

連載講座

磁性薄膜講座 V

5. 記録媒体用磁性薄膜

Lecture of Magnetic Thin Films V

5. Magnetic Thin Films for Recording Media

直江正彦 東京工業大学工学部電子物理工学科

M. Naoe, Tokyo Institute of Technology

5.1 まえがき

磁性薄膜の最大の用途は何といっても磁気記録デバイスであろう。最近、磁気記録技術に対して超高密度化・高信頼化の要求はますます強くなり、特に垂直磁気記録方式の実用化に対する大きな期待が各方面から寄せられている。これには従来のものの性能をはるかに超えた媒体の大量生産技術の確立が不可欠であるが、高保磁力・極微細磁区記録材の創成が達成の第一目標となっている。1,000 kFRPI 媒体用記録層にはナノメートル (nm) サイズの強磁性ドメイン (磁区) をそれぞれ隔離・孤立させて形成しなければならない。それゆえ、媒体作製プロセスにおいて高密度化のために記録層の超薄膜化と磁区の極微細化が限りなく進められている。さらに、高信頼化のために、組成分布、sub- μm ・nm オーダーでの微細構造や結晶子の寸法・構造・配向度の厳密な制御が求められている。

Fig. 1 に概略的に示したようなヘッド・媒体の磁気記録システムにおいてコア (core) 層、記録層として厳しい要件を満たした高性能な強磁性・フェリ磁性薄膜が使われている。これまでに磁気記録技術に対する超高密度化・高信頼化の要望に応えるべく、その都度高性能ヘッドや高品質媒体の実現を目標として、Fig. 2 に示すように、大飽和磁化・軟磁性や高保磁力・大角形比・極微細磁区の磁性薄膜の材料探索が長年にわたって多種の組成に関して、お互いの相性も考慮しながら続けられてきた。ここで、媒体の記録層用の半硬磁性材料としては Co-Ni 合金や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

フェライトに始まり、Co-Cr¹⁾、Co-Pt 合金²⁾に加えて Co-Zn フェライトや BaM フェライトへの高保磁力化が図られてきた。

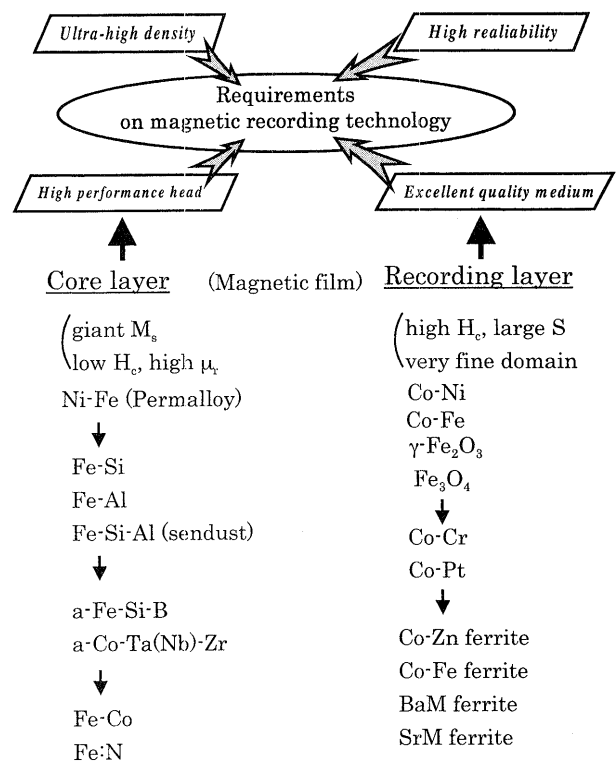


Fig. 2 Developments of magnetic thin films for head core and medium recording layers.

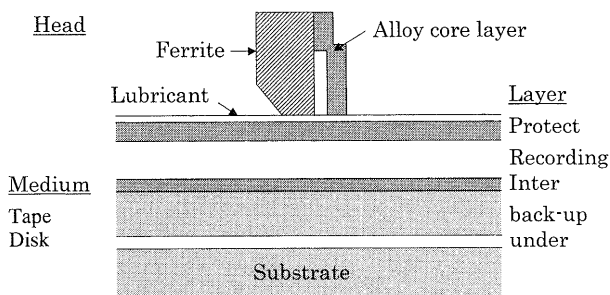


Fig. 1 Schematic illustration of head and medium.

Table 1 Semi-hard magnetic thin films for recording layer in media

Alloy (M _A -M _B)-M _C	Base metal (M _A)	Alloying metal (M _B)	Additional Element (M _C)
Co	Co	Cr, Fe, Ni, Pt	Nb, Mo, Ta, W, Pt, Y, Sm
Fe	Fe	Ti, Zr, Hf, Pt	B, C, Al, Si
Oxide Ferrite			Additional Element
Spinel type			
Fe ₃ O ₄ , γ-Fe ₂ O ₃			Al, Mg, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu
(Co-Fe)Fe ₂ O ₄ , (Co-Zn)Fe ₂ O ₄			
Magnetoplumbite type			
BaFe ₁₂ O ₁₉			Al, Mg, Cu, Y
SrFe ₁₂ O ₁₉			Ga, In, Co

Table 1 に Co 基, Fe 基合金やスピネル型, 六方晶系フェライトで現在および今後有望な媒体記録層用半硬磁性薄膜の組成をまとめて掲げた. 以下に Co-Cr, Co-Cr-(Ta, Pt) 合金およびスピネル型 Co-Zn, Co-Fe フェライト, マグネットプラムバイト型 Ba フェライトの媒体磁気記録層について筆者らの研究結果をまじえながら述べる.

5.2 Co-Cr 磁気記録層

スパッタ薄膜堆積チャンバー内の Ar 圧力 P_{Ar} が 1 mTorr 以下で, 基板や成長中膜の表面がプラズマフリーの (プラズマにさらされていない) 状態にあれば, Co-Cr 系合金薄膜中への Ar の取り込み量が極めて少なく, adatom の random walk 距離が長いので, Co と Cr の混合が十分に行われ組成分布が一様で, 格子欠陥の少ない結晶子からなる薄膜が堆積される. 特に Table 2 に掲げたような化学式 Co_xCr で $x=8, 5, 2$ すなわち $(x+1)=3 \times 3, 3 \times 2, 3 \times 1$ となる整数比組成の Co_8Cr , Co_5Cr , Co_2Cr は六方晶系単相で最密原子詰め込み面である c 面の Co, Cr 原子の分布は一様になりやすい. 理想的な完全一様となれば Fig. 3 に示すような hcp 格子に適した Co-Cr 系合金の原子ネットワークを形成するものとみなせる. なお, それらの組成の薄膜は Table 2 に掲げたように, 飽和磁化 M_s の大きな長手記録層, M_s の適当な垂直記録層, M_s が僅少な

シード・下地層として適している. 特に Co_2Cr は数 monolayers でも表面が完全な hcp 格子の c 面を呈するので極薄の中間層としても適用できる.

100 Gb/in² 以上の超高面記録密度の磁気記録媒体は常磁性母体マトリックス中に直径が nm オーダーでそろっており, 結晶性に優れた強磁性領域が磁気的に隔離され孤立した状態にある Co-Cr 記録層を必要とする. プラズマフリー・スパッタ堆積は温度が 200~300°C のアモルファス基板上で fcc 格子の (111) 面配向の Co-Cr 薄膜を形成する. その後直ちに, 堆積面上の fcc 格子点から adatom がほんのわずかに変位することによって hcp の (00 n) 面が形成される. これは通常 Co 原子が 400°C 以下の温度で hcp 格子をとるからである. この格子変化によって非常に大きな内部応力が発生し, 結晶子を Cr 含有量 C_{Cr} の低いエリア (area) と高いエリアにスピノーダル分解させることによって上述の孤立した nm サイズの磁区群を形成することになる.

プラズマフリーで低 P_{Ar} の対向ターゲット式スパッタ装置を用いて $Co_{76}Cr_{24}$ 薄膜試料 A, B, C を作製した. このときの Ar 圧力 P_{Ar} と膜厚 t_f は各試料の構造上特性とともに Table 3 に掲げた. P_{Ar} が低く, t_f が大きいほど結晶性のよい薄膜が得られる傾向が見られる. $t_f=200$ nm であっても $P_{Ar}=4.0$ mTorr と高いときには, 粒界近傍に大きな 5 nm² ものアモルファス・エリアが見られた. また結晶子を微細化するには P_{Ar} を低く, t_f を小さくした方がよい. 特に試料 C の表面において直径が 3~5 nm の円形強磁性・低 $C_{Cr}(Co_5Cr)$ エリア (スポット) がそれぞれ孤立して一様に分布していた.

ここで $Co_{76}Cr_{24}$ がターゲット組成として適当であるかどうか考察する. Fig. 4 にターゲット組成を最適化するために説明: (a) 自由エネルギー E_F vs. Cr 含有量 C_{Cr} および (b) 組成分離の仮想パターンを示す. C_{Cr} が 20~30 at% の Co-Cr 薄膜は非常に大きな内部応力³⁾のもとでスピノーダル分解したことにより組成的に分離した Co_5Cr , Co_2Cr のエリアを含む hcp 結晶子からなっているとみなせる. 大きな運動エネルギーをもつスパッタされた原子が非常に低い P_{Ar} 下でプラズマフリーの基板上に堆積されるため, その過程で組成分離が進行する. また組成が $Co_{83}Cr_{17}(Co_5Cr)$ と $Co_{67}Cr_{33}(Co_2Cr)$ の hcp 結晶子が自由エネルギー E_F の

Table 2 Composition of Co-Cr alloys suitable for hcp lattice

Co-Cr system	M_s	medium
$Co_8Cr \cdots Co_{89}Cr_{11}$	larger	longitudinal
$Co_5Cr \cdots Co_{83}Cr_{17}$	proper	perpendicular
$Co_2Cr \cdots Co_{67}Cr_{33}$	small	underlayer

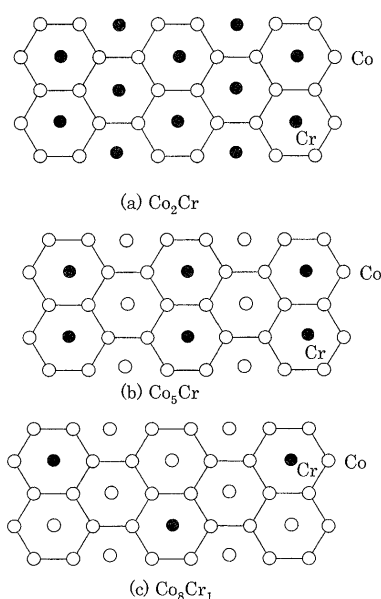
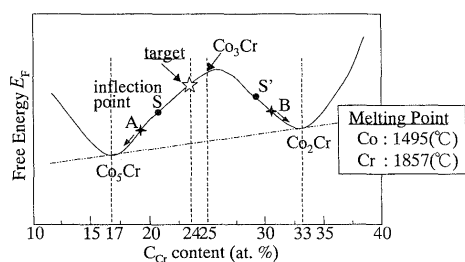


Fig. 3 Atom networks of Co-Cr alloys suitable for hcp lattice.

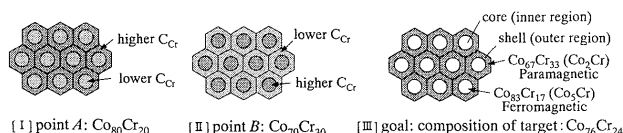
Table 3 Structure characteristics of $Co_{76}Cr_{24}$ films

Specimen film	A	B	C
Ar pressure P_{Ar} (mTorr)	4.0	0.5	0.3
Film thickness t_f (nm)	200	200	80
Diffraction intensity I_p (kcps)	1.85	38.91	2.78
Planar spacing $d_{(004)}$ (Å)	2.038	2.035	2.041
Crystallite size $\langle D \rangle$ (nm)	26.4	29.5	19.8
c-axis deipersion angle $\Delta\theta_{50}$ (degree)	20.5	4.5	9.8

極小値をとるものと思われる。それゆえ、A 点にプロットした組成 $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ の薄膜は低 C_{Cr} 内芯 (inner region) と高い C_{Cr} 外殻 (outer one) の円柱形結晶子、他方 B 点にプロットした組成 $\text{Co}_{70}\text{Cr}_{30}$ の薄膜は高 C_{Cr} 内芯と低 C_{Cr} 外殻の結晶子からなるものと想定した。ここでは強磁性 Co_5Cr 内芯と常磁性 Co_2Cr 外殻の円柱形結晶子からなる薄膜を堆積することを目標とすればよい。組成分離パターンのみならず磁区間の強磁性結合と飽和磁化 M_s を考慮して、Fig. 4 の中に星印 (☆) で表記した $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$ が最適組成と決定した。これらの実験結果は強磁性・低 C_{Cr} スポットと



(a) Free energy E_F vs. Cr content C_{Cr}



(b) Imaginary patterns of compositional separation

Fig. 4 Explanation for optimizing target composition.

Table 4 Coercivity H_c and anisotropy field H_k of $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$ films

Specimen film	A	B	C
Ar pressure P_{Ar} (mTorr)	4.0	0.5	0.3
Film thickness t_f (nm)	200	200	80
Whole film			
Anisotropy field H_k (W)(Oe)	4000	4700	2000
In-plane H_{eff} (W)	655	482	228
Perpendicular $H_{c\perp}$ (W)	1262	1082	974
Surface region			
Perpendicular $H_{c\perp}$ (S)	1868	1086	2440

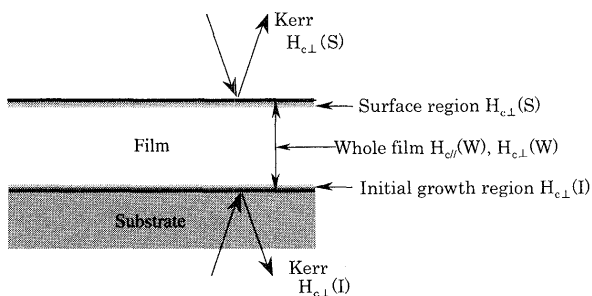


Fig. 5 Illustration of specimen and denotation of coercivity H_c .

常磁性・高 C_{Cr} マトリックスへの組成分離が高度 c 軸配向の hcp 結晶子において具合よく起こったことを示唆している。

Table 4 に $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$ の保磁力 H_c と異方性磁界 H_k を掲げた。この表の中の膜全体、初期成長領域、表面領域の垂直保磁力: $H_{c\perp}(W)$, $H_{c\perp}(I)$, $H_{c\perp}(S)$ は Fig. 5 で定義してある。試料 C の方が試料 B より媒体記録層に用いた場合ずっと低いノイズレベルを示した。 H_c が低く、結晶性が不十分な初期成長領域は厚さが 5~20 nm の各種地下層、例えば $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}(\text{Co}_2\text{Cr})$, $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$, $\text{Cr}_{80}\text{V}_{20}$, $\text{Cr}_{80}\text{Mo}_{20}$, $\text{Cr}_{75}\text{Ti}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ などのシード層を用いることによって、構造・特性が改善できる。また i-C, a-C₉₀Si₁₀, a-Si, a-Ge などアモルファス地下層も結晶性が不十分な領域を小さくするのに有効である。

5.3 Co-Cr-X 磁気記録層

微細構造・結晶性・磁気特性を改善するために Co-Cr 基合金の第三元素として添加が試みられた金属を周期律表から抜き出し、Table 5 に掲げた。Mn, Ni は常磁性・高 C_{Cr} マトリックスの安定化、Nb, Ta, Pt⁴⁾ は保磁力 H_c の増大、Mo, W⁵⁾ は粒子の微細化を目指して添加が行われている。

Co-Cr 基合金薄膜では H_c 増大が不可欠要件で Pt 添加が最も効果的である。Table 6 に掲げたように、他の Nb や Ta と比べて原子寸法が小さく、最密面の原子ネットワーク fcc Pt(111) が含有量 C_{Co} が 80 at% 近くの Co のそれ、hcp Co(001) と同形なので規則合金となりやすく、粒界のごく近傍まで格子欠陥やアモルファス化が起こりにくい。しかしながら Co-Cr-Pt 薄膜を磁気記録層とする媒体ではノイズレベルが高くなり、角形比 S が 1.0 に近い場合、突発的に大きなスパイク・ノイズを発生することさえある。Va の Nb と Ta の添加は同じ傾向の効果をもたらすが、Ta の方が多く採用されている。これは Table 6 に掲げたように Nb や Ta は原子寸法が同程度で Co や Cr のそれらと比べてずっと大きいので、Co-Cr 合金の格子点を占拠し続けるのは困難であり、Co-Cr 薄膜の内部や表面

Table 5 Mixture with Co metal (Part of periodic table metals)

Core	V _a	VI _a	VII _a	VIII	
4. [Ar]	V	Cr	Mn	Fe	Co Ni
5. [Kr]	Nb	Mo	Alloy		
6. [Xe]	Ta	W	Semi-metallic		Pt

Non-equilibrium

Table 6 Physical characteristics contents of constitute metals of alloys for recording layer

Atom	Co	Cr	Nb	Ta	Pt
Film composition	73.3~83.3	16.7	C_{Nb} 0~10	C_{Ta} 0~10	C_{Pt} 0~10
Atom radius (Å)	1.25	1.27 (1.36)	1.46	1.46	1.39
Crystal lattice					
α-type	hcp	bcc		bcc	
Metastable					fcc
β-type	fcc	hcp			
Lattice parameter (Å)	hcp	bcc	bcc	bcc	fcc
α-type	a=2.51, c=4.07	a=2.87	a=2.85	a=3.30	a=2.77
metastable	fcc	hcp			
β-type	a=3.54	a=2.71, c=4.42			
Atomic number	27	24	41	73	78
Atomic configuration	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Atomic weight	58.9	52.0	92.9	180.9	195.1
M.P.(°C)	1495	1859	24.68	2996	1769
B.P.(°C)	2870	2672	4540	5425	3827
$\chi(\times 10^{-6})$	Ferro	165	210	154	190

で Ta より 3 倍高い移動度をもつ Nb の方が境界近傍へ移動し偏析しやすいからと見なされているからである。Ta 添加の場合でも、基板表面付近がプラズマ・フリーで温度 T_s が 300°C 以下、Ar 圧力 P_{Ar} が 0.5 mTorr 以下でスパッタ堆積⁶⁾を行わないと、Ta の常磁性・高 C_{Cr} 外殻への移動により、そのエリアをアモルファス化したり、強磁性・低 C_{Cr} 内芯中の Ta 含有量 C_{Ta} が不足となり、 H_c の増大が少なく、かなり低いヘッド磁界でも記録減磁をひき起こし、前述の Co-Cr-Pt 合金よりも総合的評価が低いものしかスパッタ堆積できない。

前述のスパッタ堆積条件が満たされれば、Co-Cr 基合金の第三元素として Ta は以下の効果をもたらすものと期待されている；

1. Table 6 に掲げたように Cr 原子半径 (1.27 Å) が Co のそれ (1.25 Å) よりやや大きいので、主成分 Co ($C_{Co} \approx 80$ at%) の hcp 格子ネットワークに取り込むには少し無理があるが、少量の Ta ($C_{Ta} = 2 \sim 5$ at%) で Co を置換すれば六角形格子が少し拡張され、Cr が中央部に入りやすくなる。これにより結晶性や c 軸配向性が改善され H_c , H_k が増大する。

2. 全金属元素のうちで Ta が Co-Cr 合金中での移動度が最低であるので、Ta の adatoms が十分な運動エネルギーをもって飛来すれば一様に分布して、Co 格子点を占めれば、Ta 原子同士で集合することはない (直接結合しない)、すなわち望ましい孤立状態の一様分布となる。

3. hcp 安定の Co に bcc 安定の Cr をかなりの量 ($C_{Cr} = 15 \sim 25$ at%) 混合しても hcp 格子を維持する。すなわち Ta がそのような非平衡相を安定化する。

4. C_{Ta} を増していき、アモルファス化直前の限界値とすれば、約 1.0 nm の極微細な Co-Cr 合金の準結晶が形成

Table 7 Ta content C_{Ta} in $Co_{83-x}Cr_{17}Ta_x$ ($x = C_{Ta}$)

Ta atom occupation	$C_{Ta}/[C_{Co}+C_{Cr}]$	C_{Ta} (at. %)
1/4	1/(39+13)=1/52	1.92
1/3	1/(26+13)=1/39	2.56
1/2	1/(13+13)=1/26	3.85
1	1/(1+12)=1/13	7.77

Table 8 Coercivity H_c and c -axis dispersion $\Delta\theta_{50}$ of $Co_{76}Cr_{22}Ta_2$ films

Specimen film	D	E	F
Substrate temperature T_s (°C)	100	230	330
Film thickness t_f (nm)	50	50	50
c -axis dispersion $\Delta\theta_{50}$	6.7	6.0	10.4
Whole film			
In-plane $H_{c//}$ (W) (Oe)	200	200	230
Perpendicular $H_{c\perp}$ (W) (Oe)	490	1900	1700
Initial growth region			
Perpendicular $H_{c\perp}$ (I) (Oe)	500	1100	450
Surface region			
Perpendicular $H_{c\perp}$ (S) (Oe)	700	2700	3100

でき、記録密度が極限まで高められる。

hcp の Co-Cr-Ta 合金結晶子において Ta を中心原子として最近原子 12 個のすべてが Co と Cr であるとする。すなわち完全一様な Ta 分布状態で Ta-Ta の直結が起こらないようにできる Ta 含有量 C_{Ta} は $1/(1+12) \times 100 = 7.7$ at% と見積もられる。この値は nm 結晶子とアモルファス・マトリックスの混合状態の Co-Ta 合金薄膜がスパッタ堆積される C_{Ta} に相当する。この値を最大値として最近接配位子クラスター (13 原子) の 1/2, 1/3, 1/4 が中心原子が Ta である場合の C_{Ta} を Table 7 に掲げて、試料薄膜の C_{Ta} がどの程度中心原子 Ta になったものに対応するかおよその目安とする。Table 8 にプラズマ・フリー、低

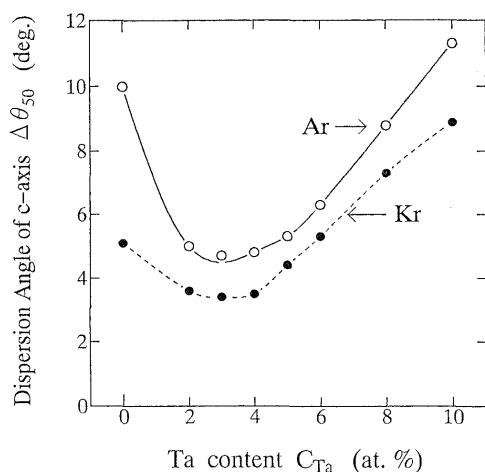


Fig. 6 Dependence of dispersion angle of c -axis $\Delta\theta_{50}$ on Ta content C_{Ta} .

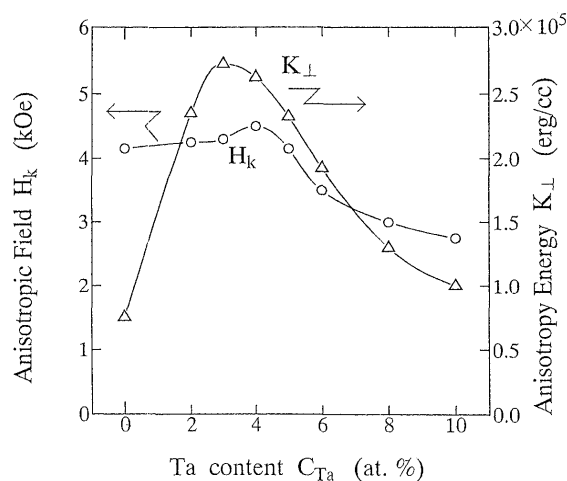


Fig. 9 Dependence of anisotropy field and energy H_k and $K_{\perp}$ on Ta content C_{Ta} .

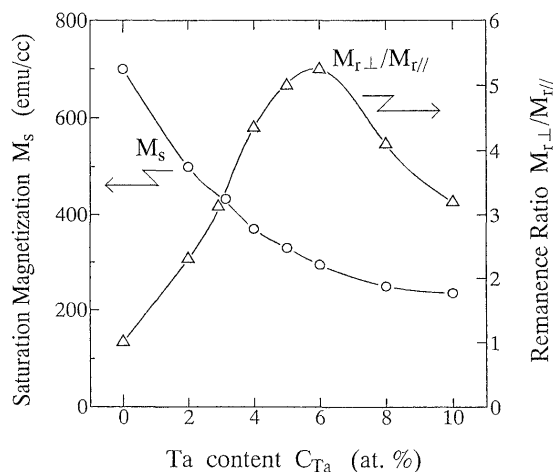


Fig. 7 Dependence of saturation magnetization M_s and remanence ratio $M_{r\perp}/M_{r\parallel}$ on Ta content C_{Ta} .

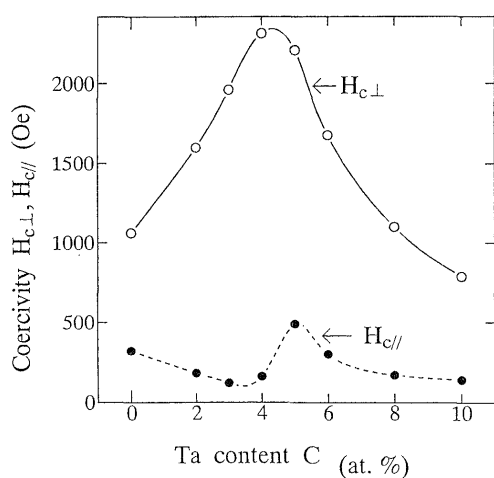


Fig. 8 Dependence of perpendicular and in-plane coercivities $H_{c\perp}$ and $H_{c\parallel}$ on Ta content C_{Ta} .

Table 9 Structural and magnetic characteristics for $(Co_{83}Cr_{17})_{100-x}Ta_x$ alloy thin films deposited on PEN and polyimide substrates by using FTS apparatus

Ta Content	C_{Ta}	(at. %)	0	2~4	10
Grain Size	[D]	(Å)	1080	510~700	350
Crystallite Size	(D)	(Å)	150	240~255	50
Peak Intensity	$I_{(002)}$	(kcps)	1.9	4.9~5.8	0.8
Interplanar Distance	$d_{(002)}$	(Å)	2.026	2.039~2.051	2.069
Dispersion Angle of c -axis	$\Delta\theta_{50}$	(deg.)	10.0	4.8~5.0	11.4
Saturation Magnetization	M_s	(emu/cc)	700	370~500	220
Remanence Ratio	$M_{r\perp}/M_{r\parallel}$		1.0	3.3~4.4	3.2
Coercivity	$H_{c\perp}$	(Oe)	1050	1600~2300	800
	$H_{c\parallel}$	(Oe)	300	150~200	130
Anisotropic Field	H_k	(kOe)	4.2	4.2~4.5	2.8
Anisotropy Energy	$K_{\perp}$	($\times 10^5$ erg/cc)	0.75	2.4~2.7	1.0

P_{Ar} , 低 T_s でスパッタ堆積した $Co_{76}Cr_{22}Ta_2$ 薄膜の保磁力 H_c と c 軸分散 $\Delta\theta_{50}$ を掲げた。ここでの $C_{Ta}=2$ at% は4つの最近接配位子クラスターの4つの中心原子のうちひとつがTaとなっているモデルに相当する。

Fig. 6, 7, 8, および 9 にそれぞれ $\Delta\theta_{50}$, M_s と $M_{r\perp}/M_{r\parallel}$, $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$, および H_k と $K_{\perp}$ のTa含有量 C_{Ta} 依存性を示し, Table 9 にこれらをまとめて掲げた。 $(Co_{83}Cr_{17})_{100-x}Ta_x$ 系において, C_{Ta} すなわち x が 4 at% すなわち 0.04 が最適値に近いことがわかった。これは二つの最近接クラスターの二つの中心原子のひとつがTaとなっている ($C_{Ta}=3.87$ at%) と見なせばよい。Table 10 に最近報告された Co-Cr-X (X: Ta, Pt, Ta-Pt) 合金薄膜の組成をまとめて掲げた。報告された構造・特性を総合して概観すると, 上述のスパッタ堆積条件を満たせば, $Co_{77}Cr_{19}Ta_4$,

Table 10 Composition of Co-Cr-X (X: Ta, Pt, Ta-Pt) alloy thin films

Co	Cr	Pt	Ta
82	17		1
86~84	12~14		2
80~78	17~19		3
86~77	10~19		4
82~78	13~17		5
84~77	10~17		6
71~70	19~20	10	
75~69	15~19	12	
56	22	22	
69	19	10	2
75~73	16~18	6	3
70	18	9	3
76	15	5	4
87	13	4	6

Co₇₅Cr₁₅Pt₁₀, および Co₇₃Cr₁₇Pt₇Ta₃ が適当な組成と判定される. その他 Co_{80~74}Cr_{16~22}Nb₄ も良好な組成であるとの報告もある. Table 6 に掲げたように, Nb は Ta, Pt と比べて半分の原子量なのでスパッタ法において C_{Nb} や分布を制御しやすいのでもっと検討を進めたい第三元素である.

5.4 Co 系フェライト磁気記録層

フェライトは 10 nm 程度の厚さに薄膜化しても, 同程度の寸法に微粒子化しても化学的に安定で, 硬度も十分あり, 耐磨耗性に優れている. このことは γ -Fe₂O₃ (マグヘマイト: スピネル型第二酸化鉄) 磁性粉塗布型・連続薄膜型⁷⁾ ディスクの実用化と高性能・長寿命で実証されている. さらに高密度の要求に応えるべく, 保磁力 H_c を高める目的で Al, Si, Y⁸⁾, Sm, Os⁹⁾, Pt などの微量添加が試みられ, それぞれ固有の成果があったことが報告されてきた. しかしながら何と云っても Co 添加が H_c を高めるために最も有効であり, 結晶磁気異方性定数 K の温度変化を減少させることも知られている. それゆえ, γ -Fe₂O₃:Co (Co 含有量 C_{Co}=3~5 at%) の薄膜を磁気記録層とすれば高 H_c の高密度ディスクとなり, Co-Cr: Ta, Pt 系合金薄膜に必要な保護層を形成することなく, しかもヘッド-媒体の接触面をほとんど磨耗しないで, 低浮上量ないしはコンタクト・モードで記録・再生が可能となる.

山本節夫らのグループ (山口大学および戸田工業(株)) は, 現行の長手磁気記録と次世代の垂直磁気記録の両記録方式に適応できる特性をもち, しかも大量生産に向けた方法で製造できるフェライト薄膜ディスク (γ -Fe₂O₃:Co/NiO ディスク) を提案し, 目下, 実用化に向けて研究を進めている^{10), 11)}. このディスクはガラスなどの基板上に結晶子配向を制御し H_c を高めるための反強磁性 NiO 下地層を反応スパッタ・堆積し, その上に少量の Co イオンを含有するマグヘマイト (γ -Fe₂O₃:Co) を反応スパッタ・堆積とポスト酸化によって形成させた二層膜の構成になっている. Co 含有量が 0.08 < C_{Co} < 0.24 の範囲で垂直磁気異方性が

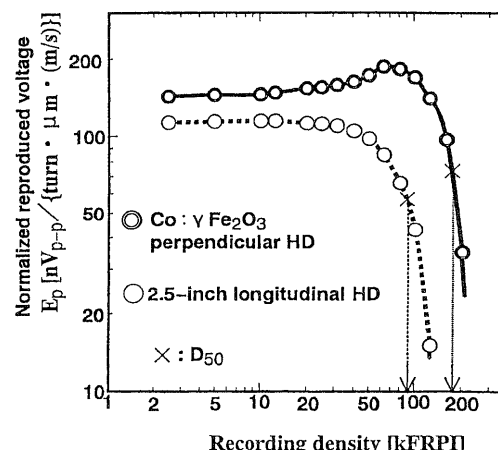


Fig. 10 Roll-off curves for γ -Fe₂O₃:Co/NiO perpendicular recordings disk and Co-Cr longitudinal one.

発現し, C_{Co} を増すほど垂直保磁力 $H_{c\perp}$ が 700 Oe から 8,000 Oe にもなり, このような広い範囲にわたって所望の値に制御される. また長手記録層では 0.04 < C_{Co} < 0.08 の範囲で, 層厚の調整によって面内保磁力 $H_{c\parallel}$ が 2,600~7,000 Oe の間の所望の値に制御できる.

Fig. 10 に垂直記録仕様の γ -Fe₂O₃:Co/NiO 薄膜ディスクの記録密度特性の一例を実線を示す. 使用した磁気ヘッドはギャップ長が 0.2 μ m の MIG 型であり, スライディング・コンタクト方式によって記録再生を行ったものである. 図中の破線は同じヘッドを用いて同様にスライディング・コンタクト方式で測定した長手記録型 Co-Cr 系合金薄膜ディスクの記録密度特性で, 比較として示した. 垂直記録型 γ -Fe₂O₃:Co/NiO 二層膜ディスクでは 180 kFRPI という高い D_{50} が達成され, これは長手記録ディスクの約 2 倍に相当する高い値であった.

筆者らの研究室でも 0.17 < C_{Co} < 0.33 と高い C_{Co} の Co 系フェライト薄膜を磁気記録層に適用する研究を行っている. まず単純 Co フェライト (CoFe₂O₄) に近い組成をもつ薄膜を対向ターゲット式スパッタ装置中で SiO₂/Si 基板上に堆積した¹²⁾. Co フェライトは比較的大きな飽和磁化 M_s や顕著な結晶磁気異方性に基づく高い保磁力 H_c を示し, 高密度磁気記録層として期待できる. しかしながら, Co フェライト単層膜で飽和磁化 $4\pi M_s$ を 3.0 kG 以上, H_c を 2.0 kOe 程度にするには, 基板温度 T_s を 500°C 以上とかなり高くする必要があり, 記録層としての製造プロセスを考えると好ましくない. これは通常受け入れうる T_s (<350°C) では結晶粒の成長が十分でないことによるものであった.

それゆえ, c 面が酸素イオンの細密 packing 面である ZnO 薄膜を下地層として結晶性の向上と結晶子配向の促進を図った¹³⁾. CoFe₂O₄/ZnO 二層膜では Co フェライト単層膜に比べて ZnO 下地層のエピタキシャル効果により

低い T_s での結晶性は向上したものの、現行の記録層に必要な $4\pi M_s$ (>3.0 kG) や適当な H_c (≈ 2.0 kOe) が得られるのは $490\sim 500^\circ\text{C}$ と比較的高い T_s であった。SEM 像から表面平坦性に問題があることがわかったので、このままでは記録層として使用しないこととし、目下、ZnO 下地層への Ti, Ta 添加や Kr と O_2 の混合ガスによるスパッタ堆積など T_s 低下の工夫を行っている。他方、最近は高密度 MR ヘッドの登場により、 $T_s=300^\circ\text{C}$ での $4\pi M_s=2.7$ kG でも十分であると考えられるようになった上に、 H_{cl} と $H_{c\perp}$ が 3.4 kOe と高いことから、平坦性が少し改善されれば、コンタクト型等方記録層としての応用が期待できる。

Co フェライト単層膜は明瞭な結晶子配向を示さず、 50 nm 以下の範囲で厚さを減少すると、 $4\pi M_s$ が減少し、 H_c も低下していく。また ZnO 下地層を使用すると結晶性の向上と結晶子配向の促進が見られるが、 T_s が高い場合、ZnO 層から CoFe_2O_4 層への Zn イオンの拡散によりフェリ磁性層が薄くなったり、 H_c が著しく低下する。そこで T_s がかなり高くても層間拡散が起らず、化学的な効果も期待できる Pt(111) 下地層を使用し、 $4\pi M_s$ がやや大きい Co-Fe フェライト (組成: $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) 層を堆積したところ、堆積初期段階から結晶性に優れた薄膜を作製することに成功し、超薄膜でも良好な磁気特性を示した。 $T_s=200\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲でも飽和磁化 $4\pi M_s$ が Co フェライト単結晶の $4\pi M_s=5.0$ kG とほぼ同じ値となり、保磁力 H_c も 2.3 kOe と高い値となった。これらの結果と $\Delta\theta_{50}=4.1^\circ$ の良好な結晶子配向から Pt(111) 下地層は Co フェライト薄膜の結晶性の向上や結晶子配向の促進に与える効果が大きいのみならず、十分な結晶磁気異方性を発現させることが確認された。Fig. 11 にガラスセラミックス基板上に保護層なしで $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4(40\text{ nm})/\text{Pt}(8\text{ nm})$ 二層膜のみをスパッタ・堆積した磁気ディスクの Roll-off 曲線を示す。ここで D_{50} は 159 kFRPI で、ノイズレベルは記録密度によらず、ほぼ $0.025\text{ mV}_{\text{rms}}$ であった。

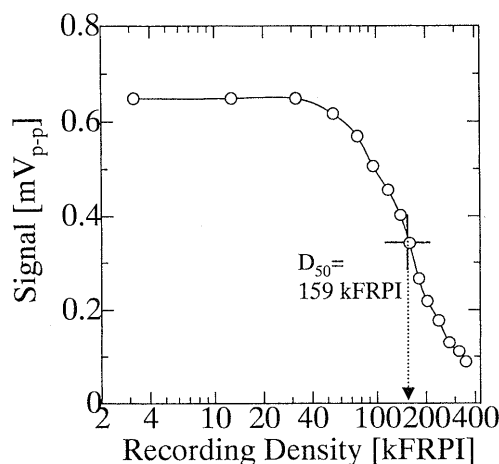


Fig. 11 Roll-off curve of Co-Fe ferrite/Pt(111) recording disk.

Co フェライト薄膜中の Co イオンの一部を Zn イオンで置換することにより、 $4\pi M_s$ が増大し、 H_c が低下するとともに、Zn イオンを含むフェライト・バルクの焼結温度が比較的低いことから薄膜の T_s の低下も期待できる。 250°C 以下の比較的低い T_s において良好な結晶性、磁気特性を有すること、 T_s の上昇により結晶子配向のみならず磁気異方性が等方的から面内に近い方向に変更することを確認している。記録層として要求される $4\pi M_s > 3.0$ kG, H_{cl} , $H_{c\perp} \approx 2.0$ kOe が、 $T_s < 300^\circ\text{C}$ で達成されたのは組成 $\text{Co}_{0.51}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_{2.04}$ のターゲットをスパッタして堆積された薄膜であった¹⁴⁾。

SiO_2/Si やガラスセラミックスのディスク基板上に、前述の Co-Zn フェライト薄膜を堆積した磁気ディスクを記録特性評価用サンプルとした。 $T_s=200^\circ\text{C}$ では (111) 優先配向で磁氣的に等方であり、ここでは (111) ディスクと記す。また $T_s=400^\circ\text{C}$ では (311) ディスクと記す。どちらのディスクも中心線平均粗さ $R_a=1.2, 4.0$ nm と平坦な表面を呈している上に、硬度も十分あり、基板との密着性も非常に強固であったので、i-C などの保護層を堆積せず、フォンブリン系の潤滑層のみをスピンコートした状態で、a-Co-Zr-Nb 薄膜の MIG ヘッドによる線記録密度特性とノイズスペクトラムを測定し、記録再生特性を評価した。Fig. 12 に両タイプの、(111) ディスクおよび (311) ディスクの Roll-off 曲線を示す。ここで (111) ディスクの方が高い D_{50} を達成したのは、 $4\pi M_s \cdot \delta$ が小さいことと $H_{cl} \cdot H_{c\perp}$ が高いことが主な原因であろうと考えられた。それぞれのディスクについてノイズスペクトルを観測したところ、面内異方性を有する (311) 面配向ディスクでは高密度になるに従って遷移領域ノイズが増加するが、垂直成分をより多く含む (111) 面配向ディスクでは比較的高い記録密度の 104 kFRPI においてもほとんど増加していないことが確

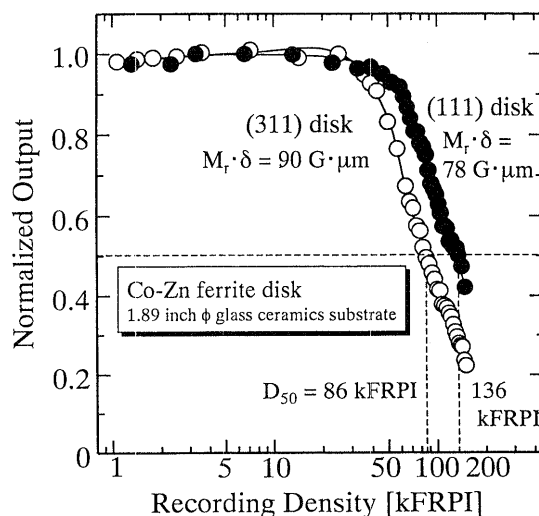


Fig. 12 Roll-off curves for (111) disk and (311) one.

認された。

ほかに、阿部正紀らの研究グループ（東京工業大学）は Co フェライト薄膜中の Co イオンの一部を Ni イオンで置換することにより垂直保磁力 $H_{c\perp}$ と角形比 $(M_r/M_s)_\perp$ の値を加減して S/N 比の値の増大を目指している。 $T_s=90^\circ\text{C}$ のガラス基板上に厚さ 80 nm の Co-Ni フェライト薄膜をスプレー・フェライトめっき法で堆積して磁気ディスクを作製している。めっき液の組成を変えて作製した $H_{c\perp}=1.6, 2.4, 3.0$ の 3 種のディスク・サンプルは 130 kFRPI で 17.6, 19.4, 20.5dB の S/N 比を示しており、さらに $4\pi M_s$ や膜厚を減らすことによりノイズレベルの低減を試みている¹⁵⁾。

5.5 BaM フェライト磁気記録層

マグネットプラムバイト (magnetoplumbite) 型 Ba フェライト (BaM フェライト組成 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 薄膜は比較的大きな飽和磁化 $4\pi M_s$ (4.8 kG) や高い垂直磁気異方性磁界 $H_{k\perp}$ (>15 kOe) を示すとともに、優れた化学的安定性、機械的硬さ、耐磨耗性を有していることから、コンタクトタイプの保護層なしの超高密度垂直磁気記録層としての応用が期待できる¹⁶⁾。筆者らの研究グループは結晶性がよく、垂直結晶磁気異方性に優れた Ba フェライト薄膜のより低い基板温度 T_s での形成を目指し、対向ターゲット式スパッタ法により ZnO 下地層上に ($\text{Xe}+\text{Ar}+\text{O}_2$) 混合ガスを用いながら、Ba フェライト薄膜の堆積を行った¹⁷⁾。ZnO 層は結晶子寸法が 20~30 nm、 c 軸分散角 $\Delta\theta_{50}$ が約 3.5° と良好な結晶性を示していた。Ba フェライト層の堆積には BaM フェライトの化学量論組成よりも Ba 含有量 C_{Ba} が大きい $\text{BaO}\cdot 5.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットと Fe 含有量 C_{Fe} が大きい $\text{BaO}\cdot 6.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いた¹⁸⁾。

$\text{BaO}\cdot 5.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットの場合、 $4\pi M_s$ が 4.9 kG と大きく、垂直保磁力 $H_{c\perp}=2.0\sim 2.4$ kOe、面内保磁力 $H_{c\parallel}=0.07\sim 0.19$ kOe と非常に優れた垂直磁気異方性を示すフェライト層が堆積された。しかし c 軸配向する臨界の基板温度 T_s は 550°C と高く、Zn イオンの BaM フェライト層への拡散が危惧された。他方、 $\text{BaO}\cdot 6.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットの場合、 $4\pi M_s$ が 4.7 kG となりバルク値程度である上に、 $H_{c\perp}=2.4$ kOe、 $H_{c\parallel}=0.20$ kOe であり、垂直磁気異方性定数 $K_\perp$ が 2.1×10^6 erg/cc と非常に優れた垂直磁気異方性を示すフェライト層が堆積された。しかもこのときの T_s は 475°C で、BaM 結晶子寸法の過度の増大を防止できる低臨界の $T_s=500^\circ\text{C}$ より低いので、表面は極めて平坦でコンタクト方式の記録・再生も可能な程度であった。

$T_s=475^\circ\text{C}$ でも下地層から Zn イオンが BaM フェライト層への拡散が起こりうるので、ここでも Co 系フェライト層に対して有効であった Pt(111) 下地層を用いた¹⁹⁾。Pt(111) 層上で T_s が 500°C と比較的低くても c 軸分散角 $\Delta\theta_{50}$ が 2.4° と結晶子配向性に優れた Ba フェライト層が

堆積された。また中心線平均粗さ $R_a=1.7$ nm で極めて表面平坦性に優れている上に、 $4\pi M_s$ も 4.2 kG と大きく、 $H_{c\perp}=2.2$ kOe、 $H_{c\parallel}=0.2$ kOe と優れた垂直磁化膜となっていた。これまでの研究で Pt 層表面には酸素分子を解離し、原子を吸着する効果があることがわかっており、これによりさらに酸素の最密面の構成が促進された可能性もある。(エピタキシャルという物理的な効果および酸素の解離吸着という化学的效果があるので、この上に堆積した Ba フェライト層が表面平坦性、垂直磁化配向が優れていることが明らかになった。) いずれにしても Pt(111) 下地層に堆積した Ba フェライト層は優れた平滑性と垂直磁化配向をしていたので、これら Ba フェライト/Pt 二層膜をディスク基板上に作製し、MR ヘッドにより記録再生特性を評価することとした。

一般にリングヘッドで単層垂直媒体に記録したとき、垂直記録されていれば、その孤立再生波形は垂直記録独特のダイパルス状になるが、ここでも明確なダイパルス波形が得られており、ダイパルス比も 0.76 とかなり大きな値で、良好な垂直記録がなされていることがわかった。Fig. 13 に Ba フェライトディスクと Co-Cr 長手ディスクの再生出力電圧の記録密度依存性を示す。Ba フェライト・ディスクでは高密度側においてわずかながら再生出力の増加が見られる。また D_{50} も 130 kFRPI と非常に高い値が得られた。しかしながら、高密度になってもノイズパワーの増加がほとんどないものの、dc イレースノイズが非常に大きかった。この理由として、まずヘッドにより飽和記録ができていないため、記録磁化のばらつきが存在すること、また、媒体中の Ba フェライト粒子が大きいことや粒子間の磁気的相互作用が大きいことなどが挙げられる。しかしスピネル型 Co 系フェライト・ディスクに比べ、膜厚が 150 nm と比較的厚い膜でもこのような高密度記録ができることから、この Pt(111) 下地層を用いて、Ba フェライト

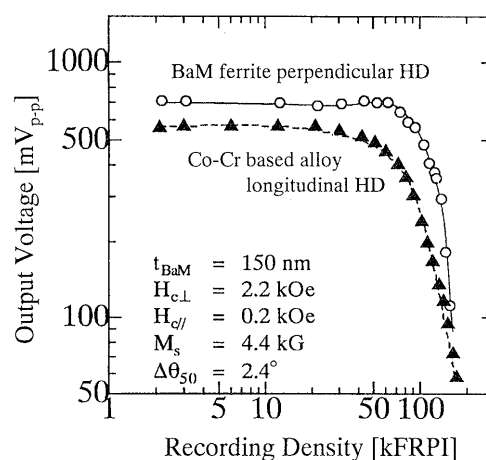


Fig. 13 Dependence of reproduced output voltage for BaM ferrite/Pt(111) disk and Co-Cr based alloy one on recording density.

層厚を 20 nm と超薄膜化することにより膜を構成すると、結晶子およびドメインが小さくなる²⁰⁾ 傾向があることがわかった。今後、Ba フェライト層厚の減少などにより微粒子化、孤立化を促進してノイズ・レベルが低減できれば、Ba フェライト垂直磁化膜がコンタクト型垂直記録層として適用される可能性が広がると思われる。

最近、筆者の研究室では Pt 下地層中へ微量の Ta を添加することによって BaM フェライトディスクの R/W 特性の改善を試み、良好な結果を得ている。Ba フェライト層中の粒子を微細化する前にまず下地層の微粒子化の目的で Pt 層中へ少量の Ta を添加したところ Pt 粒子の微細化が確認された。これには Pt シートとその上に置いた Ta チップからなる複合タイプのターゲットをスパッタする方法がとられ、Ta 含有量 C_{Ta} は約 0.5 at% とした。次に、厚さ 100 nm の Ba フェライト層がその結晶子の c 軸配向を促進するための厚さ 15 nm の Pt と Pt-Ta のシード・下地層上にスパッタ堆積された。なお Pt と Pt-Ta の下地層の基板温度 T_s は 300°C、Ba フェライト層の T_s は 500°C とした。Pt と Pt-Ta の下地層上の Ba フェライト層は両方とも明瞭な c 軸配向を呈した。Pt-Ta 下地層上の Ba フェライト層中の粒子は Pt 下地層上のものと比べてかなり微細となっていた。Table 11 に BaM/Pt と BaM/Pt-

Ta の二層膜ディスクの磁気特性をまとめた。Pt 下地層中へ 0.5 at% の Ta を添加したことによって BaM フェライト層の飽和磁化 M_s と角形比 S が増大したことは明らかである。BaM/Pt-Ta 二層膜の方が BaM/Pt 二層膜より大きな垂直磁気異方定数 $K_{\perp}$ と高い保磁力 $H_{c\perp}$ を示した。Table 12 に BaM/Pt と BaM/Pt-Ta のディスクの R/W 特性を掲げた。BaM/Pt-Ta ディスクは 22.1dB の S/N 比を示したが、この値は BaM/Pt ディスクの S/N 比より大きい。Fig. 14 は信号出力・ノイズパワーの線記録密度依存性を示している。BaM/Pt-Ta ディスクはその BaM フェライト層の M_s と S がより大きいので、BaM/Pt ディスクより大きな信号出力を示した。他方、BaM/Pt-Ta ディスクはその BaM フェライト粒子がより小さなおかげで、BaM/Pt ディスクより小さなノイズパワーを示した。その結果、BaM/Pt-Ta ディスクの方がかなり大きな S/N 比を示すこととなった。さらに BaM/Pt-Ta ディスクは D_{50} が 171 kFRPI と十分高く、Table 12 に掲げたような良好なオーバーライト特性を示した。

5.6 あとがき

以上でまず、現在、磁気ディスク中の記録層として最も多く用いられている Co-Cr 基合金薄膜について組成・構造・特性について詳しく述べた。さらに近い将来、超高密度記録において実施が望まれるコンタクト方式に適用できる保護層不要のフェライト薄膜について現在までに達成されている磁気記録特性を示し、今後の課題についても少し触れた。しかし磁気ディスクの研究・開発は広く行われており、従事する研究者・技術者の数も多く、多種多様の磁気記録層が提案・実用化されている。上で述べたもののほかにも優れた特性をもつ薄膜の組成が数多く報告されているので、最後にそれらのうち合金組成を大まかに分類・整理して Table 13 に掲げた。ここで薄膜堆積技術の立場から、主成分、副成分、それに微量の第三成分まで三元素系までに成分数を抑えたい。というのは第四・五元素系は実際のターゲット製作とディスク製造には不向きであるから

Table 11 Magnetic characteristics of BaM ferrite/Pt, Pt-Ta bilayers

	BaM/Pt	BaM/Pt-Ta
M_s (kG)	3.28	4.17
$H_{c\perp}$ (kOe)	2.29	3.41
H_{ci} (kOe)	0.29	1.10
$S_{\perp}$	0.57	0.65
$K_{\perp}$ ($\times 10^6$ erg/cc)	1.59	1.63
H_k (kOe)	11.86	12.09

Table 12 Read/Write characteristics for BaM ferrite/Pt, Pt-Ta disks

	S/N(D_{50}) (dB)	D_{50} (kFRPI)	Overwrite (dB)
BaM/Pt	16.4	140	31.2
BaM/Pt-Ta	22.1	171	37.6

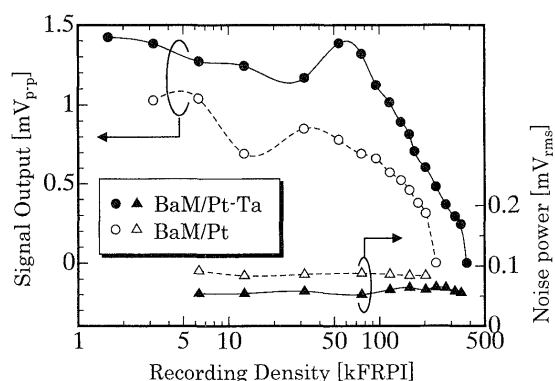


Fig. 14 Dependence of signal output and noise powers for BaM/Pt and BaM/Pt-Ta disks on recording density.

Table 13 Composition of other magnetic thin films for recording layers

Base system	Alloy composition
Co-Cr	Co ₇₄ Cr ₁₇ Ta ₄ Mo ₅ , Co ₈₁ Cr ₁₂ Pt ₅ Ta ₁ Nb ₁ (Co ₈₁ Cr ₁₉) _{97.7} Y _{2.3} , Co ₇₄ Cr ₁₉ Pt ₅ Ta ₁ Nb ₁
Co-Ni	Co ₈₀ Ni ₂₀ , Co ₅₀ Ni ₅₀ , Co ₇₀ Ni ₂₅ Al ₅ , Co _{62.5} Ni ₃₀ Cr _{7.5} , Co ₇₀ Ni ₂₀ Cr ₁₀ , Co ₇₀ Ni ₂₁ Ta ₄ Pt ₅ , Co ₆₈₋₆₀ Ni ₁₃₋₂₀ Cr ₁₆ Ta ₄ , Co ₆₅₋₆₀ Ni ₁₁₋₁₆ Cr ₁₅ Ta ₄ Pt ₅
Co-Pt	Co ₇₅ Pt ₂₅ (Co ₃ Pt), Co _{87.5} Cr _{12.5} (Co ₇ Pt) Co _{1-x} Pt _x (x=0.20~0.75)
Fe-Pt	Fe ₅₀ Pt ₅₀ , Fe ₆₀₋₄₀ Pt ₄₀₋₆₀ , Fe ₇₅ Pt ₂₅ (Fe ₃ Pt), (Fe ₅₀ Pt ₅₀) ₈₀ Ta ₂₀ N, (Fe ₆₅₋₅₅ Co ₃₅₋₄₅) ₅₀ Pt ₅₀
Construction	Combination
granular	Co-CoO, Co-CoN, CoPt-Al ₂ O ₃ , CoPt-SiO ₂ Co-C, Co-B, Co-Si, Co-Cu, Co-Ag, Fe-Zr [Co(0.22nm)/Pd(0.94nm)] ₂₀ , [Co(0.3nm)/Pt(1.0nm)] ₃₀
multilayer	[Co-B(0.5nm)/Pt(0.5nm)] ₃₀ , [CoPt(0.5nm)/a-Si(0.3nm)] ₃₀ [Co-Cr(10.0nm)/Al(1.0nm)] ₁₀ , [Co-Cr(7.5nm)/a-C(0.5nm)] ₁₅

である。また今後大量生産化がますます進む媒体は膨大な材料を消費することになるのでコスト抑制のみならず原料確保のためにも希少金属や貴金属はごく微量しか使えない。特に Co, Cr, Ta と Pt は高価であり、磁気記録層材料としてよりも他の磁性材料、電気・電子材料、耐熱・耐防触材・強化構造材として多量に使われておりこれから安価での入手がますますむずかしくなっていくであろう。それゆえ、現在は記録密度の目標を達成することのみに目が向いており、研究・開発のレベルでこれら金属の使用を黙認しているが、そのうちに限りなく上昇する情報ストレージ量に対応できなくなるかもしれない。ベルトライド型酸化鉄（不定比の γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄）微粒子が 4,000~5,000 Oe の H_c を示したとの報告があることから、筆者としては石英や SiO₂/Si の基板上にこのように H_c が高いベルトライド型酸化鉄薄膜を堆積する技術を確立したいものと目下新しい画期的な手法を模索している。

参考文献

- 1) 大内一弘：「垂直磁気記録媒体に関する研究」，東北大学博士論文 (1984)。
- 2) M. Naoe *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1519 (1983)。
- 3) S. Nakagawa *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 106 (1990)。
- 4) 砂井正之：「Co-Cr 垂直磁化膜の微細構造と磁気特性に関する研究」，東京工業大学博士論文 (1990)。

- 5) M. Naoe *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4019 (1985)。
- 6) Y. Niimura *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 1164 (1986)。
- 7) S. Hattori *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **15**, 1549 (1979)。
- 8) M. Naoe and S. Yamanaka: *IEEE Trans. Magn.*, **16**, 1117 (1980)。
- 9) S. Ohta and A. Terada: *Thin Solid Films*, **143**, 73 (1986)。
- 10) 山本節夫ほか：日本応用磁気学会誌，**23**, 1739 (1999)。
- 11) S. Yamamoto *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **79**, 4884 (1996)。
- 12) N. Matsushita *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 3108 (1992)。
- 13) N. Matsushita *et al.*: Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites (ICF 6), 425 (1992)。
- 14) N. Matsushita *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **75**, 5975 (1994)。
- 15) 北本仁孝ほか：第 23 回日本応用磁気学会学術講演概要集，5p B-3 (1999)。
- 16) A. Morisako *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 1146 (1986)。
- 17) K. Noma *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **81**, 4377 (1997)。
- 18) N. Matsushita *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 4053 (1994)。
- 19) K. Noma *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 120 (1998)。
- 20) K. Matsumoto *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **13**, 855 (1989)。

(1999 年 10 月 19 日受理)

直江正彦 なおえ まさひこ

昭 37 金沢大学工学部電気工学科卒，昭 39 東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了，同年 同大学工学部助手，昭 50 同助教授，昭 61 同教授，現在に至る。

専門 磁性薄膜デバイス

(工博)