

焼成法による針状バリウムフェライトの作製と磁気特性

正員 藤田 実[†] 非会員 上田 哲也^{††} 正員 平塚 信之^{††}

Preparation of Acicular Ba-Ferrite Particles by Sintering Method and Their Magnetic Properties

Minoru FUJITA[†], Member, Tetsuya UEDA^{††}, Nonmember and Nobuyuki HIRATSUKA^{††}, Member

あらまし Ba(OH)₂・8H₂O と針状 α-FeOOH の均質な混合物を空气中、500～1200℃で1時間焼成した後、急冷して針状バリウムフェライト微粒子を作製した。800℃以下の焼成温度では磁化がほとんどなかったが、900℃を超えると六方晶バリウムフェライトの生成に伴い、磁化は著しく増加した。保磁力は900～1000℃での焼成にて増加したが、粒径の顕著な増大が見られる1100～1200℃で著しく減少する傾向を示した。BaイオンとFeイオンの原子比を1:10とし、1000℃で焼成すると長さが約0.7 μm、針状比が約7、磁化および保磁力がそれぞれ61 emu/g (61 A・m²/kg)、3990 Oe (317.5 kA/m)の針状バリウムフェライト微粒子が得られた。作製した針状バリウムフェライト微粒子を樹脂液に分散した後、ポリエステルフィルム上に塗布し、乾燥して塗膜を作製した。無配向で作製した塗膜の垂直方向に測定した角形比は、もとの針状バリウムフェライト微粒子のそれよりも大きく磁化されやすくなった。更に乾燥時に磁界を印加すると膜面に垂直方向により磁化されやすくなることから、塗布形垂直磁気記録媒体への応用の可能性がある。針状バリウムフェライト微粒子の長軸はベースフィルムに対して平行に配列しており、また磁化容易軸が塗膜の垂直方向にあることがわかった。

キーワード バリウムフェライト; 焼成法; 針状粒子; 磁気記録媒体; 磁気塗膜; 垂直磁気記録

1. ま え が き

磁気記録密度を高める有望な一手段として垂直磁気記録方式があり⁽¹⁾、その媒体としては、スパッタリング法あるいは真空蒸着法により作製されたCo-Cr薄膜などが活発に研究されている。しかし、従来の塗布形磁気記録媒体作製技術を活用した塗布形垂直磁気記録媒体が開発されると、量産性に優れ、価格も低くすることが可能となる。こうした目的に適合する磁性粉として、熱的安定性の高いバリウムフェライト微粒子が共沈法⁽²⁾、ガラス結晶化法^{(3),(4)}などにより作製され、3.5インチ4 MB フロッピーディスクとして一部実用化されている⁽⁵⁾。

一方、形状の異なる針状バリウムフェライト微粒子

の作製も試みられている^{(6),(7)}。この針状バリウムフェライト微粒子はBaCl₂の水溶液にNaHCO₃を添加して得たBaCO₃のコロイドを針状α-FeOOHに付着させ、更に若干の添加剤を混合し、焼成することにより作製され、長さ約1 μm、飽和磁化値約54 emu/g (54 A・m²/kg)および保磁力約4.5 kOe (358 kA/m)が得られている。しかしながら、各種バリウムフェライト微粒子の作製法は複雑なプロセスが必要とされているため、単純なプロセスからなる製法が望ましい。筆者らはマイクロ波プラズマによる加熱を利用して針状バリウムフェライト微粒子を短時間に作製できる簡便な方法を試みたが、大量に作製する場合には装置を大形化する必要があった⁽⁸⁾。そこで、焼成法による針状バリウムフェライト微粒子を作製した。すなわち、Ba(OH)₂・8H₂Oの水溶液に針状α-FeOOHを加えたペーストを乾燥し焼成するという極めて単純な方法により、針状バリウムフェライト微粒子を得ることができた。しかしながら、本研究で使用している粒子サイズは六角板状バリウムフェライト粒子^{(9),(10)}に比べて約1けた以上大きい。筆

[†] 埼玉大学大学院理工学研究科, 浦和市
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,
Urawa-shi, 338 Japan

^{††} 埼玉大学工学部電子工学科, 浦和市
Faculty of Engineering, Saitama University, Urawa-shi, 338 Japan

者らは以前に出発原料としてサブミクロン以下の長さの α -FeOOH を用いて針状バリウムフェライトの作製を試みたが、焼結によると思われる粒子間の凝集や不揃いな粒子形状が生成した⁽¹¹⁾。そのため、本研究では針状バリウムフェライト粒子の飽和磁化値、保磁力および磁気異方性などの基本的な性質を調べることを主な目的としたため、針状形状の揃った1けた以上大きな粒子サイズの α -FeOOH を使用した。

粒子を針状にすることにより、磁界による配向のほかに針状形状による配向性の向上が期待できる。更に粒子を同一方向に配列できると磁束密度の高い塗膜が得られる可能性があり、これらのことを検証することも本研究の目的とすることである。

本論文では、この焼成法により作製した針状バリウムフェライト微粒子の焼成温度による磁気特性および形態の変化、ならびにこの針状バリウムフェライトを用いた塗膜の磁化、保磁力および磁気異方性を調べたので報告する。

2. 実験方法

長さ約 $1.3\ \mu\text{m}$ 、針状比(長軸の長さ/短軸の長さ)約 33、比表面積(BET 法)が $39.7\ \text{m}^2/\text{g}$ の α -FeOOH および $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1:8, 1:10 および 1:12 になるようにそれぞれ秤量した。 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に温水を加えて溶解した後に、 α -FeOOH 粉末を投入し充分に混ぜ、ペースト状の混合物にした。この混合物をあらかじめ約 150°C に加熱したステンレス板の上に刷毛で塗り、凝集しないように乾燥してから、電気炉により空气中で 500°C から 1200°C で1時間焼成した後、急冷してバリウムフェライト微粒子を作製した。

少量のふっ素系界面活性剤を溶かしたアセトンに 1000°C の焼成により作製した針状バリウムフェライト微粒子を加え、充分に分散させた後、バインディング樹脂を加え、更によくかはん・混合し塗料化した。そして、ポリエステルフィルム上に塗布し、塗膜を得た。磁界配向を行う場合は、塗料が乾燥する前に膜面に対して垂直方向に $7\ \text{kOe}$ ($557\ \text{kA/m}$) の磁界を印加して針状バリウムフェライトを配向した。また、比較のために磁界を印加しない塗膜も作製した。

針状バリウムフェライト微粒子および塗膜の磁気特性は振動試料形磁力計により $16\ \text{kOe}$ ($1270\ \text{kA/m}$) の最大磁界を印加して測定した。微粒子の形状、塗膜の表面および断面構造は透過形および走査形電子顕微鏡

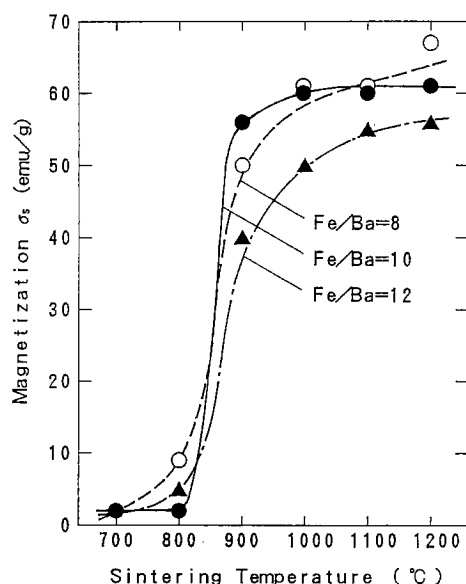


図1 磁化の焼成温度依存性

Fig.1 Dependence of magnetization σ_s on sintering temperature.

により観察した。また、これらの結晶相は X 線回折装置により測定した。

3. 実験結果および検討

3.1 針状バリウムフェライト微粒子の作製とその磁気特性

図1は、作製したバリウムフェライト微粒子の磁化の焼成温度依存性を示す。磁化は Ba イオンと Fe イオンの原子比によらず 800°C から 900°C の間で著しく増大する。 900°C の焼成では Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1:10 のときに最も磁化が大きい。 1000°C で焼成した 1:10 および 1:8 の試料はまだ針状を保っており、それらの磁化値はそれぞれ $61\ \text{emu/g}$ ($61\ \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) および $62\ \text{emu/g}$ ($62\ \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) である。これらは、Suetoro⁽⁷⁾が報告した値よりも大きい。そして、 1000°C から 1200°C へと焼成温度が高くなると磁化値はわずかに増加する傾向を示す。また、1:12 の試料はいずれの焼成温度においても磁化値は最も小さい。

図2は作製したバリウムフェライト微粒子の保磁力の焼成温度依存性を示す。Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1:10 と 1:12 の試料は焼成温度が 800°C と 900°C のとき保磁力が $3100\ \text{Oe}$ ($247\ \text{kA/m}$) から $3200\ \text{Oe}$ ($255\ \text{kA/m}$) の間でほぼ一定値になる。1:10 の試料の保磁力は 1000°C で最大値 $3990\ \text{Oe}$ ($318\ \text{kA/m}$) とな

り、1:12の試料では1100℃で最大値4230 Oe (337 kA/m)である。更に1200℃で焼成すると保磁力は著しく減少した。BaイオンとFeイオンの原子比が1:8の試料の保磁力は焼成温度が高くなると次第に増加する傾向を示し、1100℃で急激に増大し、最大値3780 Oe (301 kA/m)となるが、1200℃での焼成では著しく減少する。

図3はBaイオンとFeイオンの原子比が1:10のときのバリウムフェライト微粒子のX線回折図を示す。800℃で焼成した試料は非磁性の α -Fe₂O₃相とBaFe₂O₄相が多量に生成しており、強磁性のBaFe₁₂O₁₉相の生成が極めて少ない。900℃で焼成すると α -Fe₂O₃相とBaFe₂O₄相が著しく減少するのに伴い、BaFe₁₂O₁₉相が急激に生成する。そして、これ以上の高い温度で

焼成すると、BaFe₁₂O₁₉相が次第に増加して、1100℃での焼成によりBaFe₁₂O₁₉相の単相が得られる。従って、図1に示した磁化値の変化はBaFe₁₂O₁₉相の生成量に対応している。また、BaイオンとFeイオンの原子比が1:10以外の1:8、1:12の試料の各焼成温度ごとのBaFe₁₂O₁₉相の生成量も調べたが、原子比が1:10の試料よりも少量しかBaFe₁₂O₁₉相を生成しなかった。

図4は800℃、900℃および1000℃で焼成したBaイオンとFeイオンの原子比が1:10のバリウムフェライト微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。出発原料の α -FeOOHは長さ約1.3 μ m、太さ約0.04 μ m、針状比

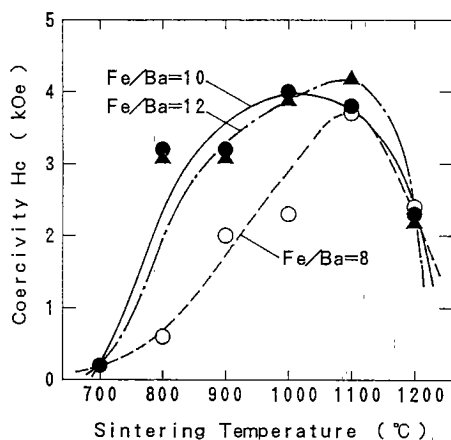


図2 保磁力の焼成温度依存性

Fig. 2 Dependence of coercivity H_c on sintering temperature.

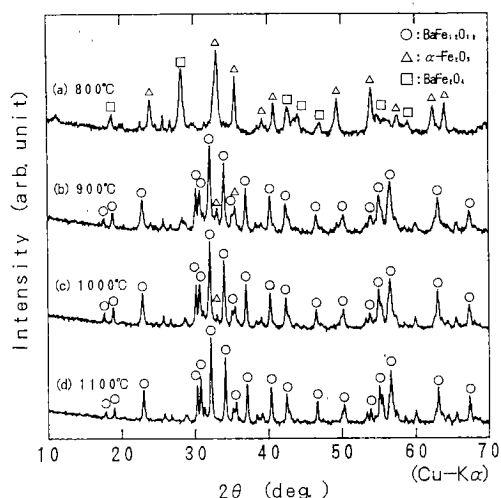


図3 各焼成温度におけるX線回折図

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples prepared from the mixture with the Fe/Ba atomic ratio of 10 at various sintering temperatures.



図4 針状バリウムフェライトのTEM写真

Fig. 4 TEM photograph of acicular particles prepared from the mixture with the Fe/Ba atomic ratio of 10 sintered at 800°C, 900°C and 1000°C, respectively.

が約 33 であるのに対して, 800 °C で焼成した試料は長軸約 1.1 μm , 針状比約 22, 900 °C で焼成した試料は長軸約 0.9 μm , 針状比約 13, 更に 1000 °C で焼成した試料は長軸約 0.7 μm , 針状比約 7 と焼成温度が高くなるに従い, 次第に針状比が小さくなる傾向があるが, 依然として針状を維持している. しかし, 1100 °C で焼成すると針状が崩れ, 単磁区限界粒子径に近い約 0.9 μm の六角板状になり, 更に, 1200 °C で焼成すると焼結の進行に伴い粒径が増大し, 粒径は約 1.3 μm となり, 多磁区粒子径となった.

以上のことから, Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1 : 10 の試料を空气中 1000 °C で焼成すると針状を損なわずに磁化が 61 emu/g (61 A \cdot m²/kg), 保磁力が 4 kOe (318 kA/m) の針状バリウムフェライト微粒子を得ることができる.

3.2 塗膜の磁気特性と針状バリウムフェライト微粒子の異方性

図 5 は Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1 : 10 の試料を各温度で焼成したバリウムフェライト微粒子の塗膜を膜面に垂直方向に測定した保磁力と角形比の焼成温度依存性を示す. 角形比は反磁界補正を行っていない. 1000 °C で焼成した試料を 7 kOe (557 kA/m) の磁界中で垂直配向した塗膜の保磁力および角形比はそれぞれ 4630 Oe (369 kA/m) および 0.85 であり, 無配向塗膜では 4380 Oe (349 kA/m) および 0.75 である.

図 6 は 1000 °C で焼成した Ba イオンと Fe イオンの原子比が 1 : 10 の針状バリウムフェライト微粒子およ

びその塗膜の磁気ヒステリシス曲線である. 磁化値は印加磁界が 16 kOe (1270 kA/m) のときの磁化値で規格化した. 1000 °C で焼成したバリウムフェライト微粒子 (a) の角形比 (σ_r/σ_s) が 0.52 であるのに対して, この微粒子を無配向塗膜 (b) にしたときの角形比は 0.75 である. 塗料化して塗膜にするだけで膜面に対し垂直に配向する傾向がある. 更に, 垂直配向塗膜 (c) の角形比は 0.85 に向上する. 従って, 現在実用されている磁気ヘッドにより書込みが可能な程度に保磁力を減少させ

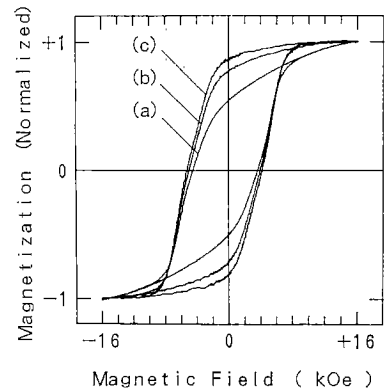


図 6 針状バリウムフェライト微粒子および塗膜の磁化曲線
Fig. 6 Hysteresis loop (a) of the acicular particles and hysteresis loops [(b) and (c)] of the coated films. (b) is without the application of a magnetic field and (c) is with the application of a magnetic field of 7 kOe.

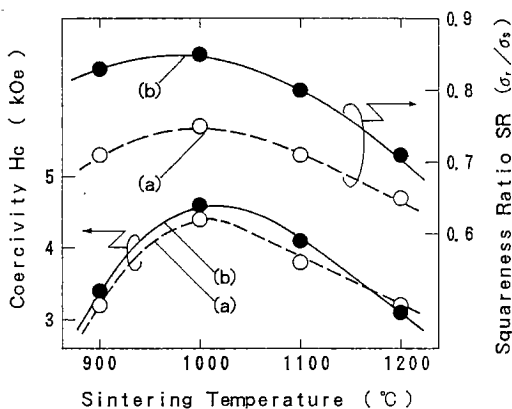


図 5 塗膜の保磁力と角形比の焼成温度依存性

Fig. 5 Coercivity H_c and squareness ratio SR without correction of demagnetizing field vs. sintering temperature. (a) is formed without the application of a magnetic field and (b) is formed with the application of a magnetic field of 7 kOe.

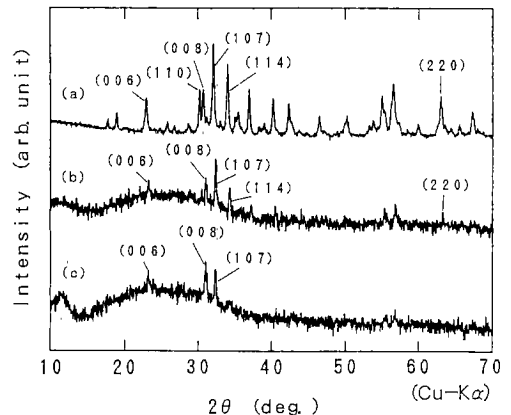


図 7 針状バリウムフェライト微粒子および塗膜の X 線回折図

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the acicular Ba-Ferrite particles (a) and the coated films [(b) and (c)]. (b) is formed without the application of a magnetic field. (c) is formed with the application of a magnetic field of 7 kOe.

れば、針状バリウムフェライト微粒子は垂直磁気記録用塗布形媒体の磁性粉として有望である。

図7は1000℃で焼成したFeイオンとBaイオンの原子比が1:10の針状バリウムフェライト微粒子、無配向塗膜および7 kOe (557 kA/m)の磁界中で垂直配向した垂直配向塗膜のX線回折図を示す。六方晶バリウムフェライトの(220)面と(008)面のX線回折ピークの強度比： I_{008}/I_{220} をC軸配向度の目安とすると、針状バリウムフェライト微粒子のX線回折図(a)の I_{008}/I_{220} は1.3であるのに対して、無配向塗膜(b)では3.0とC軸配向するようになる。更に、垂直配向塗膜(c)では(008)面のみが観察され、針状バリウムフェライト微粒子を膜面に垂直方向に磁界配向することでC軸配向度の顕著な向上が見られる。

図8は図6に示した垂直配向塗膜の表面の走査形電子顕微鏡写真および断面の透過形電子顕微鏡写真を示す。塗膜表面には分散した状態の針状バリウムフェライト微粒子が明確に観察されるのに対して、塗膜断面には樹脂成分に囲まれた短冊状の針状バリウムフェライト微粒子の断面が主に観察されることから、塗膜中の針状バリウムフェライト微粒子は長軸が膜面にほぼ平行に並んでいることがわかる。

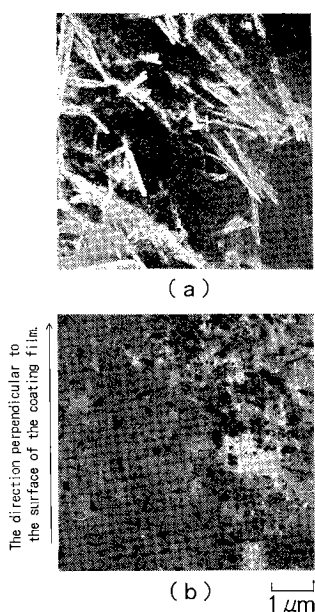


図8 塗膜の表面および断面の電子顕微鏡写真
Fig. 8 SEM photograph (a) of the surface and TEM photograph (b) of the cross section of the coating film.

以上のことから、針状バリウムフェライト微粒子の六方晶のC軸は針状の長軸に垂直な方向にあり、その方向が磁化容易軸である。そして、針状バリウムフェライト微粒子の磁気異方性は長軸方向の形状異方性ではなく結晶磁気異方性に起因する。従って、この塗膜の垂直磁気異方性も針状バリウムフェライト微粒子の結晶磁気異方性によるものである。

4. む す び

焼成法により針状バリウムフェライト微粒子を作製し、針状を維持でき、かつ高い磁化値が得られる条件を調べた。更に、作製した針状バリウムフェライト微粒子を樹脂液に分散し、磁界を印加して垂直配向塗膜を作製した。針状バリウムフェライト微粒子およびその塗膜の磁気特性を調べた。その結果以下のことがわかった。

(1) Ba(OH)₂・8H₂Oの水溶液に針状α-FeOOHを加えたペーストを乾燥させ、焼成する方法により、針状バリウムフェライト微粒子を得た。1000℃で焼成したBaイオンとFeイオンの原子比が1:10の試料は長さが0.7 μm、針状比が約7であり、針状性を保っていた。このとき、磁化値が61 emu/g (61 A・m²/kg)および保磁力は3990 Oe (318 kA/m)であった。

(2) 作製した針状バリウムフェライト微粒子を塗膜にしたところ、塗布しただけの無配向塗膜は針状バリウムフェライト微粒子の長軸が基板フィルム面に平行になる傾向を示し、膜面に対し垂直方向に磁化容易軸をもった塗膜になった。更に、磁界により長軸をフィルム面に平行に配向した塗膜は角形比と保磁力が増大し、容易に垂直配向した。

(3) 針状バリウムフェライト微粒子は長軸に垂直な方向に六方晶のC軸があり、磁化容易軸はほぼ長軸に垂直な方向になる。

また、今後の課題としては以下のことがある。

(1) 保磁力が約4 kOeと大きいので、実用されている磁気ヘッドにより書込みが可能な1 kOe程度まで減少させる必要がある。これは、Fe³⁺イオンをCo²⁺とTi⁴⁺で置換する方法などにより可能であると考えられる。

(2) 高記録密度の垂直磁気記録媒体に適した針状バリウムフェライト微粒子とするためには、粒子サイズを1けた以上上げる必要がある。このためには、出発原料にサブミクロン以下の長さのα-FeOOHを用いる必要があり、焼結や凝集を生じないような焼成条件の検討が必要である。

文 献

- (1) Iwasaki S. and Nakamura Y. : "An Analysis for the Magnetization Mode for High Density Recording", IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, 5, p. 1272 (1977).
- (2) Kiyama M. : "Conditions for the Formation of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspensions", Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 7, p. 1855 (1976).
- (3) Shirk B. T. and Bussem E. R. : "Magnetic Properties of Barium Ferrites Formed by Crystallization of a Glass", J. Am. Ceram. Soc., **53**, p. 192 (1970).
- (4) Kubo O., Ido T. and Yokoyama H. : "Properties of Ba Ferrite Particles for Perpendicular Magnetic Recording Media", IEEE Trans. Magn., **MAG-18**, 6, p. 1122 (1982).
- (5) 尾上 彰, 山森一毅, 石崎有義 : "バリウムフェライト 3.5 インチ 4 M バイトフロッピーディスク", 東芝レビュー, **43**, 11, p. 17 (1988).
- (6) Sugimoto M., Arai Y. and Nukui T. : "Preparation of Acicular Hexagonal Ferrite Particles", International Conference on Ferrites, Part II., p. 273 (1984).
- (7) Sueto Kumiko, Sakumoto Hironori, Aando Hideki, Suzuki Akira and Sugimoto Mitsuo : "Study on Easy Magnetization Axis of Acicular Barium Ferrite Particles", J. Magn. Soc. Jpn., **15**, supplement S2, p. 675 (1991).
- (8) 平塚信之, 杉山和夫, 塚田清文, 上田哲也, 藤田 実, 杉本光男 : "マイクロ波プラズマによる BaFe₁₂O₁₉ 粒子の作製と磁気特性", 第 14 回応用磁気学会学術講演会, 10aD-5 (1991).
- (9) Fujiwara T. : "Magnetic Properties and Recording Characteristics of Barium Ferrite Media", IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 5, p. 3125 (1987).
- (10) Auweter H., Jachow H., Jakusch H., Schwab E. and Veitch R. J. : "Experimental Study of the Influence of Particle Size and Switching Field Distribution on Video Tape Output", IEEE Trans. Magn., **MAG-27**, 6, p. 4669 (1991).
- (11) 平塚信之, 杉山和夫, 塚田清文, 上田哲也, 藤田 実 : "マイクロ波プラズマによるバリウムフェライト微粒子の作製", 日本電子材料技術協会第 27 回秋季講演大会講演概要集, p. 54 (1990).

(平成 4 年 2 月 3 日受付, 4 月 20 日再受付)



上田 哲也

平 3 埼玉大・工・電子卒。在学中, 針状バリウムフェライトの研究に従事。同年 TDK 入社, 現在に至る。



平塚 信之

会各会員。

昭 44 北大・理・化学卒。同年富士電気化学入社。昭 51 埼玉大・工・電子助手。昭 63 同助教授。工博。この間, フェライト, 光磁気記録材料, アモルファス磁性酸化物膜および磁気センサの研究に従事。電気学会, 日本応用磁気学会, 粉体粉末冶金協会, 電気化学協



藤田 実

昭 54 埼玉大・理工・電子卒。昭 56 同大学院修士課程了。同年共同印刷入社。以来, 磁気カード, 光カードなどの開発に従事。現在, 埼玉大大学院理工学研究科博士後期課程在籍中。応用物理学会, 応用磁気学会, 粉体粉末冶金協会各会員。