



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

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	C o - C r 膜を用いた垂直リジッドディスク	7 4
第1節	緒 言	7 4
第2節	垂直磁気記録方式	7 4
第3節	垂直二層膜リジッドディスクの作成と特性	7 6
§ 4 - 3 - 1	軟磁性裏打ち層の検討	7 6
§ 4 - 3 - 2	C o - C r 層の特性と非磁性中間層の検討	7 7
§ 4 - 3 - 3	記録密度特性	7 9
§ 4 - 3 - 4	まとめ	8 0
第4節	C o - C r 膜の構造と記録分解能の物理的限界	8 1
第5節	結 言	8 2
第5章	F e - N d - T i 垂直磁気異方性膜	1 0 7
第1節	緒 言	1 0 7
第2節	F e - N d - T i 垂直磁気異方性膜	1 0 7
§ 5 - 2 - 1	C o - N d 膜と F e - N d 膜	1 0 8
§ 5 - 2 - 2	F e - N d - T i 膜	1 0 8
第3節	結 言	1 0 9
第6章	結 論	1 1 9
	謝 辞	1 2 1

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た。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すあるいは、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) 表面性が平坦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

$$K > 2\pi Ms^2 \quad H_k > 4\pi Ms \quad [1.1]$$

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GdIG²²⁾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-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 M_s 、 H_c 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-遷移金属アモルファス膜については M_s 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 M_s が大きく磁化は膜面に垂直に立たない。そこでCoの M_s を減少するためにCrを添加していくと M_s は減少するが H_k 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-Rh²⁸⁾、Co-Ru²⁹⁾、Co-Re³²⁾、Co-V³³⁾、Co-Mn³⁸⁾、Co-CoO⁴¹⁾、Co-Fe-Cr⁴³⁾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-P³¹⁾やCo-Ni-Re-P⁴⁰⁾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

4~50 kBPI 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 1000 Å/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 (H_c) 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つた。その欠点を改善するため岩崎ら⁴⁶⁾ は Gap Type 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 20 μm 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つてきている。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つてきており、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- γ -Fe ₂ O 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. Spiliotis : J. Appl. Phys. Vol.41 No.3 (1970)
- 4) D.D. Dressler and J.H. Judy : IEEE Trans. on Magn. MAG-10 No.3 (1974)
- 5) S. Iwasaki and Y. Nakamura : IEEE Trans. on Magn. MAG-13 No.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 No.192 8 月 7 日号 Aug. (1978)
- 9) 岩崎 : サイエンス Vol.10, No.1 Jan. (1980)
- 10) S. Iwasaki, K. Ouchi and N. Honda : IEEE Trans. on Magn, MAG-16 No.5
Sept. (1980)
- 11) K. Ouchi and S. Iwasaki : IEEE Trans. on Magn., MAG-18 No.6
p1110, Nov. (1982)
- 12) S. Iwasaki and K. Ouchi : IEEE Trans. on Magn. MAG-14 No.4 p849, (1978)
- 13) S. Iwasaki and Y. Nakamura and K. Ouchi : IEEE Trans. on Magn., MAG-15
No.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, No.3 p254 (1984)
- 17) R. Sugita and F. Kobayashi : IEEE Trans. on Magn., MAG-17
No.6 p3127 (1982)
- 18) 杉田、本田 : National Technical Report Vol.28 No.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. Appl. Phys. Vol.29. p1003 (1958)
- 21) A.H. Bobeck : The Bell System Tech. Journal Vol. 66 No.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 No.3 p19 (1977)
- 25) J. Desserre and D. Jeannot : IEEE Trans. on Magn., MAG-19
No.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 No.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 No.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 No.6 p1116 (1982)
- 34) T.Fujiwara, M.Isshiki, Y.Koike and T.Oguchi : IEEE Trans.on Magn., MAG-18 No.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 No.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 No.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 No.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 R_{Co} , R_{Cr} ($\text{\AA}/\text{min}$) , Co、Crそれぞれのターゲットへの投入電力を P_{Co} , P_{Cr} (W) とすれば

$$R_{Co}=0.37 P_{Co} \quad , \quad R_{Cr}=0.40 P_{Cr}$$

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。

$$Co : P_{Co} = (1 - Y/100) \cdot R / 0.37 (1 + 0.222 \cdot Y/100) \quad [2.1]$$

$$Cr : P_{Cr} = (1.222 \cdot Y/100) \cdot R / 0.40 (1 + 0.222 \cdot Y/100) \quad [2.2]$$

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

Y : Crの原子比 (atm.%)

R : CoCr膜の成膜速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)

t : 膜厚 ($\text{\AA}$)

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過して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

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

なる関係を満たすとする。

Co-Cr膜の飽和磁化 M_s (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 M_s 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 M_s 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 M_s とCr濃度 Y とは

$$\left. \begin{aligned} M_s &= aY + b & (0 \leq Y \leq -b/a) \\ M_s &= 0 & (-b/a \leq Y \leq 1) \end{aligned} \right] \quad [2.5]$$

なる関係を満たすと仮定する。 a は負の定数、 b はCoの $M_s = 1422 \text{ emu/cc}$, $-b/a$ 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

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

又[2.5]式より各組成での飽和磁化は

$$\left. \begin{aligned} M_{s1} &= aY_1 + b \\ M_{s2} &= aY_2 + b \\ M_{sA} &= aY_A + b \end{aligned} \right] \quad [2.7]$$

(i) $Y_2 < -b/a$, 即ち $M_{s2} > 0$ の場合

$$\begin{aligned}\hat{M}_s &= M_{s1} \cdot q + M_{s2} (1 - q) \\ &= a \{ Y_1 \cdot q + Y_2 \cdot (1 - q) \} + b \\ &= a Y_A + b \\ &= M_{sA}\end{aligned}\quad [2.8]$$

すなわち、 $\hat{M}_s$ は均一合金の値と同じとなる。

(ii) $Y_2 \geq -b/a$, 即ち $M_{s2} = 0$ の場合

$$\begin{aligned}\hat{M}_s &= M_{s1} \cdot q \\ &= (a Y_1 + b) q \\ &= (a Y_A + b) - (a Y_2 + b) (1 - q) \\ &= M_{sA} - (a Y_2 + b) (1 - q)\end{aligned}\quad [2.9]$$

$a < 0$ よって [2.9] 式中の $(a Y_2 + b)$ の項は負又は 0

$$\therefore \hat{M}_s \geq M_{sA} \quad [2.10]$$

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 M_s 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 M_s の λ 依存性を示す。この結果から基板回転数 N が 37.5 rpm 以下になると周期 λ が $8\text{\AA}$ 以上になり非磁性層が生じ、 M_s が単調に増加し組成変調 Co-Cr 膜となることと、周期 λ が $8\text{\AA}$ 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 M_s 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 $2.5\text{\AA}$ 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 $\lambda = 3.3\text{\AA}$ の Co-Cr 膜と $\lambda = 12.5\text{\AA}$ 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。

$$E = K u_1 \sin^2 \theta + K u_2 \sin^4 \theta + \frac{N d_{\perp}}{2} M s^2 \cos^2 \theta + \frac{N d_{\parallel}}{2} M s^2 \sin^2 \theta$$

$$- M s H \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \quad [2.11]$$

$$\left[\begin{array}{ll} K u_1, K u_2 [\text{erg/cc}] : \text{垂直磁気異方性定数} \\ N d_{\perp}, N d_{\parallel} : \text{垂直方向、面内方向の反磁界係数} \end{array} \right]$$

反磁界係数は薄膜では一般に

$$N d_{\perp} + 2 N d_{\parallel} = 4 \pi \quad [2.12]$$

とあらわされ、膜厚が限りなく薄く膜面が無限に広がっている一様な構造の薄膜では $N d_{\perp} = 4 \pi$, $N d_{\parallel} = 0$ 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 $N d_{\perp} < 4 \pi$, $N d_{\parallel} > 0$ である。

$N d_{\perp}$ 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 $N d_{\parallel}$ 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

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

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

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

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

$$K u_1 > \frac{1}{2} (N d_{\perp} - N d_{\parallel}) M s^2 \quad [2.15]$$

$$K u_1 + K u_2 > \frac{1}{2} (N d_{\perp} - N d_{\parallel}) M s^2 \quad [2.16]$$

と求められる。実際には六方晶系では $K u_1 \gg K u_2$ 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、 $K u_1$ 、 $K u_2$ 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

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

面内方向に測定される磁化を $M = M s \sin \theta$ として [2.11]、[2.17] 式から H と M の関係は

$$\frac{H}{M} = \left(\frac{4 K u_2}{M s^4} \right) M^2 + \left\{ \frac{2 K u_1}{M s^2} - (N d_{\perp} - N d_{\parallel}) \right\} \quad [2.18]$$

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 $K u_1$ 、 $K u_2$ を算出することができる。本章において $K u_1$ を以上の方法で求め垂直磁気異方性定数 $K u_1$ 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 cm を通して1秒間に拡散する量 J (1/cm²・s) は定常状態では、

$$\langle \text{Fickの第1法則} \rangle \quad J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [2.19]$$

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

$$\langle \text{Fickの第2法則} \rangle \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [2.20]$$

が成り立つ。但し D [cm²/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

$$\bar{x} = (2 D t)^{1/2} \quad [2.21]$$

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。

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{R T} \right) \quad [2.22]$$

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 2-9³⁾ 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表面、粒界、粒内の拡散係数の温度依存性を図 2-10⁴⁾ 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 M_s 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 M_s 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と考えられる。また、基板加熱とともに保磁力 H_c 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 H_c 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



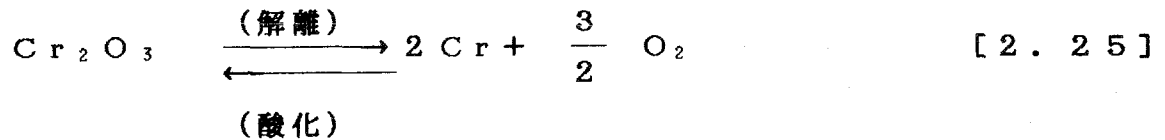
であるから、Crが選択酸化され Cr_2O_3 が主に生ずるものと思われる。実際石塚らの報告⁷⁾によればAES分析の結果Co-Cr膜を熱処理すると厚み100~200Åの膜表面層でCrとO濃度が増し、Co濃度が減少することを見出した。これはCrが選択的に膜表面で酸化されるため膜表面に向ってCrが移動し Cr_2O_3 の酸化膜が生じた為と考えられる。この時 Cr_2O_3 とCrの容積比1.93対1であるので、 Cr_2O_3 膜は膜表面をち密に覆っていると考えられる。

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

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

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_2O_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 K_p は次の平衡反応解離



について

$$K_p = \frac{P_{\text{Cr}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \quad [2.26]$$

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

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} \quad [2.27]$$

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 K_p の関係は

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad [2.28]$$

で表わされ一方 ΔG は

$$\Delta G = \Delta H_0 + aT \ln T + (b \times 10^{-3}) T^2 + (c \times 10^5) T^{-1} + IT \quad [2.29]$$

と表すことができる。[2.25]式の反応では

$$\begin{aligned} \text{エンタルピー変化 } \Delta H_0 &= 2.7467 \times 10^5 && (\text{cal/mol}) \\ a &= 6.110 && (\text{cal/mol} \cdot \text{K}) \\ b &= -2.01 && (\text{cal/mol} \cdot \text{K}) \\ c &= -0.69 && (\text{cal/mol} \cdot \text{K}) \\ I &= -105.65 && (\text{cal/mol}) \end{aligned}$$

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 $\lambda = 12.5\text{\AA}$ の組成変調膜

膜厚 $3000\text{\AA}$ ，組成 $25.9\text{at}\% \text{Cr}$ ，

$M_s = 326\text{emu/cc}$ ， $H_{c\perp} = 160\text{Oe}$

試料B：周期 $\lambda = 3.3\text{\AA}$ の組成均一な膜

膜厚 $3000\text{\AA}$ ，組成 $14.6 \sim 35.3\text{at}\% \text{Cr}$ の6種類

$M_s = 0 \sim 730\text{emu/cc}$ ， $H_{c\perp} = 0 \sim 260\text{Oe}$

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 $6\text{mm}\phi$ ，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 $23\text{mm}\phi$ 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について熱処理温度，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 T_a 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 M_s ，垂直方向の保磁力 $H_{c\perp}$ を図2-13に示す。熱処理温度が 450°C までは、 M_s 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 $M_s = 180\text{emu/cc}$ 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 M_s 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 $12.5\text{\AA}$ 中の数 $\text{\AA}$ 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 $\text{\AA}$ 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 $1\text{\AA}$ 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Cr₂O₃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Co₃O₄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°C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M_sの温度特性を検討した。図2-16は室温で同じM_sを示す膜のM_sの温度変化である。as-sputtered膜がキュリー一点を示す温度においても熱処理した膜はM_sを有しており、キュリー点の高い成分、すなわちM_s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K_uはM_s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K_uとM_sの関係を示す。as-sputtered膜と熱処理膜のK_uとM_s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K_u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真空度の真空度とK_uの変化との関係を検討した石塚らの結果⁷⁾と一致する。

K_uの増大の起源についてはM_s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M_s, K_u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M_{sa}, 垂直磁気異方性定数K_{ua}, 熱処理膜全体の平均飽和磁化を $\hat{M}_s$, 平均垂直磁気異方性定数 $\hat{K}_u$ とする。図2-17の関係から均一な組成のCo-Cr膜においてK_uとM_sの間には

$$K_u = 10 \cdot M_s^m \quad (10, m: \text{const.}) \quad [2.30]$$

なる関係が成立しているとする。mはlog K_uとlog M_s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

$$K_{ua} = 10 \cdot M_{sa}^m \quad [2.31]$$

であり、また熱処理膜全体でのM_s, K_uは

$$\begin{aligned} \hat{M}_s &= q \cdot M_{sa} \\ \hat{K}_u &= q \cdot K_{ua} \end{aligned} \quad [2.32]$$

であり[2.30][2.31][2.32]式から

$$\hat{K}_u = 10 \cdot q^{1-m} \cdot \hat{M}_s^m \quad [2.33]$$

$$\therefore \log \hat{K}_u = m \cdot \log \hat{M}_s + \log (10 \cdot q^{1-m}) \quad [2.34]$$

なるlog $\hat{K}_u$ とlog $\hat{M}_s$ 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 $10 \cdot q^{1-m}$ 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。

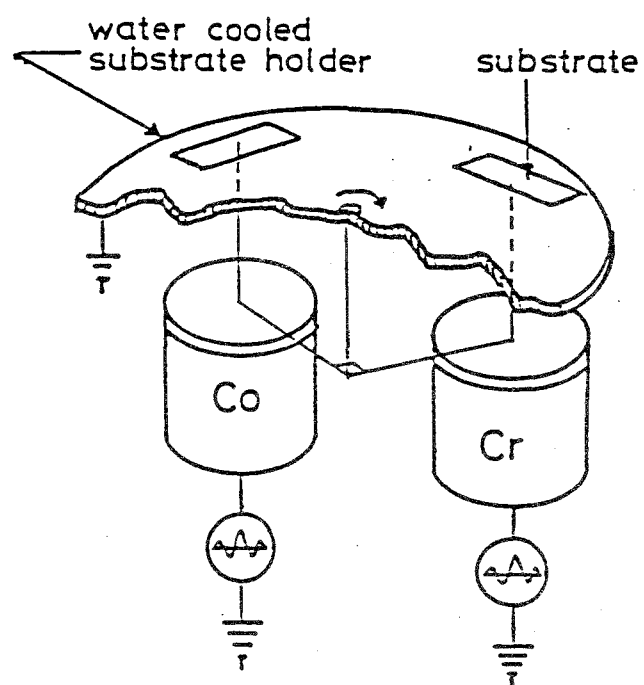


図 2 - 1. 2 元 R F スパッタ装置

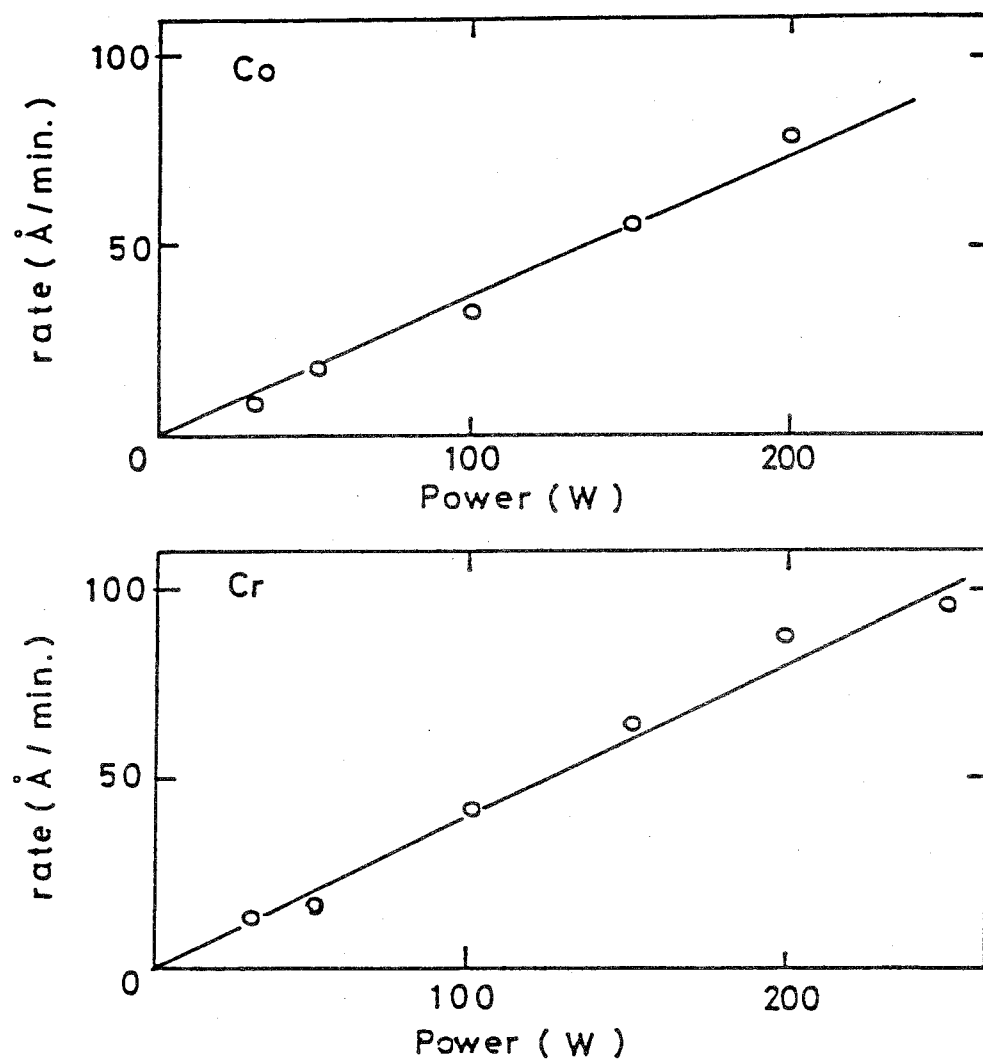


図 2 — 2. Co-Cr膜の投入電力と成膜速度の関係

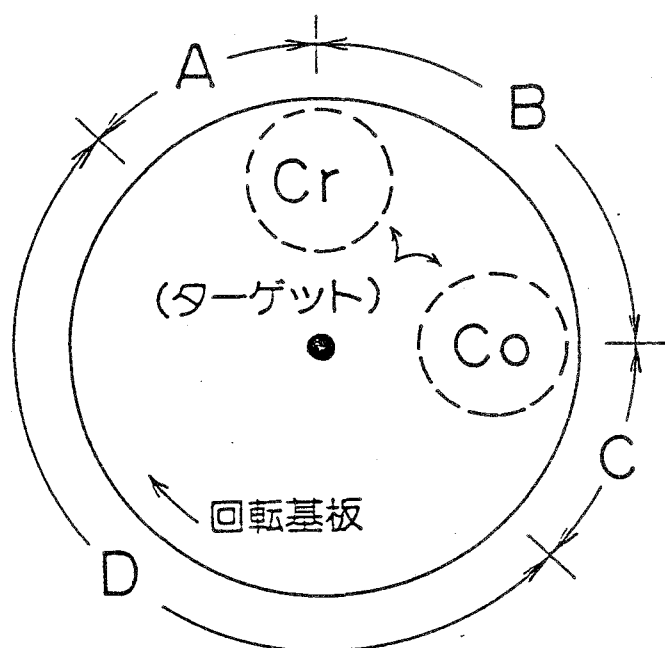
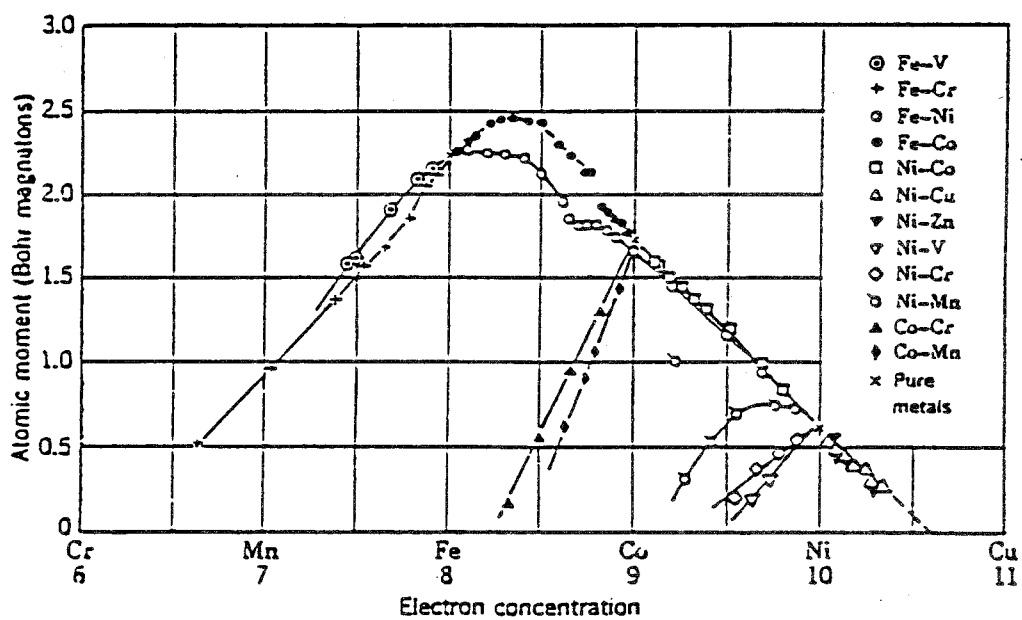


図 2 — 3. スパッタ室内のターゲット配置を基板側から見た模式図



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⁾

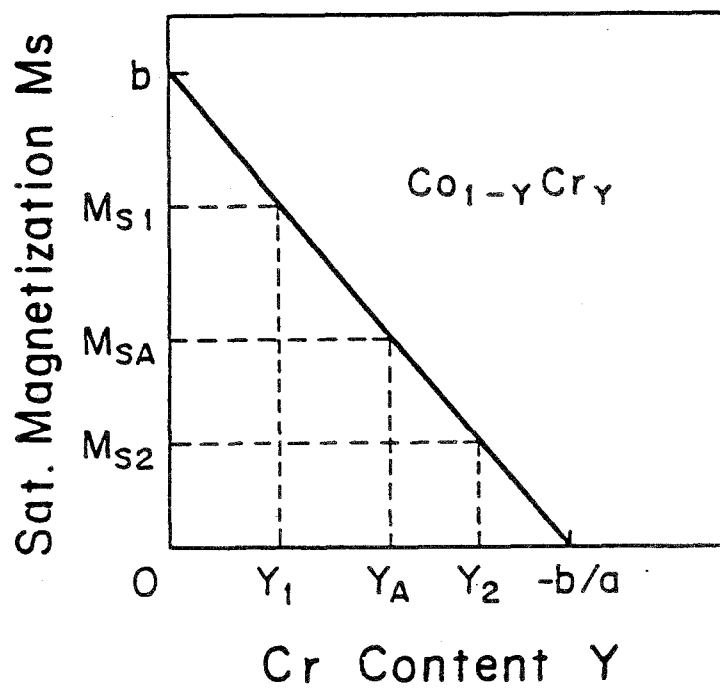


図 2 — 5. Co-Cr 均一合金の M_s の組成依存性

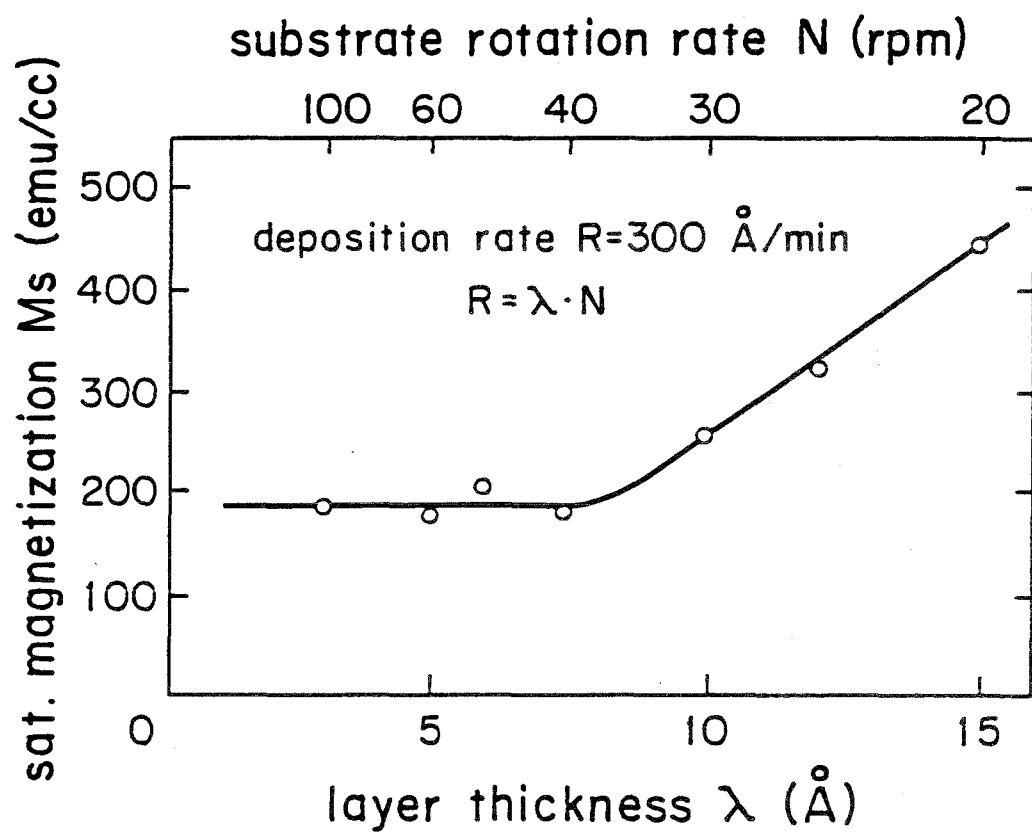


図 2-6. M_s の基板回転数、周期 λ に対する依存性

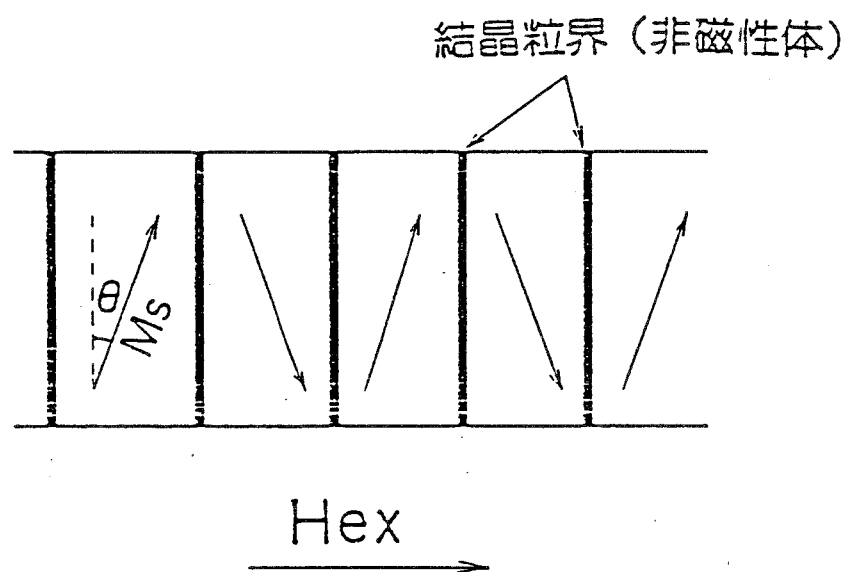


図 2 — 7. 柱状粒から成る膜の断面模式図

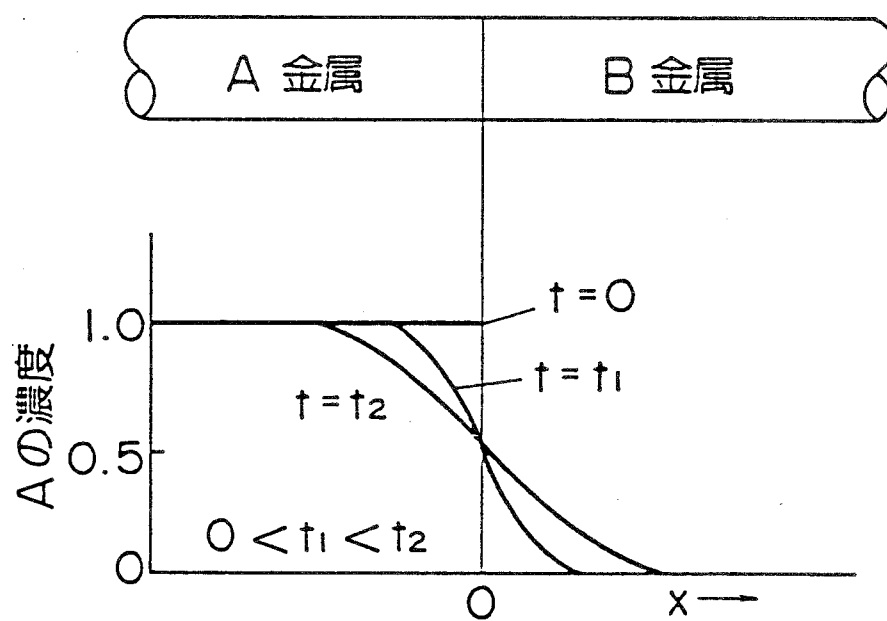


図 2 - 8. 拡散による濃度変化

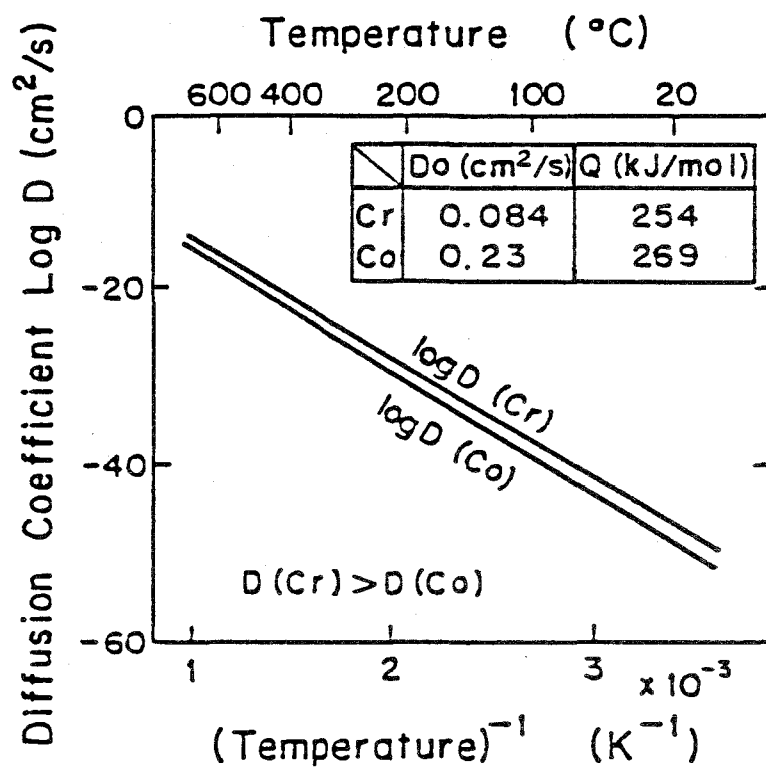


図 2 - 9. Co 中の Co 及び Cr の拡散定数の温度依存性
 D_0 と Q の値は文献 3) による

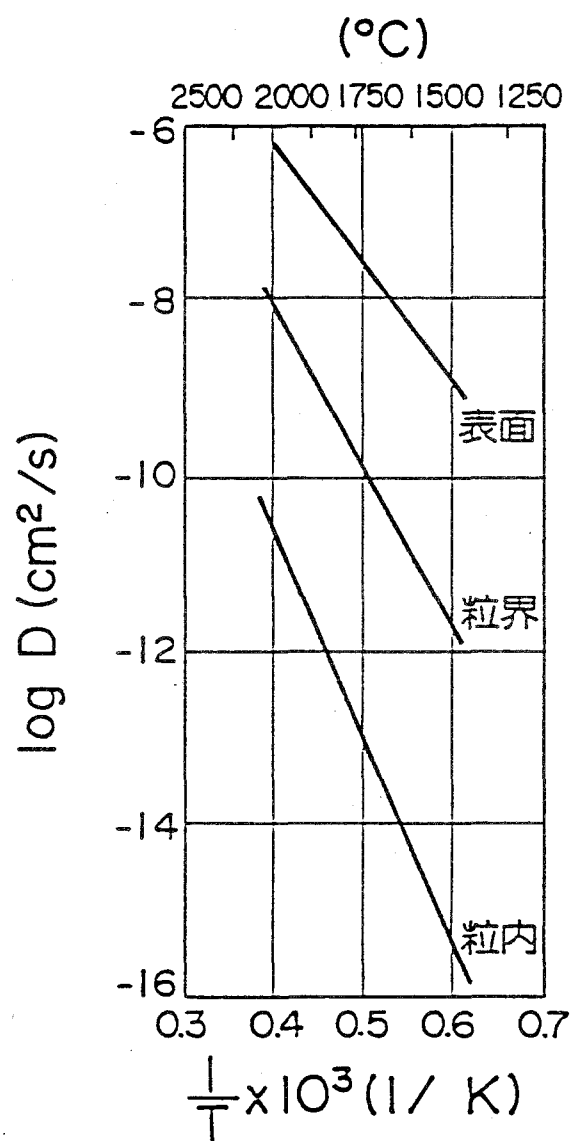


図 2-10. W 中の Th の表面、粒界、粒内の拡散係数 D の比較

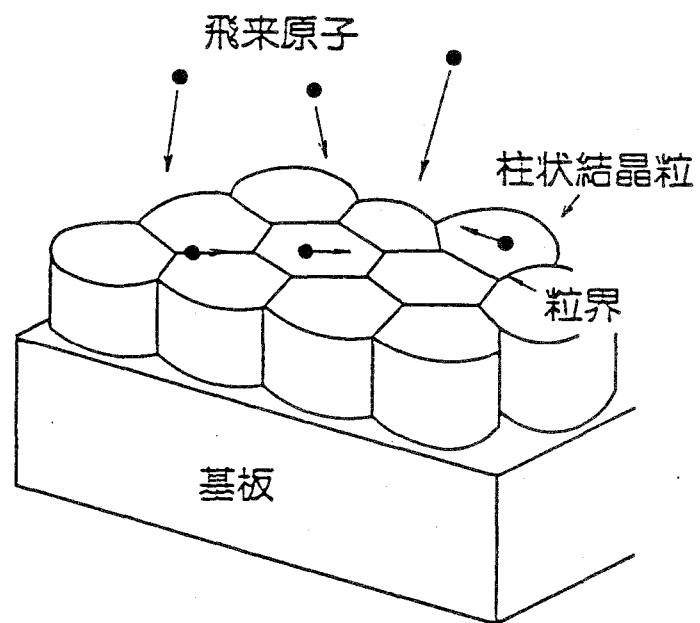


図 2-11. 成膜中の Co-Cr 膜の模式図

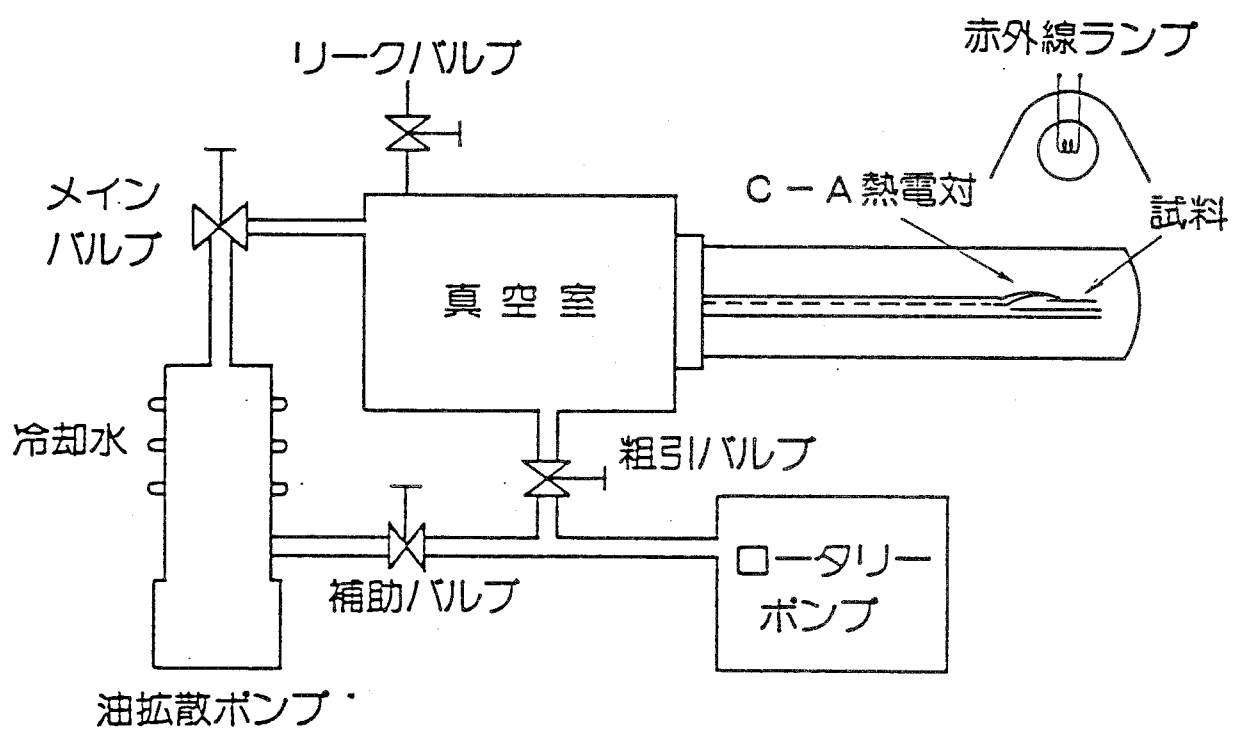


図 2-12. 熱処理装置 2. の構成図

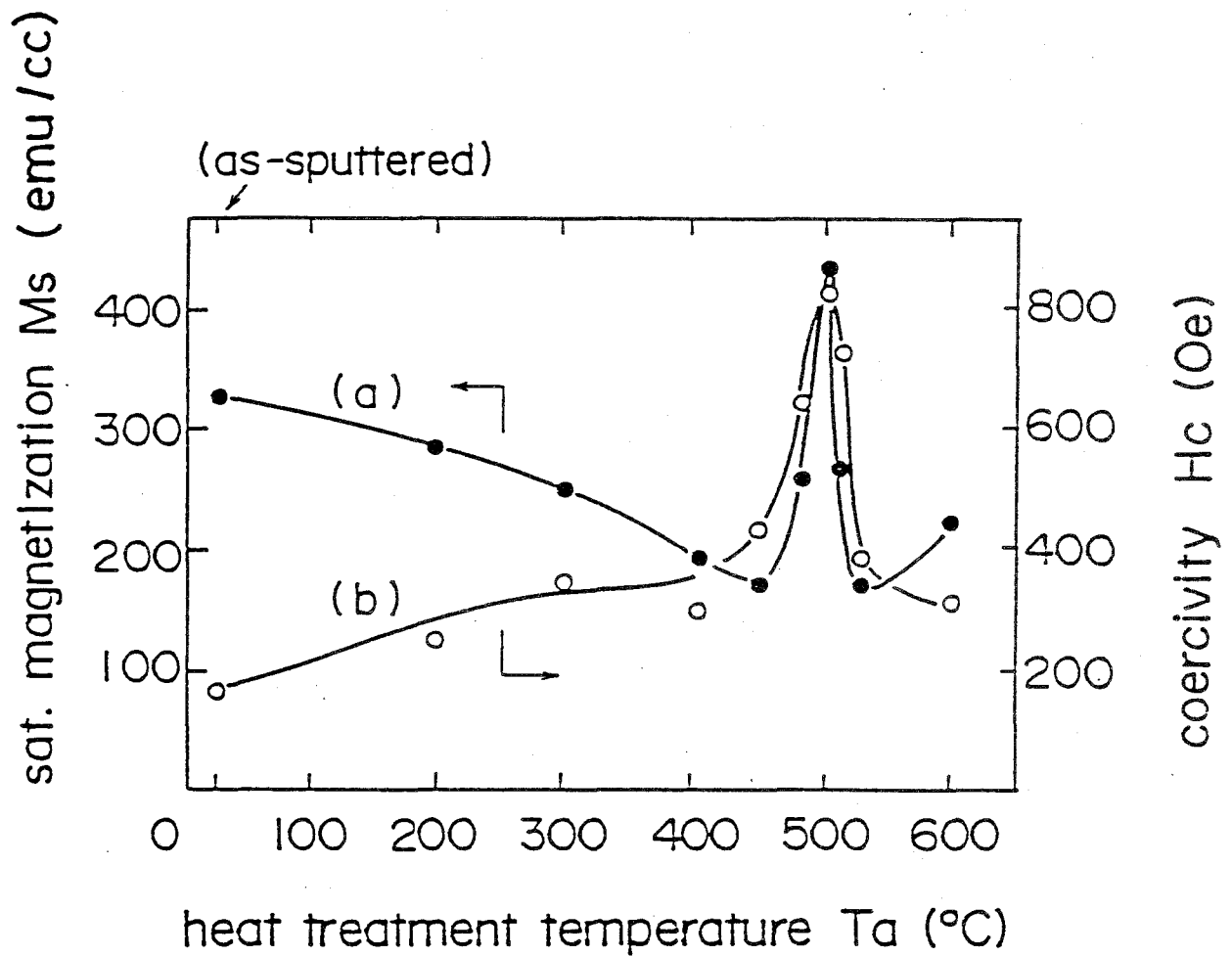
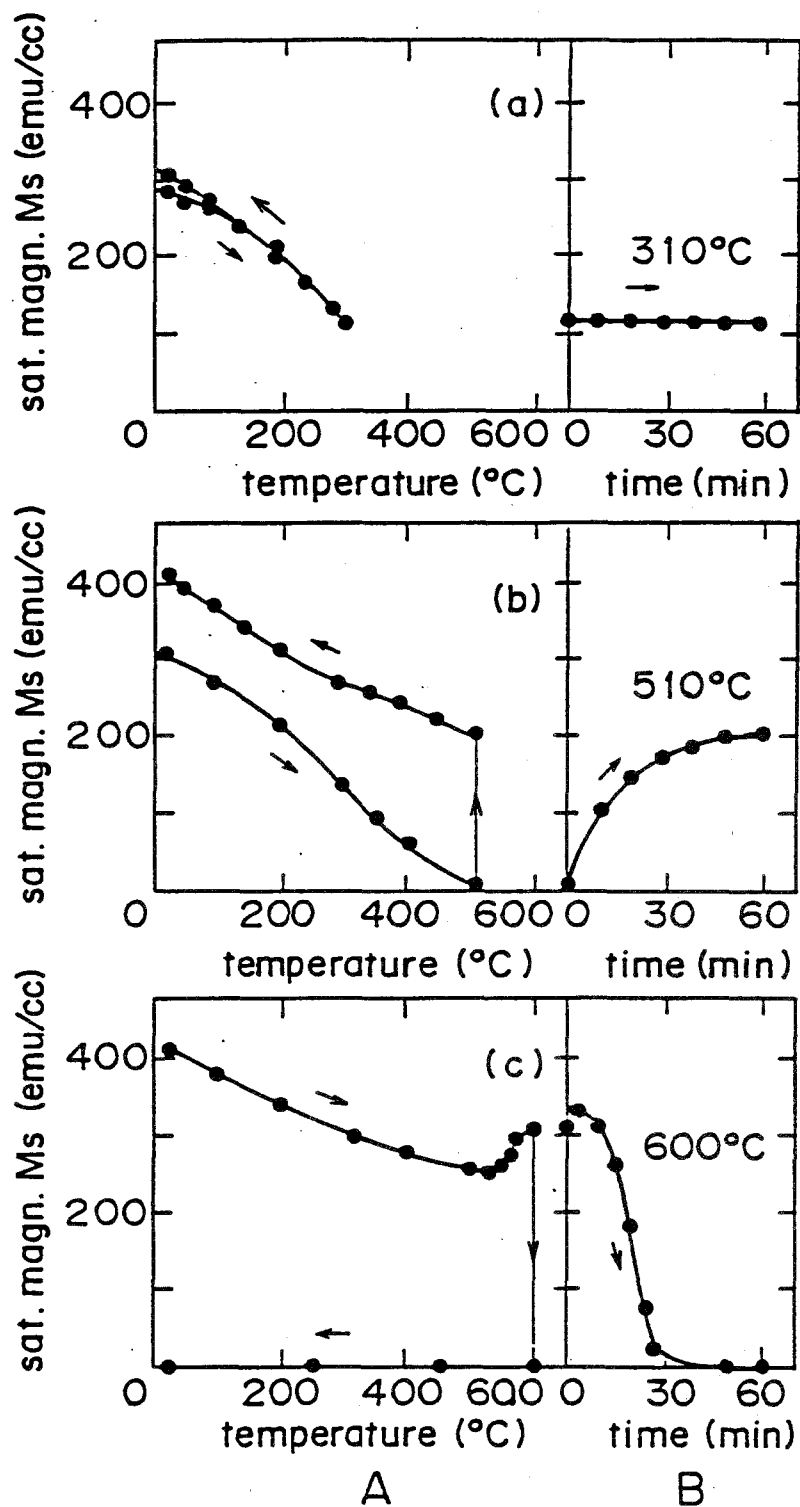


図 2-13. (a) M_s と (b) H_c と熱処理温度の関係



- 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

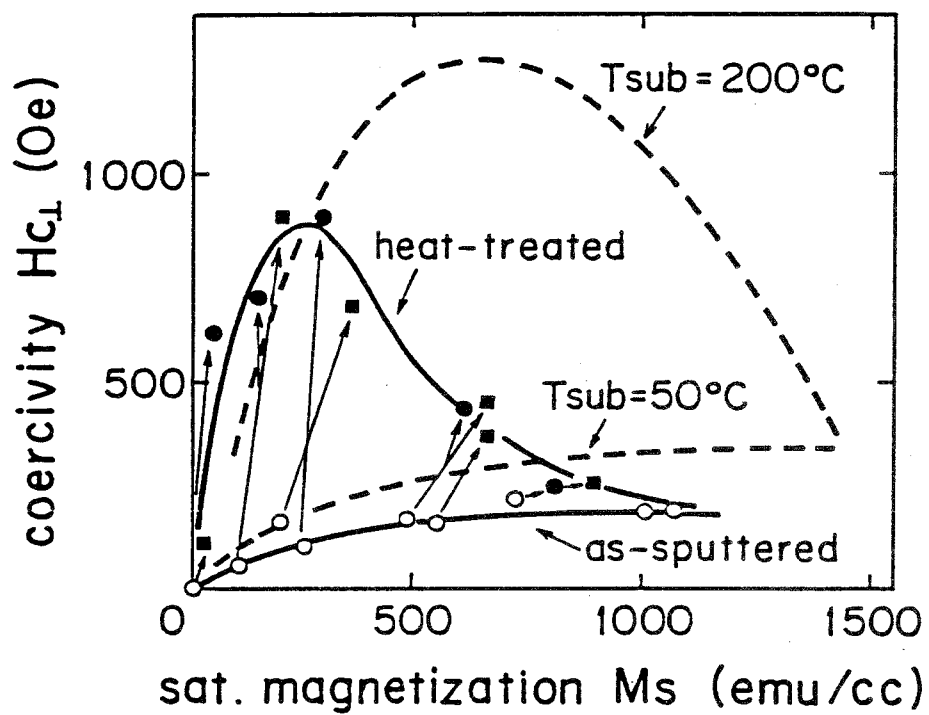


図 2-15. 種々の組成の Co-Cr 膜 H_c と M_s の関係

実線—as-sputtered 膜と 500°C 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⁾

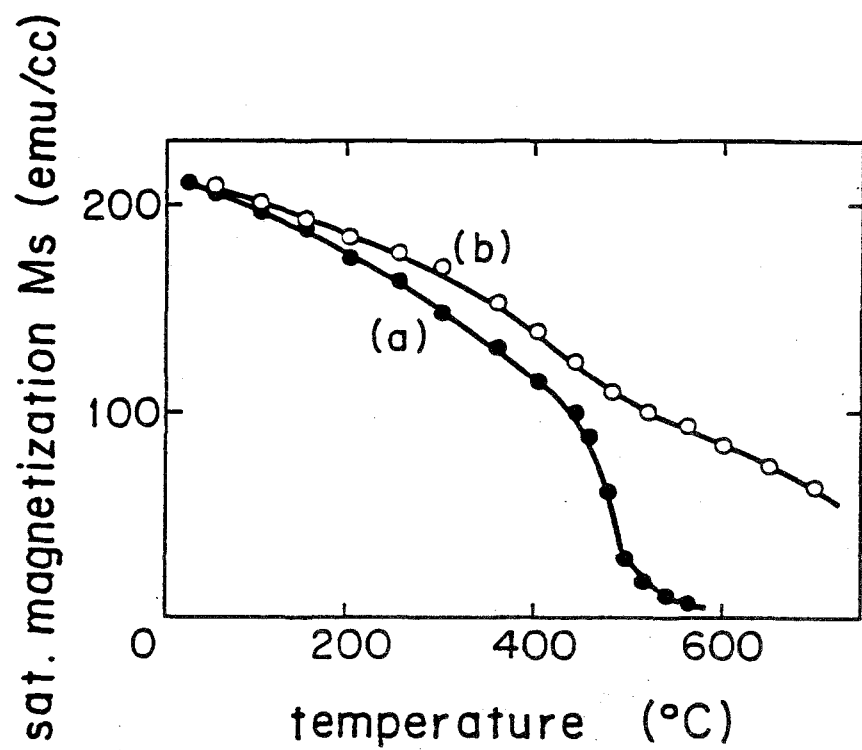


図 2-16. M_s の温度特性

(a) as-sputtered 膜, (b) 500°C 熱処理膜

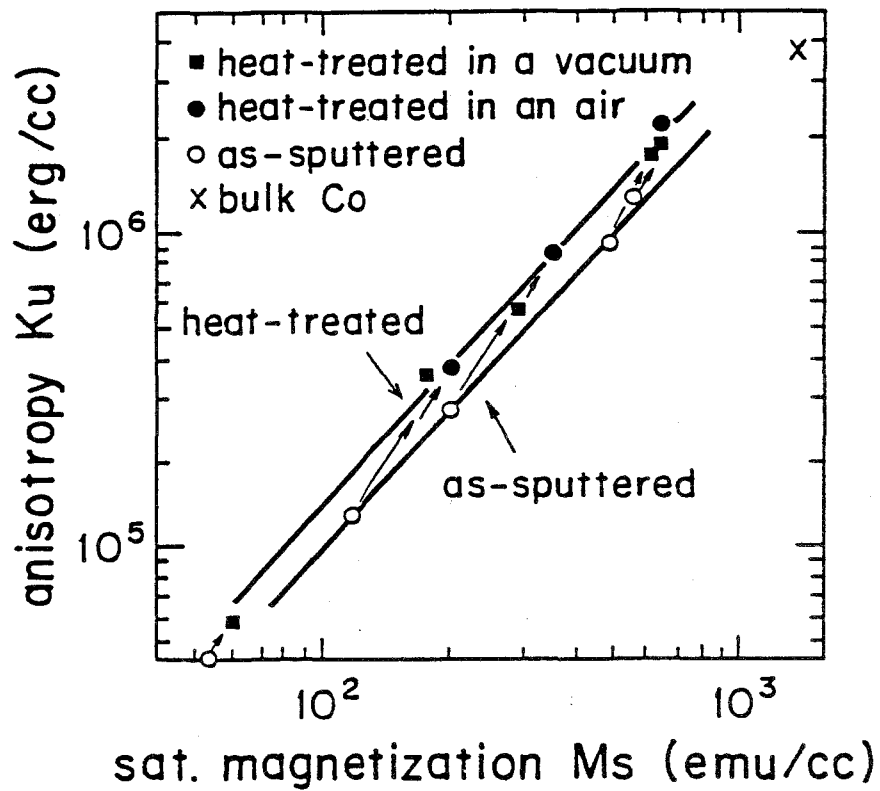


図 2-17. as-sputtered 膜, 500℃ 熱処理膜及び bulk Co の K_u と M_s の関係
(矢印は熱処理による変化を示す。)

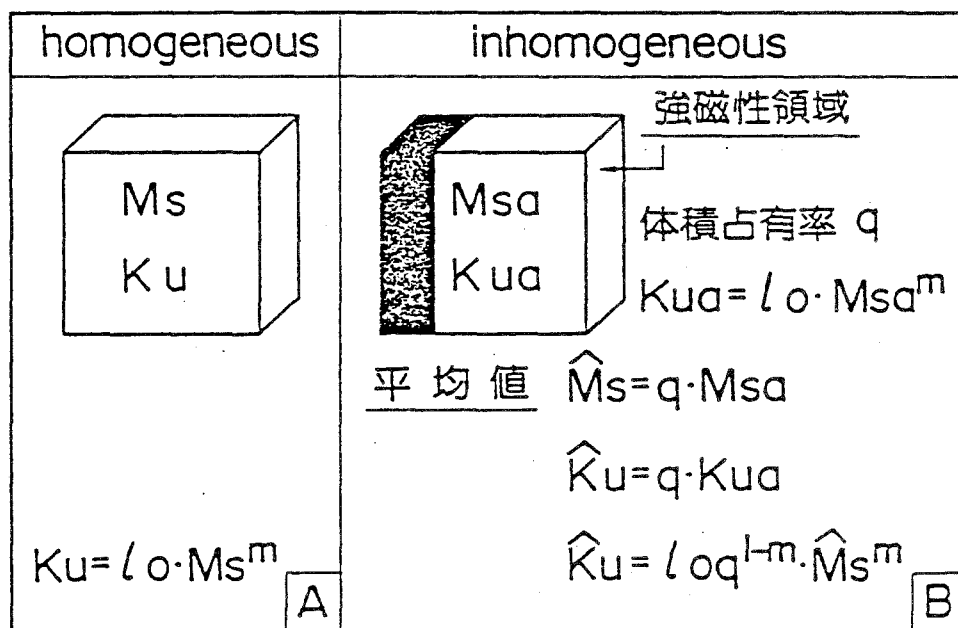


図 2-18. A. 均一な組成の Co-Cr 膜 B. A を熱処理した非磁性領域を有する熱処理膜のモデル図

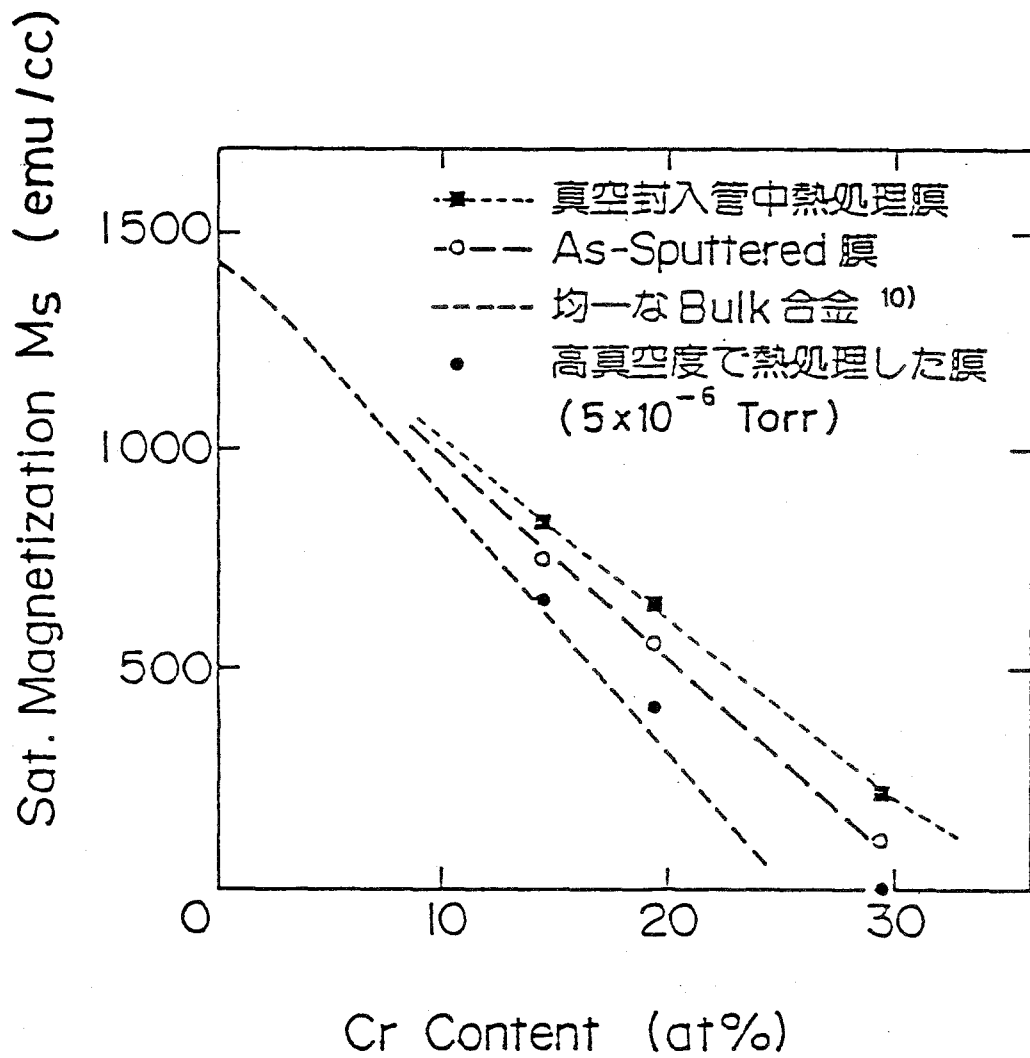


図 2-19. 3 種類の組成の Co-Cr 膜を高真空中、真空封入中で 500°C 1hr の熱処理した場合の M_s の変化

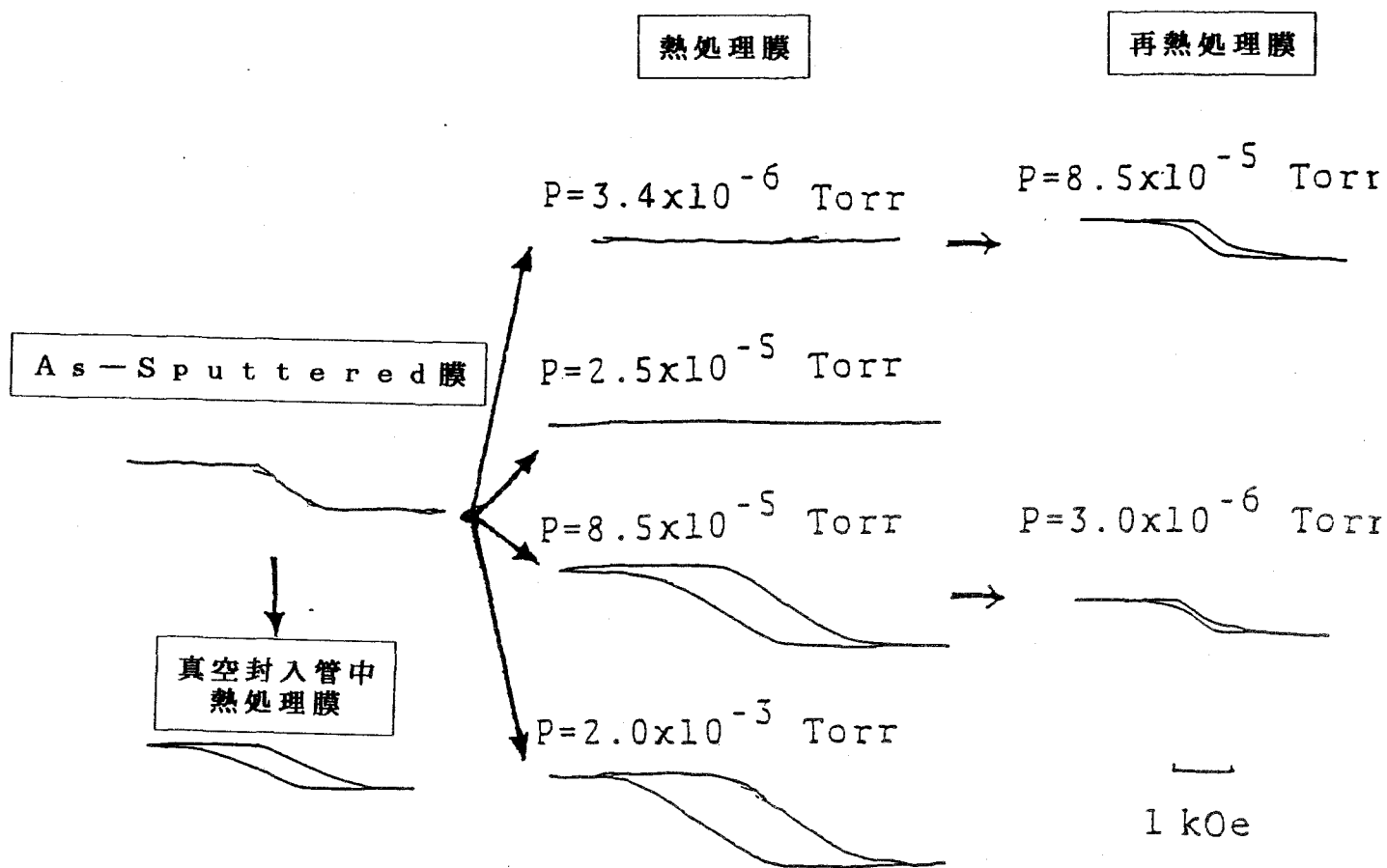


図 2-20. 29.7at% Co-Cr 膜を真空封入管中あるいは種々の真空度で 500℃1hr 熱処理した時の Co-Cr 膜のカーブの変化

表 2 - 1. Cr_2O_3 の解離圧

Temp. (°C)	Dissociation pressure P_{O_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. [℃]	$\bar{X}(\text{Co})$ [Å]	$\bar{X}(\text{Cr})$ [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	3.9×10	6.4×10

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. Mat., CB-3 (1983)
- 6) 杉田：信学会論文誌 (C) J66-C No1 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S/N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 T_{comp} やキュリー温度 T_c での磁化の反転を外部磁場下でのレーザー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。

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

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 θ_k 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 (θ_k) は磁化の 1 次比例するので、磁化の向きを逆転すると θ_F あるいは θ_k 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いく (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 V_k とカー回転角 θ_k 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 3-1⁷⁾ 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 $200 \text{ \AA}/\text{min}$ とし膜厚3000 $\text{\AA}$ 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6328 $\text{\AA}$)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氣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 θ_k 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 θ_k と飽和磁化 M_s 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 θ_k と M_s 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 θ_k と飽和磁化 M_s の関係を示したものである。この図より θ_k と M_s は比例関係にありこのことから波長6328 $\text{\AA}$ ではCo-Cr膜のカー回転角 θ_k はCoの磁気モーメントによるものと考えられる。 θ_k と M_s の関係からカー回転角 θ_k を測定することにより、飽和磁化 M_s 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 θ_k 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 θ_k の波長依存性¹⁴⁾を図3-10(B)に示すが、波長4000 Åから8000 Åの範囲においてCo-Cr膜の θ_k はCo膜の θ_k 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 θ_k と M_s の温度依存性を示す。温度の上昇とともに θ_k 、 M_s 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 H_c のCr濃度依存性を示す。両ループによる H_c 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 H_c はV. S. M.によるM-Hループによる H_c 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10 Å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、 H_c 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 H_c 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、 H_c 、 M_s 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1000 Å以下の領域は第二の初期形成層であり、 H_c 、 M_s 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。1000 Å以上の膜

厚の領域は、 H_c が膜厚の増加とともにだらかに低下し、 M_s 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 H_c を反映しているため、 H_c 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 $3000\text{ \AA}$ 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。 H_c 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 $10000\text{ \AA}$ 形成した時の阿部らの結果は⁵⁾、V. S. M.による H_c の方が大きい。Co-Cr膜の膜厚が厚い場合には、表層部の H_c 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 H_c 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 $V_k(r)/V_k(s)$ 、 M_r/M_s 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 H_s 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）を用いた。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 θ_k 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100μmで記録を行い、ポ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 θ_k 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 θ_k は絶対値として6min.以下である。

2) Co-Cr膜のカー回転角 θ_k は飽和磁化 M_s 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 θ_k と M_s 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。

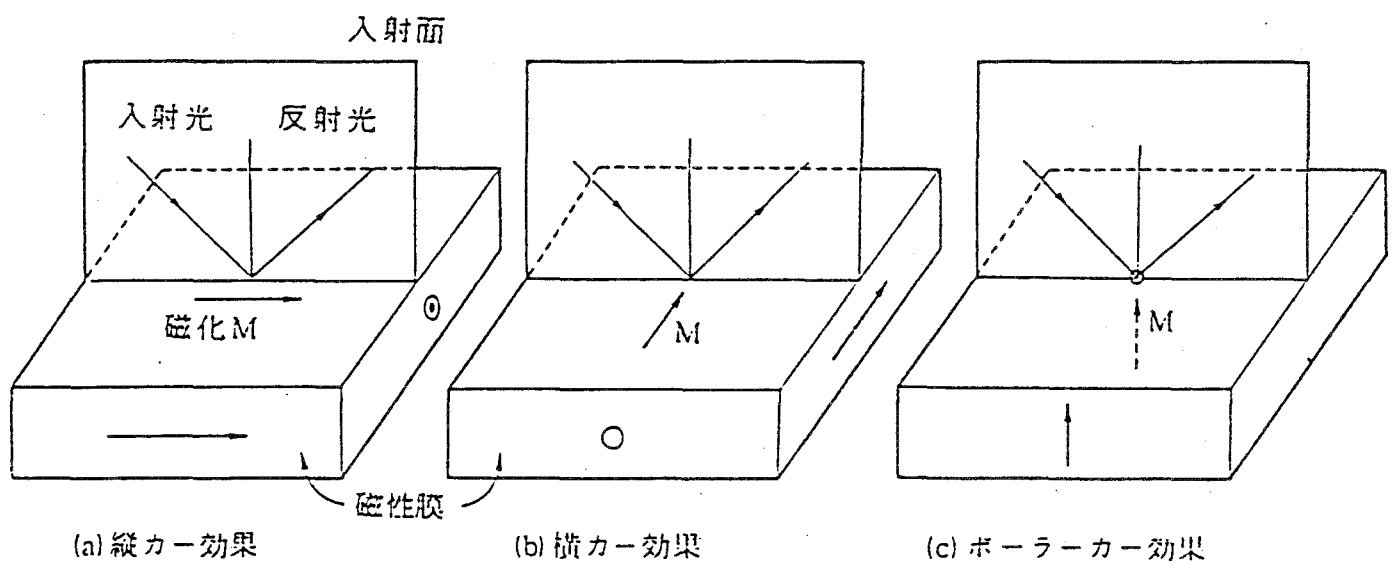


図 3 — 1. 磁気光学カー効果の三つのモードにおける磁化 M と光の入射面・磁性膜面の関係

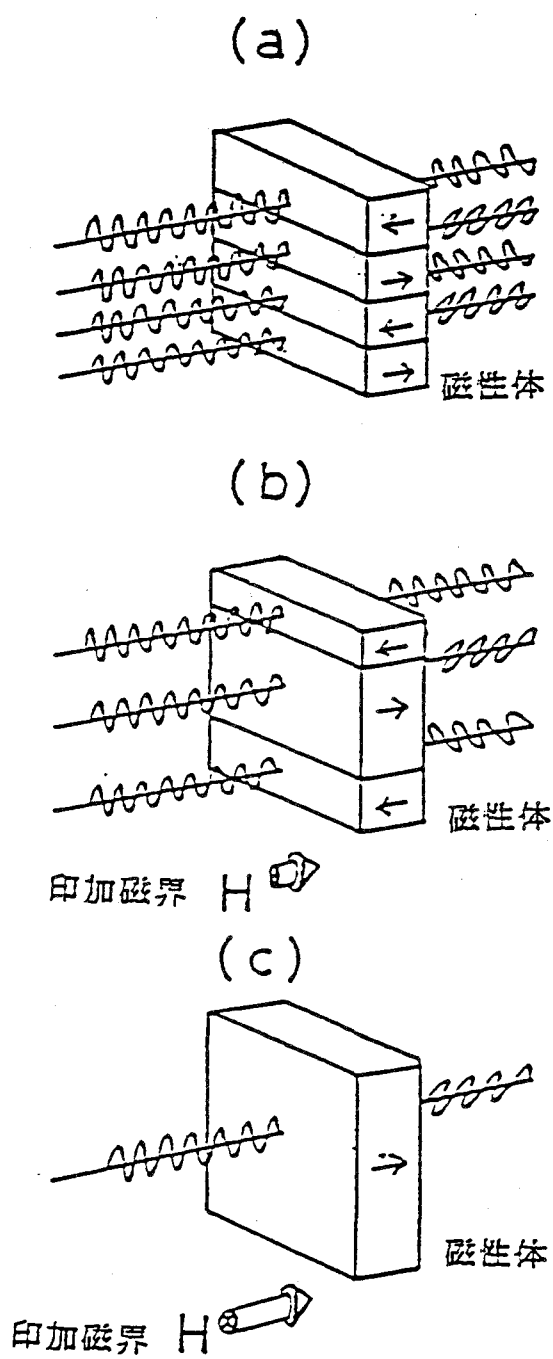
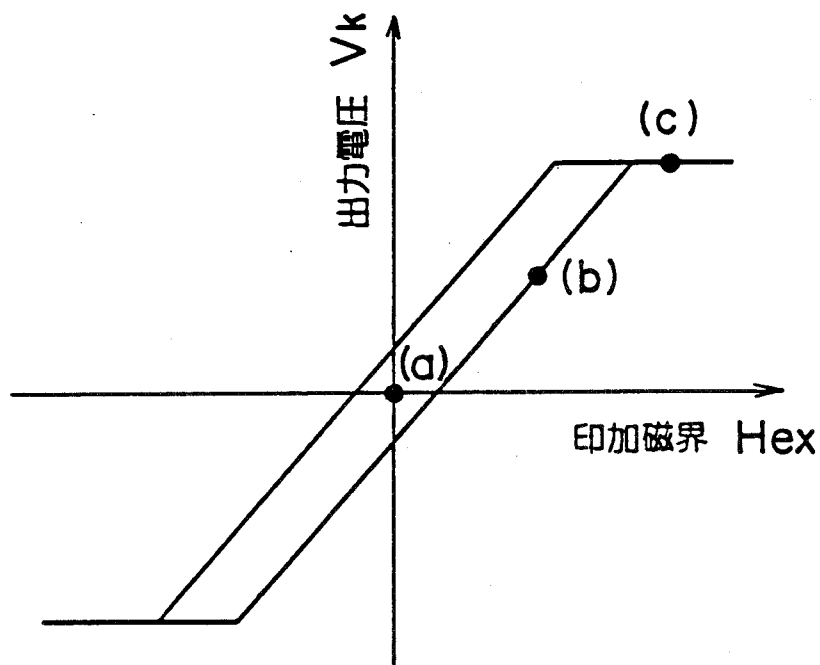


図 3 — 2. 印加磁界と媒体の磁化方向と偏光面の回転の関係



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 : カ一回転角

R : 反射率 (一定)

I : 光強度 (一定)

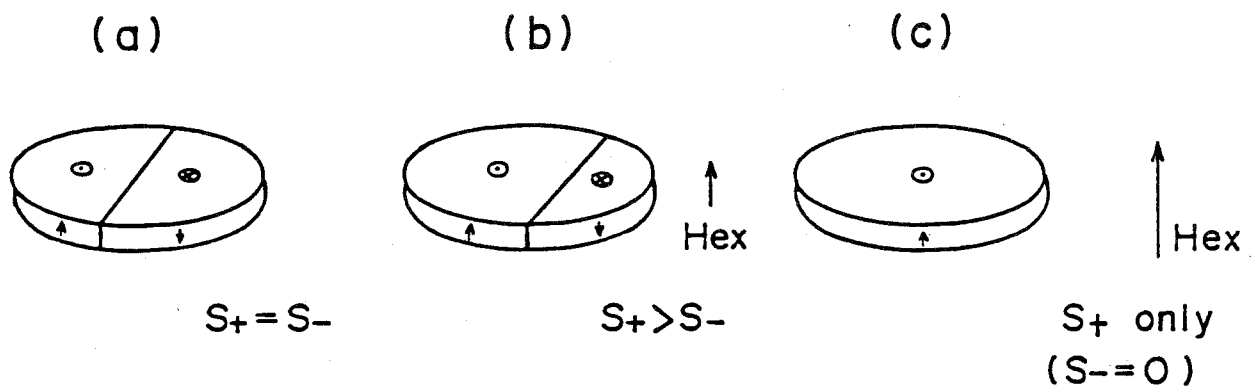


図 3 - 3. カーヒステリシスループの測定原理

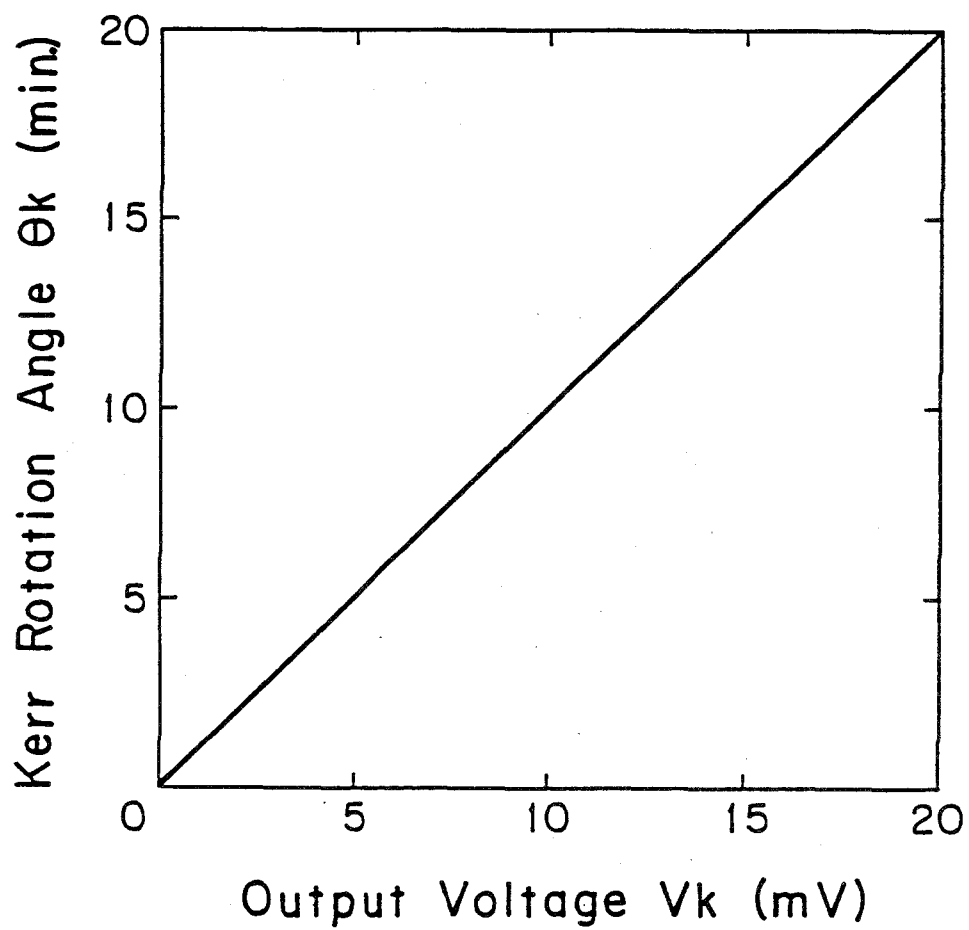
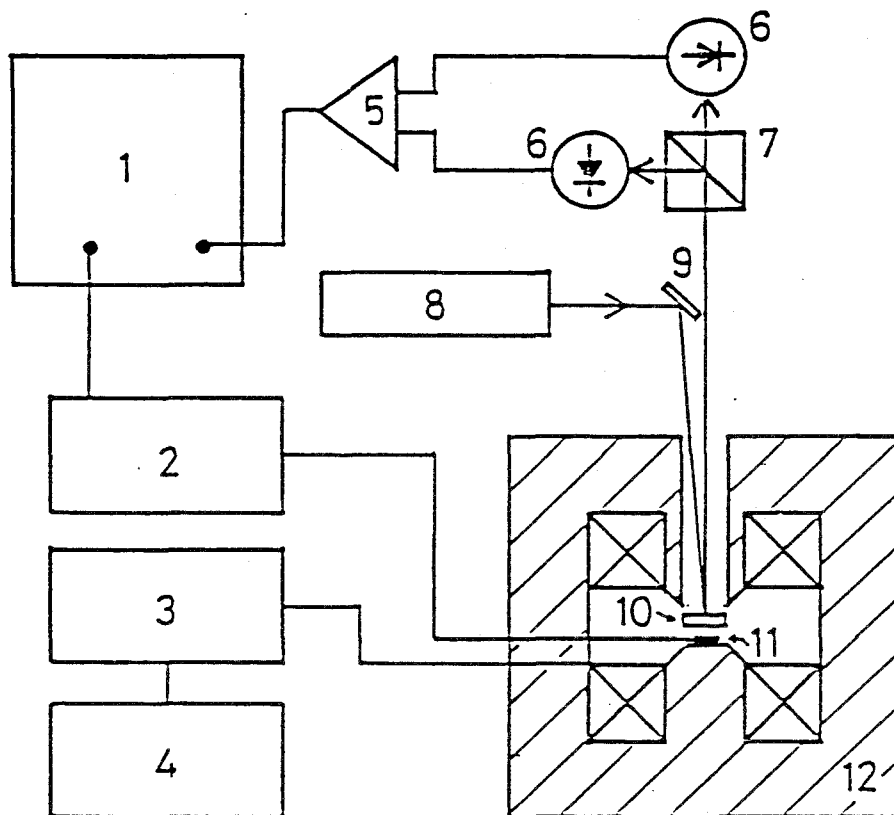


図 3 — 4. 出力電圧 V_k とカー回転角 θ_k の関係



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

図 3 - 5. カーヒステリシスループ測定装置

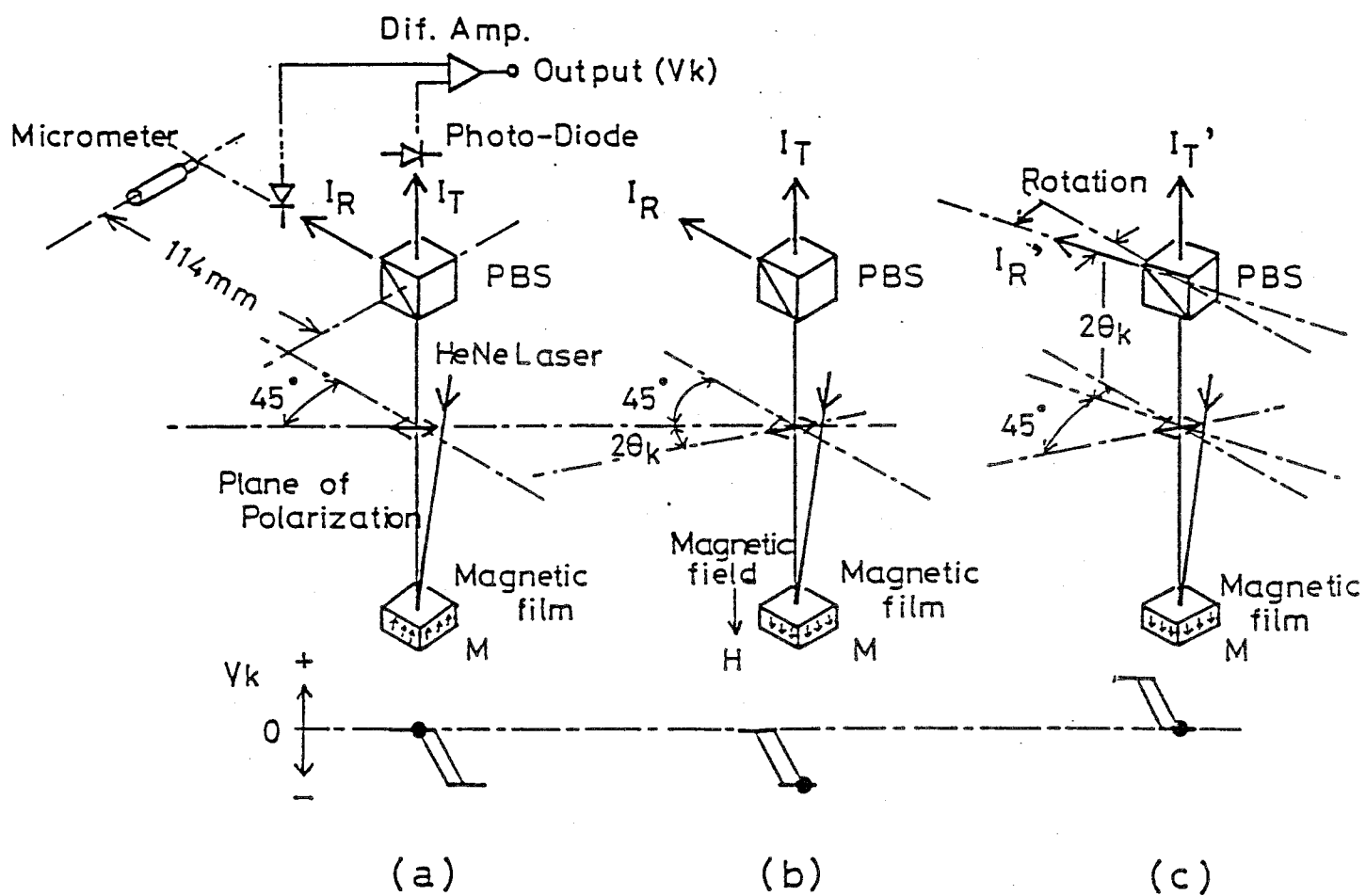


図 3 - 6. カ一回転角の測定原理

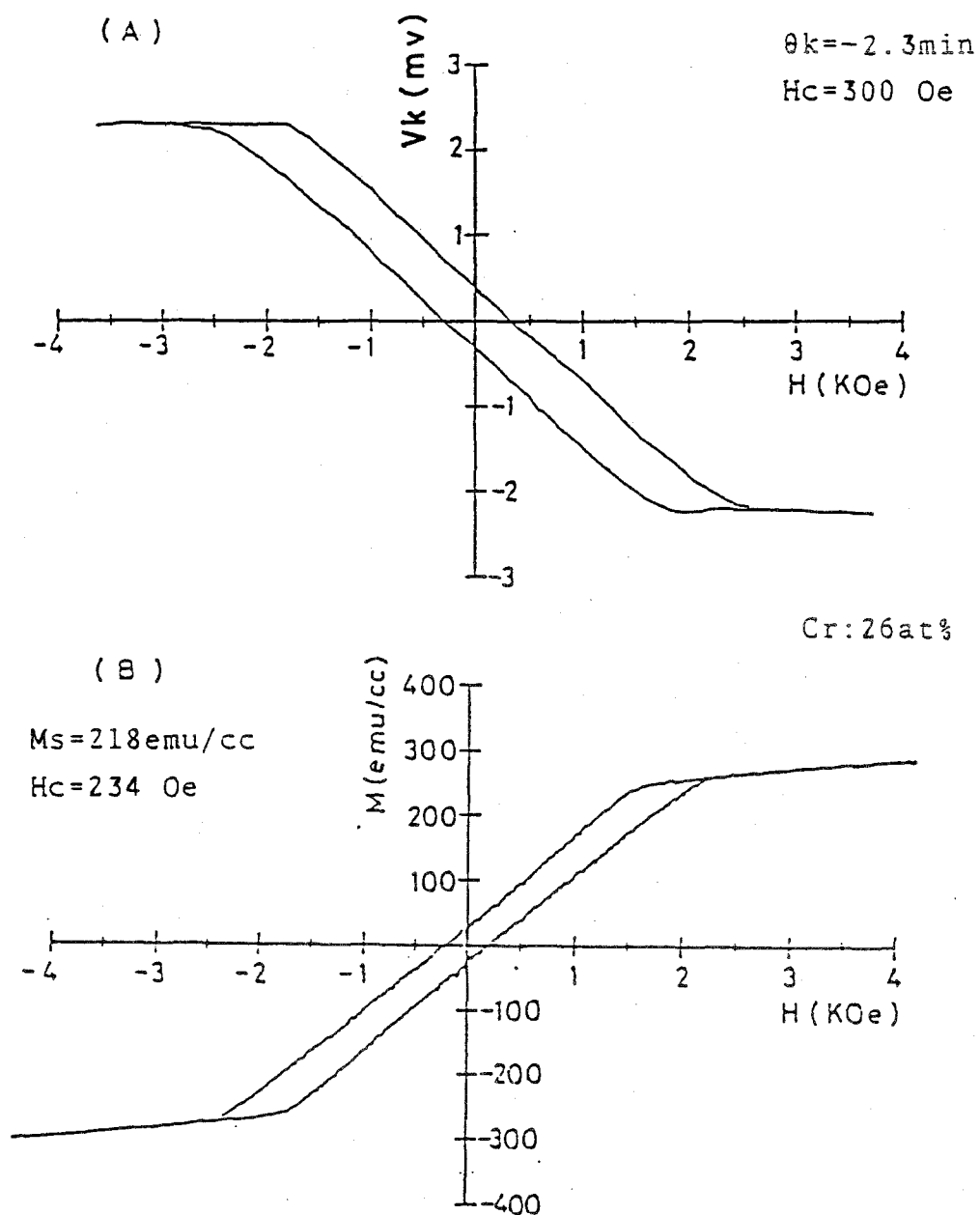


図 3 - 7. Co-Cr 膜の磁化曲線 (A) カーヒステリシスループ
 (B) V.S.M. による M-H ループ

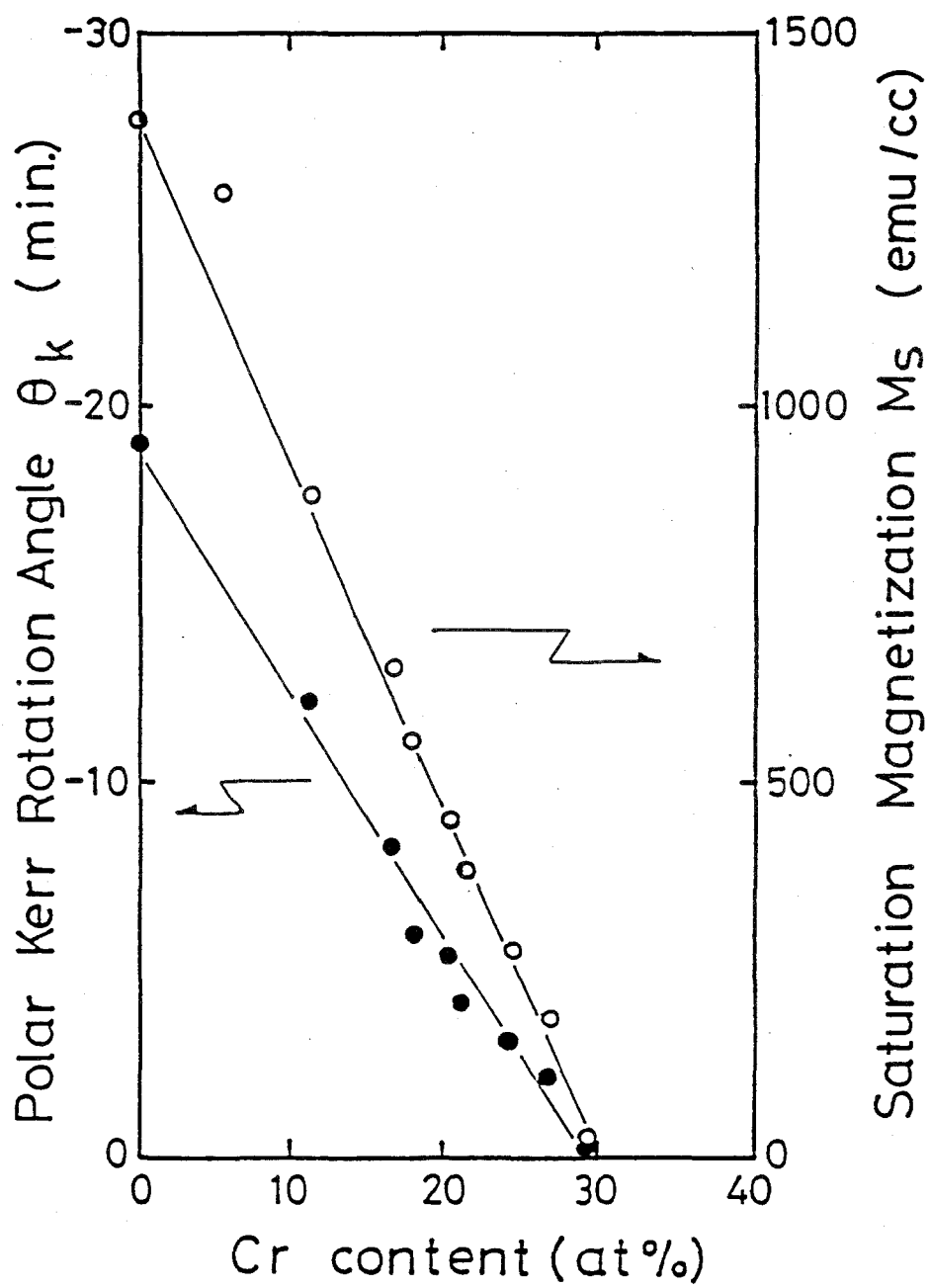


図 3 — 8. カー回転角 θ_k と飽和磁化 M_s の Cr 濃度依存性

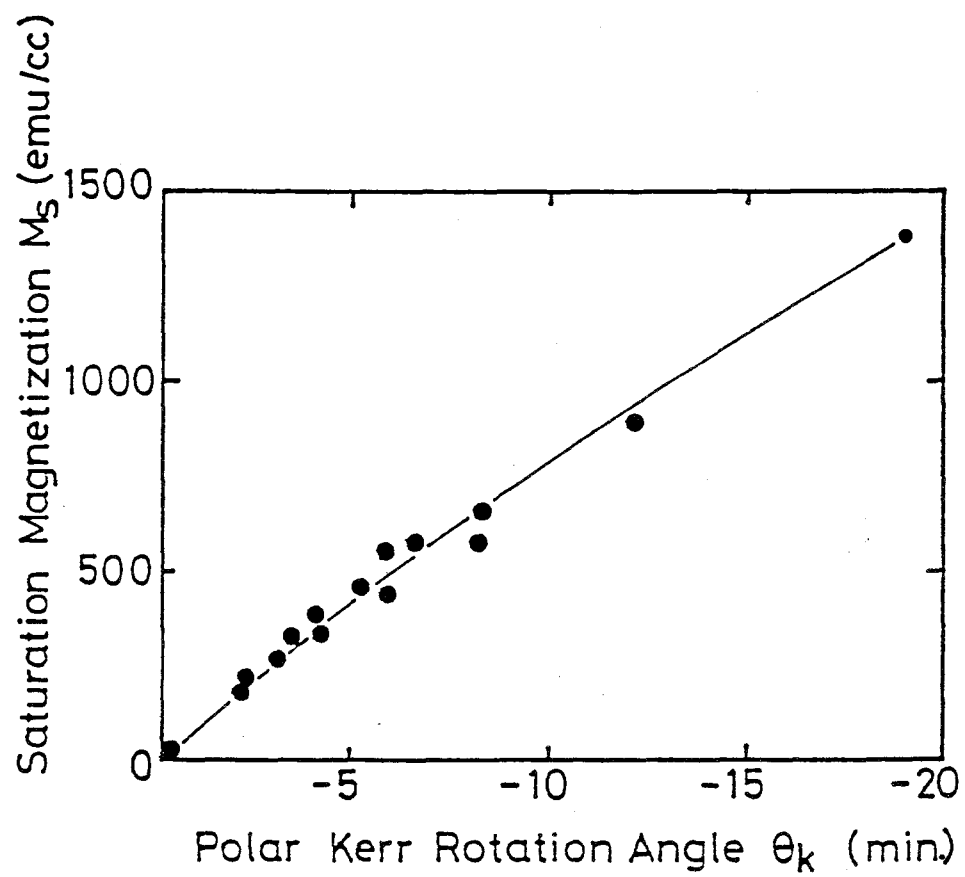


図 3 — 9. カ一回転角 θ_k と飽和磁化 M_s の関係

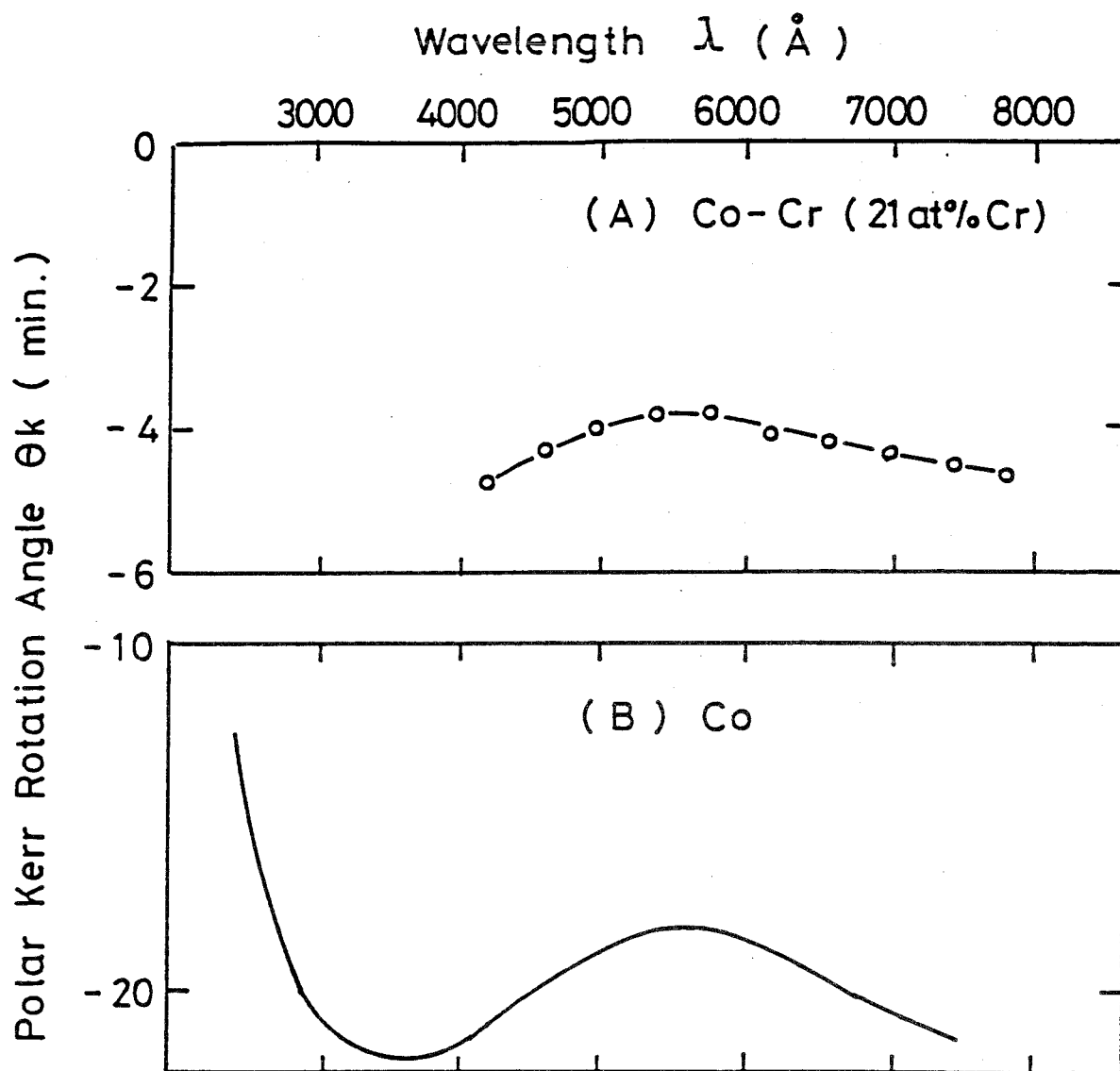


図 3-10. Co-Cr 膜の θ_k と Co 膜の θ_k の波長依存性

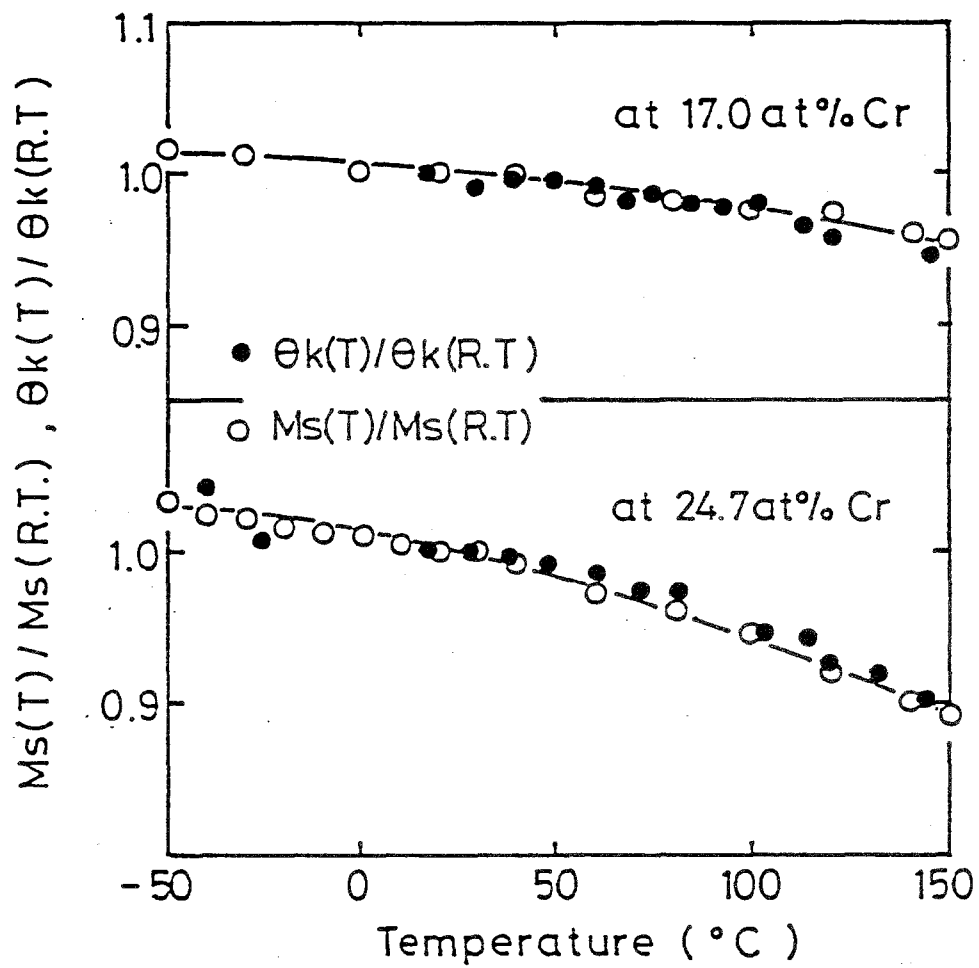


図 3-11. Co-Cr 膜のカー回転角 θ_k と
飽和磁化 M_s の温度依存性

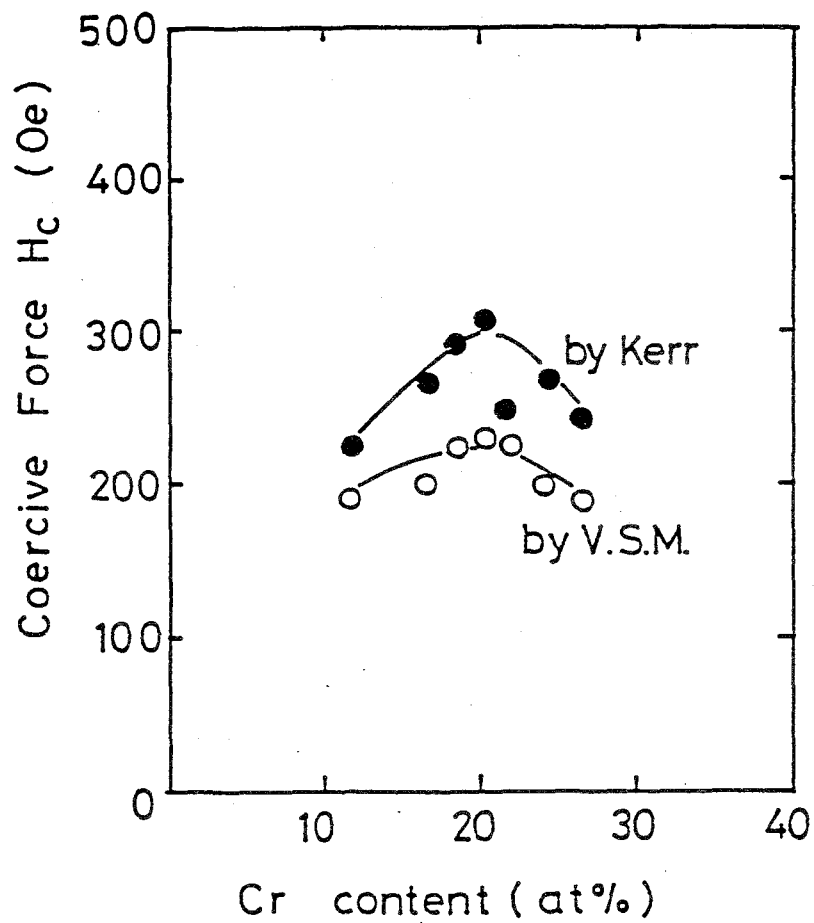
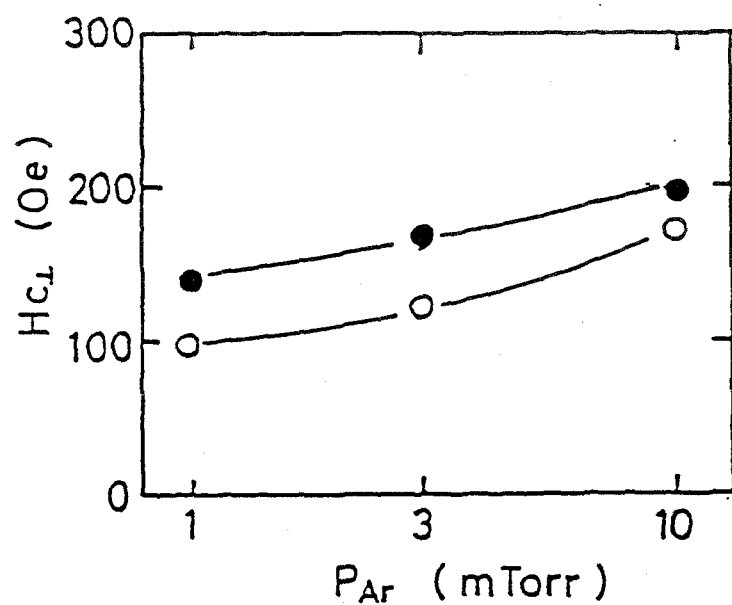
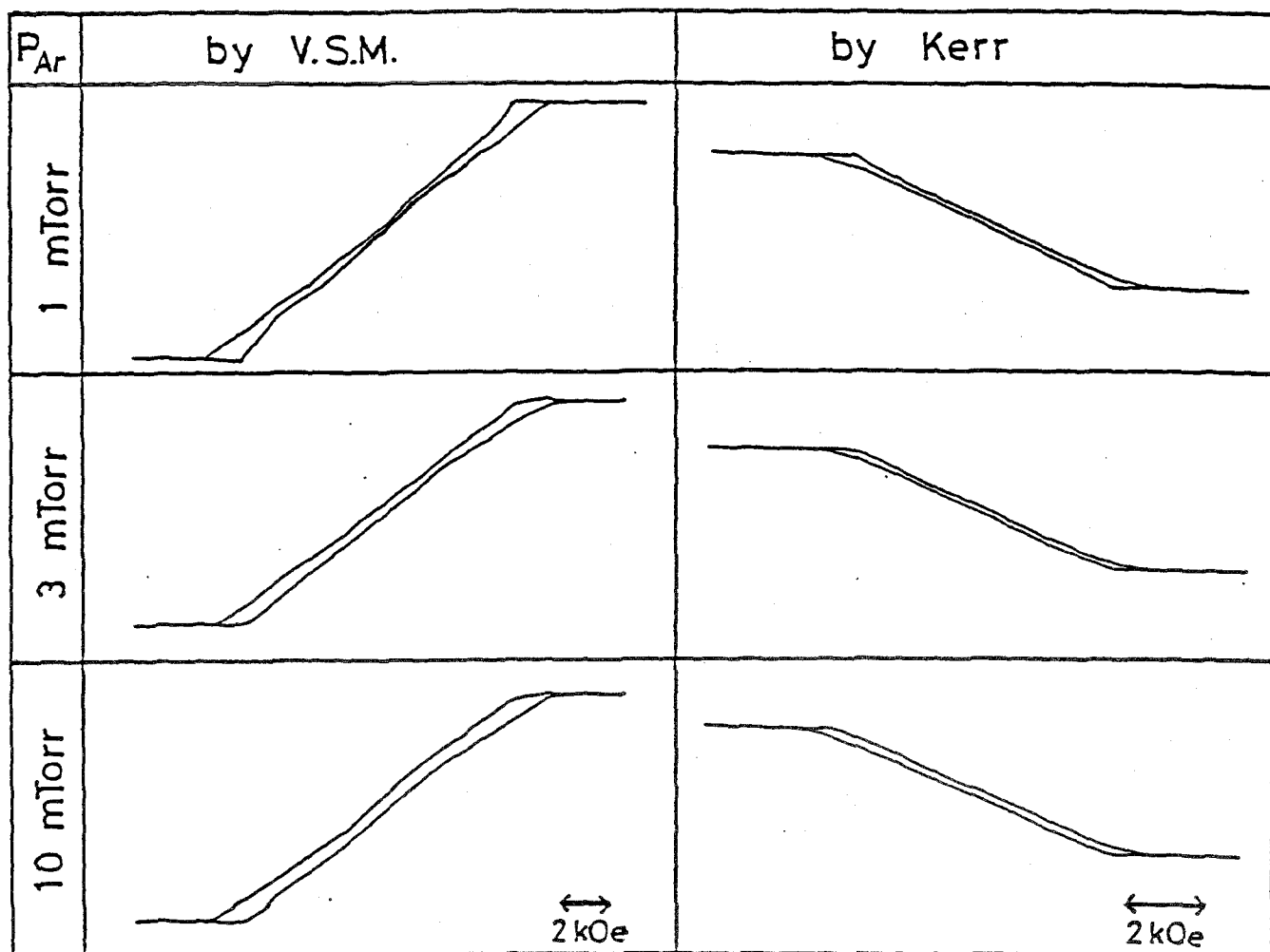


図 3-12. カーヒステリシスループとV.S.M.によるM-Hループにより測定したCo-Cr膜の膜面に垂直方向の保磁力 H_c のCr濃度依存性



● by Kerr

○ by V.S.M.

Co-Cr ($t=0.3\mu\text{m}$)

Alumite Subst.

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

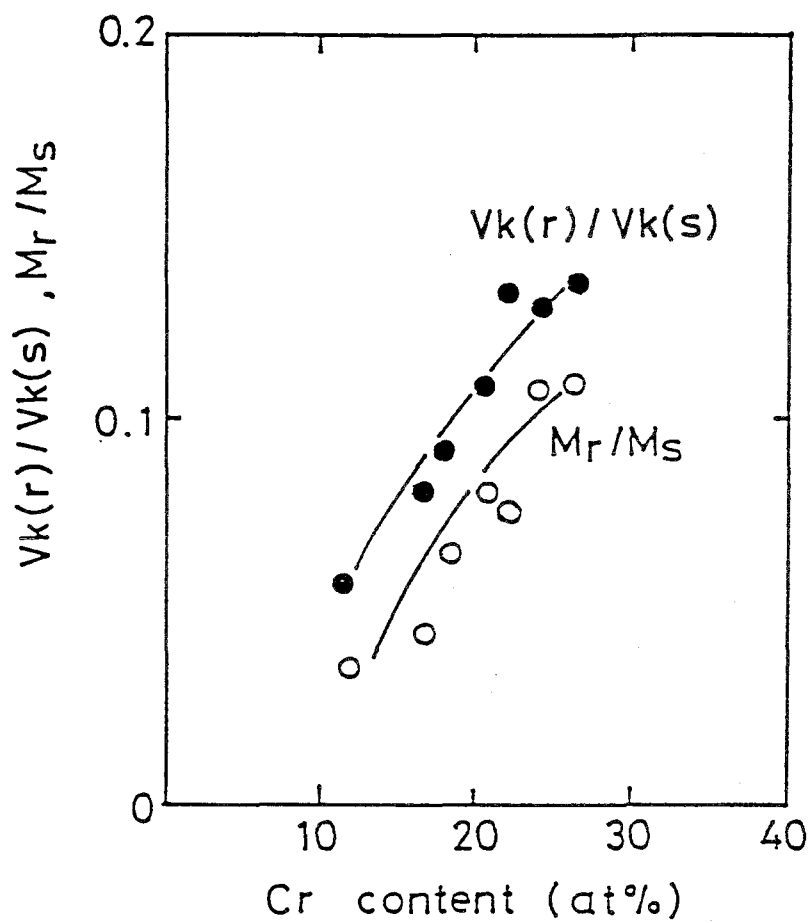


図 3-14. カーヒステリシスループとV.S.M.によるM-Hループにより測定したCo-Cr膜の膜面に垂直方向の角型比のCr濃度依存性

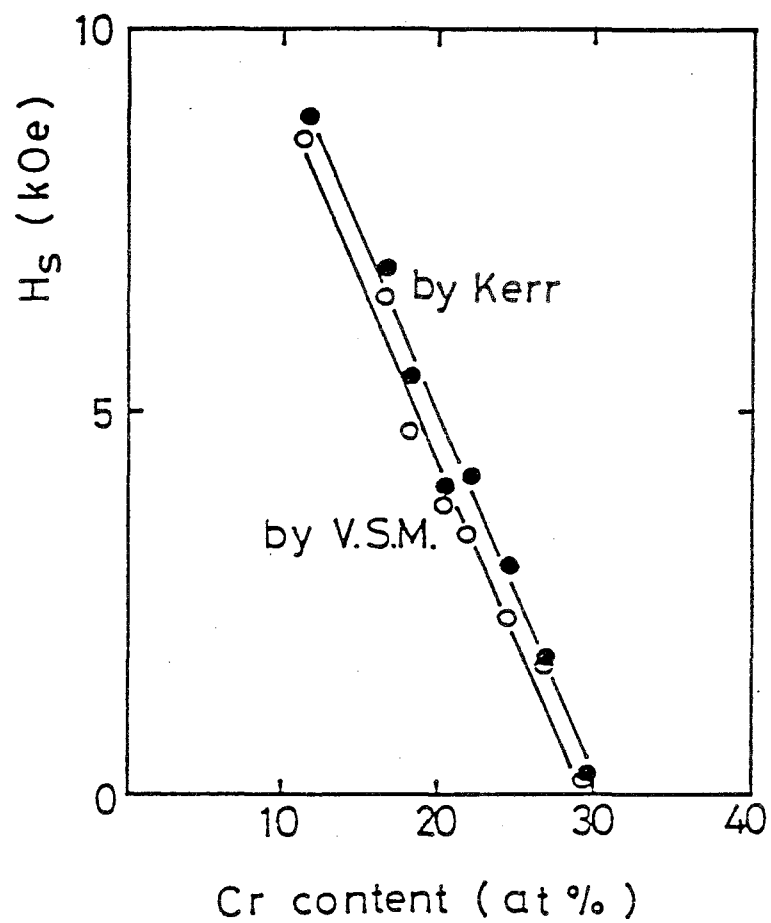


図 3-15. カーヒステリシスループとV.S.M.によるM-Hループにより測定した
Co-Cr膜の膜面に垂直方向の飽和磁界 H_s のCr濃度依存性

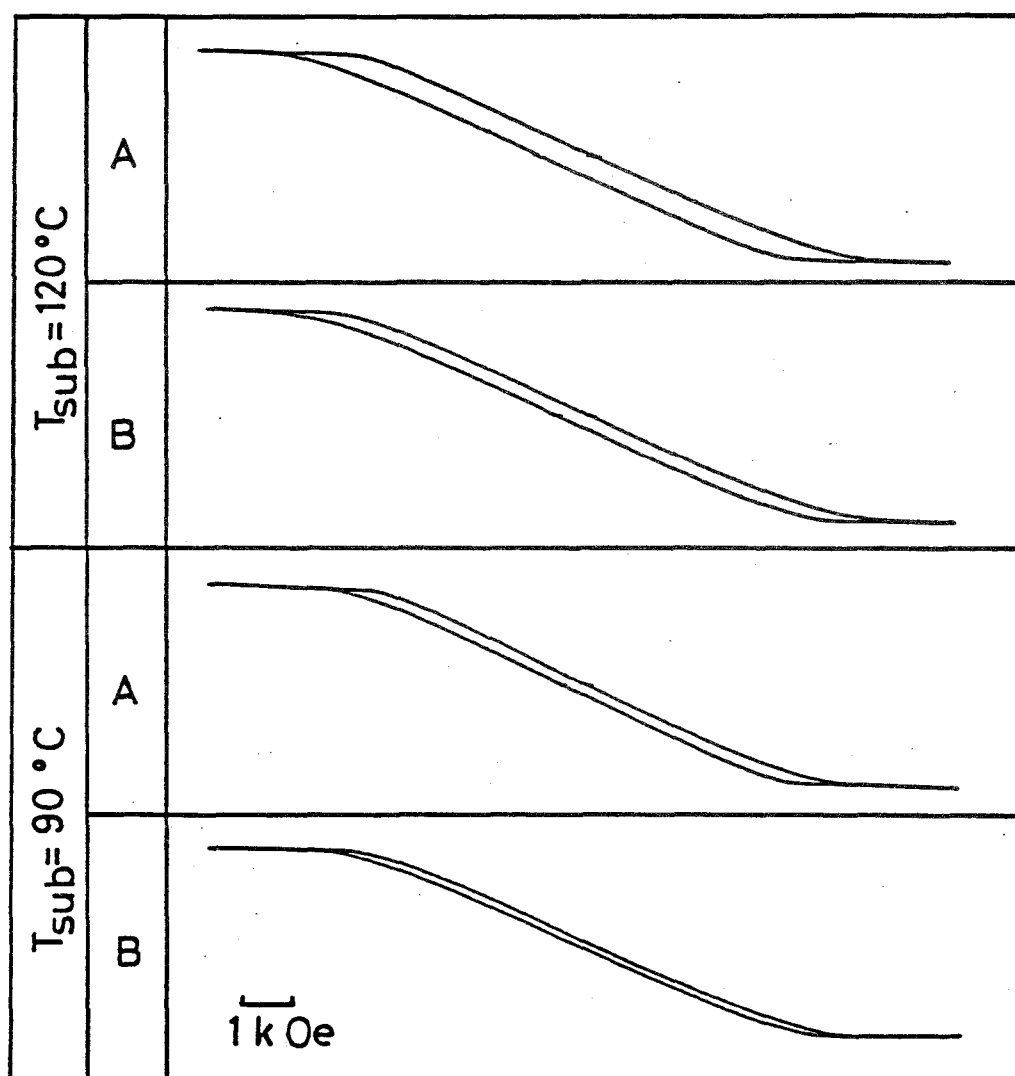
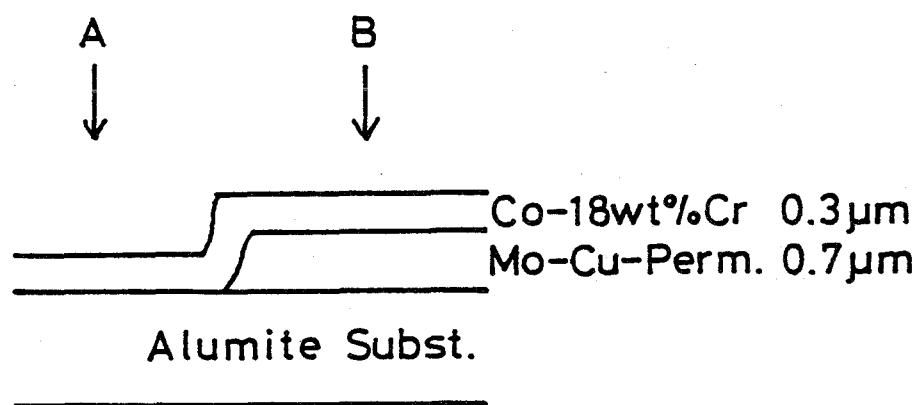


図 3-16. 単層膜と二層膜のカーヒステリシスループ

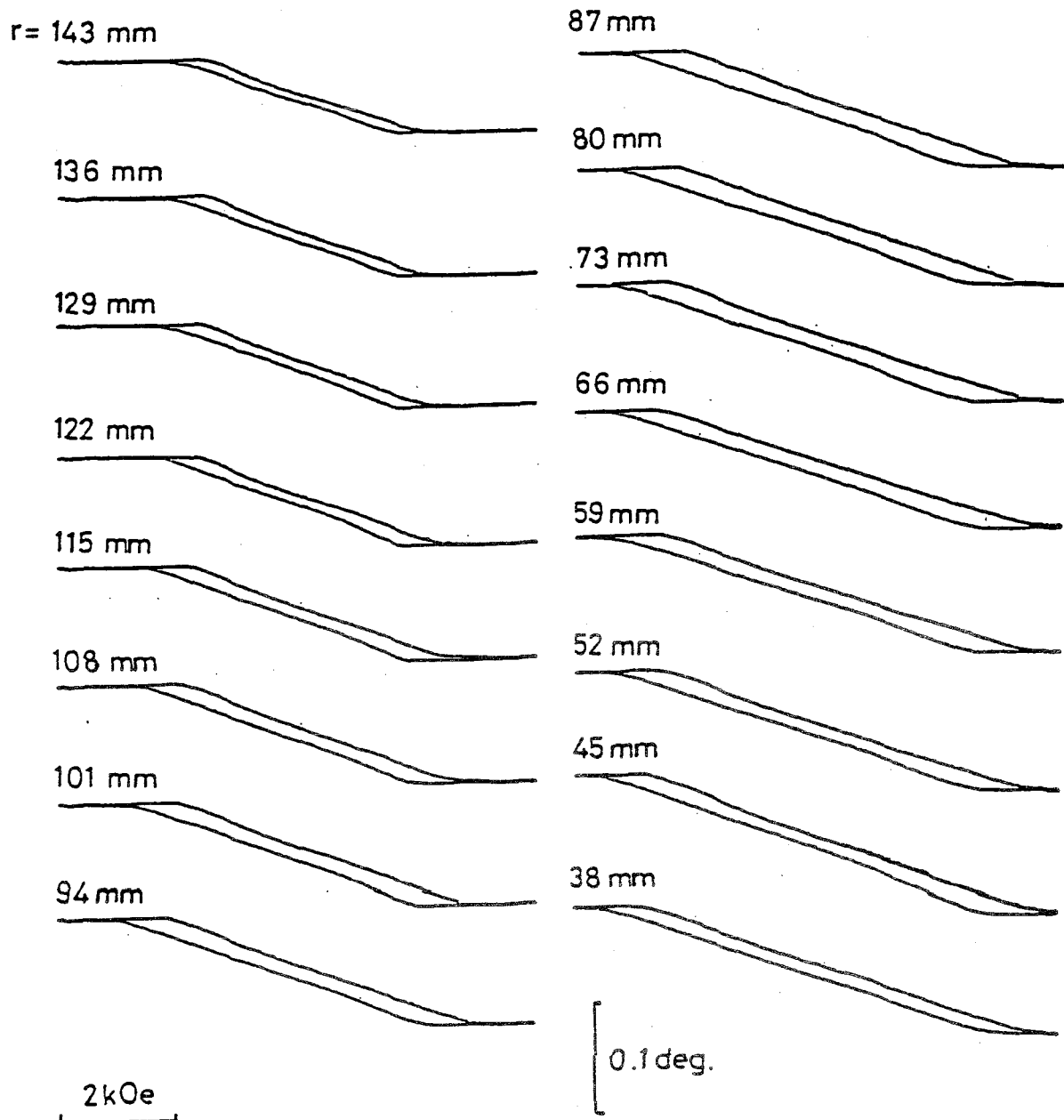


図 3-17. ガラスディスクでの各半径位置でのカーヒステリシスループ

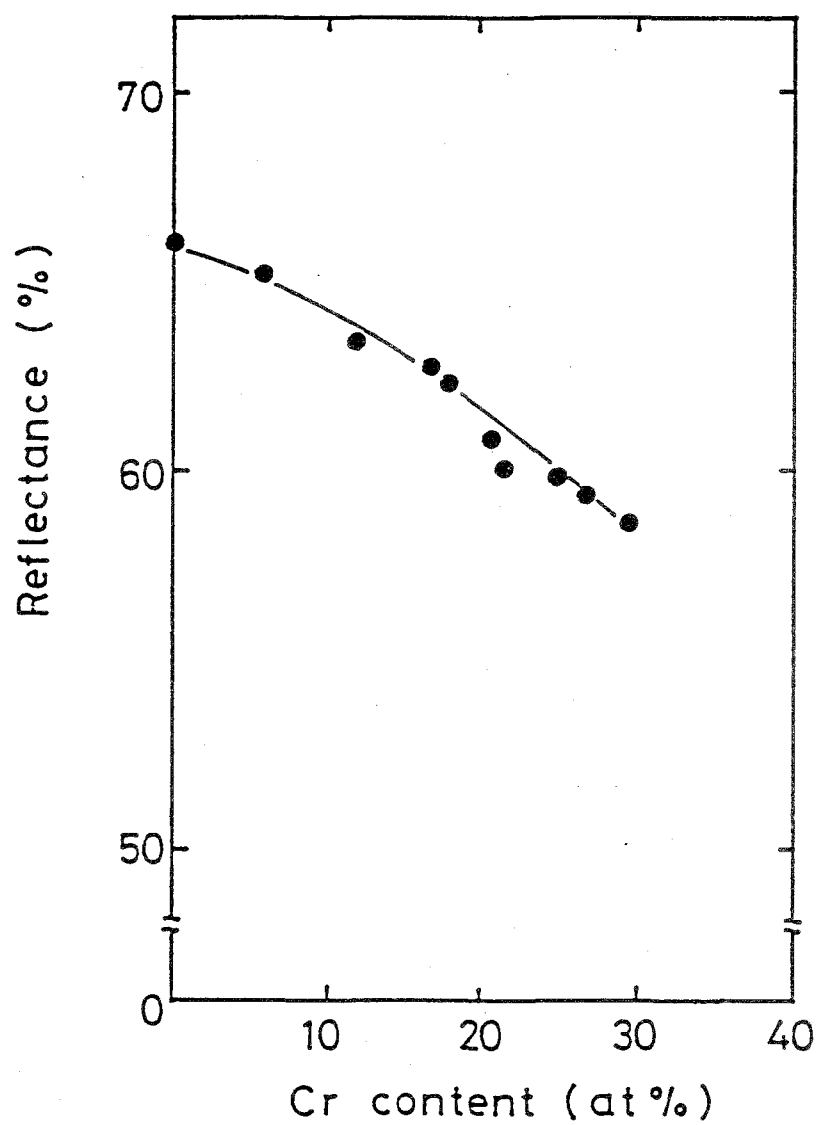
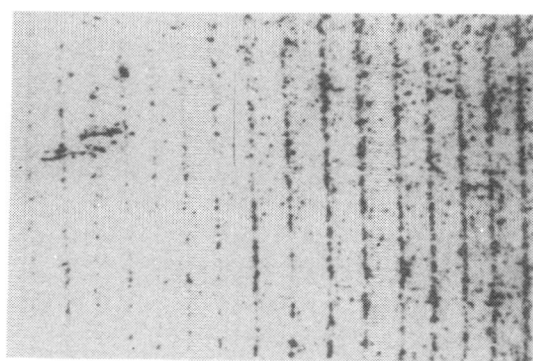
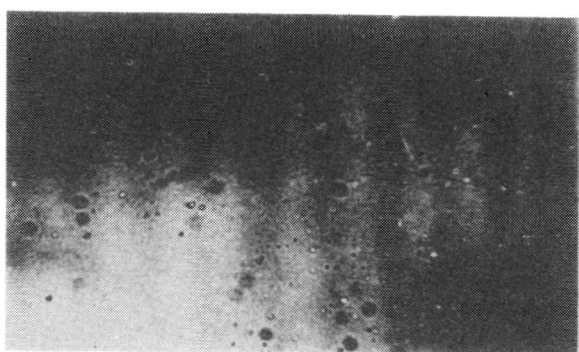


図3-18. Co-Cr膜の反射率のCr濃度依存性 (測定波長 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$)



50 μ m

(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 T _c (°C)	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 (μ m)
MnBi (低温相)	360	0.7	5.4×10^5	3.8×10^5	2.8	0.63
MnBi (高温相)	180		2.1×10^5	3.8×10^5	1.1	-
MnGaGe	185		0.8×10^5	5.0×10^5	0.3	-
MnBiCu	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 ₂ BiFe ₃ O 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 H_{dy} 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 H_{dx} 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-Ni²⁰-Ti, 垂直磁気異方性層としてCo-Cr (Cr 20wt%) 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-Ni²⁰-Ti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2 μm , 10 μm , 15 μm , 10 μm である。Mo-Cu-Ni²⁰-Tiの膜厚は0.5 μm 一定とし、Co-Cr層の膜厚は0.3 μm と0.15 μm 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10e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 (Ni²⁰-Ti) 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。

$$g = \alpha N_g / (\alpha N_g + R) \quad [4 \cdot 1]$$

N_g : 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 $\alpha N_g + R$ は膜の付着速度に対応する。

A_r 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

$$\Delta g = \alpha \Delta N_g / (\alpha N_g + R) \quad [4 \cdot 2]$$

ΔN_g : 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 A_r 圧が小さいと、 A_r 中に最初から含まれていたり A_r 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、 A_r 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 N_g 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- Λ° -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 $0.5 \mu m$ 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、 A_r 圧力5 mTorr、電極間距離60 mm、スパッタパワー300 W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 $H_{c\perp}$ 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 $H_{c\perp}$ 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 $50\sim100\text{\AA}$ 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°C 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 $50\text{\AA}$ 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preferred 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、 $H_{c\perp}$ が約600 Oe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50~100 Åで $\Delta\theta_{50}$ 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 $\Delta\theta_{50}$ 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 $\Delta\theta_{50}$ 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 R_{max} が1 μm以上でも0.005 μm以下の値に比べ $\Delta\theta_{50}$ 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、 R_{max} で0.02 μm以下であり、その範囲においては表面粗度は $\Delta\theta_{50}$ にほとんど関係しないことが明らかになった。 $\Delta\theta_{50}$ 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ことが考えられ、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0.5 μm、飽和磁束密度5500 GaussでありCo-Cr層は $H_{c\parallel}$ 約200 Oe、 $H_{c\perp}$ 約600 Oe、飽和磁束密度5000 Gauss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14000 Gauss、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0.3 μm、主磁極先端から増厚部までの距離10 μm、トラック幅45 μm、コイルはスパイラル状で19ターンとし、浮上スライダ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100 Å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 $\Delta\theta_{50}$ 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。

$\Delta\theta_{50}$ と D_{50} の関係については本多らの報告³⁰⁾によると $\Delta\theta_{50}$ 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 $\Delta\theta_{50}$ 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0.15 μm である。Co-Cr層の厚さが0.3 μm と0.15 μm 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0.15 μm 以下になるとCo-Cr層の厚さが0.3 μm よりも0.15 μm 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0.15 μm 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0.1 μm 、Co-Cr層厚0.15 μm 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0.8 μm 、ヘッド媒体間距離0.27 μm 、媒体厚0.12 μm で D_{50} が約20kFRPIであり、同じ媒体でヘッドギャップ長0.35 μm 、ヘッド媒体間距離0.11 μm にした場合には、約40kFRPI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0.15 μm の二層膜ディスクと主磁極厚0.3 μm の垂直ヘッドを用いて、ヘッド媒体間距離0.1 μm 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3000 Å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3000 Å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涉縞が見られる。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る、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。

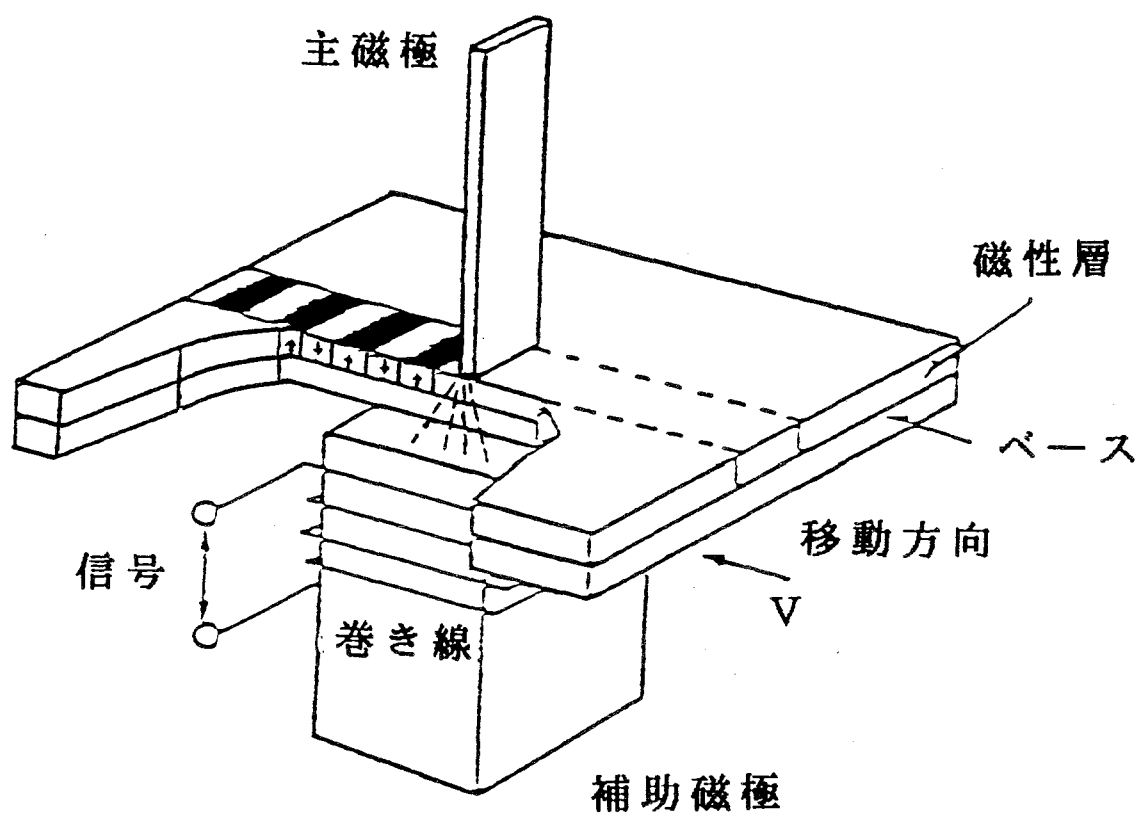


図 4 — 1. 垂直磁気記録方式の概要

長手記録

垂直記録

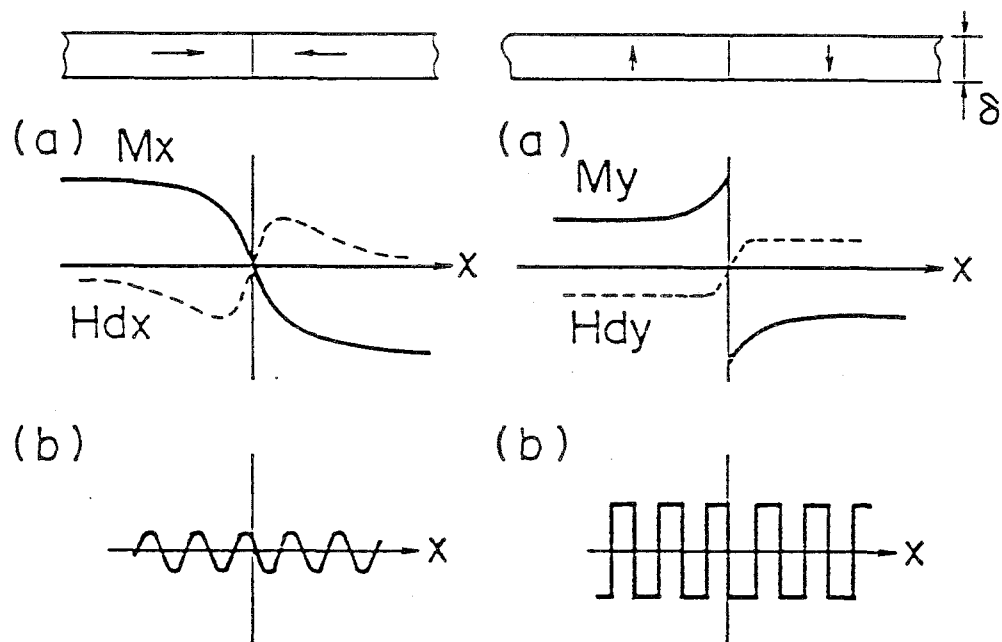
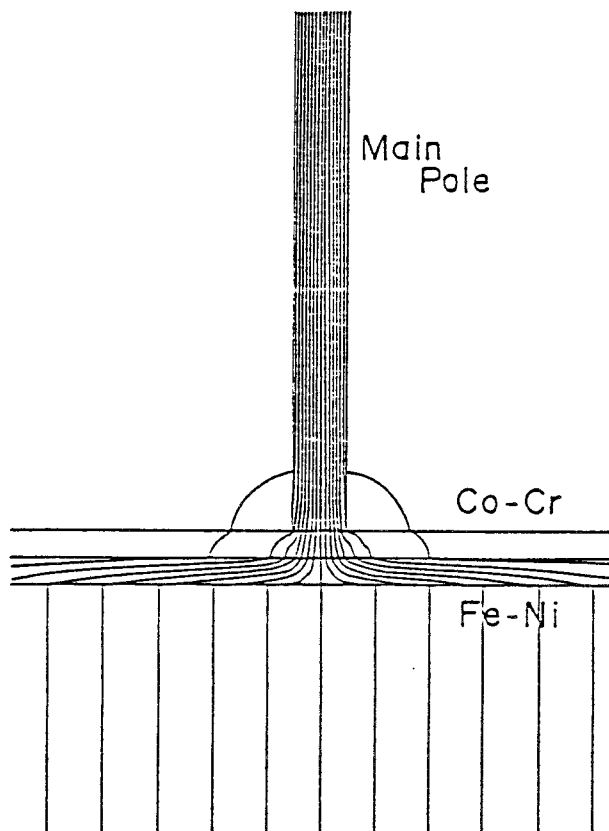


図 4 - 2. 長手記録と垂直記録の比較

(A) 二層膜



(B) 単層膜

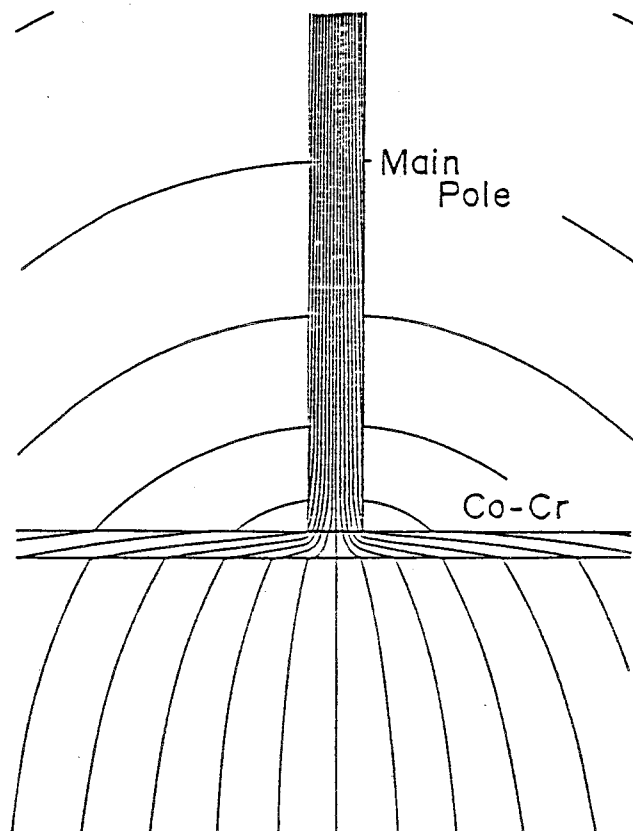


図4-3. 単層膜と二層膜での磁束線の比較

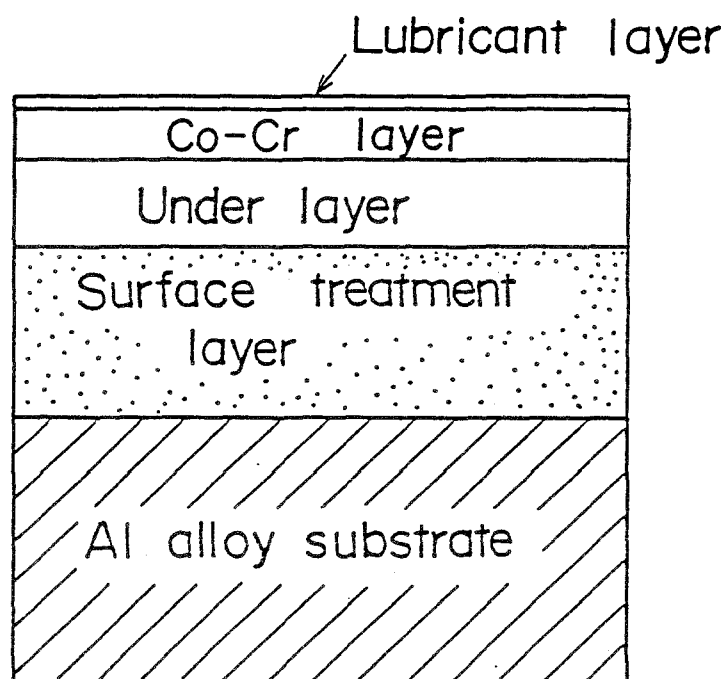


図4—4. 垂直リジッドディスクの断面構造

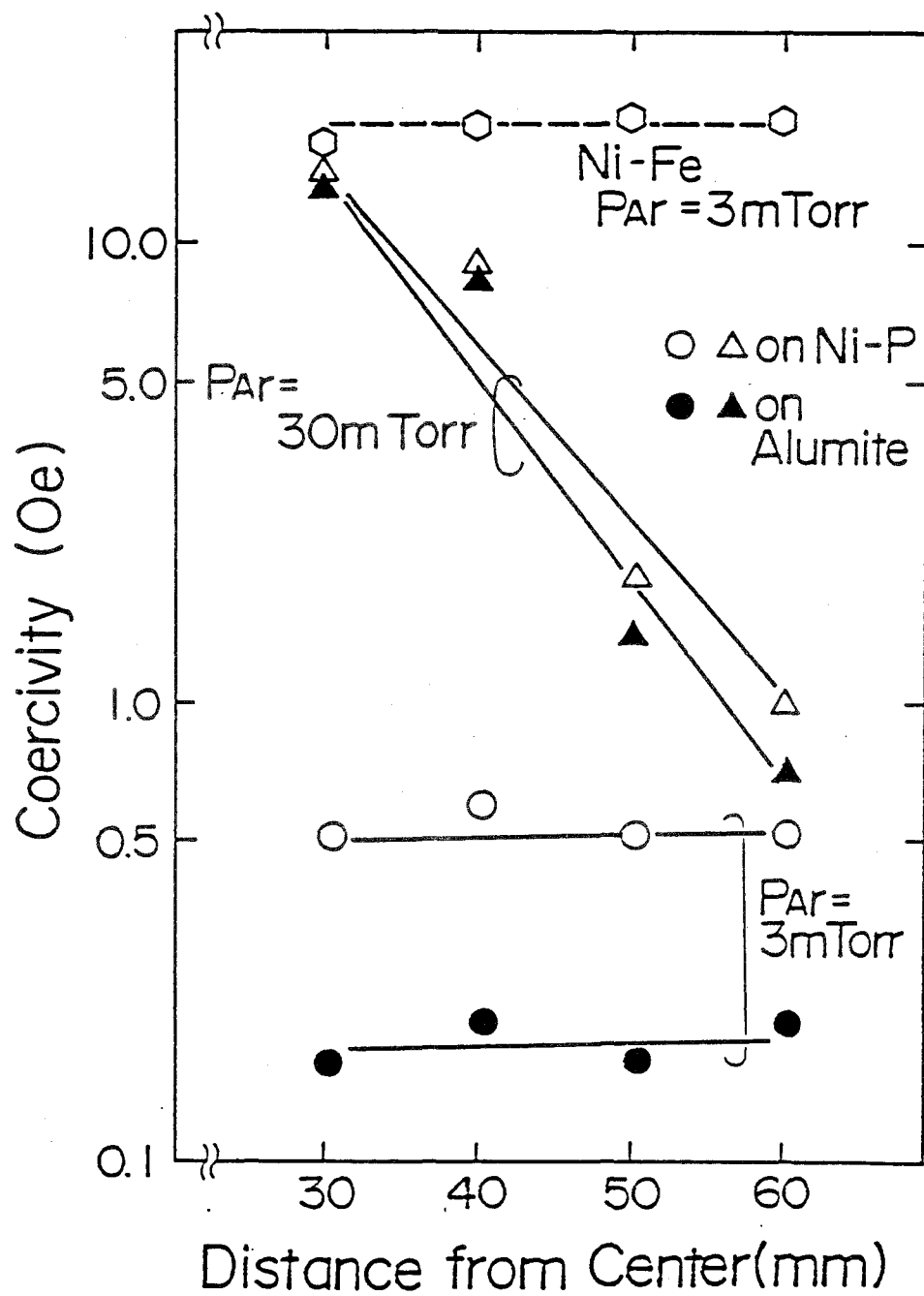


図4— 5. Mo-Cu-パーマロイの保磁力分布

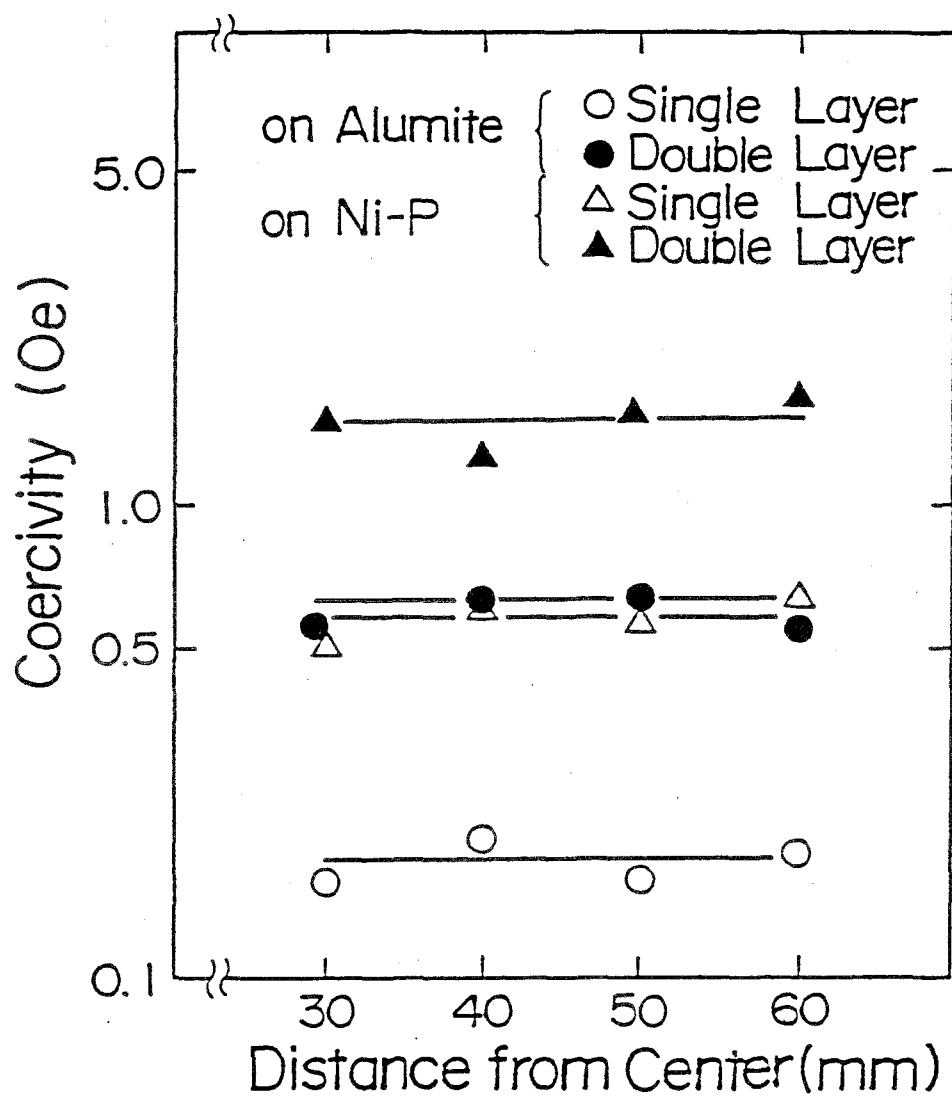


図4-6. Co-Cr層形成前後のMo-Cu-パーマロイ軟磁性層の保磁力分布

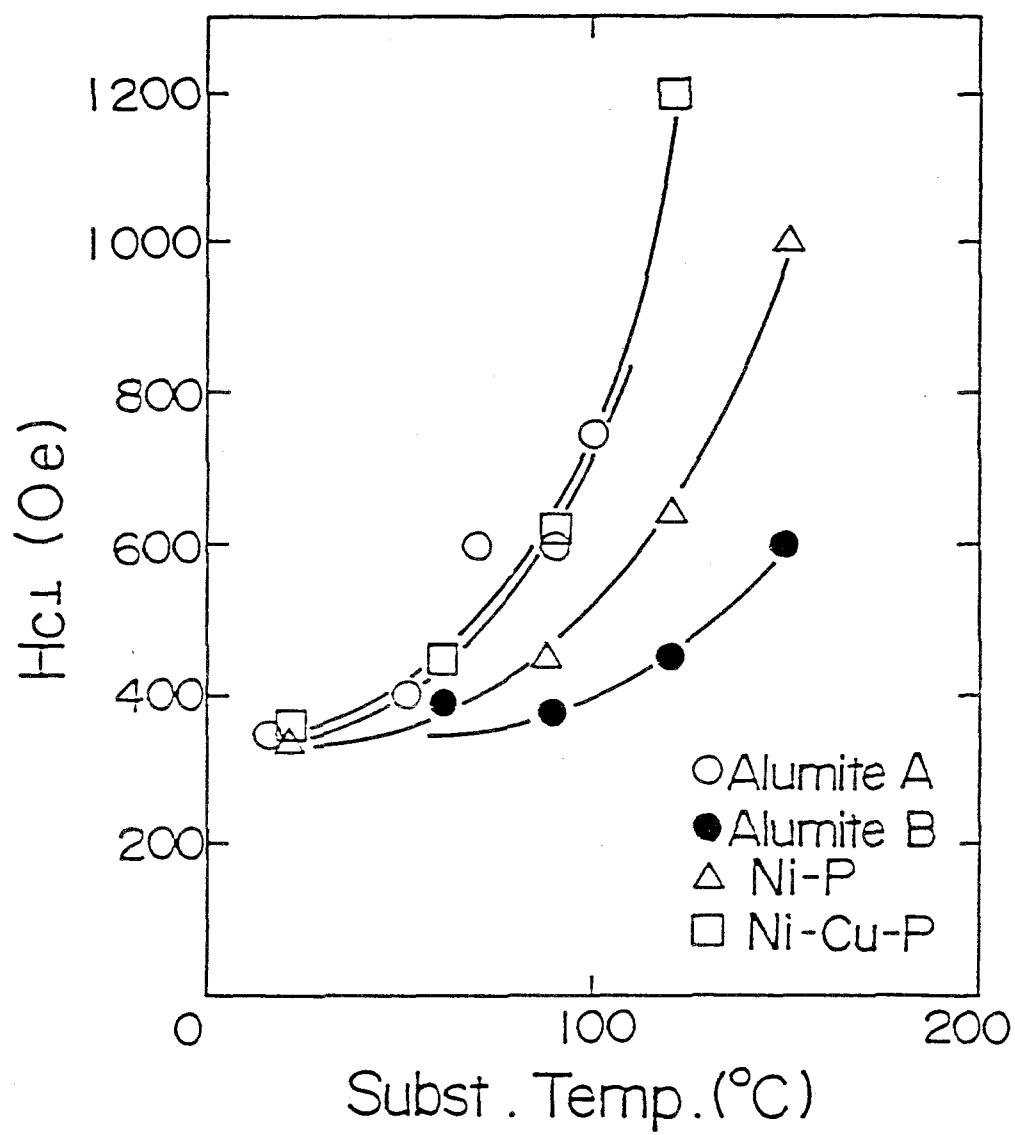


図4-7. Co-Cr層の垂直方向の保磁力の基板温度依存性

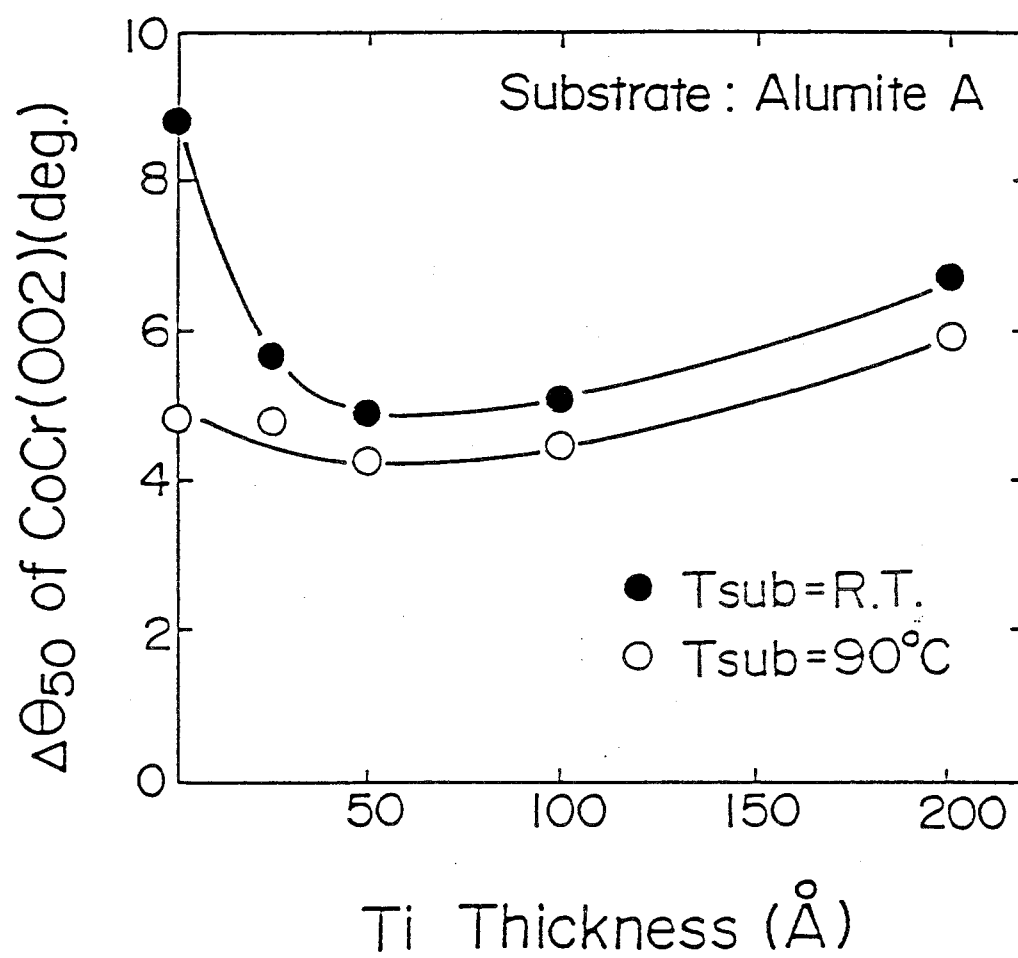


図4—8. Co—Cr層の $\Delta\theta_{50}$ のTi膜厚依存性

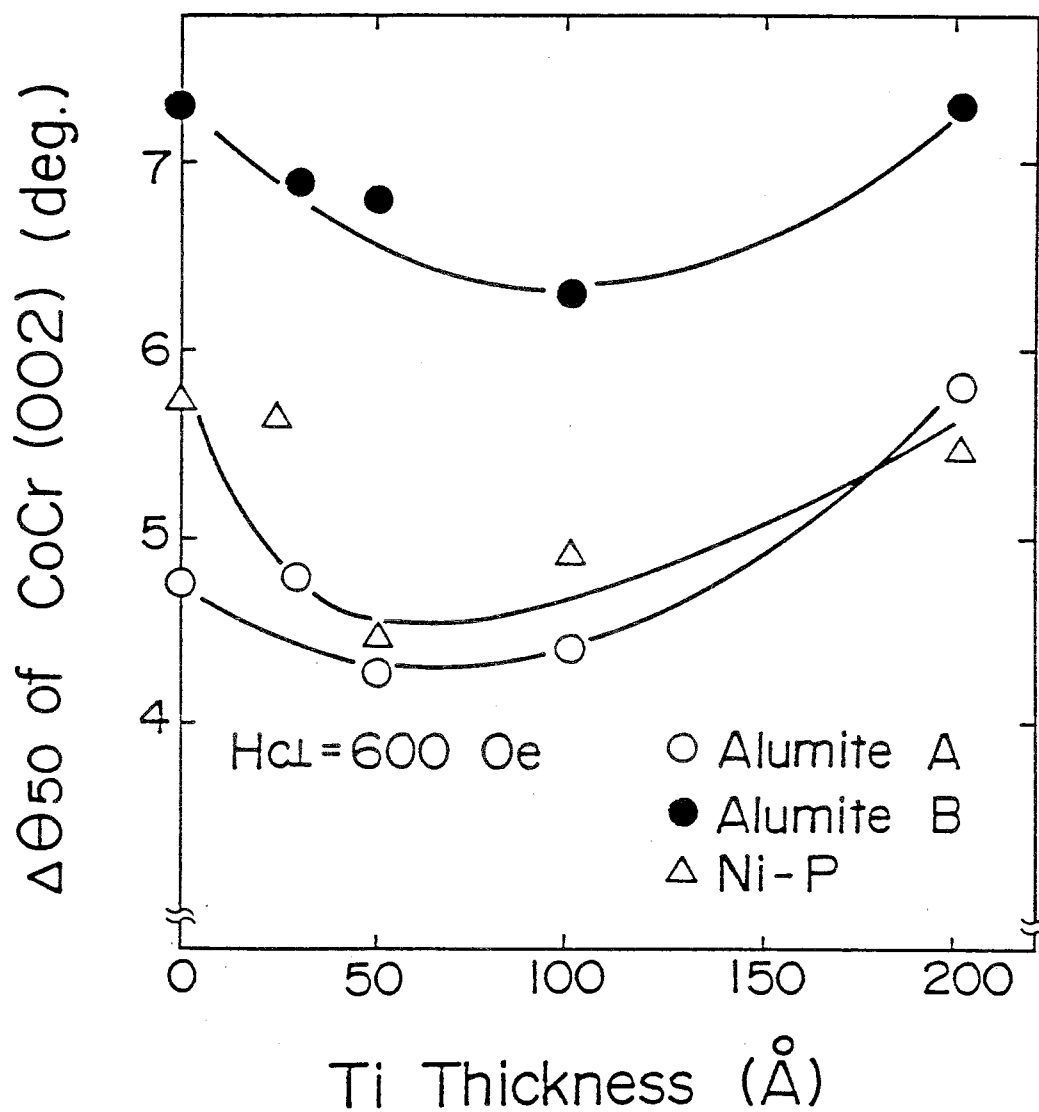


図4-9. $H_{c\perp} = 6000 \text{ e}$ になる基板温度で作成したCo-Cr層の $\Delta\theta_{50}$ のTi膜厚依存性

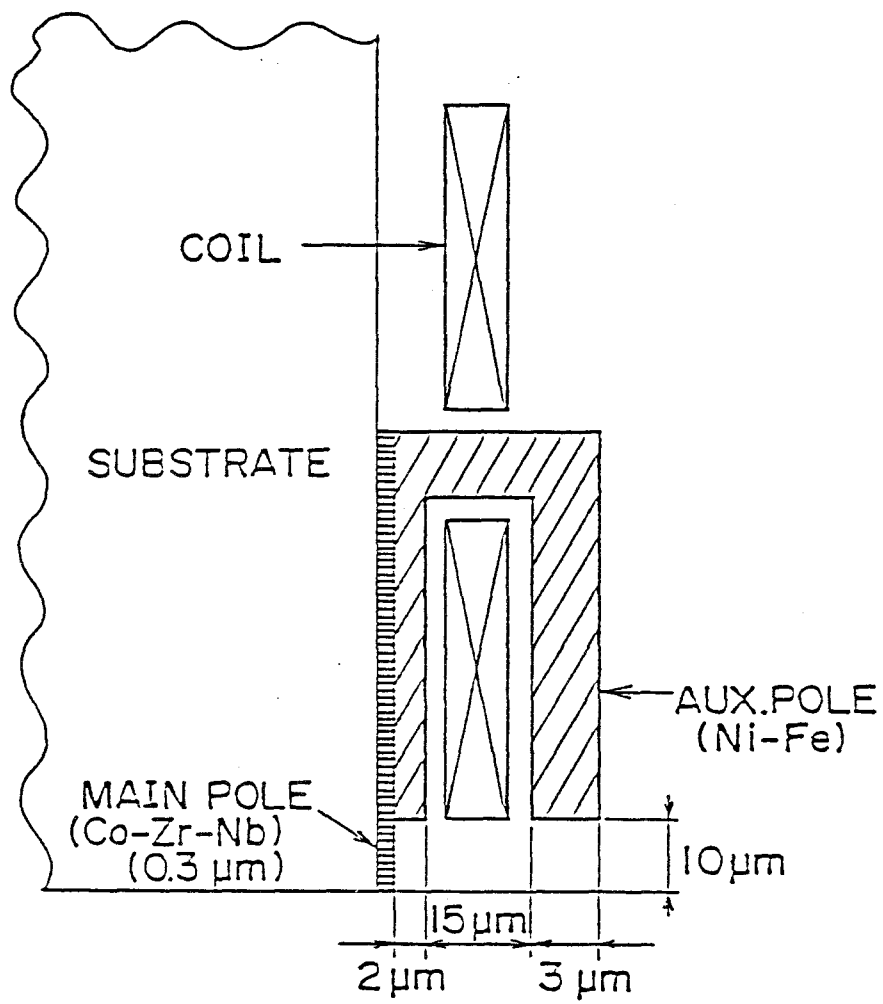


図4-10 垂直ヘッドの断面図

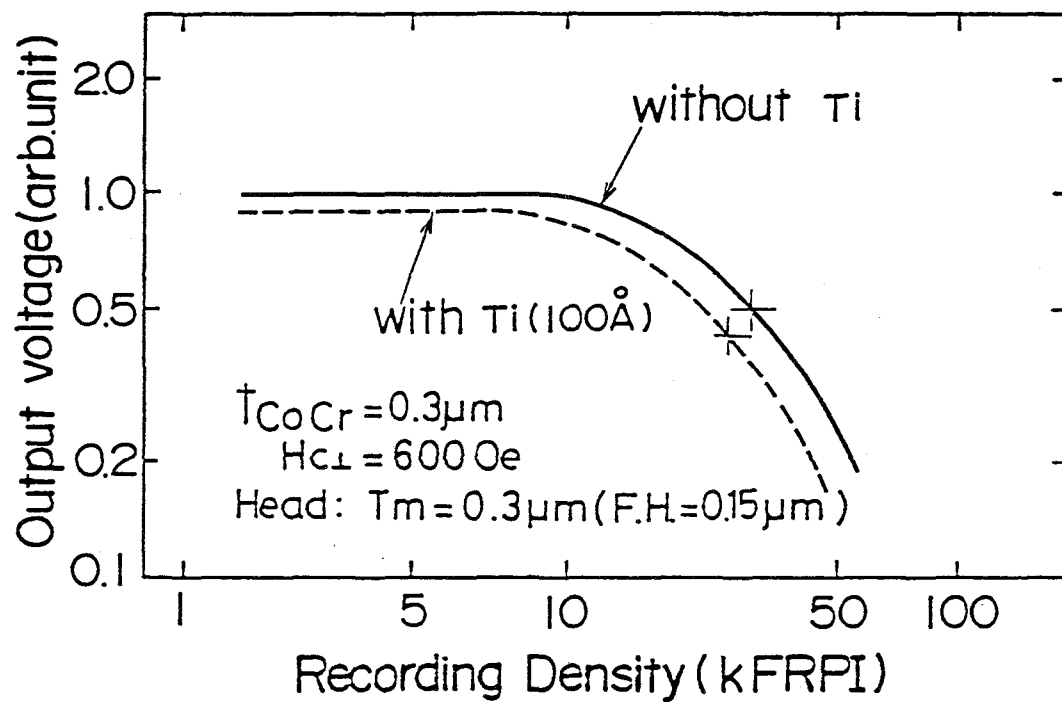


図4-11. Ti中間層の有無による記録密度特性の比較

T_m : 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

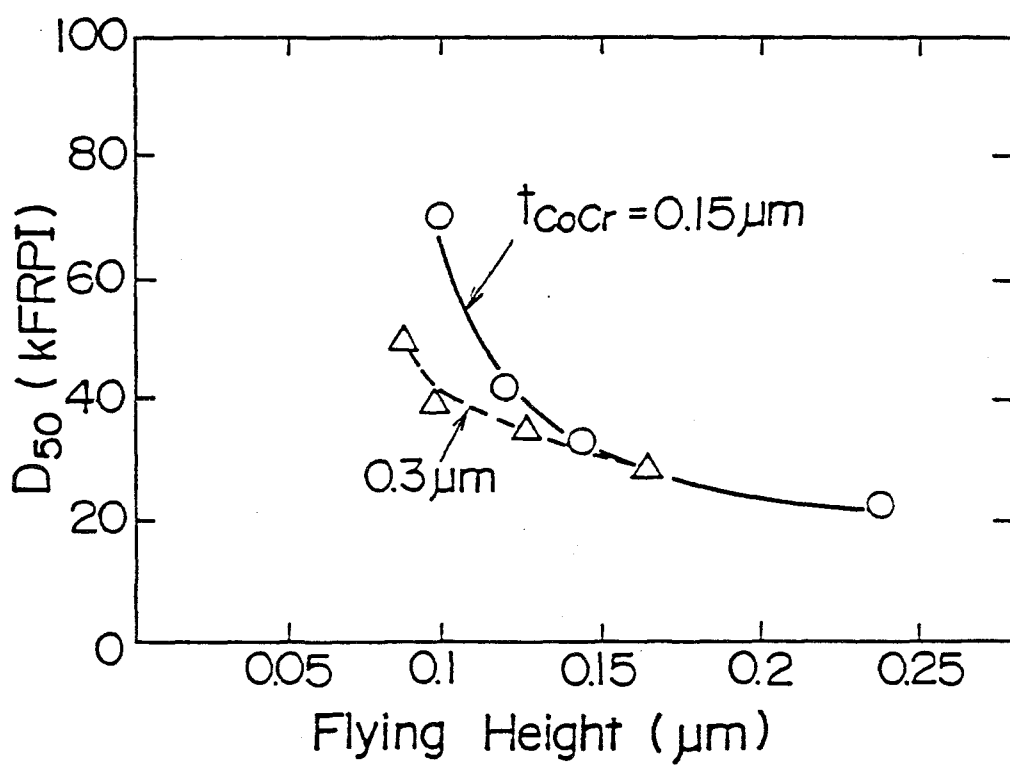


図4-12. ヘッド媒体間距離と記録密度の関係

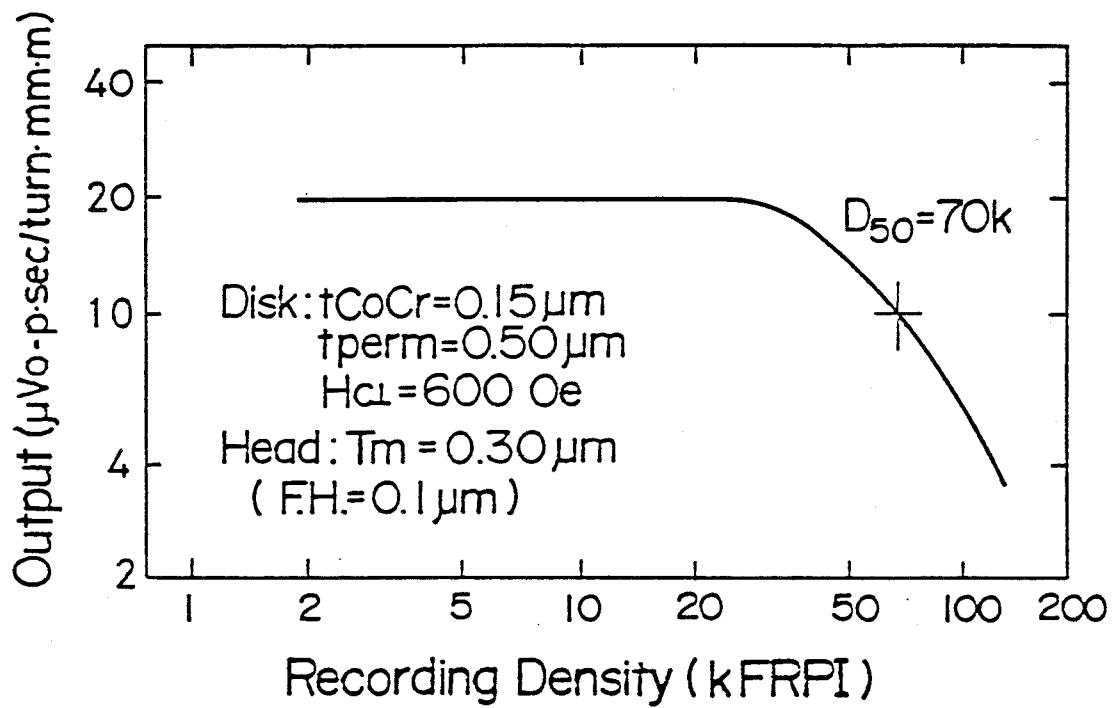


図4—13. 記録密度特性

T_{m} : 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

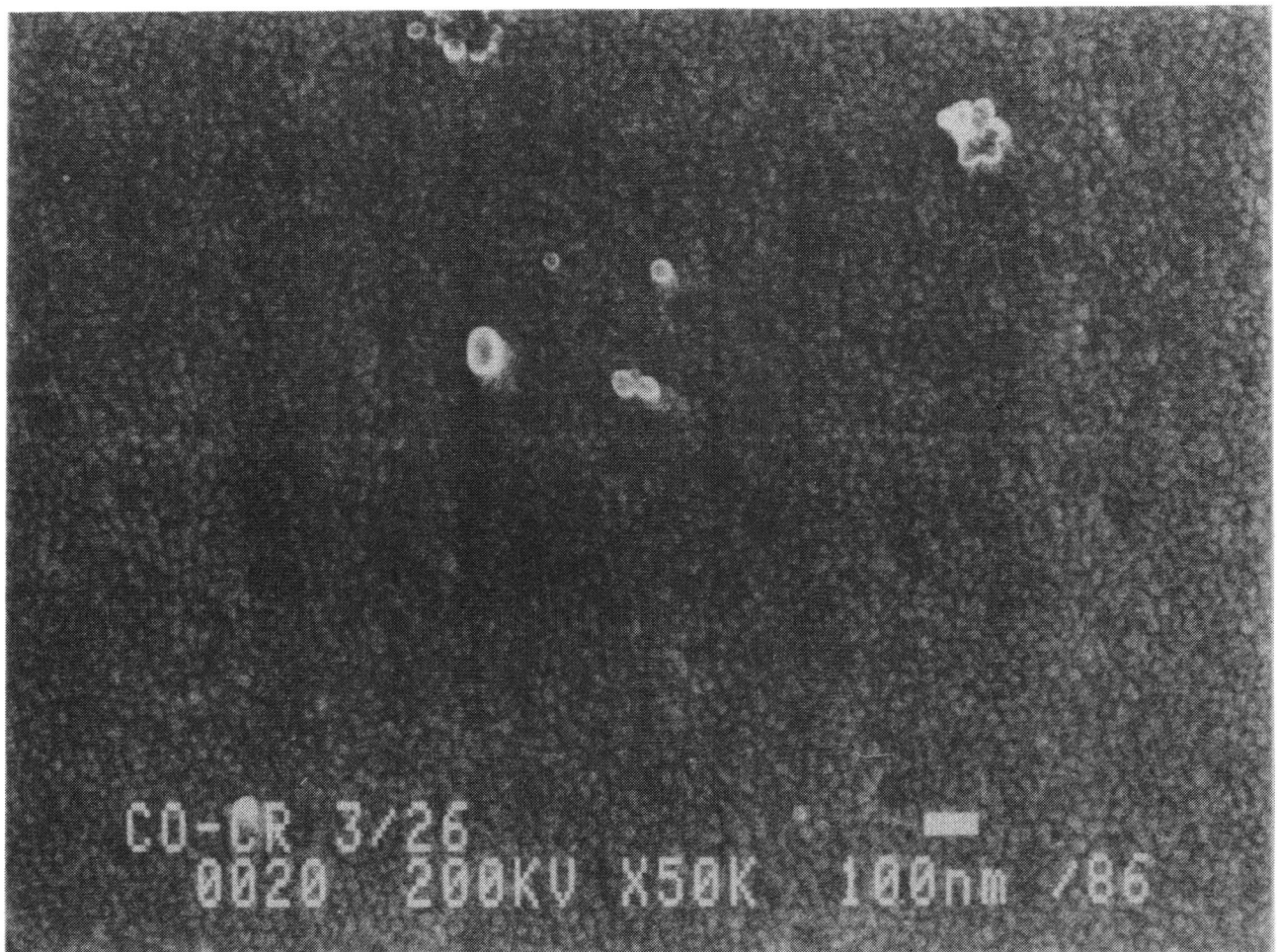


図 4 - 1 4 . C o - C r 膜の表面の走査型電子顕微鏡による観察例

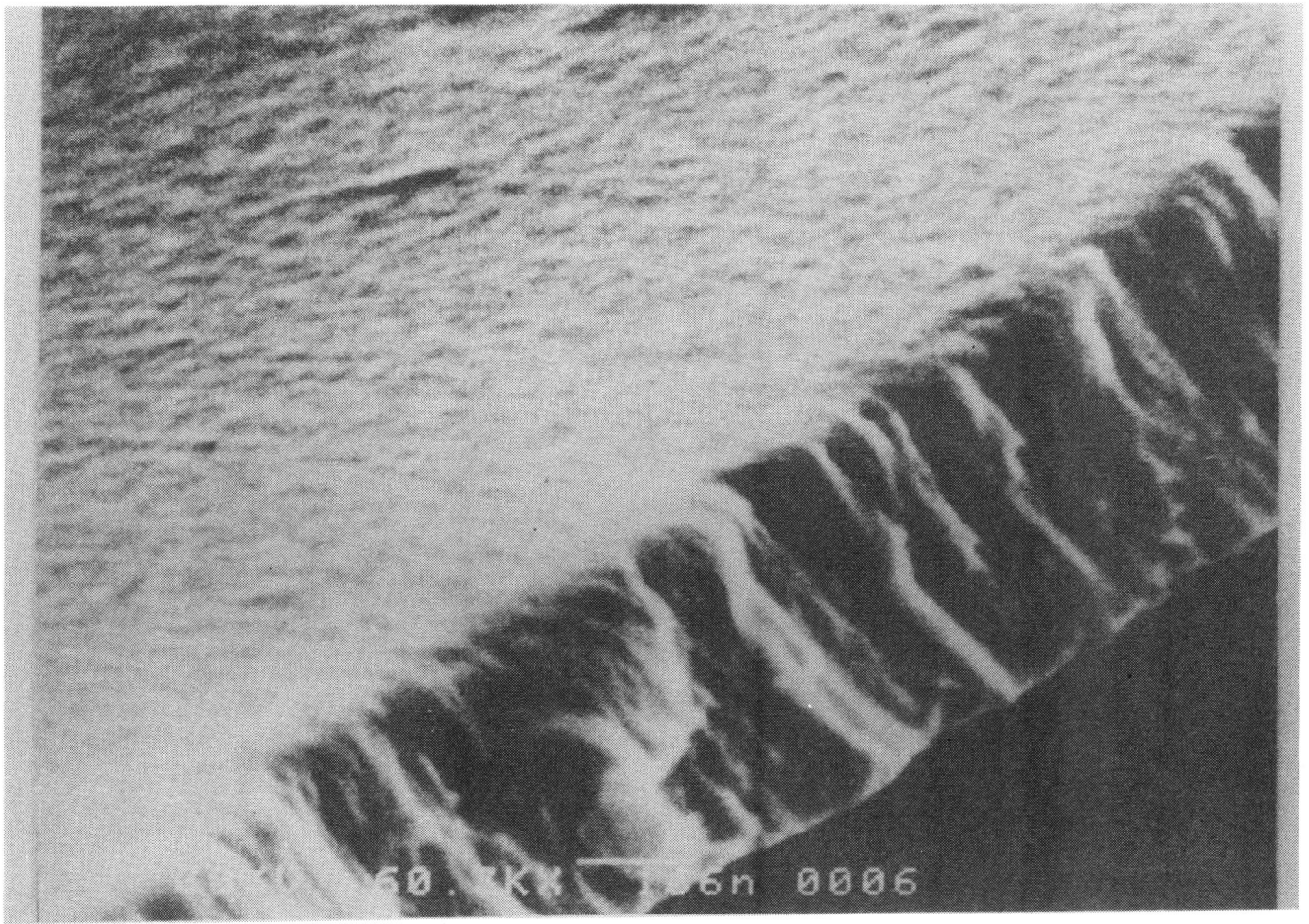


図4-15. Co-Cr膜の破断面の走査型電子顕微鏡による観察例

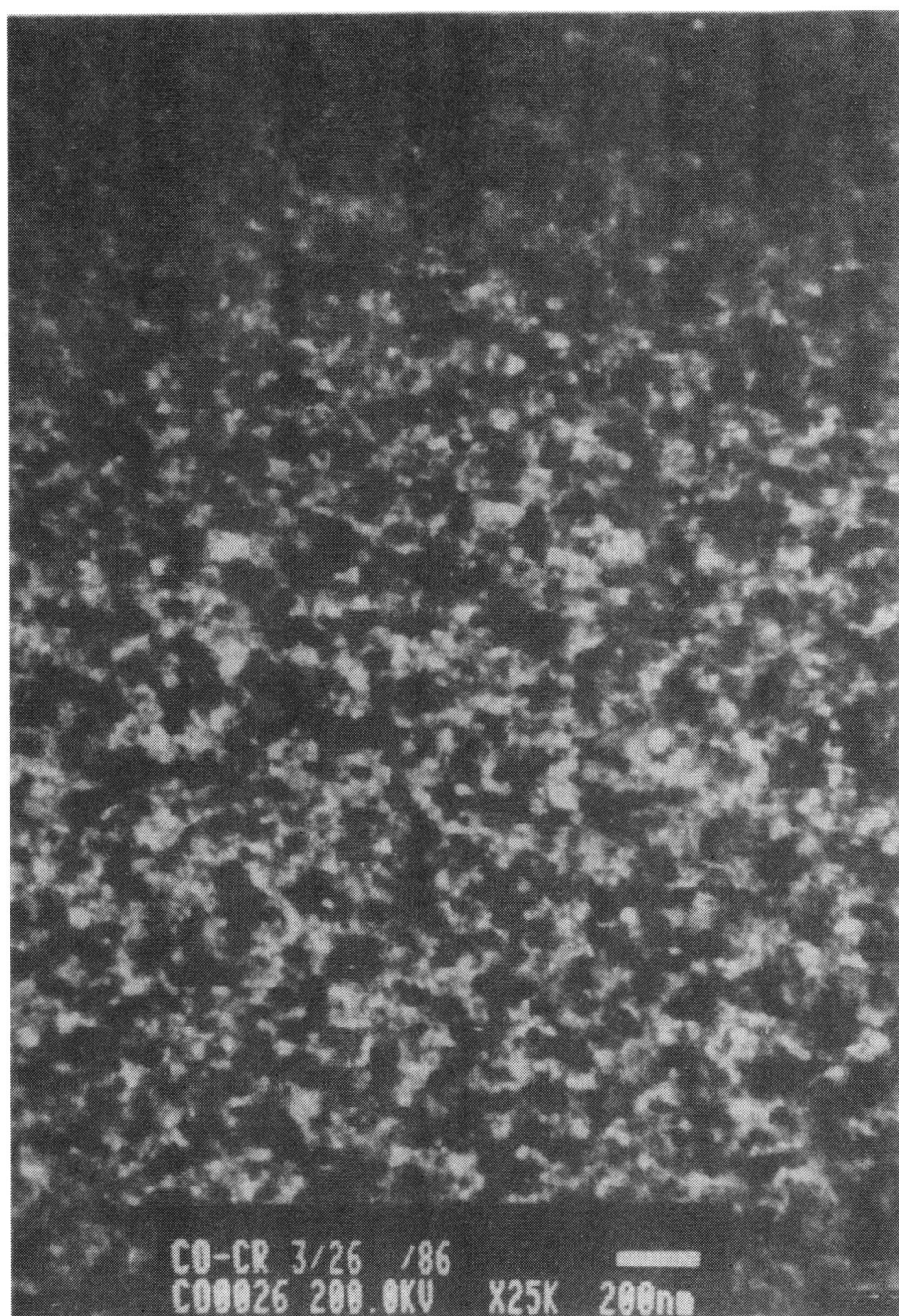


図 4 - 1 6 . C o - C r 膜の透過電子顕微鏡像（明視野）の例



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

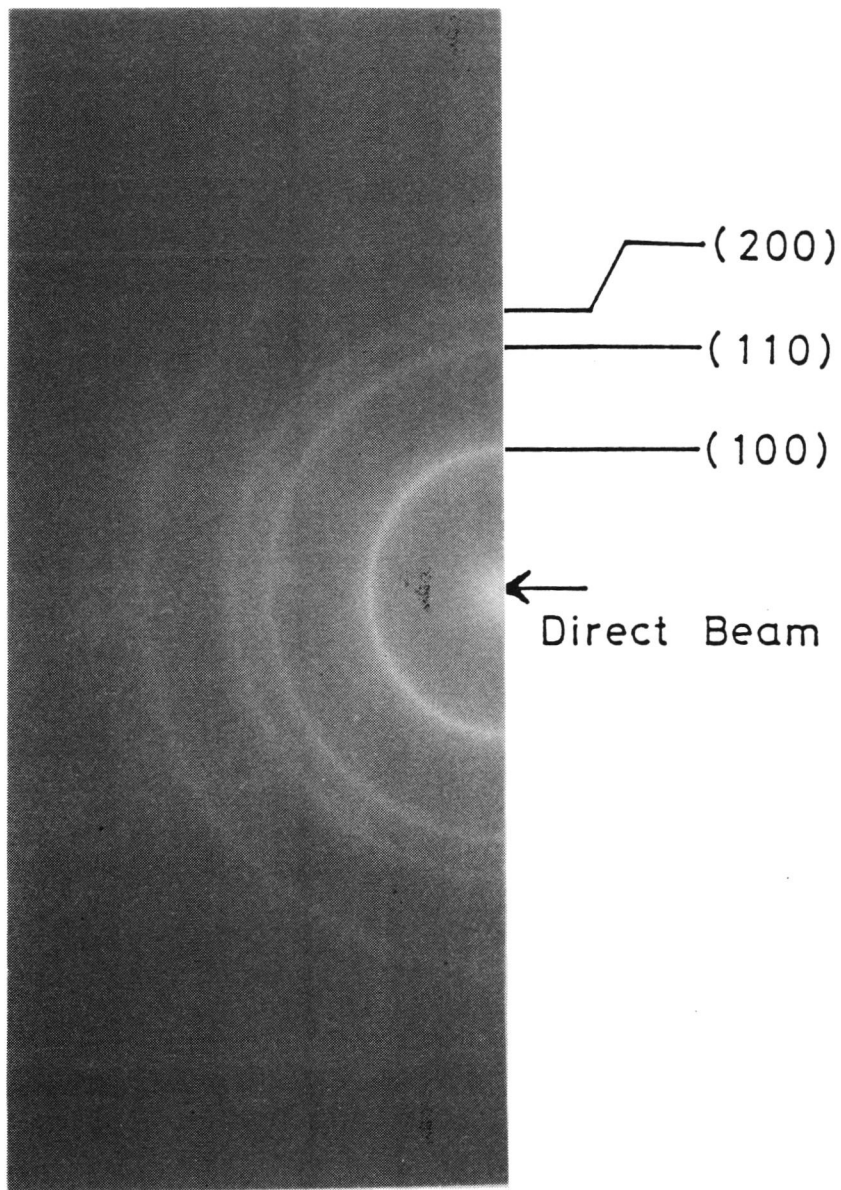
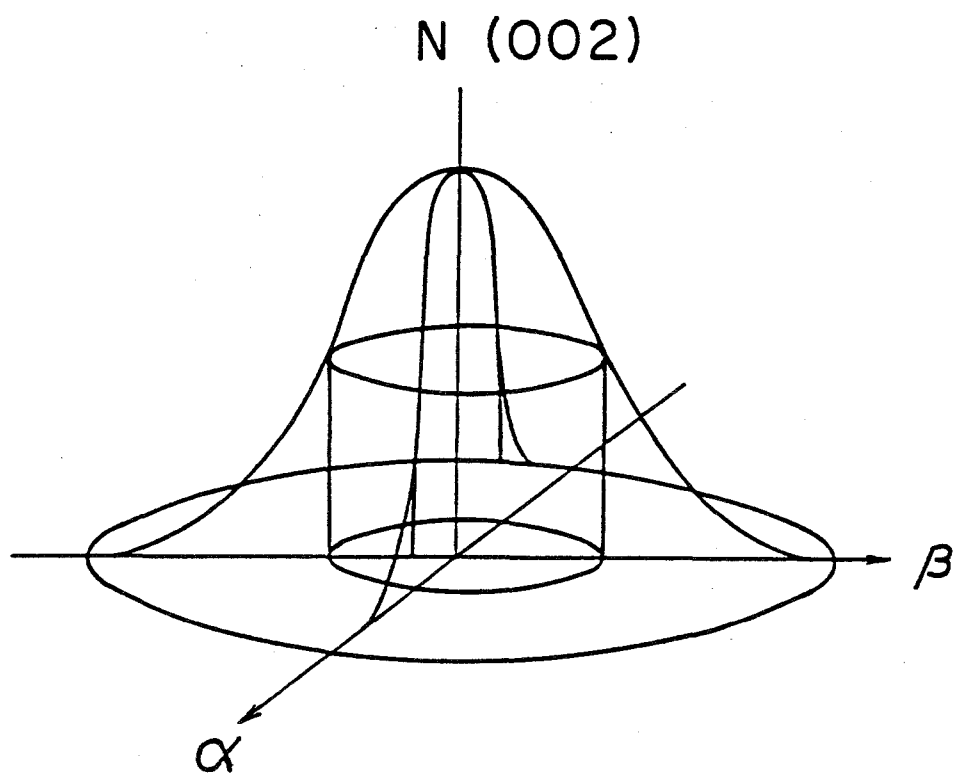


図 4 - 1 8 . C o - C r 膜の電子線回折像の例



縦軸はX線強度，
 α ， β は法線Nよりの配向分散角

図 4 - 1 9 . 極図形の立体表示

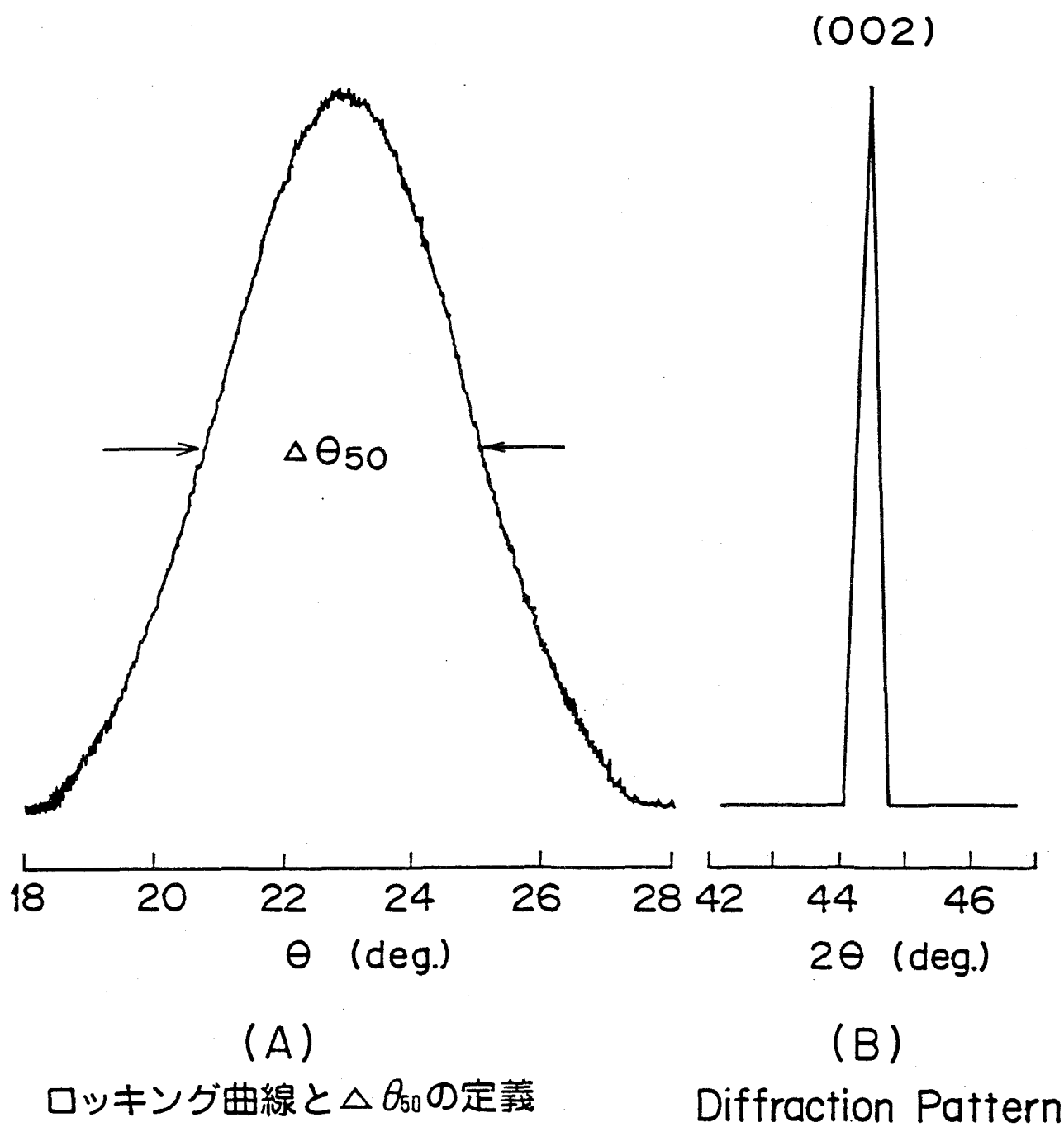


図4-20. Co-Cr膜の $\Delta\theta_{50}$ の測定例

表4－ 1. 垂直磁気記録と長手磁気記録の相補的關係

	(a) 垂直磁化モード	(b) 面内磁化モード
減磁界	$H_d \rightarrow 0 \quad (\lambda \rightarrow 0)$	$H_d \rightarrow 4 \pi M \quad (\lambda \rightarrow 0)$
磁気ヘッド	単磁極形 H_y	双磁極 (リング) 形 H_y
記録媒体	垂直磁気異方性 膜厚 δ 比較的大 飽和磁化 M_s 大	面内磁気異方性 膜厚 δ 小 保磁力 H_c 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 (deg) (002)
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、高木、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)

- 3 1) R.Kaneko and Y.Koshimoto :IEEE Trans. on Magn., MAG-18 NO.6
NOV. p1221 (1982)
- 3 2) 例えば、P.B.Nicholson,D.W.Pashley and M.J.Whelan: "Electron
microscopy of thin crystals" London Butterworth,reprinted, (1969)
- 3 3) 例えば、北本達治:「講座記録技術, 2 磁気記録 (IV) -磁気テープ-」
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Taylor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Fe₂Nd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1 μ m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 H_c 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 $8.3 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ であり形状異方性エネルギー $2\pi Ms^2 = 1.16 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ より真の垂直磁気異方性エネルギー $K_{\perp}$ は $1.99 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ である($K_{\perp} = K_u + 2\pi Ms^2$)。この値はCo-Cr膜に比べ十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—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—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。 $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 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 $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜と $\text{Fe}_{66}\text{Nd}_{34}$ 膜のX線回折パターンを示す。 $\text{Fe}_{66}\text{Nd}_{34}$ 膜については $2\theta-46.2^\circ$ に同定できないピークがあるが $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 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 $\text{Fe}_{100-x}\text{Nd}_x$ ($18 \leq x \leq 50$) 膜において $x=35 \sim 50$ 、基板温度 $210 \sim 290^\circ\text{C}$ 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 $1 \times 10^7 \text{ erg/cc}$ 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。

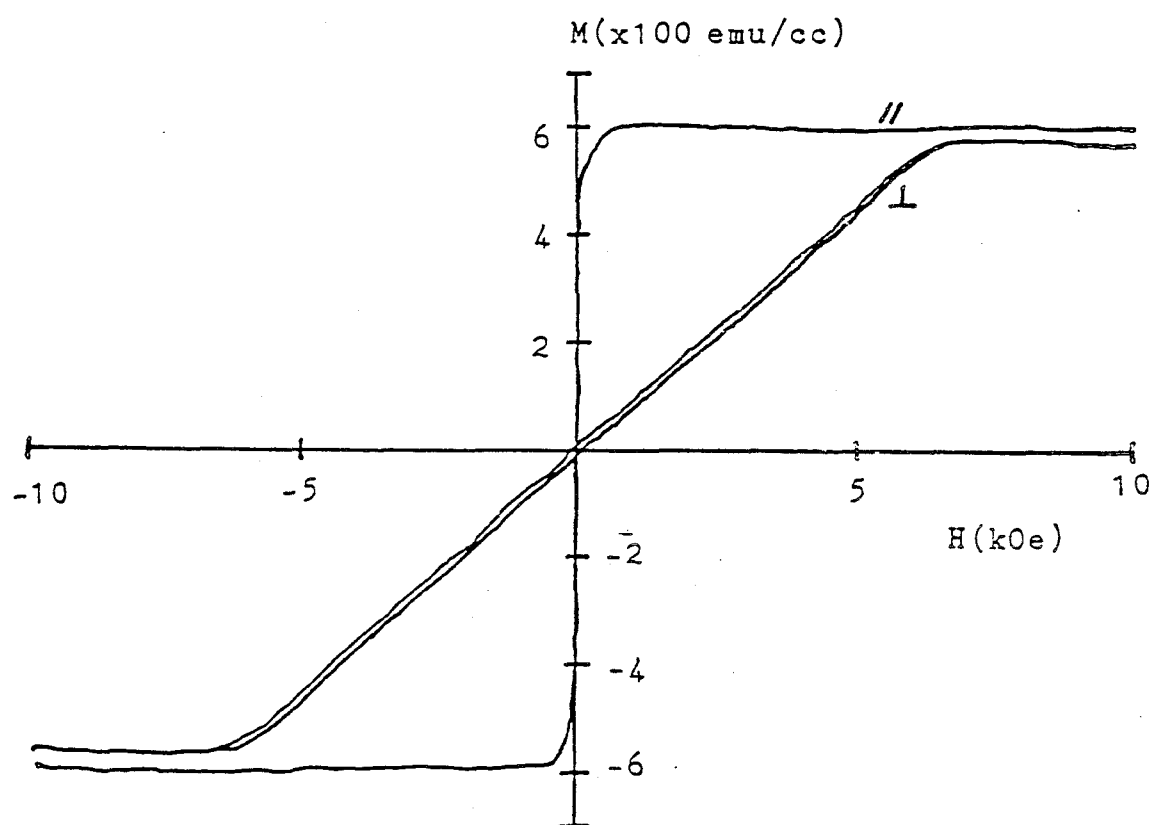


図5—1. $\text{Co}_{60}\text{Nd}_{40}$ 膜のM—Hループ

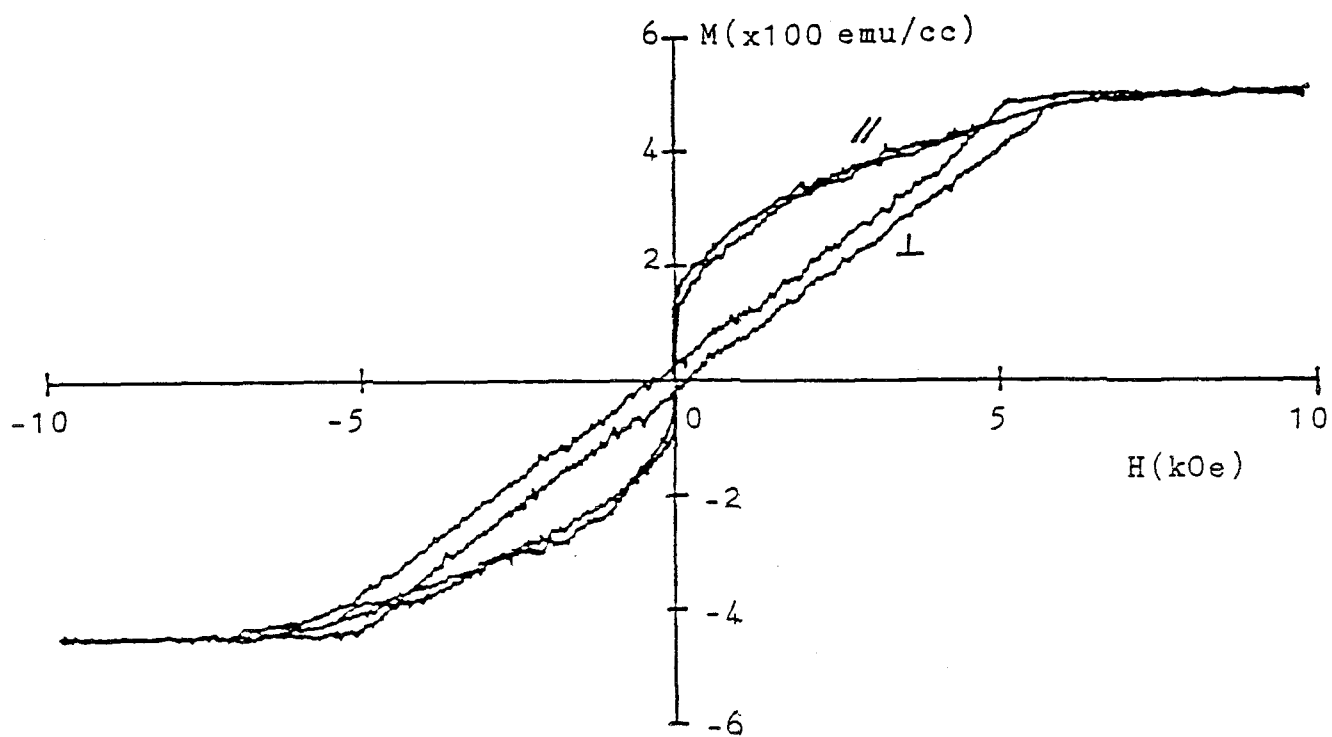


図5—2. $\text{Fe}_{68}\text{Nd}_{34}$ 膜のM—Hループ

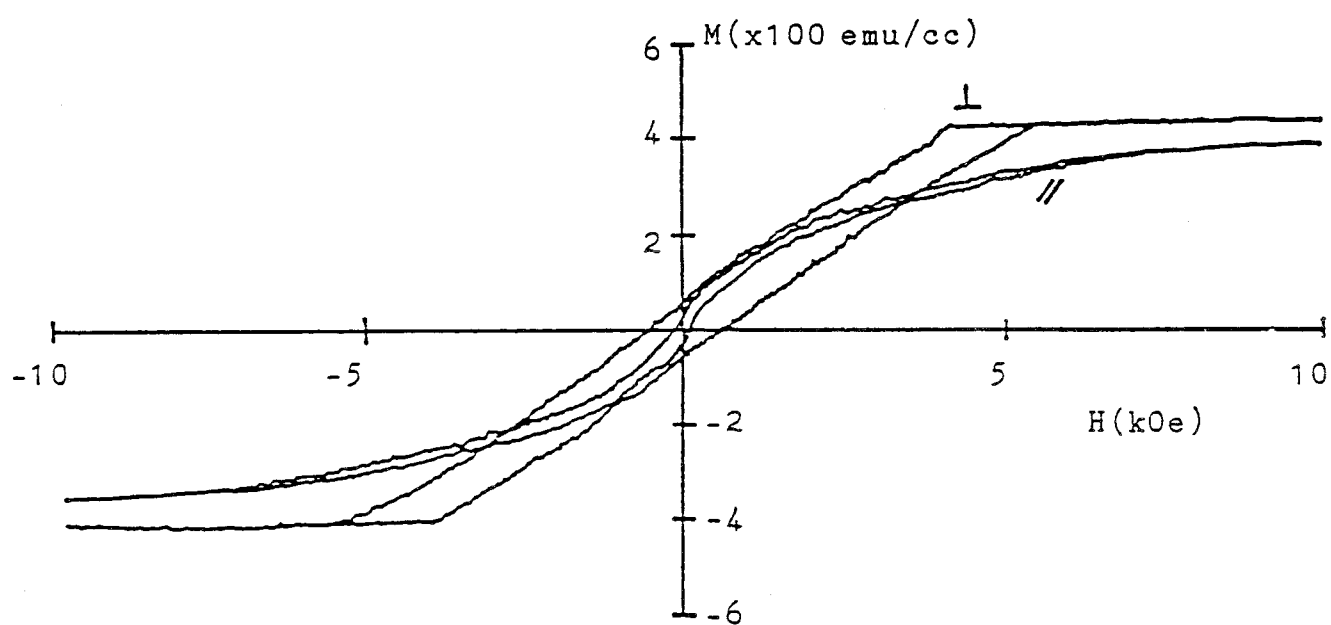


図5-3. $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜のM-Hループ

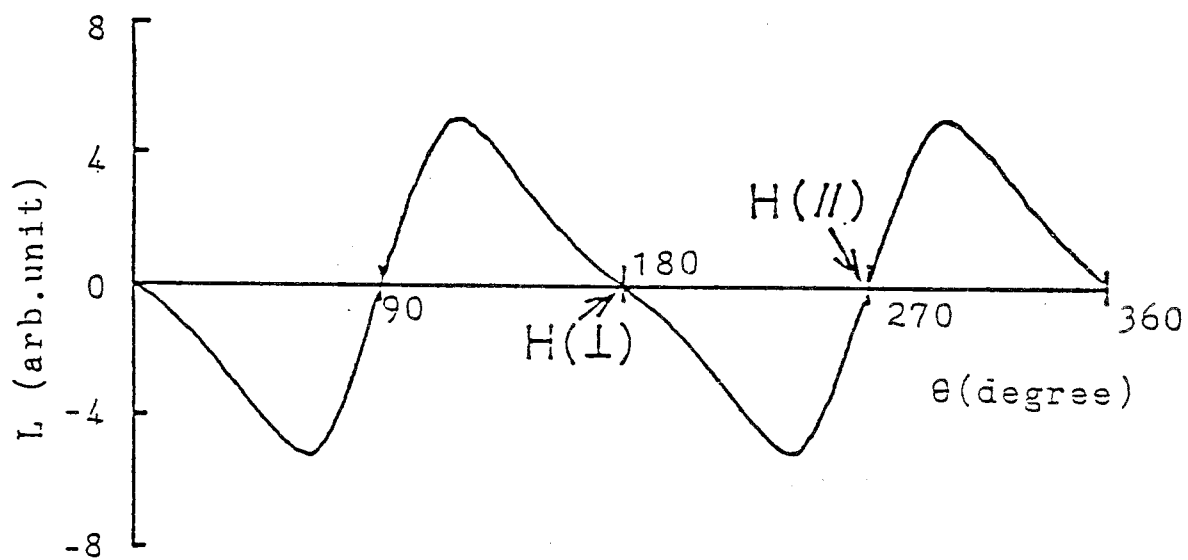


図5-4. $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜のトルクカーブ

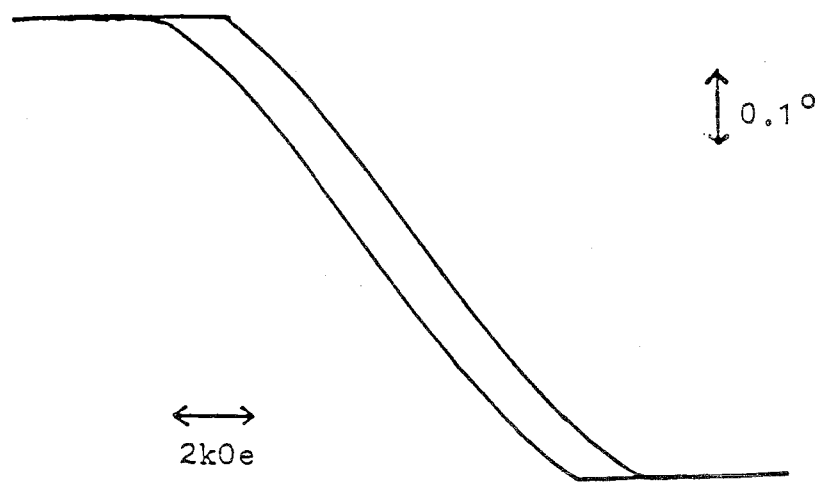


図5—5. $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜のカーヒステリシスループ

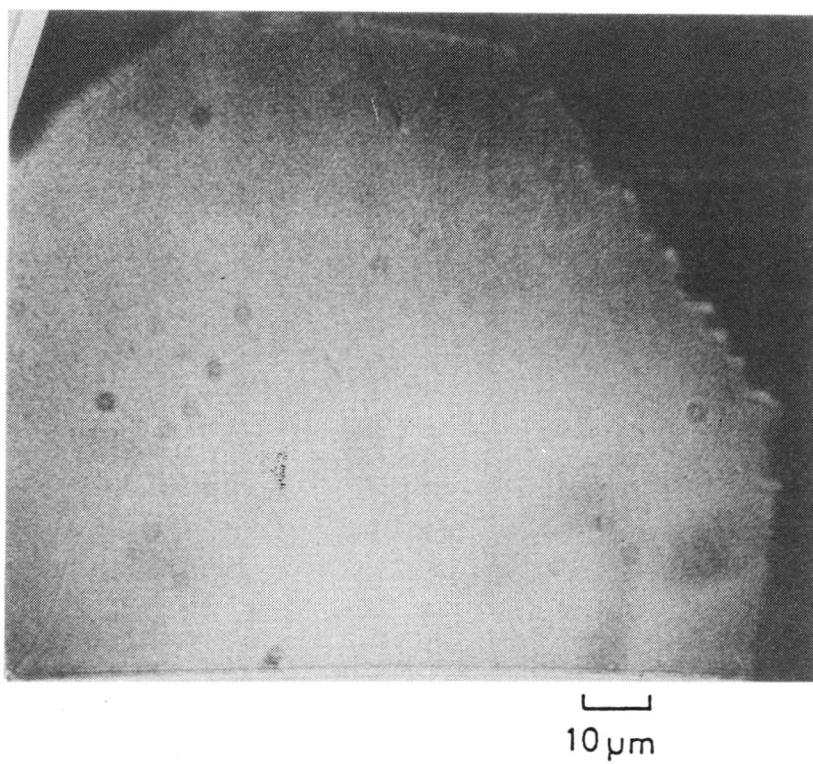


図5—6. $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜の消磁磁区

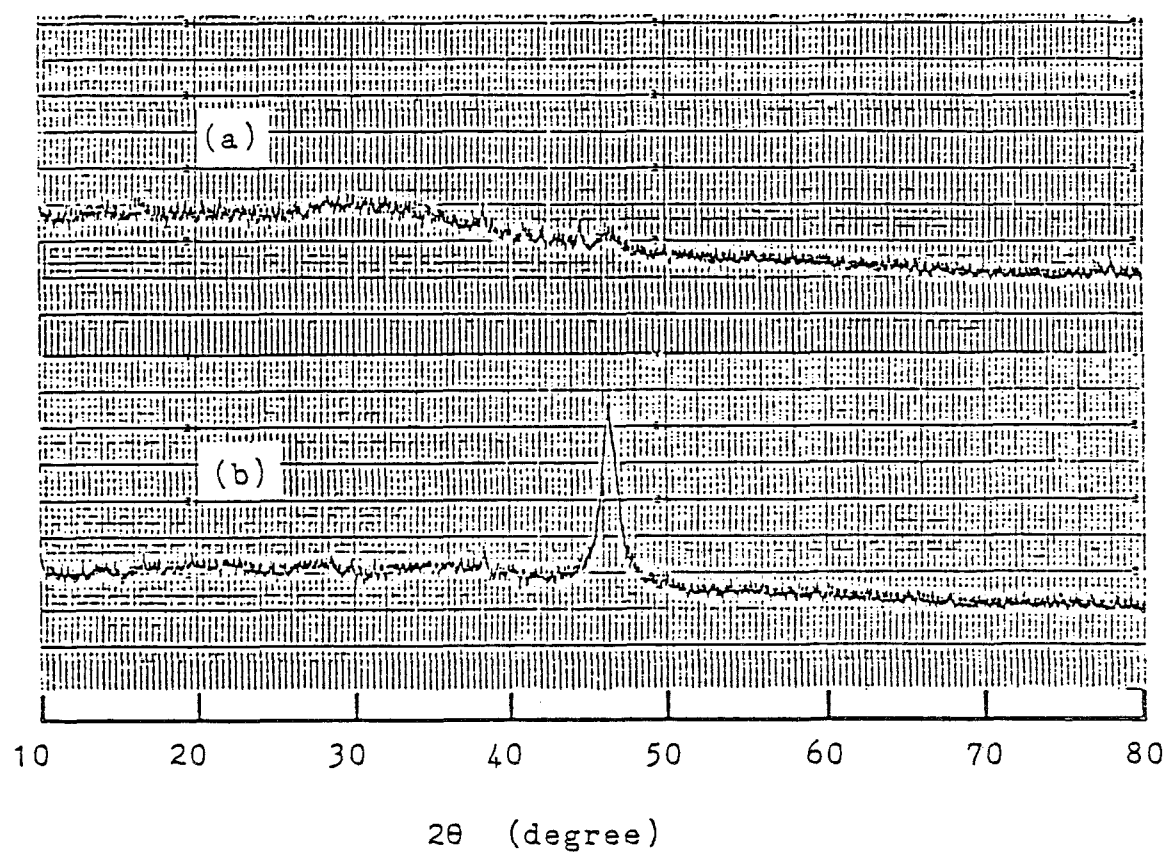


圖 5 — 7. X 線回折図形

(a) $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜 (b) $\text{Fe}_{66}\text{Nd}_{34}$ 膜

表5－1. $\text{Fe}_{61.5}\text{Nd}_{34}\text{Ti}_{4.5}$ 膜の諸特性

Saturation Magnetization M_s	430 emu/cc
Coercive Force $H_{c\perp}$	500 Oe
Squareness $M_{r\perp}/M_{s\perp}$	0.141
Perpendicular Magnetic $K_{\perp}$ Anisotropy Constant	1.99×10^6 erg/cc
Kerr Rotation Angle θ_k	0.31° ($\lambda=633\text{nm}$)

第5章 参考文献

- 1) 桜井 良文: 日本応用磁気学会誌 Vol.1 , No.3 , p19 (1977)
- 2) R.C.Taylor, 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 No.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 M_s , H_c , K_u 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 θ_k は飽和磁化 M_s 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る。

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 粉山公男部長、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。