

Professional Report**窒化鉄微粒子磁性体(NanoCAP)の開発と
テラバイト容量データストレージテープへの展開**

Development of Magnetic Nitride Nano-Particles(NanoCAP)and Application for Data Storage Tapes Having Terabyte Capacity

岸本 幹雄 Mikio Kishimoto 土井 嗣裕 Tsugihiro Doi

大量のデータを保存できる信頼性の高い記録媒体として、磁気テープは欠かすことのできない存在となっている。磁気テープの大容量化のためには、磁性層の薄層化による線記密度の向上と、再生用に高感度GMR(巨大磁気抵抗効果)ヘッドを使用することによる高トラック密度での出力確保が必須となる。GMRヘッドにより高い信号出力が得られるが、同時にノイズも増大するため、SNR(信号に対するノイズの量を対数で表したものを)を確保するためには媒体ノイズを極限まで低減することが最重要課題となる。媒体ノイズの低減には、磁性体の微粒子化が最も効果的であることから、窒化鉄微粒子磁性体「NanoCAP」を開発した。

NanoCAPは、従来の針状磁性粒子とは異なり、形状は球状で保磁力を結晶磁気異方性に基づく。NanoCAPとNanoCAPを用いたテラバイト容量のデータストレージテープ開発の現状と将来展望について概説する。

岸本 幹雄

1972年日立マクセル株式会社入社
技術統括本部 開発本部 所属
現在、ナノ材料の研究開発に従事
日本磁気学会会員、日本化学会会員
工学博士



土井 嗣裕

1984年日立マクセル株式会社入社
アドバンスドテープ事業部
新製品開発プロジェクト(KPJ)所属
現在、次世代ストレージテープの開発
に従事

**1 はじめに**

磁気テープは、音声・映像・デジタルデータなどの種々の情報を記録するための媒体として広範囲で使用されている。最近では、ネットワークを通してやり取りされる大量のデータを保存できる信頼性の高い記録媒体として、欠かすことのできない存在となっている^{1),2)}。LTO(Linear Tape-Open)規格のデータストレージテープにおいて、現在最大記録容量が800 Gバイトのカートリッジが製品化されているが、取り扱われるデータ量は年々増加しており、さらなる大容量化が求められている(図1参照)。

磁気テープを大容量化するためには、線記録密度とトラック密度の向上により面記録密度を向上させる必要がある。線記録密度を向上させるには磁性層の薄層化が必須となる。また高トラック密度での出力は、再生ヘッド

に高感度なGMR(Giant Magneto Resistive)ヘッドを使用することにより確保できるが、同時にノイズも増加するため、高い面記録密度でSNR(Signal to Noise Ratio)を確保するためには、ノイズの低減が不可欠となる。磁気テープのノイズは種々の要因により発生するが、最も大きな影響を与えるのは使用する磁性粒子の体積である。磁性



図1 LTO規格のデータストレージテープ
800 Gバイトの大容量を実現した「マクセルUltrium 4データカートリッジ」の外観を示す。

粒子が微粒子になるほど1ビット中に含まれる粒子の個数が多くなり、ノイズが低くなる³⁾。

日立マクセル株式会社は、「磁性体を微粒子化したときの究極の理想形状は球状である。」との基本方針の下で材料探索を行い、結晶磁気異方性により球状でも高い保磁力を発現できる材料として、 Fe_{16}N_2 構造を有する窒化鉄微粒子磁性体(NanoCAP)を開発した⁵⁾。現在、平均粒子サイズが約16 nmのNanoCAPを用いたTバイト容量のデータストレージテープの製品化を進めている。

ここでは、NanoCAPおよびNanoCAPテープの現状と、NanoCAPを用いた超大容量データストレージテープの将来展望について述べる。

2 磁気テープ用微粒子磁性体の現状

磁気テープのノイズを低減して高い面記録密度でSNRを確保するには、磁性体の微粒子化が必須であり、これまで絶え間ない微粒子化の努力がなされてきた。現在、粒子の長さが45 nm程度の針状メタル(鉄-コバルト合金)磁性体が実用化されており、35 nmサイズの針状メタル磁性体もすでに実用化レベルにある。しかし保磁力を形状磁気異方性に依存する針状メタル磁性体は、微粒子化に伴う軸比(粒子の長さ/粒子の幅)の低下により、微粒子になると保磁力が著しく低下する(図2参照)。線記録密度が高くなるに伴い生じる各種の減磁を防止するためには、高保磁力が必要であり、この針状メタル磁性体の保磁力低下は深刻な問題となる。

一方、NanoCAPは、保磁力を結晶磁気異方性に依存するため、20 nm以下に微粒子化しても高い保磁力を維持できる(図2、図3参照)。現在平均粒子サイズが約16 nmのNanoCAPが実用化レベルにあるが、将来は11~12 nm程度まで微粒子化が必要と考え、さらなる微粒子化を進めている。

また保磁力の問題から、針状メタル磁性体の微粒子化

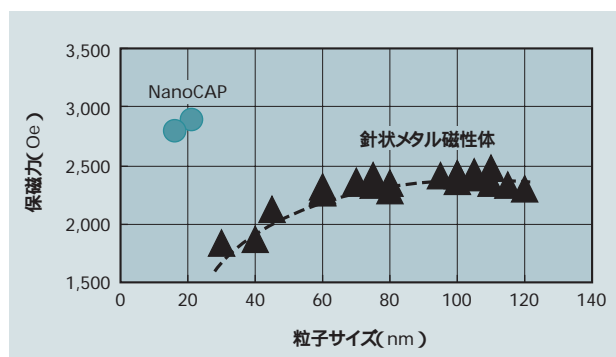


図2 NanoCAPと針状メタル磁性体の保磁力と粒子サイズの関係
針状メタル磁性体は、粒子サイズが小さくなると保磁力は著しく小さくなるが、NanoCAPは微粒子化しても大きい保磁力を維持できる。

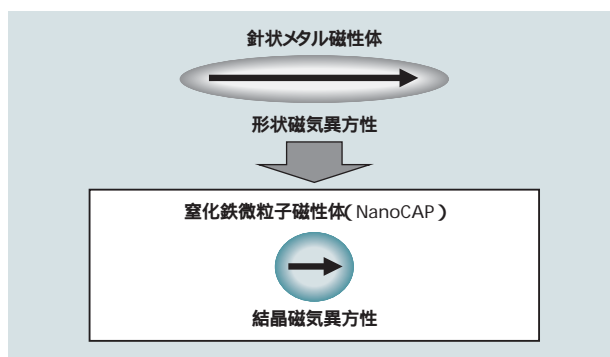


図3 針状メタル磁性体とNanoCAPの磁気異方性
針状メタル磁性体の磁気異方性は形状磁気異方性によるのに対して、NanoCAPの磁気異方性は結晶磁気異方性に基づく。

の限界が見え始めたため、高保磁力が得やすい粒子サイズが20~30 nmのBa-フェライト磁性体が有力候補として登場した¹⁾。Ba-フェライト磁性体は、高保磁力を得やすいが、酸化物であるため飽和磁化が低い欠点がある。

3 NanoCAPの開発

3.1 開発のコンセプト

Tバイト容量の磁気テープに使用するための微粒子磁性体に必要な特性は、以下であると考えた。

- (1) 同じ体積で比較して最も比表面積が小さい球状
- (2) 形状異方性に依存せず結晶異方性で保磁力を発現
- (3) 資源的に豊富に存在し、かつ安価な鉄ベースの材料
- (4) 飽和磁化が大きい金属あるいは化合物
- (5) 化学的に安定

これまで各種の材料の微粒子を合成し、形状や磁気特性を調べた結果、 Fe_{16}N_2 構造を有する窒化鉄微粒子が上述した特性をすべて満たすことがわかった。 Fe_{16}N_2 は体心正方構造をとり、Feには結晶学的に異なる3種類のサイトがある(図4参照)。巨大磁気モーメントで有名な材料で、その飽和磁化の値については220~315 emu/gとばらばらしている⁴⁾。この原因は、 Fe_{16}N_2 が準安定相であるため同定が難しいことと、試料表面の酸化の影響が大きい

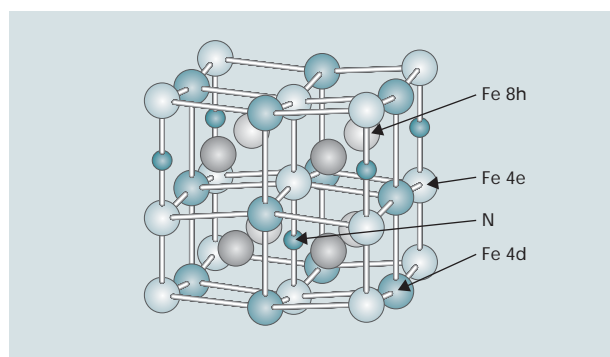


図4 Fe_{16}N_2 の結晶構造
 Fe_{16}N_2 のFeには、結晶学的に異なる3種類のサイトがあり、巨大磁気モーメントで有名な材料である。

めと考えられている。一方 Fe_{16}N_2 の異方性定数に関しては $6 \sim 7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度と報告されているが、詳細については不明な点が多い。

異方性定数については不明な点が多い材料であるが、従来の針状メタル磁性体が形状磁気異方性により、材料の飽和磁化に比例した保磁力が得られるのに対して、NanoCAPは結晶磁気異方性により、球形状でも高い保磁力が得られることがわかった⁵⁾。

3.2 NanoCAPの合成

まず原料となる酸化鉄微粒子を合成する。NanoCAPの形状や粒子サイズ分布は、この原料酸化鉄粒子の形状、分布でほぼ決まるため、原料酸化鉄粒子の合成は極めて重要である。この酸化鉄粒子に、加熱工程での粒子間焼結の防止やNanoCAPとした後の化学的安定性付与を目的に、アルミナやシリカ、希土類元素により表面被覆処理を行う。

次にこの表面被覆処理をした酸化鉄粒子を水素ガス中加熱還元して金属鉄とし、引き続きアンモニアガス中窒化処理を行い Fe_{16}N_2 とする。窒化鉄は、 Fe_3N や Fe_4N など磁気異方性の小さい多くの相が存在する。目的とする磁気異方性を有する Fe_{16}N_2 単相粒子を得るためには、精密な温度制御が必要となる。最後に酸化雰囲気中で安定化処理を行い、粒子表面に緻(ち)密な酸化物層を形成する(図5参照)。このようにして作製したNanoCAPは、針状メタル磁性体と同様にハンドリング性に優れた化学的に安定な微粒子磁性体となる。

3.3 NanoCAPの粒子形状および構造

平均粒子サイズが約16 nmのNanoCAPの透過電子顕微鏡写真を示す(図6参照)。粒子は、ほぼ球状である。比較のため、同図中に現在実用化されている磁性体で最も微粒子である粒子長さが約45 nmの針状メタル磁性体の写真も示す。NanoCAPを高分解能透過電子顕微鏡により

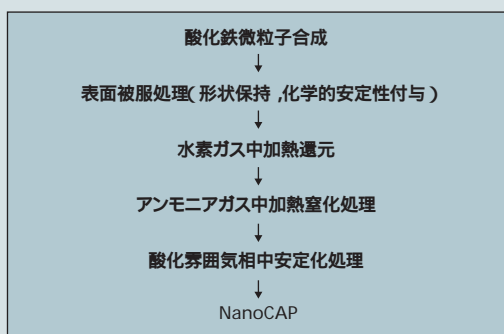


図5 NanoCAPの合成プロセス

ハンドリング性に優れ、化学的に安定した窒化鉄微粒子磁性体を作製するための過程を示す。

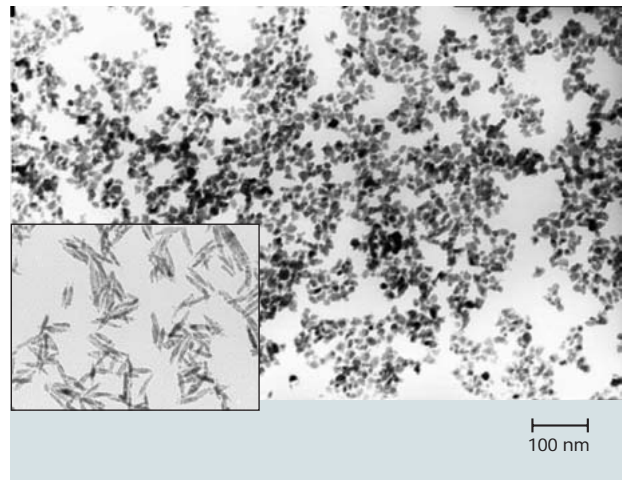


図6 NanoCAPと針状メタル磁性体の透過電子顕微鏡写真

NanoCAPは球状であるのに対して、針状メタル磁性体は長さ約45 nmと幅の比が約5の針状形である。

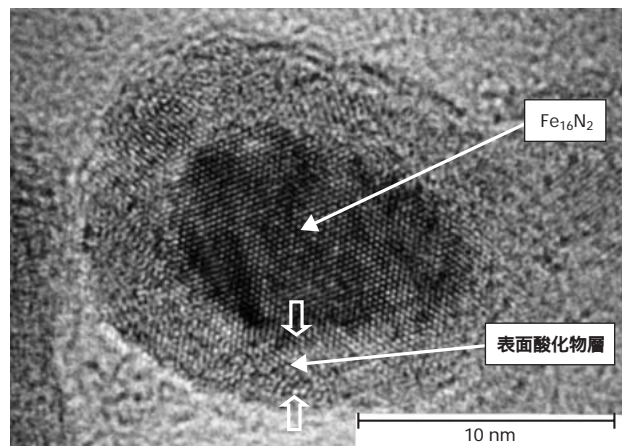


図7 NanoCAPの高分解能透過電子顕微鏡写真

NanoCAPは Fe_{16}N_2 の表面に酸化物層が形成されたコアシェル構造を有する。

観察すると、粒子はコアシェル構造を有していることがわかる(図7参照)。表面には、アルミニウムとイットリウムの複合酸化物からなる厚さが約2 nmの非晶質状の酸化物層が形成されており、内部には Fe_{16}N_2 に基づく明瞭(りょう)な格子縞(しま)が観察される。この表面酸化物層は、加熱工程における粒子の形状保持と、磁気テープに使用したときの化学的安定性向上に寄与する⁵⁾。

NanoCAPは、X線回折による分析から $\gamma\text{-Fe}$ や Fe_3N 、 Fe_4N は生成しておらず、ほぼ Fe_{16}N_2 単相から構成されていることがわかった(図8参照)。

3.4 NanoCAPの磁気特性

以降、平均粒子サイズが約16 nmのNanoCAP、およびこのNanoCAPを用いたテープについて説明する。

磁気テープは使用環境温度によって記録再生特性が変化しないことが要求される。そのためには磁性体の磁気特性は、できるだけ温度依存性を示さないことが重要である。NanoCAPの保磁力の温度依存性を調べた(図9参

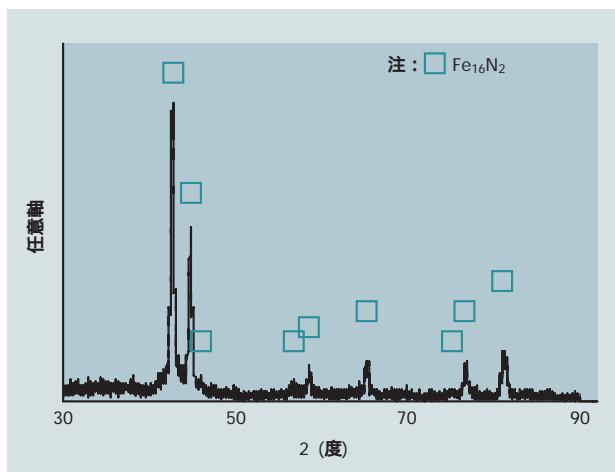


図8 NanoCAPのX線回折図

NanoCAPはほぼ Fe_{16}N_2 単相から構成されている。

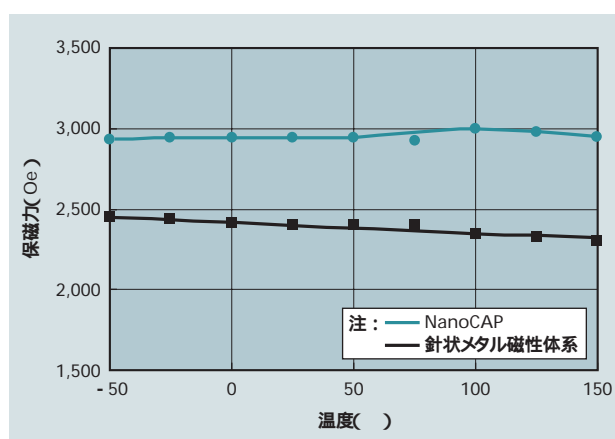


図9 NanoCAPと針状メタル磁性体の保磁力の温度依存性

NanoCAPの保磁力は、針状メタル磁性体と同様、実用温度範囲でほとんど変化しない。

照)。磁気テープの実用温度範囲である $-50 \sim 100$ において、NanoCAPの保磁力はほとんど温度依存性を示さず、変化率は $1 \sim 2\%$ であり、針状メタル磁性体と同程度であることがわかった。NanoCAPの磁気異方性は結晶磁気異方性に依存しており、保磁力は通常、結晶磁気異方性/飽和磁化に比例するが、NanoCAPは飽和磁化も温度依存性を示さないため、この低い保磁力の温度依存性は、NanoCAPの結晶磁気異方性がほとんど温度依存性を示さないことを表している。また磁界配向した磁気テープの磁気トルク曲線から、NanoCAPの結晶磁気異方性が一軸性であることがわかった。異方性定数は、テープ中の磁性体の配向度、含有率、さらには磁性体中の正味の Fe_{16}N_2 の割合に依存するため正確に求めることは困難であるが、異方性定数 K_1 は $3 \sim 4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度と見積もっている。

4 NanoCAPテープ

4.1 テープの構造

NanoCAPを用いた極薄重層塗布テープの断面を透過電

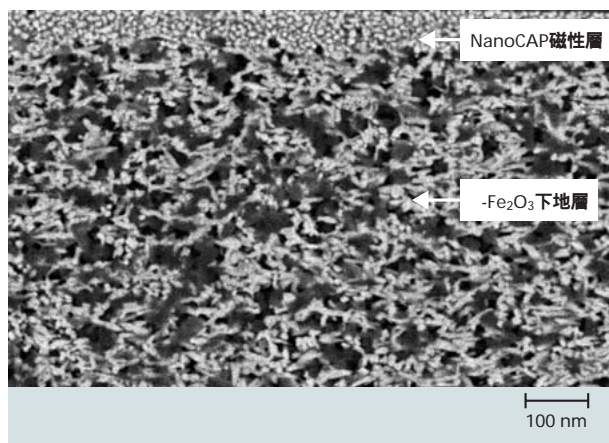


図10 NanoCAPテープ断面の透過電子顕微鏡写真

上層の磁性層厚さは約 80 nm で、磁性層中には、NanoCAPが $5 \sim 6$ 個積層されている。

子顕微鏡により観察した(図10参照)。信号を記録する上層の磁性層にはNanoCAPを、下地層には非磁性体である針状の $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を使用し、各層の厚さをそれぞれ約 80 nm および約 $1.5 \mu\text{m}$ とした。下層は、耐久性を付与するための潤滑剤保持層および帯電防止のための導電性層として機能する。磁性層には球状のNanoCAPが $5 \sim 6$ 個積層されていることがわかる。

4.2 テープの磁気特性

NanoCAPおよび 45 nm サイズの針状メタル磁性体を用いて重層塗布した磁気テープの磁化曲線を調べた(図11参照)。保磁力はNanoCAPテープが $3,200 \text{ Oe}$ (Oersted)であり、針状メタルテープの $2,500 \text{ Oe}$ に比べて大きく、高密度記録に有利である。また角型(残留磁束密度/飽和磁束密度)は針状メタルテープの 0.88 に対して 0.80 であり、現状針状メタル磁性体に比べて配向性は低い。現在、分散方法と配向方法を球状粒子に適合させることにより、配向性を改善している。

4.3 テープの電磁変換特性

NanoCAPテープの電磁変換特性を調べた⁶⁾。NanoCAPテープと、比較のために、 45 nm サイズの針状メタル磁性体を用いたLTO規格のデータストレージテープとして、現在カートリッジ当たり 800 G バイトの記録容量を有する磁気テープについて、回転ドラムを用いてノイズスペクトラムを測定した(図12参照)。記録ヘッドのトラック幅は $12 \mu\text{m}$ 、ギャップ長は 170 nm で、再生ヘッドとしてトラック幅が $7.5 \mu\text{m}$ 、SH-SH(Stripe Height)間隔が 170 nm のMR(Magneto-Resistance)ヘッドを使用し、線速度 3.4 m/sec で測定した。

NanoCAPテープは、針状メタルテープに比べて、出力は若干低いがノイズレベルは全周波数域にわたって明ら

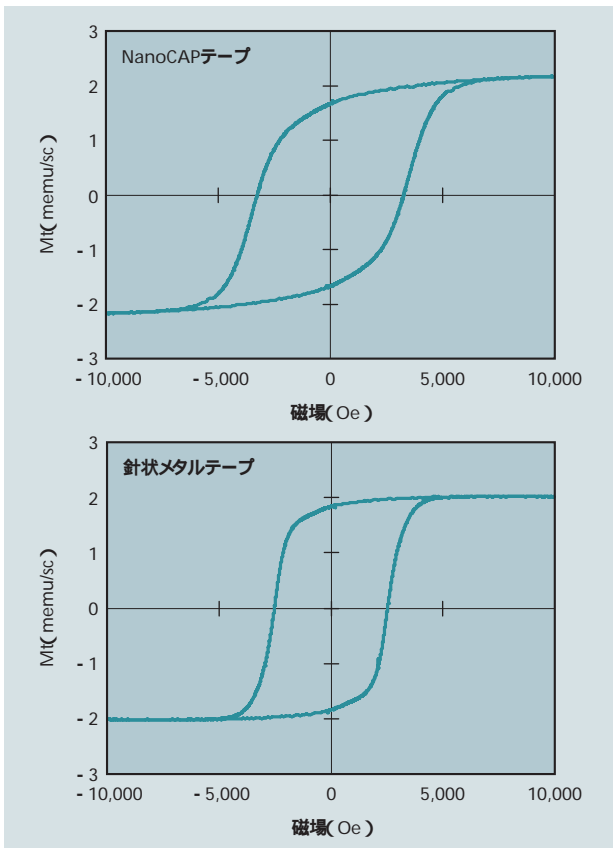


図11 NanoCAPと針状メタル磁性体を用いた磁気テープの磁化曲線
NanoCAPを用いたテープは、針状メタル磁性体を用いたテープに比べて配向性は低いですが、高い保磁力を示す。

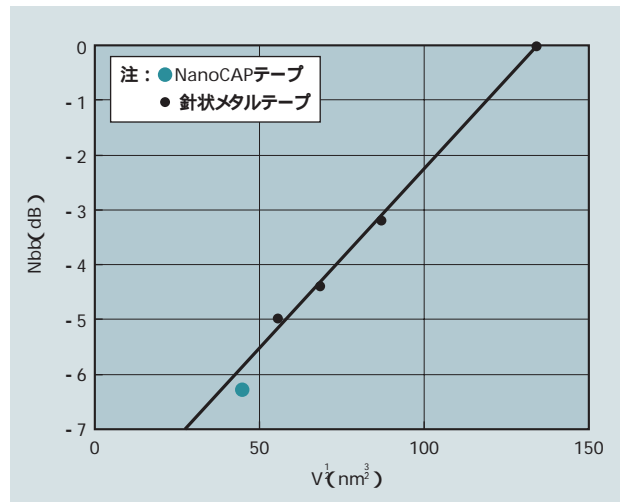
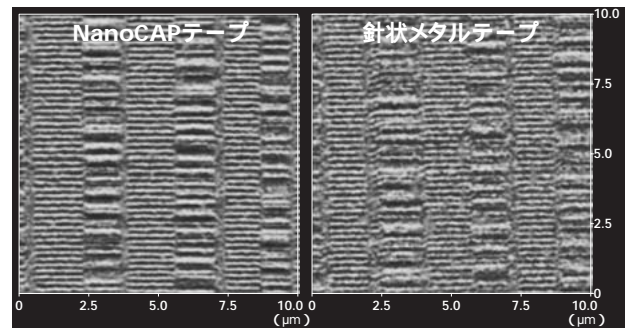


図13 磁性体の粒子サイズとテープのブロードバンドノイズの関係
ブロードバンドノイズは、粒子の体積を v とすると、 $v^{1/2}$ に比例する。
NanoCAPは粒子体積が小さいため、ブロードバンドノイズも小さくなる。



注：略語説明 AMR (An-Isotropic Magneto Resistive), GMR (Giant Magneto Resistive)
図14 NanoCAPテープと45 nm針状メタルテープの
信号パターンの磁気力顕微鏡像
NanoCAPテープは、データビット間の境界が鮮明で、高分解能であることを示している。位置ずれが少ない。

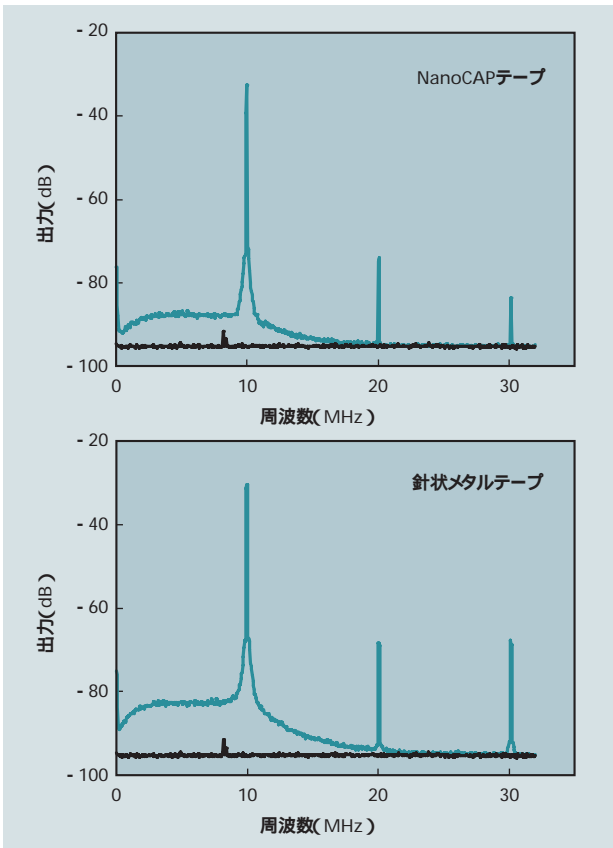


図12 NanoCAPテープと45 nmサイズメタルテープのノイズスペクトラム
NanoCAPテープは、針状メタルテープに比べてピーク近傍 遠方ともにベースラインが低く、広い周波数範囲においてノイズレベルが低いことを示している。黒線はシステムノイズレベルを示す。

かに低くなっていることがわかった。粒子の体積を v とすると、一般に粒子性ノイズは $v^{1/2}$ に比例することが知られている。

NanoCAPテープと針状メタルテープのブロードバンドノイズと $v^{1/2}$ の関係を調べると、ブロードバンドノイズは $v^{1/2}$ が低下すると直線的に減少することがわかった (図13参照)。NanoCAPテープの低いノイズレベルは、NanoCAPの小さい粒子体積に基づいている。

図12は、再生用にMRヘッドを使用した結果であるが、高感度なGMRヘッドを使用すると、このノイズ低減の効果はさらに強調され、SNRとして45 nmサイズの針状メタル磁性体を用いたテープを凌駕(りょうが)する値を得ている。

信号を記録したこれらのテープの記録パターンを磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscope) を使って調べた (図14参照)。針状メタルテープに比べて、NanoCAPテープはデータビット間の境界が鮮明であり高分解能であることを示している。これは粒子サイズが小さいことと、粒子がパインダ中に均一に分散しているためである。

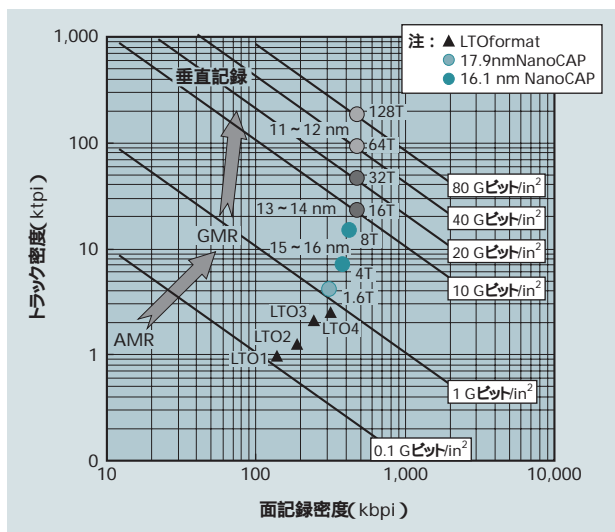


図15 磁気テープの面記録密度とカートリッジ1巻当たりの記録容量
現在は記録容量が3.2 Tバイトのデータストレージテープの製品化をめざしているが、カートリッジ1巻当たり100 Tバイト超のデータストレージテープの実現を将来的な視野に入れている。

5 おわりに

ここでは、NanoCAPとNanoCAPを用いたTバイト容量のデータストレージテープ開発の現状について述べた。

NanoCAPは、日立マクセル独自開発の窒化鉄微粒子磁性体であり、球状であるにもかかわらず、結晶磁気異方性により高密度記録に適した高い保磁力を示す。従来の針状メタル磁性体に比べて、大幅な微粒子化が可能となり、ノイズレベルの大幅な低減により、針状メタルテープを大幅に超えるSNRを実現した。

現在、平均粒子サイズが約16 nmのNanoCAPを用いた記録容量が3.2 Tバイトのデータストレージテープの製品化をめざして開発を進めている。このテープの面記録密度は、約2.7 Gビット/in²となる。さらにその後、粒子サイズを13~14 nmまで微粒子化することにより、20 Gビット/in²の面記録密度を達成できる見込みである。また将来は、粒子サイズを11~12 nmまで微粒子化すると同時に、高密度化の手段としてすでにハードディスクにおいて実用化されている垂直記録技術を適用することにより、カートリッジ1巻当たり100 Tバイト超のデータストレージテープの実現をめざす(図15参照)。

以上に述べたように、磁気テープは地道ではあるが確実に進化を遂げており、時代のニーズに応じて大量のデータを保存できる信頼性の高い記録媒体として、ますます重要な存在になりつつある。このような進化は、NanoCAPにより磁性体の飛躍的な微粒子化が可能になったことだけでなく、微粒子磁性体の均一分散技術や極薄塗布技術など、ここでは紹介できなかった磁気テープを構成する基幹技術の着実な進歩に基づくものである。

参考文献

- 1) 村尾, 外: 最新の塗布媒体の性能, 信学技報, MR2005-13, pp39-43 (2005)
- 2) 見えなくなる光ディスク長期保存が主要用途に, NIKKEI ELECTRONICS pp51-58(2005)
- 3) J.C.Mallinson: On extremely high density recording, IEEE Trans. Magn., Mag-10, pp.368-374(1974)
- 4) Y. Sugita et al.: Magnetic and Mossbauer Studies of single-crystal Fe₁₆N₂ and Fe-N magnetic films epitaxially grown by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys., vol.76 pp.6637-6641(1994)
- 5) Y. Sasaki, et al.: Development of NanoCAP Technology for High-Density Recording, IEEE Trans. Magn. MAG-41, pp.3241-3243 (2005)
- 6) T. Inoue et al.: Playback Performance of Ultrahigh-Capacity Tape Media with Nanosized Composite Advanced Particles (NanoCAP), IEEE Trans. Magn., MAG-42, pp.465-467(2006)