

氏 名	井 垣 通 人
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	データストレージ用磁気テープに用いるメタル微粒子の 構造と磁気特性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 脇山 徳雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 脇山 徳雄 東北大学教授 荒井 賢一 東北大学教授 中村 慶久 東北大学助教授 高橋 研

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

今日の情報化社会を支える一基幹技術である磁気記録の進歩は高密度記録の進歩であり、磁気記録塗布型媒体においても、著しい記録の高密度化が図られている。磁気記録塗布型媒体は、他の磁気記録媒体に比べ、信頼性（保存安定性及び耐久性）に優れ、安価で大量に生産できることが大きな特徴である。この塗布型媒体において高密度記録化を行うためには、テープに塗布する磁性粒子の微粒子化は、高保磁力化等の開発を行う必要がある。現在、高密度記録塗布型メタル媒体としては、8 mm VTR, Hi 8 mm VTR, DAT等が挙げられるが、コンピューターデータ保存用としての DDS (デジタル・データ・ストレージ) テープが注目され、その市場が拡大している。DDS テープは、8 mm VTR, DAT等に比べ、高信頼性が重視され、(1) 高保存安定性 (テープの経時劣化が少ないこと) (2) 低ノイズ性 (エラーレートが極めて少ないこと) 等が高保磁力化と共に非常に重要な要求特性である。しかしながら、従来のメタル粒子は、粒子内部に空孔が存在し、粒子形状も不均質であり、今後、上述した要求特性を満足する塗布型媒体に適する新規なメタル粒子 (微粒且つ均質性の高い、高保磁力メタル粒子) が必要とされる。

本研究では、新規なメタル粒子を合成するため、まず、メタル粒子内部の構造欠陥を除去し、粒子内部を緻密かつ均質にする方法を確立した。次に、従来のニードル形状ゲーサイトよりも形状が均質で粒度分布の狭い微粒なゲーサイトを探索し、形状がより均質且つ微粒なスピンドル形状メタ

ル粒子の合成を行った。

更に、合成したメタル粒子を塗布したテープの磁気異方性等の磁気特性の解析並びに定量的評価を磁気トルク解析により行ない、微粒メタル粒子およびその塗膜の磁気異方性を求め、種々の磁気特性との相関を明確にし、従来のニードル形状メタル粒子と高均質かつ微粒なスピンドル形状メタル粒子との磁気特性の違いを定量的に明らかにした。最後に、両形状メタル塗膜の電磁変換特性を調べ、スピンドル形状メタル塗膜の優位性を明らかにした。

第2章 実験方法

メタル粒子の合成は、次のように行った。まず、メタル粒子の原料であるゲーサイト粒子 (α -FeOOH) に表面処理 (融着防止処理 (SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等の被着), Co 被着処理 ($\text{Co}(\text{OH})_2$) および有機物処理) を行った。その後、窒素熱処理を行い、メタル前駆体を得た。更にメタル前駆体を水素還元及び O_2 安定化 (表面徐酸化) を行い、メタル粒子 (α -Fe) を合成した。塗膜の作製は、合成されたメタル粒子をバインダーおよび有機溶剤と混合分散させて PET フィルム上に塗布した。塗膜中の粒子の配向は、塗料化時の機械的分散度合いおよび塗膜化時の印加磁界の有無により制御した。尚、塗膜の膜厚は、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であり、充填率 P は 0.14 程度である。

メタル粒子の物性及び構造は、X線回折法により解析を行い、粒子形態は、透過電子顕微鏡法 TEM により観察し、粒子形状および粒子内部の均質性 (空孔の有無等) を調べた。メタル粒子および塗膜の磁気特性は、VSM およびトルク磁力計により測定した。

第3章 スピネル構造メタル前駆体の合成と構造

高均質 (形状及び内部構造) かつ微粒なメタル前駆体を合成するため、(1)窒素及び炭素を用いた還元雰囲気の新規熱処理による、脱水孔を低減した内部構造の均質性の高いスピネル構造前駆体の合成検討(2)微粒スピンドル形状ゲーサイトに新規熱処理を適用した高均質かつ微粒なスピネル構造メタル前駆体の合成検討を行い、次の結果を得た。

- 1) メタル粒子の内部構造の均質化を図るには、メタル前駆体において、ゲーサイト粒子を加熱脱水した時に発生する脱水孔を粒子内部より除去する必要がある。本研究では、ゲーサイトからメタル前駆体を合成する熱処理において、従来の大気熱処理から窒素及び炭素による還元雰囲気熱処理 (500°C , 1 hr) 手法を新たに導入し、脱水孔を除去したスピネル構造メタル前駆体の合成に成功した。
- 2) 本研究にて用いたスピンドル形状粒子は、従来のニードル形状粒子に比べ、ゲーサイトにおいて個々の粒子にデンドライト構造 (枝状粒子) が存在しなく、粒度分布が狭く、形状の均質性が高い。このスピンドル形状ゲーサイトに、上記の新規熱処理手法を適用し、粒子形状が均質で粒度分布が狭くかつ微粒なスピンドル形状メタル前駆体の合成を可能とした。

第4章 スピネル構造前駆体を還元したメタル微粒子の構造と磁気特性

- 1) ニードル形状無孔スピネル構造前駆体を水素還元し、還元温度及び反応速度の制御にてメタ

ル結晶子サイズを最適化することにより、従来のメタル粒子に観察された粒内部の空孔及び粒子の切断が無い、高均質且つ高保磁力メタル粒子の合成を可能とした。

- 2) スピンドル形状無孔スピネル構造前駆体を水素還元することにより、高均質（粒子形状及び粒内部構造）且つ微粒な高保磁力メタル粒子の合成を可能とした。

第5章 メタル粒子の磁気異方性と磁化反転

- 1) トルク解析による W_r 曲線の外挿法で粒子の磁気異方性 ($H_k^{ptc} (exp.)$) を求め、Neel の有効磁界近似を用いて、静磁的相互作用の影響を考慮したメタル粒子本来の磁気異方性 ($H_k^{ptc} (int.)$)、粒子内部の磁化反転に寄与する飽和磁化 (M_s) を定量的に評価する手法を確立した。
- 2) 上述の評価方法を両形状のメタル粒子に適用し、比較した結果、ニードルおよび微粒スピンドルの両形状メタル粒子の磁気異方性及び飽和磁化に大差はいなもの、図2に示すように、両形状のメタル媒体の保磁力は顕著に異なり、ニードル形状メタル塗膜に比べスピンドル形状メタル塗膜は10~15%程度高い保磁力を示すことがわかった。

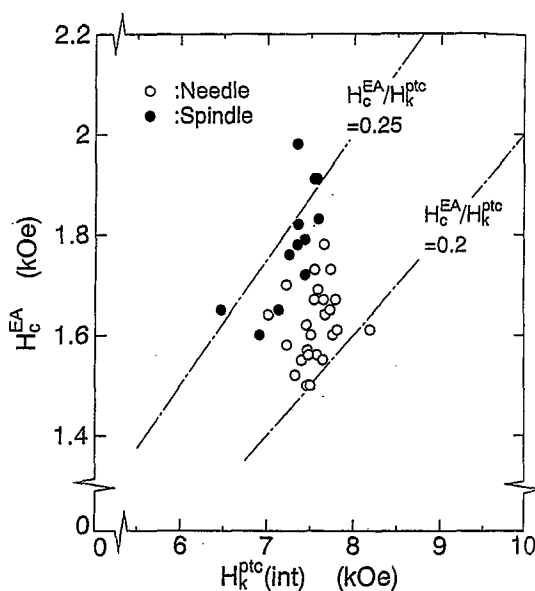
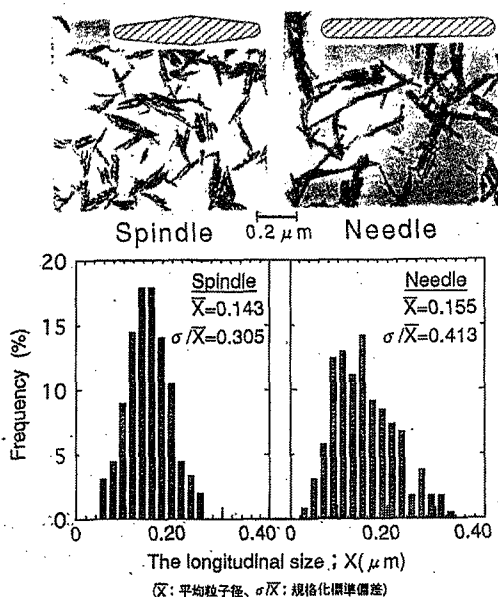


図1 両形状メタル粒子のTEM観察および粒度分布 図2 粒子の磁気異方性と磁化容易方向の保磁力との相関

- 3) 塗膜中の粒子の配向状態は、「 $H_k(2\theta)_{exp.} / H_k^{ptc} (exp.)$ 」により定量的に評価できることを示し、配向状態を考慮して両形状のメタル粒子の規格化保磁力および規格化スイッチング磁界を比較検討した（図3参照）。その結果、スピンドル形状メタル粒子はニードル形状メタル粒子に比べ約15%程度規格化保磁力および規格化スイッチング磁界が高いことを明らかにした。

- 4) 両形状の粒子とも規格化保磁力および規格化スイッチング磁界は粒子の配向度合いにはほとんど依存しなく、また、回転ヒステリシス積分 R_h 値は、1.6~1.9程度を示すことより、両形状粒子ともインコヒーレントな磁化反転機構を示すことを明らかにした。更に、ニードル形状メタル粒子に比べスピンドル形状メタル粒子は、 R_h の絶対値が低いことより、インコヒーレントな反転が比較的困難である磁化機構を示すことがわかった。この傾向は微粒スピンドル形状メタル粒子の高規格化保磁力および高規格化スイッチング磁界と対応している。
- 5) 図4に示すように、高配向状態において、両形状のメタル粒子のスイッチング磁界分布(SFD)の比較を行った結果、微粒スピンドル形状メタル粒子は、 $\Delta H_r/H_r$ がニードル形状メタル粒子に比較して20%程度小さく、磁氣的均質性の高いことを明らかにした。この磁氣的均質性は、スピンドル粒子の形状の高均質性によるものと考察される。

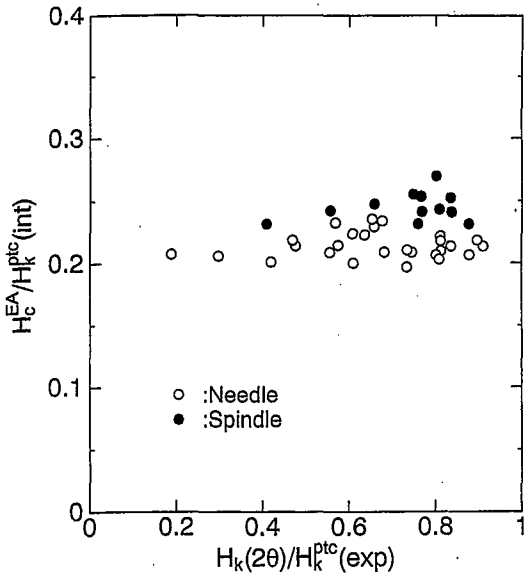


図3 $H_k(2\theta)/H_k^{ptc}(exp.)$ と $H_c/H_k^{ptc}(int.)$ の相関

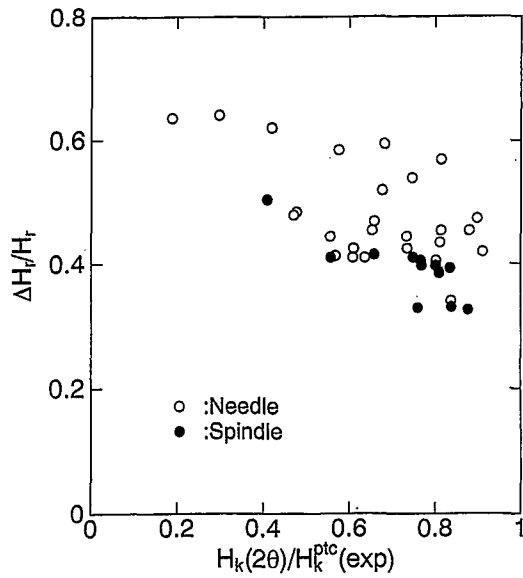


図4 $H_k(2\theta)/H_k^{ptc}(exp.)$ と $\Delta H_r/H_r$ の相関

以上の評価より、微粒スピンドル形状メタル粒子は、従来のニードル形状メタル粒子に比較して、種々の優れた磁気特性（高 H_c/H_k^{ptc} 、低SFD等）を示すことを明らかにした。

第6章 メタル塗布媒体の電磁変換特性

両形状メタル粒子塗布媒体の電磁変換特性を測定した結果、スピンドル形状メタル塗膜はニードル形状メタル塗膜よりも高出力（～5%）および高S/N比（～9%）特性を示すことを明らかにした。

以上の結果より、微粒スピンドル形状メタル粒子は、次世代の高密度記録塗布型媒体に適するメタル粒子であると考えられる。

審査結果の要旨

高度情報化社会の進展にともない、長期保存に耐え得る極めて信頼性の高いバックアップ用磁気記録媒体として、デジタルデータストレージ用磁気テープの高密度化が要求されている。著者は、このようなテープに用いるメタル微粒子の合成に新しい熱処理手法を導入し、均質性の高いメタル微粒子の合成を行い、その微粒子の構造と磁気特性を明らかにした。本論文は、その成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、意義および目的について述べている。

第2章では、メタル微粒子の合成方法と、磁気特性および構造の解析手法について述べている。

第3章では、メタル前駆体の合成に関して、新たに導入した熱処理手法と、同手法により得られるメタル前駆体の構造について述べている。窒素ガスを用いた緩やかな還元雰囲気中の熱処理によりスピネル構造を形成させることで、空孔の少ない均質なメタル前駆体が合成されることを系統的に明らかにしている。これは有用な成果である。

第4章では、スピネル構造メタル前駆体を還元したメタル微粒子の構造および磁気特性について述べている。還元条件を制御することで、欠陥が少なく形状の均質性が高いメタル微粒子の還元生成が可能であり、その結果、2.0kOe程度の高い保磁力を有するメタル微粒子の形成が可能であることを明らかにしている。これは有用な成果である。

第5章では、異なる形状を有する2種類のメタル微粒子の磁気異方性および磁化反転機構について、磁気トルク解析の結果を基に記述している。新規手法により合成したメタル微粒子の異方性磁界は、粒子形状によらず約7.5kOeの値を示すこと、また、紡錘形状メタル微粒子のスイッチング磁界は針状形状メタル粒子に比較して15%程度大きく、その分布も小さいことを定量的に明らかにした。これらの磁気異方性および磁化反転機構の解析結果は、磁気テープ用メタル微粒子の磁気的性質を物性的に明らかにしたものとして高く評価される。

第6章では、合成したメタル微粒子を用いた磁気テープの記録再生特性について述べている。新規手法により合成した紡錘形状メタル微粒子を用いたテープの記録再生特性は、従来のメタル微粒子に比較して優れていることを明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、新規なメタル微粒子の合成手法の確立と、本手法により合成したメタル微粒子の構造および磁気特性を明らかにしたもので、磁気物性工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。