

Co- γ Fe₂O₃ 高密度磁気記録媒体の作製と記録特性Preparation and Recording Characteristics of Co- γ Fe₂O₃ High-Density Magnetic Recording Media

土井孝紀・田万里耕作・安藤貴之*・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 (☎739-06)

*山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (☎755)

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

Research & Development Division, Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake, Hiroshima 739-06

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

Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic recording media were prepared by the CoO-Fe₃O₄ single-layer deposition method, which is more suitable for mass production than the CoO/Fe₃O₄ multilayer deposition method. Moderately <100>-oriented Co- γ Fe₂O₃ media with intermediate perpendicular anisotropy ($K_u=6.0 \times 10^5$ erg/cm³) were prepared with a wide range of film thicknesses and oxygen partial pressure used in deposition of NiO underlayers. These media showed a superior high-density recording performance comparable to that of highly <100>-oriented Co- γ Fe₂O₃ media with large perpendicular anisotropy ($K_u=1.4 \times 10^6$ erg/cm³). It is surmised that the superior performance of these media was supported by the longitudinal magnetic component as well as the perpendicular one.

Key words: reactive sputtering, NiO, CoO-Fe₃O₄, Co- γ Fe₂O₃, perpendicular magnetic anisotropy, recording medium, recording characteristic

1. はじめに

γ Fe₂O₃ 薄膜は酸化物であるため, 金属薄膜に比べ, 化学的安定性や硬度の面で, より耐久性に優れる材料であるといえる。また磁気特性の面でも, 高保磁力化が可能であることから, これまでに磁気記録媒体として, 作製方法^{1)~4)}, 耐久性⁵⁾, 記録再生特性^{6), 7)} などに関する多くの研究がなされてきた。また, 近年のハードディスクドライブには MR ヘッドが使用され始めたため, 以前のインダクティブヘッドに対する高出力媒体よりも低ノイズ・高 S/N 媒体の設計・開発が要求されている。酸化物薄膜媒体は, 高密度記録時のノイズ特性においても金属媒体より優れていることが報告⁸⁾ されていることから, 今後の薄膜媒体として注目すべき材料のひとつであるといえる。

著者らは, Co 含有 γ Fe₂O₃ (Co- γ Fe₂O₃)⁹⁾ の垂直磁気記録媒体の開発を目的に, Co- γ Fe₂O₃ 結晶の磁化容易軸である <100> 軸を, 膜面に対して垂直に配向させた膜の作製を検討した結果, 結晶配向制御用の NiO 下地膜上に成膜した CoO/Fe₃O₄ 積層膜を熱処理する方法を見いだした¹⁰⁾。得られた膜は, 結晶異方性と磁歪による異方性が相乗されるため, 大きな垂直異方性エネルギーをもつとともに, 少ない Co ドープ量で 5 kOe までの大きな保磁力を示すことがわかった。また, 記録特性の評価¹¹⁾ でも, 優れた耐久性と良好な記録密度特性を示し, 将来の高密度磁気記録媒体となりうる可能性を見いだした。

しかし, この CoO/Fe₃O₄ 積層膜法による作製では, 2 個のターゲットを用いた交互の成膜が数回必要であるため, 使用するスパッタ装置や生産性に大きな制約を与えることになる。また, この媒体の特徴を金属薄膜媒体と比較して挙げると, 第 1 に Co-Cr 系垂直記録媒体に比べて大きな面内磁化成分をもつこと, 第 2 に Co 基長手記録媒体に比べて大きな膜厚 (0.1 μ m 以上) でも優れた記録特性を示すことがある。したがって, 垂直磁気異方性が記録特性に及ぼす影響も, 膜面に対して垂直方向のみに 1 軸の大きな磁気異方性をもつ Co-Cr 系垂直記録媒体とは異なることが予測される。

本報告では, まず, Co- γ Fe₂O₃ 媒体作製の効率化を図る目的で, CoO/Fe₃O₄ 積層膜法に換えて, CoO-Fe₃O₄ 単層膜法を開発したことを述べる。次に, 上述の特徴を解析するため, 垂直磁気異方性を変えた媒体を作製し, 磁気特性および記録特性を調べたことを報告する。

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。成膜時の諸条件を Table 1 に示す。

NiO 膜は, 直径 3 インチの Ni 金属ターゲットを用い, Ar+O₂ 混合ガス中で, 室温のガラスディスク基板上に反応スパッタリングして得た。4 nm/min の成膜速度で, 膜厚 60~350 nm の NiO 膜を成膜した。次に CoO-Fe₃O₄ 単層膜を, 直径 3 インチの Fe-Co 合金ターゲットを用い, Ar+O₂ 混合ガス中で, 200°C に加熱した NiO 膜上に反応スパッタリングして得た。成膜は基板回転式と静止対向式で行い, CoO-Fe₃O₄ の成膜速度は 4~20 nm/min であった。この膜を大気中 260~350°C

Table 1 Sputtering conditions

Total pressure	(mTorr)	5.0
O ₂ partial pressure: NiO	(mTorr)	0.06 - 0.08
: CoO-Fe ₃ O ₄		0.06 - 0.08
Background pressure	(Torr)	7.9×10^{-7} - 1.6×10^{-6}
RF power density	(W/cm ²)	3.6 - 4.5
Deposition rate	(nm/min)	4 - 20
Target-substrate distance	(mm)	80
Target-substrate configuration		Stationary or Rotatory (23 rpm)
Substrate bias	(V)	None
Substrate temperature: NiO	(°C)	R. t.
: CoO-Fe ₃ O ₄		200
Co content of Fe target	(wt%)	3.0 - 4.0
Disk substrate		Non-textured glass

で0.5~2時間熱処理し、膜厚60~130 nmの $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜を得た。本媒体には保護膜は設けていない。膜の結晶構造はX線回折($\text{Fe-K}\alpha$)で、組成はICPにて調べた。膜厚および表面の中心線平均粗さ(R_a)、最大高さ(R_{max})は表面粗さ計で測定した。膜表面の粒子径は、原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。磁気特性は室温でVSMにて測定した。

記録特性はギャップ長が約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。比較の市販媒体(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 作製の効率化の検討

これまで、 $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体は、CoとFeのターゲットをスパッタリングして得られる $\text{CoO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多層膜から作製していた。この成膜過程を、Co-Fe合金ターゲットのスパッタリングに換えて検討した結果、同様な成膜条件にて、結晶配向や表面粗さを再現した $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層膜が得られた。これら Fe_3O_4 膜は、垂直磁気異方性および保磁力(300~700 Oe)が小さいことなどから、ここで目的とする媒体に適していないため、熱処理によって $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜に変態させる必要がある。CoO- Fe_3O_4 単層膜を熱処理して得られた $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜は、CoO/ Fe_3O_4 多層膜から得られる膜の結晶配向(Fe_3O_4 も $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ もスピネル型結晶構造であるため、変態による配向性の変化はない)、表面粗さ、磁気特性を再現していることを確認した。CoO- Fe_3O_4 単層膜法では、複数ターゲットや繰り返し成膜が不必要であることから、CoO/ Fe_3O_4 積層膜法に比べ、成膜の大幅な効率化が達成でき、媒体作製レートも含め工業的な生産に対応できる可能性が見いだせた。

一般に、磁気記録層の粒子径や表面粗さは、記録再生特性に大きな影響を与える。本報告では、AFMを用いて、 $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体表面を観察した(Fig. 1)。観察方法(TEM, SEMなど)によっても粒子径の値は異なる¹²⁾が、Fig. 1から求めた平均表面

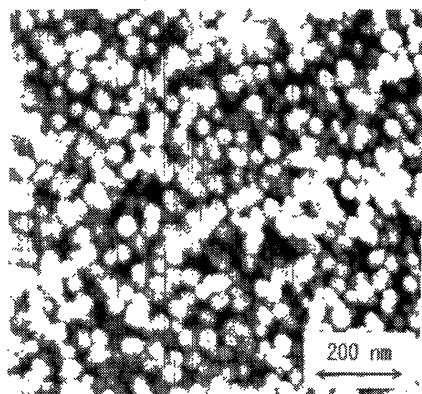


Fig. 1 AFM image of the surface of a $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (90 nm) film, obtained by annealing at 270°C for 1 h, on an NiO underlayer (110 nm).

粒径は33 nmであった。また、同膜の R_a, R_{max} はそれぞれ0.9 nm, 9.7 nmであり、高密度記録に有利な平滑な表面であることがわかった。

3.2 垂直磁気異方性による影響

これまでの知見から、本方法で作製した媒体の垂直磁気異方性の大きさは、 $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\langle 100 \rangle$ 軸配向性によって変化することがわかっており、大きな垂直磁気異方性の媒体($\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)を作製するためには、良好な $\langle 100 \rangle$ 軸配向したNiO下地膜[NiO下地膜のX線回折スペクトルの(200)面ピークと(111)面ピークの強度比: $I_{(200)}/I_{(111)} > 20$]を用いる必要がある。また、 $I_{(200)}/I_{(111)}$ はNiOの膜厚(δ_{NiO})によって変化し、この値が20より大きな膜は、 $\delta_{\text{NiO}} \geq 100$ nmで得られることがわかっている¹³⁾。しかし、本実験から、 $\delta_{\text{NiO}} \geq 100$ nmでも、NiOの成膜酸素分圧(P_{O_2})によって $I_{(200)}/I_{(111)}$ が変化することがわかった(Fig. 2)。これは、 P_{O_2} が小さな領域ではNi金属が、一方、 P_{O_2} が大きな領域では NiO_x ($x \geq 1$)が生成するためだと考えられる。このような条件下で得られる $I_{(200)}/I_{(111)} \leq 20$ のNiO下地膜を用いて作製した $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体は、垂直磁気異方性が小さくなることが予測されるが、そのような媒体においても良好な高密度記録特性を示すならば、媒体作製時のNiO下地膜の成膜パラメータ制御に大きなマージンが得られることになる。そこで以下に $I_{(200)}/I_{(111)} \leq 20$ のNiO下地膜上に作製した $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体(以下semi- $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ と呼ぶ)について詳しく調べたことを述べる。

semi- $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ のX線回折スペクトル(Fig. 3)には、 $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ にみられなかった¹⁰⁾ (311)面ピークが現れており、 $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\langle 100 \rangle$ 軸配向性が弱くなっていることが考えられた。 $I_{(200)}/I_{(111)}$ とそれぞれの上に作製した $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体の各磁気特性の関係(Fig. 4)から、 $I_{(200)}/I_{(111)} \leq 20$ の下地膜を用いた場合には、明らかに垂直磁気異方性が減少していることがわかった。semi- $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の代表的な磁化曲線から求めた垂直異方性エネルギーは 6.0×10^5 erg/cm³であり、同じ垂直方向保磁力($H_{c\perp}$)の $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の値(1.4×10^6 erg/cm³)の1/2以下となっていた(Fig. 5)。

次にsemi- $\langle 100 \rangle$ $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の記録特性を評価したことについて述べる。まず $H_{c\perp}$ が約2500 Oeの媒体について、低密度(孤立波)の規格化再生電圧 E_p と再生電圧が $1/2 E_p$ となる記

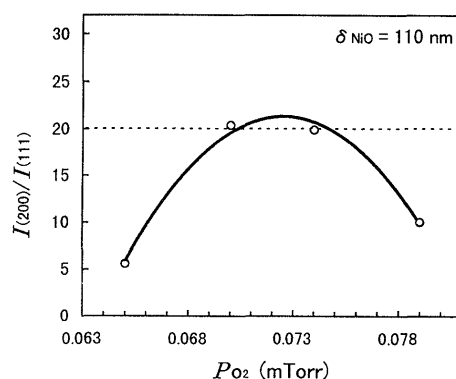


Fig. 2 Intensity ratio of NiO(200) and NiO(111) in the X-ray diffraction spectrum, $I_{(200)}/I_{(111)}$, vs. $P_{\text{O}_2}(\text{NiO})$ of a 110 nm thick NiO underlayer.

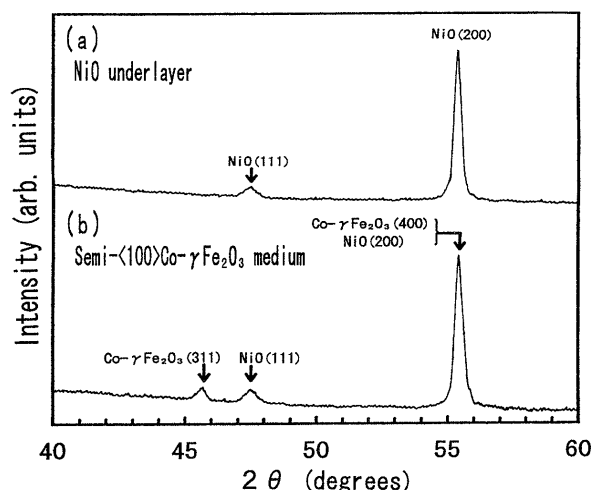


Fig. 3 X-ray diffraction spectra (Fe- K_{α}) of (a) an NiO underlayer with $I_{(200)}/I_{(111)}=11.0$ and (b) a semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ medium prepared on the NiO underlayer.

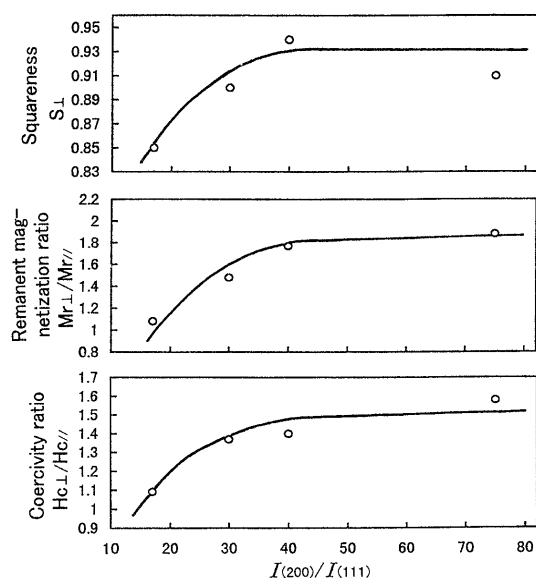


Fig. 4 $I_{(200)}/I_{(111)}$ dependence of the magnetic properties of Co- γ Fe $_2$ O $_3$ with $H_{c\perp} \approx 2500$ Oe prepared on the NiO underlayer.

録密度 D_{50} の Co- γ Fe $_2$ O $_3$ 膜厚依存性を調べた結果を Fig. 6 に示す。膜厚が 60~130 nm の範囲では、 E_p は 90 nm までは増加し、それ以上では飽和した。一方、 D_{50} はわずかながら減少する傾向にあった。そこで、膜厚 90 nm の媒体について、記録特性の $H_{c\perp}$ 依存性について検討した (Fig. 7)。 $H_{c\perp}$ が 1300~2800 Oe の範囲では、 E_p は単調に増加したのに対し、 D_{50} は 2500 Oe 付近で最大となる傾向にあった。なお、以上の記録特性の測定は、101 kFRPI で最大の再生電圧が得られる 0.08 AT $_{o-p}$ の記録起磁力で行っており、いずれの媒体においてもオーバーライト特性 (101 kFRPI の信号を重ね書きした時の 63 kFRPI の記録信号の減衰率) から、飽和記録ができていない条件での評価であることを確認している。 Fig. 6, Fig. 7 の傾向は、 $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ の場合¹¹⁾ と異なっているが、これは垂直磁気異方性が減少したことによって、記録機構が長手記録のものに近づいているからだと思われる。

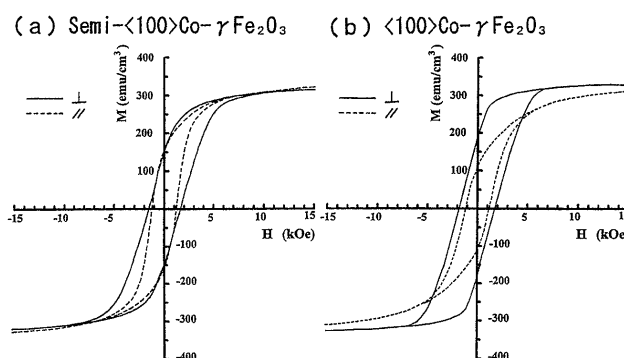


Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of (a) a semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ medium [Co- γ Fe $_2$ O $_3$ (90 nm)/NiO(110 nm)] with Co/Fe=0.03 and (b) a $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ medium [Co- γ Fe $_2$ O $_3$ (130 nm)/NiO(200 nm)] with Co/Fe=0.03.

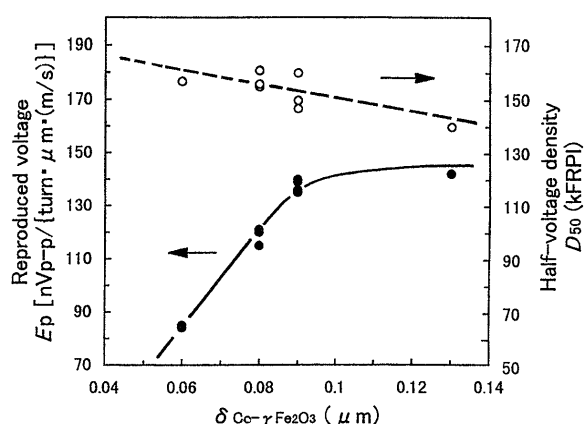


Fig. 6 Co- γ Fe $_2$ O $_3$ layer thickness dependence of the low-density normalized reproduced voltage E_p and the half-voltage density D_{50} of semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ media.

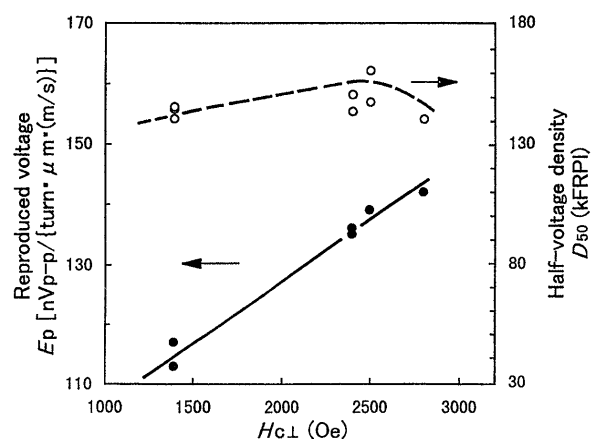


Fig. 7 Perpendicular coercivity $H_{c\perp}$ dependence of E_p and D_{50} of semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ media.

以上の結果より、semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ においては、Co- γ Fe $_2$ O $_3$ 膜厚が 90 nm、 $H_{c\perp}$ が約 2500 Oe の媒体で E_p 、 D_{50} ともに最大値をとることがわかった。この媒体と、同じく膜厚、 $H_{c\perp}$ を最適化した $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ 、および比較として用いた市販媒体の諸元を Table 2 に、これらの記録密度特性の測定結果を Fig. 8 に示す。 semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ Fe $_2$ O $_3$ の最適 $H_{c\perp}$ は他の媒体に比べ 1.5 倍程度大きい。冒頭に述べたように、本媒体は

Table 2 Specifications of Co- γ -Fe₂O₃ media and a commercial hard disk

Media	δ of recording layer (μm)	H _c (Oe)	Br · δ (G · μm)	Substrate
Semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe ₂ O ₃	0.09	2500 ($\perp$)	220	2.5-inch glass
$\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe ₂ O ₃	0.13	1710 ($\perp$)	304	2.5-inch glass
Commercial HD for MR head	—	1775 ($\parallel$)	119	3.5-inch Al

5000 Oe までの $H_{c\perp}$ が容易に得られることから、製法上でのデメリットはない。semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe₂O₃ の E_p , D_{50} は、それぞれ 139 nV_{pp}/[turn · μm · (m/s)], 160 kFRPI であり、 $\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe₂O₃ に匹敵する値を示すとともに、市販の Co 基長手記録媒体より優れた記録密度特性を示した。すなわち、Co- γ -Fe₂O₃ 媒体は垂直磁気異方性が減少したものにおいても、膜厚, $H_{c\perp}$ を最適化することによって、優れた記録特性を示すことが明らかとなった。

以上のことから、Co- γ -Fe₂O₃ 媒体は、磁化曲線からもわかるように垂直および面内の磁化成分を併せもち、記録再生時には両者の特長が発現する高密度記録に適した磁化機構を有していると考えられる。

4. ま と め

Co- γ -Fe₂O₃ 媒体の作製において、CoO-Fe₃O₄ 単層膜法を開発したことによって効率化が図れ、実生産に対応できる可能性が見いだせた。また Co- γ -Fe₂O₃ 媒体は、NiO 下地膜の作製条件を限定しなくても作製できる垂直磁気異方性が比較的小さな媒体においても、結果的に、大きな垂直磁気異方性をもつ媒体と同程度の優れた記録特性を示すことがわかった。また、これら Co- γ -Fe₂O₃ 媒体は、良好なノイズ特性¹⁴⁾ も示すことから、今後の高密度磁気記録媒体として有望視でき、実用化を目指してさらに詳しく検討中である。

謝 辞 本研究の実施に当たり、AFM 観察にご協力いただきました広島県立西部工業技術センターの桧垣和生主任研究員に深く感謝いたします。

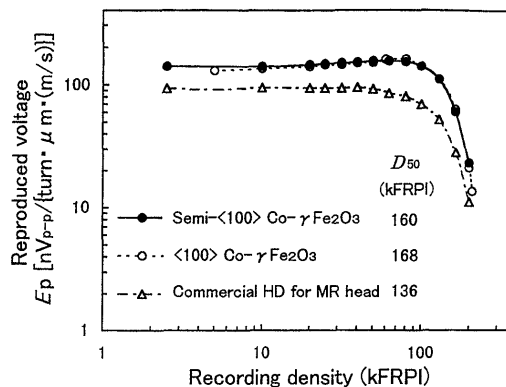


Fig. 8 Bit density response curves for a semi- $\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe₂O₃ medium (—●—), a $\langle 100 \rangle$ Co- γ -Fe₂O₃ medium (---○---), and a currently available longitudinal hard disk (---△---).

文 献

- 1) Y. Ishii, A. Terada, O. Ishii, S. Ohta, S. Hattori, and K. Makino: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 1114 (1980).
- 2) 田上勝通, 西本幸三: 日本応用磁気学会誌, **5**, 141 (1981).
- 3) O. Ishii and I. Hatakeyama: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2269 (1984).
- 4) S. Ohta and A. Terada: *Thin Solid Films*, **143**, 73 (1986).
- 5) 宮本孝典, 北 寿郎, 佐藤勇武: 日本応用磁気学会研究会資料, **46** (6), 49 (1986).
- 6) S. Yoshii, O. Ishii, S. Hattori, T. Nakagawa, and G. Ishida: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2556 (1982).
- 7) 田上勝通, 青山森繁, 西本幸三, 後藤文男: 電子通信学会技術報告, **MR83-8**, 37 (1983).
- 8) S. Tsuboi, T. Korenari, N. Ishiwata, K. Yamada, and K. Tagami: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18** (Suppl. S1), 95 (1994).
- 9) K. Tamari, T. Doi, and N. Horiishi: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3227 (1993).
- 10) 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 73 (1996).
- 11) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 137 (1996).
- 12) 五十嵐万壽和, 細江 譲, 屋久四男, 松田好文, 稲垣 譲, 古澤賢司, 成重真治: 電子情報通信学会技術報告, **MR95-77**, 1 (1996).
- 13) T. Doi and K. Tamari: *J. Appl. Phys.*, **79**, 4887 (1996).
- 14) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 東京, 1996, p. 232 (日本応用磁気学会, 東京, 1996).

1996年10月16日受理, 1997年1月16日採録