

針状バリウムフェライト微粒子

Acicular Barium Ferrite Fine Particles

- A New Perpendicular Magnetic Recording Medium -

理工学研究科 平塚 信之、柿崎 浩一、藤田 実

Graduate School of Science and Engineering

Nobuyuki HIRATSUKA, Koichi KAKIZAKI and Minoru FUJITA

A new type acicular $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ ($x=0-1.0$) particle and their coated films were prepared. The homogeneous mixtures of $\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Co acetylacetonate and Ti acetylacetonate were sintered at 900°C for 3 hrs and then quenched.

The aspect ratio of about 10-15 didn't depend on the amount of the substitution, X. The coercive force linearly decreased with the increase of X. As the sample of $x=0.7$ had the coercive force of about 1 KOe, it is available for the present magnetic recording medium. The magnetization of these samples was unchanged with X until $x=0.7$.

The mixture of the acicular particles of $x=0.7$, dispersing agent and binder resins was coated on the polyester film in the magnetic field of 7 KOe perpendicular to the film. It was confirmed that the long axis of the acicular particles was parallel to the base film by the TEM observation of the cross-section of the coated film. The magnetic anisotropy of acicular $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ film is in the direction perpendicular to the film. The acicular hexagonal ferrite particles is applicable to a perpendicular magnetic recording medium.

はじめに

コンピュータ計算に用いられる2進法に都合よく対応できる記録媒体としてN極とS極をもつ磁石がある。この小磁石を記録素子として無数に、かつ緻密に並べて、テープあるいはディスクにすることにより、磁気記録媒体として広く実用されている。

磁気記録における記録媒体（磁気テープ・磁気ディスク）および磁気ヘッドによる記録および再生のモデルをFig.1に示す。電気信号を磁気ヘッドのコイルに加えて、信号に対応した向きと強さをもった磁界に変換し、磁気ヘッドのギャップにおける漏れ磁束によりテープを磁化し、記録する。逆に再生は、磁化されたテープの漏れ磁束が磁気ヘッドのコイルを通ることにより生じる誘導起電圧を電気信号としてピックアップする。

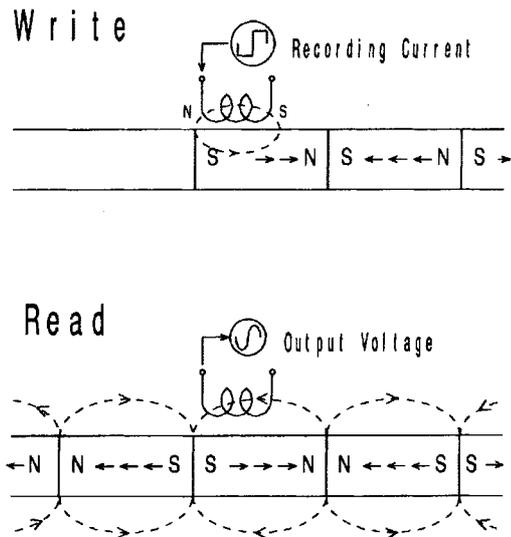


Fig.1 Model of magnetic recording.

情報量の増大、情報の高度化・高速化とともに、この原理に基づく記録方式で、記録密度 (bit/cm²) を高める要求がますます強まり、最近では従来の長手磁気記録方式よりも高密度化が可能な垂直磁気記録方式が検討されている。垂直磁気記録方式¹⁾では小磁石が媒体面に対し垂直方向に磁化されるため、高密度化のために記録波長が短くなっても長手記録方式のように磁化の反撥がなく、かえって磁化が安定する。

現在、この垂直磁気記録用塗布型媒体として、六角板状バリウムフェライト磁性粉が用いられている²⁾。しかし、この六角板状粒子は、その作製工程がかなり複雑であり、また現在広く用いられている γ -Fe₂O₃ 針状粒子に比べて塗布する際に不均一になり、加えて分散性もよくない等の問題がある。そこで、著者等は、従来の針状粒子の塗布技術を応用するために簡便な方法により針状バリウムフェライト微粒子を作製した³⁻⁴⁾。しかし、この針状バリウムフェライト微粒子は保磁力が約 3~4kOe もあり、現在広く用いられている磁気ヘッドによる書き込み、読み出しが困難である。そこで、この針状バリウムフェライト微粒子中の Fe³⁺ イオンの一部を Co²⁺ イオンと Ti⁴⁺ イオンにより置換し、保磁力を制御することを試みた。その結果、Co²⁺ 及び Ti⁴⁺ イオンで Fe³⁺ イオンの一部を置換することにより、針状を維持したまま保磁力を約 3,500~300 Oe まで制御することができたので、この磁性粉およびそれを用いて作製した塗膜の磁気特性について報告する。

針状バリウムフェライト微粒子の作製

針状比(長軸/短軸)33の α -FeOOH に Ba:Fe = 1:10 となるように Ba(OH)₂ · 8H₂O を加え、これらを温水に溶かしてスラリー状の混合物にした。BaCo_xTi_xFe_{1.2-2x}O_{1.9} 組成において置換量 X が 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 となるように、エタノールに溶かしたチタニルアセチルアセトナート (C₁₀H₁₄O₄TiO) とコバルトアセチルアセトナート (C₁₀H₁₄O₄Co · 2H₂O) を秤量し、前記の出発原料に加え、十分に混合した。このようにして作

製した 5 種類の混合物をそれぞれホットプレート上で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た。次にこれらを電気炉中で 900°C で 3 時間、空気中で焼成した後、急冷して針状 BaCo_xTi_xFe_{1.2-2x}O_{1.9} 微粒子を作製した。

アセトンに少量の分散剤を溶かしたものに針状 BaCo_xTi_xFe_{1.2-2x}O_{1.9} 微粒子を加え、十分に分散させた後、バインダー樹脂を加え、さらによく混合し塗料化して、ポリエステルフィルム上に塗布した。磁界中で配向を行う場合は、バインダー樹脂が硬化する前に膜面に対して垂直方向に 7kOe の磁界を印加して配向した。

実験結果

Photo.1 は作製した置換量、X の異なる 5 種類の針状バリウムフェライト微粒子のうち、X=0.7 の粒子形態の SEM 写真を示す。出発原料の針状比は約 33 であるが、焼成による若干の凝集や焼結があり、針状比は小さくなり、長軸約 0.9 μ m、短軸約 0.08 μ m、針状比約 11 の針状粒子になる。また、微粒子の両端は丸くなっている。X=0.7 以外の粒子についても置換量 X の増加とともに針状比が若干小さくなる傾向があるが、針状比は 10~15 と針状を維持していることが確認された。



Photo.1 Scanning electron micrograph of BaCo_{0.7}Ti_{0.7}Fe_{1.6}O_{1.9} particles.

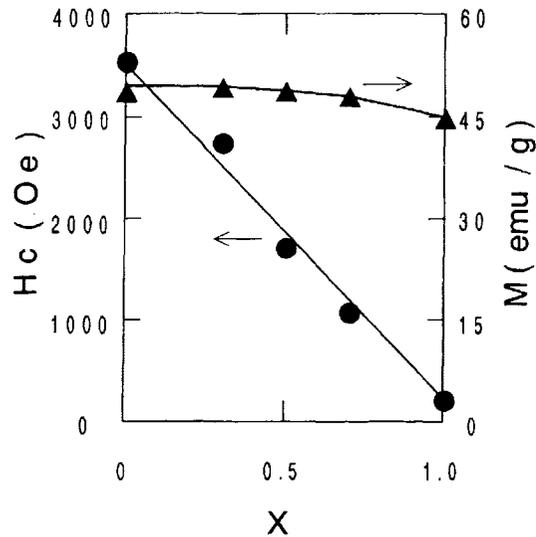


Fig. 2 Dependence of magnetization and coercive force on X for $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ particles.

Fig. 2はこれらの針状 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ 微粒子の磁化(M)および保磁力(Hc)の置換量X依存性を示す。保磁力は置換量Xの増加とともにほぼ直線的に減少し、 $X=0.7$ のとき、現在用いられている磁気ヘッドによる書き込み、読み出しに適した約1kOeの保磁力となる。保磁力が直線的に減少することは、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中の Fe^{3+} イオンの一部が、添加した Co^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンによって置換されていることを示唆している。磁化は置換量Xの値にかかわらず約49emu/gではほぼ一定である。これらのことから、 Co^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンによる置換により針状バリウムフェライトの磁化を下げることなく保磁力のみを任意の値に制御できることが確認された。

Fig. 3は針状 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ 微粒子のX線回折図を示す。いずれの試料も六方晶バリウムフェライト相(○印)が大部分を占めているが、若干の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相(△相)が残存している。このためFig. 2に示した磁化値が小さい値となっている。

また、作製した針状 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中の Fe^{3+} イオンを Co^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンによって置換したときの磁化の熱的な安定性を調べるために、キュ

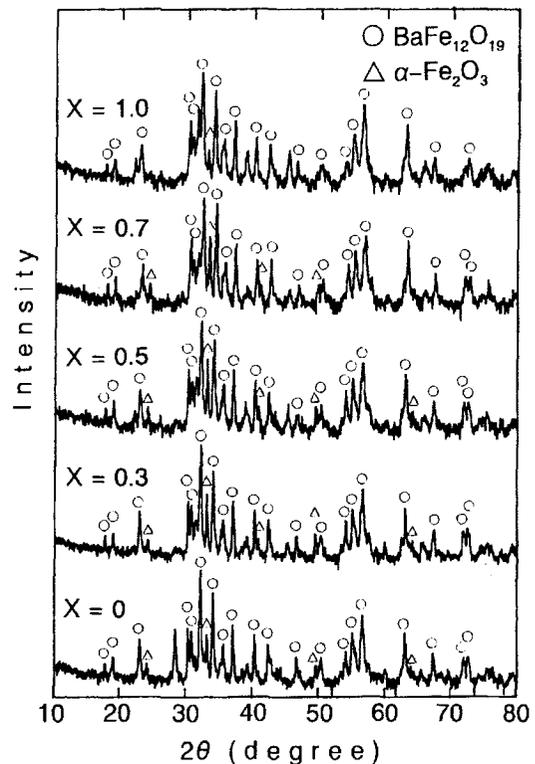


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ particles.

リー温度(T_c)の測定を行った。Fig. 4は置換量Xの異なる針状 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.2-2x}\text{O}_{19}$ 微粒子のキュリー温度の置換量X依存性を示す。 $X=0$ から $X=0.7$ までは、キュリー温度は395~375°Cと若干の低下はあるが、ほとんど変化しない。 $X=1.0$ ではキュリー温度は271°Cと大きく低下する傾向があるが熱的な安定性の点では実用上支障のない値である。X線回折図より計算した格子定数はいずれの試料もほぼ同じ値を示した。

Fig. 5は $X=0.7$ の針状バリウムフェライト微粒子の塗膜のM-H曲線を示す。なお、膜面に対し垂直方向に測定した磁化曲線の反磁界補正は行っていない。面内方向に測定したM-H曲線の角型比は0.42、および保磁力は1,025 Oeであるのに対し、垂直方向に測定した角型比は0.55、および保磁力は1,060 Oeと増大しており、膜面に対し垂直方向が容易磁化方向であることが確認された。しかしながら、角型比が小さいのは粒子の形状や大

きさの均一性が悪いために保磁力の分散が大きくなること、および塗布技術、とりわけ配向技術が不十分なためと考えられ、これらは今後の課題である。保磁力の値は約1.0kOeとなっており、現在用いられている磁気ヘッドによる書き込み、読み出しに適した値となっている。

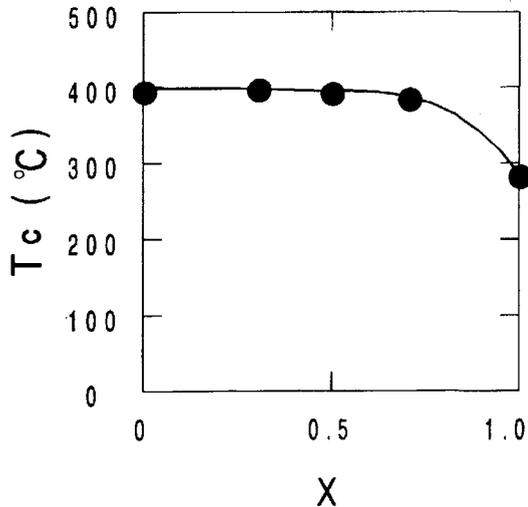


Fig. 4 Dependence of Curie temperature on X for $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ particles.

TEMにより $\text{BaCo}_{0.7}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{10.6}\text{O}_{19}$ の塗膜の断面を観察したところ短冊状のバリウムフェライト微粒子の断面が観察され、針状粒子は長軸がベースフィルム面に対してはほぼ平行に配列している。このこととFig.5のM-H曲線より塗膜の垂直方向が容易磁化方向であることを合わせて考えると、粒子の長軸に垂直な方向に磁気異方性があると考えられる。

おわりに

焼結法で作製した針状 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ 微粒子の磁気特性を調べた結果、以下のことがわかった。

①置換量Xの値が変化しても、その針状比は、約11前後で一定であり、針状を維持したまま Fe^{3+} イオンの一部が Co^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンにより置換された。

②置換量Xの値の増加とともに保磁力は直線的に減少し、 $X=0.7$ のときに磁気記録に適した約1.0 kOeの保磁力を得た。

③ Co^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンによる置換では、磁化を下げることなく保磁力を制御することが可能である。

④微粒子の容易磁化軸は長軸に垂直な方向である。

また、これらの針状 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ 微粒子を含む塗料を磁場配向して得た塗膜は膜面に対して垂直方向が容易磁化方向であり、垂直磁気記録に適した塗膜である。

以上述べたようにこの針状バリウムフェライト微粒子は、新タイプの垂直磁気記録媒体として将来性が期待される。さらに微粒子の針状バリウムフェライトを作製し、再生出力とビット密度の向上と欠陥の低減をはかること、および磁気テープ等の、塗膜に加工するときの分散状態の改善が今後の課題である。

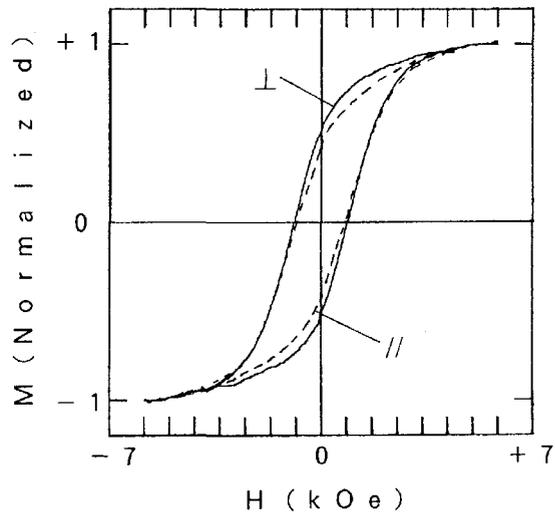


Fig. 5 M-H loops of perpendicularly oriented $\text{BaCo}_{0.7}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{10.6}\text{O}_{19}$ film. (// and \perp : measured parallel and perpendicular to the film, respectively.)

文献

- 1) S.Iwasaki and K.Ouchi : IEEE Trans. Magn., **MAG-14** (1978) 849.
- 2) T.Fujiwara, M.Isshiki, Y.Koike and T. Oguchi : IEEE Trans. Magn., **MAG-18** (1982) 1200.
- 3) 平塚、杉山、塚田、上田、藤田 : 日本電子材料技術協会 第27回秋季講演大会講演概要集、(1990) 54.
- 4) 平塚、藤田、上田 : 粉体粉末冶金協会 平成3年度春季大会講演概要集、(1991) 208.