

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5912335号  
(P5912335)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 F 1/11 (2006.01) H O 1 F 1/11 Q

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-179213 (P2011-179213)	(73) 特許権者	506334182
(22) 出願日	平成23年8月18日(2011.8.18)		DOWAエレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2013-42047 (P2013-42047A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成25年2月28日(2013.2.28)	(74) 代理人	100118924
審査請求日	平成26年6月5日(2014.6.5)		弁理士 廣幸 正樹
		(72) 発明者	上山 俊彦
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	正田 憲司
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	永嶋 太
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六方晶フェライト磁性粉とそれを用いた磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

BET法による比表面積が  $50 - 120 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、  
添加元素としてビスマスとニオブを含み、

BET法による比表面積値と水銀圧入法による比表面積値から(2)式で算出される  $6.5 \text{ nm}$  以下の微細細孔の構成割合が  $35\%$  以下である、六方晶フェライト磁性粉。  
微細細孔径の構成割合 =  $100 - (\text{水銀圧入法での比表面積値}) / (\text{BET法での比表面積値}) \times 100 \dots (2)$

【請求項2】

水銀圧入法により算出される平均細孔径(メディアン径:比表面積基準)が  $24 \text{ nm}$  以下である、請求項1に記載の六方晶フェライト磁性粉。

10

【請求項3】

請求項1または2のいずれかに記載の六方晶フェライト磁性粉を磁性層に用いた磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気記録媒体用六方晶フェライト磁性粉にかかるものであり、また該磁性粉を使用した塗布型磁気記録媒体に関する。

【背景技術】

20

## 【0002】

現在、塗布型の高密度磁気記録媒体に用いられる磁性粉としては、主としてメタル磁性粉が用いられている。そして、メタル磁性粉は、低ノイズ、高出力を目指して、微小化、高磁力化の進化を遂げてきた。元々、メタル磁性粉は金属を主体とするものであるので、経年的な酸化による磁力の消失を回避する必要がある。

## 【0003】

通常これには、磁性粉の表面に酸化膜を形成して酸化を防止する。しかし、磁性粉が微細な粒子になるのに伴い、粒子体積に占める酸化膜の割合が多くなってきた。その結果、磁力を司る金属部分の割合が減少し、粒子そのものの磁力の低下が避けられない状況にある。すなわち、磁力の向上と酸化防止というトレードオフの関係を保ちながら磁力の増加を目指す手段が限界になりつつあると言える。

10

## 【0004】

そこで、次世代の高密度磁気記録用の磁性粉として、メタル磁性粉以外の材料も検討されてきている。その代表例が六方晶フェライトからなる磁性粉である。六方晶フェライト磁性粉は、その構造そのものが酸化物であるため、酸化による磁力の経年劣化という課題を回避することができる。また、メタル磁性粉ほど磁化はないものの、結晶異方性の制御により大きな保磁力を付与できるという特徴をもつ。そのため、高密度磁気記録用の磁性粉として期待されている。

## 【0005】

また、先行文献1または2に記載の技術によると、フェライト形成時における中間体であるガラス体の状態に着目すれば、磁気特性に優れた六方晶フェライト磁性粉を得ることが出来、かつ高密度記録に適した磁気記録媒体を形成することが出来ると開示されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特許第3251753号公報

【特許文献2】特開2010-024113号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0007】

ところが、所望する粒子が粒子径30nm以下の六方晶フェライト磁性粉になると、特許文献1に記載の方法で製造しても高密度記録用に使用される磁性粉として好適な磁気特性を生じ難いことが特許文献2の指摘で明らかとなった。さらに発明者らの検討によれば、特許文献2に記載の磁性粉の飽和磁化を $0.6 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以下に制御しても、超高密度記録を達成する粒子としては不十分な磁気特性のものしか得られない場合があることがわかった。

## 【0008】

ここで、超高密度記録用の六方晶フェライト磁性粉とは、1つの目安として、30nm以下の板面粒子径の磁性粉の状態、飽和磁化では $40 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 以上、SFDは0.8以下の特性をもつことである。すなわち、超高密度記録を達成する磁性粉を得るためには、上記の製造方法よりもさらに進んだ製造方法を考案することが必要である。

40

## 【0009】

また、発明者らの検討によると、同じような組成構成としても、超高密度記録を達成しうる磁性粉末が得られる場合と、得られない場合があることがわかった。このような現象の原因は、粒子の表面状態が大きく起因しているものと推測された。今までに微細フェライト粒子の表面を適切に制御するための手法は知られていない。もしこれらを適切に制御する方法を見いだすことができれば、より高密度の磁気記録媒体を得られるようになることが期待される。

## 【0010】

50

したがって本発明の技術的課題は、超高密度の磁気記録を達成しうる磁性粉末粒子の表面状態を定量化すると共に、磁気特性が安定して得られる六方晶フェライト磁性粉およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者らが検討したところによれば、

BET法による比表面積が $50 - 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

添加元素としてビスマスとニオブを含み、

BET法による比表面積値と水銀圧入法による比表面積値の比から(2)式で算出される $6.5 \text{ nm}$ 以下の微細細孔の構成割合が $35\%$ 以下である六方晶フェライト磁性粉であれば、前記の課題を達成できうることを見だし、本願発明を完成させた。

10

【0012】

微細細孔径の構成割合 =  $100 - (\text{水銀圧入法での比表面積値}) / (\text{BET法での比表面積値}) \times 100 \cdot \cdot (2)$

【0013】

加えて、当該磁性粉は水銀圧入法により算出される平均細孔径(メディアン径：表面積基準)が $24 \text{ nm}$ 以下であることがより適当である。

【0014】

そして、上記物性を有する磁性粉末を磁気記録媒体に適用すれば、高密度記録が可能な媒体とすることが出来る。

20

【0015】

そして、ガラス結晶化法を用いる場合、上記のような高密度磁気記録に適した磁性粉末を得るには、熱処理前のガラス体における飽和磁化  $s$  を  $0.25 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  以下の範囲とすることが好ましい。そして、こうしたガラス体からフェライトを析出させるときの熱処理は $450 \sim 700$  の範囲で行うとともに、 $450 \sim 700$  の所定の熱処理温度に到達させる時の昇温速度を  $0.2 \sim 4.0 / \text{min}$  とすることが好ましい。

【0016】

そして、このような熱処理温度で適切なフェライトを形成させるために、六方晶フェライト磁性粉の形成成分として、ビスマス(Bi)およびニオブ(Nb)または希土類元素を含むようにすればよい。

30

【発明の効果】

【0017】

上記の性質を有するフェライト磁性粉では、フェライト粒子表面が滑らかに形成されているので、バインダーとのなじみが良好であり分散性も高い。したがって、超高密度磁気記録に適した六方晶フェライト磁性粉を得る事ができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】 $6.5 \text{ nm}$ 以下の細孔率と粉末状態でのSFDの関係を示すグラフである。

【図2】孔の大きさ(細孔径)と水銀の浸入量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0019】

本発明者らは、微粒子の六方晶フェライト磁性粉(以後単に「フェライト磁性粉」ともいう。)を、特に以下に示すような製造条件で作製すれば、微細細孔の構成割合(以下「細孔率」とも呼ぶ。)が $35\%$ 以下となるフェライト磁性粉が得られることを見だし、本願発明を完成させた。

【0020】

<粒子の合成>

本発明に従う性質を有する磁性粉末は、例えば下記のような手法を用いて製造することができる。本明細書ではいわゆるガラス結晶化法といわれる手法を用いた例について示す。

50

## 【0021】

初めにガラスの母材と、主構成原料（「主構成成分」ともいう。）である鉄（Fe）、バリウム（Ba）と添加物であるニオブ（Nb）、ビスマス（Bi）、希土類元素などを混合する。この主構成成分の添加割合は、鉄に対しておのおの設定した構成狙い量に合致した量とする。ただし希土類元素のみは、後述の理由により鉄の投入量に対して等モル以下であり、最終的に含有すると見込まれる量よりも過剰の量を添加する。

## 【0022】

希土類元素を添加するときには、鉄の仕込み量に対して等モル以下、好ましくは15モル%以下、一層好ましくは1.5~12.5モル%の範囲とすると良い。このような量を添加することで非晶質ガラス体（以後単に「ガラス体」と呼ぶ）を形成した後の熱処理を行う際に、粒子間の焼結防止剤として働くようになる。こうすることでフェライト磁性粉を形成する時、粒子が個々に独立し、本発明のような小体積である粒子を形成することができるようになる。原料としては、塩の形態となっていることが好ましく、より詳細には硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩あるいは酸化物等から選択できるが、酸化物として添加することが適している。

## 【0023】

混合は原料（主構成原料と添加物）とガラスの母材が均一に混合されていれば良く、混合の手法は制限されないが、乾式の手法を採用することが好ましい。

## 【0024】

これらの混合物を電気炉にて溶融する。この時の溶融温度は1250~1500、好ましくは1300~1500、一層好ましくは1350~1450とする。この時の溶融は混合しながら行っても構わない。溶融はガラスの母材と主構成材料及び添加剤成分が均一に溶融されれば足りるので、溶融時間は6時間以内、好ましくは4時間以内、一層好ましくは2時間以内である。

## 【0025】

得られた溶湯を急冷し、ガラス体を形成する。この時の急冷方法は特に限定されるものではないが、急冷速度の速い双ロール法、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法が採用できる。とくにガスアトマイズ法、水アトマイズ法が好適である。また、ホウ素化合物、ケイ素化合物の他、場合によりアルカリ金属酸化物、例えば酸化ナトリウム、酸化カリウムといったものを、磁気特性に影響を与えない程度添加して溶融してもよい。この時の添加量は全体に対して多くとも10質量%以下、好ましくは5質量%以下、一層好ましくは2質量%未満である。

## 【0026】

発明者らは、ここで得られるガラス体の飽和磁化が $0.08 \sim 0.25 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ の範囲であれば、結晶性のそろった（均一な磁気特性を有する）フェライト磁性粉粒子を得ることができることをつきとめた。より好ましくは $0.08 \sim 0.20 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、一層好ましくは $0.08 \sim 0.15 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ の範囲である。ガラス体の飽和磁化を調整するためには、ガラス体形成時における冷却速度を調整することが重要である。特に、冷却速度を調整するにはアトマイズ法とすることが好ましい。双ロール法であってもある程度の冷却速度の調整は可能であるが、アトマイズ法によれば吹き出し速度等を調整することができ、非晶質ガラス体の冷却速度を調整することが容易であるからである。

## 【0027】

得られたガラス体は粉碎してもよい。この時の粉碎は公知の方法を採用できる。例えばボールミルによる解砕方法が簡便に利用できるが、作製するフェライト磁性粉のスケールにより適宜変更することが可能である。その後、ふるいにより粉碎時に残存している粗大粒子を除去し、粉碎物を得る。粉碎物にした場合は、大きさをそろえておくことが、均一な磁気特性を有するフェライト磁性粉を得るために好ましい。

## 【0028】

こうして得たガラス体、あるいはその粉碎物に対して熱処理を加え、ガラス体中にフェライト磁性粉の粒子を析出させる。フェライト磁性粉の粒子を析出させたガラスを「フェ

10

20

30

40

50

ライト含有ガラス体」と呼ぶ。この時の熱処理では、ガラス体は静置させておいても良いし、場合によっては転動させながら熱処理をしても構わない。

【0029】

熱処理の温度は、ガラス体中にてフェライト磁性粉の粒子が形成できる程度であれば良く、より詳細には、450 以上700 以下、好ましくは500 以上700 以下である。熱処理は単一の温度で行う、いわゆる一段での加熱でも良いし、異なる処理温度で数段に分けて行う、いわゆる多段処理であっても良い。熱処理の時間は30分以上、好ましくは1時間以上行うのがよい。

【0030】

この熱処理工程において重要なことは、熱処理の昇温速度を緩やかに行うことである。より詳細には到達温度までの昇温速度が0.2~4.0 /minの範囲、好ましくは0.2~3.0 /minの範囲とするのがよい。この昇温速度が大きくなりすぎれば、粒子表面に6.5nm以下の小さい細孔が多く形成されてしまうので好ましくない。また昇温速度が上記の範囲より小さい場合は、6.5nm以下の細孔の生成は比較的抑制されるが、生産性が悪化するため好ましくない。

10

【0031】

次に得られたフェライト含有ガラス体から、ガラス成分を除去する。ガラス成分を除去したものが六方晶フェライト磁性粉である。ガラス成分の除去には10質量%程度に希釈された希酢酸を用いるのが良く、処理温度は50 以上で行うのがよい。ガラス成分を除去できれば良いので、酢酸は場合によって煮沸させてもよいし、また均一除去のため攪拌しても良い。この時の処理液のpHは4.0以下の酸性とすることが好ましい。

20

【0032】

得られたフェライト磁性粉から洗浄により表面に付着した酢酸などを除去する。純水を用いて洗浄し、あるいは純水を煮沸させて付着成分を除去しても良いが、場合により、アンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などにより洗浄の際に付着した酢酸を中和させながら洗浄するのも好ましい。水酸化ナトリウム水溶液ならば、0.01~1.5mol/L、好ましくは0.05~1.2mol/L、一層好ましくは0.1~1.0mol/Lの濃度の水溶液を使用するのが好適である。濃度が希薄であれば、洗浄の効果がなく、濃厚であれば洗浄の効果が飽和するとともに、不純物の混入の危険性が高くなるので好ましくない。

30

【0033】

その後は、洗浄液を純水として、濾液の導電率が1.0mS/m以下、好ましくは0.8mS/m以下になるまで十分に洗浄を施す。粒子は凝集体の形状を呈することが多く、粒子の隙間に酢酸や反応の残存物が存在することもあるので、除去、洗浄の工程を通じて、超音波をあて、ガラス体の除去や洗浄を行うことも好ましい。

【0034】

得られた洗浄処理後のフェライト磁性粉は、大気中100 以上の条件下での水分除去処理を付すことで、乾燥粉として得ることができる。この後、80%RH程度の湿潤環境下にさらすことで、乾燥磁性粉表面に水分を0.5~5.0質量%程度を付着させてもよい。

40

【0035】

(粒子組成)

本発明に従う粒子は、主構成成分となる鉄とアルカリ土類金属(A)の他、保磁力を調整するための2価、4価の添加元素(M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>)や、形状を制御するための添加元素であるビスマス(Bi)、および熱安定性のためのニオブ(Nb)の添加を含む。また、さらなる添加元素として希土類元素が含まれる。とりわけ希土類元素の添加は粒子の微粒子化が促進されるようになり、上述の課題の1つである小粒子体積化(高比表面積化)が比較的調整しやすくなるので好ましい。

【0036】

特に希土類元素を使用する際には、とりわけネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)

50

、イットリウム ( Y )、エルビウム ( E r )、ホルミウム ( H o ) などが好適な選択対象になる。なかでも N d、S m、Y を選択することがよい。また、これらの含有量は、鉄に対して 0 . 2 ~ 1 . 0 a t . %、すなわち ( B a , S r , C a , P b ) a F e b B i c N b d M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> f R g と表記したとき、g / b は 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 1 である。なお、「( B a、S r、C a、P b ) a F e b B i c N b d M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> f R g」は、( B a、S r、C a、P b )、F e、B i、N b、M <sub>1</sub>、M <sub>2</sub>、R がそれぞれ、モル比で a : b : c : d : e : f : g の関係にあることを示す。なお、R は希土類元素を示す。

#### 【 0 0 3 7 】

上記の成分を用いないような製造方法であれば、場合により小粒子のものが得られる可能性はある。しかし、フェライト粒子同士が焼結しやすく、粒度分布の著しく悪いものを形成しやすくなり、製造の安定性に欠ける。その結果、塗料化の際の分散性が悪く、また媒体形成時の媒体表面性が悪化するので好ましくない。

10

#### 【 0 0 3 8 】

ビスマス ( B i ) は、添加することにより、フェライト化の温度を低くすることができるので、粒子同士の焼結を減らすことができようになり、結果として粒子の小粒子化に寄与するようになる。また、ビスマスの添加量を調整することで、フェライト磁性粉の粒子の板厚を制御することも可能である。従って、過剰なビスマスの添加量は、板径の厚いフェライト磁性粉の粒子を生み、結果として粒子径が大きくなる可能性がある。

#### 【 0 0 3 9 】

( 粒子物性 )

20

本発明のフェライト磁性粉の粒子は、次に示す物理特性を有する。すなわち、平均粒子径 ( 板状であるときは板径、球形である場合には直径に該当する ) が 1 0 ~ 5 0 n m、好ましくは 1 0 ~ 2 5 n m である。5 0 n m よりも大きいと、記録媒体化した時のノイズが高くなるため高密度記録に適さない。また、1 0 n m よりも小さい粒子になると、熱安定性が悪くなるので好ましくない。

#### 【 0 0 4 0 】

本発明においては、板面方向の大きさを X 線で六方晶フェライトの ( 2 2 0 ) の回折面から算出される結晶径とし、板厚方向を X 線で ( 0 0 6 ) の回折面から算出される結晶径として算出した。この時の結晶子径体積は、結晶子径体積 = ( 板厚方向の結晶径 ) × × ( 板面方向の結晶径 / 2 ) <sup>2</sup> で算出した。なお、後述する実施例では、単に「粒子体積」と呼ぶ。

30

#### 【 0 0 4 1 】

こうした算出方法で算出される粒子体積は 1 0 0 ~ 3 0 0 0 n m <sup>3</sup>、好ましくは 5 0 0 ~ 2 5 0 0 n m <sup>3</sup> であることが好ましい。この範囲よりも小さい粒子であれば、熱の安定性が悪くなり、磁気記録用途には適さない。記録した情報が消滅するおそれがあるからである。一方、大きすぎる場合には、粒子径が大きくなってしまい、粒子性ノイズの発生要因ともなるので好ましくない。

#### 【 0 0 4 2 】

窒素を用いた比表面積の測定は B E T 一点法 ( 単に「B E T 法」とも呼ぶ ) を用いて行う。B E T 一点法は、液体窒素下で窒素ガスの等温吸着曲線から、B E T 式を用いて比表面積を計算する方法である。

40

#### 【 0 0 4 3 】

フェライト磁性粉の B E T 一点法により算出される比表面積は 5 0 ~ 1 2 0 m <sup>2</sup> / g、好ましくは 5 5 ~ 1 1 5 m <sup>2</sup> / g、一層好ましくは 6 0 ~ 1 1 0 m <sup>2</sup> / g の範囲である。下限よりも小さい場合には粒子が凝集あるいは凝結してしまい、粒子が分散しにくくなる。結果、塗布後の媒体に凹凸が生じることがあり、その結果媒体特性が悪化するので好ましくない。逆に大きすぎれば、磁性を有しないスーパーパラ粒子の存在が疑われ、総じて媒体特性が悪化するため好ましくない。

#### 【 0 0 4 4 】

水銀圧入法を用いて測定する比表面積は、水銀が圧入圧力に応じて試料の空隙に侵入す

50

る水銀量を計測するものである。つまり、まず測定は、密閉容器中で試料上を水銀で覆い、水銀の液面に圧力を加える。そしてその時の圧力と、水銀の粉末表面への浸透量を測定する。したがって、直接の観測値は、圧力と水銀の粉末への浸透量である。より具体的には、粉末を水銀で覆った状態で、水銀液面に圧力を加えたときの、圧力と水銀液面の減少量である。なお、測定は、Micromeritics Instrument Corporation製「オートポアIV 9500シリーズ」を用いた。

【0045】

空隙量を評価するのは、Washburn式  $[(\text{水銀圧入圧力} : p_c) = -2 m \cos \theta_m / r]$  を用いて算出する。ここで、 $r$  は圧入圧力に応じて水銀の浸入することのできる円筒形をモデル化された空隙の半径、 $m$  は水銀と円筒形空隙界面との接触角度、 $\theta_m$  は水銀の界面エネルギー（界面張力）であり、一般的には  $\theta_m = 141^\circ$ 、 $\gamma_m = 0.48 \text{ [ J / m}^2 \text{ ]}$  程度の値が用いられる。

10

【0046】

この試験結果から比表面積を評価するにはさらに、(1)式の計算による。

$$S = \frac{1}{\phi_m \cos \theta_m} \int_0^{V_{m0}} p_c dV \quad \dots (1)$$

20

【0047】

ここで、 $V_{m0}$  は試験における最大圧入圧力での水銀浸入量を示す。

【0048】

水銀圧入法から算出される比表面積は、BET法より算出される比表面積よりも小さい値になる。これは水銀圧入法を用いる場合には、水銀が浸透できる細孔だけしか計測できず、水銀がその表面張力の関係で浸透できない細孔は測定できないことによる。水銀圧入法で、細孔径  $6.5 \text{ nm}$  以下の細孔を測定するのは相当の圧力を必要とするので現実的に難しい。したがって、水銀圧入法による比表面積は、細孔径が  $6.5 \text{ nm}$  より大きい細孔を表面形状として求めた比表面積となる。

【0049】

よって、BET法での比表面積値と水銀圧入法による比表面積値を比較すれば、微細な細孔がどの程度存在しているかある程度見積もることができる。例えば、(2)式で示される方法が挙げられる。

30

【0050】

微細細孔径の構成割合 =  $100 - (\text{水銀圧入法での比表面積値}) / (\text{BET法での比表面積値}) \times 100 \dots (2)$

【0051】

この時、微細細孔の占める割合は上記(2)式において35%以下、より好ましくは33%以下であるのがよい。この値が大きい場合には細孔径に  $6.5 \text{ nm}$  以下の微細細孔が多く、粒子表面が粗いことを示している。このように粒子表面が粗いと、磁性塗料を作製する際の分散時に相当のシアを加えなければ、溶剤や樹脂が細孔内部までとどかない（濡れない）と考えられる。つまり、通常の塗料形成方法程度では塗料化が困難であることを示唆する。また、この値が大きい場合には、塗料中に気泡が多く残存する可能性もあり、塗料の保存安定性が低下するため好ましくない。

40

【0052】

また、この(2)式の値が大きい（つまり微細細孔の割合が多い）ことは、結晶そのものが欠陥なく生成していないことも示していると考えられる。粒子表面の粗さは、結晶成長の乱れに起因すると考えられるからである。また、このように粒子表面が粗いと、粒子表面に突起点を形成することとなり、不要な磁極点が形成され、粒子全体での磁気特性を減少させるとも考えられる。すなわち、媒体化した時に磁気特性が得られにくく、好まし

50

くない。また、結晶性が良くないことは、結晶磁気異方性を保磁力の起源とするフェライト磁性粉にとって、飽和磁化の低下や保磁力の分布である S F D ( S w i t c h i n g F i e l d D i s t r i b u t i o n ) を悪化させるため、好ましくない。

【 0 0 5 3 】

水銀を用いた細孔分布の算出では、水銀と他の物質の接触角は  $90^\circ$  よりも大きいため、水銀は加圧しないと粒子表面に存在する細孔に浸入できない。圧力と細孔半径は、 $\gamma \cos \theta = P R_p$  というケルピンの式で与えられる。ここで、 $\gamma$  は水銀の表面張力、 $\theta$  は接触角、 $P$  は加圧した圧力、 $R_p$  は細孔半径を示す。この式を用いて、水銀の侵入量と圧力から細孔分布を算出する。

【 0 0 5 4 】

ここで、細孔は粒子表面に存在しており、通常であれば、細孔径の平均値は一次粒子径よりも小さい値を示すはずである。しかし、この値が T E M より計測される粒子径と比較して大きく違う場合は、粒子が単分散せず、複数個が凝集もしくは焼結して生じた空隙部分を測定していることが疑われ、粒子が単分散の形で存在できていないことが推定される。発明者らの検討によれば、B E T 比表面積が  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える領域のフェライト磁性粉では、水銀圧入法により算出される表面積換算の平均細孔径が  $24 \text{ nm}$  よりも大きい値であれば、粒子間の焼結や凝集が生じていることが疑われ、好ましくないことがわかった。

【 0 0 5 5 】

すなわち、この値が T E M 等により確認される平均粒子径よりも大きく異なっていると、粒子が焼結していることが考えられる。フェライト粒子が焼結すると、媒体中において、磁化の反転が一斉に生じにくくなる可能性があり、磁気記録を行うのには適さないものとなっていると考えられる。また、一次粒子ではなく、焼結している粒子が一つの塊として振る舞うため、結果として粒子性ノイズの原因となる可能性があるので好ましくない。このことから考えれば、細孔径として好ましくは  $22 \text{ nm}$  以下、一層好ましくは  $20 \text{ nm}$  以下であるのがよい。

【 0 0 5 6 】

ただし、ここで用いる平均細孔径は比表面積基準のメディアン径である。比表面積基準メディアン径とは、細孔分布測定において、横軸を細孔径（圧力の逆数）、縦軸を累積表面積にしたグラフを描画した際に、累積表面積が半分になる細孔径をいう。これは、水銀圧入法で、水銀にかけた圧力と水銀の液面変化のデータをデータ処理することで求められる。なお、このデータ処理は、測定に用いた M i c r o m e r i t i c s I n s t r u m e n t C o r p o r a t i o n 製「オートポア I V 9500 シリーズ」の測定プログラムを用いて行った。なお、後述する表 1 では、「平均細孔径（表面積）」と表した。

【 0 0 5 7 】

< 磁性粉の評価 >

得られた磁性粉は、以下に示す方法により物性を評価した。

【 0 0 5 8 】

< 粒子の組成 >

得られたフェライト磁性粉の組成は、最終的に得られたフェライト磁性粉を下記に示す方法により評価した。鉄は試料を溶解し、平沼産業株式会社製の平沼自動滴定装置 ( C O N T I M E - 9 8 0 型 ) を使用して定量した。また、その他の成分の定量は、粉体を溶解させ、日本ジャーレルアッシュ株式会社製の高周波誘導プラズマ発光分析装置 I C P ( I R I S / A P ) を使用し定量した。

【 0 0 5 9 】

< 窒素吸着による比表面積の算出 >

窒素を用いた比表面積の算出は、B E T 一点法を用いて測定し、測定装置はユアサイオニクス株式会社製の 4 ソープ U S を使用して測定した。

【 0 0 6 0 】

< 水銀を用いた細孔径分布評価と比表面積の算出 >

水銀を用いた細孔径分布と比表面積の算出は水銀圧入法を用いて測定した。測定装置は、Micromeritics Instrument Corporation社製のAuto Pore IV 9500を用いた。測定時の加圧は0.4 ~ 30000 psiの範囲とした。これにより測定できる細孔の大きさはおよそ440000 ~ 6.5 nmの範囲に相当する。

【0061】

なお、試料は各評価項目毎に0.50 ± 0.05 g分取した。水銀圧入法で算出する比表面積は、最も水銀圧入圧力の高い状態の時の値を用いて算出する。すなわち、30000 psi加圧時の値を用いて算出した（ただし、装置による加圧状況により値は実施例、比較例により若干変動した）。

10

【0062】

<比表面積からの換算粒子径の算出>

粒子が球形であると近似し、比表面積と粒子径の間に成立する（換算粒子径）= 6 / バリウムフェライトの密度 / 比表面積、で算出した。それぞれ、水銀圧入法、BET法から算出される比表面積値、およびバリウムフェライトの密度としては5.3 (g / cm<sup>3</sup>)として計算した。なお、後述する表1では、水銀圧入法で求めた換算粒子径は「圧入粒子径」とよび、BET法で求めた換算粒子径を「BET粒子径」と呼ぶ。

【0063】

<粉末磁気特性評価>

フェライト磁性粉またはガラス体を6 mmのプラスチック製容器に詰め、東英工業株式会社製のVSM装置（VSM - P7 - 15）を使用して、外部磁場795.8 kA / m（10 kOe）で、保磁力H<sub>c</sub>（kA / m、Oe）、飽和磁化 $s$ （Am<sup>2</sup> / kg）、角形比SQ、粉体のBSFD（バルク状態におけるSFD値）を測定した。

20

【0064】

<単層磁気テープ評価>

得られた磁性粉末（最終製品としてのフェライト磁性粉）0.35 gを秤量して（内径45 mm、深さ13 mmの）ポットに入れ、蓋を開けた状態で10分間放置した後、マイクロピペットでビヒクル（日本ゼオン株式会社製の塩化ビニル系樹脂MR - 555（20質量%）と、東洋紡株式会社製のバイロン（登録商標）UR - 8200（30質量%）、シクロヘキサノン（50質量%）と、アセチルアセトン（0.3質量%）と、ステアリン酸 - n - ブチル（0.3質量%）の混合溶液）1.1 mLを添加し、その直後にスチールボール（2）30 g、ナイロンボール（8）10個をポットに加えて、蓋を閉じた状態で10分間静置した。

30

【0065】

その後、ポットを遠心式ボールミル（FRITSCHER P - 6）にセットし、ゆっくりと回転数を上げて600 rpmに調整し、60分間分散させた。遠心式ボールミルを停止した後、ポットを取り出し、予めメチルエチルケトンとトルエンを1 : 1で混合した調整液0.7 mLをマイクロピペットで添加した。その後、再びポットを遠心式ボールミルにセットし、600 rpmで5分間分散させ、磁性塗料を作製した。

【0066】

次に、ポットの蓋を開けてナイロンボールを取り除き、スチールボールごと磁性塗料をアプリケーション（550 μm）に入れ、ベースフィルム（東レ株式会社製のポリエチレンフィルム15C - B500、膜厚15 μm）上に塗布した。時間をおかず迅速に中心磁束密度5.5 kG（キロ・ガウス）のソレノイドコイル中心に置いて磁場配向させた後、乾燥させて磁気テープを作製した。乾燥後の塗膜厚みは3 μmである。なお、ここでは磁性粉末の効果だけを確認するため、非磁性層を設けず、磁性層単層のテープを作製した。また、カレンダー処理は行っていない。

40

【0067】

このようにして作製した媒体としての磁気テープについて、東英工業株式会社製のVSM装置（VSM - P7 - 15）を使用して磁気測定を行い、保磁力H<sub>c</sub>x（Oe、kA /

50

m)、磁性層表面に平行な方向の保磁力分布  $SFD_x$ 、最大エネルギー積  $BH_{max}$ 、磁性層表面に平行な方向の角形比  $SQ_x$ 、磁性層表面に垂直な方向の角形比  $SQ_z$ 、配向比  $OR$  を求めた。

【実施例】

【0068】

以下に本発明の実施例と比較例について説明する。

【0069】

(実施例1)

主構成成分として、酸化鉄 162.0 g (株式会社テツゲン製 / HRT)、炭酸バリウム (堺化学工業株式会社製 / BW-P) 290.0 g を秤量し、ガラス形成成分として酸化ホウ素 (Borax 製 / 工業用) 89.4 g、添加物として酸化コバルト (和光純薬工業株式会社製 / 特級試薬) 6.1 g、二酸化チタン (和光純薬工業株式会社製 / 特級試薬) 6.5 g、酸化ビスマス (関東化学株式会社製 / 試薬) 18.9 g、酸化ニオブ (キシダ化学製 / 試薬) 27.3 g をそれぞれ秤量した。

【0070】

得られた混合物を、自動乳鉢で 10 分間処理し混合物が均一になるように処理した。こうして得られた混合物を白金製るつぼに挿入し、1400 で溶解させた上、60 分間維持することで、完全に混合物を溶解させた。

【0071】

得られた溶湯をノズルから出湯させて、水アトマイズ法によってガラス体を形成させた。このときアトマイズに用いる噴射水の圧力を 30 MPa に設定して、ガラス体を形成させた。ここで、熱処理前のガラス体を分取して飽和磁化を測定した (初期ガラス)。次に、得られたガラス体を目開き 250  $\mu\text{m}$  のメッシュでふるい分けし、粗大粒子を除いた後、常温から 450 の加熱までは 450 の温度に調整した炉内に挿入し炉内温度が安定するまで放置した。

【0072】

450 から 550 までは、0.2 / 分の昇温速度でゆっくり昇温した。その後 550 で 2.5 時間保持した後、2 / 分の昇温速度で 650 まで昇温し、そのまま 1 時間にわたり熱処理を行った。つまり、550 と 650 の二段の熱処理をおこなった。その後徐冷し、粉末状態のフェライト含有ガラス体を得た。

【0073】

フェライト含有ガラス体の粉末を 60 に加熱した 10 質量% 酢酸に浸漬し、60 分保持してガラス成分を除去した。その後、純水を用いて粒子の表面に付着した酢酸を除去し、フェライト磁性粉の粉末を得た。これを 1.0 mol / L の苛性ソーダで洗浄した後、濾液導電率が 0.8 mS / m 以下になるまで繰返して純水で洗浄し、得られた粉末を大気中 110 で 4 時間乾燥することにより、フェライト磁性粉を得た。得られたフェライト磁性粉の物理特性を表 1 に、磁気特性を表 2 に示す。

【0074】

また、フェライト磁性粉について表面の細孔分布の状態を水銀圧入法により測定したところ、図 2 に示すような細孔の存在状態であった。なお、図 2 は、横軸が細孔径 (nm) であり、縦軸は単位フェライト磁性粉あたりの水銀の浸入量 (mL / g) を示す。

【0075】

(実施例 2 ~ 4)

ガラス体の形成は同様にし、熱処理時の昇温速度を各々変化させた以外は同様にしてフェライト磁性粉を形成させた。得られたフェライト磁性粉の物理特性を表 1 に、磁気特性を表 2 に示す。また、実施例 4 のフェライト磁性粉について表面の細孔分布の状態を水銀圧入法により測定したところ、図 2 に示すような細孔の存在状態であった。

【0076】

(実施例 5 ~ 8、比較例 1 ~ 2)

ガラス体の形成法において、吹き出し速度を各々変化させ、ガラス体の冷却速度を調整

10

20

30

40

50

することでガラス体の飽和磁化（初期ガラス s）を各々変化させたものを比較した。また、実施例 8 は実施例 7 の熱処理時の昇温速度違いを示す。得られたフェライト磁性粉の物理特性を表 1 に、磁気特性を表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

（実施例 9）

主構成成分として、酸化鉄 4 8 4 . 4 g（株式会社テツゲン製 / H R T）、炭酸バリウム（堺化学工業株式会社製 / B W - P）8 1 0 . 2 g を秤量し、ガラス形成成分として酸化ホウ素（B o r a x 製 / 工業用）4 3 6 . 6 g、添加物として酸化コバルト（和光純薬工業株式会社製 / 特級試薬）2 . 9 g、二酸化亜鉛（和光純薬工業株式会社製 / 特級試薬）8 . 8 g、酸化ビスマス（関東化学株式会社製 / 試薬）5 6 . 5 g、酸化ニオブ（キシダ化学製 / 試薬）9 . 6 g をそれぞれ秤量した。

10

【 0 0 7 8 】

得られた混合物を、自動乳鉢で 1 0 分間処理し混合物が均一になるように処理した。こうして得られた混合物を白金製のつぼに移し、1 4 0 0 で溶解させた上、6 0 分間維持することで、完全に混合物を溶解させた。

【 0 0 7 9 】

得られた溶湯をノズルから出湯させて、ガスアトマイズ法によってガラス体を形成させた。このときアトマイズに用いる噴射ガスの圧力を 0 . 4 M P a に設定して、ガラス体を形成させた。ここで、熱処理前のガラス体を分取して飽和磁化を測定した。得られたガラス体を目開き 2 5 0 μ m のメッシュでふるい分けし、粗大粒子を除いた後、常温から 4 5 0 の加熱までは 4 5 0 の温度に調整した炉内に挿入し、炉内温度が安定するまで放置した。4 5 0 から 5 5 0 までは、0 . 5 / 分の昇温速度でゆっくり昇温した。その後 5 5 0 で 2 . 5 時間保持した後、2 / 分の昇温速度で 6 5 0 まで昇温し、そのまま 1 時間にわたり熱処理を行い、フェライト含有ガラス体を得た。

20

【 0 0 8 0 】

フェライト含有ガラス体を 6 0 に加熱した 1 0 質量% 酢酸に浸漬し、6 0 分保持してガラス成分を除去した。その後、純水を用いて粒子の表面に付着した酢酸を除去し、フェライト磁性粉の粉末を得た。このフェライト磁性粉の粉末を、1 . 0 m o l / L の苛性ソーダで洗浄した後、濾液導電率が 0 . 8 m S / m 以下になるまで繰返して純水で洗浄し、得られた粉末を大気中 1 1 0 で 4 時間乾燥した。以上のようにして得られたフェライト磁性粉の物理特性を表 1 に、磁気特性を表 2 に示す。また、実施例 9 のフェライト磁性粉について表面の細孔分布の状態を水銀圧入法により測定したところ、図 2 に示すような細孔の存在状態であった。

30

【 0 0 8 1 】

（比較例 3）

実施例 1 における熱処理時の昇温速度（0 . 2 / m i n）を早めた（3 0 / m i n）以外は実施例 1 を繰り返した。得られたフェライト磁性粉の物理特性を表 1 に、磁気特性を表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	初期ガラス Am <sup>2</sup> /kg	昇温速度 °C/min	平均細孔径 (表面積) nm	比表面積				結晶子径			
				水銀圧入法 m <sup>2</sup> /g	圧入粒子径 nm	BET法 m <sup>2</sup> /g	BET粒子径 nm	板面側 nm	板厚側 nm	板状比 (-)	粒子体積 nm <sup>3</sup>
実施例1	0.11	0.2	19.8	64.8	17.1	87.9	12.6	18.7	7.9	2.37	2170
実施例2	0.11	0.5	19.9	64.1	17.3	87.8	12.7	18.6	7.9	2.37	2140
実施例3	0.11	2.0	20.2	63.5	17.5	87.8	12.7	18.6	7.8	2.38	2119
実施例4	0.11	4.0	20.5	62.3	17.8	87.6	12.7	18.5	7.7	2.40	2070
実施例5	0.15	2.0	23.2	55.8	19.9	82.5	13.5	18.6	7.5	2.48	2031
実施例6	0.24	0.2	23.0	51.3	21.7	78.3	14.2	18.7	7.7	2.43	2117
実施例7	0.12	0.5	22.2	51.8	21.5	79.1	14.0	18.9	7.8	2.42	2184
実施例8	0.12	2.0	19.5	65.1	17.1	88.1	12.6	18.7	7.8	2.40	2145
実施例9	0.09	0.5	18.8	59.5	18.7	72.8	15.3	17.4	8.3	2.10	1974
比較例1	0.11	60.0	24.2	48.1	23.1	75.4	14.7	17.6	7.7	2.29	1873
比較例2	0.65	2.0	24.7	48.5	22.9	78.2	14.2	18.0	7.8	2.30	1974
比較例3	0.50	4.0	24.2	49.7	22.3	77.8	14.3	18.1	7.8	2.32	2011

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

【表 2】

	6.5nm以下 細孔率 (%)	粉末磁気特性						媒体配向特性(単層)					
		Hc		$\sigma_s$	SQ	SFD	Hc		SFD	SQx	SQz	OR	
		Oe	kA/m	Am <sup>2</sup> /kg	(-)	(-)	Oe	kA/m	(-)	(-)	(-)	(-)	
実施例1	26.3	2279	181.4	44.2	0.513	0.597	2528	201.2	0.408	0.738	0.426	1.91	
実施例2	27.0	2273	180.9	44.1	0.512	0.623	2546	202.6	0.436	0.737	0.427	1.92	
実施例3	27.7	2265	180.2	44.0	0.511	0.678	2469	196.5	0.468	0.726	0.425	1.90	
実施例4	28.8	2261	179.9	44.0	0.511	0.596	2585	205.7	0.399	0.712	0.429	1.81	
実施例5	32.4	2122	168.9	42.9	0.507	0.703	2377	189.1	0.485	0.710	0.424	1.85	
実施例6	34.5	2023	161.0	40.5	0.502	0.792	2218	176.5	0.515	0.704	0.422	1.87	
実施例7	34.6	2013	160.2	40.2	0.501	0.798	2209	175.8	0.522	0.701	0.425	1.84	
実施例8	26.1	2271	180.7	44.0	0.511	0.601	2512	199.9	0.411	0.737	0.424	1.89	
実施例9	18.3	2568	204.4	46.9	0.524	0.621	2758	219.5	0.403	0.720	0.418	1.57	
比較例1	36.2	1954	155.5	38.3	0.479	0.863	2249	179.0	0.584	0.673	0.421	1.69	
比較例2	38.0	1923	153.0	38.7	0.485	0.825	2214	176.2	0.562	0.677	0.422	1.72	
比較例3	36.1	1945	154.8	38.8	0.481	0.822	2042	162.5	0.570	0.679	0.424	1.71	

【 0 0 8 4 】

表 2 では、( 2 ) 式で求めた微細細孔の構成割合を「 6 . 5 n m 以下細孔率」と記載した。この 6 . 5 n m 以下細孔率は比較例では 3 6 % を超える。このような磁性粉は、粉末

10

20

30

40

50

状態の磁気特性でも S F D が高い ( 0 . 8 以上 ) 。これは保磁力の分布がブロードであることを示すので、磁気特性の均一性が低いと言える。六方晶フェライト磁性粉の場合は、磁気特性は、粒子の結晶性に依存すると考えられるので、磁気特性の不均一性は、結晶性の不均一性を示唆している。飽和磁化 (  $s$  ) および保磁力 (  $H_c$  ) でも、比較例は実施例より値が低い。このことから、比較例では粒子の結晶性が悪いと考えられる。

【 0 0 8 5 】

図 1 には、6 . 5 n m 以下細孔率と粉末状態での S F D の関係を示す。縦軸は S F D ( 無単位 ) であり、横軸は 6 . 5 n m 以下細孔率 ( % ) である。6 . 5 n m 以下の細孔率が小さくなると S F D が減少し、粉体全体としての保磁力のばらつきが少なくなるのがわかる。

10

【 0 0 8 6 】

また、これらのフェライト磁性粉を用いた媒体での評価においても ( 表 2 参照 ) 、実施例のフェライト磁性粉で作製した媒体の S F D は、比較例のフェライト磁性粉を用いた場合の媒体の S F D より低い ( 0 . 5 5 以下 ) 。また、配向方向の角形比である S Q x は、実施例が 0 . 7 以上であるのに対して、比較例は 0 . 7 未満である。

【 0 0 8 7 】

これは、フェライト磁性粉の表面の細孔が少ない実施例では、バインダーとのなじみがよく、塗料化した際に、配向磁界内で、よく回転するからと考えられる。すなわち、磁気記録媒体に適した磁性粉であると言える。

【 0 0 8 8 】

実施例 4 と比較例 3 を比較すると同じ条件での熱処理、同条件の組成構成であるにも関わらず、比較例 3 の初期ガラス  $s$  (  $0 . 5 0 \text{ A m}^2 / \text{ k g}$  ) は、実施例 4 の初期ガラス  $s$  (  $0 . 1 1 \text{ A m}^2 / \text{ k g}$  ) より高かった。このことは、記録媒体化したときの磁気特性まで影響を及ぼしていた ( 保磁力、S F D、S Q x など ) 。このことからガラス結晶化法によるフェライト磁性粉の形成には、熱処理前のガラス体の磁化 (  $s$  ) が十分小さくなるようにガラス体を作製する必要があることがわかる。

20

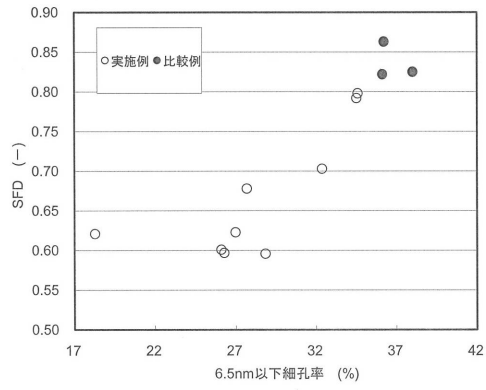
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 9 】

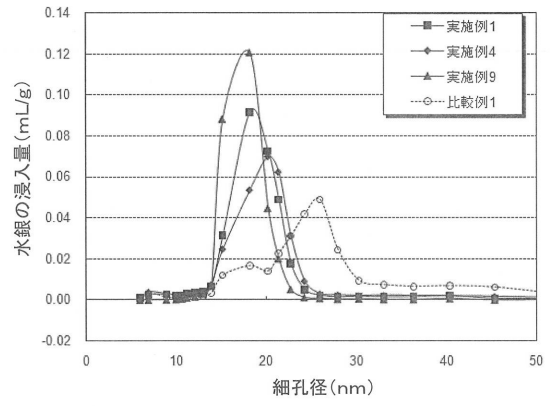
本発明に従うフェライト磁性粉によれば、高密度磁気記録に適した磁気記録媒体を提供できる。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

審査官 井上 健一

- (56)参考文献 特開2010-024113(JP,A)  
特開昭60-161341(JP,A)  
国際公開第2011/048823(WO,A1)  
特開2010-282671(JP,A)  
特開2010-080608(JP,A)  
特開2006-059503(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F	1/11
G11B	5/706
G11B	5/714
C01G	49/00