

(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2005-293704
(P2005-293704A)**

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード(参考)

G 11 B 5/70
G 11 B 5/64
G 11 B 5/65
G 11 B 5/706
G 11 B 5/73

G 11 B 5/70
G 11 B 5/64
G 11 B 5/65
G 11 B 5/706
G 11 B 5/73

5 D 006
5 D 112

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-106433 (P2004-106433)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 服部 康志

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号

富士写真フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】磁気記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低ノイズの磁気記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を支持体の少なくとも一方の面側に有する磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みの変動率が 30% 以下であることを特徴とする磁気記録媒体、及び 支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成する工程を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を支持体の少なくとも一方の面側に有する磁気記録媒体において、

前記磁性層の厚みの変動率が 30 % 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】

前記磁性体が CuAu 型強磁性規則合金又は Cu_3Au 型強磁性規則合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】

前記磁性層を形成する面のオクタンの接触角が 3° 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の磁気記録媒体。 10

【請求項 4】

支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成してなることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 5】

支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成する工程を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、磁気記録媒体及びその製造方法に関し、特に、磁性層に CuAu 型又は Cu_3Au 型の強磁性規則合金相の磁性粒子を含む磁気記録媒体及びその製造方法に関する。 20

【背景技術】**【0002】**

磁性層に含有される磁性粒子のサイズを小さくすることは、磁気記録密度を高くする上で必要である。たとえば、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスクなどとして広く用いられている磁気記録媒体では、強磁性体の質量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。 30

磁気記録密度向上に有望な磁性粒子の素材としては、 CuAu 型あるいは Cu_3Au 型強磁性規則合金がある。前記強磁性規則化合金は規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、磁性粒子のサイズを小さくしても強磁性を示すことが知られている（例えば、特許文献 1～5 参照）。 40

【0003】

CuAu 型強磁性規則合金の代表である FePt において、サン (S.Sun) らは、単分散粒子が自己組織化することを示した（例えば、非特許文献 1 参照。）。このような磁性粒子を用いて磁性層を形成するには、調製した磁性粒子塗布液を支持体上に塗布することにより行うことができる。このように、磁性粒子を形成した後に塗布するという方法は、従来のスパッタ等で基板上に磁性層を形成する方法に対し、粒子サイズを均一に制御することができ、粒子間を磁気的に切ることが容易になる利点を有すると考えられる。しかしながら、本発明者らが検討した結果、従来においては、これらの磁性粒子を用いて磁気記録媒体を作製した場合でも、ノイズを低下させることができなかった。

【特許文献 1】特開 2002-157727 号公報**【特許文献 2】特開 2003-73705 号公報****【特許文献 3】特開 2003-113401 号公報****【特許文献 4】米国特許第 6,262,129 号明細書****【特許文献 5】米国特許第 6,302,940 号明細書****【非特許文献 1】サイエンス (Science) 287号, 1989-1992頁 (2000)****【発明の開示】**

【発明が解決しようとする課題】**【0004】**

以上から、本発明は、低ノイズの磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者は、以下に示す本発明により上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、

<1> 磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を支持体の少なくとも一方の面側に有する磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みの変動率が 30 % 以下であることを特徴とする磁気記録媒体である。10

【0006】

<2> 前記磁性体が CuAu 型強磁性規則合金又は Cu_3Au 型強磁性規則合金であることを特徴とする前記<1>に記載の磁気記録媒体である。

【0007】

<3> 前記磁性層を形成する面のオクタンの接触角が 3° 以下であることを特徴とする前記<1>または<2>に記載の磁気記録媒体である。

【0008】

<4> 支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成してなることを特徴とする磁気記録媒体である。20

【0009】

<5> 支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成する工程を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法である。

【発明の効果】**【0010】**

本発明によれば、低ノイズの磁気記録媒体及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

本発明の磁気記録媒体は、第1の態様によると、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を支持体の少なくとも一方の面側に有する磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みの変動率が 30 % 以下であることを特徴としている。

本発明の磁気記録媒体は、第2の態様によると、支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成してなることを特徴としている。

これら本発明の磁気記録媒体は、本発明の磁気記録媒体の製造方法により得られる。本発明の磁気記録媒体の製造方法は、支持体の少なくとも一方に位置する、磁性層を形成する面のオクタンの接触角を 3° 以下に設定し、少なくとも、磁気異方性定数 K_u が $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上である磁性体を含有する磁性層を形成する工程を有することを特徴としている。40

以下、本発明の磁気記録媒体及びその製造方法について詳述する。

【0012】

磁気記録媒体において、高記録密度化を達成するには、磁性体の粒子サイズを小さくすることが必要であり、その際、超常磁性としないためには磁気異方性定数 K_u が少なくとも $1 \text{ J} / \text{cm}^3$ ($1 \times 10^7 \text{ erg} / \text{cm}^3$) 以上であることが好ましく、 $2 \sim 30 \text{ J} / \text{cm}^3$ ($2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^8 \text{ erg} / \text{cm}^3$) である。

このような磁性体としては希土類遷移元素 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 YCO_5 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 50

、 SmCo₅、 Sm₂Co₁₇)、 CuAu型強磁性規則合金(FeNi、 FePd、 FePt、 CoPt、 CoAuなどが挙げられ、 中でも、 FePd、 FePt、 CoPt)、 Cu₃Au型強磁性規則合金(Ni₃Fe、 FePd₃、 FePt₃、 CoPt₃、 Fe₃Pd、 Fe₃Pt、 Co₃Pt)が好ましい。

特に、 希土類遷移金属系よりも、 CuAu型強磁性規則合金、 Cu₃Au型強磁性規則合金の方が鋳びにくく好ましい。

【0013】

本発明において、 磁性層の厚みの標準偏差は、 0.03 μm以下が好ましい。 標準偏差を平均磁性層厚み d_{AVE}で割った磁性層の厚みの百分率(変動率) / d_{AVE}は 30% 以下、 好ましくは 20% 以下である。 磁性層の厚みの変動率が 30% を超えると、 低ノイズの磁気記録媒体を得ることができない。
10

【0014】

磁性層の平均厚み d 及び磁性層の厚みの標準偏差は、 重層構成の場合、 以下の方法により測定した値を指す。 磁性層単体の場合もそれに準じて測定した値を指す。 磁気記録媒体を円周方向に渡り FIB (セイコーインスツルメンツ(株)製、 SMI 2050) で約 0.1 μm の厚みに切り出し透過型電子顕微鏡((株)日立製作所製、 H9000)で倍率 10000 倍 ~ 100000 倍、 好ましくは 50000 倍 ~ 100000 倍で観察し、 その写真撮影を行う。 当該写真撮影における写真のプリントサイズは A4 又は A5 である。 その後、 磁性層、 下層の強磁性金属粉末や非磁性無機粉末の形状差に注目して界面を目視判断して黒く縁どり、 かつ磁性層表面も同様に黒く縁どる。 その後、 Zeiss 社製画像処理装置 IBAS にて縁どりした線の長さを測定する。 試料写真の長さが 21 cm の場合、 測定を 85 ~ 300 回行う。 その際の測定値の平均値を d とし、 以下の式から標準偏差を求める。
20

【0015】

$$= [\{ (d_1 - d)^2 + (d_2 - d)^2 + \dots + (d_n - d)^2 \} / (n - 1)]^{1/2}$$

(d₁、 d₂、 …、 d_n は各測定値を示す。)

n は 85 ~ 300 である、 なお、 磁性層厚みの各測定値の最大値は、 d の 1.0 ~ 3 倍程度の範囲にあることが好ましい。 また、 同測定値の最小値は d の 0.4 ~ 1 倍程度の範囲にあることが好ましい。

【0016】

<< 磁性粒子の製造方法 >>

次いで、 磁性層に含有される磁性体たる磁性粒子の製造方法について説明する。

磁性粒子の第 1 の製造方法は、 硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を液相法もしくは気相法等により作製する合金粒子作製工程、 作製した合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程、 酸化処理後に非酸化性雰囲気下でアニール処理を施すアニール処理工程、 を有するものである。

以下、 本発明の磁気記録媒体の磁性層に用いる磁性粒子(磁性体)の各工程を説明しながら、 磁性粒子の製造方法および磁性粒子について説明する。

【0017】

< 合金粒子作製工程 >

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、 気相法や液相法により製造することができる。 量産性に優れることを考慮すると、 液相法が好ましい。 液相法としては、 従来から知られている種々の方法を適用することができるが、 これらに改良を加えた還元法を適用することができる。 還元法のなかでも粒径が制御しやすい逆ミセル法が特に好ましい。
40

【0018】

(逆ミセル法)

上記逆ミセル法は、 少なくとも、 (1) 2 種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と、 (2) 還元反応後に所定温度で熟成する熟成工程と、 を有する。

以下、 各工程について説明する。

【0019】

(1) 還元工程：

まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液(Ⅰ)を調製する。

【0020】

前記界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型(例えば、エーロゾルOT(和光純薬製))、4級アンモニウム塩型(例えば、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド)、エーテル型(例えば、ペンタエチレングリコールデシルエーテル)などが挙げられる。

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20~200g/リットルであることが好ましい。10

【0021】

前記界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテルおよびアルコール等が挙げられる。

アルカンとしては、炭素数7~12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。

エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。

アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。20

【0022】

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類；ポリアルコール類； H_2 ； H_2O 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 BH_4^- 、 $N_2H_5^+$ 、 $H_2PO_3^-$ などを含む化合物；を単独で使用、または2種以上を併用することが好ましい。

水溶液中の還元剤量は、金属塩1モルに対して、3~50モルであることが好ましい。20

【0023】

ここで、逆ミセル溶液(Ⅰ)中の水と界面活性剤との質量比(水/界面活性剤)は、20以下となるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈殿が起きやすく、粒子も不揃いとなりやすいといった問題が生じることがある。質量比は、15以下とすることが好ましく、0.5~1.0とすることがより好ましい。30

【0024】

上記とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液(Ⅱ)を調製する。

界面活性剤および非水溶性有機溶媒の条件(使用する物質、濃度等)については、逆ミセル溶液(Ⅰ)の場合と同様である。

なお、逆ミセル溶液(Ⅰ)と同種のものまたは異種のものを使用することができる。また、逆ミセル溶液(Ⅱ)溶液中の水と界面活性剤との質量比も逆ミセル溶液(Ⅰ)の場合と同様であり、逆ミセル溶液(Ⅰ)の質量比と同一としてもよく、異なっていてもよい。

【0025】

金属塩の具体例としては、 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_4 、 $Pt(C_6H_5COCH_2COCH_3)_2$ 、 Na_2PdCl_4 、 $Pd(O_2COCH_3)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $Pd(C_6H_5COCH_2COCH_3)_2$ 、 $HAuCl_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe(NH_4)_3(C_2O_4)_3$ 、 $Fe(C_6H_5COCH_2COCH_3)_3$ 、 $NiSO_4$ 、 $CoCl_2$ 、 $Co(O_2COCH_3)_2$ などが挙げられる。40

【0026】

金属塩水溶液中の濃度(金属塩濃度として)は、0.1~1000μmol/mlであることが好ましく、1~100μmol/mlであることがより好ましい。

【0027】

前記金属塩を適宜選択することで、卑な金属と貴な金属とが合金を形成したCuAu型50

もしくは Cu_3Au 型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が作製される。

【0028】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、当該変態温度を下げるために、前記2元系合金に、Sb、Pb、Bi、Cu、Ag、Zn、Inなどの第三元素を加えることが好ましい。これらの第三元素は、それぞれの第三元素の前駆体を、前記金属塩溶液に予め添加しておくことが好ましい。添加量としては、2元系合金に対し、1～30at%であることが好ましく、5～20at%であることがより好ましい。

【0029】

以上のようにして調製した逆ミセル溶液(I)と(II)とを混合する。混合方法としては、特に限定されるものではないが、還元の均一性を考慮して、逆ミセル溶液(I)を攪拌しながら、逆ミセル溶液(II)を添加していき混合することが好ましい。混合終了後、還元反応を進行させることになるが、その際の温度は、-5～30の範囲で、一定の温度とすることが好ましい。

還元温度が-5未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、30を超えると、凝集または沈殿が起こりやすく系が不安定となることがある。好ましい還元温度は0～25であり、より好ましくは5～25である。

ここで、前記「一定温度」とは、設定温度をT()とした場合、当該TがT±3の範囲にあることをいう。なお、このようにした場合であっても、当該Tの上限および下限は、上記還元温度(-5～30)の範囲にあるものとする。

【0030】

還元反応の時間は、逆ミセル溶液の量等により適宜設定する必要があるが、1～30分とすることが好ましく、5～20分とすることがより好ましい。

【0031】

還元反応は、粒径分布の単分散性に大きな影響を与えるため、できるだけ高速攪拌しながら行なうことが好ましい。

好ましい攪拌装置は高剪断力を有する攪拌装置であり、詳しくは、攪拌羽根が基本的にタービン型あるいはパドル型の構造を有し、さらに、その羽根の端もしくは、羽根と接する位置に鋭い刃を付けた構造であり、羽根をモーターで回転させる攪拌装置である。具体的には、ディゾルバー(特殊機化工業製)、オムニミキサー(ヤマト科学製)、ホモジナイザー(SMT製)などの装置が有用である。これらの装置を用いることにより、単分散な合金粒子を安定な分散液として合成することができる。

【0032】

前記逆ミセル溶液(I)および(II)の少なくともいずれかに、アミノ基またはカルボキシ基を1～3個有する少なくとも1種の分散剤を、作製しようとする合金粒子1モル当たり、0.001～10モル添加することが好ましい。

【0033】

かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集のない合金粒子を得ることが可能となる。

添加量が、0.001モル未満では、合金粒子の単分散性をより向上させされない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

【0034】

前記分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を1～3個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

構造式としては、 $\text{R}-\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2-\text{R}(\text{NH}_2)-\text{NH}_2$ 、 $\text{R}-\text{COOH}-\text{R}-\text{COOH}$ 、 $\text{COOH}-\text{R}(\text{COOH})-\text{COOH}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}-\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}-\text{R}(\text{SO}_3\text{H})-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_2\text{H}-\text{R}-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{H}-\text{R}(\text{SO}_2\text{H})-\text{SO}_2\text{H}$ で表される化合物であり、式中のRは直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

10

20

30

40

50

【0035】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い(たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは~20オングストローム(~2nm)である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある)鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に(たとえば、8~22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる)用いられる。オレイン酸は(オリーブ油など)容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様有用な分散剤である。

【0036】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属(-0.2V(VS.N.H.E)程度以下の金属)が還元され、極小サイズで单分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属(-0.2V(VS.N.H.E)程度以上の金属)が卑な金属で還元されて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると考えられる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

【0037】

(2) 熟成工程:

還元反応終了後、反応後の溶液を熟成温度まで昇温する。

前記熟成温度は、30~90で一定の温度とすることが好ましく、その温度は、前記還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、5~180分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結しなくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は40~80および10~150分であり、より好ましい熟成温度および時間は40~70および20~120分である。

【0038】

ここで、前記「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義(但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる)であるが、特に、上記熟成温度の範囲(30~90)内で、前記還元反応の温度より5以上高いことが好ましく、10以上高いことがより好ましい。5未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

【0039】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。

すなわち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製することが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成の際の温度の搅拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとすることができます。

【0040】

前記熟成を行った後は、水と1級アルコールとの混合溶液で前記熟成後の溶液を洗浄し、その後、1級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。

上記洗浄および分散は、少なくともそれぞれ1回、好ましくは、それぞれ2回以上行う。

10

20

30

40

50

【0041】

洗浄で用いる前記1級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比（水／1級アルコール）は、10／1～2／1の範囲にあることが好ましく、5／1～3／1の範囲にあることがより好ましい。

水の比率が高いと、界面活性剤が除去されにくくなることがある、逆に1級アルコールの比率が高いと、凝集を起こしてしまうことがある。

【0042】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞの合金粒子が凝集することができないため、効率良く硬磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。

【0043】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不適当となることがある。一般に、1～100nmであることが好ましく、1～20nmであることがより好ましく、3～10nmであることがさらに好ましい。

【0044】

(還元法)

還元法でCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。

卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

【0045】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

なお、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願2001-269255号の段落18～30等に記載の方法等を適用することができる。

【0046】

酸化還元電位が貴な金属としては、Pt、Pd、Rh等が好ましく用いることができ、H₂PtCl₆・6H₂O、Pt(CH₃COCH₂COCH₃)₂、RhCl₃・3H₂O、Pd(OOCCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCH₂COCH₃)₂等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1～1000μmol/mlが好ましく、0.1～100μmol/mlがより好ましい。

【0047】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、Co、Fe、Ni、Crを好ましく用いることができ、特に好ましくは、Fe、Coである。このような金属は、FeSO₄・7H₂O、NiSO₄・7H₂O、CoCl₂・6H₂O、Co(OOCCH₃)₂・4H₂O等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1～1000μmol/mlが好ましく、0.1～100μmol/mlがより好ましい。

【0048】

また、既述の逆ミセル法と同様に2元系合金に、第三元素を加える事で硬磁性規則合金への変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

【0049】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、-

0.2V (vs. N.H.E) より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が -0.2V (vs. N.H.E) より貴な還元剤を用いて還元した後、 -0.2V (vs. N.H.E) より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元することが好ましい。

酸化還元電位は系の pH に依存するが、酸化還元電位が -0.2V (vs. N.H.E) より貴な還元剤には、1,2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、H₂、HCHO が好ましく用いられる。

-0.2V (vs. N.H.E) より卑な還元剤には S₂O₆²⁻、H₂PO₂⁻、BH₄⁻、N₂H₅⁺、H₂PO₃⁻ が好ましく用いることができる。

なお、卑な金属の原料として、Fe カルボニル等の 0 値の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【0050】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好ましい。

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ N - ビニル - 2 ピロリドン (PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくは PVP である。

また、分子量は 2 万 ~ 6 万が好ましく、より好ましくは 3 万 ~ 5 万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の 0.1 ~ 1.0 倍であることが好ましく、0.1 ~ 5 倍がより好ましい。

【0051】

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式 : R - X、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中の R は、直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常 8 ~ 22 個の炭素原子を含む。また、上記一般式中の X は、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分 (X) である「ヘッド基」であり、スルフィネート (-SOOH)、スルホネート (-SO₂OH)、ホスフィネート (-POOH)、ホスホネート (-OP(O(OH))₂)、カルボキシレート、およびチオールのいずれかであることが好ましい。

【0052】

前記有機安定剤としては、スルホン酸 (R-SO₂OH)、スルフィン酸 (R-SOOH)、ホスフィン酸 (R₂POOH)、ホスホン酸 (R-OP(O(OH))₂)、カルボン酸 (R-COOH)、チオール (R-SH) 等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

【0053】

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ (トリオルガノホスフィン / 酸等) は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたは n - オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

【0054】

反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により 80 ~ 360 の範囲の温度で行うことが好ましく、80 ~ 240 がより好ましい。温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがある。

【0055】

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、1 ~ 100 nm が好ましく、より好ましくは 3 ~ 20 nm であり、さらに好ましくは 3 ~ 10 nm である。

粒子サイズ (粒径) を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は 10 % 未満が好ましく、より好ましくは 5 % 以下である。粒子サイズの変動係数は 10 % 未満が好ましく、5 % 以下がより好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化処理することが好ましい。

【0057】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

【0058】

合金粒子合成後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

【0059】

合金粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができるのでFE-TEMにEDAXを付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁気的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

【0060】

<酸化処理工程>

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、硬磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒子とをEXAFS（広範囲X線吸収微細構造）測定することで、推察される。

例えば、Fe-Pt合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、Fe原子と、Pt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、Fe原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、Pt原子やFe原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子によりFe-Pt、Fe-Feの結合が切られていることを意味する。これによりアニール時にPt原子やFe原子が動きやすくなつたと考えられる。

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、Fe原子の周りにはPt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

【0061】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理温度を高くする必要が生じることがわかる。しかし、過度に酸化するとFe等の酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

【0062】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

このときの酸素分圧は、全圧の10～100%とすることが好ましく、15～50%とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

また、酸化処理温度は、0～100とすることが好ましく、15～80とすることが好ましい。

【0063】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

また、酸化処理は、上記合金粒子を支持体上などに塗布もしくは固定した状態で、室温(0～40)で空気中に暴露して行ってもよい。支持体上等で塗布した状態で行うことと、合金粒子の凝集を防ぐことができる。当該酸化処理の時間としては、1時間～48時間とすることが好ましく、3時間～24時間とすることがより好ましい。

10

【0064】

<アニール処理工程>

酸化処理を施した合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では硬磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理(アニール)を施す必要がある。前記熱処理は、示差熱分析(DTA)を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う事が必要である。

上記変態温度は、通常500程度であるが、第三元素の添加により下がることがある。また、既述の酸化処理やアニール処理の雰囲気を適宜変えることで、上記変態温度を下げることができる。従って、アニール処理温度は150以上とすることが好ましく、150～450とすることがより好ましい。

20

【0065】

磁気記録媒体として代表的なものに磁気記録テープ、フロッピー(R)ディスクがある。これらは有機物支持体上にウェブ状態で磁性層を形成した後、前者ではテープ状に加工し、後者ではディスク状に打ち抜き製造する。本発明は強磁性への変態温度を下げることができるという点において、有機物支持体を用いる際に有効であり、これらへの応用は好ましい対応である。

【0066】

ウェブ状態でアニール処理を施すには、アニール時間は短い方が好ましい。これはアニール時間が長いと装置が長大なものとなるためである。例えば、ウェブの搬送速度を50m/minでアニール時間を30分とした場合、ライン長は1500mmになってしまう。そこで、アニール処理時間は10分以下とすることが好ましく、5分以下とすることがより好ましい。

30

また、アニール処理時間を上記のように短縮するため、アニール処理の雰囲気は、後述するように、還元雰囲気とすることが好ましい。これは、支持体の変形を防止する上で有効であり、支持体からの不純物の拡散を防止する上でも有効である。

【0067】

また、粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従ってアニール処理は、合金粒子の凝集を防ぐ観点から、支持体上などで塗布した状態で行うことが好ましい。

40

さらに、支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とした磁気記録媒体に供することができる。

【0068】

支持体としては、磁気記録媒体に使用される支持体であれば、無機物および有機物のいずれでもよい。

無機物の支持体としては、Al、Al-Mg、Mg-Al-Zn等のMg合金、ガラス、石英、カーボン、シリコン、セラミックス等が用いられる。これらの支持体は耐衝撃性に優れ、また薄型化や高速回転に適した剛性を有する。また、有機物の支持体と比較して、熱に強い特徴を有している。

【0069】

50

有機物の支持体としては、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チル類；ポリオレフィン類；セルロ-ストリアセテート、ポリカ-ボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルfonyl、ポリベンゾオキサゾール；等を用いることができる。

【0070】

本発明の磁気記録媒体及びその製造方法において、磁性層を形成する面は疎水性を有することが好ましい。当該面が疎水性であることにより、すなわち、親油性であることにより、合金粒子含有液に対する濡れ性が良好である点において好ましい。具体的には、オクタンを用いて接触角を測定した場合、オクタンを滴下して30秒経過後の接触角が3°以下にあることが好ましく、0~1°がより好ましい。10

【0071】

磁性層を形成する面のオクタンに対する接触角を3°以下に設定する手段としては、磁性層を形成する面を、有機珪素化合物を含有する疎水性二酸化珪素膜で被覆することが挙げられる。有機珪素化合物としては、具体的には、特開2000-302487号公報、特開2000-221485号公報に記載の化合物を好ましく用いることができる。また、磁性層を形成する表面に、有機金属化合物を加水分解、縮重合して得られたゲル化物を超臨界乾燥させて得られたエアロゾル層を形成してもよい。具体的には、特開平10-45429号公報に記載の化合物を用いることができる。

【0072】

また、磁性層を形成する面にシリカゾル（例えば、東レ（株）製、R910等）を塗布することや、金属アルコキシド化合物、金属フェノキシド化合物、及びカップリング剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有する非磁性層を形成することが挙げられる。

【0073】

上記金属アルコキシド化合物又は上記金属フェノキシド化合物は、無機質と結合し、残りの少なくとも1つが有機質と結合することにより、無機質と有機質との橋かけを行うものである。以下、金属アルコキシド化合物、金属フェノキシド化合物、及びカップリング剤をまとめて「非磁性層用化合物」という。

【0074】

非磁性層用化合物は、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。30

M-(R)_n ... 一般式（1）

一般式（1）において、Mは3価~5価の原子価を有する金属を表し、nは金属の原子価に相当する整数を表す。Rは同じであっても異なっていてもよく、その中の少なくとも1つはアルコキシ基又はフェノキシ基を表す。

【0075】

Mは3価~5価の原子価を有する金属を表すが、該金属としては、I IA族、I IB族、IV VA族、IV VB族、VA族、VB族から選ばれる。好ましい金属としては、Si、Ge、Sn、Pb、Ti、V、Al、Ga、In、Sb、Biである。

【0076】

Rで表されるアルコキシ基としては、炭素数が8以下のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基、n-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基などが挙げられ、化合物中の複数のアルコキシ基は同じであっても異なっていてもよい。また、アルコキシ基やフェノキシ基はさらに置換基を有していてもよい。Rで表される残りの置換基としては任意のものでもよいが、好ましくは末端に吸着性の基を有する炭素数が8以下のものである。吸着性の基としては、-SH、-CN、-NH₂、-SO₂OH、-SOOH、-OPO(OH)₂、-COOH等が挙げられる。40

【0077】

以下に、非磁性層用化合物の具体例を列挙するが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

テトラエトキシオルソシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノフェノキシジメチルビニルシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、(p - クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、チタニウムジクロライドジエトキシド、テトラエトキシチタン、テトラ-n - プトキシゲルマン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシゲルマン、3 - メタクリルオキシプロピルトリエトキシゲルマン、アミノフェニルアルミニウムジメトキシド、3 - アミノプロピルゲルマニウムジエトキシド、アミノプロピルインジウムジメトキシエトキシド、テトライソプロポキシスズ - イソプロパノール付加物、

10

【0078】

3 - グリシドキシプロピルトリエトキシスズ、3 - メタクリルオキシプロピルトリt - プトキシスズ、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシスズ、ビニル - トリス(2 - エトキシメトキシ)鉛(IV)、3 - メタクリルオキシプロピルテトラメトキシアンチモン(V)、3 - メルカプトプロピルビスマス(III)ジt - ペントキシド、3 - アミノプロピルバナジウムジブトキシドオキシド、アミノプロピルインジウムジメトキシエトキシド、などである。

20

【0079】

支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要に応じて種々の添加剤を添加して、支持体上に塗布すればよい。

このときの合金粒子の含有量は所望の濃度(0.01 ~ 0.1 mg / ml)とすることが好ましい。

【0080】

支持体上に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、ransfa - ロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンドルコート等が利用できる。

30

【0081】

アニール処理を施す際の雰囲気としては、相変態を効率良く進行させ合金の酸化を防ぐため、H₂、N₂、Ar、He、Ne等の非酸化性雰囲気下とする。

特に、酸化処理により格子上に存在する酸素を脱離させる観点から、メタン、エタン、H₂等の還元性雰囲気とすることが好ましい。さらに、粒径維持の観点から、還元性雰囲気下の磁場中でアニール処理を行うことが好ましい。なお、H₂雰囲気とする場合は防爆の観点から、不活性ガスを混合させることが好ましい。

また、アニール時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下、不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気中で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。このとき、必要に応じて変態温度以下の前記アニール処理後に、合金粒子からなる層上にSi系の樹脂等を塗布し、変態温度以上でアニール処理を行うことが最も好ましい態様である。

40

【0082】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、硬磁性を有する磁性粒子が得られる。

【0083】

既述の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子は、その保磁力が95.5 ~ 398 kA / m (1200 ~ 50000 e)であることが好ましく、磁気記録媒体に適用した場合、記録ヘッドが対応できることを考慮して95.5 ~ 278.6 kA / m (1200 ~ 35000 e)であることがより好ましい。

また、当該磁性粒子の粒径は1 ~ 100 nmであることが好ましく、3 ~ 20 nmであることがより好ましく、3 ~ 10 nmであることがさらに好ましい。

【0084】

50

第2の磁性粒子の製造方法は、支持体上にCuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を含有する層を形成し、酸化処理を施した後、非酸化性雰囲気でアニール処理を施すものである。

【0085】

当該製造方法は、既述の第1の磁性粒子の製造方法と共通する点を含むが、第2の磁性粒子の製造方法は、支持体上に直接上記合金粒子を析出させて、酸化処理およびアニール処理を施して作製する点において異なる。

【0086】

上記析出方法としては、所望の合金粒子を支持体上に析出させて合金粒子を含有する層を形成することができる方法であれば特に限定されないが、スパッタ製膜法を用いて作製することが好ましい。10

スパッタ製膜法には「RFマグネットロンスパッタ法（以下、「RFスパッタ法」ということがある）」、「DCマグネットロンスパッタ法」があり、いずれの方法を用いてもかまわないが、「RFスパッタ法」がCuAu型あるいはCu₃Au型規則合金を形成し得る合金粒子を効率よく形成できる観点から好ましい。

【0087】

結晶粒界にSi、Cr等を偏析させることができ、磁化の単位を小さくし、ノイズを下げる観点からも好ましい。

スパッタで製膜されたCuAu型、Cu₃Au型規則合金は、常磁性体あるいは軟磁性体であり、アニール処理で硬磁性体となる。この際、一旦酸化した後、非酸化性雰囲気、好ましくは還元性雰囲気下にてアニール処理することが変態温度を下げる観点で有効である。20

製膜した後の酸化処理は、第1の製造方法で空気に暴露させる方法を適用することが好ましい。

【0088】

酸化処理を施した後、第1の製造方法と同様の条件を適用して合金粒子をアニール処理し、硬磁性を有する磁性粒子とすることが好ましい。

【0089】

本発明の磁気記録媒体は、その磁性層に磁性粒子（磁性体）を含有し、当該磁性粒子が既述の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子であることを特徴とする。30

当該磁気記録媒体としては、ビデオテープ、コンピューター・テープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。

【0090】

既述のように支持体上に合金粒子（合金粒子含有液）を塗布し、アニール処理を施して磁性粒子とした場合は、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とすることができます。

また、支持体上で合金粒子をアニール処理せず、粒子の状態でアニール処理を行って磁性粒子を作製した場合は、当該磁性粒子をオープンニーダー、3本ロールミル等で混練した後、サンドグラインダー等で微分散して塗布液を調製し、公知の方法で支持体上にこれを塗布し磁性層を形成すればよい。

【0091】

さらに、「第2の磁性粒子の製造方法」で説明したように、スパッタ製膜法等により、支持体上にCuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金相を形成し得る合金を含有する層を形成し、酸化処理を施した後、非酸化性雰囲気でアニール処理を施して、磁性層を製膜し、磁気記録媒体を作製してもよい。40

この場合、酸化処理は、既述の室温（0～40）で空気中に暴露する処理を適用することができる。また、アニール処理は、「第1の磁性粒子の製造方法」で説明したような処理を適用することが好ましい。

【0092】

形成される磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、4nm～1μmであることが好ましく、4nm～100nmであることがより好ましい。50

【0093】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していてもよい。例えば、ディスクの場合、磁性層の反対側の面にさらに磁性層や非磁性層を設けることが好ましい。テープの場合、磁性層の反対側の不溶性支持体面上にバック層を設けることが好ましい。

【0094】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

【0095】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

【0096】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるが、ビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これら的方法を適用することが好ましい。

中でもプラズマインジェクションCVD（PI-CVD）法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

【0097】

このカーボン保護膜は、ビックース硬度で 1000 kg/mm^2 以上であることが好ましく、 2000 kg/mm^2 以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、 $1520 \sim 1560\text{ cm}^{-1}$ にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

【0098】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

【0099】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、 $2.5 \sim 20\text{ nm}$ とすることが好ましく、 $5 \sim 10\text{ nm}$ とすることがより好ましい。

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッティングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝して表面改質する事が好ましい。

【0100】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下

10

20

30

40

50

地層や中間層を有していてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

【0101】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

10

【0102】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ- n -プロピレンオキシド重合体($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n$ またはこれらの共重合体等である。

【0103】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

20

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低いことがある。また、5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBELIN、デュポン社製のKRYPTOXなどの商品名で市販されている。

【0104】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

30

【0105】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンドル法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

【0106】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

40

【0107】

既述のように、磁気記録媒体が磁気テープ等の場合は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面にバックコート層(バッキング層)が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを公知の有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられる層である。

粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。

また、合金粒子含有液の塗布面およびバックコート層が形成される面には、公知の接着

50

剤層が設けられていてもよい。

【0108】

以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 mm において、好ましくは $0.1\sim 5\text{ nm}$ 、より好ましくは $1\sim 4\text{ nm}$ の範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

【0109】

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、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。10

【実施例】

【0110】

以下、実施例をもとに本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

【実施例1】

(FePt合金粒子の作製)

高純度 N_2 ガス中で下記の操作を行った。

NaBH_4 （和光純薬製） 0.76 g を水（脱酸素： $0.1\text{ mg}/\text{リットル}$ 以下） 16 ml に溶解した還元剤水溶液に、エーロゾルOT（和光純薬製） 10.8 g とデカン（和光純薬製） 80 ml とオレイルアミン（東京化成製） 2 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液（I）を調製した。20

【0112】

三シユウ酸三アンモニウム鉄（ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ）（和光純薬製） 0.46 g と塩化白金酸カリウム（ K_2PtCl_4 ）（和光純薬製） 0.38 g とを水（脱酸素） 12 ml に溶解した金属塩水溶液に、エーロゾルOT 5.4 g とデカン 40 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液（II）を調製した。

【0113】

逆ミセル溶液（I）を 22 ml でオムニミキサー（ヤマト科学製）で高速攪拌しながら、逆ミセル溶液（II）を瞬時に添加した。10分後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、 50°C に昇温して 60 分間 熟成した。30

オレイン酸（和光純薬製） 2 ml を添加して、室温まで冷却した。冷却後大気中に取出した。逆ミセルを破壊するために、水 100 ml とメタノール 100 ml との混合溶液を添加して水相と油相とに分離した。油相側に合金粒子が分散した状態が得られた。油相側を水 600 ml とメタノール 200 ml との混合溶液で 5 回洗浄した。

【0114】

その後、メタノールを 1100 ml 添加して合金粒子にフロキュレーションを起こさせて沈降させた。上澄み液を除去して、ヘプタン（和光純薬製） 20 ml を添加して再分散した。40

さらに、メタノール 100 ml 添加による沈降とヘプタン 20 ml 分散との沈降分散を 2 回繰り返して、最後にヘプタン 5 ml を添加して、水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）が 2 のFePt合金粒子を含有する合金粒子含有液を調製した。

【0115】

得られた合金粒子について、収率、組成、体積平均粒径および分布（変動係数）の測定を行ったところ、下記のような結果が得られた。

なお、組成および収率は、ICP分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で測定により求めた。

体積平均粒径および分布は、TEM（透過型電子顕微鏡：日立製作所製 300 kV ）により撮影した粒子を計測して統計処理して求めた。50

測定用合金粒子は、調製した合金粒子含有液から合金粒子を捕集し、十分乾燥させ、電気炉で加熱した後のものを使用した。

【0116】

組成：P t 4 4 . 5 a t % の F e P t 合金、収率：8 5 %、
平均粒径：4 . 2 n m、変動係数：5 %

【0117】

(酸化処理)

合金粒子が4質量%となるように真空脱気を行って、調製した合金粒子含有液を濃縮した。濃縮後、雰囲気を常圧にし合金粒子を酸化するため、酸素ガスを合金粒子含有液中に供給した。酸化処理時に揮発した溶媒は、ヘプタンを加えることで補った。酸化処理後の溶液に、合金粒子含有液1m l当たりオレイルアミン0 . 0 4 m lを添加した。10

【0118】

(非磁性層の形成)

ハードディスク用のガラス製支持体（東洋鋼鉄製、65 / 20 - 0 . 635 t ガラス・ボリッショ・サブスト）を無水メタノールで洗浄した後、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシランの0 . 0 1 質量%液をクリーンブース内でスピンドルコータを用い塗布した。塗布厚は約5n mであった。その後、150で25分間加熱し非磁性層を形成した。この工程を5回繰り返した。非磁性層の厚みは約25n mであった。

【0119】

(磁性層の形成)

非磁性層上に合金粒子含有液を500r p mで回転するスピンドルコータで塗布し、表1に記載の回転数で乾燥した。この後、空气中で200で乾燥するとともに、酸化処理を行った。酸化処理後、昇温速度を200 / minとし、H₂とArとの混合ガス(H₂ : Ar = 5 : 95)雰囲気下の電気炉(450)中で30分間加熱し、50 / minで室温まで降温してアニール処理を施し、強磁性規則合金からなる磁性体(磁性粒子)を金属酸化物マトリックス中に含有する磁性層(層厚：25n m)と形成した。なお、磁気異方性定数Kuは10J / cm³であった。20

【0120】

(保護層の形成)

アニール処理後、400WのRFスパッタにより、カーボンからなる保護層を磁性層上に形成した。膜厚は10n mであった。30

【0121】

(バニッシュ処理)

下記のバニッシュヘッドを用い、7200r p mで回転させながら、保護層表面をバニッシュ処理した。

- バニッシュヘッド仕様(グライドシグナス社) -
- スライダー：24 pads、荷重：5g
- サスペンション：type 2030
- Z-height：29 mil (0 . 7366 mm)

【0122】

(潤滑剤層の形成)

表面をフロナートFC72(住友スリーエム社製)で洗浄後乾燥した。フォンプリンZゾル(アウジモント社製)を溶媒(フロナートFC72)で1質量%とした溶液を調製し、ディップコータで10mm / minで当該溶液から引き上げながら塗布し、保護層上に潤滑剤層を形成し、磁気記録媒体を作製した。40

【0123】

[実施例2]

実施例1の磁性層の形成において、スピンドルコータの回転数を表1に記載の回転数としたこと、及び支持体を裏面にシリコンレジン(東レ(株)、R910)を塗布した構成の支持体1としたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の磁気記録媒体を作製した。50

【0124】

[比較例1]

実施例1の磁性層の形成において、スピンドルの回転数を表1に記載の回転数としたこと以外は実施例1と同様にして比較例1の磁気記録媒体を作製した。

【0125】

(評価)

実施例1～2および比較例1で得られた磁気記録媒体について、磁気特性(保磁力)の測定を、東英工業製の高感度磁化ベクトル測定機と同社製DATA処理装置を使用し、印加磁場790kA/m(10kOe)の条件で行った。保磁力Hcは238.9kA/m(3000Oe)であった。

非磁性層表面の接触角は、接触角計(協和界面科学(株)製、CA-D型)を用い、オクタン滴下後、30秒後の角度を求めた。

磁性層の厚みの変動率の測定は既述の手法で行った。

【0126】

また、それぞれの磁気記録媒体について、電磁変換特性の評価を行った。電磁変換特性は、協同電子社製スピンドルLS90、リングヘッドを用い、媒体半径25mmの位置で記録再生を行った。書き込み電流は10mAとし、磁気記録媒体の回転数は7200rpmとした。なお、電磁変換特性は10MHzの記録信号で記録したときのノイズの相対値で評価した。すなわち、実施例1を100とし、その他の磁気記録媒体を相対評価した。結果を表1に示す。

【0127】

【表1】

	スピンドル回転数 (rpm)	支持体	接触角(°)	層厚の変動率(%)	ノイズ
実施例1	7000	ガラス	5	25	1
実施例2	3500	支持体1	2	15	0.8
比較例1	3500	ガラス	5	40	1.5

10

20

30

【0128】

表1より、磁性層の層厚の変動率が30%以下の実施例1及び2の磁気記録媒体は、同変動率が40%の比較例1の磁気記録媒体よりも低ノイズであったことが分かる。特に、非磁性層のオクタンに対する接触角が3°以下の実施例2では磁性層の層厚の変動率が実施例1よりも小さく特に低ノイズであった。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

G 1 1 B 5/84

F I

G 1 1 B 5/84

テーマコード(参考)

Z

(72)発明者 脇 幸吉

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 5D006 BA01 BA08 BA19 BB01 BB07 CB07 EA01 FA09

5D112 AA02 AA05 AA22 AA24 BA01 BB01 BB06 BB11 CC01 CC05

FA04