

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3886969号  
(P3886969)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int.C1.

F 1

<b>G 11 B</b>	<b>5/706</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	5/706
<b>G 11 B</b>	<b>5/712</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	5/712
<b>G 11 B</b>	<b>5/714</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	5/714
<b>G 11 B</b>	<b>5/735</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	5/735
<b>G 11 B</b>	<b>5/738</b>	<b>(2006.01)</b>	G 11 B	5/738

請求項の数 30 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-577249 (P2003-577249)	(73) 特許権者	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(86) (22) 出願日	平成15年3月18日(2003.3.18)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葉
(86) 國際出願番号	PCT/JP2003/003212	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(87) 國際公開番号	W02003/079333	(72) 発明者	久世 定 大阪府箕面市桜井3丁目12-17
(87) 國際公開日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(72) 発明者	土井 瞳裕 大阪府茨木市西河原1丁目18-520
審査請求日	平成18年1月26日(2006.1.26)	(72) 発明者	井上 鉄太郎 大阪府池田市鉢塚3丁目15-2
(31) 優先権主張番号	特願2002-74617 (P2002-74617)	(72) 発明者	岸本 幹雄 茨城県守谷市松前台7丁目10-18
(32) 優先日	平成14年3月18日(2002.3.18)		最終頁に続く
(33) 優先権主張國	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-274435 (P2002-274435)		
(32) 優先日	平成14年9月20日(2002.9.20)		
(33) 優先権主張國	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

(54) 【発明の名称】磁気記録媒体および磁気記録カートリッジ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

非磁性支持体、  
非磁性支持体の一方の面に非磁性下塗層を介してまたは介さずに形成された、磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の下層磁性層、  
下層磁性層の上に形成された、非磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の非磁性中間層、

この非磁性中間層の上に形成された、磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の上層磁性層、および

非磁性支持体の他方の面に形成されたバック層  
を有する磁気記録媒体であって、前記上層磁性層の最上層磁性層に含まれる磁性粉末が、  
磁性粉末の外層部分に希土類元素、アルミニウム、珪素の少なくとも一つが主体的に存在  
し、鉄系磁性粉末のコア部が鉄または鉄の一部が遷移金属元素で置換された Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相を含有し、数平均粒子径が 5 ~ 50 nm である本質的に球状ないし橢円状の鉄系磁  
性粉末であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項2】

前記最上層磁性層の厚さが 0.09 μm 以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

## 【請求項3】

前記バック層が、カーボンブラック粉末と結合剤とを含有するバックコート層である請  
求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 4】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末が、5～30 nmの数平均粒子径を有する請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 5】**

前記最上層磁性層の保磁力が200 kA/m以上400 kA/m以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 6】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末は保磁力が200 kA/m以上400 kA/m以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 7】**

前記非磁性中間層の厚さが0.2 μm以上0.6 μm以下である請求項1記載の磁気記録媒体。

**【請求項 8】**

前記非磁性中間層に、粒子サイズ(板径)が10 nm～100 nmの板状酸化物を含有する請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 9】**

前記下層磁性層の厚さが0.2 μm以上1.0 μm以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 10】**

前記下層磁性層の保磁力が120 kA/m以上、400 kA/m以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 11】**

前記最上層磁性層の残留磁束密度(Br)と厚さ( )の積(Br· )が、0.0018 μTm以上0.05 μTm以下である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 12】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末が、5～20 nmの数平均粒子径を有する請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 13】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末が、磁性粉末の外層部分に希土類元素が主体的に存在する鉄系磁性粉末である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 14】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末のコア-部分の窒化鉄相が、鉄または鉄の一部が遷移金属元素で置換されたFe<sub>1.6</sub>N<sub>2</sub>相を含有する鉄系磁性粉末であり、磁性粉末の外層部分にアルミニウム、珪素の少なくとも一つが主体的に存在する鉄系磁性粉末である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 15】**

前記最上層磁性層の鉄系磁性粉末のコア-部分の窒化鉄相が、鉄または鉄の一部が遷移金属元素で置換されたFe<sub>1.6</sub>N<sub>2</sub>相を含有する鉄系磁性粉末であり、磁性粉末の外層部分にアルミニウム、珪素の少なくとも一つが主体的に存在する鉄系磁性粉末で、かつアルミニウム、珪素の少なくとも一つの含有量が1～20原子%である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 16】**

鉄系磁性粉末中の希土類元素の含有量が、鉄に対して0.05～20原子%である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 17】**

鉄系磁性粉末中の希土類元素の含有量が、鉄に対して0.5～15原子%である請求項1に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 18】**

鉄系磁性粉末中の窒素の含有量が、鉄に対して1.0～20原子%である請求項1に記載の磁気記録媒体。

10

20

30

40

50

**【請求項 19】**

鉄系磁性粉末中の窒素の含有量が、鉄に対して 2.0 ~ 12.5 原子% である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 20】**

鉄系磁性粉末中の希土類元素として、サマリウム、ネオジム、イットリウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有する請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 21】**

前記鉄系磁性粉末が 1 以上 2 以下の平均軸比を有する請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 22】**

磁気記録媒体の全厚が 6  $\mu$ m 未満である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

10

**【請求項 23】**

前記最上層磁性層の保持力が 160 kA / m 以上 400 kA / m 以下である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 24】**

前記最上層磁性層の保持力が 180 kA / m 以上 400 kA / m 以下である請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

**【請求項 25】**

箱状のケース本体の内部に、請求項 1 に記載の磁気記録媒体を巻装したリールが配置されており、最上層磁性層に記録された磁気記録情報信号が磁気抵抗効果型磁気ヘッド (MR ヘッド) で再生されることを特徴とする磁気記録カートリッジ。

20

**【請求項 26】**

箱状のケース本体、該ケース本体の内部に配置された、請求項 1 に記載の磁気記録媒体を巻装した 1 個のリールが配置されており、当該磁気記録媒体のサーボ信号によってトラッキングされていることを特徴とする磁気記録カートリッジ。

**【請求項 27】**

該磁気記録媒体の磁性層またはバック層の少なくとも一方にサーボ信号が記録されている請求項 26 記載の磁気記録カートリッジ。

**【請求項 28】**

サーボ信号が、磁気サーボ信号と光学サーボ信号から選ばれる少なくとも一つである請求項 26 記載の磁気記録カートリッジ。

30

**【請求項 29】**

サーボ信号の少なくとも一つが、磁気サーボ信号であり、磁気サーボ信号が磁気抵抗効果型磁気ヘッド (MR ヘッド) で再生される請求項 26 記載の磁気記録カートリッジ。

**【請求項 30】**

サーボ信号の少なくとも一つが、磁性層に記録された磁気サーボ信号であり、磁気サーボ信号が磁気抵抗効果型磁気ヘッド (MR ヘッド) で再生される請求項 26 記載の磁気記録カートリッジ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

40

本発明は、高記録密度特性に優れた磁気記録媒体、特に塗布型の磁気記録テープ (以下、単に「磁気テープ」あるいは「テープ」ともいう) に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

磁気テープは、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピューターテープなど種々の用途があるが、特にデータバックアップ用テープの分野では、バックアップの対象となるハードディスクの大容量化にともない、1巻当たり数 10 ~ 100 GB の記録容量のものが商品化されている。また、今後 1 TB を超える大容量バックアップテープが提案されており、その高記録密度化は不可欠である。

**【0003】**

50

このような高記録密度化に対応した磁気テープを製造するにあたっては、磁性粉末の微粒子化とそれらの塗膜中への高密度充填、塗膜の平滑化、磁性層の薄層化に関する高度な技術が用いられている。

#### 【0004】

また、記録密度を大きくするために、記録信号の短波長化と共に、トラックピッチの狭幅化も行われており、再生ヘッドがトラックを正確にトレースできるようにサーボトラックも併用されるシステムが登場している。

#### 【0005】

磁性粉末の改良に関しては、主として、短波長記録に対応するために、年々、微粒子化とともに、磁気特性の改善がはかられており、従来は、高記録密度磁気テープにおいても、オーディオ用や家庭用ビデオテープに使用されていた強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、酸化クロムなどの磁性粉末が主として使用されていたが、現在では、長軸方向の粒子サイズが100nm程度の針状の金属磁性粉末が提案されている。また、短波長記録時の減磁による出力低下を防止するために、年々、高保磁力化がはかられ、鉄・コバルトの合金化により、198.9kA/m程度の保磁力が実現されている（たとえば、特開平3-49026号公報、特開平5-234064号公報、特開平6-25702号公報、特開平6-139553号公報など）。

10

#### 【0006】

また、媒体製造技術の改良に関しては、各種官能基を有するバインダ樹脂や、上記の磁性粉末を使用した場合の分散技術の改善、さらには塗布工程後に行われるカレンダ技術の向上により、磁性層の表面平滑性が著しく向上し、短波長出力の向上に大きく寄与している（たとえば、特公昭64-1297号公報、特公平7-60504号公報、特開平4-19815号公報など）。

20

#### 【0007】

しかしながら、近年の高密度化に伴い、記録波長が短縮化されているため、磁性層の厚さが厚いと、最短記録波長領域においては、従来の磁性粉末の飽和磁化や保磁力のレベルでは出力が数分の1程度しか得られず、また極めて短い記録波長を使用するため、従来それほど問題とならなかった記録再生時の自己減磁損失や磁性層の厚さに起因する厚み損失の影響が大きくなり、十分な分解能が得られないという問題があった。このような問題に対しても、上記したような磁性粉末による磁気特性の改善や媒体製造技術による表面性向上だけでは克服できないため、磁性層の厚さを低減することが提案されている。

30

#### 【0008】

すなわち、一般に、磁性層の有効厚さは、システムに利用される最短記録波長の1/3程度といわれているため、例えば0.3μmの最短記録波長においては、磁性層の厚さは0.1μm程度が必要とされている。また、テープを収納するカセット（カートリッジともいう）の小型化に伴い、容積当たりの記録容量を向上するため、磁気記録媒体全体を薄層化する必要があり、このため、磁性層も必然的に薄層化する必要がある。さらに、記録密度を高めるためには、磁気ヘッドから発生する書き込み磁束を微小面積にしなければならず、また磁気ヘッドも小型化されてきているため、発生磁束量が低下することとなるが、上記のような微小さな磁束により完全な磁化反転を生じさせるためにも、磁性層を薄層化することが必要となる。

40

#### 【0009】

ところが、磁性層の厚さを低減すると、非磁性支持体の表面粗さが磁性層表面に影響を及ぼし、磁性層の表面平滑性を劣化させやすいという問題や、磁性層単層のみを薄層化する場合、磁性塗料の固形分濃度を低下するか、塗布量を低減する方法が考えられるが、これらの手法によっては、塗布時の欠陥や磁性粉末の充填性が向上せず、また塗膜強度を弱めるという問題がある。このため、媒体製造技術の改良により磁性層を薄層化する場合、非磁性支持体と磁性層との間に下塗層を設け、この下塗層が湿潤状態にあるうちに上層磁性層を塗布する、いわゆる同時重層塗布方式が提案されている（特開昭63-187418号公報、特開昭63-191315号公報、特開平5-73883号公報、特開平5-50

217148号公報、特開平5-298653号公報など)。

【0010】

記録トラック幅を狭くしてテープ幅方向の記録密度を高くすると、磁気テープからの漏れ磁束が小さくなるため、再生ヘッドに微小磁束でも高い出力が得られる磁気抵抗効果型素子を使用したMRヘッドを使用する必要がある。

【0011】

MRヘッド対応の磁気記録媒体には、例えば特開平11-238225号公報、特開2000-40217公報、特開2000-40218公報等に記載されたものがある。これらの公報に記載された磁気記録媒体では、その磁束(残留磁束密度と厚さの積)を特定の値以下にしてMRヘッドの出力の歪を防止したり、磁性層表面のへこみを特定の値以下にしてMRヘッドのサーマル・アスペリティを低減させたりしている。

10

【0012】

ところが、記録トラック幅を狭くすると、オフトラックによる再生出力の低下が問題になるので、これを避けるためにトラックサーボが必要になる。トラックサーボ方式には、光学トラックサーボ方式(特開平11-213384号公報、特開平11-339254号公報、特開2000-293836号公報)や磁気サーボ方式があるが、いずれの方式を採用するにしても、箱状のケース本体の内部に磁気テープを収めた磁気テープカートリッジ(カセットテープともいう)においては、磁気テープ巻装用のリールを一つしか持たない1リール型(単リール型)にして、その上でカートリッジから引き出した磁気テープにトラックサーボを行う必要がある。これは、テープ走行速度を高める(例えば2.5m/秒以上にする)と、テープ繰り出し用とテープ巻き取り用の2つのリールを持った2リール型では安定走行できないためである。また、2リール型ではカートリッジサイズが大きくなり、体積当たりの記録容量が小さくなる。

20

【0013】

先に述べたようにトラックサーボ方式には磁気サーボ方式と光学サーボ方式があるが、前者は、後述するサーボトラックバンドを磁気記録により磁性層に形成し、これを磁気的に読み取ってサーボトラッキングを行うものであり、後者は、凹部アレイからなるサーボトラックバンドをレーザー照射等でバックコート層に形成し、これを光学的に読み取ってサーボトラッキングを行うものである。なお、磁気サーボ方式にはバックコート層にも磁性を持たせ、このバックコート層に磁気サーボ信号を記録する方式(例えば特開平11-126327号公報)があり、また光学サーボ方式にはバックコート層に光を吸収する材料等で光学サーボ信号を記録する方式(例えば特開平11-126328号公報)もある。

30

【0014】

ここで、前者の磁気サーボ方式を例にとってトラックサーボの原理を簡単に説明しておこう。

図7に示すように、磁気サーボ方式を採用する磁気テープ3では、磁性層にそれぞれテープ長手方向に沿って延びるトラックサーボ用のサーボバンド200とデータ記録用のデータトラック300とが設けられる。このうちサーボバンド200は、各サーボトラック番号を磁気的に記録した複数のサーボ信号記録部201からなる。磁気テープに対してデータの記録・再生を行う磁気ヘッドアレイ(図示せず)は、一対(順走行用と逆走行用)のサーボトラック用MRヘッドと、例えば8×2対の記録・再生用ヘッド(記録ヘッドは磁気誘導型ヘッドで構成され、再生ヘッドはMRヘッドで構成される)とを有しており、サーボ信号を読み取ったサーボトラック用MRヘッドからの信号に基づいて磁気ヘッドアレイ全体が連動して動くことで、記録・再生用ヘッドがテープ幅方向に移動してデータトラック(例えば、8×2対の記録・再生ヘッドが搭載された磁気ヘッドアレイでは、サーボトラック1本に対応して8本のデータトラックが存在する)に到達する。

40

【0015】

しかるに、これら磁性粉末および媒体製造技術の向上も、現在では、ほぼ限界に達している。とくに磁性粉末の改良に関しては、針状の磁性粉末を使用する限り、長軸方向の粒

50

子サイズは実用上 100 nm 程度が限度である。なぜなら、これよりも微粒子化すると、比表面積が著しく大きくなり、飽和磁化が低下するのみならず、バインダ樹脂中で磁性粉末を分散させることが著しく困難になるためである。

#### 【0016】

保磁力に関しては、磁気ヘッドの技術革新により、さらに高保磁力を有する媒体に対しても、記録は可能な状況にある。とくに長手記録方式においては、磁気ヘッドで記録消去が可能な限り、記録および再生減磁による出力低下を防止するため、保磁力はできる限り高くすることが好ましい。したがって、磁気記録媒体の記録密度を向上させるための現実的な方法で、最も効果的な方法は、磁気記録媒体を高保磁力化することである。

#### 【0017】

また、長手記録の本質的な課題である、記録および再生減磁による出力低下の影響を低減するためには、磁性層の厚さはさらに薄くすることが有効であるが、前記した長軸方向の粒子サイズが 100 nm 程度の針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さにも限界が生じる。なぜなら、長手配向によって、針状粒子は平均的には針状方向が媒体の面内方向に並行になるように並ぶが、粒子の分散には分布があるため、針状方向が媒体面に垂直になるように並ぶ粒子も存在するためである。このような粒子が存在すると、媒体の表面平滑性を損ない、ノイズ増大の原因となる。このような問題は、磁性層の厚さが薄くなるほど、より深刻となる。

#### 【0018】

さらに、磁性層を薄層化しようとする場合、磁性塗料を大量の有機溶剤で希釈する必要があるが、従来の微粒子化した針状の磁性粉末では磁性塗料の凝集を生じやすく、また乾燥時に大量の有機溶剤を蒸発させるため、磁性粉末の配向性が低下しやすく、長手記録であるテープ状媒体では配向性が悪く、薄層化しても、配向性の悪化と表面性の悪化のために、所期の電磁変換特性を得ることが困難になるという問題がある。したがって、長手記録においては、磁性層の厚さを薄くすることが、記録特性を向上させるうえで有効であることがわかっているにもかかわらず、従来の針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さをさらに薄層化した塗布型磁気記録媒体を得ることは困難な状況にある。

#### 【0019】

従来提案されている磁性粉末のうち、バリウムフェライト磁性粉末は、粒子形状が板状で、粒子サイズとして 50 nm 程度の微粒子の磁性粉末が知られている（たとえば、特公昭 60-50323 号公報、特公平 6-18062 号公報など）。このバリウムフェライト磁性粉末の形状や粒子サイズは、針状の磁性粉末に比べて、薄層塗布型磁気記録媒体を得るのに適している。しかしながら、バリウムフェライト磁性粉末は酸化物であるため、飽和磁化は高々 7.5  $\mu$ Wb / g 程度で、針状の金属または合金磁性粉末のような 12.6  $\mu$ Wb / g 以上の飽和磁化を得ることは理論的に不可能である。このため、バリウムフェライト磁性粉末を用いると、磁性層の厚さの薄い塗布型磁気記録媒体を得ることはできても、磁束密度が低いために出力が低く、高密度磁気記録媒体には適さない。さらに、バリウムフェライト磁性粉末は、板状粉末が磁気的相互作用のために強固に凝集し、分散工程で個々の板状粒子に解すことが難しいという問題点もある。このことが理由で、高記録密度磁気記録媒体用の磁性粉末としては、これまででは、前記したような針状の磁性粉末が主流となっていたのである。

#### 【0020】

以上説明してきたように、磁気記録媒体の記録密度を向上させるための効果的な手法である磁性層の薄層化において、磁性粉末の保磁力、飽和磁化をできる限り高い値に維持して、かつ粒子サイズを小さくすることが極めて重要な課題となる。この課題を克服するため、まず、従来の磁性粉末の磁気特性に着目すると、現状の針状の磁性粉末は、保磁力の起源が針状形状による形状異方性に基づいているため、高保磁力化には理論的な限界が存在する。つまり、形状異方性では、磁気異方性の大きさが、2 I s (ここで、I s は飽和磁化) で表され、飽和磁化に比例する。したがって、保磁力の起源を形状異方性に基づいている針状の磁性粉末では、飽和磁化が大きくなるほど保磁力も大きくなる。

10

20

30

40

50

## 【0021】

金属および合金の飽和磁化は、スレータポーリング曲線からよく知られているように、たとえば、Fe / Co比が70 / 30付近のFe - Co合金において、最大値を示すことから、保磁力も上記の組成において最大値を示すことになる。このようなFe / Co比が70 / 30付近の針状のFe - Co合金磁性粉末は、すでに実用化されているが、既述したとおり、針状の磁性粉末を使用する限り、理論的に現在の保磁力である198.9 kA / m程度が限界であり、さらに高保磁力を得ることは困難な状況にある。またこのような針状の磁性粉末では、薄層塗布の磁気記録媒体に適さないものとなる。

## 【0022】

また、形状異方性における磁気異方性の大きさは、上述のとおり、2 Is で表され、磁性粉末の針状比（粒子長さ / 粒子直径）が約5以上のときは、係数はほぼ2 で表されるが、針状比が5未満になると係数は急激に小さくなり、球状になると異方性は消滅する。すなわち、磁性粉末として、Fe金属やFe - Co合金のような磁性材料を使用する限り、磁性粉末の形状としては、理論的にも針状形状にせざるを得ないのが実状である。

## 【0023】

前記したように短波長記録再生特性を向上させるために、膜厚2.0 μm程度の下塗層を非磁性支持体の上に設けた上でその上に膜厚0.15 ~ 0.2 μm程度の磁性層を設けられているが、さらなる記録密度の向上のためには、少なくとも1層の磁性層からなり、最上層磁性層（以下、簡単に上層磁性層と記載）の厚さを0.09 μm以下にすることが好ましい。

## 【0024】

ところが、上層磁性層の厚さを薄くすると、磁性層の磁気サーボ信号でサーボトラッキングする方式では、磁気サーボ信号が弱くなる。これを解決しようとする方法には、特開平04-248120号（実施例参照）、特開2000-315312号、特開2002-288817号が公知である。この方法では、磁気記録媒体が「上層磁性層 / 非磁性中間層 / 下層磁性層 / 非磁性支持体」の構成を有しており、下層磁性層にも磁気サーボ信号を記録する。

## 【0025】

しかしながら、この方法では、上層磁性層に長軸方向の粒子サイズが100 nm程度の針状磁性粉末を使用しているため、上述のように、上層磁性層の針状磁性粉末の針状方向が媒体面に垂直になるように並ぶ粒子も存在するため、媒体の表面平滑性を損ない、ノイズ増大の原因となるという問題がある。また、このような問題は、磁性層の厚さが薄くなるほど、より深刻となる。

## 【0026】

さらに、針状磁性粉末を使用すると、上層磁性層厚さを薄く、特に0.09 μm以下にすると、上層磁性層の厚みむらが大きくなるという問題点も残されている。

## 【0027】

上層磁性層の厚さを0.09 μm以下で、かつ上層磁性層の厚みむらを小さくするためには、粒子径50 nm以下（好ましくは30 nm以下）の本質的に球状ないし橢円状の磁性粉末が必要となる。

## 【0028】

また、非磁性中間層と下層磁性層の合計厚さを1.4 μm以下、非磁性支持体厚さを4.0 μm以下、バック層厚さを0.5 μm以下にして磁気記録媒体の全厚を6 μm未満にまで低減することが好ましい。磁気記録媒体の全厚は、5 μm以下がより好ましく、4.5 μm以下がさらに好ましく、4 μm以下がいっそう好ましい。なお、実用上は2.5 μm以上である。

## 【0029】

さらに、狭幅化が進むトラックピッチに対応してトラックを正確にトレースするためには、テープエッジ - データトラック、サーボトラック - データトラック間の寸法が一定であることが必要であり、テープの温度、湿度に対する寸法安定性も一段と高いレベルのも

10

20

30

40

50

のが要求されつつある。

【0030】

【発明の開示】

本発明の目的は、上記したような各課題を解決でき、1TB以上の記録容量に対応しうる高記録密度特性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

本発明によれば、上記目的は、

非磁性支持体、

非磁性支持体の一方の面に非磁性下塗層を介してまたは介さずに形成された、磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の下層磁性層、

下層磁性層の上に形成された、非磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の非磁性中間層、

この非磁性中間層の上に形成された、磁性粉末とバインダ樹脂とを含む少なくとも一層の上層磁性層、および

非磁性支持体の他方の面に形成されたバック層

を有する磁気記録媒体であって、前記上層磁性層の最上層磁性層に含まれる磁性粉末が、磁性粉末の外層部分に希土類元素、アルミニウム、珪素の少なくとも一つが主体的に存在し、鉄系磁性粉末のコア - 部分が鉄または鉄の一部が遷移金属元素で置換されたFe<sub>1.6</sub>N<sub>2</sub>相を含有し、数平均粒子径が5~50nmである本質的に球状ないし橢円状の鉄系磁性粉末であることを特徴とする磁気記録媒体

により達成される。

10

20

【0031】

前記最上層磁性層の厚さは0.09μm以下が、高密度磁気記録が行えるのでより好ましい。但し、本質的に球状ないし橢円状の、鉄系磁性粉末には、前記上層磁性層の厚さ以下の数平均粒子径のものを使用することは言うまでもない。

【0032】

上記特定構成の鉄系磁性粉末は、本質的に球状ないし橢円状の超微粒子の磁性粉末であるにもかかわらず、これを使用した磁気記録媒体においては、高保磁力および高磁束密度が容易に得られる。なお、本発明でいう「本質的に球状及至橢円状」（または「本質的に球状及至本質的に橢円状」）は、図5等の写真に示すように、表面に凹凸のあるもの、及び若干の変形を有する「球状及至橢円状」のものも含む。

30

【0033】

さらに、上記のような本質的に球状ないし橢円状で、かつ極めて粒子サイズの小さい微粒子の鉄系磁性粉末を使用した磁気記録媒体は、磁性粉末間の磁気的相互作用が小さく、したがって、急激な磁化反転が可能となり、磁化反転領域が狭くなるため、従来の針状形の磁性粉末を使用した磁気記録媒体に比べて、よりすぐれた記録特性が得られることも見い出した。また、本発明の磁気記録媒体は、磁性層の厚さが0.09μm以下と薄いときに、とくに効果を発揮するが、このように磁性層の厚さが薄い媒体では、反磁界による減磁の影響も少なくなり、80kA/m(10050e)程度の保磁力でもすぐれた記録特性を示すことがわかった。

【0034】

40

しかしながら、磁石などの外部磁界による誤消去を考えると、本願の場合でも磁気記録媒体の保磁力は、160kA/m(20100e)以上がより好ましく、180kA/m(22610e)以上がさらに好ましく、200kA/m(25120e)以上がいっそうに好ましい。保磁力の上限は特にないが、磁気ヘッドの書き込み能力から考えて現状では400kA/m(50240e)以下である。なお、磁性層を0.09μm以下にすれば、200kA/m以上400kA/m以下の高い保磁力を有する磁気記録媒体でも優れたオーバーライト特性が得られる。

【0035】

非磁性中間層の薄層化、温度、湿度に対する寸法安定性についても、鋭意検討を行った結果、数平均粒子径が10nm~100nmの板状粒子（以下、板状粉末と記載する場合

50

もある)を含ませることにより厚さが均一で表面平滑性の優れ、温度、湿度に対する寸法安定性に優れた非磁性中間層が得られることを見い出した。

### 【0036】

#### 【発明の実施の形態】

高密度塗布型磁気記録媒体用として、従来使用されてきた針状の鉄コバルト合金磁性粉末では、保磁力の値が理論的限界に近づいており、また粒子サイズに関しても、現状のものより微粒子化すると均一分散することが極めて困難になっている。鉄コバルト合金磁性粉末の最大の問題点は、粒子形状を、比表面積が最小となる球状に近い粒子形状とし、かつ、一方向が磁化容易方向となる、一軸磁気異方性を有する磁性粉末にすることは、本質的に不可能なことである。なぜなら、保磁力の起源が針状形状とすることによる形状磁気異方性に基づいているため、その針状比は最小でも5程度までしか下がることができず、これよりも下げるとき一軸異方性が低下し、保磁力が小さくなるからである。

### 【0037】

本発明者は、上記従来の形状磁気異方性に基づく磁性粉末とは異なる観点から磁気特性の向上を目指すべく各種の磁性粉末を合成してその磁気異方性を調べた。その結果、特定の鉄系磁性粉末では、大きな結晶磁気異方性を有しているため、針状形状にする必要がなく、本質的に球状ないし楕円状の磁性粉末でも一方向に大きな保磁力を発現させうるものであることがわかった。なお、本発明にいう本質的に楕円状の磁性粉末とは、長軸径と短軸径の比が2以下(好ましくは1.5以下)のものを指し、従来の磁気記録媒体用の磁性粉末とは本質的にその形状が相違するものである。

### 【0038】

本質的に球状ないし楕円状の磁性粉末としては、希土類-鉄ホウ素系磁性粉末(特開2001-181754号公報)、希土類-鉄系磁性粉末(特開2002-56518号公報)のような希土類-鉄系磁性粉末がある。これらの磁性粉末に使用する希土類元素としては、イットリウム、イッテルビウム、セシウム、プラセオジム、サマリウム、ラントン、ユーロピウム、ネオジム、テルビウムなどから選ばれる少なくとも1種の元素が用いられるが、その中でも、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、テルビウム(Tb)、イットリウム(Y)が、これらを用いたときに高い保磁力が得られやすいので、好ましく使用される。

### 【0039】

また、希土類元素は含有しないが、 $Fe_{16}N_2$ 相を主相としたBET比表面積が $10m^2/g$ 以上の本質的に球状の窒化鉄系磁性粉末(特開2000-277311号)も知られている。発明者らはこの磁性粉末に改良を加え、高密度磁気記録媒体として最適な本発明の窒化鉄系磁性粉末を作製した。

### 【0040】

主な改良点は、後述するように、焼結防止効果、高保磁力化効果、安定性(耐食性)向上効果の高い希土類元素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させることで、保磁力を $200kA/m$ 以上と高くするとともに、高密度記録に適したBET比表面積が $40m^2/g \sim 100m^2/g$ の化学的に安定な微粒子磁性粉末にしたことである。また、希土類元素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させることと、酸化安定化処理を行うことで、磁性粉末の飽和磁化を、 $10 \sim 20 \mu Wb/g$ に制御し、塗料分散性・酸化安定性に優れた希土類-窒化鉄系磁性粉末にできる。このような改良によって、本発明の最上層用磁性粉末として最適な特性を示す磁性粉末が得られた。このようにして得られた希土類-窒化鉄系磁性粉末は、 $200kA/m$ 以上の保磁力を有し、微粒子で、かつ磁性塗料作成時の分散性や化学的安定性も高いので、上述の希土類-鉄ホウ素系磁性粉末、希土類-鉄系磁性粉末、希土類元素を含有しない $Fe_{16}N_2$ 相を主相とした窒化鉄系磁性粉末に比べて、特に本発明の最上層磁性層の磁性粉末として好適である。

### 【0041】

また、さらに検討を行った結果、コア部分が $Fe_{16}N_2$ 相を主相として含む鉄系磁性粉末に関しては、アルミニウムおよび/または珪素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在

10

20

30

40

50

させることで、希土類元素 窒化鉄系磁性粉末に比べて若干保磁力は小さいが、保磁力が 200 kA / m 程度の窒化鉄系磁性粉末が得られることを見い出した。アルミニウムおよび / または珪素の含有量は、Fe を基準にして 1 ~ 20 原子 % が好ましく、2 ~ 20 原子 % がより好ましく、4 ~ 18 原子 % がさらに好ましい。この場合にも、アルミニウムおよび / または珪素とともに、希土類元素を含有させることがより好ましい。

#### 【0042】

このような本質的に球状ないし橢円状の窒化鉄系磁性粉末（簡単に鉄系磁性粉末）を、薄層領域の塗布型磁気記録媒体、特に、全厚が 6  $\mu$ m 未満の塗布型磁気記録媒体に適用すると、上層磁性層の高保磁力化、高飽和磁束密度化、塗料分散性向上による磁性粉末の均一分散化、および酸化安定性向上とを同時に達成でき、高出力、高 C / N 化が実現できる。

10

#### 【0043】

上述のように、本発明に使用する窒化鉄系磁性粉末は、コアー部分に  $Fe_{16}N_2$  相（以下、単に「窒化鉄相」ということもある。）を主に含有する窒化鉄系磁性粉末であるこのような窒化鉄系磁性粉末をそれぞれのタイプごとに説明する。

#### 【0044】

##### ・コアー部分に窒化鉄相を含有する希土類 窒化鉄系磁性粉末

コアー部分に窒化鉄相を含有する希土類 窒化鉄系磁性粉末は、鉄に対して 0.05 ~ 20 原子 %（好ましくは 0.2 ~ 20 原子 %）の希土類元素で磁性粉末の外層部分を被覆すると、保磁力が 200 kA / m (25120e) 以上と高くなり、BET 比表面積が 40  $m^2 / g$  ~ 100  $m^2 / g$  の化学的に安定な微粒子磁性粉末が得られる。また、希土類元素で磁性粉末を被覆することと、酸化安定化処理を行うことで、磁性粉末の飽和磁化を、10 ~ 20  $\mu$ Wb / g (79.6 ~ 159.2 Am<sup>2</sup> / kg, 79.6 ~ 159.2 e mu / g) に制御することができ、塗料分散性・酸化安定性に優れた希土類 - 窒化鉄系磁性粉末が得られる。この磁性粉末のコアー部分は、主に  $Fe_{16}N_2$  相または  $Fe_{16}N_2$  相と - Fe 相とからなり、窒素の含有量は、鉄に対して 1.0 ~ 20 原子 % である。また、鉄の一部（40 原子 % 以下）を他の遷移金属元素で置換してもよいが、コバルトを多量に添加すると、窒化反応に長時間を要するので通常 10 原子 % 以下である。このコアー部分に窒化鉄相を含有する希土類 窒化鉄系磁性粉末は、特に本発明の最上層磁性層の磁性粉末として好適である。

20

#### 【0045】

・コアー部分に窒化鉄相を含有するアルミニウムおよび / または珪素 - 窒化鉄系磁性粉末

また、上述のように、コアー部分が  $Fe_{16}N_2$  相を主相として含む鉄系磁性粉末に関しては、アルミニウムおよび / または珪素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させることで、希土類元素 窒化鉄系磁性粉末に比べて若干保磁力は小さいが、保磁力が 200 kA / m 程度の窒化鉄系磁性粉末が得られる。アルミニウムおよび / または珪素の含有量は、Fe に対して 1 ~ 20 原子 % が好ましく、2 ~ 20 原子 % がより好ましく、4 ~ 18 原子 % がさらに好ましい。この場合にも、アルミニウムおよび / または珪素とともに、上述の量の希土類元素を含有させることがより好ましい。

30

#### 【0046】

本発明者は、上記窒化鉄系磁性粉末の粒子サイズについて検討した結果、平均粒子サイズが 5 ~ 50 nm であるときに、上層磁性層のすぐれた磁気特性を達成できることを見い出した。従来の針状の磁性粉末では、高い保磁力を維持するには、長軸方向の平均粒子サイズが 100 nm 程度までがほぼ限界であったが、本発明の上記磁性粉末は、主に結晶異方性に保磁力の起源を有するため、平均粒子サイズが 5 nm までの極めて微細な粒子とすることができる、このような微粒子としてもすぐれた磁気特性を発揮させることができる。とくに好ましい平均粒子サイズとしては 8 nm 以上、より好ましくは 10 nm 以上である。

40

#### 【0047】

50

上記磁性粉末の平均粒子サイズが大きすぎると、磁性層中の磁性粉末の充填性が低下するとともに、上層磁性層を薄層化した場合に表面性を低下させ、さらに、磁気記録媒体とした際に粒子の大きさに起因する粒子ノイズが大きくなる。したがって、平均粒子サイズとしては 50 nm 以下とする必要があり、好ましくは 40 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下である。このように設定すると、極めて高い充填性が得られ、すぐれた飽和磁束密度を達成できる。平均粒子サイズを 50 nm 以下、特に好ましくは 30 nm 以下であることは、上層磁性層厚さが 0.09 μm 以下の場合は特に重要である。

#### 【0048】

なお、本明細書において、磁性粉末の平均粒子サイズとは、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて倍率 25 万倍で撮影した写真の粒子サイズ（各粒子の最大部分の寸法）を実測して、500 個の粒子サイズを平均して、または倍率 20 万倍で撮影した写真の粒子サイズを同様に実測して、300 個の粒子サイズを平均して求めたものである（特に記載がない場合は前者の方法による）。

#### 【0049】

本発明に使用する上記希土類 - 窒化鉄系磁性粉末において、鉄成分として鉄合金を用いる場合、鉄と合金を形成する金属種としては、Mn、Zn、Ni、Cu、Co などの遷移金属を用いる。その中でも、Co、Ni が好ましく、とくに Co は飽和磁化を最も向上できるので、好ましい。上記の遷移金属元素の量としては、鉄に対して、5 ~ 50 原子% とするのが好ましく、10 ~ 30 原子% とするのがより好ましい。ただし、Co 量は 10 原子% 以下が好ましい。

#### 【0050】

希土類 - 窒化鉄系磁性粉末の場合、希土類の量は、磁性粉末全体中、鉄に対して好ましくは 0.05 ~ 20 原子%、より好ましくは 0.2 ~ 20 原子%、さらに好ましくは 0.5 ~ 15 原子%、いっそう好ましくは 1.0 ~ 10 原子% である。

#### 【0051】

つぎに、上記 窒化鉄系磁性粉末の粒子形状について、磁性塗料の分散性や薄層磁性層を形成するための特性の観点より、説明する。まず、従来の針状の磁性粉末では、ノイズ低減などの記録特性向上のために、粒子サイズを小さくしているが、その結果、必然的に比表面積が大きくなっている、バインダ樹脂との相互作用が大きくなり、バインダ樹脂への分散時に均一な分散体を得ることが困難になり、また薄層塗布のために大量の有機溶剤で希釈すると磁性粉末の凝集が生じやすくなり、配向性や表面平滑性が劣化する。このことから、塗布型磁気記録媒体として使用しうる磁性粉末の粒子サイズには限界がある。

#### 【0052】

これに対して、本発明に使用する上記 窒化鉄系磁性粉末は、粒子形状が本質的に球状ないし橢円状であり、比表面積が最小となる球形に近い形状をとることが可能である。このため、従来の磁性粉末と比べて、バインダ樹脂との相互作用が小さく、磁性塗料の流動性が良好で、磁性粉末どうしがたとえ凝集体を形成しても、分散が容易となり、磁性層を薄層塗布する場合にとくに適した磁性塗料を調製できる。また、その結果、平均粒子サイズを前記した 5 nm 程度としても十分に実用可能である。

#### 【0053】

また、長手記録の本質的な課題である、記録および再生減磁による出力低下の影響を低減するには、上層磁性層の厚さを薄くすることが有効であるが、長軸方向の粒子サイズが 100 nm 程度の針状の磁性粉末を使用する限り、上層磁性層の厚さにも限界が生じる。なぜなら、磁界配向により、針状粒子は、平均的に針状方向が媒体の面内方向に並行になるように並ぶが、この配向には分布があるため、針状方向が媒体面に垂直になるように分布した粒子も存在する。このような粒子が存在すると、針状の磁性粉末が上層磁性層表面から突き出て、媒体の表面平滑性を損ない、ノイズを著しく増大させる原因となる。この問題は、上層磁性層の厚さが薄くなるほど顕著になるため、針状の磁性粉末を使用する限り、上層磁性層の厚さが 0.1 μm 程度以下で表面の平滑な塗膜を作製することは難しいのが現状である。

10

20

30

40

50

## 【0054】

また、上層磁性層の薄層化のために、上層磁性層と下層磁性層との間に形成する非磁性中間層を設ける際に、非磁性中間層が湿潤状態の内に針状磁性粉末を含有する磁性塗料を非磁性中間層上に塗布する同時重層塗布方法では、磁性粉末が非磁性中間層に引きずられるため、上層磁性層の界面で非磁性中間層に針状磁性粉末が突出しやすくなり、さらに配向が乱れやすくなつて、所望の角型比が得られないとともに、上層磁性層表面の平滑性を低下させることとなる。このことも、針状磁性粉末を用いた場合の薄層塗布で高密度化を行う妨げの要因のひとつとなつてゐると思われる。

## 【0055】

これに対して、本発明に用いる窒化鉄系磁性粉末は、粒子サイズが小さいだけでなく、粒子形状が本質的に球状ないし橢円状であつて、球形に近い形状をとることも可能であるため、針状の磁性粉末のように上層磁性層の表面から粒子が突き出るような現象は生じず、また非磁性中間層を設ける際に針状磁性粉末と比べて非磁性中間層に磁性粉末が突出することを低減でき、表面平滑性が極めて良好な上層磁性層を形成できる。また、上層磁性層の厚さが薄くなると、上層磁性層からの磁束が小さくなり、その結果、出力が低下する問題を生じるが、本発明に使用する上記磁性粉末は、粒子形状が本質的に球状ないし橢円状で、球形に近い形状をとることも可能なため、針状の磁性粉末に比べて、磁性粉末を上層磁性層中に高充填しやすく、その結果、高磁束密度が得られやすいという大きな利点も有している。

## 【0056】

さらに、飽和磁化についていえば、金属または合金磁性粉末は、一般に、粒子サイズが小さくなると比表面積が大きくなつて、飽和磁化に寄与しない表面酸化層の割合が大きくなり、飽和磁化に寄与する磁性体部分が小さくなる。つまり、粒子サイズが小さくなるにしたがい、飽和磁化も小さくなる。この傾向は針状の磁性粉末においてとくに顕著であり、長軸長が100 nm付近を境として急激に飽和磁化が小さくなる。このような飽和磁化の減少も、使用可能な粒子サイズの限界を決める要因のひとつとなつてゐる。これに対して、本発明に使用する上記窒化鉄系磁性粉末は、粒子形状が本質的に球状ないし橢円状であるため、同一体積で比較した場合、比表面積は最小となり、微粒子であるにもかかわらず、高い飽和磁化を維持することが可能となるのである。

## 【0057】

本発明において、窒化鉄系磁性粉末の形状を、「本質的に球状ないし橢円状」と表現しているのは、ほぼ球状のものから橢円状のものまでのすべてを含み(つまり、ほぼ球状から橢円状までの中間的な形状のものも含み)、その中に含まれるいづれの形状であつてもよいことを意味する。つまり、従来の磁性粉末の形状である「針状」と区別するため、このような表現としたものである。上記形状の中でも、比表面積が最も小さい球状ないし橢円状のものが好ましい。この形状は、粒子サイズの場合と同様に、走査型電子顕微鏡により、観察できる。なお、すでに述べたように、本発明でいう「本質的に球状ないし橢円状」とは、図5等の写真に示すように、表面に凹凸のあるもの、及び若干の変形を有する「球状ないし橢円状」のものも含む。

## 【0058】

以上のように、本発明に使用する上記本質的に球状ないし橢円状の窒化鉄系磁性粉末は、飽和磁化、保磁力、粒子サイズ、粒子形状のすべてが薄層の上層磁性層を得るのに本質的に適しており、これを使用して上層磁性層の平均厚さが0.09 μm以下である磁気記録媒体を作製したときに、特にすぐれた記録再生特性が得られる。上記の磁性粉末の中でも、上層磁性層の平均厚さが0.09 μm以下である磁気記録媒体において高記録密度領域での特性を向上するため、飽和磁化が10~25 μWb/g(79.6~199.0 Am<sup>2</sup>/kg)が好ましく、10~20 μWb/g(79.6~159.2 Am<sup>2</sup>/kg)がより好ましい。

## 【0059】

なお、本明細書において、磁性粉末の保磁力および飽和磁化は、試料振動型磁力計を使

10

20

30

40

50

用して、25で印加磁界1, 274 kA/m (16 kOe)で測定したときの基準試料による補正後の値を意味するものである。

#### 【0060】

平均粒子径が50nm以下の超微粒子磁性粉を塗膜中に高充填化し、かつ高分散させるためには、下記のような工程で塗料製造を行うことが好ましい。混練工程の前工程として、磁性粉の顆粒を解碎機を用いて解碎し、その後、混合機でリン酸系の有機酸等やバインダ樹脂と混合し、磁性粉の表面処理、バインダ樹脂との混合を行う工程を設ける。混練工程として、連続式2軸混練機により固体分濃度80~85重量%、磁性粉に対するバインダ樹脂の割合が17~30重量%で混練を行う。混練工程の後工程としては、連続式2軸混練機かまたは他の希釈装置を用いて、少なくとも1回以上のバインダ樹脂溶液および/または溶媒を加えて混練希釈する工程、サンドミル等の微小メディア回転型分散装置による分散工程などにより塗料分散を行う。

10

#### 【0061】

なお、上層磁性層（情報記録層）のテープ長手方向の残留磁束密度と磁性層厚さの積は、0.0018~0.05µTmが好ましく、0.0036~0.05µTmがより好ましく、0.004~0.05µTmがさらに好ましい。この積が、0.0018µTm未満では、MRヘッドによる再生出力が小さく、0.05µTmを越えるとMRヘッドによる再生出力が歪みやすくなる。このような磁性層を有する磁気記録媒体は、記録波長を短くでき、加えて、MRヘッドで再生した時の再生出力を大きくでき、しかも再生出力の歪が小さく出力対ノイズ比を大きくできるので好ましい。

20

#### 【0062】

非磁性中間層を、上記の情報記録用である上層磁性層と、サーボ信号記録用である下層磁性層との間に設ける。この非磁性中間層は、上層磁性層に情報信号を記録する際に、下層磁性層にも情報信号が磁気記録された磁気記録情報信号によって上層磁性層の情報信号が乱されないようにするための層である。上層磁性層の厚さが0.09µm、上層磁性層の保磁力が200kA/m、下層磁性層の保磁力が200kA/m、情報信号の最大波長が0.2µmの条件下でシミュレーションした結果、非磁性中間層厚さが0.2µm以上であれば、情報信号は下層磁性層に記録されないので、下層磁性層の磁気記録情報信号によって上層磁性層の情報信号が乱されないことが明らかになった。また、非磁性中間層厚さが0.2µm以上であれば、下層磁性層に80kA/m程度の低保磁力成分があり、万一これに情報信号が磁気記録されてもスペ-シングロスにより、下層磁性層からのノイズ信号は情報信号を再生するMRヘッドに到達しないことも明らかになった。

30

#### 【0063】

一方、上層磁性層の厚さが0.06µm、上層磁性層の保磁力が200kA/m、下層磁性層の保磁力が200kA/m、下層磁性層の厚さが0.5µm、サーボ信号の最短波長が5µmの条件下でシミュレーションした結果、非磁性中間層厚さが0.5µm以下であれば、サーボ信号は、下層磁性層にも飽和記録され、上層磁性層のみにサーボ信号が記録されている場合に比べて、サーボ信号を再生するMRヘッドに入る磁束は3.2dB (1.4倍)以上高くなることがあきらかになった。勿論、MRヘッドでは、MRヘッドに印加する磁界を調節することで同じ出力を得られるように制御するが、この場合でも一定以上の磁束がMRヘッドに入った方がMRヘッドの信号の歪が小さくなり読み取りS/Nは高くなる。

40

#### 【0064】

同様に非磁性中間層厚さが0.3µm以下でサーボ信号を再生するMRヘッドに入る磁束は6.3dB (2.1倍)以上であった。

以上のシミュレーション結果から、非磁性中間層厚さは、0.2µm以上、0.8µm以下が好ましく、0.6µm以下がより好ましく、0.5µm以下がより好ましい。

なお、上記シミュレーションは、日本総合研究所（株）製磁界解析ソフトJ MAG（有限要素法）により行ったものである。また、後述するシミュレーションも同様の方法で行った。

50

## 【0065】

非磁性中間層に使用する非磁性粒子としては、酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウム等があるが、好ましくは酸化鉄単独または酸化鉄と酸化アルミニウムの混合系が使用される。通常、長軸長 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、短軸長 $5 \sim 200 \text{ nm}$ の非磁性の酸化鉄を主に、必要に応じて粒子径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のカーボンブラック、粒子径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを補助的に含有させことが多い。上記非磁性粒子およびカーボンブラックは特に粒度分布がシャープとは言えず、非磁性中間層の厚さが $1.0 \mu\text{m}$ 以上の場合はあまり問題にならなかったが、非磁性中間層の厚さが $0.9 \mu\text{m}$ 以下になると、粒度分布の大粒子径部分の粒子が非磁性中間層の表面粗さに影響を与えるので $0.9 \mu\text{m}$ 以下に薄層化することが難しかった。 10

## 【0066】

そこで、本発明では、超微粒子で粒度分布の小さい、非磁性中間層に好適な酸化アルミニウム粒子として、数平均粒子径が $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の板状酸化アルミニウム粒子を用いる。なお、同板状酸化鉄粒子単独または同板状酸化鉄粒子と同板状酸化アルミニウム粒子との混合系でもよい。また、導電性を付与するため、同板状のITO粒子を、同板状酸化鉄粒子や同板状酸化アルミニウム粒子と混合使用してもよいが、同板状のITO粒子は高価である。

## 【0067】

本発明に使用する粒子径が $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の板状酸化アルミニウム粒子等には大きく二つの特徴がある。一つは、超微粒子の板状であるため、 $0.9 \mu\text{m}$ 以下の薄層塗布においても厚みむらが小さく、また表面の平滑性が低下することもない。二つ目の特徴は、板状の粒子が重なった状態で塗膜が形成されるので、塗膜の平面方向の補強効果が大きく、同時に温度、湿度の変化による寸法安定性も大きくなる。 20

## 【0068】

サーボ信号記録用に下層磁性層を設ける。典型的な塗膜構成は、図1に示すように、「上層磁性層（情報記録層）／非磁性中間層／下層磁性層／（下塗層）／非磁性支持体」である。

## 【0069】

上層磁性層の厚さが $0.06 \mu\text{m}$ 、上層磁性層の保磁力が $200 \text{ kA/m}$ 、非磁性中間層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 、下層磁性層の保磁力が $200 \text{ kA/m}$ 、サーボ信号の最短波長が $5 \mu\text{m}$ の条件下でシミュレーションした結果、下層磁性層厚さが $1.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、サーボ信号は、下層磁性層にも飽和記録される。また、下層磁性層厚さが $0.3 \mu\text{m}$ 以上であれば、上層磁性層のみにサーボ信号が記録されている場合に比べて、サーボ信号を再生するMRヘッドに入る磁束は $0.5 \text{ dB}$ （1.1倍）以上高くなることがあきらかになった。勿論、MRヘッドでは、MRヘッドに印加する磁界を調節することで同じ出力を得られるように制御するが、この場合でも一定以上の磁束がMRヘッドに入った方がMRヘッドの信号の歪が小さくなり読み取りS/Nは高くなる。 30

## 【0070】

同様に下層磁性層厚さが $0.6 \mu\text{m}$ でサーボ信号を再生するMRヘッドに入る磁束は $4.1 \text{ dB}$ （1.6倍）、同下層磁性層厚さが $0.8 \mu\text{m}$ でサーボ信号の出力は $5.6 \text{ dB}$ （1.9倍）、同下層磁性層厚さが $1.0 \mu\text{m}$ で同 $6.7 \text{ dB}$ （2.2倍）であった。なお、同下層磁性層厚さが $1.0 \mu\text{m}$ 以上では、効果が飽和するばかりでなく、サーボ信号が飽和記録しにくくなる。 40

## 【0071】

以上のシミュレーションから、下層磁性層の厚さは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、磁気記録媒体の全厚を薄くするためには、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

## 【0072】

次に、本発明の磁気記録媒体の構成要素についてさらに詳述する。

<本質的に球状ないし橢円状の鉄系磁性粉末> 50

・コアー部分に窒化鉄相を含有する希土類 窒化鉄系磁性粉末

上層磁性層には、本質的に球状ないし橢円状の鉄系磁性粉末を使用する。ここで、希土類元素と、鉄または鉄を主体とする遷移金属元素からなり、かつ希土類元素が磁性粉末の外層部分に主体的に存在する磁性粒子で、磁性粉末のコア - 部分が金属鉄、鉄合金あるいは鉄化合物の少なくとも一つからなり、鉄化合物が  $Fe_{16}N_2$  または鉄の一部が遷移金属元素で置換された  $Fe_{16}N_2$  である本質的に球状ないし橢円状の希土類 - 鉄系磁性粉末の好ましい形態について詳述する。

本発明の希土類 - 窒化鉄系磁性粉末は、希土類元素が磁性粉末の外層部分に主体的に存在する、本質的に球状ないし橢円状の磁性粉末であり、平均粒子サイズは  $5 \sim 50 \text{ nm}$  が好ましい。 $8 \text{ nm}$  以上がより好ましく、 $10 \text{ nm}$  がさらに好ましい。また、 $40 \text{ nm}$  以下がより好ましく、 $30 \text{ nm}$  以下がさらに好ましい。平均軸比 [長軸長(長径)と短軸長(短径)との比の平均値] は 2 以下、特に 1.5 以下が好ましい。鉄に対する希土類元素の含有量は、 $0.05 \sim 20$  原子% が好ましく、 $0.2 \sim 20$  原子% がより好ましい。鉄に対する窒素の含有量は、 $1.0 \sim 20$  原子% が好ましい。BET 比表面積は  $40 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$  が好ましい。

【0073】

また、本発明の上記希土類 - 窒化鉄系磁性粉末は、出発原料に鉄系酸化物または水酸化物を用い、これに希土類元素を被着したのち、加熱還元処理を行い、その後、還元処理温度以下の温度で窒化処理を行うことにより製造される。

【0074】

本発明の希土類 - 窒化鉄系磁性粉末の、鉄に対する希土類元素の含有量は、 $0.05 \sim 20$  原子% が好ましく、 $0.2 \sim 20$  原子% がより好ましく、 $0.5 \sim 15$  原子% がさらに好ましく、 $1.0 \sim 10$  原子% がいっそう好ましい。鉄に対する窒素の含有量は、 $1.0 \sim 20$  原子% が好ましく、 $1.0 \sim 12.5$  原子% がより好ましく、 $3 \sim 12.5$  原子% がさらに好ましい。希土類元素が少なすぎると、希土類元素に基づく磁気異方性の寄与が小さくなり、また還元時に焼結などにより粗大粒子が生成しやすくなり、粒度分布が悪くなる。希土類元素が多すぎると、磁気異方性に寄与する希土類元素以外に、未反応な希土類元素が増加し、磁気特性とくに飽和磁化の過度な低下が起こりやすい。また、窒素が少なすぎると、 $Fe_{16}N_2$  相の形成量が少なく、保磁力増加の効果が少なくなり、多すぎると、 $Fe_4N$  や  $Fe_3N$  などの保磁力の小さい窒化鉄や、さらに非磁性窒化物が形成されやすく、保磁力増加の効果が少なくなり、また飽和磁化が過度に低下しやすい。

【0075】

また、本発明の希土類 - 窒化鉄系磁性粉末の形状は、平均軸比が 2 以下、の本質的に球状ないし橢円状(特に 1.5 以下の本質的に球状)で、その平均粒子サイズは、 $5 \sim 50 \text{ nm}$  が好ましい。 $8 \text{ nm}$  以上がより好ましく、 $10 \text{ nm}$  以上がさらに好ましい。 $40 \text{ nm}$  以下がより好ましく、 $30 \text{ nm}$  以下がさらに好ましい。粒子サイズが小さすぎると、磁性塗料調製時の分散性が悪くなり、また熱的にも不安定になり、さらに保磁力が経時的に変化しやすい。粒子サイズが大きすぎると、ノイズ増加の原因となるだけでなく、平滑な磁性層面を得にくくなる。

【0076】

なお、この希土類 - 窒化鉄系磁性粉末の平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡(TEM)により倍率 20 万倍で撮影した写真の粒子サイズを実測し、300 個の粒子サイズを平均して求めた。

【0077】

本発明の希土類 - 窒化鉄系磁性粉末の飽和磁化は、 $80 \sim 160 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $80 \sim 160 \text{ emu/g}$ 、 $10.0 \sim 20.1 \mu \text{Wb/g}$ ) がより好ましく、 $90 \sim 155 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $90 \sim 155 \text{ emu/g}$ 、 $11.3 \sim 19.5 \mu \text{Wb/g}$ ) がさらに好ましく、 $100 \sim 145 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $100 \sim 145 \text{ emu/g}$ 、 $12.6 \sim 18.2 \mu \text{Wb/g}$ ) がいっそう好ましい。また、保磁力は、 $80 \sim 400 \text{ kA/m}$  ( $1005 \sim 5024 \text{ Oe}$ ) が好ましい。 $119.4 \text{ kA/m}$  ( $1,500 \text{ Oe}$ ) 以上がより好ましく、 $15$

10

20

30

40

50

9.2 kA/m (2000Oe) 以上がさらに好ましく、180 kA/m (2261Oe) 以上がいっそう好ましく、200 kA/m (2512Oe) 以上が最も好ましい。さらに、318.5 kA/m (4000Oe) 以下がより好ましく、278.6 kA/m (3500Oe) 以下がさらに好ましい。

#### 【0078】

また、本発明の希土類-窒化鉄系磁性粉末のBET比表面積は、40~100m<sup>2</sup>/gが好ましい。BET比表面積が小さすぎると、粒子サイズが大きくなるので、磁気記録媒体に適用すると、粒子性ノイズが高くなりやすく、また磁性層の表面平滑性が低下して、再生出力が低下しやすい。また、BET比表面積が大きすぎると、磁性粉末の凝集により磁性塗料中で均一な分散体を得ることが難しく、磁気記録媒体に適用すると、配向性の低下や、表面平滑性が低下やすい。  
10

#### 【0079】

上述のように、本発明の希土類-窒化鉄系磁性粉末は、磁気記録媒体用磁性粉として優れた特性を有するが、それとともに、この磁性粉末は、保存安定性にもすぐれ、これ自体、あるいは磁気記録媒体にしたものを作成したものを高温多湿環境下に保存したとき、飽和磁化などの磁気特性の劣化が少ないので、高密度記録用磁気記録媒体に適している。

#### 【0080】

本発明の希土類-窒化鉄系磁性粉末においては、希土類元素を磁性粉末の内部に存在させることを排除するものではないが、その場合でも磁性粉末を内層と外層との多層構成として、磁性粉末の外層部分（表面）に主体的に存在する構成とする。この場合、内層（コア部分）のFe相をFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相とするが、内相をすべてFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相とする必要はなく、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相と-Fe相の混相としてもよい。むしろ、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相と-Fe相との割合を調整することにより、所望の保磁力に容易に設定できる利点がある。  
20

#### 【0081】

希土類元素としては、上述のイットリウム、イッテルビウム、セシウム、プラセオジム、ランタン、サマリウム、ユーロピウム、ネオジム、テルビウムなどが挙げられる。これらのうち、イットリウム、サマリウムまたはネオジムが、保磁力の向上効果、還元時の粒子形状の維持効果が大きいので、これらの少なくとも1種を選択使用するのが望ましい。

#### 【0082】

また、このような希土類元素とともに、リン、シリコン、アルミニウム、炭素、カルシウム、マグネシウムのような元素を含有させてもよい。中でも、焼結防止効果のあるシリコン、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の元素と、希土類元素と併用することにより、分散性が良好で、さらにより高い保磁力を得ることができる。  
30

#### 【0083】

本発明の希土類-窒化鉄系磁性粉末の製造には、上述のように、出発原料としてヘマタイト、マグネタイト、ゲータイトのような鉄系酸化物または水酸化物を使用する。原料の平均粒子サイズは、還元・窒化の際の体積変化を考慮して選定するが、通常5~100nm程度である。

#### 【0084】

この出発原料に希土類元素を被着する。通常は、アルカリまたは酸の水溶液中に出発原料を分散させ、これに希土類元素の塩を溶解させ、中和反応などにより原料粉末に希土類元素を含む水酸化物や水和物を沈殿析出させればよい。  
40

#### 【0085】

希土類元素の量は、磁性粉末中の鉄に対し0.05~20原子%、好ましくは0.2~20原子%、より好ましくは0.5~15原子%、さらに好ましくは1.0~10原子%になる量にする。

#### 【0086】

また、希土類元素のほかに、シリコン、アルミニウムのように焼結防止効果のある元素で構成された化合物を溶解させ、これに原料粉末を浸漬して、原料粉末に対して、希土類元素とともにこれらの元素を同時または逐次被着させてもよい。これらの被着処理を効率  
50

良く行うため、還元剤、pH緩衝剤、粒径制御剤などの添加剤を混入させてもよい。これらの被着処理として、希土類元素を被着したのちに、これらの元素を被着させるようにしてもよい。

#### 【0087】

つぎに、このように希土類元素または希土類元素と必要により他の元素を被着させた原料を、水素気流中で加熱還元する。還元ガスは、とくに限定されず、通常使用される水素ガス以外に、一酸化炭素ガスなどの還元性ガスを使用してもよい。

#### 【0088】

還元温度としては、300～600とするのが望ましい。還元温度が300より低くなると、還元反応が十分進まなくなり、また、600を超えると、粉末粒子の焼結が起こりやすくなる。

#### 【0089】

加熱還元処理後、窒化処理を施すことにより、本発明の希土類-窒化鉄系磁性粉末、希土類-アルミニウム-窒化鉄系磁性粉末、希土類-シリコン-窒化鉄系磁性粉末、希土類

アルミニウム-シリコン-窒化鉄系磁性粉末が得られる。窒化処理としては、アンモニアを含むガスを用いて行うのが望ましい。アンモニアガス単体のほかに、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガスなどをキャリアーガスとした混合ガスを使用してもよい。窒素ガスは安価なため、とくに好ましい。

#### 【0090】

窒化処理温度は、100～300とするのがよい。窒化処理温度が低すぎると、窒化が十分進まず、保磁力増加の効果が少ない。高すぎると、窒化が過剰に促進され、Fe<sub>4</sub>NやFe<sub>3</sub>N相などの割合が増加し、保磁力がむしろ低下し、さらに飽和磁化の過度な低下を引き起こしやすい。

#### 【0091】

このような窒化処理の条件は、得られる希土類-窒化鉄系磁性粉末、希土類アルミニウム-窒化鉄系磁性粉末、希土類シリコン-窒化鉄系磁性粉末、希土類アルミニウム-シリコン-窒化鉄系磁性粉末における、鉄に対する窒素の量が1.0～20原子%、より好ましくは1.0～12.5原子%、さらに好ましくは3～12.5原子%となるように、選択する。

#### 【0092】

・コア一部分に窒化鉄相を含有するアルミニウムおよび/または珪素系窒化鉄系磁性粉末

コア一部分がFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相を主相として含む鉄系磁性粉末に関しては、アルミニウムおよび/または珪素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させることで、希土類元素窒化鉄系磁性粉末に比べて若干保磁力は小さいが、保磁力が200kA/m程度の窒化鉄系磁性粉末が得られることを見い出した。アルミニウムおよび/または珪素の含有量は、Feを基準にして1～20原子%が好ましく、2～20原子%がより好ましく、4～18原子%がさらに好ましい。現在のところアルミニウムおよび/または珪素系で希土類を含有しない場合の保磁力は200kA/m程度であるが、今後の検討によって一層の高い保磁力が得られる可能性がある。他の好ましい形態は希土類窒化鉄系磁性粉末と同様である。この場合にも、アルミニウムおよび/または珪素とともに、希土類元素を含有させることがより好ましい。

#### 【0093】

・コア一部分に金属鉄または鉄合金を主に含有する希土類鉄-ホウ素系磁性粉末  
本発明に使用する希土類-鉄-ホウ素系磁性粉末は、たとえば、以下の方法により製造できる。

まず、鉄イオンまたはこれと必要によりMn、Zn、Ni、Cu、Coなどの遷移金属イオンを含有する水溶液とアルカリ水溶液とを混合して、鉄またはこれと上記遷移金属との共沈物を生成する。この場合も、鉄イオンや遷移金属イオンの原料には硫酸鉄、硝酸鉄などが用いられる。つぎに、この共沈物にネオジムやサマリウムなどの希土類塩とホウ素

10

20

30

40

50

化合物を加え、これを 60 ~ 400 度で加熱処理して、ホウ素を含有する希土類と鉄（またはこれと上記遷移金属）との酸化物を生成する。ついで、余剰のホウ素を除去し、前記同様に水素ガス中で加熱還元すると、希土類 - 鉄 - ホウ素系磁性粉末が得られる。この方法は、コア部分が主に金属鉄または上記遷移金属との鉄合金で、外層部分が主に希土類 - 鉄 - ホウ素化合物である構造の希土類 - 鉄 - ホウ素系磁性粉末を得るのに適している。なお、この方法においても、磁性粉末には、耐食性などの向上のため、他の元素を含ませることもできるが、この場合でも、磁性粉末全体中の希土類およびホウ素の量は、鉄に対しそれぞれ 0.2 ~ 20 原子% および 0.5 ~ 30 原子% であるのが望ましい。

## 【0094】

・コア部分に金属鉄または鉄合金を主に含有する希土類 鉄系磁性粉末

10

コア部分に金属鉄または鉄合金を主に含有する希土類 鉄系磁性粉末の製造方法はつぎのようである。すなわち、少なくとも希土類のイオンを含有する水溶液中に、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子などの球状及至楕円状である粒子を分散させ、希土類イオンを水酸化物とするために必要なモル数のアルカリ水溶液を加えて希土類の水酸化物としてマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の表面層に形成し、その後ろ過、乾燥して、加熱還元することにより、目的とする磁性粉末が得られることを見出した。このマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子などの球状及至楕円状である粒子は、特に限定されるものでないが、例えばマグネタイト粒子であれば、2 倍の鉄イオンを溶解した水溶液にアルカリを添加して 2 倍の鉄の水酸化物を作り、この水酸化物を適当な温度や pH の元で、加熱反応させることにより、任意の大きさの粒子を得ることができる。またコバルトフェライト粒子であれば、2 倍のコバルトイオンと 3 倍の鉄イオンの水溶液にアルカリを加え 2 倍のコバルトと 3 倍の鉄からなる水酸化物を作製し、この水酸化物を適当な温度、pH の元で加熱反応させることにより、任意の大きさのコバルトフェライト粒子をえることができる。また希土類の水酸化物としてマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の表面層に形成し、その後ろ過、乾燥して、通常 400 ~ 800 度で加熱還元するが、この加熱還元も特に限定されるものではなく、還元性雰囲気下、適当な温度で過熱還元することにより、目的とする磁性粉末が得られる。また過熱還元後、安定化処理などを施すことにより、媒体としたときに、より信頼性の良好な磁性粉末となる。この方法で得られた、コア部分に金属鉄または鉄合金を主に含有する希土類 鉄系磁性粉末では、希土類元素が磁性粉末の外層部分に主体的に存在する。

20

30

## 【0095】

<非磁性板状微粒子>

非磁性板状微粒子とその製造方法について、板状アルミナを一例として詳述する。

粒子径が 100 nm 以下の結晶性が良好でかつ粒子径分布がシャープな微粒子の酸化アルミニウムが要求されてきたにもかかわらず、このような要求を満たす酸化アルミニウム粒子はこれまで開発されていなかった。

## 【0096】

本発明者は、上記のような要求を満たす板状の酸化アルミニウム粒子等の粒子（微粒子）をあらたに開発したが、このような板状粒子を磁気テープの下塗層に使用すれば、薄層塗布における厚みむらの低減、表面平滑性の向上、塗膜平面方向の強度向上、温度変化や湿度変化に対する寸法安定性の向上等が可能になると考えた。

40

## 【0097】

ここで、上記の新たに開発した板状粒子の製造方法について、酸化アルミニウム粒子を例にとって説明する。非磁性中間層や下塗層に好適な酸化アルミニウムを得るに当たっては、まず第一工程として、アルカリ水溶液にアルミニウム塩の水溶液を添加し、得られたアルミニウムの水酸化物あるいは水和物を、水の存在下で 110 ~ 300 度の温度範囲で加熱処理する水熱反応処理により、目的とする形状、粒子径に整える。

## 【0098】

このときに問題となるのは、アルカリ性溶液にも酸性溶液にも溶解し、中性付近の pH においてしか沈殿物を作らないという、アルミニウムの水酸化物あるいは水和物の特異な

50

性質である。しかし、水熱反応により目的の形状、粒子径を有するアルミニウム水酸化物あるいは水和物にするためには、アルカリ溶液とする必要がある。本発明者らは、このトレードオフ関係にある性質を克服するために鋭意検討してきた結果、特定の pH においてのみ目的とする反応が進行することを見い出した。

#### 【0099】

次に、第二工程として、前記のアルミニウムの水酸化物あるいは水和物を空気中加熱処理する。これらの工程を経ることにより、粒子径分布が均一で、焼結、凝集が極めて少なく、結晶性の良好な酸化アルミニウム粒子が得られる。

#### 【0100】

10 このように酸化アルミニウム粒子の製造において、形状、粒子径を整えることを目的とする工程と、その材料が本来有する物性を最大限に引き出すことを目的とする工程とに分離するという、全く新規な発想により、これまでの製造方法では不可能であった、粒子の形状が板状で、かつ平均粒子径が 10 nm から 100 nm の範囲にある酸化アルミニウム粒子の開発に成功したものである。ここで、板状とは、板状比（最大径 / 厚さ）が 1 を超えるものをいい、板状比が 2 を超え、100 以下が好ましい。さらに、3 以上 50 以下がより好ましく、5 以上 30 以下が、よりいっそう好ましい。板状比が 2 以下では例えば非磁性中間層に用いた時に、粒子が塗布面から立ち上がるものが存在し、上層磁性層の表面平滑性が悪くなる場合があり、100 を超えると、塗料製造時に粒子が破壊される場合がある。

#### 【0101】

20 また、このように形状、粒子径を整えることを目的とする工程と、その材料が本来有する物性を最大限に引き出すことを目的とする工程とに分離する製造方法は、酸化アルミニウムに限らず、セリウムなどの希土類元素、ジルコニウム、珪素、チタン、マンガン、鉄等の元素の、さらにはこれらの元素の混晶系の平均粒子径 5 ~ 100 nm の各種の酸化物または複合酸化物にも適用できる。

#### 【0102】

##### <非磁性支持体>

磁性支持体の厚さは、用途によって異なるが、通常、2 ~ 5 μm のものが使用される。好ましくは 2 ~ 4.5 μm、より好ましくは 2 ~ 4 μm である。非磁性支持体の厚さが、2 μm 未満では製膜が難しく、またテープ強度が小さくなり、4.5 μm を越えるとテープ全厚が 6 μm 以上と厚くなり、テープ 1 卷当りの記録容量が小さくなる。

#### 【0103】

30 非磁性支持体の長手方向のヤング率は 9.8 GPa (1000 kg/mm<sup>2</sup>) 以上が好ましく、10.8 GPa (1100 kg/mm<sup>2</sup>) 以上がより好ましい。非磁性支持体の長手方向のヤング率が 9.8 GPa (1000 kg/mm<sup>2</sup>) 未満では、テープ走行が不安定になる。また、ヘリカルスキャンタイプでは、長手方向のヤング率 (MD) / 幅方向のヤング率 (TD) は、0.60 ~ 0.80 の特異的範囲が好ましい。長手方向のヤング率 / 幅方向のヤング率が、0.65 ~ 0.75 の範囲がより好ましい。長手方向のヤング率 / 幅方向のヤング率が 0.60 未満または 0.80 を越えると、メカニズムは現在のところ不明であるが、磁気ヘッドのトラックの入り側から出側間の出力のばらつき (フラットネス) が大きくなる。このばらつきは長手方向のヤング率 / 幅方向のヤング率が 0.70 付近で最小になる。さらに、リニアレコーディングタイプでは、長手方向のヤング率 / 幅方向のヤング率は、理由は明らかではないが、0.70 ~ 1.30 が好ましい。このような特性を満足する非磁性支持体には二軸延伸の芳香族ポリアミドベースフィルム、芳香族ポリイミドフィルム等がある。

#### 【0104】

##### <非磁性中間層>

40 非磁性中間層の厚さは、0.2 ~ 0.8 μm が好ましい。0.2 ~ 0.6 μm がより好ましい。非磁性中間層の厚さが 0.2 μm 未満では、情報信号が下層磁性層にも記録されて、情報信号の C / N が悪くなる場合がある。また、非磁性中間層の厚さが 0.8 μm を

10

20

30

40

50

越えると、サーボ信号が下層磁性層に飽和記録されなかったり、下層磁性層に記録された信号がスペーシングロスにより、外部に磁束がでなかったり、磁気記録媒体の全厚が厚くなり過ぎてテープ1巻当りの記録容量が小さくなったりする。

#### 【0105】

非磁性中間層には、膜厚の均一性、表面平滑性の確保、剛性、寸法安定性の制御のために、先に述べたような粒子径が10nm～100nmの非磁性板状粒子を添加することが好ましい。非磁性板状粒子の成分は、酸化アルミニウムに限らず、セリウムなどの希土類元素、ジルコニウム、珪素、チタン、マンガン、鉄等の元素の酸化物または複合酸化物が用いられる。導電性改良の目的で、板状ITO(インジウム、スズ複合酸化物)粒子を添加してもよい。非磁性中間層には必要に応じて、非磁性中間層中の全無機粉体の重量を基準にして、板状ITO粒子を、15～95重量%となるように添加してもよい。必要に応じて導電性改良の目的でカーボンブラックを添加してもよい。カーボンブラックは粒子径が10nm～100nmのものが好ましい。また、さらに、従来公知の酸化鉄、酸化アルミニウムなどの酸化物粒子を添加してもよい。その場合、できるだけ微粒子のものを用いるのが好ましい。なお、非磁性中間層に使用するバインダ樹脂は、磁性層と同様のものが用いられる。

#### 【0106】

上層磁性層の表面平滑性を高くするためには、非磁性中間層の非磁性粉末には粒子径が10nm～100nmの板状粒子を主体的に添加し、下層磁性層と非磁性支持体との間に、従来公知のカーボンブラックや粒状の非磁性粉末とバインダ樹脂とからなる導電性下塗層を形成すればよい。また、その場合、ITOは高価なので、非磁性中間層の非磁性粉末には、アルミニウム、セリウムなどの希土類元素、ジルコニウム、珪素、チタン、マンガン、鉄等の元素の酸化物または複合酸化物が好ましく使用される。

#### 【0107】

##### <下層磁性層>

サーボ信号などの長波長磁気記録信号を記録する下層磁性層には、従来公知の磁性層が設けられる。下層磁性層の厚さは0.2μm以上、1.0μm以下が好ましく、磁気記録媒体の全厚を薄くするためには、0.8μm以下がより好ましく、0.6μm以下がより好ましい。実用上は0.3μm以上である。下層磁性層の厚さを0.2μm以上にすると、上層磁性層に記録されたサーボ信号が、下層磁性層に記録されたサーボ信号によって強められる。一方、下層磁性層の厚さが1.0μm以下であると、サーボ信号が下層磁性層にも飽和記録されやすい。

#### 【0108】

下層磁性層の保磁力は、120～400kA/mが好ましく、140～320kA/mがより好ましい。下層磁性層の保磁力が、120kA/m未満では情報記録が下層磁性層にも記録されて情報信号のC/Nが悪くなる場合があり、400kA/mを越えると磁気ヘッドによる記録が困難になる場合がある。下層磁性層の保磁力は、試料振動形磁束計で外部磁場1.274MA/m(16kOe)での測定値である。

#### 【0109】

下層磁性層に添加する磁性粉には、従来公知の磁性粉末を使用することができるが、強磁性鉄系金属粉末は飽和磁化が高いので好ましく使用される。また、この下層磁性層用の塗料は、他の磁気記録媒体に使用される塗料を転用して使用される。

#### 【0110】

強磁性鉄系金属粉末の平均長軸長としては、通常0.1～0.2μmのものが好ましく使用される。この範囲の粒子サイズが好ましく使用されるのは、他の他の磁気記録媒体に使用される塗料を転用して使用されるためである。また、強磁性鉄系金属粉末の非表面積は、他の他の磁気記録媒体に使用される塗料を転用の観点から、通常、40m<sup>2</sup>/g以上のものが使用される。

#### 【0111】

##### <下塗層>

10

20

30

40

50

非磁性支持体と下層磁性層との間に下塗層を設けてもよい。下塗層の厚さは、通常0.3~1.0μmである。下塗層の厚さが0.3μm以上あれば、導電性向上効果が大きく、かつ、下塗層が塗布しやすい。しかし、1.0μm以上になると、テープ全厚が厚くなる。

#### 【0112】

下塗層には、導電性改良の目的でカーボンブラック（以下、CBともいう）、塗料粘度やテープ剛性の制御を目的に非磁性粒子を添加することができる。下塗層に使用するカーボンブラック（CB）、非磁性粒子としては、前述した非磁性中間層に用いられるものと同様のものが用いられる。

#### 【0113】

下塗層に添加するカーボンブラック（CB）としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。通常、粒径が5nm~200nmのものが使用されるが、粒径10~100nmのものが好ましい。CB添加量は、CBの粒子径によって異なるが、通常15~35重量%である。粒径15nm~80nmのCBを15~35重量%使用するのがより好ましく、粒径20nm~50nmのCBを20~30重量%用いるのが好ましい。このような粒径・量のカーボンブラックを添加することにより電気抵抗が低減される。

なお、下塗層に使用するバインダ樹脂は、磁性層と同様のものが用いられる。

#### 【0114】

##### <潤滑剤>

非磁性中間層および/または下塗層には、磁性層（上層磁性層と下層磁性層を合わせた磁性層）、非磁性中間層と下塗層に含まれる全粉体（固形分）に対して、0.5~5.0重量%の高級脂肪酸を含有させ、0.2~3.0重量%の高級脂肪酸のエステルを含有させると、ヘッドとの摩擦係数が小さくなるので好ましい。高級脂肪酸の添加量が、0.5重量%未満では、摩擦係数低減効果が小さく、5.0重量%を越えると非磁性中間層、下塗層が可塑化してしまい強靭性が失われるおそれがある。また、高級脂肪酸のエステルの添加量が、0.2重量%未満では、摩擦係数低減効果が小さく、3.0重量%を越えると磁性層への移入量が多すぎるため、テープとヘッドが貼り付く等の副作用を生じるおそれがある。脂肪酸としては、炭素数10以上の脂肪酸を用いるのが好ましい。炭素数10以上の脂肪酸としては、直鎖、分岐、シス・トランスなどの異性体のいずれでもよいが、潤滑性能にすぐれる直鎖型が好ましい。このような脂肪酸としては、たとえば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸などが挙げられる。これらの中でも、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などが好ましい。磁性層における脂肪酸の添加量としては、非磁性中間層、下塗層と磁性層の間で脂肪酸が転移するので、特に限定されるものではなく、磁性層と非磁性中間層、下塗層を合わせた脂肪酸の添加量を上記の量とすればよい。非磁性中間層、下塗層に脂肪酸を添加すれば、必ずしも磁性層に脂肪酸を添加しなくてもよい。

#### 【0115】

磁性層、特に上層磁性層には磁性粉末に対して0.5~3.0重量%の脂肪酸アミドを含有させ、0.2~3.0重量%の高級脂肪酸のエステルを含有させると、テープ走行時の摩擦係数が小さくなるので好ましい。脂肪酸アミドの添加量が、0.5重量%未満ではヘッド/磁性層界面での直接接触が起りやすく焼付き防止効果が小さく、3.0重量%を越えるとブリードアウトしてしまいドロップアウトなどの欠陥が発生するおそれがある。脂肪酸アミドとしてはパルミチン酸、ステアリン酸等のアミドが使用可能である。また、高級脂肪酸のエステルの添加量が、0.2重量%未満では摩擦係数低減効果が小さく、3.0重量%を越えるとヘッドに貼り付く等の副作用を生じるおそれがある。なお、磁性層の潤滑剤と非磁性中間層、下塗層の潤滑剤の相互移動を排除するものではない。

#### 【0116】

##### <上層磁性層>

上層磁性層には、上述のように本質的に球状ないし橢円状の鉄系磁性粉末を使用する。

10

20

30

40

50

上層磁性層の厚さは、0.09 μm以下が好ましく、0.06 μmがより好ましい。実用上は0.01 μm以上である。保磁力は160 kA/m以上が好ましく、180 kA/m以上がより好ましく、200 kA/m以上がさらに好ましい。保磁力の上限は特にならないが、磁気ヘッドの書き込み能力から現状では400 kA/mが実用上の上限である。

#### 【0117】

上層磁性層（下層磁性層、非磁性中間層、下塗層の場合も同様）に用いるバインダ樹脂（以下、単にバインダと記載）としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂（以下、単に共重合体と記載）、塩化ビニル・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル・水酸基含有アルキルアクリレート共重合体、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂とを組み合わせものが挙げられる。中でも、塩化ビニル・水酸基含有アルキルアクリレート共重合体とポリウレタン樹脂を併用するのが好ましい。ポリウレタン樹脂には、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタンなどがある。

#### 【0118】

官能基として- COOH、- SO<sub>3</sub> - M、OSO<sub>3</sub> M、- P = O (OM)<sub>3</sub>、- O - P = O (OM)<sub>2</sub> [これら式中、Mは水素原子、アルカリ金属塩基又はアミン塩を示す]、- OH、- NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup>、- N<sup>+</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> R<sup>5</sup> [これら式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、同一または異なって、水素または炭化水素基を示す]、エポキシ基を有する高分子からなるウレタン樹脂等のバインダが使用される。このようなバインダを使用するのは、上述のように磁性粉等の分散性が向上するためである。2種以上の樹脂を併用する場合には、官能基の極性を一致させるのが好ましく、中でも- SO<sub>3</sub> M基どうしの組み合わせが好ましい。

#### 【0119】

これらのバインダは、磁性粉100重量部に対して、7～50重量部、好ましくは10～35重量部の範囲で用いられる。特に、バインダとして、塩化ビニル系樹脂5～30重量部と、ポリウレタン樹脂2～20重量部とを、複合して用いるのが最も好ましい。

これらのバインダとともに、バインダ中に含まれる官能基などと結合させて架橋する熱硬化性の架橋剤を併用するのが望ましい。この架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどや、これらのイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの水酸基を複数個有するものとの反応生成物、上記イソシアネート類の縮合生成物などの各種のポリイソシアネートが好ましい。これらの架橋剤は、バインダ100重量部に対して、通常1～30重量部の割合で用いられる。より好ましくは5～20重量部である。しかし、非磁性中間層、下塗層の上にウエット・オン・ウエットで磁性層が塗布される場合には非磁性中間層用塗料、下塗層用塗料からある程度のポリイソシアネートが拡散供給されるので、ポリイソシアネートを併用しなくても磁性層はある程度架橋される。

#### 【0120】

また、磁性層には、先に述べたような粒子径が10 nm～100 nmの非磁性板状粒子を添加してもよい。また、必要に応じて、従来公知の研磨材を添加することができるが、これらの研磨材としては、- アルミナ、- アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、- 酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上のものが単独または組合せで使用される。研磨材の粒径としては、0.01～0.09 μmと薄い磁性層では、通常平均粒径で10 nm～150 nmとすることが好ましい。添加量は磁性粉末に対して5～20重量%が好ましい。より好ましくは8～18重量%である。

#### 【0121】

さらに、本発明の磁性層には導電性向上のために、既述した製法で作製した板状ITO粒子、導電性向上と表面潤滑性向上を目的に従来公知のカーボンブラック（CB）を添加

10

20

30

40

50

することができるが、これらのカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。粒子径が 10 nm ~ 100 nm のものが好ましい。カーボンブラックの粒子径が、5 nm 以下になるとカーボンブラックの分散が難しく、100 nm 以上では多量のカーボンブラックを添加することが必要になり、何れの場合も表面が粗くなり、出力低下の原因になる。添加量は磁性粉末に対して 0.2 ~ 5 重量% が好ましい。より好ましくは 0.5 ~ 4 重量% である。

#### 【0122】

##### <バックコート層>

バック層の一例であるバックコート層について説明する。

本発明の磁気記録媒体を構成する非磁性支持体の他方の面（磁性層が形成されている面とは反対側の面）には、走行性の向上等を目的としてバックコート層を設けることができる。バックコート層の厚さは 0.2 ~ 0.8 μm が好ましい。0.5 μm 以下がより好ましい。バックコート層の厚さが、0.2 μm 未満では、走行性向上効果が不充分で、0.8 μm を越えるとテープ全厚が厚くなり、1巻当たりの記録容量が小さくなる。カーボンブラック（CB）としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用できる。通常、小粒径カーボンブラックと大粒径カーボンブラックを使用する。小粒径カーボンブラックには、粒子径が 5 nm ~ 200 nm のものが使用されるが、粒径 10 nm ~ 100 nm のものがより好ましい。小粒径カーボンブラックの粒子径が、5 nm 以下になるとカーボンブラックの分散が難しく、粒径が 200 nm を超えると多量のカーボンブラックを添加することが必要になり、何れの場合も表面が粗くなり、磁性層への裏移り（エンボス）原因になるためである。大粒径カーボンブラックは、小粒径カーボンブラックの 5 ~ 15 重量%、粒径 300 ~ 400 nm の量で使用すると、表面も粗くならず、走行性向上効果も大きくなる。小粒径カーボンブラックと大粒径カーボンブラック合計の添加量は無機粉体重量を基準にして 60 ~ 98 重量% が好ましく、70 ~ 95 重量% がより好ましい。表面粗さ Ra は 3 ~ 8 nm が好ましく、4 ~ 7 nm がより好ましい。

#### 【0123】

また、バックコート層には、強度向上を目的に、先に述べたような粒子径が 10 nm ~ 100 nm の非磁性板状粒子を添加することができる。非磁性板状粒子の成分は、酸化アルミニウムに限らず、セリウムなどの希土類元素、ジルコニウム、珪素、チタン、マンガン、鉄等の元素の酸化物または複合酸化物が用いられる。導電性改良の目的で、既述した製法で作製した板状ITO（インジウム、スズ複合酸化物）粒子を添加してもよい。バックコート層には、バックコート層中の全無機粉体の重量を基準にして、板状ITO粒子とカーボンブラックを、その合計量が 60 ~ 98 重量% となるように添加することが好ましい。カーボンブラックは粒子径が 10 nm ~ 100 nm のものが好ましい。また、必要に応じて、粒子径が 0.1 μm ~ 0.6 μm の酸化鉄を添加してもよい。添加量はバックコート層中の全無機粉体の重量を基準にして 2 ~ 40 重量% が好ましく、5 ~ 30 重量% がより好ましい。

#### 【0124】

バックコート層には、バインダ樹脂として、前述した磁性層や下塗層に用いる樹脂と同じものを使用できるが、これらの中でも摩擦係数を低減し走行性を向上させるため、セルロース系樹脂とポリウレタン系樹脂とを複合して併用することが好ましい。バインダ樹脂の含有量は、通常、前記カーボンブラックと前記無機非磁性粉末との合計量 100 重量部に対して 40 ~ 150 重量部、好ましくは 50 ~ 120 重量部、より好ましくは 60 ~ 110 重量部、さらに好ましくは 70 ~ 110 重量部である。バインダ樹脂の含有量が、50 重量部未満では、バックコート層の強度が不十分であり、120 重量部を越えると摩擦係数が高くなりやすい。セルロース系樹脂を 30 ~ 70 重量部、ポリウレタン系樹脂を 20 ~ 50 重量部使用することが好ましい。また、さらにバインダ樹脂を硬化するために、ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を用いることが好ましい。

#### 【0125】

バックコート層には、前述した磁性層や下塗層に用いる架橋剤と同様の架橋剤を使用す

10

20

30

40

50

る。架橋剤の量は、バインダ樹脂 100 重量部に対して、通常、10 ~ 50 重量部の割合で用いられ、好ましくは 10 ~ 35 重量部、より好ましくは 10 ~ 30 重量部である。架橋剤の量が、10 重量部未満ではバックコート層の塗膜強度が弱くなりやすく、35 重量部を越えると S U S に対する動摩擦係数が大きくなる。

【0126】

<有機溶剤>

磁性塗料、下塗塗料、バックコート塗料に使用する有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は混合して使用され、さらにトルエンなどと混合して使用される。 10

【0127】

<磁気テープ>

本発明に従った磁気テープを説明する。

図 1 (a) は、本発明の磁気テープ 3 の 1 つの典型例の断面図を示す。本発明の磁気テープ 3 では、非磁性支持体 4 0 の一方の面上に、下層磁性層（サーボ信号層）4 2、非磁性中間層 4 3、上層磁性層（情報記録層）4 4 が、この順番に形成されている。また、非磁性支持体 4 0 の他方の面上には、バック層 4 5 が形成されている。

図 1 (b) は、図 1 (a) に導電性下塗層 4 1 を設けた本発明の磁気テープ 3 の別の典型例の断面図を示す。本発明の磁気テープ 3 では、非磁性支持体 4 0 の一方の面上に、導電性下塗層 4 1、下層磁性層（サーボ信号層）4 2、非磁性中間層 4 3、上層磁性層（情報記録層）4 4 が、この順番に形成されている。また、非磁性支持体 4 0 の他方の面上には、バック層 4 5 が形成されている。 20

【0128】

<磁気（記録）テープカートリッジ>

本発明に従った磁気テープを用いた磁気テープカートリッジを説明する。

図 2 は、本発明の磁気テープカートリッジの一般的な構造を示し、図 3 はその内部構造を示す。図 2 において、磁気テープカートリッジは、上下ケース 1 a・1 b を接合してなる角箱状のケース本体 1 を有し、ケース本体 1 の内部に配置した 1 個のリール 2 に磁気テープ 3 を巻装している。ケース本体 1 の前壁 6 の一側端には、テープ引出口 4 が開口している。テープ引出口 4 は、スライド開閉可能なドア 5 で開閉できるようになっている。リール 2 に巻装した磁気テープ 3 をケース外へ引き出し操作するために、磁気テープ 3 の繰り出し端にテープ引出具 7 が連結されている。図 2 中符号 2 0 は、ドア 5 を閉じ勝手に移動付勢するためのドアばねを示す。 30

【0129】

【実施例】

以下に実施例によって本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例の部は重量部を示す。

【0130】

実施例 1 :

<超微粒子磁性粉末の合成>

希土類 窒化鉄系磁性粉末を合成した。合成例として、希土類としてイットリウムを用いた例について、以下に説明する。

0.419 モルの硫酸鉄 (II) 七水塩と 0.974 モルの硝酸鉄 (III) 九水塩を 1500 g の水に溶解した。次に、3.76 モルの水酸化ナトリウムを 1500 g の水に溶解した。次に、3.76 モルの水酸化ナトリウムを 1500 g の水に溶解した。この 2 種類の鉄塩の水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加し、20 分間攪拌し、マグネタイト粒子を生成させた。

【0131】

このマグネタイト粒子をオートクレーブに入れ、200 °C で 4 時間加熱した。水熱処理 40

50

後水洗した。このマグнетタイト粒子は、粒子サイズが 25 nm の球状ないし橢円状であった。

【0132】

このマグネットタイト粒子 10 g を 500 cc の水に、超音波分散機を用いて、30 分間分散させた。この分散液に 2.5 g の硝酸イットリウムを加えて溶解し、30 分間攪拌した。これとは別に、0.8 g の水酸化ナトリウムを 100 cc の水に溶解した。この水酸化ナトリウム水溶液を上記の分散液に約 30 分間かけて滴下し、滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。この処理により、マグネットタイト粒子表面にイットリウムの水酸化物を被着析出させた。これを水洗し、ろ過後、90 で乾燥して、マグネットタイト粒子の表面にイットリウムの水酸化物を被着形成した粉末を得た。

10

【0133】

このようにマグネットタイト粒子の表面にイットリウムの水酸化物を被着形成した粉末を水素気流中 450 で 2 時間加熱還元して、イットリウム - 鉄系磁性粉末を得た。つぎに、水素ガスを流した状態で、約 1 時間かけて、150 まで降温した。150 に到達した状態で、ガスをアンモニアガスに切り替え、温度を 150 に保った状態で、30 時間窒化処理を行った。その後、アンモニアガスを流した状態で、150 から 90 まで降温し、90 で、アンモニアガスから酸素と窒素の混合ガスに切り替え、2 時間安定化処理を行った。

ついで、混合ガスを流した状態で、90 から 40 まで降温し、40 で約 10 時間保持したのち、空气中に取り出した。

20

【0134】

このようにして得られたイットリウム - 窒化鉄系磁性粉末は、そのイットリウムと窒素の含有量を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.3 原子% と 10.8 原子% であった。また、X 線回折パターンより、 $Fe_{16}N_2$  相を示すプロファイルを得た。図 4 は、このイットリウム - 窒化鉄系磁性粉末の X 線回折パターンを示したものであり、 $Fe_{16}N_2$  に基づく回折ピークと、-Fe に基づく回折ピークが観察され、このイットリウム - 窒化鉄系磁性粉末が  $Fe_{16}N_2$  相と -Fe 相との混合相から成り立っていることがわかった。

【0135】

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、ほぼ球状の粒子で平均粒子サイズが 20 nm であることがわかった。図 5 は、この磁性粉末の透過型電子顕微鏡写真（倍率：20 万倍）を示したものである。また、BET 法により求めた比表面積は、 $53.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。

30

【0136】

また、この磁性粉末について、1274 kA/m (16 kOe) の磁界を印加して測定した飽和磁化は  $135.2 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $135.2 \text{ emu/g}$ )、保磁力は 226.9 kA/m (2,850 Oe) であった。さらに、この磁性粉末を 60, 90% RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、 $118.2 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $118.2 \text{ emu/g}$ ) となり、保存前の飽和磁化の維持率が 87.4 % であった。

【0137】

40

上記のようにして作製した希土類 窒化鉄系磁性粉末を用いて、下記に示す磁性塗料を作製した。なお磁性塗料作製に当たって、希土類 窒化鉄系磁性粉末は、本実施例の作製方法を 100 倍にスケールアップして作製したものを使用した。

【0138】

<板状アルミナ粒子の合成>

0.075 モルの水酸化ナトリウムを 90 ml の水に溶解し、アルカリ水溶液を調整した。このアルカリ水溶液とは別に、0.0074 モルの塩化アルミニウム (III) 七水和物を 40 ml の水に溶解して、塩化アルミニウム水溶液を調整した。前者のアルカリ水溶液に、後者の塩化アルミニウム水溶液を滴下して、水酸化アルミニウムを含む沈殿物を作製し、その後塩酸を滴下することにより、pH を 10.2 に調整した。この沈殿物を懸濁液の

50

状態で 20 時間熟成させたのち、約 1000 倍の水で水洗した。

【0139】

次に、上澄み液を除去した後、この沈殿物の懸濁液を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 10.0 に再調整し、オートクレーブに仕込み、200 で 2 時間、水熱処理を施した。

【0140】

得られた水熱処理生成物を、ろ過し、90 で空気中乾燥した後、乳鉢で軽く解碎し、空気中 600 で 1 時間の加熱処理を行って酸化アルミニウム粒子とした。加熱処理後、未反応物や残存物を除去するために、さらに超音波分散機を使って水洗し、ろ過乾燥した。

【0141】

得られた酸化アルミニウム（つまりアルミナ）粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、-アルミナに対応するスペクトルが観測された。さらに、透過電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が 30 ~ 50 nm の四角板状の粒子（板状比：5 ~ 10）であることがわかった。

【0142】

得られた酸化アルミニウム粒子を、さらに空気中 1250 で 1 時間、加熱処理した。得られた酸化アルミニウム粒子について、X 線回折スペクトルを測定したところ、-アルミナに対応するスペクトルが観測された。さらに、透過電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が 40 ~ 60 nm の四角板状の粒子であった。

【0143】

<板状ITO粒子の合成>

0.75 モルの水酸化ナトリウムを 180 ml の水に溶解して、アルカリ水溶液を調整した。これとは別に、0.067 モルの塩化インジウム（III）四水和物と 0.007 モルの塩化スズ（IV）五水和物を 400 ml の水に溶解して、塩化スズと塩化インジウムの水溶液を調整した。前者のアルカリ水溶液に、後者の塩化スズと塩化インジウムの水溶液を滴下して、スズとインジウムから成る水酸化物あるいは水和物の沈殿物を作製した。このときの pH は 10.2 であった。この沈殿物を室温で懸濁液の状態で 20 時間熟成させたのち、pH が 7.6 になるまで水洗した。

【0144】

次に、この沈殿物の懸濁液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加して、pH を 10.8 に再調整し、オートクレーブに仕込み、200 で 2 時間、水熱処理を施した。

得られた水熱処理生成物を、pH が 7.8 になるまで水洗した後、ろ過し、90 で空気中乾燥した後、乳鉢で軽く解碎し、空気中 600 で 1 時間の加熱処理を行ってスズ含有酸化インジウム粒子とした。加熱処理後、未反応物や残存物を除去するために、さらに超音波分散機を使って水洗し、ろ過乾燥した。

【0145】

得られたスズ含有酸化インジウム粒子について、透過電子顕微鏡で形状観察を行ったところ、粒子径が 30 ~ 50 nm の円板状あるいは四角形状の粒子（板状比：5 ~ 10）であることがわかった。

【0146】

このスズ含有酸化インジウム粒子の X 線回折スペクトルを測定したところ、X 線回折スペクトルは、単一構造の物質から構成されていることを示しており、インジウムがスズで置換されたスズ含有酸化インジウムとなっていることがわかった。

【0147】

<板状酸化鉄粒子の合成>

0.75 モルの水酸化ナトリウムを 180 ml の水に溶解し、アルカリ水溶液を作製した。このアルカリ水溶液とは別に、0.074 モルの塩化第二鉄（III）六水和物を 400 ml の水に溶解して塩化第二鉄水溶液を作製した。前記アルカリ水溶液に前記塩化第二鉄水溶液を滴下して、水酸化第二鉄を含む沈殿物を作製した。このときの pH は 11.3 で

10

20

30

40

50

あつた。この沈殿物を懸濁液の状態で20時間熟成させたのち、pHが7.5になるまで水洗した。

【0148】

次に、上澄み液を除去した後、この沈殿物の懸濁液を、オートクレーブに仕込み、150で2時間、水熱処理を施した。

水熱処理生成物を、ろ過し、90で空气中乾燥した後、乳鉢で軽く解砕し、空气中600で1時間の加熱処理を行つてアルファーア化鉄粒子とした。加熱処理後、未反応物や残存物を除去するために、さらに超音波分散機を使って水洗し、ろ過乾燥した。

【0149】

得られたアルファーア化鉄粒子について、X線回折スペクトルを測定したところ、アルファーヘマタイト構造のスペクトルが明瞭に観測された。さらに、透過電子顕微鏡で形状観察を行つたところ、粒子径が40~60nmの六角板状の粒子(板状比:5~10)であることがわかつた。

【0150】

<磁気テープの作成>

<下塗塗料成分A>

(1)

・板状アルミナ粉末(平均粒径:50nm)	10部	
・板状ITO粉末(平均粒径:40nm)	90部	
・ステアリン酸	2.0部	20
・塩化ビニル-ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体 (含有-SO <sub>3</sub> Na基:0.7×10 <sup>-4</sup> 当量/g)	8.8部	
・ポリエステルポリウレタン樹脂 (Tg:40、含有-SO <sub>3</sub> Na基:1×10 <sup>-4</sup> 当量/g)	4.4部	
・シクロヘキサン	25部	
・メチルエチルケトン	40部	
・トルエン	10部	

(2)

・ステアリン酸ブチル	1部	
・シクロヘキサン	70部	30
・メチルエチルケトン	50部	
・トルエン	20部	

(3)

・ポリイソシアネート	1.4部	
・シクロヘキサン	10部	
・メチルエチルケトン	15部	
・トルエン	10部	

【0151】

<下塗塗料成分B>

(1)		40
・針状酸化鉄粉末(平均粒径:100nm)	68部	
・粒状アルミナ粉末(平均粒径:80nm)	8部	
・カーボンブラック(平均粒径:25nm)	24部	
・ステアリン酸	2.0部	
・塩化ビニル-ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体 (含有-SO <sub>3</sub> Na基:0.7×10 <sup>-4</sup> 当量/g)	8.8部	
・ポリエステルポリウレタン樹脂 (Tg:40、含有-SO <sub>3</sub> Na基:1×10 <sup>-4</sup> 当量/g)	4.4部	
・シクロヘキサン	25部	
・メチルエチルケトン	40部	50

・トルエン	10部	
(2)		
・ステアリン酸ブチル	1部	
・シクロヘキサノン	70部	
・メチルエチルケトン	50部	
・トルエン	20部	
(3)		
・ポリイソシアネート	1.4部	
・シクロヘキサノン	10部	
・メチルエチルケトン	15部	10
・トルエン	10部	
<b>【0152】</b>		
<下層磁性層用塗料成分>		
(1) 混練工程成分		
・針状強磁性鉄系金属粉	100部	
(Co / Fe : 30原子%、 Y / (Fe + Co) : 3原子%、 Al / (Fe + Co) : 5wt%、 s : 145A · m <sup>2</sup> / kg (145emu / g)、 Hc : 187kA / m (2350Oe)、 平均軸長 : 100nm)	20	
・塩化ビニル - ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体 (含有 - SO <sub>3</sub> Na基 : 0.7 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g)	14部	
・ポリエステルポリウレタン樹脂 (PU) (含有 - SO <sub>3</sub> Na基 : 1.0 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g)	5部	
・粒状アルミナ (平均粒径 : 80nm)	10部	
・カーボンブラック (平均粒径 : 75nm)	5部	
・メチルアシッドホスフェート (MAP)	2部	
・テトラヒドロフラン (THF)	20部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサノン (MEK / A)	9部	30
(2) 希釈工程成分		
・パルミチン酸アミド (PA)	1.5部	
・ステアリン酸n-ブチル (SB)	1部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサノン (MEK / A)	350部	
(3) 配合工程成分		
・ポリイソシアネート	1.5部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサノン (MEK / A)	29部	
<b>【0153】</b>		
<非磁性中間層用塗料成分>		
(1)		40
・板状アルミナ粉末 (平均粒径 : 50nm)	10部	
・板状ITO粉末 (平均粒径 : 40nm)	90部	
・ステアリン酸	2.0部	
・塩化ビニル - ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体 (含有 - SO <sub>3</sub> Na基 : 0.7 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g)	8.8部	
・ポリエステルポリウレタン樹脂 (Tg : 40、含有 - SO <sub>3</sub> Na基 : 1 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g)	4.4部	
・シクロヘキサノン	25部	
・メチルエチルケトン	40部	
・トルエン	10部	50

( 2 )

・ステアリン酸ブチル	1 部	
・シクロヘキサン	70 部	
・メチルエチルケトン	50 部	
・トルエン	20 部	

( 3 )

・ポリイソシアネート	1.4 部	
・シクロヘキサン	10 部	
・メチルエチルケトン	15 部	
・トルエン	10 部	10

## 【 0 1 5 4 】

&lt; 上層磁性層用塗料成分 &gt;

( 1 ) 混練工程成分

・超微粒子粒状磁性粉 ( Y - N - F e )	100 部	
[ Y / F e : 5.3 原子 % ]		
N / F e : 10.8 原子 %		
s : $\mu W b / g ( 135.2 A m^2 / kg = 135.2 emu / g )$ 、		
H c : 226.9 kA / m ( 2,850 Oe ) 、		
平均軸長 : 20 nm、平均軸比 : 1.2 ]		
・塩化ビニル - ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体	14 部	20
( 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 0.7 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・ポリエステルポリウレタン樹脂 ( PU )	5 部	
( 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 1.0 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・板状アルミナ粉末 ( 平均粒径 : 50 nm )	10 部	
・板状ITO粉末 ( 平均粒径 : 40 nm )	5 部	
・メチルアシッドホスフェート ( MAP )	2 部	
・テトラヒドロフラン ( THF )	20 部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサン ( MEK / A )	9 部	
( 2 ) 希釈工程成分		
・パルミチン酸アミド ( PA )	1.5 部	30
・ステアリン酸 n - ブチル ( SB )	1 部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサン ( MEK / A )	350 部	
( 3 ) 配合工程成分		
・ポリイソシアネート	1.5 部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサン ( MEK / A )	29 部	

## 【 0 1 5 5 】

上記の < 下塗塗料成分 A > の成分 ( 1 ) をまず回分式ニーダで混練したのち、成分 ( 2 ) を加えて攪拌の後サンドミルで滞留時間を 60 分として分散処理を行い、これに成分 ( 3 ) を加え、攪拌・濾過した後、下塗塗料 < 下塗層用塗料 A > を得た。

これとは別に、上記の < 下層磁性層用塗料 > の混練工程成分 ( 1 ) を予め高速混合しておき、その混合粉末を連続式 2 軸混練機で混練し、さらに希釈工程成分 ( 2 ) を加え連続式 2 軸混練機で少なくとも 2 段階以上に分けて希釈を行い、サンドミルで滞留時間を 45 分として分散し、これに配合工程成分 ( 3 ) を加え、攪拌・濾過後、下層磁性塗料 < 下層磁性層用塗料 > を得た。

## 【 0 1 5 6 】

上記の < 下塗層用塗料 A > を、芳香族ポリアミドフィルム ( 厚さ 3.3 μm, MD = 1.1 GPa, MD / TD = 0.70, 商品名 : ミクトロン、東レ社製 ) からなる非磁性支持体 ( ベースフィルム ) 上に、乾燥、カレンダ後の厚さが 0.5 μm となるように塗布し、この下塗層上に、さらに上記の磁性塗料 < 下層磁性層用塗料 A > を磁場配向処理、乾燥、カレンダー処理後の下層磁性層の厚さが 0.5 μm となるようにウエット・オン・ウェット

トで塗布し、磁場配向処理後、ドライヤおよび遠赤外線を用いて乾燥し、磁気シートを得た。なお、磁場配向処理は、ドライヤ前にN-N対向磁石(5kG)を設置し、ドライヤ内で塗膜の指蝕乾燥位置の手前側75cmからN-N対向磁石(5kG)を2基50cm間隔で設置して行った。塗布速度は100m/minとした。

#### 【0157】

ついで、上記の<非磁性中間層用塗料>の成分(1)を回分式ニーダで混練したのち、成分(2)を加えて攪拌の後サンドミルで滞留時間を60分として分散処理を行い、これに成分(3)を加え、攪拌・濾過した後、<非磁性中間層用塗料>を得た。

#### 【0158】

これとは別に、上記の<上層磁性層用塗料>の混練工程成分(1)を予め高速混合しておき、その混合粉末を連続式2軸混練機で混練し、さらに希釈工程成分(2)を加え連続式2軸混練機で少なくとも2段階以上に分けて希釈を行い、サンドミルで滞留時間を45分として分散し、これに配合工程成分(3)を加え、攪拌・濾過後、<上層磁性層用塗料>を得た。

10

#### 【0159】

上記の<非磁性中間層用塗料>を、下塗層および下層磁性層を既に形成した芳香族ポリアミドフィルム製磁気テープ上に、乾燥、カレンダ後の厚さが0.3μmとなるように塗布し、この非磁性中間層上に、さらに上記の<上層磁性層用塗料>を磁場配向処理、乾燥、カレンダー処理後の上層磁性層の厚さが0.06μmとなるようにウェット・オン・ウェットで塗布し、磁場配向処理後、ドライヤおよび遠赤外線を用いて乾燥し、磁気シートを得た。なお、磁場配向処理は、ドライヤ前にN-N対向磁石(5kG)を設置し、ドライヤ内で塗膜の指蝕乾燥位置の手前側75cmからN-N対向磁石(5kG)を2基50cm間隔で設置して行った。塗布速度は100m/minとした。

20

#### 【0160】

##### <バックコート層用塗料成分>

板状ITO粉末(平均粒径:40nm)	80部	
カーボンブラック(平均粒径:25nm)	10部	
板状酸化鉄粉末(平均粒径:50nm)	10部	
ニトロセルロース	45部	
ポリウレタン樹脂(-SO <sub>3</sub> Na基含有)	30部	30
シクロヘキサン	260部	
トルエン	260部	
メチルエチルケトン	525部	

#### 【0161】

上記バックコート層用塗料成分をサンドミルで滞留時間45分として分散した後、ポリイソシアネート15部を加えてバックコート層用塗料を調整し濾過後、上記で作製した磁気シートの磁性層の反対面に、乾燥、カレンダ後の厚みが0.5μmとなるように塗布し、乾燥した。

#### 【0162】

このようにして得られた磁気シートを金属ロールからなる7段カレンダで、温度100、線圧196kN/mの条件で鏡面化処理し、磁気シートをコアに巻いた状態で70で72時間エージングしたのち、1/2インチ幅に裁断し、これを200m/minで走行させながら磁性層表面に対しラッピングテープ研磨、ブレード研磨そして表面拭き取りの後処理を行い、磁気テープを作製した。この時、ラッピングテープにはK10000、ブレードには超硬刃、表面拭き取りには東レ社製トレシー(商品名)を用い、走行テンション0.294Nで処理を行った。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープの配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積Br·は、それぞれ299.5kA/mおよび0.020μTmであった。なお、この磁気測定の値は、別途、非磁性支持体上に、上記と同様の条件で非磁性中間層、

40

50

上層磁性層を塗布・配向・乾燥・カレンダ処理を行って得た磁気テープの測定値を示す。以下同様である。結果は表1にまとめ示す。

【0163】

実施例2

実施例1において、下塗層用塗料を<下塗層用塗料A>から、<下塗層用塗料B>に変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。

【0164】

実施例3

実施例1において、非磁性中間層用塗料を、板状酸化アルミニウム粉末10部および板状ITO粉末90部から、板状酸化アルミニウム100部に変更したことと、下塗層用塗料を<下塗層用塗料B>に変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。 10

【0165】

実施例4

実施例1において、非磁性中間層用塗料を、板状酸化アルミニウム粉末10部、板状ITO粉末90部から、板状酸化鉄100部に変更したことと、下塗層用塗料を<下塗層用塗料B>に変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。

【0166】

実施例5

実施例1において、非磁性中間層厚さを0.3μmから0.5μmに変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。 20

【0167】

実施例6

実施例1において、非磁性中間層厚さを0.3μmから0.2μmに変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。

【0168】

実施例7

実施例1において、下層磁性層厚さを0.5μmから0.3μmに変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。

【0169】

実施例8

実施例1において、下層磁性層厚さを0.5μmから1.0μmに変更したことを除き、実施例1と同様にして磁気テープを作製した。 30

【0170】

実施例9

実施例8において、下塗層を設けなかった以外は、実施例8と同様にして磁気テープを作製した。

【0171】

比較例1：

実施例1の<上層磁性塗料成分>における(1)混練工程成分、<非磁性中間層用塗料成分>、<バックコート層用塗料成分>中の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして比較例1のコンピュータ用テープを作製した。ただし、磁性粉を粒子径(平均軸長)100nmの針状粉に変えたので、磁性層厚さは0.06μmにコントロールできず、0.11μmになった。 40

【0172】

<上層磁性塗料成分>の(1)混練工程成分

・針状強磁性鉄系金属粉 100部

(Co/Fe:30原子%、

Y/(Fe+Co):3原子%、

Al/(Fe+Co):5wt%、

50

s : 1 4 5 A · m <sup>2</sup> / kg ( 1 4 5 e m u / g ) ,		
Hc : 1 8 7 kA / m ( 2 3 5 0 Oe ) ,		
平均軸長 : 1 0 0 nm )		
・塩化ビニル - ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体	1 4 部	
( 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 0.7 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・ポリエステルポリウレタン樹脂 ( PU )	5 部	
( 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 1.0 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・粒状アルミナ ( 平均粒径 : 8 0 nm )	1 0 部	
・カーボンブラック ( 平均粒径 : 7 5 nm )	5 部	
・メチルアシッドホスフェート ( MAP )	2 部	10
・テトラヒドロフラン ( THF )	2 0 部	
・メチルエチルケトン / シクロヘキサン ( M E K / A )	9 部	
【 0 1 7 3 】		
< 非磁性中間層用塗料成分 >		
( 1 )		
・針状酸化鉄粉末 ( 平均粒径 : 1 0 0 nm )	6 8 部	
・粒状アルミナ粉末 ( 平均粒径 : 8 0 nm )	8 部	
・カーボンブラック ( 平均粒径 : 2 5 nm )	2 4 部	
・ステアリン酸	2 . 0 部	
・塩化ビニル - ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体	8 . 8 部	20
( 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 0.7 × 10 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・ポリエステルポリウレタン樹脂	4 . 4 部	
( Tg : 4 0 、 含有 - SO <sub>3</sub> Na 基 : 1 × 1 0 <sup>-4</sup> 当量 / g )		
・シクロヘキサン	2 5 部	
・メチルエチルケトン	4 0 部	
・トルエン	1 0 部	
( 2 )		
・ステアリン酸ブチル	1 部	
・シクロヘキサン	7 0 部	
・メチルエチルケトン	5 0 部	30
・トルエン	2 0 部	
( 3 )		
・ポリイソシアネート	1 . 4 部	
・シクロヘキサン	1 0 部	
・メチルエチルケトン	1 5 部	
・トルエン	1 0 部	
【 0 1 7 4 】		
< バックコート層用塗料成分 >		
カーボンブラック ( 平均粒径 : 2 5 nm )	8 0 部	
カーボンブラック ( 平均粒径 : 0.3 5 μm )	1 0 部	40
粒状酸化鉄 ( 平均粒径 : 0 . 4 μm )	1 0 部	
ニトロセルロース	4 5 部	
ポリウレタン樹脂 ( SO <sub>3</sub> Na 基含有 )	3 0 部	
シクロヘキサン	2 6 0 部	
トルエン	2 6 0 部	
メチルエチルケトン	5 2 5 部	
【 0 1 7 5 】		
比較例 2		
実施例 1 において、下層磁性層を設けなかったこと、比較例 1 と同じ非磁性中間層用塗料を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして比較例 2 の磁気テープを作製した。		50

## 【0176】

## 比較例3

実施例1において、下層磁性層を設けなかったことを除き、実施例1と同様にして比較例3の磁気テープを作製した。

上記実施例および比較例で得た磁気テープの特性を、以下のようにして評価。測定した。

## 【0177】

## &lt;磁性層の表面粗さ&gt;

Z Y G O 社製汎用三次元表面構造解析装置 NewView 5000 による走査型白色光干渉法にて走査長  $5 \mu\text{m}$  で測定した。測定視野は、 $350 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$  である。磁性層の中心線平均表面粗さを Ra として求めた。

10

## 【0178】

## &lt;磁気特性&gt;

磁気特性は、磁性粉末の場合と同様に、試料振動形磁束計を使用して、25、外部磁場  $1,274 \text{ kA/m}$  で測定した値であり、磁気記録媒体 20 枚を張り合わせ、これを直径  $8 \text{ mm}$  に打ち抜いた試料を測定したときの更正值である。

## 【0179】

異方性磁界分布は、テープのヒステリシス曲線の第2象限（減磁曲線）の微分曲線を測定し、この微分曲線の半値幅に相当する磁界を、そのテープの保磁力の値で割った値で示した。即ち磁性粉末の保磁力分布が狭いほど、またテープ中の磁性粉末の分散・配向が良好なほど  $H_a$  は小さくなり、同じ保磁力で比較した場合、 $H_a$  が小さいほど、特に短波長での記録特性が良好になる。

20

## 【0180】

## &lt;出力と出力対ノイズ&gt;

テープの電磁変換特性測定には、ドラムテスターを用いた。ドラムテスターには電磁誘導型ヘッド（トラック幅  $25 \mu\text{m}$ 、ギャップ  $0.1 \mu\text{m}$ ）と MR ヘッド（ $8 \mu\text{m}$ ）を装着し、誘導型ヘッドで記録、MR ヘッドで再生を行った。両ヘッドは回転ドラムに対して異なる場所に設置されており、両ヘッドを上下方向に操作することで、トラッキングを合わせることができる。磁気テープはカートリッジに巻き込んだ状態から適切な量を引き出して廃棄し、更に  $60 \text{ cm}$  を切り出し、更に  $4 \text{ mm}$  幅に加工して回転ドラムの外周に巻き付けた。

30

## 【0181】

出力及びノイズは、ファンクションジェネレータにより波長  $0.2 \mu\text{m}$  の矩形波を書き込み、MR ヘッドの出力をスペクトラムアナライザーに読み込んだ。 $0.2 \mu\text{m}$  のキャリア値を媒体出力 C とした。また  $0.2 \mu\text{m}$  の矩形波を書き込んだときに、記録波長  $0.2 \mu\text{m}$  以上に相当するスペクトルの成分から、出力及びシステムノイズを差し引いた値の積分値をノイズ値 N として用いた。更に両者の比をとって  $C/N$  とし、C、C/N ともにリファレンスとして用いている比較例1テープの値との相対値を求めた。

## 【0182】

## &lt;サーボ信号出力&gt;

サーボライタで磁気サーボ信号を書き込んだ直後にサーボベリファイを行うと同時にサーボ信号の出力（C）を測定し、比較例2の磁気テープの値との相対値を求めた。なお、通常、磁気テープからの漏れ磁界が小さい場合には、MR ヘッドにバイアス磁界を印加して、一定の出力（C）が得られるようとするが、漏れ磁界があまりにも小さい場合には C/N 低下の原因になる。

40

## 【0183】

## &lt;テープの温度、湿度膨張係数&gt;

作製した磁気テープ原反の幅方向から、幅  $12.65 \text{ mm}$ 、長さ  $150 \text{ mm}$  の試料を準備し、温度膨張係数は、 $20\% \text{ RH}$  と  $40\% \text{ RH}$  との試料長の差から、求めた。湿度膨張係数は、 $20\% \text{ RH}$  と  $20\% \text{ RH}$  との試料長の差から、求めた。

50

## 【0184】

## &lt;オフトラック量&gt;

オフトラック量は、改造したLTOドライブを用いて温度20℃、湿度45%RHで記録（記録波長0.55μm）を行い、温度20℃、湿度45%RHと温度35℃、湿度70%RHで再生した時の再生出力の比から求めた。記録ヘッドおよび再生ヘッド（MRヘッド）については、それぞれ、20μm、12μmのトラック幅のものを使用した。

## 【0185】

表1に、上記実施例1～9および比較例1～3の磁気テープ特性および各実施例および比較例で採用した条件をまとめて示す。

## 【0186】

## 【表1-1】

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	
		粒子サイズ(nm)	20	20	20	20	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	10	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB(75nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	5	5	5	5	
	粗度Ra (nm)	2.2	2.5	2.3	2.4		
	保磁力 (kA/m)	299.5	292.4	294.2	297.7		
	角型比	0.84	0.84	0.83	0.84		
	Br·δ (μTm)	0.020	0.021	0.020	0.019		
	異方性磁界分布 (Ha)	0.50	0.50	0.51	0.50		
非 磁 性 中 間 層	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	100	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	—	100	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB(25nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	—	—	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	
		粒子サイズ(nm)	100	100	100	100	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	10	10	10	10	
		CB(75nm)	5	5	5	5	
		板状ITO(40nm)	—	—	—	—	
下塗層	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	—	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm)	—	6.8	6.8	6.8	
		粒状アルミナ(80nm)	—	8	8	8	
		CB(25nm)	—	2.4	2.4	2.4	
		板状ITO(40nm)	90	—	—	—	
B C 層	フライー	CB(25nm)	10	10	10	10	
		CB(0.35μm)	—	—	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4μm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	10	
		板状ITO(40nm)	80	80	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)		0.06	0.06	0.06	0.06		
非磁性中間層厚さ (μm)		0.3	0.3	0.3	0.3		
下層磁性層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
下塗層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
支持体厚さ (μm)		3.3	3.3	3.3	3.3		
B C層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
全体厚さ (μm)		5.16	5.16	5.16	5.16		
C (dB)		3.1	2.9	3.1	3.0		
C/N (dB)		12.5	12.0	12.2	12.0		
サーボ信号出力 (dB)		6.0	6.1	6.1	6.0		
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)		4.7	10.7	10.4	10.9		
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)		13.5	15.0	15.2	15.1		
オフトラック量 (μm)		1.4	1.8	2.0	1.9		

10

20

30

40

【0187】

【表1-2】

表1 続き

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成 Y-N-Fe				
		粒子サイズ(nm) 20	20	20	20	
	フライー	板状アルミナ(50nm) 10	10	10	10	
		粒状アルミナ(80nm) —	—	—	—	
		CB (75nm) —	—	—	—	
		板状ITO(40nm) 5	5	5	5	
	粗度Ra (nm)	2.4	2.3	2.2	2.4	
	保磁力 (kA/m)	295.3	297.6	293.9	298.1	
	角型比	0.84	0.83	0.84	0.84	
	Br·δ (μTm)	0.020	0.021	0.021	0.020	
	異方性磁界分布 (Ha)	0.50	0.51	0.50	0.50	
非 磁 性 中 間 層	フライー	板状アルミナ(50nm) —	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm) 10	10	10	10	
		針状酸化鉄(100nm) —	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm) —	—	—	—	
		CB (25nm) —	—	—	—	
		板状ITO(40nm) 90	90	90	90	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成 Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	
		粒子サイズ(nm) 100	100	100	100	
	フライー	板状アルミナ(50nm) —	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm) 10	10	10	10	
		CB (75nm) 5	5	5	5	
		板状ITO(40nm) —	—	—	—	
下塗層	フライー	板状アルミナ(50nm) 10	10	10	10	
		板状酸化鉄(50nm) —	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm) —	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm) —	—	—	—	
		CB (25nm) —	—	—	—	
		板状ITO(40nm) 90	90	90	90	
B C 層	フライー	CB (25nm) 10	10	10	10	
		CB (0.35 μm) —	—	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4 μm) —	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm) 10	10	10	10	
		板状ITO(40nm) 80	80	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)		0.06	0.06	0.06	0.06	
非磁性中間層厚さ (μm)		0.5	0.2	0.3	0.3	
下層磁性層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.3	1.0	
下塗層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5	
支持体厚さ (μm)		3.3	3.3	3.3	3.3	
BC層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5	
全体厚さ (μm)		5.36	5.06	5.16	5.66	
C (dB)		3.0	3.0	3.1	2.9	
C/N (dB)		12.1	12.3	12.5	12.1	
サーボ信号出力 (dB)		3.1	7.5	3.4	9.5	
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)		4.5	4.8	2.2	10.8	
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)		12.7	14.0	11.6	15.4	
オフトラック量 (μm)		1.4	1.5	1.2	1.8	

【0188】

【表1-3】

10

20

30

40

表1 続き

			実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-N-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	
		粒子サイズ(nm)	20	100	20	20	
	フライ	板状アルミナ(50nm)	10	—	10	10	
		粒状アルミナ(80nm)	—	10	—	—	
		CB(75nm)	—	5	—	—	
		板状ITO(40nm)	5	—	5	5	
	粗度Ra (nm)	2.3	4.4	2.4	2.3		
	保磁力 (kA/m)	294.7	193.2	297.3	296.9	10	
	角型比	0.83	0.84	0.83	0.84		
	B <sub>r</sub> ·δ (μTm)	0.020	0.040	0.020	0.021		
	異方性磁界分布 (Ha)	0.51	0.065	0.51	0.50		
非 磁 性 中 間 層	フライ	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	—	—	10	
		針状酸化鉄(100nm)	—	68	68	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	8	8	—	
		CB(25nm)	—	24	24	—	
		板状ITO(40nm)	90	—	—	90	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	—	—	
		粒子サイズ(nm)	100	100	—	—	
	フライ	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	10	10	—	—	
		CB(75nm)	5	5	—	—	
		板状ITO(40nm)	—	—	—	—	
下塗層	フライ	板状アルミナ(50nm)	—	10	10	10	
		板状酸化鉄(50nm)	—	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	10	—	—	
		CB(25nm)	—	80	—	—	
		板状ITO(40nm)	—	—	90	90	
B C 層	フライ	CB(25nm)	10	80	10	10	
		CB(0.35μm)	—	10	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4μm)	—	10	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	—	10	10	
		板状ITO(40nm)	80	—	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)		0.06	0.11	0.06	0.06		
非磁性中間層厚さ (μm)		0.3	0.3	0.3	0.3		
下層磁性層厚さ (μm)		1.0	0.5	—	—		
下塗層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
支持体厚さ (μm)		3.3	3.3	3.3	3.3		
B C 層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5	40	
全体厚さ (μm)		5.16	5.21	4.66	4.66		
C (dB)		2.9	0.0	3.0	3.1		
C/N (dB)		12.0	0.0	12.1	12.3		
サーボ信号出力 (dB)		9.4	9.7	0.0	0.2		
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)		11.6	25.6	9.5	1.5		
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)		16.0	29.0	15.2	11.0		
オフトラック量 (μm)		1.9	3.5	2.0	1.3		

【0189】

表1から明らかなように、本発明の実施例1～9の、本質的に球状ないし梢円状の鉄系

磁性粉末を最上層磁性層に使用した、全厚が  $6 \mu\text{m}$  未満のコンピュータ磁気テープ（磁気記録媒体）は、比較例 1 の、針状の金属磁性粉末を最上層磁性層に使用したコンピュータ用テープに比べて、電磁変換特性（C、C/N）が優れている。また、下塗層に板状非磁性粉末を含有する、本質的に球状ないし橢円状の、鉄系磁性粉末を最上層磁性層に使用したコンピュータ磁気テープは、C/N 特性に優れている。

#### 【0190】

また、下塗層および／またはバックコート層に、板状非磁性粉末を含有する、本質的に球状ないし橢円状の、希土類・鉄系磁性粉末を最上層磁性層に使用した、リニアレコードティングタイプのコンピュータ磁気テープは、温度・湿度安定性が良好なため、温度、湿度が変化した場合でもオフトラック量が少ない。

10

#### 【0191】

さらに、本発明の実施例 1～9 と、比較例 2 から明らかなように、下層磁性層を形成することにより、サーボ出力が高くなり、サーボ特性の向上が期待できる。

#### 【0192】

なお、装置の関係で、下塗層、下層磁性層をウェット・オン・ウェットで塗布・乾燥し、その上に、非磁性中間層、上層磁性層をウェット・オン・ウェットで形成したが、下塗層、下層磁性層、非磁性中間層、上層磁性層をウェット・オン・ウェットで形成することがより好ましい。

#### 【0193】

##### 実施例 1 0

20

出発原料である平均粒子サイズが  $25 \text{ nm}$  のマグネタイト粒子を、平均粒子サイズが  $20 \text{ nm}$  のマグネタイト粒子に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、イットリウム・窒化鉄系磁性粉末を製造した。なおこのマグネタイト粒子は、実施例 8 におけるマグネタイト粒子の作製において、水熱処理条件を、 $200$ 、4 時間から  $180$ 、4 時間に変更し、その他の条件は同じにして作製したものである。

#### 【0194】

このイットリウム・窒化鉄系磁性粉末は、そのイットリウムと窒素の含有量を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ  $5.5$  原子%と  $11.9$  原子%であった。また、X 線回折パターンより、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相の存在を示すプロファイルを得た。

#### 【0195】

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、平均粒子サイズが  $17 \text{ nm}$  の球状ないし橢円状の粒子であった。また、BET 法により求めた比表面積は、 $60.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

30

#### 【0196】

また、 $1,274 \text{ kA/m}$  ( $16 \text{ kOe}$ ) の磁界を印加して測定した飽和磁化は  $130.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$  ( $130.5 \text{ emu/g}$ )、保磁力は  $211.0 \text{ kA/m}$  ( $2,650 \text{ Oe}$ ) であった。さらに、この磁性粉末を  $60\%$  RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、 $106.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$  ( $106.9 \text{ emu/g}$ ) となり、保存前の飽和磁化の維持率が  $81.9\%$  であった。

#### 【0197】

40

上記のようにして作製した希土類・窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。なお磁性塗料作製に当たって、希土類・窒化鉄系磁性粉末は、本実施例の作製方法を 100 倍にスケールアップして作製したものを使用した。さらに実施例 1 と同様にして、下層磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料も作製した。またこれらの塗料には、実施例 1 で説明したものと同じ板状アルミナや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例 1 と同様にして各塗料を塗布し、実施例 1 と同じ条件で磁気テープを作製した。ついで、実施例 1 と同様にして鏡面化処理、エージング処理を行った磁気シートを  $1/2$  インチに裁断し、実施例 1 と同様のラッピングテープ研磨、ブレード研磨、表面ふき取りの後処理を行い磁気テープを作製し

50

た。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積 $B_r \cdot r$ は、それぞれ278.5 kA/mおよび0.019 μTmであった。

【0198】

実施例1 1

出発原料である平均粒子サイズが25nmのマグネタイト粒子を、平均粒子サイズが30nmのマグネタイト粒子に変更した以外は、実施例1と同様にして、イットリウム-窒化鉄系磁性粉末を製造した。なおこのマグネタイト粒子は、実施例1におけるマグネタイト粒子の作製において、水熱処理条件を、200、4時間から220、4時間に変更し、その他の条件は同じにして作製したものである。

【0199】

このイットリウム-窒化鉄系磁性粉末は、そのイットリウムと窒素の含有量を蛍光X線により測定したところ、それぞれ4.8原子%と10.1原子%であった。また、X線回折パターンより、 $Fe_{16}N_2$ 相の存在を示すプロファイルを得た。

【0200】

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、平均粒子サイズが27nmの球状ないし楕円状の粒子であった。図6は、この磁性粉末の透過型電子顕微鏡写真（倍率：20万倍）を示したものである。また、BET法により求めた比表面積は、42.0 m<sup>2</sup>/gであった。

【0201】

また、1,274 kA/m(16 kOe)の磁界を印加して測定した飽和磁化は155.1 A m<sup>2</sup>/kg(155.1 emu/g)、保磁力は235.4 kA/m(2,957 Oe)であった。さらに、この磁性粉末を60,90%RH下で1週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、140.1 A m<sup>2</sup>/kg(140.1 emu/g)となり、保存前の飽和磁化の維持率が90.3%であった。

【0202】

上記のようにして作製した希土類-窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例1と同様にして上層磁性塗料を作製した。なお磁性塗料作製に当たって、希土類-窒化鉄系磁性粉末は、本実施例の作製方法を100倍にスケールアップして作製したものを使用した。さらに実施例1と同様にして、下層磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料も作製した。またこれらの塗料には、実施例1で説明したものと同じ板状アルミニヤや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例1と同様にして各塗料を塗布し、実施例1と同じ条件で磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積 $B_r \cdot r$ は、それぞれ294.3 kA/mおよび0.023 μTmであった。

【0203】

実施例1 2

硝酸イットリウムの添加量を2.5gから7.4gに、水酸化ナトリウムの添加量を0.8gから2.3gに、それぞれ変更した以外は、実施例1と同様にして、イットリウム-窒化鉄系磁性粉末を製造した。

【0204】

このイットリウム-窒化鉄系磁性粉末は、そのイットリウムと窒素の含有量を蛍光X線により測定したところ、それぞれ14.6原子%と9.5原子%であった。また、X線回折パターンより、 $Fe_{16}N_2$ 相の存在を示すプロファイルを得た。

【0205】

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、平均粒子サイズが

10

20

30

40

50

21 nmの球状ないし橢円状の粒子であった。また、BET法により求めた比表面積は、64.3 m<sup>2</sup> / g であった。

#### 【0206】

また、1,274 kA / m (16 kOe) の磁界を印加して測定した飽和磁化は 105.8 Am<sup>2</sup> / kg (105.8 emu / g)、保磁力は 232.5 kA / m (2,920 Oe) であった。さらに、この磁性粉末を 60% RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、95.8 Am<sup>2</sup> / kg (95.8 emu / g) となり、保存前の飽和磁化の維持率が 90.5% であった。

#### 【0207】

上記のようにして作製した希土類窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。なお磁性塗料作製に当たって、希土類窒化鉄系磁性粉末は、本実施例の作製方法を 100 倍にスケールアップして作製したものを使用した。さらに実施例 1 と同様にして、下層磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層塗料も作製した。またこれらの塗料には、実施例 1 で説明したものと同じ板状アルミナや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例 1 と同様にして各塗料を塗布し、実施例 1 と同じ条件で磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図 2 に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積 Br · は、それぞれ 297.6 kA / m および 0.017 μT 20 m であった。

#### 【0208】

##### 実施例 13

磁性粉末として、アルミニウム-窒化鉄系磁性粉末を使用した。この磁性粉末は実施例 1 と同一のマグネタイト粒子を使用し、イットリウムの代わりに、アルミニウム処理を施したものである。即ち実施例 1 において、硝酸イットリウムを 2.5 g 使用する代わりに、塩化アルミニウムを 5.1 g 使用した。その他の条件は実施例 1 と同様にして、マグネタイト粒子の表面にアルミニウムの水酸化物を被着形成した粉末を得て、実施例 1 と同様にして還元および窒化処理を行い、アルミニウム-窒化鉄系磁性粉末を得た。

このようにして得られたアルミニウム-窒化鉄系磁性粉末中のアルミニウムと窒素の含有量を蛍光X線により測定したところ、それぞれ 8.1 原子% と 8.9 原子% であった。またX線回折パターンより、Fe<sub>1.6</sub>N<sub>2</sub> に基ずく回折ピークと、Fe相に基ずく回折ピークが観察され、このアルミニウム-窒化鉄系磁性粉末が Fe<sub>1.6</sub>N<sub>2</sub> 相と Fe 相の混合相から成り立っていることがわかった。

#### 【0209】

さらに高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、ほぼ球状の粒子で平均粒子サイズが 25 nm であることがわかった。またこの磁性粉末について、1,274 kA / m (16 kOe) の磁界を印加して測定した飽和磁化は 136.7 Am<sup>2</sup> / kg (136.7 emu / g)、保磁力は 171.9 kA / m (2,160 Oe) であった。さらに、この磁性粉末を 60% RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、115.3 Am<sup>2</sup> / g (115.3 emu / g) となり、保存前の飽和磁化の維持率が 84.3% であった。

#### 【0210】

上記の方法を 100 倍スケールに拡大して作製したアルミニウム-窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。その他の各層は、実施例 1 と同様にして、磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図 2 に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープの配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積 Br · は、それぞれ 198.6 kA / m および 0.023 μT m であった。

#### 【0211】

10

20

30

40

50

## 実施例 14

窒化処理温度を 150 から 170 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、イットリウム-窒化鉄系磁性粉末を製造した。

このイットリウム-窒化鉄系磁性粉末は、そのイットリウムと窒素の含有量を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.1 原子% と 15.1 原子% であった。また、X 線回折パターンより、 $Fe_{16}N_2$  相の存在を示すプロファイルを得た。

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、平均粒子サイズが 21 nm の球状ないし橢円状の粒子であった。また、BET 法により求めた比表面積は、 $54.6 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。

## 【0212】

10

また、 $1,274 \text{ kA/m}$  ( $16 \text{ kOe}$ ) の磁界を印加して測定した飽和磁化は 123.3  $\text{Am}^2 / \text{kg}$  ( $123.3 \text{ emu/g}$ )、保磁力は 226.1  $\text{kA/m}$  ( $2,840 \text{ Oe}$ ) であった。さらに、この磁性粉末を 60% RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、 $105.2 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $105.2 \text{ emu/g}$ ) となり、保存前の飽和磁化の維持率が 85.3% であった。

## 【0213】

20

上記のようにして作製した希土類-窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。なお磁性塗料作製に当たって、希土類-窒化鉄系磁性粉末は、本実施例の作製方法を 100 倍にスケールアップして作製したものを使用した。さらに実施例 1 と同様にして、下層磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料も作製した。またこれらの塗料には、実施例 1 で説明したものと同じ板状アルミニウムや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、非磁性中間層用塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例 1 と同様にして各塗料を塗布し、実施例 1 と同じ条件で磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図 2 に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot r$  は、それぞれ  $293.6 \text{ kA/m}$  および  $0.019 \mu \text{T m}$  であった。

## 【0214】

30

## 実施例 15

磁性粉末として、イットリウム-シリコン-窒化鉄系磁性粉末を使用した。この磁性粉末は実施例 1 と同一のマグネタイト粒子を使用し、イットリウム-シリコン処理を施したものである。即ち実施例 1 において、イットリウムの水酸化物を被着形成した後、さらに珪酸ナトリウムを 0.5 g を溶解し、希硝酸で中和して酸化ケイ素を被着形成した。この粉末を実施例 1 と同様にして還元および窒化処理を行い、イットリウム-シリコン-窒化鉄系磁性粉末を得た。

## 【0215】

40

このようにして得られたイットリウム-シリコン-窒化鉄系磁性粉末中のイットリウム、シリコンおよび窒素の含有量を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.1 原子%、  
と 1.8 原子% および 9.2 原子% であった。また X 線回折パターンより、 $Fe_{16}N_2$  に基  
づく回折ピークと、 $Fe$  相に基づく回折ピークが観察され、このイットリウム-シリコン-窒化  
鉄系磁性粉末が  $Fe_{16}N_2$  相と  $Fe$  相の混合相から成り立っていることがわ  
かった。

## 【0216】

50

さらに高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、ほぼ球状の粒子で平均粒子サイズが 20 nm であることがわかった。またこの磁性粉末について、 $1,274 \text{ kA/m}$  ( $16 \text{ kOe}$ ) の磁界を印加して測定した飽和磁化は  $131.0 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $131.0 \text{ emu/g}$ )、保磁力は  $231.6 \text{ kA/m}$  ( $2,910 \text{ Oe}$ ) であった。さらに、この磁性粉末を 60% RH 下で 1 週間保存したのちに、上記同様に飽和磁化を測定した結果、 $118.3 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  ( $118.3 \text{ emu/g}$ ) となり、保存前の飽和磁化の

維持率が 90.3 % であった。

【0217】

上記の方法を 100 倍スケールに拡大して作製したイットリウムシリコンー窒化鉄系磁性粉末を用いて、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。その他の各層は、実施例 1 と同様にして、磁気テープを作製した。この磁気テープの配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot h$  は、それぞれ 298.8 kA/m および 0.021  $\mu T m$  であった。

【0218】

比較例 4

実施例 1 の超微粒子磁性粉末の合成において、イットリウムの被着処理を行うことなく、粒子サイズが 25 nm の球状ないし楕円状のマグネタイト粒子を水素気流中 400 で 2 時間加熱還元して、磁性粉末を得た。つぎに、水素ガスを流した状態で、90 まで降温し、酸素と窒素の混合ガスに切り替え、2 時間安定化処理し、さらに混合ガスを流した状態で、90 から 40 まで降温し、40 で約 10 時間保持したのち、空気中に取り出した。このようにして得られた磁性粉末の形状を高分解能分析透過電子顕微鏡で観察したところ、平均粒子サイズが 70 nm の球状ないし楕円状の粒子であった。また BET 法により求めた比表面積は、15.6  $m^2/g$  であった。また、この磁性粉末について、1,274 kA/m (16 kOe) の磁界を印加して測定した飽和磁化は 195.2  $A m^2/k g$  (195.2 emu/g)、保磁力は 49.4 kA/m (6200e) であった。

【0219】

上記のようにして作製した磁性粉末をさらに 100 倍にスケールアップして作製し、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。この上層磁性塗料を用いて、実施例 1 と同様にして 0.06  $\mu m$  の厚さの上層磁性層を有する磁気テープを作製することを試みたが、上層磁性層厚さの厚み変動が大きく、均一な磁性層厚さの磁気テープを作製することはできなかった。

なおこの磁気テープについても配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot h$  を測定したところ、それぞれ 66.7 kA/m および 0.066  $\mu T m$  であった。

【0220】

比較例 5

実施例 1 において、イットリウムの被着処理を行うことなく、平均粒径 25 nm のマグネタイトを水素気流中 400 で 2 時間加熱還元した後、アンモニア気流中 150 で 30 時間窒化処理を行い、窒化鉄粉末を作製した。

この磁性粉末の窒素の含有量を蛍光 X 線により測定したところ、8.9 原子 % であった。また高分解能分析透過電子顕微鏡で観察したところ、粒径 75 nm の球状ないし楕円状の粒子であった。BET 法により求めた比表面積は 14.9  $m^2/g$  であった。X 線回折パターンより Fe 16 N 2 相を示すプロファイルを得た。1,274 A/m (16 kOe) の磁界を印加して測定した飽和磁化は 186.4  $A m^2/k g$  (186.4 emu/g)、保磁力は 183.1 kA/m (2300 Oe) であった。

【0221】

上記のようにして作製した磁性粉末をさらに 100 倍にスケールアップして作製し、実施例 1 と同様にして上層磁性塗料を作製した。この上層磁性塗料を用いて、実施例 1 と同様にして 0.06  $\mu m$  の厚さの上層磁性層を有する磁気テープを作製することを試みたが、粒子サイズが大きいため、上層磁性層の厚さ変動が大きく、均一な磁性層厚さの磁気テープを作製することはできなかった。

なおこの磁気テープについても配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot h$  を測定したところ、それぞれ 217.9 kA/m および 0.068  $\mu T m$  であった。

【0222】

上記の実施例 1、実施例 10 ~ 15 および比較例 4 ~ 5 の各磁性粉末の製造条件を、表

10

20

30

40

50

2 にまとめて示した。また、上記の実施例 1 ~ 8 および比較例 4 ~ 5 の各磁性粉末の元素組成（希土類元素および窒素の原子%）、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相の有無、平均粒子サイズおよび BET 比表面積を、表 3 にまとめて示した。さらに、上記の実施例 1、実施例 10 ~ 15 および比較例 4 ~ 5 の各磁性粉末の飽和磁化、保磁力および保存安定性（保存後の飽和磁化および維持率）を、表 4 にまとめて示した。

【0223】

【表 2】

表 2

	原料粉末の 平均粒子 サイズ (nm)	還元処理条件		窒化処理条件	
		処理温度 (°C)	処理時間 (時間)	処理温度 (°C)	処理時間 (時間)
実施例 1	25	450	2	150	30
実施例 10	20	450	2	150	30
実施例 11	30	450	2	150	30
実施例 12	25	450	2	150	30
実施例 13	25	450	2	150	30
実施例 14	25	450	2	170	30
実施例 15	25	450	2	150	30
比較例 4	25	400	2	—	—
比較例 5	25	400	2	150	30

10

20

30

【0224】

【表 3】

表3

	組成(原子%)		Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> 相の有無	平均粒子サイズ	BET比表面積
	希土類元素	窒素		(nm)	(m <sup>2</sup> /g)
実施例1	5.3	10.8	あり	20	53.2
実施例10	5.5	11.9	あり	17	60.1
実施例11	4.8	10.1	あり	27	42.0
実施例12	14.6	9.5	あり	21	64.3
実施例13	—	8.9	あり	25	46.5
実施例14	5.1	15.1	あり	21	54.6
実施例15	5.1	9.2	あり	20	54.6
比較例4	0	—	なし	70	15.6
比較例5	0	8.9	あり	75	14.9

10

20

## 【0225】

【表4】

表4

	飽和磁化 (A m <sup>2</sup> /kg)	保磁力 (k A/m)	保存安定性	
			保存後の 飽和磁化 (A m <sup>2</sup> /kg)	維持率 (%)
実施例1	135.2	226.9	118.2	87.4
実施例10	130.5	211.0	106.9	81.9
実施例11	155.1	235.4	140.1	90.3
実施例12	105.8	232.5	95.8	90.5
実施例13	136.7	171.9	115.3	84.3
実施例14	123.3	226.1	105.2	85.3
実施例15	131.0	231.6	118.3	90.3
比較例4	195.2	49.4	—	—
比較例5	186.4	183.1	—	—

30

40

## 【0226】

## 実施例16

実施例1において、磁性粉末として実施例1に示したイットリウム-窒化鉄系磁性粉末(保磁力: 226.9 kA/m、飽和磁化: 135.2 A m<sup>2</sup>/kg、粒子サイズ: 20 nm、粒子形状: 球状ないし楕円状)を使用して実施例1と同様にして上層磁性塗料を作製し、この上層磁性塗料を磁場配向処理、乾燥、カレンダー処理した。カレンダー処理後の上層磁性層の厚さは、実施例1の0.06 μmから0.08 μmとなるようにした。また実施例1で説明したものと同じ板状アルミナや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例

50

10と同様にして各塗料を塗布し、実施例1と同じ条件で磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot r$  は、それぞれ 283.6 kA/m および 0.027  $\mu$ Tm であった。

#### 【0227】

##### 実施例17

実施例1において、磁性粉末として実施例10に示したイットリウム-窒化鉄系磁性粉末（保磁力：211.0 kA/m、飽和磁化：130.5 A m<sup>2</sup>/kg、粒子サイズ：17 nm、粒子形状：球状ないし楕円状）を使用して実施例1と同様にして上層磁性塗料を作製し、この上層磁性塗料を磁場配向処理、乾燥、カレンダー処理した。カレンダー処理後の上層磁性層の厚さは、実施例1の 0.06  $\mu$ m から 0.08  $\mu$ m となるようにした。また実施例1で説明したものと同じ板状アルミナや板状ITOなどの板状酸化物粒子を用いた。このようにして作製した磁性塗料、下塗塗料、バックコート層用塗料を用いて、実施例1と同様にして各塗料を塗布し、実施例10と同じ条件で磁気テープを作製した。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot r$  は、それぞれ 280.6 kA/m および 0.024  $\mu$ Tm であった。

#### 【0228】

##### 比較例6

磁性塗料成分における磁性粉末として、針状のFe-Co合金磁性粉末（Co/Fe: 22.1重量%、保磁力：195.0 kA/m、飽和磁化：108.7 A m<sup>2</sup>/kg、平均長軸径：60 nm、軸比：5）を使用して実施例1と同様にして上層磁性塗料を作製し、実施例10と同じ条件で磁気テープを作製した。上層磁性層の厚さは 0.06  $\mu$ m にコントロールできず 0.09  $\mu$ m になった。上記のようにして得られた磁気テープに、サーボライタで磁気サーボ信号を記録した後、図2に示すカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープを作製した。

#### 【0229】

この磁気テープ配向方向に測定した保磁力および残留磁束密度と磁性層厚さの積  $B_r \cdot r$  は、それぞれ 200.8 kA/m および 0.017  $\mu$ Tm であった。

上記の実施例10～17および比較例4～6の各磁気テープにつき、磁気特性として、保磁力（Hc）、飽和磁束密度（Bm）、角形比（Br/Bm）および異方性磁界分布（Ha）を測定した。結果を表5に示す。

#### 【0230】

なお、異方性磁界分布は、テープのヒステリシス曲線の第2象限（減磁曲線）の微分曲線を測定し、この微分曲線の半値幅に相当する磁界を、そのテープの保磁力の値で割った値で示した。即ち磁性粉末の保磁力分布が狭いほど、またテープ中の磁性粉末の分散・配向が良好なほど Ha は小さくなり、同じ保磁力で比較した場合、Ha が小さいほど、C、C/N 特性が向上する。

#### 【0231】

##### 【表5-1】

10

20

30

40

表5

			実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	
		粒子サイズ(nm)	17	27	21	25	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	10	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB (75nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	5	5	5	5	
	粗度Ra (nm)	2.5	2.7	2.5	2.6		
	保磁力 (kA/m)	278.5	294.3	297.6	198.6	10	
	角型比	0.80	0.84	0.81	0.83		
	B <sub>r</sub> ・δ (μTm)	0.019	0.023	0.017	0.023		
	異方性磁界分布 (Ha)	0.50	0.48	0.45	0.51		
非 磁 性 中 間 層	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	10	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB (25nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	90	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	
		粒子サイズ(nm)	100	100	100	100	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	10	10	10	10	
		CB (75nm)	5	5	5	5	
	板状ITO(40nm)	—	—	—	—	20	
下塗層	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	10	
		板状酸化鉄(50nm)	—	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB (25nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	90	
B C 層	フライー	CB (25nm)	10	10	10	10	
		CB (0.35 μm)	—	—	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4 μm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	10	
		板状ITO(40nm)	80	80	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)		0.06	0.06	0.06	0.06	30	
非磁性中間層厚さ (μm)		0.3	0.3	0.3	0.3		
下層磁性層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
下塗層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
支持体厚さ (μm)		3.3	3.3	3.3	3.3		
B C層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5	0.5		
全体厚さ (μm)		5.16	5.16	5.16	5.16		
C (dB)		2.9	2.8	2.9	2.8		
C/N (dB)		12.9	11.3	12.1	12.2		
サーボ信号出力 (dB)		5.8	5.9	5.6	5.8		
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)		4.6	4.9	4.7	4.8		
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)		13.3	13.5	13.4	13.5		
オフトラック量 (μm)		1.4	1.4	1.5	1.3	40	

【0232】

【表5-2】

表5 続き

			実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成	Al-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	Y-N-Fe	
		粒子サイズ(nm)	25	25	17	17	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	10	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB(75nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	5	5	5	5	
	粗度Ra (nm)	2.7	2.4	2.5	2.6		
	保磁力 (kA/m)	293.6	298.8	280.6	280.6		
	角型比	0.82	0.84	0.81	0.80		
	B <sub>r</sub> ・δ (μTm)	0.019	0.021	0.024	0.024		
	異方性磁界分布 (Ha)	0.45	0.46	0.49	0.50		
非 磁 性 中 間 層	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	10	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB(25nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	90	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	
		粒子サイズ(nm)	100	100	100	100	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	10	10	10	10	
		CB(75nm)	5	5	5	5	
		板状ITO(40nm)	—	—	—	—	
下塗層	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	10	
		板状酸化鉄(50nm)	—	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	—	
		CB(25nm)	—	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	90	
B C 層	フライー	CB(25nm)	10	10	10	10	
		CB(0.35μm)	—	—	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4μm)	—	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	10	
		板状ITO(40nm)	80	80	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)			0.06	0.08	0.08	0.08	
非磁性中間層厚さ (μm)			0.3	0.3	0.3	0.3	
下層磁性層厚さ (μm)			0.5	0.5	0.5	0.5	
下塗層厚さ (μm)			0.5	0.5	0.5	0.5	
支持体厚さ (μm)			3.3	3.3	3.3	3.3	
B C 層厚さ (μm)			0.5	0.5	0.5	0.5	
全体厚さ (μm)			5.16	5.18	5.18	5.18	
C (dB)			2.8	3.0	2.9	2.9	
C/N (dB)			12.2	12.0	12.8	12.8	
サーボ信号出力 (dB)			5.7	7.2	7.3	7.0	
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)			4.7	4.8	4.9	5.1	
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)			13.6	13.6	13.7	13.5	
オフトラック量 (μm)			1.4	1.5	1.6	1.4	

【0233】

【表5-3】

表5 続き

			比較例4	比較例5	比較例6	
上層 磁性層	磁性粉	元素構成	Fe	N-Fe	Co-Fe	
		粒子サイズ(nm)	70	75	60	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	
		CB (75nm)	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	5	5	5	
	粗度Ra (nm)		6.5	5.2	4.8	
	保磁力 (kA/m)		66.7	217.9	200.8	
	角型比		0.38	0.72	0.84	
	Br·δ (μTm)		0.066	0.068	0.017	
	異方性磁界分布 (Ha)		>1.0	>1.0	0.61	
非 磁 性 中 間 層	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	
		CB (25nm)	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	
下層 磁性層	磁性粉	元素構成	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	Y-Al-Co-Fe	
		粒子サイズ(nm)	100	100	100	
	フライー	板状アルミナ(50nm)	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	10	10	10	
		CB (75nm)	5	5	5	
	板状ITO(40nm)		—	—	—	
下塗層	フライー	板状アルミナ(50nm)	10	10	10	
		板状酸化鉄(50nm)	—	—	—	
		針状酸化鉄(100nm)	—	—	—	
		粒状アルミナ(80nm)	—	—	—	
		CB (25nm)	—	—	—	
		板状ITO(40nm)	90	90	90	
B C 層	フライー	CB (25nm)	10	10	10	
		CB (0.35μm)	—	—	—	
		粒状酸化鉄(0.4μm)	—	—	—	
		板状酸化鉄(50nm)	10	10	10	
		板状ITO(40nm)	80	80	80	
上層磁性層厚さ (μm)		0.35	0.2	0.09		
非磁性中間層厚さ (μm)		0.3	0.3	0.3		
下層磁性層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5		
下塗層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5		
支持体厚さ (μm)		3.3	3.3	3.3		
B.C層厚さ (μm)		0.5	0.5	0.5		
全体厚さ (μm)		5.45	5.30	5.19		
C (dB)		—	—	2.4		
C/N (dB)		—	—	8.2		
サーボ信号出力 (dB)		—	—	7.5		
温度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)		—	—	5.2		
湿度膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /%RH)		—	—	14.0		
オフトラック量 (μm)		—	—	1.6		

## 【0234】

上記の表3及び表4より、実施例1、実施例10～15に示す本発明の希土類、A1、Siを含有する窒化鉄系の磁性粉末は、磁性層厚さが0.09μm以下と薄い磁気記録媒体に最適な本質的に球状ないし楕円状の粒子形状で、かつ5～50nmの粒子サイズを有していることが分かる。またこのような球状ないし楕円状であるにもかかわらず、高い保磁力と高密度記録に最適な適度な飽和磁化を有し、同時に優れた飽和磁化の保存安定性を有していることがわかる。

10

20

30

40

50

## 【0235】

表5の実施例10～17に示すように、本発明の窒化鉄系の磁性粉末は、磁気記録媒体としたときに、本質的に球状ないし橢円状であるにもかかわらず、その高い磁気異方性により、優れた磁界配向性を示す。さらに本発明の磁気記録媒体は優れた異方性磁界分布を示すが、これは本発明の磁性粉末のシャープな保磁力分布を反映している。このような小さい異方性磁界分布の磁気テープは、優れた電磁変換特性(C、C/N)を示す。

## 【0236】

また、このような高密度記録媒体としての本発明の磁気記録媒体の優れた特性は、磁性粉末に $Fe_{1.6}N_2$ で表される組成の窒化鉄を含有する希土類窒化系の磁性粉末を使用したときに、より顕著に表れる。

10

## 【0237】

一方、比較例4～5に示す磁性粉末は、球状に近い形状を有しているが、粒子サイズが50nm以上と大きいため、本質的に0.09μm以下と薄い磁性層厚さを有する磁気記録媒体に使用することができない。また比較例4の磁性粉末では希土類元素含有しないため、保磁力も本発明の磁性粉末に比べて著しく小さい。また比較例5の磁性粉末は、窒化鉄とすることにより、比較的高保磁力が得られるが、やはり希土類元素、Al、Siを含有しないため、高密度磁気記録媒体に適した5～50nmの粒子サイズにはならない。

## 【0238】

比較例6の針状の磁性粉末を用いた磁気テープでは、高保磁力、高配向性は得られるが、異方性磁界が本発明の磁気テープに比べて大きくなり、その結果、電磁変換特性(C、C/N)も低下する。これは本発明の磁性粉末の形状が本質的に球状ないし橢円状であるのに対して、針状粒子では粒子サイズ分布が広くなり、その結果として磁性粉末の保磁力分布が広くなるためと考えられる。さらに、このような針状の磁性粉末は本質的に磁性層厚さが薄い磁気記録媒体になると、針状磁性粉末は、磁性層表面から突出する割合が多くなり、信号を記録するときに記録が不均一になり易く、また再生する時にノイズの原因となる。これが、比較例6の電磁変換特性(C、C/N)が本発明の磁性粉末に比べて、電磁変換特性(C、C/N)が低下する原因と考えられる。また、実施例10～17と、表1の比較例2との比較から、実施例10～17は、下層磁性層を形成することにより、サーボ出力が大きくなり、サーボ特性の向上が期待できる。

20

## 【0239】

30

以上述べたように、本発明に従った実施例で使用した鉄系磁性粉末は、球状ないし橢円状の形状でありながら一軸性の結晶磁気異方性に基づく高い保磁力を示し、また極めて微粒子であるにもかかわらず高密度記録に最適な飽和磁化を有する。特に鉄系磁性粉末として、 $Fe_{1.6}N_2$ で表される組成の窒化鉄を含有する希土類元素、Al、Siを含有する窒化鉄系の磁性粉末を上層磁性層に使用した磁気テープは、より高い保磁力を示し、優れた電磁変換特性(C、C/N)を示す。

## 【0240】

30

また、下層磁性層を形成することにより、サーボ信号の出力(C)が大きくなり、サーボ特性の向上が期待できる。

## 【0241】

40

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、リニアレコーディングタイプのコンピュータ磁気テープは、優れた電磁変換特性(C、C/N)を有し、温度・湿度安定性に優れた磁気記録媒体が得られる。これにより、例えば1TB以上の記録容量に対応できるコンピュータ等用の磁気記録媒体および磁気記録カートリッジを実現することができる。また、下層磁性層を形成することにより、サーボ信号の出力(C)が大きくなり、サーボ特性の向上が期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)および図1(b)は、本発明の磁気テープの2つの典型例の断面図である

。

50

【図2】 本発明の磁気テープカートリッジの一般的な構造を示す斜視図である。

【図3】 図2の磁気テープカートリッジの断面図である。

【図4】 実施例1で製造したイットリウム-窒化鉄系磁性粉末のX線回折パターンである。

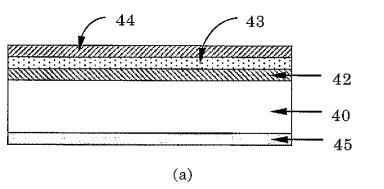
【図5】 実施例1で製造したイットリウム-窒化鉄系磁性粉末の透過型電子顕微鏡写真（倍率：20万倍）である。

【図6】 実施例11で製造したイットリウム-窒化鉄系磁性粉末の透過型電子顕微鏡写真(倍率:20万倍)である。

【図7】 磁気テープに用いられるトラックサーボ方式の一例である磁気サーボ方式を説明するための図であり、磁気テープの磁気記録面（磁性層）にデータトラックとサーボバンドとを交互に設けた状態を示す模式図である。

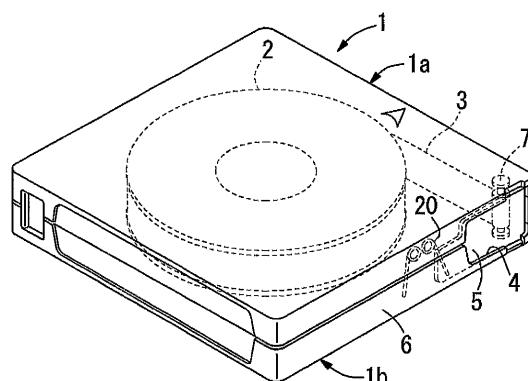
10

【  1 ]  
Fig. 1

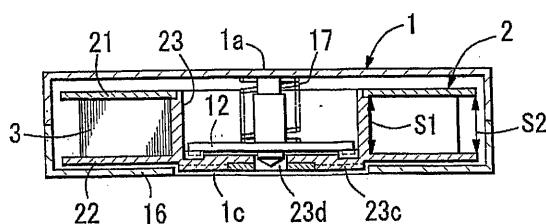


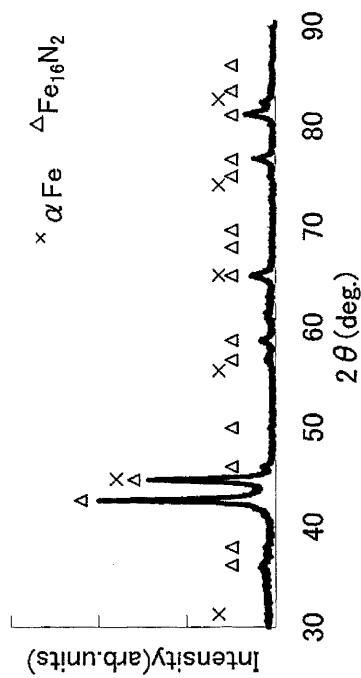
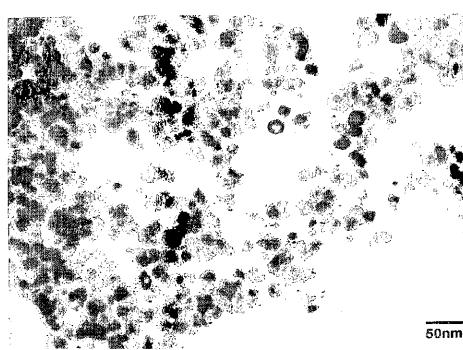
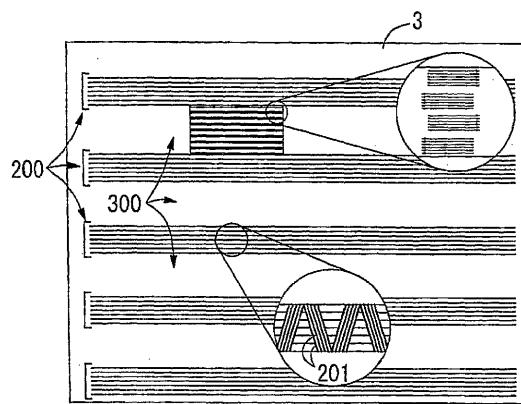
A cross-sectional diagram of a layered structure. The layers are labeled as follows: 44 (topmost, textured), 42 (second from top, hatched), 43 (third from top, solid grey), 41 (fourth from top, solid grey), 40 (fifth from top, solid grey), and 45 (bottommost, solid grey). Arrows point to each layer: 44 points to the textured layer, 42 points to the hatched layer, 43 points to the top solid grey layer, 41 points to the middle solid grey layer, 40 points to the bottom solid grey layer, and 45 points to the bottom-most solid grey layer.

【 2 】



【 図 3 】



【図4】  
Fig. 4【図5】  
Fig. 5【図6】  
Fig. 6【図7】  
Fig. 7

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
<b>G 11 B 23/107 (2006.01)</b>	G 11 B 23/107
<b>G 11 B 23/36 (2006.01)</b>	G 11 B 23/36
<b>H 01 F 1/06 (2006.01)</b>	H 01 F 1/06
<b>C 01 B 21/06 (2006.01)</b>	C 01 B 21/06

(72)発明者 佐々木 勇治  
京都府乙訓郡大山崎町立嶋25 第2向陽寮  
(72)発明者 渡邊 英明  
京都府乙訓郡大山崎町小泉1 第1向陽寮

審査官 蔵野 雅昭

(56)参考文献 特開平11-340023 (JP, A)  
特開平05-274644 (JP, A)  
特開平04-318321 (JP, A)  
特開平03-097203 (JP, A)  
特開平03-101102 (JP, A)  
特開平11-297034 (JP, A)  
特開平06-036265 (JP, A)  
特開昭60-204862 (JP, A)  
特開2001-181754 (JP, A)  
特開2002-056518 (JP, A)  
特開2000-277311 (JP, A)  
特開2001-325720 (JP, A)  
特開2001-273626 (JP, A)  
特開2001-338418 (JP, A)  
特開2002-050029 (JP, A)  
特開2001-110164 (JP, A)  
特開2001-273620 (JP, A)  
特開2001-148115 (JP, A)  
特開2001-043525 (JP, A)  
特開2000-315312 (JP, A)  
特開2000-030238 (JP, A)  
特開2001-021506 (JP, A)