

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4143713号
(P4143713)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.

G 1 1 B 5/706 (2006.01)

F I

G 1 1 B 5/706

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-61422 (P2002-61422)	(73) 特許権者	506334182
(22) 出願日	平成14年3月7日 (2002.3.7)		DOWAエレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2003-263719 (P2003-263719A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年9月19日 (2003.9.19)	(74) 代理人	100076130
審査請求日	平成16年3月1日 (2004.3.1)		弁理士 和田 憲治
前置審査		(74) 代理人	100129470
			弁理士 小松 高
		(72) 発明者	松本 和幸
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 王高
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 磁気記録用の磁性粉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Co、Al、R（希土類元素、Yを含む）および酸素を下記の範囲で含有し残部のFeを主成分とする針状粒子からなり、

Co / Fe = 10 ~ 50 at. %、

固溶Al / (Fe + Co) = 5 ~ 50 at. %、

R / (Fe + Co) = 2 ~ 25 at. %、

酸素 = 25 wt % 以下、

且つ

針状粒子の平均長軸径 = 25 ~ 80 nm、

保磁力Hc = 1900 ~ 2800 Oe、

である磁性粉において、

飽和磁化量 $s = 10 \text{ emu / g}$ 以上 90 emu / g 未満、

であることを特徴とするMRヘッド対応磁気記録用の磁性粉。

【請求項2】

Co、Al、R（希土類元素、Yを含む）および酸素を下記の範囲で含有し残部のFeを主成分とする針状粒子からなり、

Co / Fe = 10 ~ 50 at. %、

固溶Al / (Fe + Co) = 5 ~ 50 at. %、

R / (Fe + Co) = 2 ~ 25 at. %、

酸素 = 25 wt % 以下、

且つ

針状粒子の平均長軸径 = 25 ~ 80 nm、

保磁力 $H_c = 1900 \sim 2800$ Oe、

である磁性粉において、

飽和磁化量 $s = 10 \text{ emu/g}$ 以上 90 emu/g 未満、

耐候性 $s = 10\%$ 、

であることを特徴とするMRヘッド対応磁気記録用の磁性粉。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子で高い磁気異方性を有した高記録密度記録に好適な磁性粉に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、音声情報や映像情報のデジタル化、ハイバンド化に伴い、記録・保存すべき情報量は、増加の一途をたどっている。また情報量が多いが故に、それらの情報が失われたときの被害・損害も大きく、データのバックアップの重要性は情報社会を維持するために、今後も益々高まって行くものと考えられる。他方において、これらの情報を記録保存する装置や媒体に対するダウンサイジング化と大容量化の要求もますます高まっている。

【0003】

20

情報記録技術のなかで、磁気記録技術は、その不揮発性、高記録密度、書き込み・読み込み速度、記録容量あたりの価格の低さから、常に情報記録技術の中で中心的な立場にとり続けている。なかでも、磁性粒子を塗料化し、その磁性塗料をフィルムに塗布することにより作成される磁気テープや磁気ディスクは、他の媒体のものと比較して生産性が高く、特に磁気テープは巻き取ったその形状から疑似三次元の記録を行っているので記録量あたりコストはもっとも安く且つリムーバブル性にも優れるから、今後もデータバックアップ用として重要な媒体であり続けると考えられており、記録密度、信頼性、耐久性、低コスト性をより一層向上させることが市場より強く望まれている。

【0004】

磁気記録媒体例えばハードディスク装置の記憶容量は、近年、年率60~100%のペースで増加している。この原動力の一つに、磁気抵抗効果を示すMR (Magneto-Resistive) 素子を磁気ヘッドに応用したことがあり、この技術が磁気テープにも応用され、記録密度の改善がなされている。この磁気ヘッドを“MRヘッド”と言う。

30

【0005】

従来の磁気誘導型ヘッドでは、高い再生出力を得るために、残留磁束密度 \times 磁性層の厚さ(以下、 $M_r \cdot t$)の値が大きいことが必要であった。ところが、MRヘッドの素子は、感度が高く、必要以上に高い M_r では出力が飽和してしまって逆に感度が低下してしまうという現象が起きる。また、磁気記録では、 $M_r \cdot t / H_c$ が小さいほど、媒体の単位体積あたりの磁性粒子が多いほど、ノイズが低減することがわかっている。MRヘッドとしては最近よく使用されているものでAMRヘッドがあるが、AMRヘッドよりさらに感度の高いGMRヘッド、TMRヘッドの開発も進んでおり、そのため、ますます、媒体のノイズを下げる必要があるとされている。

40

【0006】

以上のことをまとめると、短波長領域における高い出力およびC/N比を得るためには、磁性粉としては、以下のことが重要である。

(1) 磁性層厚が一定であるならば、保磁力 H_c は高く、飽和磁化量 s は出力が飽和しない適切な範囲で低いこと。言い換えると、他の磁気特性を悪化させずに s を制御できることが重要である。

(2) 単位体積あたりの磁性粒子数が多いこと。単位体積あたりの粒子数を多くするには、粒子を微粒子化することが必須となる。

50

【 0 0 0 7 】

このようなことから、短波長領域における高い出力、C / Nを得るために例えば次ぎのような提案が行われている。

【 0 0 0 8 】

高密度デジタル記録システムに適した強磁性金属粉末として、例えば特開2001-6147 号公報において、長軸径30 ~ 120 nmで、軸比が3 ~ 8、Hcが1000 ~ 4000 Oe、 s が100 ~ 180 emu/g の特性を持つ強磁性金属粉末を使用することが記載されている。

【 0 0 0 9 】

高品質で高い磁気特性を得る提案としては、本願と同一出願人にかかる特開平10-69629号公報において、Coを5 ~ 50 at. %、Alを0.1 ~ 30 at. %、希土類元素（Yを含む）を0.1 ~ 10 at. %、周期律表第1a族元素を0.05重量以下、周期律表第2a族元素を0.1%重量以下をFe中に含有し、Hcが1200 ~ 3000 Oe、 s が100 ~ 200 emu/g の磁性粉が記載されている。

【 0 0 1 0 】

同じく本願と同一出願人に係る特開2001-81506号公報には、オキシ水酸化鉄にCo、Al、SiおよびR（RはYを含む希土類元素の少なくとも一種）を含有させた針状粒子であって、Feに対してCoを0 越え ~ 50 at. %含有しかつAlを0.1 ~ 30 at. %固溶した粒子の表層部に、Si 0.1 ~ 10 at. %とR 0.1 ~ 15 at. %を含む層を被着する磁性粉製造用先駆物質が提案されている。しかし、両公報のいずれに記載されたものも、高出力を必要とするシステムを対象としたものであり、前述の数種のMRヘッド、すなわちAMRヘッド、GMRヘッド、TMRヘッドを用いたシステム用の磁性粉ではなかった。

【 0 0 1 1 】

一方、 s に関して言えば、Feは $s = 214$ emu/gであるのに対し鉄系酸化物のうちの磁性体であるマグネタイトは90 emu/g、マグヘマイトは80 emu/g であり、ヘマイトは常磁性体であることから、オキシ水酸化鉄または酸化物を先駆物質とし、最終的に還元処理を得ることにより得られた金属磁性粒子は、粒子表面から酸化させれば s が下がることは明らかである。そのため s を低減させるためには、最終の徐酸化工程の温度および/または酸素濃度を上げることにより粒子の酸化度を高め、これによって粒子全体の s を低下させることができる。しかし、この方法で低 s 化を図ったものは、酸化が進んでいるため、長軸径が20 ~ 80 nmのものでは酸素含有量が25 wt %を超えたものとなっている。また、このように粒子表面を酸化させる方法では、酸化を進めていくほど金属コアの軸比が低下して形状磁気異方性が低下し、Hc低下、SFD悪化などの大きな特性悪化を生じてしまう。したがって、過度な粒子の徐酸化処理は高いHcをもつ磁性粉の作成には好ましくはなく、このようなことから、長軸径が20 ~ 80 nmのもので、酸素含有量を25 wt %より高くして低 s 化したものでは、高いHcを示すものは得られていない。

【 0 0 1 2 】

また逆に、金属鉄への還元温度を低下させて、粒子の還元率を低下させることによって、粒子の s は低下するが、これでは、粒子内の結晶粒子の成長が抑えられて結晶粒界の割合が増えてしまうことや、粒子内にメソポアやミクロポア等が残ることや、粒子表面の凸凹が増えて磁極が発生する等によって磁気特性は著しく低下する。したがって、過度な粒子の還元率低下は高いHcをもつ磁性粉の作成には好ましくない。これらの理由から、Hcを低下させずに s を低くする技術の開発が必要である。

【 0 0 1 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

これまで上記のような提案がなされているが、今後の高記録密度システムには欠くことのできない高感度な読みとりMRヘッド（AMRヘッド、GMRヘッド、TMRヘッド等）に適した、鉄を主成分とする磁性粉が得られているとは、言い難いのが実情である。

【 0 0 1 4 】

このような要求を満たす磁性粉を工業的に経済的に有利に製造することが求められているところであるが、十分といえるものではない。例えば、高感度読みとりMRヘッドを用いた高記録密度システムに適した磁性粉として、長軸径が80nm以下、 s が90emu/g以下でありながらHcが2200Oe以上を同時に満たすような磁性粉は、針状（針状、紡錘状、平針状を含む）のオキシ水酸化鉄や酸化鉄を原料とする鉄を主体とする磁性粉の分野では、実現出来ていなかった。本発明の課題はこれを実現することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく、針状のオキシ水酸化鉄または酸化鉄を原料とし、これに固溶させる元素や粒子の表層に被着させる元素の種類や添加条件について数多くの試験を行い、またこれら先駆物質の加熱還元や徐酸化工程についても多くの試験を行って、MRヘッドを用いた高記録密度システムに適した磁性粉が得られるかどうかの研究を重ねた結果、 $\text{Co} / \text{Fe} = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ の範囲において、 $\text{Al} / (\text{Co} + \text{Fe}) = 5 \sim 50 \text{ at. \%}$ で且つAlがオキシ水酸化鉄または酸化物に固溶しやすい条件に設定した場合には、さらにはR（希土類元素、Yを含む）のうち条件にあったものを選択し、また適切な乾式処理を行う場合には、後記の実施に示すように、長軸径80nm以下、 s が90emu/g以下でありながら、酸素含有量が25wt%以下と低く抑えることができ、その結果、Hcが2200Oe以上を満たす磁性粉が得られることを見出した。

【0016】

すなわち本発明によれば、Co、Al、R（希土類元素、Yを含む）および酸素を下記の範囲で含有したFeを主成分とする針状粒子からなり、
 $\text{Co} / \text{Fe} = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、好ましくは20～45 at. %、
 粒子内部に存在するAl（固溶Alと言う）/ $(\text{Fe} + \text{Co}) = 5 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、好ましくは8～50 at. %、さらに好ましくは9～45 at. %、さらに場合によっては9～40 at. %、
 $\text{R} / (\text{Fe} + \text{Co}) = 2 \sim 25 \text{ at. \%}$ 、好ましくは6～25 at. %、さらに好ましくは10～20 at. %、
 酸素 = 25wt%以下、好ましくは22wt%以下、さらに好ましくは17wt%以下、
 且つ
 針状粒子の平均長軸径 = 25～80nm、好ましくは25～65nm、さらに好ましくは25～45nm、
 飽和磁化量 $s = 10 \sim 130 \text{ emu/g}$ 、好ましくは10～110emu/g、さらに好ましくは10～90未満emu/g、
 保磁力Hc = 1400～2800Oe、好ましくは1900～2800Oe、さらに好ましくは2100～2800Oe、場合によってはさらに2200～2800Oe、
 である、特にMR素子磁気ヘッド（AMRヘッド、GMRヘッド、TMRヘッド対応）用の、磁気記録用磁性粉を提供する。

【0017】

このような磁性粉は、オキシ水酸化鉄中において、全Feに対するCo換算で $\text{Co} / \text{Fe} = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ のCoを含有し、 $\text{Al} / (\text{Fe} + \text{Co}) = 5 \sim 50 \text{ at. \%}$ のAlを固溶し、そして $\text{R} / (\text{Fe} + \text{Co}) = 2 \sim 25 \text{ at. \%}$ のRを含む層が被着した針状の粒子を製造し、これを酸化性雰囲気下もしくは還元性雰囲気下で適切に加熱して鉄系酸化物を得たあと、この鉄系酸化物を適切に還元ガスにより還元し、酸化性ガスで温度20～300で徐酸化する方法によって製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

針状のオキシ水酸化鉄または酸化物を先駆物質として金属磁性粉を製造するには、一般にこの先駆物質を加熱還元することによって得られるが、還元後の物質のままでは燃焼性があるため、酸化処理により粒子表層に酸化被膜を作成させている。本発明者らは、前記の課題解決を目的として、針状のオキシ水酸化鉄または酸化鉄の原料形態を種々変化させた

10

20

30

40

50

実験を行った。

【0019】

以下に先ず、本発明に従う磁性粉を得るための先駆物質の代表的な製造法について説明する。

【0020】

前記の目的を達成する磁性粉を得るには、まずそのための先駆物質として、オキシ水酸化鉄において、全Feに対するCo換算で $Co/Fe = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ のCoを含有し、 $Al/(Fe + Co) = 5 \sim 50 \text{ at. \%}$ のAlを固溶し、そして $R/(Fe + Co) = 2 \sim 25 \text{ at. \%}$ のRを含む層が被着した針状粒子を製造する。使用するオキシ水酸化鉄は、針状のほか、紡錘状、平針状などのものが使用可能である。

10

【0021】

ここで、Coの含有量を Co/Fe の原子比(百分率)で $10 \text{ at. \%} \sim 50 \text{ at. \%}$ とするのは、次のような理由による。なお、FeとCoの出入りがそれ以降も起こらなければ(実際には起こらない)先駆物質の Co/Fe 比は最終磁性粉の Co/Fe 比に対応する。したがって、ここで述べる理由は磁性粉のCo含有量を規定する理由でもある。以下、AlやRについても同様である。

【0022】

磁性粉の重要なパラメーターであるHcは、その物質の単位体積あたりの飽和磁化量と軸比(長軸長さ/短軸長さ)に関係する。この単位体積あたりの飽和磁化量は、FeとCoの合金組成により決まるもので、そういった意味で、 $Co/Fe = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、好ましくは $20 \sim 45 \text{ at. \%}$ に設定する必要がある。また、耐酸化性改善という目的においても、その組成範囲で合金化することが耐酸化性の向上につながる。

20

【0023】

Coを含有した磁性粉を作成するためには、ゲーサイトの生成反応であるFeの第一塩水溶液を炭酸アルカリで中和することにより炭酸塩化を起こし(この炭酸塩化は、求める特性により、炭酸アルカリと苛性アルカリの混合物を用いてもよい)、空気等で酸化して、 $-FeOOH$ を成長させるさいに、Feの第一塩水溶液にまえて、水溶性Co塩を添加すればよい。場合によっては $-FeOOH$ を成長させる途中に水溶性Co塩の溶液を添加してもよく、成長後に水溶性Co塩の溶液を添加して $-FeOOH$ の表層に被着してもよい。

【0024】

Alの含有量については、ゲーサイトへのAlの固溶量を $Al/(Fe + Co)$ で $5 \sim 50 \text{ at. \%}$ とするが、これは、焼成・還元工程等の加熱工程時に、焼結防止・形状保持を確保するにはこの量のAlが必要であることと、さらには高Al含有量のときに後述の希土類金属元素(Yを含む)の被着による焼結防止効果が相乗的に増大すること、さらにはAl固溶量を調整することによってsを低sへと調整できることによる。

30

【0025】

Al固溶量が増えるとsが低下するが、この関係は単なるAl増量分とs低下分との比例関係以上にsの大きな減少がある。これは、Alが固溶することによって内部金属部の格子の歪み等による結晶構造の変化を与える結果、磁化の低減が図られることが主な原因と考えられる。

40

【0026】

Alをゲーサイトに固溶させるには、ゲーサイト成長前または成長途中にAlの水溶性塩やアルミン酸塩の水溶液を滴下すればよい。Alを初期に多量に添加しすぎると、ゲーサイトの酸化成長を阻害するため、針状性の崩れたゲーサイトの生成を生じる。そのため、Alは、ゲーサイトの成長中にも添加することが好ましい。

【0027】

Rの含有量については、 $R/(Fe + Co)$ で $2 \sim 25 \text{ at. \%}$ の範囲で含有させる。Rは焼結防止作用を供するが、このためには、先駆物質粒子に $R/(Fe + Co) = 2 \sim 25 \text{ at. \%}$ となる量のRすなわち希土類元素(Yを含む)を被着させるのがよい。希土類元素は、好ましくはY、Gd、Ybなどが好ましく、元素量の重たいものほど低sの領域で

50

は磁気特性が良好であることがわかった。たとえば、メタル長軸径が60 nmの磁性粉では、 s が100 emu/g 以上の領域では、Y等を用いたものが磁気特性が良好であったのに対し、100 emu/g 未満の領域では、GdやYbなどの希土類の方が高い磁気特性を示すことがわかった。希土類元素を先駆物質に含有させるには、ゲーサイトの成長途中の反応スラリーに、希土類元素を含有した水溶液を滴下してもよいし、ゲーサイト成長後のスラリーに希土類元素を含有した水溶液を添加してもよい。

【0028】

このようにしてオキシ水酸化鉄に前記の量のCoを固溶しRを被着した針状粒子からなる先駆物質を得ることができる。これを既存の技術を用いて酸化性雰囲気下もしくは還元性雰囲気下で250 ~ 600 で加熱脱水することにより鉄系酸化物が得られる。この加熱脱水時の雰囲気中に適量の水蒸気を添加してもよい。

10

【0029】

ついで、この鉄系酸化物を、一酸化炭素、アセチレン、水素等の還元ガスにより250 ~ 650 の温度範囲で還元を行う。そのさい多段還元を行うこともできる。多段階還元とは、設定された温度範囲内において、或る温度で所定の時間保持することを、その保持温度を変えて、数回繰り返して還元を行うことを意味する。保持温度と時間を適正に制御することにより、磁性粉の特性を変化させることができる。この還元処理の雰囲気として、還元ガスに水蒸気を添加したものを用いるのも好ましい。

【0030】

加熱還元後に得られたものは合金磁性粒子粉末となるが、そのまま大気中で扱おうと発火のおそれがあるため、次の徐酸化工程により、粒子表面に非磁性酸化物層もしくは90 emu/g 以下の磁性酸化物層、またはその両方をもつ酸化物層を形成させる。徐酸化工程は、不活性ガスに酸化性ガス量を徐々に増やしながら20 ~ 300 の温度で所定時間処理することにより、粒子表面に酸化物層を作成する工程である。実際には、還元が終了したあとの粉体を、この徐酸化工程を行う温度まで冷却し、その温度で徐酸化を行うのが好ましい。すなわち、後記の実施例に示すように還元終了後、50 ~ 200 の或る温度まで冷却し、この温度で弱酸化性ガスによって該粒子表面に酸化物層を形成させて安定化処理するのがよい。この還元終了後の冷却温度が高いほど s 量を低下させることができるが、前述のようにこの温度が高すぎると他の磁気特性が低下することになる。

20

【0031】

このようにして、 $Co / Fe = 10 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、好ましくは $20 \sim 45 \text{ at. \%}$ ： $Al / (Fe + Co) = 5 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、好ましくは $8 \sim 50 \text{ at. \%}$ 、さらに好ましくは $9 \sim 45 \text{ at. \%}$ 、さらに場合によっては $9 \sim 40 \text{ at. \%}$ ： $R / (Fe + Co) = 2 \sim 25 \text{ at. \%}$ 、好ましくは $6 \sim 25 \text{ at. \%}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 20 \text{ at. \%}$ ：の量でCo, AlおよびRを含有し、酸素含有量 = 2.5 wt% 以下、好ましくは2.2 wt% 以下、さらに好ましくは1.7 wt% 以下であるFeを主成分とした針状の磁性粉であって、針状粒子の平均長軸径 = 25 ~ 80 nm、好ましくは25 ~ 65 nm、さらに好ましくは25 ~ 45 nm：飽和磁化量 $s = 10 \sim 130 \text{ emu/g}$ 、好ましくは $10 \sim 110 \text{ emu/g}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 90$ 未満 emu/g ：保磁力 $H_c = 1400 \sim 2800 \text{ Oe}$ 、好ましくは $1900 \sim 2800 \text{ Oe}$ 、さらに好ましくは $2100 \sim 2800 \text{ Oe}$ 、場合によってはさらに $2200 \sim 2800 \text{ Oe}$ ：の諸特性を具備した磁気記録用の磁性粉を得ることができ、このものは、特にMR素子磁気ヘッド用の磁気記録用磁性粉として十分な機能を発揮する。

30

40

【0032】

このように飽和磁化量 s が低くても酸素含有量を低く抑えられ、その結果、保磁力 H_c の高い金属粒子からなる磁性粉末が得られたのは、焼結防止剤としての固溶Alと、希土類元素の両方を従来よりも多く使用したことで、Al単独、希土類元素単独で増加させたときよりも相乗的に形状保持効果が向上し、当該粒子の形状磁気異方性が高まったことに起因すると本発明者らは考えている。

【0033】

以下に実施例を挙げるが、各粒子の大きさ例えば表中の平均長軸径（単位：nm）はいずれ

50

れも透過型電子顕微写真から測定した数値の平均値である。また表中の各磁性粒子粉末の Co 量, Al 量, 希土類元素量は ICP により測定した値であり, 磁気特性は VSM で測定した値である。Dx (結晶子粒径: 単位オングストローム) は X 線回折法を用いデバイ-シェラーの式から求めた。また, 耐候性 (s) は温度 60 , 湿度 90 % RH の環境に 1 週間保存したときの s を測定し, 保存前の試料の s に対する低下率 % で評価した。

【0034】

塗膜の特性 (テープ特性) については, 磁性粉 100 重量部に対し以下の材料を下記組成となるような割合で配合して遠心ボールミルで 1 時間分散させて磁性塗料を作製し, この磁性塗料をポリエチレンテレフタレートからなるベースフィルム上にアプリケーションを用いて塗布することにより, 磁気テープを作製し, その保磁力 Hcx を測定し, またそのヒステリシスループから SFD 値を算出した。

磁性粉	100 重量部
ポリウレタン樹脂	30 重量部
メチルエチルケトン	190 重量部
シクロヘキサノン	80 重量部
トルエン	110 重量部
ステアリン酸	1 重量部
アセチルアセトン	1 重量部
アルミナ	3 重量部
カーボンブラック	2 重量部

【0035】

【実施例】

【0036】

〔実施例 1〕

Co / (Fe + Co) = 24 at. % の Co と, Al / (Fe + Co) = 5 at. % の Al を固溶したゲーサイト 63 g を純水中 2500 ml 中に入れ, さらに 20 wt % の NH₃ 水溶液 240 g を添加し, その後攪拌を行って分散を進める。この分散液中に, Gd が 2.0 wt % 濃度の硫酸ガドリニウム水溶液を 165.0 g 添加し, 30 分攪拌後に反応終了とする。

【0037】

この反応で得られた Co, Al, Gd を含むオキシ水酸化鉄系物質をブフナー漏斗で濾過し, イオン交換水で水洗後, 110 大気中で乾燥させる。得られたオキシ水酸化鉄系粉体を 370 で焼成後, 水素還元雰囲気下で平均温度 490 で還元する。還元終了後 120 まで冷却し, ついで, 0.1 % の酸素を含む N₂ ガスを導入して, 表面酸化処理を行った。得られた磁性粉の平均長軸径は 57 nm であった。この磁性粉の組成, バルク特性およびテープ特性を表 1 に示した。

【0038】

〔実施例 2 ~ 5〕

ゲーサイト中の Al 含有量が以下のとおりのゲーサイトを用いた以外は, 実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉の組成, バルク特性およびテープ特性を表 1 に示した。

ゲーサイト中の Al 含有量

実施例 2 : Al / (Fe + Co) = 10 at. %

実施例 3 : Al / (Fe + Co) = 20 at. %

実施例 4 : Al / (Fe + Co) = 30 at. %

実施例 5 : Al / (Fe + Co) = 45 at. %

【0039】

〔実施例 6 ~ 10〕

ゲーサイト中の Al 含有量が以下のとおりのゲーサイトを使用し且つつガドリニウム水溶液 (Gd 濃度 = 2 wt %) の添加量をいずれも 825.0 g に変えた以外は, 実施例 1 を

10

20

30

40

50

繰り返した。得られた磁性粉の組成，バルク特性およびテープ特性を表 1 に示した。

ゲーサイト中の Al 含有量

実施例 6 : $Al / (Fe + Co) = 5 \text{ at. \%}$

実施例 7 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

実施例 8 : $Al / (Fe + Co) = 20 \text{ at. \%}$

実施例 9 : $Al / (Fe + Co) = 30 \text{ at. \%}$

実施例 10 : $Al / (Fe + Co) = 45 \text{ at. \%}$

ガドリニウム水溶液の添加量 (g)

実施例 6 : 825.0 g

実施例 7 : 825.0 g

実施例 8 : 825.0 g

実施例 9 : 825.0 g

実施例 10 : 825.0 g

【0040】

〔実施例 11 ~ 15〕

ゲーサイト中の Al 含有量が以下のとおりのゲーサイトを使用し且つつガドリニウム水溶液 (Gd 濃度 = 2 wt %) の添加量をいずれも 1375.0 g に変えた以外は，実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉の組成，バルク特性およびテープ特性を表 1 に示した。

ゲーサイト中の Al 含有量

実施例 11 : $Al / (Fe + Co) = 5 \text{ at. \%}$

実施例 12 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

実施例 13 : $Al / (Fe + Co) = 20 \text{ at. \%}$

実施例 14 : $Al / (Fe + Co) = 30 \text{ at. \%}$

実施例 15 : $Al / (Fe + Co) = 45 \text{ at. \%}$

ガドリニウム水溶液の添加量 (g)

実施例 11 : 1375.0 g

実施例 12 : 1375.0 g

実施例 13 : 1375.0 g

実施例 14 : 1375.0 g

実施例 15 : 1375.0 g

【0041】

〔比較例 1 ~ 12〕

比較例 1 ~ 12 は，Al と Gd の両方または一方の含有量を本発明で規定する範囲より少ない量とし，低 s 化のために還元後の表面酸化を強化した例を示すものであり，比較例 1 ~ 4 の群，比較例 5 ~ 8 の群および比較例 9 ~ 12 の群は，それぞれ Al と Gd 量が同一であるが，還元終了後の表面酸化温度を変化させたものである。

【0042】

すなわち，比較例 1 ~ 12 においては，ゲーサイトの Al の含有量を以下のように変化させ，ガドリニウム水溶液 (Gd 濃度 = 2 wt %) の添加量を下記のように変化させ，かつ還元終了後の表面酸化温度を下記のように変化させた以外は，実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉の組成，バルク特性およびテープ特性を表 1 に示した。

ゲーサイト中の Al 含有量

比較例 1 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at. \%}$

比較例 2 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at. \%}$

比較例 3 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at. \%}$

比較例 4 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at. \%}$

比較例 5 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

比較例 6 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

比較例 7 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

比較例 8 : $Al / (Fe + Co) = 10 \text{ at. \%}$

10

20

30

40

50

比較例 9 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at.}\%$

比較例10 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at.}\%$

比較例11 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at.}\%$

比較例12 : $Al / (Fe + Co) = 3 \text{ at.}\%$

ガドリニウム水溶液の添加量 (g)

比較例 1 : 5 5 . 0

比較例 2 : 5 5 . 0

比較例 3 : 5 5 . 0

比較例 4 : 5 5 . 0

比較例 5 : 5 5 . 0

10

比較例 6 : 5 5 . 0

比較例 7 : 5 5 . 0

比較例 8 : 5 5 . 0

比較例 9 : 8 2 5 . 0

比較例10 : 8 2 5 . 0

比較例11 : 8 2 5 . 0

比較例12 : 8 2 5 . 0

還元終了後の表面酸化温度 ()

比較例 1 : 8 0

比較例 2 : 1 2 0

20

比較例 3 : 1 6 0

比較例 4 : 2 0 0

比較例 5 : 8 0

比較例 6 : 1 2 0

比較例 7 : 1 6 0

比較例 8 : 2 0 0

比較例 9 : 8 0

比較例10 : 1 2 0

比較例11 : 1 6 0

比較例12 : 2 0 0

30

【 0 0 4 3 】

〔 実施例 1 6 ~ 2 0 〕

実施例16~20は希土類金属の種類を変化させたときの特性の変化を示したものである。すなわち実施例16~20は、それぞれGdに代えてY, La, Ce, Nd, Ybを使用した以外は実施例7を繰り返したものである。これら各希土類元素の水溶液 (R 濃度 = 2 wt %) の添加量は下記に示すとおりであるが、それらを添加して得られた生成物の $R / (Fe + Co)$ は、約 1 4 . 7 at. % の一定になるように調整してある。得られた磁性粉の磁性粉の組成、メタル特性、バルク特性およびテープ特性を表1に示した。

【 0 0 4 4 】

各希土類元素の水溶液の添加量 (g)

40

実施例16 (Y 添加) = 4 6 6 . 8

実施例17 (L a 添加) = 7 2 9 . 0

実施例18 (C e 添加) = 7 3 5 . 0

実施例19 (N d 添加) = 7 5 7 . 0

実施例20 (Y b 添加) = 9 0 8 . 0

【 0 0 4 5 】

【 表 1 】

	材料水酸化鉄中のAl含有量 Al/(Fe+Co) at. %	希土類元素の種類	希土類元素の水溶液の添加量 (g)	還元終了後の表面酸化温度 (°C)	磁性粉の組成						メタル特性						限界配向特性	
					Co/Fe at. %	Al/(Fe+Co) at. %	R	R/(Fe+Co) at. %	酸素 wt. %	長軸径 nm	σ_s emu/g	$\Delta\sigma_s$ %	BET m ² /g	D _x Å	H _c Oe	H _{c_x} Oe		SPD
実施例1	5	Gd	165.0	120	24	5	Gd	3	16	57	129	10	56	145	1940	2070	0.73	
実施例2	10	Gd	165.0	120	24	10	Gd	3	17	61	118	8	59	127	2196	2310	0.54	
実施例3	20	Gd	165.0	120	24	20	Gd	3	18	62	105	8	63	121	2331	2440	0.48	
実施例4	30	Gd	165.0	120	24	30	Gd	3	18	64	86	7	69	116	2240	2360	0.49	
実施例5	45	Gd	165.0	120	24	45	Gd	3	19	67	72	6	73	110	2012	2120	0.65	
実施例6	5	Gd	825.0	120	24	5	Gd	15	16	60	99	10	58	135	2090	2211	0.65	
実施例7	10	Gd	825.0	120	24	10	Gd	15	17	63	88	9	61	117	2339	2460	0.49	
実施例8	20	Gd	825.0	120	24	20	Gd	15	18	64	72	8	64	112	2515	2640	0.38	
実施例9	30	Gd	825.0	120	24	30	Gd	15	20	65	56	7	70	108	2440	2570	0.36	
実施例10	45	Gd	825.0	120	24	45	Gd	15	20	68	40	5	74	106	2160	2290	0.61	
実施例11	5	Gd	1375.0	120	24	5	Gd	25	16	63	73	9	59	132	2133	2240	0.62	
実施例12	10	Gd	1375.0	120	24	10	Gd	25	17	65	59	8	63	115	2409	2563	0.47	
実施例13	20	Gd	1375.0	120	24	20	Gd	25	18	66	39	7	65	111	2451	2580	0.36	
実施例14	30	Gd	1375.0	120	24	30	Gd	25	20	68	24	6	71	107	2338	2460	0.39	
実施例15	45	Gd	1375.0	120	24	45	Gd	25	20	71	11	6	76	106	2154	2280	0.60	
比較例1	3	Gd	55.0	80	24	3	Gd	1	15	49	171	24	43	169	1662	1780	0.70	
比較例2	3	Gd	55.0	120	24	3	Gd	1	20	50	150	9	43	164	1561	1680	0.83	
比較例3	3	Gd	55.0	160	24	3	Gd	1	26	50	120	4	43	161	1210	1360	1.07	
比較例4	3	Gd	55.0	200	24	3	Gd	1	32	50	93	0	43	159	721	850	1.47	
比較例5	10	Gd	55.0	80	24	10	Gd	1	14	59	164	25	53	169	1838	1954	0.59	
比較例6	10	Gd	55.0	120	24	10	Gd	1	20	59	136	10	53	164	1721	1830	0.76	
比較例7	10	Gd	55.0	160	24	10	Gd	1	26	59	101	3	53	161	1400	1463	1.08	
比較例8	10	Gd	55.0	200	24	10	Gd	1	32	59	77	0	53	159	934	1009	1.41	
比較例9	3	Gd	825.0	80	24	3	Gd	15	14	53	143	24	47	171	1850	1978	0.56	
比較例10	3	Gd	825.0	120	24	3	Gd	15	19	53	118	8	47	166	1730	1860	0.75	
比較例11	3	Gd	825.0	160	24	3	Gd	15	26	53	90	3	47	162	1390	1510	1.00	
比較例12	3	Gd	825.0	200	24	3	Gd	15	31	53	62	0	47	160	940	1080	1.38	
実施例16	10	Y	466.8	120	24	10	Y	15	17	60	102	8	67	125	2360	2480	0.48	
実施例17	10	La	729.0	120	24	10	La	15	17	60	97	6	58	132	2195	2320	0.50	
実施例18	10	Ce	735.0	120	24	10	Ce	15	17	61	95	6	65	124	1920	2120	0.70	
実施例19	10	Nd	757.0	120	24	10	Nd	15	18	58	94	7	56	123	2190	2310	0.50	
実施例20	10	Yb	908.0	120	24	10	Yb	15	16	60	78	8	57	124	2353	2510	0.49	

【0046】

表1の結果から次のことがわかる。

(1) 実施例1～15と比較例1～8との比較

実施例1～15においては、Al量増加とGd量増加によって低s化がはかられていることがわかる。そして、低s化が進んでも、実施例1～15では、H_cが高い位置を保持していることが分かる。この低s化は、Al、Gdの含有量の増加により達成されるが、この高H_c化は、表面酸化の強化に頼らない手法による低s化であるため、コアの針状性低下が生じず、かつAl、Gd含有量増加によって、焼結防止剤としてのAl、G

10

20

30

40

50

dの作用が一層強く現れたことに起因している効果である。また、Al量の増加、Gd量の増加の両方が達成されることによって、それぞれ相乗的な効果が見られ、大きなHc化につながっている。よって実施例1～15では、低s化と高Hc化の両立が実現している。

【0047】

これに対して、Al、Gdの両方または一方の含有量が低い比較例1～8は、表面酸化時の処理温度を上げ、酸化の進行をより一層進ませることで低s化を進めているが、この場合には、粒子内部の金属コア部の針状性が大きく崩れてしまうため、Hcの大きな低下を生じている。よって、この比較例1～8では、低sと高Hcの両立は不可能となっている。

10

【0048】

図1は、実施例と比較例で得られた各磁性粉のHcとsをプロットしたものであるが、この図からも、比較例のものでは低s化にともなってHcが低下するのに対し、本発明に従う実施例のものは低s化が図られても高いHcを有していることが明らかである。

【0049】

また図2は、実施例と比較例で得られた各磁性粉の酸素含有量とsをプロットしたものであるが、比較例では低s化にともなって酸素含有量が増加しているのに対し、本発明に従う実施例のものは低s化は酸素含有量に起因するものではないことがわかる。

【0050】

(2) 実施例7および実施例16～20の効果の比較

20

前記のような低s化の効果は、希土類元素の種類を変化させても達成されていることがわかる。各希土類元素の含有量(at.%)が一定であることから、低s分は、その希土類金属の原子量に関係して、重い原子量ほどより大きな低s効果を発揮していることがわかる。Hcについては、希土類金属の種類に影響を受けている。これは、希土類金属の種類によって、焼結防止効果が異なることが起因している。焼結防止効果のより大きな金属としては、Y、Gd、Ybであることが分かる。

【0051】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、高感度な読みとりMRヘッド(AMRヘッド、GMRヘッド、TMTヘッド等)に適した、鉄を主成分とする磁性粉が提供される。例えば長軸径が80nm以下、sが90emu/g未満でありながらHcが2200Oe以上を同時に満たすような低飽和磁化で高保磁力の磁性粉でも提供が可能であり、高密度磁気記録の分野に多大の貢献をすることができる。

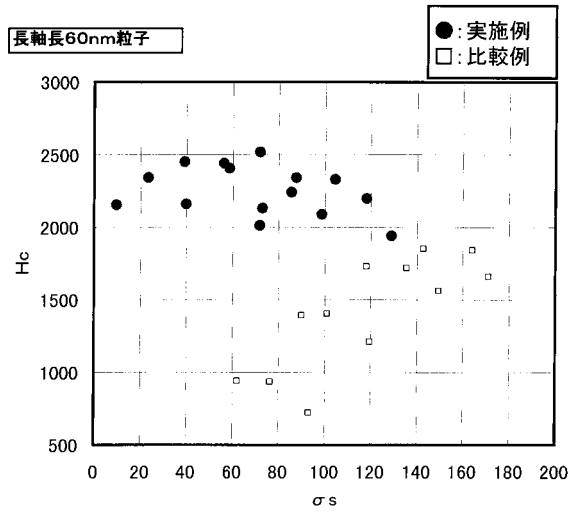
30

【図面の簡単な説明】

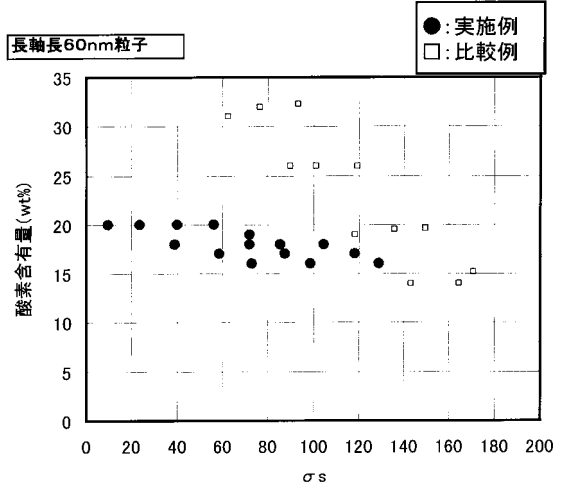
【図1】本発明に従う磁性粉のHcとsの関係を比較例のものと対比して示した図である。

【図2】本発明に従う磁性粉の酸素含有量とsの関係を比較例のものと対比して示した図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤野 剛聡
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 井上 健一
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内

審査官 蔵野 雅昭

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 4 7 0 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 5 7 5 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 0 8 9 1 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G11B 5/706