Study of Recording Performances for Co-Ni-Mn Spinel Fine-Particle Media

H. Nishio and H. Yamamoto

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan

A flexible disk medium composed of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles was investigated in order to confirm its high-density recording performance. This medium was prepared from particles with a mean size of 25 nm using a spin coater without burnishing. The average surface roughness and particle size of the coated disk were approximately 20 and 34 nm, respectively. The recording characteristics were measured on a spindrive tester at a rotating speed of 2940 rpm, using a floating MIG head for writing and reading. The linear recording density at 50% of maximum output was 52 kBPI, whereas that of commercial zip media (Fe-Co particles) was 67 kBPI. The overwrite performance is very important for high-density recording, and it was better than 28 dB, which was close to the results for zip media at 1 MHz. The carrier-to-noise ratio for this disk was 32.2 dB after writing a 10 MHz signal, while the signal-to-noise ratio was 20.2 dB with the band width of 50 MHz, after writing a 20 MHz signal. The results of experiments showed that the Co-Ni-Mn spinel ferrite disk has potential for use in high-density data storage tapes.

Key words: Co-Ni-Mn spinel fine particles, data storage tape, linear recording density, overwrite, carrier-to-noise ratio

Co-Ni-Mn 系スピネル微粒子媒体の記録再生に関する検討

西尾博明・山元 洋

明治大学理工学部, 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8576)

1. はじめに

近年, 高度情報化社会の到来により業務および民生分野で扱うデータ量は急速に増加し, データ保存装置の大容量化が強く求められている。それを主として担うハードディスク装置のデータバックアップには, 媒体を自由に取出して安全な環境に長期間保存できる磁気テープ装置が適している。磁気テープ装置にはヘリカルおよびニア記録方式があり, 両者の面記録密度はほぼ同程度になっている。それらに用いられる極薄磁気テープとしては蒸着法と塗布法があり, 後者は生産効率が高く, ビデオ分野で長年の信頼性を有し, 両記録方式に対応できる利点がある¹⁾。

保存データの高い信頼性が不可欠なデータバックアップ用磁気テープには, さらなる高記録密度化に対する要求が高まってきており, 磁気テープに用いる磁性粉の微細化および高保磁力化が強く望まれている^{2), 3)}。現在, 塗布法によるデータバックアップテープの製品に用いられている微細な磁性粉には, 主として形状磁気異方性を利用した針状のメタル(Fe-Co)があり, 球状でコア・シェル構造を有するSm-FeCo-Bおよび結晶磁気異方性を用いた六角板状のBa系フェライト微粒子などが開発に用いられている²⁾⁻⁷⁾。しかしながら, いずれの磁性粉も微細化に伴い, これらの保磁力(H_c)は約200-240 kA/m (2.5-3.0 kOe)が限界であることが知られている。

著者らは化学的共沈法によるCo-Ni-Mn系スピネルフェライト微粒子について一連の研究を継続しており, モル比 $n = \text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$, Mn置換量およびpH等の作製条件の最適化により高保磁力微粒子を得ている⁸⁾。データバックアップテープの記録再生の検討には, ドラムテ

タを用いることが多い。それには, 表面の平坦性が優れたテープの作製が不可欠で, 関連設備および技術が必須となる。そこで本研究では, 最近のメタルおよびBa系フェライト微粒子よりも H_c が高いCo-Ni-Mnスピネルフェライト微粒子を用い, 記録再生の可能性を確認する初期段階として, 比較的表面の平坦性が良い媒体が得られるスピコート法でディスクを作製した(以後, Co-Ni-Mnスピネルディスクと略す)。まず, 走査型プローブ顕微鏡を用いて試作ディスクの表面解析を行い, 次に記録再生の可能性を確認するためにzip用ヘッドを用いたスピスタンドで線記録密度特性, オーバライト特性および信号と雑音の比の概略を市販の100 MB用zip媒体と比較した。

2. 実験方法

2.1 スピネルフェライト微粒子を用いたディスクの作製

著者らの実験では, Co-Ni-Mnスピネルフェライト微粒子は H_c が大き過ぎて現用のシステムでは記録が不可能であると思われる⁸⁾。そこで, 水酸化物のアルカリ添加比および生成量を制御した共沈法で H_c を抑えて作製された戸田工業(株)製の微粒子をディスク作製に用いた⁹⁾。その分析組成は $(\text{CoO})_{0.54}(\text{NiO})_{0.38}(\text{MnO})_{0.08} \cdot 1.03(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であった。微粒子の結晶構造を調べるためにX線回折を行った結果, スピネル単相であることを確認した。微粒子の比表面積(SSA)は $54.7 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$, 透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した平均粒子直径は約25 nmであった。最大磁界1.57 MA/m (19.7 kOe)の振動式球型磁力計(VSM)で測定した磁気特性は, 飽和磁化 $\mu_s = 83.6 \text{ Wb} \cdot \text{m}/\text{kg}$ (66.5 emu/kg), 角型比 $SQ = 0.636$, $H_c = 245 \text{ kA/m}$ (3.08 kOe)であった。

次に, 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体, シクロヘキサン, トルエン, メチルエチルケトン重量比1:6.21:6.21:2.59の割合で

混合し、ラッカーを作製した¹⁰⁾。Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子、ラッカー、直径 0.3-0.4 mm のガラスビーズの重量比が1:4:8となるように秤量し、ミキサーミルを用いて8時間分散して磁性塗料を作製した¹⁰⁾。スピコートを用いて外径 93 mm、内径 25 mm、厚さ約 50 μm の PET フィルムを 6000 rpm で回転させ、その上に磁性塗料を塗布した。その後、120 の恒温槽中で1時間キュア処理を行い、潤滑剤をスピコートして記録再生の測定用ディスクとした。用いた潤滑剤 SY-1 はフッ素系不活性液体で、濃度 0.025% に希釈して使用した。なお、このディスクはカレンダー処理およびパーニッシュは行っていない。VSMで測定したCo-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体の円周方向の残留磁束密度 B_r , SQ , H_c および飽和磁界(H_s)を Table 1 に示す。

2.2 記録再生特性の測定方法

記録再生特性の測定には、ヘッドをトラックに対して横切る方向に直進可動できるスピスタンドを用いた。トラック幅 6.4 μm 、ギャップ長 0.27 μm 、コイル巻数 35 回のヘッドを記録再生に用いた。これは上面および下面用が一組になっている浮上型 zip 用ヘッドで、一般に D-MIG (Double metal in gap) と呼ばれる誘導型である¹¹⁾。測定ディスクは zip 媒体用ジャケットに入れ、ジャケットの右方に設置した高さ測定器のスクライバの下面で支えた。左方には zip 用ヘッドを置き、その出力を記録再生用増幅器に接続した。最大電流 50 mA (0 to peak) の記録用増幅器および帯域 100 MHz、利得 50 dB の再生用増幅器を用いた。記録信号の生成にはデータ・レートが 1.1 Gbps のデータジェネレータを、再生スペクトルの解析には帯域幅 1.5 GHz のデジタルストレージオシロスコープおよび周波数の基準精度が 7.5×10^{-6} のスペクトラムアナライザを用いた。

媒体の記録再生特性の測定に先立ち、市販の 100 MB 用 zip 媒体および前記ヘッドを用いて 1 MHz におけるヘッド換算出力(TAA)とヘッド記録電流(I_w)との関係を $I_w=5\sim 50$ mA の範囲で測定した結果、 $I_w=20$ mA で飽和に達し、その TAA は 0.34 mV であった。次に $I_w=20$ mA における TAA の記録信号周波数(f)依存性を 0.1-20 MHz において測定したところ、 TAA 値は約 7 MHz で半減することが分かった。zip 媒体に比べて H_c が約 2 倍大きい Co-Ni-Mn スピネルディスクにおいても、最適な I_w で記録再生特性を測定することが望ましいと考えるが、記録再生の可能性を確認する初期段階として、 I_w を上記の 2 倍の 40 mA として実験した。

ディスクの回転数は zip と同じ 2940 rpm とした。下面用ヘッドを押えとして用い、上面用記録再生ヘッドを垂直

方向に上下させてディスク表面の直近までロードし、ディスク中心からの距離 r (mm) を記録する。あらかじめ設定した $f=1\sim 20$ MHz, $I_w=40$ mA を記録用増幅器から出力し、ディスクの一周に記録する。次にヘッドを再生出力に切り換え、得られた再生用増幅器の出力波形を解析した。

3. 実験結果

3.1 ディスクの表面観察

高記録密度の達成には磁性粒子の微細化、磁性層の均一化、平滑化および薄層化が重要である。Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび zip 媒体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、磁性層の平均厚みはそれぞれ約 0.7 および 0.2 μm であった。ディスクの表面状態の観察には、測長精度が優れた閉ループ方式の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた。まず、縦 50 μm $\times$ 横 50 μm の範囲における形状イメージを測定した。Co-Ni-Mn スピネルディスクの径方向における表面粗さの一例を Fig. 1 に示す。このディスクの算術平均粗さ (R_a) は約 20 nm, zip 媒体の R_a は約 10 nm であった¹²⁾。次に、Co-Ni-Mn スピネルディスクの縦 1.0 μm $\times$ 横 1.0 μm の範囲における SPM 平面像を観察した後、各々の粒界に輪郭線を引いて求めたイメージが Fig. 2 である。この図から 100 nm² ごとの粒子断面積のヒストグラムを求め、Fig. 3 に示す。粒子の平均断面積は約 1140 nm² で、平均粒子径は約 34 nm であった。

Fig. 1 Surface profile of a Co-Ni-Mn spinel ferrite disk.

Fig. 2 Contour image obtained with a scanning probe microscope for a Co-Ni-Mn spinel ferrite disk.

Table 1 Magnetic properties of Co-Ni-Mn spinel ferrite and zip disks.

	Co-Ni-Mn disk	zip disk
B_r (T)	0.10	0.30
SQ	0.73	0.63
H_c (kA/m)	270	126
H_s (MA/m)	1.10	0.24

Fig. 3 Histogram of the particle area for a Co-Ni-Mn spinel ferrite disk.

3.2 線記録密度特性

Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体に関して、ディスク中心から半径 $r=32.6$ mm (周速 $v=10040$ mm/s に相当)の位置に $f=1\text{--}20$ MHz の信号を記録し、その再生信号の一次成分を測定した。これらの周波数は線記録密度に換算すると $5.06\text{--}101.2$ kBPI に対応する。得られた線記録密度特性を Fig. 4 に示す。Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体の記録分解能を示す出力半減線記録密度 D_{50} はそれぞれ約 52 および 67 kBPI であった。1 MHz で記録した場合の $1, 3, 5, 7$ および 9 MHz における出力合計から求めた Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体のヘッド換算出力は、それぞれ 55 および 342 $\mu\text{V}_{\text{p-p}}$ であった。 f が 20 MHz 以内においては、Co-Ni-Mn スピネルディスクの出力は zip 媒体に対して約 $12\text{--}24$ dB 低い、記録再生が可能であることが初めて明らかになった。市販の 100 MB 用 zip 媒体に比べて、自作した Co-Ni-Mn スピネルディスクの出力が低い主な理由として、 B_r が約 $1/3$ で小さいこと、 H_c が約 2 倍で大きいことおよび H_k が高いために zip ヘッドで十分に記録できない可能性があることなどが考えられる。

3.3 オーバーライト特性

デジタル記録では、方形波の記録信号電流により媒体は正または負に飽和記録されるので、消去ヘッドを用いずに重ね書き(オーバーライト)がされている。周波数 $f=1.0$ MHz, $I_w=40$ mA で記録したときの出力(LF)を測定後、同じ電流値で 2 倍の周波数(2.0 MHz)で重ね書きをし、元の 1.0 MHz の消し残り出力電圧($R-LF$)を測定し、両者の出力電圧の比を本実験ではオーバーライト特性とした。

Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体のオーバーライト特性を Fig. 5 および 6 に示す。Co-Ni-Mn スピネルディスクの LF および $R-LF$ はそれぞれ -35.0 および -63.0 dBm で、オーバーライトは 28.0 dB と計算される。zip 媒体では、 LF および $R-LF$ はそれぞれ -22.2 および -52.5 dBm で、オーバーライトは 30.3 dB であった。本実験では比較的記録周波が低く、また LF と $R-LF$ の周波数

Fig. 4 Recording density dependence of the reproduced output for Co-Ni-Mn spinel ferrite and zip disks.

Fig. 5 Frequency spectra of overwrite for a Co-Ni-Mn spinel ferrite disk.

Fig. 6 Frequency spectra of overwrite for a zip disk.

の比が 2 倍と小さいために、比較的良好なオーバーライトが得られたものと考えられる。

3.4 信号と雑音の比

次に、 $f=5.0, 7.5, 10$ および 20 MHz で記録したときの信号と雑音の比を測定した。Fig. 7 に 10 MHz で記録したときの信号および機器雑音スペクトルを示す。単一周波数 f の信号を記録し、これを再生した時の出力信号をその周波数における雑音で除した CNR の値は、Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体に関して、それぞれ 32.2 お

よび 37.7 dB であった。

Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体の 5.0-20 MHz における CNR の周波数依存性を Fig. 8 に示す。5.0-10 MHz においては、前者の CNR は後者に対して約 5-6 dB 低く、20 MHz においては約 12 dB 低い値であった。 H_s が高すぎるので飽和記録できていない可能性が高いが、 H_s の低減により CNR は改善される可能性がある。次に、20 MHz の信号を記録した後の 0-50 MHz 帯域における Co-Ni-Mn スピネルディスクおよび比較用 zip 媒体の SNR を求めたところ、それぞれ 20.2 および 40.1 dB であった。

Fig. 7 Signal and noise spectra for Co-Ni-Mn spinel ferrite and zip disks after writing a 10 MHz signal.

Fig. 8 Frequency dependence of the carrier-to-noise ratio for Co-Ni-Mn spinel ferrite and zip disks.

4. まとめ

Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子を用いて作製したディスクの記録再生の可能性を確認するために、zip ヘッドを用いたスピンスランドにより線記録密度特性、オーバーライト特性および信号と雑音の比に関して市販の zip 媒体と概略を比較した結果、記録周波数が 20 MHz 以内においては、Co-Ni-Mn スピネルディスクの出力は zip 媒体に対して約 10-13 dB 低いが、記録再生が可能であることが初めて明らかになった。再生出力が低い主な理由として、zip 媒体に比べて B_r が 1/3 で小さいこと、 H_c が約 2 倍で大きい

ことおよび H_s が高いために zip ヘッドで十分に記録できない可能性が考えられる。スピネルフェライト微粒子としては、平均粒径が約 15 nm 以下で均一な微粒子の作製、超常磁性に近い特に微細な粒子の除去および組成系の探索などにより、 B_r の改善、ヘッドに見合った H_c の選択および H_s の低減などが今後の課題である。以下に本研究で得られた主な結果を示す。

- (1) Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子を用いて作製したディスクおよび比較用 zip 媒体の出力半減線記録密度 D_{50} はそれぞれ約 52 および 67 kBPI で、ヘッド換算出力はそれぞれ 55 および 342 μV_{pp} であった。
- (2) Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子を用いて作製したディスクにおいて、低い記録周波 (1.0 MHz) で LF と R-LF の周波数の比が小さい場合は、比較的良好なオーバーライト特性が得られた。
- (3) Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子を用いて作製したディスクおよび比較用 zip 媒体の 10 MHz における CNR はそれぞれ 32.2 および 37.7 dB で、SNR はそれぞれ 20.2 および 40.1 dB であった。

謝辞 本研究に関して終始ご支援頂き、さらに zip ヘッドおよび潤滑剤を提供いただいた TDK(株)千曲川第一テクニカルセンター青山 勉主任技師および添野佳一主任技師に深謝致します。また、Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子を作製いただいた戸田工業(株)創造本部片元 勉部長に感謝致します。スピンスランドをお借りした協同電子システム(株)記録機器事業部染谷峰男事業部長および営業部佐々木敏郎次長に感謝の意を表します。さらに、媒体の表面観察にご協力いただいた(株)東陽テクニカ落合達四郎技術顧問および分析システム部金丸博美係長に感謝致します。

References

- 1) N. Abe, K. Ejiri, and K. Hanai : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 1090 (2002).
- 2) M. P. Sharrock : *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2420 (2000).
- 3) D. J. Sleiter and M. P. Sharrock : *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2413 (2004).
- 4) H. Nishio, Y. Ota, M. Maekawa, and H. Yamamoto : *J. Magn. Mater.* **287**, 234 (2005).
- 5) H. Nishio and H. Yamamoto : *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3232 (2005).
- 6) Y. Sasaki, S. Tsuboi, N. Kasajima, S. Kitahata, and M. Kishimoto : *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2204 (2001).
- 7) T. Suzuki and T. Tanaka : *IEICE Trans. Electron.*, **E84-C**, 1147 (2001).
- 8) H. Yamamoto, H. Nishio, and N. Yoshida : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **29**, 269 (2005).
- 9) M. Kiyama : *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **23**, 77 (1976).
- 10) H. Yamamoto, H. Nishio, and N. Wakamura : *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **50**, 870 (2003).
- 11) S. Kaneko: Challenge of zip, p. 67 (Ohmsha Ltd. Tokyo, 1999) (in Japanese).
- 12) JIS B0601-1994, Surface roughness-Definitions and designation, (1994).

2005年 9月 8日受理, 2005年10月25日再受理, 2005年12月16日採録