Co- γ -Fe₂O₃/NiO 長手磁気記録媒体の作製と記録再生特性Preparation and Read/Write Characteristics of Co- γ -Fe₂O₃/NiO Longitudinal Magnetic Recording Media

土井孝紀・田万里耕作・柿原康男・山本節夫*・栗巢普揮*・松浦 満*

戸田工業(株)創造本部, 大竹市明治新開 1-4 (☎739-0652)

*山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (☎755-8611)

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

Research & Development Division, Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake, Hiroshima 739-0652

*Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ., 2557 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611

Co- γ -Fe₂O₃ longitudinal magnetic recording media obtained by annealing CoO-Fe₃O₄ were prepared on NiO underlayer. The coercivity H_c was varied with the Co content, namely, the atomic ratio of Co/Fe in Co- γ -Fe₂O₃, and the oxygen partial pressure in deposition of CoO-Fe₃O₄. The H_c of the media with Co/Fe=4 at% was 2000-3500 Oe, 1.3-3.6 times higher than that of Co- γ -Fe₂O₃ media without NiO underlayer. The grain size of Co- γ -Fe₂O₃ became smaller with decreasing the thickness. The read/write characteristics of the media with no overcoat were evaluated in contact recording. Co- γ -Fe₂O₃ media on NiO had higher D_{50} and lower medium noise than those of the media without NiO underlayer.

Key words: Co- γ -Fe₂O₃, NiO underlayer, coercivity, longitudinal magnetic recording medium, R/W characteristic, contact recording

1. はじめに

現在市販のハードディスクドライブ (HDD) には長手磁気記録媒体が使用されており, 面記録密度を高めるために以下のような種々の方策がとられている¹⁾. まず, 磁気的なスペーシングを小さくするため, ヘッドの浮上量を下げるとともに保護層の厚みもより薄く設計されつつある. これに対して媒体には, ヘッドクラッシュによる損傷などが起こらないような高耐久性が要求される. また, 磁性層においては, 1 ビット当たりの単位体積を小さくするため, 厚みを薄くしなおかつ粒子径を小さくする方向で開発が進んでいる. しかし, これに伴って生じる熱的磁気緩和現象を抑制するために, 保磁力をより高くすることが要求される. 同時に, 再生に MR ヘッドが使われ始めたため, 媒体を低ノイズ化することも重要な開発課題となっている. 現在の媒体には磁性層として Co 基合金薄膜が用いられているが, 今後これらの要求を満たす媒体を開発するにあたっては, 酸化物薄膜も注目すべき材料のひとつであるといえる. γ -Fe₂O₃ 系の薄膜媒体は, 1980 年代に一部実用化されるとともに多くの研究がなされ, 高耐久性²⁾, 低ノイズ特性³⁾においては合金磁性層の媒体よりも有利であることが報告されている.

著者らはこれまでに, Co- γ -Fe₂O₃ (Co_xFe_{8-2x}/3O₄, 0≤x≤1) 膜⁴⁾を磁性層とした垂直磁気記録媒体を開発したことを報告した^{5)~10)}. この媒体は結晶配向を制御し作製するもので, そのた

めの下地層として NiO 膜を設けており, 5000 Oe 以上の高保磁力化が可能であることや, 優れた記録密度特性とノイズ特性を示すとともに, 保護層を設けなくとも媒体の損傷や再生減磁が起こらないという優れた耐久性が特長として挙げられる. まさにこれらは上述の要求項目と一致しており, これら特長をもつ長手記録媒体が作製できれば, 現在の HDD の信号処理方式などのシステム下でも使用できる高密度記録媒体となることが期待できる.

そこで, 本報告では NiO 下地層上に Co- γ -Fe₂O₃ 長手記録媒体を作製することを検討した. また, その磁気特性や記録再生特性を NiO 下地層の無い Co- γ -Fe₂O₃ 長手記録媒体 (すなわち以前他研究者によって報告された媒体と同じ構成のもの) と比較しながら評価したことを述べる.

2. 実験方法

媒体作製過程中的成膜には, RF スパッタ装置を用いた. 下地層の NiO 膜は, Ni ターゲットを用い, Ar+O₂ 混合ガス中, 酸素分圧 P_{O_2} を 0.07~0.90 mTorr, 基板温度 T_s を 80~330°C として, 2.5 インチのテクスチャーなしのガラスディスク基板上へ反応スパッタして得た. このときの成膜速度は 4 nm/min で, 膜厚 100~180 nm の NiO 膜を成膜した. 次に CoO-Fe₃O₄ 膜を, Fe-Co 合金ターゲットを用い, Ar+O₂ 混合ガス中, P_{O_2} = 0.08~0.12 mTorr, T_s = 200°C の NiO 膜上およびガラス基板上へ反応スパッタして得た. CoO-Fe₃O₄ の成膜速度は 4 nm/min であった. この膜を大気中 250~350°C で 1 時間熱処理し, 膜厚 50~150 nm の Co- γ -Fe₂O₃ 膜を得た. 本媒体には保護層は設けなかった. 膜の結晶構造は X 線回折 (Fe-K α) で調べた. 磁気特性は室温で VSM にて測定した. 膜の表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した.

記録再生特性は, ギャップ長が約 0.2 μ m のハイバンド 8 ミリ用 MIG ヘッドを用い, 自重によるスライディングコンタクト方式で評価した. 媒体表面にはヘッドの摩耗を低減するため, パーフルオロポリエーテル系潤滑剤 (Fomblin Z DOL) を塗布した. ヘッド・媒体の相対速度は 2 m/s とし, ディスクとの接触面にかかるヘッドの重さは 900 mg (169.8 kg/cm²) であった. 比較に用いた市販媒体 (MR ヘッド用 Co 基長手記録媒体) も同装置・同条件で評価した.

3. 実験結果および考察

3.1 作製と磁気特性

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は立方晶系の逆スピネル構造で、磁化容易軸は $\langle 100 \rangle$ 軸である。Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直記録媒体の作製は、 $\langle 100 \rangle$ NiO を下地層として用い、エピタキシャル成長によって Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\langle 100 \rangle$ 軸を基板に対して垂直に配向させることによって行った。これに対し、長手記録媒体を作製するためには、 $\langle 100 \rangle$ 軸を面内方向に傾ける必要があったため、 $\langle 100 \rangle$ 軸配向を弱めた NiO 膜 [ランダム配向の場合、X 線回折スペクトルには主として (111) と (200) 面が現れ、そのピーク強度比 $I_{(111)}/I_{(200)}=91/100$ であるため、これ以上の値の膜] を下地層として用いることを検討した。NiO 膜の結晶配向は、Fig. 1 に示すように、 T_s によって変化し、目的とした膜は $T_s \geq 80^\circ\text{C}$ で得られることがわかった。この下地層上に作製した Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体 (Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$) の X 線回折スペクトルを Fig. 2(a) に示す。垂直記録媒体で特徴的であった Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の (400) 面⁵⁾ ピークが消失し、(220) 面がメインピークとなっていた。比較のために作製した NiO 下地層のない媒体 (Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$) では、Fig. 2(b) のように、ランダム配向の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の最強面である

Fig. 1 Dependence of the intensity ratio $I_{(111)}/I_{(200)}$ in the X-ray diffraction spectra (Fe- K_α) on the substrate temperature T_s for NiO underlayer.

Fig. 2 X-ray diffraction spectra (Fe- K_α) of (a) Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ and (b) Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$.

(311) 面¹¹⁾がメインピークとなっており、これまで報告された長手記録媒体と同様の結晶配向を示していた。しかし、Fig. 2(a)の配向でも、Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\langle 100 \rangle$ 軸は面内方向に傾いていると考えられた。

そこで次に、作製した Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 膜の磁気特性を測定した。代表的な磁化曲線を Fig. 3 に示す。磁化容易方向は面内であり、長手記録媒体となっていることが確認できた。面内保磁力 H_c は、Fig. 4 に示すように、Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の Co 量 [ここでは Fe に対する Co の原子比: Co/Fe(at%) で示す.] で変化した。Co/Fe=4 at% の媒体における NiO 下地層有無による H_c の差を比較すると、Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ が 1390 Oe (他研究者によって報告されたアルマイト皮膜を設けた Al-Mg 基板を用いた媒体で 1010 Oe¹²⁾) であったのに対し、Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ では 2470 Oe と約 1.8~2.4 倍高い H_c が得られることがわかった。また、 H_c は同じ Co 量でも、CoO- Fe_3O_4 成膜時の P_{O_2} によっても変化した。Fig. 5 は、Co/Fe=4 at% の媒体における

Fig. 3 Magnetic hysteresis loops of Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$, obtained from CoO- Fe_3O_4 deposited at $P_{O_2}=0.10$ mTorr, with Co/Fe=4 at%.

Fig. 4 Coercivities in the longitudinal direction H_c vs. Co contents Co/Fe for various Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ media. Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ and Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ were obtained from CoO- Fe_3O_4 deposited at $P_{O_2}=0.11$ mTorr.

H_c の P_{O_2} 依存性を調べた結果である。両媒体とも低い P_{O_2} 領域で作製したものは H_c が高くなる傾向を示した。また、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ はいずれの P_{O_2} で作製したものでも、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ より 1.3~1.7 倍 H_c が高くなることが明らかとなった。石井らは、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系薄膜の H_c の主たる起源は、結晶磁気異方性と形状磁気異方性でファンニングモードに基づく磁化反転機構であることを報告している¹³⁾。本結果で示された H_c の P_{O_2} 依存性および NiO 下地層有無による差については、現在のところ明確な要因の解析ができていないが、特に NiO 下地層を設けた場合、前述のように以前報告された媒体とは結晶配向が異なっており、内部応力と磁歪によって生じる誘導磁気異方性などの寄与も考慮した検討が必要であると思われる。Co を含有したフェライト媒体は、Co 量の増加に伴って H_c の温度変化¹⁴⁾によって生じる減磁が大きくなることが知られている。これに対し、本媒体が示した少ない Co 量で高い H_c が得られるという特長は、減磁現象を抑制する点でも有利であるといえる。

一般的に、高密度記録化、低ノイズ化には磁性層の粒子を微細化することが要求されている。 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ の粒子径を AFM で観察したイメージを Fig. 6 に示す。本媒体の場合、磁性層の膜厚を薄くすることによって粒子径が小さくなり、膜厚 50 nm のもので 14~39 nm となっていた。

3.2 記録再生特性

Table 1 に記録密度特性を評価した媒体の諸元を、測定結果を Fig. 7 に示す。両媒体ともカーボンなどの保護層は設けていない。同じ P_{O_2} 、膜厚 (100 nm) の媒体において、低密度での規格化再生電圧の 1/2 となる点の記録密度 D_{50} は、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ が 122 kFRPI であったのに対し $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ では 138 kFRPI と NiO 下地層がある媒体の方が高い値を示し高密度記録特性に優れていることがわかった。この理由としては、3.1 節で述べたように、同条件で作製した場合 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ の方が H_c が高くなるためと考えられる。

次にノイズ特性を評価した。Table 2 にノイズ特性評価に用いた媒体の諸元を示す。ここでは今後予想される高 H_c 媒体の使用を前提とした評価を行うため、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ および $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ は飽和記録可能な最大の H_c (約 2800 Oe) で、な

Fig. 5 H_c of $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ media obtained by annealing $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ vs. the oxygen partial pressure P_{O_2} in deposition of $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$.

Fig. 6 AFM images of the surface of (a) $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (50 nm)/ NiO and (b) $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (100 nm)/ NiO obtained by annealing at 320°C for 1 h. The grain sizes measured in these images were 14~39 nm and 32~56 nm, respectively.

Table 1 Specifications and half-voltage densities D_{50} of $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ media whose recording characteristics were measured

Medium	Thickness of recording layer (nm)	P_{O_2} (mTorr)	H_c (Oe)	D_{50} (kFRPI)
$\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$	100	0.12	1940	138
$\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$	100	0.12	1440	122

Fig. 7 Bit density response curves for $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ and $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$.

Table 2 Specifications of various media whose noise characteristics were measured

Medium	Thickness of recording layer (nm)	H_c (Oe)	$M_r\delta$ (memu/cm ¹)	Grain size (nm)	Surface roughness by AFM	
					R_a (nm)	R_{max} (nm)
Co- γ Fe ₂ O ₃ /NiO	100	2730	2.02	25~40	1.6	13.9
Co- γ Fe ₂ O ₃ /glass	100	2850	1.99	45~80	3.6	23.8
Commercial HD for MR head	—	2400	0.8	—	—	—

Fig. 8 Noise spectra for various media when a 84.7 kFRPI signal was recorded.

おかつ出力による影響を除くため同じ磁性層膜厚 δ (同程度の $M_r\delta$) の媒体を用いた。Fig. 8 に 84.7 kFRPI の信号を記録した際の各媒体のノイズスペクトルを示す。Co- γ Fe₂O₃/NiO と Co- γ Fe₂O₃/glass を比較すると、前者の方が後者よりも低いノイズレベルを示した。この理由を、AFM で観察した媒体表面形状を比較することによって調べた。Co- γ Fe₂O₃/glass の場合、同じ Co 量で Co- γ Fe₂O₃/NiO と同じ H_c を得るためには、 P_{O_2} を低くする必要がある。しかし、これによって、Table 2 中に示したように、表面粒子径が大きくなるとともに R_a , R_{max} は、いずれも Co- γ Fe₂O₃/NiO より大きくなる傾向にあった。これがノイズレベルを高くする原因であると思われる。また、Co- γ Fe₂O₃/NiO はこのような粒子径および表面粗さの P_{O_2} 依存性はみられず、NiO 下地層は低い P_{O_2} 成膜時の粒子の肥大化を抑制する効果もあることがわかった。更に Co- γ Fe₂O₃/NiO のノイズレベルは、本測定方法においては、市販媒体 (低ノイズ設計された MR ヘッド用ハードディスク) と同程度であった。Co- γ Fe₂O₃/NiO の $M_r\delta$ は市販媒体の 2 倍以上大きな値であることを考慮すると、非常に優れたノイズ特性を有していることが示唆された。

これら記録再生特性の測定はスライディングコンタクト方式で行ったが、Co- γ Fe₂O₃/NiO 垂直磁気記録媒体の場合と同様に、再生減磁や媒体表面への明らかな損傷は認められず、保護層なしでも優れた耐久性を示したことも付記する。

4. ま と め

NiO 下地層上に Co- γ Fe₂O₃ 長手記録媒体を作製し、その特性を下地層のない Co- γ Fe₂O₃ 媒体と比較しながら評価した。NiO 下地層を設けることによって、磁気特性においては 3000 Oe 以上の高保磁力化が可能となること、また記録再生特性においては、高密度記録化および低ノイズ化に対して効果があることが判明した。また、酸化物特有の磁氣的スペーシングをゼロにした状態でも使用できる耐久性も確認できたことから、現在の HDD の高密度化に有利な媒体となる可能性を見いだせた。

謝 辞 記録再生特性の測定には山口大学 4 年生の鶴田活己君の協力を得た。また、本研究の一部は通産省の新規産業創造技術開発費補助金の援助によって行われた。

文 献

- 1) D. N. Lambeth, E. M. T. Velu, G. H. Bellesis, L. L. Lee, and D. E. Laughlin: *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 4496 (1996).
- 2) A. Terada, O. Ishii, and S. Ohta: *IEEE Trans. Magn.*, **21**, 1521 (1985).
- 3) S. Tsuboi, T. Korenari, N. Ishiwata, K. Yamada, and K. Tagami: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**(Suppl. S1), 95 (1994).
- 4) K. Tamari, T. Doi, and N. Horiishi: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3227 (1993).
- 5) 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 73 (1996).
- 6) 安藤貴之, 山本節夫, 栗果普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 137 (1996).
- 7) 土井孝紀, 田万里耕作, 安藤貴之, 山本節夫, 栗果普揮, 松浦 満: 日本応用磁気学会誌, **21**, 225 (1997).
- 8) 安藤貴之, 山本節夫, 栗果普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **21**, 297 (1997).
- 9) 土井孝紀, 田万里耕作, 安藤貴之, 山本節夫, 栗果普揮, 松浦 満: 日本応用磁気学会誌, **21**(Suppl. S1), 149 (1997).
- 10) 安藤貴之, 山本節夫, 栗果普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **21**(Suppl. S1), 154 (1997).
- 11) W. D. Chang, T. S. Chin, H. S. Wu, S. W. Chou, and J. H. Joh: *J. Appl. Phys.*, **77**(3), 1184 (1995).
- 12) 三浦義正: セラミックス, **24**, 21 (1989).
- 13) 石井 修, 吉村文一, 広野 滋: 日本応用磁気学会誌, **15**, 93 (1991).
- 14) A. Eiling, R. A. Pott, and H. Kathrein: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 741 (1986).

1997 年 10 月 29 日受理, 1997 年 12 月 12 日採録