必要に応じ非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0057】

(添加剤)

磁性層および非磁性層には、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつ添加剤を使用することができる。添加剤としては、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基を持つシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、フェネチルホスホン酸、 α -メチルベンジルホスホン酸、1-メチル-1-フェネチルホスホン酸、ジフェニルメチルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ベンジルフェニルホスホン酸、 α -クミルホスホン酸、トルイルホスホン酸、キシリルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、クメニルホスホン酸、プロピルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ヘプチルフェニルホスホン酸、オクチルフェニルホスホン酸、ノニルフェニルホスホン酸等の芳香族環含有有機ホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、イソノニルホスホン酸、イソデシルホスホン酸、イソウンデシルホスホン酸、イソドデシルホスホン酸、イソヘキサデシルホスホン酸、イソオクタデシルホスホン酸、イソエイコシルホスホン酸等のアルキルホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、リン酸フェニル、リン酸ベンジル、リン酸フェネチル、リン酸 α -メチルベンジル、リン酸1-メチル-1-フェネチル、リン酸ジフェニルメチル、リン酸ビフェニル、リン酸ベンジルフェニル、リン酸 α -クミル、リン酸トルイル、リン酸キシリル、リン酸エチルフェニル、リン酸クメニル、リン酸プロピルフェニル、リン酸ブチルフェニル、リン酸ヘプチルフェニル、リン酸オクチルフェニル、リン酸ノニルフェニル等の芳香族リン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、リン酸オクチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸イソオクチル、リン酸イソノニル、リン酸イソデシル、リン酸イソウンデシル、リン酸イソドデシル、リン酸イソヘキサデシル、リン酸イソオクタデシル、リン酸イソエイコシル等のリン酸アルキルエステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキルスルホン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、エルカ酸等の炭素数10~24の不飽

和結合を含んでも分岐していてもよい一塩基性脂肪酸およびこれらの金属塩、またはステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ラウリル酸ブチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい一塩基性脂肪酸と、炭素数2～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい1～6価アルコール、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよいアルコキシアルコールまたはアルキレンオキサイド重合物のモノアルキルエーテルのいずれか一つとからなるモノ脂肪酸エステル、ジ脂肪酸エステルまたは多価脂肪酸エステル、炭素数2～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミンなどが使用できる。また、上記炭化水素基以外にもニトロ基およびF、Cl、Br、CF₃、CCl₃、CBr₃等の含ハロゲン炭化水素等炭化水素基以外の基が置換したアルキル基、アリール基、アラルキル基を持つものでもよい。

10

【0058】

また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフエノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。

20

【0059】

上記添加剤は必ずしも純粋ではなく主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれても構わない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0060】

（非磁性支持体）

非磁性支持体としては、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等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ガラス転移温度が100以上の支持体を用いることが好ましく、ポリエチレンナフタレート、アラミドなどの高強度支持体を用いることが特に好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため、特開平3-224127号公報に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを行ってもよい。

30

【0061】

（層構成）

本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性支持体の厚みが、好ましくは3～80μm、より好ましくは3～50μm、特に好ましくは3～10μmである。

40

【0062】

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されるものであるが、高密度記録化のためには0.01～0.1μmであることが好ましく、0.02～0.09μmであることがより好ましい。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。

【0063】

非磁性層の厚みは、例えば0.1～3.0μmであり、0.3～2.0μmであることが好ましく、0.5～1.5μmであることが更に好ましい。なお、本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、例えば不純物

50

として、あるいは意図的に少量の磁性体を含んでいても、本発明の効果を示すものであり、本発明の磁気記録媒体と実質的に同一の構成とみなすことができる。実質的に同一とは、非磁性層の残留磁束密度が 10 mT 以下または抗磁力が 7.96 kA/m (100 Oe) 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力を持たないことを意味する。

【0064】

(バックコート層)

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の磁性層を有する面とは反対の面に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、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。結合剤、各種添加剤は、磁性層や非磁性層の処方を適用することができる。特に前記非磁性層の処方を適用することが好適である。バックコート層の厚みは、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0065】

(製造方法)

本発明の磁気記録媒体を製造するために使用される各層形成用塗布液を調製する工程は、通常、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からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、非磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。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かまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニード、連続ニード、加圧ニード、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニードを用いる場合は強磁性粉末または非磁性粉体と結合剤のすべてまたはその一部(ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい)および強磁性粉末100質量部に対し15~500質量部の範囲で混練処理することができる。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。また、磁性層塗布液および非磁性層塗布液を分散させるためにはガラスビーズを用いることができ、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズを用いることが好ましく、前述の通りジルコニアビーズを使用することが特に好ましい。これら分散メディアの粒径と充填率等の分散条件の詳細は先に説明した通りである。分散機は公知のものを使用することができる。

【0066】

本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合には、前述のように、非磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥させた後、その上に磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥させる方法(Wet on dry)を用いることが好ましい。

また、非磁性層塗布液が湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥させる方法(Wet on wet)を用いる場合には、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず非磁性層を塗布し、非磁性層がウェット状態のうちに特公平1-46186号公報や特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により磁性層を塗布する方法；第二に特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法；第三に特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。塗布液の粘度は、Wet on dry方式で塗布する場合と、Wet on Wet方式で塗布する場合とで、各々の方式に最適な粘度に調整することが

好ましい。

各層用塗布液の塗布には、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等を用いることができる。

【0067】

磁性層塗布液の塗布層は、磁気テープの場合、磁性層塗布液の塗布層中に含まれる強磁性粉末にコバルト磁石やソレノイドを用いて磁場配向処理してもかまわない。ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属粉末の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピンコートを用いて円周配向することもできる。

10

【0068】

上記塗布、乾燥後、通常、磁気記録媒体にカレンダー処理を施す。カレンダー処理の詳細は先に説明した通りである。また、前述のように、磁性層表面に表面処理を施すこともできる。

【0069】

得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。裁断機としては、特に制限はないが、回転する上刃（雄刃）と下刃（雌刃）の組が複数設けられたものが好ましく、適宜、スリット速度、噛み合い深さ、上刃（雄刃）と下刃（雌刃）の周速比（上刃周速/下刃周速）、スリット刃の連続使用時間等を選定することができる。

20

【0070】

本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができる。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当たりを良くすることができる。

【0071】

本発明の磁気記録媒体において、磁性層の表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定した表面粗さ R_a として、スペーシングの低減の観点から好ましくは 3.0 nm 以下であり、より好ましくは 2.8 nm 以下であり、更に好ましくは 2.7 nm 以下である。走行性確保の観点から、その下限は 0.5 nm 以上であることが好ましく、 0.6 nm 以上であることがより好ましく、 0.7 nm 以上であることが更に好ましい。磁性層表面平均粗さ R_a は、原子間力顕微鏡により磁性層表面の $5\text{ }\mu\text{m}$ 角（ $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ）～ $100\text{ }\mu\text{m}$ 角（ $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ ）程度の範囲を測定した値として求めることができ、例えば、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 角（ $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ ）で測定した領域の内の $30\text{ }\mu\text{m}$ （ $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ ）角を対象に R_a を算出することができる。

30

【0072】

本発明の磁気記録媒体を使用する磁気信号再生システムとしては、高密度記録された信号を巨大磁気抵抗効果型ヘッド（GMRヘッド）により再生する磁気記録再生システムが好ましい。GMRヘッドは高感度であるためノイズも高感度に検出する傾向があるため、従来、良好なS/Nを得ることは困難であった。これに対し、本発明の磁気記録媒体は、磁性層表面に高さ 40 nm を超える突起が実質的に存在しない高い表面平滑性を有するため、媒体ノイズを低減することにより、GMRヘッドによる再生においてS/N向上を達成することができる。

40

【0073】

上記磁気信号録再生システムにおけるGMRヘッドのシールド間距離（ $s_h - s_h$ ）は、例えば $0.08\text{ }\mu\text{m} \sim 0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、再生トラック幅は、例えば $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$ である。MRヘッドは、薄膜磁気ヘッドへの磁束の大きさに応答する磁気抵抗効果を利用

50

するものであり、誘導型ヘッドでは得られない高い再生出力が得られるという利点を有する。これは主として、MRヘッドの再生出力が、磁気抵抗の変化に基づくものであるため、媒体とヘッドとの相対速度に依存しないことに起因する。特にGMRヘッドは、異方性磁気抵抗効果型ヘッド（AMRヘッド）と比較して読み出し感度が高い。このようなGMRヘッドを再生ヘッドとして用いることで、高密度記録された信号を高感度に再生することが可能となる。本発明の磁気記録媒体がテープ状磁気記録媒体の場合、再生ヘッドとしてGMRヘッドを用いることで、従来に比べ高周波領域で記録した信号であっても高いS/Nでの再生が可能である。従って、本発明の磁気記録媒体は、より高密度記録用のコンピュータデータ記録用の磁気テープやディスク状の磁気記録媒体として最適である。

【実施例】

【0074】

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」を示す。

【0075】

[実施例1]

磁性層形成用塗布液

（磁性液）

バリウムフェライト磁性粉：100部

（Hc：2100Oe（168kA/m）、平均粒子サイズ：25nm）

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂：15部

シクロヘキサノン：150部

メチルエチルケトン：150部

（研磨剤液）

- アルミナ（平均一次粒径110nm）：9.0部

塩化ビニル共重合体（日本ゼオン製MR110）：0.7部

シクロヘキサノン：20部

（カーボンブラック液）

カーボンブラック（平均一次粒径80nm）：0.5部

シクロヘキサノン：2部

（その他成分）

ブチルステアレート：1部

ステアリン酸：1部

ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート）：2.5部

（仕上り添加溶剤）

シクロヘキサノン：180部

メチルエチルケトン：180部

【0076】

非磁性層形成用塗布液

非磁性無機質粉末（-酸化鉄）：80部

（粒子サイズ：0.15μm、平均針状比：7、BET比表面積：52m²/g）

カーボンブラック（平均一次粒径20nm）：20部

スルホン酸基含有塩化ビニル共重合体：13部

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂：6部

フェニルホスホン酸：3部

シクロヘキサノン：140部

メチルエチルケトン：170部

ブチルステアレート：2部

ステアリン酸：1部

ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート）：5部

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

バックコート層形成用塗布液

非磁性無機質粉末（ - 酸化鉄 ）： 8 0 部

（ 粒子サイズ： 0 . 1 5 μm 、平均針状比： 7、BET比表面積： 5 2 m^2/g ）

カーボンブラック（平均一次粒径 2 0 nm ）： 2 0 部

カーボンブラック（平均一次粒径 1 0 0 nm ）： 3 部

塩化ビニル共重合体： 1 3 部

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂： 6 部

フェニルホスホン酸： 3 部

シクロヘキサノン： 1 4 0 部

メチルエチルケトン： 1 7 0 部

ステアリン酸： 3 部

ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート）： 5 部

メチルエチルケトン： 4 0 0 部

【 0 0 7 8 】

上記磁性液をオープン型ニーダーにより混練・希釈処理後、横型ビーズミル分散機により、粒径 0 . 5 mm のジルコニア（ ZrO_2 ）ビーズ（以下、「Zrビーズ」と記載する）を用い、ビーズ充填率 8 0 %、ローター先端周速 1 0 $\text{m}/\text{秒}$ で、1パス滞留時間を 2 分とし、12パスの分散処理を行った。

カーボンブラック液は、攪拌機付きバッチ型超音波分散装置にて、攪拌回転数 1 5 0 0 rpm で、30分処理して液化処理した。液化したカーボンブラック液を横型ビーズミル分散機により、粒径 0 . 5 mm のZrビーズを用い、ビーズ充填率 8 0 %、ローター先端周速 1 0 $\text{m}/\text{秒}$ で、1パス滞留時間を 2 分とし、6パスの分散処理を行った。その液をディゾルバー攪拌機で周速 1 0 $\text{m}/\text{秒}$ で 3 0 分攪拌後、フロー式超音波分散機にて流量 3 $\text{kg}/\text{分}$ で、3パス処理した。

研磨剤液は、アルミナ：塩化ビニル共重合体（日本ゼオン製MR110）：シクロヘキサノン = 9 0 : 7 : 2 0 0（質量比）の混合物として調製した後、粒径 1 mm のZrビーズとともに縦型サンドミル分散機に入れ、ビーズ体積 /（研磨剤液体積 + ビーズ体積）が 6 0 % になるように調整し、180分間サンド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。

磁性液、カーボンブラック液および研磨剤液と、その他の成分としての潤滑剤、硬化剤および仕上げ添加溶剤をディゾルバー攪拌機に導入し、周速 1 0 $\text{m}/\text{秒}$ で 3 0 分間攪拌した後、フロー式超音波分散機により流量 7 . 5 $\text{kg}/\text{分}$ で 3 パス処理した後に、1 μm のフィルタで濾過して磁性層形成用塗布液を作製した。

【 0 0 7 9 】

非磁性層形成用塗布液は以下の方法によって作製した。

潤滑剤（ブチルステアレート、ステアリン酸）およびポリイソシアネートを除く、前記成分をオープン型ニーダーにより混練・希釈処理して、その後、横型ビーズミル分散機により分散処理を実施した。その後、潤滑剤（ブチルステアレート、ステアリン酸）およびポリイソシアネートを添加して、ディゾルバー攪拌機にて攪拌・混合処理を施して非磁性層形成用塗布液を作製した。

【 0 0 8 0 】

バックコート層形成用塗布液は以下の方法によって作製した。

潤滑剤（ステアリン酸）およびポリイソシアネート、メチルエチルケトン（400部）を除く、前記成分をオープン型ニーダーにより混練・希釈処理して、その後、横型ビーズミル分散機により分散処理を実施した。その後、潤滑剤（ステアリン酸）およびポリイソシアネート、メチルエチルケトン（400部）を添加して、ディゾルバー攪拌機にて攪拌・混合処理を施し、バックコート層形成用塗布液を作製した。

【 0 0 8 1 】

厚さ 6 μm のポリエチレンナフタレート支持体上に、乾燥後の厚さが 1 . 0 μm になる

10

20

30

40

50

ように非磁性層形成用塗布液を塗布し乾燥させた後、バックコート層形成用塗布液を、支持体の反対面に乾燥後の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布し乾燥させた。一度巻き取った支持体を 70°C 環境で 36 時間熱処理を行った。

熱処理後の非磁性層上に、乾燥後の厚さが $0.08 \mu\text{m}$ になるように磁性層形成用塗布液を塗布し乾燥させた。

その後、金属ロールのみから構成されるカレンダーで速度 40 m/min 、線圧 300 kg/cm (294 kN/m)、温度 100°C で表面平滑化処理を行った。その後、 70°C 環境で 36 時間熱処理を行った。熱処理後、 $1/2$ インチ幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とカミソリブレードが磁性面に押し当たるように取り付けしたテープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行いテープ試料を得た。

【0082】

[実施例 2]

乾燥後の厚さが $1.5 \mu\text{m}$ になるように非磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥した後、乾燥後の厚さが $0.08 \mu\text{m}$ になるように磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥し、更にバックコート層形成用塗布液を、支持体の反対面に乾燥後の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥させた。その後、金属ロールのみから構成されるカレンダーで速度 80 m/min 、線圧 300 kg/cm (294 kN/m)、温度 90°C で表面平滑化処理を行った。上記の点以外は実施例 1 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0083】

[実施例 3]

非磁性層形成用塗布液中のスルホン酸基含有塩化ビニル共重合体を、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を持つ官能基を付与したスルホン酸基含有塩化ビニル共重合体に変更するとともに、ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート）を、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）（日本化薬社製カヤラッド DPHA）に変更して調液した。

乾燥後の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ になるよう非磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥した後、 125 kV の加速電圧で 40 kGy のエネルギーとなるよう電子線を照射した。その上に乾燥後の厚さが $0.08 \mu\text{m}$ になるように磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥し、更にバックコート層形成用塗布液を、支持体の反対面に乾燥後の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥させた。

その後、金属ロールのみから構成されるカレンダーで速度 80 m/min 、線圧 300 kg/cm (294 kN/m)、温度 100°C で表面平滑化処理を行った。その後、 70°C 環境で 36 時間熱処理を行った。熱処理後、 $1/2$ インチ幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とカミソリブレードが磁性面に押し当たるように取り付けしたテープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行った。更に、AFM で $40 \mu\text{m}$ 角で測定したときの $R_a = 15 \text{ nm}$ の AlTiC 製の丸棒（直径 4 mm ）に 180° ラップさせて、 100 g のテンションで 20 mm/sec の速度で 100 往復の表面処理を行いテープ試料を得た。

【0084】

[実施例 4]

シクロヘキサノン 120 部を金属製容器に入れ、ディゾルバー攪拌機で周速 10 m/sec で攪拌しながら、その液中にバリウムフェライト磁性粉 100 部を投入し、超音波分散機で 30 分間の分散処理を行い、その後、スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂 15 部、シクロヘキサノン 30 部、メチルエチルケトン 150 部を混合した液を作製した。この液を実施例 1 と同様に横型ビーズミル分散機で分散、カーボン液や研磨剤液、その他の成分を混合して磁性層形成用塗布液を作製した。

厚さ $6 \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート支持体上に、乾燥後の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ になるように非磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥した後、乾燥後の厚さが $0.08 \mu\text{m}$ になるように磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥し、更にバックコート層形成用塗布液を、支持体の反対面に乾燥後の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥させた。その後は、カレンダー

ー処理を速度 80 m/min 、線圧 300 kg/cm (294 kN/m)、温度 90 で行った点以外は実施例 1 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0085】

[実施例 5]

乾燥後の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ になるように非磁性層形成用塗布液を塗布、乾燥した以外は、実施例 2 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0086】

[実施例 6]

実施例 5 に対して研磨剤液の量を $1/2$ とした他は実施例 5 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0087】

[実施例 7]

磁性液をオープン型ニーダーにより混練・希釈処理後、縦型サンドミル分散機により、粒径 0.5 mm の Zr ビーズを用い、ビーズ体積 / (磁性液体積 + ビーズ体積) が 60% になるように調整し、 720 分間サンドミル分散処理を行った。

カーボンブラック液は、攪拌機付きパッチ型超音波分散装置にて、攪拌回転数 1200 rpm で、 30 分処理して液化処理した。液化したカーボンブラック液を横型ビーズミル分散機により、粒径 0.5 mm Zr ビーズを用い、ビーズ充填率 80% 、ローター先端周速 10 m/秒 で、 1 パス滞留時間を 2 分とし、 6 パスの分散処理を行った。その液をディゾルバー攪拌機で周速 10 m/秒 で 30 分攪拌後、フロー式超音波分散機にて流量 3 kg/分 で、 2 パス処理した。

磁性液中に、カーボンブラック液および粒径 100 nm の SiC 粉体を 9 部、その他の成分としての潤滑剤、硬化剤及び仕上げ添加溶剤を投入して 15 分間サンドミル分散処理を行った後、 $1 \mu\text{m}$ のフィルタで濾過して磁性層形成用塗布液を作製した。その他は実施例 4 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0088】

[実施例 8]

粒径 100 nm の SiC 粉体に代えて実施例 1 と同様の研磨剤溶液を用意して同量添加した以外は、実施例 7 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0089】

[実施例 9]

カレンダー処理の速度を 40 m/min 、温度を 100 とした以外は実施例 5 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0090】

[実施例 10]

$Ra = 15 \text{ nm}$ の AlTiC 製の丸棒での表面処理を行わなかった以外は実施例 3 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0091】

[比較例 1]

カレンダー処理の速度を 80 m/min 、温度を 80 とした以外は実施例 1 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0092】

[比較例 2]

実施例 2 に対して、ダイヤモンド粉末 (平均一次粒径 80 nm) 3 部、シクロヘキサノン 27 部とし、縦型サンドミルで分散時間を 360 分分散した液を研磨剤液として用い、更に、カレンダー処理の速度を 40 m/min 、温度を 100 とした以外は実施例 2 と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0093】

[比較例 3]

カーボン液、研磨剤液の量を 2 倍として、カレンダー温度を 90 とした以外は実施例

10

20

30

40

50

10と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0094】

[比較例4]

カーボン液を無添加とした以外は、実施例5と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0095】

[比較例5]

磁性液をオープン型ニーダーにより混練・希釈処理後、研磨剤液と混合した後に、縦型サンドミル分散機により、粒径0.5mmのZrビーズを用い、ビーズ体積/(磁性液体積+研磨剤液体積+ビーズ体積)が60%になるように調整し、720分間サンドミル分散処理を行った。

10

カーボンブラック液は、攪拌機付きバッチ型超音波分散装置にて、攪拌回転数1200rpmで、30分処理して液化処理した。液化したカーボンブラック液を横型ビーズミル分散機により、粒径0.5mmZrビーズを用い、ビーズ充填率80%、ローター先端周速10m/秒で、1パス滞留時間を2分とし、6パスの分散処理を行った。その液をディゾルバー攪拌機で周速10m/秒で30分攪拌後、フロー式超音波分散機にて流量3kg/分で、2パス処理した。

磁性液中に、カーボンブラック液、潤滑剤、硬化剤および仕上げ添加溶剤を投入して15分間サンドミル分散処理を行った後、1μmのフィルタで濾過して磁性層形成用塗布液を作製した。その他は実施例2と同様の方法でテープ試料を作製した。

20

【0096】

[比較例6]

カーボン液を添加せず、研磨剤液を3/2倍添加し、カレンダー処理温度を80と変更した以外は実施例5と同様の方法でテープ試料を作製した。

【0097】

以上説明した実施例、比較例の処方、調製方法を下記表1に示す。

【0098】

【表 1】

	磁性層 カーボン ブラック 量	磁性層高硬度 物質 ^{注1)} 、添加量	カレンダー(2R) 温度、速度	研磨剤 液分散 時間	非磁性 層厚み
実施例1	0.5 部	アルミナ,9 部	100°C,40m/min	180 分	1 μ m
実施例2	0.5 部	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	180 分	1.5 μ m
実施例3	0.5 部	アルミナ,9 部	100°C,80m/min	180 分	1 μ m
実施例4	0.5 部	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
実施例5	0.5 部	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
実施例6	0.5 部	アルミナ,4.5 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
実施例7	0.5 部	SiC,9 部	90°C,80m/min	磁性液 同時分散	1 μ m
実施例8	0.5 部	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
実施例9	0.5 部	アルミナ,9 部	100°C, 40m/min	180 分	1 μ m
実施例10	0.5 部	アルミナ,9 部	100°C,80m/min	180 分	1 μ m
比較例1	0.5 部	アルミナ,9 部	80°C,80m/min	180 分	1 μ m
比較例2	なし	ダイヤモンド,3 部	100°C,40 m/min	180 分	1.5 μ m
比較例3	1 部	アルミナ,18 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
比較例4	なし	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	180 分	1 μ m
比較例5	0.5 部	アルミナ,9 部	90°C,80m/min	磁性液 同時分散	1.5 μ m
比較例6	なし	アルミナ,13.5 部	80°C,80m/min	180 分	1 μ m

注 1) 各高硬度物質のモース硬度を以下に示す。

アルミナ：9、SiC：9、ダイヤモンド：10

【0099】

評価方法

1. 電磁変換特性の評価

ヘッドを固定した1/2吋リールテスターで測定した。ヘッド/テープ相対速度は4 m / s e cとした。

記録はM I Gヘッド(ギャップ長0.15 μ m、トラック幅3.0 μ m)を使い、記録電流は各テープの最適記録電流に設定した。

再生ヘッドには素子厚み15 nm、シールド間隔0.1 μ m、リード幅1.0 μ mのG M Rヘッドを用いた。

線記録密度(180 K F c 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、キャリア信号の出力と、スペクトル全帯域の積分ノイズとの比をS / N比とした。得られたS / N比を、以下の基準で判断した。

実施例1のS / N比を0 d Bとし、

実施例1のS / N比+0.5 d B以上

実施例1のS / N比-2.0 d B ~ +0.5 d B

実施例1のS / N比~-2.0 d B x

【0100】

2. 摩擦特性(摺動性)の評価

A F Mで40 μ m角で測定した時のR a = 15 nmの直径4 mmのA l T i C製の丸棒にテープを180°ラップさせ、100 gの荷重をかけて14 mm / s e cの速度で45 mm摺動させた。この時の2パス目の等速で摺動中の荷重をロードセルで検出し、以下の式：

10

20

30

40

50

摩擦係数 = $1 \text{ n (測定値 (g) / 100 (g)) /}$
 に基づいて摩擦係数を算出し、下記基準で判断をした。

摩擦係数	<	0.25	
摩擦係数	<	0.3	
摩擦係数	<	0.4	
摩擦係数	<	0.5	x
摩擦係数	>	0.5	x x

【0101】

3. 高さ15 nm以上の突起密度

A F M (V e e c o 社 N a n o s c o p e 4) でテーブ表面 $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の領域を測定した。スキャン速度 (探針移動速度) は $40 \mu\text{m} / \text{sec}$ 、分解能は $512 \times 512 \text{ pixel}$ とした。この領域の内、同一領域を観察するためのマーキング部を除く $30 \times 30 \mu\text{m}$ の領域を対象に、基準面からの高さが15 nm以上となる突起数を求め、突起数 / 900 の計算で突起密度 (個 / μm^2) を算出した。

【0102】

4. 最高突起

上記3. の測定において、突起密度が $0.002 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下となる高さを最高突起高さとした。

【0103】

5. カーボンブラック突起および高硬度突起の特定

前記3. にて突起密度を求める際、高さ15 nm以上の突起を含む領域を特定した像を得て保存した。上面図 (T o p V i e w) も同様に保存した後、高さ15 nm以上の突起を含む領域を特定した像を上面図に重ね合わせた。この重ね合わせた図の一例を図1に示す。図1中、マル付き数字で示した円形領域が高さ15 nm以上の突起を含む領域である。A F M 像では、黒～赤～黄～白の色分けにより高低を判別することができる。A F M 像では上記円形領域1つにつき1つ、黄～白色の微小な点が含まれており、この微小な点が高さ15 nm以上の突起を示す。図1中のマル1～マル4で示した円形領域を含む一部拡大図を図2に示す。次いで高さ15 nm以上の突起の周囲に、A F M でマーキングした。図2に示す円形領域を含むマーキング像の一部拡大図を図3に示す。A F M で表面形状を測定する場合、特に軟らかい試料では探針硬さや設定を最適条件で観察しないと、探針で試料を傷つけてしまうことが知られている。逆に、試料硬さと探針硬さ、および設定を調整することで、狙った突起の周囲に突起位置特定のためのマーキングを施すことが可能である。実施例および比較例におけるA F M でのマーキングは、V e e c o 社の n a n o s c o p e 4 を用いて、硬さが5～50 N / m 程度の探針を用い、コンタクトモードで走査させて行った。尚、マーキング以外のA F M 測定は、コンタクトモードであってもタッピングモードであっても、試料表面を傷つける事のない適切な硬さの探針で適切な条件で測定することができる (コンタクトモード、タッピングモードは V e e c o 社 A F M にて用いられる用語であり、タッピングモードはノンコンタクトモードなどの表現が用いられる場合もあるが、同義である) 。

マーキング終了後、走査型電子顕微鏡でマーキングを目印に高さ15 nm以上の突起をそれぞれ拡大観察し、突起領域の組成をE D S (E D X と呼ばれる) で分析して、炭素が主たる成分として検出されS i が検出されなかった突起をカーボンブラック突起、A l が検出された突起をアルミナから形成された高硬度突起、S i が検出された突起をS i C から形成された高硬度突起と特定した。抽出した高さ15 nm以上の全突起に対して成分を分析した。

次いで、前記3. にて、基準面からの高さが15 nm以上となる突起数を求めた領域を対象として、測定対象突起の高さを基準面から20 nm以上、25 nm以上と変更して突起数とその位置を求め、全突起の高さを測定した。例えば、基準面から15 nm以上の突起として存在したが、同じく20 nm以上の突起としては存在しなかった突起は高さ15 nm、基準面から20 nm以上の突起としては存在し、25 nm以上の突起としては存在し

10

20

30

40

50

なかった突起は高さ 20 nm とした。この刻みを 5 nm より細かく行うことで、各突起の高さをより正確に把握することができる。

これらの作業により、高硬度突起の突起、カーボンブラック突起のそれぞれについて、各高さの突起数、平均突起高さおよび最高突起高さを求めた。なお、比較例 2 では突起成分の特定が不可能であった。

【0104】

6．カーボンブラック突起と高硬度突起の高さ差

前記方法で、高さ 15 nm 以上の高硬度突起とカーボンブラック突起を分離した後、高硬度突起の突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下になる高さ、カーボンブラック突起の突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下になる高さの差 [(カーボンブラック突起の突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下になる高さ) - (高硬度突起の突起密度が 0.002 個 / μm^2 以下になる高さ)] を算出した。

10

【0105】

7．磁性層表面粗さ R_a

前記 3 にて、高さ 15 nm 以上の突起を求めた領域を対象として、表面粗さ R_a を求めた。

【0106】

以上の結果を、下記表 2 に示す。

【0107】

【表 2】

	高さ15nm以上の突起					
	突起密度 (個/ μm^2)	高硬度突起密度 (個/ μm^2)	カーボンブラック 突起密度 (個/ μm^2)	高硬度突起/ カーボンブラック 突起	高硬度突起の最高 高さ(nm)	カーボンブラック突起 の最高高さ(nm)
実施例1	0.166	0.081	0.085	0.95	15	35
実施例2	0.134	0.041	0.093	0.44	20	30
実施例3	0.018	0.004	0.014	0.29	20	25
実施例4	0.155	0.084	0.071	1.18	20	40
実施例5	0.089	0.059	0.030	1.97	20	30
実施例6	0.056	0.006	0.050	0.12	20	30
実施例7	0.076	0.001	0.075	0.01	15	30
実施例8	0.063	0.025	0.038	0.66	20	40
実施例9	0.057	0.031	0.026	1.19	15	35
実施例10	0.086	0.039	0.047	0.83	20	30
比較例1	0.200	0.146	0.054	2.70	25	35
比較例2	0.006	特定不可	0.000	—	20	0
比較例3	0.205	0.085	0.120	0.71	25	45
比較例4	0.072	0.072	0.000	∞	25	0
比較例5	0.033	0.000	0.033	0	—	30
比較例6	0.064	0.064	0.000	∞	40	0

10

20

30

40

	高さ15nm以上の突起				最高突起高さ(nm)	磁性層表面Ra	μ値1p目	電磁変換特性
	高硬度突起の平均高さ(nm)	カーボンブラック突起の平均高さ(nm)	カーボンブラック突起と高硬度突起の平均高さの差(nm)	カーボンブラック突起と高硬度突起の高さ差(nm)				
実施例1	15.0	22.1	7.1	20	35	2.3	◎	○
実施例2	15.4	20.0	4.6	10	30	2.3	○	○
実施例3	17.0	18.4	1.4	5	25	2.2	○	○
実施例4	15.6	19.1	3.5	15	40	2.8	◎	○
実施例5	15.9	18.2	2.3	10	30	2.7	○	○
実施例6	15.7	17.8	2.1	10	30	2.0	○	◎
実施例7	15.0	17.4	2.4	20	30	2.4	○	◎
実施例8	15.4	17.3	1.9	20	40	2.7	○	○
実施例9	15.0	18.9	3.9	20	35	2.5	○	◎
実施例10	15.9	17.6	1.7	10	30	2.7	◎	○
比較例1	17.8	21.3	3.5	10	35	3.2	◎	×
比較例2	0.0	0.0	—	—	20	1.3	×	測定不可
比較例3	17.8	17.5	-0.3	20	45	3.4	◎	×
比較例4	15.9	0.0	—	—	25	2.5	△～×	○
比較例5	0.0	17.3	—	—	30	2.0	×	◎
比較例6	18.7	0.0	—	—	40	2.5	◎	×

10

20

30

40

50

【0108】

表1に示すように、実施例1～10の磁気テープは、いずれも優れた摩擦特性と電磁変換特性を示した。

これに対し、比較例1では高さ15nm以上の突起が多すぎるので、摩擦特性は確保できるがスペーシングが大きくなりすぎてS/Nが低下した。

比較例2では、高さ15nm以上の突起が少なすぎるため磁気テープを走行させることができず、摩擦特性および電磁変換特性の測定は不可能であった。

比較例3では、高さ15nm以上の突起が多すぎることで、および高さ40nmを超える突起が存在することにより、摩擦特性は確保できるがスペーシングが大きくなりすぎてS/Nが低下した。

比較例4が摩擦特性が劣化したことは、カーボンブラックを添加しなかったため初期摩擦が高くなったことによるものと考えられる。他方、比較例5において摩擦特性が低下し

たことは、高硬度突起が存在しなかったためヘッドとの接触が面接触になってしまったことによるものと考えられる。なお、比較例 5 では研磨剤を添加したにもかかわらず高硬度突起が存在しなかった理由は、磁性液と研磨剤液を同時分散したため、研磨剤が過度に分散され分散しないしは破壊されたことにありとされる。

比較例 6 は、研磨剤が多量に添加されているため、カレンダー成形性が悪く磁性層表面が粗くなった。このため摩擦特性は良好であるものの電磁変換特性は劣化した。

以上の結果から、本発明により磁性層表面性を制御することによって、優れた電磁変換特性と摩擦特性を兼ね備えた磁気記録媒体が得られることが示された。

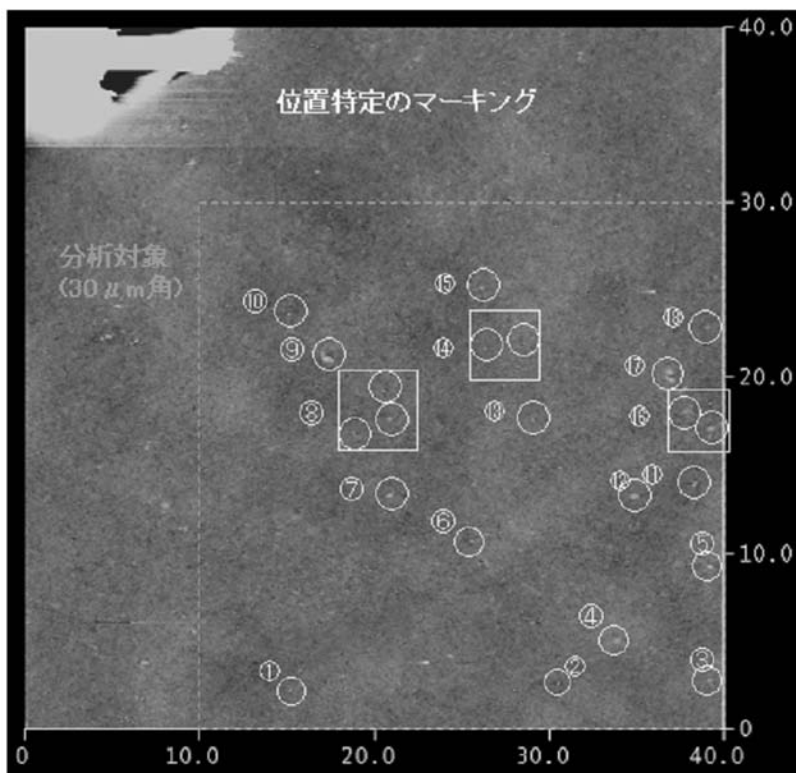
【産業上の利用可能性】

【0109】

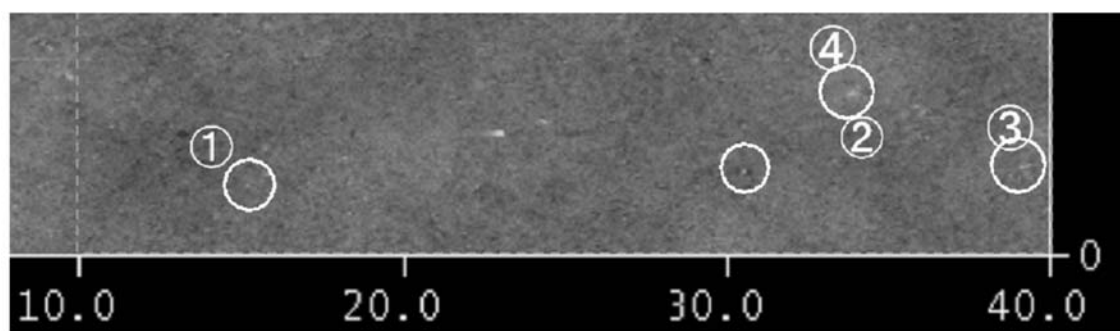
本発明の磁気記録媒体は、高密度化の著しいコンピュータバックアップ用テープとして好適である。

10

【図 1】



【 図 2 】



【 図 3 】

