Co- γ -Fe₂O₃ 垂直磁気記録媒体の記録特性

Recording Characteristics of Co- γ -Fe₂O₃ Perpendicular Magnetic Recording Media

安藤貴之・山本節夫・栗巣普揮・松浦 満・土井孝紀*・田万里耕作*

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (☎755)

*戸田工業(株)創造センター, 大竹市明治新開 1-4 (☎739-06)

T. Andou, S. Yamamoto, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi,* and K. Tamari*

Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2557 Tokiwadai, Ube 755

*Research & Development Division, Toda Kogyo Corporation, 1-4 Meijishinkai, Ohtake 739-06

The pass-wear durability and recording characteristics of Co- γ -Fe₂O₃ perpendicular magnetic recording thin-film disks were measured by using a MIG-type ring head with a gap length of about 0.2 μ m in contact sliding use. Co- γ -Fe₂O₃ perpendicular magnetic anisotropy films were prepared by annealing CoO/Fe₃O₄ multilayers deposited onto an NiO underlayer in air at 280–350°C. The Co- γ -Fe₂O₃ perpendicular hard disk had no protective overcoat layers. The head wear was drastically improved by introducing a liquid lubricant. Reproduction demagnetization did not occur, and no damage or scratches were found after more than eighteen million passes. A D_{50} of 180 kFRPI and a low-density reproduced voltage of 143 nV_{p-p}/({ μ m·(m/s)}) were obtained for a Co- γ -Fe₂O₃ disk with an optimized film thickness and perpendicular coercivity. It is concluded that the Co- γ -Fe₂O₃ perpendicular disks are suitable for ultra-high density recording media used in contact recording without an overcoat layer.

Key words: Co- γ -Fe₂O₃, perpendicular recording, perpendicular magnetic anisotropy, recording media, contact recording

1. はじめに

γ -Fe₂O₃ や Co- γ -Fe₂O₃ などの針状磁性微粒子の形状異方性を利用した磁気記録媒体の開発は長年にわたって進められ、長手記録用の磁気テープや磁気ディスクとして製品化が行われ、現在広く使用されている。1980年代には特にハードディスクにおいて高記録密度化の要求が強くなり、記録媒体磁性層の薄膜化や高保磁力化が開発の重要目標とされた。磁性微粒子塗布型の媒体ではこれらの点で限界に近づいていたため、薄膜化が容易な連続磁性薄膜の研究が精力的に行われ、各種の長手記録用 γ -Fe₂O₃ 薄膜媒体の作成方法が研究された^{1)~3)}。 γ -Fe₂O₃ 薄膜媒体はハードディスクのみならずフレキシブル媒体への応用の可能性も検討され、機械特性、耐腐食性、記録再生特性など種々の検討も行われた^{4)~6)}。

ほぼ同時期より垂直磁気記録方式の研究が活発に行われるようになり、各種の磁性材料が垂直磁気記録媒体として提案された。Co-Cr 薄膜は垂直磁気記録方式の提案とともに発明された最も代表的な垂直磁気記録媒体であるが、その他に酸化物系の媒体材料として、バリウムフェライトの磁性粉塗布型⁷⁾および

スパッタ媒体⁸⁾、 γ -Fe₂O₃ や Co- γ -Fe₂O₃ などの針状粒子を膜表面で垂直配向させる塗布媒体⁹⁾、プラズマ励起 MO-CVD 法によるスピネル型酸化鉄薄膜¹⁰⁾などが提案されている。 γ -Fe₂O₃ 系の薄膜垂直磁気異方性媒体としては、Co 含有鉄ターゲットを用いた対向ターゲット式反応性スパッタにより Co-Fe₃O₄ を作製する方法¹¹⁾や、反応性 RF スパッタにより Os 添加 γ -Fe₂O₃ を作成する方法^{12), 13)}なども提案されたが、前者は媒体の垂直方向保磁力や垂直磁気異方性がさほど大きくなく、後者は複雑な媒体作製工程を必要とした。

このような中で、筆者らのうちの田万里、土井は、スピネル型結晶が NaCl 構造の物質上でエピタキシャル成長することを利用して、下地層として〈100〉軸配向した NiO 膜を用いてその上に堆積させる磁性層の結晶配向の制御を行い、垂直磁気異方性を示す Co 含有 γ -Fe₂O₃ (Co- γ -Fe₂O₃) の新しい作製法を提案した¹⁴⁾。その作製法とは、まず、Ar と O₂ の混合ガス中で反応性 RF スパッタによりガラス基板上に配向制御用の NiO 下地膜をつけた後、同じく Ar と O₂ の混合ガス中で Fe と Co を交互に反応 RF スパッタすることで Fe₃O₄ と CoO の積層膜を NiO 膜上に作成し、さらにその後この多層膜を大気中で 280~350°C の温度で 1~3 時間ほど熱処理して垂直磁気異方性をもつ Co- γ -Fe₂O₃ 薄膜を得るというものである。本作製法では熱処理温度が比較的低くて済むため、ガラス基板上でも容易に作製できるという製造上での利点を持っている。

この膜は、 2.5×10^6 erg/cm³ 以上の垂直磁気異方性エネルギーを持ち、反磁界補正後の角形比の値が 0.94 以上であり、垂直方向保磁力 $H_{c(1)}$ は Co の添加量によって 800~5000 Oe の広い範囲にわたって制御できるなど、垂直磁気記録媒体として適当な磁気特性を備えている。さらに、現在研究されている同種の磁性材料である CoFe₂O₄ よりもはるかに少ない Co 添加量で同等の磁気特性が実現できることから、製造コストの点でも有利である^{15), 16)}。加えて、本材料は酸化物であるために、化学的に安定であり、耐食性・耐久性に優れていること、Co などを母体とする金属磁性材料と比べて本質的に硬いという特徴もある。

本研究では、この新方法で作成した Co- γ -Fe₂O₃ 垂直磁気異方性薄膜について、記録特性の評価を初めて行い、高密度垂直磁気記録媒体への応用の可能性について検討した。

↔
One revolution

Fig. 1 Photograph of the envelope of the reproduced voltage for a Co-γFe₂O₃ perpendicular magnetic disk.

Fig. 2 Microphotographs of the MIG head after 200,000 revolutions (a) without liquid lubricant and (b) with liquid lubricant.

2. 実験方法

実験に用いた記録媒体は、2.5 インチ径のテクスチャのないガラス基板上に、配向制御用の NiO 下地層（膜厚 0.2 μm）と Co-γFe₂O₃ 垂直磁気異方性層を堆積させた二層膜構造のもので、1 章に述べたように多層膜をアニール処理する方法で作製した。Fe₃O₄ 層の厚みは 300 Å で一定とした。一方、CoO 層については 4~10 Å の厚みで変化させることによって 1500~2500 Oe の範囲の所望の垂直方向保磁力 $H_{c(l)}$ を実現した。これら Fe₃O₄ 層と CoO 層の積層回数を 3, 4, 6 とすることで全膜厚 0.10, 0.13, 0.17 μm の媒体を作製した。面内方向の保磁力はすべての媒体で $H_{c(l)}$ の値の約 3/4 であった。この媒体の垂直磁気異方性エネルギーは、 $H_{c(l)}$ が 1500 Oe の媒体で 0.8×10^6 erg/cm³, 2500 Oe の媒体で 1.7×10^6 erg/cm³ というように、 $H_{c(l)}$ が高くなると増大した。飽和磁化 M_s は 320 emu/cm³ 程度であった。本媒体の表面粗さは、 R_a が 10 Å 程度、 R_{max} が 100 Å 程度で、この値はガラス基板自身と同程度である。磁性層が硬く、保護膜は不要な可能性があるため、保護膜は一切設

Fig. 3 Pass-wear durability test.

Fig. 4 Typical reproduced waveform for isolated magnetization transition.

けなかった。記録特性の評価は、ギャップ長が約 0.2 μm のハイバンド 8 ミリ用 MIG ヘッド（TSS ヘッド）を使用し、ヘッド・媒体間の相対速度は 2 m/s で行った。ヘッドの支持方式としては、媒体のもつ高密度記録のポテンシャルを評価するために、ベアリングを軸に用いたアームの先に磁気ヘッドを取り付け、自重でディスクに接触走行させるスライディングコンタクト方式を採用した。ディスクとの接触面に加わるヘッドの重さは 900 mg であった。

3. 実験結果および考察

3.1 パス-ウェア試験

Fig. 1 の写真は、スライディングコンタクト方式で記録再生したときの Co-γFe₂O₃ 垂直磁気ディスクの典型的な再生信号のエンベロープ写真である。ディスク一周にわたって若干の出力の変動が見られるが、これはディスクの磁性層の膜厚に若干の変動があるためであり、基本的にはヘッド・ディスク間には良好な接触走行状態が安定して得られているといえる。

Fig. 2 は、この接触状態でディスク上を 20 万回転ほど接触走行させた後のヘッド先端部の顕微鏡写真である。(a) は潤滑剤を使用しなかった場合である。媒体の走行トラックに損傷は見られなかったが、MIG ヘッド先端のギャップ部およびその近傍のフェライト部分は大きく削れていた。これは、ディスクの磁性層が酸化物であり非常に硬いことによる。一方、(b) は液体潤滑剤としてフォンブリン (z-dol) をディスク表面に塗布して同じ実験を行ったときの写真である。この場合には 20 万回転程度ではヘッド先端のディスクと接触している部分はほとん

Fig. 5 Thickness dependence of the low-density normalized reproduced voltage, E_p and the half-voltage density, D_{50} .

Fig. 6 Overwrite characteristics for various thicknesses.

ど磨耗しなかった。この実験結果より、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気ディスクは潤滑剤を用いることによってヘッドの磨耗を著しく低減させることができることが明らかになった。

そこで、潤滑剤を媒体に塗布してさらに長時間にわたってパスウェア試験を行った。この実験では、いったん、50.7 kFRPI の信号を記録した後、再生のみを連続して行い、再生信号の時間変化の様子を観測した。その結果を Fig. 3 に示す。再生電圧は試験開始直後の電圧値で規格化して表示してある。1800 万パス以上においても再生電圧はほとんど変動しないという結果が得られた。これによって、かつて針状の Co 含有酸化鉄微粒子を塗布した媒体で問題となった、ヘッドを接触しゅう動することにより発生する加圧や摩擦による加熱などによる再生減磁現象¹⁷⁾は、本媒体では生じないことが確認された。また、ディスクにはヘッドから 900 mg という非常に重い重さが加わった状態で接触走行させたが、実験終了後のディスク表面には損傷が全く見られなかった。このように、本媒体は媒体保護層がなくともスライディングコンタクトでの記録特性の評価に十分に耐えられることが明らかになった。

3.2 記録再生特性

$\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気ディスクに MIG ヘッドで記録再生して得られた典型的な孤立再生波形を Fig. 4 に示す。孤立磁化転移に対してリングヘッドと垂直磁気異方性単層膜媒体との組み合

Fig. 7 Dependence of E_p and D_{50} on the perpendicular coercivity.

Fig. 8 Overwrite characteristics for various perpendicular coercivities.

わせて記録再生を行った場合に特有なダイパルス状の波形が得られており、本媒体で垂直磁化モードが実現されていることがわかる。

以下に $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気ディスクの膜厚と垂直方向保磁力が記録特性に及ぼす影響について調べた。

Fig. 5 に、低密度での規格化再生電圧 E_p と再生電圧が低密度での値の 1/2 となる記録密度 D_{50} の、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気異方性層の膜厚依存性を示す。媒体としては、垂直方向保磁力が約 1900 Oe のものを用いた。0.17~0.05 μm の範囲で膜厚が薄くなると、再生電圧 E_p は単調に減少した。一方、 D_{50} については、膜厚が薄くなるといったん増加し、膜厚が 0.05 μm まで薄くなると減少に転じる傾向がみられた。この Fig. 5 での実験条件における飽和記録の様子を調べるためにオーバーライト特性を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。オーバーライトの測定は、まず 63 kFRPI の信号を記録した後に 101 kFRPI の信号を重ね書きし、63 kFRPI の信号の減衰率をオーバーライト率と定義した。記録起磁力が 0.128 AT_{p-p} 以下では、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気異方性層の膜厚が厚くなるほどオーバーライトしにくいという傾向が見られた。しかし、記録起磁力が 0.16 AT_{p-p} 以上になると、どの膜厚の媒体に対しても -35 dB 以上の良好なオーバーライト特性が得られている。先の Fig. 5 に示した記録特性の測定は、101 kFRPI において最大の再生電圧が得られる 0.16 AT_{p-p} の記録起磁力で行っており、ほぼ飽和記録でき

Fig. 9 Bit density response curves for a Co- γ Fe₂O₃ perpendicular hard disk (solid line) and a longitudinal hard disk on the market (broken line).

ている条件下で得られた結果であるといえる。

Fig. 5 の結果より、大きな再生電圧 E_p と高い D_{50} を得るには、最適な膜厚が存在するため、ここでは 150 kFRPI 程度の D_{50} 値が得られた 0.13 μ m の膜厚を選び、記録特性の保磁力依存性について調べた。再生電圧 E_p および D_{50} の、Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気異方性層の垂直方向保磁力依存性の測定結果を Fig. 7 に示す。再生電圧 E_p 、 D_{50} はどちらも保磁力が高くなると増加し、1700 Oe 付近の保磁力でピークを示した。さらに保磁力を高くすると両者とも減少する傾向が見られた。この高保磁力領域における E_p および D_{50} の減少傾向が未飽和記録によるものかどうかを調べるために、オーバーライト特性の測定を行った。その測定結果を Fig. 8 に示す。記録起磁力が 0.128 AT_{p-p} 以下では保磁力の高い媒体ほどオーバーライト率が悪い傾向が現れている。ところが記録起磁力が 0.16 AT_{p-p} 以上になるといずれの保磁力の媒体でも、-30 dB 以上の良好なオーバーライト特性が得られている。これより、0.16 AT_{p-p} 以上の記録起磁力であればヘッドから生じる磁界の大きさが、どの保磁力の媒体に対しても飽和記録を行うのに十分であることが分かる。先の Fig. 7 に示す記録特性の測定時の記録起磁力は 0.16 AT_{p-p} であったのではば媒体を飽和記録できていたといえる。

以上の結果より、Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気ディスクでは垂直磁気異方性層は、膜厚が 0.13 μ m、垂直方向保磁力が 1710 Oe 付近で最大の低密度再生電圧と高密度特性が得られることが明らかになった。この仕様をもち飽和磁化が 310 emu/cm³ の媒体の記録密度特性を測定した結果を Fig. 9 に実線で示す。比較のため、スクラッチ試験において Co- γ Fe₂O₃ ディスクと同程度の耐久荷重をもっている市販の Co-Ni 系長手記録用ハードディスクについて、記録密度特性の測定結果を同図中に破線で示す。ここで使用した市販の長手記録ハードディスクは直径が 2.5 インチのガラス基板を用いたもので、磁性層の表面に厚み 20 nm の保護膜をもち、面内方向保磁力は 1370 Oe、面内方向の M_s は 5.19×10^{-3} emu/cm² で、表面粗さは R_a が 20 Å、 R_{max} が 250 Å のものである。両ディスク共に、同一のハイバンド 8 ミリ用 MIG ヘッドを用いて、スライディングコンタクト方式で行った。Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気ディスクの D_{50} は 180

kFRPI が得られ、これは市販の長手ディスクの約 2 倍にあたる非常に高い値であった。また、低密度での再生電圧についても Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気ディスクでは市販ディスクの 3 割増しである 143 nV_{p-p}/ {turn · μ m · (m/s)} の値が得られた。以上のような良好な高密度特性は、Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気ディスクの持つ高い記録分解能と、保護膜を必要としないことによるスレーシング損失の低減によってもたらされたものと思われる。

4. ま と め

本研究では、新作成法によって実現された Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気異方性膜を用いた垂直磁気ディスクの記録特性について調べた。

その結果、本媒体は保護膜を設けなくても垂直磁気記録異方性層上に液体潤滑剤を塗布するだけで、スライディングコンタクトでの使用に耐えられることが明らかになった。また、磁気ヘッドのしゅう動による加圧、加熱による再生減磁現象がないことも判明した。記録特性については、ギャップ長が約 0.2 μ m のハイバンド 8 ミリ用 MIG ヘッドとの組み合わせの場合に、143 nV_{p-p}/ {turn · μ m · (m/s)} の低密度再生電圧と 180 kFRPI の D_{50} が得られ、市販の長手記録ハードディスクの値よりもはるかに良好な高密度特性が実証された。

したがって、Co- γ Fe₂O₃ 垂直磁気ディスクは、優れた高密度記録性能を持っているとともに、媒体保護層なしでもスライディングコンタクト方式での用途にも適しており、超高密度記録媒体の有力候補の一つであると結論づけられる。

文 献

- 1) N. Inagaki, S. Hattori, Y. Ishii, A. Terada, and H. Katsuraki: *IEEE Trans. Magn.*, **12**, 785 (1976).
- 2) S. Hattori, Y. Ishii, M. Shinohara, and T. Nakagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **15**, 1549 (1979).
- 3) Y. Ishii, A. Terada, O. Ishii, S. Ohta, S. Hattori, and K. Makino: *IEEE Trans. Magn.*, **16**, 1114 (1980).
- 4) K. Tagami, K. Nishimoto, and M. Aoyama: *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 3139 (1981).
- 5) 田上勝通, 西本幸三: 日本応用磁気学会誌, **5**, 141 (1982).
- 6) 田上勝通, 木村嘉啓, 西本幸三, 山田八郎, 青山森繁: 日本応用磁気学会誌, **8**, 61 (1984).
- 7) O. Kubo, T. Ido, and H. Yokoyama: *IEEE Trans. Magn.*, **18**, 1122 (1982).
- 8) M. Naoe, S. Hasunuma, Y. Hoshi, and S. Yamanaka: *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 3184 (1981).
- 9) 佐藤雄二, 大坪秋雄, 桃井彦彦, 小林俊夫: 日本応用磁気学会誌, **14**, 45 (1990).
- 10) 藤井映志, 鳥井秀雄, 青木正樹: 日本応用磁気学会誌, **12**, 339 (1988).
- 11) Y. Hoshi, M. Matsuoka, and M. Naoe: *IEEE Trans. Magn.*, **21**, 1459 (1985).
- 12) O. Ishii, F. Yoshimura, and A. Terada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L245 (1984).
- 13) 大谷佳光, 太田 聡, 寺田 章: 電気通信学会論文誌, **J68-C**, 16, 818 (1985).
- 14) K. Tamari, T. Doi, and N. Horiishi: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3227 (1993).
- 15) 土井孝紀, 田万里耕作: 第 19 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 東京, 1995, p. 208 (日本応用磁気学会, 東京, 1995).
- 16) T. Doi and K. Tamari: *J. Appl. Phys.*, 投稿中.
- 17) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: フェライト, p. 168 (丸善, 東京, 1986).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録