

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4415187号  
(P4415187)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009.12.4)

(51) Int. Cl.

F I

G 1 1 B 5/738 (2006.01)

G 1 1 B 5/738

G 1 1 B 5/70 (2006.01)

G 1 1 B 5/70

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-225613 (P2004-225613)  
 (22) 出願日 平成16年8月2日 (2004.8.2)  
 (65) 公開番号 特開2006-48791 (P2006-48791A)  
 (43) 公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)  
 審査請求日 平成19年7月12日 (2007.7.12)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100095957  
 弁理士 亀谷 美明  
 (74) 代理人 100096389  
 弁理士 金本 哲男  
 (74) 代理人 100101557  
 弁理士 萩原 康司  
 (72) 発明者 福田 智男  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内  
 (72) 発明者 前嶋 克紀  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンテレフタレートからなる非磁性支持体の少なくとも一主面上に、少なくとも酸化鉄及び／又は酸化チタンからなる無機粒子と結合剤とを含有する下層非磁性層と、少なくとも磁性粉末と結合剤とを含有する、膜厚50 nm以下の磁性層とがウエットオンウエット方式により重層形成されてなり、

前記磁性層の膜厚を  $d$  (nm) とし、前記下層非磁性層に含有されている前記無機粒子の長軸を  $a$  (nm) としたとき、下記式 (1) の関係を有する磁気記録媒体。

$$a \geq 3.0 \times d - 60 \cdots (1)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重層塗布型の磁気記録媒体に関するものであり、特に極めて薄層の磁気記録層を有する高密度型の磁気記録媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタル記録等の利用により、情報量が増大化してきており、今後においては更なる高密度化、短波長記録化の方向に向かう。

これに伴い、各種磁気記録装置に供される高密度型の磁気記録媒体においては、短波長出力及び S/N 特性を向上させるために、磁性層の薄層化、及び磁性層表面の平滑化が図

られてきた。

【 0 0 0 3 】

一方、磁気記録媒体の高記録密度化に対応すべく、磁気抵抗効果型磁気ヘッド（MRヘッド、GMRヘッド等）を適用する磁気記録システムが考案、実用化され始めているが、磁気記録媒体の帯電により磁気ヘッドの静電破壊が起こるという問題があった。

このような問題に対し、磁性層の表面を平滑化しつつ、下層非磁性層中に、カーボンブラックを含有させ、磁性層の表面電気抵抗を低減化させる技術が提案されてきた（例えば、特許文献1、2参照。）。

【 0 0 0 4 】

一方、上記のように、高密度記録、及び短波長記録に対応すべく磁性層を薄層化が進んでいるが、これを例えば100nm以下もの極めて薄層とすると、電磁変換特性が低下する現象が確認された。

これについて、磁性層の表面を拡大観察したところ、微細なピンホール現象が発生しており、このため、記録抜けが起こり、電磁変換特性の劣化の原因となっていたことが分った。

【 0 0 0 5 】

このような問題に関し、従来においては、塗料特性を検討することにより記録層表面における非磁性部の占める面積比率を特定する等の技術提案がなされてきたが、今後、一層薄層化する磁性層に対応することを考慮すれば、未だ充分に磁性層表面のピンホール現象を抑制する効果が得られないものと考えられる。

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2000-163739号公報

【特許文献2】特開2002-260214号公報

【特許文献3】特開2001-8220号公報

【特許文献4】特開2001-250219号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

そこで本発明においては、上述した従来の問題に鑑み、極めて薄層の磁性層を有する高密度型の磁気記録媒体に関し、表面のピンホール現象を効果的に低減化し、優れた電磁変換特性を実現可能な磁気記録媒体を提供することとした。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の磁気記録媒体は、ポリエチレンテレフタレートからなる非磁性支持体の少なくとも一主面上に、少なくとも酸化鉄及び／又は酸化チタンからなる無機粒子と結合剤とを含有する下層非磁性層と、少なくとも磁性粉末と結合剤とを含有する、膜厚50nm以下の磁性層とがウエットオンウエット方式により重層形成された構成を有し、磁性層の膜厚をd（nm）とし、下層非磁性層に含有されている無機粒子の長軸をa（nm）としたとき、下記の関係を有するものとする。

$$a \geq 3.0 \times d - 60 \cdots (1)$$

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、磁性層の表面のピンホール現象を効果的に低減化でき、優れた電磁変換特性を実現可能な、高密度記録型の磁気記録媒体が得られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

本発明の磁気記録媒体について図を参照しながら詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではなく、従来公知の構成を付け加えたり、材料を変更したり、本発明の要旨を変更しない範囲で、種々の応用が可能である。

【 0 0 1 1 】

本発明の一例の磁気記録媒体は、図1の概略構成図に示すように非磁性支持体1の一主面上に、下層非磁性層2と磁性層3とが積層形成されてなり、他の主面にバックコート層4が形成された構成を有しているものとする。

以下、これら各層について説明する。

【0012】

非磁性支持体1は、従来公知の磁気記録媒体に使用されている材料をいずれも適用できる。

例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等のプラスチック、紙、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等が挙げられる。

非磁性支持体1の形態は特に限定されるものではなく、フィルム状、テープ状、シート状、ディスク状、カード状、ドラム状等、最終的に目的とする磁気記録媒体の形状に応じて適宜選定する。

【0013】

次に、下層非磁性層2について説明する。

下層非磁性層2は、少なくとも無機粒子、結合剤、及び各種添加剤が含有された構成を有している。下層非磁性層2は、これらの材料を所定の溶剤を用いて混合させた塗料を塗布することにより形成することができる。

【0014】

下層非磁性層2に含有される無機粒子としては、従来磁気記録媒体の下層非記録層に適用されている各種無機微粒子粉末をいずれも使用可能であり、例えば、アルミナ、酸化鉄、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、ゲータイト、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、あるいは組合せて使用してもよい。無機粒子の形状は、針状、球状、板状、サイコロ状のいずれでもよい。

【0015】

また、下層非磁性層2には、磁気ヘッドの静電破壊を抑制するため導電剤を添加することが好ましい。導電剤は公知のものいずれも使用可能であり、たとえば、カーボンブラックや導電性酸化チタン等が挙げられる。

【0016】

下層非磁性層2に含有される結合剤としては、従来、塗布型の磁気記録媒体の作製に適用されているバインダー樹脂をいずれも使用することができる。

例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、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-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン共重合体、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフッ化ビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、又はこれらの混合物等が挙げられる。

特に、柔軟性を付与するためには、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等を適用し、剛性を付与するためには、セルロース誘導体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を適用することが好ましい。

また、例えばイソシアネート化合物を架橋剤として用いることにより、下層非磁性層 2 の耐久性を向上させることができる。

【0017】

下層非磁性層 2 を形成する塗料調整用の溶剤としては、従来、塗布型の磁気記録媒体の作製に適用されている溶剤をいずれも使用することができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエステル等のエステル系溶剤、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の有機塩素化合物系溶剤が挙げられる。

10

【0018】

次に、磁性層 3 について説明する。

磁性層 3 は、少なくとも強磁性粉末、結合剤樹脂、各種添加剤を含有した構成を有しており、これらを所定の溶剤を用いて混合させた塗料を塗布することにより形成することができる。

強磁性粉末としては、塗布型の磁気記録媒体用に適用されている公知の材料をいずれも適用可能であり、例えば、強磁性酸化鉄、強磁性二酸化クロム、強磁性合金、窒化鉄等が挙げられる。

磁性層 3 形成用の結合剤は、塗布型の磁気記録媒体に適用されるバインダーであれば、いずれも適用することができ、上述した下層非磁性層形成用の結合剤をいずれも適用できる。

20

また磁性層形成用の塗料を調整するための溶剤としては、従来公知の溶剤をいずれも適用でき、上述した下層非磁性層形成用の溶剤をいずれも適用できる。

【0019】

磁性層の膜厚は、100nm以下であるものとする。100nmを超えると、PW50（孤立再生波のピークの50%でのパルス幅）が大きくなり、高密度記録特性が低下する。

また、MRヘッドを使用したシステムで磁気記録媒体を再生する場合、磁性層が比較的厚く、Brが0.25T以上になると、MRヘッドの諸元（MR素子の飽和磁束密度、膜厚及びSAL膜の飽和磁束密度、膜厚）によってMRヘッドの飽和現象が生じ、C/N特性が低下する。

30

【0020】

本発明の磁気記録媒体においては、磁性層 3 の膜厚を  $d$  (nm) とし、上述した下層非磁性層 2 に含有されている無機粒子の長軸長を  $a$  (nm) としたとき、下記式 (1) の関係を有するものに特定する。下記式は、電磁変換特性が実用上良好な場合の磁性層の膜厚と、下層非磁性層中の無機粒子の長軸長との関係をプロットし最小二乗法により計算することにより導き出したものである。

$$a = 3.0 \times d - 60 \cdots (1)$$

これにより、極めて薄層の磁性層 3 の表面のピンホール現象を効果的に低減化でき、優れた電磁変換特性が得られることが確認された。

40

【0021】

バックコート層 4 は、必要に応じて形成するものとし、結合剤、無機粒子、潤滑剤、及び帯電防止剤等の各種添加剤により形成されている。

【0022】

なお、本発明においては、バックコート層 4 に代えて、他の主面側にも、上述した下層非磁性層 2 と磁性層 3 とを積層形成することにより、両主面に記録層を有する大容量型の磁気記録媒体を得ることもできる。

【0023】

次に、磁気記録媒体の作製方法について説明する。

50

まず、所定の非磁性支持体 1 を用意する。次に下層非磁性層 2 用の塗料、及び磁性層 3 用の塗料を調整する。

これらの塗料は、上述した各材料を所定の溶剤とともに混練分散して調製する。混練分散の方法は、公知の方法をいずれも適用でき、特に制限されるものではないが、例えば連続二軸混練機（エクストルーダー）、コニーダー、加圧ニーダー等を用いる方法が挙げられる。

下層非磁性層 2 及び磁性層 3 は、それぞれの塗料を、例えばグラビアコート、押出コート、エアードクターコート、リバースロールコート等、従来公知の塗布方法を用いて積層形成する。

また、下層非磁性層 2 上に磁性層 3 は、それぞれの塗料を順次塗布し、乾燥を行う、いわゆるウェット・オン・ドライ方式により形成してもよく、湿潤状態にある下層非磁性層 2 上に磁性層 3 を重層塗布する、いわゆるウェット・オン・ウェット方式により形成してもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

なお、非磁性支持体 1 の材料、下層非磁性層 2 に含有する無機粒子、結合剤、その他の添加剤、例えば分散剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤等、磁性層 3 に含有する磁性粉末、結合剤、その他の添加剤、更には塗料調整用の溶剤は、従来公知のものをいずれも適用可能であり、何ら限定されるものではない。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 2 5 】

〔 実施例 1 ～ 8 〕、〔 比較例 1 ～ 4 〕、〔 リファレンスステップ 〕

下記においては、テープ状の磁気記録媒体について各種サンプルを作製した。なお本発明は下記の例に限定されるものではない。サンプルとなる磁気テープは、図 1 に示すように非磁性支持体 1 の一主面上に下層非磁性層 2 と磁性層 3 とが積層形成されてなり、他の主面上にバックコート層 4 が形成された構成を有しているものとする。

#### 【 0 0 2 6 】

まず、下記に示す組成の磁性層形成用塗料（磁性塗料）を調整した。

〔 磁性塗料組成 〕

強磁性粉末： 1 0 0 重量部（鉄 - コバルト合金系メタル磁性粉（平均長軸長 0 . 0 6  $\mu$  m））

第 1 の結合剤： 9 重量部（塩化ビニル系共重合体（平均重合度 3 0 0 ））

第 2 の結合剤： 9 重量部（ポリエステル系ポリウレタン樹脂（量平均分子量 4 1 2 0 0、T g 4 0 ））

潤滑剤：ステアリン酸： 1 重量部

ステアリン酸ブチル： 2 重量部

溶剤：メチルエチルケトン： 2 0 重量部

トルエン： 2 0 重量部

シクロヘキサノン： 1 0 重量部

#### 【 0 0 2 7 】

上記組成に従い、ニーダーで混練処理し、さらにメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノンで希釈した後、サンドミル分散し磁性層形成用分散液とした。

その後、ポリイソシアネート（日本ポリウレタン製硬化剤「コロネート L」）を 4 重量部添加し、攪拌して磁性塗料を調整した。

#### 【 0 0 2 8 】

次に、下層非磁性層形成用の塗料を調整した。

まず、下記表 1 に示す 4 種類の第 1 の無機粒子（長超軸長の異なる針状酸化鉄、球状酸化チタン）を用意した。

#### 【 0 0 2 9 】

【表 1】

	長軸長(nm)	短軸長(nm)	形状、材料名
無機粒子A	150	18	針状、酸化鉄
無機粒子B	110	15	針状、酸化鉄
無機粒子C	45	15	針状、酸化鉄
無機粒子D	35	35	球状、酸化チタン

## 【0030】

10

次に、上記表 1 に示す第 1 の無機粒子から任意のものを選定して、下記に示す組成に従い、下層非磁性層形成用の分散液を調整した。

## 【0031】

〔下層非磁性層形成用の分散液組成〕

第 1 の無機粒子（表 1 中の無機粒子 A ～ D から選定）：100 重量部

第 2 の無機粒子：カーボンブラック：24 重量部

（粒径 20 nm、DBP 吸油量 120 ml / 100 g）

第 1 の結合剤：塩化ビニル系共重合体（平均重合度 300）：9 重量部

第 2 の結合剤：ポリエステル系ポリウレタン樹脂：9 重量部

（量平均分子量 41200、Tg 40）

20

潤滑剤：ブチルステアレート：2 重量部

ステアリン酸：1 重量部

有機溶剤：メチルエチルケトン：20 重量部

トルエン：20 重量部

シクロヘキサノン：10 重量部

## 【0032】

上記材料を混練処理し、さらに溶剤で希釈した後、サンドミル分散し、下層非磁性層形成用の分散液とした。その後、ポリイソシアネート（日本ポリウレタン製硬化剤「コロネート L」）を 3 重量部添加し、下層非磁性層形成用の塗料を調整した。

## 【0033】

30

非磁性支持体 1 として、膜厚 5.0  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムを用意し、先ず、上述のようにして調整した下層非磁性層形成用の塗料を膜厚 1.0  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、続いて磁性層形成用の塗料を塗布した。

その後、磁場配向処理を行い、乾燥させて巻取りした。さらにカレンダー処理を施し、硬化処理した。

## 【0034】

次に、下記組成に従い、バックコート層形成用分散液を調整し、さらにポリイソシアネート（日本ポリウレタン製硬化剤「コロネート L」）10 重量部を添加してバックコート層用塗料を作製した。そしてこの塗料を、磁性層形成面とは反対側の面に塗布して膜厚 0.6  $\mu\text{m}$  のバックコート層 4 を形成した。

40

## 【0035】

〔バックコート層用分散液組成〕

無機粉末（カーボンブラック）：100 重量部

（粒径 40 nm、DBP 吸油量 112.0 ml / 100 g）

結合剤：ポリエステル系ポリウレタン樹脂：13 重量部

（量平均分子量 71200）

結合剤：フェノキシ樹脂（平均重合度 100）：43 重量部

結合剤：ニトロセルロース樹脂（平均重合度 90）：10 重量部

溶剤：メチルエチルケトン：500 重量部

トルエン：500 重量部

50

## 【 0 0 3 6 】

上述のようにして広幅の磁気テープを作製し、これを 1 / 2 インチ幅にスリットし、さらに 1 / 2 インチワンリールカセットに 5 0 0 m 組み込み、これをサンプル磁気テープとした。

上記のようにして作製されたサンプル磁気テープについて、磁性層形成面の電子顕微鏡 ( S E M ) による表面観察、及び電磁変換特性の測定を行った。

観察方法、及び測定方法を下記に示す。

## 【 0 0 3 7 】

〔表面観察〕

電子顕微鏡 ( S E M ) により、磁性層表面を 5 万倍にて観察し、特定面積 (  $2.1 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m} = 3.57 \mu\text{m}^2$  ) におけるピンホールの面積を計算し、割合を % 表示した。

## 【 0 0 3 8 】

〔電磁変換特性〕

記録用磁気ヘッド ( M I G 、ギャップ長  $0.15 \mu\text{m}$  ) を取り付けした固定電特機を用いて、波長  $0.3 \mu\text{m}$  の信号を記録し、その後、再生用磁気ヘッド ( M R ヘッド、ギャップ長  $0.2 \mu\text{m}$  ) を用いて信号再生を行った。

各単一周波数の出力及び再生された信号から  $\pm 2 \text{ MHz}$  のところをノイズレベルとした際の C / N 特性を測定した。

## 【 0 0 3 9 】

下記表 2 に、実施例 1 ~ 8 、及び比較例 1 ~ 4 のサンプル磁気テープの、下層非磁性層 2 に含有された無機粒子の長軸長、磁性層 3 の膜厚、上記 ( 1 ) 式の右辺の数値、ピンホールの割合、及び電磁変換特性を示す。

## 【 0 0 4 0 】

【表 2】

	無機粒子の 長軸長 (nm)	磁性層膜厚 (nm)	式(1)の右辺	ピンホール (%)	C/N (dB)
実施例1	150	82	186	6	2.1
実施例2	150	70	150	10	1.0
比較例1	150	58	114	21	-1.5
実施例3	110	70	150	5	2.2
実施例4	110	58	114	11	1.2
比較例2	110	49	87	23	-1.6
実施例5	45	50	90	8	2.5
実施例6	45	35	45	13	1.5
比較例3	45	28	24	25	-1.5
実施例7	35	45	75	6	2.5
実施例8	35	32	36	11	1.5
比較例4	35	27	21	20	-1.3
リファレンス	150	100	240	2	0.0

## 【 0 0 4 1 】

上記表 2 には、磁性層 3 の膜厚を  $100 \text{ nm}$  として下層非磁性層 2 中に無機粒子 A を含有させた構成のリファレンステープを基準とし、これよりも薄層の磁性層 3 を形成した各サンプルについて評価した結果を示した。

磁性層 3 の膜厚を  $d \text{ (nm)}$  とし、下層非磁性層 2 に含有されている無機粒子の長軸長を  $a \text{ (nm)}$  としたとき、 $a \leq 3.0 \times d - 60$  の関係が成立している実施例 1 ~ 8 においては、いずれもピンホール面積が 20 % 未満と少なく、リファレンステープよりも優れた電磁変換特性が得られた。

一方、上記式の関係が成立しない比較例 1 ～ 4 においては、いずれもピンホール面積が 20 % を超えてしまい、リファレンステープよりも電磁変換特性が劣化した。

【 0 0 4 2 】

上述したように、本発明によれば、磁性層の膜厚  $d$  (nm) と、下層非磁性層中に含有される無機粒子の長軸長  $a$  (nm) について、所定の関係を満たすものに特定したことにより、磁性層の膜厚が 100 nm 以下もの極めて薄型の磁気記録媒体においても、ピンホール現象が抑制され、優れた電磁変換特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 3 】

【図 1】本発明の磁気記録媒体の概略断面図を示す。

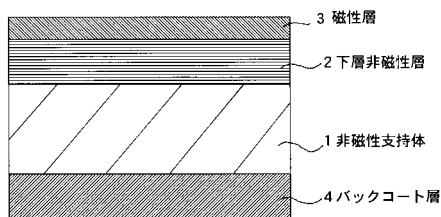
10

【符号の説明】

【 0 0 4 4 】

1 …… 非磁性支持体、 2 …… 下層非磁性層、 3 …… 磁性層、 4 …… バックコート層、 10 …… 磁気記録媒体

【図 1】



10 磁気記録媒体



---

フロントページの続き

- (72)発明者 寺川 潤  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(72)発明者 渡辺 晶子  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 蔵野 雅昭

- (56)参考文献 特開2004-103217(JP,A)  
特開2002-251710(JP,A)  
特開2001-297423(JP,A)  
特開平08-102037(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G11B 5/62 - 5/82