The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	垂直磁気記録媒体に関する研究
Author(s)	堤, 和彦
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/555
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

垂直磁気記録媒体に関する研究

昭和61年12月

堤　　和　　彦

目　　次

第１章　緒　論 …… 1
　第１節　緒　言 …… 1
　第２節　垂直磁気記録媒体 …… 2
　第３節　本研究の目的 …… 5

第２章　Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜の作成と熱処理効果 …… １０
　第１節　緒　言 …… １０
　第２節　Ｃｏ－Ｃｒ膜の作成と特性評価 …… １０
　　§２－２－１　Ｃｏ－Ｃｒ膜の作成 …… １０
　　§２－２－２　垂直磁気異方性の評価 …… １３
　第３節　Ｃｏ－Ｃｒ合金の拡散と酸化 …… １４
　第４節　Ｃｏ－Ｃｒ膜の熱処理効果 …… １８
　　§２－４－１　熱処理方法 …… １８
　　§２－４－２　飽和磁化、保磁力と熱処理温度 …… １８
　　§２－４－３　５００℃の熱処理効果 …… １９
　　§２－４－４　熱処理中の真空度の影響 …… ２１
　第５節　結　言 …… ２１

第３章　Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜の磁気光学特性 …… ４６
　第１節　緒　言 …… ４６
　第２節　磁気光学効果 …… ４６
　第３節　Ｃｏ－Ｃｒ膜の磁気光学特性 …… ４８
　　§３－３－１　カー回転角と飽和磁化 …… ４８
　　§３－３－２　カーヒステリシスループによる磁気特性 …… ４９
　　§３－３－３　二層膜の特性 …… ５０
　　§３－３－４　カー効果による磁区観察 …… ５１
　第４節　結　言 …… ５２

第４章　Ｃｏ－Ｃｒ膜を用いた垂直リジッドディスク……７４
第１節　緒　言……７４
第２節　垂直磁気記録方式……７４
第３節　垂直二層膜リジッドディスクの作成と特性……７６
§４－３－１　軟磁性裏打ち層の検討……７６
§４－３－２　Ｃｏ－Ｃｒ層の特性と非磁性中間層の検討……７７
§４－３－３　記録密度特性……７９
§４－３－４　まとめ……８０
第４節　Ｃｏ－Ｃｒ膜の構造と記録分解能の物理的限界……８１
第５節　結　言……８２

第５章　Ｆｅ－Ｎｄ－Ｔｉ垂直磁気異方性膜……１０７
第１節　緒　言……１０７
第２節　Ｆｅ－Ｎｄ－Ｔｉ垂直磁気異方性膜……１０７
§５－２－１　Ｃｏ－Ｎｄ膜とＦｅ－Ｎｄ膜……１０８
§５－２－２　Ｆｅ－Ｎｄ－Ｔｉ膜……１０８
第３節　結　言……１０９

第６章　結　論……１１９

謝　辞……１２１

本研究に関する発表

第２章

（１）　藤井，堤，沼田，桜井
”２元スパッタ法によるＣｏ－Ｃｒ垂直磁化膜の作製とその熱処理効果”
第６回日本応用磁気学会学術講演概要集　15pB-9 (1982)

（２）　藤井，堤，沼田，桜井
”ＣｏＣｒ垂直磁化膜の熱処理による特性変化”
第３０回応用物理学関係連合講演会講演予稿集　4a-L-10　(1983)

（３）　藤井，堤，沼田，桜井
”ＣｏＣｒ膜の磁気特性に及ぼす熱処理効果”
第７回日本応用磁気学会学術講演概要集　7pA-1 (1983)

（４）　Y.Fujii, K.Tsutsumi, T.Numata and Y.Sakurai
”Heat-treatment effect of microstructure and magnetic properties of sputtered CoCr films ”
J.Appl.Phys. 55(6),15,2266,(1984)

第３章

（１）　堤，藤井，沼田，桜井
”Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁化膜の磁気光学カー効果”
第６回日本応用磁気学会学術講演概要集　17pA-6 (1982)

（２）　K.Tsutsumi, Y.Fujii, M.Komori, T.Numata and Y.Sakurai
” MAGNETO-OPTIC PROPERTIES IN R.F.SPUTTERED Co-Cr FILMS ”
IEEE Trans. on Magn., MAG-19 No.5, 1760 (1983)

第４章

（１）　福市，堤，梅崎，菅原
” NiP メッキ処理基板上に作製したCoCr/FeNi 垂直二層膜媒体”
第３２回応用物理学関係連合講演会講演予稿集　29p-G-7　(1985)

（２）　堤，福市，藪下，梅崎，菅原
”垂直二層膜リジッドディスクの構造と特性”
日本応用磁気学会誌　VOL.10, No.2 ,69 (1986)

第５章

（１）　K.Tsutsumi and H.Sugahara
” Fe-Nd-Ti Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy ”
Jpn. J. Appl. Phys.,23 (3) L 169 (1984)

第１章　緒　論

第１節　緒言

磁気記録媒体を介して、情報の記録再生を行う磁気記録技術は、情報化社会において、現代の市民生活に欠かせない重要な役割を担うものとなってきている。その利用分野は、音声、映像、ディジタル機器と広範囲にわたるものであり、確固たる産業分野を形成していることは衆知のところである。

この磁気記録技術の応用はますます、その範囲を広げるばかりでなく、各装置に要求される情報蓄積量はここ数年急増の一途をたどっている。装置あたりの記録量が増加することは情報蓄積コストの低減、情報処理時間の短縮、記録媒体消費量の節約などに直結しており、利用者に多大の利益と便宜をもたらすことになる。このため磁気記録においては、記録の高密度化すなわち記録媒体単位面積あたりの記録量の増大が一貫した最重要テーマになっている。

磁気記録は、1898年デンマークのV.Poulsen によって発明されたのであるが発明当初の記録方式は垂直記録であった。当時は記録密度が低く長記録波長であったため、記録された磁石の形が扁平で減磁界が大きく記録には不利な状態であった。そこで長手方向に記録することで磁石の形状を良くする方向の改善がなされた。次にリング型ヘッドが発明されたことにより現行の磁気記録方式の基礎が確立された。

さらに高密度化が進むと長手方向記録では再び磁石の形状が悪くなるようになる。よって減磁界の影響を軽減するという観点から長手方向記録においては記録媒体の磁性層の高保磁力化と薄膜化が高密度化のひとつの基本方針となって今日に至っている。

しかしながら磁性層の高保磁力化、薄膜化にともない新たな問題が生じてきている。すなわち（１）薄膜化が一段と進み摩耗、S/N の点で不利になってきた。[1),2)]

（２）磁化転移は膜面内でZig-Zag な鋸歯状となり、記録密度の向上に一定の限界がある。[3),4)]（３）高保磁力化が進み、記録感度の低下をもたらしあるいは、記録ヘッドの対応を困難にしている[1),2)] などがその主なものである。これらは、いずれも媒体内で磁化を突き合わせることにより発生する減磁界が原因である。この減磁作用は記録の密度を高めるほど強くなり、記録分解能の低下をひきおこしており、長手方向記録方式をとる限り、高密度化の傾向は限界にきていると考えられる。

このような減磁作用の問題を根本的に解決しようとするものが、「垂直磁化モードを用いた高密度記録」すなわち垂直磁気記録方式[5)]である。垂直磁気記録方式では媒体面に垂直な反平行磁化転移を形成させるため減磁界が発生せず、磁化転移を極めて狭いものにできるため、原理的には記録の限界がなく、最近では長手方向記録をはるかに凌駕する高記録密度の実現が可能になってきている。[6),7)]

東北大学岩崎教授等は、Ｃｏ基合金のキュリー温度を下げるための実験中1975年Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜を見い出した。[26] これを垂直磁気記録方式に用いると、媒体として優れた高分解能を発揮することが確認されている。[8)～11)]Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜の作成方法としてスパッタ法[12)～16)]や蒸着法[17),18)]で各所において検討されている。

本論文は、このＣｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜について熱処理効果を検討し、磁気光学効果を用いて評価を加え、リジッドディスクへの応用を試みた。さらに新しい他の垂直磁気異方性膜としてＦｅ－Ｎｄ－Ｔｉ膜の提案を行った。

第２節　垂直磁気記録媒体

一般的に磁気記録媒体に要求される特性を列挙すると、電磁変換特性以外に実用上の要求点も多い。

1)飽和磁束密度が大きい。（高出力化）

2)高い保磁力を有すること。（高密度、高出力）

3)厚めの磁性層。（耐久性、製造の容易さ）

4)必要な硬さ、柔軟性があること。（安定出力、耐久性）

5)耐食性、耐候性の良いこと。

6)表面性が平担でヘッド走行が良いこと。（耐久性）

7)生産性があること。

8)安価な材料、製造方法であること。

9)温度特性が良いこと。

これらの条件を満足するようなもので、さらに垂直磁気記録用の媒体には垂直磁気異方性の大きなものという条件が付加される。すなわち垂直磁気異方性エネルギーＫが、静磁エネルギー$2\pi Ms^2$よりも大きいという条件を、満たさなければならない。[19)] すなわち

$$K > 2\pi Ms^2 \qquad Hk > 4\pi Ms \qquad [1.1]$$

このような垂直磁気異方性膜では膜面に垂直方向に磁界を印加し、取り去った後の残留磁化状態で膜全体が一様な垂直磁化を示す。

従来から垂直磁気異方性膜として知られているものとして、以下のものがある。（１）1958年L.Mayerによって作成され、熱記録されたMnBi膜[20)]を代表とする金属間化合物。（２）1967年Bobeckによりオルソフェライトの薄片結晶を用いた磁気バブルの発見と応用[21)]が伝えられてから、バブルメモリ素子として活発な研究開発が進められているGdIG[22)] を代表とするガーネット膜。（３）1973年P.C.Chaudariらによりｇｄ-Ｃｏアモルファス膜が垂直磁気異方性膜となることが明らかにされて[23)]以来、

光磁気記録媒体用として開発が進められているTb-Fe,Gd-Feなどを代表とする希土類一遷移金属アモルファス膜[24]。（4）また、マイクロ波フェライトなどに用いられるプレーナフェライトや永久磁石のバリウムフェライトを含む六方晶フェライトなどがある。ガーネット膜は記録媒体に用いる程の量産性はなくＬＰＥ成長など高温での作成が主でコスト的にも高いと予想される。又Ms、Hcとも低く磁気記録に適さない。MnBiも磁化反転が磁壁移動型であることや室温で容易に酸化するなどの点で使用されにくい。希土類一遷移金属アモルファス膜についてはＭｓの大きな領域で垂直磁気記録媒体として試みられた例[25] もあるが希土類を含むことにより、耐食性に問題があり磁化反転が磁壁移動型のため磁気記録媒体としては使用されにくい。

1975年岩崎らによりＣｏ-Ｃｒ膜が大きな垂直磁気異方性を示すことが明らかにされた。[26] Ｃｏ金属は六方晶形でありｃ軸方向の一軸異方性エネルギーが大きい。しかしMsが大きく磁化は膜面に垂直に立たない。そこでCoのMsを減少するためにCrを添加していくとMsは減少するがHkはほとんどかわらない。この結果Ｃｏ-Ｃｒ膜は磁化容易軸が膜面に垂直に向く。さらにＣｏ-Ｃｒ合金はステンレス性質をもち錆びにくく、耐熱耐アルカリ性が高く、膜の硬度も高く、耐久性も良好である。

その後、各種の垂直磁気異方性媒体が提案されており、表１－１に示す。川合[27]は、Ａｌ板を陽極として電解反応を起こさせ、その表面に多孔構造のAl_2O_3被膜を生成させ、この孔に鉄合金を析出させるように金属塩溶液中で陰極反応をおこなうことにより垂直磁気異方性膜を作成した。Ｃｏ系金属膜としてはＣｏ-Ｃｒ-Ｒｈ[28] Ｃｏ-Ｒｕ[29]，Ｃｏ-Ｒｅ[32]，Ｃｏ-Ｖ[33]，Ｃｏ-Ｍｎ[38]，Ｃｏ-ＣｏＯ，[41]，Ｃｏ-Ｆｅ-Ｃｒ[43]などがＣｏ-Ｃｒ膜と同様スパッタ法で作成されている。又、逢坂らは、長手記録方式リジッドディスクの一つに実用化されている無電解めっき法を用いてＣｏ-Ｍｎ-Ｐ[31]やＣｏ-Ｎｉ-Ｒｅ-Ｐ[40]を作成した。無電解めっき媒体の作成技術は従来の長手記録方式で実用化のために蓄積した技術がそのまま利用できる利点を持ち、実用化の観点から大変有利なシステムであるとされている。中村らは、Ｃｏ-Ｃｒ膜についてスパッタ法では成長速度が小さいため量産性の点で問題があり、他方蒸着法では成長速度が大きいものの、長時間にわたる安定したＣｒ組成の制御が容易でないという観点から、蒸着法で安定した垂直磁気異方性膜を得るためにＣｏ-Ｏ，Ｃｏ-Ｎｉ-Ｏ蒸着膜[35] を提案している。

六方晶の結晶構造を有し、そのｃ軸方向に大きな異方性磁界をもち化学的に安定な酸化物であるＢａフェライトについて直江ら[30] はスパッタ法で垂直磁気異方性膜を試作している。ただし基板温度が高いため、使用できる基板材料が限られてくる。このＢａフェライトを従来の塗布方式で垂直磁気異方性媒体を検討したものが、藤原ら[34] により報告されている。塗布方式は生産速度が高く１００ｍ／分以上での連続作成が可能であり、従来の面内記録媒体のほとんどがこの方式により生産されている。このＢａフェライト塗布媒体は、従来と同じヘッド媒体インターフェース技術が使用

できるので、実用化に有利であると考えられ、フロッピーディスク装置の試作も報告されている。[44] 従来の酸化鉄塗布媒体と金属薄膜の高記録密度媒体の間をうめる4～50kBPIの特性媒体として期待される。大谷らは従来検討してきた面内磁化γ-Fe_2O_3スパッタ薄膜にOsを添加して、垂直磁気異方性が付与できることを示している。[42] 又、Z.Y.Lee らは面内磁気異方性を示すSm-Co膜をスパッタ条件を検討することにより垂直磁気異方性膜を作成することに成功している。[36]

しかしながら、垂直磁気記録媒体として記録再生特性等の検討が未着手のものもありそれらを除けば垂直磁気記録媒体としてはこれまでのところCo-Cr垂直磁気異方性膜が最も優れているとみなされ媒体研究の中心となっている。

Co-Cr膜の作成法について表1－2に示す。岩崎ら[26] は当初RFスパッタにより検討し、スパッタ法の基本因子が分析されている。杉田ら[17] は膜の成長速度が格段に速い、電子ビーム蒸着法を採用し、連続蒸着媒体を検討している。この方法によれば数1000Å／秒以上の膜成長速度が達成されている。しかしながらCr組成の制御の難しさ、高保磁力（Hc）の膜をポリエチレンテレフタレート等の耐熱性の悪いフィルム上に作成することが困難であることなど今後の検討を要する問題が残されている。

著者らは、2元RFマグネトロンスパッタ法[45] を検討した。マグネトロン方式は磁界中のプラズマ集束を利用して膜の高速作成を可能にしたもので、成膜速度の改善を試みた。又、CoとCrはそれぞれ別のターゲットを用い投入電力を独立に制御することにより、組成の変化を容易に行うことができる2元スパッタ法を採用した。マグネトロン方式の欠点としてはあまり厚いターゲットが使用できないということがある。その欠点を改善するため岩崎ら[46] はGapTypeターゲット[51] を用いてマグネトロン方式の検討を行った。彼らは20mm厚のCo-Cr合金ターゲットを使用している。坂井ら[47]は金属膜の場合使用可能なDC方式を用いて連続スパッタ膜を検討している。さらに直江ら[48]は対向ターゲット方式を採用し、さらに高速積層の可能性を検討している。最近ではイオンビームスパッタ法[49]やターゲットに工夫を加えたEPマグネトロンスパッタ法[50]なども提案されている。垂直磁気記録技術の実用化の目標とする機器（フレキシブルディスク、リジッドディスク、テープなど）に応じた作成法の選択が必要と考えられる。垂直磁気記録においては理論的には最小ビット長を磁性薄膜の磁区の単位にまで細かくすることが可能である。Co-Cr垂直磁気異方性膜の作成条件と磁気特性の定量的な解釈についてはかなりなされてきているものの、超高密度記録を達成するためには、磁区構造、結晶学的構造、形態学的微細構造等の相互の関係の把握を代表とする物性、磁化機構の解明は極めて重要な研究課題となってきている。また他の垂直磁気異方性膜の研究開発も一つの流れとして活発になってきており、垂直磁気記録技術の実用化のための重要な要素となっている。

第３節　本研究の目的

本研究の目的は新しく提案された垂直磁気記録方式に用いる垂直磁気異方性膜の開発、評価、応用に関するものである。以下には本論文の概要を章ごとに記述する。

第２章においては、Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜をＣｏターゲットとＣｒターゲットを用いた２元ＲＦマグネトロンスパッタ法において、任意の組成の膜と膜厚方向に組成的に変調された膜を作成できることを明らかにした。組成変調膜を含む各種のＣｏ-Ｃｒ 膜に熱処理を行い磁気特性の変化と膜の微細構造の関係を考察している。

第３章においては、２元ＲＦマグネトロンスパッタ法で作成したＣｏ-Ｃｒ膜について、磁気光学カー効果を評価し、磁気光学特性と磁気特性との関連を検討している。磁気光学カー効果を用いてＣｏ-Ｃｒ膜の特性を測定できることを示し、新しい特性評価手段の一つとして有効であることを明らかにしている。又記録された磁区を極カー効果により観察が可能なことを示している。

第４章においては、実際にＣｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜を垂直磁気記録媒体に適用しその性能を評価することを目的としている。リジッドディスク装置への応用を目指して、アルミ合金基板上に二層膜媒体を作成し検討した。その結果媒体構成についておよその設計指針が得られている。またリジッドディスク装置への垂直磁気記録方式の適用について考察を加えている。

第５章においては、新しい垂直磁気異方性膜を提案している。Ｆｅ-Ｎｄ膜にＴｉを添加することで大きな垂直磁気異方性を有する膜が作成できることを明らかにしている。またその結晶構造や磁気特性を検討し、良好な垂直磁気異方性膜であることを示している。

そして第６章において全体のまとめを行う。

表１－１．垂直磁気記録媒体膜の提案

年	記録媒体膜	作成法	文献
１９７５	Ｃｏ－Ｃｒ	スパッタ	２６
１９７７	Ａｌ陽極酸化被膜の微細孔にＦｅまたはＣｏ	電解析出	２７
１９８０	Ｃｏ－Ｒｈ	スパッタ	２８
	Ｃｏ－Ｃｒ－Ｒｈ	スパッタ	２８
１９８１	Ｃｏ－Ｒｕ	スパッタ	２９
	Ｂａ－Ｆｅｒｒｉｔｅ	スパッタ	３０
	Ｃｏ－Ｍｎ－Ｐ	メッキ	３１
	Ｃｏ－Ｗ－Ｐ	メッキ	３１
１９８２	Ｃｏ－Ｒｅ	スパッタ	３２
	Ｃｏ－Ｖ	スパッタ	３３
	Ｂａ－Ｆｅｒｒｉｔｅ	塗布	３４
１９８３	Ｃｏ－Ｏ	蒸着	３５
	Ｃｏ－Ｎｉ－Ｏ	蒸着	３５
	Ｓｍ－Ｃｏ	スパッタ	３６
１９８４	Ｆｅ－Ｎｄ－Ｔｉ	スパッタ	３７
	Ｃｏ－Ｍｎ	スパッタ	３８
	Ｆｅ－Ｃｒ	スパッタ	３９
	Ｃｏ－Ｎｉ－Ｒｅ－Ｐ	メッキ	４０
	Ｃｏ－ＣｏＯ	スパッタ	４１
１９８５	Ｏｓ－γFe_2O_3	スパッタ	４２
	Ｃｏ－Ｆｅ－Ｃｒ	スパッタ	４３

表１－ ２．Ｃｏ－Ｃｒ膜の作成法の提案

年	作成法	文献
１９７５	ＲＦスパッタ法	２６
１９８１	蒸着法	１７
１９８２	２元ＲＦマグネトロンスパッタ法	４５
１９８３	Gap Type　ターゲットを用いたマグネトロンスパッタ法	４６
	ＤＣマグネトロンスパッタ法	４７
	対向ターゲット式スパッタ法	４８
１９８４	イオンビームスパッタ法	４９
１９８５	ＥＰマグネトロンスパッタ法	５０

第１章参考文献

1) 日本応用磁気学会　第８回研究会資料　Dec.　(1978)
2) 日本応用磁気学会　第１８回研究会資料　Jan.　(1981)
3) N. Curland and D.E.Speliotis :J. Appl. Phys.　Vol.41　№3　(1970)
4) D.D.Dresseler and J.H.Judy : IEEE　Trans.on　Magn.　MAG-10　№3 (1974)
5) S.Iwasaki and Y.Nakamura : IEEE　Trans.on　Magn. MAG-13　№5 (1977)
6) 中村、岩崎：日本応用磁気学会第３２回研究会資料　32-2. 10月　(1983)
7) 中村、岩崎：日本応用磁気学会誌　Vol.8,No.1 p9 (1984)
8) 岩崎：日経エレクトロニクス　№192　8 月7 日号　Aug.　(1978)
9) 岩崎：サイエンス　Vol.10、№1 Jan.　(1980)
10) S.Iwasaki , K.Ouchi and N.Honda :IEEE　Trans. on Magn, MAG-16　№5 Sept. (1980)
11) K.Ouchi and S.Iwasaki :IEEE　Trans. on Magn.,MAG-18　№6 p1110 , Nov.(1982)
12) S.Iwasaki and K.Ouchi :IEEE　Trans. on Magn. MAG-14　№4　p849,(1978)
13) S.Iwasaki and Y.Nakamura and K.Ouchi : IEEE　Trans.on　Magn.,MAG-15 №6　p1456 (1979)
14) 大内、岩崎：第18回東北大学通研シンポジウム論文集　p131　(1982)
15) 小林、船木：同上　p159　(1982)
16) 松岡、星、直江、山中：信学会論文誌　(C) J 67-C, №3 p254　(1984)
17) R.Sugita and　F.Kobayashi :IEEE　Trans. on Magn.,MAG-17 №6 p3127 (1982)
18) 杉田、本田：National Technical Report Vol.28　№6　Dec.(1982)
19) U.F.Gianola ,D.H.Smith, A.A.Thiele and L.G.Uitert :IEEE　Trans.on Magn. MAG-5 (1969)
20) L.Mayer :J.Apple Phys. Vol.29. p1003 (1958)
21) A.H.Bobeck : The Bell System Tech.Journal Vol. 66　№8 p1901　(1967)
22) A.H.Bobeck and Della Torre :" Magnetic Bubbles" North-Holland Pub.Comp. (1975)
23) P.Chaudhari , J.J.Cuomo and R.J.Gambino :IBM .Journal Vol. 17 p66 (1973)
24) 桜井：日本応用磁気学会誌　Vol. 1　№3　p19　(1977)
25) J.Desserre and D.Jeanniot :IEEE　Trans.on　Magn.,MAG-19 №5 p1647 (1983)
26) 岩崎、山崎：「応用磁気」第７回学術講演会　4PA -14　Nov.(1975)
27) 川合：軽金属　Vol.27　№9 (1977)
28) 小林、石田：信学会技術研究報告　MR80-43　(1980)

29) S.Hirono,Y.Maeda and I.Hatakeyama :Jpn.J.Appl.Phys.20 L 571 (1981)
30) M.Naoe, S.Hasunuma, Y.Hoshi and S.Yamanaka:IEEE Trans.on Magn., MAG-17 №6 p3184 (1981)
31) T.Osaka,N.Kasai,F.Goto and Y.Suganuma :第5回日本応用磁気学会学術講演概要集 21aA-3 (1981)
32) Tu.Chen,G.B.Charlan and T.Yamashita :J.Appl.Phys. 54 (9) p5103 (1983)
33) K.Fukuda,Y.Kitahara,F.Maruta and J.Ezaki:IEEE Trans.on Magn.,MAG-18 №6 p1116 (1982)
34) T.Fujiwara,M.Isshiki,Y.Koike and T.Oguchi :IEEE Trans.on Magn.,MAG-18 №6 p1200 (1982)
35) 中村、山田、太田、伊藤：第３０回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 4a-L-5 p419 (1983)
36) Z.Y.Lee,T.Numata and Y.Sakurai:Jpn.J.Appl.Phys., 22 (9) L600 (1983)
37) K.Tsutsumi and H.Sugahara :Jap.J.Appl.Phys., 23 (3) L169 (1984)
38) 見山、井上、松崎、藤井：第８回日本応用磁気学会学術講演概要集 13aA-8 (1984)
39) 斉木、尾西、沼田、斉藤、井口、桜井：第８回日本応用磁気学会学術講演概要集 13aA-9 (1984)
40) 逢坂、小岩、岡部、松原、後藤、塩田：第８回日本応用磁気学会学術講演概要集 13aA-11 (1984)
41) 大越、田万里、原田、本田、楠田：第８回日本応用磁気学会学術講演概要集 13aA-2 (1984)
42) 大谷、太田、寺田：電子通信学会論文誌J68-C №10. p818(1985)
43) 小田、大越、本多、楠田：第９回日本応用磁気学会学術講演概要集 26aA-7 (1985)
44) 今村、伊藤、大橋、長谷川、伊藤、久保田：昭和60年度電子通信学会 半導体．材料部門全国大会論文集 1-35 (1985)
45) 藤井、堤、沼田、桜井：第６回日本応用磁気学会学術講演概要集 15pB-9(1982)
46) 岩崎、大内、赤尾：第７回日本応用磁気学会学術講演概要集 7aA-1 (1983)
47) 坂井、刈本、深山、住田、中山：信学会、半導体材料全大論文集 54 (1983)
48) 星、松岡、直江、山中：電子通信学会論文誌 J66-C №10. p709 (1983)
49) 田子、柳沢、戸島：第８回日本応用磁気学会学術講演概要集 13 aA -3 (1984)
50) 吉田、高橋、宮田、福田、金代、越坂：第９回応用磁気学会学術講演概要集 26aA-2 (1985)
51) K.Nakamura,T.Yamada,Y.Ohta and A.Itoh :IEEE Trans.on Magn.,MAG-18 №6 p1080 (1982)

第２章　Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜の作成と熱処理効果

第１節　緒言

Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜の作成法としては各種スパッタ法と蒸着法が各所において検討されている。本章においては２元ＲＦマグネトロンスパッタ法によりＣｏ-Ｃｒ膜の作成を試み、作成条件と特性の関係を検討し、この方法により作成した膜厚方向に組成変調されたＣｏ-Ｃｒ膜と均一なＣｏ-Ｃｒ膜に対して種々の条件で熱処理を行い、磁気特性に及ぼす影響を調べ膜の構造と磁気特性の関係を考察する。

第２節　Ｃｏ-Ｃｒ 膜の作成と特性評価

§２－２－１　Ｃｏ-Ｃｒ膜の作成

本研究においてはＣｏ-Ｃｒ膜を得るための成膜法として２元ＲＦマグネトロンスパッタ法を用いた。図２－１に装置の概略図を示す。この装置においては２つのターゲット電極を同時にスパッタさせることができ、それぞれにＣｏとＣｒのターゲットを装着し、投入電力を独立して制御することにより作成する膜の組成を変化させることが容易に行える。又膜厚方向に組成変調された膜を容易に作成できるという本研究の遂行に適した成膜技術である。

作成するＣｏ-Ｃｒ膜の組成を制御するためあらかじめＣｏ、Ｃｒそれぞれの投入電力と成膜速度を調べた。図２－２に結果を示す。この結果によりＣｏ、Ｃｒそれぞれの成膜速度をＲｃｏ，Ｒｃｒ（Å/min），Ｃｏ、Ｃｒそれぞれのターゲットへの投入電力をＰｃｏ，Ｐｃｒ（Ｗ）とすれば

$$Rco=0.37Pco \quad , \quad Rcr=0.40Pcr$$

同体積中に含まれるＣｏとＣｒの原子の個数はＣｏがＣｒの1.222 倍であることから目的の組成、膜厚によって次式により計算しＣｏ、Ｃｒ２つのターゲットへの投入電力、及びスパッタ時間を決めることができる。

$$Co: Pco=(1-Y/100)\cdot R/0.37\ (1+0.222\cdot Y/100) \qquad [2.1]$$

$$Cr: Pcr=(1.222\cdot Y/100)\cdot R/0.40(1+0.222\cdot Y/100) \qquad [2.2]$$

$$T=t/R \qquad [2.3]$$

Ｙ：Ｃｒの原子比（atm.%）

Ｒ：ＣｏＣｒ膜の成膜速度　（Å/min）

ｔ：膜厚（Å）

Ｔ：スパッタ時間(min)

熱処理効果を検討するためには人為的に組成の不均一性を持たせた試料を用いる方が顕著な特性変化が期待できるという観点から膜厚方向に周期的な組成分布を持たせた組成変調Co-Cr膜を作成することを試みる。

図２－３に膜作成中のスパッタ室を基板側からみた模式図を示す。基板がCoとCrのターゲットの上方を通って１回転するとき、Aの領域では主にCrが成膜され、Bの領域ではCoとCrが同時に成膜されCの領域では主にCoが成膜され、Dの領域ではCo、Cr共に成膜されない。

基板１回転で成膜される膜の厚さをλ（Å）とすると作成された膜は周期λの周期構造を有するためλを組成変調波長と呼ぶ。λは成膜速度R（Å/min），基板回転数N(rpm)とすると

$$R = N \cdot \lambda \qquad [2.4]$$

なる関係を満たすとする。

Co-Cr膜の飽和磁化Ms（emu／cc）はCr濃度Y（0〈Y〈1）によって決まるとすると組成変調構造はMsに顕著な影響を与えると考えられる。図２－４のスレーターポーリング曲線から明らかなようにCo-Cr 合金の飽和磁化Ms はCr 濃度の増加とともに直線的に減少する[10] ので、図２－５に示すようにMsとCr濃度Yとは

$$\left.\begin{array}{ll} Ms = aY + b & (0 \leqq Y \leqq -b/a) \\ Ms = 0 & (-b/a \leqq Y \leqq 1) \end{array}\right] \qquad [2.5]$$

なる関係を満たすと仮定する。aは負の定数、bはCoのMs＝1422emu／cc，-b/aはCo-Cr合金が非磁性体となるCr濃度に相当する。

今、平均Cr濃度がY_AのCo-Cr膜が異なるCr濃度Y_1，Y_2（$Y_1 < Y_A < Y_2$）を持つ２つの領域から成っており、各々の飽和磁化がM_{S1}，M_{S2}，平均飽和磁化を$\hat{M}s$、２つの領域の体積比がq：１－qであったとする。又Cr濃度Y_Aの均一Co-Cr合金の飽和磁化をM_{SA}とする。以下に膜中の非磁性領域が存在すると、平均飽和磁化が均一合金よりも大きくなることを導き出す。平均Cr濃度は

$$Y_A = Y_1 \cdot q + Y_2 (1 - q) \qquad [2.6]$$

又［２．５］式より各組成での飽和磁化は

$$\left.\begin{array}{l} M_{S1} = aY_1 + b \\ M_{S2} = aY_2 + b \\ M_{SA} = aY_A + b \end{array}\right] \qquad [2.7]$$

（ｉ）$Y_2 < -b/a$，即ち$M_{S2} > 0$の場合

$$\begin{aligned}\hat{M}s &= M_{S1} \cdot q + M_{S2}(1-q) \\ &= a\{Y_1 \cdot q + Y_2 \cdot (1-q)\} + b \\ &= aY_A + b \\ &= M_{SA}\end{aligned} \qquad [2.8]$$

すなわち、$\hat{M}s$は均一合金の値と同じとなる。

（ii）$Y_2 \geqq -b/a$，即ち$M_{S2} = 0$の場合

$$\begin{aligned}\hat{M}s &= M_{S1} \cdot q \\ &= (aY_1 + b)q \\ &= (aY_A + b) - (aY_2 + b)(1-q) \\ &= M_{SA} - (aY_2 + b)(1-q)\end{aligned} \qquad [2.9]$$

$a < 0$　よって　［２．９］式中の（$aY_2 + b$）の項は負又は０

$$\therefore \hat{M}s \geqq M_{SA} \qquad [2.10]$$

すなわち$\hat{M}s$はＣｒ濃度Y_Aの均一合金の値よりも大きい。

以上の検討により、Ｃｒが粒界に偏析したり組成変調されて非磁性層が生じているＣｏ-Ｃｒ膜は、その平均組成と等しい組成を持った均一Ｃｏ-Ｃｒ合金よりも飽和磁化が大きくなり、又組成が不均一となっても非磁性領域の生じていないＣｏ-Ｃｒ膜ではＭｓの変化がないことを示した。

図２－６に２元マグネトロンスパッタ法により基板回転数Ｎを変化させた時のＭｓのλ依存性を示す。この結果から基板回転数Ｎが37.5rpm以下になると周期λが８Å以上になり非磁性層が生じ、Ｍｓが単調に増加し組成変調Ｃｏ-Ｃｒ膜となることと、周期λが８Å以下でも組成変調はされていると考えられるものの非磁性層が存在するに至らないためＭｓは変化しないことが明らかになった。ただし、周期λがＣｏ-Ｃｏ，Ｃｒ-Ｃｒの原子間距離2.5Åに近い場合、周期構造は崩れ、膜厚方向に均一なＣｏ-Ｃｒ膜になっていると考えられる。

熱処理効果検討用試料として膜厚方向に均一と考えられるλ＝3.3ÅのＣｏ-Ｃｒ膜とλ＝12.5Åで組成変調されているＣｏ-Ｃｒ膜を供した。

§２－２－２　垂直磁気異方性の評価

磁化の膜面法線方向への向きやすさを数値的に評価するには垂直磁気異方性定数を用いる。本節では図２－７に示される様な非磁性体が柱状結晶粒を互いに分離し、磁化が粒内で回転することによって磁化反転が起こるモデルの場合について述べる。

面内方向外部磁界によって磁化が膜面法線からθ（rad)傾いている場合、膜が単位体積当りに有するエネルギーＥは異方性エネルギー、静磁エネルギー、ゼーマンエネルギーの和で表すことができる。

$$E = Ku_1 \sin^2\theta + Ku_2 \sin^4\theta + \frac{Nd_\perp}{2} Ms^2 \cos^2\theta + \frac{Nd_{/\!/}}{2} Ms^2 \sin^2\theta$$

$$- Ms H \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \qquad [2.11]$$

Ku_1, Ku_2 [erg/cc]	：垂直磁気異方性定数
$Nd_\perp$, $Nd_{/\!/}$	：垂直方向、面内方向の反磁界係数

反磁界係数は薄膜では一般に

$$Nd_\perp + 2Nd_{/\!/} = 4\pi \qquad [2.12]$$

とあらわされ、膜厚が限りなく薄く膜面が無限に拡がっている一様な構造の薄膜では$Nd_\perp = 4\pi$，$Nd_{/\!/} = 0$である。本節で考える構造の薄膜では面内方向にも反磁界を発生するため$Nd_\perp < 4\pi$，$Nd_{/\!/} > 0$である。

$Nd_\perp$はM-Hループの垂直方向の傾きから求められ、その値と［２．１２］式より$Nd_{/\!/}$を得る。

まず［２．１１］式のエネルギーを有する膜が垂直磁化膜となる条件を求める。この時、外部磁界を印加しない状態で膜の磁化が膜面法線方向を向くとき、エネルギー極小となることから

$$H = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \theta}(\theta = 0) = 0 \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}(\theta = 0) > 0 \qquad [2.13]$$

また磁化が膜面法線方向を向くとき、エネルギーＥが最小となるためには

$$E(\theta = 0) < E\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) \qquad [2.14]$$

なる条件が必要である。［２．１１］、［２．１２］、［２．１３］、［２．１４］式から

垂直磁化膜となる条件は

$$Ku_1 > \frac{1}{2}(Nd_{\perp} - Nd_{//})Ms^2 \qquad [2.15]$$

$$Ku_1 + Ku_2 > \frac{1}{2}(Nd_{\perp} - Nd_{//})Ms^2 \qquad [2.16]$$

と求められる。実際には六方晶系では$Ku_1 >> Ku_2$として［２．１５］式の条件を用いることが多い。

次に面内方向Ｍ－Ｈループから、Ku_1、Ku_2を求める方法を示す。
面内磁界Ｈを印加すると磁化は［２．１１］式のＥを最小とする方向に向くので

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0 \quad , \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} > 0 \qquad [2.17]$$

面内方向に測定される磁化を$M = Ms \sin\theta$として　［２．１１］、［２．１７］式からＨとＭの関係は

$$\frac{H}{M} = \left(\frac{4Ku_2}{Ms^4}\right)M^2 + \left\{\frac{2Ku_1}{Ms^2} - (Nd_{\perp} - Nd_{//})\right\} \qquad [2.18]$$

となる。面内Ｍ－Ｈループから（Ｈ，Ｍ）を読みとり（Ｈ／Ｍ）－M^2をプロットし直せば、［２．１８］式の直線の傾き、切片からKu_1、Ku_2を算出することができる。本章においてKu_1を以上の方法で求め垂直磁気異方性定数Ku_1として評価した。

第３節　Co-Cr 合金の拡散[1]と酸化[2]

異なる２種の金属を密着させ、加熱した時、両金属は時間とともに互いに混合していく。この移動現象を拡散と呼ぶが、熱移動と同じくFickの法則が成立する。１㎠を通して１秒間に拡散する量Ｊ（$1/cm^2 \cdot s$）は定常状態では、

$$\text{<Fickの第１法則>} \qquad J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad [2.19]$$

図２－８に示すように濃度勾配が時間変化する非定常状態では

$$\text{<Fickの第２法則>} \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad [2.20]$$

が成り立つ。但しＤ［cm^2/s］は拡散定数、ｃ［cm^{-3}］は濃度、ｘ［cm］は界面か

らの距離である。又t秒間の平均拡散距離$\bar{x}$［cm］は

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2} \qquad [2.21]$$

であらわされる。Dは温度が上昇すると指数的に増大する。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad [2.22]$$

但しD_0［cm²／s］は定数、Q［J/mol］は拡散活性化エネルギー、R［J/mol·K］は気体定数、T［K］は温度である。

図２－９[3]にCo中のCoとCrの拡散係数D（Co）、D（Cr）の温度依存性を示す。この図より室温から600℃までの温度範囲ではCrの方がCoよりも早く移動することがわかる。

Co-Cr合金ではCoとCrのイオン半径がほぼ等しく、拡散は主に原子空孔に隣接原子が移動することによって起こると考えられる。この原子空孔機構による拡散の場合結晶欠陥が多いとより速く拡散が進む。したがって結晶の粒界表面に沿っての拡散は結晶粒内での拡散よりも非常に速く進む。一般に拡散速度は表面が最も速く、粒界、粒内の順に遅くなる。一例としてタングステン中のトリウムの表面、粒界、粒内の拡散係数の温度依存性を図２－１０[4]に示す。1500℃から2300℃の範囲で表面と粒界、粒界と粒内ではそれぞれの拡散係数は２桁から３桁異なっていることを示している。

Co-Cr合金においては表面、粒界、粒内の拡散係数を調べた報告は見当たらないが同様の傾向になる可能性がある。Co-Cr膜の飽和磁化Msが均一なバルク合金のそれからずれること、又Smitsら[5]によると基板加熱して作成したCo-Cr膜はCr濃度の小さな領域、即ちMsの大きな領域が存在するためキュリー温度が基板加熱しないで作製した膜に比べ上昇することなどのことからCo-Cr膜はCrの偏析による組成の微視的な不均一性を持っており、基板加熱をして作製するとCrの偏析が促進され膜内組成不均一性が一層助長されると考えられる。また、基板加熱とともに保磁力Hcが増大することから、Crの偏析は柱状結晶粒界で起こり結晶粒間の交換結合を弱めると考えられる。

杉田ら[6]はオージェ電子分光法（AES）でCrの粒界への偏析を示す結果を得て、その原因をCoとCrの表面拡散係数の差によるものと推定した。以下にその機構を考えてみる。今、膜内部と同様に成膜表面に露出した粒界でもCr原子の方がCo原子よりも移動し易いと仮定する。スパッタ法や蒸着法において膜表面に飛来したCo原子、Cr原子は図２－１１に示すようにその運動エネルギーによって膜表面を移動する。粒界線上の移動を考えた時、前述の仮定のもとでCr原子はCo原子よりも粒界線上に沿った運動をし易いので粒界に束縛される確率が高いといえる。以上のことから、Crの粒界偏析機構の一つの可能な説明を与えることができたと考える。又温度の上昇とともに拡散係数が大きくなることを考えれば基板温度が高い程、粒界の偏析Cr原子が増加し膜のHcが大きくなるという説明が可能になる。

次にCo-Cr合金の酸化現象について考察する。一般に金属は酸化された状態の方が安定であるため大気中では酸化が起こる。酸化速度は高温になる程、酸素分圧の高い程大きい。合金についても同様のことが成り立つが構成元素間で酸素との親和力が異なると酸化が選択的に行なわれ酸素親和力の強い元素の方が多く酸化される。酸素親和力は酸化物の生成自由エネルギーにより決まるが酸素親和力の大小は当量の酸素に対する酸化物の生成熱の大小によって知ることができる。

Co-Cr合金の主要な酸化反応は

$$\left.\begin{aligned} &2Co+O_2=2CoO+115\,kcal \\ &\frac{3}{2}Co+O_2=\frac{1}{2}Co_3O_4+96.7\,kcal \\ &\frac{2}{3}Cr+O_2=\frac{2}{3}CrO_3+98.6\,kcal \\ &\frac{4}{3}Cr+O_2=\frac{2}{3}Cr_2O_3+193\,kcal \end{aligned}\right] \qquad [2.23]$$

であるから、Crが選択酸化されCr$_2$O$_3$が主に生ずるものと思われる。実際石塚らの報告[7]によればAES分析の結果Co-Cr膜を熱処理すると厚み100～200Åの膜表面層でCrとO濃度が増し、Co濃度が減少することを見い出した。これはCrが選択的に膜表面で酸化されるため膜表面に向ってCrが移動しCr$_2$O$_3$の酸化膜が生じた為と考えられる。この時Cr$_2$O$_3$とCrの容積比1.93対1であるので、Cr$_2$O$_3$膜は膜表面をち密に覆っていると考えられる。

単結晶合金のような結晶粒界のない場合、合金表面が酸化膜で完全に覆われた時それ以後の酸化は酸化膜を通して酸素あるいは金属原子が拡散することによって進行する。酸化速度は酸化膜の厚さxに逆比例するから

$$\frac{dx}{dt}=k\cdot\frac{1}{x} \qquad \therefore\ x=(2kt)^{1/2} \qquad [2.24]$$

但しkは酸化速度定数である。したがって酸化膜厚が時間の平方根に比例する酸化速度の放物線則が当てはまるのでないかと思われる。しかしながらCo-Cr膜は多結晶膜であるから、酸素は移動の容易な結晶粒界に沿って膜内部へも拡散していくと考えられる。このため膜表面だけでなく膜面法線方向に伸びた柱状結晶粒側面の粒界に沿ってもCr$_2$O$_3$の酸化物層が生ずる事が考えられる。

次に酸素分圧の酸化速度に与える影響を考える。酸化と逆方向の解離反応も考えると、その圧力平衡定数Kpは次の平衡反応解離

$$Cr_2O_3 \underset{(酸化)}{\overset{(解離)}{\rightleftarrows}} 2Cr + \frac{3}{2}O_2 \qquad [2.25]$$

について

$$Kp = \frac{Pcr^2 \cdot Po_2^{\frac{3}{2}}}{Pcr_2o_3} \qquad [2.26]$$

であるがCrとCr_2O_3については固相であるので考える必要はなく

$$Kp = Po_2^{\frac{3}{2}} \qquad [2.27]$$

となる平衡における酸素分圧は解離圧と呼ばれる。解離による自由エネルギー変化ΔGとKpの関係は

$$\Delta G = -RT\ell nKp \qquad [2.28]$$

で表わされ一方ΔGは

$$\Delta G = \Delta Ho + aT\ell nT + (b\times10^{-3})T^2 + (c\times10^5)T^{-1} + IT \qquad [2.29]$$

と表すことができる。[2.25]式の反応では

エンタルピー変化	$\Delta Ho = 2.7467\times10^5$	(cal/mol)
	$a = 6.110$	(cal/mol·K)
	$b = -2.01$	(cal/mol·K)
	$c = -0.69$	(cal/mol·K)
	$I = -105.65$	(cal/mol)

と与えられる[3]。この値と[2.27][2.28][2.29]式から各温度でのCr_2O_3の解離圧が表2－1に示されるように計算できる。解離圧以上の圧力では酸化が、解離圧以下の圧力では解離が進む。したがってある温度で酸素分圧を下げていき解離圧に近づけていくと酸化速度は遅くなるということになる。

第４節　Co-Cr 膜の熱処理効果

§２－４－１熱処理方法

熱処理実験に用いる試料はＳｉ基板上に成膜した２種類のＣｏ-Ｃｒ膜とした。

試料Ａ：周期λ＝12.5Åの組成変調膜
膜厚3000Å，組成25.9at％Ｃｒ，
Ｍｓ＝326emu／cc，Ｈｃ⊥＝160Ｏe

試料Ｂ：周期λ＝3.3Åの組成均一な膜
膜厚3000Å，組成14.6～35.3at％Ｃｒの６種類
Ｍｓ＝0～730emu／cc，Ｈｃ⊥＝0～260Ｏe

熱処理を行なう装置は２種類のものを作製した。それぞれの装置での熱処理の手順は以下の通りである。

装置１：試料を内径6mmφ，長さ70mmの石英管中に10^{-7}Ｔｏｒｒ台で真空封入した。これを管状の炭化ケイ素製のヒーター中で１時間，目的温度で保持した後自然冷却した。一部の試料については封入せずに大気圧下で同様の熱処理を行った。

装置２：図２－１２に示す。試料をセットした内径２３mmφの石英管内を真空ポンプで排気しながら、赤外線ヒーターにより熱処理を行った。

装置１においては試料Ａ，Ｂついて熱処理温度，組成のちがいによる熱処理効果の違いを検討し、装置２においては試料Ｂについて熱処理中の真空度の影響を中心に検討した。

§２－４－２飽和磁化，保磁力と熱処理温度

真空封入した組成変調膜（試料Ａ）を200°Ｃから600°Ｃまでの熱処理温度Taで熱処理を行った。この時の各熱処理温度で熱処理された膜の飽和磁化Ｍｓ，垂直方向の保磁力Ｈｃ⊥を図２－１３に示す。熱処理温度が450°Ｃまでは、Ｍｓは単調に減少し、同組成の組成変調されていないＣｏ-Ｃｒ膜のＭｓ＝180emu/ccに近づく。このことは、組成変調膜の非磁性層に偏って分布していたＣｒ原子が拡散し非磁性層の体積が減少したため、平均のＭｓが低下したものと考えられる。非磁性層の厚みは、組成変調周期の12.5Å中の数Åであったと考えられるが450°Ｃの熱処理により非磁性層が消失したと考えると拡散による原子の移動距離も数Åであったと考えてよい。表２－２は、〔2.21〕式と図２－９から計算されたＣｏ中のＣｏ原子とＣｒ原子の１時間の平均拡散距離$\bar{x}$を示したものであるが450°Ｃでのそれぞれの原子の平均拡散距離は1Å前後で、非磁性層の消失に関する上記の仮説がほぼ妥当であると考えられる。

一方図２－１３で500°Cの熱処理によりＭｓは、as-sputtered膜のＭｓよりも増加を示し、又Ｈｃの極大値を示した。このＭｓとＨｃの増大は第３節で考察した様に、Ｃｒが柱状結晶の粒界（一部は表面）に移動し、非磁性層を形成したことによると考えられる。400°C以上で熱処理された膜の表面は酸化しており、粒界への酸素の侵入が酸素親和力の強いＣｒ原子を粒界へ移動させ、主にCr_2O_3から成るＣｒ濃度の高い非磁性層を形成したものと考えられる。

組成変調されていないCo-Cr膜（試料Ｂ）について、以下に示す順に連続的にＭｓの温度変化を図２－１４に示す。

（ａ）Ｒ．Ｔ．（室温）⟶310°C，1hr⟶Ｒ．Ｔ．

（ｂ）Ｒ．Ｔ．⟶510°C⟶Ｒ．Ｔ．

（ｃ）Ｒ．Ｔ．⟶600°C⟶Ｒ．Ｔ．

310°Cの熱処理では、昇温，降温過程での変化はほとんど可逆的であり保持時間中の変化も認められなかった。このことはＭｓの変化を引き起こす程の酸化、拡散が進まなかった事を示していると考えられる。

510°Cの熱処理では保持時間中にＭｓが増加し、ほぼ１時間で一定になる。このことはＣｒ濃度の低い領域の生成が考えられ組成変調膜の場合と同様に酸化によるＣｒの移動に起因するものと思われる。Ｍｓの増加の飽和傾向は酸化速度の放物線則となんらかの関連があるものと予想される。

600°Cの熱処理では昇温中、500°Cから600°CでＭｓは増加するが保持時間中に減少し、約40分でＭｓ＝０となる。この時Ｃｏ-Ｃｒ膜は完全に変色しておりＸ線回折の結果からはCoのhcp(002)面からのピークは消失しCo_3O_4の(111)ピークが観測されており、この600°Cという温度においてはＣｏの酸化が進行し、Co-Cr膜は非磁性化することを示していると考えられる。

§２－４－３　５００℃の熱処理効果

前項において興味深い結果を得た500°Cの熱処理効果を種々のＣｒ組成のCo-Cr膜について検討した。図２－１５にas-sputtered膜，熱処理膜及び大内らによる[8]50°C，200°Cの基板温度で作製されたCo-Cr膜の飽和磁化Ｍｓと保磁力Ｈｃの関係をあわせて示す。熱処理した膜については、各組成においてＭｓ，Ｈｃともに増大を示す。Ｍｓ＜300emu/ccの領域では熱処理膜と200°C の基板温度で作製された膜の傾向とよく一致しており、500°C の熱処理と200°C 基板加熱による膜作製が同様な効果を有すると予想される。しかし、Ｍｓ＞300emu/ccでは熱処理によるＨｃの増大の割合いは減少している。前田らは500°C の熱処理により柱状結晶粒径が大きくなることを報告している[9]が結晶粒径が大きくなることにより、粒内が多磁区化し、Ｈｃの増大を抑制している可能性も考えられる。

次に同様に試料Ｂについて500°Ｃで熱処理した膜とas-sputtered膜についてＭｓの温度特性を検討した。図２－１６は室温で同じＭｓを示す膜のＭｓの温度変化である。as-sputtered膜がキュリー点を示す温度においても熱処理した膜はＭｓを有しており、キュリー点の高い成分、すなわちＭｓの大きなＣｒ濃度の小さな領域が熱処理によって生じることが明らかになった。

種々の組成のＣｏ－Ｃｒ膜の垂直磁気異方性定数ＫｕはＭｓと同様に500°Ｃの熱処理により増大するという結果を得ている。図２－１７にＫｕとＭｓの関係を示す。as-sputtered膜と熱処理膜のＫｕとＭｓの関係をそれぞれの直線で示した。大気中で熱処理した膜と真空封入して熱処理した膜は、図中では同一直線で示したが、大気中で熱処理した膜の方がＫｕの増大量が大きい傾向が認められる。この結果は熱処理雰囲気の真空度とＫｕの変化との関係を検討した石塚らの結果[7]と一致する。

Ｋｕの増大の起源についてはＭｓと同様熱処理による非磁性領域の出現によるものと考えられる。以下に考察を述べる。図２－１８でＡに示される様なＭｓ，Ｋｕを有する均一組成のＣｏ-Ｃｒ膜が熱処理によりＢに示される様なＣｒ濃度の大きい非磁性領域を生じたとする。熱処理膜の残りの強磁性領域の体積占有率をｑ(0〈ｑ〈1)，飽和磁化をＭsa，垂直磁気異方性定数Ｋua，熱処理膜全体の平均飽和磁化を$\widehat{M}$ｓ，平均垂直磁気異方性定数$\widehat{K}$ｕとする。図２－１７の関係から均一な組成のＣｏ－Ｃｒ膜においてＫｕとＭｓの間には

$$Ku = lo \cdot Ms^{m} \qquad (lo, m: const.) \qquad [2.30]$$

なる関係が成立しているとする。ｍはｌｏｇKuとｌｏｇＭｓの関係をあらわす直線の傾きを示す。一方熱処理膜の強磁性領域でも同様に

$$Kua = lo \cdot Msa^{m} \qquad [2.31]$$

であり、また熱処理膜全体でのＭｓ，Ｋｕは

$$\widehat{M}s = q \cdot Msa \qquad [2.32]$$

$$\widehat{K}u = q \cdot Kua$$

であり［２．３０］［２．３１］［２．３２］式から

$$\widehat{K}u = lo \cdot q^{1-m} \cdot \widehat{M}s^{m} \qquad [2.33]$$

$$\therefore \log \widehat{K}u = m \cdot \log \widehat{M}s + \log (lo \cdot q^{1-m}) \qquad [2.34]$$

なるｌｏｇ$\widehat{K}$ｕとｌｏｇ$\widehat{M}$ｓの間の直線関係が導かれる。この式より熱処理によって非磁性領域が拡大し強磁性領域の体積占有率ｑの値が１以下に減少する場合この直線の傾きが変化せずに切片のみが上下することが明らかになった。このことは図２－１７に示した結果をよく説明している。

図２－１７よりｌｏ・q^{1-m}の値はas-sputtered膜で120，熱処理膜で135，ｍはいずれの膜においても1.46と求めることができるので熱処理膜内の強磁性領域は77％に減少していることが明らかになった。

§２－４－４　熱処理中の真空度の影響

熱処理において特性の変化はＣｒの粒界と表面での酸化によるものと考えられるが酸化の影響を確認するため、真空度を変化させて熱処理効果を検討した。
図２－１９に３種類の組成のＣｏ-Ｃｒ膜について、５×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒの高真空中での500°Ｃの熱処理を行なった時と、真空封入したものに500°Ｃの熱処理を行なった時のＭｓの変化を示す。真空封入した膜は表面が酸化しＭｓが増加するが、５×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒの真空中の膜は表面酸化は認められずＭｓが減少し、均一な組成のbulk合金の値に近づく。このことは５×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒの高真空中での熱処理では膜の酸化は殆んど起こらず、膜作成時に偏析していたＣｒが均一になるように拡散するためと思われる。次に29.7at％Ｃｒ組成の膜について、種々の真空度で500°Ｃの熱処理、再熱処理を行った。この時の膜の特性の変化を磁気光学カー効果を用いて検討した。（Ｃｏ-Ｃｒ膜の磁気光学カー効果については第３章で詳しく述べる。）

図２－２０に膜面側から測定したカーヒステリシスループの変化を示す。
2.5×10^{-5}Ｔｏｒｒ以下の真空度では非磁性体になる。8.5×10^{-5}Ｔｏｒｒ以上の真空度では、Ｍｓ，Ｈｃの増大が認められる。このことにより、真空封入の管内は8.5 ×10^{-5}Ｔｏｒｒ以上の真空度であったと考えられる。

図２－２０に示した様に高真空中での熱処理によって非磁性化した膜は低真空中で再熱処理することにより再び磁性を示すようになる。又、低真空中での熱処理によってＭｓ，Ｈｃの増大していた膜が高真空中で再熱処理すると、Ｍｓ，Ｈｃが減少するという可逆的ともいえる変化は、高真空中熱処理による組成の均一化、低真空中熱処理による粒界の酸化現象によることで説明することができる。

第５節　結　言

本章においては膜構造と磁気特性の関係を考慮するためＣｏ-Ｃｒ膜の熱処理を種々の条件により検討した。まず膜作成に関しては２元ＲＦマグネトロンスパッタ法を検討し任意の組成の膜の作成が可能、組成変調膜の作成が可能であること確認した。次に組成が不均一な膜中に非磁性領域を生ずると飽和磁化Ｍｓが増大することを導き柱状結晶が粒界で非磁性層により互いに分離されている場合の垂直磁気異方性定数Ｋｕの評価法を考察した。又Ｃｏ-Ｃｒ合金における拡散、酸化現象についても推定を行い、Ｃｏ-Ｃｒ膜の熱処理効果の考察の一助とした。Ｃｏ-Ｃｒ膜の磁気特性に対する熱処理効果を検討し次の結論を得た。

高真空中での熱処理は酸化の影響が無視でき、Co-Cr膜の組成は熱処理によって均一化し、Msはbulk合金の値に近づく。低真空中での500℃の熱処理は柱状結晶の粒界でのCrの選択酸化によりMs，Hc，Kuが増大する。またMsとKuの変化から熱処理による非磁性層の体積の増加が数値的に評価された。

熱処理効果の検討によりCo-Cr膜の磁気特性は膜中のCrの挙動に大きく関係していることが明らかになった。

本章で得られた結論は膜構造と磁気特性の関係を明らかにするための新しい知見を得たばかりでなくCo-Cr膜の耐酸化性に関するデータを与え、垂直磁気異方性の向上による記録再生特性の改善、媒体の均質化など熱処理の積極的な応用の可能性を開くものである。

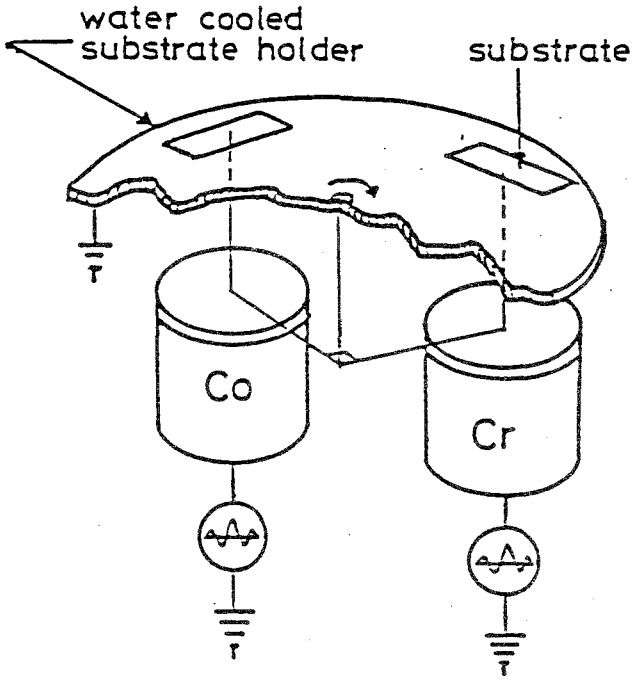


図２－１．２元ＲＦスパッタ装置

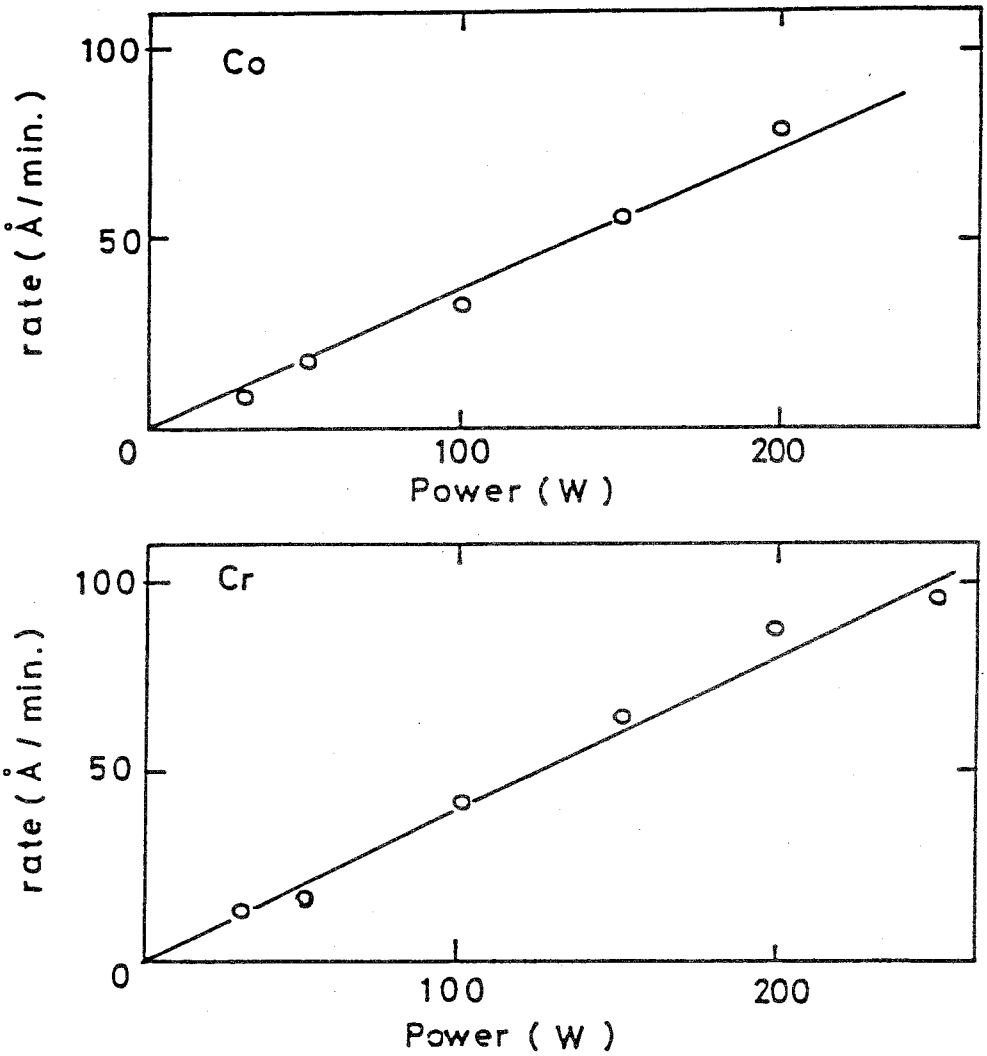


図２－ ２．Co-Cr膜の投入電力と成膜速度の関係

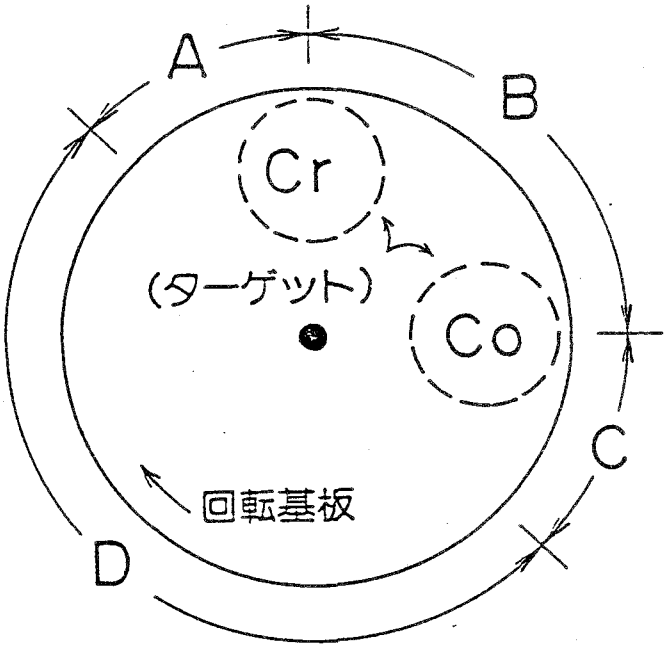
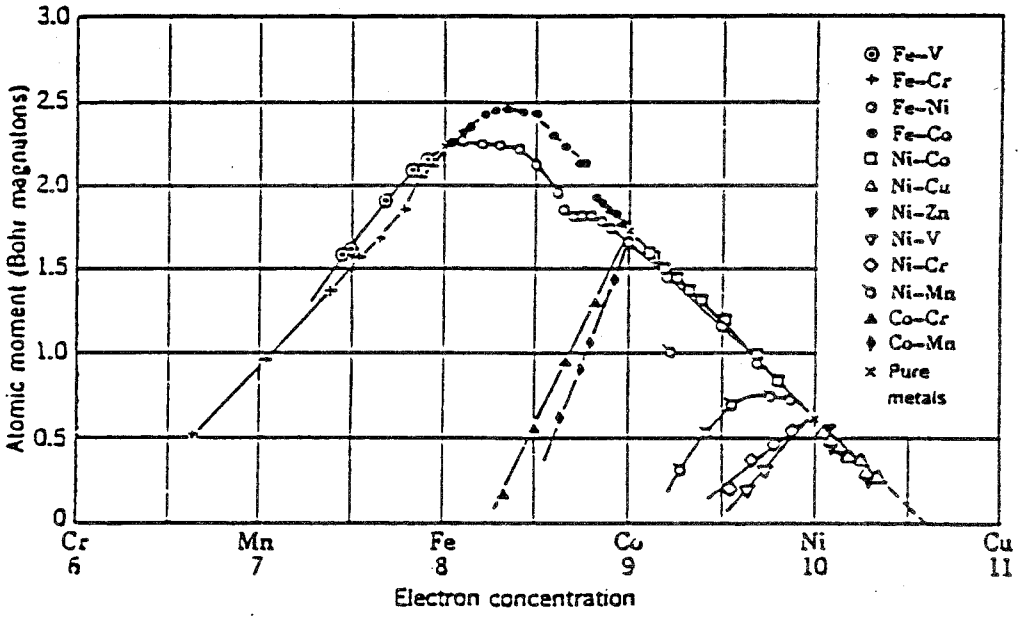


図２－ ３．スパッタ室内のターゲット配置を基板側から見た模式図



Average atomic moments of binary alloys of the elements in the iron group, after Bozorth.

図２－４．　鉄族元素の平均磁気モーメント（スレーター・ポーリング曲線）[10]

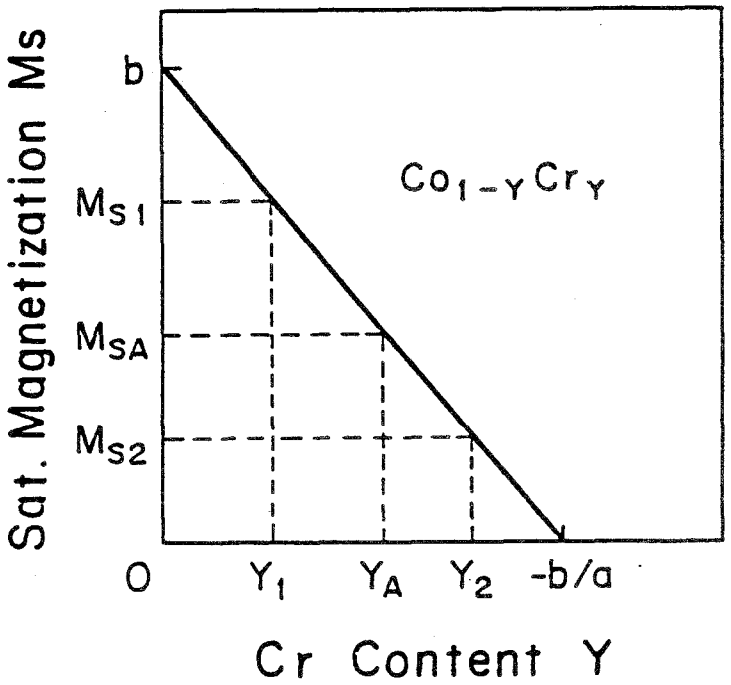


図２－５．Co-Cr均一合金のMsの組成依存性

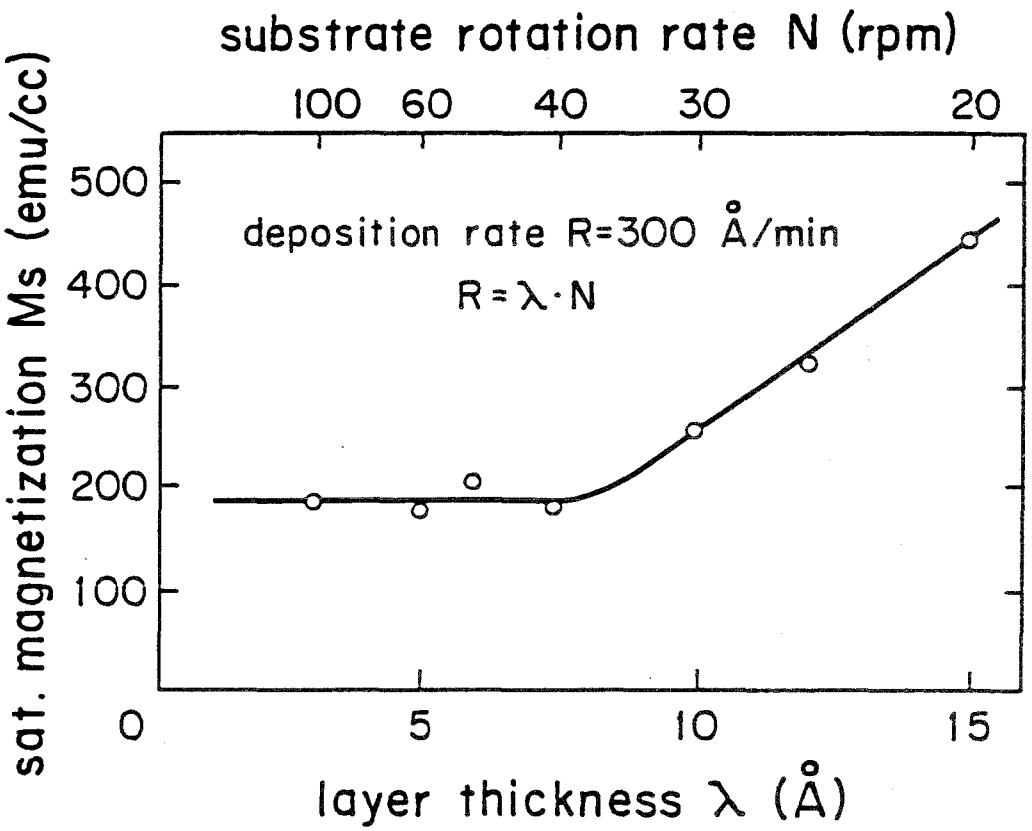


図２－６．Ｍｓの基板回転数、周期λに対する依存性

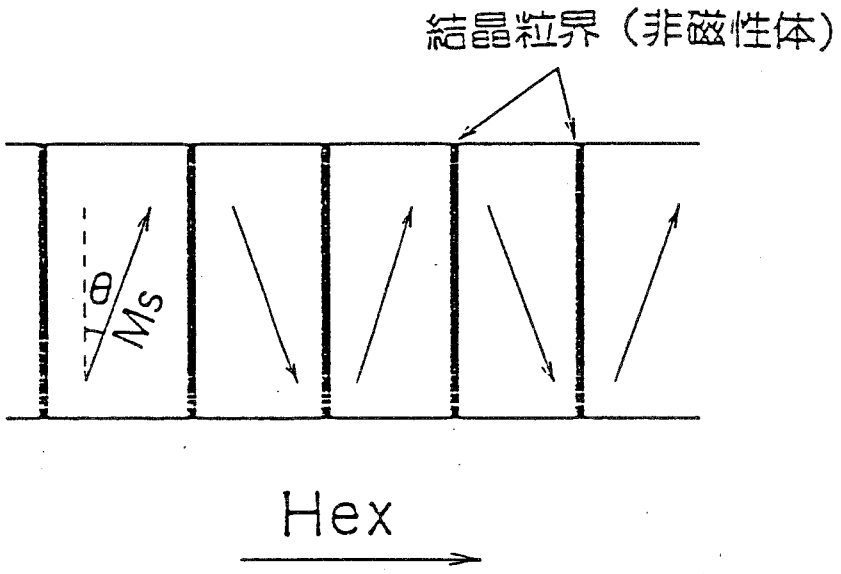


図２－ ７．柱状粒から成る膜の断面模式図

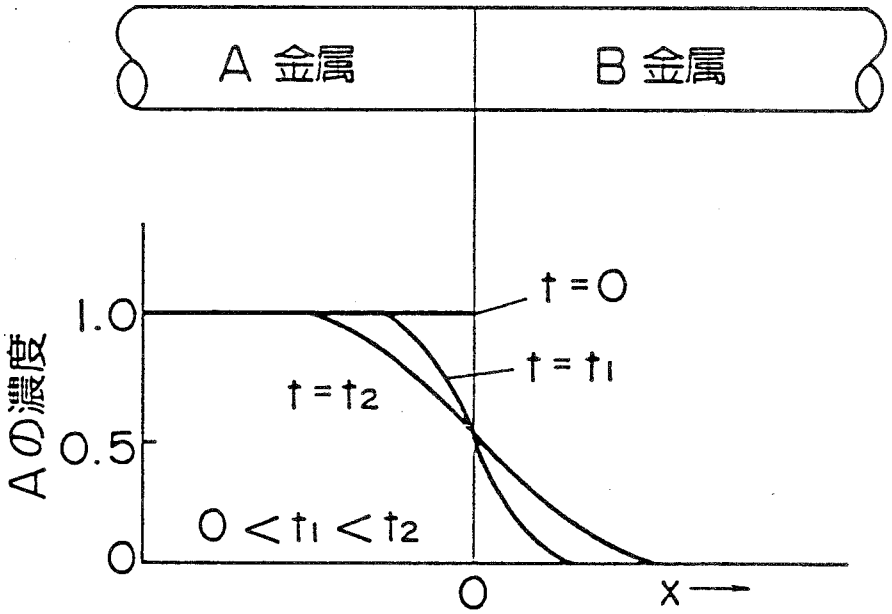


図２－８．拡散による濃度変化

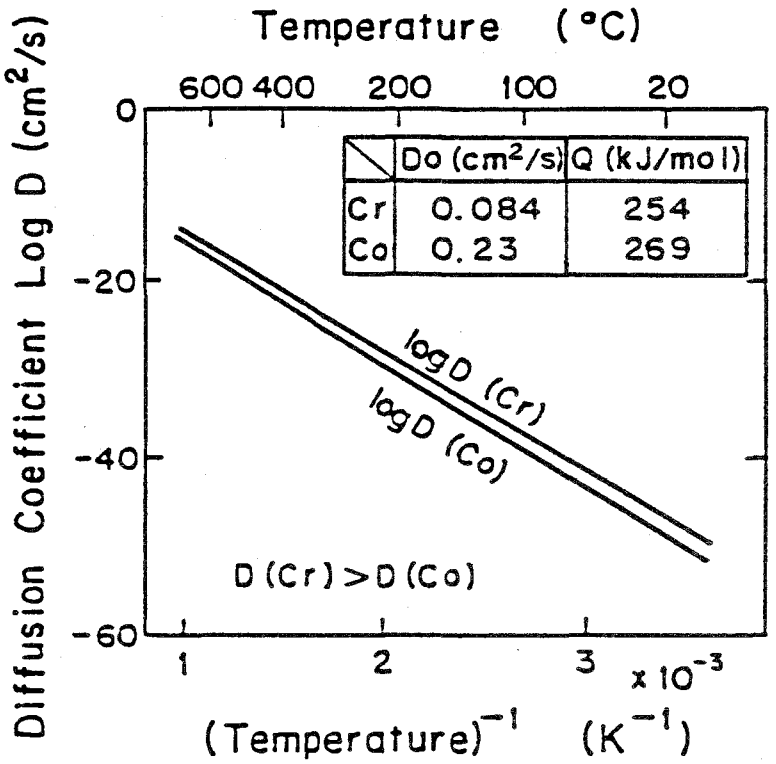


図２－９．Ｃｏ中のＣｏ及びＣｒの拡散定数の温度依存性

ＤｏとＱの値は文献３）による

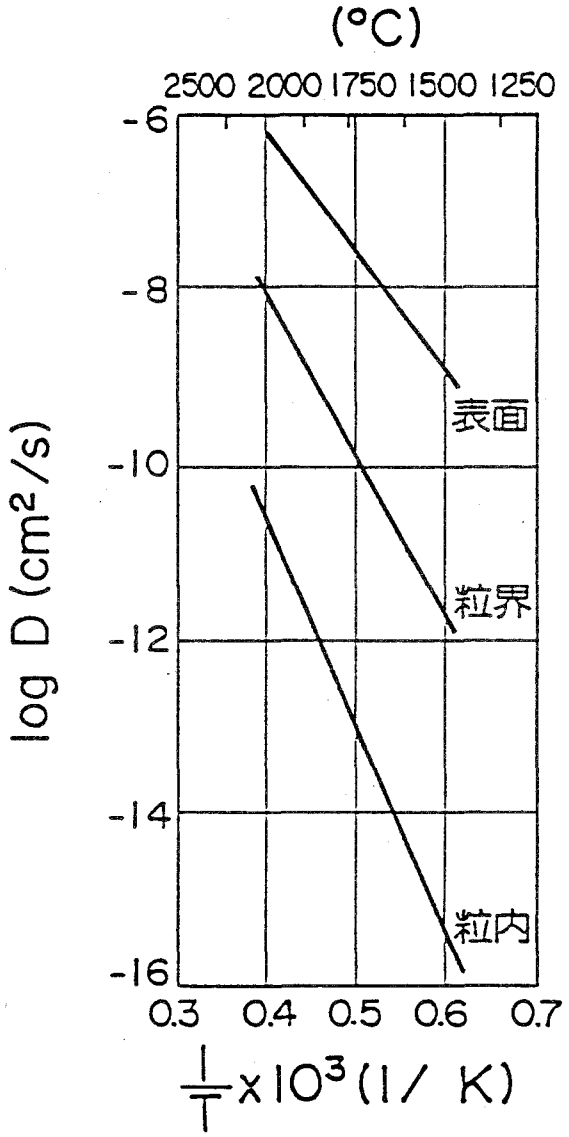


図２－10．Ｗ中のＴｈの表面、粒界、粒内の拡散係数Ｄの比較

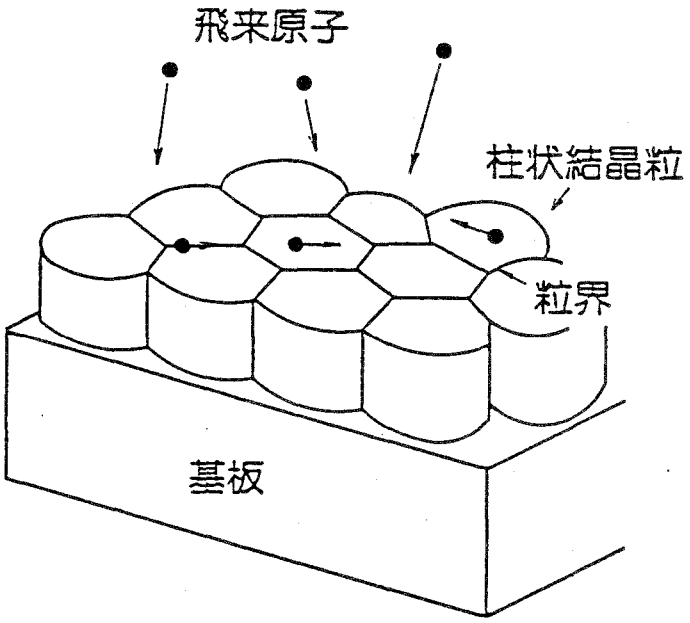


図２－11．成膜中のＣｏ－Ｃｒ膜の模式図

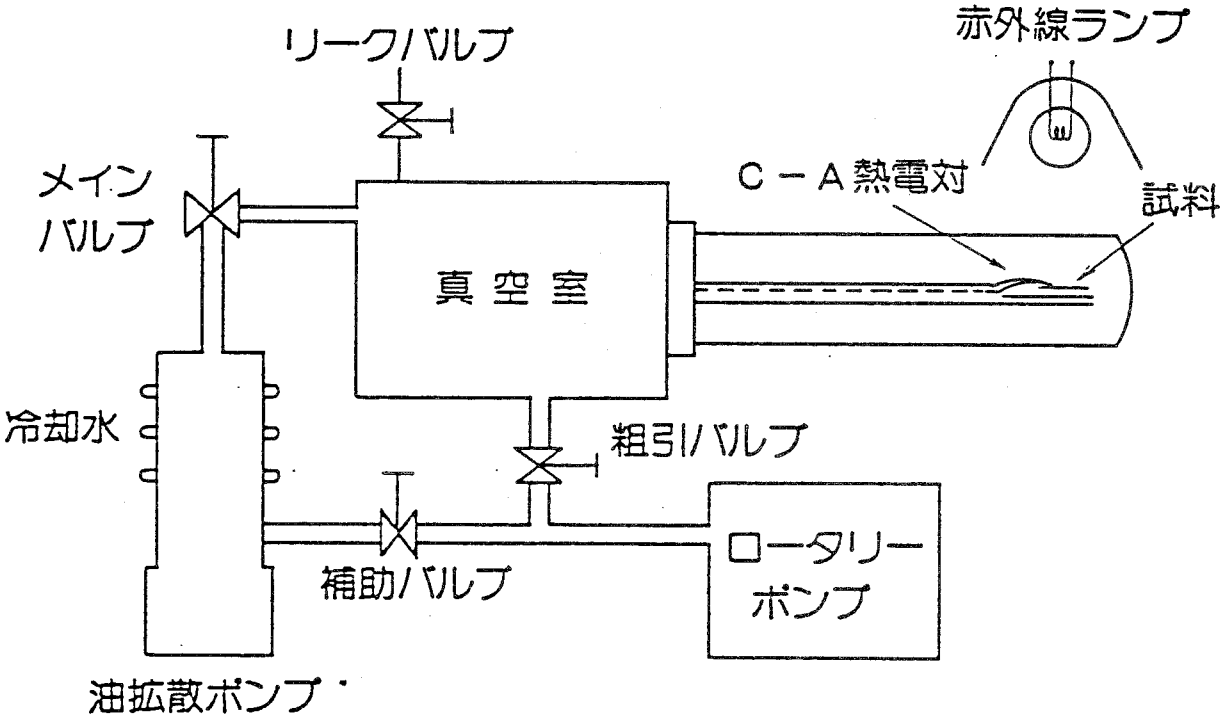


図２－１２．熱処理装置２．の構成図

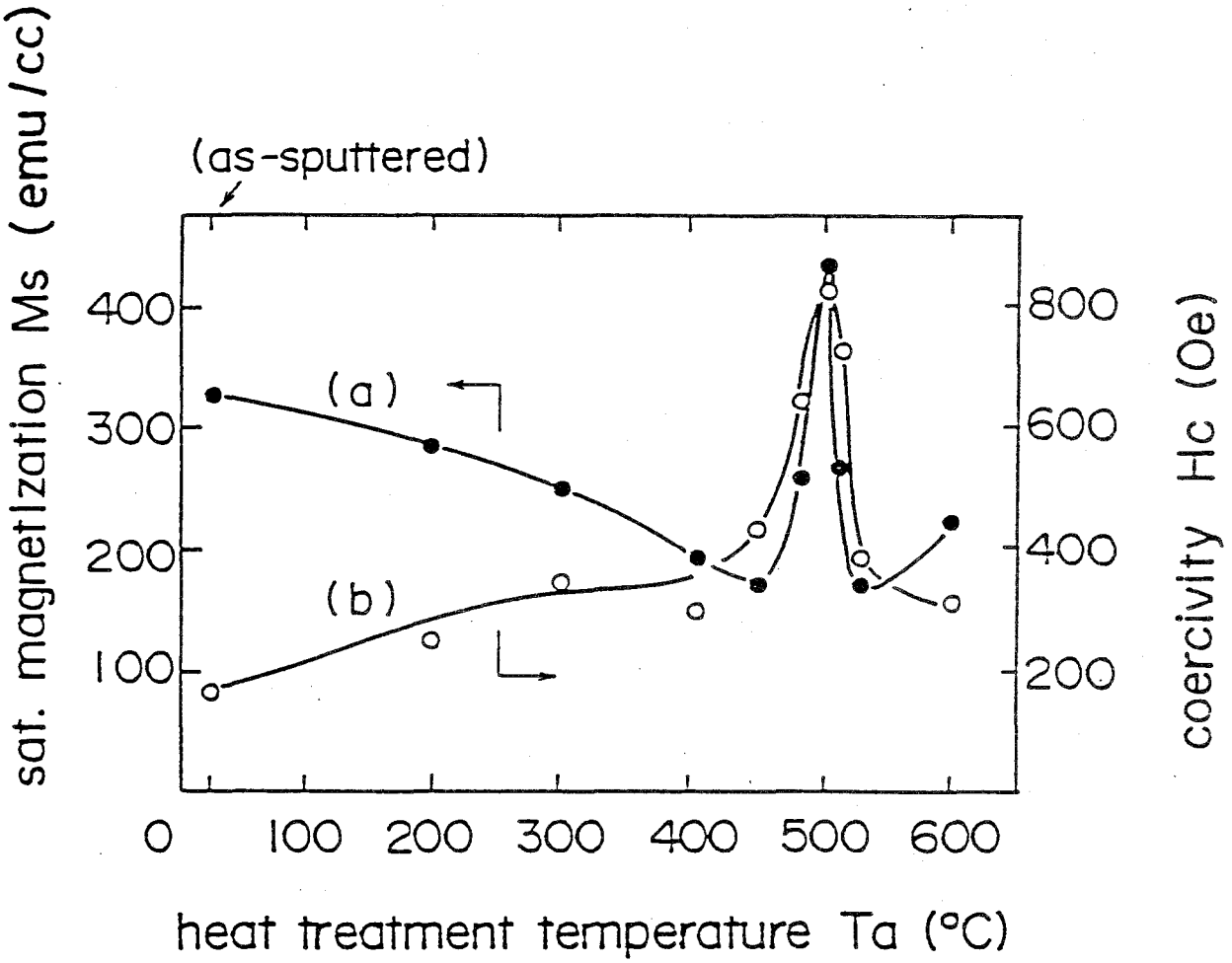
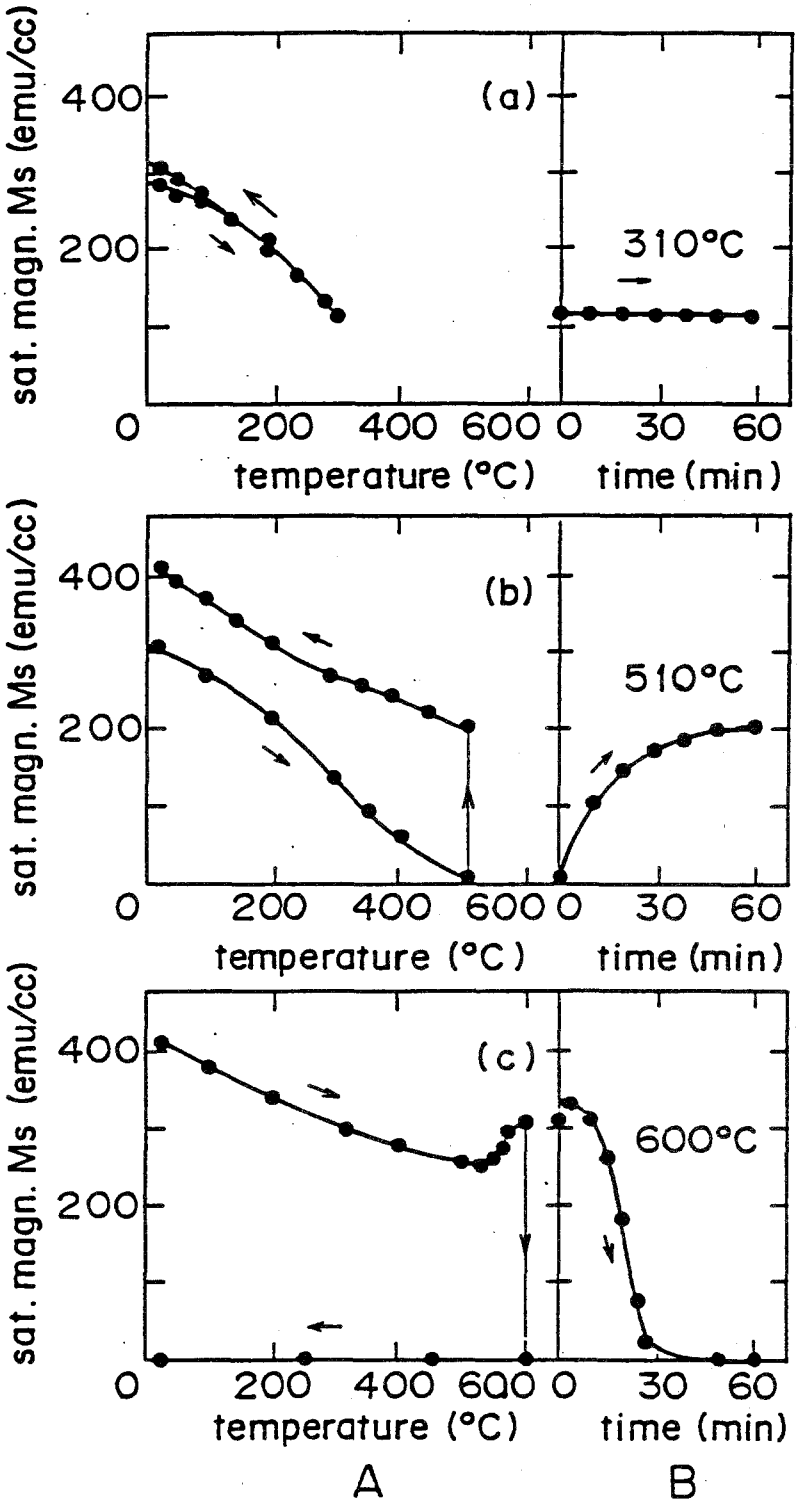


図２－13．（a）Ｍｓと（b）Ｈｃと熱処理温度の関係



A; 昇温、降温中のMsの変化
B; 目的温度保持中のMsの変化
(a) 1回目熱処理 (310°C)
(b) 2回目熱処理 (510°C)
(c) 3回目熱処理 (600°C)

図2—14. 熱処理工程でのMsの変化

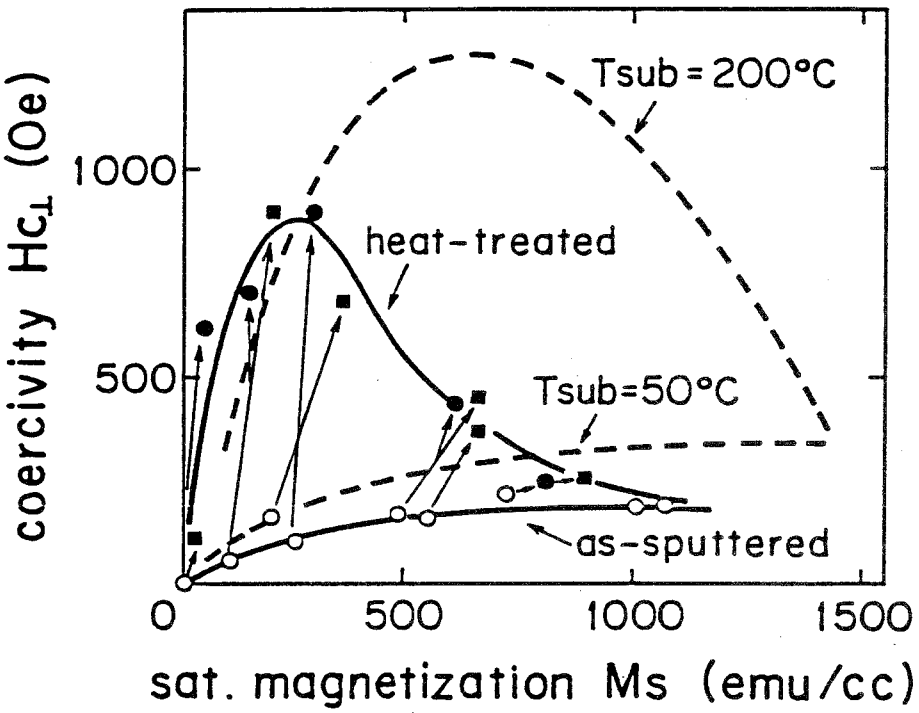


図２－15．種々の組成のＣｏ－Ｃｒ膜ＨｃとＭｓの関係
実線－ａｓ－ｓｐｕｔｔｅｒｅｄ膜と500℃1ｈｒの熱処理膜
（矢印は熱処理による変化を示す。）
破線－大内らによる結果[8)]

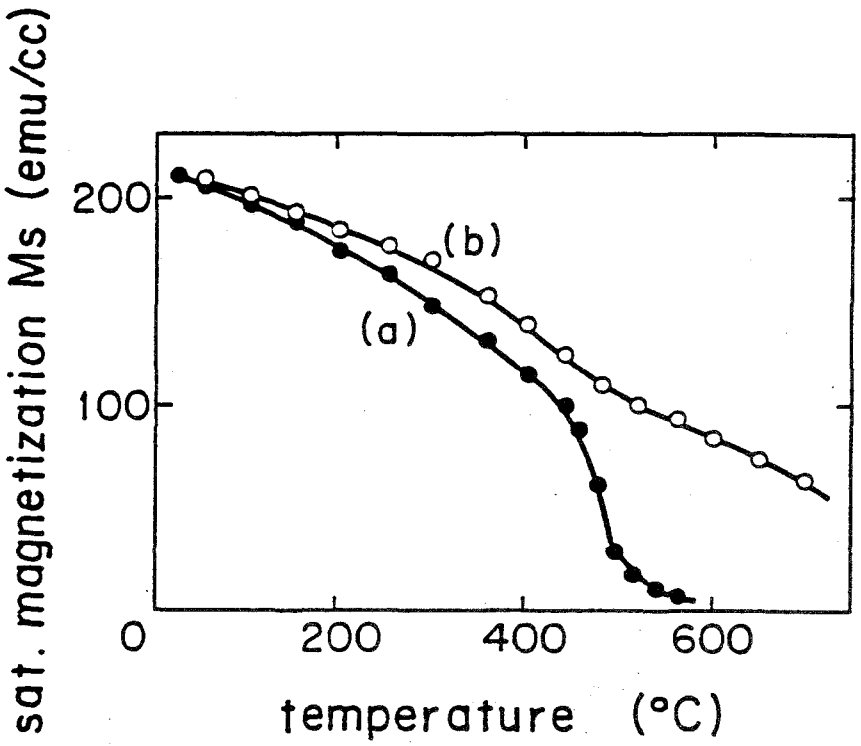


図２－16．Ｍｓの温度特性

(a)as－sputtered膜，(b)500℃熱処理膜

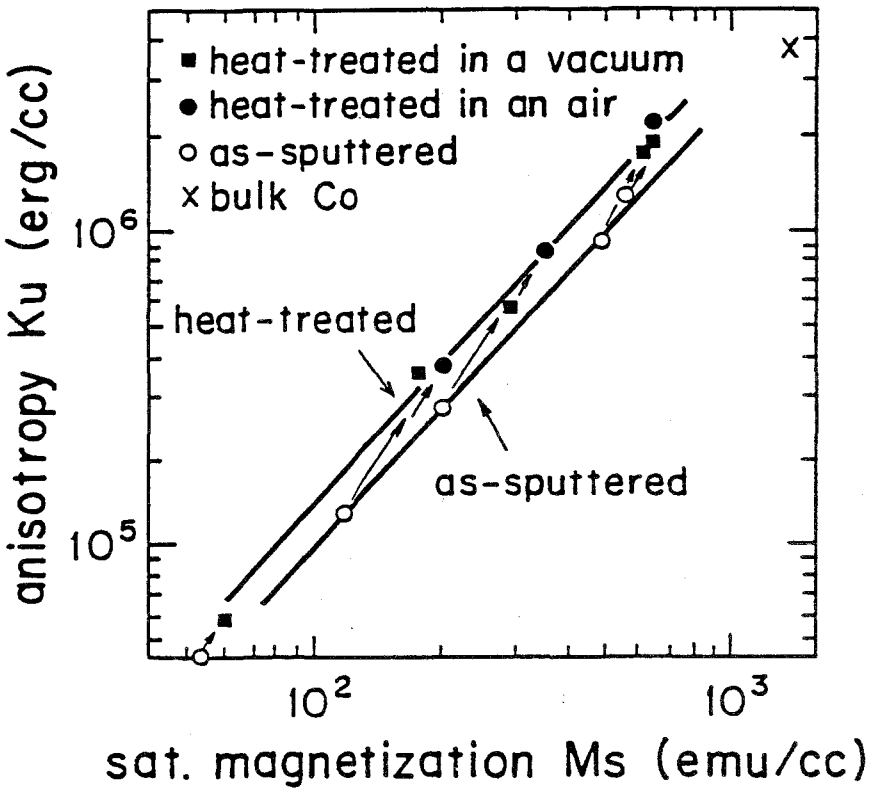


図２－17．as－sputtered膜，500℃熱処理膜及びbulkCo のKuとMsの関係
（矢印は熱処理による変化を示す。）

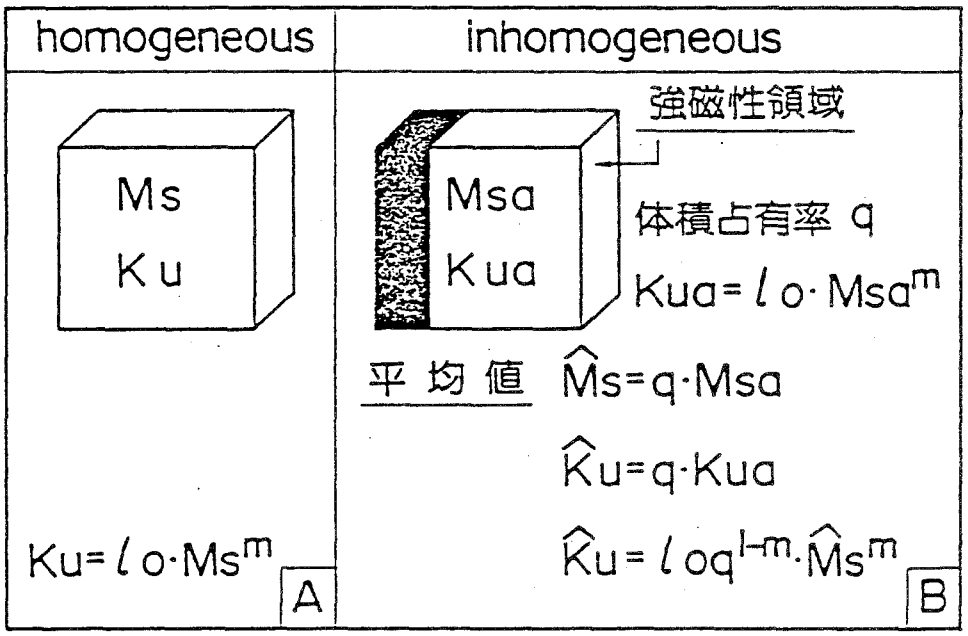


図２－18．Ａ．均一な組成のＣｏ-Ｃｒ膜　Ｂ．Ａを熱処理した非磁性領域を有する熱処理膜のモデル図

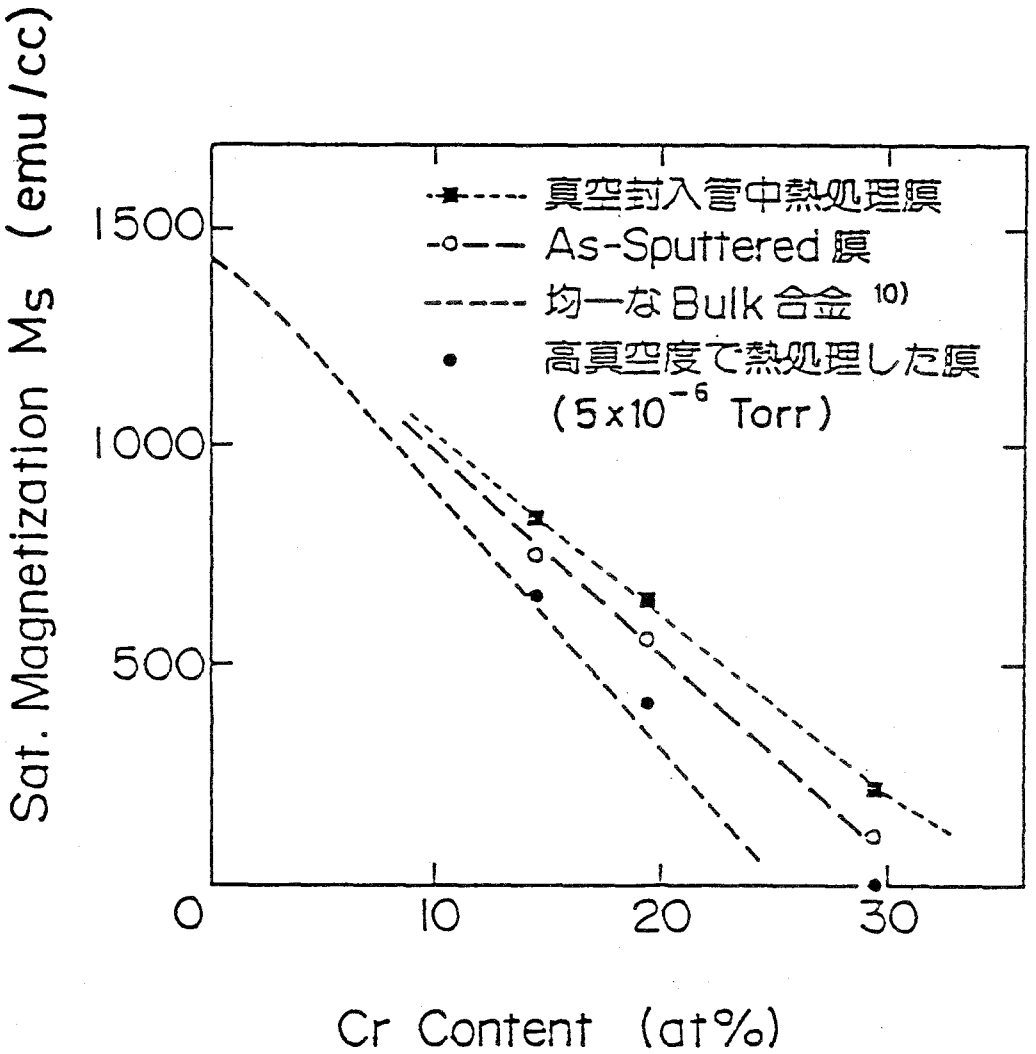


図２－19．３種類の組成のＣｏ-Ｃｒ膜を高真空中、真空封入中で500℃1hrの熱処理した場合のＭｓの変化

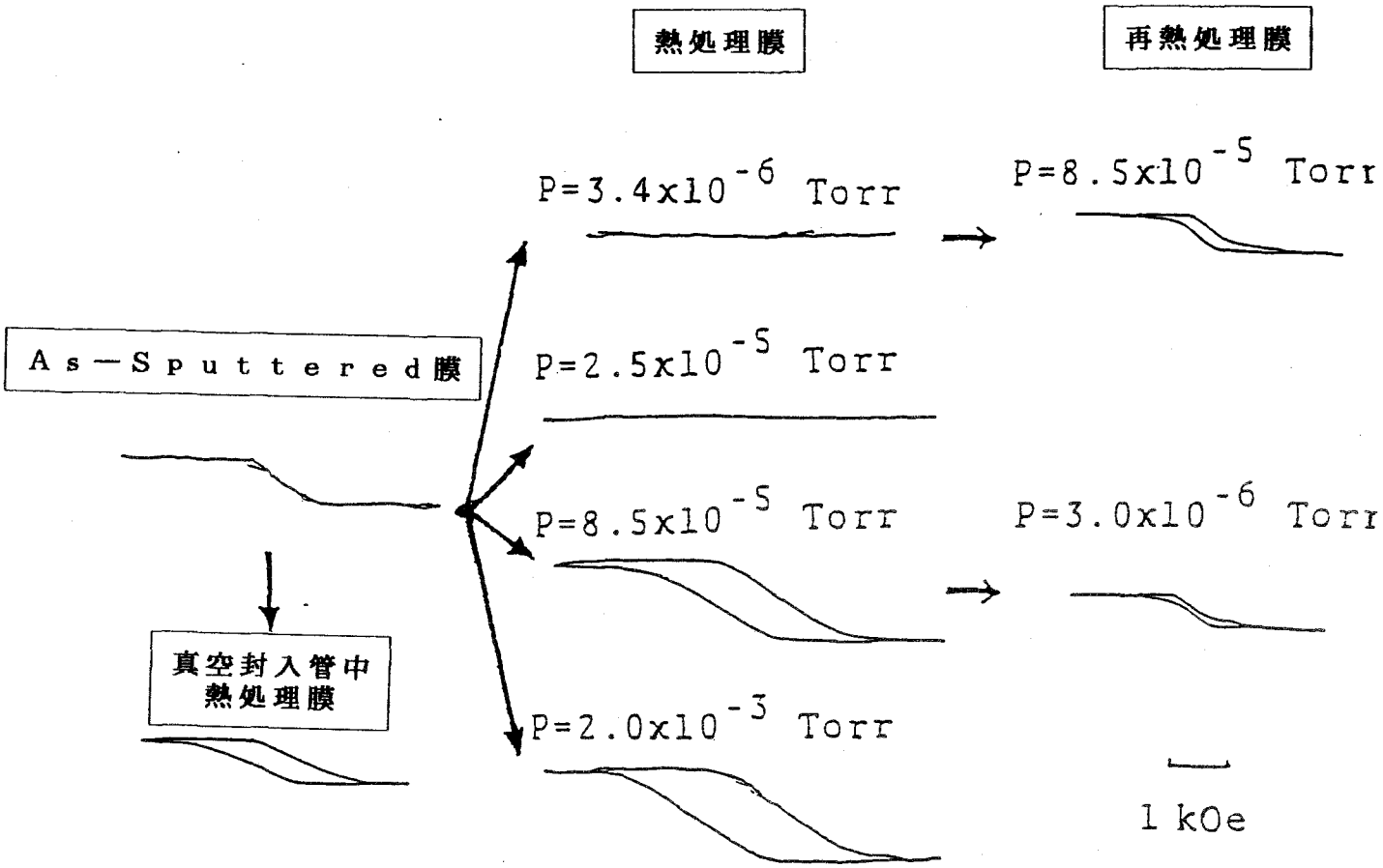


図２－２０．29.7at％Co-Cr膜を真空封入管中あるいは種々の真空度で500℃1hr熱処理した時のCo-Cr膜のカーループの変化

表２－１．Cr_2O_3の解離圧

Temp.(°C)	Dissociation pressure Po_2 (Torr)
25	1.2×10^{-121}
100	1.8×10^{-89}
500	6.5×10^{-40}
1000	7.0×10^{-20}

表２－ ２．Ｃｏ中のＣｏとＣｒの平均拡散距離

Ｔｅｍｐ．［℃］	$\bar{X}$（Ｃｏ）［Å］	$\bar{X}$（Ｃｒ）［Å］
２５	1.4×10^{-14}	1.5×10^{-13}
２００	6.6×10^{-6}	2.4×10^{-5}
３００	2.5×10^{-3}	6.8×10^{-3}
４００	1.6×10^{-1}	3.5×10^{-1}
４５０	8.6×10^{-1}	１．７
５００	３．６	６．６
６００	３．９ｘ１０	６．４ｘ１０

第２章　参考文献

１）麻田、小原：「金属材料表面工学」　ｐ22　コロナ社　(1968)

２）大谷：「金属表面工学」　ｐ123　日刊工業新聞社　(1962)

３）「Handbook of Chemistry and Physics」57th Edition CRC Press (1976)

４）幸田：「金属物理学序論」ｐ111　コロナ社　(1964)

５）J.W.Smits , S.B.Luitjens, F.J.A.den Broeder：29th Conference on Magn. Magn. Mat . , CB-3 (1983)

６）杉田：信学会論文誌（C）J66-C No 1　ｐ55(1983)

７）M.Ishizuka, T. Komoda, S. Tsuchimoto, M. Yoshikawa, S.Ishio and M.Takahashi：J. of Magn. Mat.,35, ｐ286　(1983)

８）大内、岩崎：東北大通研シンポジュウム「垂直磁気記録」ｐ136 (1982)

９）前田、広野、畠山、野中：　同上　ｐ194 (1982)

１０）R.M.Bozorth ：「Ferromagnetism」ｐ289 van Nostrand Princeton (1951)

第３章　Ｃｏ－Ｃｒ垂直磁気異方性膜の磁気光学特性

第１節　緒　言

磁性薄膜において磁化過程の研究のため磁区および磁壁のふるまいを直接観察するためビッター(Bitter)コロイド法および磁気光学効果法が発達してきている。

Co-Cr垂直磁気異方性膜の磁化分布の観察にビッター法を用いた方法[1),2)]や、ローレンツ電子顕微鏡法[3),4)]が検討されている。磁気光学効果についての報告はほとんどなく、わずかに阿部ら[5)]による報告があるのみである。彼らの報告においては偏光面変調差動法という磁気光学回転角が微小な場合にも高いＳＮ比で再生できる新しい信号再生法を考案し、Co-Cr膜の光磁気再生を試みこの媒体の光磁気メモリーへの応用の可能性を明らかにしている。しかしながら、Co-Cr膜の磁気特性と磁気光学特性との関連や磁区の観察などの検討はなされていない。本章においては一般によく用いられている直流差動法によりCo-Cr膜の磁気特性と磁気光学特性の関係を検討し、書き込み磁区の磁気光学効果による観察を試みる。

第２節　磁気光学効果[6)]

磁気光学効果は、狭い意味においては、強磁性体（フェリ磁性体および弱い強磁性をも含む）の自発磁化に起因して起こる光学的異方性に基づく現象を示すものである。強磁性体に直線偏光を入射させる場合透過光の偏光面が回転して最初の入射時とは異なる偏光性に変化し、一般に楕円偏光になることをファラデー効果という。

金属や合金など一般に金属的な電気伝導を示す磁性体では光は透過しないが表面で反射した光はファラデー効果と原理的には同じ原因による磁気的なカー効果とよぶ一種の磁気光学効果を示すことが知られている。

最近、とくに我が国を中心として開発が進んでいる光磁気メモリでは非晶質強磁性体である希土類コバルトや希土類鉄の磁気補償温度Tcompやキュリー温度Ｔｃでの磁化の反転を外部磁場下でのレーザ照射によって温度の微細部分における上昇を利用して起こさせる。反転部分と非反転部はそれぞれの磁気カー効果の差によって区別することができる。

磁化Ｍをもつ物質中を光が透過、伝播する場合に直線偏光の偏光面が回転する現象が上述のファラデー効果である。ファラデー効果による偏光面の回転角θ_Fは物質の厚さｔと磁化の光の進行方向成分の大きさに比例する。

$$\theta_F = F \cdot t\ (M \cdot n) \qquad [3.1]$$

ここでnは光の進行方向の単位ベクトルであり、Fは物質固有のファラデー定数である。

一方、磁化をもつ物質の表面で直線偏光が反射されるときにも、反射光は楕円偏光となり、磁化に比例する偏光面の回転θkがあらわれる。この回転を磁気カー(kerr)回転とよび、この効果を磁気カー効果という。図3－1に示すように磁化Mの方向，偏光方向，入射光と反射光がつくる平面（入射面）の方向の相互関係によって以下の3つに区別する。

（a）縦(longitudinal)カー効果

磁化が反射面および入射面に平行の場合

（b）横(transverse)カー効果

磁化が反射面に平行で入射面に垂直の場合

（c）極(polar)カー効果

磁化が物質の表面（反射面）に垂直の場合

ファラデー効果とカー効果ではθ_F（θk）は磁化の1次に比例するので、磁化の向きを逆転するとθ_Fあるいはθkの符号が反転する。ファラデー効果やカー効果を用いて磁化曲線の測定や磁区観察ができることを図3－2に示す。すなわち磁場のない時には磁化の向きがバラバラになっており、全体を打消しているが、この時は回転も全体としては打消している（a）。しかし磁場の印加により全体の磁化の向きが印加方向に増加してくるためそれにつれて回転も大きくなってくる（b）。さらに磁場を印加すると最後には全部同じ方向に磁化されてしまい、回転角も飽和する（c）。上述したように磁化の1次に比例するので磁化の向きにより符号が反転するため、このように磁気光学効果を用いて磁化曲線が測定できることになる。さらに図3－3でカーヒステリシスループの測定について説明する。試料に入射したレーザー光のビーム径の領域において消磁状態では、上向きに磁化されている面積S_+と下向きに磁化されている面積S_-が等しいため、光検出器での出力電圧は零であるが、上向きの磁界を印加していくと、S_+が増加するため、（S_+－S_-）の面積分の出力電圧が増加していき、飽和状態になるとS_-＝0となり、ビーム径の面積全体が、S_+となる。このことから横軸に印加磁界、縦軸に出力電圧をとることによりカーヒステリシスループが測定できる。図3－4に今回用いた測定装置での出力電圧Vkとカー回転角θkの関係を示す。又、磁化の向きにより符号が反転することにより、偏光顕微鏡を用いて偏光子と検光子を適当に配置することにより、膜の磁化状態が観察できることになる。

光磁気メモリ用媒体に用いられる希土類－遷移金属非晶質膜においては垂直磁気異方性膜のため、ポーラーカー効果を用いて磁化曲線の測定や磁化状態の観察を行うことが通常なされており、膜の特性評価の大きな武器になっている。表3－1[7]に種々の媒体の磁気光学的性質を示す。

垂直磁気記録用媒体として検討されているCo-Cr膜についても、垂直磁気異方性膜であるためポーラーカー効果を用いて膜特性の評価や磁化状態の観察が可能であると考えられるため、本章においては、Co-Cr膜の磁気光学効果について検討する。

第３節　Co-Cr膜の磁気光学特性

Co-Cr膜は第２章と同様に２元ＲＦマグネトロンスパッタ法により作成した。8×10^{-7}Torr以下までチャンバー内を排気した後、Arガス圧力1×10^{-2}Torrで水冷したガラス基板上に回転数40rpmで成膜した。成膜速度は約200Å/minとし膜厚3000Å一定とした。Co-Cr膜の組成はCoターゲットとCrターゲットへの投入電力を制御することにより0～29.5at％範囲のCr組成の試料を用意した。なお膜組成はEPMA分析による測定である。

カーヒステリシスループは図３－５に示した装置により測定した。この装置は薄膜偏光ビームスプリッター(PBS)を用いた差動読み出し法による極カー効果測定装置で、磁石の発生磁界は10 kOe，光源にはHe-Neレーザー（波長6328Å）を用いており、直線偏光で出力5mW である。図３－６にカー回転角の測定の原理図を示す。[8]測定方法は(a)→(b)→(c)の順に行なう。この方法は従来からの直交点でのカー回転角測定法に比べ数十倍の感度を有し、試料とPBSとの間にファラデー素子を入れることによって電気的にもカー回転角を測定することができる。

図３－７(A)に磁気光学カー効果により測定したCo-Cr膜カーヒステリシスループを示す。Cr濃度26.0at％で垂直磁気異方性膜である。カー回転角θkは-2.3min.で非常に小さいがループはＳＮ比よく測定できている。比較のため振動試料型磁力計(V.S.M.)を用いて同じ試料について測定した膜面に垂直方向のＭ－Ｈループを図３－７(B)に示す。以下の結果についてはほとんどこのカーヒステリシスループとＭ－Ｈループより導いている。

§３－３－１　カー回転角と飽和磁化

図３－８にカー回転角θkと飽和磁化MsのCo-Cr膜におけるCr組成依存性を示す。この図から明らかな様にθkとMsはCr量の増加とともに単調に減少する。Cr組成18～29.5at％の範囲においてCo-Cr膜は垂直磁気異方性膜でありカー回転角は18at％Crで-6min.である。図３－９はカー回転角θkと飽和磁化Msの関係を示したものである。この図よりθkとMsは比例関係にありこのことから波長6328ÅではCo-Cr膜のカー回転角θkはCoの磁気モーメントによるものと考えられる。θkとMsの関係からカー回転角θkを測定することにより、飽和磁化Msを推定することが可能と考えられる。

磁気光学効果は、特に金属ではバンド構造が複雑になり、その機構あるいは改善方法は明らかにされていない。磁気光学効果の研究ではカー回転角あるいはカー楕円率の波長依存性、またはその温度変化などが測定され、その原因が推定されている。

図３－１０（Ａ）に21at％Ｃｒ組成のＣｏ-Ｃｒ膜のθｋの波長依存性を示す。比較のため片山らにより報告されているＣｏ膜のθｋの波長依存性[14]を図３－１０（Ｂ）に示すが、波長4000Åから8000Åの範囲においてＣｏ-Ｃｒ膜のθｋはＣｏ膜のθｋと同じ傾向を示す。この結果から測定した波長範囲においてはＣｏ-Ｃｒ膜の磁気光学効果はＣｏの磁化によるものと推定できる。

図３－１１に17.0at％Ｃｒ、24.7at％Ｃｒ組成のＣｏ-Ｃｒ膜のθｋとＭｓの温度依存性を示す。温度の上昇とともにθｋ、Ｍｓとも同じ割合で減少している。検討した温度範囲においてＣｏ-Ｃｒ膜の磁気光学効果の温度変化はＣｏの磁気モーメントの温度変化に比例していると考えられる。

§３－３－２　カーヒステリシスループによる磁気特性

図３－１２にカーヒステリシスループとＶ．Ｓ．Ｍ．によるＭ－Ｈループから得た膜面に垂直方向の保磁力ＨｃのＣｒ濃度依存性を示す。両ループによるＨｃは20at％Ｃｒ で最大値を示す。しかしながらいずれの組成においてもカーヒステリシスループにより測定されたＨｃはＶ．Ｓ．Ｍ．によるＭ－ＨループによるＨｃよりも大きい。この結果は膜全体の保磁力よりも膜表面近傍の保磁力の方が大きいことを示している。なぜならカーヒステリシスループは光の入る深さ範囲内の膜表面を測定しておりＶ．Ｓ．M.による測定は膜全体での測定のためである。この原因については、１）表面層の酸化の影響　２）深さ方向の磁気特性の違い　が考えられる。

１）については以下の通りである。膜作成直後の自然酸化膜は表面分析の結果から数１０Åと推定できる。表面酸化膜の厚みの影響を調べるため、高温高湿条件下（60℃，90％ＲＨ）で約500 時間放置したが表面酸化膜の厚みは増加しておらず、Ｈｃの変化も認められなかった。Ｃｏ-Ｃｒ膜は耐酸化性に優れており、測定試料による表面酸化膜の厚みに大きな違いがあるとは考えにくい。一方、表面酸化膜の厚みのＨｃへの影響は上記実験からでは明らかに出来なかった。

２）については、Ｂｙｕｎらが[15] Ｃｏ-Ｃｒ膜は厚み方向で均質でなく、膜の成長初めの層（初期形成層）とその上に堆積される層との二層構造を取ることを報告している。また河内山らは[12] Ｃｏ-Ｃｒ膜が厚み方向に磁気特性の異なる三つの領域に分けられることを報告している。すなわち最も基板に近い領域は厚さが約300 Å以下の第一の初期形成層であり、Ｈｃ，Ｍｓとも小さく、結晶もみだれ垂直異方性の全く無い層である。300 Å以上1000Å以下の領域は第二の初期形成層であり、Ｈｃ，Ｍｓとも大きく、Ｃｒの偏析した微細なグレインからなる層である。1000Å以上の膜

厚の領域は、Ｈｃが膜厚の増加とともになだらかに低下し、Ｍｓが一定しており、結晶配向もよいことから、グレインが大きく成長した垂直異方性を有する層であるとしている。従ってカーヒステリシスループでは表層部のＨｃを反映しているため、Ｈｃの違いがでてきていると考えることが可能である。

この考察は以下の実験結果に対しても適応可能と考えられる。図３－１３にアルマイト処理基板上にＣｏ-Ｃｒ膜を3000Å形成したときのカーヒステリシスループと、Ｖ．Ｓ．Ｍ．によるＭ－Ｈループの例を示す。Ｈｃはどのスパッタアルゴン圧においてもカーヒステリシスループによる方が大きい。しかしながら、同様にアルマイト処理基板上にＣｏ-Ｃｒ膜を10000 Å形成した時の阿部らの結果は[5]、Ｖ．Ｓ．Ｍ．によるＨｃの方が大きい。Ｃｏ-Ｃｒ膜の膜厚が厚い場合には、表層部のＨｃが膜全体に比べて小さくなっていると考えられる。表面近傍のＨｃに対する原因、物性的検討については、広範囲の膜厚のＣｏ-Ｃｒ膜について製膜方法、膜構造をも含めた実験が望まれる。

図３－１４にカーヒステリシスループ、Ｖ．Ｓ．Ｍ．によるＭ－Ｈループより測定した角型比Ｖｋ(ｒ)／Ｖｋ(ｓ)，Ｍｒ／ＭｓのＣｒ濃度依存性を示し、図３－１５に両ループにより測定した飽和磁界ＨｓのＣｒ濃度依存性を示す。保磁力を含めて、カーヒステリシスループによる測定値とＶ．Ｓ．M.によるＭ－Ｈループの測定値は良好な相関関係にあり磁気光学効果を用いたカーヒステリシスループによりＣｏ-Ｃｒ膜の磁気特性を測定，評価できると考えられる。

§３－３－３　二層膜の特性

垂直磁気記録においては高透磁率軟磁性層とＣｏ-Ｃｒ層を組み合わせた二層膜媒体を用いることが理想的とされている。[10]そこで二層膜媒体のＣｏ-Ｃｒ膜の特性を評価するため、カーヒステリシスループを測定した。図３－１６に単層Ｃｏ-Ｃｒ膜のカーヒステリシスループと、Ｍｏ－Ｃｕ－パーマロイ層を下地層としたＣｏ-Ｃｒ膜すなわち二層膜のカーヒステリシスループを示す。Ｃｏ-Ｃｒ膜は同時に成膜したものであり、基板はアルマイト処理基板を用いている。この図からカーヒステリシスループは二層膜におけるＣｏ-Ｃｒ層の磁気特性も測定することができることが明らかになった。Ｖ．Ｓ．M.においては二層膜の磁気特性を測定する際、両方の磁気特性の重なり合ったＭ－Ｈループとなり正確なＣｏ-Ｃｒ層の磁気特性を測定することは非常に難かしい。それゆえ、カーヒステリシスループによる二層膜上のＣｏ-Ｃｒ層の特性の評価は大いに有効であると考えられる。

図３－１７には半径150mm のガラスディスク基板上に二層膜を形成した時の半径方向の特性分布をカーヒステリシスループで示す。この例では外周ほどＨｓは小さくなっており、Ｃｒ 量が外周ほど多くなっていると予想される。このようにカーヒステリシスループは、ディスク形状のＣｏ-Ｃｒ層についてディスク内の特性分布をディスクを破壊することなく測定することができる。このことからカーヒステリシスループ測定装置はＣｏ-Ｃｒ垂直磁気ディスクの製造ラインにおいて、特性検査装置として使用することも可能と考えられる。

§３－３－４　カー効果による磁区観察

Ｃｏ-Ｃｒ膜の反射率のＣｒ濃度依存性を図３－１８に示す。反射率の測定はＨｅ－Ｎｅレーザー（波長 6328Å）用いた。反射率はＣｒ量の増加とともに単調に減少している。Ｃｏ-Ｃｒ膜が垂直磁気異方性を示す組成18ａｔ％Ｃｒから29.5ａｔ％Ｃｒにおいては反射率63％から58％である。磁気光学性能指数$\sqrt{R}\cdot\theta k$は21.6ａｔ％Ｃｒで約0.07°程度となり、希土類－遷移金属アモルファス膜（例えばＴｂ－Ｆｅ）に比して約１桁小さい値である。しかしながら性能指数の値からはカー効果による磁区観察は可能と考えられる。Ｃｏ-Ｃｒ膜をある程度高密度に記録することにより反磁界の影響を小さくし、カー回転角θｋを飽和値として使うことができれば磁区観察が可能と思われる。

そこで自作の垂直磁気ヘッドを用いて21.6ａｔ％Ｃｒ組成のＣｏ-Ｃｒ膜に記録波長100 μｍで記録を行い、ポーラーカー効果を用いた磁区観察を行った。結果を図３－１９(ａ)に示す。コントラストはあまり鮮明ではないが白黒の磁区が確認できる。図３－１９(ｂ)にはビッター法で同じ記録磁区を観察したものを示した。このことからＣｏ-Ｃｒ膜の記録状態はポーラーカー効果により観察できることが判り磁化過程等の研究に非常に有効であると思われる。

第４節　結　言

Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜の磁気光学特性を詳細に検討し本章において以下のことが明らかになった。

１）Ｃｏ-Ｃｒ膜のカー回転角θｋはＣｒ濃度の増加とともに単調に減少する。
垂直磁気異方性を有する範囲においてはカー回転角θｋは絶対値として6ｍｉｎ.以下である。

２）Ｃｏ－Ｃｒ膜のカー回転角θｋは飽和磁化Ｍｓと比例しておりＣｏ-Ｃｒ膜の磁気光学効果はＣｏの磁気モーメントによるものと考えられる。

３）カーヒステリシスループによる磁気特性（保磁力、角型比、飽和磁界）はＶ．Ｓ．Ｍ．による測定値とよく対応しておりθｋとＭｓの関係も含めてＣｏ-Ｃｒ膜の磁気特性評価にカーヒステリシスループを用いることは有効であり、さらに二層膜媒体におけるＣｏ-Ｃｒ膜を下地高透磁率軟磁性層の影響なしに評価することができると考えられる。

４）磁気光学カー効果を用いることによりＣｏ-Ｃｒ膜の記録磁区を観察することができた。このことはＣｏ-Ｃｒ膜の磁化機構を正しく把握するための知見を得ることができる方法の一つを得たと考えている。

磁気光学カー効果を用いたＣｏ-Ｃｒ膜の検討については村田らにより単層膜と二層膜の特性比較を行った報告[11]、河内山らによるＣｏ-Ｃｒ膜の初期形成層の磁性を検討した報告[12]、長尾らによるＣｏ-Ｃｒ膜の表面の経時安定性を検討した報告[13]、など最近増加してきていることを付記しておく。

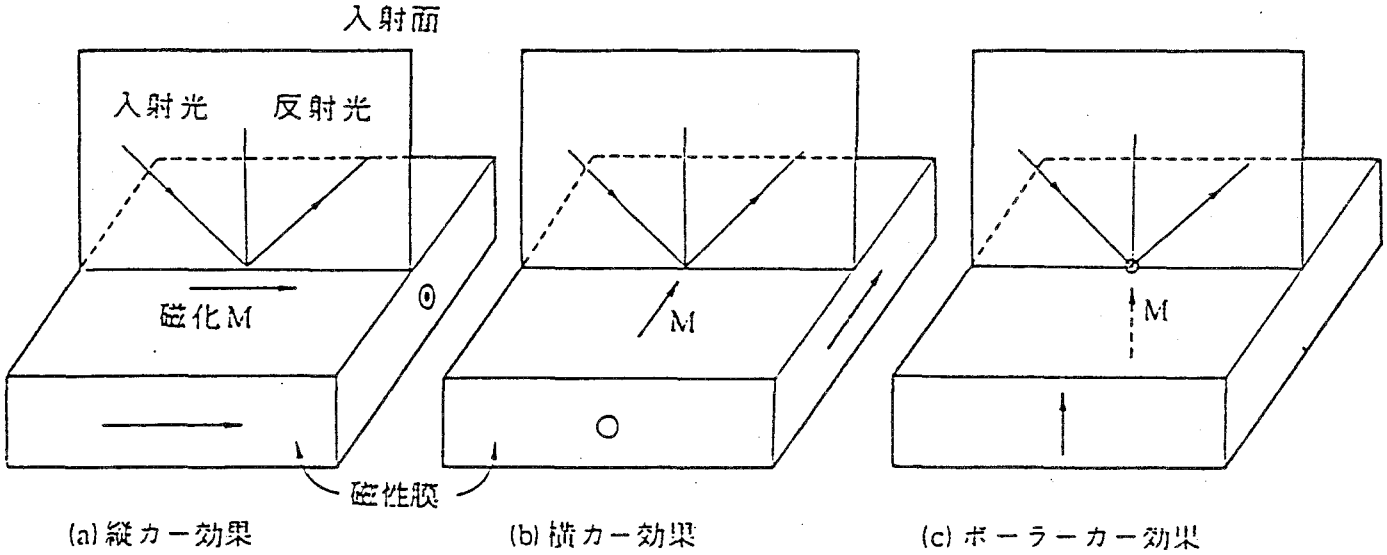


図３－１．磁気光学カー効果の三つのモードにおける磁化Ｍと光の入射面・磁性膜面の関係

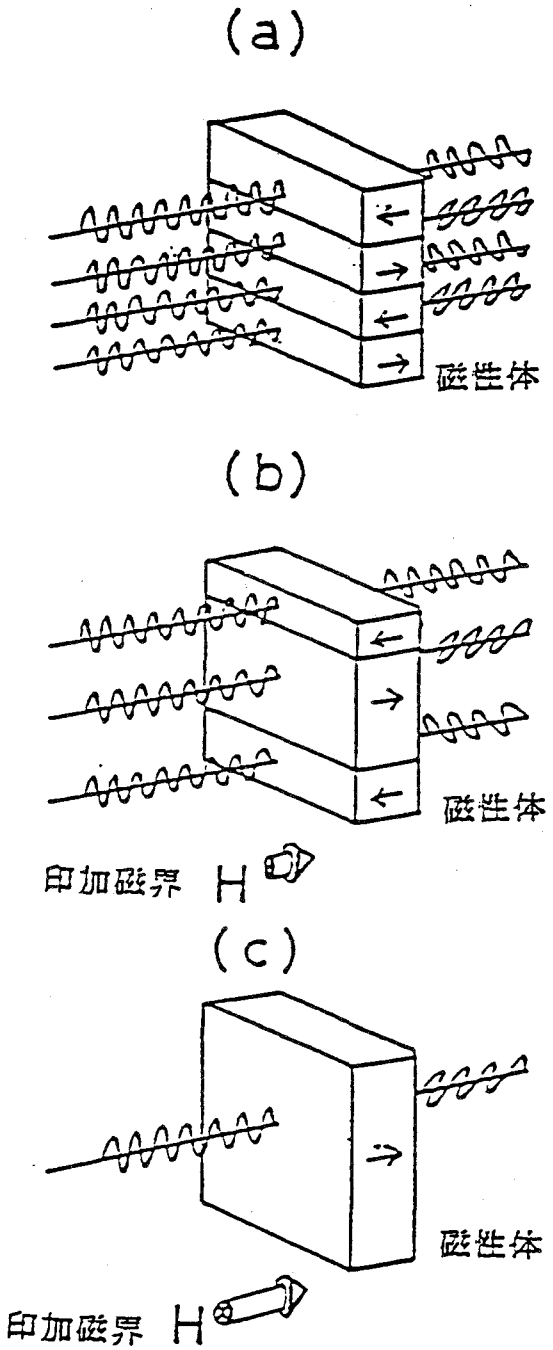
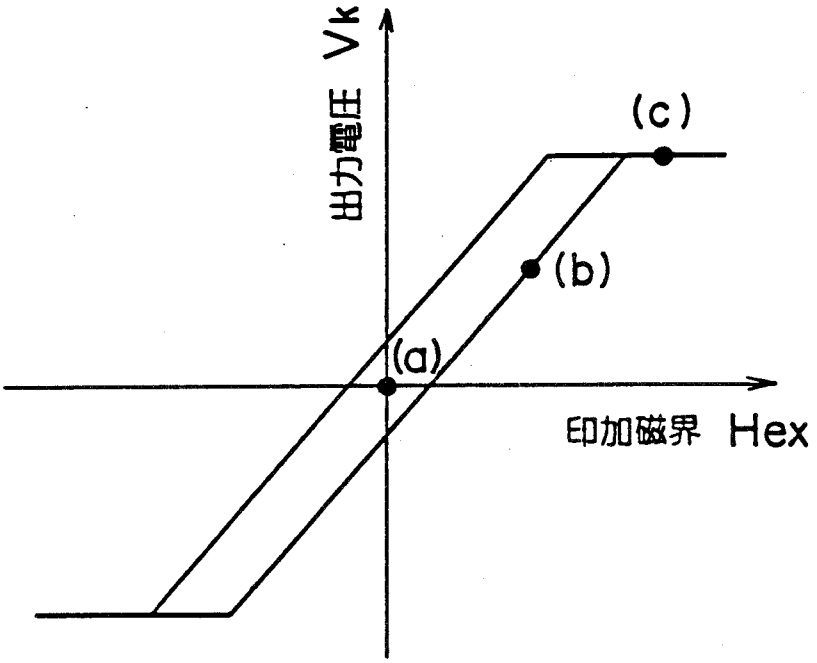


図３－ ２．印加磁界と媒体の磁化方向と偏光面の回転の関係



カーヒステリシスループ

$$V_k = (S_+ - S_-) \cdot \theta_k \cdot R \cdot I$$

S_+ : 上向きに磁化された面積

S_- : 下向きに磁化された面積

θ_k : カー回転角

R : 反射率 （一定）

I : 光強度 （一定）

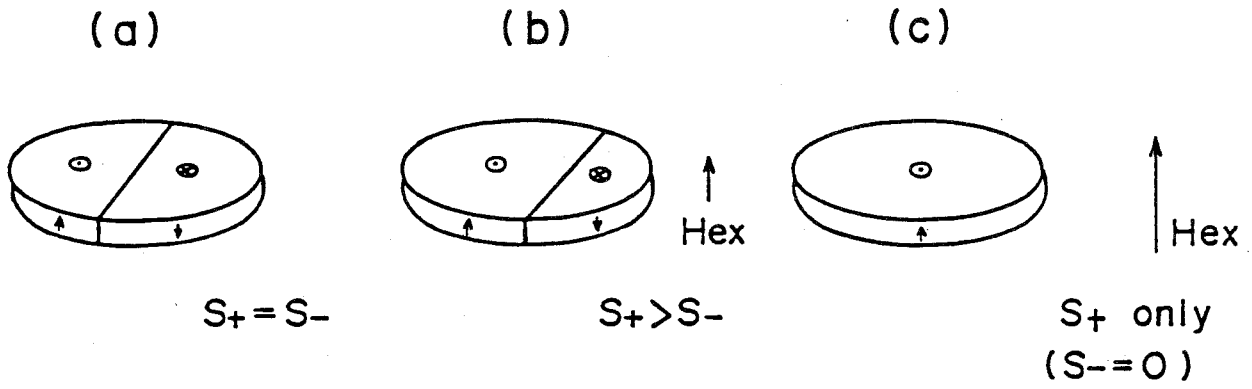


図３－ ３．カーヒステリシスループの測定原理

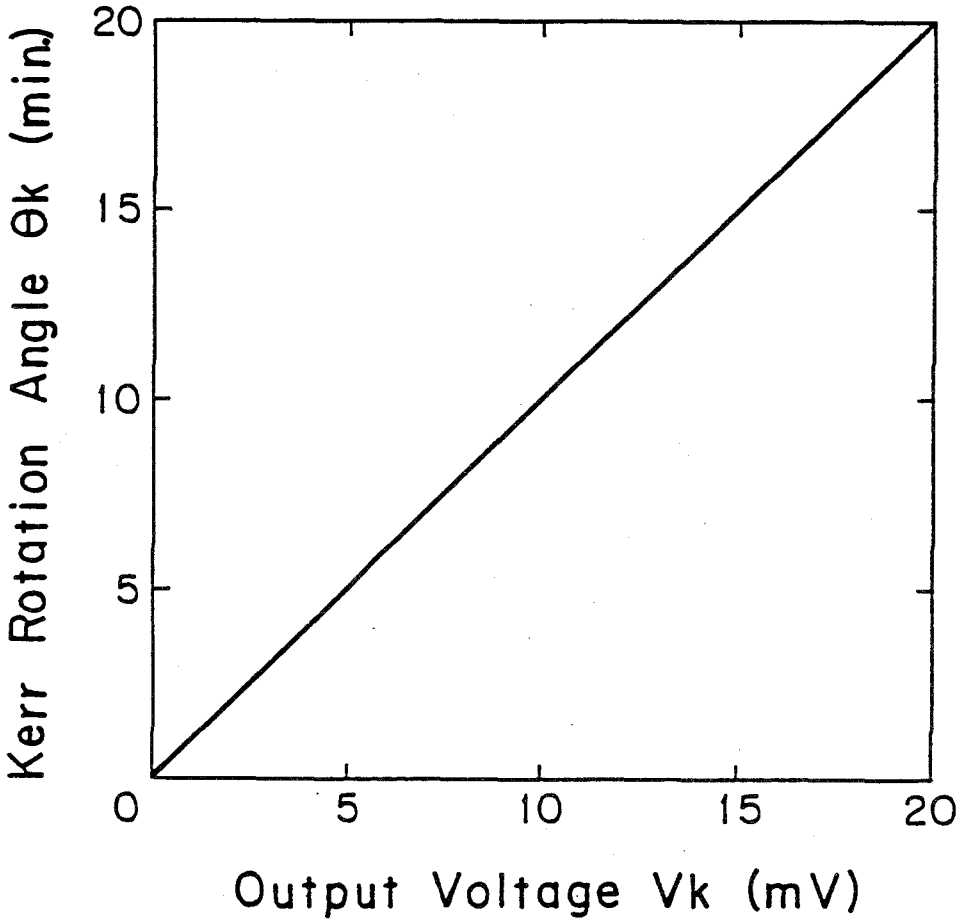
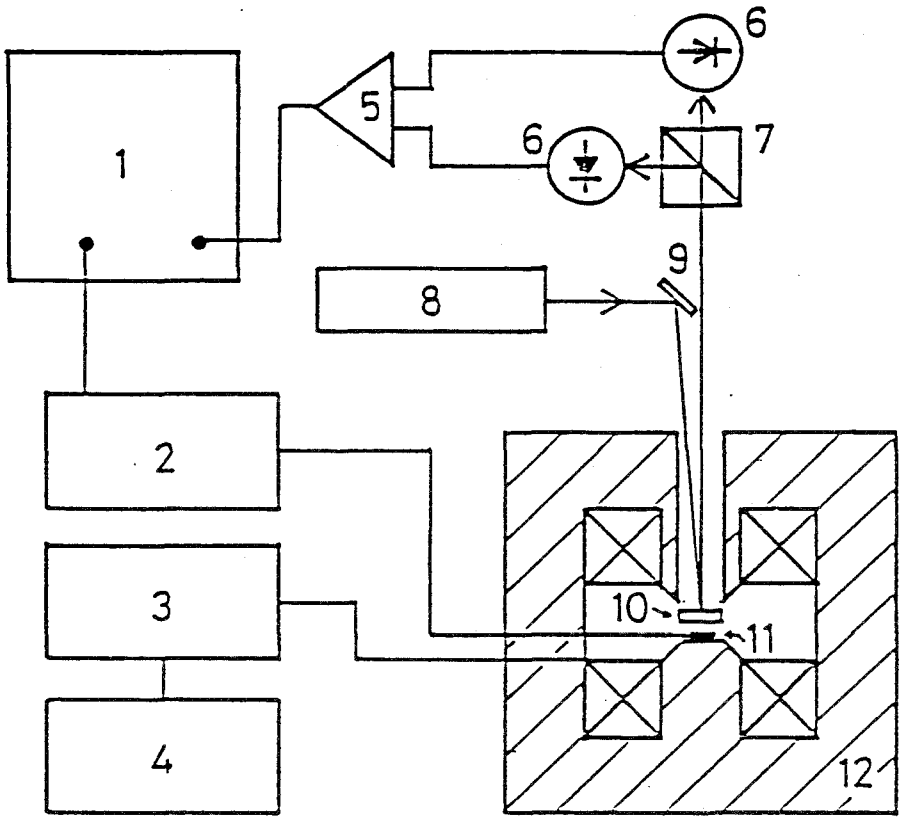


図３－ ４．出力電圧Ｖｋとカー回転角θｋの関係



1. XY Recorder
2. D.C. Amp.
3. Field Control Circuit
4. D.C. Power Supply
5. Dif. Amp.
6. Si. P.D.
7. Polarized Beam Splitter
8. Linear Polarized He-Ne Laser
9. Mirror
10. Sample
11. Hall Element
12. Electro Magnet

図３－５．カーヒステリシスループ測定装置

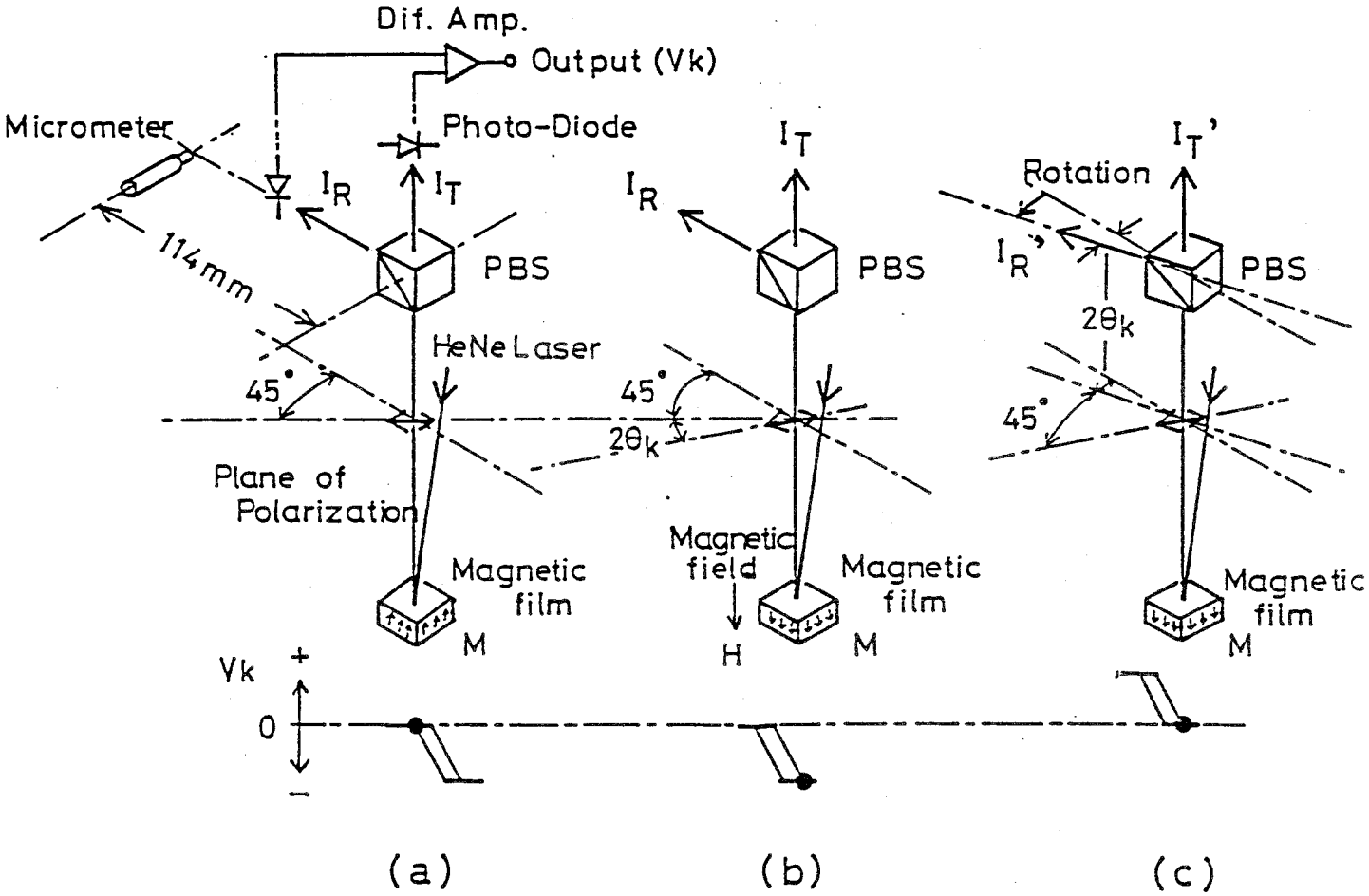


図３－ ６．カー回転角の測定原理

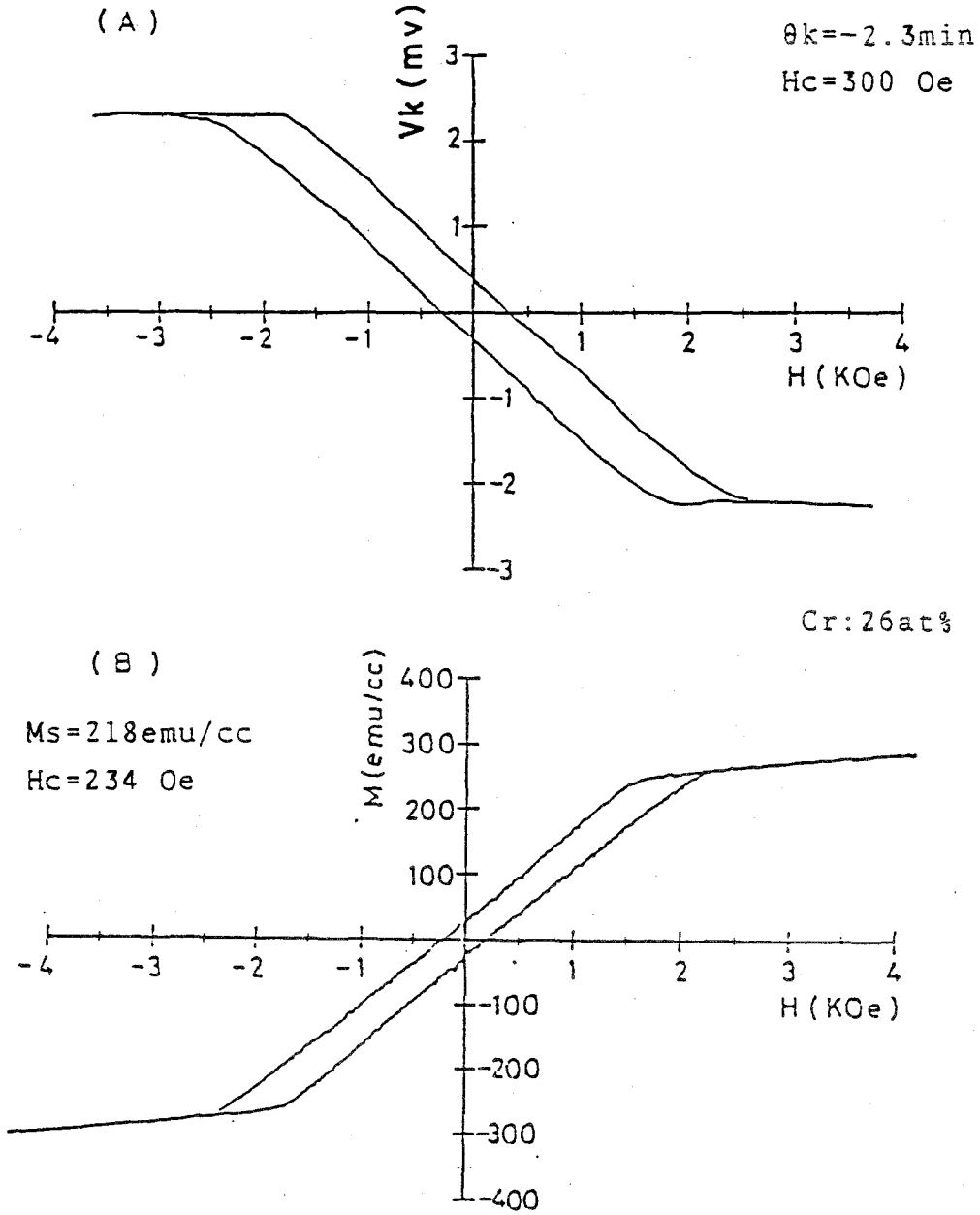


図３－７．Co-Cr膜の磁化曲線　(A)カーヒステリシスループ
(B)V.S.M.によるM－Hループ

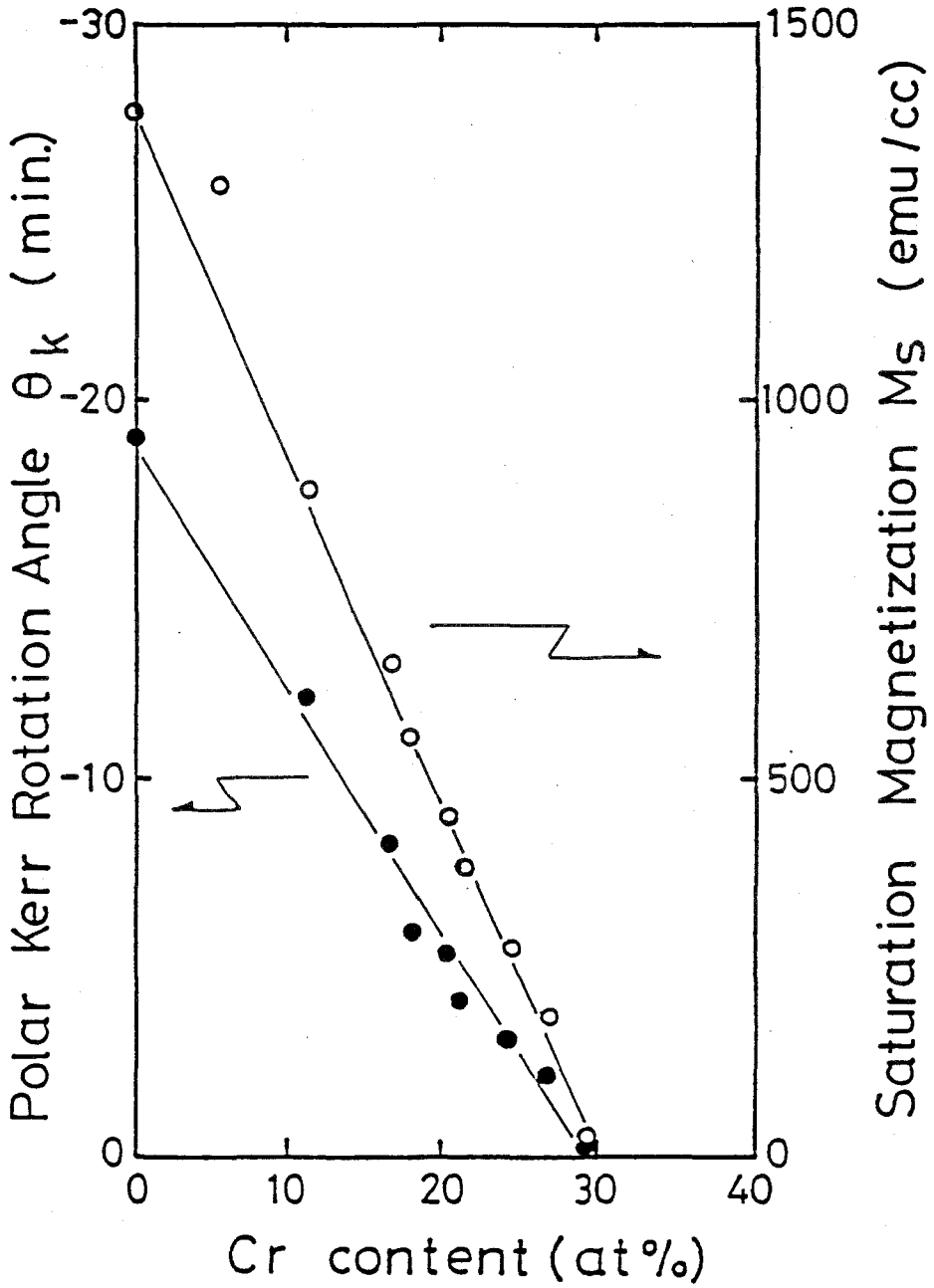


図３－ ８．カー回転角θkと飽和磁化MsのCr濃度依存性

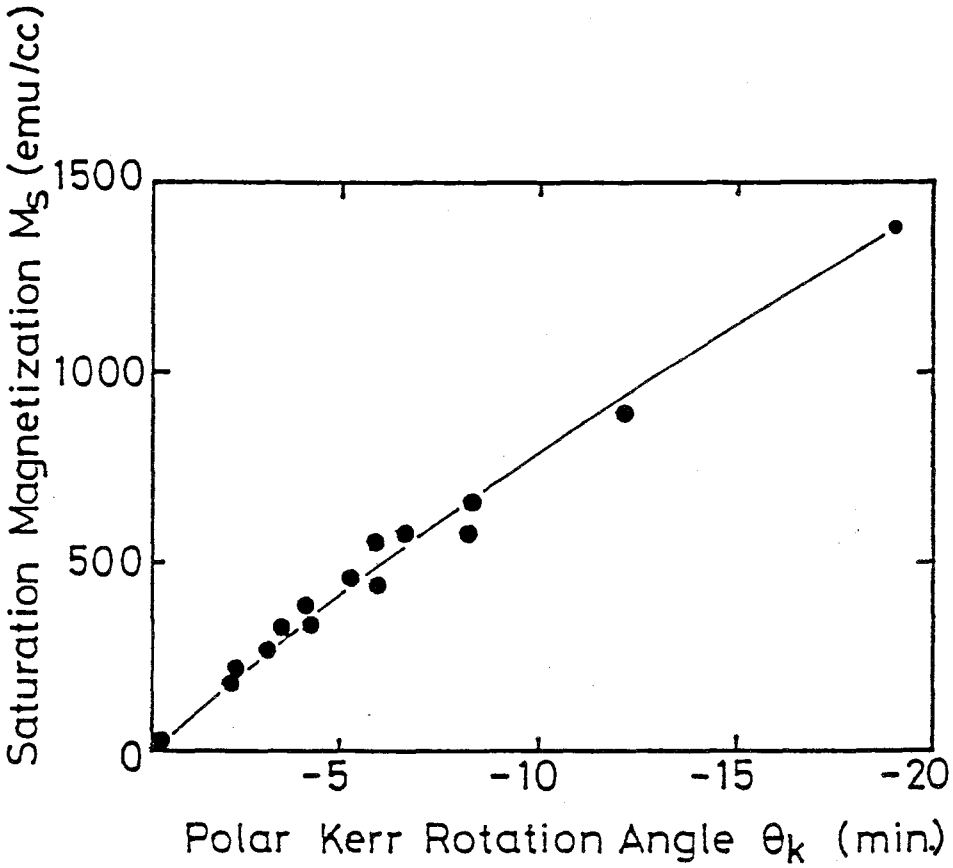


図３－ ９．カー回転角θｋと飽和磁化Ｍｓの関係

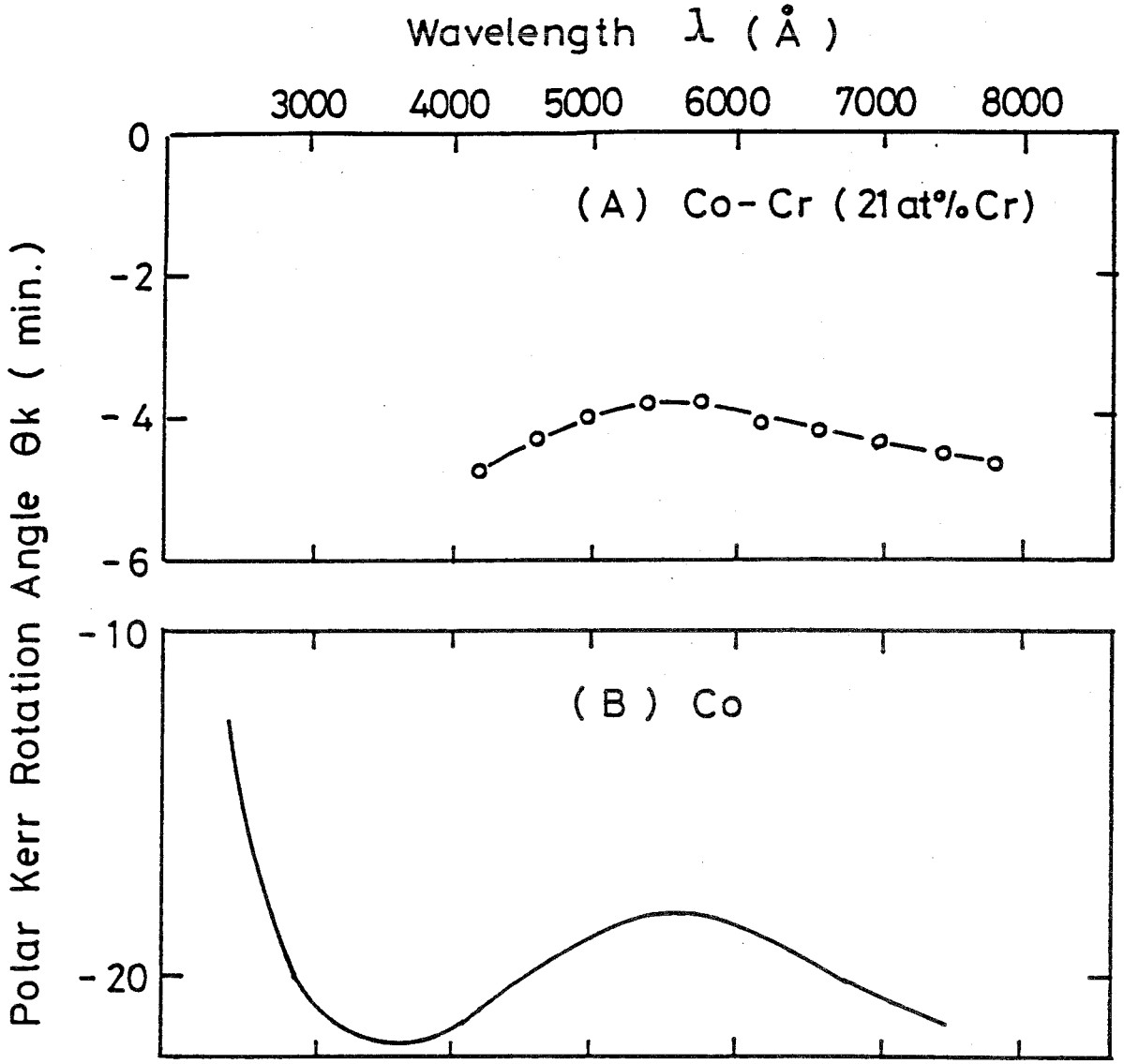


図３－１０．Ｃｏ-Ｃｒ膜のθｋとＣｏ 膜のθｋの波長依存性

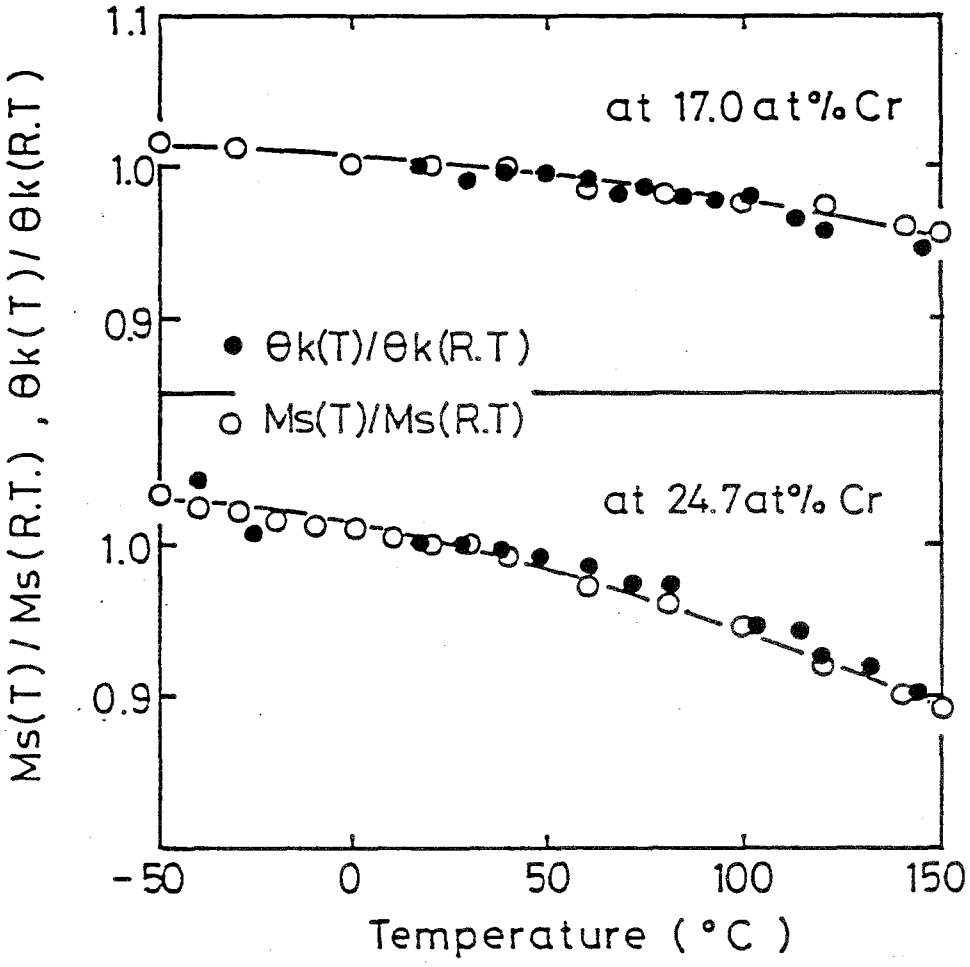


図３－１１．Ｃｏ-Ｃｒ膜のカー回転角θｋと
飽和磁化Ｍｓの温度依存性

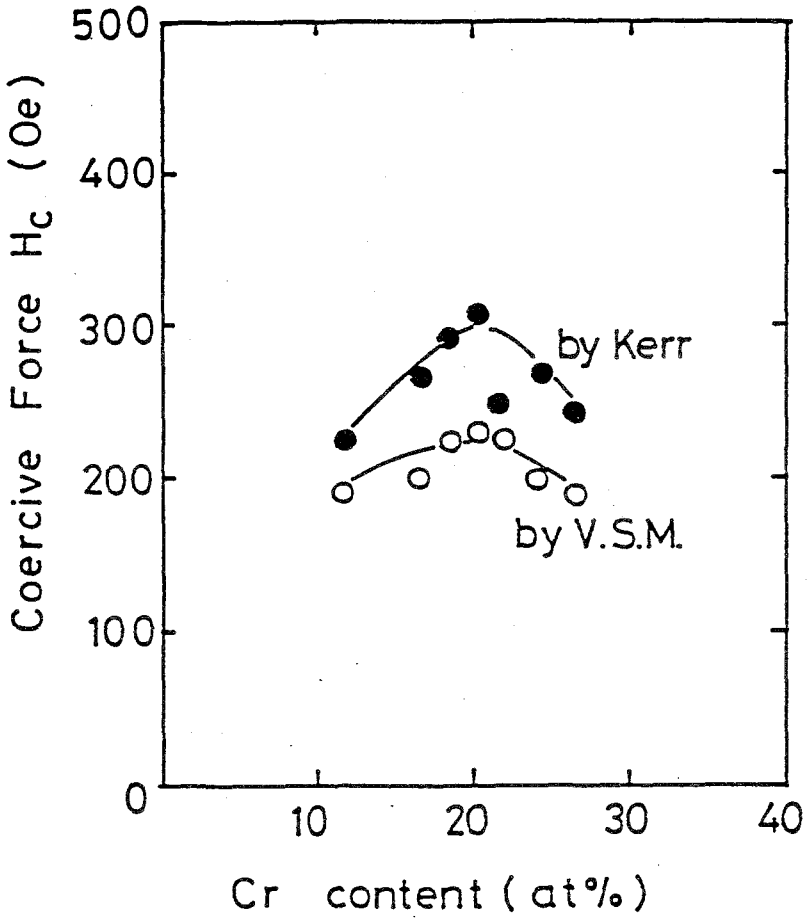
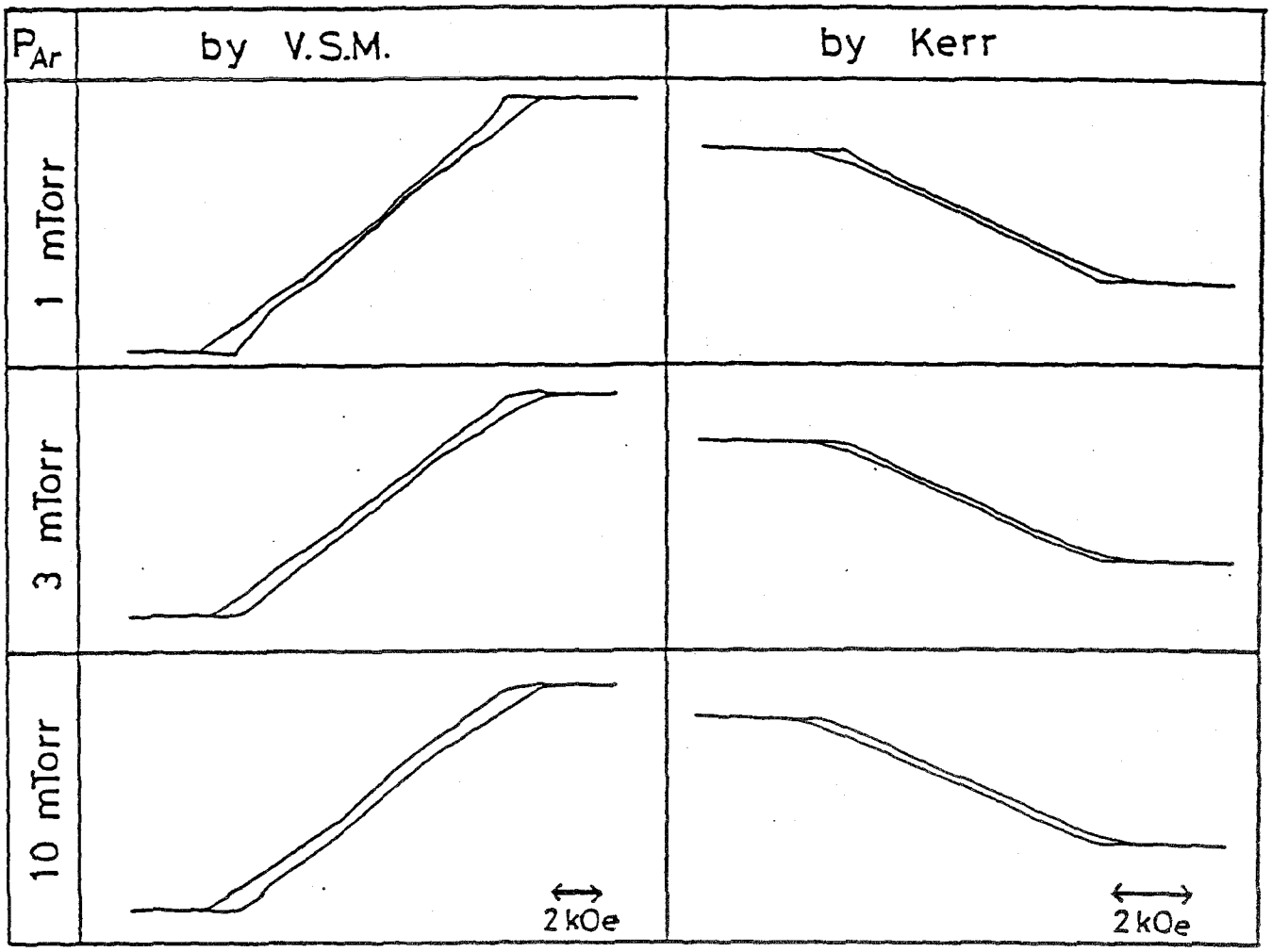


図３－１２．カーヒステリシスループとV.S.M.によるM－Hループにより測定したCo-Cr膜の膜面に垂直方向の保磁力HcのCr濃度依存性



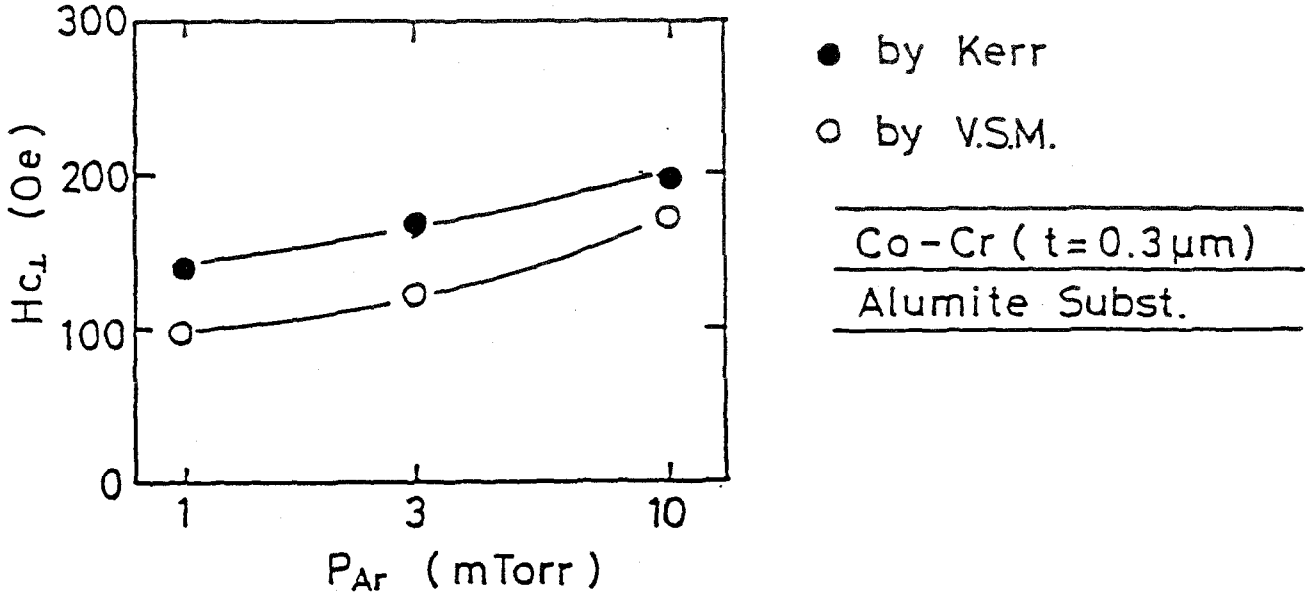


図３－13．アルマイト処理基板上のＣｏ-Ｃｒ膜のカーヒステリシスループとＭ－Ｈループ

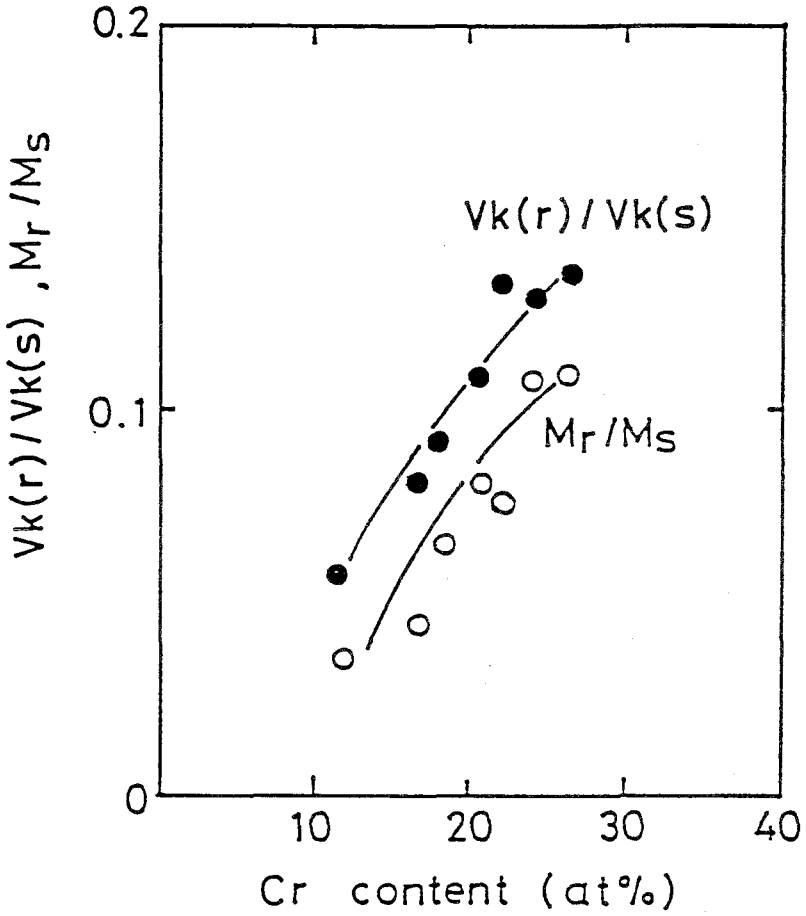


図３－14．カーヒステリシスループとV.S.M.によるM－Hループにより測定したCo-Cr膜の膜面に垂直方向の角型比のCr濃度依存性

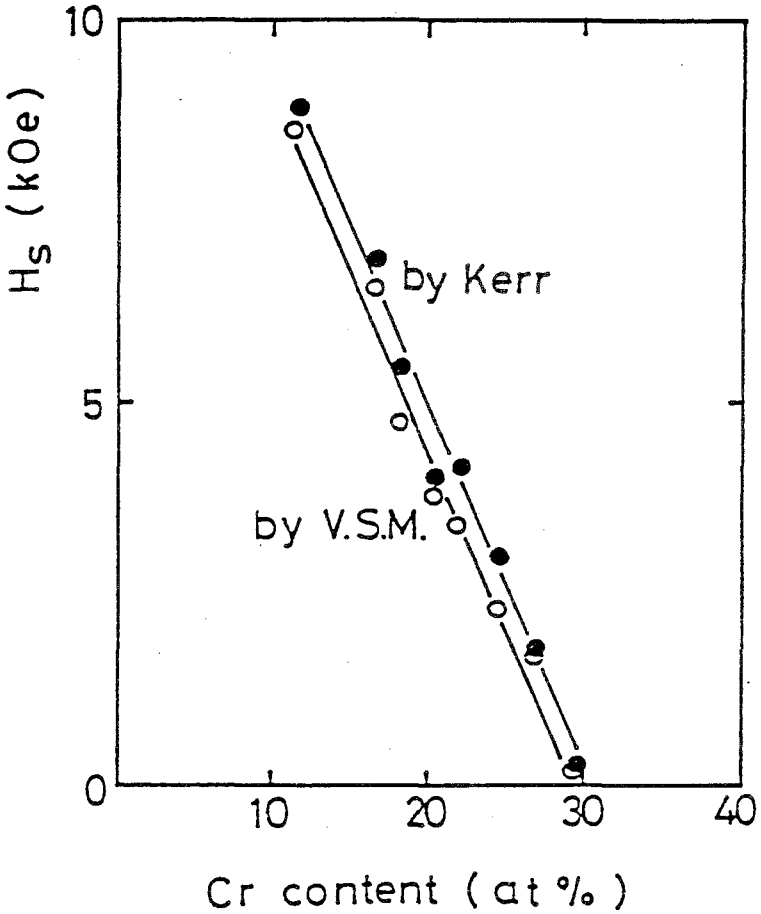
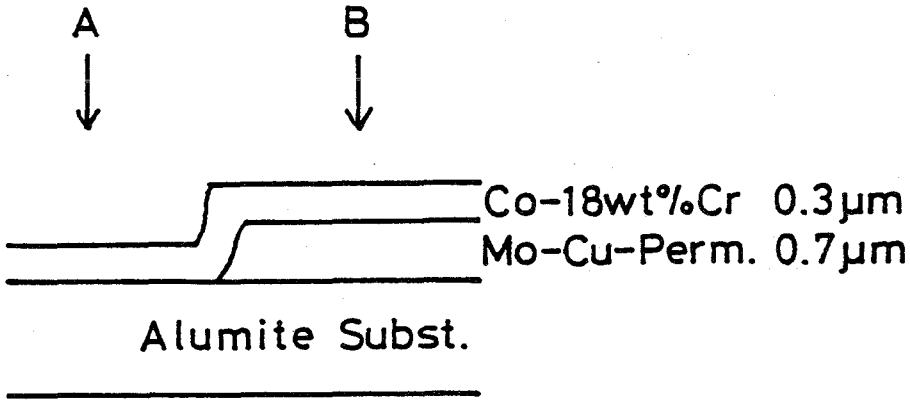


図３－１５．カーヒステリシスループとV.S.M.によるM－Hループにより測定したCo-Cr膜の膜面に垂直方向の飽和磁界Hｓの Cr濃度依存性



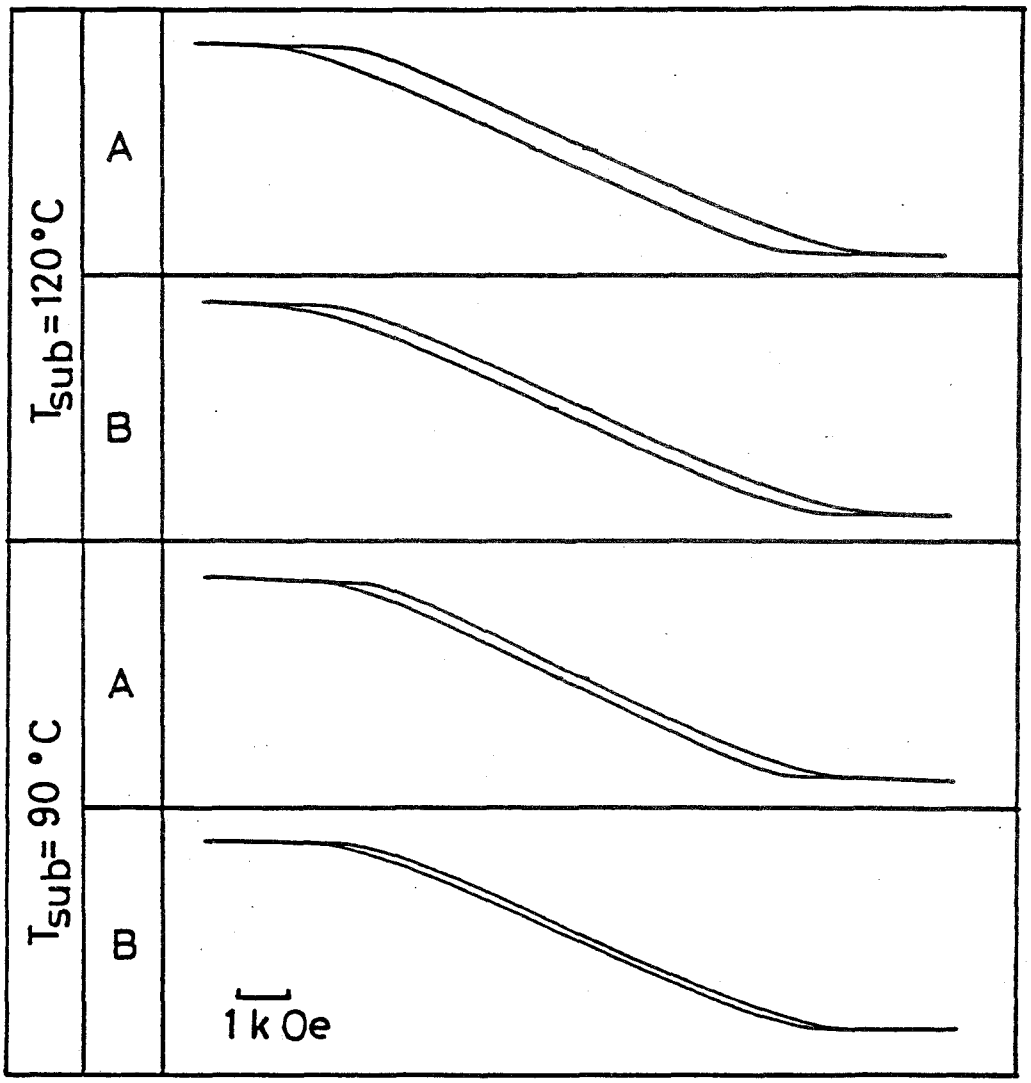


図３－16．単層膜と二層膜のカーヒステリシスループ

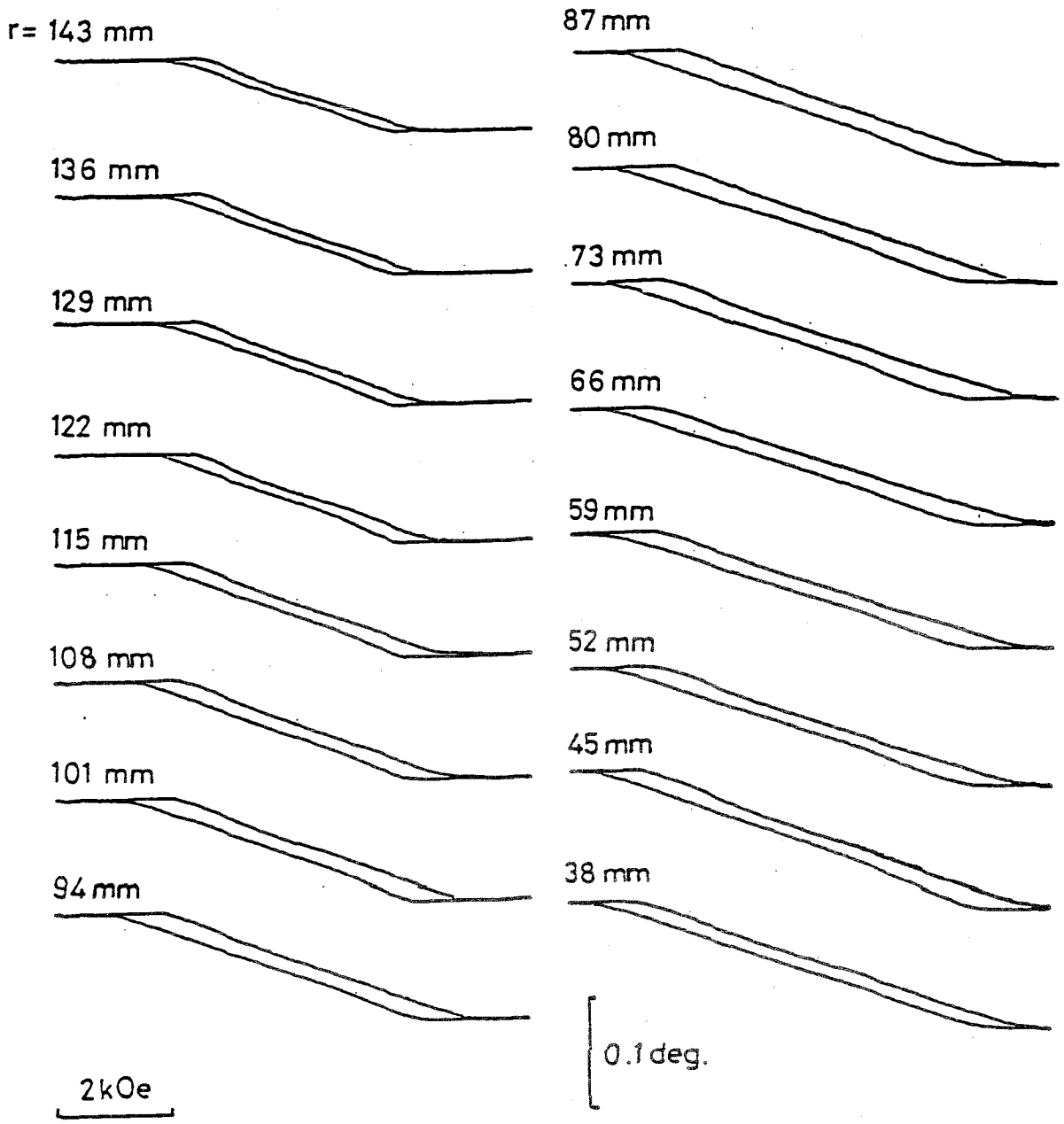


図３－17．ガラスディスクでの各半径位置でのカーヒステリシスループ

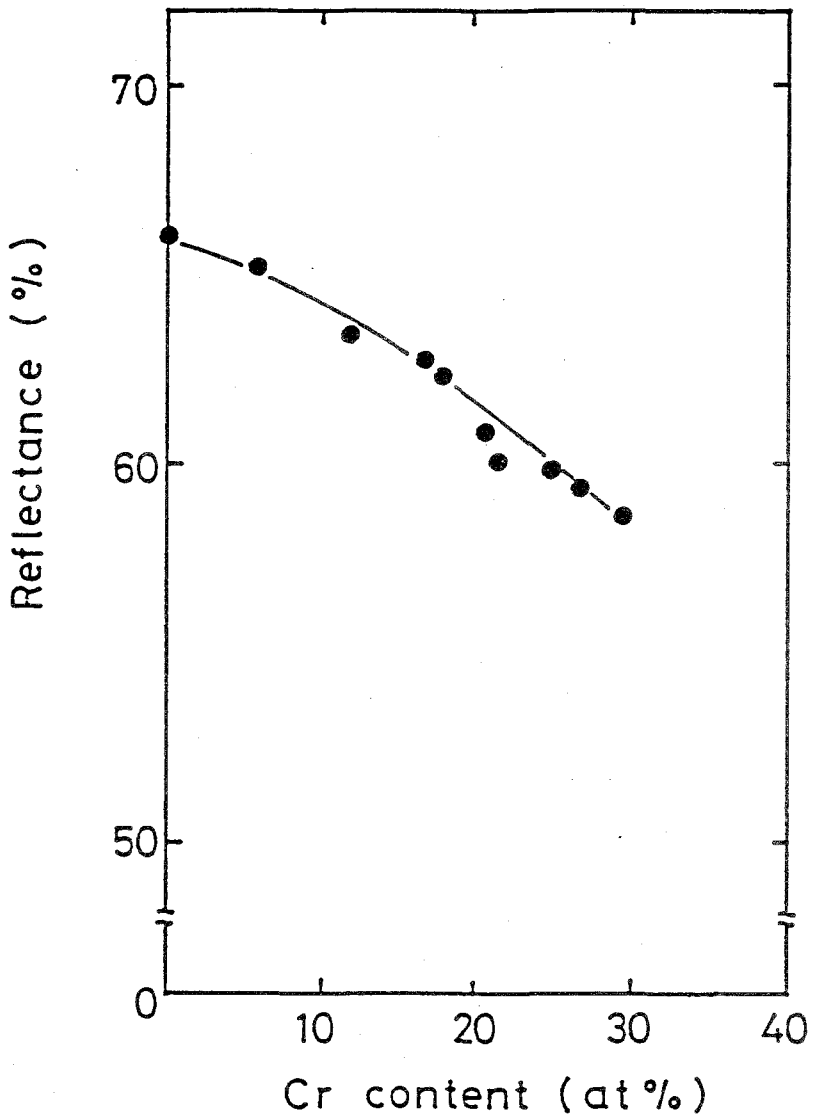
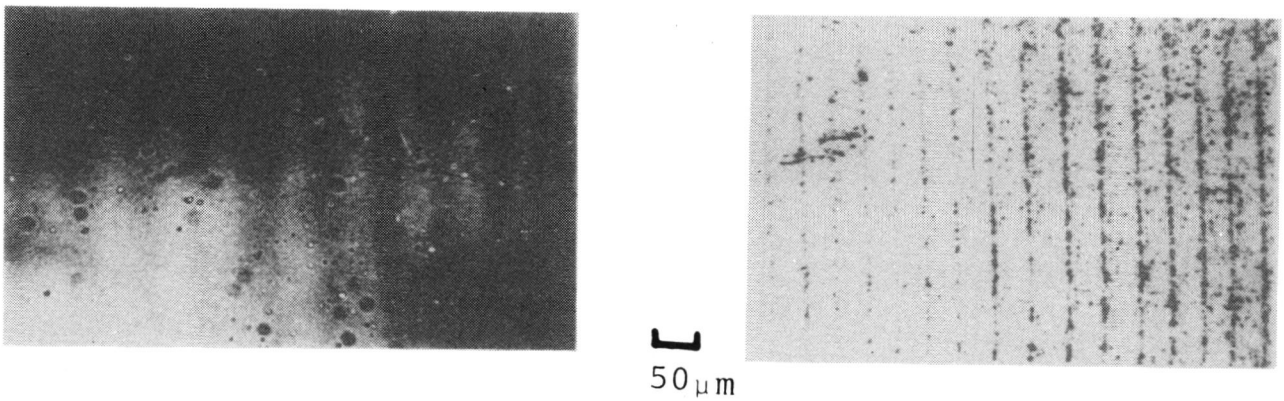


図３—18. Co-Cr膜の反射率のCr濃度依存性（測定波長λ＝6328Å）



(a) by polar Kerr effect　　(b) by Bitter technique

図３—19．Co-Cr膜の記録磁区の観察　（ａ）磁気光学カー効果による
（ｂ）ビッター法による

表３－１．種々の媒体の磁気光学的性質

物　質　名	キュリー点 Tc (℃)	カー回転角 ϕ_K(deg)	ファラデー回転係数 ϕ_F (deg/ cm)	吸収係数 α (1/cm)	性能指数 $2\phi_F/\alpha$ (deg)	測定波長 λ (μm)
Mn Bi (低温相)	360	0.7	5.4×10^5	3.8×10^5	2.8	0.63
Mn Bi (高温相)	180		2.1×10^5	3.8×10^5	1.1	〃
Mn Ga Ge	185		0.8×10^5	5.0×10^5	0.3	〃
Mn Bi Cu	200	0.2	2.5×10^5			〃
Gd − Co	(組成変化大)	0.35	1.8×10^5	8.0×10^5	0.45	0.45〜0.82
Gd − Fe	(130〜300)	0.35	1.7×10^5			0.63
Tb − Fe	〜140	0.30	1.3×10^5			〃
Dy − Fe	〜 60	0.25				〃
$Gd_2BiFe_5O_{12}$			5×10^3	220	45	0.9
			3×10^3	20	3×10^2	1.1
			2×10^3	< 1	$> 4 \times 10^3$	1.3

第３章　参考文献

１）岩崎、大内、本田：昭54　電子通信学会総合全国大会講演論文集
239，3月(1979)

2）S.Iwasaki ，K.Ouchi ，and N.Honda ： IEEE Trans . on Magn. MAG-16
No. 5 Sept. (1980)

３）大内、岩崎：日本応用磁気学会第２３回研究会資料　23-6　(1982)

４）大内、岩崎：昭56　電子通信学会半導体材料部門全国大会講演論文集
S7-6　(1981)

5）M.Abe ，K.Shono，K.Kobayashi ，M.Gomi and S.Nomura ：Jpn .J.Appl.
Phys. 21　L.22 (1982)

６）近、上村：日本物理学会誌　24，15　(1969)

７）光メモリー光磁気メモリー総合技術集成　p276
サイエンスフォーラム (1983)

８）桜井、尾西：日本応用磁気学会第２７回研究会資料　27-4　(1982)

９）上坂、菱山、藤原：東北大通研シンポジウム　「垂直磁気記録」p169　(1982)

１０）中村、岩崎：日本応用磁気学会誌　Vol 8　No.1 p9　(1984)

１１）村田、河内山、浅沼、住田、中山：第７回日本応用磁気学会学術講演概要集
7 PA-5　(1983)

１２）河内山、坂田、住田、中山、浅沼：第９回日本応用磁気学会学術講演概要集
26aA-6　(1985)

１３）長尾、佐野、野村、名原：第９回日本応用磁気学会学術講演概要集
26aA-3　(1985)

１４）T.Katayama and K.Hasegawa ：Proc.4th Int.Conf.Rapidly Quenched Metals,
Sendai p195 (1981)

１５）C.Byun,J.M.Sivertsen and J.H.Judy ：J.Appl.Phys.57(1),15 April p3997
(1985)

第４章　Ｃｏ－Ｃｒ膜を用いた垂直リジッドディスク

第１節　緒　言

本章では実際にＣｏ-Ｃｒ膜を垂直磁気記録方式の媒体として用いた場合について具体的な特性を評価する。

垂直磁気記録方式の装置への適用はフレキシブルディスク装置[1]、テープ装置[2]、リジッドディスク装置[3]への応用をめざした開発が進められている。

本章においてはリジッドディスク装置への適用を目的として垂直磁気記録媒体の構成について述べ垂直リジッドディスク媒体の性能と適用への今後の方向を記述する。

第２節　垂直磁気記録方式

図４－１に、垂直磁気記録方式の概要を示す。[4]　本方式は、垂直磁化成分を記録信号とするため垂直磁界を発生する単磁極ヘッドを用いる。媒体は膜面に垂直に磁化しやすい垂直磁気異方性膜を用いる。したがってヘッドにおいては従来のリングヘッドの空隙相当部分および他の非磁性部分が、垂直ヘッドでは磁性体で埋められた形であって、リングヘッドと相補的[5]な点が第１の特徴として、また基本の考え方として説明されている。第２の特徴としては、媒体の異方性容易軸の方向が従来は面内媒体走行方向にあってかつ一軸的であることが理想とされていることに対し、垂直磁気記録方式では垂直方向に向きかつ一軸的であることが理想とされる点である。この２つの大きな原理上の特徴から図４－２に示すように、従来長手記録と垂直記録の磁化転移の本質的な相違が予想されている。[6]　すなわち、垂直記録の転移付近には減磁界Ｈｄｙが０となるので減磁の影響を受けない鋭い磁化転移ができ本質的に高密度の記録が容易である。これに対し長手記録は減磁界Ｈｄｘが転移点で最大に働き、高密度になるほど転移磁化が減衰する宿命を担っている。

したがって垂直磁気記録方式の記録特性において次の様な原理上の優位性のあることが実験的にも確認されている。

（1）リングヘッドとの相補性により、垂直ヘッドでは理想的な垂直磁界の発生が可能で[7]、かつ強いヘッド媒体間の相互作用のため更に鋭い磁界分布を与える。[8]～[10]
このことにより記録時のピークシフト* は無視できるほど小さくなる。[10]～[12]
（2）情報信号を担う磁化が反平行で、かつ媒体厚に垂直なため、その転移中心において減磁界が働かず理論上は無限大の情報密度が記録できる。[6]
実際の記録密度特性では再生の分解能に制限されているが、それでも既に200kBPIの信号の記録・再生に成功している。[13]～[15]
（3）(1)，(2)により、記録媒体の厚みには制限がなく、信号磁化は媒体厚み全体に浸透し飽和記録が容易にできる。このことから、S／Nの点で極めて有利な記録・再生が可能となっている。[16][17]
（4）(3)の飽和記録と媒体の理想角形特性のため、記録電流に対する再生出力の立ち上がりが鋭く、Digital記録に適した性質をもっている。[18]
（5）さらにCo-Cr膜の裏面に高透磁率の軟磁性膜を形成した二層膜媒体[19][20]では従来方式との相補性がより完全なものとなる。したがって裏面磁荷の消失により再生出力が増し、かつ記録感度も著しく向上する。[18][19]

岩崎教授は上に述べた垂直磁気記録の特徴は従来方式との相補的な関係から導き出される必然的なもので、この相補性が垂直磁気記録の基本的な設計指針を与えるものであると述べている[18]。この相補的な諸関係は表4－1のようにまとめて示されている。

垂直磁気記録媒体としては、より実用的であると考えられる軟磁性膜を持つ二層膜媒体を考える。図4－3は、岩崎，田辺[21]による有限要素法で計算した単層膜，二層膜に対する主磁極先端部近傍の磁力線分布である。軟磁性層の存在で二層膜では、主磁極先端部と軟磁性層間のCo-Cr層内に一段と磁力線が集中し、磁界分布が鋭くかつ強くなることがわかる。

これらのことから次節において、垂直リジッドディスク媒体の検討には軟磁性膜とCo-Cr膜との二層膜媒体について検討し、垂直ヘッドとの組み合わせにより記録密度特性を論じる。

---

*ピークシフト：ディジタル磁気記録に於いて記録電流のデータ点（電流の反転点）と再生電圧のデータ検出点とがずれる現象を言う。すなわち位相ずれに相当するのでフェイズシフトと言うこともある。長手磁気記録では、一般に再生電圧波形のピーク位置をデータ点に対応させ、そのピーク位置が記録電流のデータ点に比べてずれるのでピークシフトと呼ばれている。ピークシフトが大きくなると、読み取りデータのエラーを生じる。ピークシフトは一つの磁化反転から再生した波形（孤立反転出力）がひろがりを持つため、磁化反転間隔が異なると隣接ビット間の干渉の程度が異なることにより生じる。また雑音（媒体雑音、ヘッド雑音、装置雑音およびジッターなどを含む。）によっても生じる。

第３節　垂直二層膜リジッドディスクの作成と特性

検討した垂直リジッドディスクの断面構造を図４－４に示す。表面性を良好にするため、表面処理を施した直径５ 1/4ｲﾝﾁのアルミ合金基板上にＲＦスパッタ法で軟磁性層としてＭｏ-Ｃｕ-ﾊﾟｰﾏﾛｲ，垂直磁気異方性層としてＣｏ-Ｃｒ（Ｃｒ20wt%）を直径８ｲﾝﾁ の合金ターゲットを用いて二層膜を形成した。なおＭｏ-Ｃｕ-ﾊﾟｰﾏﾛｲ層とＣｏ-Ｃｒ層との間に非磁性中間層としてＴｉ層を同様に形成し、その効果についても検討した。基板の表面処理層については、アルマイト処理基板を２種類（以下アルマイトＡ，アルマイトＢと記す。）Ｎｉ－Ｐメッキ処理基板，Ｎｉ－ Ｃｕ－ Ｐメッキ処理基板の計４種類を検討した。処理層の厚さは、アルマイトＡ，アルマイトＢ，Ｎｉ－ Ｐメッキ，Ｎｉ－Ｃｕ－Ｐメッキそれぞれ約２μｍ，１０μｍ，１５μｍ，１０μｍである。Ｍｏ－Ｃｕ－ﾊﾟｰﾏﾛｲの膜厚は0.5μｍ一定とし、Ｃｏ－Ｃｒ層の膜厚は0.3μｍと0.15μｍについて検討した。記録密度特性の評価のためのディスクには潤滑層を形成している。

§４－３－１　軟磁性裏打ち層の検討

まず、高透磁率膜として軟磁性層の作成条件の検討を行った。スパッタＡｒ圧力を変化させた時の基板上での保磁力分布を図４－５に示す。Ａｒ圧力30mTorr で成膜した場合、保磁力は基板中心から遠くなるほど小さくなる。Ａｒ圧力3mTorrの時は、保磁力は１Ｏｅ以下と小さく等方性であり、分布もほぼ基板全面にわたり均一になる。７８％Ｎｉ－Ｆｅ（ﾊﾟｰﾏﾛｲ）の場合においても、保磁力の値は異なるが均一な保磁力分布を示す膜が得られている。この結果は芹川による実験結果[22]と一致している。この原因は膜中に含まれる不純物の量に関係していると考えられる。ＲＦスパッタ法では、平行に配置されたターゲットと基板との間でプラズマを発生して、膜の付着を行なうため多量の不純物原子が膜中に吸蔵し、保磁力等の特性がスパッタ条件に敏感に依存し、膜に吸蔵される不純物としては、Ａｒ原子および酸素，窒素等の活性不純物ガスが主といわれている。[23][24]前者のＡｒ原子の吸蔵量はスパッタＡｒ圧依存性が小さいので、保磁力分布の変化は活性不純物ガスに原因していると考えられる。

活性不純物ガスはＡｒ中に最初から含まれている不純物や、スパッタ室内壁や治具に吸着しＡｒイオンの衝突により放出した不純物から成り、スパッタ中はきわめて活性な状態になっている。スパッタ中、この活性不純物が膜表面に衝突し、膜に吸蔵されるため、膜の付着速度が小さいほど、膜の純度が低下するといわれている。[23][24][25]

Maisselによると膜に吸蔵される不純物濃度gは次式で与えられる。

$$g = \alpha Ng / (\alpha Ng + R) \qquad [4・1]$$

Ng：単位時間に膜の単位面積に衝突する不純物ガス量

α　：膜に衝突した不純物ガスが膜に付着する確率

R　：単位時間に膜の単位面積に付着するパーマロイ量

式［4・1］の分母αNg＋Rは膜の付着速度に対応する。

Arイオン濃度は、基板中央部の方が周辺部よりも大きい[26]ため、活性不純物ガスの濃度分布も同様な分布となり、膜中の不純物濃度も中央部が大きくなると考えられる。基板中央部と周辺部との膜の不純物濃度差Δgは式［4・1］より

$$\Delta g = \alpha \Delta Ng / (\alpha Ng + R) \qquad [4・2]$$

ΔNg：膜表面に衝突する不純物ガス量の中央部と周辺部の差

と書きあらわせる。

スパッタ時のAr圧が小さいと、Ar中に最初から含まれていたりArイオンの衝突によってスパッタ室内壁などから叩き出され膜表面に衝突する不純物ガスが少なくなるが、膜の付着速度も小さくなるため、分布も均一になると考えられる。しかし、Ar圧が大きくなると膜の付着速度が飽和するにもかかわらず、膜表面に衝突する不純物量Ngおよび中央部と周辺部との差Δgが増大するため、保磁力分布が不均一になると考えられる。

図4－6にCo-Cr層を成膜した前後の下地Mo-Cu-ﾊﾟｰﾏﾛｲ層の保磁力分布を示す。いずれの基板においてもCo-Cr層を形成することで保磁力は増加するが等方性であり分布も均一に保たれている。保磁力の増加の原因は現在のところ明らかではなく、杉田ら[2]の報告によれば、パーマロイの膜厚が0.5μm以上になるとCo-Cr層はパーマロイ層の磁気特性にほとんど影響を及ぼさなくなるとしており、今後詳細な検討が必要と考えられる。

§4－3－2　Co-Cr層の特性と非磁性中間層の検討

Co-Cr層の作成条件としては、背圧5×10^{-7}Torr以下、Ar圧力5mTorr、電極間距離60mm、スパッタパワー300Wとした。図4－7に各種基板を用いた時の二層膜でのCo-Cr層の垂直方向の保磁力Hc⊥に対する基板温度依存性を示す。各基板とも基板温度の上昇とともにHc⊥は増加するが、その増加の割合は基板により異なる。このことから、軟磁性層が存在しても基板表面処理層の違いがCo-Cr層の微細構造に影響を及ぼしていると考えられる。

Co-Cr層の結晶配向性を検討するため、X線回折装置によりhcp構造の(002)面のロッキング曲線の半値幅$\Delta\theta_{50}$* を測定した。アルマイトAを用いた場合、基板温度室温で下地軟磁性層上に直接Co-Cr層を形成した時は$\Delta\theta_{50}$は約9°と大きく、垂直配向性は悪い。そこで垂直配向性を改良するため各所で試みられている[2)3)27)] Ti膜を非磁性中間層として検討した。Ti膜は他の膜と同様RFスパッタ法により成膜した。X線回折図形より(002)面のピークが観察され、Ti膜はc軸配向していると考えられる。図4－8にアルマイトA基板を用いたときのCo-Cr層の$\Delta\theta_{50}$のTi膜厚依存性を示す。Co-Cr層成膜時の基板温度を室温としたときは、Ti層がが50～100Åの時に$\Delta\theta_{50}$は最小値を示し、Ti層がCo-Cr層の垂直配向性改善の効果を示す。しかしCo-Cr層成膜時の基板温度を90℃とした時は、Ti層がなくとも$\Delta\theta_{50}$は4.8°と小さくなっておりTi層厚が50Åの場合では4.3°と改善の効果を示すが基板温度室温の場合と比べ、その改善度は小さい。Ti層を設けることによりヘッドと媒体の軟磁性層の距離がTi層厚だけ離れることをふまえてTi膜非磁性中間層を設けることの得失を考えなければならないと思われる。

---

* $\Delta\theta_{50}$： 本研究のようなスパッタ膜においては、通常、単結晶膜は得難く、微粒子構造をとることが普通である。その場合、結晶粒子個々の結晶軸がランダムに分散するか、ある方向に優先配列することが多い。このような結晶配列の軸方向決定、あるいは軸分散の様子を知るにもディフラクトメーター法が有効である。例えば、hcp 構造の(002) 面回折線のみが著く強く現われ、かつ他の面の回折線が現われない場合、その膜は膜面に平行に(002) 面の優先方位配列（或はprefered orientation）した、或はhcp c軸垂直配向した膜であるといえる。

この方位配列は結晶学的条件であり、顕微鏡（SEM，TEM，光学）などで知られる結晶粒の形とは通常なんの関係もない。この優先配向の角度分布の表現法に極図形がある。すなわち、配向の中心軸あるいは任意の基準軸（薄膜の法線など）を中心に半径方向をその軸からのずれ角度で表現し、X線回折強度の等高線図を描がくと極図形となる。さらに極図形を立体的に表示すると図4－19となる。この極図形はShultz法が最も有効かつポピュラーな手段である。

本来、このような極図形でhcp c軸の分散を精密に議論すべきであるが、多量に作成する薄膜試料の配向性を簡便に評価するため、本研究では$\Delta\theta_{50}$を定義し用いている。この$\Delta\theta_{50}$はディフラクトメーターにより所望のX線回折線位置（例えばhcp c軸垂直配向分散を見る時は(002) 回折線位置）に2θを固定し、試料面のみを回転していわゆるロッキング曲線（回折線強度の回転角に対する分布）を測定し、これの半値幅角度を示したものである。すなわち図4－19を一つの法断面で見たX線強度分布である。測定例を図4－20に示す。

次に各種基板において、Hc⊥が約600Oeになる様に基板温度を設定してCo-Cr層を形成した時のTi層の効果を検討した。結果を図4－9に示す。各基板ともTi層が50～100ÅでΔθ$_{50}$は最小値を示すが、その値は基板により異なり、Ti層を設けない場合と配向性の良好さの順は変らない。

今回の実験範囲では、Ti層を設けても基板の表面処理層の影響をうけていると考えられる。用いた基板の表面処理層は種類と厚みが異なっているがその表面粗度についても異なっている。この表面粗度の違いとΔθ$_{50}$の関係を検討するため同じ材質で表面粗度を変化させた基板を用いて実験を行った。すなわちガラス基板の表面粗度を変えてMo-Cu-パーマロイ膜とCo-Cr膜の二層膜を形成しΔθ$_{50}$の比較を行った。結果を表4－2に示す。ガラス基板の結果からRmaxが1μm以上でも0.005μm以下の値に比べΔθ$_{50}$は約2.5°しか劣化しておらず、今回検討に用いた各種基板においては、Rmaxで0.02μm以下であり、その範囲においては表面粗度はΔθ$_{50}$にほとんど関係しないことが明らかになった。Δθ$_{50}$の基板による違いは、表面処理層の材質とその厚みによるものと考えられる。これらの結果から二層膜媒体においてもCo-Cr層の特性は基板の表面処理層に影響されると考えられ、今回検討した基板の中では、アルマイトAが最も良好な特性を得ることができた。

§4－3－3　記録密度特性

以上の検討をもとに試作した二層膜リジッドディスクと垂直ヘッド[28]を組み合わせ記録密度特性を検討した。ディスクはアルマイトA基板を用いた。軟磁性層は膜厚0.5μm、飽和磁束密度5500GaussでありCo-Cr層はHc∥約200Oe、Hc⊥約600Oe、飽和磁束密度5000Gaussである。ヘッドは主磁極にCo-Zr-Nb膜を用いており、その特性は飽和磁束密度14000Gauss、比透磁率3000である。主磁極の増厚部及び補助磁極はパーマロイでありまた補助磁極のエッジにより信号が再生されるのを防ぐため補助磁極先端を浮動面より奥に下げている。主磁極厚は0.3μm、主磁極先端から増厚部までの距離10μm、トラック幅45μm、コイルはスパイラル状で19ターンとし、浮上スライダーに搭載したものである。図4－10に断面図を示す。

図4－11に非磁性中間層としてTi層を100Å設けたディスクとTi層を設けていないディスクを作成し比較した結果を示す。再生出力はTi層を設けていない方がわずかに大きく再生出力の値が低域での半分になる記録密度D$_{50}$についてもTi層を設けていない方が若干大きい。今回の実験条件では、Ti層を設けることでCo-Cr層の結晶配向性Δθ$_{50}$の若干の改善があったが、再生出力、D$_{50}$ともTi層を設けていない方が良好な結果が得られた。この原因は小林[29]により報告されている様にヘッドの主磁極と下地軟磁性層の距離がTi層の厚み分だけ近づき、ヘッド磁界分布が急峻になるためと予想される。

Δθ$_{50}$とD$_{50}$の関係については本多らの報告[30]によるとΔθ$_{50}$が6°以下のとき安定して高記録密度が得られるとしており、今回の実験結果ではアルマイトA基板を

用いて基板温度90℃でCo-Cr層を形成した時にはTi層を設けなくともΔθ$_{50}$は、5°以下であり、非磁性中間層は必要ないと思われる。

ヘッド媒体間距離がD$_{50}$に及ぼす影響を図4－12に示す。ヘッド媒体間距離はディスク回転数を変化させることにより変えた。ディスク速度15m/sの時ヘッド媒体間距離は0.15μmである。Co-Cr層の厚さが0.3μmと0.15μmのディスクについて検討した。ヘッド媒体間距離が小さくなるとD$_{50}$は向上し、特にヘッド媒体間距離が0.15μm以下になるとCo-Cr層の厚さが0.3μmよりも0.15μmの方が向上している。この結果については戸田ら[3]により示された結果と一致しているがヘッド媒体間距離が0.15μm以下である場合に、より顕著であることがわかった。この原因については、ヘッド媒体間距離が小さくなると、ヘッド媒体間の磁気的な結合が強くなるため、ヘッドの分解能や感度が向上することにより記録密度が向上すると考えられる。さらにCo-Cr層の厚みが薄くなるとヘッドと媒体の高透磁率軟磁性層の間が縮まることになり、ヘッド媒体間の相互作用がより強くなるためと考えられる。これらの結果から高記録密度を達成するためには、Co-Cr層の膜厚を薄くするばかりでなく、安定にヘッドを浮動させることが可能な範囲でヘッド媒体間距離を小さくする必要があると考えられる。図4－13にヘッド媒体間距離0.1μm、Co-Cr層厚0.15μmのディスクでの記録密度特性を示す。D$_{50}$として70kFRPIという優れた値が得られている。

なお、現在実用化されている長手記録媒体では、N.T.T.のPATTY（ニックネーム）と呼ばれる磁気ディスク装置に用いられているもので、ヘッドギャップ長0.8μm、ヘッド媒体間距離　0.27μm、媒体厚　0.12μmでD$_{50}$が約20 kFRPIであり、同じ媒体でヘッドギャップ長0.35μm、ヘッド媒体間距離0.11μmにした場合には、約40 kFRPIであると報告されている。[31]

§4－3－4　まとめ

本節においては、垂直磁気記録方式のリジッドディスク装置への適用をめざして、垂直二層膜リジッドディスクの試作検討を行い以下の結果を得た。

(1)軟磁性層としてのMo-Cu-パーマロイ層の保磁力分布はスパッタAr圧力を適宜選ぶことにより均一となる。

(2)Co-Cr層の垂直配向性は二層膜構造においても、基板の表面処理層の材質とその厚みに影響される。

(3)今回の検討範囲においては軟磁性層とCo-Cr層の間の非磁性Ti中間層を設けない方が良好な記録密度特性が得られている。

(4)高記録密度を達成するためにはCo-Cr層の膜厚を垂直磁気異方性を損わない程度に薄くするとともに、ヘッド媒体間距離をできるかぎり小さくすることが必要である。Co-Cr層膜厚0.15μmの二層膜ディスクと主磁極厚0.3μmの垂直ヘッドを用いて、ヘッド媒体間距離0.1μmとした時　D$_{50}$として70kFRPIの高い記録密度を得ている。

第４節　Ｃｏ－Ｃｒ膜の構造と記録分解能の物理的限界

Ｃｏ－Ｃｒ膜の膜表面を走査型電子顕微鏡ＳＥＭ(Scanning Electron Microscopy)で観察すると3000Åの膜厚の場合で300 Å程度の径のそろった円形の粒子がち密に充填された構造を示すことがわかった。その典型的な例を図４－１４に示す。Ｃｏのみの膜では表面に現われる粒子寸法は大きくかつ不均一であるが、Ｃｏ－Ｃｒ膜では形のそろった微粒子構造となっている。粒子寸法は膜厚の1/10程度である。図４－１５にはＣｏ－Ｃｒ膜を破断して観察した断面構造を示す。Ｃｏ－Ｃｒ膜は結晶粒子が明瞭で円柱状構造になっている。破断は柱状粒子の粒界で起っていると考えられ、Ｃｏ－Ｃｒ膜の柱状粒子の粒界は特に弱い結合の組織になっていることが予想される。

さらに、膜構造を詳細に調べるため透過型電子顕微鏡による透過像、および電子線回折像を検討した。Ｃｏ－Ｃｒ膜の透過像を図４－１６に示す。同図は膜厚3000ÅのＣｏ－Ｃｒ膜を基板から剥離させて電子線を垂直入射させて見た明視野像である。この図よりわかる様にＣｏ－Ｃｒ膜は明瞭な微粒子構造を見せている。各粒子の境界は明瞭で白黒のコントラストが強く現われている。この白黒のコントラストは基本的には結晶方位のわずかなずれによる方位コントラストであると考えられる。[32] これは回折線の例えば(100) 線からのみの暗視野像を調べることではっきりすると考えられる。図４－１７に示す様に(100) 回折線のみで暗視野像を見ると、白い粒子が散在してみえるが、これらの粒子は明視野像では黒い粒子となっている部分と対応しコントラストが反転することがわかった。これより図４－１６の黒い粒子は積層欠陥もなく垂直方向に〔002〕配向した単結晶粒子であると考えられる。他の白や中間調の粒子はhcp c軸が法線からわずかに傾いた粒子と考えられる。これらの粒子ではしばしば積層欠陥にもとずくと思われる干渉縞が見られる。これらの写真をもとに粒径分布を測定すると、平均粒径はほぼ膜厚の1/10程度であり、ＳＥＭによる表面粒子径とほぼ一致することがわかった。したがって実体的な粒子像の個々の粒子はそれぞれが一つの方位を持った結晶粒子一個に対応していると言える。

Ｃｏ－Ｃｒ膜の電子線回折像を図４－１８に示す。この図からＣｏ－Ｃｒ膜は多結晶構造を意味する環状の回折パターンを示す。この回折パターンに指数づけを行なうと同図からわかるように (100),(110),(200)Lineが現われ (002),(101),(102),(103)は見えない。このことからＣｏ－Ｃｒ膜はhcp c軸が規則的な角度で斜め配向している粒子の数も極めて少なく、前述の図４－１６の透過像での白黒粒子の方位コントラストはhcp c軸の極めて小さい角度の傾斜から発生したものであるといえよう。

以上のＳＥＭ像、ＴＥＭ像の結果を併せて考えると、Ｃｏ－Ｃｒ膜は膜厚のおよそ1/10の直径で、基板面に垂直にかつ膜面の裏面より表面まで貫いて成長した微細な柱状粒子の集合体であるといえる。各々の粒子は単結晶或は内部に若干の積層欠陥を有する粒子であって、その結晶方位は概ね柱状粒子の長軸方向がhcp c軸と一致する。

磁気記録媒体は磁化転移を形成する磁化成分とこれに寄与しない磁化成分との差が大きいこと、すなわちS/N が大きいことが要求される。これまでの媒体の発展も常に

この点に注目され、高密度記録になるほど磁化の基本単位である粒子径をより小さくすることに努力が払われている。[33] 垂直磁気記録においても方式が異なるとはいえS/N，分解能の点から磁化転移に寄与する最小反転単位（寸法）が小さいほど媒体として高性能であると考えられる。磁化機構を明らかにしなければならないが、最小磁化単位寸法は単磁区粒子寸法と対応すると考えれば、前述のＳＥＭ及びＴＥＭ像によって観測した柱状粒子寸法から膜厚の1/10程度の粒径が記録の分解能を決定する物理的限界であると予想され、500kFRPI程度の極めて高い密度の記録も可能であると考えられる。

第５節　結　言

垂直磁気記録方式はリジッドディスク装置にとって性能を飛躍させるための新しい方式として非常に有望である。記録層としての垂直磁気異方性膜のＣｏ-Ｃｒ膜は高記録密度化に対して、ほぼ必要かつ十分な磁性膜といえる。しかしながら垂直磁気記録方式を用いたリジッドディスク装置を完成させるためにはまだ多くの研究が必要である。特に本章であきらかにした様に高記録密度化のためにはヘッド媒体間距離を小さくすることすなわちヘッドの低浮上化技術の確立が欠くことのできないものである。このヘッドの浮上量と密接な相関を持つ因子として、媒体においては表面潤滑層の性能、磁性膜／基板の硬度構成、ランアウト、うねり、粗さ、突起、高さなどの表面精度さらには腐食生成物などが考えられる。本章においては基板の検討としてＣｏ-Ｃｒ層の垂直配向性を主に行ったが、前述の項目についても十分に検討する必要があり、総合的に判断しなければならないと考えている。

又、当然であるが、垂直磁気記録方式リジッドディスク装置の完成のためにはヘッド、信号処理など総合的に研究を進めていく必要があると考えている。

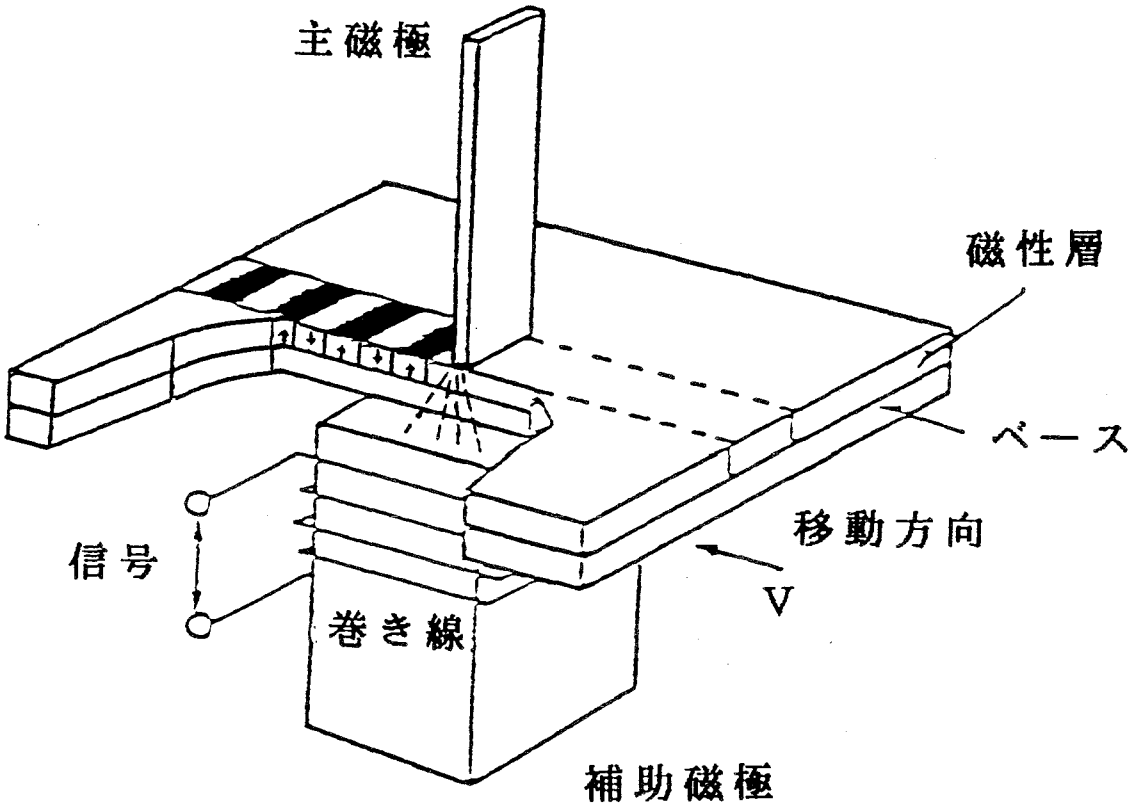


図４－１．垂直磁気記録方式の概要

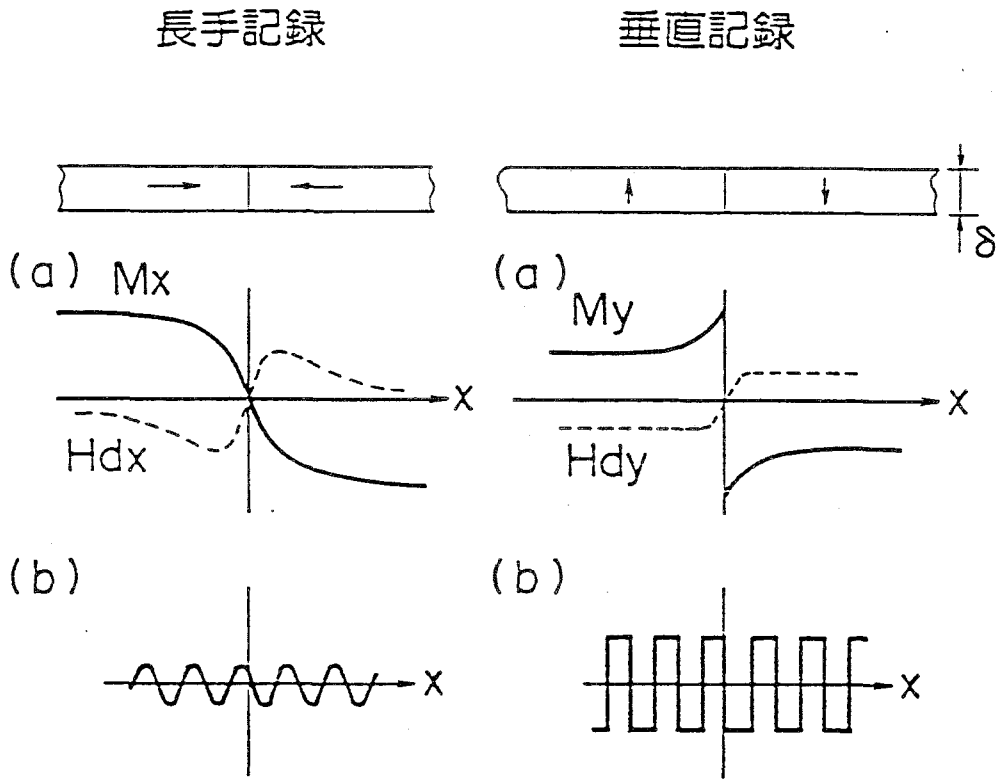


図４－２．長手記録と垂直記録の比較

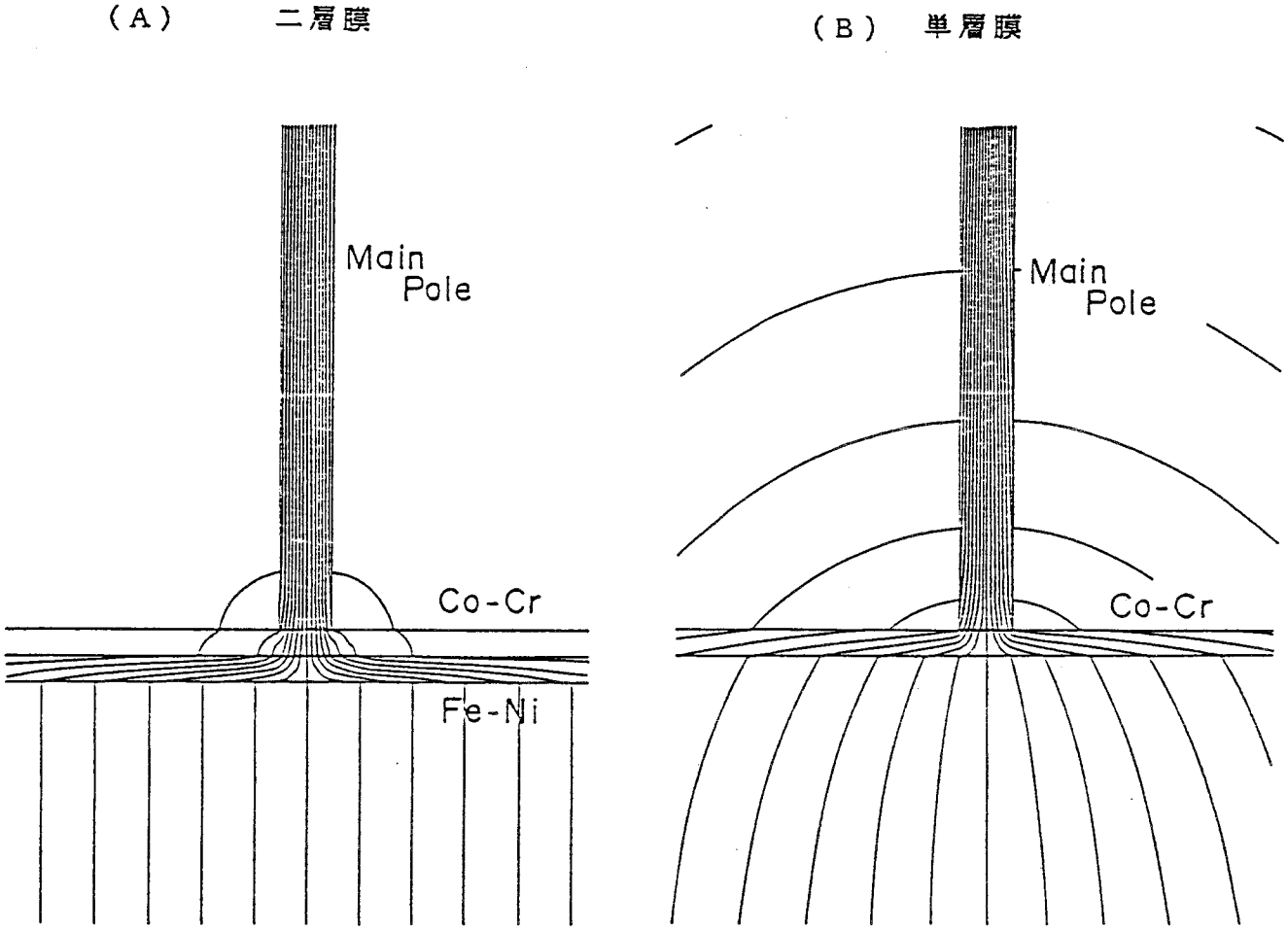


図4－ 3．単層膜と二層膜での磁束線の比較

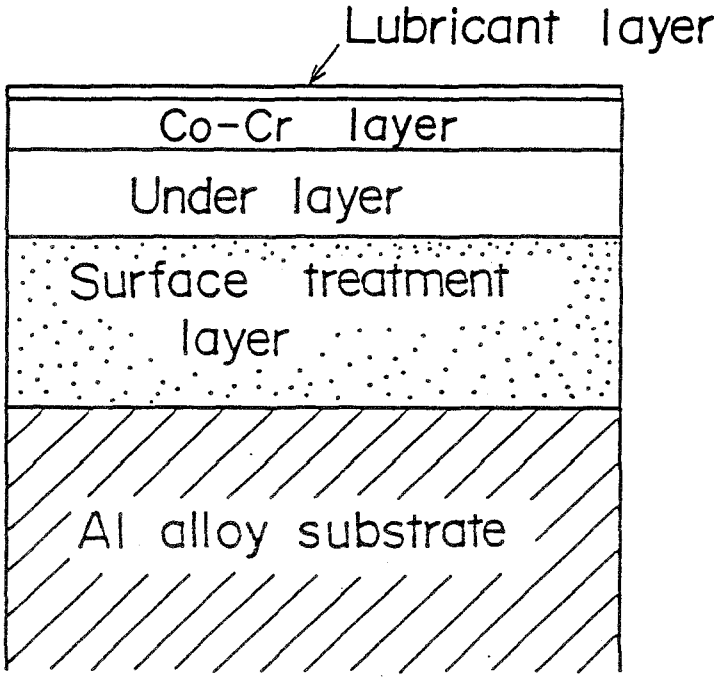


図4－4．垂直リジッドディスクの断面構造

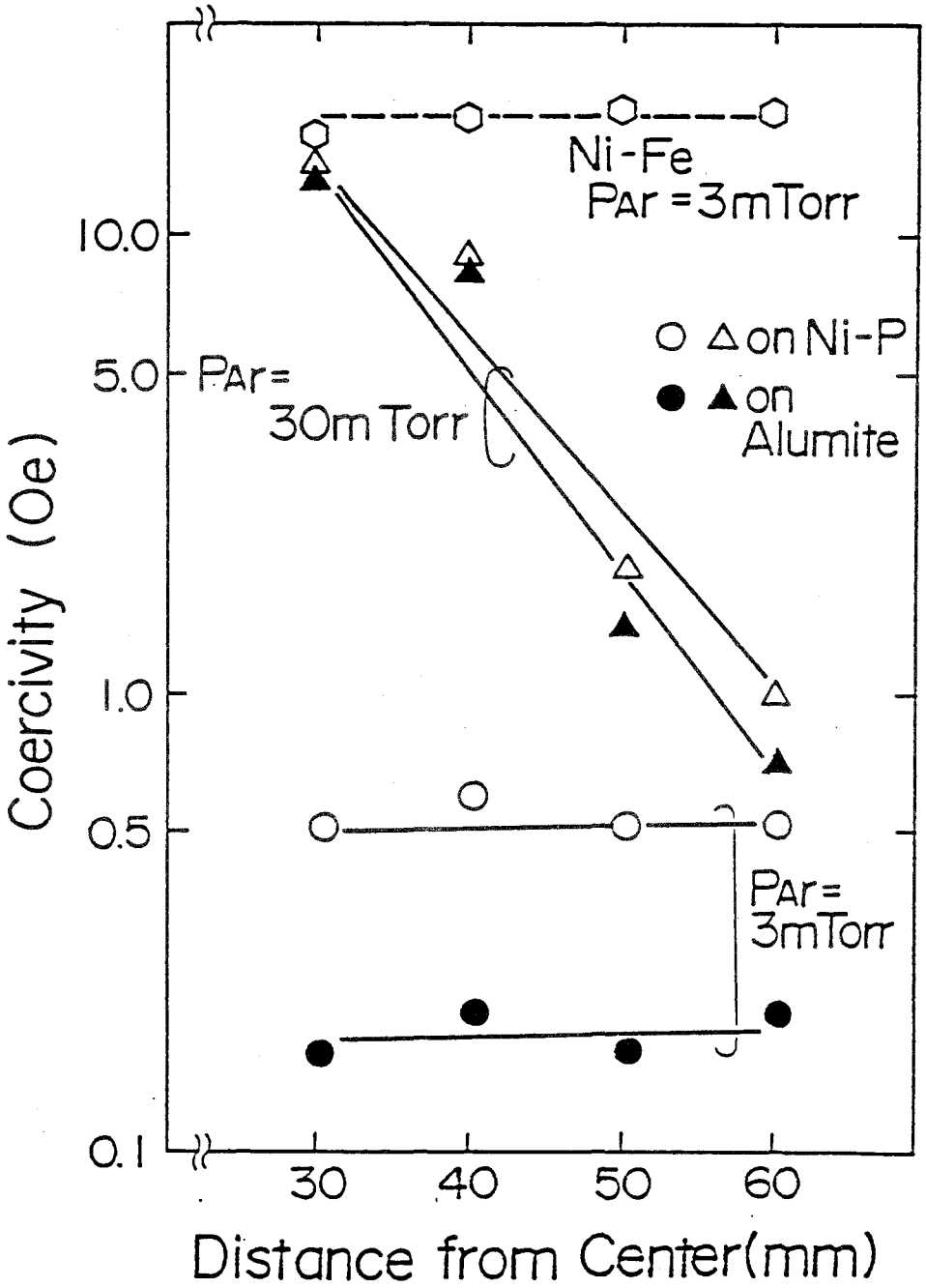


図4— 5. Mo-Cu-パーマロイの保磁力分布

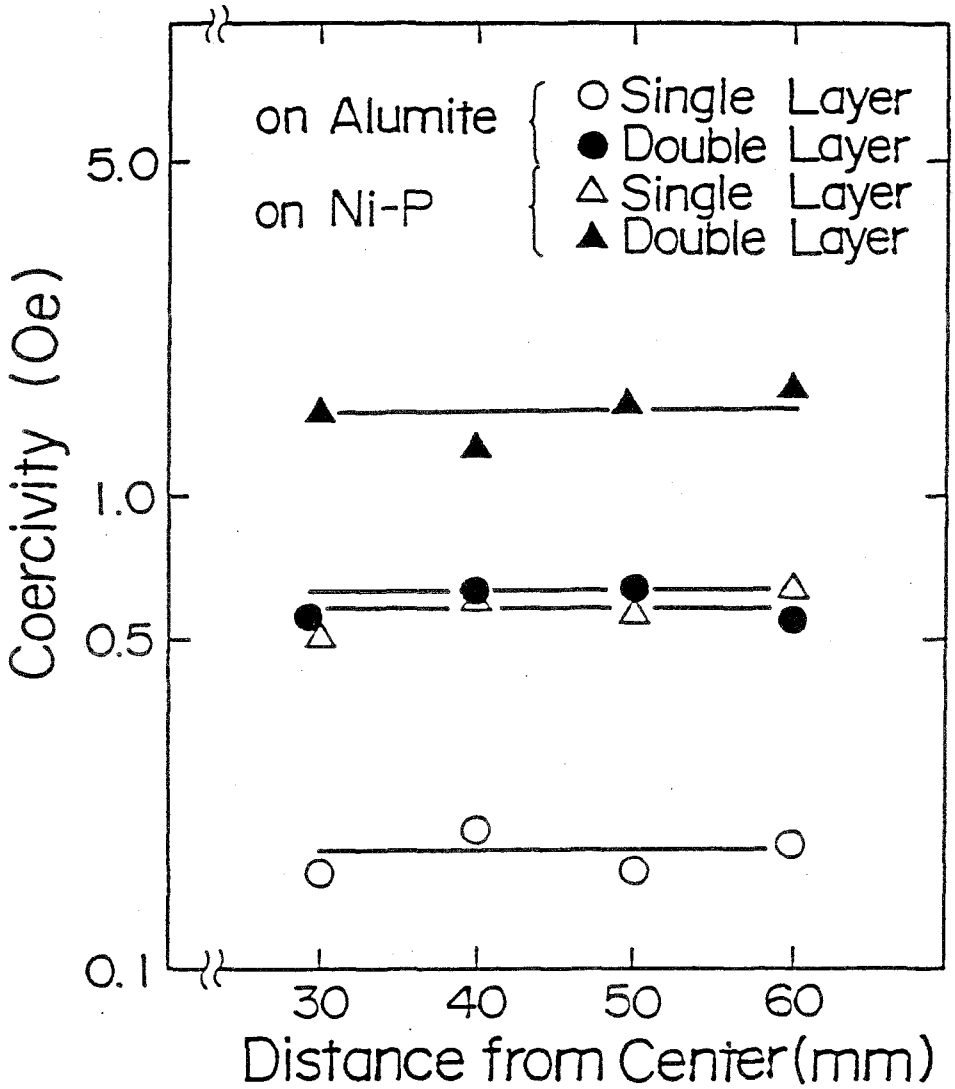


図4－6．Co-Cr層形成前後のMo-Cu-パーマロイ軟磁性層の保磁力分布

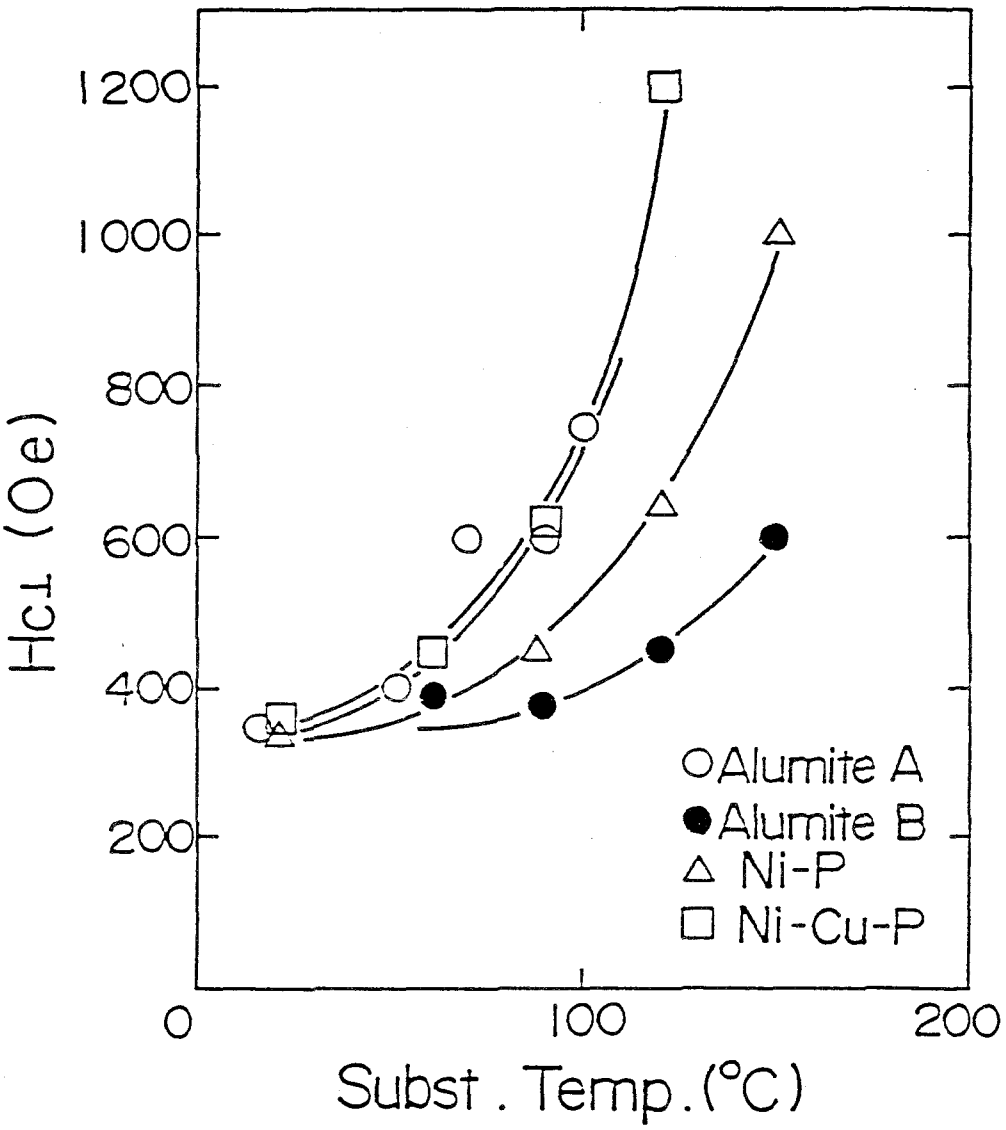


図4－7. Co-Cr層の垂直方向の保磁力の基板温度依存性

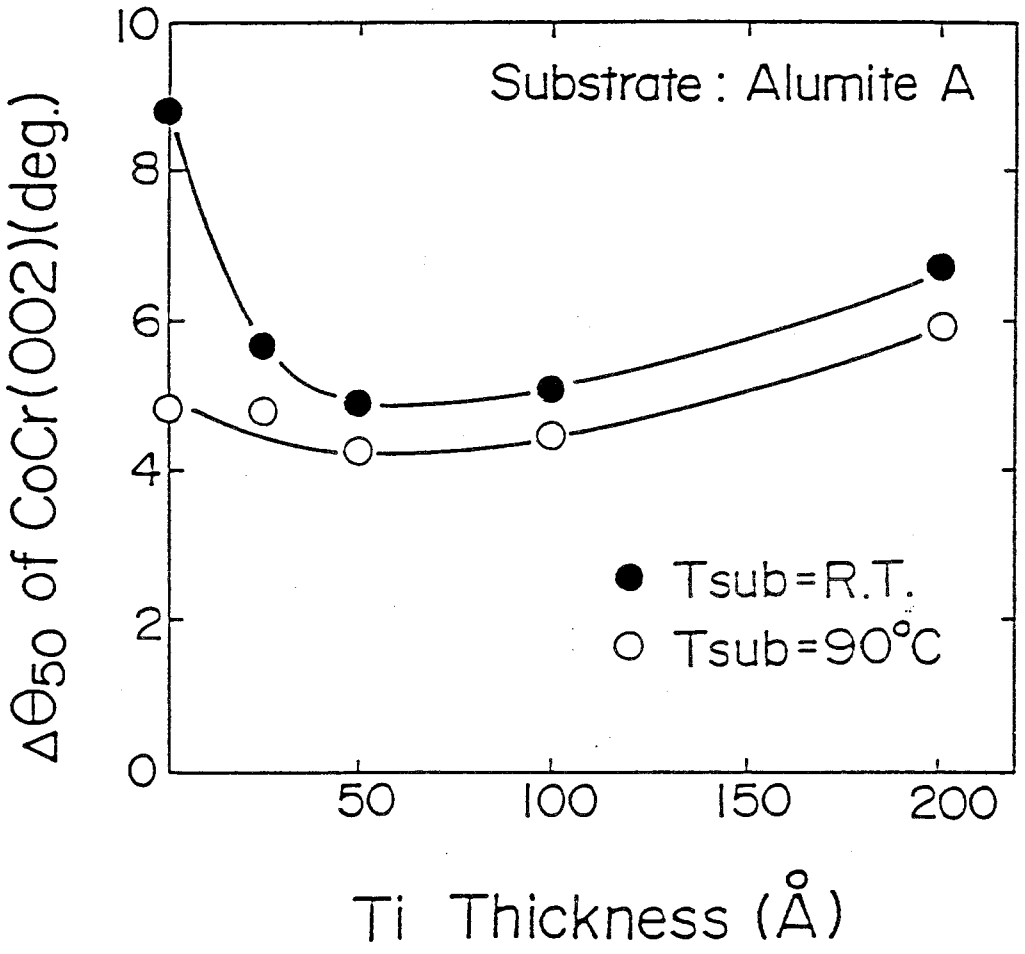


図4－8. Co-Cr層のΔθ50のTi膜厚依存性

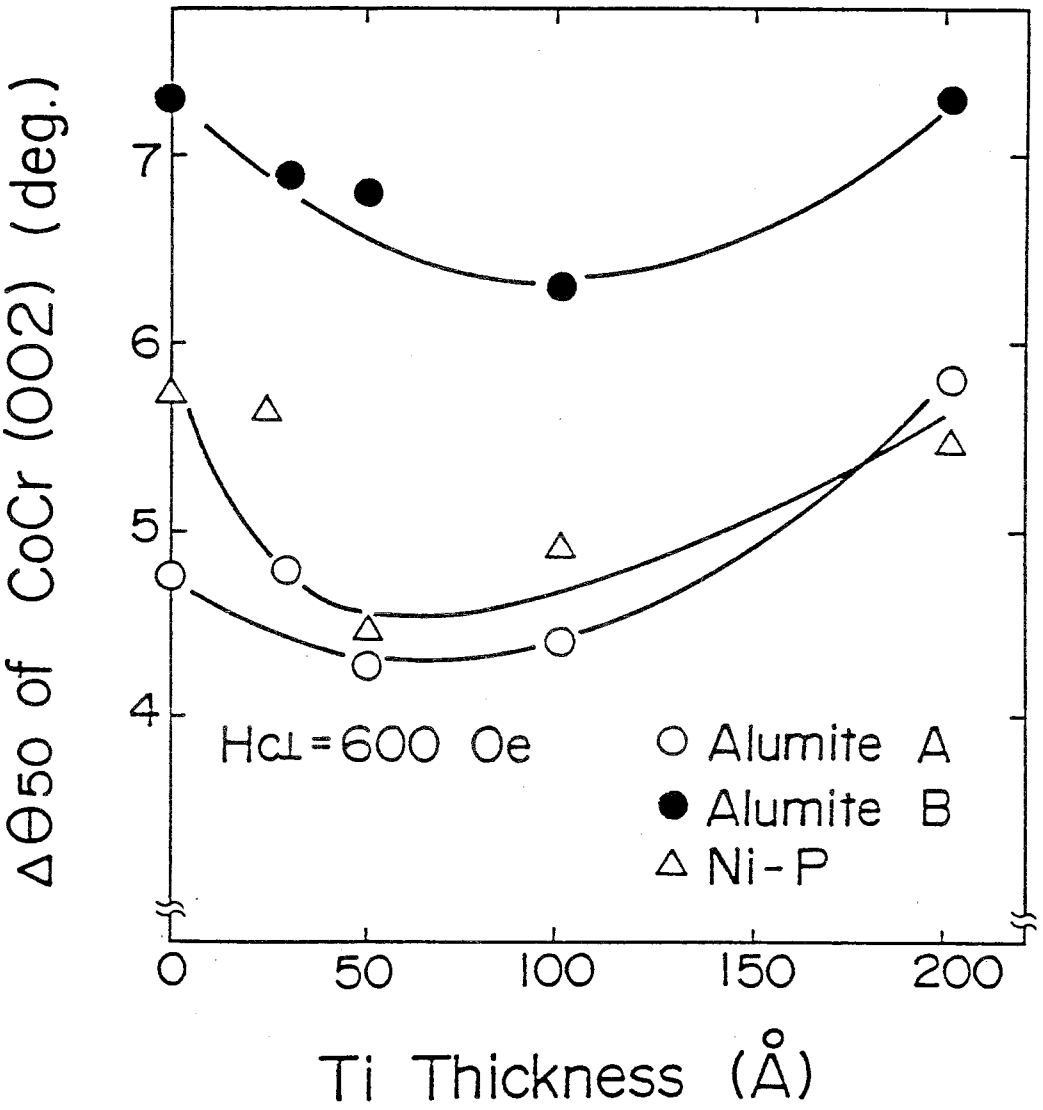


図4－9. Hc⊥＝6000eになる基板温度で作成したCo-Cr層のΔθ50のTi膜厚依存性

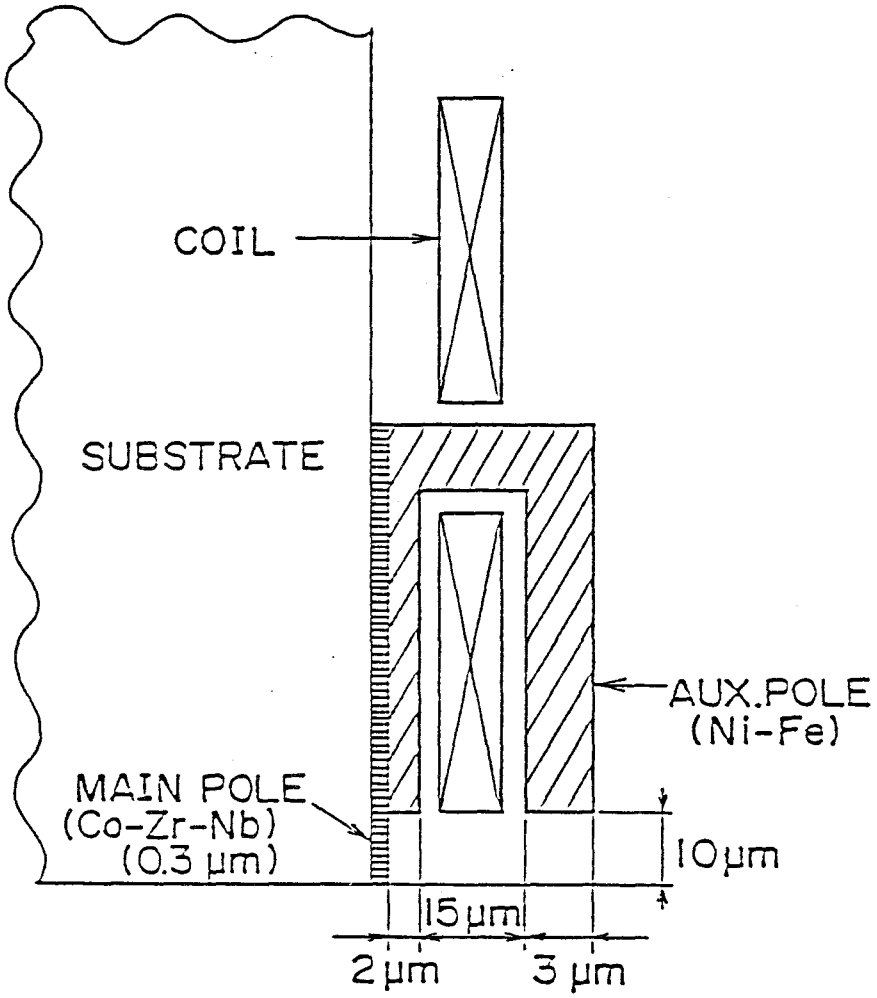


図4—10　垂直ヘッドの断面図

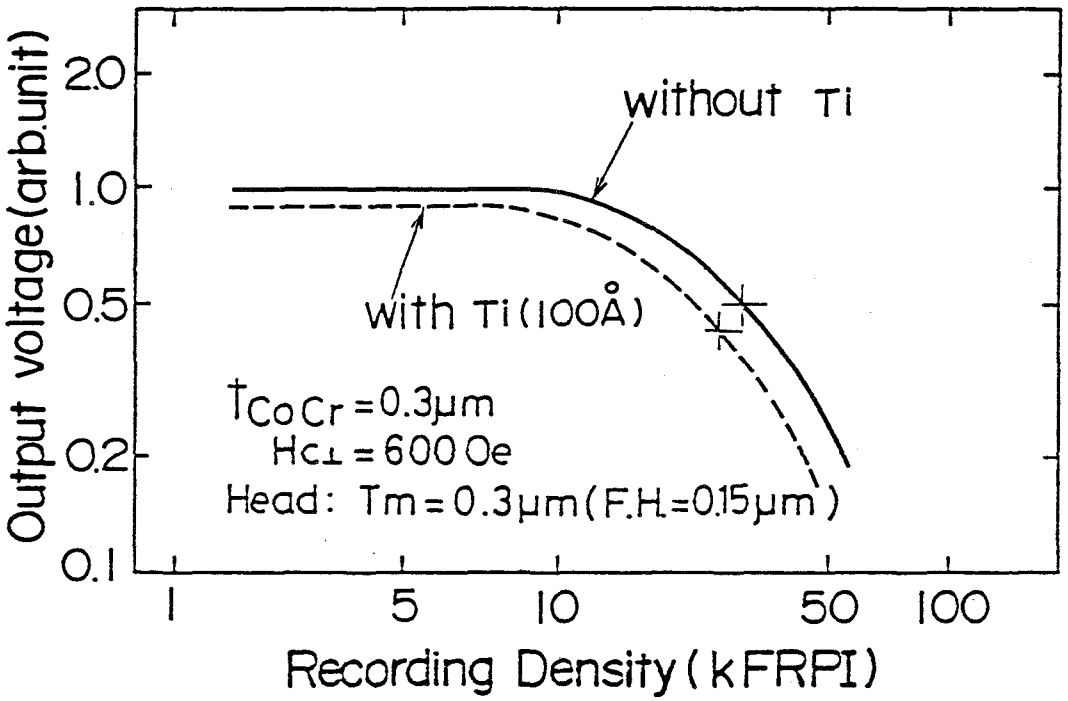


図４－11．Ｔｉ中間層の有無による記録密度特性の比較

Ｔｍ：ヘッドの主磁極厚さ

Ｆ．Ｈ．：ヘッド媒体間距離

ＦＲＰＩ：Ｆｌｕｘ　Ｒｅｖｅｒｓａｌ　ｐｅｒ　Ｉｎｃｈ

１インチ当りの磁化反転密度

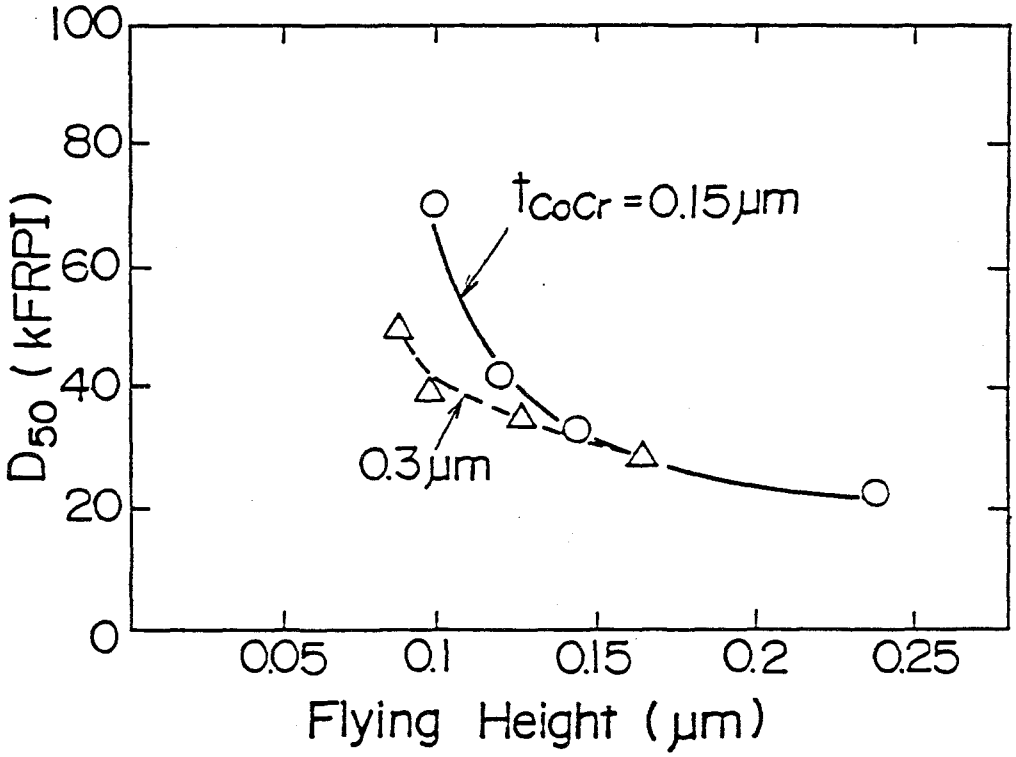


図4—12. ヘッド媒体間距離と記録密度の関係

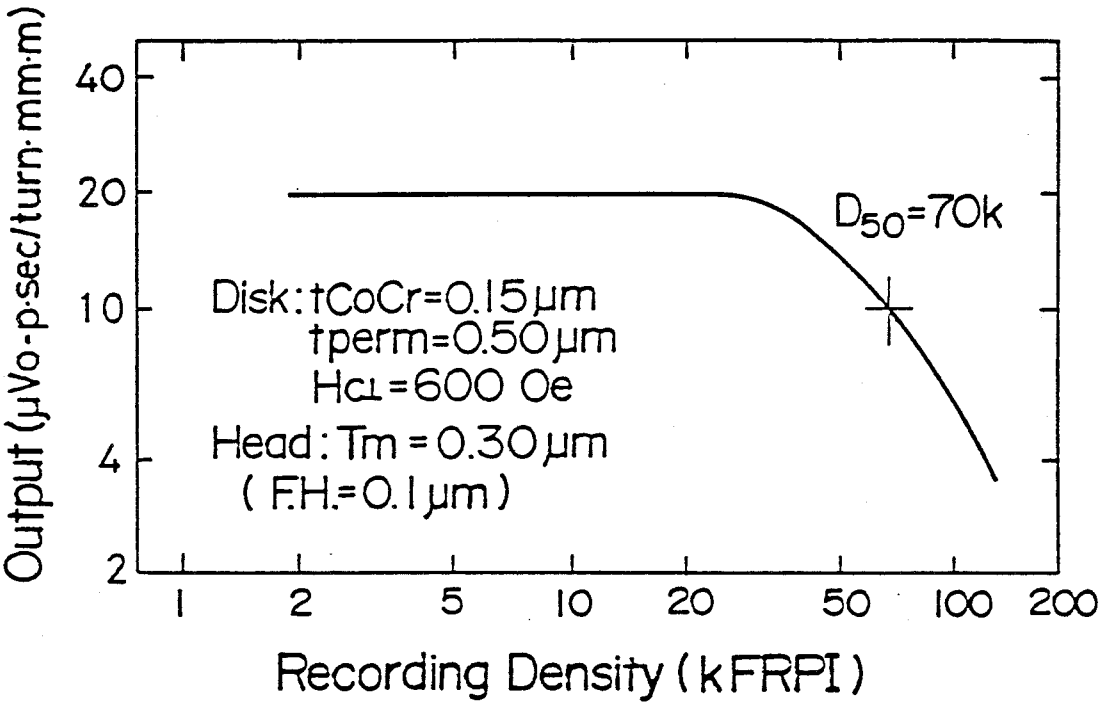


図４－13．記録密度特性

Ｔｍ：ヘッドの主磁極厚さ

Ｆ．Ｈ．：ヘッド媒体間距離

ＦＲＰＩ：Ｆｌｕｘ　Ｒｅｖｅｒｓａｌ　ｐｅｒ　Ｉｎｃｈ

１インチ当りの磁化反転密度

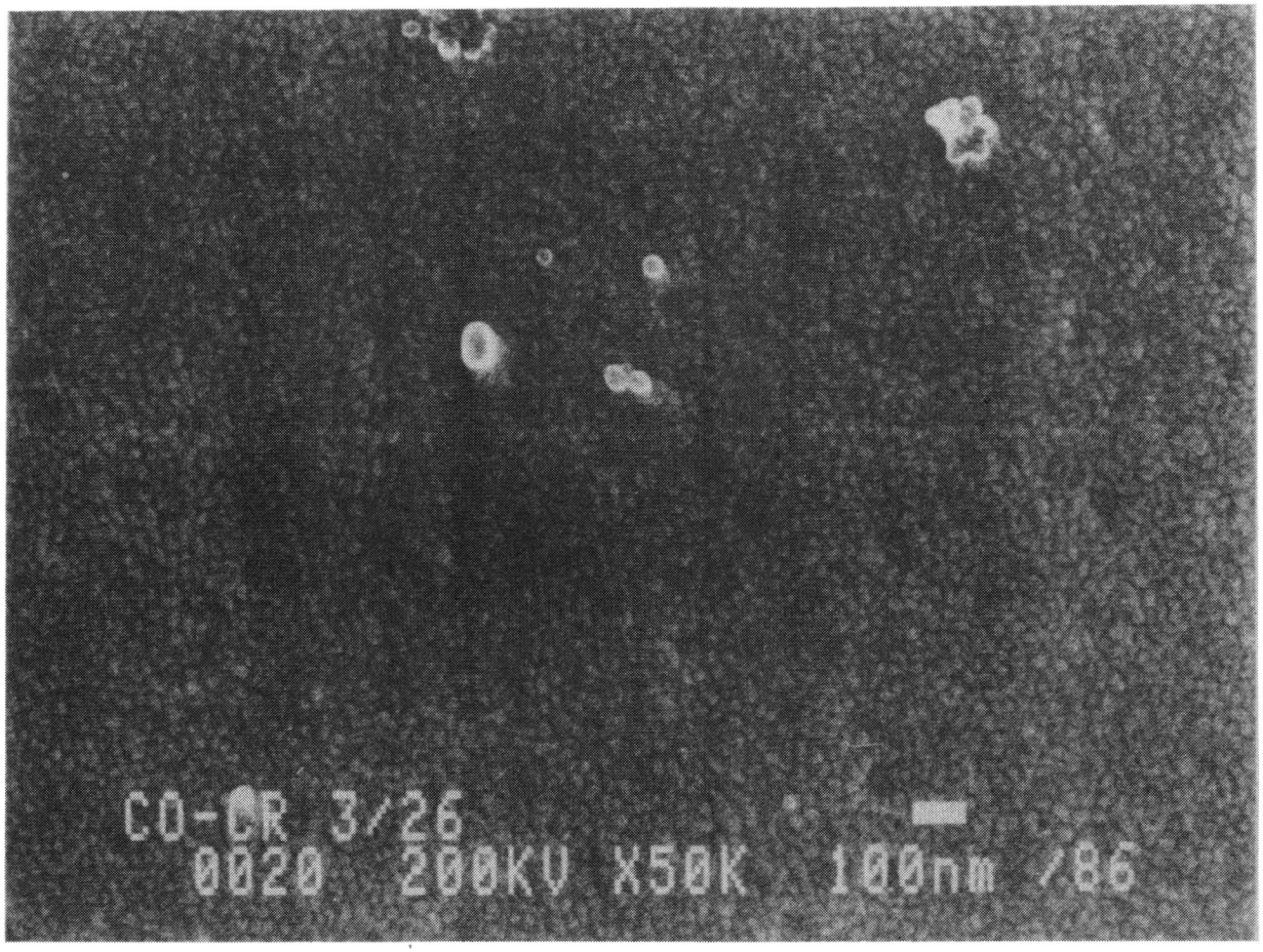


図４－１４．Ｃｏ－Ｃｒ膜の表面の走査型電子顕微鏡による観察例

図４－１５．Ｃｏ－Ｃｒ膜の破断面の走査型電子顕微鏡による観察例

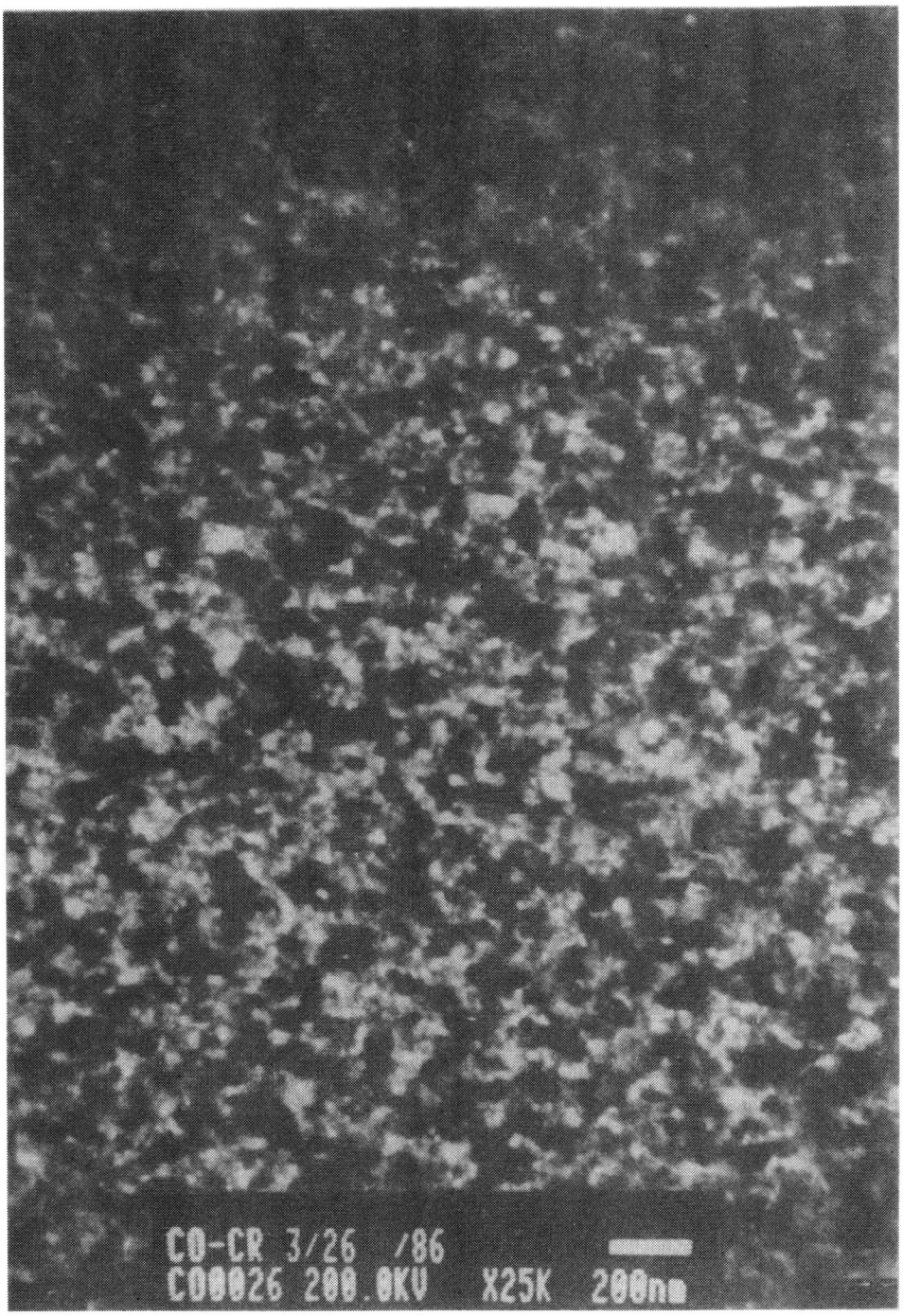


図４－１６．Ｃｏ－Ｃｒ膜の透過電子顕微鏡像（明視野）の例

図４－１７．Ｃｏ－Ｃｒ膜の透過電子顕微鏡像（(100) 面回折線のみの暗視野）の例

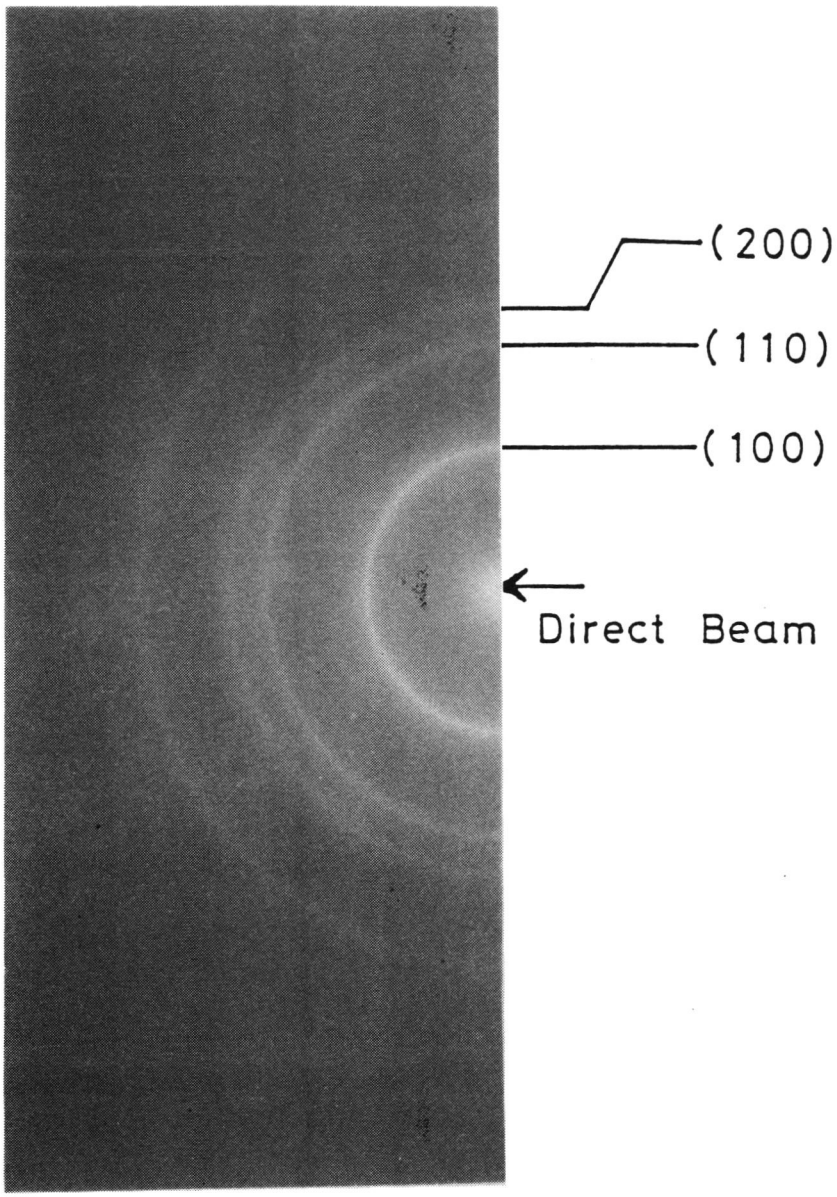
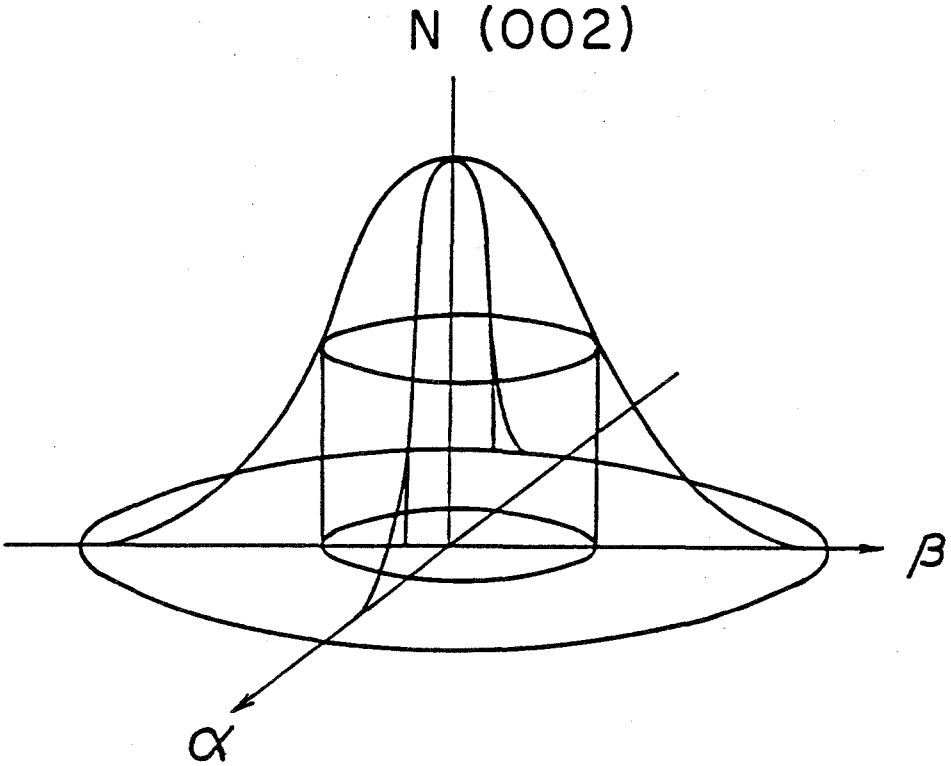


図４－１８．Ｃｏ－Ｃｒ膜の電子線回折像の例



縦軸はX線強度，

α, βは法線Nよりの配向分散角

図４－１９．極図形の立体表示

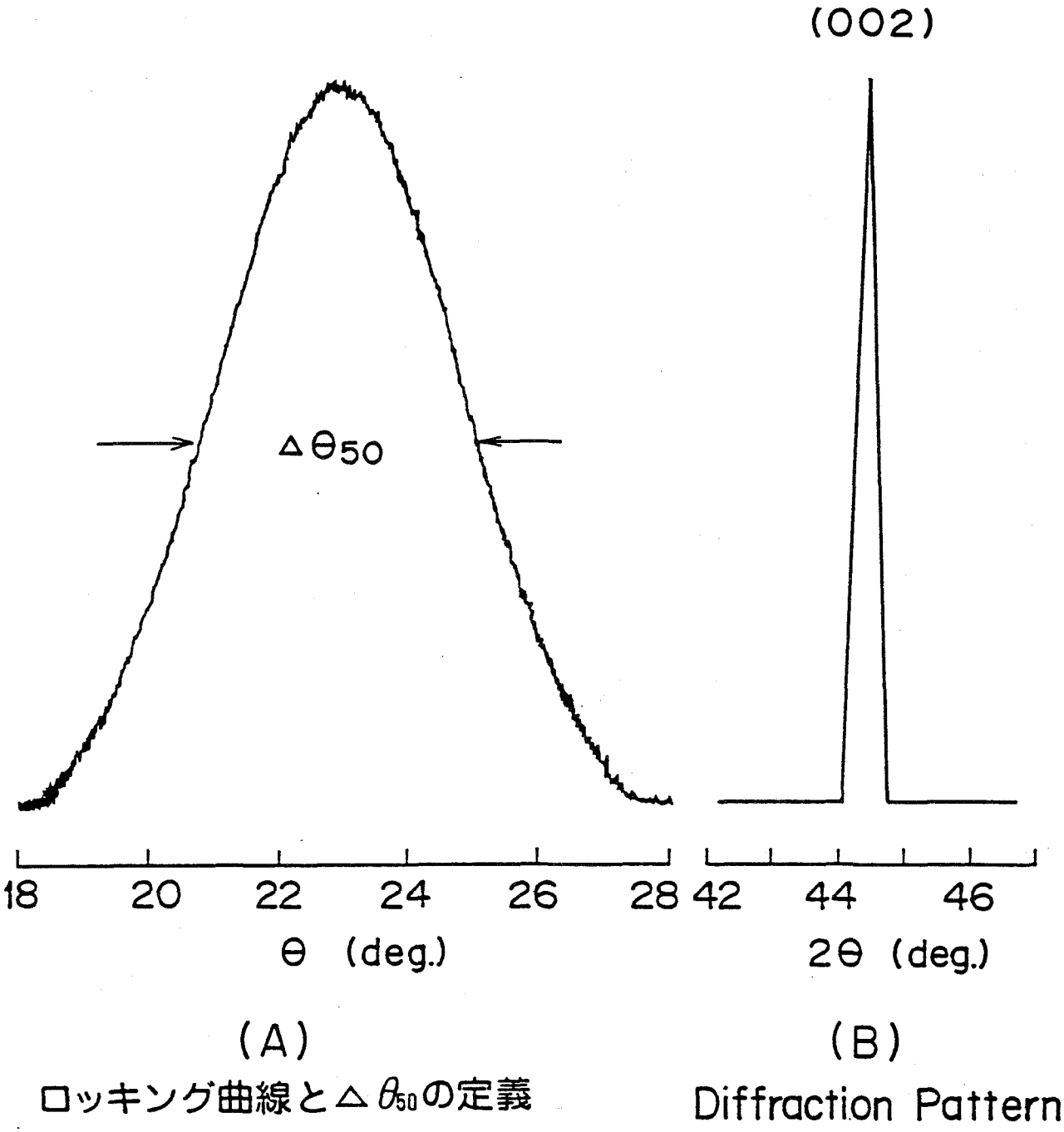


図４－２０．Ｃｏ－Ｃｒ膜のΔθ$_{50}$の測定例

表4－ 1. 垂直磁気記録と長手磁気記録の相補的関係

	(a) 垂直磁化モード	(b) 面内磁化モード
減磁界	Hd→0 (λ→0)	Hd→4πM (λ→0)
磁気ヘッド	単磁極形 Hy	双磁極(リング)形 Hy
記録媒体	垂直磁気異方性 膜厚δ 比較的大 飽和磁化Ms 大	面内磁気異方性 膜厚δ 小 保磁力Hc 大
信号	ディジタル(飽和)	アナログ(未飽和)
記録方式	変調法(FM,PCM)	交流バイアス法
消去法	直流磁界	交流磁界

表4－ 2. 各基板の表面粗度とCo-Cr層の$\Delta\theta_{50}$

Substrate	Roughness Rmax(μm)	$\Delta\Theta 50$ of CoCr (002) (deg)
GLASS A	<0.005	6.0
GLASS B	0.005~0.01	6.2
GLASS C	>1.0	8.5
Alumite A	0.005~0.01	4.8
Alumite B	0.015~0.02	7.3
Ni-P	0.01 ~ 0.015	5.8

第４章　参考文献

１）松田、古谷、中山：昭和58年信学会半導体材料部門全大57(1983)

２）杉田、東間、本田、南部、坂本：信学技報MR84-5，31(1985)

３）戸田、山本、髙木、岩間、小林：日本応用磁気学会誌9(2)，87(1985)

４）S.Iwasaki and Y.Nakamura：IEEE　Trans.　Magn.，　MAG-13，p1272 (1977)

５）岩崎：信学会誌　Vol.63，No.5　May　(1980)

６）岩崎：テレビジョン学会誌　第32巻　第５号　p399　May　(1978)

７）岩崎、中村、山森：信学会技術研究報告　MR77-25　Nov.(1977)

８）岩崎、中村、村岡：日本応用磁気学会第２回学術講演会講演概要集
22aA-5　Sept.　(1978)

９）S.Iwasaki and Y.Nakamura：IEEE　Trans.　on　Magn.，　MAG-14 p436 (1978)

１０）岩崎、中村、柳田：信学会技術研究報告　MR79-4，June，(1979)

１１）岩崎、鈴木：信学会技術研究報告　MR78-24　Dec.(1978)

１２）岩崎、中村、田中：昭和58年信学会総合全国大会講演論文集　202　４月(1983)

１３）岩崎、中村、西原、山川：昭和56年度電気関係学会東北支部連合大会
講演論文集　1F-2　８月　(1981)

１４）岩崎、中村、山川、畑内：昭和57年度電気関係学会東北支部連合大会
講演論文集　1C-1　８月　(1982)

１５）中村、岩崎：日本応用磁気学会誌　Vol.8　No.1　p9　(1984)

１６）岩崎、中村、渡辺：昭和56信学会半導体材料部門全国大会講演論文集
S7-9　10月　(1981)

１７）中村、岩崎：日本応用磁気学会誌　Vol.6　No.2　(1982)

１８）岩崎：日本音響学会誌　Vol.36　No.10　Oct.(1980)

１９）岩崎、中村：昭和54年信学会総合全国大会講演論文集　241 (1979)

２０）S.Iwasaki,Y.Nakamura and　K.Ouchi　：IEEE　Trans. on Magn. MAG-15
No.6　Nov.　(1979)

２１）岩崎、田辺：信学会論文誌　Ｊ66-C，No.10 (1983)

２２）芹川：応用物理　第45巻、第５号、p397　(15)，．(1976)

２３）Ｂ．Ｌ．Flur：IBM Journal.，July　p563　(1967)

２４）L.I.Maissel and P.M.Schaible：J.appl. Phys.,36，p237(1964)

２５）難波、毛利：真空　16　p96 (1973)

２６）電気学会編：放電ハンドブック、２部５章　p114　オーム社 (1974)

２７）田中：第７回日本応用磁気学会学術講演概要集　p8　(1983)

２８）坂田、田辺、尾関：第９回日本応用磁気学会学術講演概要集　p278　(1985)

２９）小林：応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」p95　(1985)

３０）本多、二本、吉田、上坂、城石、柿林：信学会論文誌　Ｊ69-C
No.1　p85　(1986)

３１）　R.Kaneko and Y.Koshimoto　：IEEE Trans. on Magn., MAG-18 NO.6 NOV. p1221 (1982)

３２）　例えば、P.B.Nicholson,D.W.Pashley and M.J.Whelan："Electron microscopy of thin crystals" London Butterworth,reprinted, (1969)

３３）　例えば、北本達治：「講座記録技術，２　磁気記録（Ⅳ）ー磁気テープー」テレビジョン学会誌　第33巻　第３号　p215　March　(1981)

第５章　Ｆｅ－Ｎｄ－Ｔｉ垂直磁気異方性膜

第１節　緒　言

垂直磁気異方性膜としては第１章で記述した様にＣｏ-Ｃｒ系膜以外には
ｉ）ＭｎＢｉ等の金属間化合物、ii）オルソフェライトGdIG等の酸化物、iii）希土類一遷移金属系非晶質膜がこれまでに開発されている。特に希土類一遷移金属系非晶質膜は光磁気記録媒体として研究開発がさかんに行なわれており、希土類としてはＴｂ，Ｇｄ，Ｄｙ，遷移金属としてＦｅ，Ｃｏを組合わせたさまざまな膜が提案されている。[1]しかしながら希土類金属としてはＴｂ，Ｇｄ，Ｄｙなどの重希土類金属を主成分としたものがほとんどであり、原子番号57から63までのＬａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，といった軽希土類を主成分とした垂直磁気異方性膜の報告は、ほとんど見当らない。軽希土類一遷移金属膜の研究はその基礎的な物性ばかりでなく垂直磁気記録用媒体としての適用の検討は新しい高性能の垂直磁気記録媒体を開発する可能性を持つものとして期待できるのではと考えた。

そこで本章においては軽希土類金属としてＮｄをとりあげ遷移金属と組合せた合金膜について垂直磁気異方性膜を作成することを検討した。Ｆｅ-Ｎｄ系合金膜の報告は少なく、わずかにＴａｙｌａｒら[2]が蒸着法により作成したＦｅ-Ｎｄ膜の磁気特性とキュリー温度について報告している。又、Ａｌｐｅｒｉｎら[3]は、スパッタ法で作成したFe_2Nd膜についてneutron scattering 法により膜のアモルファス構造について議論している。軽希土類一遷移金属系合金膜ではＺ.Ｙ.Ｌｅｅら[4]がＳｍ-Ｃｏスパッタ膜で垂直磁気異方性膜を作成することに成功している。本章ではＦｅ-Ｎｄ，Ｃｏ-Ｎｄ系スパッタ膜の垂直磁気異方性について評価し、Ｆｅ-ＮｄにＴｉを添加することにより、垂直磁気異方性膜を得ることができることを明らかにした。

第２節　Ｆｅ-Ｎｄ-Ｔｉ 垂直磁気異方性膜

膜の作成はＲＦスパッタ装置を用いて行った。ターゲットは直径130mmのＦｅ 又はＣｏターゲット上に、１cm角のＮｄチップを必要な枚数置いた複合ターゲットを用いた。Ｔｉを添加する際においても、１cm角のチップを置いた。膜組成については、チップ数を増減することにより変化させた。基板にはガラス基板を使用し、水冷している。基板とターゲットの距離は45mmである。成膜工程としては真空チャンバー内を5.0×10^{-7}Torr以下に排気した後、純度99.9999％のＡｒガスを圧力5.0×10^{-3}Torrになる様に導入し、スパッタを行った。30分間予備スパッタした後ＲＦパワー

300Wで成膜速度約40nm/minで行った。膜厚は触針式膜厚計により測定し、約1μm厚の膜を磁気特性の測定と膜構造の検討に供した。磁気特性については振動試料型磁力計（V.S.M.）とトルクメーターにより室温で測定した。膜構造についてはX線回析法により評価した。なお膜組成についてはターゲットの面積比で示している。

§5－2－1　Co-Nd膜とFe-Nd膜

(1)　Co-Nd膜について

Nd34％，37％，40％について膜を作成した。図5－1にNd40％のときの膜面に垂直方向と面内方向のM－Hループを示す。この図から面内方向の残留磁化は垂直方向のそれと比べ明らかに大きいことがわかりCo-Nd膜は磁化容易軸を膜面内に有することが明らかである。Nd33％の場合も同様の結果が得られた。

(2)　Fe-Nd膜について

同様に、Nd34％，37％，40％　の膜を作成した。図5－2にNd34％のときのM－Hループを示す。Co-Nd膜と同様、面内方向の残留磁化は垂直方向よりも大きく膜面内に磁化容易軸を有することを示した。
しかしながらCo-Nd膜に比して面内方向の残留磁化は小さく、又保磁力Hcは垂直方向の方が大きいことから垂直磁気異方性膜に近いことが予想された。そのためFe-Nd膜に添加元素を少量加えることを試みた。Ti，Co，Cu，Tbを少量添加した結果、Tiを添加することで垂直磁気異方性を有する膜を作成できることが明らかになった。

§5－2－2　Fe-Nd-Ti膜

図5－3に$Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$膜の膜面に垂直方向と面内方向のM－Hループを示す。垂直方向のM－Hループは反磁界補正はしていない。残留磁化の値は垂直方向の方が面内方向よりも大きく、保磁力も垂直方向の方が大きい。このことからこの膜については垂直磁気異方性膜であると考えられる。さらに垂直磁気異方性を検討するためにトルクカーブを測定した。図5－4に結果を示す。印加磁界は17kOeである。正弦波から若干ずれているが膜面に垂直方向に磁化容易軸を有する一軸磁気異方性膜であることがわかる。このカーブより膜の垂直磁気異方性エネルギーは8.3×10^{5}erg/ccであり形状異方性エネルギー$2\pi Ms^{2}=1.16\times10^{6}$erg/ccより真の垂直磁気異方性エネルギー$K_{\perp}$は$1.99\times10^{6}$erg/ccである（$K_{\perp}=Ku+2\pi Ms^{2}$）。この値はCo-Cr膜に比べ充分に大きな値である。

垂直磁気異方性を有するこの膜について重希土類一遷移金属アモルファス膜でよく測定されている極カー効果によるヒステリシスループを測定した。波長633nmのHe-Neレーザーを用いた装置（第３章参照）を用いて測定した結果を図５－５に示す。飽和値でのカー回転角は0.31°でありこの値はCo-Cr膜よりも大きく[5]重希土類一遷移金属アモルファス膜[6]と同等の値である。この膜について磁気光学カー効果を用いた偏光顕微鏡により消磁状態の磁区構造を観察した。図５－６に示す。消磁磁区は非常に微細なメイズ磁区になっていることがわかる。$Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$膜の特性を表５－１にまとめて示す。

Fe-Nd膜にTiを添加することにより大きな垂直磁気異方性を有する理由については、現在のところ明らかではないが、若干の検討を試みた。
図５－７に$Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$膜と$Fe_{66}Nd_{34}$膜のX線回析パターンを示す。$Fe_{66}Nd_{34}$膜については２θ－46.2°に同定できないピークがあるが$Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$膜については明瞭なピークは見られない。このことが垂直磁気異方性となんらかの関係があると考えられる。

第３節　結言

Fe-Nd膜にTiを添加することにより良好な垂直磁気異方性膜が得られることが明らかになった。この垂直磁気異方性の起源については明らかではないが膜構造がアモルファス構造を主として一部が結晶化していることと関連していると考えられる。

Fe-Nd-Ti膜はCo-Cr膜と比して大きな垂直磁気異方性定数を有しており新しい垂直磁気記録媒体として適用できると考えられる。

又その後鈴木[7]の報告によればRFスパッタ法で作成した$Fe_{100-x}Nd_x$（$18 \leq x \leq 50$）膜において$x=35 \sim 50$，基板温度210～290℃のとき垂直磁気異方性膜が得られており垂直磁気異方性定数は$x=40$のとき最大値1×10^7erg/ccであることを示しKuの温度依存性から垂直磁気異方性の起源は非晶質中の結晶質クラスタの秩序化にあると推定している。Coreyら[8]においては60％Nd-Fe合金膜を作成し大きな垂直磁気異方性を持つことを見い出しており３kOeをこえる高保磁力と本質的に1.0の角型比が得られておりカー回転角も0.4°に近い大きな値が得られたと報告している。

本章においてはTi添加により大きな垂直磁気異方性を有することを見い出したが、基板温度等の成膜条件や組成をさらに詳細に検討することによりFe-Nd系膜においてさらに良好な垂直磁気異方性膜を作成することが可能であり新しい高性能な垂直磁気記録媒体を提案できるのではと考えている。

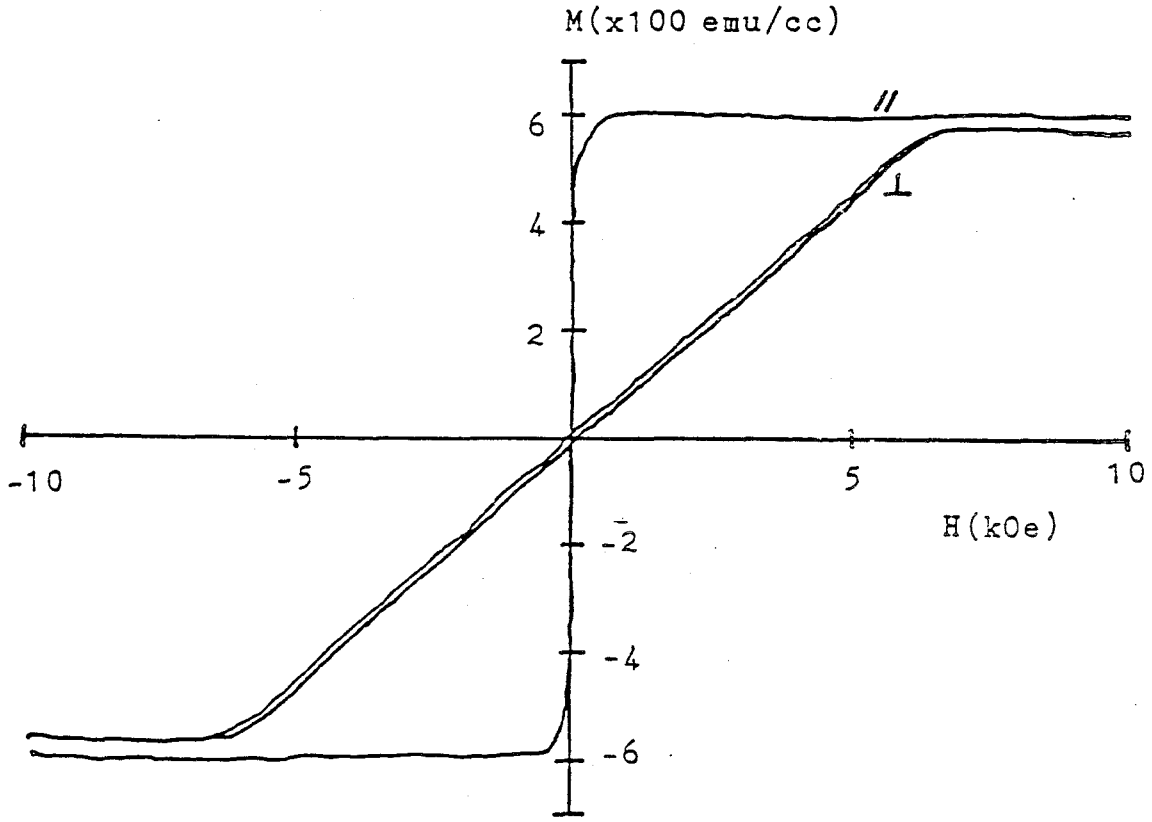


図５－１，$Co_{60}Nd_{40}$膜のＭ－Ｈループ

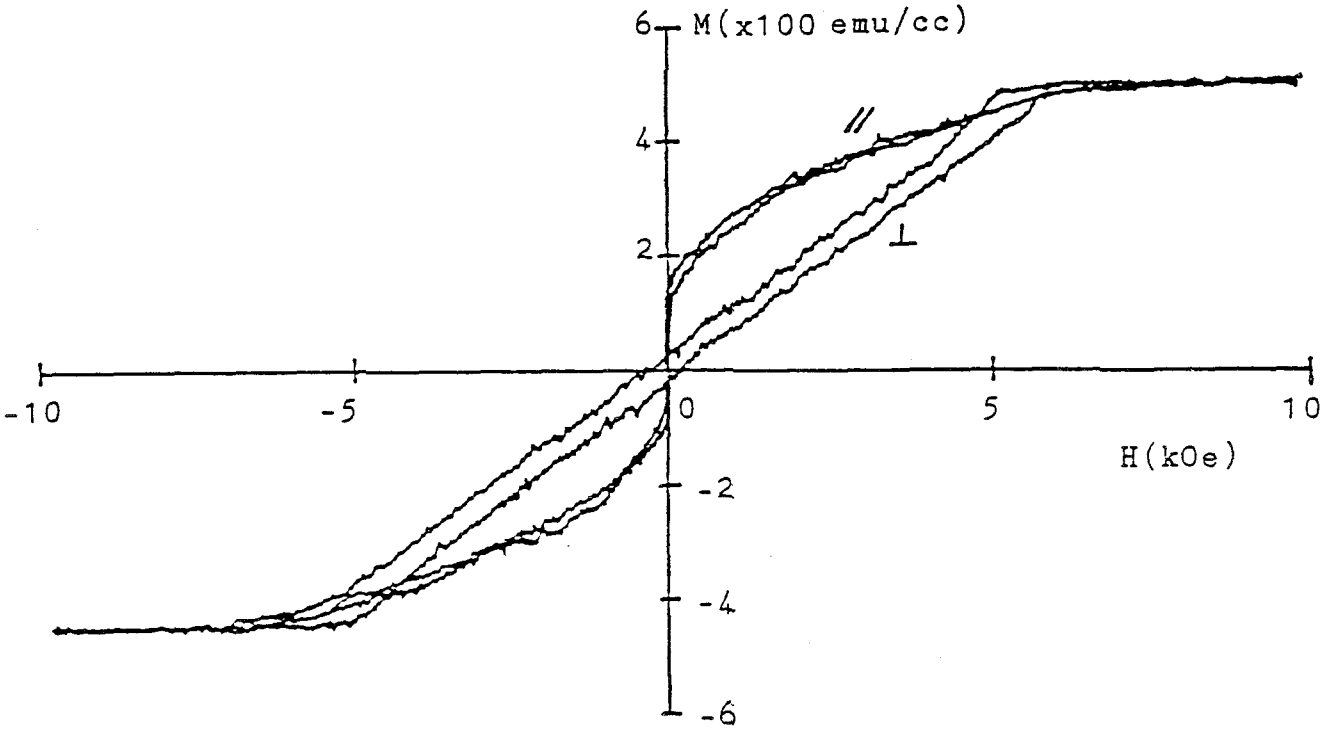


図5－ 2. $Fe_{66}Nd_{34}$膜のM－Hループ

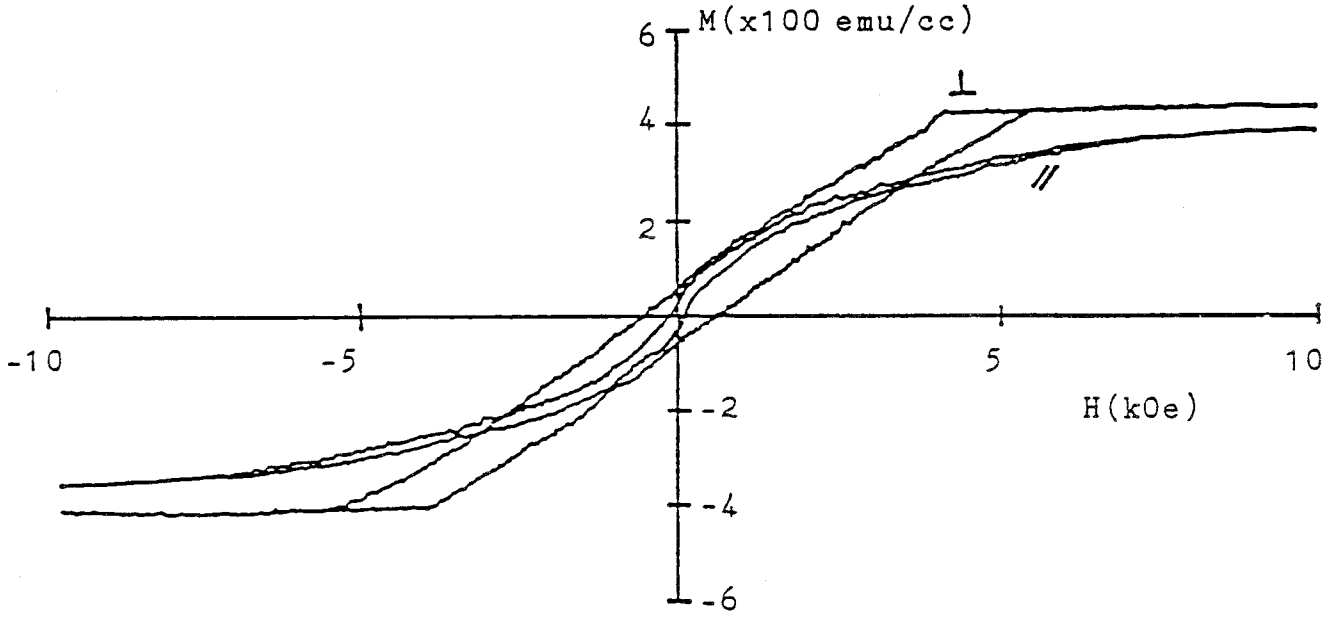


図5－ 3. $Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$ 膜のM－Hループ

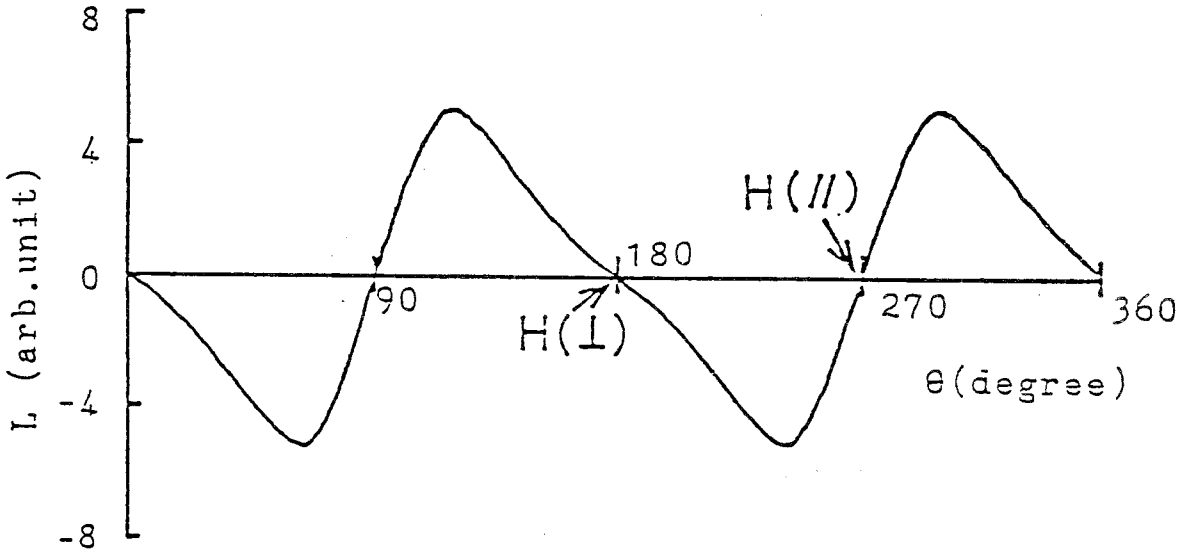


図５－４．$Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$ 膜のトルクカーブ

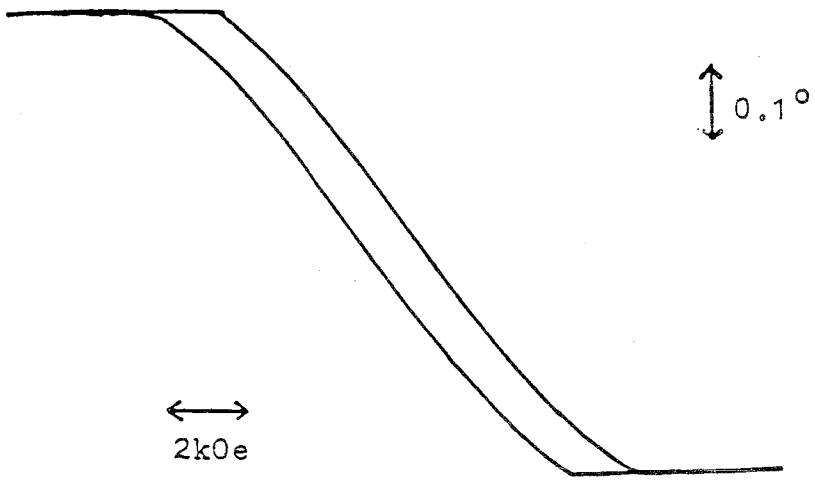


図5－ 5. $Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$ 膜のカーヒステリシスループ

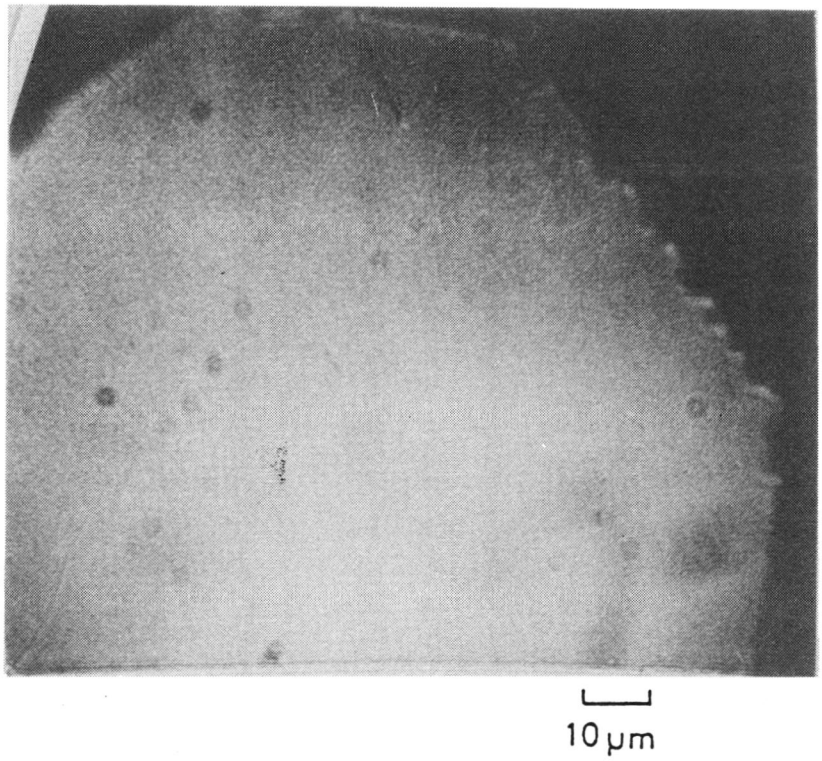


図5－ 6. $Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$ 膜の消磁磁区

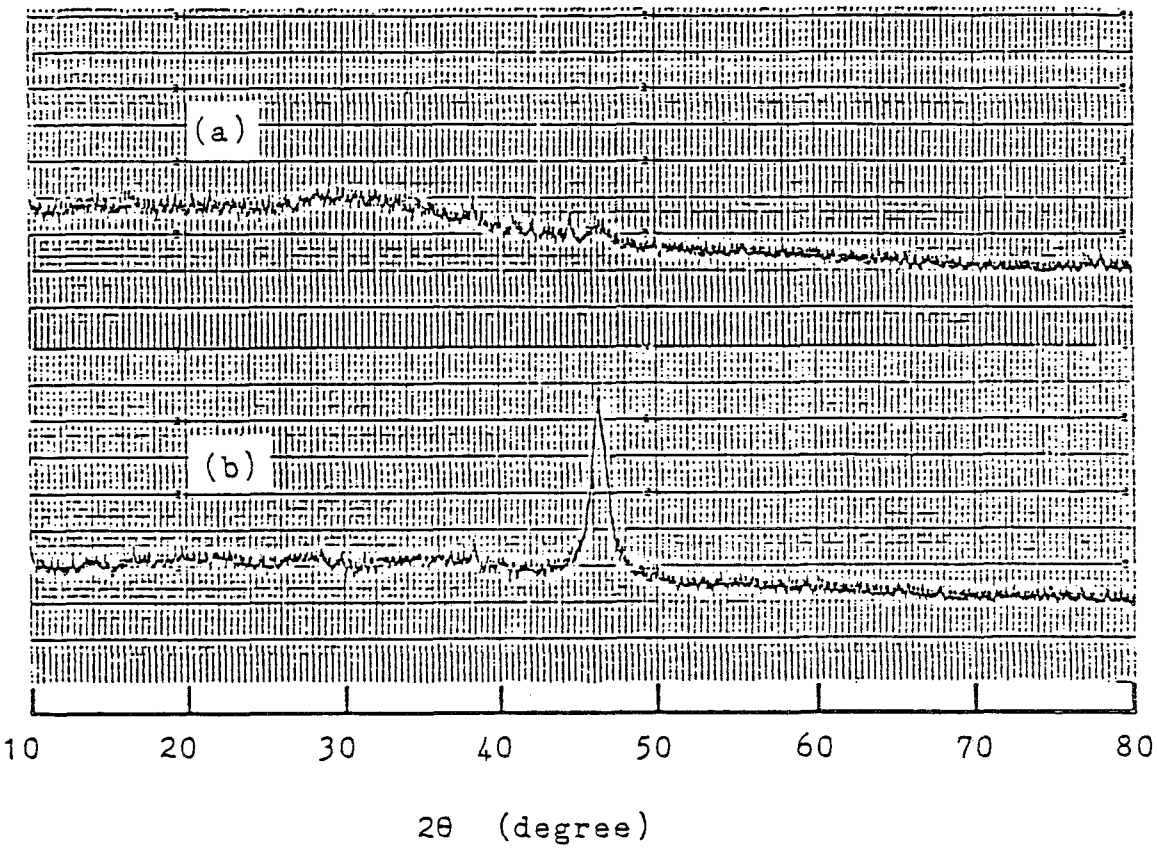


図5－ 7. X線回折図形

(a) $Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$膜　(b) $Fe_{66}Nd_{34}$膜

表5－1. $Fe_{61.5}Nd_{34}Ti_{4.5}$ 膜の諸特性

Saturation Magnetization Ms	430 emu/cc
Coercive Force $Hc_{\perp}$	500 Oe
Squareness $Mr_{\perp}/Ms_{\perp}$	0.141
Perpendicular Magnetic $K_{\perp}$ Anisotropy Constant	1.99×10^{6} erg/cc
Kerr Rotation Angle θk	0.31° (λ=633nm)

第５章　参考文献

1）桜井　良文：日本応用磁気学会誌　Vol.1 , №3 ,p19 (1977)

2）R.C.Taylar,T.R.Mc Guire,J.M,D.Coey and A.Gunglee : J.Appl.Phys.Vol 49, p2885 (1978)

3）H.A.Alperin , N.R.Gilmor, S.J.Pickart and J.J.Rhyne:J.Appl.Phys.Vol 50 p1958 (1979)

4）Z.Y.Lee,T.Numata,S.Inokuchi and Y.Sakurai:IEEE Trans.on Magn.MAG-20 p66 (1984)

5）K.Tsutsumi,Y.Fujii,M.Komori,T.Numata and Y.Sakurai:IEEE Trans.on Magn. MAG-19 p1760 (1983)

6）Y.Sakurai,K.Onishi,T.Numata,H.Tsujimoto and K.Saiki:IEEE Trans.on Magn. MAG-19 p1734 (1983)

7）T.Suzuki: J.Magn.Magn.Mater.Vol 50 No.3 p265(1985)

8）R.Carey,P.A.O'Rourke and B.W.J.Thomas: J.Magn.Magn.Mater.Vol 50 №3 p335 (1985)

第６章　　結　論

垂直磁気記録方式は、現行の磁気記録方式である長手記録の限界を決めている減磁作用の拘束を受けることがなく、その理論的最小ビット長は垂直磁気記録媒体用磁性膜の磁区の大きさによってのみに制限されるため、次世代を担う磁気記録方式といえる。この新方式の実用化にあたってはシステムを構成する際、主たる要素技術となる磁気ヘッド、電子回路、ドライブ機構、そして記録媒体など各固有技術の発展とこれらの相互補完的発展が不可欠となる。

本研究は、この垂直磁気記録媒体の開発に関するものである。現在、最も有望とみられているＣｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜の諸特性について巨視的、微視的な両面から検討を行なったものであり、また垂直磁気記録媒体としての適用も検討している。さらに新しい垂直磁気異方性膜としてＦｅ-Ｎｄ-Ｔｉ膜を提案しているものである。その結果の概要を各章毎にまとめると以下の様になる。

第２章では、Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜を２元ＲＦマグネトロンスパッタ法で作成し、組成変調膜を含む種々の組成の膜を熱処理効果の検討に供した。

熱処理効果の検討により膜構造と磁気特性の関係を考察し、Ｃｏ-Ｃｒ膜の磁気特性は膜中のＣｒの挙動に大きく関係していることを明らかにした。すなわちＣｒがＣｏ母相中に均一に存在する場合にはbulk合金の特性に近づき、Ｃｒが柱状結晶の粒界に存在する場合にはＭｓ，Ｈｃ，Ｋｕとも増大し、柱状結晶が粒界で非磁性層により互いに分離されていることが明らかになった。熱処理効果で得られた結果はさらにＣｏ-Ｃｒ膜の耐酸化性に関するデータを与え、垂直磁気異方性の向上、磁気特性の均一化など熱処理の積極的な応用の可能性を与えている。

第３章ではＣｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜の磁気光学特性を詳細に検討した。Ｃｏ-Ｃｒ膜のカー回転角θｋは飽和磁化Ｍｓに比例しており、磁気光学カー効果はＣｏの磁気モーメントによるものであると考えられる。磁気光学効果により、Ｃｏ-Ｃｒ膜の磁化曲線が測定できることが明らかになり、特に下地高透磁率軟磁性層を有するＣｏ-Ｃｒ二層膜媒体のＣｏ-Ｃｒ層の評価に有効であることがわかった。さらに磁気光学カー効果を用いたＣｏ-Ｃｒ膜の記録磁区の観察が可能であることを明らかにした。

Ｃｏ-Ｃｒ膜の磁気光学特性の把握は、膜の基本的、根本的理解のために欠かせないものである。

第４章では、Ｃｏ-Ｃｒ垂直磁気異方性膜を実際に記録媒体として用いた場合について論じた。リジッドディスク装置への応用を考え、Ａℓ合金基板上に実用媒体として二層膜媒体を作成し、諸特性を検討した。Ｃｏ-Ｃｒ層の垂直配向性は基板の表面処理層の材質と厚みに影響されることが明らかになった。さらに高記録密度を達成するためには、ヘッドと下地高透磁率軟磁性層の距離をできる限り小さくする必要があることが確かめられ、軟磁性層とＣｏ-Ｃｒ層の間の非磁性中間層はない方がよく、Ｃｏ-Ｃｒ層の膜厚はできるだけ薄くする必要があることが明らかになった。

またヘッドと媒体の間の距離すなわちヘッド浮上量はできる限り小さくすることが有効であることを示した。

第５章では、新しい垂直磁気異方性膜を提案した。Ｆｅ-ＮｄにＴｉを添加することにより、大きな垂直磁気異方性を有する膜を実現している。垂直磁気異方性の起源は明らかではないが膜構造においてアモルファス構造中の結晶質クラスタの秩序化によるものではないかと推定できる。さらに詳細な検討を加えることによりＣｏ-Ｃｒ膜に代わる新しい高性能な垂直磁気記録媒体を実現できる可能性を有していると考えられる。

垂直磁気記録方式の実用化のためには、本章の冒頭に記述した様に磁気ヘッド、電子回路、ドライブ機構そして記録媒体の各固有技術の発展が必要である。しかしながら本方式に必要な磁気ヘッド、電子回路ドライブ機構等の固有技術は従来のそれと比べどちらかといえばその延長線上に位置するのに対し、金属薄膜よりなる垂直磁気記録媒体の場合、その作成法からヘッドとのインターフェースまでを含めた固有技術そのものが従来の長手記録媒体の発展により培われてきた固有技術とは殆ど類似点がなく別個の固有技術を必要とすることが注目される。

本研究は高性能な垂直磁気記録媒体を設計するために垂直磁気異方性膜の本質の解明が重要であるという観点から行ったものである。Ｃｏ-Ｃｒ膜の熱処理効果の検討、磁気光学効果の検討によりＣｏ-Ｃｒ膜の物性の基礎的な理解に寄与している。

又、実用化のための検討としてリジッドディスクへの応用を試みたが、媒体の問題ばかりでなくヘッドとのインタフェースの問題点の示唆を与えた。さらに新しい垂直磁気異方性膜を提案している。本研究の成果は垂直磁気記録媒体の基本的根本的理解に多大な寄与をしており、今後他の材料を開発する上でも貴重な示唆を与えるものとなろう。

謝　辞

本論文の執筆に際し、懇切な御指導と御助言を賜わった　大阪大学基礎工学部　白江公輔教授　に衷心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するに当り、大阪大学基礎工学部　桜井良文教授（現大阪大学名誉教授、摂南大学教授）をはじめ、大阪大学基礎工学部の方々並びに三菱電機株式会社材料研究所の方々の絶大なる御指導と御援助を頂きました。ここに深甚なる感謝の意を表したいと思います。

特に、桜井良文先生には、本研究の課題を与えて頂き、かつ取りまとめるに当って、終始懇切なる御指導と御鞭達を賜わりました。ここに衷心より感謝申し上げます。

本研究をまとめるに当って、数々の有益な御教示を頂いた　大阪大学基礎工学部　藤田英一教授、難波　進教授、辻　三郎教授、井口征士教授に深く感謝申し上げます。

また、本研究を遂行する機会を与えて頂きました　三菱電機株式会社材料研究所　村上　晃前所長、平林庄司所長、中央研究所　土井貞春副所長、材料研究所プロセス技術第一部　籾山公男部長、並びに菅原　宏グループマネージャーに心より感謝申し上げます。

さらに、本研究の遂行に当り、有益な御教示、御討議頂き、推進に御協力頂いた大阪大学基礎工学部　沼田卓久助手、三菱電機株式会社材料研究所　梅崎光政主幹、藤井善夫氏、福市朋弘氏、藪下宏二氏に感謝致します。