研 究

Co フェライト薄膜における Ni の添加効果

張 福春, 北本 仁孝, 阿部 正紀

東京工業大学工学部電子物理工学科, 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1.

Ni Addition into Co Ferrite-plated Films

Fuchun Zhang, Yoshitaka Kitamoto and Masanori Abe

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, O-okayama Meguro-ku, Tokyo 152-8552.

Received October 22, 1999

SYNOPSIS

The present paper describes the effects of adding Ni^{2+} ions into Co ferrite films fabricated by the spin-spray ferrite-plating method for perpendicular magnetic recording media. Surface roughness of the Co ferrite-plated films increased with decreasing their thickness due to grains as large as 100nm formed at the initial growth, though a thin recording layer below 50nm is required for high-density recording media with lower noise level. Adding Ni^{2+} ions into the films suppressed the formation of such large grains, and the surface of Co-Ni ferrite-plated films was composed of uniform grains of 40~50nm in size. As a result, the surface roughness was reduced from 5~6nm to 3~4nm for 45nm-thick films, and such improvement in the microstructure led to the reduction of media noise.

KEY WORDS

Co ferrite, perpendicular magnetic recording, spin-spray ferrite plating

1 緒 言

スピン・スプレー・フェライトめっき法によって種々の組成 $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Zn}$, etc) を持つスピネル型のフェライト膜を 100°C 下の水溶液中で直接結晶質膜として形成できる¹⁾. この方法で作製した Co フェライト薄膜は 2000 Oe 以上の垂直保磁力 H_{cl} と 0.6 程度の垂直方向角型比 $(M_r/M_s)_1$ など優れた垂直磁気特性を持つことから、垂直磁気記録媒体への応用が期待されている^{2,3)}. 10Gbits/inch² 以上の面記録密度を実現する超高記録密度媒体にはさらなる低ノイズ化が要求される。媒体ノイズは膜厚の減少とともに低下するため、Co フェライト垂直媒体においても膜厚の低減による低ノイズ化を試みた。しかし、Co フェライトめっき膜は成長初期段階に大きな粒子が生成するために、膜厚の減少とともに表面平滑性が劣化することがわかった。表面平滑性の劣化により磁気ヘッドの浮上高さを十分低減することができなくなるために、記録再生の分解能が低下する可能性がある。また、粒子寸法の不均一性に起因する媒体ノイズの増加も考えられる。そこで遷移金属イオンの添加効果について調べ、その中でも効果の高かった Ni^{2+} イオンの添加について報告する。

2 実 験

スピン・スプレー・フェライトめっき装置の概略図を Fig.1 に示す。基板としてコーニング 7059 ガラスを用い、記録再生実験用には 2.5" ガラスディスクを用いた。基板は 150rpm 速度で回転するテーブルの上に固定され、基板温度は 90°C である。反応液 (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} などの金属イオンを含む水溶液) と酸化液 (酸化剤 NaNO_2 と緩衝剤 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を含む水溶液) はそれぞれのノズルから同じ流速で基板に同時に噴霧された。水溶液の pH は 5~7 であった。

めっき溶液条件は Table 1 に示す通りである。最大垂直保磁力 H_{cl} を得るために、反応液中の Co^{2+} イオン対 Fe^{2+} イオンのモル比率は 1:2 で固定された。 Ni^{2+} イオンは Co^{2+} イオンを置換するように添加し、 Co^{2+} との相対的な比率 $r_m (=C_{\text{Ni}}/(C_{\text{Ni}}+C_{\text{Co}}))$ は 0.1 から 0.9 まで変えた。

膜厚は走査電子顕微鏡 (SEM) により膜の破断面を観察することにより測定し、膜表面は原子力間顕微鏡 (AFM) で観察した。膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。記録再生評価は inductive/MR 複合ヘッドを用いた。ヘッドの記録トラック幅は $2.0\mu\text{m}$ で、再生トラック幅は $1.7\mu\text{m}$ である。

ヘッドの浮上高さは約 50nm であった。

3 実験結果及び考察

膜厚 50, 80, 120nm の Co フェライトめっき垂直媒体の記録再生特性を評価した結果, 媒体ノイズはほぼ膜厚に比例して増加するが, 再生出力は比例しなかった。高記録密度媒体では SN 比が高いだけでなく, ノイズレベルそのものが低いことも要求されるため, 膜厚は 50nm 以下であることが望ましいと考えられる。そこで, その程度の膜厚での Co フェライトめっき膜の表面構造に関する問題点とその解決について述べる。また, 本研究では Ni^{2+} イオンの他に Cu^{2+} , Mn^{2+} イオンを添加し, その影響を調べたが, Ni^{2+} イオン添加より, 垂直保磁力がともに低く, Mn^{2+} イオンは膜中での状態が不安定であることが媒体ノイズの増加や記録磁化の不安定さを引き起こす可能性があるため, ここでは Ni^{2+} イオンの添加について述べる。

まず Ni^{2+} イオンを添加しない Co フェライトめっき膜の結果を示す。AFM により測定した膜の平均表面粗さ R_a の膜厚依存性は Fig.2 に示すように, 80nm 以下で急激に増加し, 媒体に要求される 50nm 以下の膜厚では膜厚が R_a は 6nm 以上になった。

次に Ni イオンを添加して, $r_m = 0.1 \sim 0.5$ の範囲で R_a の変化を調べた。膜厚は 45nm である。Fig.3 に示すように $r_m = 0.1$ の Ni^{2+} イオン添加で R_a は 4nm 以下に低下し, それ以上 Ni^{2+} イオンを添加しても R_a はほぼ一定であった。

この Ni 元素の添加効果を表面 AFM 像より説明する。

Fig.1 Apparatus for spin-spray ferrite-plating.

Table 1 Solution conditions for ferrite-plating.

	Chemicals	Concentration ($\times 10^{-3}$ mol/l)
Reaction solution	FeCl_2	1.9 ~ 3.8
	CoCl_2	0.095 ~ 1.9
	NiCl_2	0.095 ~ 0.85
Oxidizing solution	NaNO_2	3.6 ~ 7.2
	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	32.5 ~ 65

Fig.4(a)と(b)はそれぞれ Co フェライトと Co-Ni フェライト ($r_m = 0.3$) 薄膜の AFM 像である。膜厚はともに 50nm である。(a) の Co フェライト薄膜の表面には 100nm 以上の大きさの粒子あるいは粒子の凝集が観察されているに対し, (b) の Co-Ni フェライト薄膜表面には 40~50nm の均一なサイズの粒子が見られる。このように他の粒子と比較して肥大化した粒子によって Co フェライト薄膜の表面平滑性が劣化したと考えられる。この傾向は膜が薄くなるほど顕著に現れることから, 膜成長の初期段階で, このように大きな粒子が生成していると考えられる。この原因としてはめっき膜の成長核密度が低いことため大きな粒子が生成すること, あるいは基板に到着する前に生成した粒子が膜に取り込まれることなどが考えられるが, 特定はできていない。一方, Ni^{2+} イオンを添加した場合, Ni^{2+} イオンが Fe^{2+} と Co^{2+} イオンよりスピネル構造に取り込まれにくいこと, 結晶成長を疎外して, 大きな粒子の形成を抑制し,

Fig.2 Dependence of average surface roughness of Co ferrite films on film thickness.

Fig.3 Effect of Ni^{2+} ion addition on average surface roughness.

(a) Co ferrite film

(b) Co-Ni ferrite film

Fig.4 AFM images of (a) Co ferrite film and (b) Co-Ni ferrite film (prepared at $r_m=0.3$). Thickness of the two films is 50 nm.

各粒子が均一に成長したと考えられる。

Ni^{2+} イオンの添加による膜の磁気特性の変化をFig.5に示す。膜厚は50nmである。 Ni^{2+} イオンの添加によって垂直と面内方向の保磁力がともに減少した。高い垂直保磁力を得るためには、 r_m の値が小さい、すなわち Ni^{2+} イオンの添加量の少ない条件で製膜する必要がある。Fig.3で示した表面平滑性に対する影響を合わせて考えると、 $r_m=0.1$ の場合は小さい R_s と高い $H_{c\perp}$ を同時に得るために最適であると考えられる。

以上の評価結果をもとに、Co フェライト媒体と $r_m=0.1$ で Ni^{2+} イオンを添加した Co-Ni フェライト媒体を作製し、Ni 元素添加の記録再生特性への影響を調べた。記録層の膜厚はともに 50nm である。膜の残留磁化はそれぞれ 136 と 147 emu/cc であった。再生出力、その線記録密度依存性はほぼ同等であるに対して、Fig.6に示すように媒体ノイズは特に高線記録密度領域で、CoNi フェライト媒体の方が低い。低記録密度では残留磁化が大きいことからCoNiフェライト媒体の方がノイズレベルが高いと考えられるが、高記録密度領域ではより粒子

Fig.5 Influence of Ni^{2+} ion addition on magnetic properties.

Fig.6 Dependence of media noise on linear recording density for Co ferrite and Co-Ni ferrite media.

サイズに不均一さが見られたCoフェライト媒体の方がノイズレベルが高くなっている。このことから、高密度領域でのノイズには、遷移ノイズが強く現れていると考えられる。このように微量の Ni^{2+} イオンの添加は R_s の低減によるヘッドの浮上高さの低減だけでなく、膜の粒子構造の均一化によるノイズの低減効果まで引き出したことになる。

4 ま と め

Coフェライトめっき媒体のノイズを低減するために、膜を50nm程度までに薄くすると粒子構造の不均一さによる表面粗さの増加が見られた。そこで、Coフェライトめっき薄膜に Ni^{2+} イオンを添加することによって、膜の成長初期層における100nm程度の大きさを持つ粒子の形成が抑えられ、粒子サイズが均一になり、膜の表面平滑性が改善された。垂直保磁力への影響を合わせて考えると、微量の Ni^{2+} イオンの添加 ($r_m=0.1$) が有効であった。Co-Ni フェライト薄膜はより均一なサイズの粒子から構成されたため、媒体ノイズ特性も低減した。

文 献

- 1) M.Abe and Y.Tamura: "Ferrite plating in aqueous solution: New technique...", J. Appl. Phys., 55(1984)2614-2616.
- 2) Y.Kitamoto, S.Kantake and M.Abe: "Ferrite-Plated Thin Film for Perpendicular...", J. Magn. Soc. Jpn., 21(1997)81-84.
- 3) Y.Kitamoto, S.Kantake, F.Shirasaki, M.Abe and M.Naoe: "Low temperature fabrication of Co ferrite thin films with...", J. Magn. Mater., 193(1999)97-100.