

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



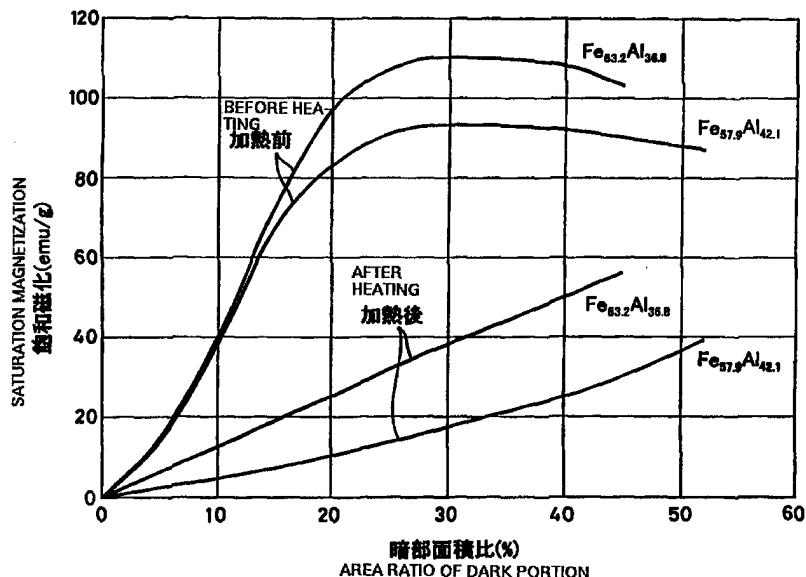
| | | |
|---|----|---|
| (51) 国際特許分類6 H01F 1/06, G11B 5/66, 11/14 | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/36429 (43) 国際公開日 1998年8月20日(20.08.98) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/00569 (22) 国際出願日 1998年2月12日(12.02.98) (30) 優先権データ 特願平9/42896 1997年2月12日(12.02.97) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP) 東京磁気印刷株式会社 (TOKYO MAGNETIC PRINTING CO., LTD.)[JP/JP] 〒110-0016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo, (JP) | | (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 長 勤(CHOU, Tsutomu)[JP/JP] 重田政雄(SHIGETA, Masao)[JP/JP] 唐津真弘(KARATSU, Masahiro)[JP/JP] 藤井真理(FUJII, Mari)[JP/JP] 石坂 力(IHIZAKA, Chikara)[JP/JP] 斎藤勝美(SAITO, Katsumi)[JP/JP] 若山勝彦(WAKAYAMA, Katsuhiiko)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP) 三村升平(MIMURA, Shohei)[JP/JP] 伊藤正宏(ITO, Masahiro)[JP/JP] 〒110-0016 東京都台東区台東一丁目5番1号 東京磁気印刷株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(IHII, Yoichi et al.) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, US, 歐州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |

(54) Title: MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND MAGNETIC RECORDING/REPRODUCING METHOD

(54) 発明の名称 磁気記録媒体および磁気記録再生方法

(57) Abstract

A magnetic recording medium capable of effectively preventing forgery of recording information by its alteration, and a method of recording and reproducing the information to and from the magnetic recording medium. The magnetic recording medium includes a recording material made of a crystalline alloy containing Fe and Al. The sum of Fe and Al is at least 90 wt.% and an atomic ratio Al/(Fe+Al) is 0.30 to 0.45. The phase of this recording material changes from a disordered phase to an ordered phase upon heating. Saturation magnetization of this recording material is at least 45 emu/g before heating and drops by at least 35 emu/g by heating. A dark portion can be observed in a light field image of this recording material by a transmission electron microscope and occupies 15 to 60 % of the recording material in an area ratio, and its maximum width is 10 to 200 nm.



(57) 要約

この発明は、記録情報の改竄による変造を効果的に防止できる磁気記録媒体と、この磁気記録媒体に対し記録および再生を行なう方法とを提供することを目的とする。この発明の磁気記録媒体は、FeおよびAlを含有する結晶質合金からなる記録材料を有する。この記録材料は、FeおよびAlの合計が90原子%以上であり、原子比Al/(Fe+Al)が0.30~0.45である。また、この記録材料は、加熱により不規則相から規則相に変化する。この記録材料の飽和磁化は、加熱前に45emu/g以上あり、加熱により35emu/g以上低下する。この記録材料は、透過型電子顕微鏡の明視野像において暗部が観察され、この暗部は、面積比で記録材料の15~60%を占め、暗部の最大幅は10~200nmである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|--------------|----------------------|---------------|
| AL アルバニア | FI フィンランド | LT リトアニア | SN セネガル |
| AM アルメニア | FR フランス | LU ルクセンブルグ | SZ スウェーデン |
| AT オーストリア | GA ガボン | LV ラトヴィア | TD チャード |
| AJ オーストラリア | GB 英国 | MC モナコ | TG トーゴー |
| AZ アゼルバイジャン | GE グルジア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GH ガーナ | MG マダガスカル | TM トルクメニスタン |
| BB バルバドス | GM ガンビア | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR トルコ |
| BE ベルギー | GN ギニア | ML マリ | TT トリニダッド・トバゴ |
| BFG ブルキナ・ファソ | GW ギニア・ビサオ | MN モンゴル | UA ウクライナ |
| BG ブルガリア | GR ギリシャ | MR モーリタニア | UG ウガンダ |
| BJ ベナン | HU ハンガリー | MW マラウイ | US 米国 |
| BR ブラジル | ID インドネシア | MX メキシコ | UZ ワズベキスタン |
| BY ベラルーシ | IE アイルランド | NE ニジエール | VN ヴィエトナム |
| CA カナダ | IL イスラエル | NL オランダ | YU ユーゴースラヴィア |
| CF 中央アフリカ | IS アイスランド | NO ノールウエー | ZW ジンバブエ |
| CG コンゴ共和国 | IT イタリア | NZ ニュー・ジーランド | |
| CH スイス | JP 日本 | PL ポーランド | |
| CI コートジボアール | KE ケニア | PT ポルトガル | |
| CM カメルーン | KG キルギス | RO ルーマニア | |
| CN 中国 | KP 北朝鮮 | RU ロシア | |
| CU キューバ | KR 韓国 | SD スーダン | |
| CY キプロス | KZ カザフスタン | SG スウェーデン | |
| CZ チェコ | LC セント・ルシア | SGI シンガポール | |
| DE ドイツ | LI リヒテンシュタイン | SI スロヴェニア | |
| DK デンマーク | LK スリランカ | SK スロ伐キア | |
| EE エストニア | LR リベリア | SL シエラ・レオネ | |
| ES スペイン | LS レソト | | |

明細書

磁気記録媒体および磁気記録再生方法

技術分野

本発明は、磁気カード等の磁気記録媒体と、これを記録再生する方法とに関する。

背景技術

近年、磁気カードの普及は著しく、種々の分野で利用されている。とりわけ、金額情報等が磁気情報として記録され、使用するつど金額が減算されて書き換えられるカード（プリペイドカード）への用途が拡大している。

この用途では、記録情報の改竄による磁気カードの変造や、カード自体の偽造が容易であっては、システムの安全性を著しく低下させてしまう。このため、情報の改竄を防止するための保護機能をもつ磁気カードが要望され、これに応じて種々の磁気カードが提案、実用化されている。例えば、磁気カードの一部に特殊な材料からなる領域を形成することにより、カード自体の偽造を困難にしたり、その領域を検知してカードの真偽判定を行なうもの、カードの層構成を複雑にするものなどである。

これらの保護機能を採用した磁気カードは大量に偽造したり複製したりすることは困難になるものの、例えば1枚のカードの金額情報等を書き換えるなどの改竄により、使用済みのカード情報を初期の金額情報に戻すことは可能であった。この対策として、使用度数に応じてパンチで穿孔する方法もあるが、この方法ではきめ細かく対応できること、抜きカスが出ること、パンチ孔を埋めて修復されることなどの問題がある。この他、感熱記録などにより使用度数に応じて可視

情報を記録することも考えられるが、可視情報の読み取りは光学的に行なう必要があるので、汚れに弱いという問題がある。また、可視情報であるため、記録の改竄が容易である。また、光学的読み取り装置は高価であるという問題もある。このように、現実的に改竄防止に極めて有効といえる手段はない。

発明の開示

本発明の目的は、記録情報の改竄による変造を効果的に防止できる磁気記録媒体と、この磁気記録媒体に対し記録および再生を行なう方法とを提供することである。

このような目的は、下記（1）～（19）のいずれかの構成により達成される。

（1） Fe および Al を含有し、加熱により不規則相から規則相に変化する結晶質合金からなり、前記不規則相であるときの飽和磁化が、45 emu/g以上であってかつ前記規則相であるときの飽和磁化よりも35 emu/g以上高い記録材料を有する磁気記録媒体。

（2） 前記記録材料は、規則相であるときの飽和磁化に対する不規則相であるときの飽和磁化の比が2以上である上記（1）の磁気記録媒体。

（3） Fe および Al を含有する結晶質合金からなり、透過型電子顕微鏡の明視野像において暗部が観察され、前記暗部が面積比で15～60%を占める記録材料を有する磁気記録媒体。

（4） Fe および Al を含有する結晶質合金からなり、透過型電子顕微鏡の明視野像において、幅が10～200 nmである暗部が観察される記録材料を有する磁気記録媒体。

（5） 前記記録材料の前記明視野像において、前記暗部の占める比率が面積比で15～60%である上記（4）の磁気記録媒体。

（6） 前記暗部に Fe_3Al 型結晶格子の存在が認められる上記（3）～

(5) のいずれかの磁気記録媒体。

(7) 前記記録材料は、Fe およびAl の合計が 90 原子%以上であり、原子比 Al / (Fe + Al) が 0.30 ~ 0.45 である上記 (1) ~ (6) のいずれかの磁気記録媒体。

(8) Fe およびAl を含有する結晶質合金からなり、Fe およびAl の合計が 90 原子%以上であり、原子比 Al / (Fe + Al) が 0.30 ~ 0.45 である記録材料を有する磁気記録媒体。

(9) 前記記録材料中のAl が、M^I (M^I は、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Mo、Nb、Ta、Ti、Zr およびHf の少なくとも 1 種) で置換されており、記録材料中のM^I 含有量が 10 原子%以下である上記 (7) または (8) の磁気記録媒体。

(10) 前記記録材料中のFe が、M^{II} (M^{II} は、Co、Ni、Mn、Cr、V およびCu の少なくとも 1 種) で置換されており、記録材料中のM^{II} 含有量が 20 原子%以下である上記 (7) ~ (9) のいずれかの磁気記録媒体。

(11) 前記記録材料が M^{III} (M^{III} は、B、C、N およびP の少なくとも 1 種) を 10 原子%以下含有する上記 (7) ~ (10) のいずれかの磁気記録媒体。

(12) 前記記録材料は、飽和磁化が 45 emu/g 以上であり、かつ、加熱により飽和磁化が 35 emu/g 以上低下するものである上記 (3) ~ (11) のいずれかの磁気記録媒体。

(13) 前記記録材料は、加熱後の飽和磁化に対する加熱前の飽和磁化の比が 2 以上である上記 (3) ~ (12) のいずれかの磁気記録媒体。

(14) 前記記録材料が、扁平状粒子からなる粉末である上記 (1) ~ (13) のいずれかの磁気記録媒体。

(15) 樹脂製の基体上に前記記録材料を含む不可逆記録層を有する磁気

カードである上記（1）～（14）のいずれかの磁気記録媒体。

（16） 上記（1）～（15）のいずれかの磁気記録媒体に対し記録および再生を行なう方法であって、

記録材料の少なくとも一部をサーマルヘッドまたはレーザ光により加熱することにより、記録材料の飽和磁化を不可逆的に変化させて記録を行う磁気記録再生方法。

（17） 記録後、記録材料の磁化を検出することにより再生を行う上記（16）の磁気記録再生方法。

（18） 記録後、記録材料に直流磁界を印加し、次いで、記録材料の磁化を検出することにより再生を行う上記（16）の磁気記録再生方法。

（19） 記録後、記録材料に直流磁界を印加しながら記録材料の磁化を検出することにより再生を行う上記（16）の磁気記録再生方法。

作用および効果

本発明の磁気記録媒体は、書き換え不可能な記録材料を有するため記録情報の改竄が極めて困難であり、このため磁気記録媒体に適用したときの安全性が高く、しかも、情報の読み出しが磁気的に行なえるため、記録再生装置が安価にできる。

ところで、特開平8-77622号公報には、（結晶質のときの飽和磁化）／（非晶質のときの磁化）が5以上である合金を磁気記録材料として用いる不可逆記録媒体が記載されている。これに対し、本発明で用いる書き換え不可能な記録材料は結晶質合金なので、上記公報記載の非晶質の記録材料に比べ、安定性がより良好である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の磁気記録媒体を磁気カードに適用した場合の構成例を示す平

面図である。

図2は、 $\text{Fe}_{58}\text{Al}_{42}$ 合金を粉碎したときの、合金の飽和磁化およびその変化率の粉碎時間依存性を示すグラフである。

図3は、 $\text{Fe}_{58}\text{Al}_{42}$ 合金を粉碎したときの、合金のX線回折チャートの粉碎時間による変化を示す図である。

図4は、 $\text{Fe}_{58}\text{Al}_{42}$ 合金を粉碎したときの、X線回折の結果から求めた(110)面格子定数の粉碎時間依存性を示すグラフである。

図5Aは、粒子構造を示す図面代用写真であって、水アトマイズ法により製造した直後の $\text{Fe}_{58}\text{Al}_{42}$ 合金粉末の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)であり、図5Bは、結晶構造を示す図面代用写真であって、図5Aの合金粉末の電子線回折像である。

図6Aは、粒子構造を示す図面代用写真であって、図5Aに示す合金粉末を7.5時間粉碎した後の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)であり、図6Bは、結晶構造を示す図面代用写真であって、図6Aの合金粉末の電子線回折像である。

図7は、合金粉末の粉碎時間と平均粒径との関係を示すグラフである。

図8は、粒子構造を示す図面代用写真であって、水アトマイズ法により製造した直後のFe-Al合金粉末の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)である。

図9は、粒子構造を示す図面代用写真であって、図8に示す合金粉末を粉碎した後の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)である。

図10は、粒子構造を示す図面代用写真であって、図9に示す合金粉末をさらに粉碎した後の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)である。

図11は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Fe-Al合金粉末を粉碎した後の透過型電子顕微鏡写真(明視野像)である。

図12は、図11に示す透過型電子顕微鏡写真(明視野像)を2値化した図である。

図13は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Fe-A1合金粉末を粉碎した後の透過型電子顕微鏡写真（明視野像）である。

図14は、結晶構造を示す図面代用写真であって、図13の円内の領域の電子線回折像である。

図15は、粒子構造を示す図面代用写真であって、図13の円内の領域の透過型電子顕微鏡写真（暗視野像）である。

図16は、粒子構造を示す図面代用写真であって、図13の円内の領域の透過型電子顕微鏡写真（暗視野像）である。

図17は、明視野像における暗部の面積比と、加熱前後の飽和磁化との関係を示すグラフである。

図18は、明視野像における暗部の面積比と、飽和磁化変化率との関係を示すグラフである。

図19は、粒子構造を示す図面代用写真であって、Fe-A1合金粉末を粉碎し、加熱した後の透過型電子顕微鏡写真（明視野像）である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の磁気記録媒体が有する記録材料は、結晶質合金であり、不規則相から規則相への不可逆的な変態に伴って飽和磁化が不可逆的に減少するものである。本発明では、記録材料のこの性質を利用して記録および再生を行なう。具体的には、記録材料を加熱することにより、飽和磁化を減少させる。

本発明で用いる記録材料は、FeおよびA1を含有する。FeとA1との合計含有量は、90原子%以上であることが好ましい。A1の比率を表す原子比A1／(Fe+A1)は、好ましくは0.30～0.45、より好ましくは0.35～0.42である。

この結晶質合金は、平衡状態では規則相であり、常磁性であるためにほとんど磁化を示さない。しかし、この合金を、加工すると、すなわち、例えば液体急冷法やスパッタ法、蒸着法などで急冷したり、好ましくはさらに粉碎したりすると、格子歪みを伴う不規則な構造となり、磁性を支配する Fe 原子の環境が変化するために強磁性を示すようになる。いったん不規則な構造になった合金は、加熱により構造緩和して飽和磁化が減少するので、加熱による磁化変化を利用した記録が可能となる。そして、加熱により飽和磁化が減少した合金を加熱前の不規則な構造に戻すためには、記録材料をその融点付近まで加熱した後、再び加工等を行う必要がある。例えば、本発明を磁気カードに適用する場合には、少なくとも、磁気カードの基体が燃焼してしまうほどの高温まで加熱する操作を行う必要がある。このため、記録材料にいったん記録された情報の書き換えは実質的に不可能であり、情報の改竄を防ぐことができる。

より詳細に説明すると、A₁ / (Fe + A₁) が上記した好ましい範囲にあるような Fe - A₁ 合金の常温状態における平衡相は、常磁性の B₂ 相である。B₂ 相は、BCC - Fe 格子と CsCl 構造の FeA₁ 格子とが組合わさせて構成されており、これら基本的な格子の対称性が高いものとなっている。このような合金を加工すると、加工度に応じて Fe と A₁ とが原子単位でランダムに置換すると共に空孔や転位が導入されて、上記基本的な格子の規則性が失われて対称性が著しく低下し、同時に磁性が発現する。そして、加工した合金を融点未満の温度まで加熱すると、上記基本的な格子の規則性が少なくとも一部復活し、飽和磁化が減少する。ただし、通常、加工前の状態までは戻らない。本発明において加熱により不規則相から規則相に変化するとは、基本的な格子の規則性が、加熱により少なくとも一部復活することを意味する。すなわち、本発明における規則相とは、歪みを導入していない B₂ 相だけではなく、格子の非対称性が一部残存している場合も含む概念とする。なお、加熱により基本的な格子の対称性が復活す

ることは、X線回折や電子線回折により確認することができる。

本発明で用いる結晶質合金において、A₁の比率が低すぎると、加熱による飽和磁化変化率が小さくなる。一方、A₁の比率が高すぎると、耐環境性が著しく低くなる。本明細書において耐環境性が低いとは、熱安定性が悪いこと、具体的には、温度100°C程度の環境下で保存したときに、飽和磁化が減少してしまうことを意味する。A₁の比率が高すぎると、高温環境下での保存により飽和磁化が著しく低下し、一方、加熱後の飽和磁化は変化しないため、飽和磁化変化率が著しく低くなってしまう。また、A₁の比率が高すぎると、加熱前の飽和磁化自体が小さくなつて再生信号のS/N比が低くなるという問題もある。

記録材料中のA₁は、M¹（M¹は、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Mo、W、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfの少なくとも1種）で置換されていてもよい。M¹でA₁を置換することにより、耐環境性が向上する。ただし、M¹含有量が多すぎると、初期飽和磁化（不規則相本来の飽和磁化）が低くなつてしまつため、記録材料中のM¹含有量は10原子%以下とすることが好ましい。

記録材料中のFeは、M¹¹（M¹¹は、Co、Ni、Mn、Cr、VおよびCuの少なくとも1種）で置換されていてもよい。M¹¹でFeを置換することにより、飽和磁化変化率が向上する。また、M¹¹のうちCrは、耐食性の向上に極めて有効である。ただし、M¹¹含有量が多すぎると、初期飽和磁化が低くなつてしまつため、記録材料中のM¹¹含有量は20原子%以下とすることが好ましい。

なお、M¹およびM¹¹は、上記した原子比A₁／(Fe+A₁)を算出する際に、それぞれA₁およびFeとして扱う。

記録材料中には、M¹¹¹（M¹¹¹は、B、C、NおよびPの少なくとも1種）が含有されていてもよい。M¹¹¹は、合金を急冷法等により製造する際に、不規則相を出現しやすくする。また、不規則相から規則相への変化を妨げる作用を示す。

このため、上記M' と同様に、高温環境下で保存したときの飽和磁化の減少を抑える効果を示す。しかも、M''' 添加による初期飽和磁化の低下はほとんど認められない。ただし、M''' 含有量が多すぎると飽和磁化変化率が低くなってしまうため、M''' 含有量は記録材料の10原子%以下とすることが好ましい。なお、M''' のうちCは、例えば合金粉末を粉碎する際に用いる分散媒（有機溶媒）から混入することがある。

また、記録材料中には、上記各元素のほか、通常、不可避的不純物として酸素が含まれる。酸素は、合金を粉碎する際に混入しやすい。酸素の含有量は、一般に3原子%程度以下に抑えることが好ましい。

磁気カード等の磁気記録媒体として十分なS/N比を得るために記録材料は、加熱前に飽和磁化が好ましくは45emu/g以上、より好ましくは50emu/g以上あることが望ましく、かつ、加熱により飽和磁化が好ましくは35emu/g以上、より好ましくは40emu/g以上低下するものであることが望ましい。

また、加熱前の飽和磁化および加熱による飽和磁化の低下量が上記範囲であつて、かつ、飽和磁化の変化率、すなわち、（加熱前の飽和磁化／加熱後の飽和磁化）が、2以上、好ましくは3以上であれば、S/N比はさらに良好となる。飽和磁化が大きく変化する記録材料では、後述するように直流磁界を印加しながら再生すれば、再生感度を向上させることができる。なお、飽和磁化の変化率が大きい記録材料に直流磁界を印加しながら再生する場合には、記録材料の保磁力は特に限定されず、軟磁性体であってもよい。

なお、上記飽和磁化は、通常の環境温度範囲（例えば-10～40°C）におけるものである。

昇温時に記録材料が飽和磁化変化を示し始める温度は、好ましくは50～500°C、より好ましくは100～500°C、さらに好ましくは150～400°Cの範囲に存在することが望ましく、また、このような温度範囲内までの加熱により

上記した飽和磁化変化が得られることが好ましい。飽和磁化変化を示し始める温度が低すぎると、熱に対して不安定となり、高温環境下での保存により飽和磁化が大きく低下してしまい、記録時に十分な飽和磁化変化が得られなくなるので、信頼性が低くなる。また、加熱領域近傍が影響を受けやすくなつて正確な記録が困難となる。飽和磁化変化を示し始める温度が高すぎると、記録の際に必要とされる加熱温度が高くなるため耐熱性の低い樹脂を基体に使うことが困難となり、また、記録装置が高価になつてしまふ。磁気カード等において記録層をサーマルヘッドなどにより加熱したとき、一般に記録層の深部は表面付近に比べて到達温度が低くなるが、飽和磁化変化を示し始める温度が上記範囲内にあれば、記録層内にこのような温度分布が生じても実用上十分な飽和磁化変化が実現する。なお、記録する際の加熱時間は特に限定されないが、通常、3ms以下での加熱で飽和磁化は十分に変化し、2ms以下でも十分な飽和磁化変化が実現する。加熱時間の下限は到達温度によつても異なるが、通常、0.5ms程度である。

記録材料のキュリー温度は特に限定されず、上記した加熱温度よりも高ければよい。

記録材料の形態は特に限定されず、例えば、薄帯状、薄膜状、粉末状等のいずれであつてもよい。例えば、磁気カードに適用する場合、記録材料の薄帯を単一口一ル法等の液体急冷法により作製し、これを基体表面に貼付したり、スパッタ法や蒸着法等の薄膜形成法により基体表面に記録材料の薄膜を形成したり、記録材料の薄帯を粉碎した粉末や、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法等により製造した粉末を、媒体攪拌式ミル（例えばアトライタ等）などの粉碎手段により扁平化ないし微細化し、これをバインダで結合して塗布したりすればよい。これらのうちでは、薄帯や粉末を扁平化したものが最も好ましい。媒体攪拌式ミルとは、固定した粉碎容器と、これに挿入された攪拌軸（アジデータともいいう）とを有し、粉碎容器内に被粉碎材と共に粉碎媒体（ボール、ビーズ等）を充填して攪拌軸を

高速で回転させることにより、粉碎媒体間に摩擦剪断力を発生させて被粉碎材を粉碎する装置である。媒体攪拌式ミルにより粒子を扁平化する際には、粒子に剪断力が働くため、記録材料の不規則相化がすすみ、より高い飽和磁化が得られる。また、扁平状粒子を用いれば、塗膜の表面性が良好となって磁気記録再生特性および加熱時の熱伝導性が良好となる。

記録材料を扁平状粒子からなる粉末として用いる場合、その平均粒径は、好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上である。平均粒径が小さすぎると、取り扱いが難しくなり、また、酸化されやすくなるので特性が低下したり、空气中において発火する危険もある。一方、上記したような粉碎手段を用いて扁平化する場合、径の大きな粒子は切断されてしまうので著しく大きな粒子はほとんど存在しない。このため、平均粒径は、通常、 $50 \mu\text{m}$ 以下である。本明細書における平均粒径は、光散乱を利用した粒度分析計（例えば、日機装（株）製マイクロトラック粒度分析計など）によって求めた値である。具体的には、前記粒度分析計により各粒子の粒径を測定して粒度分布を求め、この粒度分布において、累積頻度が 50% となる値（ D_{50} ）を平均粒径とする。なお、扁平状粒子は、長径を厚さで除した値が $5 \sim 1000$ 、特に $20 \sim 200$ であることが好ましい。なお、磁気カード等の磁気記録媒体の塗布型磁性層に適用する場合には、塗布を容易にするため、および磁性層の表面平坦性を良好にするために、扁平状粒子からなる合金粉末の比表面積（窒素を用いたBET法による値）は、 $2 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $3 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

本発明で用いる記録材料を透過型電子顕微鏡の明視野像で観察したとき、記録材料には、例えば図10に示されるように、不規則形状の暗部が存在することが好ましい。この暗部は、転位密度の高い領域、すなわち、転位が密集した領域と考えられるが、通常の高転位密度領域、すなわち、一般に線欠陥の存在を示す転位線が、分離して複数存在する領域とは異なる。通常の高転位密度領域は、明視

野像、すなわち、すべての回折波から得る像においてはコントラストが低いために観察が難しく、暗視野像、すなわち、特定の回折波から得る像においてだけ明瞭な線状として観察できるものである。これに対し本発明における暗部は、明視野像において明瞭に観察され、塊状ともいえる様相を呈するものである。この塊状の暗部は、各種線欠陥、各種点欠陥、各種面欠陥が密集している領域であると考えられる。このことは、本発明の記録材料を暗視野像で観察したとき、B 2 相には存在しない Fe₃A 1 型の結晶格子が暗部に存在すること、また、結晶粒内において Fe A 1 型結晶格子の配向が乱れていること、などにより裏付けられる。このような暗部が存在する Fe - A 1 合金は、室温において強磁性を示し、かつ、加熱により飽和磁化が低下するため、不可逆記録材料として使用することができる。そして、このような暗部が存在する場合には、前記した耐環境性（熱安定性）が良好であるため、信頼性の高い磁気記録媒体が実現する。すなわち、同等の飽和磁化を示す Fe - A 1 合金であっても、上記した性状の暗部が存在しない場合には、高温環境での保存により結晶歪みが容易に緩和されてしまい、飽和磁化が低下してしまう。

明視野像において記録材料中に占める暗部の比率を高くすることにより、加熱前の飽和磁化が十分に高くなり、しかも耐環境性（熱安定性）が良好となる。また、後述するように暗部の比率は、通常、合金粒子の粉碎時間によって制御するが、暗部の比率が低い記録材料は粉碎が不十分であり比表面積が小さいため、塗布型の磁性層に適用したときの塗布性や表面平坦性が悪くなる。これらの理由から、暗部の比率は、面積比で好ましくは 15% 以上、より好ましくは 18% 以上、さらに好ましくは 20% 以上とする。一方、加熱前の飽和磁化は暗部の比率がある程度以上高くなると頭打ちになってしまうのに対し、加熱した後の飽和磁化は一般に暗部の比率が高くなるにしたがって単調に増大するため、飽和磁化変化率を大きくするためには、暗部の比率を制限することが好ましい。具体的には、暗

部の比率は、面積比で好ましくは 60 %以下、より好ましくは 55 %以下、さらに好ましくは 50 %以下とする。

暗部の面積比は、暗部とそれ以外の領域との間のコントラストを利用して、画像処理／画像分析装置により求めることができる。面積比を求めるにあたっては、通常、明視野像を 2 値化する処理を施す。明視野像における記録材料内の濃淡の分布は、記録材料の厚さや、使用する透過型電子顕微鏡およびその設定などによって様々なものとなり得る。例えば、図 8 に示される合金粒子は製造直後のもので上記暗部が存在しないものであるが、全体的に明度が低くなっている。したがって、画像の 2 値化に際しては、実質的に上記暗部だけが、すなわち、上記した格子欠陥の集合体としての暗部だけが黒色となるように、黒への引き込みレベルを適切に設定する必要がある。具体的には、厚さや他の原因により明度が低くなっている領域は、格子欠陥が集中している上記暗部よりも明度が高いため、低明度領域のうち格子欠陥の集中している領域を電子線回折により特定し、この領域だけが黒となるように黒への引き込みレベルを決定すればよい。格子欠陥の集中がない粉碎前の合金粒子では、明視野像での明度が低い領域であっても電子線回折像は図 5 B に示されるようにスポットパターンとなるが、粉碎し扁平化した合金粒子に存在する低明度領域中には、図 6 B および図 14 に示されるように、スポットが伸びて長円形状となったパターンまたはこれらがつながった環状パターンの電子線回折像を示す領域が存在する。このように電子線回折像が長円形状または環状となる低明度領域が、本発明における暗部である。電子線回折では小面積の領域の回折像を得ることができるために、同一粒子内に存在する上記暗部とそれ以外の低明度部とを識別することが可能である。このようにして暗部を同定した 2 値画像の例を、図 12 に示す。図 12 は、図 11 に示す明視野像を 2 値化したものである。図 12 では、図 11 における低明度部のうち明度が一定レベル以上の領域を白に変換してある。

暗部の面積比の算出に利用する面積、すなわち測定対象面積は、測定誤差を抑えるために少なくとも $0.25 \mu\text{m}^2$ 以上、好ましくは $1 \mu\text{m}^2$ 以上とするが、通常、 $4 \mu\text{m}^2$ を超える必要はない。なお、暗部の面積比の測定には、複数の明視野像を利用してもよい。また、合金粒子1個だけについて測定する必要はなく、被検粉末を構成する合金粒子の2個以上について測定してもよい。

上記暗部の形状は、観察方位によって異なるが、測定対象面積を上記したように広くとった場合には、観察方位を変えて異なる形状となった場合でも、暗部の面積比自体はほとんど変化しない。観察方位による暗部の面積比の違いは、最大でも暗部の面積比の15%程度、すなわち、例えば、ある方位において測定された暗部面積比が30%のときは、観察方位による振れは最大でも±5%程度である。本発明では、暗部の面積比が上記範囲内となる観察方位が存在すればよく、すべての観察方位において暗部の面積比が上記範囲内に存在する必要はない。なお、観察方位の変更による面積比の変化がほとんどないことから、暗部として明視野像に現れている格子欠陥の統計的存在比率は、3次元的にほぼ等方的なものであると考えられる。

また、上記暗部の面積比は、記録時に前記した程度の温度範囲まで加熱しても、実質的に変化しない。ただし、より高温まで加熱すると、暗部が減少する傾向がみられる。

明視野像において観察される暗部のうちには、幅が好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 20 nm 以上、さらに好ましくは 50 nm 以上である暗部が存在することが望ましい。このように幅広の暗部が存在する記録材料では、十分に高い飽和磁化が得られる。なお、暗部の幅は、通常、 200 nm 以下となる。

上述した暗部を形成する方法は特に限定されないが、好ましくは、合金に機械的な剪断力を加える方法を用いる。このような方法のうちでは、前述した合金粉末の粉碎による扁平化が好ましい。上述した好ましい性状の暗部を形成するため

に必要な粉碎時間は、合金粉末の組成およびその製造方法、粉碎装置の種類およびその性能などによっても異なるので、実験的に適宜決定すればよい。なお、飽和磁化は、粉碎が進むにつれて増大し、ピークを迎えた後は徐々に減少する。この飽和磁化の減少は、粉碎時の発熱により結晶格子の歪みが緩和されることによるものと考えられる。

ところで、J. Phys. :Condens. Matter3(1991)5805-5816およびJ. Phys. :Condens. Matter8(1996)11243-11257には、常磁性Fe-A1合金が、塑性変形により超格子転位を生じて強磁性となることが記載されている。これらの文献には、強磁性となつたFe-A1合金の透過型電子顕微鏡像が記載されており、それらには転位線が認められる。これらの文献では、このような転位線を超格子転位によるものとしている。しかし、これらの透過型電子顕微鏡像は暗視野像（上記文献には弱イメージ像と記載されている）である。また、これらの透過型電子顕微鏡像にみられる転位線は線状の通常のものであつて、本発明における上記暗部とは全く異なるものである。暗視野像においてこのような性状を示す転位線を明視野像で観察した場合、転位線はさらに細くかつ著しくコントラストが低くなり、本発明における暗部とは全く異なつた性状を示す。また、これらの文献では、常温では飽和磁化を測定しておらず、これらの転位線を有するFe-A1合金が常温で45emu/g以上の飽和磁化をもつことは示されていない。しかも、これらの文献には、強磁性化したFe-A1合金を加熱して飽和磁化を減少させることについては記載されていない。

また、Journal of Magnetism and Magnetic Materials 54-57(1986)1065-1066にも、Fe-A1合金が塑性変形により強磁性となることが記載されている。しかし、この文献には、透過型電子顕微鏡像は記載されておらず、また、強磁性化したFe-A1合金を加熱して飽和磁化を減少させることについては記載されていない。

本発明の磁気記録媒体の構成例を、図1に示す。図1に示す磁気カード1は、樹脂製の基体2上に、不可逆記録層3と磁気記録層4とを有する。不可逆記録層3は、上記記録材料を含む領域であり、磁気記録層4は、通常の磁気記録媒体に用いられる磁気記録材料を含む領域である。なお、図示例では不可逆記録層は一本の帯状パターンとなっているが、このような連続的なパターンに限らず、不連続的なパターン、例えばバーコード状等の縞状や千鳥格子状などであってもよい。また、これらの規則的なパターンに限らず、不規則的なパターンであってもよく、文字パターンなどであってもよい。

不可逆記録層3に記録する際には、サーマルヘッドまたはレーザ光により不可逆記録層3の少なくとも一部を加熱した後、冷却し、不可逆記録層3に所定パターンの磁気特性変化を不可逆的に生じさせる。再生する際には、不可逆記録層3に直流磁界を印加した後、記録材料の磁化を検出することにより前記所定パターンの磁気特性変化を検出するか、または、不可逆記録層3に直流磁界を印加しながら記録材料の磁化を検出する。不可逆記録層3において記録時に加熱されたところは磁化されないか磁化が小さいため、再生時には記録時の加熱パターンに応じた磁化パターンを検出することができる。磁化の検出手段は特に限定されず、例えば、通常のリング型磁気ヘッドや、磁気抵抗効果型（MR）磁気ヘッドなどを用いればよい。

なお、非加熱領域での磁化が記録後も残存していれば、直流磁界を印加することなく再生を行うことができる。

均質で表面平坦性の良好な不可逆記録層を形成するためには、不可逆記録層の厚さを、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上とする。ただし、不可逆記録層を $30\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さとする必要はなく、加熱時（記録時）の厚さ方向における昇温の不均一さを抑制するためには、厚さを $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

不可逆記録層 3 に記録する情報は特に限定されない。例えば、図示するように通常の磁気記録層 4 と組み合わせて通常のプリペイドカードとして用いる場合、磁気記録層 4 には、金額や度数などに加えて一般的に磁気カードに必要な情報を記録し、不可逆記録層 3 には、磁気記録層 4 に記録されている情報のうち、例えば金額や度数など使用のたびに書き換えが必要な情報を記録する。磁気記録層 4 でこれらの情報を書き換えるたびに、不可逆記録層 3 には追記することになる。磁気記録層 4 の情報が改竄された場合でも、不可逆記録層 3 の情報は書き換えができないため、両者を照合すれば改竄の有無が判定できる。

不可逆記録層 3 に記録する情報はこれに限定されるものではなく、例えば、磁気カードの固有データとしての I D コードを記録してもよい。この場合、この I D コードで磁気記録層 4 に記録される情報を暗号化しておけば、この磁気カードの磁気記録層 4 の内容を別の I D コードをもつ他の磁気カードの磁気記録層にコピーしたとしても、正規の情報の読み出しは不可能となる。本発明では、カード 1 枚 1 枚に固有の I D コードを記録でき、しかもその改竄が不可能であるため、複製による偽造の防止効果が極めて高くなる。

一般に磁気記録媒体は、情報の記録が容易であり、しかも記録情報の書き換えが可能であることが利点であるが、磁気カード用途では情報の改竄が容易であるという欠点ともなる。これに対し、本発明の磁気記録媒体では、上述したように情報の改竄が極めて困難であり、しかも、光学読み取りと異なり磁気的に情報を読み出せるため、記録再生装置が安価にできる。また、本発明で用いる記録材料は、比較的低温での加熱により磁気特性を不可逆的に変化させることができため、記録感度が高い。このため、エネルギーが比較的低いサーマルヘッドでも、記録が容易である。

なお、不可逆記録層 3 や磁気記録層 4 上には、必要に応じて樹脂保護層や無機保護層を設けてもよい。また、図 1 に示される態様に限らず、不可逆記録層 3 と

磁気記録層4とを少なくとも一部が重なるように形成してもよく、場合によっては磁気記録層4を設けなくてもよい。

実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

水アトマイズ法により合金溶湯を急冷し、表1に示す組成の合金粉末を得た。これらの合金粉末は、ほぼ球状の粒子からなり、光散乱を利用した粒度分析計〔日機装（株）製マイクロトラック粒度分析計〕により求めた平均粒径は、約20 μm であった。なお、以後に示す平均粒径も、同様にして測定した値である。続いて、トルエンを分散媒として、媒体攪拌式ミルにより合金粉末を4～9時間微粉碎し、平均粒径約10 μm の扁平状合金粉末とした。

この微粉碎の際に、飽和磁化およびその変化率の粉碎時間依存性を調べた。図2に、Fe₅₈Al₄₂合金粉末（表1のNo. 102）における飽和磁化およびその変化率の粉碎時間依存性を示す。なお、同図に示す飽和磁化変化率は、加熱の前後の飽和磁化変化率〔（加熱前の飽和磁化）／（200℃加熱後に冷却した後の飽和磁化）〕である。図2では、飽和磁化は短時間の粉碎で著しく増大し、その後はほぼ一定となっている。これに対し、飽和磁化変化率は、粉碎時間が長くなるにつれて減少している。2時間粉碎後の合金粉末は扁平状粒子から構成されており、その平均粒径は31 μm であった。この結果から、平均粒径が大きいと飽和磁化変化率が大きくなる傾向が強いことがわかる。

図3に、合金粉末No. 102のX線回折チャートの粉碎時間による変化を示す。粉碎が進むにつれて回折ピークの半値幅が広がっているのがわかる。これは、粉碎により結晶粒径が小さくなり、同時に結晶に歪みが導入されたためである。X線回折チャートから求めた格子定数の粉碎時間依存性を、図4に示す。図4から、格子定数が飽和磁化と同様の粉碎時間依存性を示すことがわかる。なお、図3お

および図4に示す面指数は、B2相のものである。

図5Aおよび図6Aに、カード基体にバインダと共に塗布した合金粉末の透過型電子顕微鏡像（明視野像）を示す。これらの図には、カード基体に垂直な断面が現れている。また、図5Bおよび図6Bに、それぞれ図5Aおよび図6Aの合金粉末の電子線回折像を示す。図5Aおよび図5Bの合金粉末は、合金粉末No.102の粉碎前のものである。図6Aおよび図6Bの合金粉末は、これを7.5時間粉碎した後のものであり、合金粉末は扁平状となっている。図6Aでは、結晶粒が粉碎加工により押し潰され、粉の厚さ方向に層状に重なっている様子が認められ、暗部も認められる。

以上の結果から、Fe-A1合金においては、結晶の原子配列が乱れ、Fe原子の環境が変化することが磁化の変化を導くと考えられる。

次に、各合金粉末の飽和磁化を測定した。飽和磁化は、常温においてVSM（試料振動型磁気測定器）により最大印加磁界強度10.0kOeで測定した。次いで、赤外線イメージ炉を用い、昇温速度10°C/minで各サンプルを加熱し、200°Cに達した後、1秒間保ち、常温まで急冷した後、再びVSMにより飽和磁化を測定した。加熱前後の飽和磁化（Ms）およびMs変化率を、表1に示す。

また、耐環境性を評価するために、200°Cで加熱する前の合金粉末を100°Cに1時間保存した後にも飽和磁化を測定した。この結果も表1に示す。

また、各合金粉末について、透過型電子顕微鏡観察用試料を作製した。まず、合金粉末をバインダ（エポキシ樹脂）で結合したものを、直径30mmの金属チューブに封入し、これを厚さ1mmの円板となるようにスライスした。次に、この円板を、ディンプルグラインダおよびディスクグラインダにより研磨し、さらに、イオンビームエッティング装置（GATAN社製のPrecision Ion Polishing System Model691）によりエッティングして薄片化し、試料とした。

これらの試料について、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製のJEM-2000FX、J

EM-2000EX、JEM-2010f)により分析を行った。なお、加速電圧はいずれも200kVである。各試料の暗部の最大幅および暗部の面積比を表1に示す。なお、暗部の最大幅および面積比は、前述したように明視野像を2値化処理した後、画像解析装置により求めた。

表 1

| 合金粉末 No. | 組成 (原子%) | Ms (emu/g) | | | Ms変化率 | 暗部 | |
|-------------|-----------------------------------|------------|----------|-----|-------|-------------|------------|
| | | 加熱前 | 200°C加熱後 | 保存後 | | 最大幅 (nm) | 面積比 (%) |
| 101 | Fe ₆₃ Al ₃₇ | 107 | 35 | 105 | 3.1 | 61 | 25.3 |
| 102 | Fe ₅₈ Al ₄₂ | 78 | 15.4 | 73 | 4.9 | 69 | 28.6 |
| 103 | Fe ₅₃ Al ₄₇ | 44 | 5.3 | 7.2 | 8.3 | 77 | 31.9 |
| 104 | Fe ₇₃ Al ₂₇ | 178 | 163 | 178 | 1.1 | 42 | 17.6 |

表1から、A1の比率が0.30～0.45にある合金粉末(No.101、102)では、飽和磁化変化率が高いことがわかる。また、高温保存による飽和磁化の低下がほとんどなく、耐環境性が良好であることもわかる。これに対し、A1の比率が0.45を超える合金粉末(No.103)では、耐環境性が著しく低い。すなわち、飽和磁化変化率が、高温保存前には8.3であったが、高温保存により1.4程度まで低下しており、信頼性が低くなっている。また、A1の比率が0.30未満である合金粉末(No.104)では、飽和磁化変化率が低くなっている。

表1の各合金粉末をカード基体に塗布し、これをサーマルヘッドでパターン状に加熱し、加熱部分と非加熱部分との磁化の違いに起因する再生出力の変化からS/N比を求めたところ、A1の比率が0.30～0.45である合金粉末では十分に高いS/N比(No.101では1.6、No.102では2.2)が得られた。

なお、表1に示す合金粉末は、長径を厚さで除した値が30～100程度であった。

実施例2

表2に示す組成の合金を単ロール法で製造し、これをスタンプミルおよびベッセルミルで粉碎して、平均粒径45 μm 以下の粉末を得た。続いて、トルエンを溶媒として媒体攪拌式ミルによる微粉碎を行って、平均粒径約10 μm の扁平状合金粉末とした。これらの扁平状合金粉末について、200℃加熱の前後での飽和磁化およびその変化率を調べた。結果を表2に示す。

表 2

| 合金粉末 No. | 組成 (原子%) | Ms (emu/g) | | |
|-------------|---|------------|-----------|-------|
| | | 加熱前 | 200°C 加熱後 | Ms変化率 |
| 201 | Fe ₆₀ (Al ₃₇ Ge ₃) | 104 | 24 | 4.3 |
| 202 | Fe ₅₉ (Al ₃₈ Sb ₂ Bi ₁) | 81 | 21 | 3.9 |
| 203 | Fe ₅₈ (Al ₃₈ Nb ₃ Mo ₁) | 68 | 17 | 4.0 |
| 204 | Fe ₅₉ (Al ₃₇ W ₁)P ₃ | 110 | 29 | 3.8 |
| 205 | Fe _{58.2} (Al ₃₈ Ta ₃)N _{0.8} | 96 | 28 | 3.4 |
| 206 | Fe ₅₈ (Al ₃₇ Ti ₅) | 79 | 23 | 3.4 |
| 207 | Fe _{56.8} (Al ₄₀ Zr ₂)N _{1.2} | 71 | 21 | 3.4 |
| 208 | Fe ₅₇ (Al ₃₉ Hf ₁)B ₃ | 90 | 22 | 4.1 |
| 209 | (Fe ₅₅ Mn ₁₀)Al ₃₅ | 80 | 26 | 3.1 |
| 210 | (Fe ₅₃ Cu ₁₀)Al ₃₇ | 71 | 18 | 3.9 |
| 211 | (Fe _{54.5} Cr ₂ V _{0.5})Al ₃₈ B ₅ | 85 | 27 | 3.1 |
| 212 | (Fe ₄₅ Co ₁₅)Al ₄₀ | 112 | 20 | 5.6 |
| 213 | (Fe ₃₇ Ni ₂₀)Al ₄₃ | 53 | 6.0 | 8.8 |
| 214 | Fe _{62.7} (Al _{36.5} Si _{0.8}) | 106 | 34 | 3.1 |
| 215 | (Fe _{62.7} Cr _{1.5})(Al ₃₅ Si _{0.8}) | 101 | 35.5 | 2.85 |
| 216 | Fe ₅₃ Al ₃₅ B ₁₂ | 92 | 90 | 1.0 |
| 217 | Fe ₅₈ (Al ₃₀ Nb ₁₂) | 48 | 45 | 1.1 |
| 218 | (Fe ₅₂ Cr ₂)Al ₃₅ C ₁₁ | 83 | 80 | 1.0 |

表2から、A 1 の比率が0.30～0.45である合金粉末（No. 201～215）では、磁化変化率が高いことがわかる。これに対し、M^{III}の含有量が多くすると合金粉末（No. 216、No. 218）およびM^Iの含有量が多くする合金粉末（No. 217）では、飽和磁化変化率が低くなっている。

表2に示す合金粉末のうち、No. 214と、これにCrを添加したNo. 215について、以下の方法で耐食性を評価した。まず、これらの合金粉末をバインダおよび溶剤と混合して塗料とした。各塗料をPETフィルム上に塗布して厚さ3

$0 \mu\text{m}$ の磁性層を形成し、 6 mm 角に切断して試料とした。各試料を 5 % 酢酸水に 24 時間浸漬し、これによる飽和磁化の劣化率を調べた。この結果、飽和磁化劣化率は、No. 214 では 48 % であったが、Cr を添加した No. 215 では 29 % と著しく低くなった。なお、比表面積は No. 214 が $4.09 \text{ m}^2/\text{g}$ 、No. 215 が $5.70 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径 D_{50} は No. 214 が $16.54 \mu\text{m}$ 、No. 215 が $15.74 \mu\text{m}$ であったので、耐食性の違いは比表面積や D_{50} によるものではなく、組成によるものである。

実施例 3

水アトマイズ法を用い、実施例 1 と同様にして、組成（原子比）が $\text{Fe}_{63.2}\text{Al}_{36.8}$ である合金粉末と、 $\text{Fe}_{57.9}\text{Al}_{42.1}$ である合金粉末とを得た。これらの合金粉末は、ほぼ球状の粒子からなり、平均粒径はいずれも約 $20 \mu\text{m}$ であった。次いで、トルエンを分散媒として、実施例 1 で用いたものよりも回転速度の遅い媒体攪拌式ミルによりこれらの合金粉末を $0.5 \sim 7.5$ 時間微粉砕し、粉碎に伴う平均粒径の変化を調べた。結果を図 7 に示す。図 7 から、合金粉末は、粉碎により扁平化して平均粒径がいったん増大し、その後、微粉化していくことがわかる。

次に、各合金粉末について、実施例 1 と同様にして透過型電子顕微鏡観察用試料を作製し、分析を行った。

$\text{Fe}_{57.9}\text{Al}_{42.1}$ 粒子の明視野像を、図 8、図 9 および図 10 にそれぞれ示す。図 8 は、水アトマイズ法により製造した直後の粒子であり、図 9 は、粉碎を 1 時間行った粒子であり、図 10 は、粉碎を 5 時間行った粒子である。図 8 では、暗部の存在は認められない。図 9 には最大幅が約 19 nm の暗部が、図 10 には最大幅が約 175 nm の暗部が認められる。暗部の面積比は、図 9 では 17.6% 、図 10 では 36.3% である。

暗部の最大幅および面積比を測定する際の 2 値化処理の例として、2 値化前の

明視野像を図11に、その2値化処理画像を図12に示す。なお、図11に示す粒子は、組成が $\text{Fe}_{63.2}\text{Al}_{36.8}$ であり、暗部の最大幅は約94nm、暗部の面積比は30.3%である。

次に、図13に明視野像を示す粒子について、同図の円内の領域を、電子線回折像および暗視野像により解析した。なお、この粒子は、組成が $\text{Fe}_{57.9}\text{Al}_{42.1}$ であり、暗部の最大幅は約44nm、暗部の面積比は18%である。

前記円内の領域の電子線回折像を図14に示す。図14において符号Aを付した回折パターンは、 Fe_3Al 型結晶の(100)、(110)、(111)の各面によるものであり、符号Bを付した回折パターンは、 FeAl 型結晶の(110)面によるものである。図14に示す符号Aおよび符号Bに相当する回折波による暗視野像を、それぞれ図15および図16に示す。図15および図16において白く観察される領域は、それぞれ Fe_3Al 型結晶の(100)、(110)、(111)面および FeAl 型結晶の(110)面である。これらの結果から、明視野像において観察される暗部には、格子歪みが集中していることがわかる。

次に、合金粒子中において暗部が占める面積比と、飽和磁化との関係を調べた。加熱前後での飽和磁化および加熱による飽和磁化の変化率は、実施例1と同様にして測定した。加熱前後の飽和磁化を図17に、飽和磁化変化率を図18にそれぞれ示す。

図17および図18から、飽和磁化およびその変化率が暗部の面積比に依存することがわかる。粉碎時間が長いほど暗部の面積比は高くなるので、暗部が適当な面積比となるように合金粉末を扁平化することにより、所望の特性が得られることになる。

次に、暗部の面積比と熱安定性との関係を、以下の手順で調べた。組成が $\text{Fe}_{57.9}\text{Al}_{42.1}$ である合金粉末を用い、粉碎時間を2時間として暗部の面積比を30%とした試料と、粉碎時間を7.5時間として暗部の面積比を52%とした試

料とを作製した。これらの試料を、80°C、100°C、120°Cの各温度に保持し、飽和磁化の劣化が始まるまでの時間を測定した。その結果、劣化が始まるまでの時間は、いずれの保持温度においても粉碎時間7.5時間の試料が粉碎時間2時間の試料よりも約20%以上長くなり、熱安定性に優れていることが確認された。

200°Cまで加熱して冷却した粒子の明視野像を、図19に示す。この粒子は、組成が $\text{Fe}_{63.2}\text{Al}_{36.8}$ である。この粒子は、加熱前も後も暗部の最大幅が約49nm、暗部の面積比が29.4%であり、加熱による暗部の変化は認められなかった。

なお、上記各実施例において、各合金粉末中には、粉碎の際に用いたトルエンに由来する炭素が2原子%以下含有されており、また、酸素が3原子%以下含有されていた。

また、暗部の面積比が15%未満の合金粉末は、比表面積（窒素を用いた BET法による値）が $2\text{m}^2/\text{g}$ 未満であった。

請求の範囲

1. Fe および Al を含有し、加熱により不規則相から規則相に変化する結晶質合金からなり、前記不規則相であるときの飽和磁化が、45 emu/g以上であってかつ前記規則相であるときの飽和磁化よりも35 emu/g以上高い記録材料を有する磁気記録媒体。
2. 前記記録材料は、規則相であるときの飽和磁化に対する不規則相であるときの飽和磁化の比が2以上である請求の範囲第1項の磁気記録媒体。
3. Fe および Al を含有する結晶質合金からなり、透過型電子顕微鏡の明視野像において暗部が観察され、前記暗部が面積比で15～60%を占める記録材料を有する磁気記録媒体。
4. Fe および Al を含有する結晶質合金からなり、透過型電子顕微鏡の明視野像において、幅が10～200 nm である暗部が観察される記録材料を有する磁気記録媒体。
5. 前記記録材料の前記明視野像において、前記暗部の占める比率が面積比で15～60%である請求の範囲第4項の磁気記録媒体。
6. 前記暗部に Fe_3Al 型結晶格子の存在が認められる請求の範囲第3項～第5項のいずれかの磁気記録媒体。
7. 前記記録材料は、Fe および Al の合計が90原子%以上であり、原子比 $Al / (Fe + Al)$ が0.30～0.45である請求の範囲第1項～第6項のいずれかの磁気記録媒体。
8. Fe および Al を含有する結晶質合金からなり、Fe および Al の合計が90原子%以上であり、原子比 $Al / (Fe + Al)$ が0.30～0.45である記録材料を有する磁気記録媒体。
9. 前記記録材料中の Al が、 M' (M' は、Si、Ge、Sn、Sb、B

i、M o、W、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfの少なくとも1種)で置換されており、記録材料中のM'含有量が10原子%以下である請求の範囲第7項または第8項の磁気記録媒体。

10. 前記記録材料中のFeが、M^{II}(M^{II}は、Co、Ni、Mn、Cr、VおよびCuの少なくとも1種)で置換されており、記録材料中のM^{II}の含有量が20原子%以下である請求の範囲第7項～第9項のいずれかの磁気記録媒体。

11. 前記記録材料がM^{III}(M^{III}は、B、C、NおよびPの少なくとも1種)を10原子%以下含有する請求の範囲第7項～第10項のいずれかの磁気記録媒体。

12. 前記記録材料は、飽和磁化が45emu/g以上であり、かつ、加熱により飽和磁化が35emu/g以上低下するものである請求の範囲第3項～第11項のいずれかの磁気記録媒体。

13. 前記記録材料は、加熱後の飽和磁化に対する加熱前の飽和磁化の比が2以上である請求の範囲第3項～第12項のいずれかの磁気記録媒体。

14. 前記記録材料が、扁平状粒子からなる粉末である請求の範囲第1項～第13項のいずれかの磁気記録媒体。

15. 樹脂製の基体上に前記記録材料を含む不可逆記録層を有する磁気カードである請求の範囲第1項～第14項のいずれかの磁気記録媒体。

16. 請求の範囲第1項～第15項のいずれかの磁気記録媒体に対し記録および再生を行なう方法であって、

記録材料の少なくとも一部をサーマルヘッドまたはレーザ光により加熱することにより、記録材料の飽和磁化を不可逆的に変化させて記録を行う磁気記録再生方法。

17. 記録後、記録材料の磁化を検出することにより再生を行う請求の範囲第16項の磁気記録再生方法。

18. 記録後、記録材料に直流磁界を印加し、次いで、記録材料の磁化を検出することにより再生を行う請求の範囲第16項の磁気記録再生方法。

19. 記録後、記録材料に直流磁界を印加しながら記録材料の磁化を検出することにより再生を行う請求の範囲第16項の磁気記録再生方法。

1/13

FIG. 1

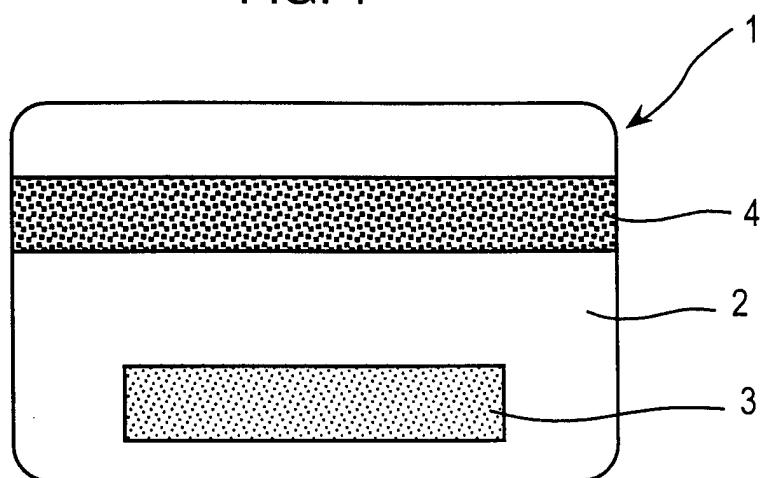
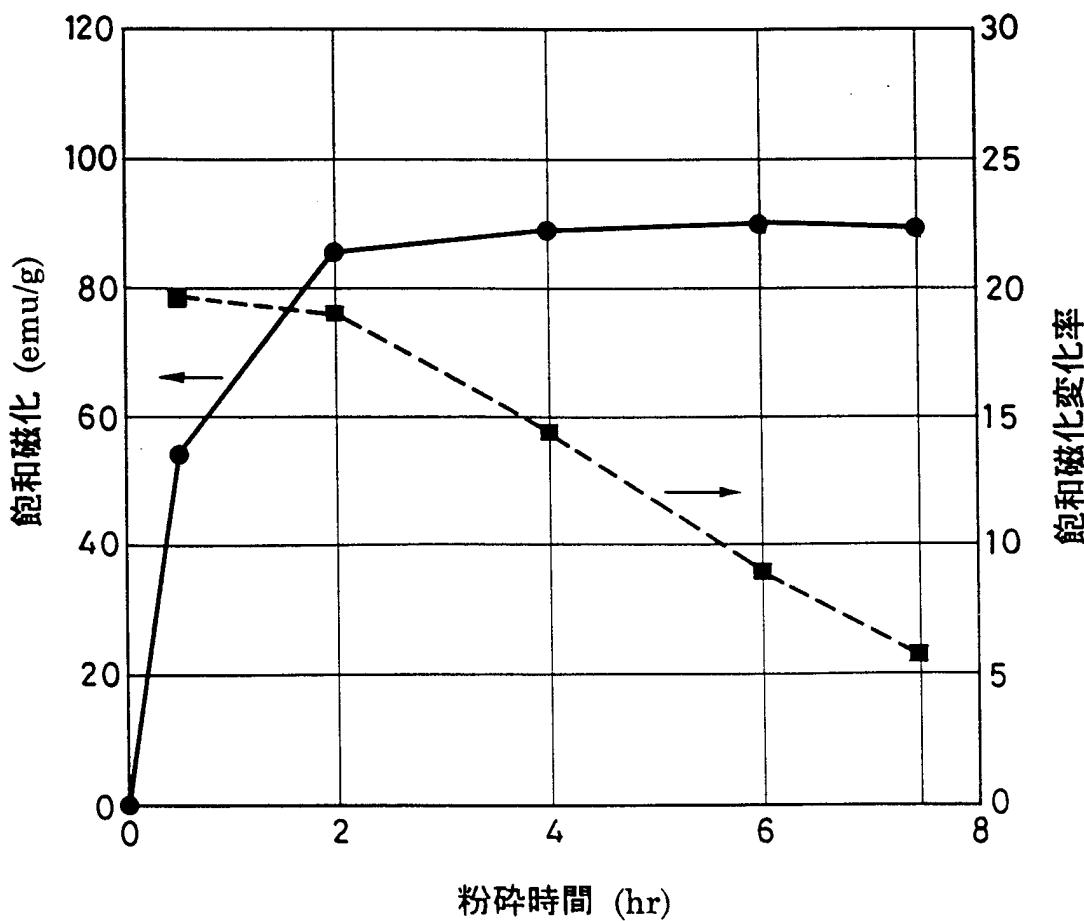
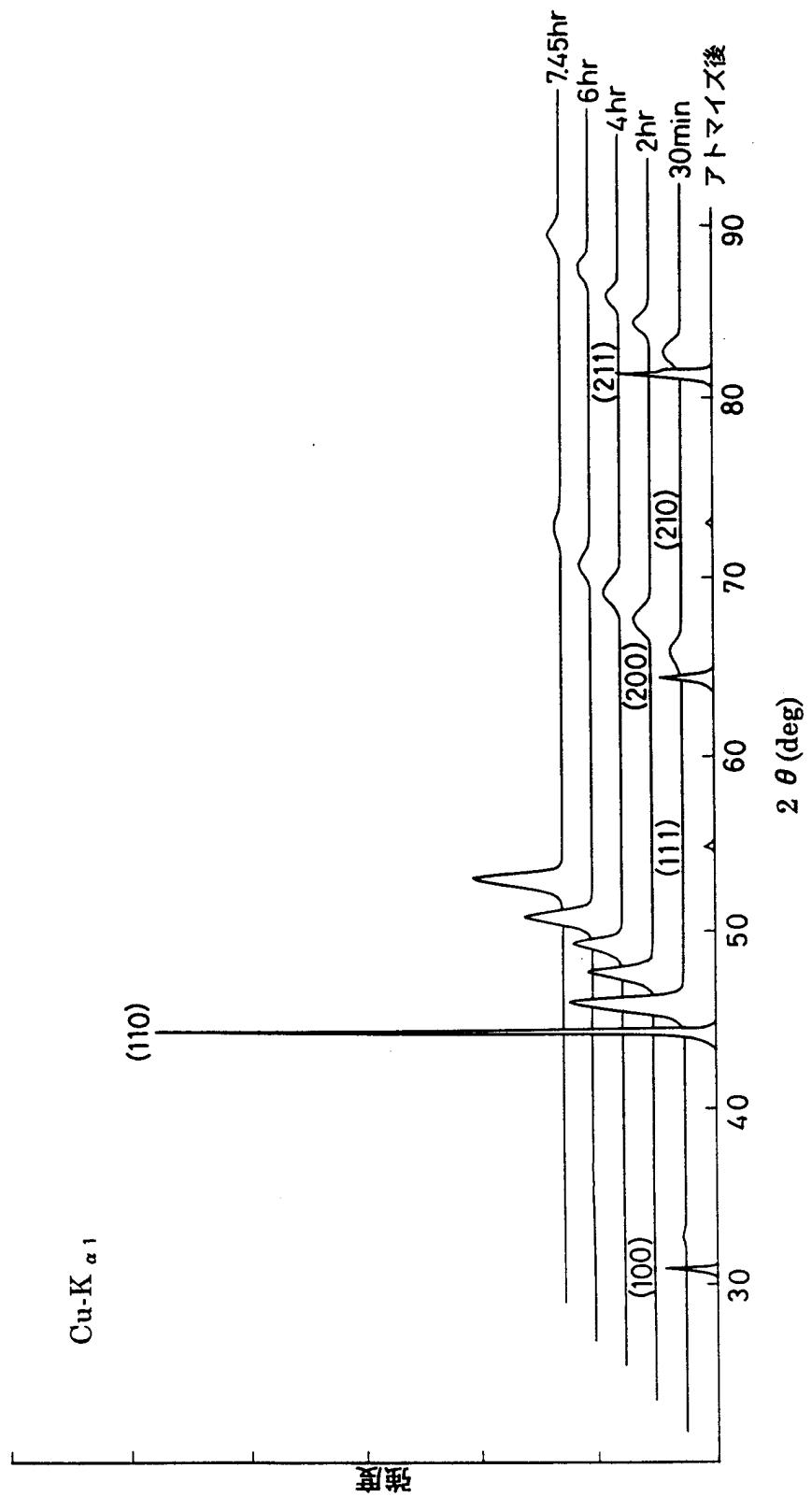


FIG. 2



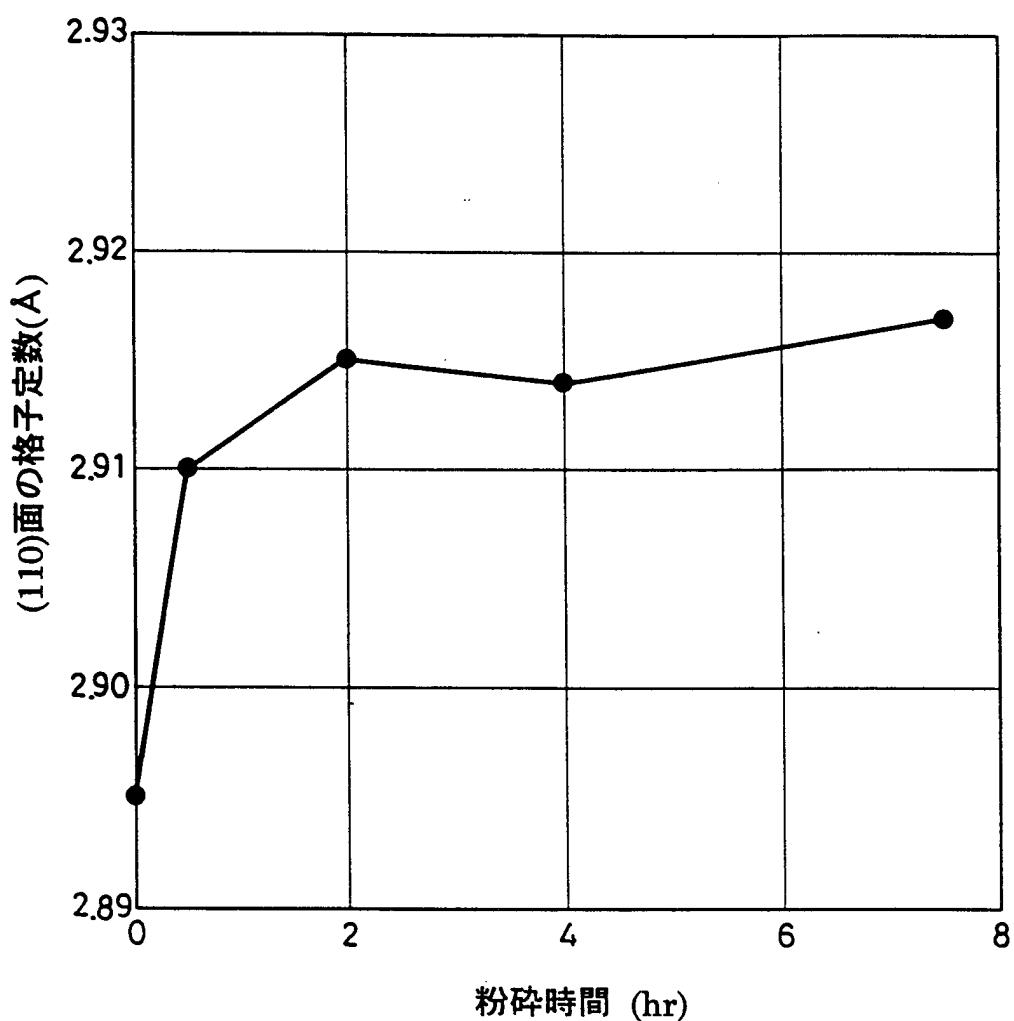
2/13

FIG. 3



3/13

FIG. 4

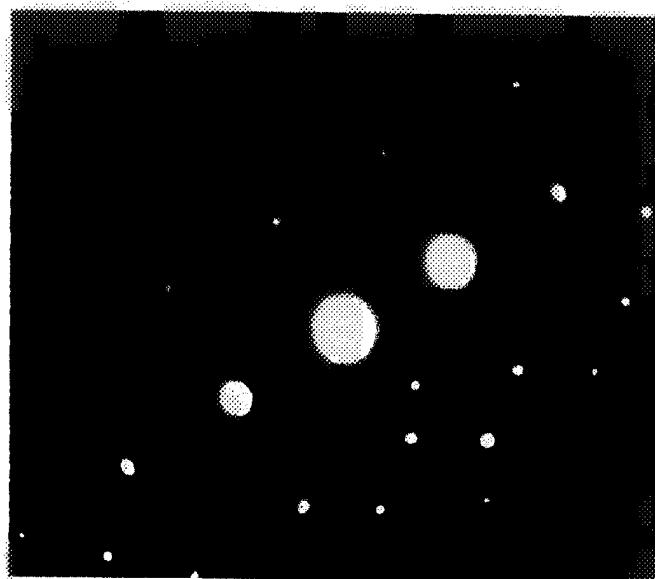


4/13

FIG. 5 A



FIG. 5 B

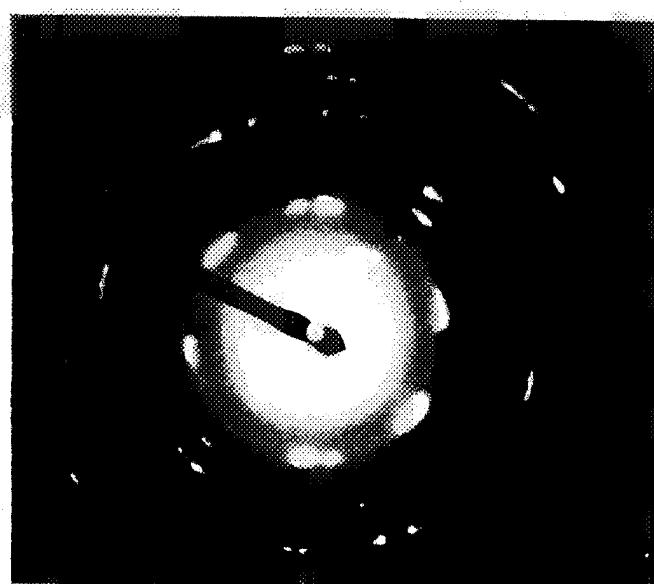


5/13

FIG. 6 A

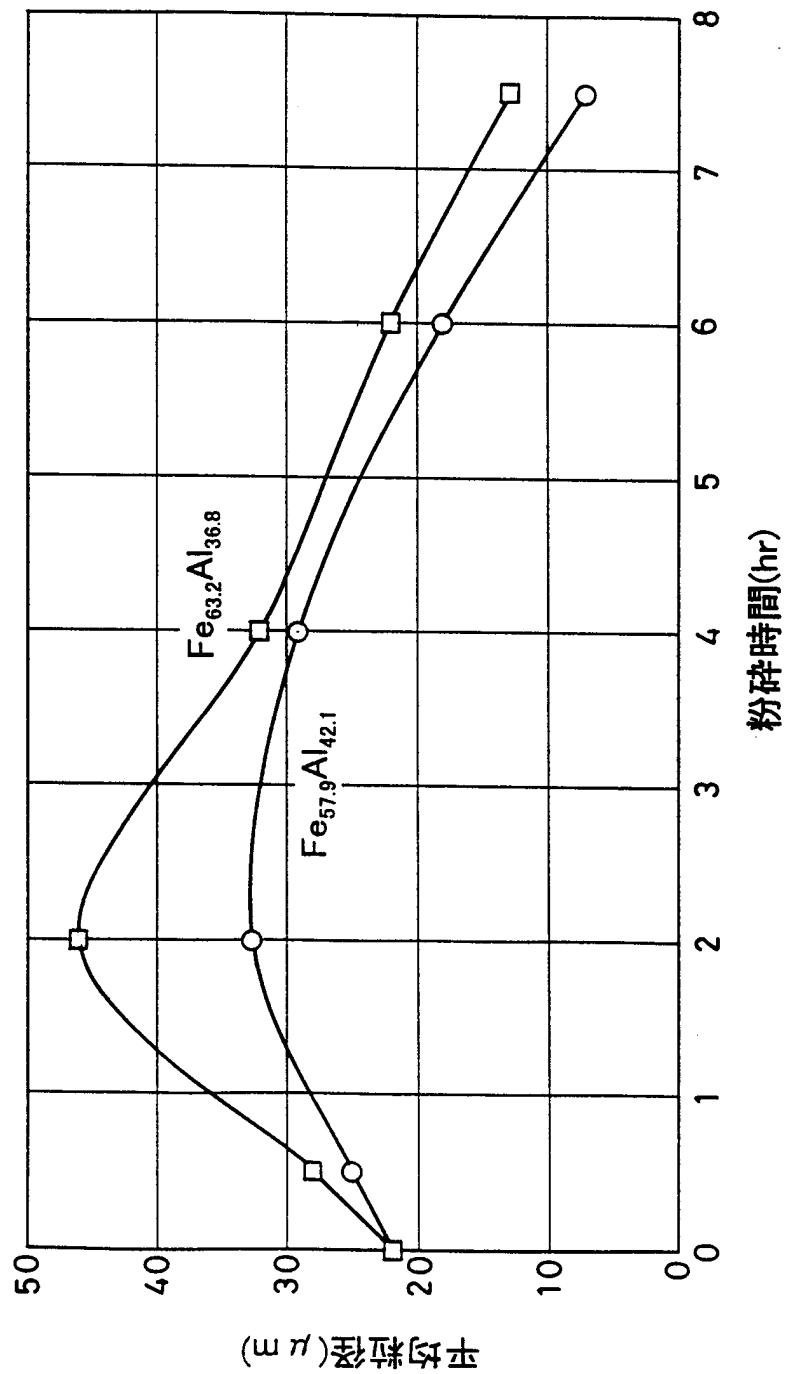


FIG. 6 B



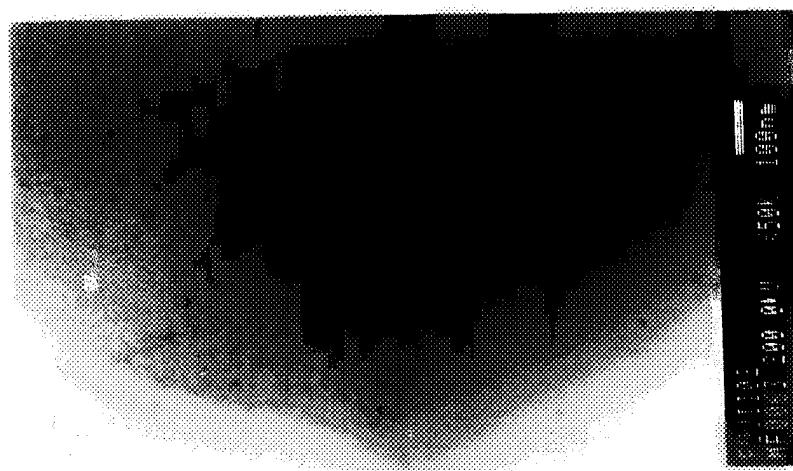
6/13

FIG. 7



7/13

FIG. 8



100nm

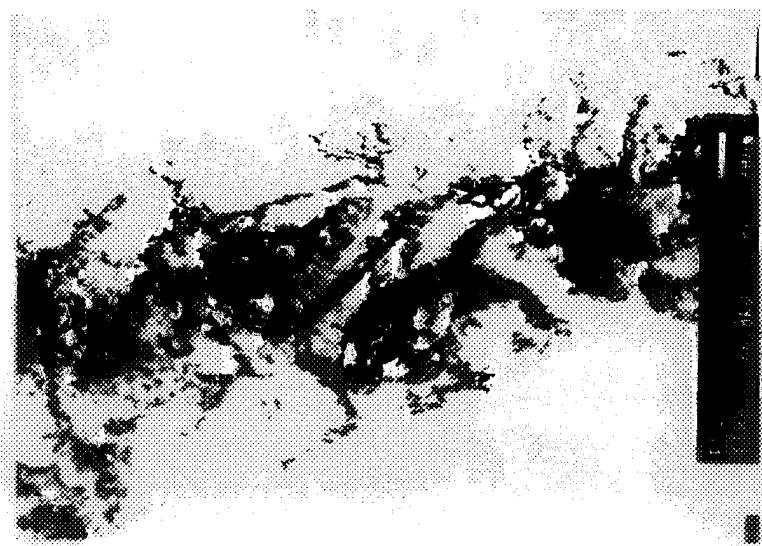
FIG. 9



50nm

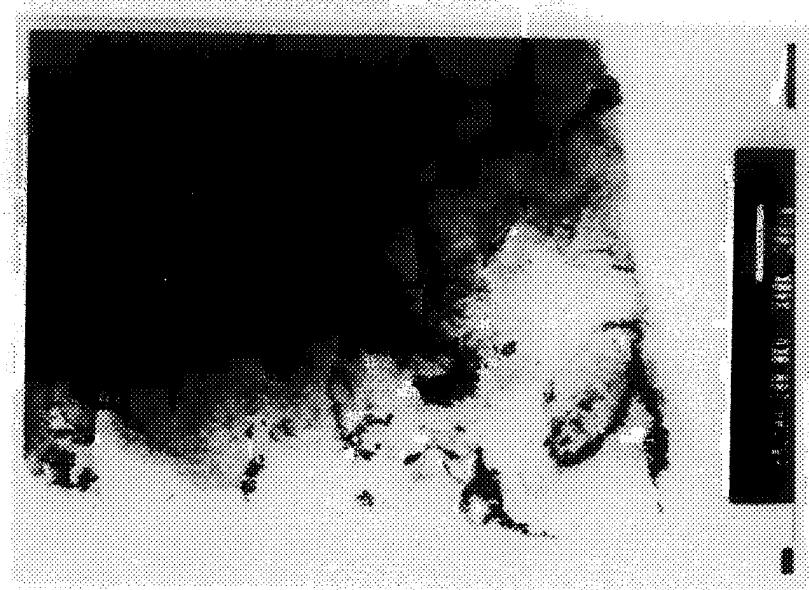
8/13

FIG. 10



100nm

FIG. 11



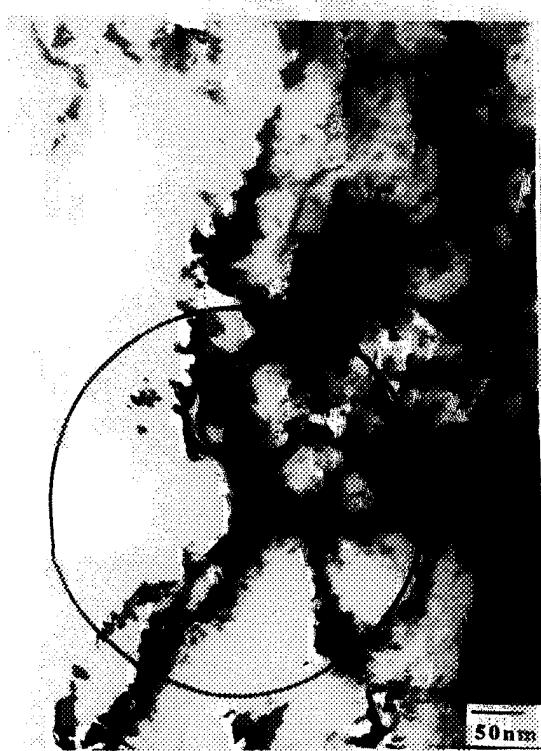
200nm

9/13

FIG. 12



FIG. 13



10/13

FIG. 14

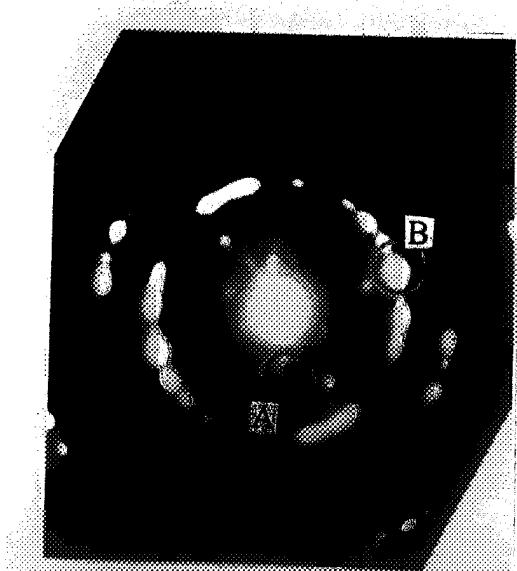
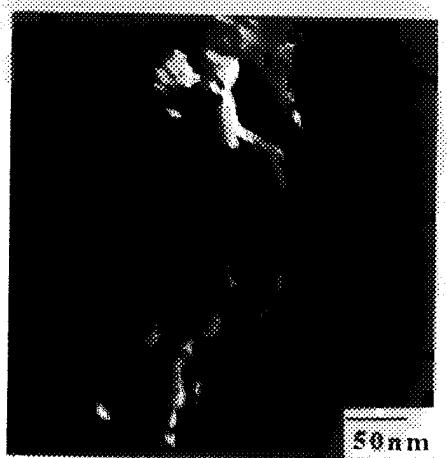


FIG. 15

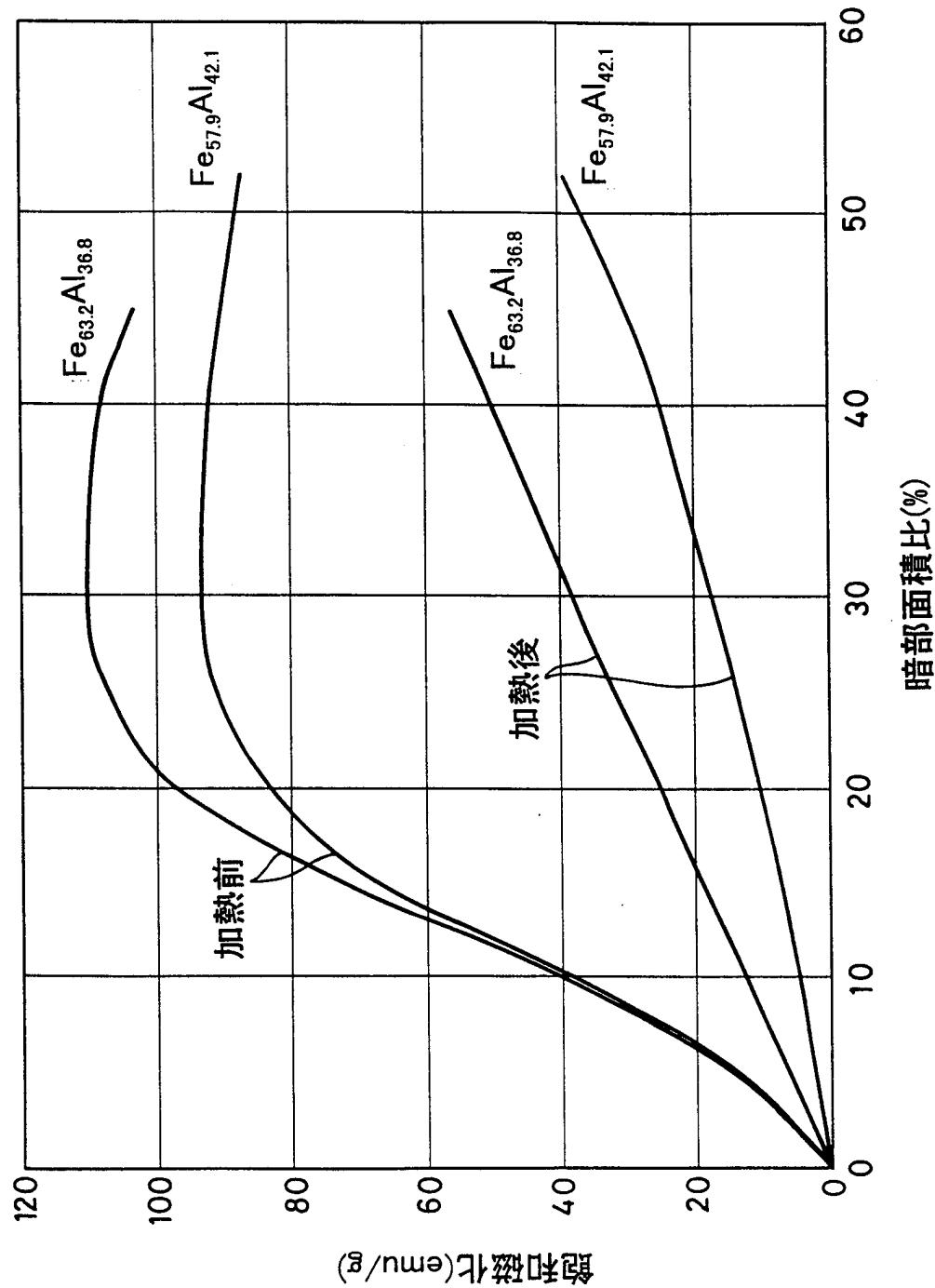


FIG. 16



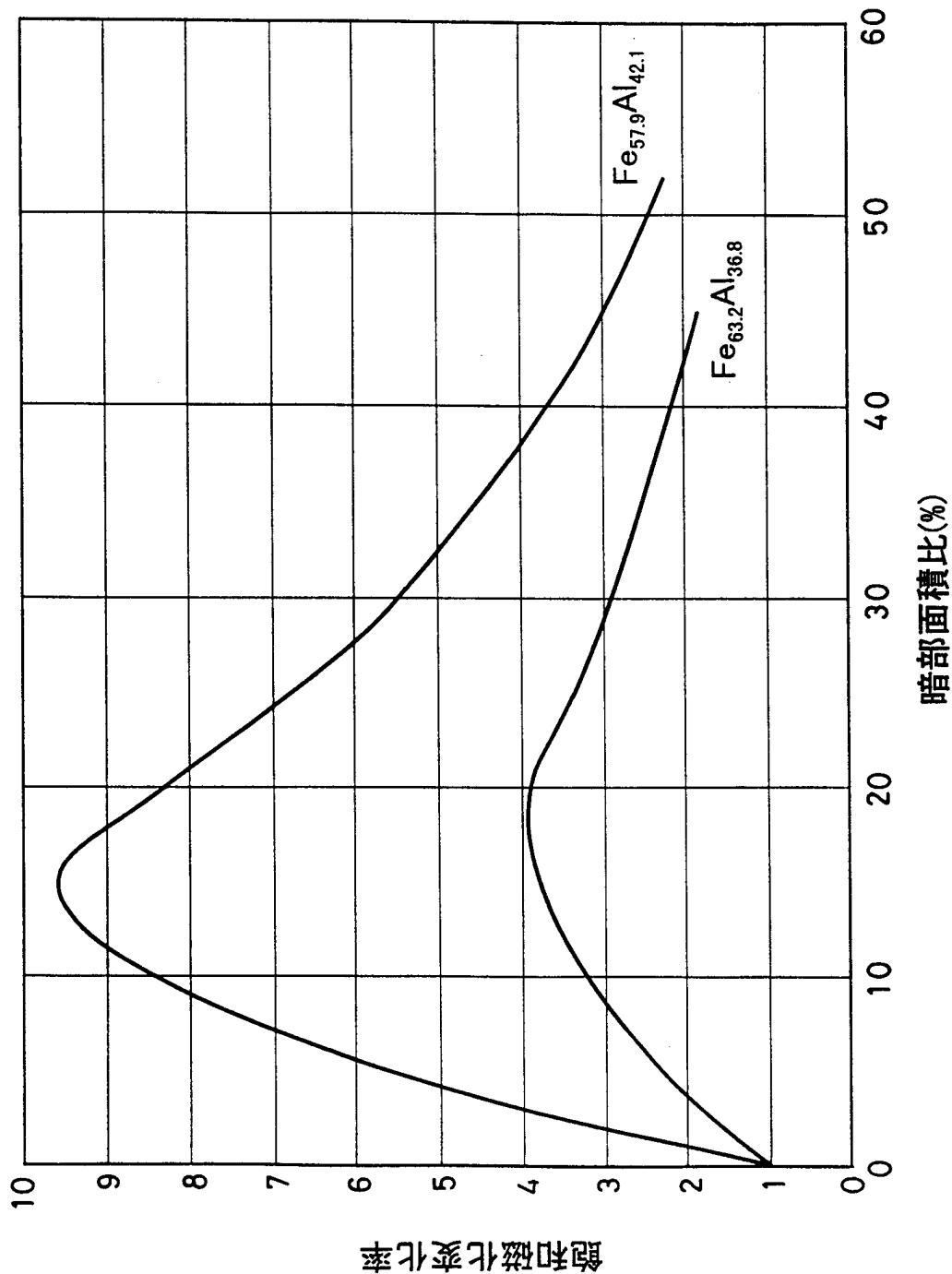
11/13

FIG. 17



12/13

FIG. 18



13/13

FIG. 19



50nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01F1/06, G11B5/66, 11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01F1/06, G11B5/66, 11/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 1-271913, A (Konica Corp.), October 31, 1989 (31. 10. 89), Claims & EP, 33826, A2 & US, 5045390, A & DE, 68911569, T2 | 1-19 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
May 11, 1998 (11. 05. 98)

Date of mailing of the international search report
May 26, 1998 (26. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/00569

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl.

H01F 1/06, G11B 5/66, 11/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl.

H01F 1/06, G11B 5/66, 11/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1940-1998年

日本国公開実用新案公報

1971-1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | J P, 1-271913, A (コニカ株式会社), 31. 10月. 1989 (31. 10. 89) 特許請求の範囲, & E P, 3382 6, A2&US, 5045390, A&DE, 68911569, T2 | 1-19 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|--|
| 国際調査を完了した日 11. 05. 98 | 国際調査報告の発送日 26.05.98 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 平塚 義三 電話番号 03-3581-1101 内線 3521 5E 7371 |