

(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2005-293703

(P2005-293703A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.⁷

G 1 1 B 5/708

G 1 1 B 5/706

F I

G 1 1 B 5/708

G 1 1 B 5/706

テーマコード (参考)

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-106432 (P2004-106432)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004. 3. 31)	(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 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供する。

【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に有する磁気記録媒体において、前記磁性層が研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体である。

【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、

前記磁性層が研磨剤を含有す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】

前記研磨剤がダイヤモンドからな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

【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に関する。

【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。 20

しかし、粒子サイズを小さくすると超常磁性となり、磁気記録媒体には敵さなくなる。そこで、粒子のサイズを小さくしても強磁性を示す磁気異方性定数が高い素材が有望視されている。その中で、 CuAu 型あるいは Cu_3Au 型強磁性規則合金が近年注目されている（例えば、特許文献 1～5 参照）。

【0003】

一方、磁気記録媒体は、ヘッドを相対的に走行させて記録再生することから、走行耐久性が必要とされる。しかし、公表された CuAu 型又は Cu_3Au 型の強磁性規則合金の高 K_u 磁性体からなる磁気記録媒体の磁性層は磁性体（磁性粒子）のみからなるものであり、走行耐久性を改善し得るその他の非磁性粒子を含むものではなかった。そのため、走行耐久性が不十分であり改善の余地が残されていた。 30

【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 6262129 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6302940 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】 40

【0004】

本発明は以上の従来の問題点に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明の目的は、走行耐久性に優れた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】

【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、前記磁性層が研磨剤を含有する 50

ことを特徴とする磁気記録媒体である。

【0006】

<2> 前記磁性体がCuAu型強磁性規則合金又はCu₃Au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> 前記研磨剤がダイヤモンドからな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。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の磁気記録媒体は、磁気異方性定数Kuが 1 J/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、前記磁性層が研磨剤を含有することを特徴としている。

以下、本発明の磁気記録媒体について詳述する。

【0010】

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Kuが少なくとも 1 J/cm^3 ($1 \times 10^7\text{ erg/cm}^3$)以上であることが必須であり、好ましくは $2 \sim 30\text{ J/cm}^3$ ($2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^8\text{ erg/cm}^3$)である。

20

このような磁性体としては希土類遷移元素 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 YCO_5 、 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)、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 (Ni_3Fe 、 FePd_3 、 FePt_3 、 CoPt_3 、 Fe_3Pd 、 Fe_3Pt 、 Co_3Pt)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錆びにくく好ましい。

【0011】

CuAu型強磁性規則合金、Cu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を化学合成した場合、粒子形成直後は不規則相である立方晶構造をとる。CuAu型強磁性規則合金又はCu₃Au型強磁性規則合金を磁性層に含む磁気記録媒体を得るには、合成した粒子を含む溶液を支持体上に塗布後、アニール処理を施すことにCuAu型強磁性規則合金又はCu₃Au型強磁性規則合金を得ることにより、磁気記録媒体を作製する方法(第1の方法)と、溶液中でアニール処理を施すことによりCuAu型強磁性規則合金又はCu₃Au型強磁性規則合金を得た後塗布することにより磁気記録媒体を作製する方法(第2の方法)とがある。以下、本発明の磁気記録媒体について説明する前に、磁性粒子の作製方法について説明する。なお、第1の方法と第2の方法は、それぞれ、合金粒子を相変態させてCuAu型強磁性規則合金又はCu₃Au型強磁性規則合金たる磁性粒子とする工程(アニール処理工程)が異なるため、それぞれの磁性粒子の作製方法について別々に説明する。

30

40

【0012】

<<磁性粒子の作製方法>>

[第1の方法]

第1の方法における磁性粒子の作製方法は、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。

以下、上記各工程を説明しながら、第1の方法における磁性粒子の作製方法および磁性粒子について説明する。

50

【 0 0 1 3 】

< 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好ましく、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。

【 0 0 1 4 】

(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。 10

以下、各工程について説明する。

【 0 0 1 5 】

(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。

【 0 0 1 6 】

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ブロマイド)、エーテル型 (例えば、ペンタエチレングリコールドデシルエーテル) などが挙げられる。 20

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

【 0 0 1 7 】

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。 30

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。

【 0 0 1 8 】

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 ; $HCHO$; $S_2O_6^{2-}$; $H_2PO_2^-$; 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。

【 0 0 1 9 】

ここで、逆ミセル溶液 (I) 溶液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 ~ 10 とすることがより好ましい。 40

【 0 0 2 0 】

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、異なってもよい 50

。

【0021】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得るように、適宜選択することが好ましい。

ここで、当該CuAu型強磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt、CoAuなどが挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtであることが好ましい。

Cu₃Au型強磁性規則合金としては、Ni₃Fe、FePd₃、Fe₃Pt、FePt₃、CoPt₃、Ni₃Pt、CrPt₃、Ni₃Mnが挙げられ、なかでもFePd₃、FePt₃、CoPt₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Ptが好ましい。

10

【0022】

金属塩の具体例としては、H₂PtCl₆、K₂PtCl₄、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、Na₂PdCl₄、Pd(OOCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂、HAuCl₄、Fe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃、Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃、NiSO₄、CoCl₂、Co(OOCOCH₃)₂などが挙げられる。

【0023】

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。

【0024】

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型もしくはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が作製される。

20

【0025】

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。

【0026】

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)を添加していった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。

30

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。

40

【0027】

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。

【0028】

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

50

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。

【0029】

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。

【0030】

かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無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られない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

【0031】

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、 $R-NH_2$ 、 NH_2-R-NH_2 、 $NH_2-R(NH_2)-NH_2$ 、 $R-COOH$ 、 $COOH-R-COOH$ 、 $COOH-R(COOH)-COOH$ 、 $R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R(SO_3H)-SO_3H$ 、 $R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R(SO_2H)-SO_2H$ 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。

【0032】

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。

【0033】

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、極小サイズで単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。

【0034】

（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。

【0035】

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。

【0036】

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、熟成の際の温度の攪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ができる。

10

【0037】

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。

20

【0038】

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り、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。

【0039】

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、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く硬磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。

30

【0040】

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、磁気記録に不適當となることがある。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。

【0041】

（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。

40

【0042】

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。

50

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。

【0043】

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、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Pd(OCHCOCH_3)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $Pd(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 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、 $0.1 \sim 1000 \mu mol/ml$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu mol/ml$ がより好ましい。

10

【0044】

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、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(OCHCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 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、 $0.1 \sim 1000 \mu mol/ml$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu mol/ml$ がより好ましい。

【0045】

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。

【0046】

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事が好ましい。

20

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、 H_2 、 $HCHO$ 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 $S_2O_6^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 BH_4^- 、 $N_2H_5^+$ 、 $H_2PO_3^-$ が好ましく用いることができる。

30

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

【0047】

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 $0.1 \sim 10$ 倍であることが好ましく、 $0.1 \sim 5$ 倍がより好ましい。

40

【0048】

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、直鎖または分岐ヒ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($-SO_2OH$)、ホスフィネート($-POOH$)、ホスホネート($-OPO(OH)_2$)、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。

【0049】

前記有機安定剤としては、スルホン酸($R-SO_2OH$)、スルフィン酸($R-SOO$

50

H)、ホスフィン酸 (R_2POOH)、ホスホン酸 ($R-OPO(OH)_2$)、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。

【0050】

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。

【0051】

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。

10

【0052】

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。

20

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

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。

30

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。

【0056】

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氣的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

40

【0057】

<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。

50

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ったと考えられる。

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。

10

【0058】

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。

【0059】

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。

20

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。

【0060】

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) で空气中に暴露して行ってもよい。支持体上で塗布した状態で行うことで、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。

30

【0061】

< 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ことが必要である。

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もある。また、既述の酸化処理やアニール処理の雰囲気を選択的に適宜変えることで、上記変態温度を下げるができる。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。

40

【0062】

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。

【0063】

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 50

50

m/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、本発明の磁性粒子の製造方法において、好ましい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。

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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール；等を用いる事ができる。

【0067】

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（0.01～0.1mg/ml）とすることが好ましい。

【0068】

支持体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、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレコート、スピコート等が利用できる。

【0069】

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、 H_2 、 N_2 、Ar、He、Ne等の非酸化性雰囲気下とすることが好ましい。

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、 H_2 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、 H_2 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。

【0070】

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、強磁性を有する磁性粒子が得られる。

【0071】

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95.5～955kA/m（1200～12000Oe）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95.5～398kA/m（1200～

10

20

30

40

50

50000e)であることがより好ましい。

また、当該磁性粒子の粒径は1~100nmであることが好ましく、3~20nm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。

【0072】

一方、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、非酸化性雰囲気アニール処理を施してもよい。

当該製造方法は、既述の磁性粒子の製造方法と共通する点を含むが、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。

【0073】

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。

スパッタ製膜法には「RFマグネトロンスパッタ法(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。

【0074】

結晶粒界にSi、Cr等を偏析させることが、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、本発明の一旦酸化した後、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。

製膜した後の酸化処理は、既述の空気に暴露させる方法を適用することが好ましい。

【0075】

酸化処理を施した後、既述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。

【0076】

[第2の方法]

次に、第2の方法における磁性粒子の作製について以下に説明する。第2の方法における磁性粒子は、強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を液相等により作製し(合金粒子作製工程)、合金粒子作製後(酸化処理が施される場合は、酸化処理工程後)に溶媒中でアニール処理を施して(アニール処理工程)製造される。前記合金粒子作製工程及び必要に応じて設ける酸化処理工程は、既述の第1の方法と同様であるので説明を省略し、アニール処理工程について説明する。

【0077】

<アニール処理工程>

合金粒子作製工程を経た後、および、酸化処理工程を経た後の合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では強磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理(アニール処理)を施す必要がある。第2の方法において、アニール処理は溶媒(有機溶媒)中で行う。これにより分散した状態を維持した磁性粒子を得ることができるからである。また、溶媒中でアニール処理を行うことができれば、再分散を必要とせずに、アニール処理後の溶液の状態で塗布を行うことができる。アニール処理の温度は、150以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、300以上であることがさらに好ましく、350以上であること特に好ましい。アニール処理は、リフックスにより行うことが好ましい。アニール処理の時間は、30分~6時間とすることが好ましく、1~4時間とすることがより好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

使用する有機溶媒としては、非酸化性のものが好ましく、還元性の溶媒が特に好ましい。具体的には、エタノールアミン、オクチルアミンが好ましく、トリエタノールアミン、トリオクチルアミンがより好ましい。また、ポリオールも好ましく用いられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコールなどのグリコールが挙げられる。

有機溶媒は、合金粒子 1 mg あたり、100 ~ 1000 ml とすることが好ましく、200 ~ 500 ml でリフラックス処理することがより好ましい。

【0079】

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、強磁性を有する磁性粒子が有機溶媒中に分散した状態で得られる。

また、以上のような磁性粒子は、それぞれの磁性粒子の表面に有機物が接触してなる、すなわち、磁性粒子の表面に有機物が存在するため、磁性粒子同士が直接接触することがない。従って、支持体上に塗布した状態でアニール処理を施して作製された磁性粒子よりも、凝集する可能性が低くなるため、磁気記録媒体の磁性層などに使用しても高分散な状態を維持することができる。

【0080】

ここで、「有機物」とは、C、Hの2元素；C、H、Oの3元素、またはC、H、Nの3元素；C、H、O、Nの4元素；を基準としてなる有機化合物をいい、支持体上に塗布してアニール処理後に生成される無機物たる炭化物とは異なる。支持体上等に塗布してアニール処理を施し、磁性粒子を掻き落としこれを採取する方法は、工程が煩雑となり、再分散が困難となる問題がある。しかし、上記方法によって得られた磁性粒子は、すでに分散した状態が保たれているため、既述のような問題が生じることはない。また、溶媒中でアニール処理を施すので、気相中でアニール処理を施して磁性粒子を作製するよりも、均一に強磁性化された磁性粒子が得られる。

上記「有機物」に接触していることの確認は、TEMとEDAXとを使用する等の方法で行うことができる。また、例えば、ウレタン樹脂、塩化ビニルなどのバインダー類が付着ないし吸着している状態となっている。

【0081】

<< 磁気記録媒体 >>

既述のように、本発明の磁気記録媒体は、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む磁性層を支持体の少なくとも一方の面側に有し、前記磁性層が研磨剤を含む磁気記録媒体であり、具体的には、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；等に適用することができる。

【0082】

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（第1の方法）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る。

また、支持体上で合金粒子をアニール処理せず、粒子の状態アニール処理を行って磁性粒子を作製した場合（第2の方法）は、最も好ましくは分散状態の磁性粒子に対し、分散状態を維持し、バインダー、潤滑剤等を添加することが好ましい。必要に応じて、当該磁性粒子をオープンミル、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。

【0083】

さらに、既述のように、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む層を形成し、酸化処理を施した後、非酸化性雰囲気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。

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

10

20

30

40

50

ことができる。また、アニール処理は、「磁性粒子の製造方法（第1の方法）」で説明したような処理を適用することが好ましい。

【0084】

<研磨剤>

既述のように、本発明の磁気記録媒体は磁性層に研磨剤を含有するが、該研磨剤として好適に用いられるものを以下に示す。研磨剤としては、 α -化率90%以上の γ -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化ケイ素、炭化ケイ素チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化ケイ素、窒化ホウ素、等主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果に変わりはない。

10

【0085】

これら研磨剤の粒子サイズは、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。研磨剤の表面は疎水性で、親油性であることが好ましい。ナノ磁性体は、水、アルコールなど極性溶媒存在下で、荷電の影響を受け凝集しやすくなるからである。

【0086】

特に、電磁変換特性を高めるには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また、耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒度分布を広くして同様の効果を持たせることも可能である。研磨剤のタップ密度は、 $0.3 \sim 2 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、含水率は $0.1 \sim 5\%$ であることが好ましく、pHは $2 \sim 11$ であることが好ましく、S BETは、 $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。研磨剤の形状は針状、サイコロ状のいずれでもよいが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

20

【0087】

また、研磨剤として、日本ナノテック（株）製超微粒子酸化チタン、酸化鉄、ナノ炭素研究所及びトーメイダイヤ製のダイヤモンド粒子も好ましく用いられる。

【0088】

ダイヤモンドを研磨剤とした場合、少量で耐久性が確保できること、磁性体凝集、他の磁性層欠陥への悪影響が極端に少なくなり本発明に好ましく用いられる。結果的にノイズを各段に軽減でき、更に出力も若干増加し、従来にない優れたSN比と耐久性を両立する磁気記録媒体を得ることができる。

30

【0089】

本発明に好ましく使用するダイヤモンドは、平均粒径が好ましくは $0.005 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で、より好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満では、添加量に対する耐久性向上の効果が低くなる。 $1.0 \mu\text{m}$ より大きいと、耐久性は優れるものの、ノイズが高くなる。本発明においては、各ダイヤモンドの最大径をもって粒径とし、平均粒径とは電子顕微鏡から無作為に抽出される500個の粒子における測定値の平均値を指す。

40

【0090】

また、ダイヤモンドの粒度分布としては、粒径が平均粒径の200%以上の粒子個数がダイヤモンド全個数中の5%以下であり、粒径が平均粒径の50%以下の粒子個数がダイヤモンド全個数中の20%以下であることが好ましい。本発明に使用されるダイヤモンドの粒径の最大値は、通常、 $3.00 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2.00 \mu\text{m}$ 程度であり、その最小径は通常、 $0.005 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 程度である。

【0091】

粒度分布の測定は、上記の粒子数の測定の際に平均粒径を基準にその個数を計数して求める。ダイヤモンドは、その粒度分布も耐久性とノイズに影響する。粒度分布が上記範囲より広いと前述の平均粒径に相当する効果がずれる。即ち、粒径が大きすぎるものが多い

50

とノイズを増大させたり、ヘッドを傷つけたりする。また、微小なものが多いと研磨効果が不十分となる。上記範囲とすることがコスト的にも有利である。ダイヤモンド粒子は、高硬度であり、且つ粒度分布がシャープで微粒子のダイヤモンド粒子を使用すると従来の研磨剤よりも含有量が少なく同じ程度の研磨効果を期待できるので、ノイズの観点から有利である。

【0092】

更に、本発明では、ダイヤモンドに、従来使用されている研磨剤、例えば、アルミナ、SiC等の研磨剤を併用することもできるが、ダイヤモンドに対して500質量%以下とすることが好ましい。耐久性とSN比への効果は、少量のダイヤモンドのみの方が良好であるが、コストやその他の理由でアルミナ、SiC等のダイヤモンド以外の研磨剤を加えてもよい。この場合も、ダイヤモンドを含むために、アルミナ単独で耐久性に必要な添加量よりもかなり減量することができ、耐久性の確保及びノイズの低減の観点からも好ましい。

10

【0093】

磁性層に研磨剤を含有させるには、既述の磁性粒子の作製方法において、第1の方法においては、合金粒子含有液に添加すればよく、第2の方法においては、合金粒子含有液及び作製した磁性粒子を含む塗布液のいずれに添加してもよい。

また、磁性層上に保護層を形成し、保護層上に研磨剤を添加してもよい。

【0094】

磁性層中の研磨剤の含有量としては、効果との兼ね合いから、磁性体に対して、0.01~5質量%であることが好ましく、0.03~3質量%であることがより好ましい。

20

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

30

【0098】

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。

【0099】

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。

40

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、これらの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）。

50

【0100】

このカーボン保護膜は、ビッカース硬度で 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てく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。

10

【0101】

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。

【0102】

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チングしたり、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。

20

【0103】

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。

【0104】

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。

30

【0105】

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。

40

【0106】

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よく好適である。

さらに、この分子量は、 $500 \sim 5000$ 、好ましくは $1000 \sim 3000$ 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FOMBLIN、デュボン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

50

【0107】

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。

【0108】

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、スピンコート法、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。

【0109】

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。

【0110】

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（バックイング層）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、公知の接着剤層が設けられていてもよい。

【0111】

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0.25mmにおいて、好ましくは0.1~5nm、より好ましくは1~4nm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、パーニッシュ処理を施してもよい。

【0112】

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。

【実施例】

【0113】

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。なお、以下において、「部」は「質量部」を示す。

【0114】

[実施例1~3、比較例1]

磁性体（磁性粒子）の作製

（FePtCu合金粒子の作製）

高純度N₂ガス中で下記の操作を行った。

NaBH₄（和光純薬製）0.57gをH₂O（脱酸素処理済み）12mlに溶解した還元剤水溶液に、エーロゾルOT（和光純薬製）5.4gとオレイルアミン（東京化成製）2mlとをデカン（和光純薬製）40mlに溶解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。

【0115】

三シュウ酸三アンモニウム鉄（Fe（NH₄）₃（C₂O₄）₃）（和光純薬製）0.35

10

20

30

40

50

gと塩化白金酸カリウム (K_2PtCl_4) (和光純薬製) 0.35 gとを H_2O (脱酸素処理済み) 24 mlに溶解した金属塩水溶液に、エーロゾルOT 10.8 gをデカン 80 mlに溶解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。

【0116】

アスコルビン酸 (和光純薬製) 0.88 gを H_2O (脱酸素処理済み) 12 mlに溶解した還元剤水溶液に、エーロゾルOT (和光純薬製) 5.4 gをデカン (和光純薬製) 40 mlに溶解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。

【0117】

塩化銅 ($CuCl_2 \cdot 6H_2O$) (和光純薬製) 0.07 gを H_2O (脱酸素処理済み) 2 mlに溶解した金属塩水溶液に、エーロゾルOT 2.7 gをデカン 20 mlに溶解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。 10

【0118】

逆ミセル溶液 (II) を22 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 (I) を瞬時に添加した。3分後、さらに、逆ミセル溶液 (II') を約2.4 ml / 分の速度で約10分かけて添加した。添加終了5分後に、マグネチックスターラー攪拌に変更して、40 に昇温した後、逆ミセル溶液 (I') を添加して、120分間熟成した。室温に冷却後、オレイン酸 (和光純薬製) 2 mlを添加、混合して、大気中に取り出した。逆ミセルを破壊するために、 H_2O 200 mlとメタノール 200 mlとの混合液を添加して水相と油相とに分離した。油相側に金属ナノ粒子が分散した状態が得られた。油相側を (H_2O 600 ml + メタノール 200 ml) で5回洗浄した。その後、メタノールを1300 ml添加して金属ナノ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。さらに、メタノール 100 ml添加による沈降とヘプタン 20 ml分散を2回繰り返して、最後にオクタン (和光純薬製) 5 mlを添加して、FeCuPt合金粒子含有液を得た (合金粒子作製工程)。 20

【0119】

(酸化処理工程)

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。なお、酸素ガスの供給温度および時間は、25 および1分間とした。 30

【0120】

(アニール処理工程)

合金粒子 0.4 mgを含む酸化処理を施した合金粒子含有液 (10 ml) を、トリエタノールアミン (100 ml) 中で360 で90分間リフラックス処理を行い、磁性粒子を作製した。この後、5000 rpmで遠心分離処理を行い、磁性体 (磁性粒子) を分離した。なお、磁性体の磁気異方性定数Kuは $10 J/cm^3$ であった。

【0121】

上層用磁性液の調製

以下に示す処方の上層用磁性液を調製した。まず、前記磁性体をトルエンで分散した後、下記成分を順次添加し、サンドミルを用いて分散し、さらにポリイソシアネートを4部加え $1 \mu m$ の平均孔径を有するフィルターを用いてろ過して上層用磁性液を調製した。なお、各実施例における研磨剤及びその添加量は、表1に示す (比較例1は研磨剤を添加しなかった)。 40

【0122】

(上層用磁性液の処方)

磁性体	100部
化合物	7.5部
塩化ビニル / 酢酸ビニル / グリシジルメタクリレート / 2 - ヒドロキシ	
プロピルアリルエーテル = 86 / 5 / 5 / 4の共重合体にヒドロキシ	
エチルスルフォネートナトリウム塩を付加した化合物	

($\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 、エポキシ = 10^{-3} eq/g 、
重量平均分子量 (Mw) = 30,000)

ポリウレタン樹脂 5部

($\text{SO}_3\text{Na} = 7 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 、末端OH基含有、Mw = 40,000、
Tg = 90 のポリエステルポリウレタン)

シクロヘキサン 60部

研磨剤 表1参照

カーボンブラック (粒子サイズ: 40 nm) 2部

メチルエチルケトン 51部

トルエン 1200部 10

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製、コロネート3041) 5部 (固形分)

ブチルステアレート 5部

イソヘキサデシルステアレート 5部

ステアリン酸 1部

オレイン酸 1部

【0123】

下層用非磁性液の調製

以下に示す処方の下層用非磁性液を調製した。各成分をニーダーで混練したのち、サンドミルを用いて分散した後、ポリイソシアネートを13部加え、1 μm の平均孔径を有するフィルターを用いてろ過して下層用非磁性液を調製した。

20

【0124】

(下層用非磁性液の処方)

酸化チタン 85部

(平均粒径0.035 μm 、結晶型ルチル、 TiO_2 含有量90%以上、
表面処理層: アルミナ、S BET: 35~42 m^2/g 、真比重: 4.1、
pH: 6.5~8.0)

化合物 11部

塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート = 86/9/5の

共重合体にヒドロキシエチルスルフォネートナトリウム塩を付加した化合物

($\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 、エポキシ = 10^{-3} eq/g 、
重量平均分子量 (Mw) = 30,000)

30

スルホン酸含有ポリウレタン樹脂 (東洋紡社製UR8700) 10部 (固形分)

シクロヘキサノン 4260部

メチルエチルケトン 56部

ブチルステアレート 5部

イソヘキサデシルステアレート 5部

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製、コロネート3041) 5部 (固形分)

ステアリン酸 1部

オレイン酸 1部

【0125】

40

得られた下層用非磁性液を1.5 μm に、さらにその上の上層用磁性液を、乾燥後の厚さが0.2 μm になるように、厚さ62 μm のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に同時重層塗布した。両層あ未乾燥の状態では周波数50Hz、250ガウス、また周波数50Hz、120ガウスの2つの磁場強度の交流磁場発生装置の中で通過させランダム配向処理を行い、さらに乾燥後、金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理 (速度100 m/min 、線圧300 kg/cm 、温度90)で行った。3.7インチのディスクに打ち抜き、表面研磨処理を施した後、ライナーが内側に設置された、米Iomega社製Zip-Diskカートリッジに装填し、所定の機構部品を付加してZipディスクサンプル (磁気記録媒体)を得た。

50

【0126】

得られた各サンプルに対して、以下の耐久性試験を行った。それぞれの試験結果を表1に示す。

[耐久性試験]

(耐久時間)

Z i pディスクドライブ(米I o m e g a社製、Z I P 1 0 0、回転数2 9 6 8 r p m)を用いて半径3 8 m m位置にヘッドを固定し記録密度3 4 k f c iで記録した後、記録した信号を再生し1 0 0 %とした。その後、以下のサーモサイクルフローを1サイクルとするサーモサイクル環境で1 6 8時間走行させた。走行2 4時間おきに出力をモニターし初期の7 0 %以下となったときN Gとして、その時間(「耐久時間」と呼ぶ。)を表した

10

(サーモサイクルフロー)

2 5 % R H 1時間 (昇温2時間) 6 0 % R H 7時間 (降温2時間) 2 5 % R H 1時間 (降温2時間) 5 % R H 7時間 (昇温2時間) 以上のフローを繰り返す

【0127】

(ヘッドの汚れ)

サンプル走行後、Z i pディスクドライブからヘッドを取り外し、ヘッドの汚れを以下の評価基準に従い評価した。

[評価基準]

あり：顕微鏡によりヘッドに付着物が観察されたもの。

僅かにあり：顕微鏡によりヘッドに付着物が僅かに観察されたもの。

なし：顕微鏡によりヘッドに付着物が全く観察されなかったもの。

20

【0128】

【表1】

	研磨剤			耐久時間(時間)	汚れ
	材料	粒径(μm)	添加量		
実施例1	α -アルミナ	0.1	1.5部	168	なし
実施例2	α -アルミナ	0.1	0.7部	168	僅かにあり
実施例3	ダイヤモンド	0.01	0.1部	168	なし
比較例1	—	—	—	24	あり

30

【0129】

表1より、磁性層に研磨剤を有する実施例1~3の磁気記録媒体は、信号の再生出力がN Gとなる時間が長く、また、長時間走行後のヘッドの汚れがなしか僅かであり、走行耐久性に優れていることが分かる。特に、研磨剤としてダイヤモンドを用いた実施例3は、実施例1及び2と比較して、研磨剤の添加量が少なくても良好な結果が得られた。

これに対して、比較例1の磁気記録媒体は、ヘッドの汚れが発生し走行耐久性に劣っていた。

40

フロントページの続き

(72)発明者 脇 幸吉

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 5D006 BA05 BA08 BA10