

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	垂直磁気記録用薄膜媒体の磁気異方性制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	中川茂樹
Author(English)	SHIGEKI NAKAGAWA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2492号, 授与年月日:1993年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2492号, Conferred date:1993/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学 位 論 文

垂直磁気記録用薄膜媒体の  
磁気異方性制御に関する研究

1993年2月

中 川 茂 樹

# 目次

1 緒論	1
2 垂直磁気記録技術とスパッタ薄膜媒体形成法	3
2-1 はじめに	3
2-2 磁気記録技術と薄膜形成技術	4
2-3 垂直磁気記録技術とスパッタ薄膜媒体	6
2-3-1 磁気記録技術	6
2-3-2 ディスク記録方式とテープ記録方式	8
2-3-3 長手磁気記録方式とその限界	14
2-3-4 垂直磁気記録方式の原理	16
2-3-5 垂直磁気記録媒体と Co-Cr 薄膜	21
2-4 スパッタリングによる薄膜形成技術	31
2-4-1 薄膜堆積法とスパッタ法	31
2-4-2 スパッタ現象と特徴	34
2-5 各種スパッタ方式と対向ターゲット式スパッタ法	44
2-5-1 各種スパッタ方式	44
2-5-2 対向ターゲット式スパッタ法	49
2-5-3 高真空度領域動作型スパッタ法	53
2-6 まとめ	58
3 Co-Cr および Fe-Zr 垂直磁気異方性薄膜	62
3-1 はじめに	62
3-2 Co-Cr スパッタ膜の作製とプロセス依存性	63

3-2-1	Co-Cr 膜の c 軸配向度制御因子 . . . . .	63
3-2-2	マグネトロンスパッタ法の改良と RF プロセスの効果 . . . . .	73
3-2-3	低ガス圧領域における膜作製 . . . . .	81
3-3	Fe-Zr 薄膜の垂直磁気異方性 . . . . .	88
3-3-1	Fe 基合金による垂直磁気記録媒体薄膜 . . . . .	88
3-3-2	Fe-Ti スパッタ膜の垂直磁気異方性 . . . . .	90
3-3-3	Fe-Zr スパッタ膜の垂直磁気異方性 . . . . .	96
3-3-4	Fe-Ti および Fe-Zr 薄膜に関してのまとめ . . . . .	112
3-4	まとめ . . . . .	113
4	極薄膜領域における垂直磁気異方性 . . . . .	115
4-1	はじめに . . . . .	115
4-2	極薄膜領域の Co-Cr 膜の磁化挙動 . . . . .	116
4-2-1	通常のスパッタ膜の構造 . . . . .	116
4-2-2	垂直磁気異方性の起源 . . . . .	116
4-2-3	Co-Cr 薄膜の磁化機構の解釈 . . . . .	122
4-2-4	極薄膜領域での結晶配向と磁氣的挙動 . . . . .	122
4-3	多層膜構造による磁気異方性の検証 . . . . .	133
4-3-1	静磁氣的結合による垂直磁気異方性の顕在化 . . . . .	133
4-3-2	静磁氣的結合の理論的な考察 . . . . .	138
4-4	高次異方性の効果 . . . . .	143
4-5	まとめ . . . . .	150
5	積層化構造膜による結晶粒および磁性の制御 . . . . .	154
5-1	はじめに . . . . .	154
5-2	積層化構造膜の膜構造および磁性 . . . . .	155
5-2-1	Co-Cr/C 多層膜の構造と磁性 . . . . .	155
5-2-2	積層構造による保磁力の制御 . . . . .	164
5-3	まとめ . . . . .	174
6	垂直磁気記録テープ媒体の作製 . . . . .	176



6-1	はじめに	176
6-2	テープ媒体作製における問題点	177
6-2-1	高分子基板自体の性質に起因する問題	177
6-2-2	移動基板上に成膜することに起因する問題点	183
6-3	内部応力制御法	184
6-3-1	薄膜内部応力の成因とこれに起因する問題点	184
6-3-2	内部応力のガス圧依存性	186
6-3-3	スパッタガス種と反跳高エネルギー粒子	190
6-3-4	Kr スパッタによる内部応力制御	196
6-3-5	内部応力制御法に関するまとめ	202
6-4	二段階スパッタ法	202
6-4-1	斜め入射に関する問題	202
6-4-2	2 段階スパッタ法による膜形成	204
6-4-3	大飽和磁化膜の作製のための 2 段階スパッタ法	213
6-4-4	2 段階スパッタ法に関するまとめ	215
6-5	軟磁性 Ni-Fe 裏打ち層の配向度制御	217
6-5-1	Ni-Fe 裏打ち層の配向度制御の必要性	217
6-5-2	軟磁性 Ni-Fe(パーマロイ) 単層膜	222
6-5-3	段階スパッタ法によるパーマロイ膜の結晶性改善	234
6-6	3 段階スパッタ法による Co-Cr/Ni-Fe 積層膜媒体の作製	244
6-6-1	3 段階スパッタ法	244
6-6-2	配向度制御層を有する $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 積層膜	248
6-7	まとめ	257
7	垂直磁気記録の将来展望	264
8	結論	269
	謝 辞	272
	本研究に関する発表論文	274

# 第1章

## 緒 論

今日の高度に発達し続ける情報化社会の中にあっては、その飛躍的に増大する情報を、いかに高速にそして正確に「加工(Process)」、「伝達(Communication)」し、さらに大容量で信頼性の高い「記憶(Storage)」を行うかがエレクトロニクス技術の基本的な命題であるといえよう。この中で情報を蓄積するための記憶・記録デバイスは、否応無く、より大容量化、高密度化、高速化、高信頼性を要求され、さまざまな記憶・記録素子が研究・開発されて実用化されてきた。この中でも磁気記録技術は、その原理的な発見がかなり早かったことにも関わらず、その不揮発性、大容量性、高密度性、経済性、高信頼性等の長所により現在でも大容量ストレージ記憶素子の代表である。これらの磁気記録の中でも、テープ媒体を用いた記録システムは単位体積当りの記録情報量を高くする事ができるため、とりわけ情報量の大きい映像情報のアナログ記録、デジタル記録に適している。本研究はこのデジタル磁気記録テープシステム用の超高密度記録の達成と高速データ転送速度を確保できる垂直磁気記録テープシステム用のスパッタ薄膜媒体作製技術を中心として検討した結果、得られた知見について述べていくものである。次世代の超高密度垂直磁気記録媒体としてのCo-Cr薄膜を中心として、その極薄膜領域における膜の構造や磁性についての考察をもとに、その積層構造化による微細構造・磁性・磁気異方性・各種物性の制御法について提案し、その設計指針について論じるものである。

本章に続く第2章では、現在の磁気記録技術について概観し、より理想的な高密度磁気記録技術としての垂直磁気記録技術について述べ、これらの磁気記

録技術においては金属磁性薄膜の物性制御が必要である事を述べる。そして、磁性薄膜作製法としてのスパッタ技術に着目し、スパッタ現象について金属磁性薄膜作製の観点からやや詳しく議論する。また、これらの磁性薄膜の作製に関して理想的と考えられる対向ターゲット式スパッタ法に関して議論する。

第3章においては、垂直磁気記録用薄膜媒体の代表であり、最も有望視されている Co-Cr 薄膜において、それをスパッタ法で作製する場合の要点を考察した結果について述べ、対向ターゲット式スパッタ法の持つ低ガス圧領域での膜作製がもたらす魅力ある物性について議論する。また、新しい垂直磁気記録媒体として、本研究で新たに見いだされたアモルファス Fe-Zr 垂直磁気異方性薄膜についても、その垂直磁気異方性の起源や、異方性、保磁力の成膜プロセス条件依存性について検討する。

第4章では、対向ターゲット式スパッタ法で作製した極薄膜領域の Co-Cr 薄膜における磁化挙動について論じ、これらの膜中の垂直磁気異方性エネルギーについての検証法を新たに提案し実証する。また、新しい磁化機構に関するモデルについても理論的に検討する。

第5章では、媒体結晶粒の微細化を促進し、高密度記録時の単波長記録領域における磁区の安定性を図るために、Co-Cr 層を積層化する新しい粒径制御法を提案する。また積層化による磁気特性制御法についても考察する。

第6章では、垂直磁気記録用 Co-Cr テープ媒体を作製するための高分子フレキシブル基板上への Co-Cr スパッタ薄膜の作製法について検討する。この中で、Co-Cr スパッタ膜の内部応力の制御法を新たに提案し考察を加える。また、Co-Cr テープ媒体作製に固有な問題であるスパッタ粒子の斜め入射の問題を解決する方法として2段階スパッタ法を提案し、この方法が Co-Cr/Ni-Fe 二層膜媒体の結晶性および結晶配向度の向上について有効である事を示す。

さらに、第7章ではこれらの垂直磁気記録用薄膜媒体に関する知見を総合し、これからの高密度垂直磁気記録技術に関する展望を、薄膜媒体、薄膜ヘッド等のデバイス側からの視点によって概観する。

最後に、第8章で本研究で得られた結果・知見についてまとめる。

## 第2章

# 垂直磁気記録技術とスパッタ薄膜媒体形成法

### 2-1 はじめに

現代における基幹産業の一つであり、先端テクノロジーの粋を集積したものが、コンピュータに代表されるエレクトロニクス技術・産業であり、またこのエレクトロニクス技術が他の先端テクノロジーにおける、いわゆるキーテクノロジーとなっている事は等しく認められるところであろう。このエレクトロニクス技術を発展させ、支えているのが電子デバイスであり、それらには半導体デバイス、磁気デバイス、光学デバイス、他、各種のセンサ、アクチュエータ等の能動型、受動型のシステム構成用デバイスがある。過去のエレクトロニクスの発展段階を振り返れば、大きな技術革新には必ずと言ってよいほど新たに開発された電子デバイスが大きな役割を担っていた。トランジスタの発見・開発からプレーナ技術を駆使した超 LSI の開発に代表される集積化技術・高密度化技術が、大規模・高機能なコンピュータをラップトップサイズ、さらには”手のひら”サイズまでに凝縮させ、またさまざまな機器をインテリジェント化してきた事は疑う由もない。そして本論文で主として論ずることとなる薄膜型磁気記録媒体、薄膜型磁気記録ヘッドについても、その発明・開発によって情報記録密度や情報の転送速度が飛躍的に高められたものの一つである。

現代のこれらの電子デバイス素子の多くは薄膜をその基本構成単位としてい

ると言っても過言ではない。拡散層や酸化層等の表面改質層も広義の薄膜として捉えるならば、まさに現代の基幹技術が薄膜形成技術および薄膜加工技術であるといっても過言ではない。

薄膜に関する関心は、かつては金属の酸化や硫化等の化学反応でできる表面皮膜、あるいは金属に電気化学的に形成した鍍金膜が、その耐触性に関して問題にされるような、いわば消極的、受動的なものであった。しかしながら、いまや、薄膜の作製法における高度な制御技術の開発、およびその薄膜の示す多様で高機能な物性によって、薄膜は薄膜そのものの持つ性質を積極的に利用するものになってきた。今日においては、薄膜はただ単に一つのディメンジョン(次元)が他の二つよりも極端に小さくなった材料であるというバルク材料の延長線に位置する物質という認識はもはや通用せず、薄膜でなければ実現できない新たな機能性材料の創造であるという認識に立たなければならないと考えられる。近年においては、さらに薄膜を所望の形状に加工する極微細加工技術の急激な進歩とも相まって、原子寸法単位の薄膜あるいは多層膜、極微細線等において現れる電子波、磁束量子、電磁波(光子)等の量子効果・干渉効果等を積極的に利用する新しい技術の研究・開発が急激な勢いで進められている。これらの研究も、高度な薄膜作製技術がもたらしたものと見えるであろう。

このように、現代の薄膜化技術は、ほとんどすべての電子・磁気デバイスを生み出す基礎技術となっている。本研究で主として述べるスパッタ法による垂直磁気記録媒体用磁性薄膜の作製についても、磁気記録分野の近年における高記録密度、高S/N比の確保をするために解決すべき諸問題について模索する中から生まれたものである。そして磁気記録分野そのものが、これらの磁気デバイスの薄膜化によって大きな前進を遂げた分野である。本章では垂直磁気記録技術とその媒体構成法として重要な技術であるスパッタ法について概観する。

## 2-2 磁気記録技術と薄膜形成技術

現在の磁気記録分野で使用される磁気記録用ヘッドや記録媒体はいずれも薄膜およびそれを微細加工したもので構成されるようになってきている。これは、記録密度の飽く無き向上という至上命題を追い求めてきた過程において必然的

に到達した状況であるといえる。例えば記録媒体に付いて考えるならば、以前はフェライトと呼ばれる酸化鉄を主体とした磁性粉を基板材料に塗布していたものが、記録密度を高めるために、高保磁力化と薄膜化、そして表面平滑性を同時に満足させる要請があったため、飽和磁化のより大きい金属磁性材料の薄膜が用いられるようになってきた。また、薄膜ヘッドに関しては、高い記録密度領域での記録再生のためには、狭ギャップ長でしかも狭トラック幅のヘッドを高精度で再現性よく作製し、かつ磁気抵抗が小さくなるような高飽和磁化、高透磁率の金属材料を微小寸法に設定する必要があったため、金属薄膜を微細加工したものが用いられるようになってきたものといえる。

このように、磁気記録用磁性薄膜の材料は3dあるいは4f遷移金属を主成分とする金属膜が主体となっており、しかもこれらは種々の材料の合金である事がほとんどである。しかしながら、蒸着、鍍金等の方法では、一般的にその合金膜の組成を制御することが困難となってくる。このため、スパッタ法は、その組成制御性と付着強度の高さや高品質の薄膜が得られる特徴が生かされて、磁性薄膜分野では多用されている技術となっている。また最近では窒素、酸素等の活性ガスをスパッタ成膜中に導入して作製した窒化物、酸化物等の膜が特異な性質を示すことが発見されたり、多層構造膜において巨大磁気抵抗効果、交換結合効果、垂直磁気異方性の発現、高い磁気光学効果等の新しい現象が発見・応用されており、これらの薄膜の作製に対してもスパッタ法が適しているといえる。しかしながら、特に記録媒体作製の生産性を高める立場からは、できるだけ高い成膜速度を実現する事が望ましい。本研究で主として取り上げる対向ターゲット式スパッタ法はこのような高品質の膜を高い成膜速度で作製する事ができ、薄膜媒体の高速作製に適しているといえる。また、対向ターゲット式スパッタ法は強磁性材料をスパッタすることに適しており、磁気記録用の薄膜としてはこの対向ターゲット式スパッタ法が特に適しているといえる。

以上のように、現代の磁気記録分野における磁性薄膜作製技術、とりわけスパッタ法による薄膜形成技術は、必要欠くべからざる主要技術となっている。本研究では、このような磁気記録用の各種磁性薄膜の対向ターゲット式スパッタ法による形成法と、併せて、これらの磁性薄膜の多層構造化による新しい薄膜材料の構造・物性の制御法について述べるものである。

## 2-3 垂直磁気記録技術とスパッタ薄膜媒体

### 2-3-1 磁気記録技術

今日、我々はオーディオやビデオテープレコーダのようなAV(Audio & Visual)機器や、クレジットカードや自動改札用切符、定期券システム、プリペイドカード等の磁気カード、さらにコンピュータ用の高密度磁気記憶装置などの高度な磁気記録技術の恩恵にあずかって快適な社会活動を享受できる環境に生活している。このような磁気記録システムの隆盛は磁気記録の不揮発性、高密度記録特性、大量・高速アクセス性、記録媒体の情報量当りのコストが低いこと等の特徴を活かしたものである。とりわけ、近年、その高密度記録特性と記憶情報量に対する低コスト性に基づいたコンピュータ用大記憶容量ファイルシステムや、可搬性を活かしたフロッピーディスク記憶装置、また広い周波数帯域にわたる映像信号をカバーするアナログVTR(Video Tape Recording)システム、さらにデジタル画像記録用ディスクおよびVTRシステムへの磁気記録の応用は長足の進歩を遂げている。

磁気記録技術は過去30年間に約1000倍も面記録密度を向上させてきた。記録ビット当りの占有面積の変遷を見てみると<sup>1</sup>、1960年代で100 bits/mm<sup>2</sup>程度であったものが、1970年代で1 kbits/mm<sup>2</sup>に達し、80年代で10 kbits/mm<sup>2</sup>そして、80年代後半では100 kbits/mm<sup>2</sup>に達し、その勢いはなおも衰えを見せないかのように高密度化が進行している。とりわけVTR(ビデオテープレコーディング)装置に関しては、後にも述べるように、その記録波長の短波長化と狭トラック化によって面記録密度は現在も飛躍的な進歩を続けている。

この様な磁気記録の原理<sup>2</sup>としては、1898年にデンマークのV.Poulsenが提案した銅線式磁気記録装置<sup>3</sup>いらい基本的には同一である。

<sup>1</sup>岩崎俊一：日本応用磁気学会誌 14[4] (1990) 591

<sup>2</sup>磁気記録の理論としての参考書類の一部(代表的なもの)：

A.S.Hoagland & J.E.Monson：'Digital Magnetic Recording', John Wiley & Sons (1991)

J.C.Mallinson：'The Foundations of Magnetic Recording', Academic Press (1987)

松本光功：「磁気記録」共立出版 1977年

西川正明：「磁気記録の理論」朝倉書店 1985年

横山克也：「磁気記録技術入門」総合電子出版 1988年

松本光功、伊藤彰義、森迫昭光：「磁気記録工学」共立出版 1990年等。

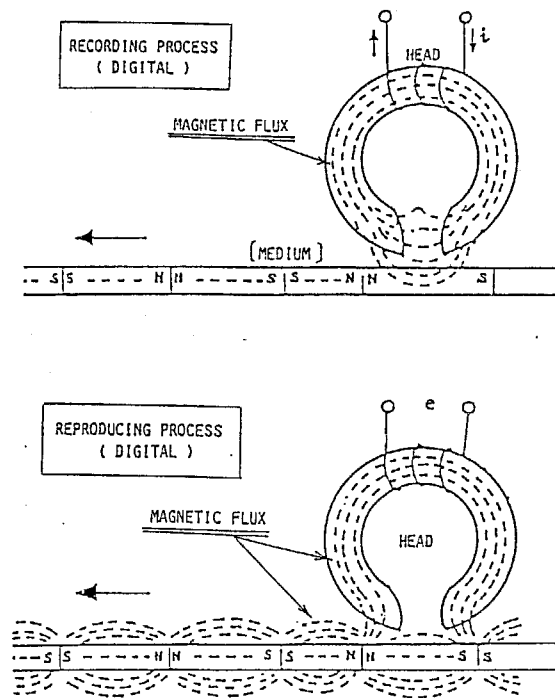


図 2-1: 面内磁気記録の原理

図 2-1 は現在最も広範に採用されている面内磁気記録の原理を示したものである。

リングヘッドと呼ばれる透磁率の高いリング状のコアの狭隙(ギャップ)部分に発生する洩れ磁界によりこの部分の近傍にある媒体部分が磁化されて、時系列の信号を媒体内の磁化の空間的な変調として記録していく。再生時には媒体磁化が発生する漏洩磁束を近接するヘッドコア内部に導入し、コイルに電磁誘導によって発生する起電圧を検出するものである。

通常の磁気記録の再生理論では、媒体内磁化による磁束の連続性をもとに漏洩磁束を計算している。すなわち媒体内部磁束  $\phi_{i(x)}$ 、漏洩磁束(あるいは媒体表面磁束)  $\phi_n(x)$  とすると、 $\phi_n(x) = d\phi_{i(x)}/dx$  で定義され、この表面磁束の一部がヘッドと鎖交する磁束を  $\phi_{h(x)}$  とすると

$$e_0 = -N \frac{d\phi_{h(x)}}{dt} = -Nv \frac{d\phi_{h(x)}}{dx_p} \quad (2.1)$$

$N$ : コイル巻数

$v$ : 相対速度

$x_p$ : ギャップ中心の  $x$  座標



となり、出力  $e_0$  は、ヘッドコイル巻数  $N$  とヘッド-媒体の相対速度  $v$ 、そして  $\phi_h$  のトラック方向の微分値に比例する。この基本原理から、本論文で述べるような主としたデジタル情報を超高密度に記録する場合には、如何に急峻で大きな磁化転移を媒体内のトラック方向に対して書き込み、また効率よく記録情報を読み出すことができるかで、高密度磁気記録システムの品質が決定される。

この様なトラック方向への磁化反転密度の向上へのあくなき要望により、面内磁化記録方式では、後に述べるように、媒体の薄膜化や高保磁力化に向けての研究・開発が続けられており、これに追い立てられるように高磁束密度材料(金属材料)によるヘッドの開発が続いている。

### 2-3-2 ディスク記録方式とテープ記録方式

現在のディスク形の磁気記録メディアとしては、可搬性のフロッピーディスクシステムと据置型の大容量磁気ディスク装置(ハードディスク)システムが、コンピュータシステムの外部記憶装置として重要な位置を占めている。

フロッピーディスク形の記録システムは磁気テープと磁気ディスク装置の技術を巧みに利用し、それぞれの利点を活かした製品であるといえる<sup>3</sup>。即ち、磁気テープのもつ ① 可搬性に優れ、② 互換性に優れ、交換が容易であること、③ 手軽で使いやすく、④ ビット単価が安いこと、等と、磁気ディスク装置のもつ ① ランダムアクセスができること、等の長所を満たす装置として開発されたものである。記録媒体としては基本的には後に述べる Tape 媒体と同様である。この記録媒体はジャケットに納められ、可搬性、可換性をもたせている。フロッピーディスクシステムの一つの特長としては、磁気ヘッドを記録媒体に押し付ける形でヘッドのアクセスを行うため、ハードディスク装置と比較して、ヘッド-媒体間の距離(スペーシング)を狭くできることがある。このため、スペーシング損失を嫌い、ヘッド-媒体間の強い磁氣的相互作用を導きだしたい垂直磁気記録にとって有利であると考えられる。実際、垂直磁気記録による高密度記録・再生の実験・検証には、これまでフロッピー型の記録再生装置により行われてきた実績がある。また、現在、垂直磁気記録媒体として実用化され市場に投入されている 4MB(メガバイト)の記録容量を有する Ba フェ

<sup>3</sup> 寺村充安：「高密度メモリ技術と材料」2章-2-2 CMC (1984)

ライトライト粒子の塗布型媒体<sup>4</sup>もフロッピーディスクの形態をとっている。

一方、大容量磁気ディスク装置(ハードディスク)システムは1956年にIBM社により開発されたIBM350に初めて採用された。当時は24インチディスクを50枚スタックしてようやく5MBの総記憶容量であったという<sup>5</sup>。その後1973年にウィンチェスタ型と呼ばれる今日のハードディスクの原型である、媒体非交換(固定媒体型)、エアベアリング(AB)を利用したヘッドスライダと一体化した磁気ヘッドを用いた磁気ディスク装置が発表され、その後、媒体技術、ヘッド技術、ヘッド位置決め技術、信号処理技術、等により高密度化、大容量化、小型化を目指した研究・開発が繰り返されてきている<sup>6</sup>。情報の記録密度はIBM350当時2 kbit/inch<sup>2</sup>であったものが、今日では100 Mbit/inch<sup>2</sup>以上の記録密度が達成され<sup>7</sup>、さらに1990年にはIBM社、日立製作所が、相次いでそれぞれ1 Gbit/inch<sup>2</sup><sup>8</sup>、2 Gbit/inch<sup>2</sup><sup>9</sup>の面記録密度を達成する技術を開発したことが発表されるなど、現在でもその高密度化のスピードは衰えていない。

現在の磁気ディスク装置は面内磁気記録方式を採用しており、次のような各要求項目に関してそれぞれの方策が採られて今日に至っている。

(1) 大出力化:

膜厚  $\delta$  の増大、残留磁束密度  $B_r$  の増大、ヘッド浮上量の低減

(2) 高い記録分解能:

膜厚  $\delta$  の低減、保磁力  $H_c$  の増大、ヘッド浮上量の低減

(3) 媒体ノイズの低減:

薄膜内結晶粒の微細化

(4) ヘッドの浮上保証:

ディスク面粗さの制御、ヘッドおよびスライダの改良

(5) 耐久性の向上:

<sup>4</sup>藤原立雄: 応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」(1985) 47

T.Fujiwara: IEEE Trans. on Magn., MAG-21[5] (1985) 1480

<sup>5</sup>J.M.Haker: IBM J. Res. Develop., 25[5] (1981) 677

<sup>6</sup>C.D.Mee & E.D.Daniel: 'Magnetic Recording Handbook', McGraw-Hill (1990)

<sup>7</sup>三浦義正: 電子情報通信学会誌, 73 [4] (1990) 398

<sup>8</sup>C. Tsang, M.Chen, T.Yogi and K.Ju: IEEE Trans. on Magn., MAG-26 (1990) 1689

<sup>9</sup>M.Futamato, et.al.: IEEE Trans. on Magn., MAG-27[6] (1991)

二本、釘屋、福井、森、阿部: 日経エレクトロニクス, 537 9/30 (1991) 96

## 保護膜の形成、潤滑処理

このうち、 $\delta$  に関しては(1)と(2)で相反する条件となっているが、現在は金属薄膜を用いた大きな残留磁束密度を有する高エネルギー材料で媒体が作製されるために、 $\delta$  は一層極薄膜化する傾向にある。特にCr膜を下地膜としてその上にCo系磁性膜(Co-Ni-Cr、Co-Cr-Pt、Co-Cr-Ta、etc)をスパッタ成膜したものは結晶粒の微細化、異方性の配向化、等による高保磁力化、低ノイズ化(高S/N比)が進んでいる。

磁気ディスクに用いられる磁気ヘッドは、稼働時にディスクの回転に伴って生ずる空気流(エアベアリング)の浮揚力により浮動するスライダに登載される。ヘッドと媒体磁性層間の距離であるスペーシングにより、スペーシング損失が発生するため、このスペーシングの主要部分であるヘッド浮上量を低減化することで磁気記録密度は高密度化を続けてきた<sup>10</sup>。この浮上量を低減化するために、負圧スライダ<sup>11</sup>などが検討されている。また、最近の新しい技術として、ヘッドスライダをさらに小型・軽量化することで、浮上量を低減し、ハードディスク媒体でも浮上量を0.1  $\mu\text{m}$ 以下にできる接触型の非浮上形のヘッドが開発されており、今後の注目される技術となっている。また、超高密度記録情報の再生時の効率低下の原因である、媒体からの総磁束量の低下と高周波数信号に対する誘導型ヘッドのインピーダンスの増加の2点を解決するために、MR(磁気抵抗)効果応用の再生ヘッドを有するハイブリッド形のヘッドに関しても注目が集まっている。

今後の記録密度の向上にはトラック密度を高める方向で検討され始めているのも一つの大きな流れとなっている。先に示した1 Gbit/inch<sup>2</sup>以上の記録密度を達成した技術では、トラッキング技術に光検出式のサーボ技術を使用して高トラック密度を達成している。

磁気記録媒体の中にあつて、磁気テープは長いテープ状の形態をもった媒体に、時系列的に大量の情報を記録するのに適しており、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用のメモリーテープ、データレコーディング用テープ等として広く使用されている。

<sup>10</sup>三浦義正：電子情報通信学会誌, 73[4] (1990) 398

<sup>11</sup>多田、今井、横田：日経エレクトロニクス, 537 9/30 (1991) 77

富安、徳淵、井出、別府、長尾：日本応用磁気学会誌, 15[2] (1991) 133

磁気テープ媒体の最も特筆すべき特長の一つは、その体積記録密度の顕著な高さであろう。他の記憶素子について考えてみると、LSI メモリ等の半導体メモリおよび磁気バブル等の固体磁性記憶デバイスは、いずれも半導体基板上や磁性薄膜上に微細加工技術により回路を形成していくものであり、基本的に2次元の平面的な領域に高密度に回路を実装することにより記録密度を上げる方法であるため、3次元的な空間に記憶領域を展開することが困難な系である。また磁気ディスクや光記録方式を用いた光ディスク(読みだし専用型、追記型、相変化型、光磁気型、等)システムにおいても、ディスク形状を採っている。このために、3次元空間の中で密度を上げるには、これをスタックしていくことになるが、ディスク面内の記録密度に比べてそのスタック方向の記録密度は桁違いに小さなものとなる。この点磁気テープ媒体は、記録された領域を巻き込むことにより2次元上に展開された記録情報を3次元的な広がりの中に高密度に積層していくことが可能となる。このため、ランダムアクセスには困難を伴うが、オーディオ・ビデオ信号などの時系列データや大規模データファイルのストリーム入出力等に適しているといえる。中でも、映像情報の記録において、省スペースの領域に大量の映像情報を記憶できるビデオテープ記録(VTR)は、現代の映像文化を支える基幹技術となっている。

ビデオテープ記録システムは製品レベルで大きく分けて業務用と民生用に分けることができる。民生用としては、ハンディタイプのカメラ一体型ビデオ記録装置が8mm幅テープで実用化され、さらに後述するメタル磁性粉あるいはメタル蒸着テープを用いた短波長記録を活用した、記録信号帯域を高帯域化して水平解像度を高めたハイバンド型のハンディタイプのカメラ一体型ビデオが市場に投入されており、動画像情報を手軽に高品質に記録できるということで、その社会へ与えた影響の大きいことは記憶に新しいところである。この様なビデオテープ記録の高密度化には、記録波長の短波長化と狭トラック化による記録ビット当りの占有面積の減少によってもたらされたものであるといえる<sup>12</sup>。1969年の1/2インチ統一I型(EIAJ Type-I)では最短記録波長は2.47  $\mu\text{m}$ 、トラックピッチは173  $\mu\text{m}$ であったものが、8mmビデオのハイバンド規格に於て

<sup>12</sup>H.Sugaya : Part 2 Chap. 5 in 'Magnetic Recording Handbook', Edited by Mee & Daniel, McGraw-Hill (1990)

は最短記録波長は  $0.49 \mu\text{m}$  となり、すでにサブミクロンの磁気記録が実現されている。またトラックピッチもアジマス記録方式の採用で急激に向上し、8mmビデオのハイバンド規格では  $10 \mu\text{m}$  となっており、さらに実験室レベルではトラックピッチは  $5.5 \mu\text{m}$  が達成されている。こうして記録ビット占有面積は8mmビデオのハイバンド規格に於ては約  $2.5 \mu\text{m}^2$  が、また実験室レベルで約  $1.35 \mu\text{m}^2$  が達成されている<sup>13</sup>。これは、光記録に匹敵する記録密度であり、今後垂直磁気記録等の超高密度記録技術による記録波長の短波長化と狭トラック密度が実現されれば、さらに高密度なビデオ信号記録ができる可能性があることを示唆している。

業務用としては、デジタル記録VTRが注目を集めている。またNHKが提唱する高精細度TV (High Definition TV:HDTV) (以下ハイビジョンと略記)の実用化が近づいており、この高品質な映像情報を記録するためにも、ダビング編集等での記録情報劣化の基本的に生じないデジタルVTR化が望ましい。アナログ記録での  $S/N$ 比は基本的にはトラック幅の平方根と相対速度にほぼ比例するので、テープ使用面積を  $T$  とした場合の  $S/N$ 比、 $(S/N)_{FM}$  は次式の関係がある。

$$(S/N)_{FM} \propto T_n (n = 0.5 \sim 1.0) \quad (2.2)$$

一方、デジタル方式であるPCM(パルス符号変調)方式を採用した場合には、1ビットの追加で  $S/N$ 比は2倍(6dB)向上するため、 $(S/N)_{PCM}$  はテープの使用面積を  $T$ 、1ビット当りのテープ占有面積を  $T_0$  とすれば、

$$(S/N)_{PCM} \propto 2T/T_0 \quad (2.3)$$

となる。つまりアナログ記録よりもデジタル記録の方がテープ消費量に対する  $S/N$ 比の改善効果が著しいことがわかる。従ってPCM記録と通常のFM記録の単位時間当りのテープ消費量と  $S/N$ 比の関係を考察して、機器を設計すれば、むしろデジタル記録の方がテープ消費量が少ないことがわかる<sup>14</sup>。

ハイビジョン:高精細度TV (High Definition TV:HDTV)<sup>15</sup> は走査線数が現

<sup>13</sup>K.Kanota, H.Inoue, A.Uetake, M.Kawaguchi, K.Chiba and Y.Kubota : IEEE Trans. on Consumer Electronics, CE-36 (1990) 546

<sup>14</sup>横山克也:「磁気記録技術入門」総合電子出版 1988年

<sup>15</sup>西澤台次 他:「特集 HDTV 技術」電気学会雑誌、122[2] (1992)

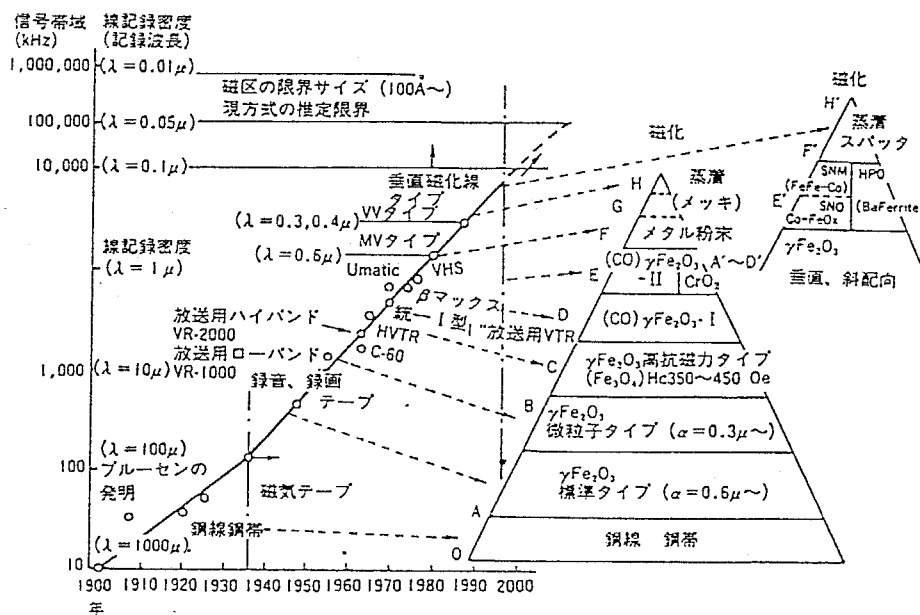


図 2-2: 磁気記録密度の進歩と磁性材料の変遷

行方式の倍以上の1125本、60フィールド/sec、画面アスペクト比16:9、等の仕様を有する高画質映像情報である。これを記録するためには、現行システムの5倍の周波数帯域を必要とする。このためにはさらなる狭トラック化と短波長記録技術、そして体積記録密度向上のためのテープ基板材、磁性層を含めた薄膜化が要求されている。本研究で目指すことになる、超高密度垂直磁気記録用 Co-Cr 薄膜媒体の最も適当な応用としては、このハイビジョン用デジタル VTR システム用の高密度テープ媒体が挙げられ、以下に述べる磁気テープの薄膜化の流れにも呼応して垂直磁気記録用 Co-Cr 薄膜テープ媒体の作製技術に関する研究の必要性が認識されている。

図 2-2 はテープ記録媒体を中心とした磁気記録密度の進歩と、そこで使用される磁性材料の変遷<sup>16</sup>を示したものである。媒体材料としては、高飽和磁束密度材料で高保磁力の材料に遷移してきた。また、酸化物粉末磁性材料から、メタル粉末へ、そして直接テープ基板状に金属薄膜を形成する方法へと発展してきている。

<sup>16</sup>北本達治：「高密度メモリ技術と材料」2章-1 CMC (1984)

### 2-3-3 長手磁気記録方式とその限界

長手磁気記録方式ではリングヘッドを用いて記録磁化パターンを長手磁化媒体に記録していくが、この場合には、トラック幅  $w$ 、磁性層厚  $\delta$  の記録トラックにおける記録磁化モードが考えられる。さきに述べたように、磁気記録では磁化転移領域が情報を担い、孤立磁化転移幅が狭いほど高密度記録が達成できる。図 2-3 (a) は長波長記録 (低密度) の場合である。磁化転移点が記録情報を表すとすれば、その間隔 (ビット間隔)  $b$  は媒体層膜厚  $\delta$  や磁化転移領域幅  $2a$  よりも長く、この場合は磁化転移領域では  $(2a \times w)$  の N か S の磁極が媒体表面に現れ、これが孤立磁化転移となって比較的安定に存在することができる。また媒体内部では隣接する磁化転移点で発生する磁極 (この場合、図に示されたような媒体表面の磁極だけではなく、磁束密度の空間的な変化により媒体内の磁化転移点領域に発生する磁極を含む) により反磁界 (減磁界) が媒体内部に存在するが、磁極間の距離が比較的離れているため、その反磁界による減磁力も媒体の抗磁力をはるかに下回っていれば、減磁量も少ないため安定な孤立磁化反転状態を実現することができる。

しかしながら、高密度 (短波長) 記録時には、この磁化転移領域での垂直磁化領域が互いに近接して、次第に図 2-3 (b) に示す様な円弧状磁化モード (Semi Circular (Horseshoe) Mode) に変わる。またこの場合、媒体内の隣接転移領域間が近接することにより磁極間の間隔が短くなり、この体積磁化による反磁界は (a) の孤立磁化反転時に比較して大きくなり、これも媒体内磁化の存在の安定性をおびやかす。さらに高密度化を進めて、磁性層の暑さ  $\delta$  以下にビット間隔  $b$  を狭めると、微粒子性と長手配向性の強い媒体ほど図 2-3 (c) に示すように静磁エネルギー的に安定な回転磁化モード (Circular Mode) を形成する。こうなるとヘッドと鎖交し得る磁力線が激減し、再生電圧も減少する。これが現在の長手磁気記録方式における記録減磁損失の原因<sup>17 18</sup> であり、記録限界を与えている。この様な円弧状あるいは回転磁化モードは、(1) ヘッドギャップ近傍の円弧状磁力線分布、(2) 媒体表面に生じる磁化転移領域間の長手成分反磁界、(3) 媒体の長手方向に磁化され易い特性、などが原因であると考えられる。

<sup>17</sup>S.Iwasaki and K.Takemura : IEEE Trans. on Magn., MAG-11[5] (1975) 1173

<sup>18</sup>中村慶久 : 日本応用磁気学会誌, 14[4] (1990) 593

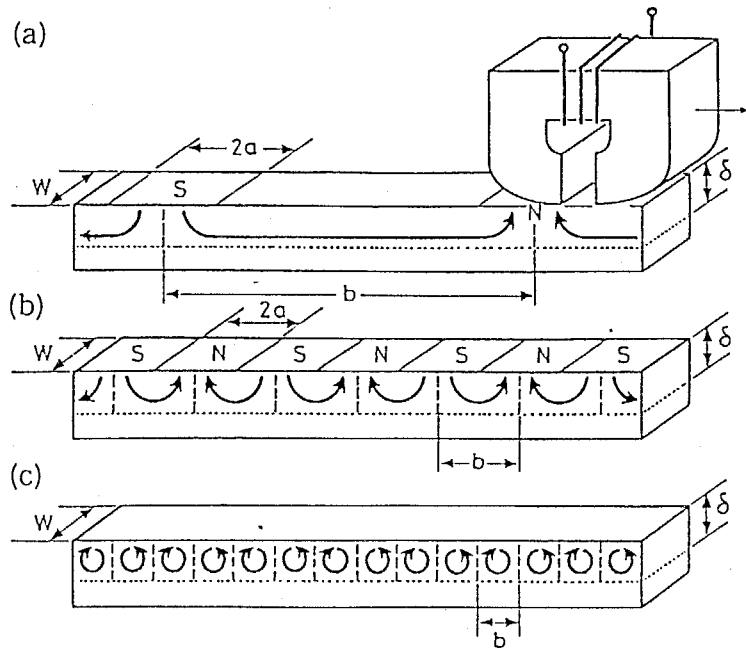


図 2-3: 各記録波長時の磁化モード (a) 長波長記録 (低密度) 時の磁化モード (b) 円弧状磁化モード (Semi Circular (Horseshoe) Mode) (c) 短波長時の回転磁化モード (Circular Mode)

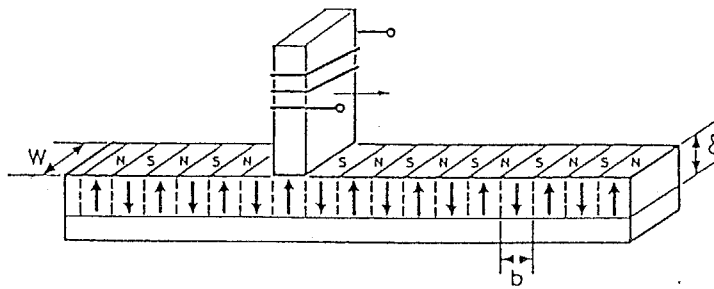


図 2-4: 垂直磁気記録方式



この様な磁化モードは拡大実験モデル<sup>19</sup>、や直接磁区観察<sup>20</sup>、計算機シミュレーション<sup>21 22</sup>などにより確認されている。

ビット間隔 $b$ が同じでも磁性層の深さ $\delta$ が同程度に厚くなれば、同様な回転磁化モードが形成される。従って、リングヘッドで高密度記録を行うには、ビット間隔が短くなっても円弧状磁化モードが保持され、回転磁化モードの形成されないことが必要である。現在は、磁性層の薄膜化、あるいはビデオテープ方式で使用されているように低記録レベルによる表層記録等でこれを実現している。さらに、記録層が薄くなった場合の媒体磁束の総量の減少を防ぐため、金属系微粒子(メタル)媒体や金属薄膜等が使用され、それによる減磁界の影響を抑えるために媒体抗磁力の高保磁力化が行われてきた。またこの様な高飽和磁化・高保磁力媒体を飽和記録させるために、フェライトヘッドから金属薄膜系のヘッドへと研究・開発が進んできたといえる。

しかしながら本質的には長手成分反磁界に影響されずに垂直磁化を保てるように、媒体表面に強い垂直磁気異方性を与えることが望ましく、この様な発想から次節に述べる垂直磁気記録方式が提唱された。

#### 2-3-4 垂直磁気記録方式の原理

前節での議論からも、少なくとも媒体表面層に強い垂直磁気異方性を与えられており、高密度状態では媒体表面で磁化が反平行に隣接し、円弧状磁化モードを安定化することができれば高密度記録が可能となる。しかしながらリングヘッドではヘッドギャップ近傍に生じる磁界が円弧状であり、面内磁界成分が強すぎるために、垂直方向の磁化転移を十分な形で書き込むことができない。そこで、図 2-4 に示すように、媒体には十分な垂直磁気異方性を有する薄膜を用い、これにトラック幅相当の幅を持った軟磁性薄膜を磁気コアとするヘッドを媒体面に垂直に設置し、このヘッド(単磁極ヘッド)による垂直磁界により媒体内に垂直磁化を形成して記録磁化とする方式が垂直磁気記録方式である<sup>23</sup>。

<sup>19</sup>D.Tjaden et.al. : Philips Tech. Rev., 25 11/12, (1963/64) 289

<sup>20</sup>S.Iwasaki and K.Takemura : IEEE Trans. on Magn., MAG-11[5] (1975) 1173

<sup>21</sup>Y.Nakamura : J. Magn. Soc. Japan, 13-S1 - PMRC'89 Proceedings - (1989) 33

<sup>22</sup>中村慶久 : 日本応用磁気学会誌, 14[4] (1990) 593

<sup>23</sup>応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」(1985) 47

東北大学電気通信研究所シンポジウム「垂直磁気記録」

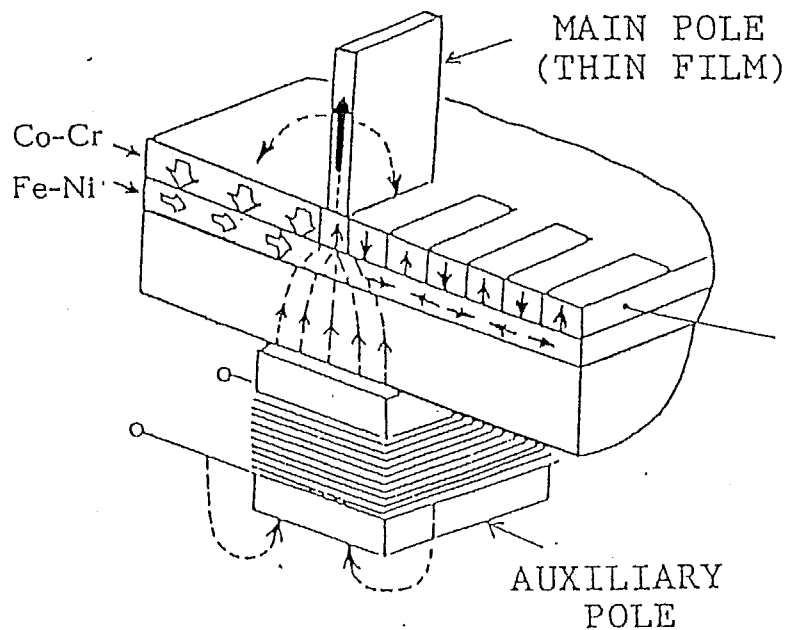


図 2-5: 補助磁極励磁形垂直磁気記録方式

この方式は1977年に東北大学の岩崎等によって提案され<sup>24</sup>、垂直磁気記録媒体としてCo-Cr薄膜媒体を用いてその高密度磁気記録特性が実証されて以来<sup>25</sup>、めざましい勢いで研究開発されてきた方式である。

図2-5に垂直磁気記録方式の基本的な媒体-ヘッドの構成を示す。この図のヘッド部分は補助磁極励磁形単磁極ヘッドと呼ばれるもので、主磁極にあたる強磁性薄膜が磁束を集中させ、媒体の垂直磁化を書き込み、読み出す方式となっている。また、媒体には垂直磁気異方性を有する主記録層と、記録の書き込み時および読み出し時に補助磁極の磁束を主磁極に向けて集中させるための高透磁率を有する裏打ち軟磁性層で構成された2層膜構造となっている。この軟磁性裏打ち層は主記録層に記録された垂直磁化と、図2-6に示されたように馬蹄型の還流磁化を構成するため、記録磁化を安定化させる働きを有している。この様な2層膜構造にすることにより、結果として媒体の裏面にある補助磁極を、媒体を挟んでヘッドと対向する位置にまで近接させたのと同じ効果となり、AP(Auxiliary Pole)近接効果として説明されるものである。

<sup>24</sup>S.Iwasaki and Y.Nakamura : IEEE Trans. on Magn., MAG-13 (1977) 1272

<sup>25</sup>S.Iwasaki and K.Ouchi : IEEE Trans. on Magn., MAG-14 (1978) 849

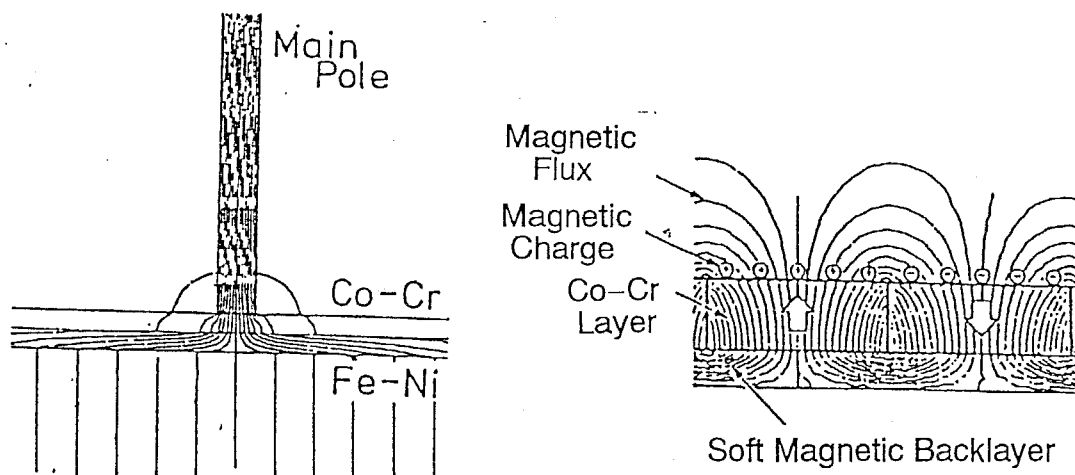


図 2-6: 2層膜媒体の軟磁性層の働き

このような垂直磁気記録方式の特長<sup>26</sup>としては、

(1) 記録状態での磁化反転領域の減磁界の減少:

長手記録方式では隣接磁化領域の極性は同極同士となり、強い減磁作用を受けて磁化反転の急峻性が低下したり、磁化遷移領域がジグザグパターンとなってノイズ発生要因になったりするが、垂直磁化方式の場合は減磁界が減少し、強い残留磁化と急峻な磁化転移が実現できる。

(2) 短波長記録時の減磁界の減少:

長手記録方式では記録波長が短波長になるほど減磁界が増大するのに対して、垂直記録は短波長になるほど減磁界が減少する。

(3) 書き込み時の磁化反転領域の減磁界の減少:

垂直記録の場合、正負の磁化の境界に働く減磁界がゼロになるので、極めて鋭いステップ状の磁化反転を実現でき、記録の分解能

<sup>26</sup> 法橋滋郎：「高密度メモリ技術と材料」2章-3 CMC (1984)

を高めることができる。この性質はデジタル情報の記録に適している。

(4) ヘッド-媒体間の磁氣的相互作用:

単磁極ヘッドを使用した場合、ヘッド主磁極と媒体との間に磁氣的相互作用が働き、この相互作用がヘッド磁界を強めるのみならず、その磁界分布を鋭くする。

(5) 媒体磁気特性の実現容易性:

長手磁気記録では減磁作用を減らすために媒体の保磁力  $H_c$  を大きくし、また媒体の磁性層の厚みを小さくする必要があるが、ヘッドの飽和や  $S/N$  比の劣化の観点から難しくなってきた。垂直記録では膜厚を極端に薄くする必要はなく、 $H_c$  も極端に大きくする必要は無い。

(6) 高トラック密度化の容易性:

トラック幅方向密度に関しても、ヘッド-媒体間の相互作用が分解能を上げるように作用し、トラック密度の向上にも適している。

以上のように垂直磁気記録方式は、本質的に記録分解能の高い、即ち高記録密度を達成するための、磁化パターンの安定性と書き込み・読みだし特性に優れた特性を有している記録方式と言える。

この中でヘッド-媒体間の磁氣的相互作用について、若干説明を加えておく。単磁極ヘッドあるいは単磁極ヘッドを变形したような垂直記録用ヘッドにおいては、ヘッド単体で励磁した場合には、主磁極先端部に発生する磁荷により、主磁極先端部に大きな減磁界が生じてしまう。しかし、媒体がヘッドに接近した状態で磁化されるならば、媒体表面には主磁極先端部の磁荷と逆極性の磁荷が発生し、主磁極の減磁界を弱めるように働き、閉磁路的な動作を行うことができる。これがヘッド-媒体間の磁氣的相互作用であり、書き込み時の記録磁界の急峻性を高める働きがあるばかりでなく、読みだし時にもヘッド-媒体間のスペーシングが減少すればするほど、高効率に信号が読み出せる効果も持つ

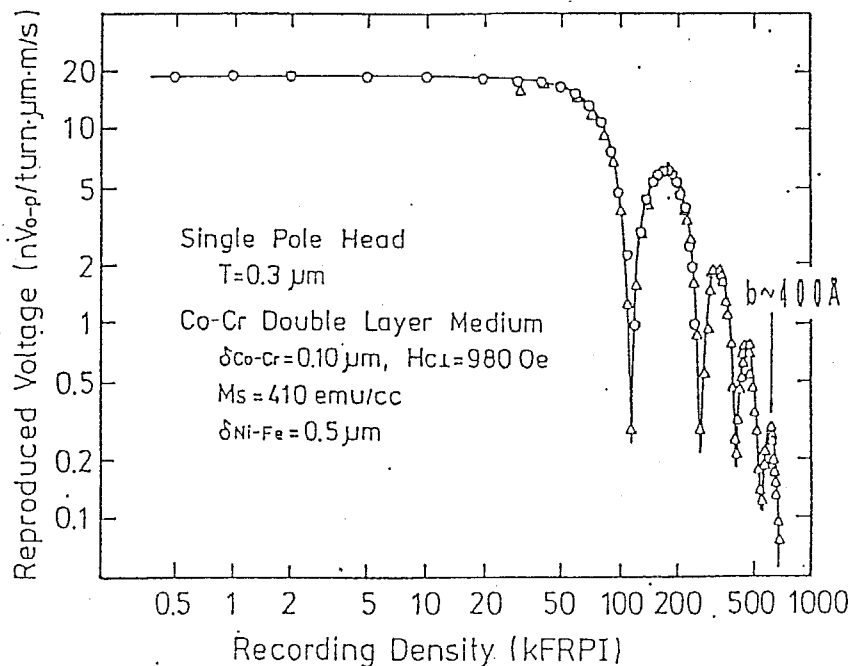


図 2-7: 垂直磁気記録の高密度記録特性の一例

ている<sup>27</sup> この様な垂直磁気記録の本質的に高密度記録に適した特性は、これまでも数多くの実験結果によって示されてきており、中村、山本、岩崎等<sup>28</sup> は、図 2-7 に示すようにフレキシブル媒体を用いて 650kFRPI の超高密度記録の信号の書き込み・読み出しを確認しており、今後の再生効率の向上によりさらなる高密度化を目指せるものと考えられる。

先にも述べたように、垂直磁気記録方式はトラック密度を高めることもできるため、更なる面記録密度の向上が期待できる。図 2-8 は中村によって予測されている面記録密度の推移を示したものである<sup>29</sup>。現在の垂直磁気記録の領域は  $10^5 \sim 10^6$  bits/mm<sup>2</sup> 程度であり、これは光磁気記録の記録密度と同等程度であるが、今後、線記録密度で 10 倍の向上、トラック密度で 100 倍程度の向上を行い、磁化反転周期が約 500 Å、トラック幅も約 500 Å 程度まで向上させることができれば、面記録密度を現在の 1000 倍である  $10^8 \sim 10^9$  bits/mm<sup>2</sup> 程度まで向上させることができ、単純計算では 1 cm<sup>2</sup> あたり約 5 ギガバイトの情報

<sup>27</sup>J.Hokkyo, I.Saito and S.Satake : IEEE Trans. on Magn., MAG-16 (1980) 887

<sup>28</sup>S.Yamamoto, Y.Nakamura and S.Iwasaki : IEEE Trans. on Magn., MAG-23[5] (1987) 2070

<sup>29</sup>中村慶久 : 日本応用磁気学会誌, 14[4] (1990) 593

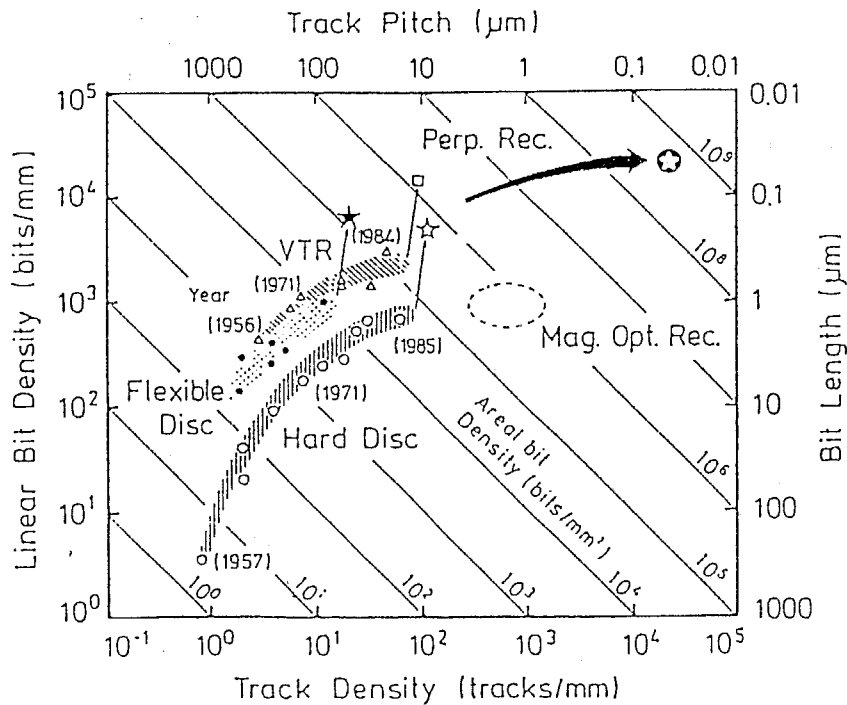


図 2-8: 各種記録システムの面記録密度の推移

報を記録できることになる。これは例えば 3.5 インチディスク 1 枚に約 300 ギガバイトという超高密度メモリになることを意味しており、益々需要が増大する外部記憶の大容量化に対する技術的なブレークスルーとなることを意味している。

### 2-3-5 垂直磁気記録媒体と Co-Cr 薄膜

垂直磁気記録媒体としては、Co-Cr スパッタ薄膜がその初期段階において提案され<sup>30</sup>、しかも現在においてもなお主要な材料として研究・開発が進められているいわゆる Leading Material となっている。その垂直磁気記録媒体としての特質は非常に優れており、芸術的とさえ言われるほどである。しかしながら、その微細構造や量産性、トライボロジー的な問題点については、なお研究対象として魅力あるものである。Co-Cr 以外の材料では以後言及する Fe 基合金磁性材料、酸化物磁性材料等があるが、作製条件や諸特性においてなお Co-Cr をしのぐものは得られていないようである。

<sup>30</sup>S.Iwasaki and K.Ouchi : IEEE Trans. on Magn., MAG-14 (1978) 849

表 2.1 に垂直磁気記録媒体の研究開発の概観<sup>31</sup>を示す。大きく分けて3世代に分けられるものと考えられる。第1世代としては1975年～1979年頃にかけて、Co-Cr媒体の提案とその磁気特性についての考察、および実際の記録再生特性について高密度記録を実証する段階であったといえる。

単磁極ヘッドとのくみあわせにおいて、2層膜媒体とする事も提案され、その高効率を実証されている。第2世代としては1980年～1984年頃で、Co-Crに替わる新材料の提案が相次いでなされている。Co-Crに関しては量産性を考えて蒸着法で作製されたり、Co-Ni-M-Pのメッキ膜などが作製されたり、といったプロセスの開発があった。またバリウムフェライトのスパッタ薄膜媒体が発表されたり、Co-CoO部分酸化膜、バリウムフェライト粉末塗布型媒体、といった氧化物系の材料が発表されている。またコストをより下げるためにFe基合金の垂直磁気異方成膜もFe-Cr、Fe-Tb-Gd等、種々提案されている。この流れは今日にいたるまで続けられており、本論文でも述べるFe-Ti、Fe-Zr膜などもその候補の一つである。また最近Co-Pt-Bの垂直磁化膜が大 $M_s$ 、高磁気異方性の膜として注目されている。また、第3世代としては1984年～今日までで、より実用化を念頭においた裏打ち軟磁性膜や保護膜、潤滑膜等の開発が盛んに行われるようになってきた。

媒体設計に関しては、磁性膜自身の微細構造・磁気特性等の仕様と、媒体の幾何学的寸法や構成方法、そして基板材料自体や保護膜、潤滑膜等の実際の媒体使用時の機械的特性に関する点などを基に設計される。

#### <微細構造および磁気特性>

面内媒体に限らず垂直媒体においても磁気の構成単位を微細粒子化することが記録分解能を高め、高密度化にとって重要となる。また、その磁気的な構成単位をできるだけ独立させる事も必要となる。Co-Cr膜では、垂直磁気異方性を有する磁化単位がお互いにある程度磁気的に分離された状態で高密度に充填された状態と考える事ができる。このため、ドメイン内では減磁界を低減化させるために、磁化がある程度ランダムに反転しているものが存在するものと考えられる<sup>32</sup>。この結果ドメイン内での表面磁束密度は、ほぼ磁化ループ中の残

<sup>31</sup>K.Ouchi : J. Magn. Soc. Japan, 13-S1 - PMRC'89 Proceedings - (1989) 611

<sup>32</sup>K.Ouchi : J. Magn. Soc. Japan, 13-S1 - PMRC'89 Proceedings - (1989) 611

表 2.1: 垂直磁気記録媒体の研究開発の概観

	(1975-1979	<i>Proposal and Improvement of Co-Cr)</i>
1975	<i>Proposal of Perpendicular Magnetic Recording System</i> <b>Co-Cr Sputtered Medium</b>	
1976	<b>Alumite Medium</b> (Co, Co-Ni, Ni, Fe)	
1979	<b>Co-Cr/Ni-Fe Double Layered Medium</b>	
	(1980-1984	<i>Proposal of New Materials)</i>
1980	Perpendicularly Oriented Coating	
1981	<b>Barium Ferrite Sputtered Thin Film</b> <b>Co-Cr Evaporated Film</b> <b>Co-Ni-M-P Chemically deposited Film</b>	
1982	<b>Barium Ferrite Coating Medium</b> Co Electroplated Film	
1983	<b>Co-CoO Evapolated Semi-Oxide Film</b> Fe-Tb-Gd Sputtered Film	
1984	Fe-Cr Sputtered Film Co-CoO Reactive Sputtered Film Iron Alumite (High Packing)	
	(1985-Present	<i>Improvements for Practical Use)</i>
1985	<b>Oxide Thin Film</b> Os added $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co, Cr, Nb added Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co added Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	<b>Developments &amp; Improvements of :</b> <u>Underlayer for Co-Cr Media</u> <u>Protective Layer for Co-Cr Media</u> <u>Lubrication for Co-Cr Media</u>	
	Co-Polymer Evaporated	
1986	Fe-Co-B Sputtered Amorphous Columns Array Partially Oxidized Iron Alloy Film	
1987	Fe-Ti, Fe-Ti-Cr Sputtered Film	



留磁化状態に対応しているものと考えられる。しかしながら磁化転移領域付近では減磁界が隣接反転磁区の影響で低減されているので、ほぼ媒体内の飽和磁化程度の残留磁化となり、そして転移点において一気に逆向きの飽和磁化まで反転しているものと考えられ、非常に急峻な磁化転移特性が実現されているといえる。垂直磁気異方性についてはできるだけ高い方が望ましい。これを付与するためには、現在のところ ① Co-Cr、Ba フェライトに代表される六方晶のc軸方向の結晶磁気異方性を使う、② 形状異方性を使う、③ 磁気歪を介した応力誘起の異方性を使う、④ 界面異方性を使用する、等の方法が知られている。また飽和磁化に付いても高い方が出力の増大と、ヘッド-媒体間の磁氣的相互作用が高くなる事から望ましいが、必要以上に高い場合には垂直磁気異方性そのものが損なわれる可能性がある。

#### <媒体構成>

垂直磁気記録の理想としては、単磁極ヘッドと2層膜媒体の組み合わせが望ましい<sup>33</sup>が、その場合、裏打ち層としては高透磁率、大飽和磁化材料で、磁気歪の少ない材料が望ましい。また、記録層の結晶成長を妨げたりしないことが重要となる。また、これまでの実績のあるリングヘッドを用いても、その再生効率の高さから、高密度記録が可能であるが、この場合は裏打ち層は不必要となる。ただし、半硬質磁性的な薄い面内磁化層を裏打ちしてやれば、垂直記録層の磁化と丁度馬蹄形の還流磁化を構成するため、低域記録密度の領域で出力が向上する事が報告されている<sup>34</sup>。

Co-Cr 薄膜は垂直磁気記録媒体としての優れた特性を有しているため、これにさらに改良を加えようという試みは数多く試みられている。基本的にはCrに置換して、あるいは付加的な働きをさせるために、第三元素を添加していくものが殆どである<sup>35</sup>。

<sup>33</sup>S.Iwasaki and Y.Nakamura : IEEE Trans. on Magn., MAG-14 (1978) 436

<sup>34</sup>石動 他 : 日本応用磁気学会誌、13 (1989) 71

<sup>35</sup>M.Naoe, M.Matsuoka and Y.Hoshi : J. Appl. Phys., 57[1] (1985) 4019

玉井、田上 : 電子通信学会技術研究報告 MR88-12 (1988) 33

砂井 正行 : 博士論文東京工業大学 1991年

B.J.Langland and P.A.Albert : IEEE Trans. on Magn., MAG-17 (1981) 2547

K.Inoue, et al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 3651

N.Watanabe, et.al. : IEEE Trans. on Magn., IEEE Trans. on Magn., MAG-21 (1985) 1368

垂直磁気記録媒体の作製法に関しては、スパッタ法を始め、蒸着法<sup>36</sup>、メッキ法<sup>37</sup>等が試みられており、特殊な作製法としては、アルマイト陽極酸化法<sup>38</sup>、Ba フェライト粉末塗布法<sup>39</sup>等が試みられている。

その他の垂直磁気記録媒体としては、Fe系の金属薄膜媒体として、Fe-Cr<sup>40</sup>、Fe-Ti<sup>41</sup>、Fe-Ti-Cr<sup>42</sup>、Fe-Zr<sup>43</sup>等が知られている。また、完全酸化物ではないが部分的に酸化させたものとして、FeO、Fe-Sn-O、Fe-Si-O<sup>44</sup>、Fe-Co-O<sup>45</sup>等が報告されている。また、酸化物材料では、先に述べたBaフェライトが代表的存在である。また、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスパッタ膜での垂直磁気異方性も確認されている<sup>46</sup>。Co-Cr薄膜は垂直磁気記録媒体として最も有望視されているものである。そのCr組成量は約20 at.%程度のもので主として使用されている。六方晶Coは結晶のc軸方向に大きな一軸性の結晶磁気異方性 ( $K_u = 4 \times 10^6$  erg/cc:室温)を有するが、純Co膜のc軸配向膜が仮に得られたとしても、その飽和磁化  $M_s$  が大きいために形状磁気異方性エネルギー ( $2\pi M_s^2 = 1.3 \times 10^7$  erg/cc) が大きく、薄膜の形状では反磁界が大きく面内磁化容易の膜となってしまう。このため、Co基合金の六方晶が安定に得られ、かつ、その一軸磁気異方性をできるだけ失わず、飽和磁化を適当に減少させる工夫が必要となる。一般に、3d遷移金属中の3dと4s軌道で形成するバンド構造内の電子数を変化させた場合にはSlater-Pauling曲線で示されるようにその有効磁子数が変化する。このため、Coに適当な元素を添加して飽和磁化を制御することができ

<sup>36</sup>R.Sugita, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-17 (1981) 3172

R.Sugita, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-20 (1984) 687

C.F. Brucker, et.al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-24 (1988) 2359

<sup>37</sup>T.Osaka, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-22 (1986) 1149

<sup>38</sup>N. Tsuya, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 53

N. Tsuya, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-24 (1988) 2661

<sup>39</sup>藤原立雄 : 応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」(1985) 47

T.Fujiwara : IEEE Trans. on Magn., MAG-21[5] (1985) 1480

<sup>40</sup>齊木、尾西、沼田、齊藤、井の口、桜井 : 日本応用磁気学会誌、9 (1985) 61

<sup>41</sup>H.Tamai and K.Tagami : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 2737

玉井、田上 : 電子情報通信学会技術研究報告、MR-87 (1987) 6

<sup>42</sup>玉井、田上 : 第11回日本応用磁気学会学術講演会予稿集、3pA-13 (1987)

<sup>43</sup>S.Nakagawa, H.Tanaka and M.Naoe : J. Appl. Phys., 69[8] (1991) 5181

<sup>44</sup>N.Akutsu, et. al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-22 (1986) 1171

<sup>45</sup>N.Akutsu and T.Mizoguchi : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1986) 2254

S.Nasu, et.al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 5557

<sup>46</sup>Y.Hoshi, et.al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-21 (1985) 1459

る。Coは400℃付近に相変態温度を持ち、それよりも高温では $\alpha$ 相(fcc面心立方構造)となり、低温では $\epsilon$ 相(hcp六方最密充填構造)となる<sup>47</sup>。

この2相は図2-9に示されるようにどちらも最密な原子面が積層されて構成されており、その等価な面をそれぞれA、B、Cとすると、hcp相では…ABABAB…の並びとなるのに対して、fcc相では…ABCABC…の並びとなる。このようにfcc相とhcp相の違いはC層が挿入されるか否かできまり、実際、スパッタ成膜等の非平衡プロセスで作製された膜中には高温相が凍結されることも起こり得るので、fcc相が混入する可能性が指摘されている。このため、Co合金を形成する場合には、できるだけ $\alpha$ 相から $\epsilon$ 相への変態温度 $T_{\alpha-\epsilon}$ を増加させる必要がある。適当な元素を添加すれば、その添加量に応じてhcp構造の方がより高温までhcp構造が安定になることが知られており、これらの合金のなかで大内、岩崎のグループによって見いだされたのがCo-Cr合金である。表2.2には、Co基合金の薄膜を形成する際にVI-a族元素のCr、Mo、Wおよび3d遷移金属のTi、V、Mnを添加し、飽和磁化 $M_s$ が500~700 emu/ccの値にした場合の結晶のc軸配向度の目安を与える $\Delta\theta_{50}$ の値を示したものである<sup>48</sup>。 $\Delta\theta_{50}$ はCo基合金薄膜のX線回折線のうちCo結晶子の(00n)面の回折線のロックング曲線の半値幅で定義されており、この場合はhcp-Co結晶子のc軸の膜面垂直方向からの分散度合いの目安を表す。Co結晶子はそのc軸方向に一軸磁気異方性を有したままであれば、 $\Delta\theta_{50}$ は膜の垂直磁気異方性を表す指標となる。この中ではCrの添加が最も良好な結果を与えている。実際、Co-Cr合金が広い飽和磁化の範囲に於いて高い異方性磁界を有していることが確認されている<sup>49</sup>。このようなことから垂直磁気記録媒体として最も有効と考えられたのがCo-Cr薄膜である。Co-Cr合金の平衡状態<sup>50</sup>によれば、Crの添加量に伴って $\epsilon$ 相の相変態温度が高まるが、キュリー温度も低下し、飽和磁化も減少していくことが分かる。図2-10に $M_s$ のCr含有量依存性を示す<sup>51</sup>。バルクではSlater-Pauling曲線にしたがってCr添加量とともに直線的に低下し、約

<sup>47</sup>W.Betteridge: 'Cobalt and its alloys', Chichester, Ellis Horwood (1981)

<sup>48</sup>S.Iwasaki, K.Ouchi and N.Honda: IEEE Trans. on Magn., MAG-16[6] (1980) 1111

<sup>49</sup>S.Iwasaki, K.Ouchi and N.Honda: IEEE Trans. on Magn., MAG-16[6] (1980) 1111

<sup>50</sup>W.Betteridge: 'Cobalt and its alloys', Chichester, Ellis Horwood (1981)

<sup>51</sup>大内一弘、岩崎俊一: 日本応用磁気学会第39回研究会資料、(1985) 31

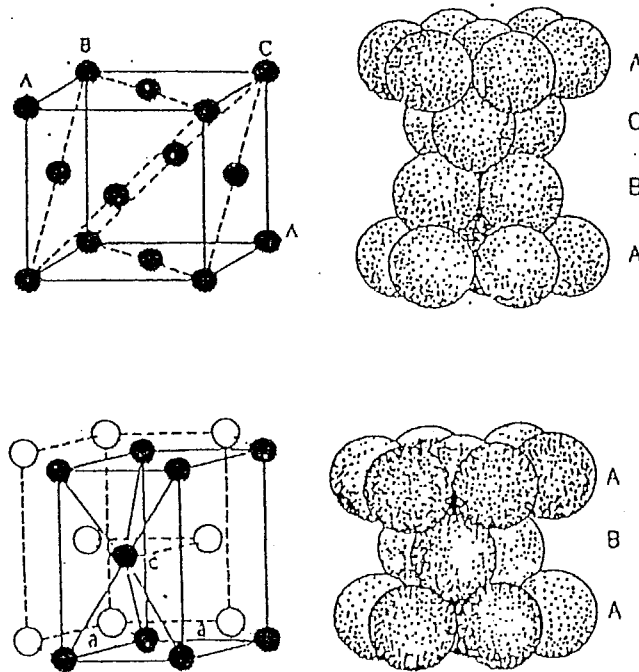


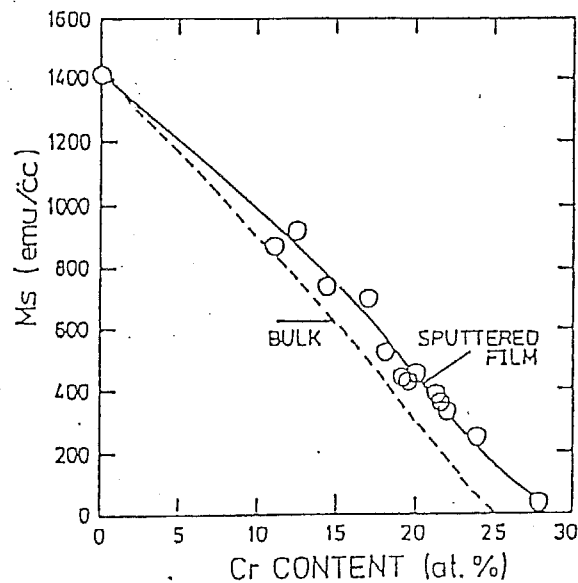
図 2-9: Co 結晶の構造 (hcp 相と fcc 相)

25 at.% で  $M_s$  が 0 となるが、スパッタ薄膜を形成した場合には 13 at.% から 27 at.% 程度までの組成範囲でバルク値よりも大きな値となる。これは後述するような Co-Cr 合金薄膜内の結晶子内の偏析構造に基づくものであるとされている。

通常は磁性薄膜が均一な垂直磁気異方性を有しているだけでは、磁区が形成され、その磁区構造による静磁気エネルギーと磁壁エネルギーが釣り合うような磁区構造をとって安定化するため、垂直方向の大きな保磁力を観測する事が

表 2.2: VI-a 族元素と 3d 遷移金属による Co 基合金薄膜の  $M_s$  と  $\Delta\theta_{50}$

ADDITION ELEMENTS	$M_s$ (emu/cc)	$\Delta\theta_{50}$ (deg.)
VIa group	Cr	700
	Mo	500
	W	740
3d group	Ti	820
	V	710
	Mn	640

図 2-10: 飽和磁化  $M_s$  の Cr 含有量依存性

できない。垂直方向の保磁力の発生のためには保磁力を発現させるメカニズムが必要となる。このメカニズムとしては磁壁のピンニング中心の導入や、磁性粒子の孤立化(分離)、およびそれらの効果を際立たせるために静磁気的なエネルギーを減少させるための低  $M_s$  化が必要とされる。Co-Cr 薄膜を形成する際の基板温度は、Co-Cr 膜の垂直方向保磁力を制御するための殆ど唯一の成膜パラメータとなっている<sup>52</sup>。前田らはこの比較的高い基板温度で成膜した膜を TEM 観察するさいに、Co を選択的にエッチングする化学エッチングを施して図 2-11 に示されるような観察像を得た。彼らはこれを CP(chrysanthemum-like pattern) 構造と名付け、結晶粒中の結晶粒界に垂直にのびる Co-rich な部分と Cr-rich な部分が存在するとして、粒子同士の磁気的な分離効果の高まりが保磁力発生機構であるとしている。粒子間と粒子内において大きな差が生ずれば、強磁性相と常磁性相が数 nm 範囲の周期で交互に存在できる微細な磁気構造が実現できる。さらに前田らが Co-Cr 膜の飽和磁化の温度依存性をブリルアン関数でフィッティングして求めた膜内物質の組成分布<sup>53</sup>によれば、膜作製時の基板温度が室温程度で作製した ( $T_s = 50^\circ\text{C}$ ) 膜では、ほぼターゲット組成通

<sup>52</sup>大内一弘：応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」(1985) 17

<sup>53</sup>Y.Maeda, M.Takahashi: J. Appl. Phys., 68[9] (1990) 4751

りの均一な組成を示しているが、基板温度が高くなるにつれて平均組成を中心に、高Cr濃度側と低Cr濃度側に局在した組成分布を示す様相が現れている。さらに基板温度が高い状態では、拡散現象の活性化に伴って、再び平均組成に戻ろうとする傾向が伺え、実際に400℃以上の基板温度ではかえって保磁力が低下してしまうことが松岡等によって示されている。これらの事から前田等は図2-11に示されるような膜中結晶粒内の偏析構造を提案している。このような強磁性組織の分離があれば、各強磁性相組織は疑似的な単磁区粒子として振る舞う事が可能となり、高保磁力が発現する。磁気記録のメカニズムとしては、書き込まれた磁化領域は上記のような膜垂直方向に単一磁気異方性を有する単磁区粒子の集合体として振る舞い、磁区の安定化に寄与するものと考えられる。またこの微細な磁気粒子同士の周期は、膜が薄ければ薄いほど短くなることが予想され、例えば厚さ約1000Åの薄膜ではその結晶粒の面方向の広がりがせいぜい100Å程度であり、その中に周期が約1/3~1/10程度の強磁性組織ができるとすれば、その理論的記録分解能は約20Å程度と見積もられ、これを単純に線記録密度に換算すれば、5,000~10,000 kFRPIという驚異的な記録密度になる。つまり、Co-Crにはこれだけの記録分解能のポテンシャルが秘められているといえる。このため最近では原子オーダーでの記録分解能を有するSTM(走査型トンネル電子顕微鏡)やAFM(原子間力顕微鏡)などの手法による磁区観察の試みが始められている<sup>54</sup>。

さて、実際の記録媒体をCo-Cr薄膜を用いて形成する場合には、軟磁性裏打ち層(Back Layer)が必要となる。初期に提案され、現在でも使用されている裏打ち層用磁性材料としては、パーマロイ(Ni-Fe系の磁性合金)である。パーマロイのバルク合金はそのNi組成の制御や他のMo、Cu、Nbなどの添加、磁場中熱処理等によって飽和磁化が500 emu/cc~1300 emu/cc程度、その初透磁率が数千~100,000程度まで変化する材料である<sup>55</sup>。これを薄膜化したものでは透磁率が数千程度のものが得られ、作製時の基板バイアス等の印加によって磁気特性を制御する事ができる。パーマロイはfcc構造を有し、その(111)面の最密原子間間隔はCo(001)面の最密原子間間隔に非常に近い値を有してい

<sup>54</sup>T. Ohkubo, J. Kishigami, K. Yanagisawa and R. Kaneko: J. Magn. Soc. Japan, 15-S2  
- PMRC'91 Proceedings - (1991) 469

<sup>55</sup>近角、他編:「磁性体ハンドブック」朝倉書店(1975)等参照

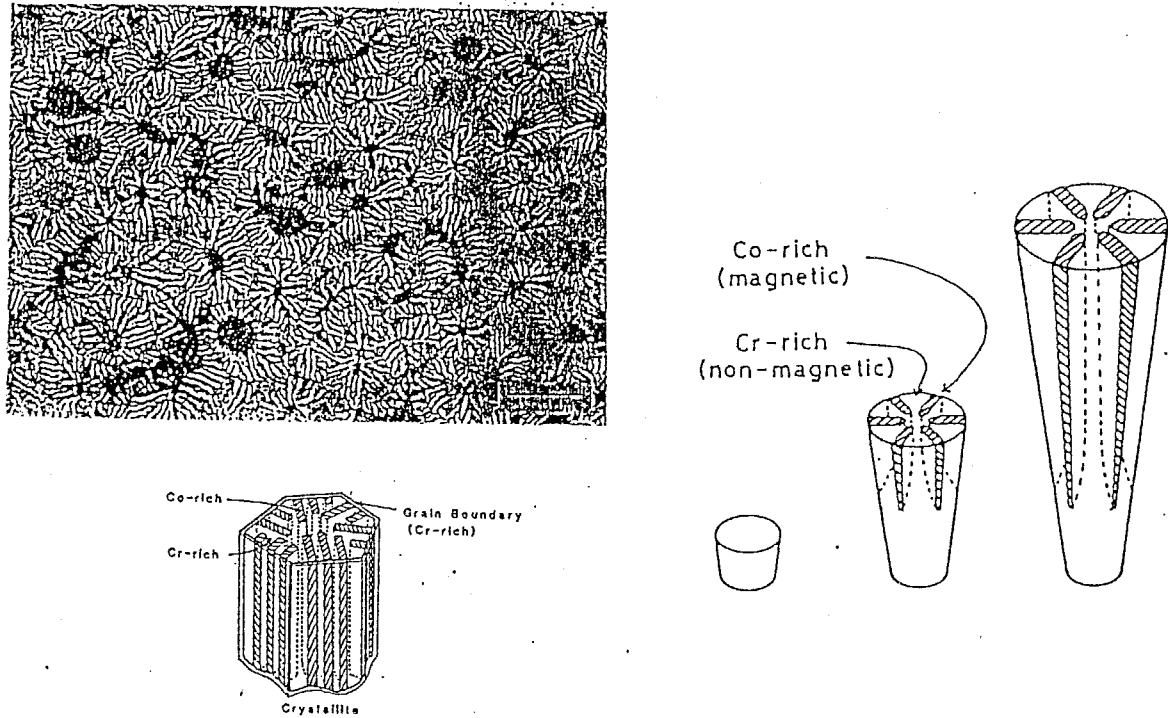


図 2-11: Co-Cr 膜の chrysanthemum-like pattern(CP) 構造 (a) Co-Cr 膜中の結晶粒内の偏析構造のモデル (b)

る。このため、パーマロイの(111)配向膜を得る事がその上に形成するCo-Cr膜のc軸配向の善し悪しを決定する事になる。この問題に対する解決策を第6章で議論する。

## 2-4 スパッタリングによる薄膜形成技術

### 2-4-1 薄膜堆積法とスパッタ法

固体状の薄膜を得る手段としては、実にさまざまな方法が行われているが、現代のエレクトロニクス用の素子に使用されるためには、その膜厚が薄い状態であってもその材料の固有の特性を発揮できるような、あるいは、薄膜でなければ実現できない機能を有する、いわゆる高品質でより薄い薄膜が必要である。このような要求に対しては薄膜堆積過程の厳密な制御性、膜構造の緻密性、均質性等の薄膜に要求される特性を実現し易いAtomistic Depositionが適していると一般に考えられる。Atomistic Depositionとは堆積構成物を原子状あるいは分子状にまで分解した後にこれを堆積させる方法である。このように物質を原子/分子状に分解する方法としては、化学的(含:電気化学)なものと同物理的なものとは大別されるであろう。この分類に従って薄膜形成法を分類したものが図2-12である<sup>56</sup>。

また、これらの堆積過程の周辺環境が気相(含:真空)と液相のものに分ける事ができる。膜の純度や緻密性等を求めるためには一般的に真空状態の中で成膜させる方が有利となる。高真空あるいは不純物原子の少ない気相雰囲気中での成膜が適しており、これには蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、化学的気相成長法(Cheical Vapor Deposition)、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法等がありそれぞれの特徴を生かした用途で使用されている<sup>57</sup>

<sup>56</sup> 早川茂、和佐清孝：「薄膜化技術」 共立出版(1982年)

<sup>57</sup> 薄膜作製法に関する一般的記述として以下のものを参照した。

- (1) R.F. Bunshah et.al.; 'Deposition Technologies for Films and Coatings', Noyes Publications (1982)
- (2) L.I. Maissel and R. Glang; 'Handbook of Thin Film Technology', McGraw-Hill (1970)
- (3) J.L. Vossen and W. Kern; 'Thin Film Processes', Academic Press (1978)
- (4) 麻蒔立男：「薄膜作製の基礎」 日刊工業新聞社(1977年)
- (5) 早川茂、和佐清孝：「薄膜化技術」 共立出版(1982年)
- (6) 日本学術振興会薄膜第131委員会編：「薄膜工学ハンドブック」 オーム社(1964年)



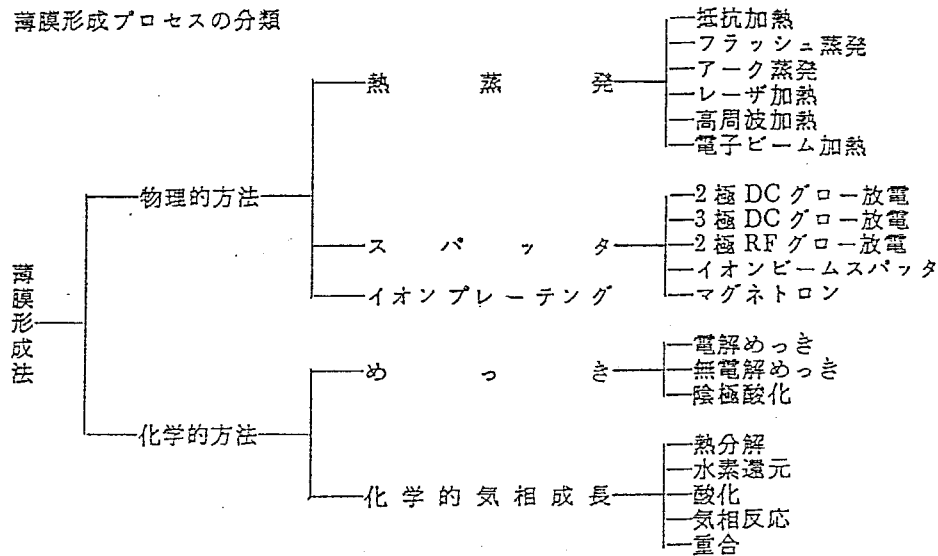


図 2-12: 薄膜作製法の分類

。蒸着法は高真空中の不純物が少ない環境下で堆積材料を高温に加熱して原子を蒸発させ、基板上に再び凝縮させ堆積させるものである。飛来原子の運動エネルギーは加熱時の熱エネルギーのみであるため、一般には 0.1~0.5 eV 程度と比較的低い。また、熱平衡状態で加熱していくことから、合金や化合物等の構成原料の中で、蒸気圧が極端に異なる材料の場合は蒸気中の組成が著しく出発材料の組成と異なり、結果として薄膜の組成が大きくずれてしまう欠点がある。この欠点を克服し、逆に化合物の化学量論組成比に応じた個別の蒸気量を別個の蒸発源から制御して供給し、基板に目的化合物と類似した構造と格子定数を有するものを使用し、エピタキシー効果を利用して目的化合物を形成できる分子線エピタキシー (MBE) 法も III - V 族や II - VI 族等の化合物半導体を中心に適用されている。また磁性膜への応用としては、最近、単相膜成長が確認された巨大飽和磁化物質である  $Fe_{16}N_2$  が GaAs 単結晶基板上に MBE 法で作成されており<sup>58</sup>、化合物相の単相エピタキシャル成長に適していることが裏付けられている。また、イオンプレーティング法は蒸着法での蒸発粒子をグロー放電プラズマ中を通過させることによりイオン化し、負電圧を印加した基

<sup>58</sup>M.Komuro, Y.Kozono, M.Hanazono and Y.Sugita : J. Appl. Phys., 67[9] (1990) 5126

板上へ加速させてエネルギーを付与して堆積させる方法である。堆積粒子のエネルギーが高くなり付着力の強い膜が形成できる利点もあるが、プラズマを発生させるために不活性ガスを導入することになり、これらのガス種も同時にイオン化されて基板にエネルギーを持って入射するため、膜中の圧縮応力が大きくなったり、かえって比較的荒れた膜となる。これらは主として工具類等の表面硬質皮膜の形成などに用いられている。この他にクラスター状の原子集団をイオン化して加速させるクラスターイオンビーム堆積法<sup>59</sup>等が知られている。化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition:CVD) は薄膜化したい原料元素を含んでいて、その物質単独の場合よりも蒸気圧が十分高い化合物を気体にして反応槽中に送り込み、熱分解やプラズマ分解、還元、気相-固相反応、気相-気相反応等のいわゆる化学反応を用いて基板上に目的の薄膜を堆積させる方法である。これは前記の蒸着を主体とした方法と次に述べるスパッタリング法とを併せた物理的気相成長法に対して通常大きく分類されている。

本研究で主として述べる事になるスパッタリングは物理的気相成長法に属するもので、基本的には殆ど全ての金属、合金、化合物等の固体薄膜を組成ズレが少ない状態で形成できる点と、堆積粒子の運動エネルギーが高いこと、そして雰囲気ガスの活性度 (反応性)、ガス圧等によって同じ出発材料のターゲットを使用しても異なる特徴を有する薄膜を、比較的手軽に、しかも制御性良く作製できるので、合金、酸化物等の多い磁性デバイスの作成に広く用いられている。

磁気記録用磁性薄膜の材料は遷移金属を主成分とする金属膜を主体とする材料の合金である場合がほとんどである。他の作製法では組成などを調整することが非常に困難となる場合がある。たとえば構成元素間の蒸気圧や化学的活性度等が大きく異なる場合などは、蒸着や鍍金などにおいて組成を調整することが困難となる場合がある。また CVD 等において作製する場合でも原料ガスの選択や条件設定等が複雑となる。しかしながらスパッタ法では、比較的ターゲット組成にほぼ等しい組成の薄膜が得られるため、合金や化合物薄膜の形成に多用されている。

また、近年発見された高い臨界温度を有する酸化物超電導体の薄膜化にも適

<sup>59</sup>T.Takagi, I.Yamada and A.Sasaki : J. Vac. Sci. & Tech., 12 (1975) 1128

しており、数多くの研究発表が行われている。

#### 2-4-2 スパッタ現象と特徴

物質にイオン化粒子を衝突させると図 2-13 に示すような<sup>60</sup> 種々の現象が発生するが、スパッタリングとは図中の主に中性原子・分子の放出の現象を指す。このため、スパッタリングの応用としては膜堆積用とエッチング用とが考えられる。この放出された中性原子・分子を基板上に堆積させて薄膜を形成する方法を通常スパッタ法と呼んでいる。イオンを衝突させて原子等をたたき出すための物質のことをターゲットと呼ぶ。スパッタリング現象のメカニズムとしては、入射イオン(電子等により中性化されている場合もあるが、入射方向の運動エネルギーを与えられるためには多くの場合イオン化された状態で加速される過程を持っている。)の持つ運動量が、ターゲットとの衝突の際にターゲット中の原子の配列に運動量を伝達し、一次衝突や、これに引き続いて起こる二次衝突等の高次衝突機構によりターゲット表面原子に運動量が伝達して、これが飛び出してくるとする、運動量転移機構によるものとされている。加熱による蒸発によって飛び出す蒸着法の粒子エネルギーは熱エネルギーのみであるのでその平均エネルギーは高々 $\sim 0.2\text{eV}$ 程度である。しかしながらスパッタ機構においては入射粒子のエネルギーが通常数百 eV 以上であるため、ターゲット原子がほぼ同程度の質量を有している場合において、大きな運動量転移が行われるため、スパッタ粒子のエネルギーはその平均エネルギーで数 eV、高いもので数十 $\sim$ 数百 eV までのものも含まれるようなエネルギー分布を持つとされる。このため、前節で述べたような通常の熱平衡過程では現出し得ないような高温相や非平衡相などを比較的低温の基板上で作り出すことができたり、結晶性に優れた膜や、配向度に優れた膜などを作製できる可能性があると考えられる。

スパッタ機構を理論的にとらえたものとしては、種々のものが提案されているが、いまだに実際の現象を忠実に再現できるものは得られていない。これは実際のスパッタリング過程は多くの考慮しなければならない過程の複合現象であり、しかも時間、空間的に無秩序な散乱現象に基づくものであるためと考えられる。初期の剛体球近似による低エネルギー領域での理論として、Whener

<sup>60</sup>麻蒔立男：「薄膜作製の基礎」 日刊工業新聞社 (1977 年)

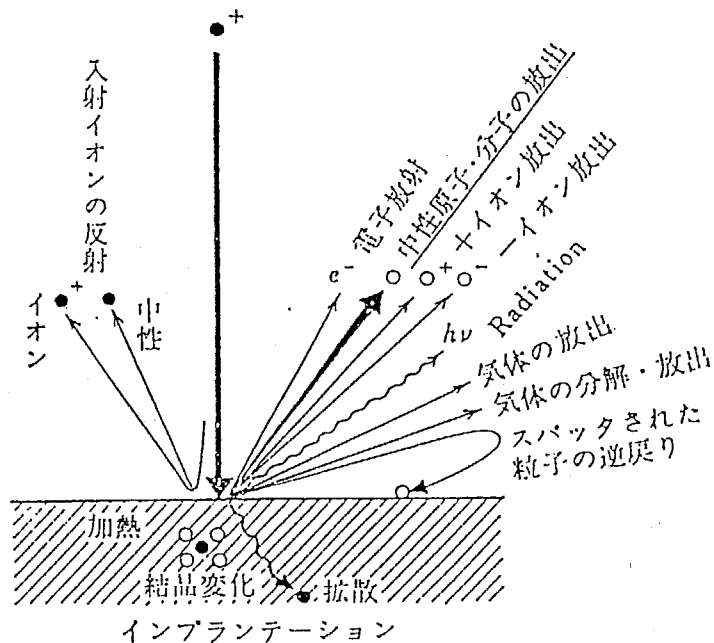


図 2-13: 物質にイオン化粒子を衝突させた場合の現象

等の入射イオンが結晶格子により反跳を受けて反射方向の運動量を持つとする理論<sup>61</sup> や、Rol によるスパッタ率の計算<sup>62</sup>、Keywell 等の中性子冷却理論の拡張適用による理論<sup>63</sup>、Henschke によるスパッタの閾値エネルギーの仮定と入射衝突時の有効面積のエネルギー依存性からスパッタ率を計算したものの<sup>64</sup> 等が知られ、また Langberg は原子間のポテンシャルを考慮にいたした衝突理論からスパッタ率の計算を行っている<sup>65</sup>。高エネルギー領域では、衝突粒子の自由行程が長くなるので、現象は若干単純化されて Goldman & Simon によるノックオン原子の自由行程の評価によるスパッタ率の理論<sup>66</sup> などがある。Harrison 等は衝突粒子とターゲット原子を4種類に分類し、これらを気体のように考えて輸送方程式を解くことにより低エネルギーから高エネルギー領域までを説明する式を

<sup>61</sup>G.K.Weherner : Phys. Rev., 102 (1956) 690

G.K.Weherner : Phys. Rev., 108 (1957) 35

G.K.Weherner : Phys. Rev., 102 (1958) 1120

<sup>62</sup>P.K.Rol and J.M.Fluit, J.Kistemaker : Physica, 26 (1960) 1009

<sup>63</sup>F.Keywell : Phys. Rev., 87 (1952) 160

F.Keywell : Phys. Rev., 97 (1955) 1611

<sup>64</sup>E.B.Henschke : Phys. Rev., 106 (1957) 737

<sup>65</sup>E.Langberg : Phys. Rev., 111 (1958) 91

<sup>66</sup>D.T.Goldman and A.Simon : Phys. Rev., 111 (1958) 333

得ている<sup>67</sup>。また、Sigmund は定常線形カスケード理論を考えてノックオン原子の動きを輸送方程式を解くことにより多結晶ターゲットのスパッタ率を導出している<sup>68</sup>。また Silsbee は単結晶のスパッタにおいて観測される稠密結晶軸方向へのスパッタ率の高さなどのスパッタ率の方向性に関する理論をまとめている<sup>69</sup>。これらの理論に関する記述は文献<sup>70</sup>また、近年スパッタリング現象を計算機上でシミュレーションする技法が盛んになりつつある。これらには主として2種類のアプローチが考えられる。一つは入射粒子とターゲット原子との相互作用を計算するとともに、ターゲット原子間同士の相互作用をも同時に計算する方法で分子動学的計算 (Molecular Dynamics Calculation:MDA) と呼ばれるものであり、もう一つは二体衝突近似 (Binary Collision Approximation:BCA) による計算を繰り返していくものである。前者の例では Gibson<sup>71</sup> 等によるものや、Erginsoy、Veinyard<sup>72</sup>、Harrison<sup>73</sup>、Beeler<sup>74</sup> 等のものが知られている。後者の例では Robinson 等によって提唱された MARLOWE<sup>75</sup> や、Biersack や Eckstein 等によって提唱された TRIM<sup>76</sup> (TRansport of Ions in Matter の略、またスパッタ過程用の計算プログラムは TRIM.SP(Sputtering)) が知られている。MARLOWE は規則正しく整列した原子群を仮定していることから、結晶質のターゲットに対して有効性を発揮するが、非晶質ターゲットなどには TRIM の方が最近では良く用いられているようである。この TRIM は入射イオンやターゲット内部の原子によりノックオンされた原子の挙動を逐一追いかけていき、スパッタ粒子や反跳粒子、内部進入粒子の軌跡、エネルギー、運動方

<sup>67</sup>D.E.Harrison : Phys. Rev., 102 (1956) 1473

<sup>68</sup>P.Sigmund : Phys. Rev., 184 (1969) 383

<sup>69</sup>R.H.Silsbee : J. Appl. Phys., 28 (1957) 1246

<sup>70</sup>例えば、

(1) 和佐清孝、早川茂 : 「スパッタ技術」 共立出版 (1988 年)

(2) 金原 繁 : 「スパッタリング現象」 東京大学出版会 (1984 年)

(3) R.Behrisch : 'Sputtering by Particle Bombardment' -Topics in Applied Physics-, 47 Springer-Verlag (1981) 等に詳述されている。

<sup>71</sup>J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram and G.H.Vineyard : Phys. Rev., 120 (1960) 1229

<sup>72</sup>C.Erginsoy, G.H.Vineyard and A.Englert: Phys. Rev., 133 (1964) A595

C.Erginsoy, G.H.Vineyard and A.Shimizu: Phys. Rev., 139 (1965) A118

<sup>73</sup>D.E.Harrison Jr. : Radiat. Eff., 70 (1983) 85

<sup>74</sup>J.R.Beeler, Jr. : J. Nucl. Matter., 53 (1974) 207

<sup>75</sup>M.T.Robinson and I.M.Torrens : Phys. Rev., B9 (1974) 5008

<sup>76</sup>J.P.Biersack and W.Eckstein : Appl. Phys., A34 (1984) 73

向の分布等を計算する方法である。これらは、かなり現実に近い計算結果が得られている。また反射してくる入射イオン等のエネルギー分布等を求めるのにも有効であり、これは実際の実験結果を得ることが困難なため有効な知見を与える。このような大規模な計算機シミュレーションの実用化は、さらにスパッタ現象の理解を深め、ひいては膜の成長過程の新たな解釈や制御法を確立させる意味においても今後益々重要になっていくものと考えられる。

#### <スパッタ率>

ターゲットへの入射イオン1個あたりのスパッタ粒子の数をスパッタ率と定義している。このスパッタ率は直接、膜堆積速度を左右する重要なパラメータである。スパッタ率を支配する要因としては、

- ① 入射イオンのエネルギー
- ② 入射イオンとターゲット材料との関係
- ③ 入射イオンの入射角
- ④ ターゲット表面の結晶構造

が主にあげられる。スパッタ率はそれを測定する実験方法によっても種々の変調を受けることが予想されるため、測定者によって値のばらつきがある。しかしながら、概ね Whener 等<sup>77</sup> が中心になって精力的に測定されたものが、いわゆる標準的なスパッタ率として使用されている。また、比較的近年の実験結果、理論計算等をまとめたものが、文献<sup>78</sup> などに見られる。

以下、上記に挙げたそれぞれの要因について簡単に記しておく。

#### ① 入射イオンのエネルギー

それぞれのターゲット物質固有に決まる 10~30eV 程度のしきい値 (閾値) 以下の入射イオンエネルギー  $E$  ではスパッタ現象は起こらないとされる。これは概ね昇華熱の4倍程度と見積もられている。 $E$  が 100 eV 以下ではスパッタ率は、ほぼ  $E^2$  に比例し、100 eV 以上 1 keV 以下程度でほぼ  $E$  に比例する特性となる<sup>79</sup>。このエネルギー領域がスパッタ現象のエネルギー効率という観点か

<sup>77</sup>N.Lacgreid and G.K.Weher : J. Appl.Phys., 32 (1961) 365

<sup>78</sup>R.Behrisch : 'Sputtering by Particle Bombardment' -Topics in Applied Physics-, 47 Springer-Verlag (1981)

<sup>79</sup>R.V.Stuart and G.K.Weher : J. Appl. Phys., 33 (1962) 2345

らは最も効率の高い領域であるといえる。通常、RF スパッタ法やマグネトロンスパッタ法、対向ターゲット式スパッタ法等の成膜用のスパッタ法とされる方法では数百 eV 程度のイオンエネルギーを使用しており、最もエネルギー効率の高い領域を使用していることになる。またイオン加速エネルギーを任意に制御できるイオンビームスパッタ法においても、通常は 500 eV~1 keV 程度で使用している。

### ② 入射イオンとターゲット材料との関係

スパッタ率は、周期律表の順に周期性を持っており、これは昇華熱の周期性にほぼ対応し、さらに入射イオン(質量: $M_1$ )とターゲット原子(質量: $M_2$ )の質量比  $k$  の関数で表されるエネルギー伝達係数  $T_m$

$$T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{4k}{(1 + k^2)} \quad (2.4)$$

$$\text{但し } k = \frac{M_2}{M_1}$$

によってほぼ計算できることが Sigmund<sup>80</sup> により示されている。これによると、通常のスパッタ成膜で使用される数百 eV~1keV 程度のエネルギー領域においてスパッタ率  $S(E)$  は次式で示される。

$$S(E) = \left(\frac{3}{4\pi^2}\right) \alpha_{(k)} T_m \frac{E}{U_0} \quad (2.5)$$

但し、

$U_0$ : 昇華熱 (4~10 eV 程度)

$\alpha_{(k)}$ :  $k$  の単調増加関数

つまりターゲット材料の昇華熱が低く、さらにエネルギー伝達係数が大きい、つまりほぼ同程度の質量を有する入射イオンの場合に効率が良くなる。但し、 $\alpha_{(k)}$  の値が  $k$  が 1 以上で急激に増加してくる関数となるため、実際には  $k$  が 1 よりも大きい場合で最大値をとる。また入射イオンの活性度が高い場合には、ターゲット表面での合金化や化合物形成を引き起こすために、スパッタ率が見かけ上減少する。つまり、不活性ガスイオンを入射させた場合にそのスパッタ

<sup>80</sup>P.Sigmund : Phys. Rev., 184 (1969) 383

率が極大となる。また、入射イオンの質量が大きいほどそのスパッタ率も大きくなる傾向がある。

またターゲット材料が合金である場合で、その構成元素のスパッタ率が異なる場合にはターゲット表面の組成が変化して結果として薄膜の組成とターゲットの組成は一致する。Patterson らは、次式のように元素 A、B よりなる合金ターゲットの表面の組成 A、B の変化を導いた<sup>81</sup>。

$$A = \left( A_0 - \frac{S_B N_0 A_0}{A_0 S_B + B_0 S_A} \right) \exp \left( - \frac{A_0 S_B + B_0 S_A}{N_0^2} F t \right) + \frac{S_B N_0 A_0}{A_0 S_B + B_0 S_A} \quad (2.6)$$

$$B = \left( B_0 - \frac{S_A N_0 B_0}{A_0 S_B + B_0 S_A} \right) \exp \left( - \frac{A_0 S_B + B_0 S_A}{N_0^2} F t \right) + \frac{S_A N_0 B_0}{A_0 S_B + B_0 S_A} \quad (2.7)$$

ここで、

$A_0, B_0$ : スパッタ前の AB 元素の表面密度

$S_A, S_B$ : A, B 元素のスパッタ率

$N_0$ : ターゲット表面の原子密度

$F$ : ターゲット表面のイオン電流密度

$t$ : スパッタ時間

スパッタ時間  $t$  が十分大きい平衡状態ではそれぞれ最終項しか残らないので、膜中の組成は A, B それぞれ  $S_A A$ 、 $S_B B$  であるから結局、ターゲット組成と同一であることを示している。ただし、これには、ターゲットが高温状態でなく内部拡散が無視できることと、十分な平衡状態に達するまでの予備スパッタが必要であること。また基板に付着したスパッタ粒子が再蒸発したり再スパッタされたりする状況の無いことが前提である。このため、組成ズレのない膜を得るためには、ターゲットの冷却を効率よく行なうこと、予備スパッタを十分に行なうこと（通常は上式の時定数は数秒程度である）、また成膜中の膜を必要以上に高温状態にしたり、高エネルギーの粒子で衝撃を受けない状態に設定することが必要となる。

### ③ 入射イオンの入射角

入射イオンの入射角によってもスパッタ率は大きく変化を受けて、ほとんどの材料で、その角度依存性は入射角を  $\theta$  として  $\sec \theta$  に比例する傾向を示して

<sup>81</sup>W.L.Patterson and G.A.shirn: J. Vac. Sci. & Technol., 13 (1976) 157



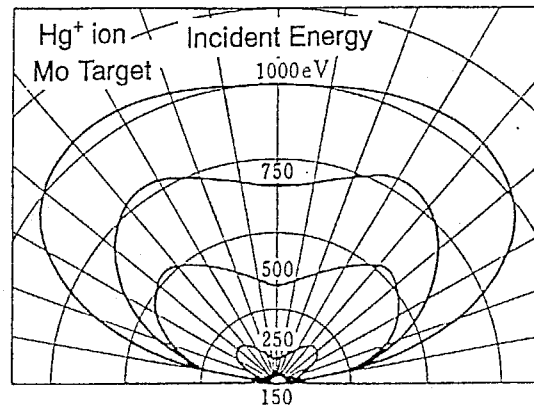


図 2-14: スパッタ粒子の放出角度分布

入射角とともに増大し、約40度から60度付近でスパッタ率が最大となる傾向を有している。

④ ターゲット表面の結晶構造・微細構造とスパッタ粒子の放出角度分布

ターゲット表面に結晶面が出ている場合には、スパッタ粒子の放出角度には、通常最密充填の結晶軸に沿った方向がより大きな確率分布を示す。従って単結晶ターゲットではこの角度分布を考慮することが必要となるが、通常は多結晶あるいはアモルファス状態のターゲットを使用するため、角度分布は平均化される。単結晶ターゲット以外のターゲットからのスパッタ粒子の放出角度分布については、通常、'cosine(余弦)則'で近似できるとされている。しかしながら、図 2-14<sup>82</sup>に示されるように、通常のスパッタ装置において使用される数百 eV 程度の入射イオンエネルギーでは、むしろ鉛直方向よりも側方に放射される確率が高いとされる実験データがある。通常はこの領域を'under cosine 則'で近似する。また入射イオンが 20 keV 以上ではむしろ'over cosine 則'になると言われている。このような放出角度分布は適当なターゲットエロージョン分布の仮定と併せて、計算機による膜厚分布、組成分布、付着粒子入射角度分布等の計算に応用できる基礎情報となる。また、表面凹凸が原子レベルで激しく、スパッタ粒子にとっては大きな山と谷のようになっている場合には、せっかくスパッタされた粒子でも、巨視的なターゲット表面からでてこれなくなる可能

<sup>82</sup>G.K.Wechner and D.L.Rosenberg : J. Appl. Phys., 31 (1960) 177

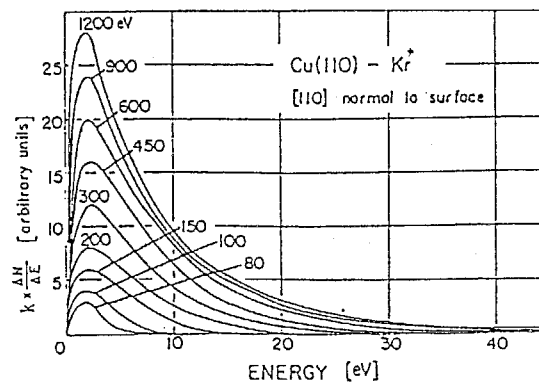


図 2-15: スパッタ粒子のエネルギー分布

性が高くなり、見かけ上スパッタ率が低下する。化合物や合金などを薄膜としたい場合に合金や化合物ターゲットあるいは複合ターゲットを構成する場合があるが、これらの場合に際し著しくスパッタ率の異なる元素で構成されたターゲットにおいては、ターゲット表面に逆拡散してきたスパッタ率の低い元素が蓋をするような形でコーン状の生成物が形成される場合があり、上記機構によるスパッタ率の低下がある。これは特に複合ターゲット構造の場合には注意する必要がある。

さきに述べたように、スパッタ膜を特徴付けるものとして、その堆積粒子の平均運動エネルギーが高いことがあげられる。これは、スパッタ粒子が入射イオンによって引き起こされた運動量交換機構によってたたき出されたものであることによるものである。スパッタ粒子のエネルギー分布<sup>83</sup>は図 2-15 に示すように、数 eV 程度のエネルギーに存在確率が最大となるような分布をとっており、あまり入射イオンのエネルギーによってはその分布の形自体は変化しない。しかしながら、図 2-16 のように入射イオンの質量を変えることによってそのエネルギー分布は変化し、重イオンを用いた方がそのエネルギー分布は高エネルギー側にシフトしていく傾向を持つ。また図 2-17 に示すように、適度な斜め入射の方がそのスパッタエネルギーが高くなるとされている。

このように高いエネルギーをもって飛び出したスパッタ粒子も、雰囲気ガス粒子との衝突を繰り返すうちにその運動エネルギーは下がっていき、最終的に

<sup>83</sup>R.V.Stuart and G.K.Weherner : J. Appl. Phys., 35 (1964) 1819

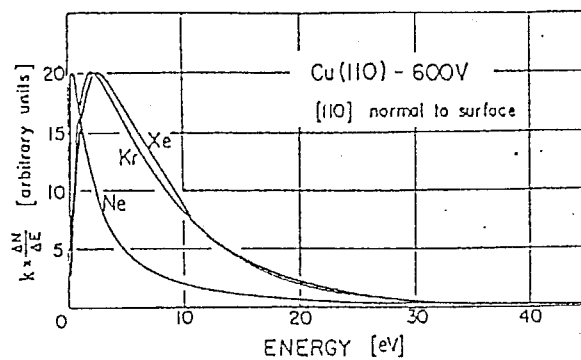


図 2-16: スパッタ粒子のエネルギーの入射イオン質量依存性

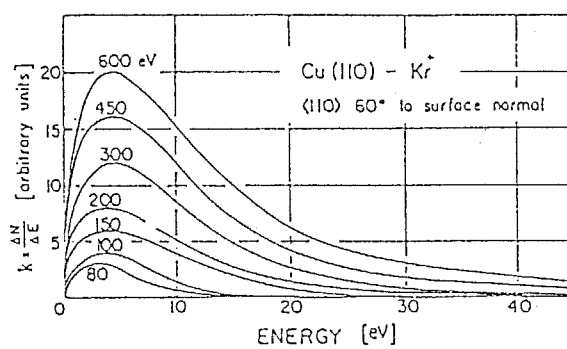


図 2-17: スパッタ粒子のエネルギーの入射イオン入射角度依存性

は雰囲気ガスの熱力学的温度で決まる速度分布になるものと考えられる。この過程を'Thermalization'と呼んでいる<sup>84</sup>が、このように雰囲気ガスとの衝突は、スパッタ粒子のエネルギーを損失させることになる。これを避けるためには、できるだけ低ガス圧下でスパッタを行なうことが望ましい。この場合のスパッタ粒子の平均自由行程は概ね、通常(室温程度)の気体分子の平均自由行程と同程度であるとみなして良い。

成膜を目的としたスパッタ過程においては、その他にも種々の付随現象があるが、成膜の際に注意を払う必要のあるものをここで述べておく。

入射正イオンの衝突によってターゲットから放出された電子を $\gamma$ 電子という。通常は放電プラズマの維持のために必要であるが、ターゲット近傍の陰極降下部で加速されるために、通常対向する位置にある陽極また基板へ直接流入する可能性がある。このような場合には大きな電流密度となるため膜や基板の加熱が問題となる場合がある。特に集束する磁場が基板部に存在する場合には大きな問題となる。

入射イオンの衝突によってスパッタされた粒子が飛び出してくる場合に、電荷の授受が生じてスパッタ粒子がイオン化する場合がある。正イオンの場合は二次イオンと呼ばれ質量分析などを行なう際に有効に用いられているが、スパッタの場合、特にプラズマスパッタの場合は通常ターゲット部に正イオンにとっては引き戻される電界が存在するため、よほど高エネルギーの粒子しか出てこれないと思われる。また、プラズマ中に入っても多くのスパッタ装置はプラズマを磁場により閉じこめているので、この中から抜け出せなくなり、両極性拡散によって拡散していく過程となる。しかしながら、負イオンが生成された場合には陰極降下部の電界によって陽極方向に加速され、陰極降下部に匹敵する大きなエネルギーを持って成長膜面あるいは基板を衝撃する事になる。従って、負イオンの発生はできるだけ抑制し、たとえ生成されたとしてもその加速方向の正面に基板を設置することは避けた方が良い。このような負イオンは電気陰性度の高い元素を含むターゲットにおいて考慮が必要となるが、酸素等を用いた反応性スパッタ法等では、ターゲット表面が一旦、酸化状態になってからその表面がスパッタされる場合が多いため、このような場合にも注意を払う必要

<sup>84</sup>W.D.Westwood : J. Vac. Sci. & Technol., 15 (1978) 1

がある。

入射イオンはターゲット表面および内部の原子と衝突を行った後、ターゲット内に留まるものと、ターゲットから再び離れるものが存在する。ターゲットに電荷を与えてしまえば中性となるため、もはや電界や磁界の束縛は関係なくなってしまうため、ターゲットに入射して電荷を失い、そのまま反射されて後方散乱された場合には、入射時のエネルギーに匹敵するエネルギーを持った反跳高エネルギー粒子が生成される。これはターゲット前方のあらゆる角度成分をもって反跳される可能性があり、十分注意を要する問題である。本論文の第6章ではターゲット元素よりも重い質量数を有する元素でスパッタを行なうことにより、この反跳高エネルギー粒子を抑制する試みについて検討する。

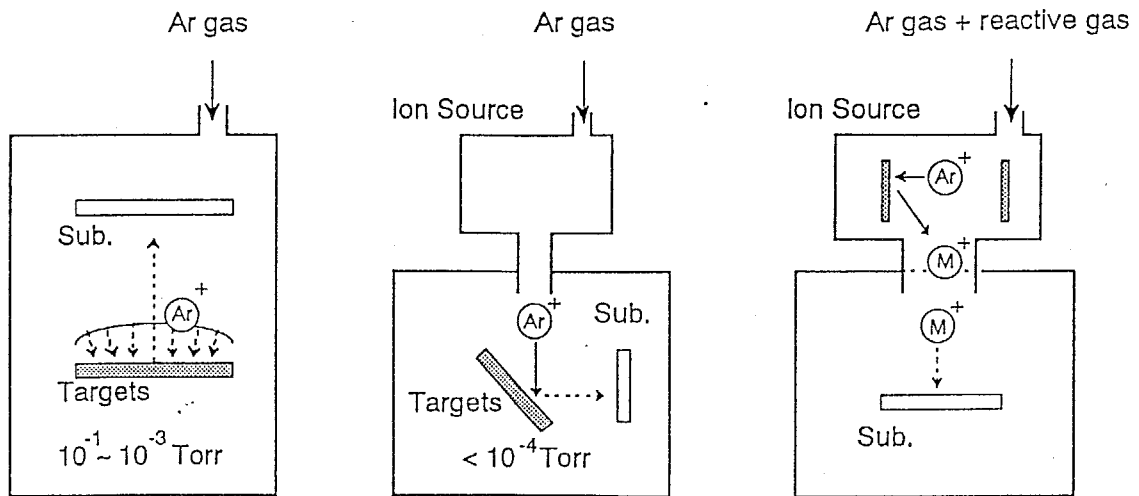
結局、スパッタ成膜過程には上記のような種々の付随現象が互いに関係を持ちながら存在しているために、純粋なスパッタ粒子のみを堆積して成膜したとと思っている場合にも、これらの付随現象が重なりあって成膜過程に大きな影響を及ぼした場合が多くあると考えられるので、注意を要する。次節で述べる各種スパッタ方式はこのような付随現象による影響をできるだけ抑え、かつ高効率にスパッタを行なうための工夫をこらす過程で現れてきたものとみなすことができる。

## 2-5 各種スパッタ方式と対向ターゲット式スパッタ法

### 2-5-1 各種スパッタ方式

スパッタ装置はターゲットとイオン発生用のプラズマとの相対的な位置に関して、図 2-18 (a)、(b) に表されるように ① プラズマスパッタ型と ② イオンビームスパッタ型に大きく分類できる。

① はターゲット表面にバイアス電界部分を介してプラズマが通常接しているタイプのもので、多くのスパッタ装置の基本となるものである。これは比較的高いイオン電流密度がとれるため、一般的に高い成膜速度を得る事ができる。また ② はイオン発生用のプラズマがターゲットと分離されて存在し、このイオン源からイオンを引き出し、加速してターゲットに照射するものである。イオン加速エネルギーや入射角度等を任意に設定できるなどの制御性の高さゆえ、



(a) プラズマスパッタ型 (b) イオンビームスパッタ法 (c) イオンビーム堆積法

図 2-18: スパッタ装置の分類 (a) プラズマスパッタ型 (b) イオンビームスパッタ法 (c) イオンビーム堆積法

スパッタの基礎過程の解析や、微妙な制御を必要とされる膜堆積プロセスに用いられている。イオンビームスパッタ法についてはここではこれ以上の言及は行わない。また図 2-18 (c) に示されるように、スパッタされた金属イオンや反応性ガス原子をプラズマ内でイオン化し、このイオン化粒子を引き出し、加速して直接膜堆積を行なうイオンビーム堆積方式等も考えられる。

最も単純な形式のプラズマスパッタ装置は図 2-19 に示される 2 極スパッタ装置で、ターゲットを陰極とし、陽極上に設置した基板の上に薄膜を堆積させる。プラズマはこの両極間の空間に存在する。DC 放電では放電可能なガス圧は 0.1 Torr 以上となり、スパッタ粒子は基板までの飛行過程で殆ど Thermalization されてしまう。またイオン電流密度もとれないため膜堆積速度も低い、などの欠点がある。種々のスパッタ装置はこの欠点を改善する方法を追い求めて生み出されてきたものといえる。放電電圧を低下させ、さらに低ガス圧下でも放電プラズマを形成するためには、プラズマ安定化用の電子供給機構を設置すること、また  $\gamma$  電子の放電空間での飛行距離を長くして電離効率を高めること、あるいは高周波電界による電子の振動を利用してプラズマ中の電離を促進させること

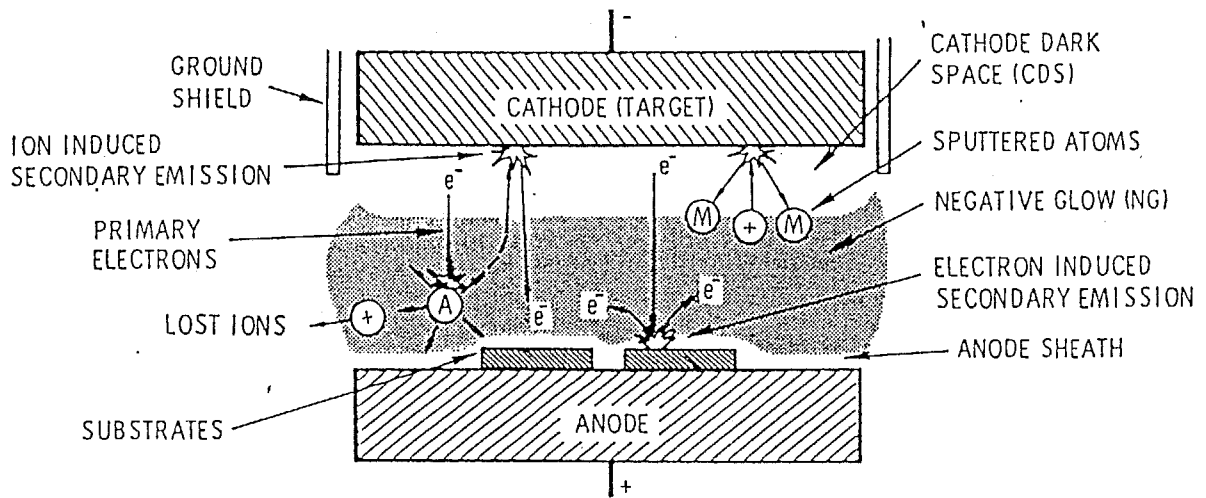


図 2-19: 2 極スパッタ装置の概略図

等が必要となる。3 極あるいは 4 極のスパッタ装置はそれぞれ熱陰極を有しており、電子供給機構を設置したものであるといえる。また電子飛行距離を増やす為にはマグネロンモードを利用したスパッタ法や対向ターゲット式スパッタ法がある。交番電界によるタイプが RF(高周波) スパッタ法である<sup>85</sup>。また磁場による電子のサイクロトロン周期と交番電界周期が等しい場合に起こる共鳴吸収を通じて高密度プラズマを発生させるのが ECR(電子サイクロトロン共鳴) スパッタ法<sup>86</sup> であるといえる。

RF スパッタ法は通常イオンの RF 電界に対する追従距離が放電装置の系に比べて著しく小さくなる周波数帯の電磁波を入射させ、電子の振動により電離を促進したプラズマを利用するものであり、比較的、低ガス圧下で安定した放電が可能となる。通常はターゲットを容量結合にして電力を投入し、陰極の電極面積を陽極に対して小さくし、電子とイオンの移動度の差に起因する自己バイアスがターゲットに誘起されて、スパッタと  $\gamma$  電子の放射が進行するように設定する。RF 放電の特徴はターゲットに導電性のものを使用しなくても持続放電ができるため、絶縁体や強誘電体などの薄膜作成法として重要な位置を占

<sup>85</sup> 例えば、B.N.Chapman : 'Glow Discharge Processes' John Wiley & Sons (1980) 等

<sup>86</sup> 松岡茂登、小野肇一 : 応用物理 57 (1988) 1301

めている。次に述べるマグネトロンターゲットと組み合わせたRFマグネトロンスパッタ法も良く用いられている。

電磁界 ( $E$ 、 $B$ ) が存在するときの電子の軌道<sup>87</sup> は、磁力線垂直方向の運動量の絶対値を保存して、サイクロトロン運動を行いながら、 $B$  に平行な電界成分に加速される運動に  $E \times B$  方向のドリフト運動が伴った運動を行なう。これをターゲット近傍付近で、陰極面に平行な磁界が存在している陰極降下部に適用してみると、陰極降下の電界で加速された電子はサイクロイド運動を行いながら  $E \times B$  方向にドリフトを行っていき、直行電磁界であれば、途中で衝突等のエネルギー損失が発生しない限り電界方向には平均的には移動しない。このドリフト方向をターゲット表面で周回させ、電子飛行距離を延ばし、電離確率を高めたものがマグネトロンスパッタ装置である。このマグネトロン化により大幅な電流密度の向上と低ガス圧放電 ( $\sim 1\text{mTorr}$ ) が実現され、膜堆積速度の著しい向上、スパッタ粒子本来のもつ高い運動エネルギーを反映した特徴のあるスパッタ膜が得られるようになり、マグネトロンスパッタ法はスパッタ法の実用化に多大な貢献をもたらした。マグネトロンスパッタ装置には種々のものが考案されている。通常使用されるのが図 2-20 に示される平板型のプレーナマグネトロンと呼ばれるものである。通常のものでは、平板ターゲットの裏面に設置した磁石による漏れ磁界がターゲット表面に平行成分を作り出すことを利用して電離効率を高め、リング状の高密度プラズマがターゲット面上に形成している。しかしながら、漏れ磁界を利用しているために、磁場は図 2-20 の様に円弧状となり、磁力線分布も不均一となり、プラズマ中の荷電粒子の拡散の原因となる。しかもターゲット中央部や端部から発生した磁力線がほぼ垂直に延びる場合もあるため、電子がこれに沿って運動し、逃走電子<sup>88</sup> となって陽極上の基板に集束されて照射される場合もあるため、基板近傍が完全にプラズマフリーの状況とするのが困難となる。また、ターゲット形状を円筒状として、その外側あるいは内側でマグネトロンモードで放電を行なうものが同軸型マグネトロン型<sup>89</sup> である。マグネトロン放電としては理想的であるが、ターゲットの作製が困難であったり、両端での電子の閉じこめ方法に問題がある。

<sup>87</sup> J.L.Vossen and W. Kern ; 'Thin Film Processes', Academic Press (1978) 81

<sup>88</sup> J.L.Vossen and W. Kern ; 'Thin Film Processes', Academic Press (1978) 158

<sup>89</sup> J.A.Thornton : J. Vac. Sci. & Technol., 15 (1978) 171



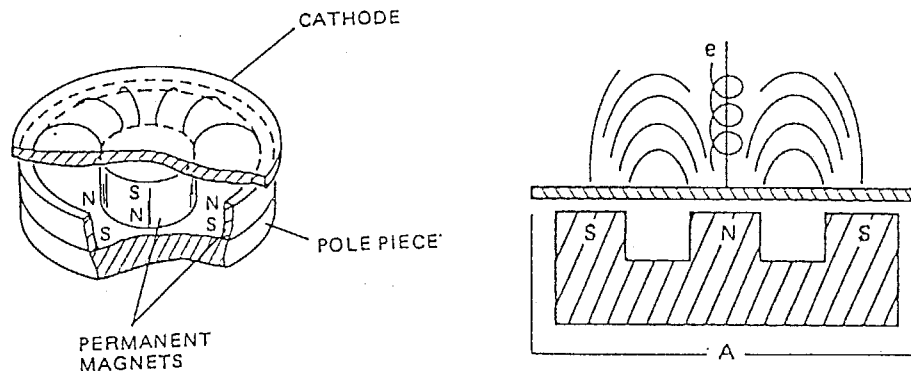


図 2-20: 平板マグネトロンスパッタ装置の磁力線分布と逃走電子

対向ターゲット式スパッタ法については次説で詳述するが、マグネトロンが  $E \times B$  ドリフトを利用して電子の飛行距離を増加させているのに対して、磁場を  $\gamma$  電子とプラズマ中の電子軌道の拘束のために主として使用し、両ターゲット表面に生じた陰極降下部の電界を電子に対するミラー電界として作用させ、 $\gamma$  電子を両ターゲット間の往復運動をさせることにより飛行距離を増加させ、電離を促進し、しかも効率の良いプラズマ閉じこめを行なうことができる装置である。基板はこの収束されたプラズマには直接さらされない位置に置くことができるためきわめて品質の良い膜を作製することができる。

近年注目されだしたのが ECR プラズマの利用である。これは印加磁場が数百～数 kOe の場合の電子サイクロトロン周波数が数 GHz 程度となるため、マイクロ波による電子サイクロトロン共鳴によるプラズマを発生させ、これを磁場拡散によりイオンビームとして取り出してエッチングや CVD 等に用いる方法である。このプラズマ中のイオンを負にバイアスしたターゲットに衝突させてスパッタ粒子をたたきだし、このスパッタ粒子をもイオン化し、拡散磁場によるイオンの加速流とともに基板まで輸送して膜を作製する方式が図 2-21 に示される ECR スパッタ法である<sup>90</sup>。活性なイオン種、励起種を基板上で堆積させて膜を作製することができるため、化合物薄膜の形成などに効果があると考えられる。

<sup>90</sup>松岡茂登、小野堅一：応用物理 57 (1988) 1301

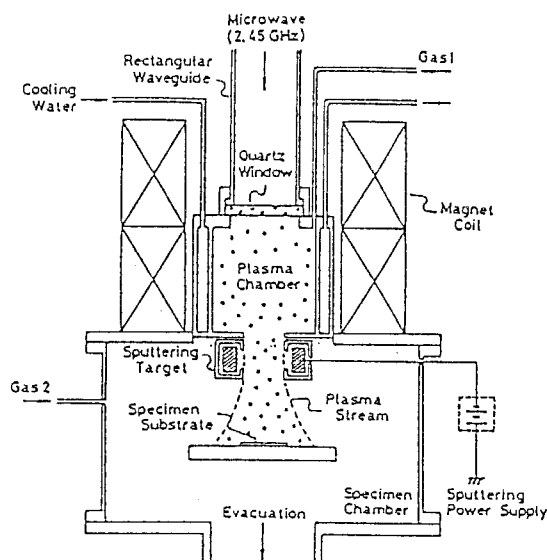


図 2-21: ECR スパッタ装置の一例

### 2-5-2 対向ターゲット式スパッタ法

本節では、本研究で主として使用する対向ターゲット式スパッタ法<sup>91</sup>について述べる。図 2-22 は対向ターゲット式スパッタ装置の概略図である。2 枚のターゲットを対向させて配置し、この間の空間にターゲット面と垂直な方向の磁場を印加する。この図の装置ではターゲット裏面に設置された磁石によりこの垂直磁場を印加しているが、電磁石等によっても供給可能である。ターゲットは両方とも同時に陰極(カソード)として負電位にバイアスされて動作し、シールドリングや装置の容器内壁が陽極(アノード)として機能する。放電プラズマは図 2-23 に示されるように両ターゲット間の空間に発生するが、そのプラズマ中の電子およびターゲットに入射するイオンによってたたき出された  $\gamma$  電子は、磁力線に沿った方向には移動できるが、磁力線に対して垂直な運動量を有する場合には、サイクロトロン運動を行いながら、磁力線に巻き付く運動を行なう。このため、これらの電子群は磁力線で作られた両ターゲット間の空間にその運動が制限される。一方、両ターゲットの表面には陰極降下部が存在し、しかもこの電位降下分の正味の値は両ターゲットにおいて等しいため、電子に

<sup>91</sup>星 陽一：博士論文東京工業大学 1983 年

M.Naoc, S.Yamanaka and Y.Hoshi : IEEE Trans. on Magn., MAG-16 (1980) 646

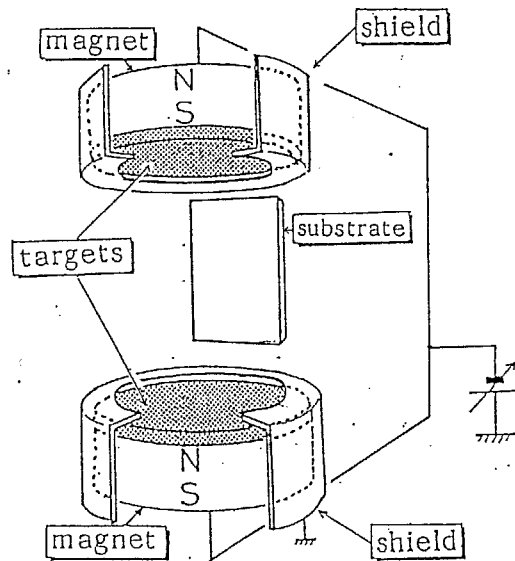


図 2-22: 対向ターゲット式スパッタ装置の概略図

としては、一種の電界による反射板（電界ミラー）となる。このため、磁力線に沿ってターゲット前面の陰極降下部に到達したプラズマ中の電子や  $\gamma$  電子などは、この電界ミラー間の往復運動を行ない、両ターゲット間の空間に閉じこめられる。このうち、 $\gamma$  電子は陰極（ターゲット）から陰極降下部で加速され、その電位降下分のエネルギーを持って対向するターゲット方向に磁力線に沿って進むが、途中で雰囲気ガスとの衝突を起こせば、これを電離（衝突電離）して新たなプラズマを構成する正イオンと電子を作り出す可能性がある。また途中で無衝突になったとしても、進行方向にあるターゲットの前面の陰極降下部で逆加速され、再びプラズマ中に入射させられるため、この  $\gamma$  電子はその飛程が非常に長くなり、電離を起こす確率が著しく高められ、高密度プラズマが形成される。一方、プラズマ中の電子がこのように磁力線と電界ミラーにより閉じこめられる事により、プラズマ中の正イオン群は、プラズマ中での電気的中性条件を満たす必要性からこれらの拘束された電子群と静電的に結びついてゐる。ゆえに、結局プラズマ全体としても、両ターゲット間の空間に閉じ込められる事になる。

このように閉じこめられた高密度プラズマからイオンがターゲットに加速さ

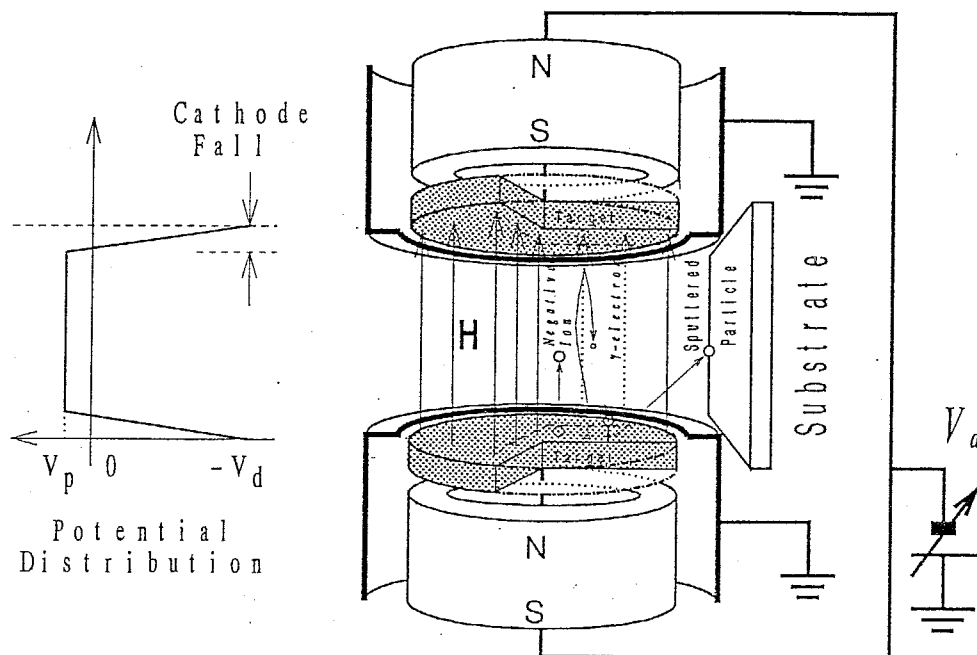


図 2-23: 対向ターゲット式スパッタ法の動作原理と電位分布

れて入射する事により、スパッタを起こす事ができると同時に  $\gamma$  電子も発生して放電が持続する事となる。電子群は気体ガス分子等との衝突によりエネルギーを徐々に失うとともに、磁力線にも乗り移りながら拡散現象を起こし、最終的にはターゲット周囲に設けられたシールドリングに吸収されるなどして寿命を閉じる。また、電気陰性度の高い元素のスパッタや、酸素等の負イオンを発生し易い反応性ガスを用いた場合には、ターゲット表面から離脱する負イオンが陰極降下部の電界で加速されるが、対向ターゲット式スパッタ法の場合の負イオンは対向するターゲット方向へ向かう。

このため、図 2-24 のように膜が堆積する基板をこの高密度プラズマの外側に置く事ができれば基板はプラズマフリーの状態となり、 $\gamma$  電子や負イオン等の直接的な衝撃を受けずに膜が形成される事が可能となる。このことが対向ターゲット式スパッタ法の大きな特長である。

対向ターゲット式スパッタ法においては、プラズマ閉じこめ効率と、ガス粒子のイオン化(電離)効率が高いため、高密度のプラズマを維持する事ができ、

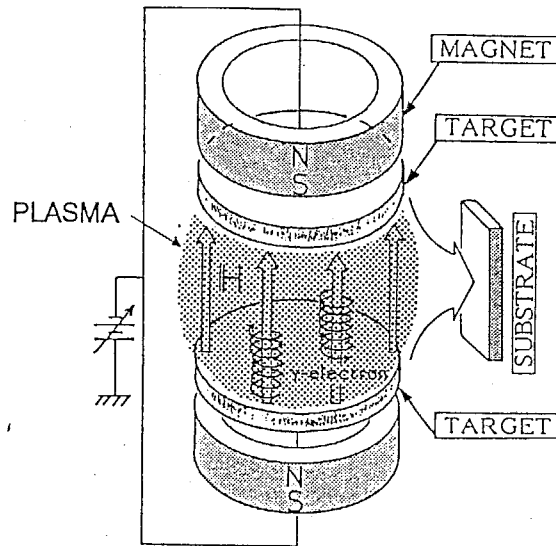


図 2-24: 対向ターゲット式スパッタ法におけるプラズマと基板位置

比較的低電圧(数百V程度)で大きな電流密度を得る事ができ、マグネトロン放電とほぼ同程度の電流-電圧領域で動作できる<sup>92</sup>。しかしながら、対向ターゲット式スパッタ法においては、本質的にプラズマの閉じこめ効率の高い事と、ターゲット間のプラズマ中を高速の $\gamma$ 電子が往復してビーム状に進行するために、ビーム-プラズマ相互作用<sup>93</sup>と呼ばれる、一種の電子波動とプラズマ波動間でのエネルギーの授受が行われ、さらに高密度な電離状態を作り出す事が可能な事が示唆されており、動作ガス圧としても非常に低いガス圧で放電の維持が可能である。このような高真空度での成膜は、次節で述べるように、スパッタ粒子が雰囲気ガスとの衝突による散乱過程を経ない分だけエネルギーの高い状態に保持された状態で基板に到達するため、特長のある膜を作製する事ができる。

<sup>92</sup> 星 陽一：金属表面技術「スパッタリング」30(1979)241

<sup>93</sup> J.E.Simpson and D.A.Dunn : J. Appl. Phys., 37(1966)4201

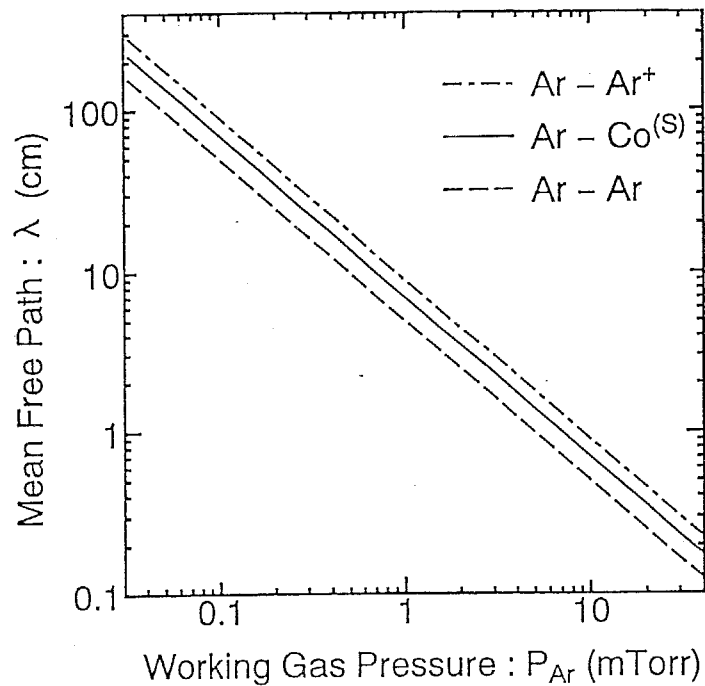
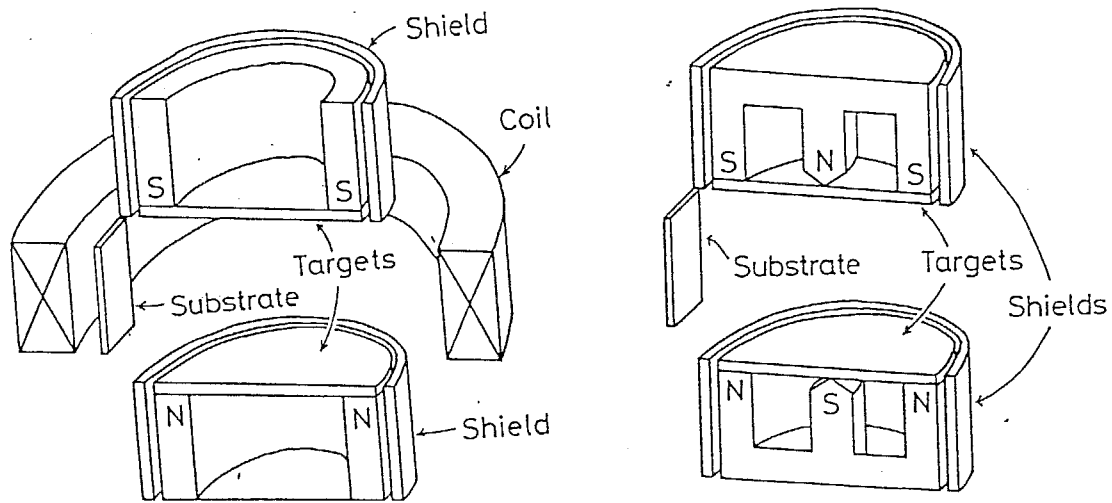


図 2-25: 動作ガス圧  $P_{Ar}$  に対する粒子の平均自由行程

### 2-5-3 高真空度領域動作型スパッタ法

スパッタ法により薄膜を作製する場合には、雰囲気ガス圧は主に放電の起こし易さとプラズマ密度、そしてスパッタされた粒子の輸送過程において重要な役割を演ずる。スパッタされた粒子の平均自由行程は、ほぼガス圧の逆数に比例して増加する。図 2-25 に動作ガス圧  $P_{Ar}$  に対する粒子の平均自由行程の計算結果を示す。一例として Co スパッタ粒子の 1mTorr における平均自由行程は約 70mm 程度と見積もられる。通常使用される装置寸法 (ターゲット-基板間距離が数 cm 程度) では、スパッタ粒子はほぼ無衝突か、1 回程度の衝突を経た後基板に到達する。つまりガス圧が低い方がスパッタ粒子のエネルギーがそのまま保存された状態で基板まで到達する。このためスパッタ装置においては通常できるだけ低いガス圧で動作させる事が理想的と考えられる。

対向ターゲット式スパッタ (FTS) 法は、プラズマの閉じ込め効率が高いことから、高い膜堆積速度を保ちながら、0.1mTorr 程度の低アルゴンガス圧でも安定した放電が可能である。低動作ガス圧下で作製した Co-Cr 膜は、緻密な構造をとるため機械的な強度が大きく、結晶配向性も良好となることが知られて



(a) 外部磁界重畳型

(b) マグネトロンターゲットによるハイブリッド型

図 2-26: 対向ターゲット式スパッタ法の磁場印加法の形態 (a) 外部磁界重畳型 (b) マグネトロンターゲットによるハイブリッド型

いる。しかしながら、放電電圧が必然的に高くなることから、負イオン、反跳アルゴンなど高エネルギー粒子による膜の損傷が懸念される。このため、放電電圧の低減化が必要とされる場合がある。

対向ターゲット式スパッタ法においては、その印加磁場が低ガス圧中での高効率の電離を促進し、プラズマの維持を可能ならしめている。そこで、次のような磁場印加法について検討した<sup>94</sup>。

(1) 外部コイルによる磁界を永久磁石のそれに重畳させ、プラズマ収束磁界の強度を高める。(図 2-26 (a))

(2) マグネトロン用ターゲットを対向させ、マグネトロンモードと対向モードのハイブリッド型放電を形成し、対向マグネトロン方式とする。(図 2-26 (b))

ターゲットには 100 mmφ の Al(3N) を使用し、ターゲット間隔は 115 mm で、永久磁石のみによるプラズマ収束磁界は、ターゲット間中央位置で約 130

<sup>94</sup>中川茂樹、隅出真、直江正彦：昭和 62 年電子通信学会・材料部門全国大会講演予稿集 (1982)

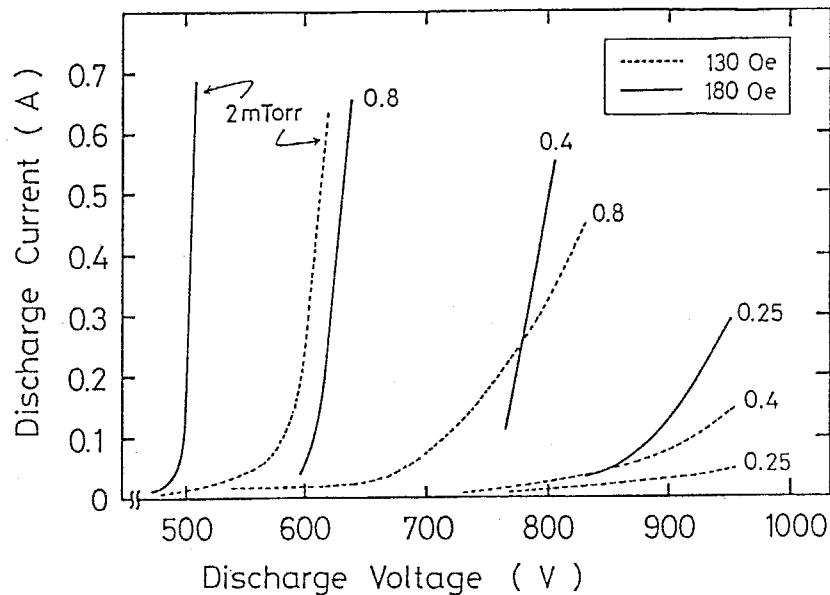


図 2-27: 放電電圧-電流特性の外部磁場印加効果

Oeである。

図 2-27 は、アルゴンガス圧を変えた場合の電流電圧特性である。点線は永久磁石のみにより磁界を印加した場合、実線は図 2-26 (a) に示すような外部コイルによる磁界も重畳させた場合である。磁界が大きい方が放電に必要な印加電圧が小さく、微分インピーダンス(電流増加分に対する電圧増加分の割合)も小さくとることができる。この効果は、ガス圧が低い領域でより顕著に現れている。

ここで、印加磁場は、図 2-26 (a) の外部コイルの電流を変えることにより変化させた。印加磁場が増加するにしたがって、必要な印加電圧が減少しており、この効果は、やはりガス圧が低いほど顕著に現れている。また、0.8 mTorr 以下では、極小値が存在し、印加磁界の最適値が存在することを意味している。いずれにしても、Al ターゲットをスパッタする場合、200 Oe 程度の印加磁場強度が必要であることがわかる。

一方、図 2-26 (b) の対向マグネトロン式スパッタ法の場合、マグネトロン用磁界は、FTS と同一の円筒磁石と軟鉄材による磁気回路によって構成した。図 2-29 にそのときの放電電流電圧特性を示す。FTS 法の放電に比べ、低い印加電圧で放電し、低ガス圧領域においてこの効果が顕著に現れていることがわ



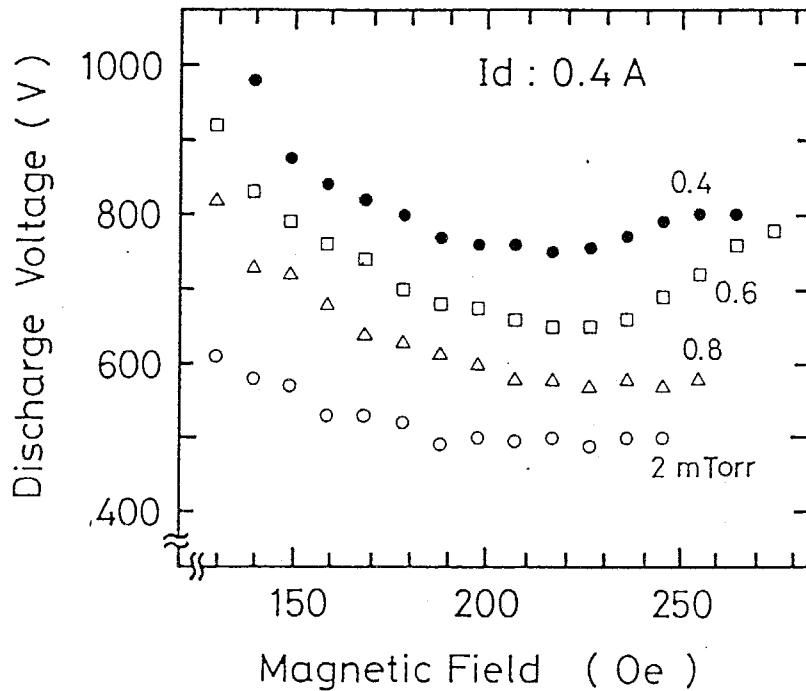


図 2-28: 放電電圧の印加磁場に対する変化

かる。しかしながら、同じ電流値でみた場合の微分インピーダンスは高くなっている。以上のことから、対向マグネトロン法は低電流時には放電電圧を低減させるために有効な方法であるが、大電流を流す場合はマグネトロンモードの磁界が FTS モードのプラズマ収束磁界を打ち消す方向に印加されているため、損失が大きくなるものと考えられる。

以上の結果から、放電印加電圧を低減するための一つの有効な方法として、磁場形態及び磁場強度の最適化を図ることがあることが示される。

放電電圧を低下させる方法としては、この他にも種々考えられるが、例えば使用動作ガス種を変える事も効果がある。表 2.3 は各種の希ガス種の電離電圧であるが、周期律表の下にあたる重元素ほどその電離電圧は低いため、放電維持電圧は低い状態で維持できる可能性がある。またこのような重元素は一般的に電離衝突断面積も大きいため、電離能率も大きくなる。

実際 Co-Cr ターゲットを用いて Ar と Kr をガス種として使用して放電した場合の放電電圧は、Kr を使用した場合の方が特に 0.1 mTorr 以下の低ガス圧領域で数十 V から百 V 程度放電電圧の低下が確認された。第 7 章でも述べるよ

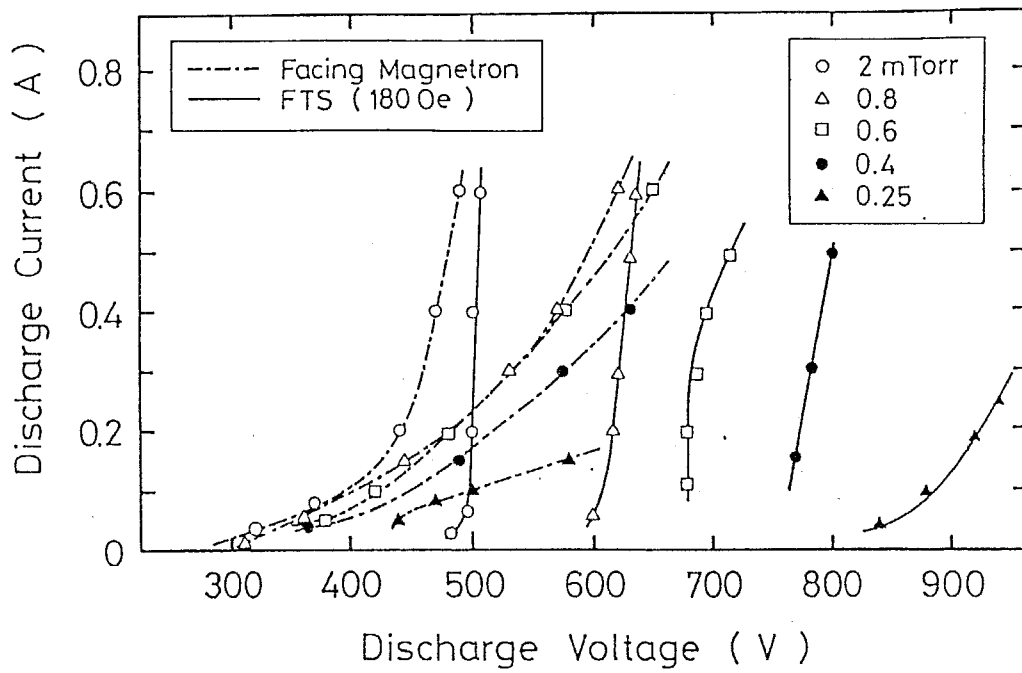


図 2-29: ハイブリッド型対向ターゲット式スパッタ装置の放電電圧-電流特性

表 2.3: 各種の希ガス種の電離電圧

原子	原子番号	原子量	第 1 電離電圧 $V_{i1}$	第 2 電離電圧 $V_{i2}$	第 3 電離電圧 $V_{i3}$
He	2	4.03	24.58	54.40	
Ne	10	21.8	21.56	41.07	63.5
Ar	18	39.9	15.76	27.6	40.9
Kr	36	83.7	13.996	24.56	36.9
Xe	54	130.2	12.127	21.2	32.1

うに、3d 遷移金属原子よりも重いイオンでスパッタを行なう方がスパッタ粒子のエネルギーが高く、反跳高エネルギー粒子を抑制する事ができるなどの有利な点があるため、今後注目される方法であろうと考えられる。

本研究で使用した対向ターゲット式スパッタ装置について、ここで若干の説明をしておく。

本研究において主に使用した対向ターゲット式スパッタ装置は、2種類である。基本となる対向ターゲット式スパッタ源が三基装着されている図 2-30 の三層連続堆積式対向ターゲット式スパッタ装置 (三層膜装置)、および図 2-31 に示されるようにスパッタ源を四基装備したテープ媒体作製用四層連続堆積式対向ターゲット式スパッタ装置 (テープ媒体作製装置) を主として使用した。図 2-30 (a) は「三層膜装置」を上からみた図である。ターゲットを3種類取り付けることができ、ターンテーブルをステッピングモータにより回転させて、3種類の材料からなる積層膜を作成することができる。同図 2-30 (b) は、横から見た図である。ターゲットは 100mm $\phi$  で、ターゲット間隔 120mm で設置されている。また各ターゲットは、高融点はんた、あるいは導電性接着剤「シルベスト」でボンディングされている。

テープ媒体作製用スパッタ装置の概略を図 2-31 に示す。4対の対向ターゲット式スパッタ源が設置されおり、キャンロールで PEN 等の高分子基板を搬送することにより、最高で4層の積層構造を有するテープ媒体を作成することができる。ターゲットの大きさは 100 × 100 mm<sup>2</sup> , ターゲット間隔は 100 mm , ターゲット基板間距離は 150 mm である。

図 2-32 は2層膜および多層膜を作製する場合の基本的な装置の概略図である。2基の対向ターゲット式スパッタ源の成膜領域に基板を順次あるいは交互に移動して膜堆積を行なうものである。

## 2-6 まとめ

以上、磁気記録技術とそこで使用される磁性薄膜デバイスを形成するための薄膜技術をスパッタ法を中心として述べてきた。現在の高密度磁気記録分野、とりわけ、垂直磁気記録技術で使用される磁気記録用ヘッドや記録媒体はいず

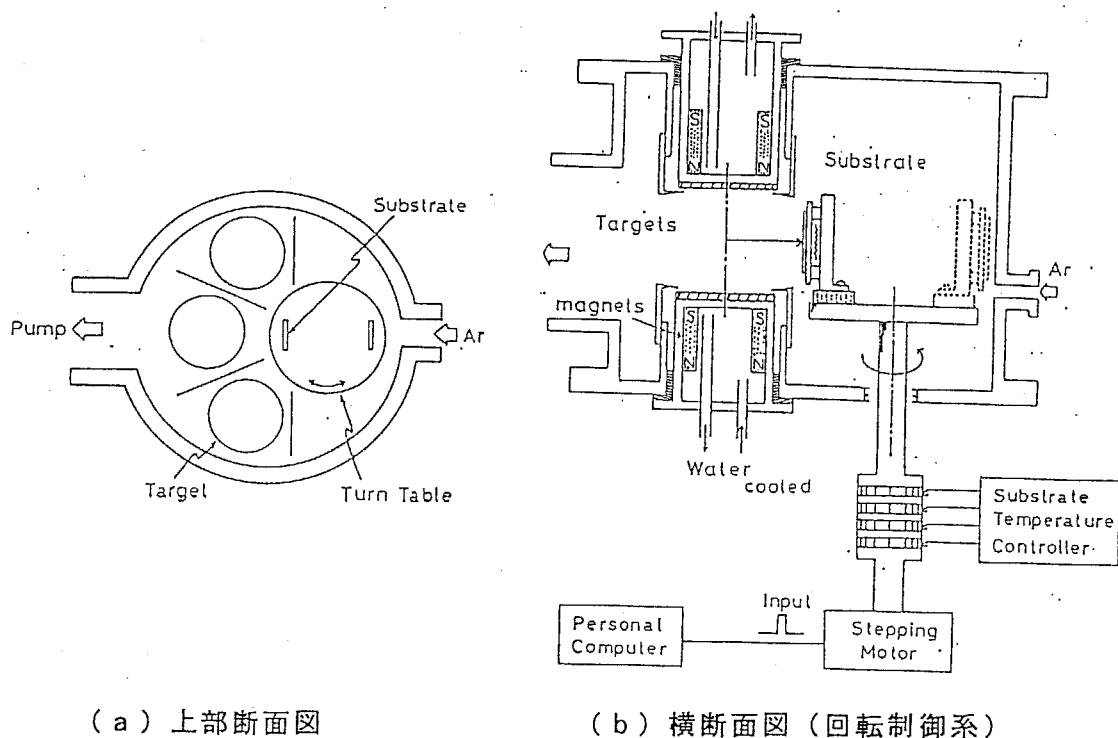
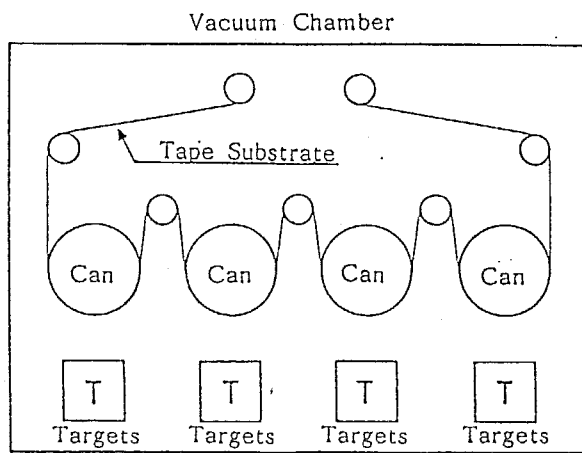
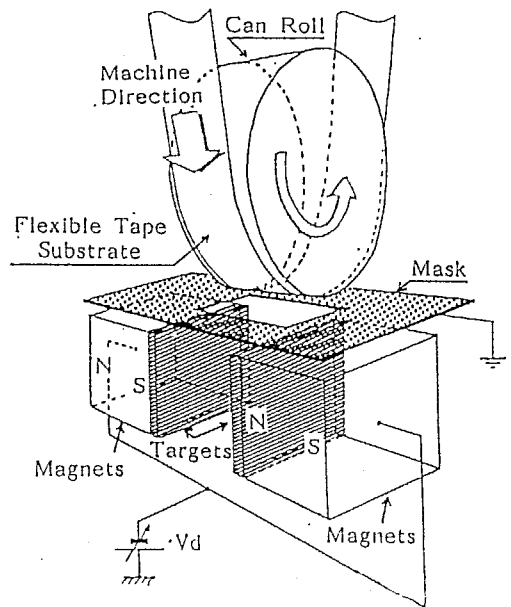


図 2-30: 三層連続堆積式対向ターゲット式スパッタ装置 (三層膜装置) (a) 上部断面図、(b) 横断面図 (回転制御系)



(a) 装置全図



(b) 対向ターゲット式スパッタ源とキャンロール

図 2-31: テープ媒体作製用四層連続堆積式対向ターゲット式スパッタ装置 (テープ媒体作製装置)

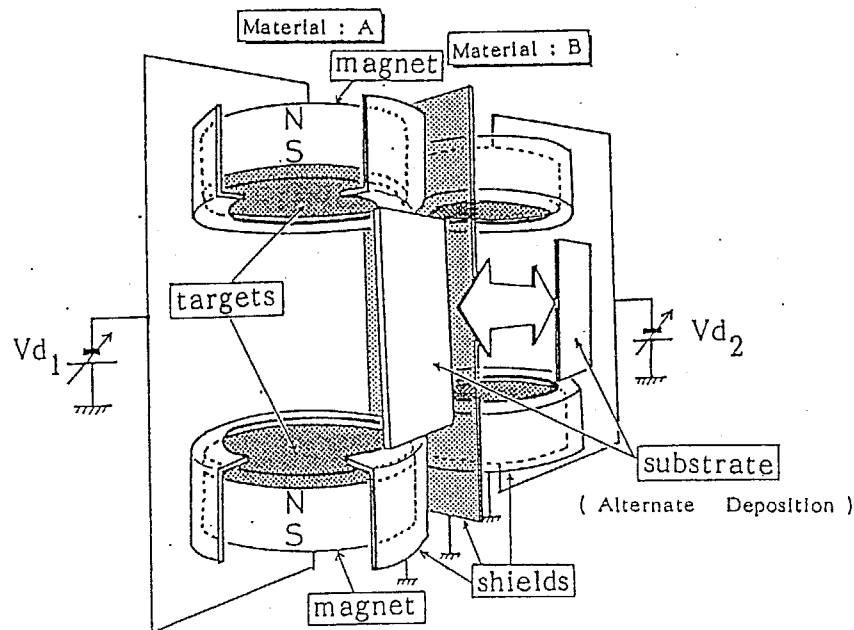


図 2-32: 2層膜連続堆積用装置の概略図

れも薄膜およびそれを微細加工したもので構成されており、そこで使用される磁気記録用磁性薄膜の材料は磁性合金膜が主体となっている。種々の薄膜形成法の中でもスパッタ法は、その組成制御性と付着強度の高さや高品質の薄膜が得られる特徴が生かされて、これらの磁気記録デバイス用磁性薄膜の分野では多用されている技術である。本研究で主として取り上げる対向ターゲット式スパッタ法はこのような高品質の膜を高い成膜速度で作製することができるため、対向ターゲット式スパッタ法について詳述した。次章以降で、このような磁気記録用の各種磁性薄膜の対向ターゲット式スパッタ法を用いた形成法およびその物性について述べるものである。

## 第3章

# Co-Cr および Fe-Zr 垂直磁気異方性 薄膜

### 3-1 はじめに

前章でも述べた通り、垂直磁気記録媒体としては Co-Cr が最も有望視され、かつ実際の高密度記録再生特性も実証してきている。本章では実際の Co-Cr 薄膜をスパッタ法により作製する場合の基本的な作製条件を設定する際の指針と、対向ターゲット式スパッタ法を用いた場合の特長などを通常的量産型スパッタ法の代表であるマグネトロンスパッタ法との比較において行ってみる。関連して、マグネatron式スパッタ法で比較的良好な Co-Cr 薄膜を作製するための改良法や、RF プロセスを導入した場合の膜構造の変化についても述べる。また、Co-Cr 薄膜を凌ぐ、あるいは匹敵する程度の特性を有する垂直磁気記録媒体が Fe 基合金薄膜で作製できれば、省資源・原料コストの面からも望ましい。このような試みのなかで本研究において見いだされた Fe-Zr 薄膜の垂直磁気異方性、磁化特性等について述べる。

## 3-2 Co-Cr スパッタ膜の作製とプロセス依存性

### 3-2-1 Co-Cr 膜の c 軸配向度制御因子

ここでは実際に Co-Cr 薄膜をスパッタ法で作製する場合の作製プロセス依存性に関して記述しておく。現在のところ、媒体作製のための量産性のある膜堆積技術としては蒸着法と高速スパッタ法が挙げられる。蒸着法では膜堆積速度は1~2桁程度スパッタ法よりも高い<sup>1</sup>が、膜質の点ではその配向度の確保の困難さと、高い保磁力を得るための基板温度が300~400℃程度と高いことが問題として挙げられている。これらは、蒸着粒子の持つ低エネルギー性や高速堆積によるクエンチ効果などが関係していると考えられる。このため、高品質な膜を形成するためにはスパッタ法の方が優れているといえる。ここでは高速スパッタ法の代表としてマグネトロンスパッタ法と対向ターゲット式スパッタ法で作製した膜の比較を行ってみる。

図 3-1 は本実験に使用したマグネトロンスパッタ (以下 MGS と略記) 装置 (a) と対向ターゲット式スパッタ (以下 FTS と略記) 装置 (b) の概略図である。MGS 装置には 100 × 90 mm で厚さ 3 mm の  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  合金板を使用した。FTS では同じ組成の 100 mmφ の円盤を 2 枚使用している。図 3-2 はターゲットの単位面積あたりに 1w の投入電力を与えた場合の規格化した膜堆積速度のターゲットから基板までの距離 L の依存性である。L の定義としては対向ターゲット式スパッタ装置の場合は図 3-1 (b) 中に示す L として定義した。全体的に FTS 法の方がわずかながら高い成膜速度を有している。MGS と FTS では距離に対する依存性がそれぞれ-1.5 乗、-1.9 乗で変化している。対向ターゲット式スパッタ法の場合に距離依存性が大きいのは、基板からみた放射源が MGS の場合は面放射源に近いリング型の放射源となるのに対して、FTS の場合では点放射源に近い事を意味しているが、FTS の場合では、成膜可能な基板の位置のうち等価な位置が大面積にわたっている事を示している。

図 3-3 は Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の膜作製時のガス圧依存性を MGS 法と FTS 法について調べた結果の代表例を示したものである。両者とも 1~2 mTorr

<sup>1</sup>R.Sugita, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-17 (1981) 3172

R.Sugita, et.al., : IEEE Trans. on Magn., MAG-20 (1984) 687

C.F. Brucker, et.al. : IEEE Trans. on Magn., MAG-24 (1988) 2359



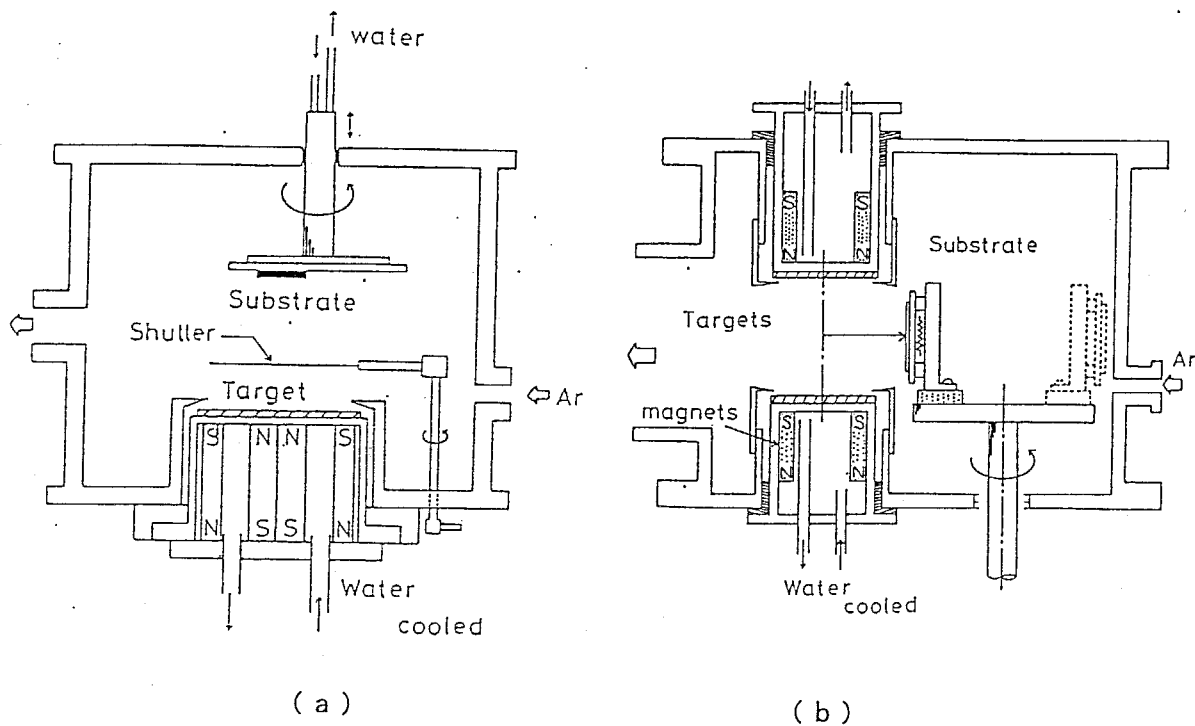


図 3-1: (a) 本実験に使用したマグネトロンスパッタ (MGS) 装置、(b) 対向ターゲット式スパッタ (FTS) 装置の概略図

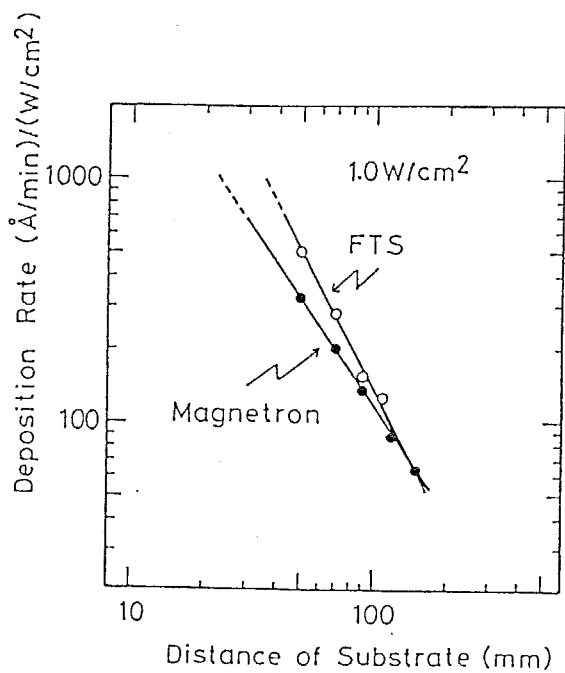


図 3-2: 規格化膜堆積速度 ( $1\text{w}/\text{cm}^2$  時) のターゲット-基板間距離  $L$  依存性

付近で $\Delta\theta_{50}$ は最小値を示し、良好なc軸配向度が得られている事が示されている。しかし、全体的にFTS法による膜に比較して、MGS法による膜の $\Delta\theta_{50}$ は高く、配向度が悪化している事がわかる。また、MGS法の場合の放電可能となるガス圧の下限は約1mTorr程度であり、 $10^{-4}$ Torr台での放電は不可能あるいは非常に不安定となる。これはターゲットとして強磁性体を使用したため表面漏洩磁界が弱くなり、 $\gamma$ -電子の閉じこめ効率が悪いためと、後に説明する磁場分布が不均一な事による'逃走電子 (escaping electron)'による電離効率の損失が平均自由行程が長くなった分だけかえって大きくなった事によるものと考えられる。これに対してFTS法では空間磁界の強さに対するターゲット材の影響が少ないため、 $10^{-4}$ Torr台でも安定した放電を持続する事ができる。MGS法においてガス圧を1.5 mTorr程度に固定してターゲット-基板間距離を変化させた場合の $\Delta\theta_{50}$ の変化を調べたのが図3-4である。ターゲット-基板間距離が50~80 mm程度までは比較的良好なc軸配向度を示すが、100mm以上の基板位置では急激に悪化する。このことは、後述するように、スパッタ粒子の平均自由行程の減少に伴うThermalizationの効果によるスパッタ粒子のエネルギーの減少によって、基板上での十分な結晶化とc軸配向度が得られなくなった事に関係している。これはスパッタ成膜課程に共通して起こる問題であるため、後においてもう一度考察を加える。ここではMGS法において特に問題となる、低ガス圧条件下での $\gamma$ -電子流の影響について若干の考察を加える。

図3-5は上記の膜の保磁力 $H_c$ のターゲット-基板間距離依存性を示したものである。50mmで800 Oeあった垂直方向保磁力 $H_{c\perp}$ は距離の増加とともに低下する。Co-Cr薄膜の $H_{c\perp}$ は作製時の基板温度によって変化し、基板温度の高い場合に高い $H_{c\perp}$ が得られることが知られている。基板自体は本実験の場合とはとりわけ加熱を施していないため、ターゲット-基板間距離が小さい場合には、基板が他の原因で加熱された事が想像される。図3-6はMGS法で作製した膜の膜中における各位置での結晶粒径 $\langle D \rangle$ 、結晶面間隔 $d_{002}$ 、 $\Delta\theta_{50}$ をプロットしたものである。膜中央部(0の位置)では膜の $\Delta\theta_{50}$ は中央部から2cm離れた位置での値と比べて若干悪化している。また面間隔 $d_{002}$ も周辺部よりも低い値になっていたり、結晶粒径 $\langle D \rangle$ にも中心対称性が見られる傾向にあるといえる。このようなMGS法によるスパッタ膜の特性の中心対称性は、ター

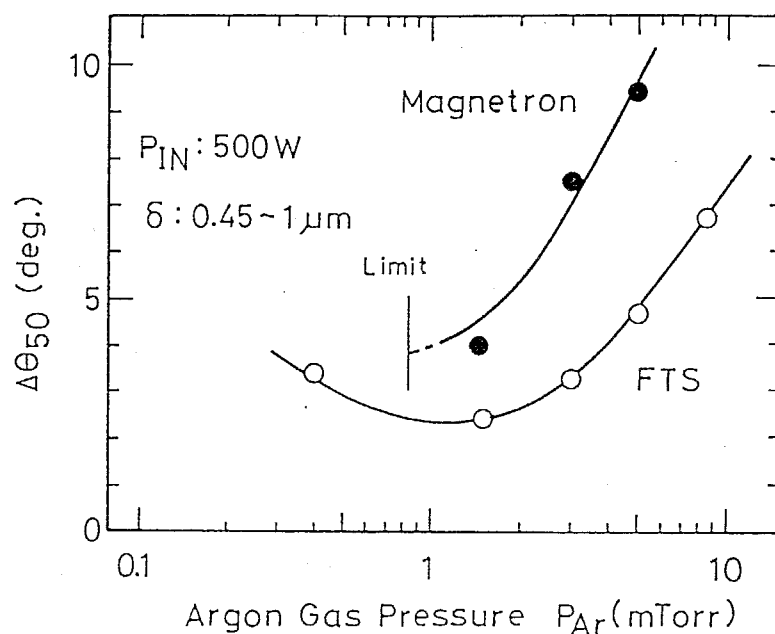


図 3-3: Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の膜作製時ガス圧依存性

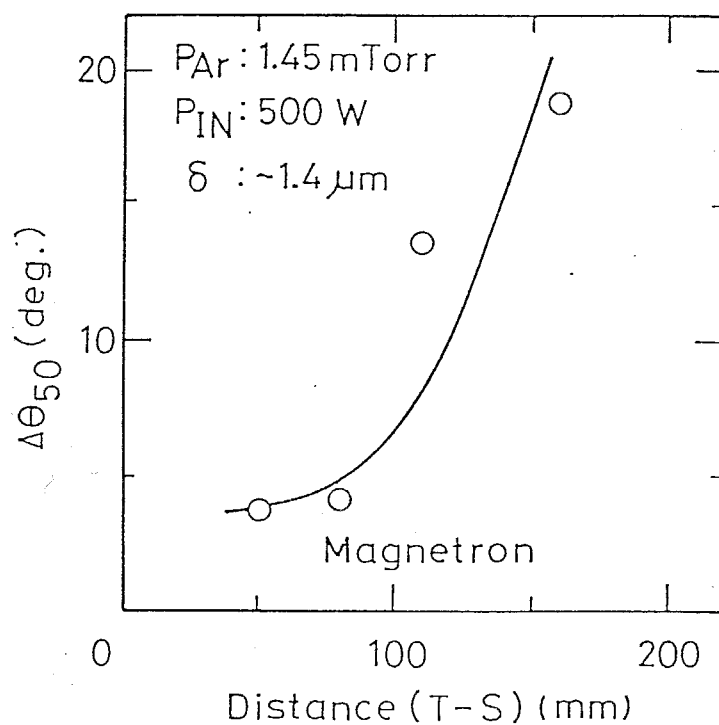


図 3-4: ターゲット-基板間距離  $L$  を変化させた場合の  $\Delta\theta_{50}$  の変化 (MGS 法)

ゲット中央磁極からの漏洩磁界のうち基板表面に垂直に入射する磁力線にそって高エネルギーで入射する  $\gamma$ -電子によってもたらされた局所的な加熱による結果と考えられる。また先にみたターゲット-基板間距離の小さい場合の  $H_{c\perp}$  の上昇等もこの  $\gamma$ -電子による加熱が原因と考えられる。図 3-7 は基板位置の中心部と周辺部に設置したラングミュアプローブに誘起されるフローティングポテンシャル(浮遊電位)のガス圧依存性を示したものである。ガス圧が 10 mTorr 前後においては約 10V 程度の浮遊電位が誘起されているが、ガス圧の低下とともに、基板中央部での浮遊電位が高くなり、周辺部の電位からかけ離れてくる。これは、基板中央部に達する高速の  $\gamma$ -電子流の存在を示しているものであると考えられる。このように MGS 法の場合には、1 mTorr 前後の比較的低ガス圧下でも放電は可能となるが、電子の平均自由行程が長くなる分、基板へ無衝突で高エネルギーをもって入射する  $\gamma$ -電子の存在を考慮する必要がある。MGS 法での漏洩磁界の設計は注意して行わないと、磁力線のかなりの部分が基板と鎖交するようになり、高速の  $\gamma$ -電子照射による基板加熱を引き起こしたりする。このようなプレーナ型のマグネトロンスパッタ法における磁場形状のアンバランスによる影響については B.Window 等が詳細な検討を行っている<sup>2</sup>。とりわけ MGS 法において強磁性体ターゲットを用いた場合の磁場形状の設計には十分留意すべきである。このような、マグネトロンスパッタ法と対向ターゲット式スパッタ法による膜質の違いが最も顕著に現れるのが極薄膜領域での特性の違いである。図 3-8 はマグネトロンスパッタ法と対向ターゲット式スパッタ法による Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性である。0.5  $\mu\text{m}$  以上の膜厚ではどちらで作製しても  $\Delta\theta_{50}$  が  $5^\circ$  以下の良好な値を示すが、マグネトロンスパッタ法の場合は、0.4  $\mu\text{m}$  以下程度から急激に悪化してくる。これに対して対向ターゲット式スパッタ法による膜では 0.1  $\mu\text{m}$  以下の数百 Å 程度の膜厚領域でも十分な配向を示す事が分かる。この原因としては、マグネトロンの場合は  $\gamma$  電子流などの基板への大量流入や、ターゲットの非侵食部分からの不純物の混入等が原因として考えられる。これらの点については後にその改良法も含めて検討する。ここで再度スパッタ時のガス圧および基板位置に関する考察を行なう。よく知られているように、スパッタ粒子のエネルギーは成膜時のガ

<sup>2</sup>B.Windows and N.Savvides : J.Vac. Sci. & Technol., A4(2) (1986) 196

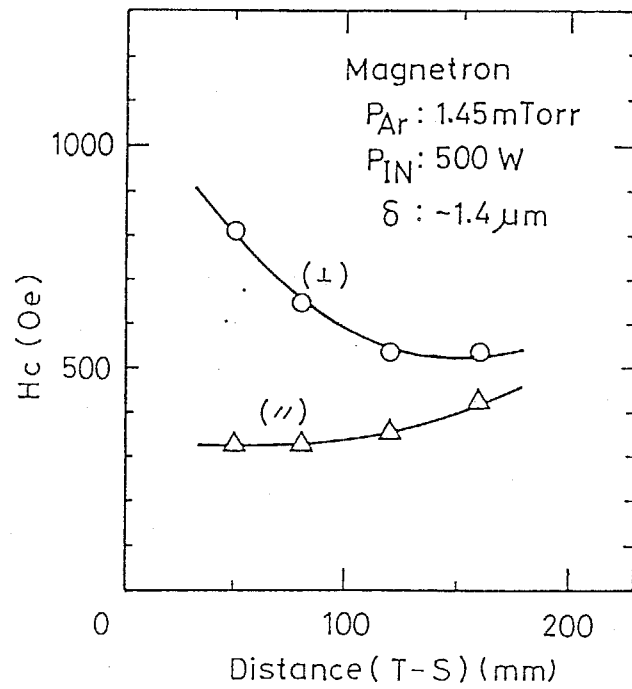


図 3-5: 保磁力  $H_c$  のターゲット-基板間距離依存性 (MGS 法)

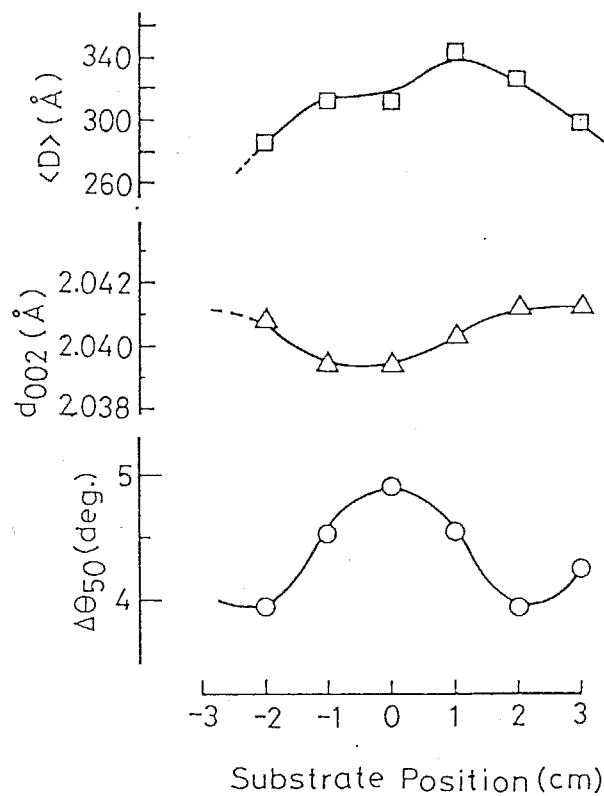


図 3-6: MGS 法で作製した膜の膜中における各位置での結晶粒径  $\langle D \rangle$ 、結晶面間隔  $d_{002}$ 、 $\Delta\theta_{50}$

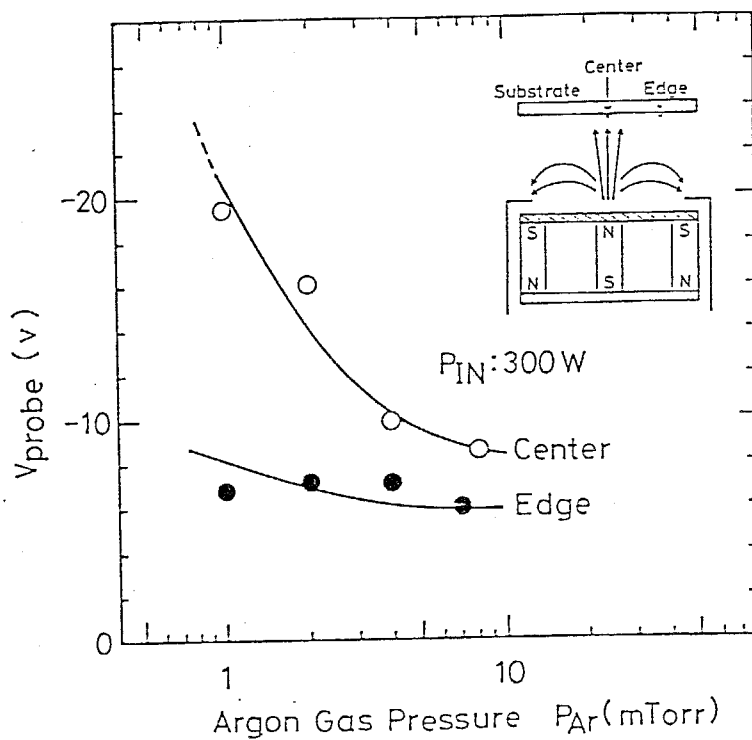


図 3-7: 基板位置のラングミュアプローブに誘起されるフローティングポテンシャル (浮遊電位) のガス圧依存性

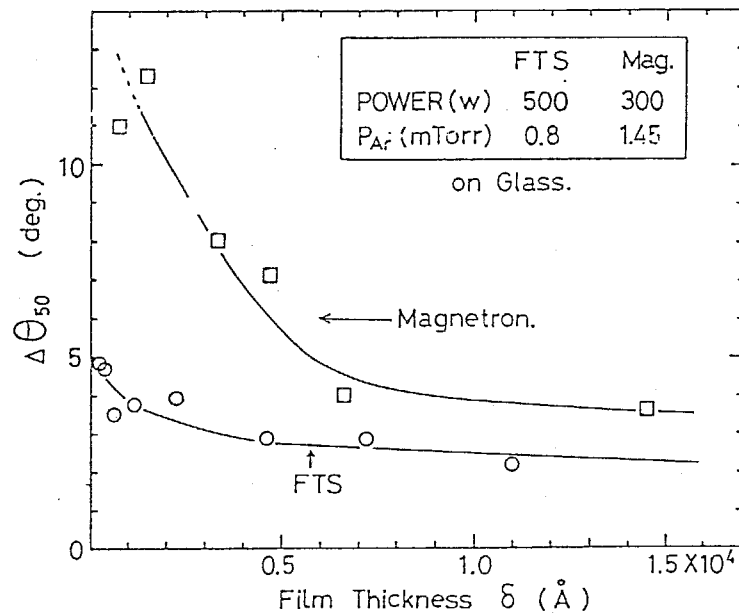


図 3-8: マグネトロンスパッタ法と対向ターゲット式スパッタ法による Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

ス圧が高い場合には減少する。これは、スパッタ蒸発源からの距離が遠ざかった場合にも、結局、雰囲気ガス粒子との衝突する確率が増加してしまい、エネルギー損失の原因となりうるからである。図 3-9 は対向ターゲット式スパッタ法により Co-Cr 薄膜を作製した場合の  $\Delta\theta_{50}$  の基板位置  $L$  依存性である。この図では  $L$  が 70 mm 以下の場合に急激に悪化している。これは、この領域においては、ターゲット間のプラズマが中央部でターゲット外周部 ( $L = 50$  mm に相当) 以上に紡錘上に膨らんでおり、基板が放電プラズマ中に浸される位置となり、 $\gamma$ -電子等の衝撃を受けた事等によるものと考えられる。図中ではガス圧を 1.25 mTorr に設定しているが、距離  $L$  の増加に対して若干ながら  $\Delta\theta_{50}$  は悪化していく。図 3-10 は 1~8 mTorr 程度のガス圧の場合の  $\Delta\theta_{50}$  の  $L$  依存性を調べたものであるが、全体として距離  $L$  の増加に従って、僅かながら増加している。また、図 3-11 は 1 mTorr 以下のガス圧で同様に  $L$  依存性を調べたものであるが、この場合のガス圧の依存性は 1 mTorr 以上の場合とは逆に、低ガス圧ほど  $\Delta\theta_{50}$  が悪化してる。ところで、先にも示したように距離  $L$  が増大するに従って膜堆積速度は  $L^{-1.9}$  に従って減少するにもかかわらず、 $\Delta\theta_{50}$  は大きく

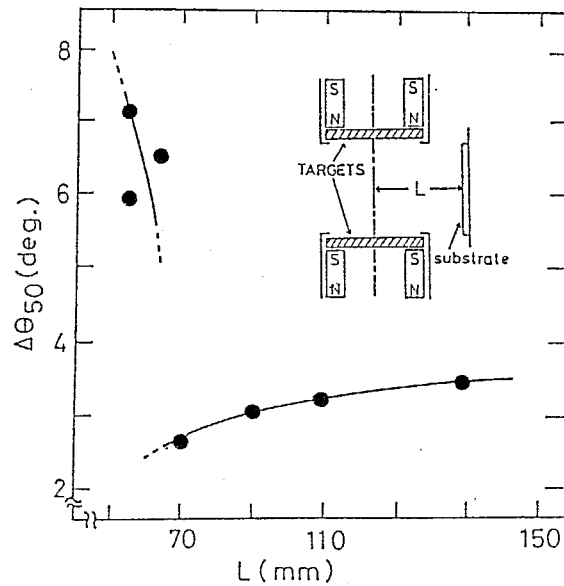


図 3-9: FTS 法による Co-Cr 薄膜の  $\Delta\theta_{50}$  の基板位置 L 依存性

は変化していない事が読み取れる。つまり、膜堆積速度はこの程度の変化範囲では膜の c 軸配向度に影響を与えるほどではないことがわかる。

ここで上記の結果をスパッタ粒子のエネルギー損失の観点から整理してみる。スパッタ粒子の自由行程の算出方法としては、その仮定により種々のものが考えられる。最も簡単なものとしては雰囲気ガスの平均自由行程でそのまま代用するものであり、ガス圧と温度によって決定される粒子密度の逆数に比例するものである。この場合、雰囲気ガスを Ar とすれば、1 mTorr に於ける平均自由行程は約 70 mm 程度となる。また、スパッタ粒子の速度が雰囲気ガス粒子の速度よりも極めて早いと仮定すれば、平均自由行程  $\lambda_s$  は次式で近似される。

$$\lambda_s \simeq \frac{1}{\pi(r_s + r_e)^2 n} \quad (3.1)$$

ここで、

$r_s$  : スパッタ粒子の原子半径

$r_e$  : 雰囲気ガス粒子の原子半径

$n$  : 雰囲気ガス粒子の密度

上式で計算される値は 1 mTorr のガス圧で約 120 mm 程度になる。このこと



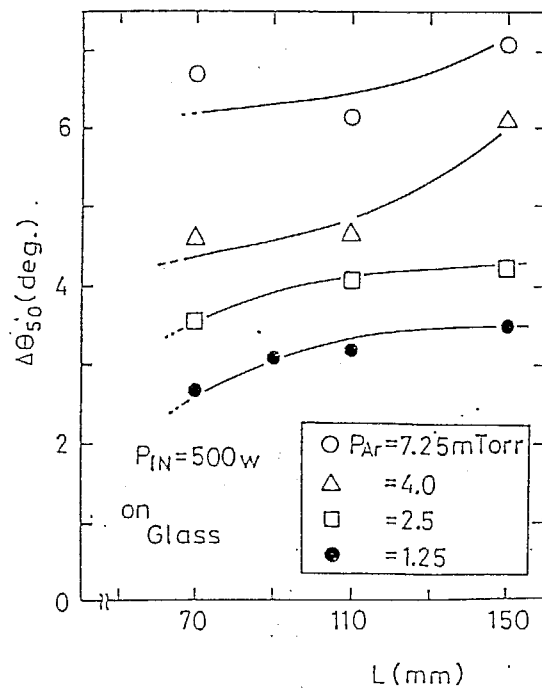


図 3-10: 1~8mTorr 程度のガス圧の場合の $\Delta\theta_{50}$  の  $L$  依存性

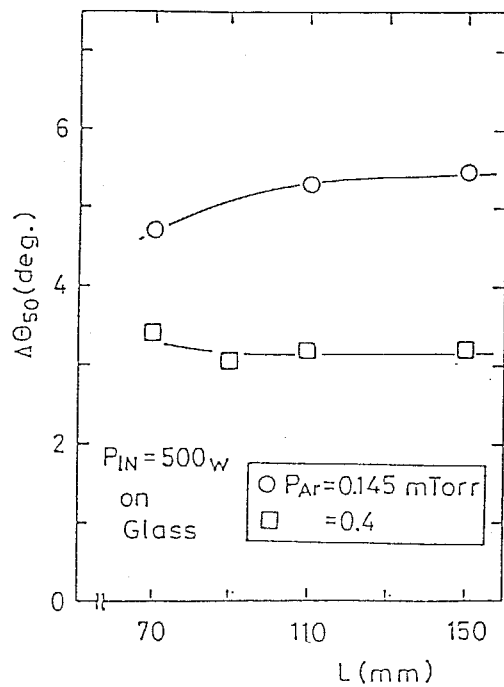


図 3-11: 1mTorr 以下のガス圧の場合の $\Delta\theta_{50}$  の  $L$  依存性

からスパッタ粒子の平均自由行程を 1 mTorr で約 100 mm 程度としても大方の議論はできるものと考えられる。ここでは最も簡単に平均自由行程が 70 mm(1 mTorr 時)として計算すると、ターゲットを離れたスパッタ粒子が基板に到達するまでに衝突する平均回数として平均衝突回数 (Mean Collision Number)  $n$  を定義すると、 $n$  は次式で表される。

$$n \simeq P_{Ar} \times \frac{L}{\lambda_g} \simeq P_{Ar(mTorr)} \times L_{(mm)} / 70_{(mm \cdot mTorr)} \quad (3.2)$$

各ガス圧と基板距離  $L$  の場合の  $\Delta\theta_{50}$  を上記  $n$  により整理したものが図 3-12 である。平均衝突回数  $n$  として 1~2 回程度以下であれば良好な  $c$  軸配向度が得られていることが分かる。衝突回数  $n$  が極端に少ない場合に  $c$  軸配向度が悪化しているのは、図 3-13 に示すような一定投入電力時における放電電流、電圧のガス圧依存性からも分かるように、放電電圧が極端に高くなる領域に相当する。このような高い放電電圧においては、反跳高エネルギー粒子のエネルギーが高くなるものと考えられ、この結果膜の配向度が低下したものと考えられる。実際、図 3-14 のように、膜堆積速度を犠牲にして、放電電圧を低下させた場合の配向度は、放電電圧が低下するに従い、 $\Delta\theta_{50}$  が小さくなり、 $c$  軸配向度が改善される傾向にあることがわかる。これらのことから、対向ターゲット式スパッタ法において良好な  $c$  軸配向度を有する Co-Cr 薄膜を作製するためには、スパッタ粒子の平均衝突回数を 1~2 回程度以下に抑えるようにガス圧と基板位置を選定し、かつ基板がプラズマに基板を設置し、放電電圧をできるだけ低く抑えるようにすることが必要であるといえる。

### 3-2-2 マグネトロンスパッタ法の改良と RF プロセスの効果

前項で述べたように、マグネトロンスパッタ法においては、磁場の不均一に起因するターゲット中央部や周辺部からの逃走電子の基板衝撃や、負イオンの膜面への衝撃は本質的な問題となる。しかしながら、できるだけこれらの問題を低減化してマグネトロンスパッタ装置を動作させれば、ある程度満足できる Co-Cr 薄膜を得る事も可能となる。負イオンの影響は酸化物薄膜や電気陰性度の高い元素を含む化合物薄膜の作製においては非常に大きいですが、通常の金属薄膜の作製においては、活性なガス種をを用いない事もあってあまり大きな影響

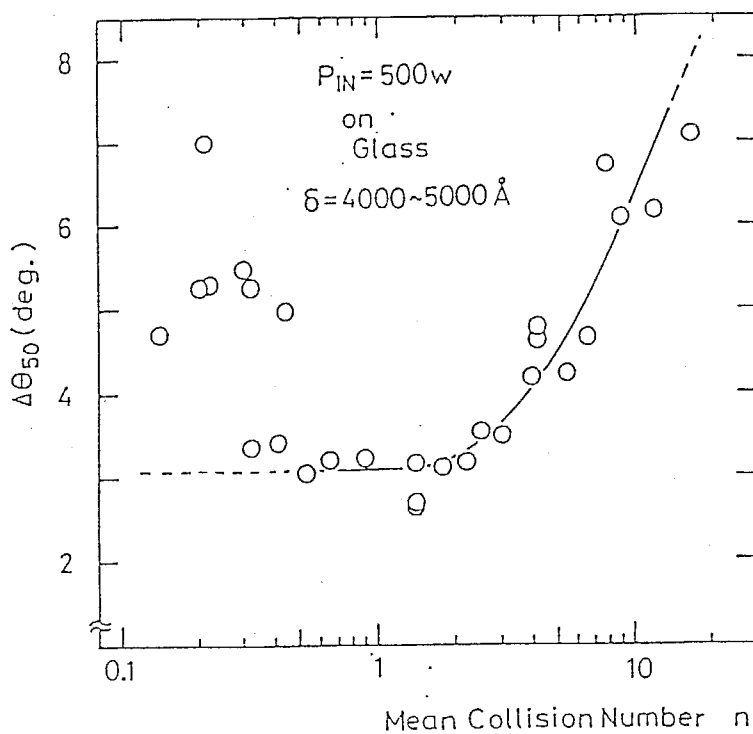


図 3-12:  $\Delta\theta_{50}$  の平均衝突回数 (Mean Collision Number)  $n$  依存性

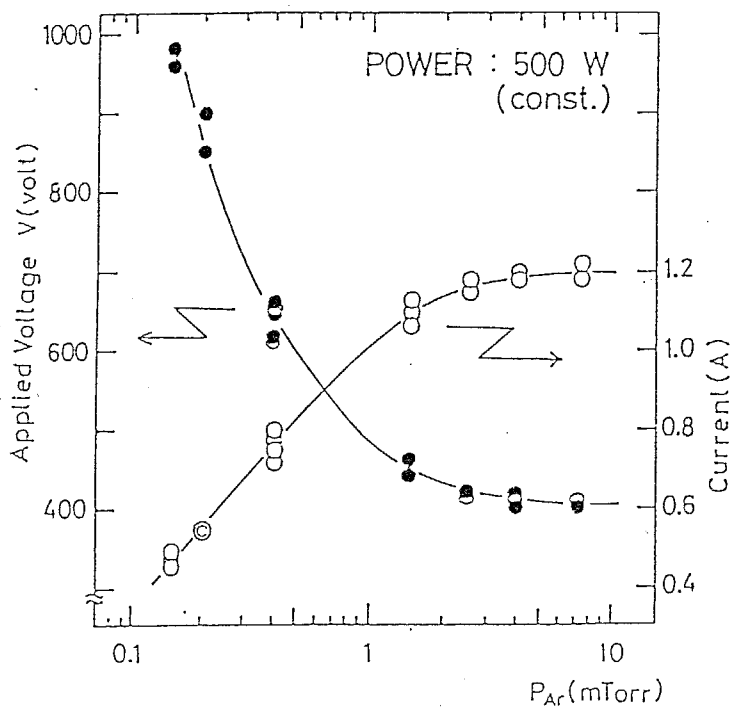


図 3-13: 一定投入電力時における放電電流、電圧のガス圧依存性

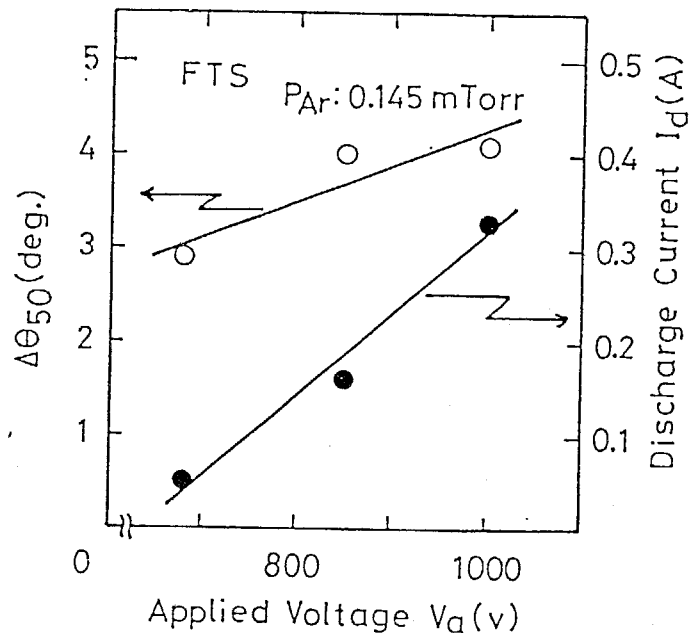


図 3-14: 低ガス圧時に放電電圧を低下させた場合の配向度の変化

にはならない。問題となるのは、プラズマからの高エネルギー粒子の照射と  $\gamma$  電子の膜面衝撃による高温化、そしてターゲット表面からの輻射熱や、不純物元素の再スパッタ等による不安定性等である。いうまでもなく、スパッタ粒子が雰囲気ガス粒子との散乱を受けて基板表面へ回り込み効果によって飛来しない事も必要である。これらを解決する試みとして以下の2点の改良を施した。

① スパッタ源を取り囲み、膜堆積用の基板位置のみに開口部を有するマスクを設置した。(図 3-15 参照)

② スパッタ成膜する前の予備スパッタ (プレスパッタ) を RF スパッタで行なう。

このうち、① によって膜堆積面への回り込み粒子の効果が抑えられるとともに、放電プラズマをマスク内の空間に閉じこめる効果を持つ。また、陽極として機能する事から、基板へ流入する  $\gamma$ -電子流密度を低減化させる働きが期待できる。また、② の効果を施す以前は DC プロセスによるターゲットの予備スパッタを行い表面に清浄面を出すようにしていたのだが、DC プロセスのみによると放電プラズマが局在化し、ターゲットの侵食領域は清浄面が現れるが、中央部や周辺部などは侵食されないため後方散乱されてきたスパッタ粒子

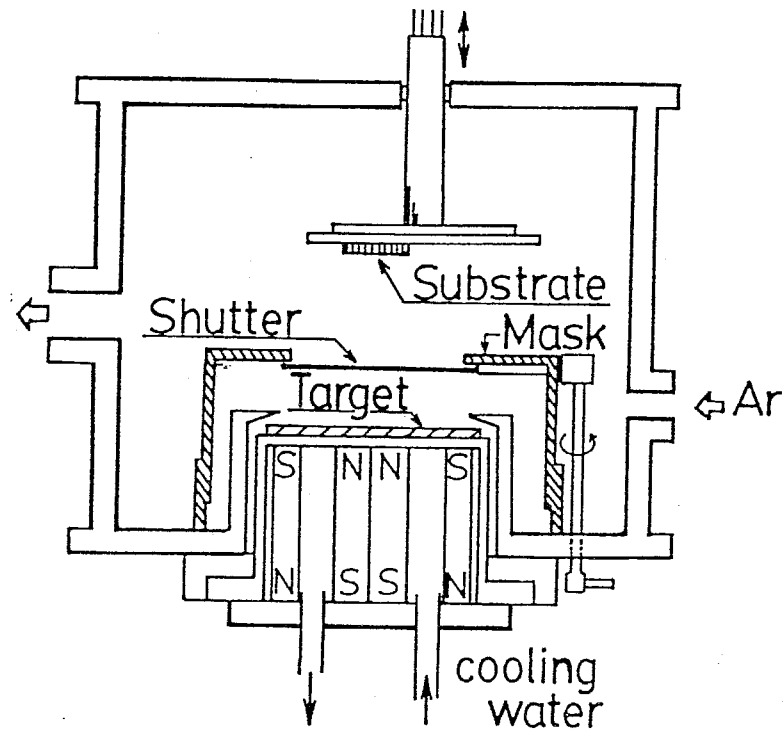


図 3-15: マスクを設置したマグネトロンスパッタ装置

が再付着して金属光沢面が出なかった。このような場合は、中央部や周辺部は繊維状の空隙のある柱状構造粒子で構成され、非常に表面積が大きくなる。このような領域では、たとえば基板交換などで真空槽を一旦大気中にさらした場合に、この柱状粒子の表面が酸化されたり吸湿したりするため、不純物濃度が高くなるものと考えられる。このようなターゲットでは膜堆積中に温度上昇やスパッタ現象によってこの不純物がターゲットを飛び出し、膜中に混入することが予想される。そこで、ターゲットをRF放電の陰極としてRFマグネトロンスパッタとして動作させることによりターゲット全面にわたってスパッタが起るように設定した。プラズマはもちろんマグネロン放電の侵食部分の位置で最も密度が高いわけであるが、結果としてDCプロセスに比較してターゲットのほぼ全域にわたってプラズマが存在している事が確認された。これによって、プレスパッタ後のターゲット表面は全て金属光沢のある清浄面とする事ができた。またRFプラズマは真空槽内全域に広がって存在する傾向にある。この意味でも①のマスクの存在はプラズマの拡散を防止する意味で有効であった。図3-16は上記の①、②の改良を行った後のCo-Cr薄膜の $\Delta\theta_{50}$ の膜厚

依存性である。図 3-8 中のマグネトロンに相当するものが DCM-A である。上記の改良を施す事により、DCM-B に示す膜質まで改善できたことを示している。これは対向ターゲット式スパッタ法による Co-Cr の膜質に匹敵し得るものであるといえる。しかしながら、図 3-17 の DCM が示すプロット点のように雰囲気ガス圧が 1 mTorr 以下では放電が困難となる欠点がある。そこで RF (高周波) 放電を導入したマグネトロンスパッタを行ったところ、0.4 mTorr 程度までの持続放電を得る事に成功した。RF 放電を導入する事で、放電プラズマをチャンバー内全域に広げることができるため、荷電粒子の総量が増えた事によるものと考えられる。このときの膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  のアルゴンガス圧依存性をとったのが図 3-17 である。しかしながら、よりガス圧の低い領域では配向度はむしろ悪化しており、約 1 mTorr 付近が最も良好な膜が得られる点となっている。この低ガス圧領域における配向度の悪化は  $\gamma$  電子流の直接的な照射と高エネルギー粒子の膜面衝撃によるものと考えられる。図 3-18 は DC マグネトロンスパッタ (DCM) と RF マグネトロンスパッタ (RFM) による膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性をプロットしたものである。DC プロセスに比べ、RF プロセスによる膜は膜厚が 1000 Å 以下の領域で配向度が悪化している事が分かる。これは RF プロセスを導入した場合、RF プラズマがチャンバー内全域に広がり、基板もそのプラズマの中に直接浸される状態となるために、基板はフローティングポテンシャルとなり、その結果、プラズマポテンシャルとフローティングポテンシャルの電位差によって加速されるプラズマ中の正イオンの衝撃を膜は受けているものと考えられる。この場合は膜の成長初期段階においてその高エネルギー粒子の影響が大きく現れるものと考えられる。このような RF プロセスの導入による膜の配向度の顕著な膜厚依存性については、通常の RF スパッタ法による膜についても指摘されており<sup>3</sup>、RF プロセスのもつ本質的な問題点であるといえる。図 3-19 は X 線回折より求めた結晶粒径  $D$  の膜厚依存性である。配向度の悪化する 0.1  $\mu\text{m}$  以下で DCM による膜の方が粒径も大きい事が分かる。これも成膜面に入射する高エネルギー粒子が、形成初期段階の膜の結晶子を壊しながら成長している事によるものと考えられる。図 3-20 はマグネトロンスパッタによる膜の  $\Delta\theta_{50}$  のターゲット-基板間距離依存性を表したも

<sup>3</sup>S.Kadokura and M.Naoue : IEEE Trans. on Magn., MAG-18[6] (1982) 1113

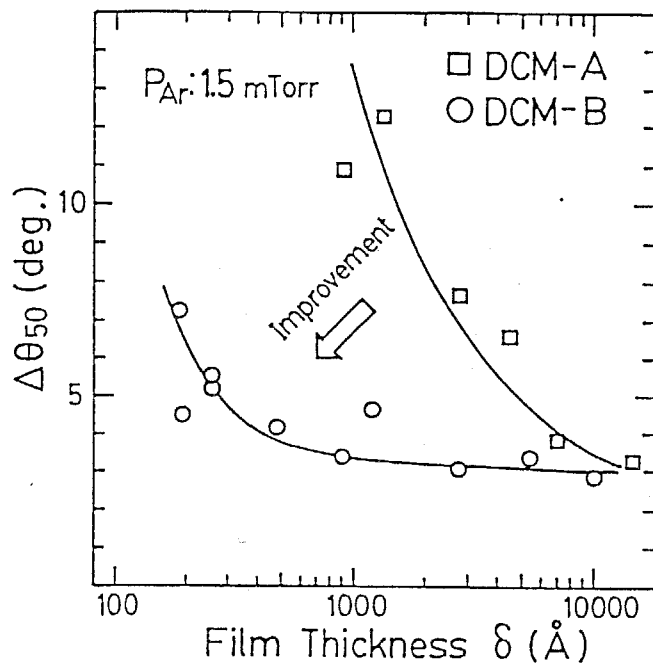


図 3-16: 改良前 (DCM-A) と改良後 (DCM-B) のマグネトロンスパッタ法による Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

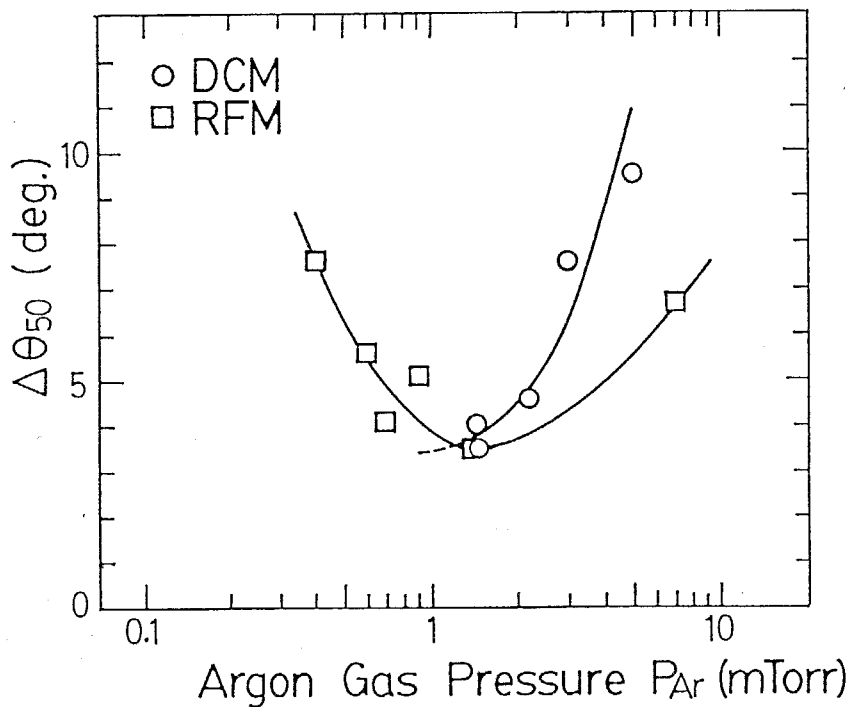


図 3-17: DC マグネトロン (DCM) と RF マグネトロン (RFM) による  $\Delta\theta_{50}$  の Ar ガス圧依存性

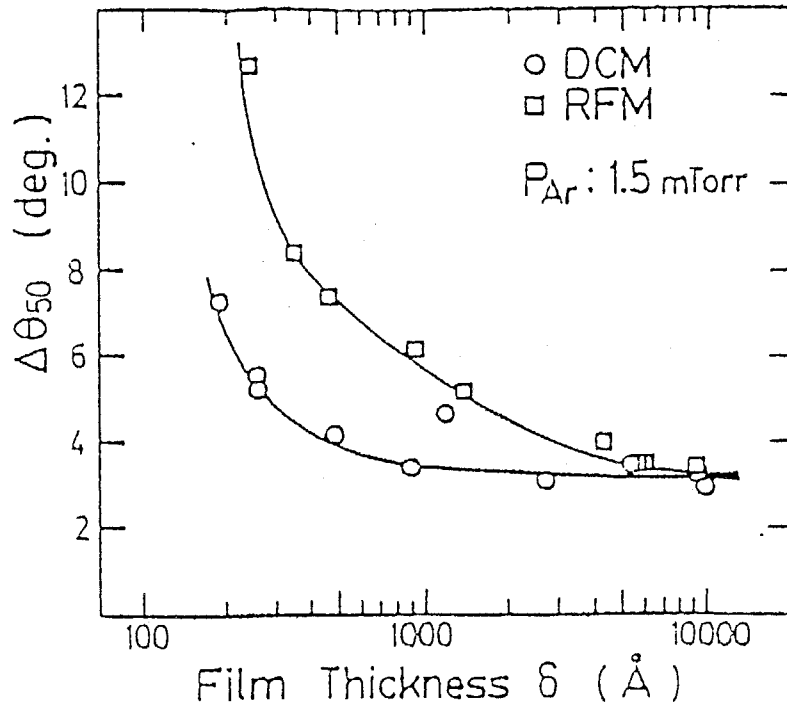


図 3-18: DC マグネトロンスパッタ (DCM) と RF マグネトロンスパッタ (RFM) による Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性の比較

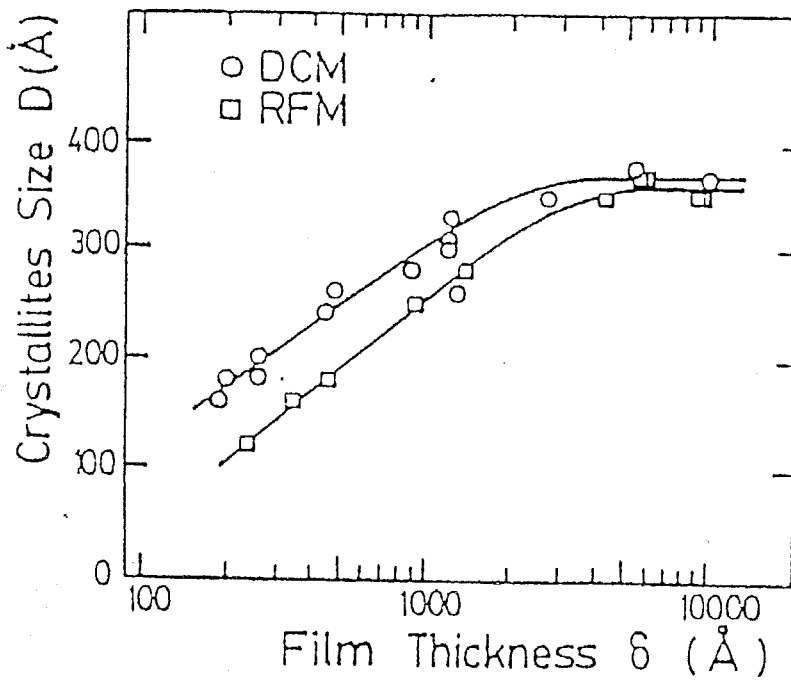


図 3-19: DC マグネトロン (DCM) と RF マグネトロン (RFM) による結晶粒径 D の膜厚依存性



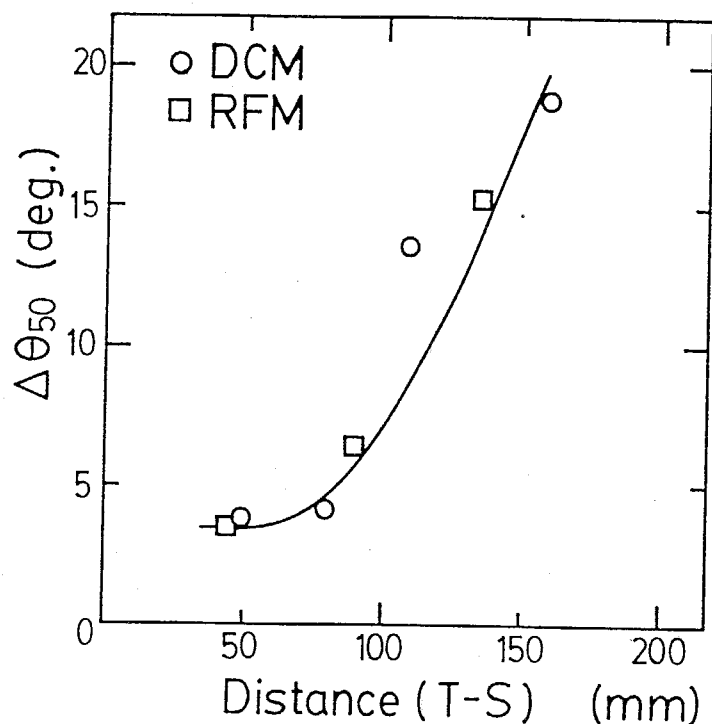


図 3-20: マグネトロンスパッタによる膜の $\Delta\theta_{50}$  のターゲット-基板間距離依存性

のである。これは DC マグネトロンにおいても RF マグネトロンにおいても大きな差は見られず、雰囲気ガス粒子との散乱過程が支配的な事象を表している。図 3-21 は膜の保磁力の膜厚依存性である。これらの膜の作製条件では基板は特に加熱していないが、RF プロセスを用いた場合に、膜厚が  $0.5 \mu\text{m}$  以上になると比較的大きな垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  を示すようになった。これは膜がプラズマにさらされる分だけ余分に基板温度の上昇があったためと考えられる。また、図 3-22 は Co-Cr 結晶子の c 面の面間隔  $d_{002}$  の膜厚依存性を示したものであるが、RF マグネトロンによる膜の方が  $d_{002}$  が大きくなっている。これは、やはり成長膜面へ入射するイオン等の粒子が膜面の原子を衝撃し、Peening 効果を引き起こした結果であると考えられる。

以上のことより、RF プロセスはプラズマの存在領域を広げる効果があり、ターゲットのエロージョンを均一化したりする効果はあるものの、膜面へ衝撃する粒子の影響が大きくなる可能性を有しているといえる。

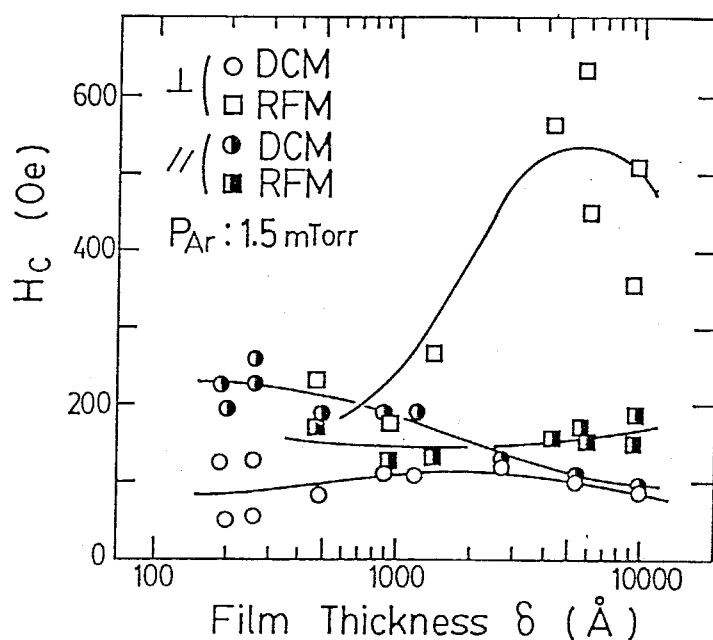


図 3-21: DC マグネトロン (DCM) と RF マグネトロン (RFM) による膜の保磁力  $H_c$  の膜厚依存性

### 3-2-3 低ガス圧領域における膜作製

対向ターゲット式スパッタ法の大きな特長の一つに、非常に低ガス圧で動作が可能ということが挙げられる。これは、両ターゲット間の比較的広い領域に電離を行わせるための高速電子が閉じこめられていることに起因するものと考えられる。図 3-23 は対向ターゲット式スパッタ装置の放電電流-電圧特性の一例であるが、0.15 mTorr の低ガス圧力下でも、印加電圧が 1kV 以下で持続放電が可能である。また、図 3-24 は、 $160 \times 100 \text{ mm}^2$  の矩形ターゲットに 1 kW の電力を投入した場合の対向ターゲット式スパッタ装置の放電電流、電圧のガス圧依存性であるが、放電電圧は高くなるものの、 $10^{-5}$  Torr 領域での放電も可能である。従来のスパッタ法ではこのような低ガス圧力下での放電は不可能かあるいは非常に不安定であるが、対向ターゲット式スパッタ法の場合は、比較的安定した動作が可能である。図 3-25 は対向ターゲット式スパッタ法 (FTS) と直流マグネトロンスパッタ法 (DCM) の放電の微分インピーダンス  $dV/dI$  のガス圧  $P_{Ar}$  依存性を示したものである。この場合の微分インピーダンスは、放電電圧-電流特性の特定の電流密度に相当する場所での接線の傾

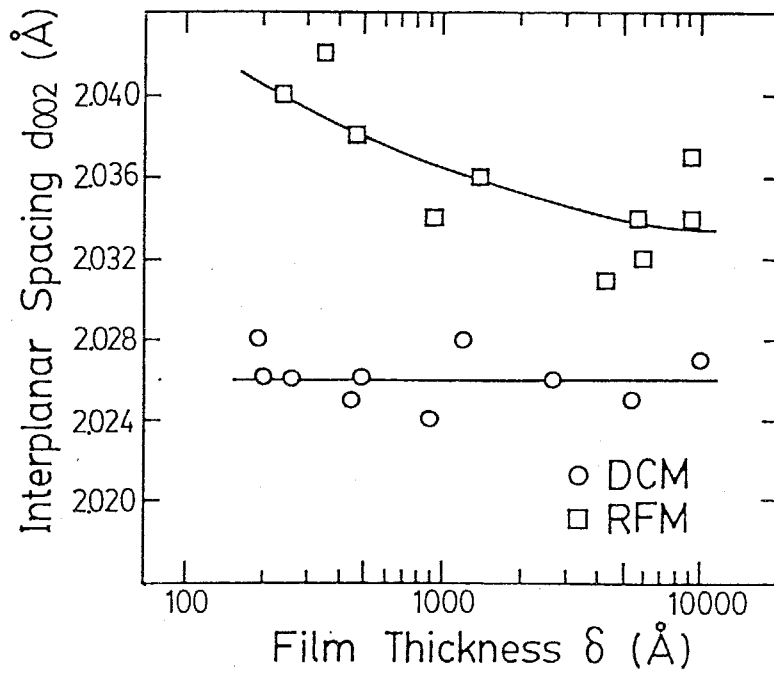


図 3-22: DC マグネトロン (DCM) と RF マグネトロン (RFM) による Co-Cr 結晶子の c 面の面間隔  $d_{002}$  の膜厚依存性

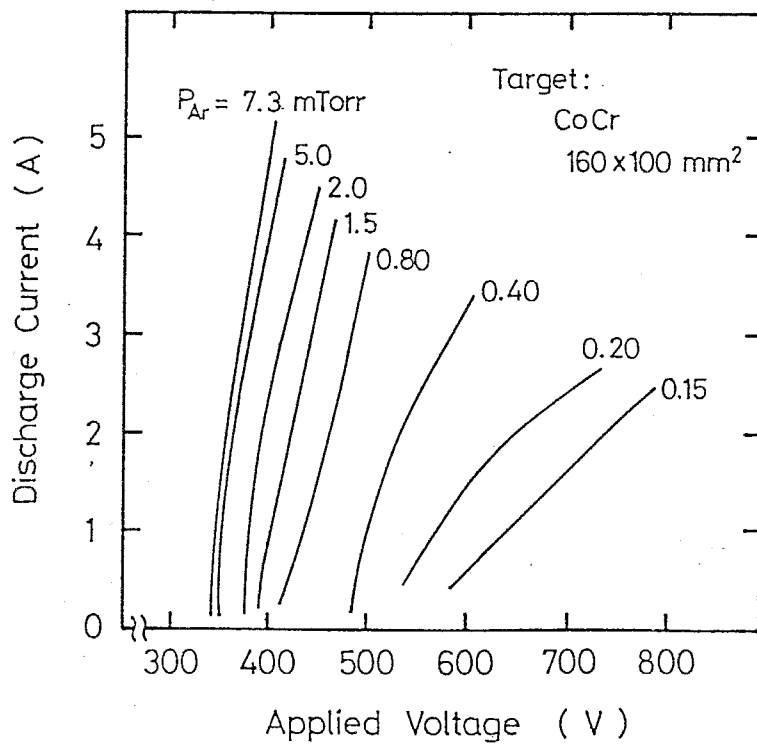


図 3-23: 対向ターゲット式スパッタ装置の放電電流-電圧特性の一例

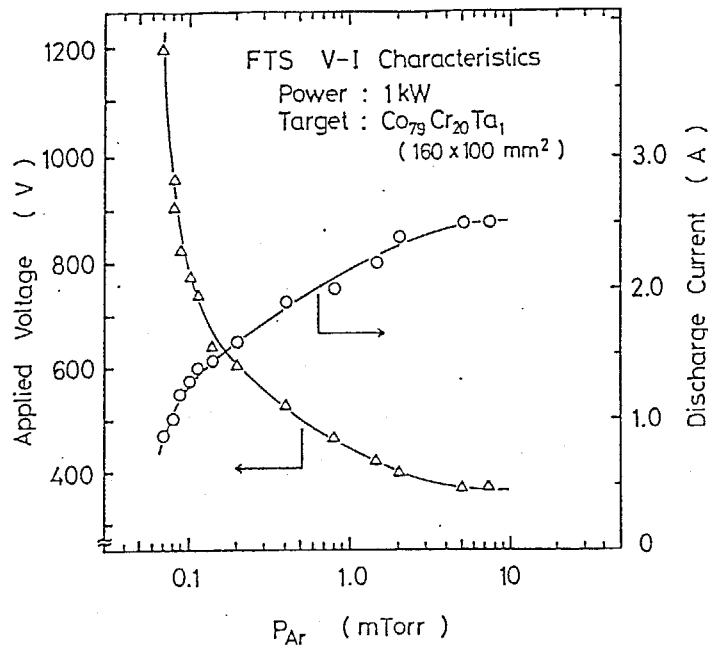


図 3-24:  $160 \times 100 \text{ mm}^2$  の矩形ターゲットに 1 kW の電力を投入した場合の対向ターゲット式スパッタ装置の放電電流、電圧のガス圧依存性

きから内挿図の様に求めてものである。DC マグネトロンの場合はガス圧が同じであっても電流密度によりその微分インピーダンスが大きく変化しており、電流密度が高いほどよりインピーダンスが低くなる傾向にある。これはマグネロン放電の場合、流れる電流密度によってプラズマ領域自体が大きく変化することを表していると考えられる。つまり、ある程度大きな電流を流さないと、ターゲット上の空間の放電プラズマ領域が大きくなる事によるものと考えられる。このため、マグネロン放電で効率よく放電させるためには、いきおい大電流を流さなくてはならなくなり、こうした場合には、次章でも詳しく述べるように、ターゲットから放射される  $\gamma$ -電子流や負イオンの存在密度も高くなると考えられるので、通常、膜質は劣化する方向に向かうものと考えられる。これに対して対向ターゲット式スパッタ法の場合は電流密度による微分インピーダンスの変化は少なく、また DC マグネロンに比較してインピーダンス自体も小さい。これは対向ターゲット式スパッタ法の場合の放電可能空間は磁力線分布とターゲット面によって決定される幾何学的寸法の内部に確定されており、電離確率は基本的にはその空間内の粒子密度、つまりガス圧

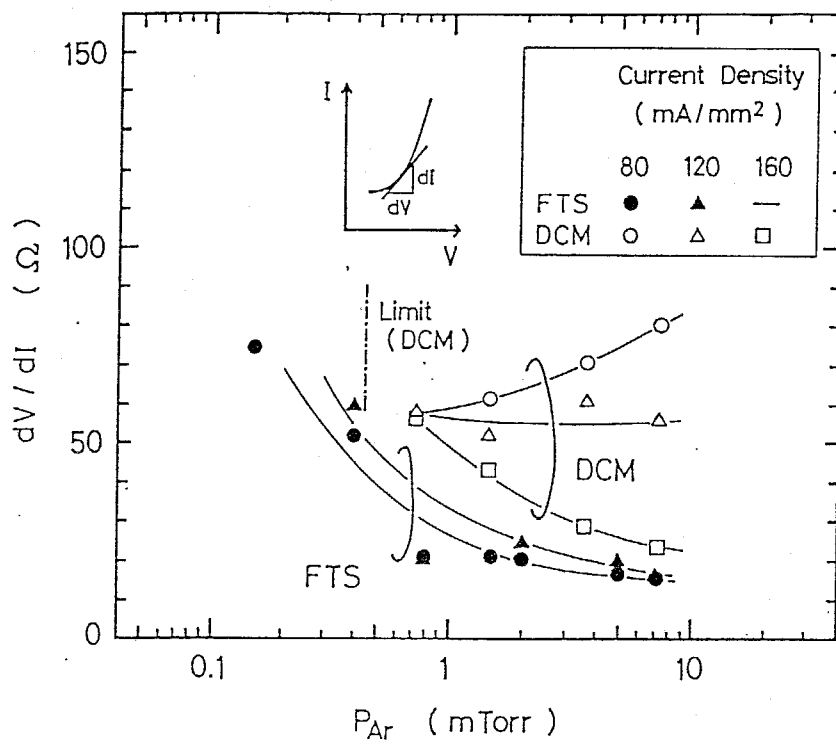
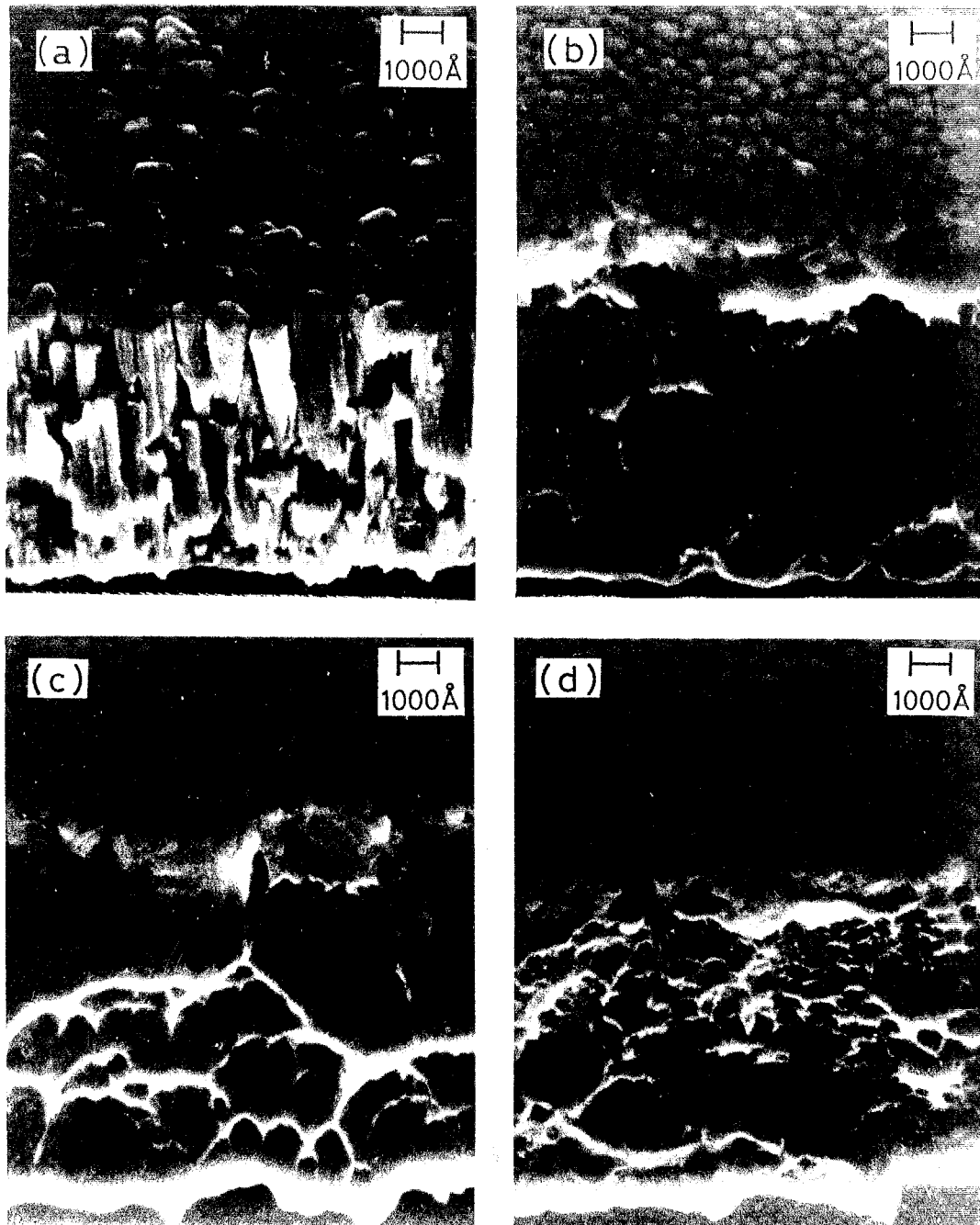


図 3-25: 対向ターゲット式スパッタ法 (FTS) と直流マグネトロンスパッタ法 (DCM) の放電の微分インピーダンス  $dV/dI$  のガス圧  $P_{Ar}$  依存性

によってほぼ一意的に決定されるためと考えられる。また、DC マグネトロンで  $10^{-4}$  Torr 領域での動作は非常に不安定で困難であるが、対向ターゲット式スパッタ法の場合は  $10^{-4}$  Torr のほぼ全域にわたって放電が可能となっている事が分かる。このような事から、対向ターゲット式スパッタ法の大きな特長の一つに、非常に低ガス圧で動作が可能ということがいえるわけである。図 3-26 は各種スパッタ法の動作ガス圧領域の比較と Thornton の提案したスパッタ膜におけるゾーンモデルを示している<sup>4</sup>。対向ターゲット式スパッタ法のもつ低ガス圧雰囲気中でのスパッタは他の方法では達成できない領域での膜作製を可能とし、未知の物性を引き出す事ができる可能性があり、材料科学的立場からも非常に魅力的な装置であるといえる。Thornton、Movchan、Demishin の提案したスパッタ膜におけるゾーンモデルは 1 mTorr 以上のガス圧での構造の比較であったが、対向ターゲット式スパッタ法を用いる事によって、 $10^{-4}$  や  $10^{-5}$  Torr 領域での膜作製による新たなモデル創りができる状況となってきている。図 3-27 は Co-Cr 薄膜の膜作製時のガス圧の変化による膜破断面の電子顕微鏡像の一例を示したものである。7 mTorr 程度で作製した膜は繊維状の柱状構造 (Columnar Structure) が観測されるが、2 mTorr の膜での破断面ではそのような柱状構造は消失しており、非常に緻密な構造となっている。さらにガス圧を下げた 0.2 mTorr で作製した膜においては、さらに非常に粘性の高い (ductile) 膜となっており、さらに緻密さが増しているようにみえる。基本的には先のゾーンモデルにおける 'Zone T' と考えられるが、このように膜構造自体に影響を与える事は非常に興味深いといえる。また、これを反映するように、Co-Cr 膜の磁歪定数  $\lambda_a$ 、 $\lambda_b$  のガス圧による変化においては<sup>5</sup>、 $10^{-4}$  Torr 領域で  $\lambda_a$ 、 $\lambda_b$  の絶対値がガス圧の低下とともに減少してきており、磁性材料としても非常に興味深いといえる。本研究ではこれらの対向ターゲット式スパッタ法の特長を利用して、プラズマフリーの基板上に低ガス圧下で作製した極薄膜を基本的な単位構造として膜を構成する手法について主として述べていくものである。

<sup>4</sup>J.A.Thornton, J. Vac. Sci. & Technol., 11 (1974) 666

<sup>5</sup>新村嘉朗、直江正彦：電子通信学会技術研究報告 MR85-9 (1985) 31



(a)  $P_{Ar} = 7 \text{ mTorr}$ ,

(b)  $P_{Ar} = 2 \text{ mTorr}$

(c)  $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ ,

(d)  $P_{Ar} = 0.2 \text{ mTorr}$

図 3-26: 各種スパッタ法の動作ガス圧領域の比較と Thornton、Movchan、Demishin の提案したスパッタ膜におけるゾーンモデル

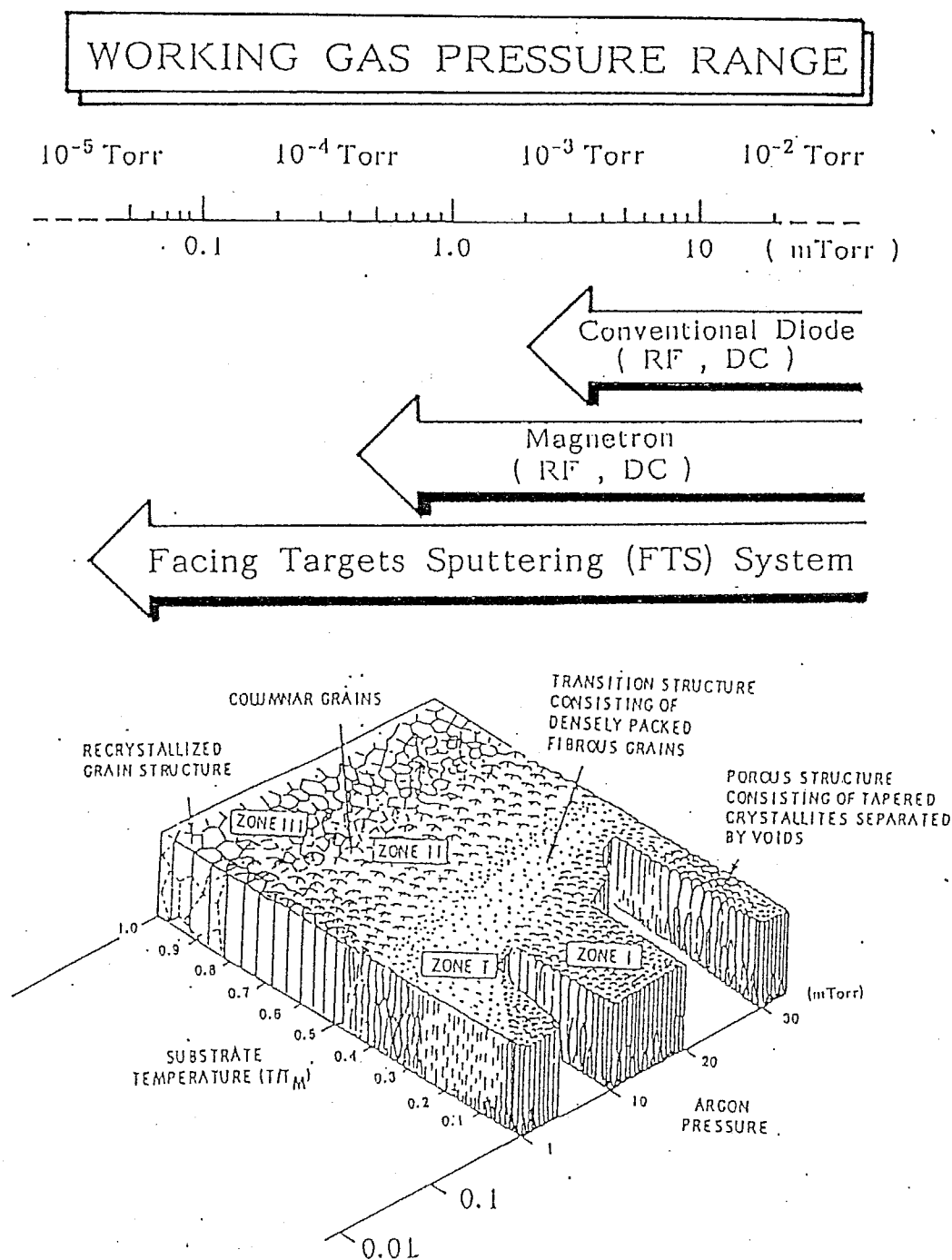


図 3-27: Co-Cr 薄膜の膜作製時のガス圧の変化による膜破断面の電子顕微鏡像



### 3-3 Fe-Zr 薄膜の垂直磁気異方性

#### 3-3-1 Fe 基合金による垂直磁気記録媒体薄膜

これまで述べてきたように垂直磁気記録用媒体としては Co-Cr スパッタ膜が最も有望視され、精力的な研究開発の対象となっている。Co-Cr 薄膜は、膜面垂直方向に c 軸配向した結晶子による結晶磁気異方性により大きな垂直磁気異方性を有し、また微細な磁区構造をとり易く、現在のところ最も理想的な垂直磁気記録用媒体である。しかしながら、主成分である Co は貴金属であり産出国が限られているため、地表付近に多く存在する Fe 元素でこのような垂直磁気記録用媒体が実現できればコスト面を考えた場合、より一層望ましいと思われる。近年、このような Fe をベースとした記録媒体用合金膜として Fe-Cr 膜<sup>6</sup>、Fe-Nd 膜<sup>7</sup>、Fe-Co-O 膜<sup>8</sup> 等が報告されている。また、RF マグネトロンスパッタ法で作製した Fe-Ti 膜が、Ti 含有量 17at. % 近傍で垂直磁気異方性が発現することが示されている<sup>9</sup>。この Fe-Ti 薄膜に於ける垂直磁気異方性の主因としては、膜の法線方向に成長する針状の bcc Fe 相がその周りに出来る非晶質 Fe-Ti 相によって分離されるためであるとされている。このような非晶質相形成に関しては、Fe 基合金における非晶質安定化元素である Zr、Hf 等においても同様な効果が期待できると考えられる。Fe と非晶質安定化元素 Zr の合金に関する論文は、その窒化物を含めソフト、すなわち透磁率を上げ保持力を下げる目的で Zr を 8~10 at.% 添加した例が多い。液体急冷やスパッタによる FeZr 合金で、Zr が Fe の磁気モーメントを幅広く制御し得ることが報告されている<sup>10</sup>。そこで対向ターゲット式スパッタ法により、この様な金属間化合物を形成しやすい系の合金膜を作製し、新しいタイプの垂直磁化膜の作成を試みた。

<sup>6</sup> 齊木、尾西、沼田、齊藤、井の口、桜井：日本応用磁気学会誌、9 (1985) 61

<sup>7</sup> T.Suzuki：Jpn. J. Appl. Phys., 24 L199 (1985)

<sup>8</sup> 溝口、阿久津、秋光：第10回日本応用磁気学会学術講演概要集、4aA-6 (1986)

<sup>9</sup> H.Tamai and K.Tagami：IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 2737

玉井、田上：電子情報通信学会技術研究報告 MR87-6 (1987)

<sup>10</sup> M.Nose and T.Masumoto：Sci. Rep. RITU, A28 232 (1980)

廣吉秀俊：日本金属学会会報第26巻第3号 (1987)

D.A.Read, T.Moyo, Suad Jassmin, R.A. Dunlap and G.C. Hallam：J. Magn. Magn. Mater. 82, 87 (1989)

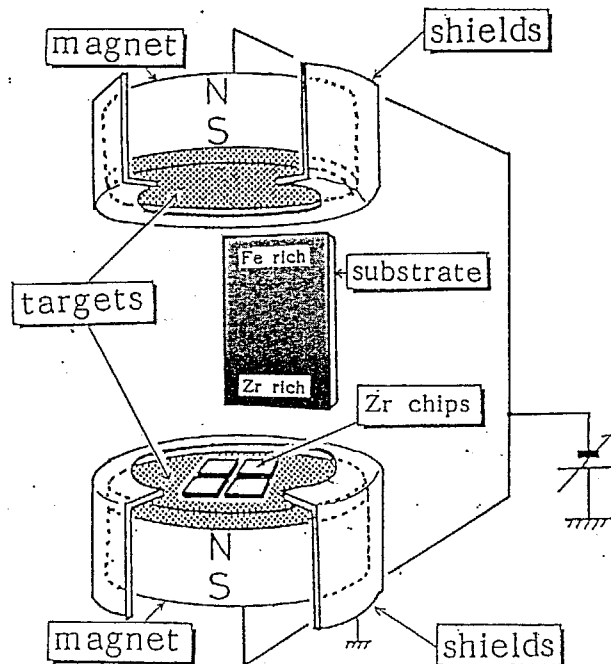


図 3-28: 複合ターゲットを使用した対向ターゲット式スパッタ装置

図 3-28 に示す様に片方のターゲットに Ti または Zr チップ (図では Zr) を配置した対向ターゲット式スパッタ装置を用いて膜を作製した。このようにすれば図に示すように、複合化したターゲットに近い方に Zr または Ti リッチな領域が出来、膜面内に組成勾配のある膜ができる。この膜を基板から 5 mm 間隔でサンプルを切り出し、Ti 含有量、Zr 含有量依存性の測定に用いた。アルゴンガス圧  $P_{Ar}$ 、基板バイアス  $V_B$ 、基板温度  $T_s$  と Fe-Ti 膜および Fe-Zr 膜の結晶構造、磁気特性との関係を調べた。対向ターゲット式スパッタ法は、プラズマフリーな基板上に成膜できることから、他のスパッタ法に比べ、基板温度、基板バイアス等のパラメータのより純粋な効果を見ることが出来る。表 3.1 に成膜条件を示す。結晶構造の同定には X 線回折法を用いて測定した。磁気特性の解析には VSM(振動試料型磁力計) を用いて行った。

表 3.1: Fe-Ti 膜、Fe-Zr 膜の作製条件

	Fe-Ti	Fe-Zr
Target	Fe Disk (99.99%)	
	Ti Chips (99.9%)	Zr chips (99.9%)
Substrate	Thermally oxidized Si wafer	
B. G Pressure	$5 \times 10^{-7}$ Torr	
Ar Gas Press.	0.8 ~ 7 mTorr	
Power	~ 300 W	
Deposition Rate	~ 350 Å/min.	
Substrate Temperature	25 ~ 400 °C	

## 3-3-2 Fe-Ti スパッタ膜の垂直磁気異方性

図 3-29 (a) に Fe-Ti 合金の平衡状態図<sup>11</sup> を示す。Ti 組成約 33 at.% 付近で Laves 相 (C14)、約 50 at.% で規則相 (B2) が存在する。気相急冷法が液相急冷法に比べ高いアモルファス形成能を示すことはよく知られている。Fe-Ti 合金の場合も、液体急冷法でアモルファス相を形成した報告はあまり無いが、気相急冷法によれば、アモルファス相は図 3-29 (b) に示すように、20~75 at.% Ti の広い組成範囲で実現される<sup>12</sup>。Fe リッチ側で  $\alpha$ -Fe タイプの bcc 相が、Ti リッチ側で  $\beta$ -Ti タイプの bcc 相 (平行状態図上の高温安定相) が得られる。ちなみに後者は液体急冷法によっても作成されている。Fe リッチ側の bcc 相は室温から強磁性を示す。Ti 含有量約 20 at.% の bcc 相とアモルファス相の遷移領域の部分では、飽和磁化  $M_s$  が急激に減少しアモルファス相になると 0 となる。アモルファス相は室温では常磁性を示すが、これはキュリー温度が室温より低いためであり、低温では強磁性体となることが知られている。図 3-30

<sup>11</sup> M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill  
New York, (1958); R.P.Elliott: ibid., 1st Suppl., McGraw-Hill (1965)

<sup>12</sup> 隅山、中村: 「鉄と鋼」 第 73 巻 第 16 号 2172 (1987)

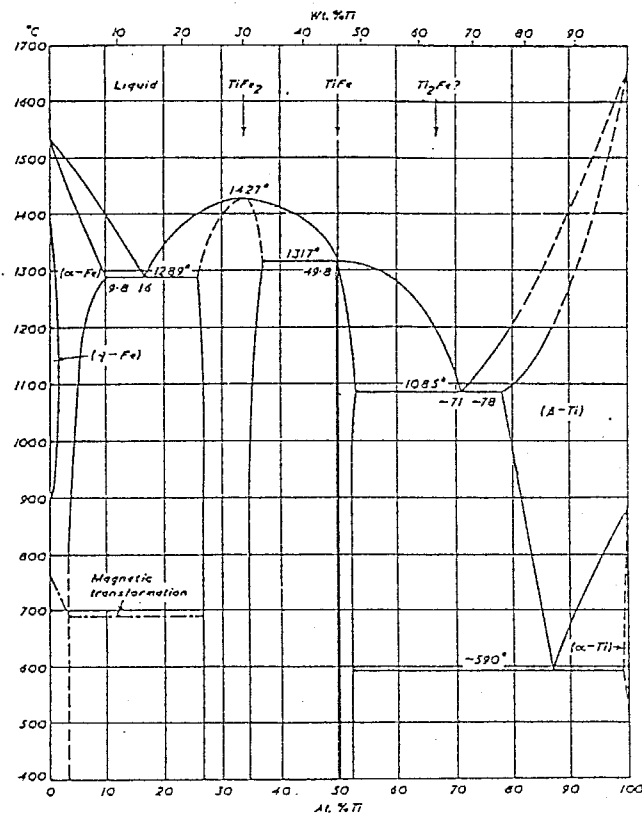


図 3-29: Fe-Ti 合金の状態図

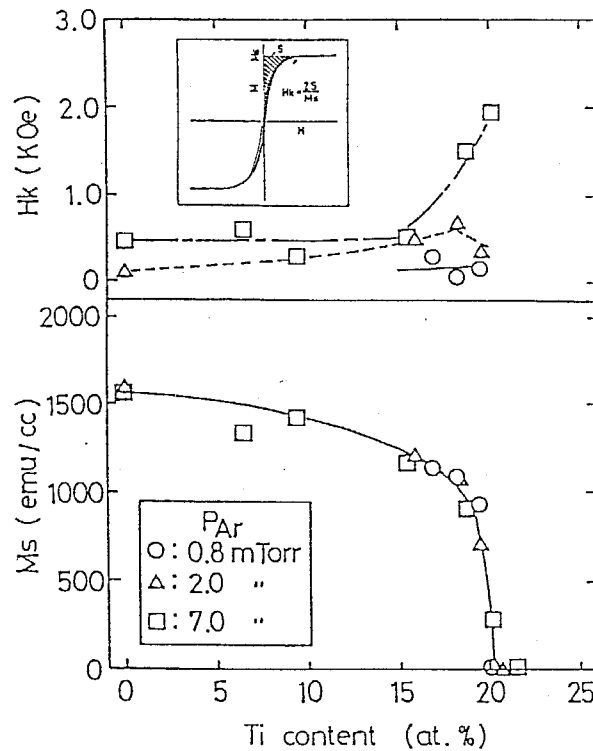


図 3-30: 動作ガス圧  $P_{Ar}$  をパラメータとした  $H_k$ 、 $M_s$  の Ti 含有量依存性

は膜作製時の動作ガス (Ar) 圧  $P_{Ar}$  を 0.8 から 7 mTorr まで変えた場合の室温での飽和磁化  $M_s$  と異方性磁界  $H_k$  の Ti 含有量依存性である。 $M_s$  は  $P_{Ar}$  に関係なく、Ti 含有量が 0~17 at.% までは緩やかな減少傾向を示す。Ti 含有量が約 18 at.% 以下になると  $M_s$  は急激に減少し始め、約 20 at.% のところで 0 になる。これらは隅山らの実験結果<sup>13</sup> と一致している。図 3-31 は X 線回折における  $\alpha$ -Fe(bcc) の (110) 面のピーク強度と Ti 含有量の間を示している。Ti 含有量が 20 at.% 以下では bcc の (110) 面が優先配向しているが、 $M_s$  が 0 となる 20 at.% 以上ではアモルファス相が形成されていると考えられ、室温では常磁性を示している。この様に、 $M_s$  が急激な減少傾向を示す領域では、bcc 相とアモルファス相の混相状態になっているものと考えられる。また  $H_k$  については、7 mTorr で作製した膜は他と比べて大きな値を持っているが、これは自己陰影効果による柱状粒子の膜面垂直方向への成長に起因する形状異方性によるものと考えられる。 $H_k$  が大きくなる組成領域において、わずかな組成差

<sup>13</sup>隅山、中村：「鉄と鋼」第 73 巻 第 16 号 2172 (1987)

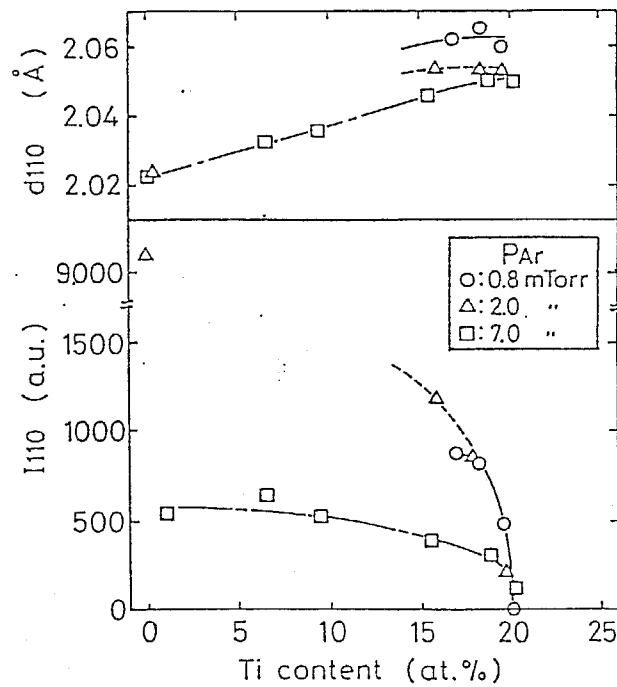


図 3-31: 動作ガス圧  $P_{Ar}$  をパラメータとした (110) 面間隔  $d_{(110)}$  と回折強度  $I_{(110)}$  の Ti 含有量依存性

で  $M_s$  の急激な減少が起こるため、再現性あるいは制御性よく大きな  $H_k$  を得るのは困難であると考えられる。そこでこの遷移領域の幅を広くするという観点から、基板バイアスと基板温度を変化させた場合の効果について調べた。

図 3-32 は基板バイアス電圧  $V_B$  を 0 から  $-150V$  まで変えた場合の  $M_s$ ,  $H_k$  の Ti 含有量依存性を表したものである。 $V_B$  が  $-30V$  と  $-90V$  のとき、 $M_s$  が 0 になる Ti 含有量が小さくなっているが、全体としての傾向は、バイアスがない場合と大差ない。しかしながら、 $V_B$  が  $-150V$  のときは、20 at.% 以下では他の場合と比較して、 $M_s$  が小さな値をとっており、しかも他の場合では  $M_s$  が 0 になる 20 at.% 以上でも常磁性を示さず、23 at.% 近傍で  $M_s$  が 0 となっている。つまり  $M_s$  の減少傾向が緩やかになっている。これは、Ar イオンの成長過程の膜表面への衝撃により、20 at.% 以下では組成が均一化されるのに対し、20 at.% 以上ではアモルファス相の結晶化が促進されるためであると考えられる。また  $V_B = -90, -150V$  で 2~3 kOe の比較的高い  $H_k$  が得られているのも、Ar イオンの膜表面への衝撃により、Ti がアモルファスである柱状粒子の粒界へ偏析して形状異方性が生じるためであると考えられる。前述の  $P_{Ar}$

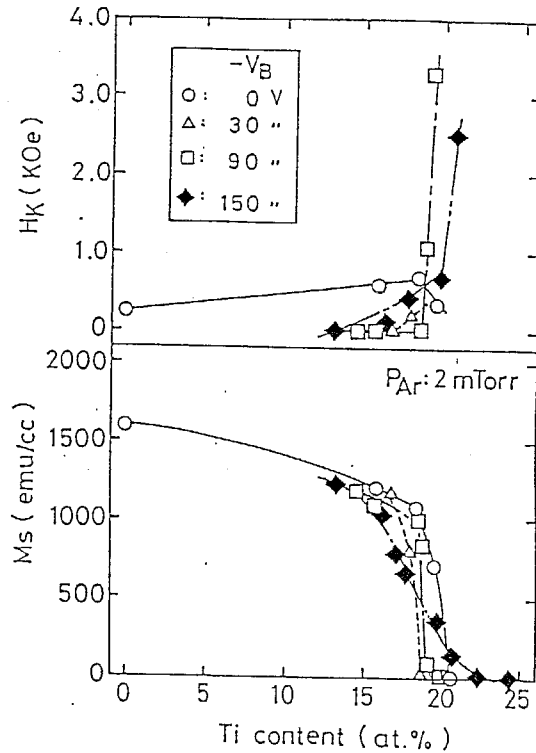


図 3-32: Fe-Ti スパッタ膜の基板バイアス電圧  $V_B$  をパラメータとした  $H_k$ 、 $M_s$  の Ti 含有量依存性

が 7 mTorr の場合および  $V_B$  が  $-90V$ 、 $-150V$  の場合で比較的大きな  $H_k$  が得られているが、これらの膜の  $M_s$  はいずれも小さく記録媒体には適さない。そこで次に基板温度の効果について述べる。図 3-33 は膜作製時の基板温度  $T_s$  を 25 から 400 °C まで変えたときの  $M_s$ 、 $H_k$  の Ti 含有量依存性である。200 °C で成膜した場合、 $-30$ 、 $-90V$  の  $V_B$  と同様の効果があり、 $M_s$  が 0 になる Ti 含有量が小さくなっている。 $T_s$  がさらに高くなり 300 °C、400 °C になると、5~20 at.% では  $T_s$  が 25 °C のときと比較して  $M_s$  が小さくなっており、 $M_s$  が 0 になる Ti 含有量が大きくなっている。これは  $V_B$  が  $-150V$  の場合と同じ傾向であるが、前述した  $V_B$  の効果と同じ理由により説明されると考えられる。また、 $T_s$  が高くなるにしたがって、 $H_k$  が最大となる Ti 含有量が少なくなっていることがわかる。基板温度が 200 °C となると、 $M_s$  が 0 になる直前に  $H_k$  が最大値 3 kOe をとっているのに対し、300、400 °C ではこれより Ti 含有量が小さいところで最大値をとり、しかもそのときの  $M_s$  は約 600 emu/cc と比較的大きな値を保っている。図 3-34 は保磁力  $H_c$  の Ti 含有量依存性である。 $T_s$  が 300、

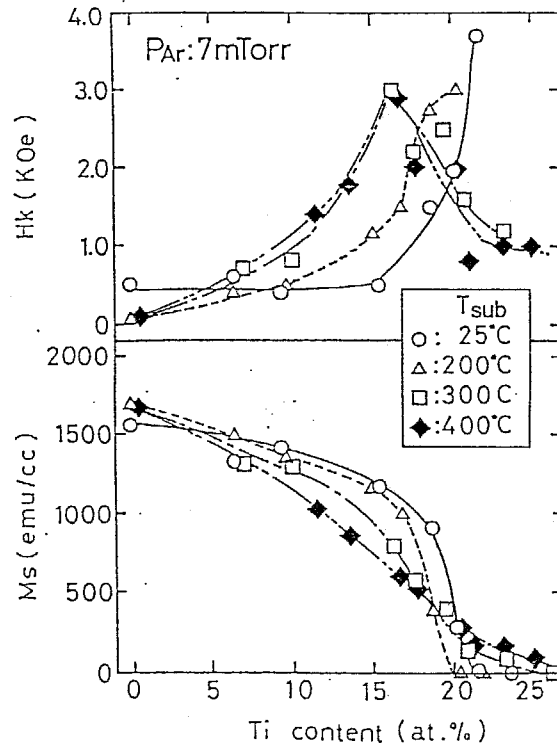


図 3-33: Fe-Ti スパッタ膜の基板温度  $T_s$  をパラメータとした  $H_k$ 、 $M_s$  の Ti 含有量依存性



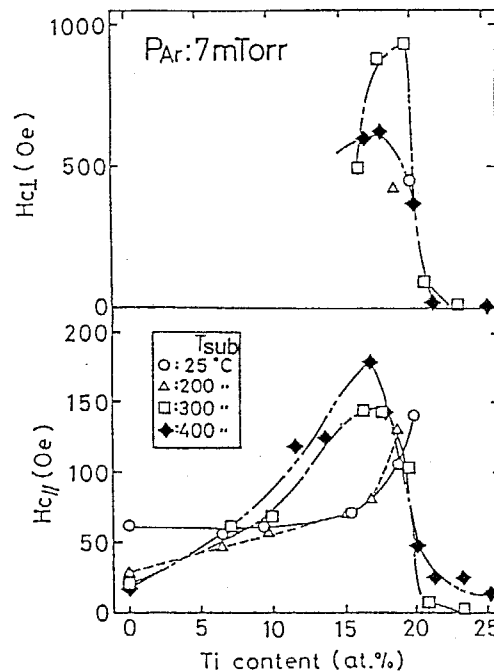


図 3-34: Fe-Ti スパッタ膜の基板温度  $T_s$  をパラメータとした保磁力  $H_{c\perp}$ 、 $H_{c\parallel}$  の Ti 含有量依存性

400 °C のとき、 $H_{c\perp}$  は  $H_k$  と類似した傾向を示し、17 at.% 付近で最大値約 2.8 kOe をとっている。また、 $T_s$  が 300 °C の場合、18~20 at.% で  $H_{c\perp}$  が 800~900 Oe と比較的大きな値が得られた。垂直磁化膜的な挙動を示す M-H ループの 1 例を図 3-35 に示す。このときの  $T_s$ 、 $P_{Ar}$ 、Ti 含有量はそれぞれ 300 °C、7 mTorr、18 at.% である。この膜は  $H_k$ 、 $K_u$  はそれぞれ 3 kOe、 $5 \times 10^5$  erg/cc を有し、しかも他の比較的大きな  $H_k$  を示す膜に比べ  $M_s$  も大きく 570 emu/cc という値を示していることから、垂直磁気記録用媒体への応用が期待される。

### 3-3-3 Fe-Zr スパッタ膜の垂直磁気異方性

図 3-36 に Fe-Zr 系の平衡状態図を示す。Zr 組成が約 25 at.% 付近と 33 at.% 付近に、それぞれ  $Fe_3Zr$ 、 $Fe_2Zr$  (Laves 相) 組成の充填率の高い金属間化合物を形成することから、Fe-Ti 系と同様に気相急冷プロセスによりアモルファス化する材料系であるといえる。このことから先の Fe-Ti において観測されたような垂直磁気異方性が、Fe-Zr 膜においても観測される可能性があると考えられる。作製された Fe-Zr スパッタ膜においては X 線回折では Fe(110) 以外のピー

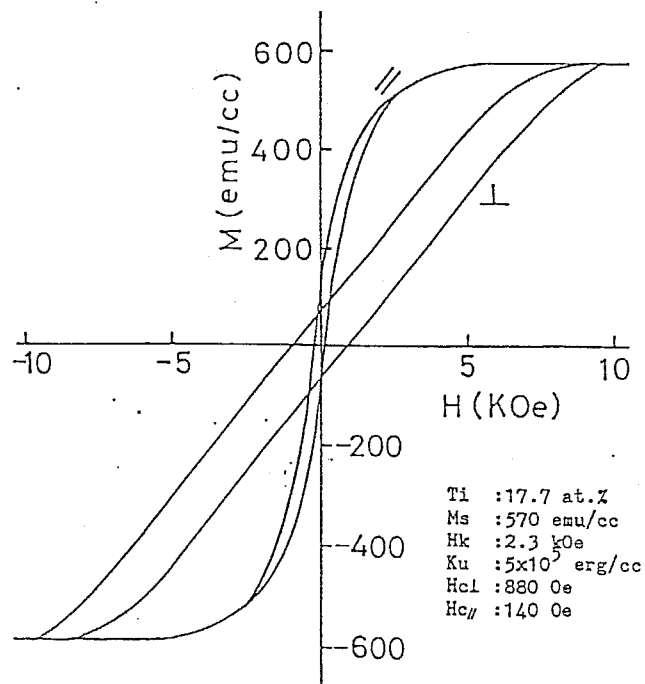


図 3-35: 垂直磁気異方性を示す Fe-Ti スパッタ膜の M-H 曲線の一例

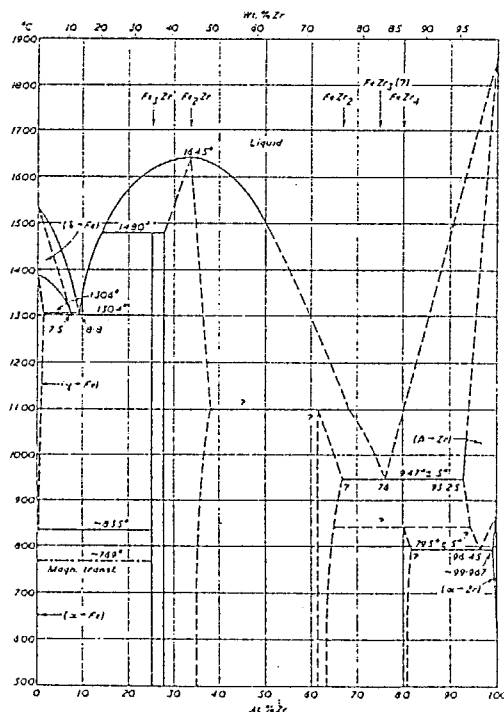


図 3-36: Fe-Zr 合金の状態図

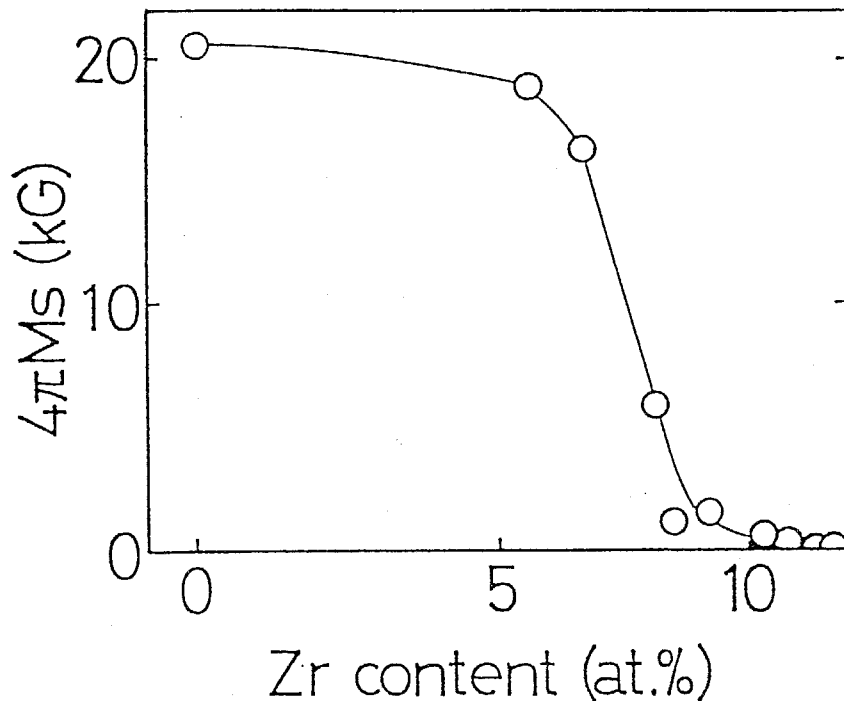


図 3-37: 室温で作製した Fe-Zr スパッタ膜の飽和磁化  $4\pi M_s$  の Zr 含有量依存性

クは観測されなかった。従って、本実験で用いた Zr 添加量 (0~15 at.%) では鉄の結晶配向を変える程には至らないといえる。図 3-37 は室温で作製した膜厚 4700 Å の Fe-Zr 膜の Zr 添加量と飽和磁化  $4\pi M_s$  の関係を示す。飽和磁化は Zr 添加 6 at.% から 10 at.% にかけて急激に減少し、Zr 添加によって Fe の強磁性秩序が急激に減少することが分かる。この組成は前節において示した Fe-Ti スパッタ膜での磁気転移点組成である約 20 at.% と比べると約 1/2 程度の添加量である。図 3-38 には膜の保磁力  $H_c$  の Zr 添加量に対する変化を示した。面内方向と垂直方向も共に約 9 at.% 付近で極大値となっていることが分かる。この組成に於いては、試料は明かに垂直磁気異方性膜となった。これは膜の飽和磁化が急激に低下する Zr 組成と一致しており、薄膜に於ける大きな反磁界が小さくなった分だけ本来有している垂直磁気異方性エネルギーにより垂直磁化特性となって現れたものと考えられる。図 3-39 に典型的な垂直磁化特性を示した Zr 添加量 9 at.% の Fe-Zr 膜の M-H 特性を示す。飽和磁化約 1.5 kG (120 emu/cc)、垂直方向保磁力 1125 kOe、面内方向保磁力 200 Oe、垂直異方性磁界約 2 kOe が得られている。上述のような Fe-Zr スパッタ膜の垂直磁気異方性の起源としては、① 膜内に存在する結晶相による結晶磁気異方性、② 相

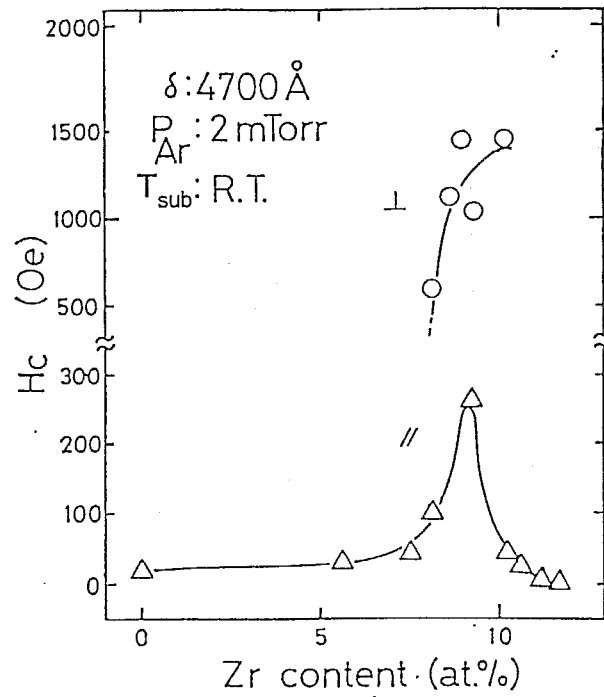


図 3-38: 室温で作製した Fe-Zr スパッタ膜の保磁力  $H_{c\perp}$ 、 $H_{c\parallel}$  の Zr 含有量依存性

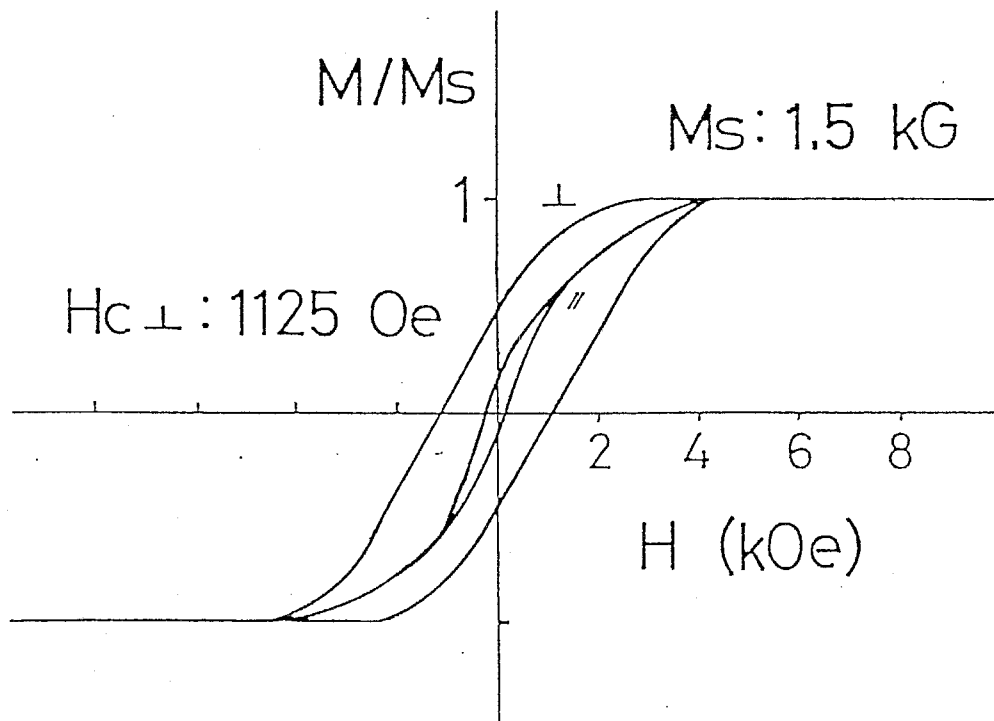


図 3-39: 垂直磁気異方性を示す Fe-Zr スパッタ膜の M-H 曲線の一例

分離に基づく強磁性組織の垂直方向への成長による形状異方性、あるいは③磁歪拘束による応力誘起の垂直磁気異方性、等が考えられる。Fe-Zr系の場合では、 $\text{Fe}_3\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Zr}$ 等の金属間化合物には自発磁化は存在しないため室温での磁化を担う相としてはFe相が主体になっているものと考えられること、またX線回折で観測する限りでは金属間化合物相の存在も観測されないことから結晶磁気異方性による垂直磁気異方性は考えにくい。膜の磁気歪については未検討であり、今後解明していく必要があるものと考えられるが、現段階での垂直磁気異方性の起源としては、Fe-Ti系スパッタ膜において考えられているものと同様に、相分離に基づく強磁性組織の垂直方向への成長による形状異方性による垂直磁気異方性が最も可能性が高いと考えられる。このため、基板温度を変化させた場合には膜中の相分離が促進されてさらに垂直磁気異方性が改善される可能性のあることや、飽和磁化の増大が期待できることが考えられる。

膜作製時の基板温度  $T_{sub}$  をパラメータとしたときの、膜の飽和磁化  $4\pi M_s$  の Zr 組成量  $C_{Zr}$  依存性を図 3-40 に示す。いずれの  $T_{sub}$  においても、 $C_{Zr}$  10% 前後で  $4\pi M_s$  が急激にしかも単調に減少しているが、その中でも  $T_{sub}$  90 °C、120 °C における膜が他の  $T_{sub}$  における膜に比べより高い飽和磁化を有していることがわかる。ここで横軸の  $C_{Zr}$  値は、室温で作製した膜の各部の組成分布状態を評価した後に、測定サンプルを切り出す位置で評価している。よって高基板温度で作製した膜では、原子拡散や局所的な化合物生成により  $C_{Zr}$  評価値と実際の値との間にずれが生じている可能性がある。しかし、磁化がほとんど消失するときの  $C_{Zr}$  値がどの  $T_{sub}$  で作製した膜でもほぼ一致していること、 $T_{sub}$  が 120 °C 時と 90 °C 時のグラフの差異がほとんどないことなどから、この点は特に問題にする必要はないものと考えられる。さらに図 3-41 に膜面垂直方向の保磁力  $H_{c\perp}$  の  $C_{Zr}$  依存性を示す。 $C_{Zr}$  に対する  $4\pi M_s$  の急激な変化に対し  $H_c$  は  $C_{Zr}$  が 10.2 at.% 付近で極大になる傾向を示しているが、 $H_c$  の点でも  $T_{sub}$  を 90 °C、120 °C で作製した膜がより高い値を示し、その値は最大 1700 Oe にも達している。また面内方向の保磁力はいずれの膜でもほぼ 100 Oe 前後であった。

図 3-42 は膜面垂直方向の一軸異方性エネルギー  $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性である。ここで、 $K_u$  の値は図中にもあるように膜面内方向に磁化を飽和させるのに要す

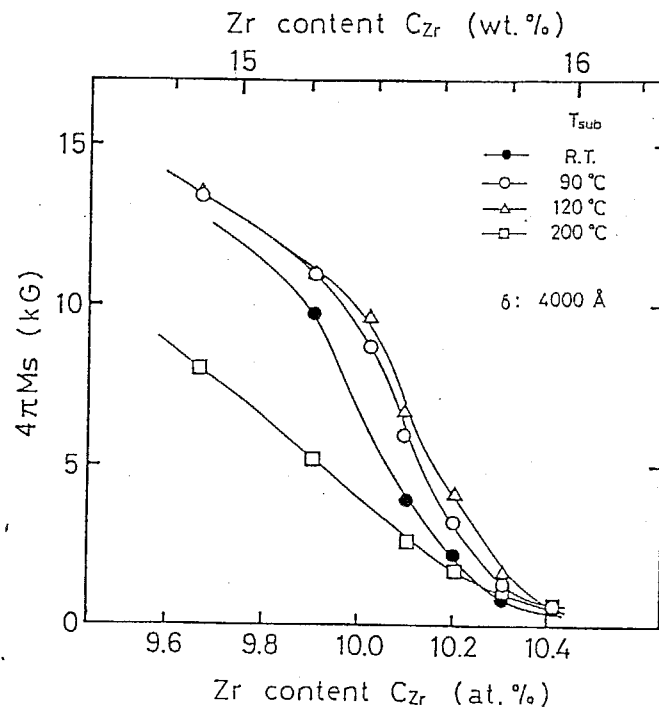


図 3-40: 基板温度  $T_{sub}$  をパラメータとした飽和磁化  $4\pi M_s$  の Zr 組成量  $C_{Zr}$  依存性

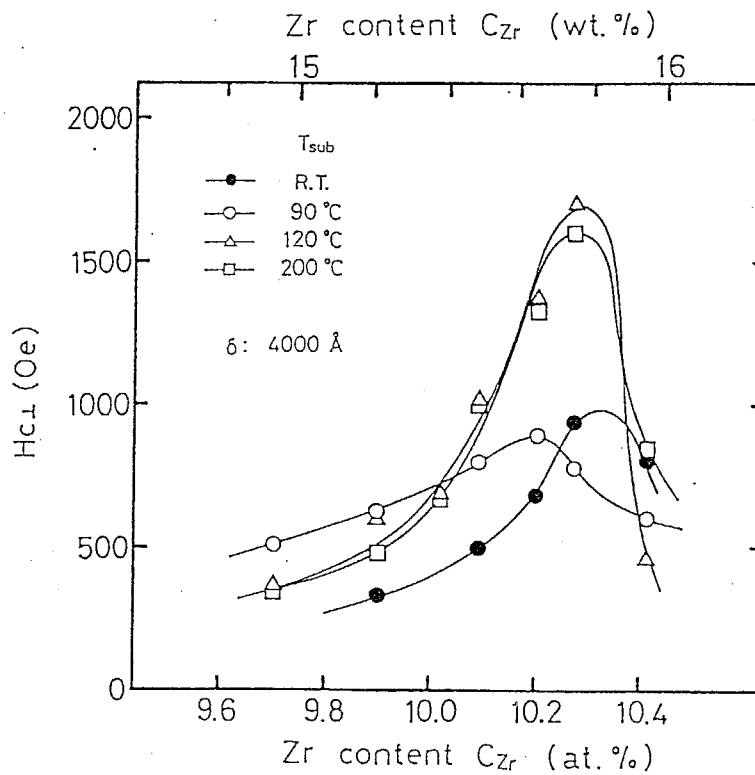
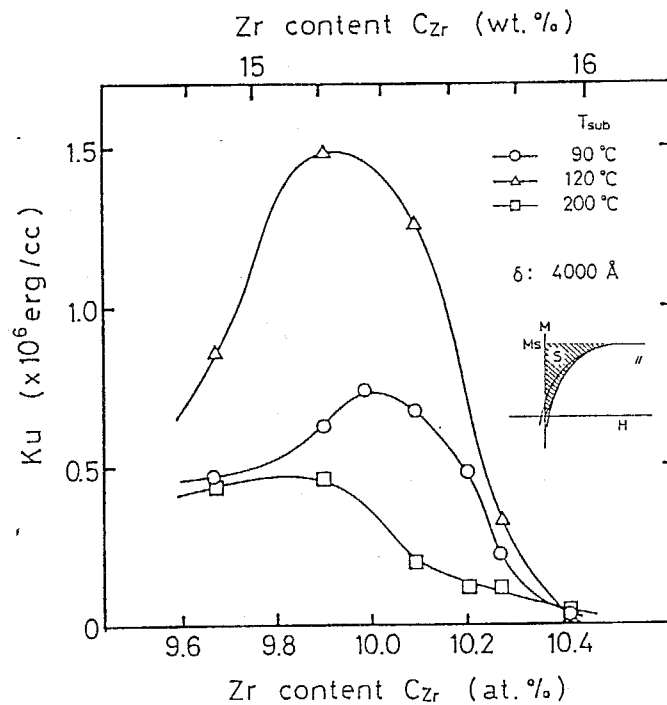


図 3-41: 基板温度  $T_{sub}$  をパラメータとした垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  の  $C_{Zr}$  依存性

図 3-42: 基板温度  $T_{sub}$  をパラメータとした異方性エネルギー  $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性

るエネルギーとして求めた。図からわかるように、 $T_{sub}$  120 °C の膜において  $10^{-6}$  erg/cc 台の  $K_u$  を実現しており、 $4\pi M_s$ 、 $H_c$  と併せて考えても垂直磁気異方性発現にはこの基板温度が最も適しているといえる。この  $T_{sub}$  は一般的に Co-Cr 系スパッタ膜作製において要する値 (150~200 °C) よりも低い値であり、耐熱性の弱い PET、PEN 等の高分子基板上などに堆積する場合においてもこの系は非常に望ましい材料であるといえる。そこで  $T_{sub}$ : 120 °C、 $C_{Zr}$ : 10.1 at.% における M-H ループを示したのが図 3-43 である。面内角形比も 0.06 とかなり小さく、良好な垂直磁気異方性を有していることがわかる。またこの垂直ループの肩が丸みを帯びているのは、膜中での組成分布の存在により生じる異方性分散が原因と考えられ、この問題は、膜作製における合金ターゲットあるいは合金ターゲットと複合ターゲット形式の併用によりある程度の解決を見ることができると考えられる。ただし以上の結果わかるように、現在の研究段階では良好な垂直磁気異方性は  $C_{Zr}$  範囲 1% 以内と極めて狭いところでしか得られておらず、この問題は今後の応用に向けてへの大きな妨げとなることが予想される。この点では第3元素の添加、膜作製プロセスなど様々な

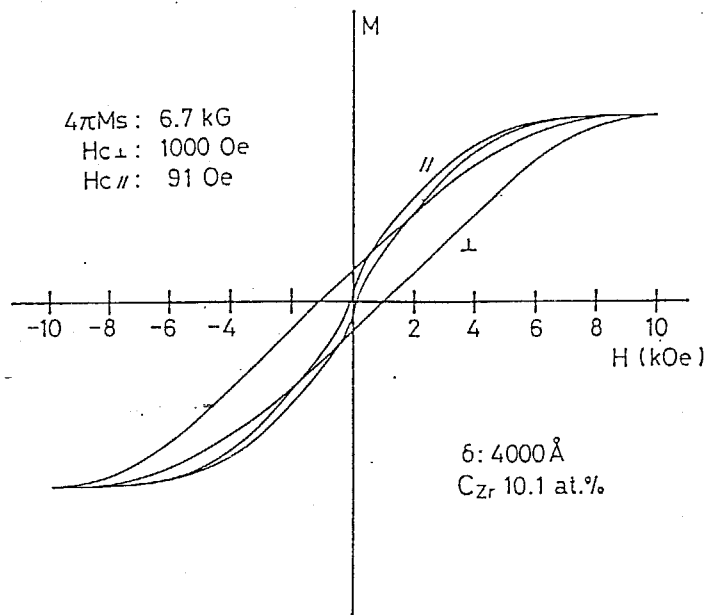


図 3-43:  $T_{sub}$  120 °C、 $C_{Zr}$  10.1 at.% の膜の M-H ループ

立場からの更なる検討が必要であると思われる。

$T_{sub}$  を 120 °C に固定し、 $C_{Zr}$  を変化させたときの X 線回折ピークの変化を図 3-44 に示した。 $C_{Zr}$  増加につれピーク強度の減少が顕著になり、格子歪みによるアモルファス化が進んでいることがわかる。また純 Fe の単層膜では  $\alpha$ -Fe(110) 面ピークがほぼバルク位置に対応しているのに対して、Zr 添加膜では面間隔が増大するような傾向が見られる。これは Fe に比べて 1.25 倍も原子半径が大きい Zr の bcc-Fe 格子における格子置換、あるいは図中にある  $Fe_3Zr$  相の成長などが原因と考えられる。またピークがほぼ完全に消失している  $C_{Zr}$  10.3 at.% 付近の領域は、図 3-40 において飽和磁化が極度に落ちている領域と一致していることから、この系では格子歪みと磁性とが密接に関連しているものと推察される。

$T_{sub}$  による結晶構造の変化を示したのが図 3-45 である。 $T_{sub}$  90 °C 時より高温の 120 °C 時の膜の方が  $\alpha$ -Fe(110) 面の面間隔に近く、格子歪みが緩和されているが、更に高基板温度の 200 °C になるとピークが消失してしまっている。これに対応した格子全体としての規則性の乱れの原因は未だ検討中であり、さらに断面 TEM、メスバウア-効果などの微細構造の検討が必要になるとと思われる。本研究では基本的に膜厚を 4000 Å に統一して検討してきたが、ここで膜厚に



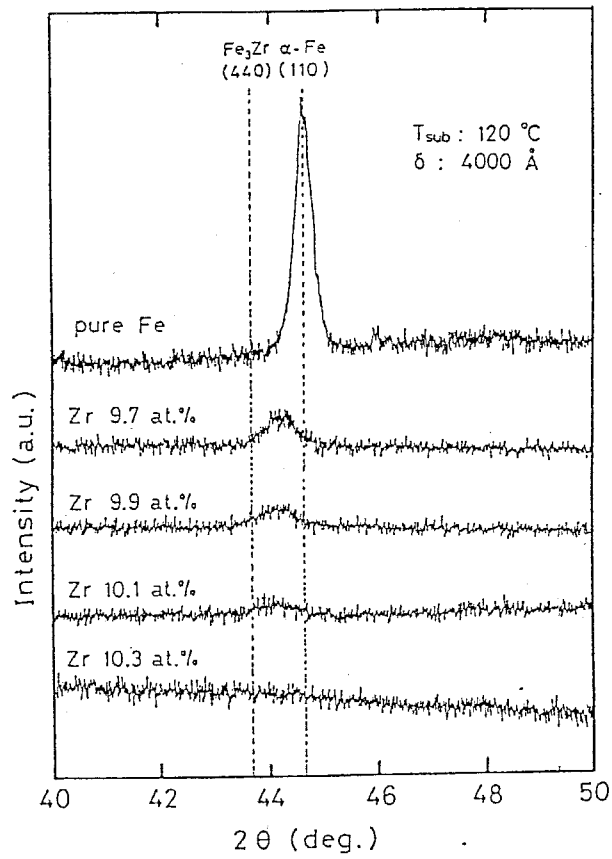


図 3-44:  $T_{\text{sub}}$  が 120 °C の場合の X 線回折ダイアグラムの  $C_{\text{Zr}}$  依存性

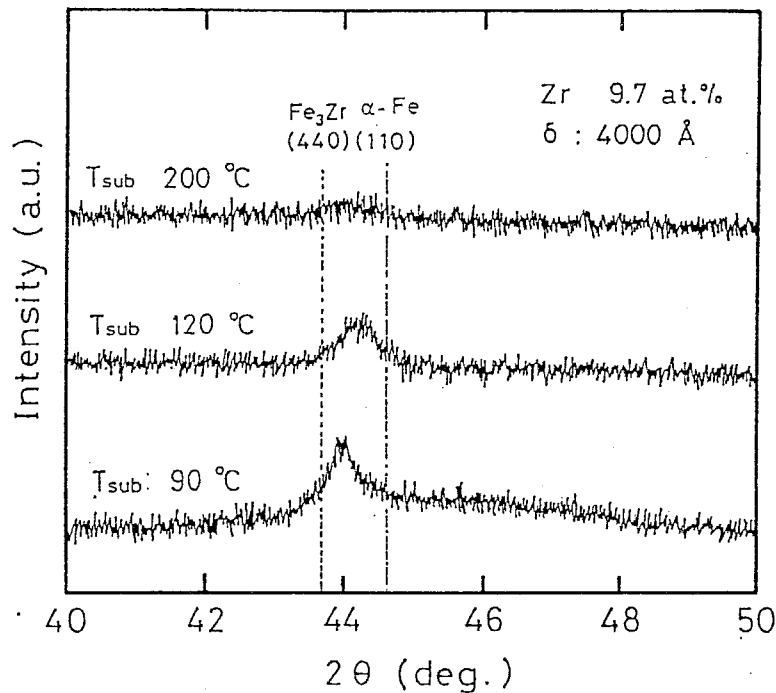


図 3-45: X 線回折ダイヤグラムの基板温度依存性

よる磁気的性質の違いを見るために、 $T_{sub}$  を 120 °C で作製した膜厚 1000 Å、2000 Å、4000 Å の 3 種の膜の  $4\pi M_s$ 、 $H_{c\perp}$ 、 $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性をそれぞれ図 3-46、図 3-47 および図 3-48 に示した。図 3-46 において膜厚による  $4\pi M_s$  の相違があまり見られないことから、これらの膜中においては膜厚方向の磁化の変化はほとんどないものと考えられ、膜中の垂直磁気異方性を保つ構造の均一性が推察できる。また図 3-47、図 3-48 で、膜厚が薄くなるに従い  $H_c$  と  $K_u$  の値は減少しているが、現在のところでは、これは膜厚減少により Fe-Ti スパッタ膜に見られるような Fe 柱状組織の形状異方性が減少したことによるものと考えている。さらに詳しい考察は、微細構造確認のため断面 TEM 写真などの助けが必要となろう。ただ、膜厚 1000 Å 時でも  $H_{c\perp}$  の最大値が 1000 Oe、 $K_u$  最大値が  $8 \times 10^5$  erg/cc にもなっており、この膜でも垂直異方性がまだ十分生き残っていると言える。

一般に、膜の磁気異方性は膜作製時の放電ガス圧によっても影響を受けるが、0.4、2、7 mTorr の 3 種の放電ガス圧  $P_{Ar}$  で作製した  $T_{sub}$  120 °C の Fe-Zr 膜における  $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性を図 3-49 に示す。 $P_{Ar}$  2 mTorr 時に  $K_u$  が最大で、さらに低ガス圧の 0.4 mTorr 時の膜でも  $10^6$  erg/cc 近くの  $K_u$  値を有することか

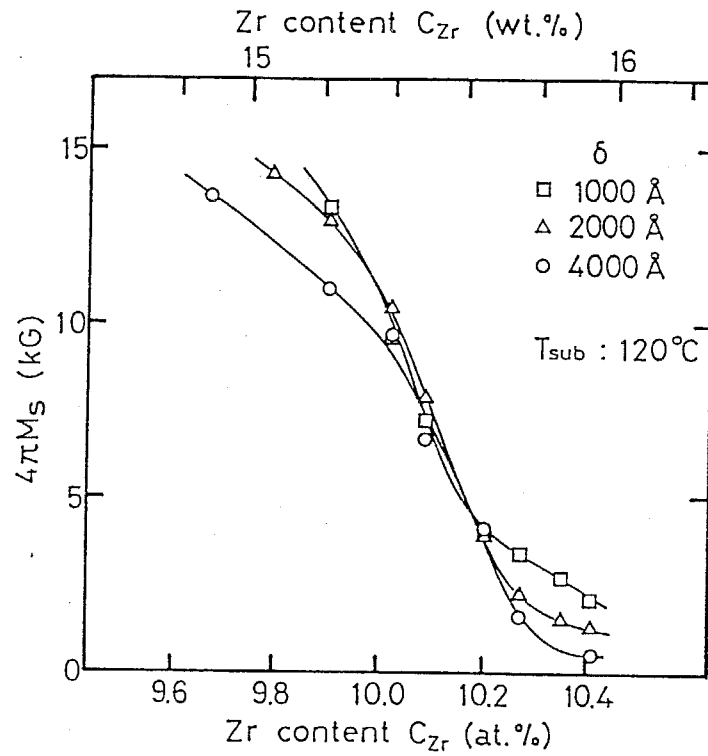


図 3-46: 種々の膜厚の場合の  $4\pi M_s$  の  $C_{Zr}$  依存性

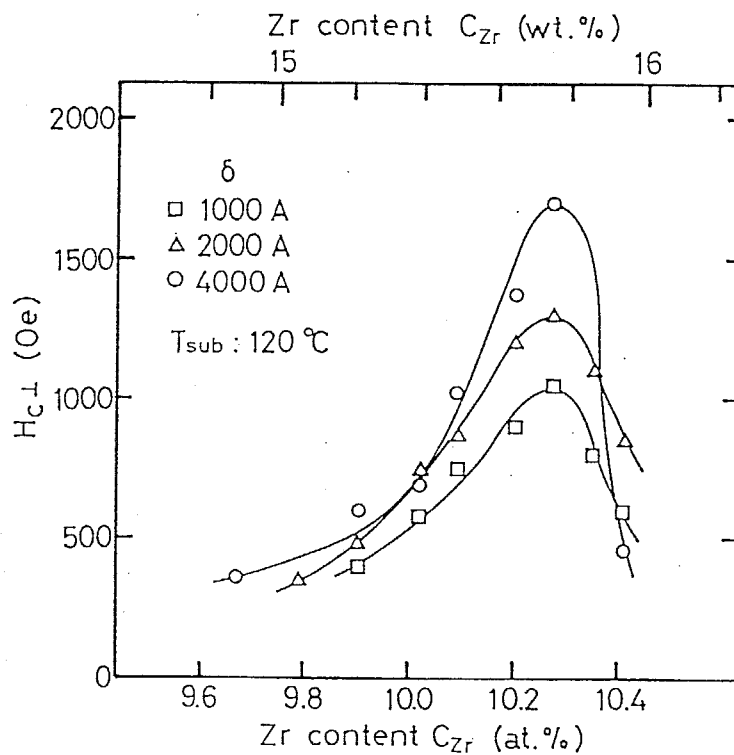


図 3-47: 種々の膜厚の場合の  $H_{c\perp}$  の  $C_{Zr}$  依存性

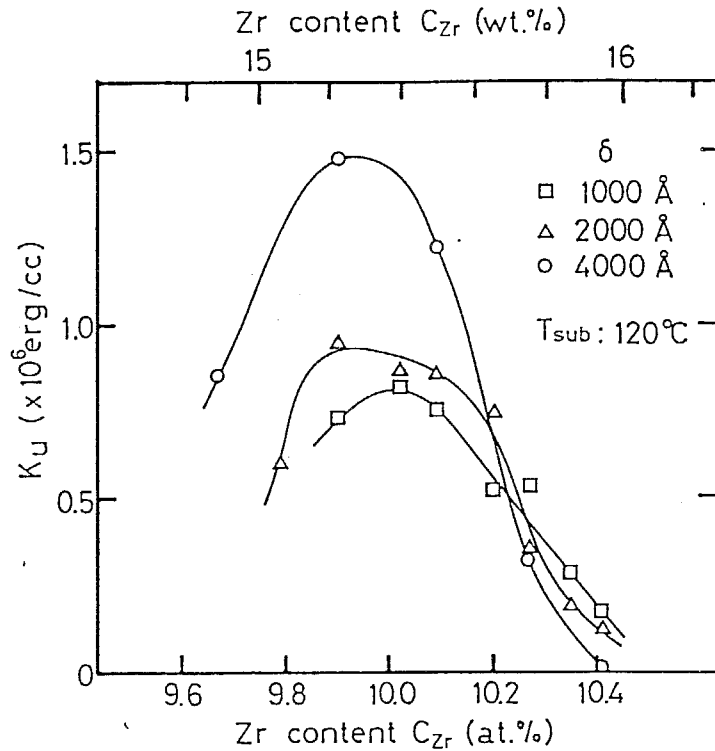


図 3-48: 種々の膜厚の場合の  $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性

ら、高放電ガス圧時作製膜に目立つコラム構造に起因する形状磁気異方性がこの膜の異方性の主因であるとは考えにくいといえる。 $P_{Ar}$  7 mTorr 時で  $K_u$  が全体的に落ちているのは、スパッタ粒子の基板到達時のエネルギーが低く十分な Fe 柱状組織形成ができなかったことが原因と考えられる。また  $K_u$  が極大になる時の  $C_{Zr}$  値が各  $P_{Ar}$  で僅かに異なっているのは、 $P_{Ar}$  による差よりも組成 (横軸) ずれによる差による影響のほうが大きいと考えている。さらに  $C_{Zr}$  を 10.1 at.% に固定し、 $P_{Ar}$  を変えたときの M-H ループの変化を図 3-50 に示す。 $P_{Ar}$  の違いが飽和磁化よりむしろ  $H_c$ 、 $K_u$  などの磁気異方性に影響を及ぼしていることがわかる。図 3-43 のような M-H ループを示す  $C_{Zr}$  : 10.1 at.% の膜に熱処理を施した時の X 線回折ピークの変化を図 3-51 に示す。熱処理温度  $T_A$  が 400 °C 以上の膜では回折ピークが角度ずれなく  $\alpha$ -Fe(110) 面位置に出現していることから、膜中で結晶性の良好な  $\alpha$ -Fe 強磁性相が成長しているものと考えられる。ここで図 3-36 の相図から、 $C_{Zr}$  10at. % 付近の Fe-Zr は熱処理によって  $\alpha$ -Fe 相と  $\text{Fe}_3\text{Zr}$  相の共晶状態への相分離が進むことが予想され、

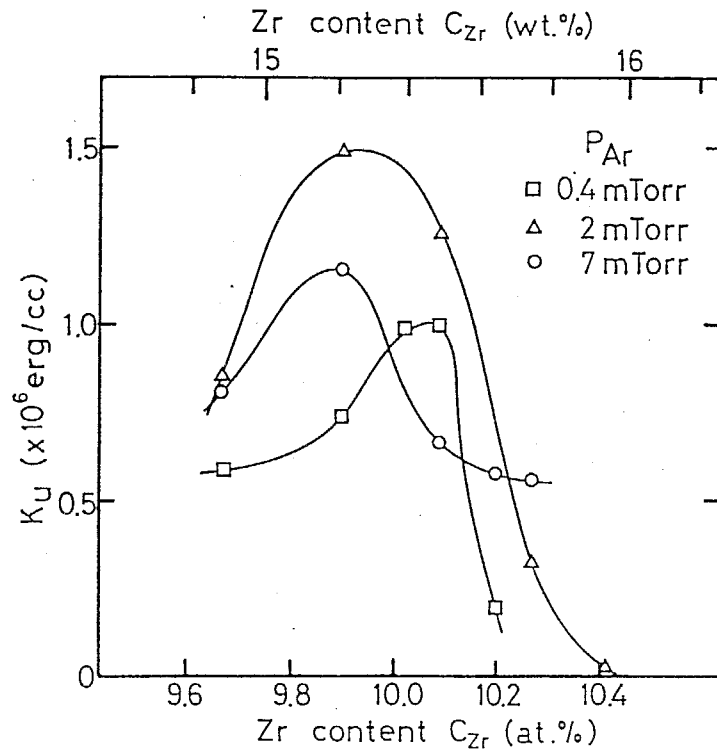


図 3-49: 種々のガス圧  $P_{Ar}$  で作製した  $T_{sub}$  120 °C の Fe-Zr 膜における  $K_u$  の  $C_{Zr}$  依存性

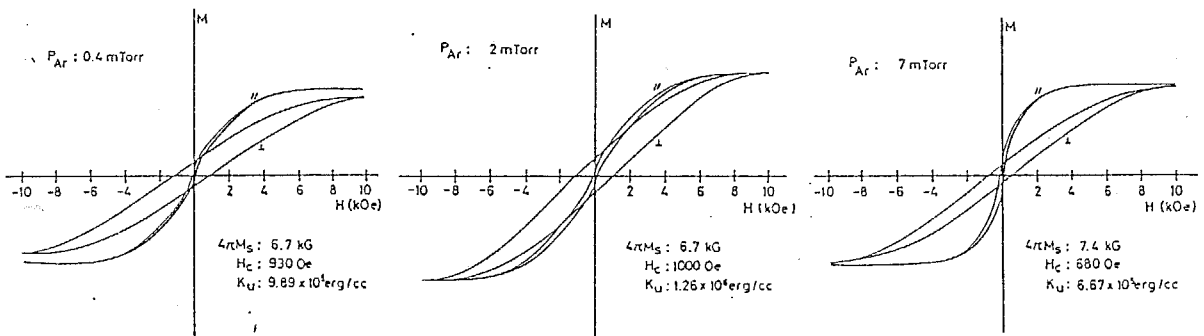


図 3-50: 種々のガス圧  $P_{Ar}$  で作製した Fe-Zr 膜の M-H ループ

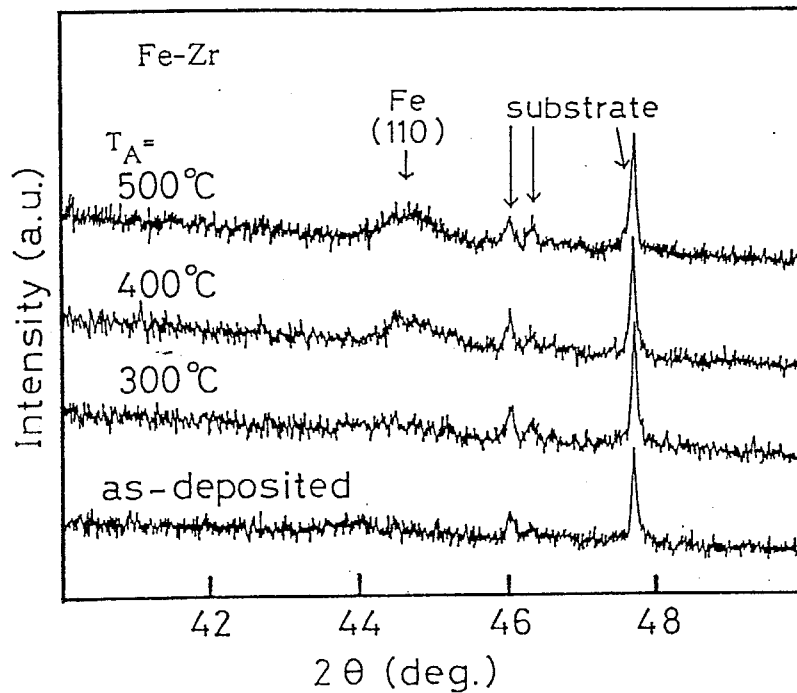


図 3-51: X 線回折ピークの熱処理温度  $T_A$  による変化

今回の熱処理によっても膜中で Fe-rich 相と Zr-rich 相の分離成長が引き起こされているものと推察される。

次に、 $C_{Zr}$  が 10.1 at.%、10.2 at.% の 2 種の膜に熱処理を施したときの、膜の飽和磁化  $4\pi M_s$ 、膜面垂直方向の保磁力  $H_{c\perp}$ 、膜面内方向の角形比  $(M_r/M_s)_{//}$  の変化を、それぞれ図 3-52、図 3-53 および図 3-54 に示す。  $T_A$  が 300 °C あたりから  $4\pi M_s$  の増加、  $H_{c\perp}$  の減少、  $(M_r/M_s)_{//}$  の増加が見られ、さらに  $T_A$  が 400 °C 以上になるとそれらの値はほぼ一定値を取るようになっていく。これは  $\alpha$ -Fe 強磁性相の成長と安定化によるものと考えられるが、これは先の図 3-51 中における  $T_A$  が 400 °C 以上での  $\alpha$ -Fe ピークの出現に対応しており、これらの結果は上述の 2 種の相の分離成長の考えをさらに裏付けているといえる。また  $T_A$  が 400 °C 以上で一定となる  $4\pi M_s$  値は、Fe 原子のみ磁気モーメントを有すると仮定したときの組成単純希釈による計算値にほぼ一致していることから、熱処理により格子歪みがほぼ完全に緩和され Fe の磁気モーメントが本来の大きさを取り戻したものと考えられる。ただ図 3-54 からわかるように、  $T_A$  が 500 °C における膜でも面内 M-H ループの角形比が 0.5 程度とあまり大きくなく、さらに飽和磁化増加に伴う反磁界エネルギー  $K_d$  の増加により見かけの

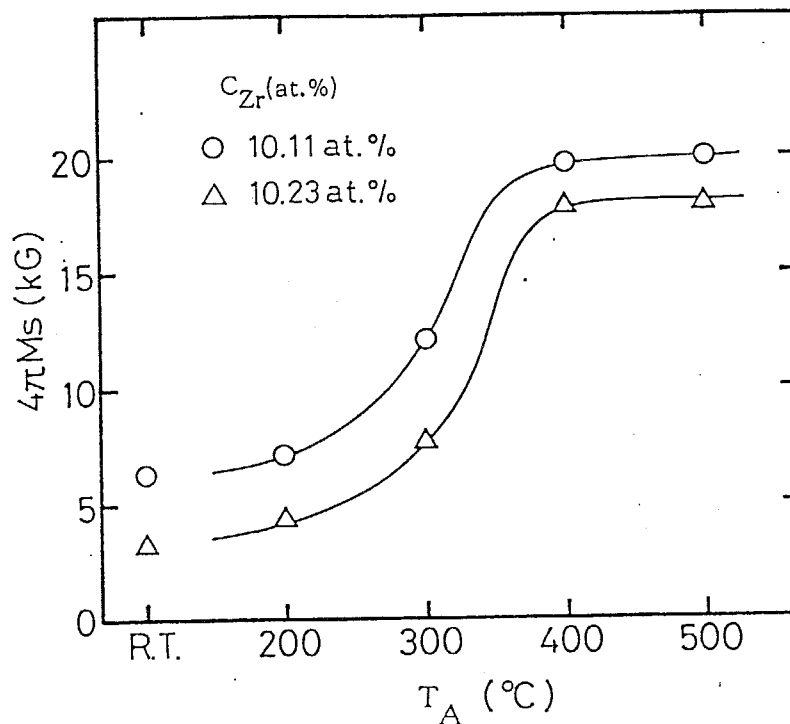


図 3-52: Fe-Zr 膜の飽和磁化  $4\pi M_s$  の熱処理による変化

$K_u$ が ( $K_d$ の分だけ) 減少していることを考慮すれば、膜面垂直方向に伸びた Fe 柱状組織の形状効果が熱処理後においてもまだ十分に保たれているものと考えられる。図 3-55 は垂直磁気異方性エネルギー  $K_u$  の熱処理温度依存性であるが、 $\alpha$ -Fe 相が確認され始める基板温度 400 °C で  $K_u$  が急激に減少するものの、それでも  $K_u$  値は  $10^5$  erg/cc 台を保っていることが確認でき、垂直磁気異方性発現の内在的要因がまだこの状態でもある程度保たれているのがわかる。

以上垂直磁気特性の熱処理依存性を検討してきたが、以上の結果より熱処理温度 200 °C までは膜の垂直磁気異方性がほとんど劣化しないことが確認でき、実用上耐熱性の点はほとんど問題にならないことが確認できたといえる。さらに以上の結果からこの系では良好な垂直磁気異方性を示す相が準安定状態であることがわかるが、この様な相状態が得られた要因としては、本研究で用いた対向ターゲット式スパッタ法のプラズマフリープロセスによるところが大きいことが推察される。

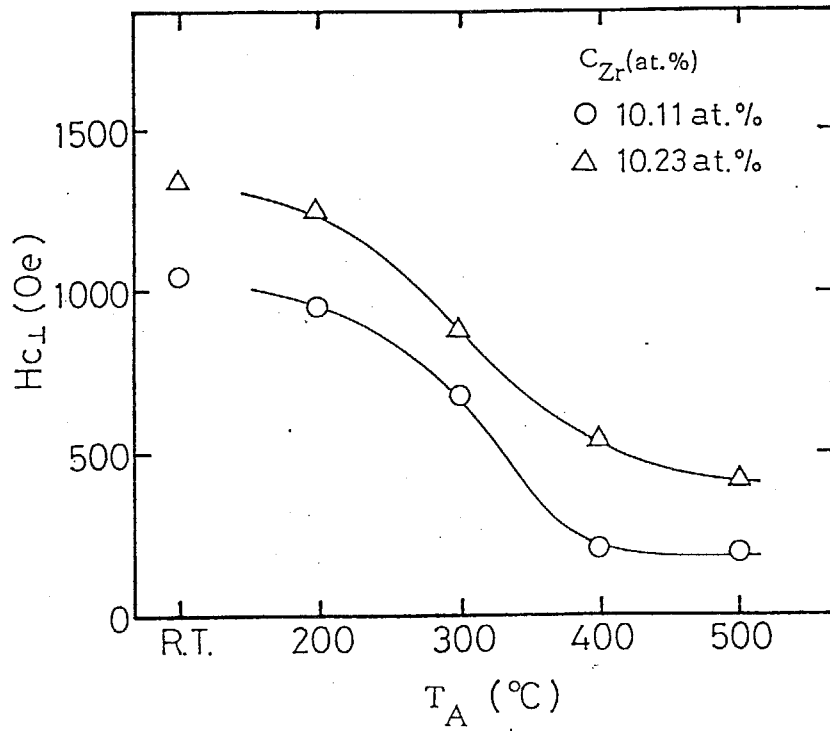


図 3-53: Fe-Zr 膜の膜面垂直方向の保磁力  $H_{c\perp}$  の熱処理による変化

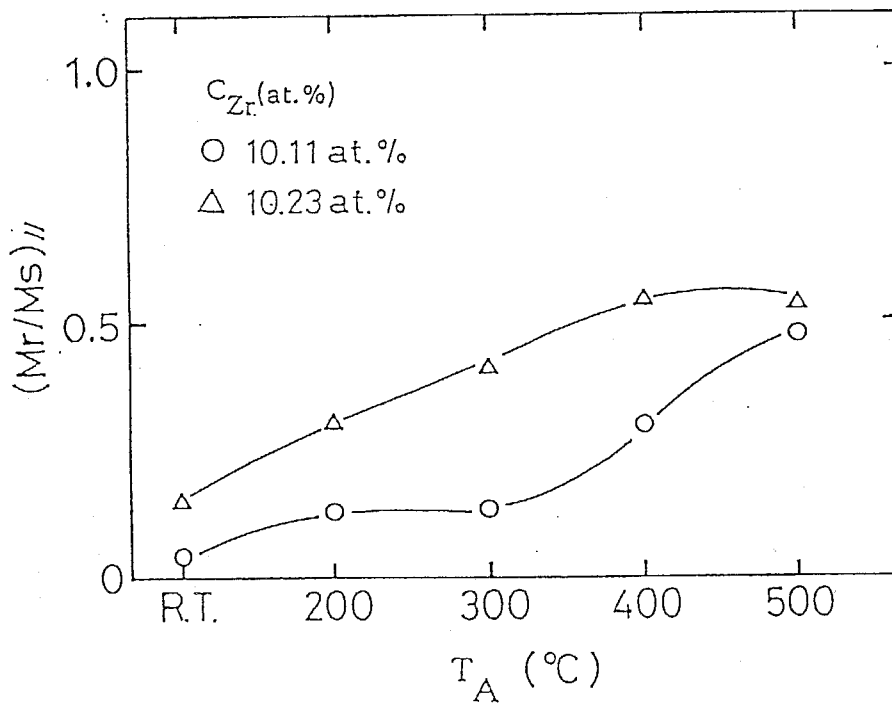


図 3-54: Fe-Zr 膜の面内角形比  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の熱処理による変化



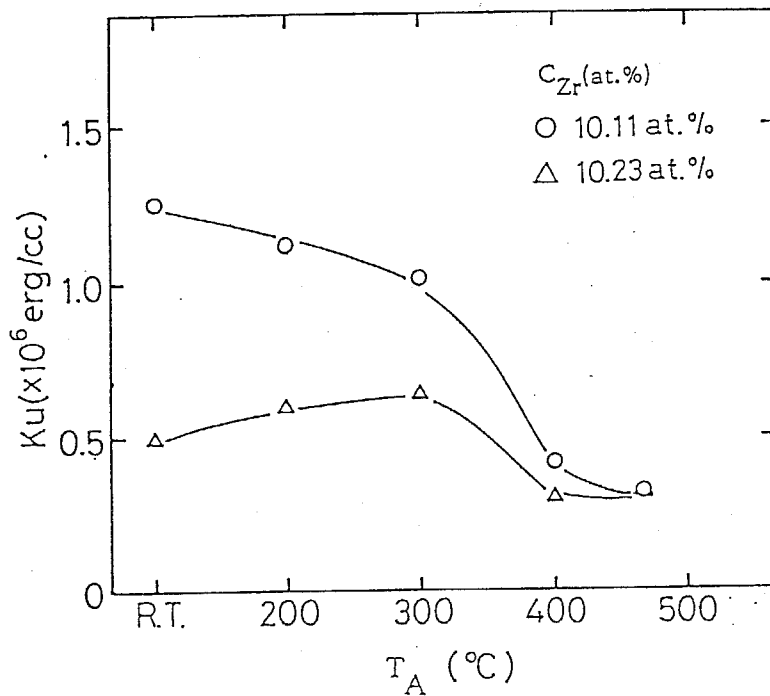


図 3-55: Fe-Zr 膜の垂直磁気異方性エネルギー  $K_u$  の熱処理温度依存性

### 3-3-4 Fe-Ti および Fe-Zr 薄膜に関するまとめ

Fe系スパッタ膜による垂直磁気記録媒体作製の可能性を探るため Fe-Ti、Fe-Zr スパッタ膜の垂直磁気異方性について調べた。この結果 Fe-Ti 膜に於いては Ti 組成約 18 at.% 付近で垂直磁気異方性が発現することが確認できた。Fe-Zr スパッタ膜については、垂直磁気異方性に着目してその磁気特性について調べた。この結果、Zr 組成約 9.6 at.% 付近で高い垂直磁気異方性が発現することが分かった。現時点で最も垂直磁気記録媒体に適用可能と考えられる膜は、作製時の基板温度が約 120 °C の場合で飽和磁化、垂直方向保磁力、面内方向保磁力、異方性磁界が、それぞれ 270 emu/cc、1.0 kOe、180 Oe、4.5 kOe となっており、今後、Zr 組成、第 3 元素添加、基板温度、基板バイアス等の膜作製条件を最適化することによりさらに高品質の垂直磁気記録媒体用薄膜の形成が可能と考えられる。

垂直磁気異方性の点から考えれば、この系では膜作製時の基板温度は 120 °C、放電 Ar ガス圧は 2 mTorr 程度が最適な条件であり、これらが膜面垂直方向に伸びる Fe 柱状組織の形成され易い条件にちょうど対応しているものと考えら

れる。またこの系の膜は Co-Cr 系のスパッタ膜よりもより低い基板温度で作製できることから、耐熱性の弱い PEN テープ上等に堆積する場合にもより望ましい材料であるといえる。(実際に本研究室のテープ基板用 FTS 装置で作製した PEN テープ基板上の Fe-Zr 膜においても、垂直磁気異方性の発現が確認されている。) この系の膜では、300 °C 以上の熱処理により飽和磁化の増加、垂直保磁力とその異方性エネルギーの減少が見られたが、これに伴い結晶面間隔がバルク値に近づき、Zr 原子が Fe の格子や磁性に与える影響が少なくなる傾向が確認できた。また 500 °C の熱処理を施した膜でも面内 M-H ループの角型比は 0.5 程度とあまり大きくなっておらず、Fe 柱状組織の形状効果がまだ十分に残っているものと考えられる。

さらに熱処理の結果より良好な垂直磁気異方性を発現する相が準安定状態であることがわかったが、この様な準安定相が得られたのは、本研究で用いた対向ターゲット式スパッタ法のプラズマフリープロセスによるところが大きいことが推察される。

### 3-4 まとめ

Co-Cr 薄膜をスパッタ法で作製する場合の作製プロセス依存性に関して、高速スパッタ法の代表としてマグネトロンスパッタ法と対向ターゲット式スパッタ法で作製した膜の比較を行った。この結果、マグネトロンスパッタ法では磁場の不均一に起因するターゲット中央部や周辺部からの逃走電子の基板衝撃や、負イオンの膜面への衝撃が大きな問題となること。また、これらを改良するためにマスクの設置や、RF プロセスによるプレスパッタが有効であることを見いだした。一方、対向ターゲット式スパッタ法において良好な c 軸配向度を有する Co-Cr 薄膜を作製するためには、スパッタ粒子の平均衝突回数を 1~2 回程度以下に抑えるようにガス圧と基板位置を選定し、かつ基板がプラズマにさらされない位置に基板を設置し、放電電圧をできるだけ低く抑えるようにすることが必要であることがわかった。またこのような低ガス圧領域で作製した膜は、非常に緻密な微細構造を有する膜となっていることがわかった。

また、Fe 系合金薄膜による垂直磁気記録媒体作製の可能性を探るため、Fe-

Ti、Fe-Zr スパッタ膜の垂直磁気異方性について調べた。この結果 Fe-Ti 膜に於いては Ti 組成約 18 at.% 付近で、また、Fe-Zr スパッタ膜については Zr 組成約 9.6 at.% 付近で高い垂直磁気異方性、そして垂直方向保磁力が発現することが分かった。この Fe-Zr 薄膜の垂直磁気異方性は本研究で初めて明らかにされたものである。またこの系の膜は Co-Cr 系のスパッタ膜よりもより低い基板温度で作製できることから、耐熱性の弱い高分子テープ上などに堆積する場合にもより望ましい材料である。ことなどが明らかになった。

## 第4章

# 極薄膜領域における垂直磁気異方性

### 4-1 はじめに

垂直磁気記録方式に於いて超高密度記録を実現するためには、大きな垂直磁気異方性を保ちながら、その記録層の厚さをできるだけ薄くすることが望ましいとされる。また媒体のフレキシビリティを維持するためや、省資源の立場からも、より一層の薄膜化が好ましい。しかしながら、これまでのスパッタ膜の報告によれば、Co-Cr 薄膜形成過程の初期段階では、「面内磁化容易」となる垂直磁気異方性の極端に悪化した初期形成層 (Initial Layer) が形成されるとされ、このような薄膜化の要請に答えるのが困難とされてきた。実際、これらの膜では数百 Å の極薄膜領域で c 軸配向度も悪化しており、垂直磁気異方性の低下の原因とみなされてきた。しかしながら、次節で明らかにするように対向ターゲット式スパッタ法で作製した極薄膜の Co-Cr 膜は極薄膜領域に於いても良好な c 軸配向度を示す。しかしながら、膜全体として観察すれば、それは面内磁化容易膜に近づいているような磁気特性の変化を示しているのも事実である。本節ではこの点に注目し、対向ターゲット式スパッタ法で作製した c 軸配向に優れた極薄膜領域の膜が本質的に垂直磁気異方性エネルギーを内包していることを、実験的および理論的に検証した結果について述べる。

## 4-2 極薄膜領域の Co-Cr 膜の磁化挙動

### 4-2-1 通常のスパッタ膜の構造

Co-Cr 合金は hcp 結晶子の c 軸方向に強い磁気異方性を有し、Co-Cr 薄膜における強い垂直磁気異方性はおもにこの結晶磁気異方性によるものとされている。Co 結晶子の c 軸が膜面に垂直に配向して成長することで Co-Cr 薄膜の強い垂直磁気異方性が生じている。この c 軸配向度は通常のスパッタ法で作製した膜においては非常に強い膜厚依存性があることがしばしば観測される<sup>1</sup>。図 4-1 は RF マグネトロンスパッタ装置で作製した Co-Cr 薄膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  と面内角形比  $(M_r/M_s)_{//}$  の膜厚依存性である。膜厚が 1000 Å 以上では  $\Delta\theta_{50}$  は 5deg 以下であり良好な c 軸配向の値を示すが、膜厚が 1000 Å 以下になると急激に悪化することが分かる。このような  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性は、とりわけ第2章で詳述したように RF 放電プロセスを用いた場合に強く顕在化される傾向にある。これは RF 放電においては放電プラズマはチャンバー全体に広がる傾向にあることと、しかもこの放電プラズマのプラズマ電位  $V_p$  が絶縁体である基板表面に誘起される浮遊電位  $V_f$  (フローティングポテンシャル) よりも高いため、プラズマ中の正イオンがこの  $(V_p - V_f)$  の電位差で加速され<sup>2</sup> て膜成長面を衝撃するためと考えられる。このイオン衝撃は、膜がまだ成長初期段階である極薄膜領域ほど顕著に影響を与えるものと考えられるため、 $\Delta\theta_{50}$  の顕著な膜厚依存性となって現れるものと解釈することができる。DC 放電を用いた場合には、やはり第2章で述べたようにプラズマ、 $\gamma$  電子、正イオン、負イオンの衝撃を極力抑えるようにプラズマ閉じ込めの効率を高くすることでこの様な膜厚依存性を回避することができるものと考えられる。

### 4-2-2 垂直磁気異方性の起源

Co-Cr 薄膜の垂直磁気異方性の起源については、これまでも述べてきた様に Co-Cr 薄膜中の Co-Cr 結晶子の c 軸が膜面垂直方向に配向した結晶子で薄膜を

<sup>1</sup>J.C.Lodder, T.Wielinga and J.Worst : Thin Solid Films, 101 (1983) 61

C.Byun, J.M.Sivertsen and J.H.Judy : J. Appl. Phys., 57 (1985) 3997

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

<sup>2</sup>B.N.Chapman : 'Glow Discharge Processes' John Wiley & Sons, (1980)

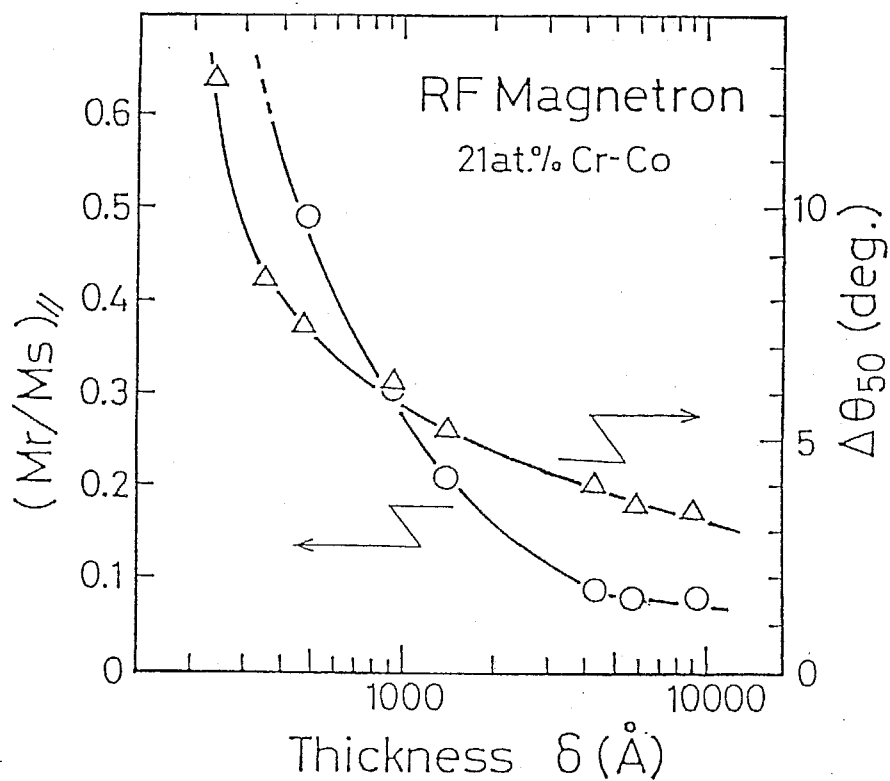


図 4-1: RF マグネトロンスパッタによる Co-Cr 薄膜の $\Delta\theta_{50}$  と面内角形比 $(M_r/M_s)_{\parallel}$ の膜厚依存性

表 4.1: 純 Co 結晶の磁気異方性

T(K)	$K_{u1}$ ( $10^5 \text{J/m}^3$ )	$K_{u2}$ ( $10^5 \text{J/m}^3$ )
0	6.8	1.7
4.2	6.86	—
77	6.96	—
288	4.53	1.44
300	4.61	—

構成するために、その垂直方向に結晶磁気異方性に基づいた異方性が生じるためと考えられる。純 Co の結晶磁気異方性<sup>3</sup> は表 4.1 に示したように hcp 構造の c 軸方向に一軸磁気異方性を有しており、室温付近での結晶磁気異方性定数  $K_{u1}$ 、 $K_{u2}$  はそれぞれ約  $4.5 \times 10^6$ 、 $1.4 \times 10^6$  erg/cc である。この様に  $K_{u2}$  も比較的大きな値を有しており、特に室温以上の高温領域では、図 4-2 に見られるように  $K_{u1}$  の減少よりもその割合が小さいため、無視できない値となることが予想される。このため、精密な磁化挙動を考察する場合には考慮する必要があると考えられる。しかしながら、通常は  $K_{u1}$  のみの考慮で十分である場合が多い。図 4-3 は Co の磁気異方性に対する添加金属元素の効果を調べたもので、いずれにしても、膜中の hcp-Co 結晶子はその c 軸を膜面垂直になるように成長している薄膜においては、上記の結晶磁気異方性による垂直磁気異方性が顕著となる。

実際の Co-Cr 薄膜においては、X 線回折法により測定された c 軸の Rocking Curve の半値幅である  $\Delta\theta_{50}$  が c 軸配向度を表す指標の一つであるが、この  $\Delta\theta_{50}$  が小さい方が垂直磁気異方性が高いことが実験的にも確認されている。図 4-4 は  $\Delta\theta_{50}$  と単位体積当りの異方性エネルギー  $K_u$  との関係を示したもので、ほぼ同程度の膜厚に於いては  $\Delta\theta_{50}$  が小さいほうが異方性エネルギーも高くなることがわかる。これまでの報告では図 4-5 に示したような膜の破断面の SEM 像に現れるような柱状構造に起因する形状異方性による磁気異方性の寄与も無視出来ないとする説もある。図 4-6 に Movchan, Thornton 等が提示したゾー

<sup>3</sup>近角、他編：「磁性体ハンドブック」朝倉書店 (1975) 780

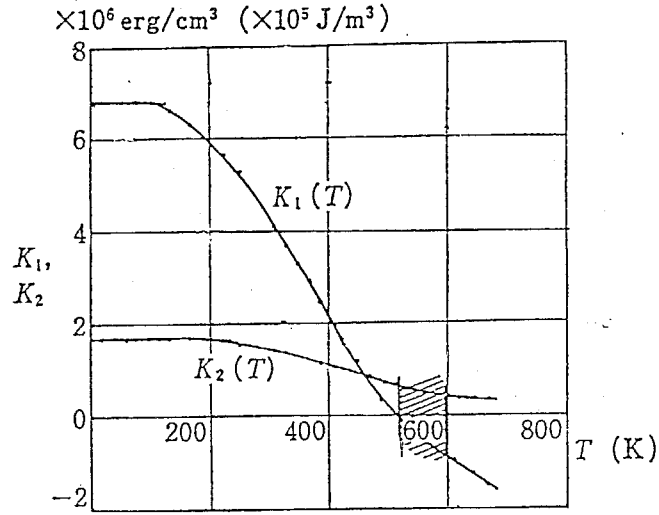


図 4-2: 純 Co 結晶の磁気異方性定数  $K_{u1}$  と  $K_{u2}$  の温度変化

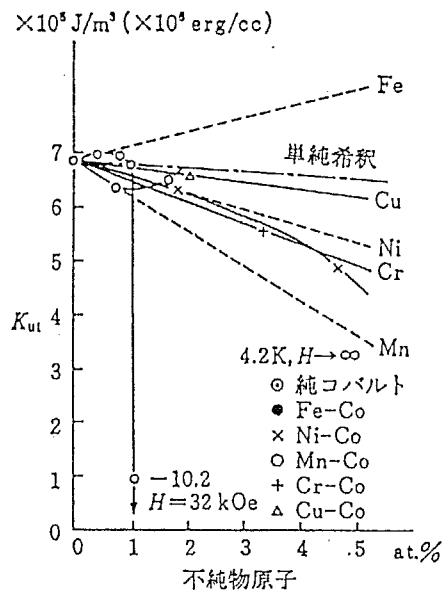


図 4-3: Co の磁気異方性に対する添加金属元素の効果



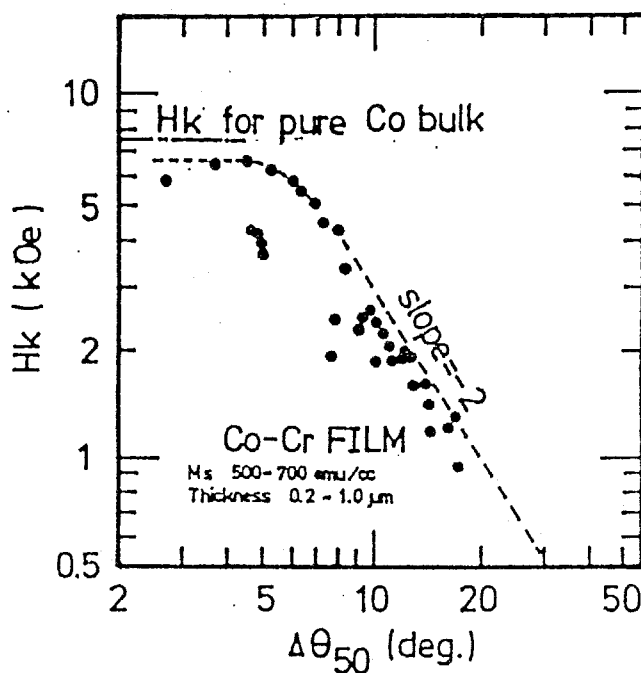


図 4-4: Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$  と異方性エネルギー  $K_u$  の関係

ンモデルと呼ばれるスパッタ膜の形態的な構造の模式図<sup>4</sup>を示す。上述のような柱状構造は薄膜形成時の雰囲気ガス圧が高い場合でしかも基板温度が形成膜の融点に対して 10~20% 以下の条件で作製された膜に一般的に見られる構造であり、実際この様な柱状構造による形状に起因する磁気異方性があることも確かである。例えば、斜め蒸着による Co-Ni 合金薄膜は、蒸着方向に傾斜した粒径 200 Å 程度の柱状微粒子の集合体で構成されており、その傾斜方向に生ずる面内磁気異方性が生じている。

この異方性による高保磁力磁気記録媒体として応用されており、とくに現在の High-band 8mm VTR テープ用にメタル蒸着 (ME) テープとして実用化されている。しかしながら、この柱状構造を有する膜が必ず垂直磁気異方性を持つとは限らない。

上記で述べたように Co-Cr スパッタ膜において垂直磁気異方性を確保するためには膜内の Co-Cr 結晶子を膜面垂直配向させる必要があり、その分散度合はできる限り小さい方が良好なことがわかる。

<sup>4</sup>J.A.Thornton : J. Vac. Sci. & Technol., 11 (1974) 666

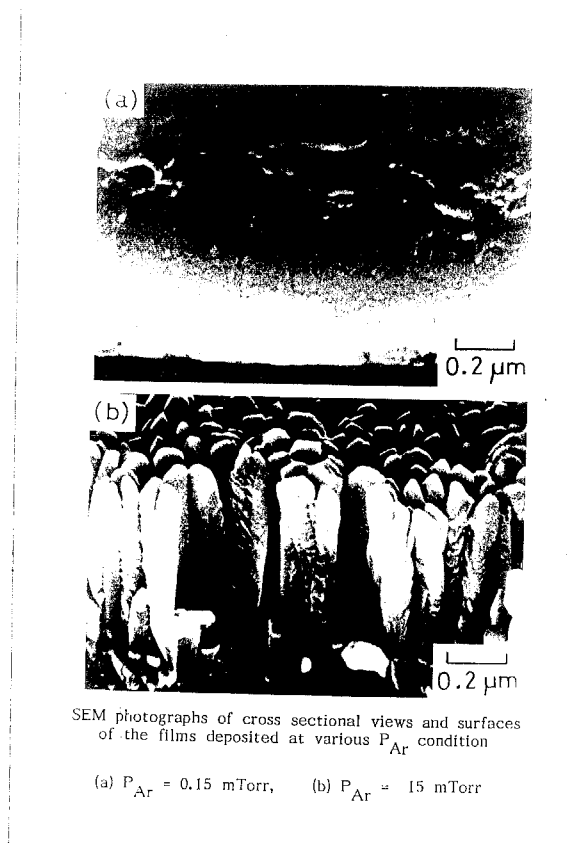


図 4-5: 膜の破断面の SEM 像

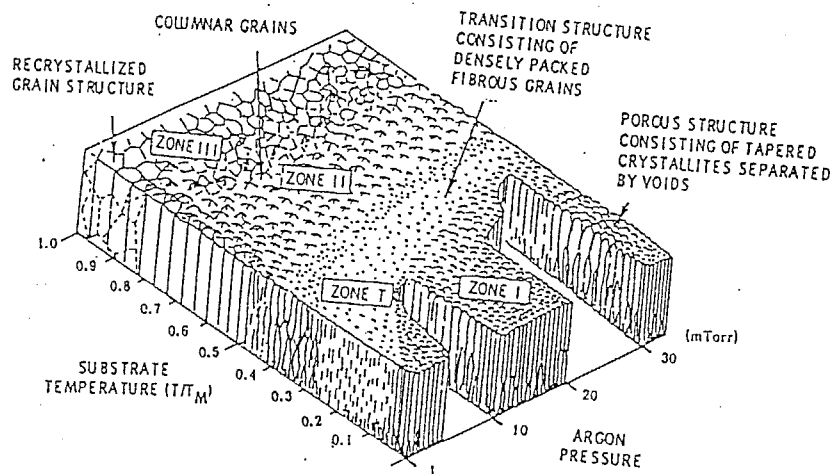


図 4-6: Thornton 等の提唱するスパッタ膜のゾーンモデル

#### 4-2-3 Co-Cr 薄膜の磁化機構の解釈

前説のように Co-Cr スパッタ膜は垂直方向の磁気異方性を有する膜と見なして良いわけだが、その磁化機構については不明な点が多い。これまでも Co-Cr 薄膜の磁化機構については詳細に報告されている。例えば、磁壁移動モデル、一斉回転モデル、非一斉回転モデル、疑似2層構造モデル等が提案され検証されてきた。これらの場合、特にそれぞれの研究者の対象とする試料については、かなり理論と実験の一致は良いと思われる。例えば、比較的低い垂直方向保磁力を有し、その磁化特性 M-H ループ上にバブル磁気メモリー材料で見られるような逆磁区発生時の 'Shoulder' が見られる様な試料に関しては、磁壁移動モデルが有効<sup>5</sup> であるが、高い垂直方向保磁力を有する膜については、一斉回転 (Coherent Rotation) モデル、あるいは非一斉回転モデル (Incoherent Rotation) モデルが適当である<sup>6</sup> ように思われる。この様に Co-Cr 薄膜の磁化機構の統一的な解釈というものが未だはっきりしていないというのが現状といえる。

#### 4-2-4 極薄膜領域での結晶配向と磁氣的挙動

垂直磁気記録の理論的・実験的考察の結果、超高密度記録を実現するためには、大きな垂直磁気異方性を保ちながら、その記録層の厚さをできるだけ薄くすることが望ましいことが明きらかとなってきた<sup>7</sup>。また媒体のフレキシビリティを維持するためや、省資源の立場からも、より一層の薄膜化が好ましい。この様な薄膜化の要求に従った場合、より薄い膜厚領域での c 軸配向度の制御が重要となる。なぜならば、Co-Cr 媒体がより薄膜化された場合においても必要とされる十分な垂直磁気異方性を付与させなければならないからである。しかしながら、この場合問題となるのは、その膜中に占める初期形成層 (Initial Layer) の相対的な割合が増えることが予想される。初期形成層は遷移層 (Transition Layer) とも呼ばれ、Co-Cr 薄膜形成過程において出現する「面内磁化容易」となる部分を指す。これは Byun, Judy 等により実験的に指摘さ

<sup>5</sup>T.Wielinga, J.C.Lodder and J.Worst: IEEE Trans. on Magn., MAG-18[6] (1982) 1107

<sup>6</sup>大内、岩崎: 電子通信学会技術研究報告、MR86-7 (1986)

<sup>7</sup>中村慶久: 応用磁気セミナー「垂直磁気記録」(1985) 7

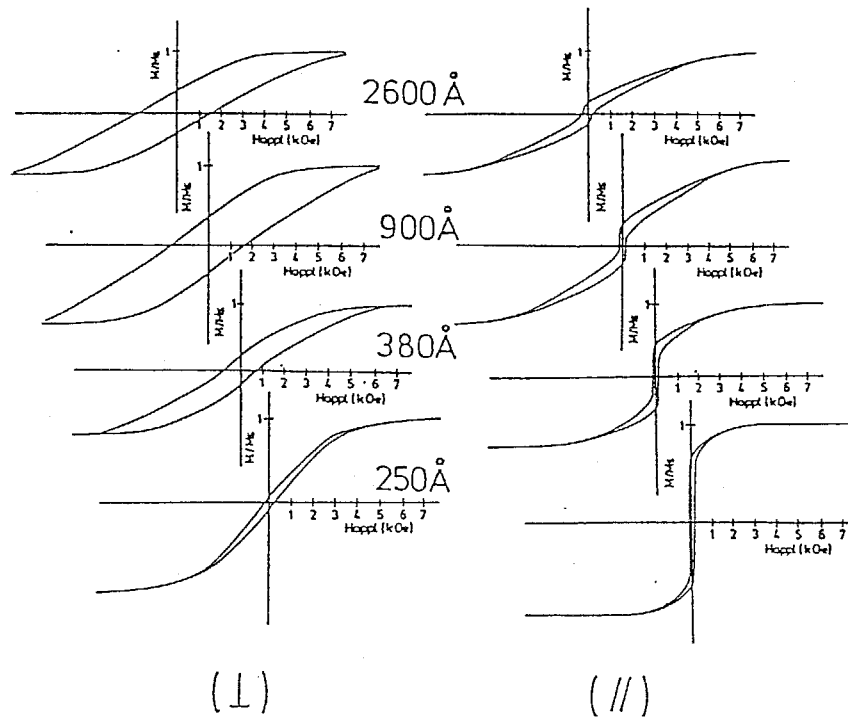


図 4-7: RF スパッタ Co-Cr 膜の面内と垂直方向の磁化特性の膜厚による変化 (大内等による)

れたものである<sup>8</sup>。通常のスパッタ装置において Co-Cr 合金を薄膜化した場合、その c 軸配向を  $\Delta\theta_{50}$  で評価すると、顕著な膜厚依存性をしめす場合が多く報告されている。実際 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて Co-Cr 薄膜を作製すると、さきに示した図 4-1 に示すように  $\Delta\theta_{50}$  は  $1\ \mu\text{m}$  程度であれば 3 deg 程度であったものが膜厚の減少にともない高くなっていき、膜厚が  $1000\ \text{\AA}$  以下になるとさらに増加割合が高くなる。特に  $500\ \text{\AA}$  以下では急激に悪化しているのが判る。これにともない面内角形比  $(M_r/M_s)_{//}$  も急激に増加し、 $500\ \text{\AA}$  以下では 0.4~0.5 以上となり、面内磁化容易膜となってしまうことがわかる。図 4-7 に大内等による RF スパッタ Co-Cr 膜の膜厚を変化させた場合の面内と垂直方向の磁化特性を示す<sup>9</sup>。

膜厚が薄くなるに従って面内磁化ループの原点付近での立ち上がりが大きくなり、 $250\ \text{\AA}$  程度の膜は殆ど面内磁化膜と言って良いくらいになっていること

<sup>8</sup> C.Byun, J.M.Sivertsen and J.H.Judy : J. Appl. Phys., 57[1] (1985) 3997

<sup>9</sup> 田中、大内、岩崎 : 日本応用磁気学会誌、10[2] (1986) 65

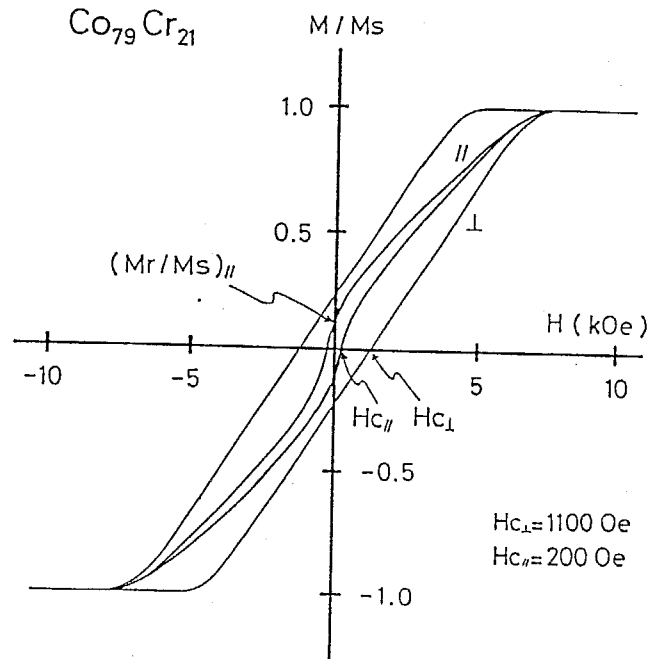
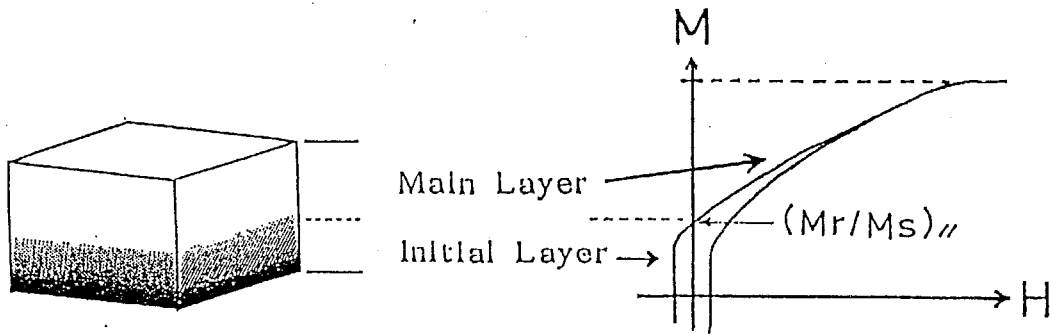


図 4-8: Co-Cr 膜の膜面内方向と垂直方向の磁化特性

がわかる。この面内角形比  $(M_r/M_s)_{//}$  について若干説明する。垂直方向に一軸異方性を有する垂直磁化膜の垂直磁気異方性が高い場合には、面内方向に磁化特性を測定すると、磁化曲線は図 4-8 に見られるように磁場印加とともに、ほぼ直線的に増加し、異方性磁界強度付近で飽和する。しかし実際の膜の M-H 特性曲線においては原点付近では磁化ジャンプ **J** と呼ばれるような一種の不連続に変化する部分が存在する。また異方性エネルギーが減少、あるいは飽和磁化  $M_s$  が増加したりすることにより、面内磁化曲線の傾きが小さくなったりして、みかけ上  $(M_r/M_s)_{//}$  が増加してくる。上述の磁化ジャンプ **J** については、Byun らはこの様な磁化ジャンプの顕著な膜を基板側からエッチングして膜の下層部を取り除いた場合にこの磁化ジャンプが減少することより、図 4-9 の様に薄膜が疑似的に 2 層構造を有するためだとしている<sup>10</sup>。これによれば、膜は初期形成層で c 軸配向度が悪化しており、膜成長とともに、その c 軸配向度が改善されるものとするモデルである。この初期層が  $(M_r/M_s)_{//}$  や磁化ジャンプ **J** の大きさに起因するものとしている。この様なモデルは c 軸配向度の膜厚依存性の顕著な膜についてはある程度あてはまるものと考えられる。

<sup>10</sup>C.Byun, J.M.Sivertsen and J.H.Judy : J. Appl. Phys., 57[1] (1985) 3997



	Main Layer	Initial Layer
Thickness	>1000Å	<500Å
C-axis orientation	well	poor
Magnetization (Mechanism)	perpendicular (rotational)	In-plane (wall displacement)

図 4-9: Co-Cr 膜において提唱された疑似的 2 層構造

これに対して図 4-10 は対向ターゲット式スパッタ法 (FTS 法) における  $\Delta\theta_{50}$  と  $(M_r/M_s)_{//}$  の膜厚依存性を示している。FTS 法においては  $\Delta\theta_{50}$  は 200 Å 程度の膜厚領域においても 5deg 以下の良好な配向性を示しており、その膜厚依存性も顕著ではない。 $(M_r/M_s)_{//}$  も比較的小さな値を示しており、400 Å 程度までは 0.2 以下であり、良好な垂直磁気異方性を示している。しかし、膜厚が 200 Å 程度になると、 $(M_r/M_s)_{//}$  は 0.5 程度の値に急増し、磁化特性は見かけ上は面内磁化容易の特性を示す。従って、この急激な増加は、c 軸配向度の悪化のみによるものと見なすことは出来ない。このため、FTS 法による膜については疑似 2 層構造が当てはまらないものと考えられる。

ここで再度この疑似 2 層構造モデルについて検討してみる。図 4-11 (a) に示すように初期層 (Initial Layer) の全体に占める割合が  $(M_r/M_s)_{//}$  で表されるものとするならば、初期層の厚み  $D_i$  は第一次近似として  $(M_r/M_s)_{//}$  と全膜厚  $D$  の積で表されると考えられる。もし、初期形成層がいずれの膜厚においても同一とすれば、その膜全体の磁化特性に寄与する成分は相対的に減少するはず

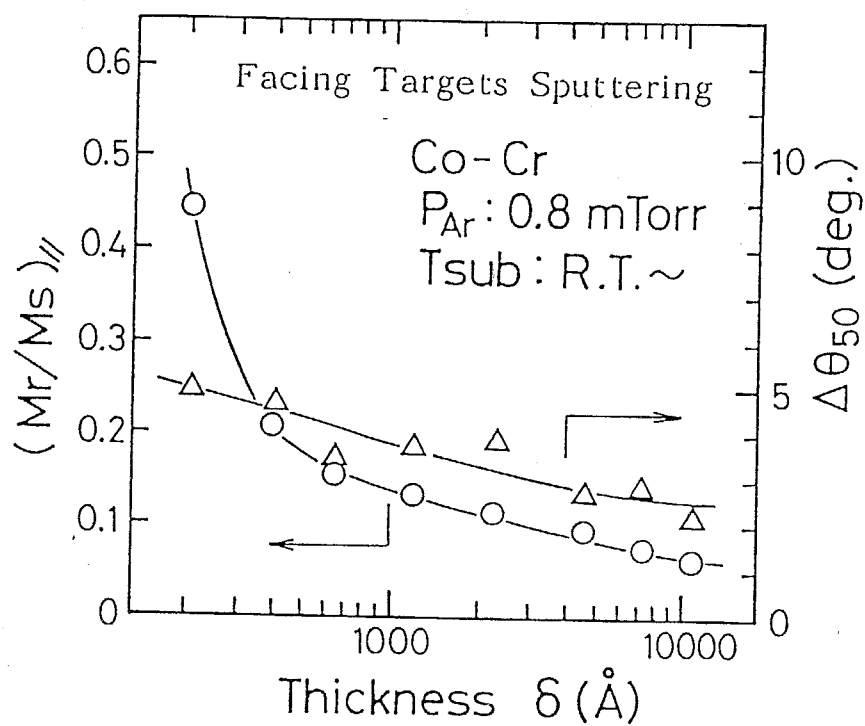


図4-10: 対向ターゲット式スパッタ法による Co-Cr 薄膜の  $\Delta\theta_{50}$  と面内角形比  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の膜厚依存性

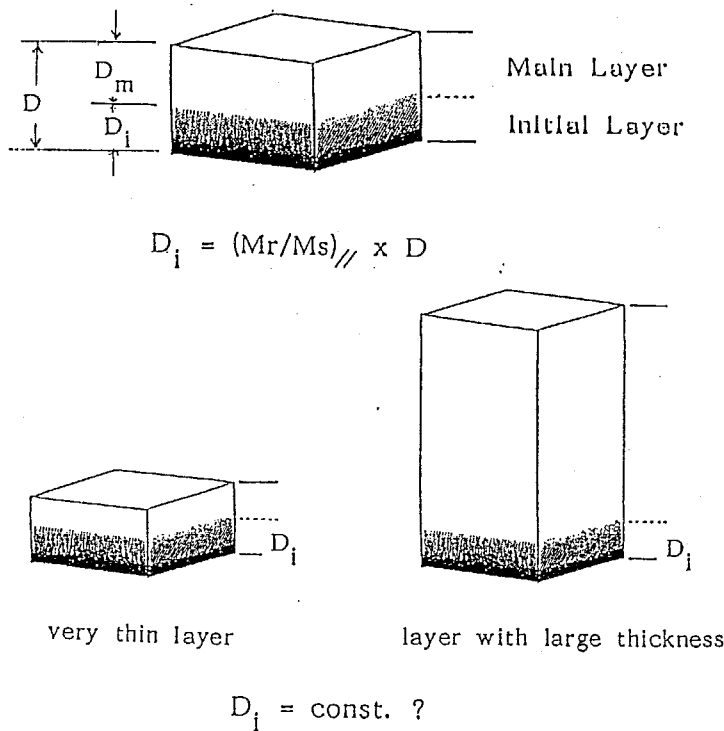


図 4-11: 疑似 2 層構造モデルについての疑問 (a) 初期層の影響 (b) 全膜厚に対する初期層の相対的な大きさが変化した場合

である。図 4-12 は FTS 法による膜の  $(M_r/M_s)_{//}$  と膜厚  $\delta$  の積、および面内保磁力  $H_{c//}$  の膜厚依存性を示したものである。 $(M_r/M_s)_{//} \times \delta$  は  $D_i$  に対応するため、もし初期層の厚みが変わらないのなら、膜厚に依存せず一定値を示すはずである。しかしながら、 $(M_r/M_s)_{//} \times \delta$  は  $500 \text{ \AA}$  程度までは一定値を示すが、それ以上の膜厚に於いては、膜厚の増加にともない面内保磁力  $H_{c//}$  が減少しているにもかかわらず、単調に増加している。又、図 4-13 は同様に  $(M_r/M_s)_{//} \times \delta$  の膜厚依存性を RF マグネトロンスパッタ (RFM) 法により作製した試料のデータと対向ターゲット式スパッタ (FTS) 法によるものとを比較したものである。RFM の場合は、膜厚が約  $2000 \text{ \AA}$  程度まで  $(M_r/M_s)_{//} \times \delta$  は約  $250 \text{ \AA}$  程度でほぼ一定値を取っており、実際、RFM による膜の方が初期層の厚みが大きいことが判る。

これは先にも述べたように、RF マグネトロンスパッタプロセスにおいては確かにマグネロン磁界の存在する領域に高密度のプラズマが形成されるが、RF 放電プラズマは交番電磁界が存在すればほぼ全ての空間に存在が可能とな



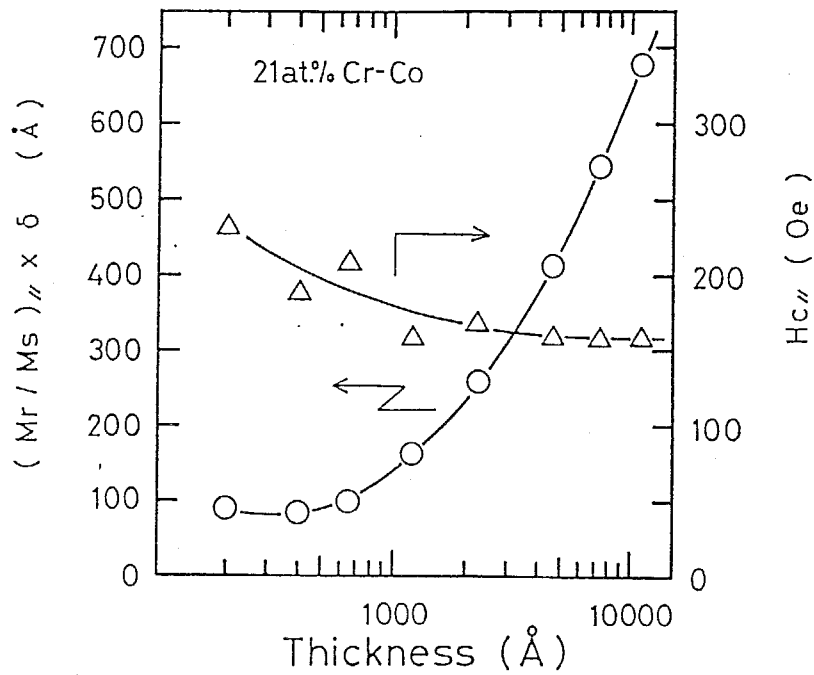


図 4-12: FTS 法による膜の  $(M_r/M_s)_{\parallel} \times \delta$  および面内保磁力  $H_{c\parallel}$  の膜厚依存性

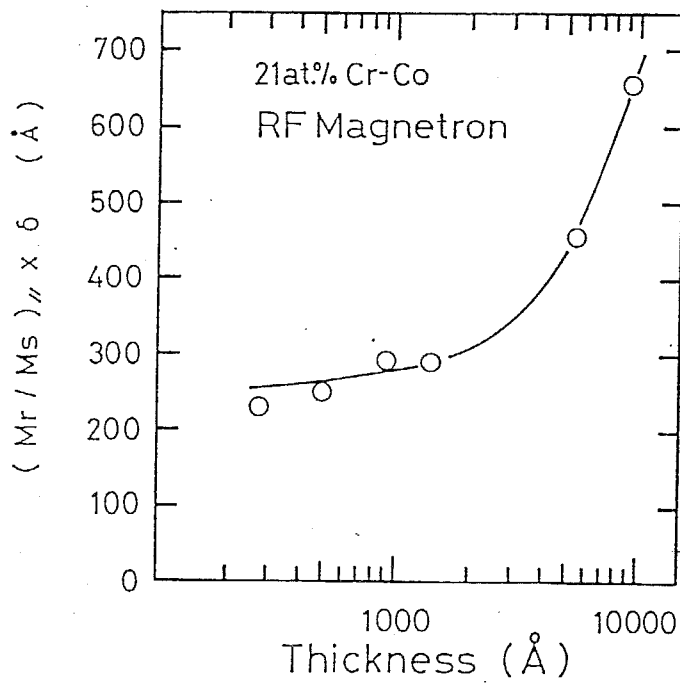


図 4-13: RF スパッタ法による膜の  $(M_r/M_s)_{\parallel} \times \delta$  および面内保磁力  $H_{c\parallel}$  の膜厚依存性

るため、一般に DC マグネトロンスパッタ法によるプラズマと比較して基板表面には放電プラズマからのエネルギー粒子がプラズマ電位分の加速を受けて衝撃されることになる。このため、膜形成表面は絶えず衝撃を受けながら形成されていくことになり、特に膜形成初期の時点では、これらのことと基板面および膜形成核のチャージアップ等も結晶成長を阻害する要因となると考えられる。このため、膜厚の薄い領域において配向が不完全の層が DC プラズマプロセスよりも、できやすいものと考えられる。しかしながら、膜厚  $\delta$  が 3000 Å 以上になれば RFM、FTS の膜も同一線上に乗ってくる。このことは、面内磁化特性に現れる原点付近での磁化ジャンプ  $J$  は、配向度の悪化した初期層分と考えられる厚さ  $D_i$  が膜厚と共に増えてくることとなり、さきに述べた 2 層分離モデルによっては説明が付きにくい。従って、この様な磁化ジャンプは膜の磁化機構そのものに由来するものと考えられる。又、膜の  $(M_r/M_s)_{//}$  が配向度に依存していないことは次の結果によっても確認できる。図 4-14 は 200~1000 Å の膜厚領域で膜堆積前の基板表面状態を変え (Polyimide 裏面を使用し、さらに RF 放電で逆スパッタすることにより表面を荒す処理を行って作製した試料)、配向度を意識的に変化させた場合の  $(M_r/M_s)_{//}$  と  $\Delta\theta_{50}$  との関係を示したものである。400~1000 Å の膜に於いては  $\Delta\theta_{50}$  が 7 deg 程度でも  $(M_r/M_s)_{//}$  は 0.2 以下であり、 $(M_r/M_s)_{//}$  が増加するのは  $\Delta\theta_{50}$  が 8 deg 以上になってからである。しかも、その増加程度は少なく、0.25 程度に過ぎない。しかしながら、図中の円領域で示す膜厚 200 Å の膜では、 $\Delta\theta_{50}$  が 5 deg 程度であるにもかかわらず、 $(M_r/M_s)_{//}$  が 0.5 程度となってしまう。この様な 200 Å の膜に於ける配向度と  $(M_r/M_s)_{//}$  の関係は 200 Å 以上の膜厚とは違う磁化機構を仮定しなければ説明出来ない。Co-Cr 薄膜の垂直磁気異方性の起源が Co-Cr 結晶子の磁気異方性にあるとすれば結晶配向の失われていない 200 Å の膜においても、垂直磁気異方性エネルギーは失われていないと考えられる。

この様な磁化挙動を説明するために、図 4-15 (a) の様なストライプ磁区構造を仮定して検討をしてみる。この様なストライプ磁区構造は、垂直磁気異方性を有する薄膜、例えば、MnBi、磁性ガーネット、等に良くみられるものであるが、Co-Cr 薄膜も低温で作製し、垂直方向保磁力  $H_{c1}$  が 100~200 Oe の膜では

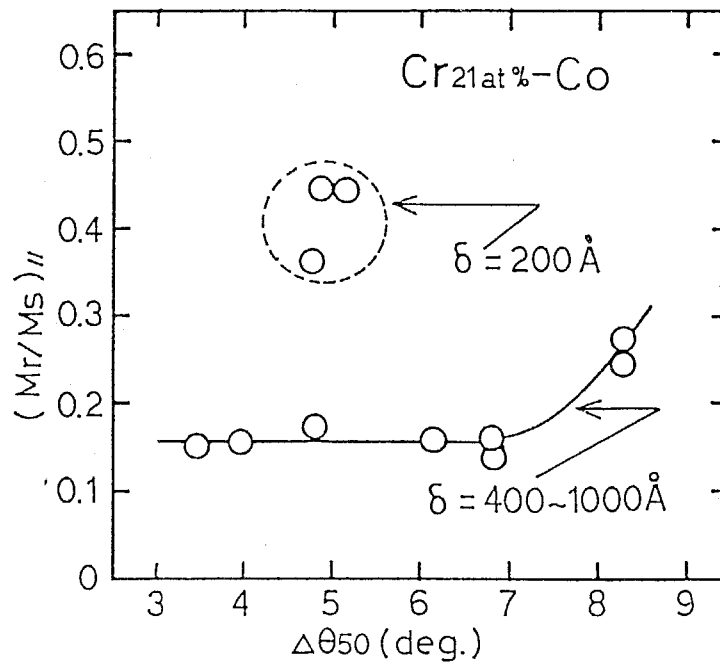


図 4-14: 配向度を意識的に変化させた場合の  $(M_r/M_s)_{//}$  と  $\Delta\theta_{50}$  との関係 (a)(b)

この様なストライプ磁区パターンが現れることが確認されて<sup>11</sup>、この様な磁区構造を仮定して考察を進めることも可能と考えられる。但し、基板温度を高くして  $H_{c\perp}$  を高くした試料ではこの様な整然としたストライプ状の磁区構造は取らず、どちらかと言えば図 4-16 に示すようなある程度独立した磁化反転を示す孤立磁化粒子の集合体で構成されるような膜と見なさなければならなくなるが、その場合でも以下に述べる静磁エネルギーは係数の違いのみで表されるため、本質的なモデルとしては有効であると考えられる。

垂直磁気異方性を有し、図 4-15 (a) に示すようなストライプ磁区構造をとる膜に於いては、磁区幅  $w$  は静磁エネルギーと磁壁エネルギーとが平衡するような値をとることになる。この場合の静磁エネルギー  $E_{ss}$  は次式で与えられる。

$$E_{ss} = \frac{16M_s^2}{\pi^2} w \sum_{m=1(m:odd)}^{\infty} \sin^2 \theta \quad (4.1)$$

上記はストライプドメインを仮定したが、図 4-15 (b) の様な格子模様であってもその磁区幅の周期長が小さくなれば  $E_{ss}$  は小さくなるということに変わりはない。

<sup>11</sup>T.Wielinga, J.C.Lodder and J.Worst : IEEE Trans. on Magn., MAG-18[6] (1982) 1107

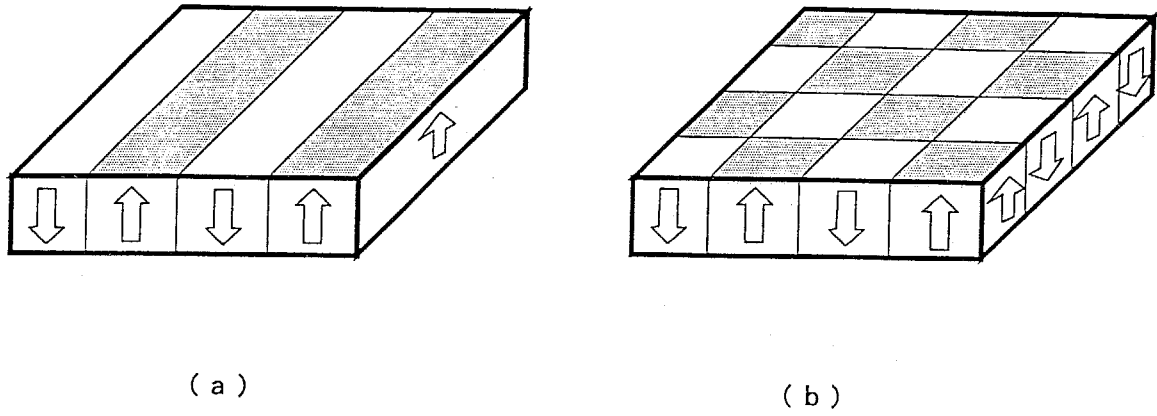


図 4-15: 垂直磁気異方性膜の磁区構造 (a) ストライプ磁区構造、(b) 格子縞構造

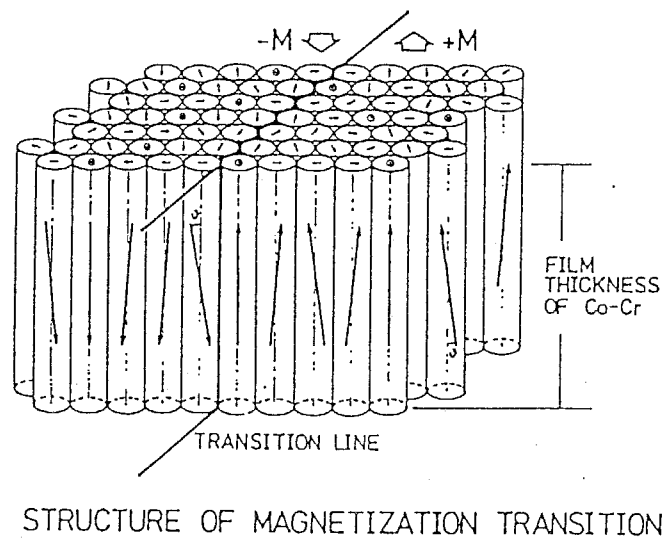


図 4-16: 孤立磁化粒子の集合体で構成された膜の概念図

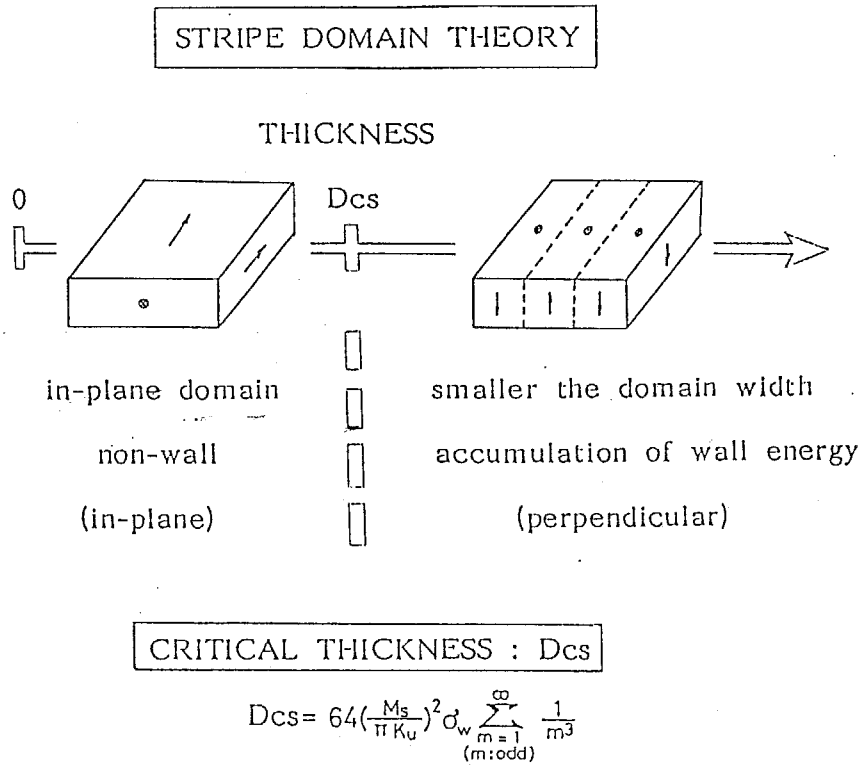


図 4-17: ストライプ磁区構造と臨界膜厚の関係

ない。このような状態では図 4-17 の様に膜厚が臨界膜厚： $D_{cs}$  より薄くなると、それ以上の磁壁エネルギーの蓄積を避けるために面内単一磁区となる<sup>12</sup>。この  $D_{cs}$  は計算により次のように導かれる。(cgs 単位系を使用)

$$D_{cs} = 64 \left( \frac{M_s}{\pi K_u} \right)^2 \sigma_w \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \quad (4.2)$$

ここで、 $M_s$ 、 $K_u$  および  $\sigma_w$  は、それぞれ飽和磁化、垂直磁気異方性定数、磁壁エネルギー密度を表す。

一例として  $K_u = 1.1 \times 10^6$  erg/cc、 $M_s = 400$  emu/cc、および  $\sigma_w = 1.0 \sim 2.8$  erg/cm<sup>2</sup> として<sup>13</sup> 計算すると  $91 \text{ \AA} \sim 255 \text{ \AA}$  となり、 $200 \text{ \AA}$  前後の膜に於いて面内磁化容易の磁化特性を示したのは膜厚が臨界膜厚  $D_{cs}$  以下になったためによるものと考えられる。

<sup>12</sup>例えば、桜井良文 編：磁気工学講座「磁性薄膜工学」丸善 (1977) 8

<sup>13</sup>T.Wielinga, J.C.Lodder and J.Worst : IEEE Trans. on Magn., MAG-18[6] (1982) 1107

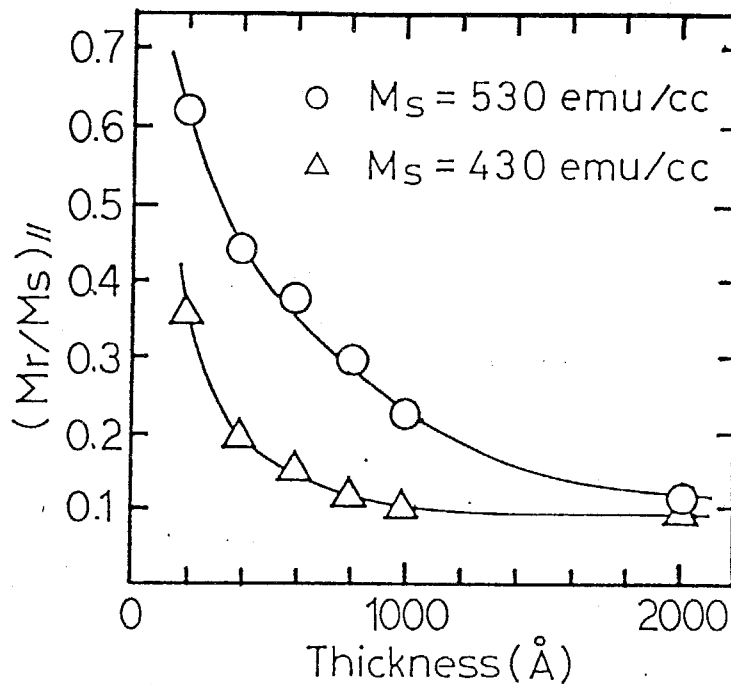


図 4-18: 飽和磁化の異なる Co-Cr 膜の面内角形比  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の膜厚依存性

### 4-3 多層膜構造による磁気異方性の検証

#### 4-3-1 静磁氣的結合による垂直磁気異方性の顕在化

前節で述べたような臨界膜厚が存在するのは、膜面に分布する磁荷による静磁気エネルギーにより、膜厚の薄い場合に、磁区幅  $w$  が狭くなることによる。臨界膜厚は (5-2) 式に示すように  $M_s$  の 2 乗に比例するため、膜の飽和磁化を変化させる事により臨界膜厚が移動するかどうかを確認することができると思われる。これを検証したのが図 4-18 である。面内角形比の膜厚依存性を異なる飽和磁化の場合にプロットしたものである。確かに  $M_s$  の高い場合に、より膜厚の厚い領域から面内磁化容易的な挙動が現れており、このような臨界膜厚説を裏付けているものと考えられる。しかしながら、膜の飽和磁化を調整するために Cr 量を変化させた場合には、 $M_s$  とともに膜の  $c$  軸配向度に変化する事が知られており、これは磁気異方性の変化をもたらすものと考えられる。また材料組成が異なれば、磁壁エネルギー密度も変化する可能性があるため、本当に臨界膜厚理論によって面内磁化容易となったかは確証を得たとは言い難い。

そこで、図 4-19 の様に 2 つの層を近接させ、上下層間の静磁氣的な結合を誘

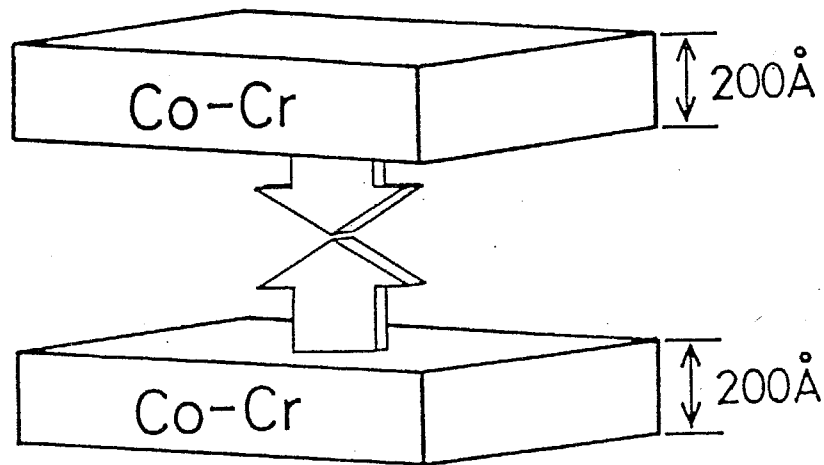


図 4-19: 2つの極薄膜層を近接させて上下面での静磁気結合を誘起させる概念図

起させれば、全体としての静磁気エネルギーが下がり、各層が臨界膜厚以下の磁性層であっても、全体としては垂直磁気異方性が誘起されるものと考えられる。実際、後に述べる理論計算によっても静磁気エネルギーの下がることが理論付けられる。この様ないわばサンドイッチ構造の膜をつくるために、図 4-20 の様な Co-Cr 層とカーボン層を交互に堆積させた膜を作製した。また、図 4-21 のようにさらに積層数を多くした膜に於いても同様な理由で静磁気的な結合が生じ、ほぼ等価な振舞いをする事が明かとなった。この様な膜の中間層 Carbon 膜の厚みを  $\delta_s$  とする。

図 4-22 (a) は 200 Å の Co-Cr 単層膜の面内磁化特性曲線を示す。この場合は面内方向が磁化容易方向となり、 $(M_r/M_s)_{//}$  が 0.5 程度の値となっている。しかしながら、図 4-22 (b) は 200 Å の Co-Cr スパッタ膜に 50 Å の Carbon スパッタ膜を非磁性中間層として堆積させ、その上に更に 200 Å の Co-Cr 膜を堆積させたサンドイッチ構造の膜の面内磁化特性曲線を示す。この膜では面内方向が磁化困難方向となっていることがわかり、垂直磁気異方性が明かに現れていることが分かる。これにともない、 $(M_r/M_s)_{//}$  の値も 0.1~0.2 程度となる。この面内磁化ループの原点から引いた接線から求めた膜の全体としての異方性磁界  $H_k$  と多層構造膜の  $\Delta\theta_{50}$  の中間層厚  $\delta_s$  依存性をまとめたのが図 4-23 である。層数は Co-Cr 層、Carbon 層共に 10 層ずつになっている。図中、 $\delta_s$  が

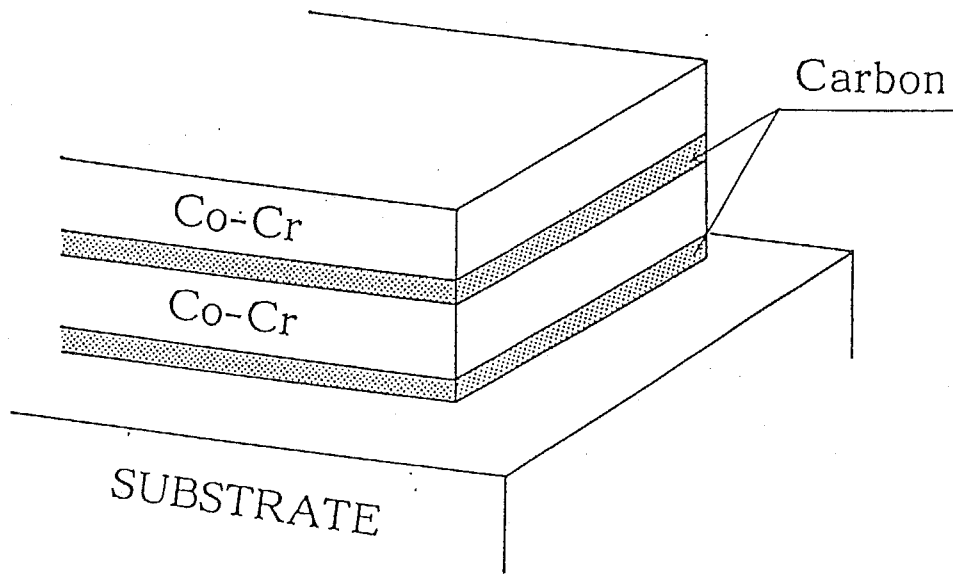


図 4-20: Co-Cr 層とカーボン層を交互堆積させた多層膜

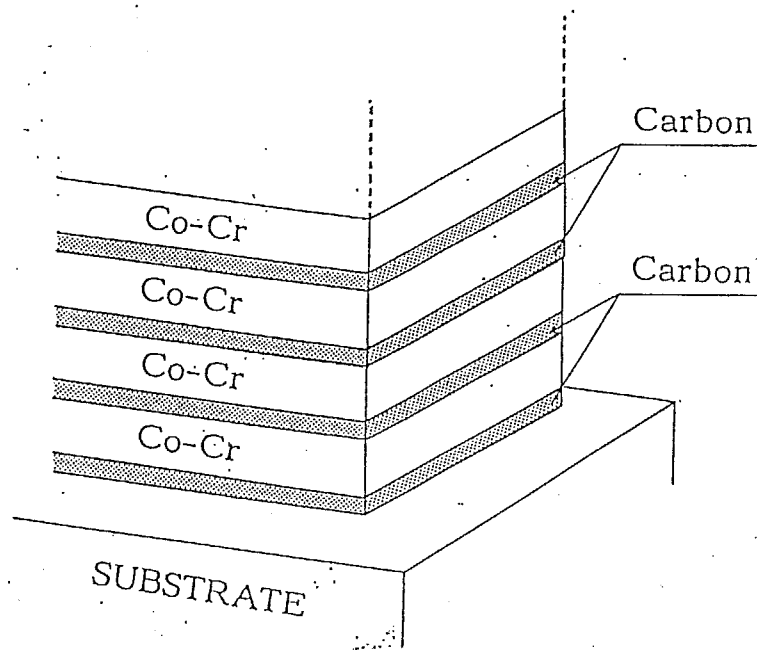


図 4-21: 積層数の多い Co-Cr/C 交互堆積膜の概念図



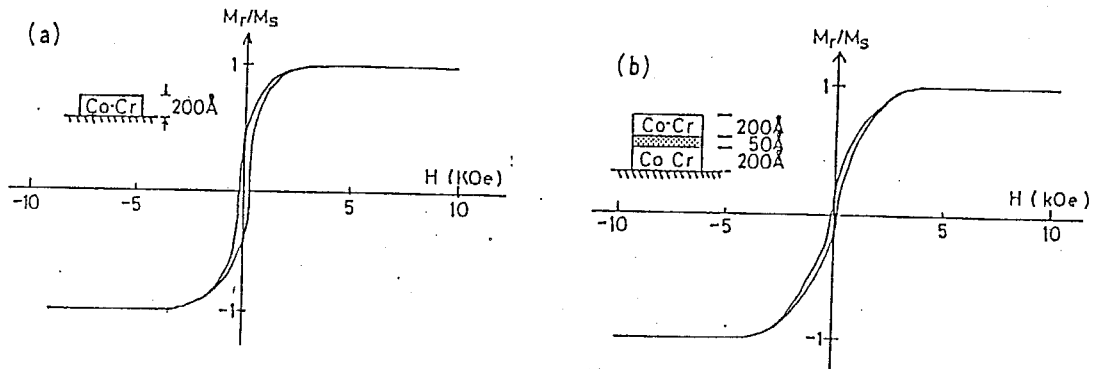


図 4-22: (a)Co-Cr 層 (200 Å) 単層膜の面内磁化特性曲線 (b)Co-Cr 層 (200 Å)2 層と C 層 (50 Å) によるサンドイッチ構造の膜の面内磁化特性

0 の点は 2000 Å の膜厚を有する Co-Cr 単層膜を表し、 $\delta_s$  が無限大  $\infty$  の点は 200 Å の単層膜に相当するデータである。次章で述べるように、Carbon 層を挟むことにより Co-Cr 層を分割し、多層膜を構成した場合には、Co-Cr の結晶粒成長を停止させるため配向度  $\Delta\theta_{50}$  は 200 Å 単層膜よりわずかに悪化した 7 ~ 8 deg 程度であるが、 $H_k$  は  $\delta_s$  の増加にともない急激に悪化している。このことは  $\delta_s$  の増加に伴い、膜の磁気特性は 200 Å 単層膜の特性に近づいていることを示している。また、図 4-24 は  $\delta_s$  に対する  $\Delta\theta_{50}$  の値と  $(M_r/M_s)_{//}$  の変化を示したものである。 $(M_r/M_s)_{//}$  は  $\delta_s$  を増加させた場合、垂直磁気異方性の低下に伴い増加し、これも  $\delta_s$  が 500 Å 程度になると  $(M_r/M_s)_{//}$  は 0.5 程度の値を示し、200 Å 単層膜の値に近づいていることが分かる。図 4-25 は非磁性中間層の厚みを 50 Å とした場合の交互積層膜の  $(M_r/M_s)_{//}$  の層数依存性を示したものである。図より交互積層膜についての  $(M_r/M_s)_{//}$  は、本質的には 2 つの Co-Cr 層で非磁性層を挟んだ図 4-19 の形に帰着させることが可能である。但し、次節で述べる理論計算に於いては 2 層膜と 10 層膜での静磁エネルギーの違いについても考察可能である。

以上のことを簡単にまとめると図 4-26 のように表現可能となる。200 Å の Co-Cr 単層膜では磁化容易方向は面内であるが、200 Å の Co-Cr 膜 2 層を 50 Å 程度の間隔に近づけることにより垂直磁気異方性を顕在化させることが可能である。しかし、Co-Cr 層同士が離れすぎた状態であると、単層膜に近い特性

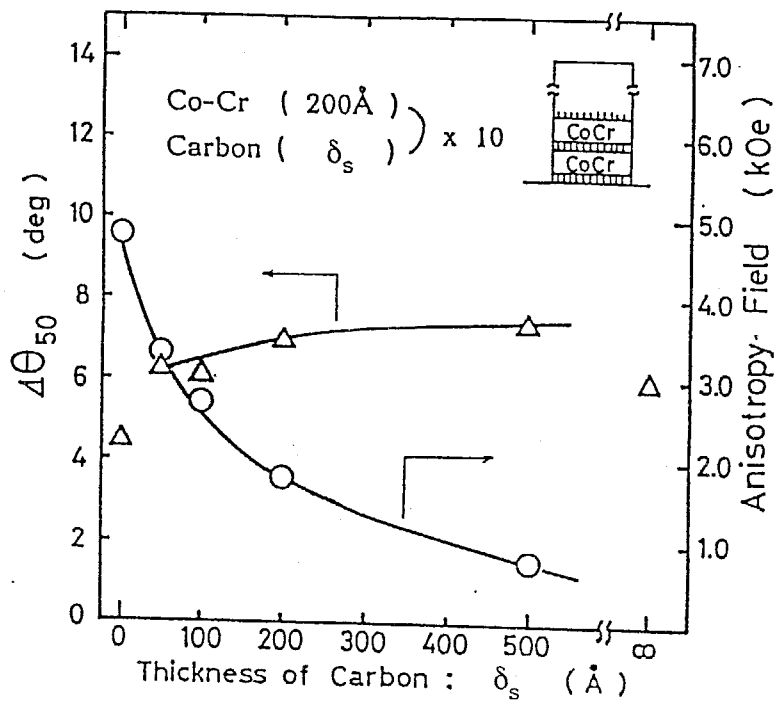


図 4-23: 多層構造膜の異方性磁界  $H_k$  と  $\Delta\theta_{50}$  の中間層厚  $\delta_s$  依存性

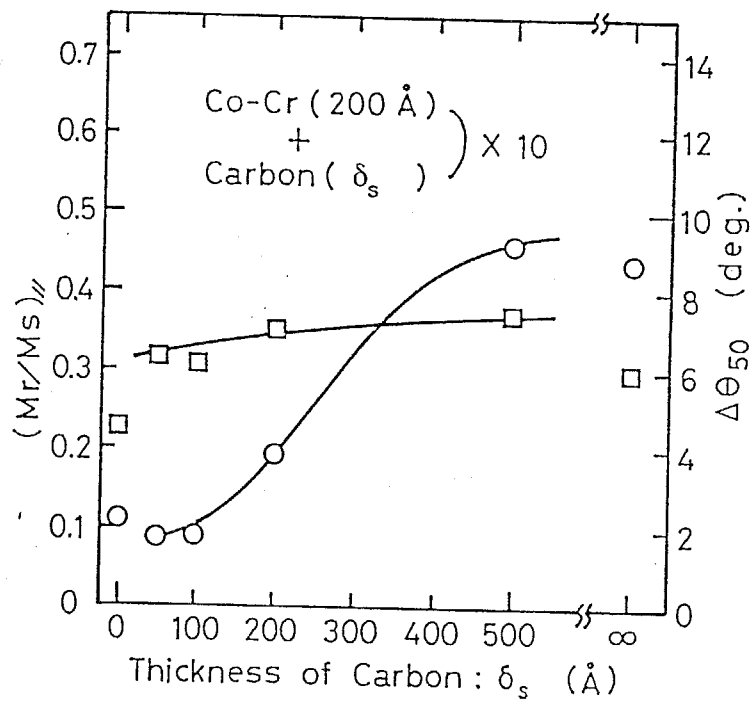


図 4-24: 中間層厚  $\delta_s$  に対する  $\Delta\theta_{50}$  の値と  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の変化

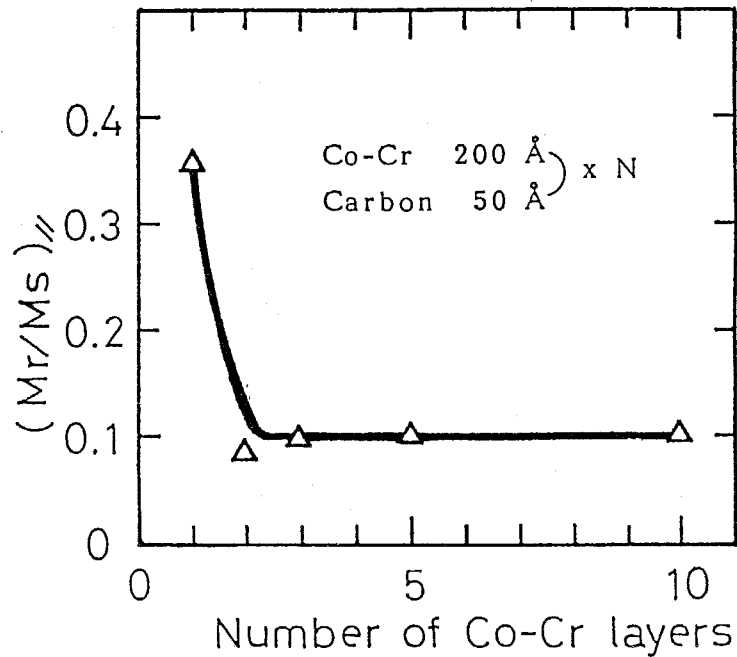


図 4-25:  $\delta_{int}$  を  $50 \text{ \AA}$  とした場合の交互積層膜の  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の層数依存性

を示すことになる。このことは、次節で述べるように膜相互間の静磁氣的結合により膜の静磁気エネルギーが実効的に低下しているものと考えられる。

#### 4-3-2 静磁氣的結合の理論的な考察

Co-Cr 単層膜の場合、静磁気エネルギー  $E_{ss}$  は図 4-27 の磁区構造を仮定した場合、前節でも述べたように

$$E_{ss} = \frac{16M_s^2}{\pi^2} w \sum_{m=1(m:odd)}^{\infty} \sin^2 \theta$$

で表され、このときの異方性エネルギー  $E_a$  は

$$E_a = K_u D \cos^2 \theta \quad (4.3)$$

であり、磁壁エネルギー  $E_w$  は

$$E_w = \frac{\sigma_w D}{w} \sin^2 \theta \quad (4.4)$$

で表される。ここで  $D$  は Co-Cr 層の膜厚を表し  $\theta$  は磁化ベクトルの面平行方向からの傾き角である。以上の式の臨界条件より、式 4.2 に示されるような

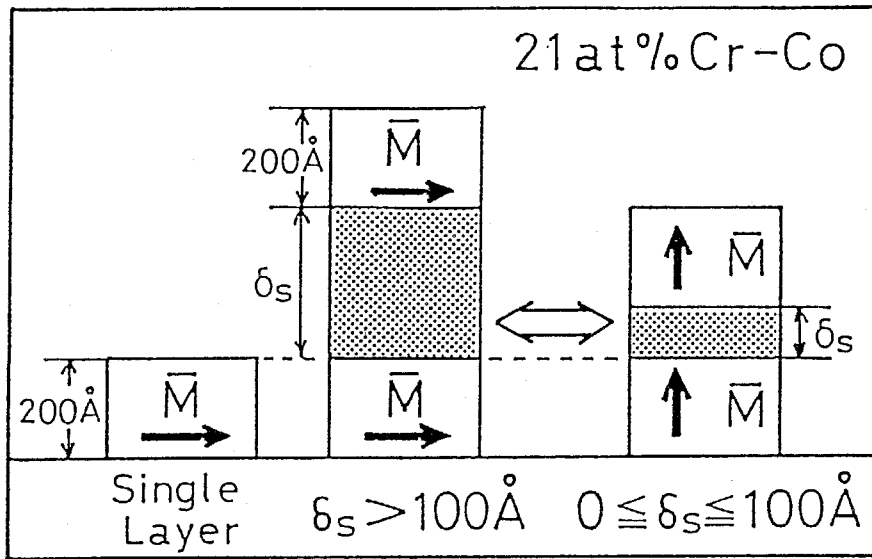


図 4-26: 極薄膜の磁化挙動の概念図

臨界膜厚  $D_{cs}$  が解析的に求められる。しかし、2層(多層)膜においては前述したような層間での静磁気的な結合を考慮に入れる必要がある。そこで図 4-28 に示すような磁区構造を仮定し、中間層厚さを  $\delta_s$  とする。簡単のため、静磁気的な相互作用は互いに向かい合っている面の磁荷のみによるものとする、そのときの静磁気エネルギー  $E_{sm}^*$  は次式で表される(章末の補遺参照)

$$E_{sm}^* = \frac{16M_s^2 w}{\pi^2} \frac{1}{2} \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 2 - \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \quad (4.5)$$

図 4-29 はこの式に従った場合の  $E_{sm}^*$  の磁区幅  $w$  に対する計算結果であり、 $\delta_s$  をパラメータとしている。図中点線で表された  $\delta_s = \infty$  は単層膜の場合の  $E_{ss}$  を表す。

この図は、同じ磁区幅では、つまり蓄積される磁壁エネルギーが同じ場合には、 $\delta_s$  が小さいほど  $E_{sm}^*$  の減少の割合が高いことを示しており、これは向かい合う膜面での静磁気的な結合が起こり、これにより系の自由エネルギーが低下することを考慮したことによるものである。

静磁気エネルギーを 4.1 式の代わりに 4.5 式を使用し、 $\theta$  を図 4-28 中に示したように磁化ベクトルの面平行方向からの傾き角とする。この条件での膜の全

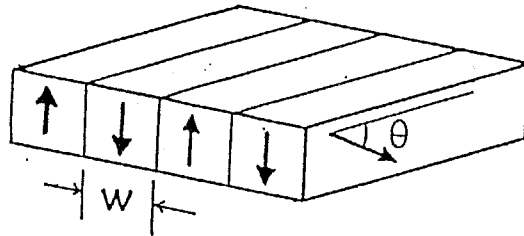


図 4-27: ストライプ磁区構造

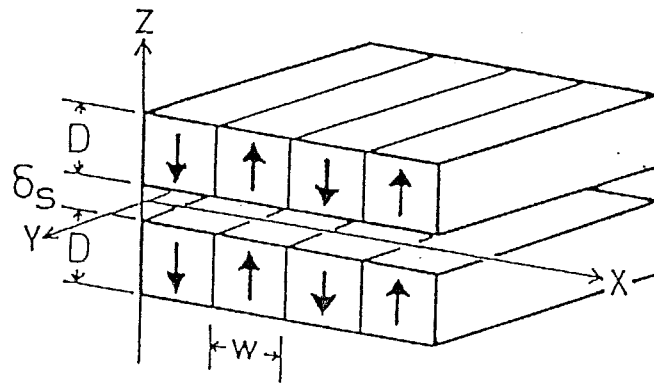


図 4-28: 中間層厚  $\delta_s$  を有する 3 層膜のストライプドメイン構造

エネルギー  $E_{total}$  は次式のように表されて、

$$\begin{aligned}
 E_{total} &= E_{sm}^* \sin^2 \theta + E_a + E_w \\
 &= \left[ \frac{16M_s^2 w}{\pi^2} \frac{1}{2} \sum_{m=1(m:odd)}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 2 - \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \right. \\
 &\quad \left. - K_u D + \frac{\sigma_w D}{w} \right] \sin^2 \theta + K_u D \\
 &= A_{(w,\delta_s)} \sin^2 \theta + K_u D
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

但し、 $A_{(w,\delta_s)}$  は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 A_{(w,\delta_s)} &= \frac{16M_s^2 w}{\pi^2} \frac{1}{2} \sum_{m=1(m:odd)}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 2 - \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \\
 &\quad - K_u D + \frac{\sigma_w D}{w}
 \end{aligned}$$

この様な場合でも臨界膜厚が定義できるとしてこれを  $D_{cm}$  とすると、その臨界条件では以下の2式が満足されることになる。

$$\begin{cases} \frac{\partial E_{total}}{\partial w} = 0 \\ A_{(w,\delta_s)} = 0 \end{cases} \tag{4.7}$$

上記2式を解析的に解くのは困難なため、適当な定数値を代入し、2変数関数の連立非線形方程式の数値計算法(例:Newton-Raphson法等)を用いて  $D$ ,  $w$  を算出すれば、そのときの  $D$  が臨界膜厚  $D_{cm}$  となる。

表4.2に各種の中間層厚  $\delta_s$  に対する臨界膜厚  $D_{cm}$  とその磁区幅  $w$ 、およびその単層膜の  $D_{cs}$  との比を示したものである。これより、 $\delta_s$  が 50 Å 程度の時は、臨界膜厚は約半分程度になっていることが分かる。そこで、 $\delta_s$  によってこれらの膜が、単層膜の場合のどの程度の膜厚に相当するかを以下の式で見積もり ( $D_{eff}$  とする)、それも表中に示している。

$$D_{eff} \simeq \frac{D_{cs}}{D_{cm}} \times D \tag{4.8}$$

また単層膜について膜厚が  $D_{eff}$  のときの  $(M_r/M_s)_{//}$  の値を  $(M_r/M_s)_{//}^*$  とし、表示してある。この値を  $\delta_s$  に対してプロットし、そのときの実測値とともに示したのが図4-30である。点線で示したのが見積値である。完全な一致は

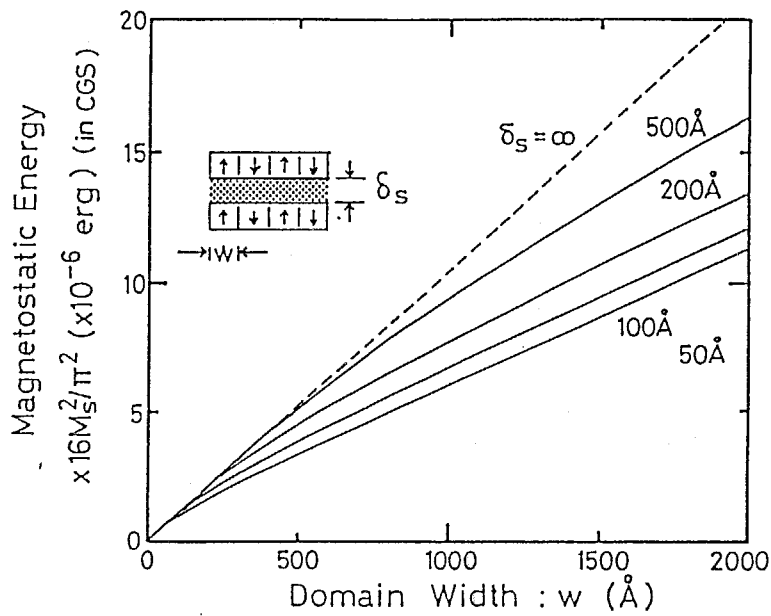


図 4-29: 中間層厚  $\delta_s$  を有する 3 層構造膜の静磁気エネルギー  $E_{sm}^*$  の磁区幅  $w$  に対する計算値

表 4.2: 各種の中間層厚  $\delta_s$  に対する臨界膜厚  $D_{cm}$  とその磁区幅  $w$ 、およびその単層膜の  $D_{cs}$  との比

$\delta_s$ [Å]	$D_{cm}$ [Å]	Domain Width [Å]	$D_{cm}/D_{cs}$	$D_{eff}$	$(M_r/M_s)_{//}^*$ [Å]
$\infty$	250	500	1	200	0.45
50	160	580	0.64	310	0.25
100	180	580	0.73	270	0.29
200	220	580	0.85	240	0.35
500	250	530	0.99	200	0.45

$$D_{eff} \approx \frac{D_{cs}}{D_{cm}} \times D$$

得られていないが、傾向としては十分に現象を表していると言える。先の計算は図 4-19 のサンドイッチ構造の計算結果であるが、本実験では Co-Cr 層、Carbon 層それぞれ 10 層ずつ積層した試料を作製した。しかしながら、先の計算は任意の層数にも拡張可能である。積層数を  $N$  層にした場合には、膜表面の総数  $2N$  面の内、互いに向き合う膜面は  $2(N-1)$  面有り、最表層の面は 2 面あるということに着目すれば、先の式 4.5 で表された  $E_{sm}^*$  は次式で表され、

$$E_{sm(N)^*} = \frac{16M_s^2 w}{\pi^2 N} \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ N - (N-1) \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \quad (4.9)$$

例えば、Co-Cr 層の層数が 10 層の今回の実験の場合を計算すると  $E_{sm}^*$  は次式となり、

$$E_{sm(10)^*} = \frac{16M_s^2 w}{\pi^2 10} \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 10 - 9 \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \quad (4.10)$$

この式を式 4.5 の代わりに用いて上述した計算を同様に行い  $D_{eff}$  を算出し、それに対応した  $(M_r/M_s)_{//}$  を求めて  $\delta_s$  に対してプロットしたのが、図 4-31 の一点鎖線である。点線で表した 2 層膜の計算結果よりも実際の測定点に近づく傾向がわかる。

以上のように、 $\delta_s$  が十分小さい場合には、200 Å 程度の単層膜では面内磁化容易を示す膜においても、垂直磁気異方性が現れるのは、膜が本来の垂直磁気異方性エネルギーを保有していることによるものである。この点においては膜形成初期層においても良好な  $c$  軸配向性を備えていれば、十分な異方性エネルギーを有していることを示すものと考えられる。

#### 4-4 高次異方性の効果

これまで述べたように Co-Cr 薄膜の垂直磁気異方性は Co 結晶子の結晶磁気異方性に基づいていると考えられる。これまで Co-Cr の異方性エネルギー  $E_a$  は磁化と容易軸のなす角を  $\theta$  と表した場合、次式のような  $\sin \theta$  の 2 次項迄を含めた近似式で取り扱ってきた。

$$E_a = K_0 + K_{u1} \sin^2 \theta$$



しかしながら純 Co の結晶磁気異方性エネルギーは通常  $K_{u_1}$  と高次項  $K_{u_2}$ 、 $K_{u_3}$ 、 $K_{u_4}$  と c 面での a 軸からの傾き角  $\alpha$  を用いて次式のように表される<sup>14</sup>。

$$E_a = K_0 + K_{u_1} \sin^2 \theta + K_{u_2} \sin^4 \theta + K_{u_3} \sin^6 \theta + K_{u_4} \sin^6 \theta \cos 6\alpha + \dots$$

さらに  $\sin^6 \theta$  の項以上の高次項は省略して

$$E_a \simeq K_0 + K_{u_1} \sin^2 \theta + K_{u_2} \sin^4 \theta \quad (4.11)$$

として表されることが多い。

さきに示した図 4-2 は純 Co 単結晶の  $K_{u_1}$ 、 $K_{u_2}$  の温度変化を表したものであるが、 $K_{u_1}$  の値は  $K_{u_2}$  の値に対して極低温領域では約 4 倍の大きさであるが、室温付近では約 3 倍程度となっている。それぞれの 288K での値は以下のように測定されている。

$$K_{u_1} = 4.53 \times 10^6 \text{ erg/cc}$$

$$K_{u_2} = 1.44 \times 10^6 \text{ erg/cc}$$

このため、 $K_{u_2}$  の寄与も無視できないものと考えられる。

実際の Co-Cr 合金薄膜では一軸異方性定数  $K_u$  の値はトルク曲線の解析結果より  $1.1 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  程度と見積られている。

トルク曲線より異方性定数を見積る場合ではトルク曲線  $T(\theta)$  は式 (5-10) より

$$T(\theta) = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta} = -(K_{u_1} + K_{u_2}) \sin 2\theta + (K_{u_2}/2) \sin 4\theta \quad (4.12)$$

で表され、実際には下記のように上式の第 1 項までを採用し、

$$T(\theta) \simeq -K_u \sin 2\theta$$

として、求めているために  $K_u = K_{u_1} + K_{u_2}$  として評価されているものと考えられる。そこで、ここでは  $K_{u_1} + K_{u_2} = 1.1 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  として  $K_{u_1}$  と  $K_{u_2}$  の比を  $k = K_{u_2} / K_{u_1}$  として変化させて、この高次項の影響を検討する。

磁化特性では  $K_{u_2}$  項を考慮することにより図 4-32 に示すように、困難軸方向の M-H 特性が原点付近で湾曲し、磁化ジャンプ的な振舞いを示すようになる。多くの Co-Cr 膜の面内 (困難軸) 磁化特性ではこの様な原点付近の非直線

<sup>14</sup>近角聡信：「強磁性体の物理」(下巻) 裳華房 等

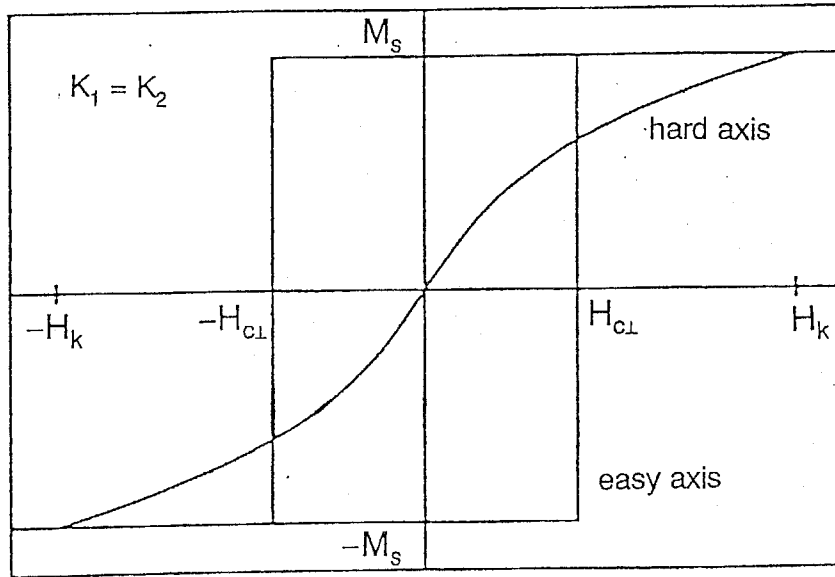


図 4-32: 2次異方性項  $K_{u_2}$  を考慮した面内磁化曲線 (計算結果)

性が観測されており、このような磁化特性の振舞いの起源としてはこれまで異方性分散、膜堆積初期層などがその原因であると考えられてきたが、ここで考慮した  $K_{u_2}$  項による本質的な磁化挙動である可能性も否定できない。

このようなことから先に述べた臨界膜厚の計算にも  $K_{u_2}$  項を考慮したモデルで再検討を行う。

式 ref4-3 の  $E_a$  の代わりに式 4.11 を考慮して

$$E_a = K_0 D + K_{u_1} D \sin^2 \theta + K_{u_2} D \sin^4 \theta$$

とするとストライプ磁区構造の膜中の全エネルギー  $E_t$  の表式は

$$E_t = \left( \frac{16cM_s^2}{\pi^2} w - (K_{u_1} + 2K_{u_2}) D + \frac{\sigma D}{w} \right) \sin^2 \theta + K_{u_2} D \sin^4 \theta + (K_{u_1} + K_{u_2}) D + K_0 \quad (4.13)$$

但し、 $c$  は以下で表される定数である。

$$c = \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} = 1.0518 \dots$$

と表される。ここで  $M_s$ 、 $\sigma$ 、 $w$ 等は、飽和磁化、磁壁エネルギー密度、磁区幅を表すものとする。

この場合は  $K_{u_2} \neq 0$  の状況の場合、ある安定な角  $\theta$  を採り得ることができ、  
 ることが解析的に求められ、

$$\theta = \sin^{-1} \left[ \left\{ \frac{\frac{8M_s}{\pi} \sqrt{c\sigma D} - (K_{u_1} + 2K_{u_2}) D}{2K_{u_2} D} \right\}^{1/2} \right] \quad (4.14)$$

ここで  $M_s$ 、 $\sigma$  および  $K_{u_1} + K_{u_2}$  の値を 400 emu/cc、1.0 erg/cc、 $1.1 \times 10^6$  erg/cc とおいてこの角度  $\theta$  から磁化の面内成分を求め、 $(M_r/M_s)_{//}$  として、膜厚に対する関数として求めたのが図 4-33 である。この図では  $k(= K_{u_2} / K_{u_1})$  を 0 から 0.4 まで変化させた場合のデータをプロットしてある。 $k=0$  では膜厚約 100 Å 程度で臨界膜厚となりステップ状に垂直磁化膜と面内磁化膜の状態が遷移するのに対して、 $k$  の値が大きくなるほど面内磁化成分を現し始める膜厚が厚くなっていき、安定な磁化の角度  $\theta$  が存在することにより面内磁化成分が存在することになる。図 4-33 には実験値も記載されているが、臨界膜厚付近では  $(M_r/M_s)_{//}$  が 0.5 程度の値を有することから、 $k$  が 0 ではない、換言すれば  $K_{u_2}$  項が無視できない状態が存在していることを示唆するものと考えられる。

次に Co-Cr 薄膜についての磁壁厚みを見積った場合、これから述べるように数十 Å 程度の値となってくるが、磁区幅  $w$  は膜厚を  $D$  として  $\sqrt{D}$  に比例するため、Co-Cr 薄膜の膜厚が数百 Å 程度になった場合には磁区幅も同程度の値となってくる。磁壁厚みは膜厚によって大きな変化はないと考えると、磁壁内磁化の成分による面内磁化成分が現れてくる可能性がある。この面内磁化成分によって面内角形比にどの程度寄与するかを試算してみることにする。

いま膜の飽和磁化、垂直磁気異方性 (簡単のため  $K_{u_1}$  項のみとする)、磁壁エネルギー密度を  $M_s$ 、 $K_u$ 、 $\sigma$  とし、膜厚を  $D$  とした場合、磁区幅  $w$  は解析的に次式の様に表される。

$$w = \frac{\pi}{4M_s} \sqrt{\frac{\sigma D}{c}} \quad (4.15)$$

この式に先に示した代表値を代入すれば、1 μm の膜厚で約 1900 Å の磁区幅となり、1000 Å では約 600 Å、500 Å の膜厚で約 420 Å とほぼ等しい値となる。さらに膜厚が 100 Å 程度になった場合は、計算上の磁区幅は約 190 Å となる。次に磁壁内の磁化の傾き角の分布を tan 則で見積ってみる。座標軸を

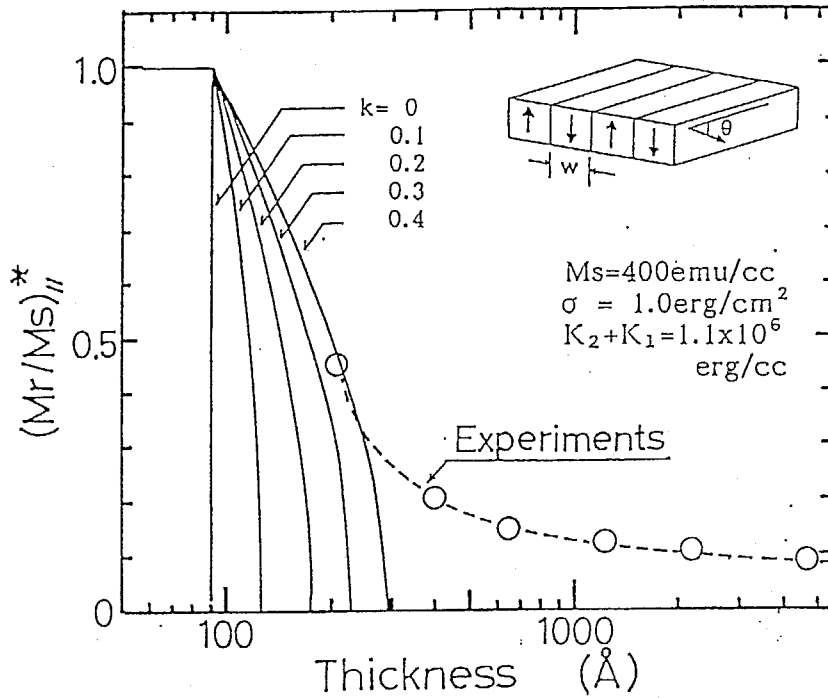


図 4-33:  $K_{u_2}$  項を考慮して計算した  $(M_r/M_s)_{r,||}$  の膜厚依存性

図 4-34 に示すように原点を磁壁中央に設定した場合には、磁壁内の磁化の角度  $\psi(x)$  は交換ステイフネス定数を  $A$  として次式で表される。

$$\psi(x) = 2 \tan^{-1} \left\{ \exp \left( \sqrt{(K_{u_1}/A)} \cdot x \right) \right\} - \frac{\pi}{2} \quad (4.16)$$

また、一軸異方性のばあい、磁壁エネルギー  $\sigma$  は次式で与えられる。

$$\sigma = 4\sqrt{AK_{u_1}}$$

ちなみに、この磁壁の厚みを  $\delta_w$  とすれば次式のように表され、上式を用いて計算するならば、

$$\begin{aligned} \delta_w &= \pi\sqrt{(A/K_{u_1})} \\ &= \frac{\pi}{4} \frac{\sigma}{K_{u_1}} \\ &= \text{約 } 70 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.17)$$

となり、磁区幅と同程度の値となることがわかり、この面内成分の寄与も無視できないものとなる。

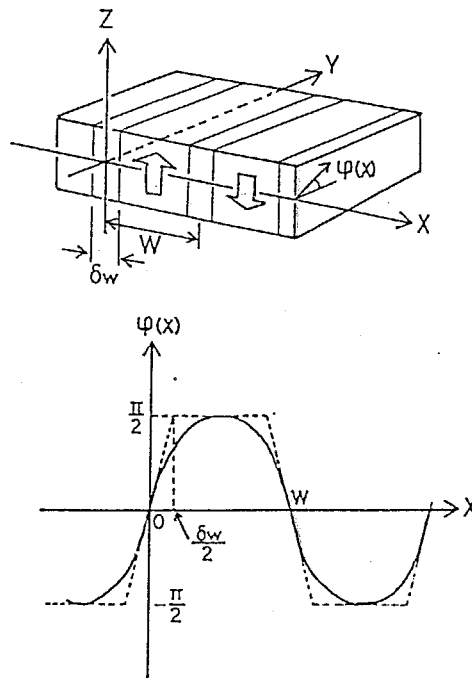


図 4-34: 磁壁内磁化成分を計算するための座標

この磁壁内の磁化の面内成分がすべて最後に印加された膜面内磁場の方向に向いている、すなわち  $\psi(x)$  の範囲が  $-\pi/2 \leq \psi(x) \leq \pi/2$  の範囲であると仮定すれば、この磁壁内磁化の一つの磁壁内の面内磁化成分  $M_w$  は次式で与えられる。

$$M_w = \int_{-(w/2)}^{(w/2)} M_s \cos \psi(x) dx = \pi \sqrt{(A/K_{u1})} M_s = \delta_w M_s \quad (4.18)$$

$x$  方向の単位長さ当りの磁壁の数は  $(1/w)$  で表されるため、上記  $M_w$  による面内角形比  $(M_r/M_s)_{//}^*$  は次式のように計算される。

$$\begin{aligned} (M_r/M_s)_{//}^* &= \frac{M_w}{M_s} \frac{1}{w} = \frac{\delta_w}{w} \\ &= \frac{M_s \sqrt{c\sigma}}{K_{u1}} \frac{1}{\sqrt{D}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

この結果を膜厚に対してプロットしたのが図 4-35 である。図中 'Calculation 2' としたのが上式の計算結果である。'Calculation 1' としたのは先の  $K_{u2}$  項を考慮したときの  $k=0.3$  の場合の計算結果である。プロット点は実験値を表す。また図中で Initial Layer Effect とした計算結果は従来より考えられてきた面内磁

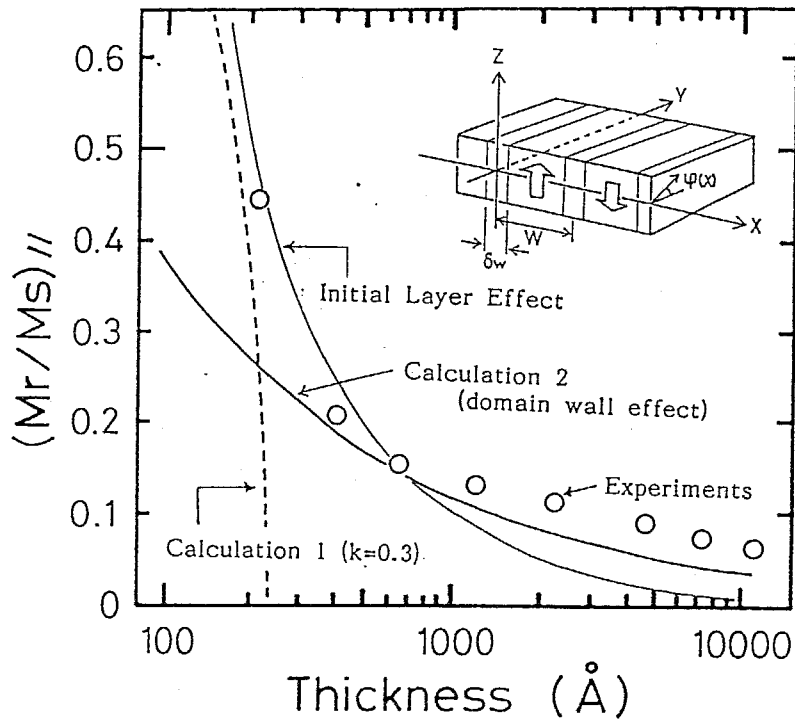


図 4-35: 磁壁内磁化成分を考慮した  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の膜厚依存性

化容易を示す Initial Layer 層が 100 Å あるとした場合の計算結果である。この図より実験結果は Initial Layer Effect だけでは膜厚の大きいときの大きな  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  を説明することは出来ず、本説で考慮された  $K_{u_2}$  項による寄与分と磁壁内磁化の面内成分を考慮した計算結果の和として表された挙動の方がより実測値に近いと考えることができる。

#### 4-5 まとめ

以上述べてきたように、通常のスパッタ膜で、その c 軸配向度の膜厚依存性の大きい試料については、その膜構造は疑似的な 2 層構造モデルで表され、極薄膜領域での c 軸配向度の悪化から垂直磁気異方性そのものが低下していることがわかった。しかしながら、対向ターゲット式スパッタ法で作製したような c 軸配向度の膜厚依存性の少ない試料においては、200 Å 程度の膜厚でも良好な c 軸配向度を有している。この 200 Å の膜は、単層で測定すると見かけ上、面内磁化容易傾向を示す。これは静磁気エネルギーが大き過ぎるために、

磁区の細分化が促進され、これにより磁壁エネルギーの蓄積が起こり、臨界膜厚以下となったことによる現象と考えられる。本節では、この様な極薄膜領域においても垂直磁気異方性エネルギーを内包していることを、多層膜化により静磁氣的なカップリングを誘起させることによって垂直磁気異方性を顕在化させる方法を提案し、またその理論的計算を行い、実際に実験によりこれらを実証した。また、より大きな膜厚領域で観測される面内磁化曲線の磁化ジャンプ分による大きな  $(M_r/M_s)_{//}$  を高次の異方性項  $K_{u_2}$  項と磁壁内磁化の面内成分を考慮することでより実測値に近い計算結果を得ることが出来た。これらはいずれもこれまで提唱されてきたような膜堆積初期層の垂直磁気異方性の悪化を仮定すること無く導かれるもので、対向ターゲット式スパッタ法で作製された Co-Cr 薄膜の極薄膜領域内での hcp 結晶の c 軸配向度の良好さを保証するものといえる。

【補遺:サンドイッチ構造を有するストライプドメイン膜の静磁気エネルギー】

式 4.5 や 4.9 において示されたサンドイッチ構造を有するストライプドメイン膜の静磁気エネルギー  $E_{sm}$  \* の計算の方法を述べておく。サンドイッチ構造で磁区構造を図 4-28 の様になっていると仮定する。膜の静磁気エネルギーは、膜表面に分布した磁荷による自己エネルギー  $e_{ss}$  と、厚さ  $\delta_s$  を有する中間層を隔てた両面でお互いの磁化が相互作用する事によって存在するエネルギー  $e_{sm}$  の和によって求められる。 $e_{sm}$  を求めるには、Cooy 等<sup>15</sup> の薄膜のストライプ磁区の磁荷の両面の相互作用を考慮した式を参考にしてもよいが、ここでは中間層を挟む両面でのみ相互作用があるものとして簡略化して計算する。座標系を図 4-28 の様にとり、 $\tau = \delta_s/2$  とすれば、中間層に面した一面でのポテンシャル分布  $\phi_m$  は次式で与えられ、

$$\phi_m = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ k_n \exp\left(\frac{n\pi\tau}{w}\right) k_n \exp\left(-\frac{n\pi\tau}{w}\right) \right\} \\ \times \sin\left(\frac{n\pi x}{w}\right) \exp\left(-\frac{n\pi z}{w}\right)$$

表面磁荷  $\sigma_m$  は

$$\sigma_m = \begin{cases} M_s & : 2mw \leq x < (2m+1)w \\ -M_s & : (2m+1)w \leq x < (2m+2)w \end{cases} \\ = \frac{4M_s}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \sin\left(\frac{k\pi x}{w}\right)$$

で表される。

これらを用いて、非磁性層を挟む表面磁荷の単位表面積あたりの静磁気エネルギー  $e_{sm}$  は、

$$e_{sm} = \frac{1}{2} \frac{1}{2w} \int_0^{2w} \sigma_m \phi_{m(z=\tau)} dx \\ = \frac{8M_s^2}{\pi^2} w \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\}$$

と表される。

単純な表面磁荷のみによる自己エネルギー  $e_{ss}$  は

<sup>15</sup>C.Kooy and U.Enz : Philips Res. Repts., 15[7-29] (1960) R383



$$e_{ss} = \frac{8M_s^2}{\pi^2} w \sum_{m=1(M:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3}$$

となる。

単層膜の場合の全静磁気エネルギー  $E_{ss}$  は上下面分の単純和で表され、

$$E_{ss} = 2e_{ss} = \frac{16M_s^2}{\pi^2} w \sum_{m=1(M:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3}$$

積層膜の場合の全静磁気エネルギー  $E_{sm}$  は次式となる。

$$\begin{aligned} E_{sm} &= e_{ss} + e_{sm} \\ &= \frac{16M_s^2 w}{\pi^2} \frac{1}{2} \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ 2 - \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \end{aligned}$$

また、中間非磁性層が  $N$  層ある場合には、 $E_{sm}(N)$  は次式 (5-9) となる。

$$\begin{aligned} E_{sm(N)} &= \frac{2e_{ss} + 2(N-1)e_{sm}}{N} \\ &= \frac{16M_s^2 w}{\pi^2} \frac{1}{N} \sum_{m=1(m:\text{odd})}^{\infty} \frac{1}{m^3} \left\{ N - (N-1) \exp\left(-\frac{m\pi\delta_s}{w}\right) \right\} \end{aligned}$$

## 第5章

# 積層化構造膜による結晶粒および磁性の制御

### 5-1 はじめに

人工的に極薄膜積層構造を作り出し、自然界には存在しない新しい物性を期待する人工格子膜は、1970年に Esaki, Tsu 等<sup>1</sup> によって半導体超格子構造がその人工的な新周期秩序により、新しいバンド構造を構成しうる可能性があることを指摘して以来とりわけ半導体の分野で著しく発展してきた。金属人工格子に関しては1940年代からX線 Bragg 反射のための人工周期構造を得る目的で始められたが、1970年代に入ってから強力固体の設計等の材料としての応用を意図した研究が始まり、機械的特性、電気的特性、工学的特性、磁気的特性などにおける新しい物性を得るための積極的方法として近年盛んに研究されるようになってきた<sup>2</sup>。

垂直磁気記録用の Co-Cr 薄膜は元来、スパッタあるいは蒸着により連続的に堆積された単層膜である。Co-Cr 単層膜はその芸術的とさえいえる垂直磁気異方性、垂直方向保磁力制御性などを有しており、これまで、あえてこの単層膜

<sup>1</sup>L. Esaki and R. Tsu : IBM J. Res. Develop., 14 (1970) 61

<sup>2</sup>山本良一:表面技術、40 (1989) 1058

権田俊一 監修:「人工格子」CMC (1985)

堂山昌男 監修:「最新多層膜材料データブック」サイエンスフォーラム (1987)

T. Shinjo and T. Takada, Ed.: 'Metallic Superlattices', Elsevier Sci. Pub., (1987)

藤井保彦:日本金属学会会報、27[3] (1988) 173

の構造を崩し、積層化によりその構造、磁性を制御しようという試みはなかったといえる。本節では Co-Cr 膜内の結晶粒と形態学的な構造の微細化と、垂直方向保磁力の制御法として、この多層膜化の技術を応用した例についておもに述べるものとする。

## 5-2 積層化構造膜の膜構造および磁性

### 5-2-1 Co-Cr/C 多層膜の構造と磁性

線記録密度の増加にともなって磁化転移幅が数十ナノメートル程度の領域に入ってきたことから、高密度記録媒体における一つの磁化反転幅 (記録波長の 1/2) に相当するグレインの大きさを、ナノメートルのオーダーで制御する必要性が生じてきた。

図 5-1 は膜厚を 210、650、1000 Å とした Co-Cr 膜の膜表面の SEM 観察像である<sup>3</sup>。210 Å の膜厚の表面では約 20 Å 程度の細かい組織が観察されるが、膜厚の増加に伴って各粒子が成長しており、1000 Å の膜厚では約 200 Å 程度の周期の表面組織が観察されることが分かる。このように膜厚の増加とともに表面に現れる形態学的な微細粒構造の粒径が大きくなっていることは、膜成長プロセスとして図 5-2 に表されるような過程が考えられる。つまり膜堆積の初期段階では非常に微細な粒子で基板が覆い尽くされるように成長し、この後、各粒子は膜成長と共にその結晶粒を増大させていくことになる。その結晶粒の膜成長表面での大きさは膜厚のほぼ 1/10 程度であり、膜成長と共により成長の早い粒子が他の粒子を飲み込んでいくように淘汰されていく傾向がある。図 5-3 は X 線回折線の半値幅から Sharer の式<sup>4</sup> によって求められた結晶粒径  $D$  の膜厚依存性である。さきに SEM 写真で観察した形態学的な粒構造とこの X 線回折による結晶粒の大きさとは必ずしも一致しないが、この様な結晶粒の大きさから判断しても膜厚の増加によって膜内の組織が成長していることが分かる。

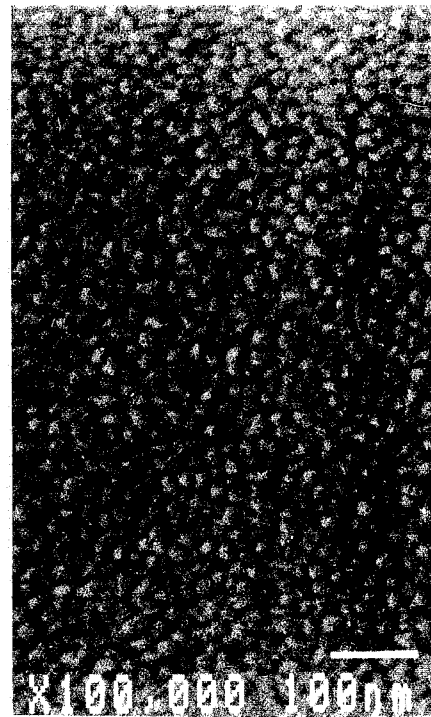
このような膜成長のモデルでは、Co-Cr 薄膜の最少ドメイン幅が結晶粒程度になることが懸念され、磁区の境界が不安定になる可能性がある。この場合書

<sup>3</sup> 新村嘉朗：博士論文東京工業大学 1989 年

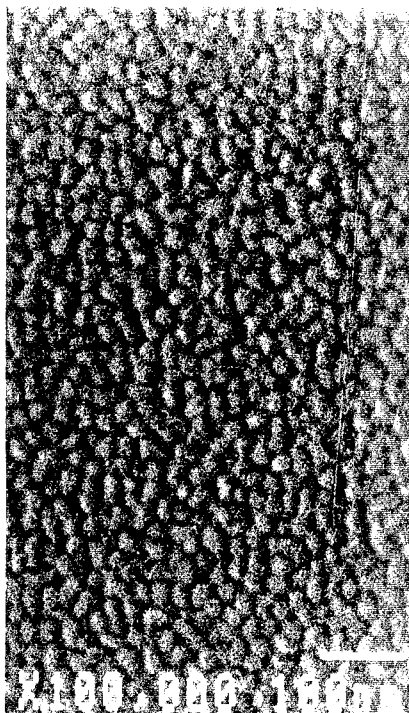
<sup>4</sup> カリティ：「X 線回折入門」アグネ等



(a) 210 Å



(b) 650 Å



(c) 1000 Å

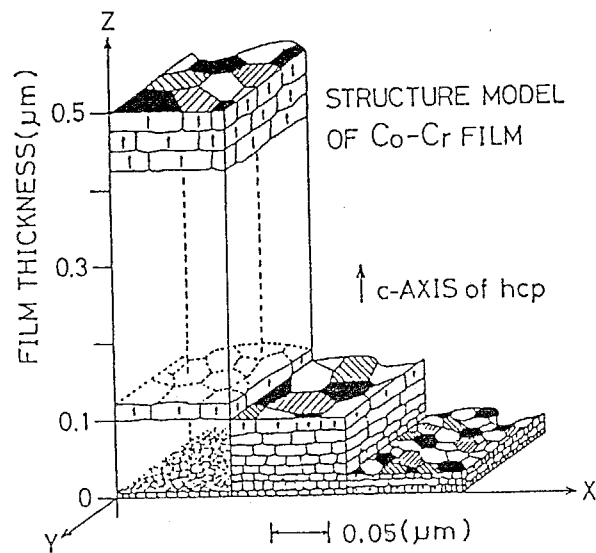


図 5-1: 膜厚 210、650、1000 Å の Co-Cr 膜の膜表面の SEM 観察像

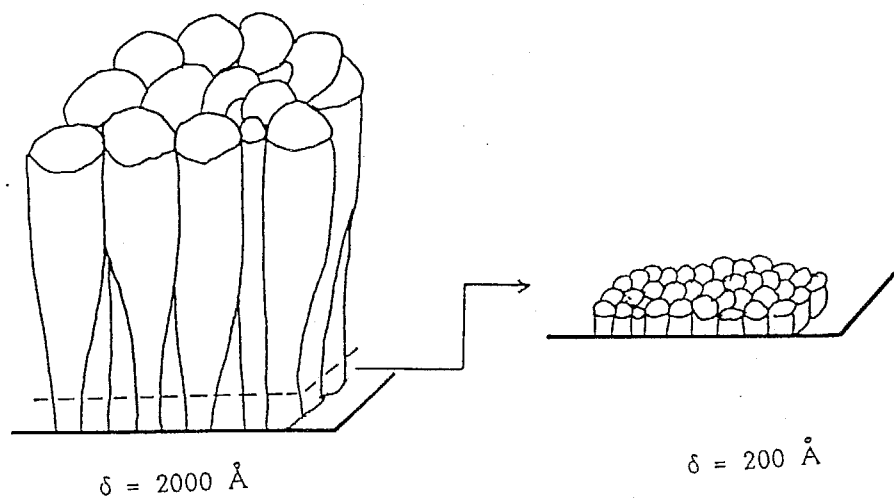


図 5-2: 膜成長プロセスの概念図

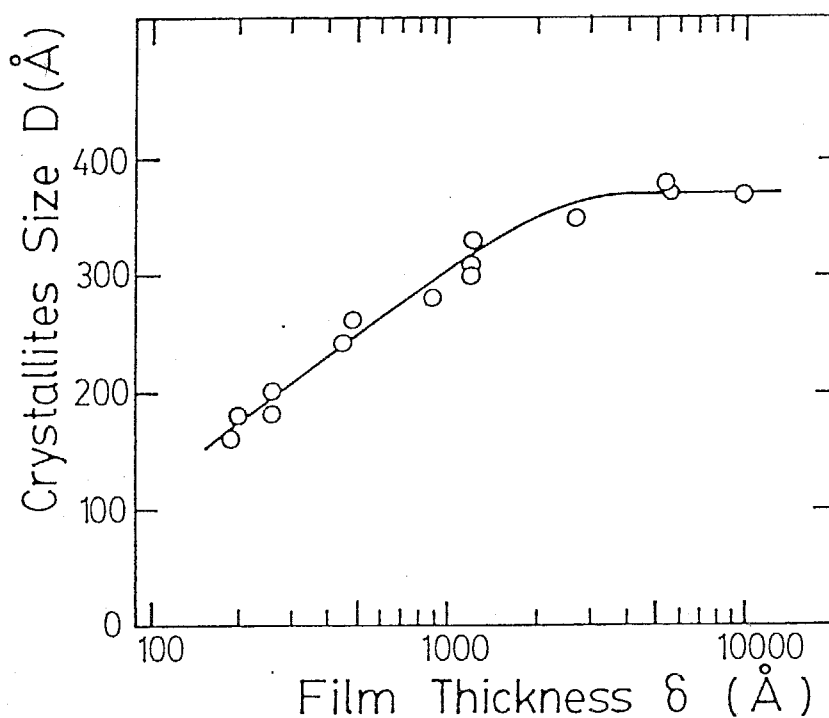


図 5-3: X線回折より求めた平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の膜厚依存性

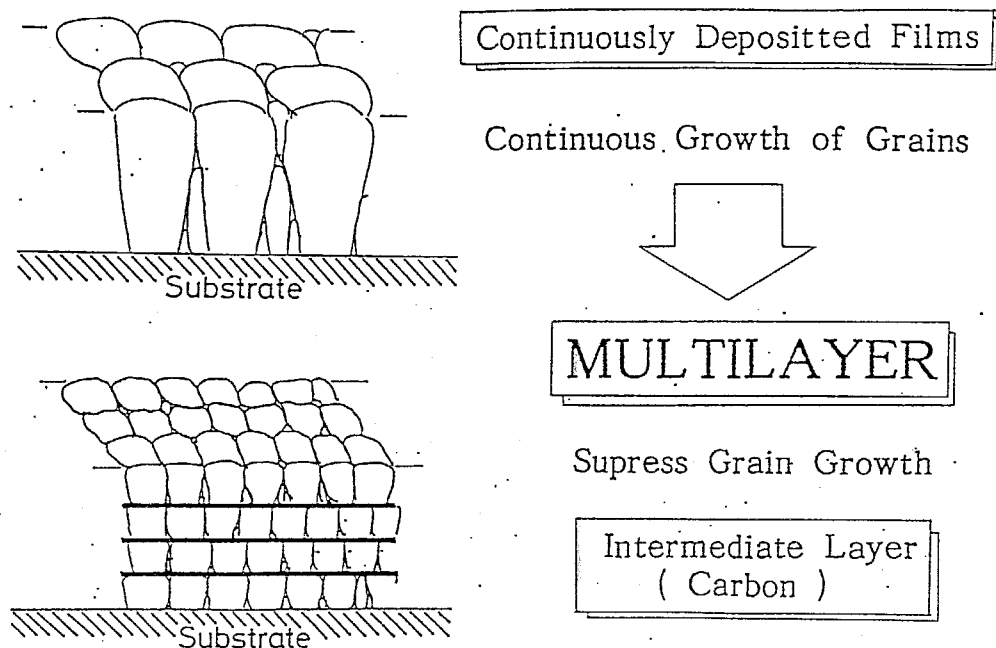


図 5-4: 極薄 Co-Cr 層の積層化による微粒子化の概念図

き込まれた磁区境界が揺らぐことになり、再生時のノイズの原因になったり、磁化転移幅の増加による再生電圧の低下が起こる可能性があり、いずれにしても S/N 比の低下をもたらすものと考えられる。

そこで、高密度の磁区を記録媒体中に形成するためには、媒体内の結晶粒の微細化が有利と考えられる。微細粒化の達成のためには、結晶粒の成長を膜形成初期段階で停止することが有用であると考えられる。しかしながら、記録磁化信号を取り出すためには、ある程度の磁性層の厚みが必要となる。そこで図 5-4 に示されるような極薄 Co-Cr 層の積層化によって微細粒構造を得ることを試みた。

Co-Cr 層 (ここでは約 200 Å) を分ける中間層には C (Carbon) 層を用いた。C 層に関しては、その構造はアモルファス状態であり、表面の濡れ性も良いことが期待されるためこれを用いた。この実験に先だって C 層の Co-Cr 層の下地層としての評価を行った。C 層は対向ターゲット式スパッタ法により純 Ar をスパッタガスとして用いて作製した。ターゲットは 99.9% の焼結体を用いた。図 5-5 に放電特性を示す。得られた膜は X 線回折ではピークが検出されずアモルファス状態であることが推測できる。図 5-6 は C 層作製時のガス圧を変化さ

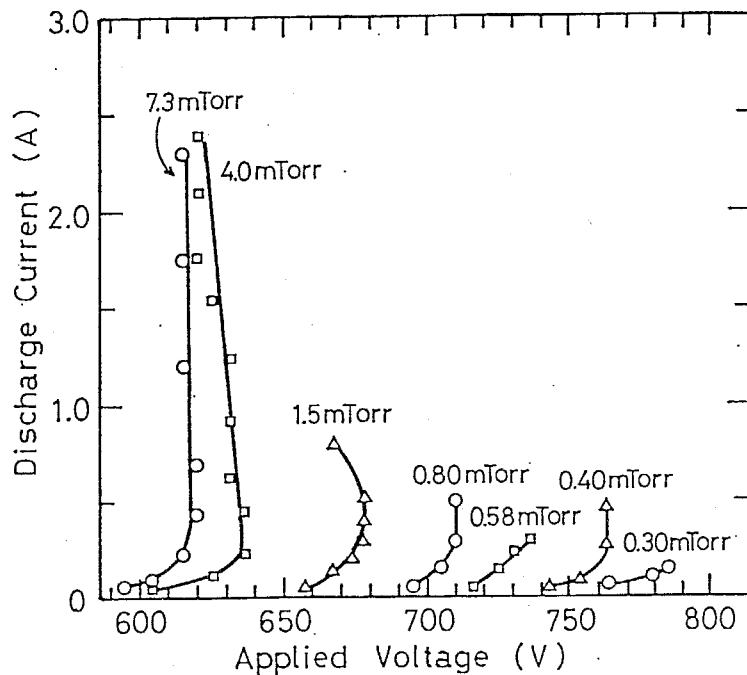


図 5-5: C(炭素) ターゲットの放電特性

せた場合の C 薄膜の上に、0.8 mTorr で作製した 2500 Å の Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の依存性である。ガス圧が高い場合には  $\Delta\theta_{50}$  は悪化しており、これは柱状構造に基づく表面粗さの増大によるものと考えられる。しかしながら、2 mTorr 以下で作製した C 膜上では  $\Delta\theta_{50}$  の悪化は認められない。図 5-7 は 1.45 mTorr で作製した C 薄膜の上に 0.8 mTorr で作製した 2500 Å の Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の C 層膜厚依存性である C 層膜厚が大きくなれば  $\Delta\theta_{50}$  が悪化するが、これは膜厚の増大による表面粗さの増大によるものと考えられる。

しかしながら、C 層厚が 250 Å 以下では  $\Delta\theta_{50}$  は安定しており、実際の間層としての膜厚も高々 200 Å 程度なため、本研究では十分であるといえる。図 5-8 は 1.45 mTorr で作製した 250 Å の C 薄膜の上と、通常の基板の上に直接形成した Co-Cr 薄膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性である。C 層のある無しにかかわらず、ほぼ同一な傾向をとることから、C 層が中間層として使用可能であることが分かる。

そこで図 5-9 に示すような Co-Cr 層 (200 Å) と C 層による交互積層膜の形成を試みた。Co-Cr 層の層厚は 200 Å とし、C 層の厚みを変化させた。積層数は 10 とした。図 5-10 に本多層膜作製時に使用した対向ターゲット式スパッタ

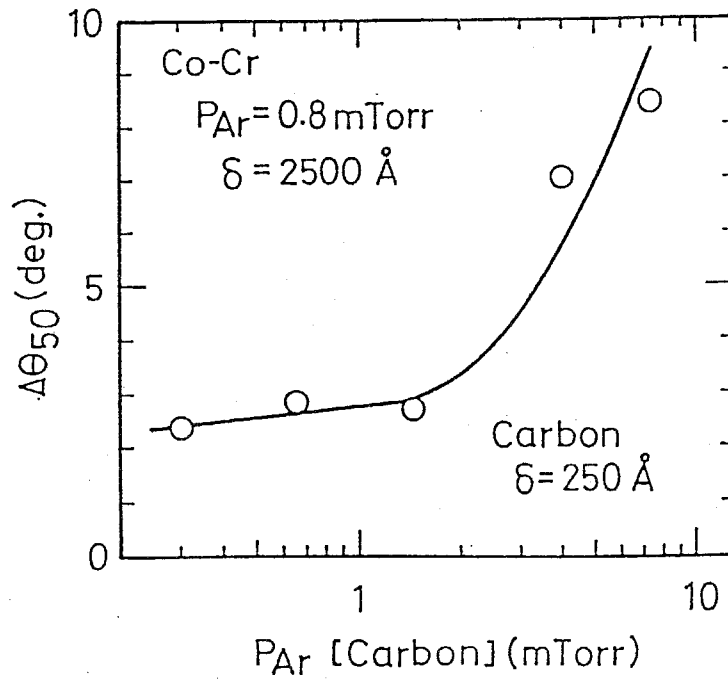


図 5-6: C 層上に作製した Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の C 層作製時の Ar ガス圧依存性

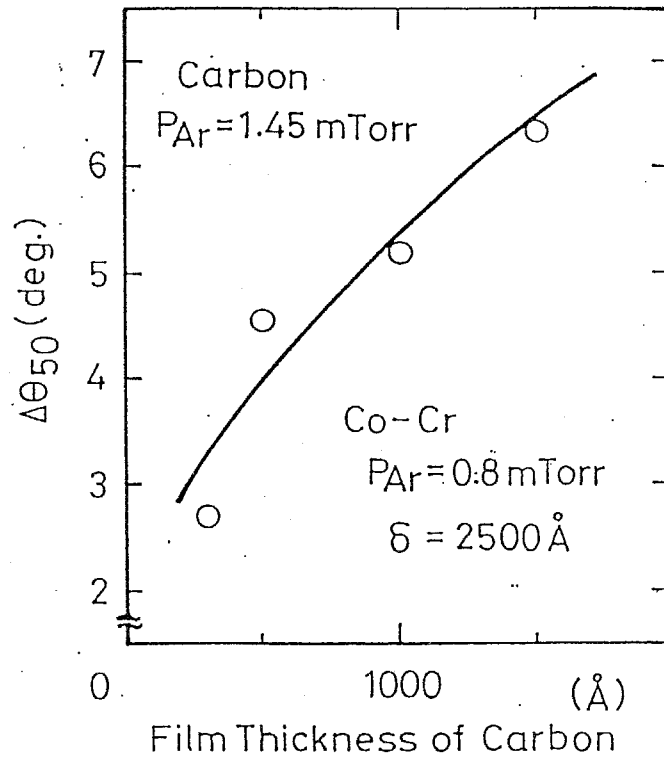


図 5-7: C 層上に作製した Co-Cr 膜の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の C 層膜厚依存性



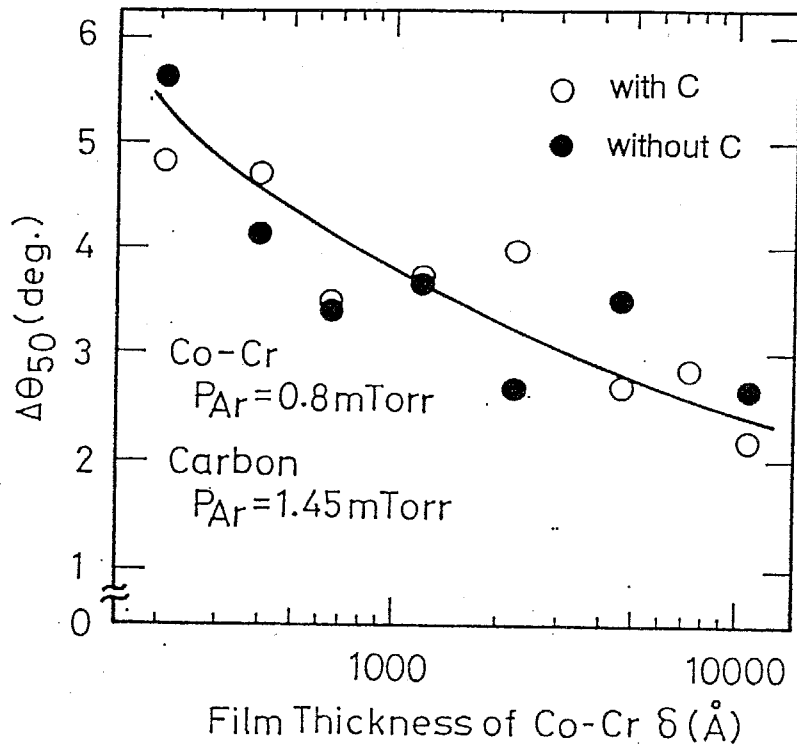


図 5-8: C 層上に作製した Co-Cr 膜と基板上に直接堆積させた Co-Cr の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の Co-Cr 層膜厚依存性で

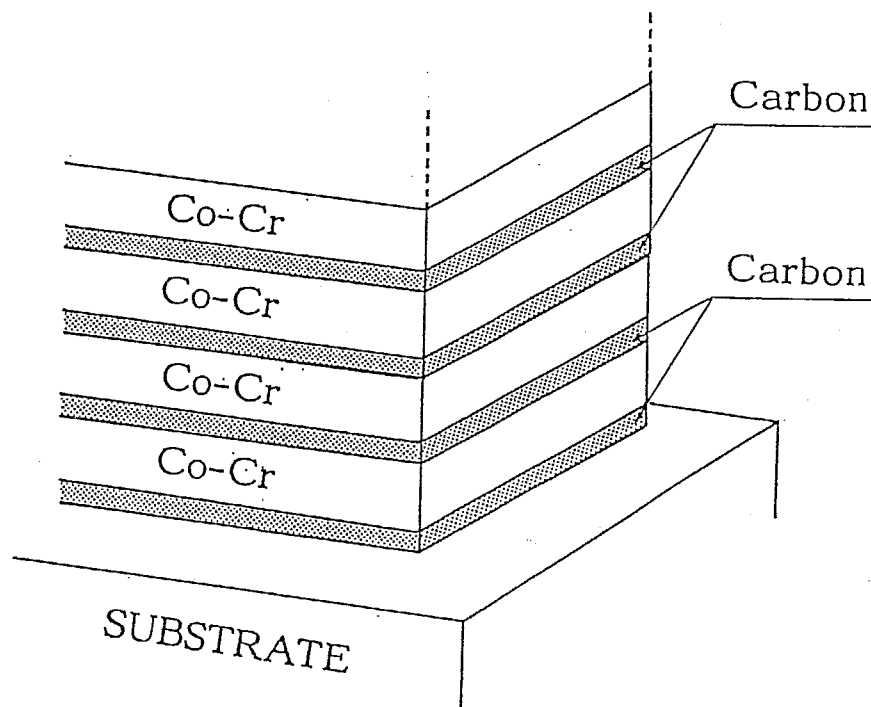


図 5-9: 非磁性中間層を有する交互積層膜の構造

装置の概略図と膜作製条件を表にして示す。

図 5-11 は中間層である C 層の膜厚  $\delta_{int}$  を変化させたときの膜の結晶粒径  $\langle D \rangle$  と c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の変化を示したものである。 $\delta_{int}$  が 0、すなわち連続堆積膜においては結晶粒径は 200 Å 程度であるのに対し、中間層がたとえば 50 Å 程度の極薄層でも挿入されていれば、 $\langle D \rangle$  は約 100 Å 程度と Co-Cr の 200 Å 単層膜 (図で  $\delta_{int} = \infty$  の点) とほぼ同一であり、これは各 Co-Cr 単位層の中の結晶粒が 200 Å の Co-Cr 単層のものと同程度であることを表しているものである。つまり結晶粒の成長を抑制したことになる。この結果を図にまとめると図 5-12 のように示される。C 層を用いない膜においては結晶粒の増大は避けられないが、50 Å の C 層を中間層として用いた膜は単位層である 200 Å の試料と同程度の粒径となり、媒体の微細粒化が達成されていることが分かる。しかし結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  は多層膜になると 7 deg 程度と若干の悪化はあるものの、高いレベルの配向度を維持している。200 Å の Co-Cr 自体の配向度も 5~6 deg 程度であるためこの結果もうなずけるものである。第 4 章でも見た通り対向ターゲット式スパッタ法においては極薄膜領域からも c 軸配向

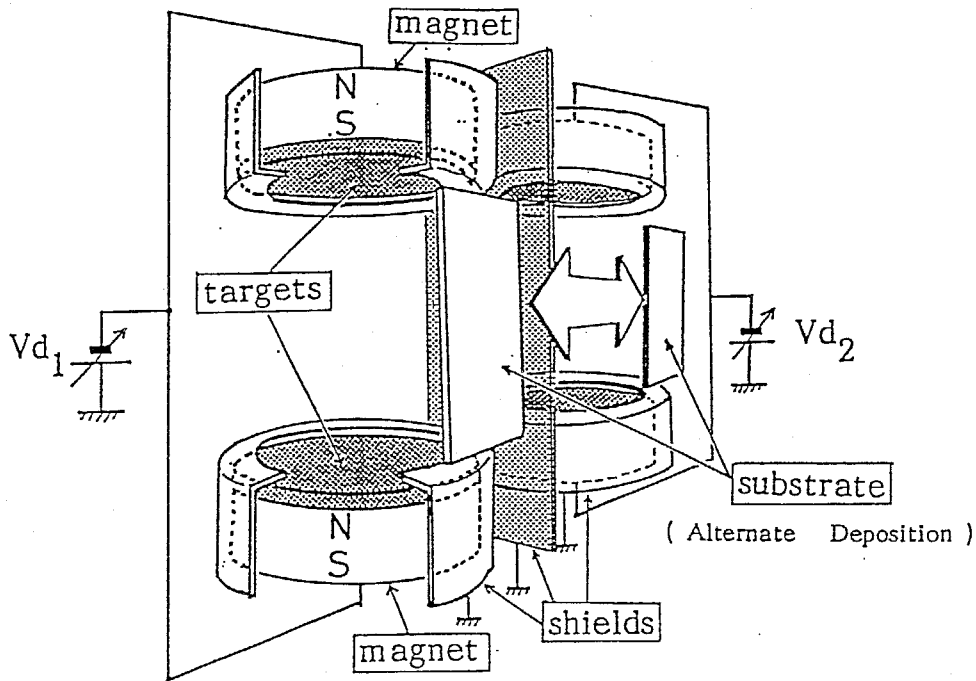


図 5-10: 多層膜作製用対向ターゲット式スパッタ装置の概略図

が十分に達成されており、各層の結晶磁気異方性に基づく垂直磁気異方性が損なわれることの無いことが期待される。しかしながら、見かけの垂直磁気異方性を表すと考えられる垂直異方性磁界  $H_k$  は図 5-13 のように中間層厚  $\delta_{int}$  の増加に伴い低下していくことがわかる。これも先の第4章で見た通り膜厚の低下による静磁気エネルギーの増加に伴うものであると考えられる。媒体として使用するために十分な垂直磁気異方性磁界はさほど大きいとは考えられないため、例えば中間層厚  $50 \text{ \AA}$  程度の場合ではまだ十分な垂直磁気異方性を有していると考えられる。また面内角形比の増加も小さい領域であることから中間層厚が  $50 \text{ \AA}$  以下程度の Co-Cr 積層化膜が垂直磁気記録媒体として使用可能であることを示している。

## 5-2-2 積層構造による保磁力の制御

Co-Cr 磁気記録媒体の垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  は膜作製時の基板温度により制御できることが知られている<sup>5</sup>。例えば、図 5-14 は Co-Cr 層厚 2000 Å の場合の保磁力  $H_{c\perp}$  の作製時の基板温度依存性である。基板温度が 100 °C から 200 °C に増加する間に  $H_{c\perp}$  は 400 Oe から 2000 Oe 程度まで急激に増加する。垂直磁気記録媒体としての適当な保磁力は約 1 kOe と考えられ、この保磁力を得るための温度範囲は約 120 °C ~ 140 °C 程度と見積もられる。これは通常のスパッタプロセスで再現性良く膜作製するための基板温度としてはかなり狭い範囲となり、量産時の作製マージンが非常に狭いものと考えられる。また図 5-15 は Si 基板を用いたときの各基板温度における  $H_{c\perp}$  の膜厚依存性を表している。膜厚が 1000 Å 以上であれば、各基板温度に従ったほぼ一定の  $H_{c\perp}$  を示すが、1000 Å 以下では顕著な膜厚依存性が見られ、これは媒体構造の磁氣的不均一性を示しているものと考えられる。この他にも Co-Cr 薄膜の膜厚方向への磁気特性や構造・組織の不均一性は種々の研究者により指摘されている<sup>6</sup>。現在の媒体設計では記録層の厚みは約 1000 ~ 2000 Å 程度の薄さであり、しかも保磁力は 1 kOe 程度となっており、1000 Å 以下の不均一層も無視できない状況下になっていると考えられる。できればこのような磁氣的に不均一となるような構造ではなく膜厚方向に均一な磁氣的構造を有するものが望ましいと考えられる。

また上述の例では適当な熱伝導率を有する基板ホルダーに基板をセットし、基板温度制御を施した場合である。しかしながら、この基板が熱的に絶縁された状態であって、しかも基板自身の熱容量が小さい状況においては、基板温度の正確な管理が困難となり、たとえ対向タ-ゲット式スパッタ法のようなプラズマによる膜面照射や高速電子の膜面への入射のない状況で膜を作製する方法においても、気相からの凝縮熱やスパッタ粒子の運動エネルギーの基板面への蓄熱等によって、かなり基板温度が変動することが考えられる。図 5-16 はガラ

<sup>5</sup>大内一弘:応用磁気セミナー「垂直磁気記録方式」1985年17

<sup>6</sup>K.Hemmes, W.Lisowski, J.C.Lodder, L.J.Hanekamp and Th.J.A.Popma :

Apl. Phys., 19 (1986) 1311

田中、大内、岩崎 : 日本応用磁気学会誌 10 (1986) 65

C.Byun, J.M.Sivertsen and J.H.Judy : J. Appl.Phys., 57 (1985) 3997

Y.Maeda, and M.Asahi : J. Appl. Phys., 61 (1987) 1972

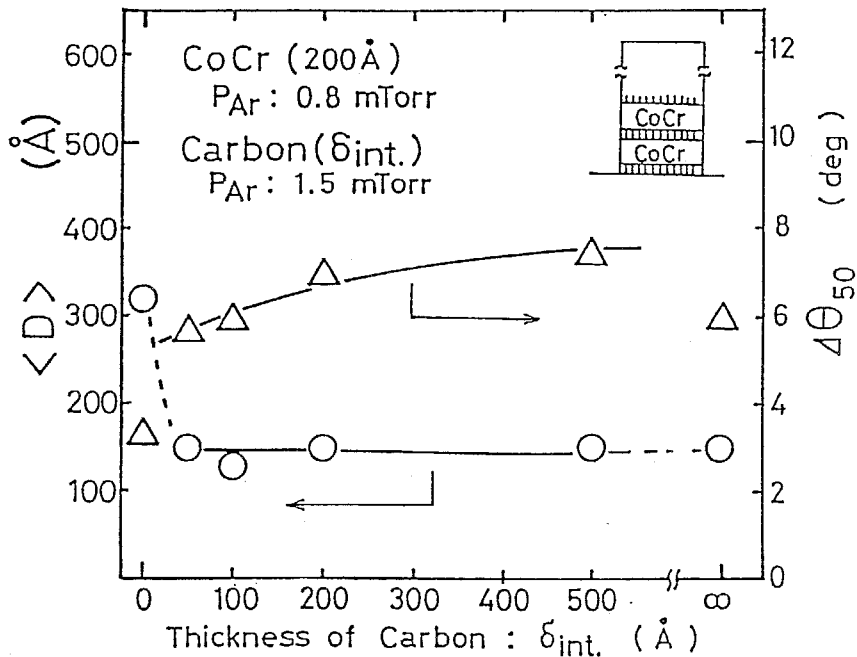


図 5-11: 多層膜の結晶粒径  $\langle D \rangle$  と c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  の C 層の膜厚  $\delta_s$  依存性

スとポリイミドの基板を通常の基板位置において熱的に絶縁した状態で膜を製作した場合の垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  の膜厚依存性である。この実験においては膜堆積速度を一定 (約  $750 \text{ \AA}/\text{min}$ ) としているために、膜厚が増えることは膜堆積時間が増えることを意味しており、それだけ蓄熱効果により基板温度が上昇することを意味している。図中で同じ素材のガラス基板でもその厚みが厚い ( $1 \text{ mm}$ ) 場合には、基板温度上昇はさほど大きいとはいえず、保磁力の増加も  $1 \text{ }\mu\text{m}$  を越えるあたりからようやく上昇し始める。基板の厚みが  $150 \text{ }\mu\text{m}$  と薄くなり、熱容量が小さい場合では、数千  $\text{\AA}$  程度から  $H_{c\perp}$  は高くなり始め、膜堆積中の基板温度はかなり高くなっていることを示している。これがさらに膜厚が  $12.5 \text{ }\mu\text{m}$  と薄いポリイミド上に堆積すると、数百  $\text{\AA}$  程度で膜表面温度は等価的に  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以上程度に増加しているものと考えられる。またこの場合膜厚が  $5000 \text{ \AA}$  程度以上になった場合に  $H_{c\perp}$  が逆に低下し始めるが、これはおそらく基板温度が  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  を越えて高くなってしまい、 $H_{c\perp}$  の起源と考えられる偏析構造が、高い作製温度状態による再拡散により消滅していったために起こったものと考えられる。

上述の様に Co-Cr 薄膜作製時の垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  の制御に関しては、量産

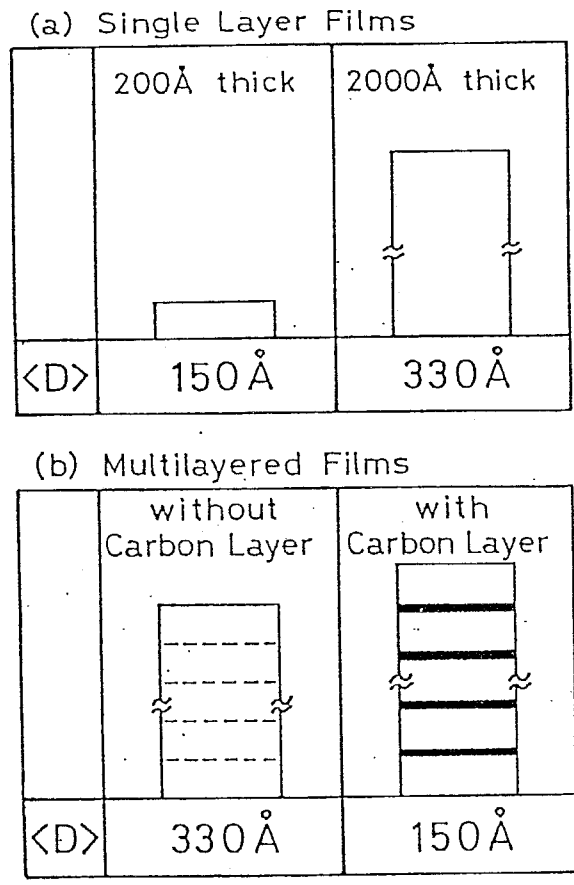


図 5-12: 単層膜および交互積層膜の< D >の比較

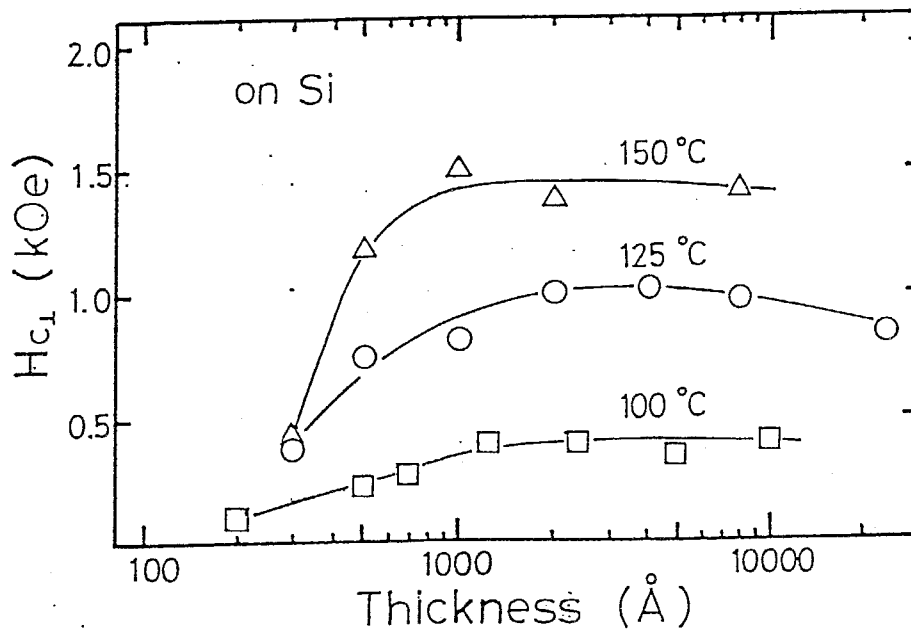


図 5-15: Si 基板上的 Co-Cr 膜の各基板温度における  $H_{c1}$  の膜厚依存性

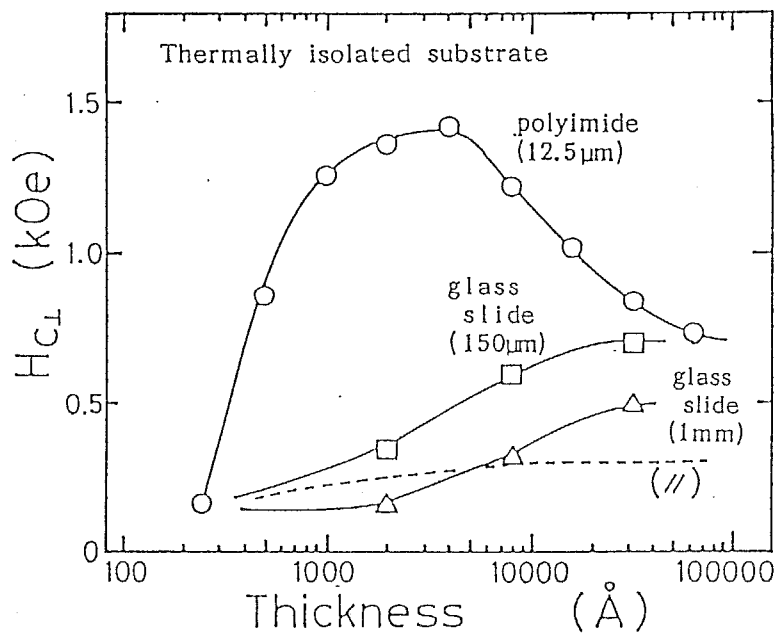


図 5-16: 熱的に絶縁したガラスとポリイミド基板上的 Co-Cr 膜の垂直方向保磁力  $H_{c1}$  の膜厚依存性

時の作製マージンが非常に狭いことと、膜厚方向へは図 5-17 (a) に示されるような磁気的な不均一性、また基板自体の熱容量が小さい場合の熱的に絶縁された状況での基板温度管理の問題点があるといえる。このような問題点の解決法として、以下の方法を提案する。すなわち、膜堆積中においても実質的な基板温度が殆ど変わらないような時間単位に区切って膜を堆積すれば、膜は膜厚方向に磁気的な均一状態を保つ形の積層膜が得られるものと考えられる。このような形で膜堆積を行えば、基板温度の変動は短時間で変化する程度に抑えられる。また、ある程度高い基板温度に設定しておけば、図 5-15 にすでに示したように、数百 Å の比較的薄い膜厚領域から垂直方向保磁力を発現する膜となる。このような状況で作製した薄膜を基本単位とする多層膜は、図 5-17 (b) に示されるような膜厚方向に比較的磁気特性の揃った膜構造とすることが可能と考えられる。

そこで 300 Å 程度の Co-Cr 層自体を単位層とした積層膜を構成し、媒体内の磁気的均一性と温度マージンの拡大を図った。作製のフローチャートとしてまとめたのが図 5-18 である。プレスパッタの後、基板温度を 150 °C に設定した基板に約 300 Å の膜堆積を行う。膜堆積速度は約 750 Å/min であるため、約 24 秒程度の堆積となる。その後基板温度が再び 150 °C に安定するまで膜堆積の間をおくこととする。基板温度が再び安定した状態でもう一度 300 Å の膜を堆積する。このような工程を繰り返すことにより、所望の膜厚を得るまでこのような間欠スパッタによる膜堆積を繰り返すものとする。

図 5-19 はこのようにして得られた多層膜の X 線回折ピークから求めた結晶粒径  $\langle D \rangle$  の膜厚依存性である。単層膜で連続堆積した膜を白抜き点で示してある。結晶粒径は膜厚とともに増大しており、これは連続して堆積した単層膜とほぼ同様の傾向であることが分かる。これは既に前節で述べたように、各層を完全に分離する例えば C 層のような中間層がない限りは、膜はたとえ膜堆積の時間的間隔をあけたとしても、連続的に成長することを示している。また図 5-20 は多層膜と単層膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性である。全体の膜厚の減少にもなって徐々に悪化はしているが、これも基本的には単層膜の連続堆積膜と変わらない結果になっており、結晶成長の連続性が現れているものと考えられる。ところで、ここに示した膜が膜厚の薄い領域で若干配向度が悪化しているが、



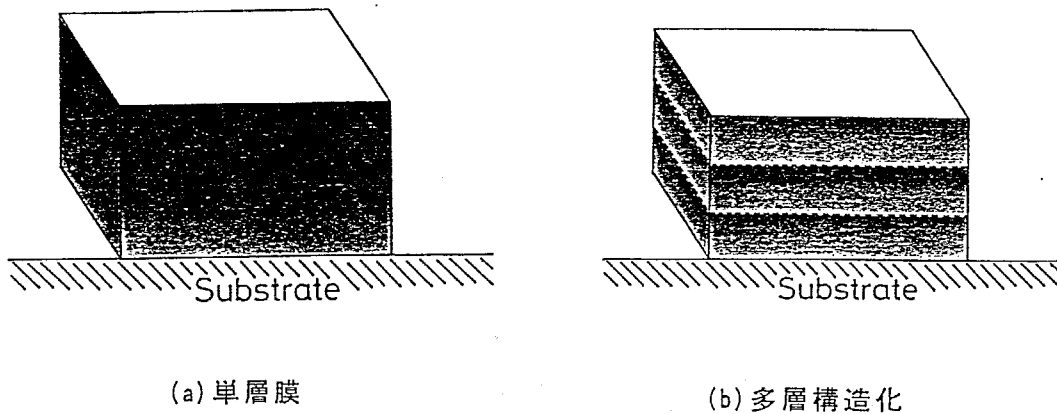


図 5-17: 膜厚方向の磁気特性分布の概念図 (a) 単層膜、(b) 多層構造化による磁気特性分布の改善

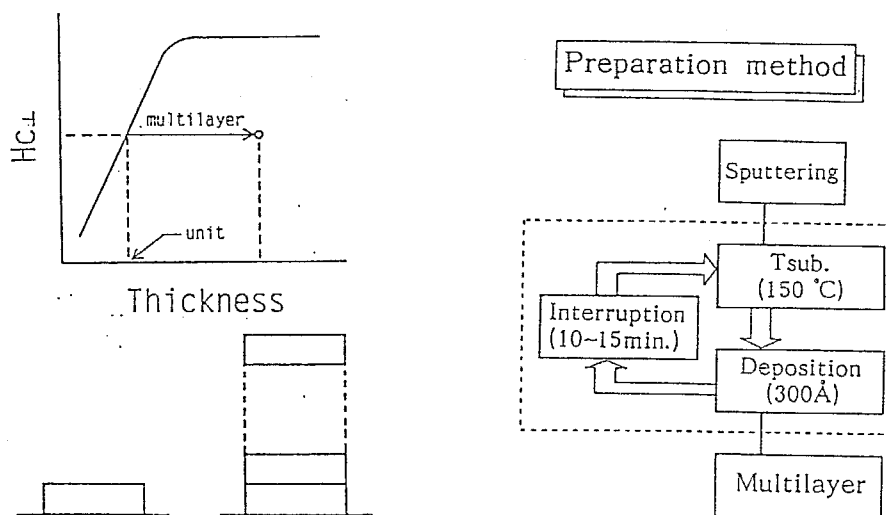


図 5-18: 多層膜化による均質化の概念と多層膜作製のフローチャート

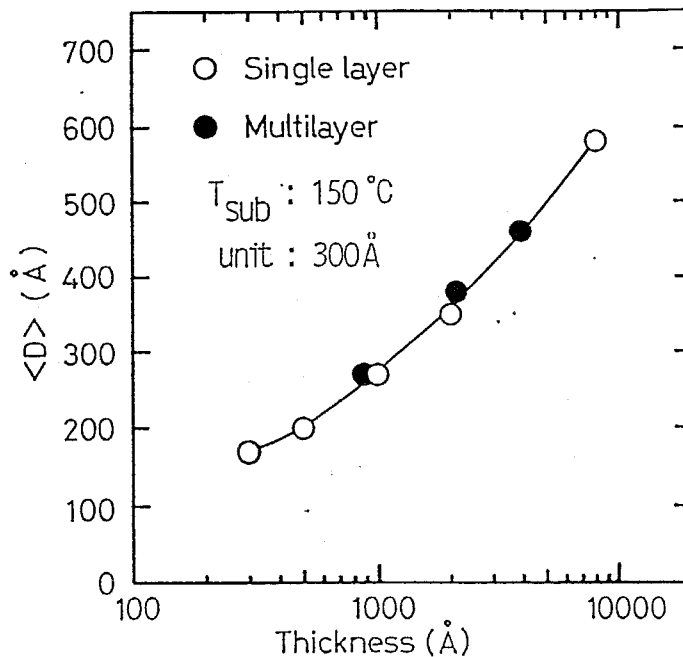
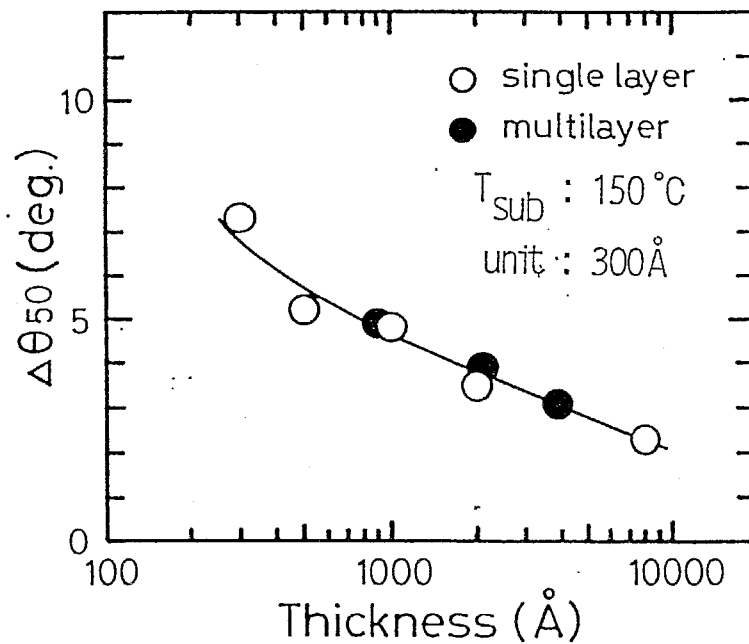


図 5-19: 多層膜の結晶粒径  $\langle D \rangle$  の膜厚依存性

これは基板温度が高い事によるものと思われる。原因についてはまだよく分からないが、一般に基板温度が高い状態では、特に膜厚が数 100 Å 程度の薄い状態で配向度が悪化する。結局、上述のように、間欠的にスパッタ成膜した場合においても、結晶成長等には連続して堆積した膜と変わらないといえることが分かった。しかしながら磁気特性については顕著な違いが見られた。図 5-21 は基板温度 150 °C の基板温度における膜の垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  の変化を、単層の連続堆積膜と多層堆積膜について示したものである。単層連続堆積膜では膜厚が 1000 Å 以上になれば、保磁力が約 1.5 kOe 程度になり、以後の膜厚の増加に関してもほぼ飽和しているが、1000 Å 以下の場合では膜厚の増加に従い、急激に増加している。特に 300 Å 程度では約 500 Oe 程度であった  $H_{c\perp}$  は 1000 Å 程度の膜厚領域とは明らかに異なる磁氣的構造を有しているものと考えられる。一方、多層膜の試料に関しては、膜全体の厚さが約 5000 Å になっても約 600 Oe 程度であり、これは基本とした単位層 300 Å の保磁力とほとんど同じである。つまり、膜厚の厚い試料でみられた図 5-17 (a) のような構造ではなく、同図 (b) のような磁氣的構造をしているものと推測できる。逆にいえば、ある程度の高い  $H_{c\perp}$  を出すためには、膜を連続して堆積させることが必

図 5-20: 多層膜と単層膜の $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

要だということが分かる。この多層膜の結果を図 5-15 に重ねれば、図 5-22 になる。このようにして作成された多層膜の膜の保磁力を得るための等価的な基板温度は、約 110 °C 程度と見積もられる。図中に示した基板温度 100 °C の膜においては、膜厚が数百 Å と薄い場合には保磁力の膜厚依存性が観察される事から、膜内部の磁氣的構造の不均一さが大きい事が予想される。このような観点からみれば、多層膜によって作成した膜は膜厚の薄い層中でできる構造をそのまま重ねたものであるといえ、膜厚方向の磁氣的均一さを高めているといえる。また、図 5-23 は高分子フィルム上に膜を堆積したときの垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  の膜厚依存性である。基板温度は 130 °C 設定としているが、単層の連続堆積した膜においてはさきに述べたような基板の熱容量の小ささによる基板温度の上昇により図 5-16 に示したように  $H_{c\perp}$  は膜厚にたいして極大値をとるような傾向となってしまふ。しかし、単位層として約 1250 Å の膜厚を有する層を積層した場合には図中の黒点のように、ほぼ 500 Oe 程度の一定の値となる事からこのような間欠スパッタの手法が有効であるといえる。このような間欠スパッタ堆積法による保磁力の制御法は、本研究で明かとなった新しい Co-Cr 薄膜の保磁力制御法の一つと言える。

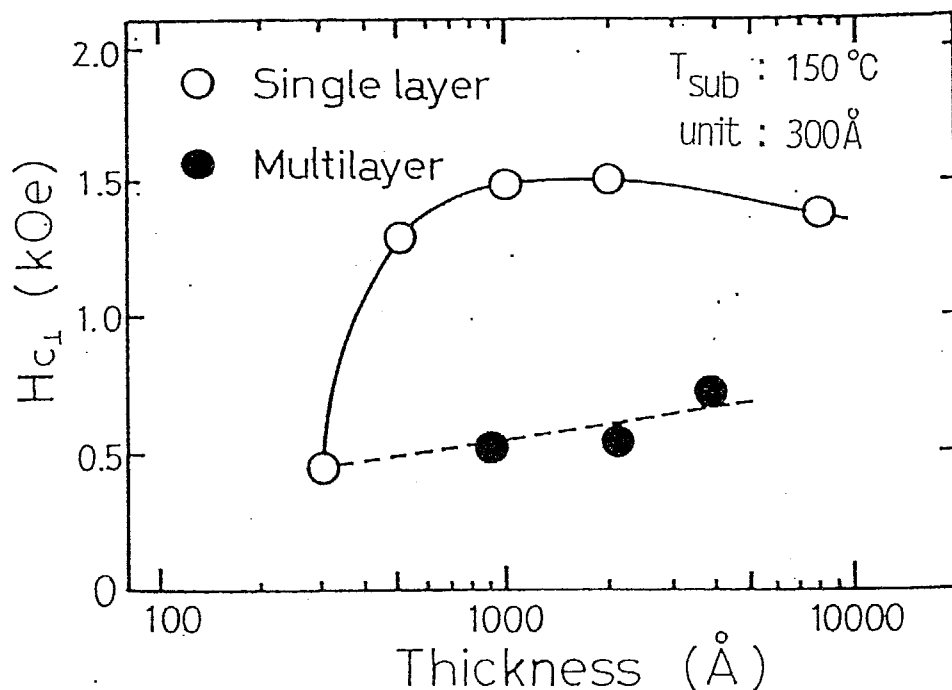


図 5-21: 基板温度 150 °C で作製した単層の連続堆積膜と多層堆積膜の  $H_{c1}$  の変化

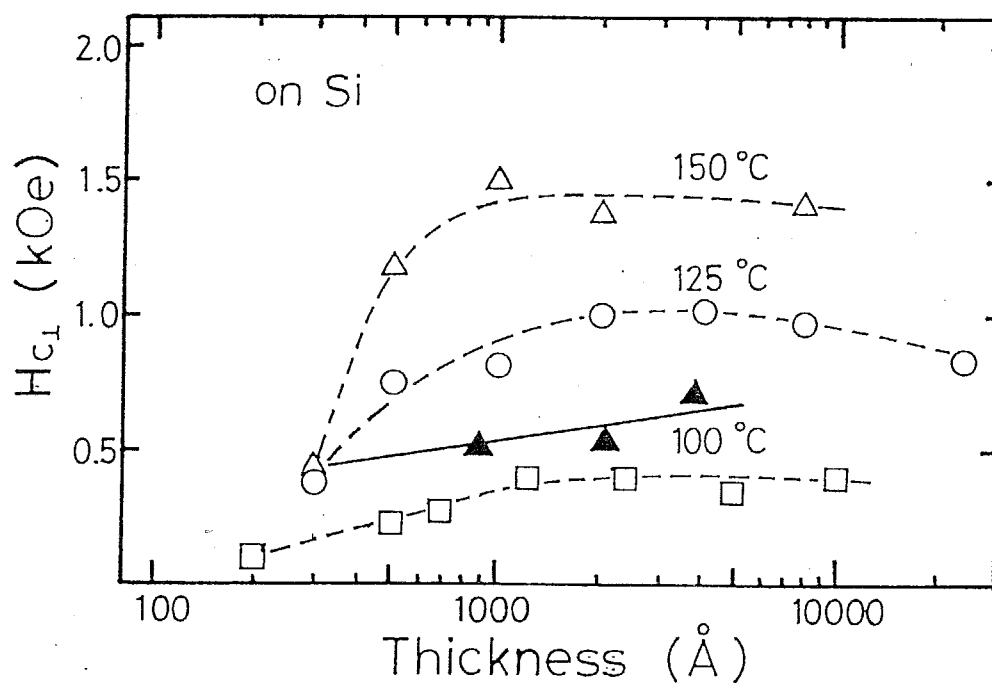


図 5-22: 各基板温度における  $H_{c1}$  の膜厚依存性

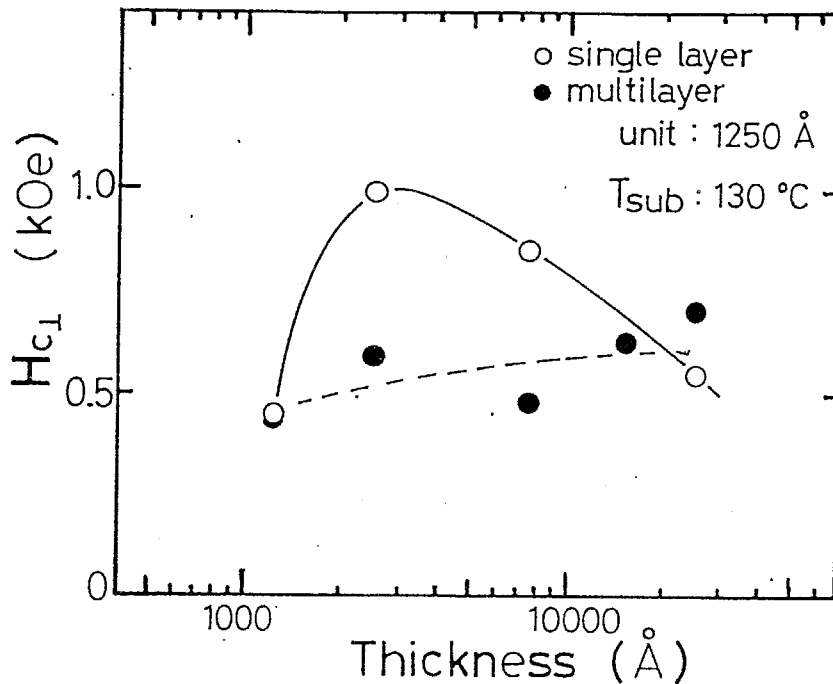


図 5-23: 高分子フィルム上の膜の  $H_{cL}$  の膜厚依存性

### 5-3 まとめ

媒体結晶粒の微細化を促進し、より高密度な単波長記録領域における磁区の安定性を図るために、微細な結晶粒を有すると考えられる 200 Å 程度の Co-Cr 層を積層化する新しい粒径制御法を提案した。この場合に 50 Å 程度のスパッタカーボン層を用いる事により、Co-Cr の極薄膜領域からの結晶配向性と垂直磁気異方性に優れた薄膜を形成する事ができ、多層構造膜の中間層として有効な事が分かった。実際の Co-Cr/C 多層膜は予想された通り結晶粒が微細化されており、なおかつ十分な垂直磁気異方性を有した薄膜となる事が分かった。

また Co-Cr 磁気記録媒体の磁気特性制御法としては、Co-Cr 層自体を積層化する間欠スパッタを施す事により、媒体中の磁気特性の均一化を図ると同時に基板温度の設定マージンも拡大させることが出来ることを見だし、新たな垂直方向保磁力の制御方法となり得ることを見いだした。

これらの記録媒体における積層化技術による各種特性の制御は、これまで薄膜媒体として試みられた事が少なく、本研究においてはじめて試みられたものといえる。これらの技術により、高品質な次世代の磁気記録媒体の開発のため

の一つの方法といえるものと思われる。

## 第6章

# 垂直磁気記録テープ媒体の作製

### 6-1 はじめに

テープ媒体を連続形成するためには、基板として長尺の高分子フィルムテープを使用することになるため、これまでのようにシリカ系ガラスやSiウェファー等のリジッド基板を使用した場合や、バッチ形式で膜を堆積する場合のスパッタプロセスとは異なった制限が加わる。

この問題は、

- ① 高分子基板自体の性質に起因する物性的な問題
- ② 移動基板上に成膜することに起因する作成法上の問題

とに大別されるものと考えられる。

つまり図6-1に示す様に金属薄膜テープ磁気記録媒体を実現するためには高分子基板を真空装置中において搬送し、ある程度の高基板温度状態に保持しながら、さらにその上に金属薄膜を形成しながら搬送し、しかも高品質な膜を高速に成膜しなければならない。しかもこの様なプロセスを経て作製された媒体には、実際の記録システム、主として回転ヘッドシリンダーへのローディングを含む磁気記録システムの機構部に搬送された場合の耐摩耗性、表面平滑性、可溶性などのトライボロジ的な材料特性が要求されるため、高分子基板の選択においては十分な工学的な吟味が必要となる。

本章では上記2つの問題点のうち、それぞれにおいて代表的な、(1) 薄膜の内部応力の問題と、(2) 斜め入射成分による配向度の劣化、についてそれぞれ

# テープ媒体作製時の問題点

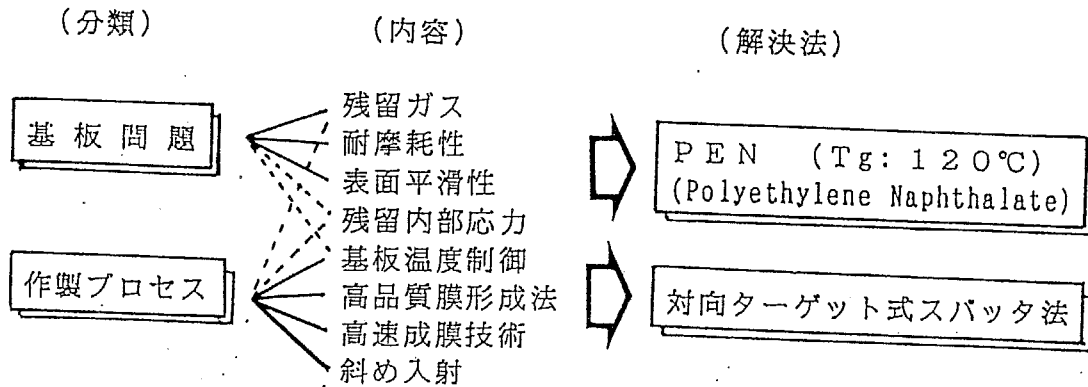


図 6-1: 金属薄膜テープ磁気記録媒体を実現するための問題点

検討を加え、この解決法と、それによって新たに可能となった媒体作製法について述べる。

## 6-2 テープ媒体作製における問題点

### 6-2-1 高分子基板自体の性質に起因する問題

この問題については、高分子材料自体の耐熱性の低さや、薄い膜状のフィルムであること自体の熱容量の低さ、機械的強度の低さ等が、実際のスパッタプロセスにおいて重要な問題点となる。特に通常のスパッタ法においてはプラズマにさらされ、イオン衝撃を受けたり、高速γ電子により衝撃を受けることで基板材料自体が変質してしまう可能性がある。またターゲット、シールドリング等の電流流入領域の加熱部分や、プラズマ自体からの熱輻射等により基板が熱的な損傷を受けやすい。また柔軟性に富んでいる反面、機械的強度に劣る場合が多く、引張強度が低い、伸長率が高い等の点があるため、基板保持方法に関しても、先の熱対策を考慮にいたした設計が必要となる。

表 6.1 に高分子フィルム (Flexible) 基板の磁気記録媒体にとって必要と思われる



る物性値をまとめる<sup>1</sup>。従来からテープ記録媒体として用いられてきた Flexible 基板材料としては、PET (Polyethylene terephthalate) が代表的であり、その作製コストも安く経済的であり、また比較的品质のよい平滑な表面が得られるために、現在の塗布型の録音・録画テープ媒体用、ベース材料として広く用いられている。しかしながら、この材料はガラス転移温度  $T_g$  が低く、約 80 °C 程度である。Co-Cr 薄膜においてその垂直方向保磁力を高めるためには、現在の作製プロセスでは基板温度を 100 °C 以上に設定しなければならない。従って、PET 材料はこの様な高温プロセスに弱いという弱点を持っている。

耐熱性フレキシブル基板として代表的なものがポリイミド (Polyimide) である。ポリイミドは、500 °C 以上の熱耐久性を持っていることから、耐熱性高分子材料として最も広く使用されている。しかしながら、ポリイミドは吸湿性が高く、またその他のガスも吸蔵ガスとして取り込む可能性が高い材料であるため、基板加熱あるいは、プラズマからの熱輻射等により、成膜中に H<sub>2</sub>O 分子等の不純物ガスを放出し結晶配向を乱すことが知られている<sup>2</sup>。これを防ぐためには成膜に先立ちポリイミド基板を脱ガス処理しなければならないため、プロセスが複雑になる。また吸蔵ガスの突沸現象に起因するとみられるノデュールや、高分子の局所的な結晶化によるとみられるオリゴマーと呼ばれる異常突起物が薄膜作製過程で基板に形成されてしまうなどの問題点があり<sup>3</sup>、これらはヘッド-媒体間のスペーシング損失を増大させたり、ヘッド-媒体間の摩耗破壊によるドロップアウトの原因となったりするため、媒体形成用の基板として必ずしも適しているとはいえない。また製作コストが高いことも媒体の大量供給にとっての問題の一つである。

PAA (Para-Aromatic Polyamid) 基板は現在開発中の基板材料であり、表面平滑性に優れ、ある程度の耐熱性も良好であることから、今後の開発動向が注目される材料であるが、コスト面、製造行程面の複雑さなどから未だ実用化されている段階とは言えないのが現状である。

PEN (Poly-ethylene Naphthalate) は PET 基板の耐熱性を向上させた材料と

<sup>1</sup>"Technical Data for Substrate Materials" : ed. by Exhibition Div. of PMRC'91, -PMRC'91- (1991)

<sup>2</sup>住田、河内山、鷲野、中山、浅沼：第10回日本応用磁気学会学術講演会概要集、13 (1986)

<sup>3</sup>R.J.Artley, K.Ouchi and S.Iwasaki : IEEE Trans. on Magn., MAG-24[6] (1988) 2335

言える。そのガラス転移温度は約 120 °C と PEN 基板に比べて 30 °C 程度高温でも使用できる。この耐熱性の高さは Co-Cr 薄膜の垂直方向保磁力の制御に必要な 100 °C 以上の基板温度領域に入ってきており、垂直方向保磁力 1 kOe 程度の値を得るには十分とは言えないまでも、ほぼ条件を満たしているといえる。また表面平滑性においても優れた特性を有しているといえる。

以上のような理由から本研究では、おもに PEN をベースフィルムとして Co-Cr 膜の連続形成を行った。

PEN の問題点としては以下の 2 点が考えられる。

- ・リジッド基板に比べ表面凹凸が大きい。
- ・ $T_g$  が 120 °C 程度であり、成膜中に変質することが懸念される。

本節ではこの 2 点に注目し、PEN 基板上に成膜した場合の c 軸配向性、垂直磁気異方性について調べた。

図 6-2 各種基板の表面粗さを触針式膜厚計により測定した結果である。ポリイミドと PEN は厚みが薄いほど Si と比較して表面が粗くなっており、チャート上では振幅が数百 Å 程度の表面凹凸がある。図 6-3、異なった基板を使用した場合の c 軸分散  $\Delta\theta_{50}$  と面内角形比  $(M_r/M_r)_{//}$  の変化を表している。

Si およびポリイミドでは、表面粗さが大きくなるにしたがって  $\Delta\theta_{50}$  が増加していることがわかる。PEN を使用した場合は、表面粗さが同程度のポリイミドと比較して、 $\Delta\theta_{50}$  の値が大きく、 $(M_r/M_r)_{//}$  は約 0.2 と 2 倍の値を示している。表面粗さが同程度であるにもかかわらずこのような結果が得られるのは、PEN の  $T_g$  が低いため、成膜中に PEN の構造的な変化が起きて、結晶配向に悪影響を与えるためであると考えられる。

以上のことから、PEN の最大の問題点は、表面凹凸よりむしろ  $T_g$  が 120 °C 程度であることに起因する熱的なダメージを受けやすいことであると思われる。ところが、 $H_{c\perp}$  を数百 Oe まで上昇させるために基板温度  $T_{sub}$  を少なくとも 110 °C 以上に上げなければならず、PEN 基板の高分子構造が変化し、Co-Cr 膜の結晶配向が乱されたり、PEN が熱収縮を起こす危険性がある (105 °C × 30 min. の熱処理で 0.6 %、150 °C × 30 min. で 4.4 %、いずれも MD 方向)。そこで、 $T_{sub}$  を増加させた場合の結晶配向と磁気特性の変化について調べた。図 6-4 は、 $\Delta\theta_{50}$  と  $(M_r/M_r)_{//}$  の  $T_{sub}$  依存性である。 $\Delta\theta_{50}$  は  $T_{sub}$  の増加と

表 6.1: 高分子フィルム (Flexible) 基板の物性値

Items		Substrates		PET		PEN		PEN	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD		
Mechanical	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )		42	24	47	30	40	40	
	Elongation (%)		70	140	44	76	60	50	
	Young's modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	25°C	750	470	900	600	700	730	
		105°C	220	180	430	250	330	380	
150°C		80	60	130	90	110	125		
Dimensional	Heat shrinkage (%)	105°C × 30 min	1.3	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	
		150°C × 30 min	4.7	3.8	3.4	3.5	3.0	2.5	
	Thermal expansion coeff. (×10 <sup>-6</sup> /°C)		4		0~2		7		
	Hygroscopic expansion coeff. (×10 <sup>-6</sup> %RH)		5		6		10		
	Moisture absorption (%)		0.4		0.4		0.4		
Thermal	Glass transition temperature (°C)		68		113		113		
	Melting point (°C)		264		272		272		
Surface	Ra (nm)		2~35		2~35		2~35		
	Thickness range (μm)		6-15 62~75		4-12 (25-75)		4-12 (25-75)		

### Surface Roughness of Substrates

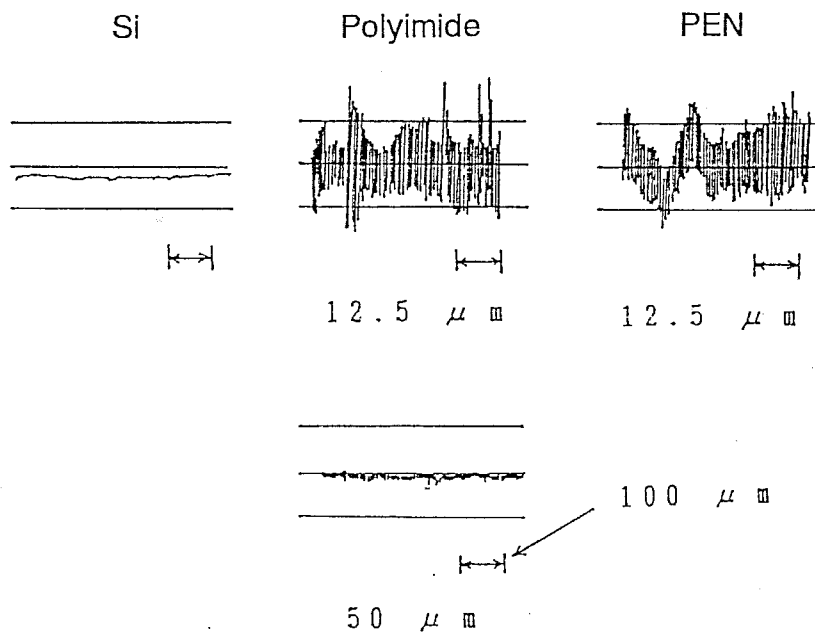


図 6-2: 各種基板の表面粗さ

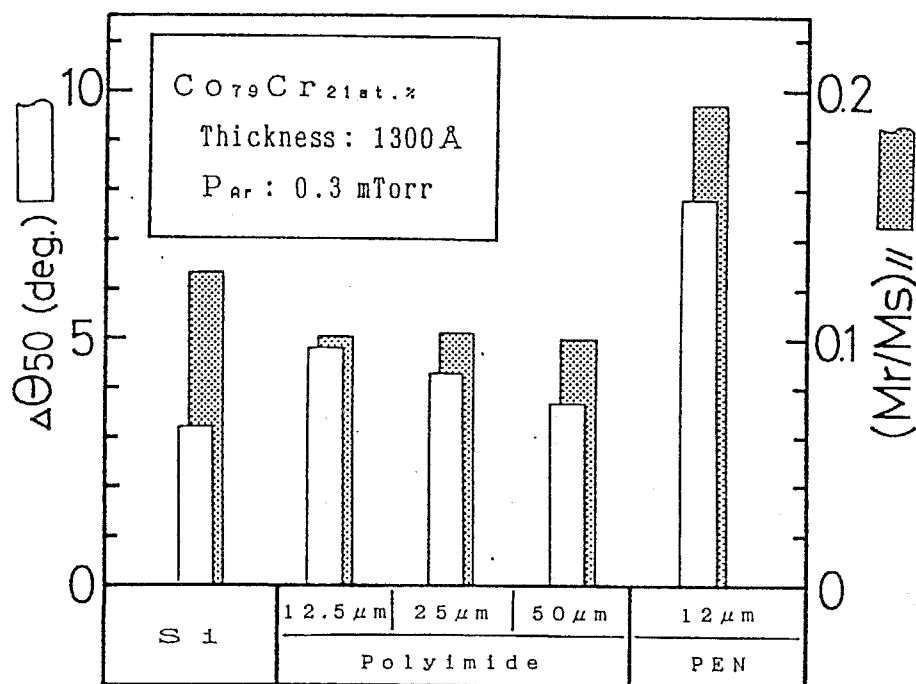


図 6-3: 種々の基板上的 Co-Cr 膜の c 軸分散  $\Delta\theta_{50}$  と面内角形比  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の変化

共に若干の減少傾向を示し、懸念された結晶配向の悪化はみられない。また、 $(M_r/M_s)_{\parallel}$  は増加傾向を示し 150 °C では、0.24 程度の大きな値となっている。これは、 $T_{sub}$  が高くなると初期層の配向が乱れ、面内 M-H ループの原点付近で磁化ジャンプが生じるためであると考えられる。 $\Delta\theta_{50}$  は配向性の良くなる膜上部の結晶構造に強く依存するのに対し、 $(M_r/M_s)_{\parallel}$  は磁化ジャンプの原因と思われる配向性のあまり良くない成長初期層により決定されるため、見かけ上、両者の結果は対応がつかないものとなっている。図 6-5 は保磁力  $H_c$  の  $T_{sub}$  依存性である。リジッド基板上に成膜した場合でも、図 6-4 と同様な傾向を示しているが、同程度の  $T_{sub}$  で成膜した場合でも  $H_{c\perp}$  の値が低いこと、 $H_{c\parallel}$  が若干の増加傾向を示していることなどの相違点も見られる。これらの相違点は、PEN 上に成膜した場合、結晶性が悪くなることに起因していると思われる。図 6-6 は、 $H_k$  の  $T_{sub}$  依存性である。 $T_{sub}$  の増加と共に  $H_k$  の値も単調に増加しており、他の基板を使用した場合と同じ傾向を示している。しかしながら  $H_k$  の値はかなり小さく、このことも結晶性が悪いためであると考えられる。

PEN 基板の上に形成した膜の最大の特徴は、結晶配向が悪いことである。こ

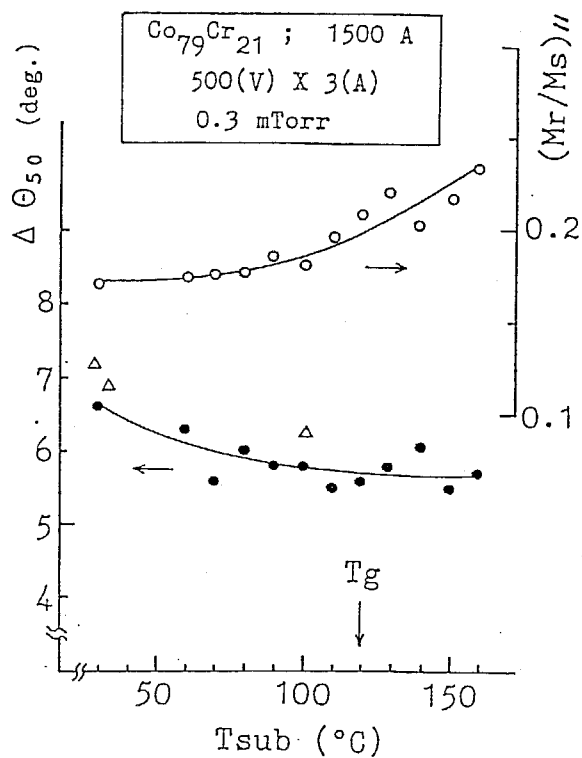


図 6-4:  $\Delta\theta_{50}$  と  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の基板温度  $T_{sub}$  依存性

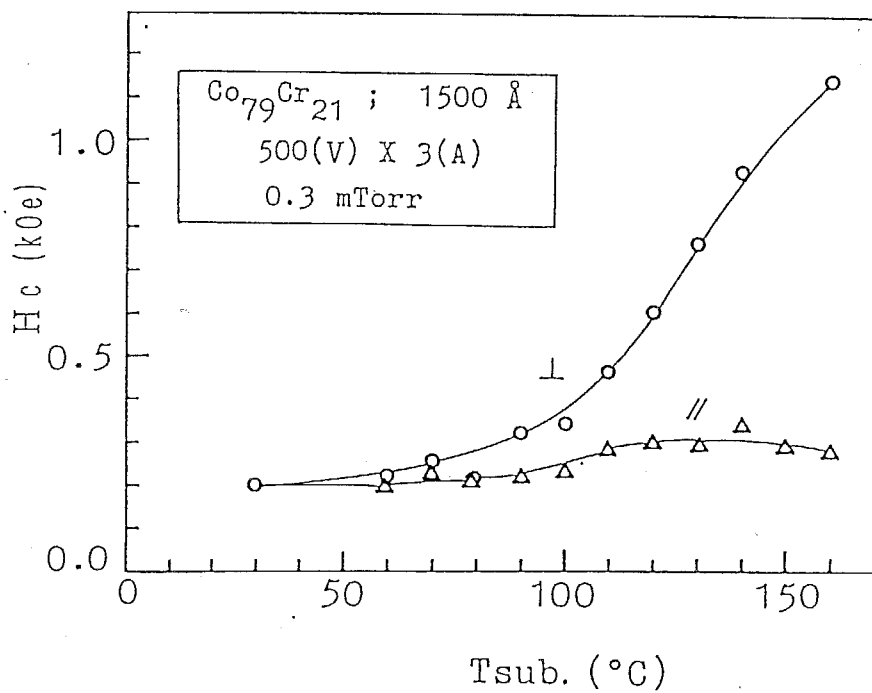


図 6-5: 保磁力  $H_{c\perp}$  の  $T_{sub}$  依存性

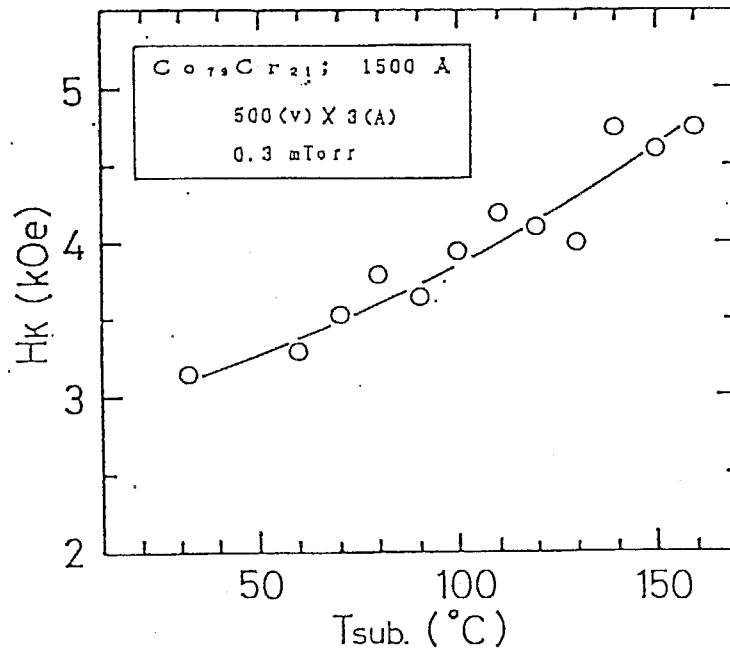


図 6-6: 垂直異方性磁界  $H_k$  の  $T_{sub}$  依存性

のことから、他の基板の上に成膜した場合と比較して、磁気特性もかなり悪いものとなっている。結晶配向を改善して、垂直磁気異方性を増加させることは、PEN 基板をベースフィルムとして用いる場合の最大の課題であるといえる。

またこのような高分子基板を用いる事により引き起こされる問題点としては、これらの基板の上に堆積した薄膜が、内部応力を包含したままで形成された場合に基板が変形したり、カールを引き起こしたりする事である。この薄膜中の内部応力は通常の基板であれば、カールなどの問題は起こらないが、フレキシブルな基板を用いた場合に大きな問題を引き起こす事になる。後の節においてこの内部応力の制御法について言及する。

#### 6-2-2 移動基板の上に成膜することに起因する問題点

移動基板の上に成膜することに起因する問題としては、長尺のテープ基板を真空槽内で搬送する事による巻き取り皺の除去、静電気発生の低減化、埃の付着の防止等の ① テープ搬送系に関する問題と、またこの長尺のテープ基板に連続的に高品質での特性のむらの無い薄膜を成膜するための ② 成膜系に関する技術的な問題、とに大別できるものと考えられる。

このうち①のテープ搬送系に関する問題としては、将来、実際の薄膜テープの大量生産となった場合に大きな問題となるものである。しかしながら、現にメタル蒸着(ME)テープなどが既に大量生産されて市場に供給されており、この蒸着テープ作成に関する技術を大部分流用できるものと考えられるため、技術的なノウハウが蓄積されていく事により解決できるものと考えられる。従って、より本質的な問題である良質な薄膜を、移動しつつある長尺テープ基板に連続的に成膜するための技術的な問題が重大と考えられる。とりわけ、成膜初期層は十分注意して堆積を始めなければ、膜全体の配向度が悪化する事がある。このような代表的な問題が、形成初期段階での斜め入射の問題である。

対向ターゲット式スパッタ法に限らず、スパッタや蒸着源のような金属蒸発源からのメタル蒸気でテープ媒体を作製する場合、基本的には長尺の高分子テープ基板をキャンロールに巻き付けて、これとの熱電導を円滑にし、かつなるべく成膜面が近似的な平面となるように径の大きなキャンロールに巻き付けて、この上に成膜していく事になる。このとき、膜堆積初期の段階においてスパッタ粒子が基板面に対して斜めに入射された場合には、後に述べる通り、斜め入射膜の配向性が乱されることになる。この様な配向性が悪く、しかもc軸が傾いている初期層の上に形成される膜も、配向性が悪く、c軸が傾き、さらには垂直磁気異方性が劣化してしまう。

通常は、この問題を解決するために、マスク幅を小さくする、膜堆積初期が垂直入射となるようマスク形状を工夫する。あるいは、キャンロールの径を大きくするといった方法がとられるが、この場合、成膜速度が低減する、コンパクトな装置設計が困難になるといったデメリットが生じる。そこで本研究では、次々節に2段階スパッタ法を提案して、結晶配向の改善、磁気特性の向上を試みた。

### 6-3 内部応力制御法

#### 6-3-1 薄膜内部応力の成因とこれに起因する問題点

媒体作製時の熱履歴によるベースフィルムの熱膨張、熱収縮、およびスパッタ膜自体に誘起される内部応力などでフレキシブル基板材料にはその形状自体

を大きく変化させるほどの内部応力が誘起される。実際のフレキシブル媒体、例えばフロッピーディスクや磁気テープ等の走行系においては、これらの媒体の変形は面ぶれ、巻き込み損傷等を伴い、スペーシング損失を増大させたり、ヘッド・媒体の双方の損傷の原因の一つとなるため、できる限り除去することが望ましい。このため、通常フレキシブル媒体においては両面とも同様な膜を作製して応力を打ち消したり、バックコーティングと呼ばれる手法により媒体裏面に媒体走行系のための帯電防止や潤滑性を高める膜を塗布する方法等が採られている。Co-Cr 媒体系においてもこの様な方法での応力制御、媒体走行系の安定化が必要と考えられるが、膜形成段階での応力発生機構を調べ、出来ればその制御法を開発すれば媒体の信頼性を大幅に向上させることが出来るものと考えられる。本節では膜形成に従って媒体内に誘起される内部応力の成因、及びその制御法について述べることにする。

薄膜の内部応力についてはその作製法に大きく依存することが知られている<sup>4</sup>。とりわけスパッタ膜の場合にはその傾向が著しい<sup>5</sup>。蒸着膜の場合はある程度物質に依存して決定できる量とされてきた。例えば、① 大部分の金属薄膜は引張応力状態。

- ② 高融点物質ほど高い応力状態。
- ③ C, B, Ga, Bi, ZnS, SiO<sub>2</sub> は圧縮応力膜になり易い。
- ④ 大きさは  $10^8 \sim 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup> 程度。
- ⑤ 金属に O 等の不純物が入ると圧縮応力側に変化する。

等である。定量的とはいえないまでも、ある程度定性的には説明できる内容である。しかしながらスパッタ膜では作製時の動作ガス圧、基板温度、基板バイアス電圧等によって内部応力はその大きさはもとより符号さえも変わってしまうほど作製条件依存性が強い。薄膜の内部応力の原因としては熱収縮、熱膨張係数差、薄膜形成過程に起こる液相から固相への相転移に伴う体積変化、島状構造・柱状構造に基づく凝集によるもの、表面張力によるものなどが考えられるが、スパッタ膜の場合はさらに膜堆積過程に高速のエネルギー粒子、例えば、プラズマ中のガスイオン、反跳中性ガス粒子、高速2次電子等の衝撃

<sup>4</sup>金原 繁、藤原英夫：「薄膜」 裳華房 (1979年)

<sup>5</sup>金原 繁：「スパッタリング現象」 東京大学出版会 (1984年)



を受けながら膜成長が進行する。従って、特に膜構成粒子と同程度の質量を有するガスイオン、反跳ガス粒子が膜面に入射した場合には、膜構造に変化を与え得るほどの衝撃を与えたり、膜構成粒子の再スパッタが起こるほどとなってくる。このため Peening(釘打ち)効果と呼ばれる衝撃を受けた粒子が Knock-on 過程を経て薄膜内部の格子間の位置にたたき込まれる効果が起こるとされている。このことにより膜の格子間隔は広がり、膜はおもに圧縮応力を受けることになる。低ガス圧下でスパッタを行うとターゲット電位つまり陰極降下電圧が増大するため、ターゲットへの入射イオンのエネルギーが高くなる。この比較的高いエネルギーの入射イオンがターゲット構成粒子と衝突すると同時にその電荷をターゲットに与えて中性化した後、基板位置方向への運動量を持ったとすれば、膜形成面には高速の中性粒子が入射する可能性が高くなり、上記のような圧縮応力を誘起することが考えられる。

先にも述べたように、このような薄膜の内部応力は、特に基板のヤング率が小さく厚みの薄いフレキシブル基板を用いた場合には、小さな応力であっても大きなカールを伴うことが予想されるため、膜内の内部応力の絶対値を極力小さくすることが要求される。

### 6-3-2 内部応力のガス圧依存性

図 6-7 は Co-Cr 薄膜内に誘起される内部応力を調べるために使用した対向ターゲット式スパッタ装置の概略図である。本装置は実際の薄膜テープ媒体を作製する目的で制作したものであるため基板部にはキャンロールが配置され、その上を高分子フィルムの基板材が搬送されていく構成となっている。ターゲット中心と基板表面の距離は 150 mm であり、基板ホルダのキャンロールの直径は 150 mm である。後の議論において重要となるターゲット間の距離は  $D_{t-t}$  として可変出来るようにしてある。基板温度  $T_{sub}$  も重要なパラメータとなる。

図 6-8 は対向ターゲット式スパッタ法により厚さ 20  $\mu\text{m}$  の PEN 基板上に作製した Co-Cr 薄膜の内部応力  $\sigma$  のガス圧依存性を表したものである。ターゲット間距離  $D_{t-t}$  は 105 mm である。Co-Cr 薄膜の厚み  $t_F$  をパラメータとしている。この実験結果では 0.7 mTorr を境として高ガス圧領域で作製した膜は引っ張り応力が誘起され、低ガス圧領域で作製された膜には圧縮応力が誘起されて

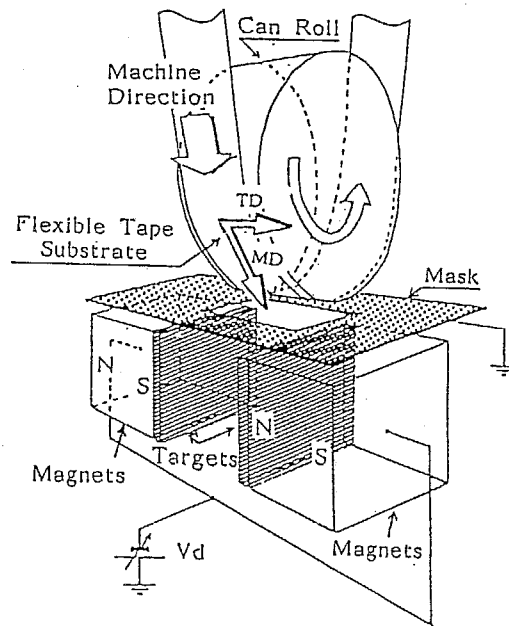


図 6-7: 内部応力測定用試料作製用対向ターゲット式スパッタ装置

いることがわかる。また、膜の内部応力は膜厚にあまり依存せず、ほぼガス圧により一義的に決定されていることがわかる。図 6-9 は基板温度を 80 °C とした場合の膜の内部応力の動作ガス圧依存性である。基板温度によって応力の絶対値が小さくなっている。100 °C 以下の基板温度では Co-Cr 合金の金属組織には、偏析構造や、結晶成長などに大きな違いは無いと考えられるため、高い基板温度での膜作製により応力緩和が起こったものと考えられる。また応力の符号の変わるガス圧も若干高ガス圧側にシフトしてくることがわかる。後述するようにさらに基板温度が高い場合には数 mTorr 以下の低ガス圧領域で作製した膜では殆ど全てが圧縮応力となる。図 6-10 はターゲット間距離  $D_{t-t}$  を 65 mm と狭くした場合の応力の変化を示したもので、やはり動作ガス圧に対する変化を表している。参考のためさきに挙げた  $D_{t-t} = 100$  mm のデータも掲載している。この場合は膜内に誘起される応力は大きな圧縮性の応力であり、その絶対値も大きくなっている。図 6-11 は Co-Cr 膜の結晶面間隔  $d_{002}$  の動作ガス圧依存性であり、より低ガス圧で作製された膜の方が膜の法線方向の格子面間隔が大きくなっており、この歪によるエネルギーが応力となって現れていることがわかる。この傾向は薄い膜ほど顕著に現れる。

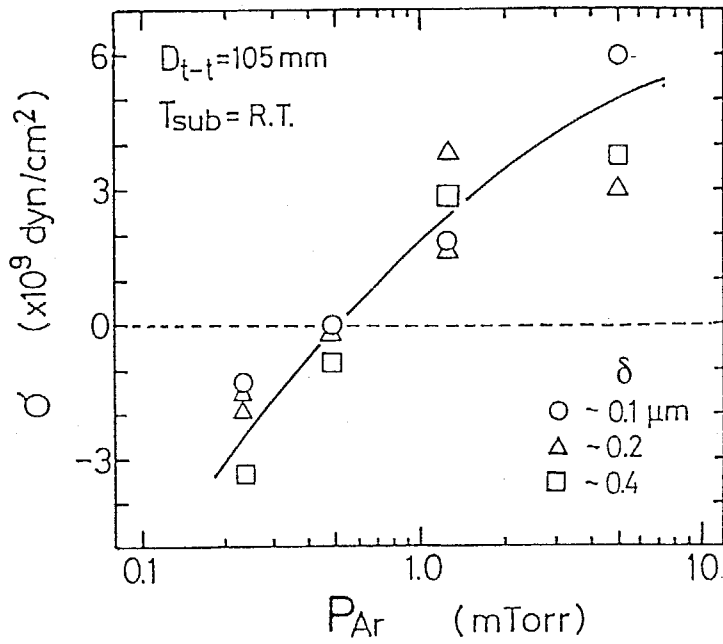


図 6-8: Co-Cr 薄膜の内部応力  $\sigma$  のガス圧依存性

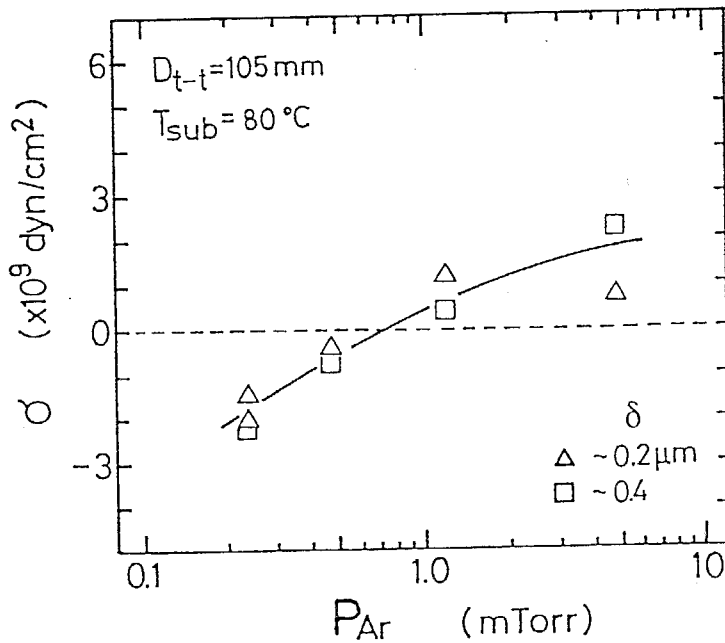


図 6-9: 基板温度  $80^\circ\text{C}$  の場合の膜の内部応力  $\sigma$  の動作ガス圧依存性

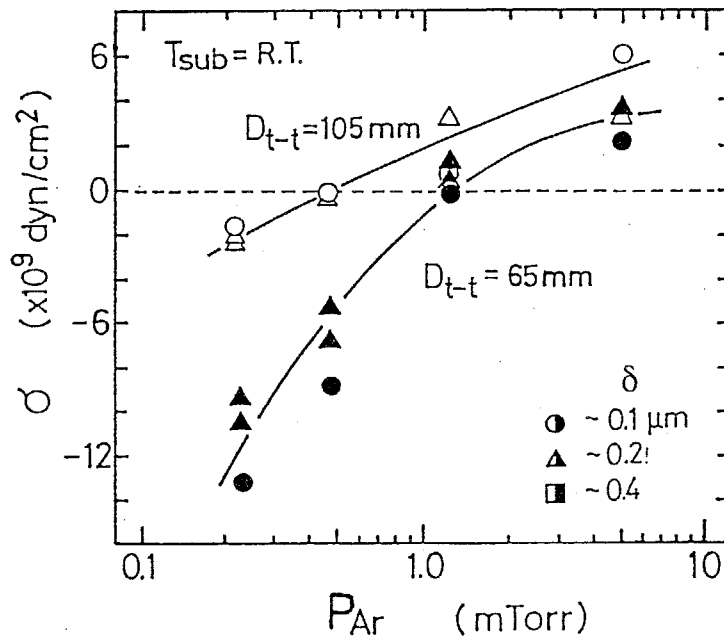


図 6-10: ターゲット間距離  $D_{t-t}$ : 65 mm 場合の内部応力  $\sigma$  の動作ガス圧依存性

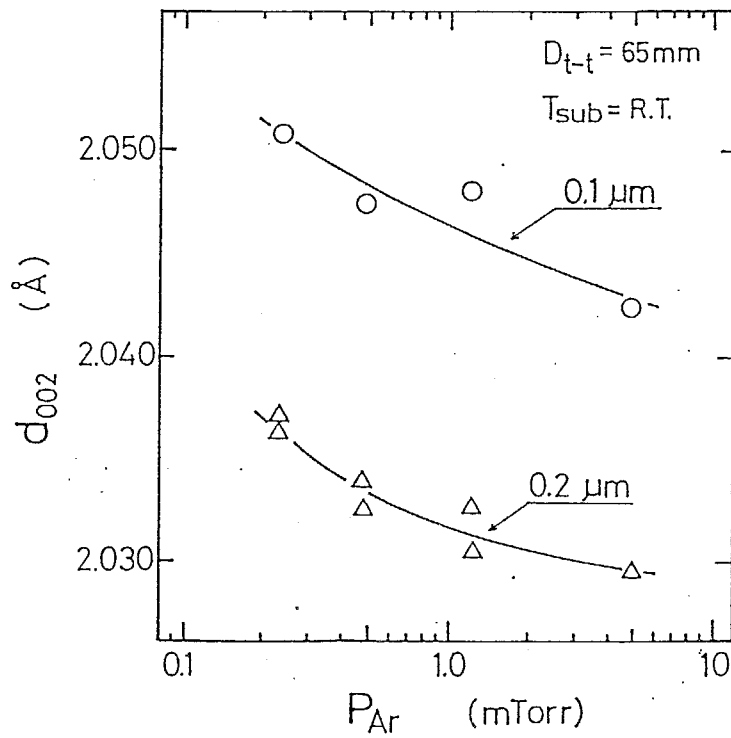


図 6-11: Co-Cr 膜の結晶子 c 面間隔  $d_{002}$  の動作ガス圧依存性

### 6-3-3 スパッタガス種と反跳高エネルギー粒子

これらの実験結果は前述の反跳中性粒子の存在を示唆するものと考えられる。つまり、ターゲット原子によって反跳された粒子は高ガス圧雰囲気中では粒子散乱によって速やかにエネルギーが減少し、雰囲気ガスの従う速度分布に落ち着く (Thermalization) ものと考えられるが、低ガス圧雰囲気では反跳した粒子は雰囲気ガス粒子との衝突を行うことなく基板まで到達する可能性が増えるため膜面への直接衝撃の確率が高くなったものと考えられる<sup>6</sup>。また、Thornton等は、ターゲットでの反跳粒子は、図 6-12 の様にその反射角が大きい粒子の割合が増すことを報告している<sup>7</sup>。また、Eckstein等は核融合炉壁問題の為に作製したスパッタリング過程の Computer Simulation (TRIM) の結果で、スパッタ粒子、中性粒子ともに、その放出角度はターゲット法線から見込んだ角度の大きい成分が主であることを報告している<sup>8</sup>。これらのことより、図 6-13 に示すようにターゲットから放出されて基板に直接到達する粒子は、ターゲット間隔を狭くした場合には、より放出角度の大きい粒子で占められることになる。このような場合には、より基板に到達する反跳粒子の割合が増加し、膜面衝撃を行うものと考えられる。図 6-14 はターゲット間隔 110 mm、ターゲット中心線から基板表面までの距離 80 mm に設置した基板に付着させた膜の格子面間隔  $d_{002}$  を X 線回折法によって詳細に 5 mm 間隔で測定した結果である。横軸は基板中心から試料測定箇所までの距離を表す。この結果から、両側のターゲットに近い方が格子面間隔  $d_{002}$  が大きくなっており、かつ 0.2 mTorr の低真空領域でこの傾向が大きいことがわかる。この場合ターゲットからの原子放出角度が大きな粒子は、基板に直接到達する場合には、より中心から遠い位置に到達する可能性が高くなる (図中では両側のターゲット側に近い方) と考えられるため、反跳粒子の影響が大きいものと考えられる。

また、両端約 50 mm で  $d_{002}$  がピークを取ったあとまた基板中央での値に近付くのは、その方向にあるターゲットからの反跳粒子の放出角度の限界があるため、結局片方のターゲットからの粒子のみが飛来することによって膜形成が

<sup>6</sup>D.W.Hoffman and J.A.Thornton : J. Vac. Sci. & Technol., 17 (1980) 380

<sup>7</sup>J.A.Thornton : J. Vac. Sci. & Technol., A4 [6] (1986) 3059

<sup>8</sup>W.Eckstein : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B18 (1987) 344

行われる為であると考えられる。

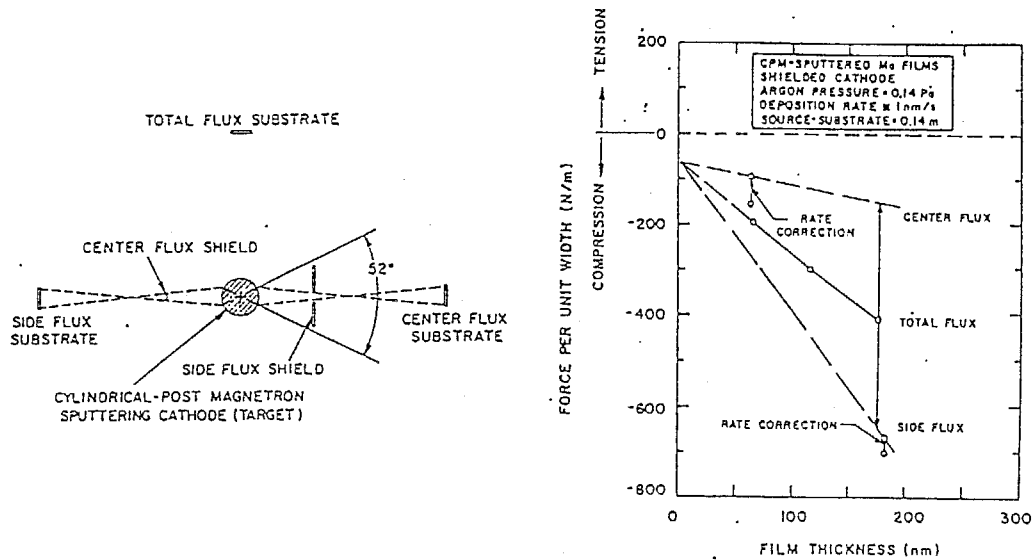


図 6-12: ターゲットから放出される粒子と基板位置の関係 (Thornton 等の実験装置) および測定結果

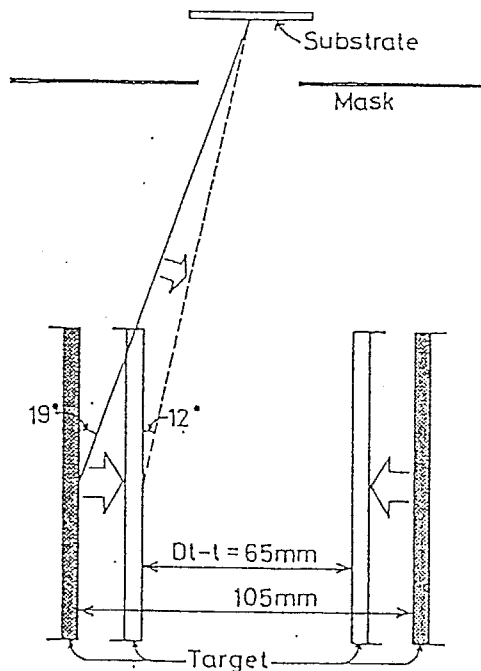


図 6-13: 対向ターゲット式スパッタ装置のターゲットと基板の位置関係

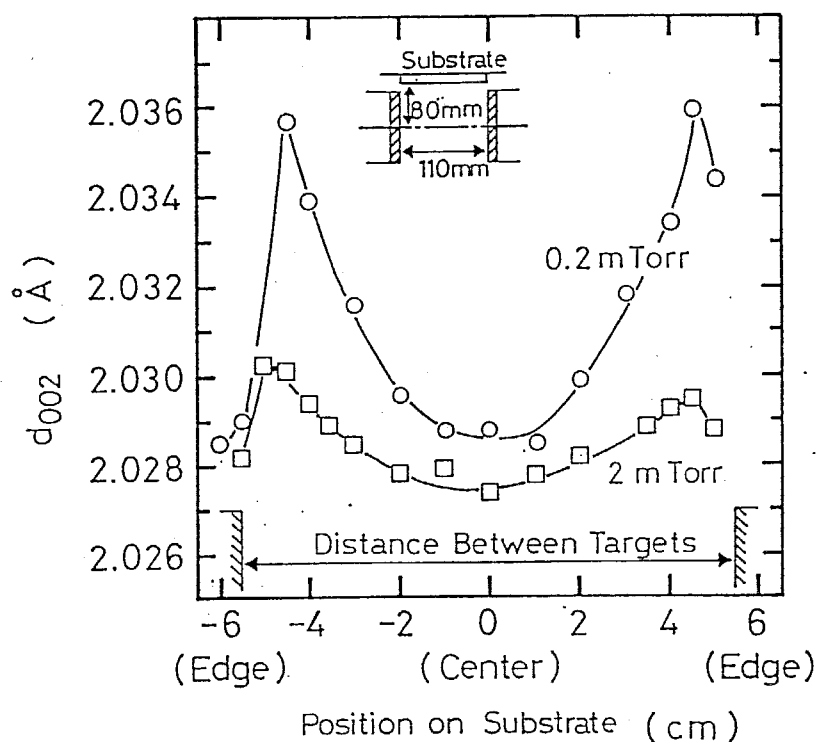


図 6-14: 膜の格子面間隔  $d_{002}$  の基板上での分布

これらのことから、膜の応力制御にとっては反跳粒子の制御が必要であるといえる。スパッタ法においてはターゲットの正面と放出角度の大きい側面に負イオンあるいは反跳粒子の照射が考えられるために、基板の位置は充分考慮されるべき問題であると言える。

以上見てきたように、反跳粒子とみられる高エネルギー粒子の存在は膜の応力、結晶性などに影響を与えるものとして注目されるべきものであるが、実際の膜の応力を制御するための方法として、スパッタ法の中で可能な方法としては以下のことが考えられる。

- ① ガス圧を変える (高ガス圧側で引張応力側)
- ② 基板位置を変える。
- ③ ターゲットの幾何学的配置を変える。
- ④ バイアス電圧を基板に印加し、イオン衝撃を加える。  
(イオン源により加速イオンを基板に照射しながら成膜を行う。)
- ⑤ ターゲット衝撃イオン種をターゲット構成原子の質量を考慮して選択する。

これらの内①～③についてはこれまでの実験結果からほぼ明かとなっているが、④、⑤についての検証を行ってみる。このうち基板へのバイアスによる応力制御は良く知られていることである。これは基板バイアス(通常は負バイアス)の印加によって成膜面に入射する正イオンがピーニング効果を引き起こすと考えれば納得できる効果である。またこのような基板バイアスは結晶性や、結晶子配向性等も変えてしまう可能性があり、膜質改善の効果を目的して盛んに多用されている。しかし、基板バイアスを用いた場合は、通常は圧縮応力へ向かうものであり、さらに応力制御のために基板バイアスを用いたとしても、結晶性、配向性を乱してしまう可能性がある。このようなことから、基板成膜面に高エネルギー粒子の入射をできるだけ抑制するようにすれば応力の緩和が期待される。このようなことから、⑤のターゲット衝撃イオン種を変えることによって応力制御を試みることにする。

ターゲット構成原子がスパッタリング機構により飛び出す過程は、入射粒子とターゲット構成粒子との衝突による運動量交換とされているが、完全弾性衝突を仮定した場合、最も運動量伝達効率が高いのは二体の粒子の質量が等しいときである。また、スパッタ時のターゲット内原子と入射粒子(イオン、中性化粒子)の関係は微視的にみれば図6-15のようになっていると考えられ、原子の球体近似を行えば、入射する位置によって入射粒子の散乱の様子が変わってくるものと考えられる。入射粒子の質量が静止粒子の質量よりも小さい場合には入射粒子は飛来方向と逆方向の運動量成分を持ち得る可能性がある。これに対して入射粒子の質量が大きい場合には、入射粒子の運動量のうち入射方向のベクトル成分の符号が変わることは有り得ない。つまり後方散乱されないことになる。

このことを簡単な計算により確認してみる。図6-16に通常の二体粒子の衝突の模式図を示す。この場合、衝突前後の速度、粒子の質量を仮定した場合、反発係数を $e$ とした場合の入射イオンの衝突後の速度 $V_1'$ 、放出角度 $\phi$ は次式で表される。

$$V_1' = V_1 \frac{|m_1 - em_2|}{m_1 + m_2} \sqrt{1 + \left\{ \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 - em_2} \right)^2 - 1 \right\} \frac{x^2}{(r_1 + r_2)^2}}$$



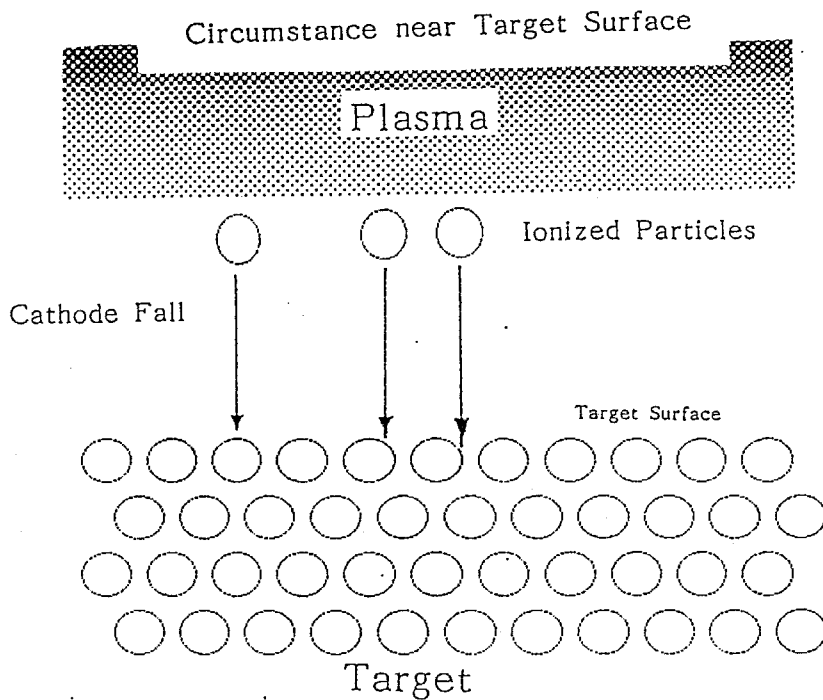


図 6-15: スパッタ時のターゲット近傍の様子

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 - em_2} \cdot \frac{x}{\sqrt{(r_1 + r_2)^2 + x^2}} \right) - \sin^{-1} \left( \frac{x}{r_1 + r_2} \right) - \frac{\pi}{2}$$

これを垂直入射粒子が、静止したターゲット原子に均一な確率で衝突し、その衝突後の粒子の放出角度、速度を  $e$  が 1.0 (完全弾性衝突) の場合につき計算し、それをベクトル表示して示したのが図 6-17 である。ターゲット粒子として Co (原子量: 約 59)、入射イオンとして Ar (原子量: 約 40)、Kr (原子量: 約 84) として計算した結果である。

Ar 粒子の場合は衝突後、後方散乱される確率が高く、しかもその放出角度が低いほど速度すなわちエネルギーが高いことが分かる。これに対して Kr の場合は運動量はすべてターゲット内部方向への成分となっており、後方散乱される過程はきわめて少ないといえる。また図 6-18 は反発係数  $e$  が変化した場合の放出角度  $\phi$  および入射粒子の衝突後の速度の相対値を示したものであるが、Kr スパッタにおいては  $e$  の値に関係なくすべて第一次衝突においては後方散乱されない事を示している。Ar の場合には  $e$  の値が 0.4 以下にならないければ後方散乱が 0 とならない事を表している。同様の結果が TRIM による計算

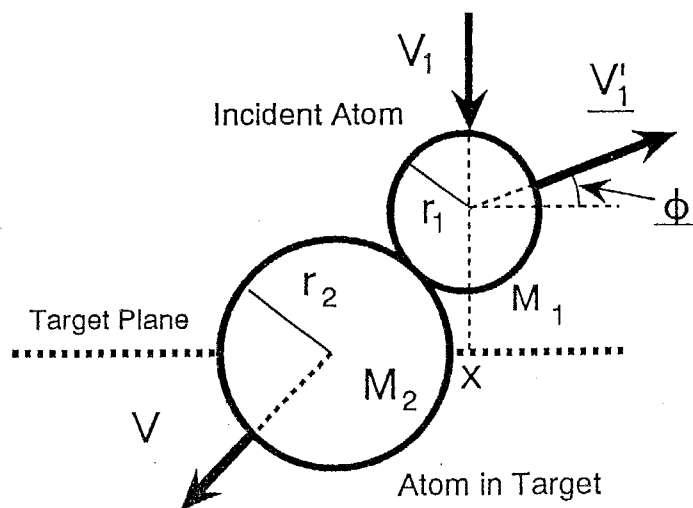


図 6-16: 二体粒子の衝突の模式図

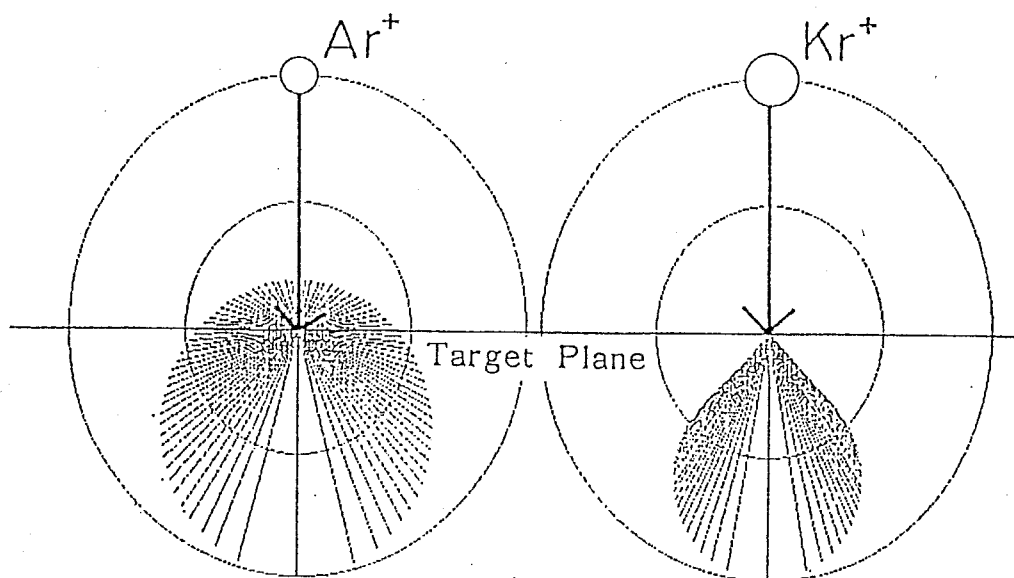


図 6-17: 衝突後の粒子の放出角度、速度分布 (完全弾性衝突の場合)

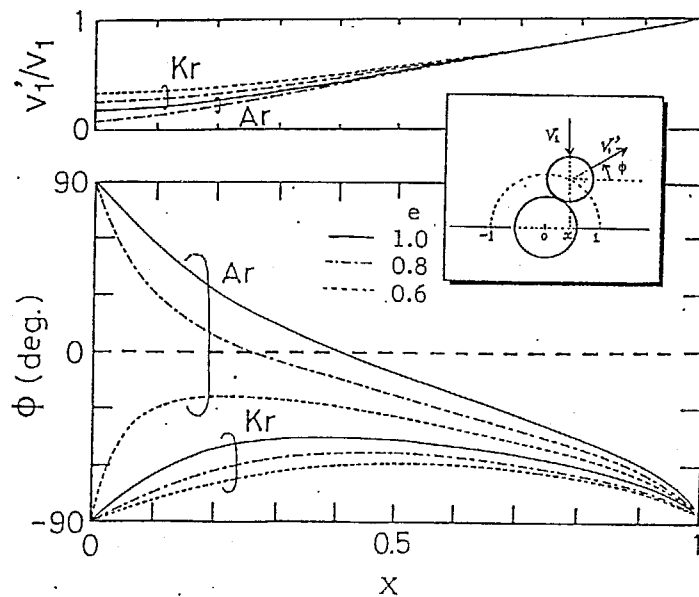


図 6-18: 種々の反発係数  $e$  の場合の放出角度  $\phi$  および入射粒子の衝突後のの速度の相対値

結果からも導かれている<sup>9</sup>。

#### 6-3-4 Kr スパッタによる内部応力制御

図 6-19 に Ar および Kr でスパッタした Co-Cr 薄膜の内部応力  $\sigma$  のガス圧依存性をプロットしたものである。MD 方向では Ar の場合、その内部応力はほとんどのガス圧で引っ張り応力となっているが、Kr の場合は 0.8 mTorr 以下まで殆ど応力フリーの膜が得られ、それ以下のガス圧力で圧縮に転じるが、その絶対値は Ar によるものに比べて大幅に小さいといえる。TD 方向では殆どの場合引っ張り応力であるが、これは、この方向に対する膜質、膜厚の分布などが加味されたものと思われる。

また Kr の電離断面積は Ar のその約 1.4 倍、電離電圧も 14 eV と Ar の 15.76 eV に対して低いことから Kr ガスを用いる方がより低ガス圧下でスパッタが可能となる。

図 6-20 に膜中の Co-Cr 結晶子の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  と c 面間隔  $d$  のスパッタガ

<sup>9</sup>P.F.Carcia, S.I.Shah and W.B.Zeper : Appl. Phys. Lett., 56[23] (1990) 2345

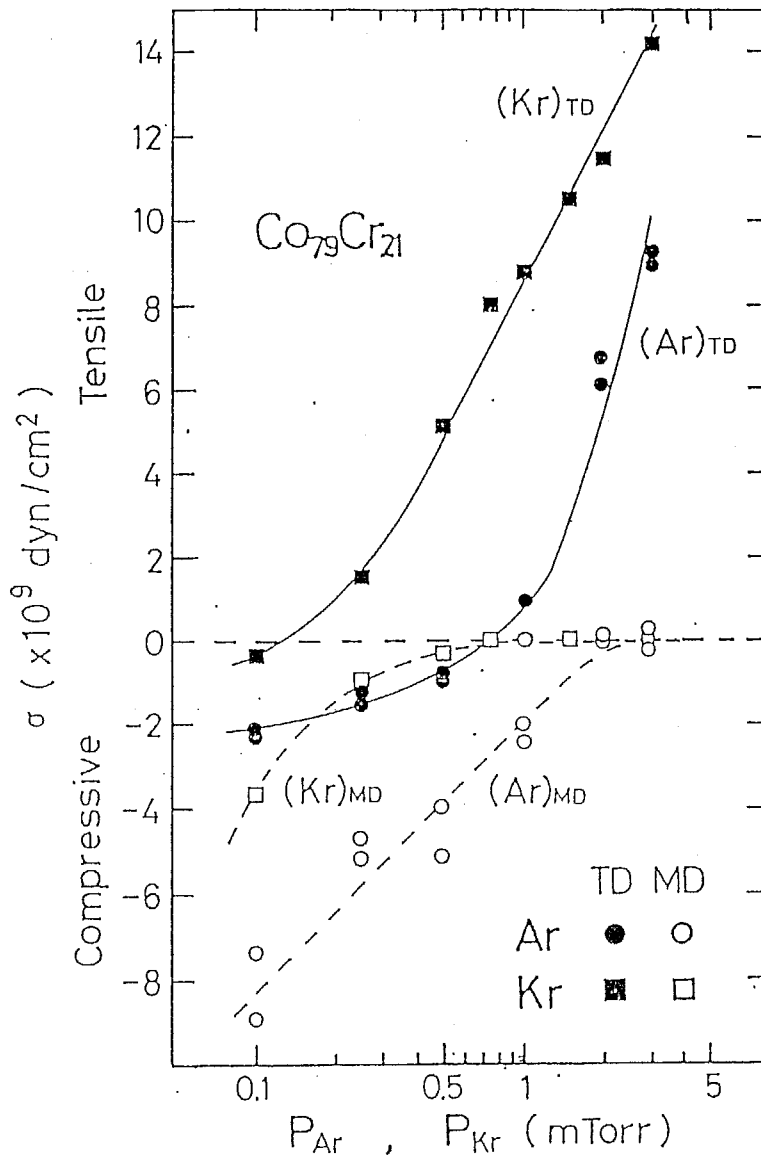


図 6-19: Co-Cr 薄膜の内部応力 σ のガス圧依存性

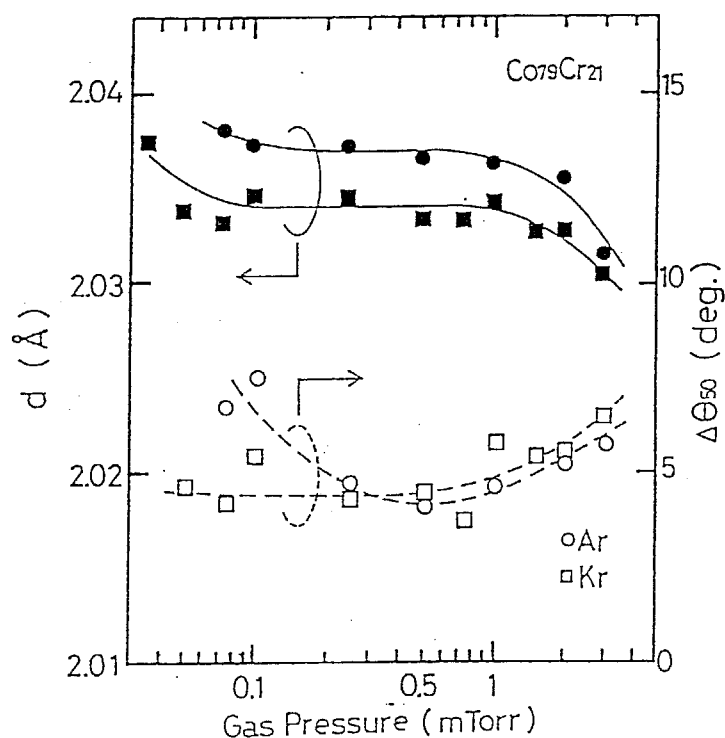


図 6-20: Co-Cr 結晶子の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  と c 面間隔  $d$  のスパッタガス圧依存性

ス圧依存性である。Kr を使用した方が全てのガス圧において面間隔が小さく、より低ガス圧で  $\Delta\theta_{50}$  が小さい値を示していることが分かる。図 6-21 は (002) 面の X 線回折強度  $I_p$  とその半値幅より求めた結晶粒径  $\langle D \rangle$  のガス圧依存性である。Kr スパッタ膜の方が低ガス圧側で回折強度が高く、また全ガス圧範囲にわたって粒径  $\langle D \rangle$  も大きくなる傾向がある。これは先に述べた反跳粒子の影響の他に、重いイオンをスパッタ過程に導入したことによりスパッタ粒子自体の運動エネルギーが増加したことも一因と考えられる。図 6-22 は垂直方向異方性磁界  $H_k$  と面内角形比  $(M_r/M_r)_{//}$  のガス圧依存性を示したものである。0.1 mTorr 程度になると Ar スパッタ膜の垂直異方性は低下することが見られるが、Kr によるスパッタ膜では 0.06 mTorr 付近のスパッタガス圧でも良好な垂直磁気異方性を保持していることが分かる。

図 6-23 は Ar および Kr スパッタ膜の面間隔  $d_{002}$  の膜厚依存性である。ターゲット基板間距離  $D_{t-s}$  が 150 mm と 80 mm の二つの場合では 150 mm の場合の方がターゲットからの脱出角度が低い粒子の割合が高くなるため、Ar で

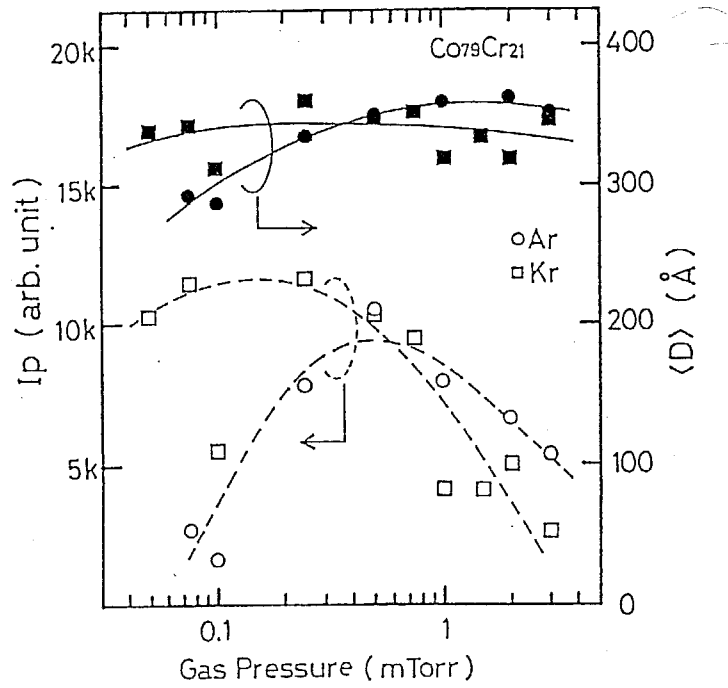


図 6-21: (002) 面の X 線回折強度  $I_p$  と結晶粒径  $\langle D \rangle$  のガス圧依存性

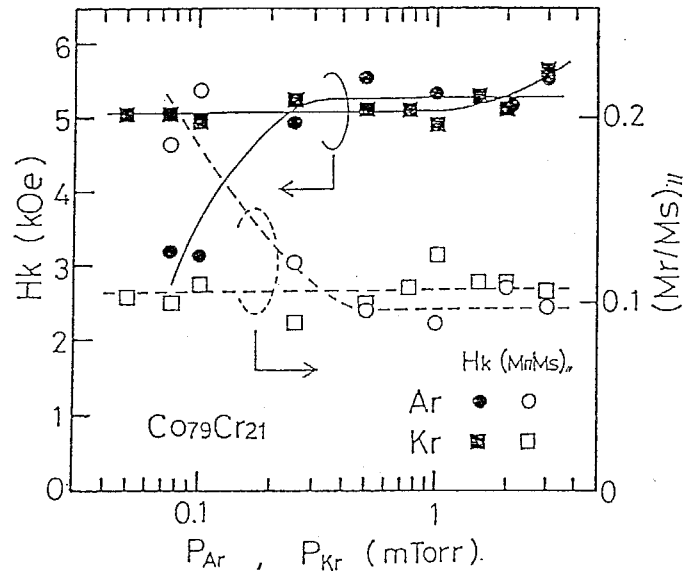


図 6-22: 垂直方向異方性磁界  $H_k$  と面内角形比  $(M_r/M_r)_{\parallel}$  のガス圧依存性

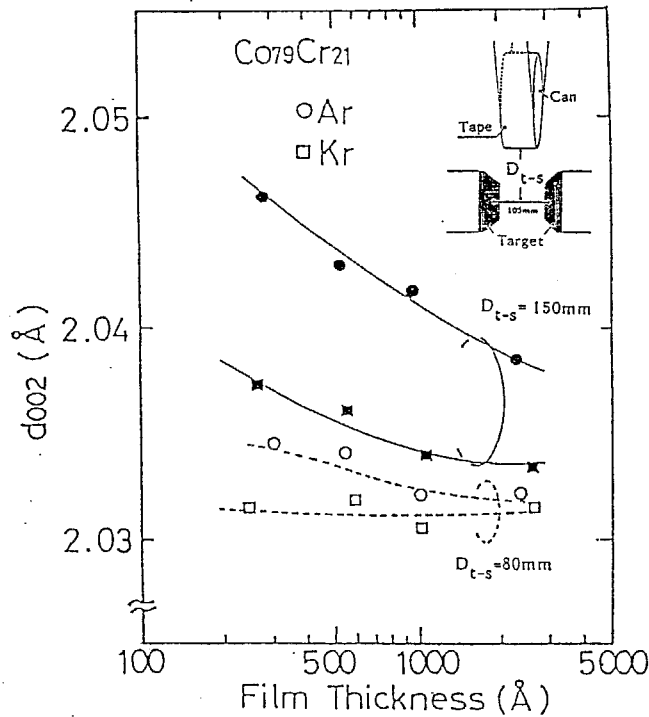


図 6-23: Ar および Kr スパッタ膜の面間隔  $d_{002}$  の膜厚依存性

も Kr の場合でもどちらも  $d_{002}$  は大きくなり、しかも膜厚が薄いほどその影響は大きくなることから、この場合においても Kr スパッタ膜の方が  $d_{002}$  が小さな値を示していることから、反跳高エネルギー粒子が存在することの影響が大きいものと推測される。図 6-24 は基板に DC バイアスを印加しながら膜を作製した場合の膜の内部応力  $\sigma$  のバイアス電圧依存性である。Ar、Kr ともに負バイアスにして正イオンの衝撃エネルギーが高くなるにつれて圧縮応力が増大して行くことが分かる。その場合 Kr を用いた方が応力の変化率は大きい傾向にあるといえる。このこともまた Kr 原子の質量の大きさに起因する運動量の大きさによるものと考えられる。図 6-25 は Co-Cr の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  と c 面間隔  $d$  の基板バイアス依存性を示したものである。バイアス電圧が大きくなるにしたがって面間隔  $d$  は特に Kr を使用した場合に大きくなって行くことが分かり、応力の変化に対応していることが分かる。

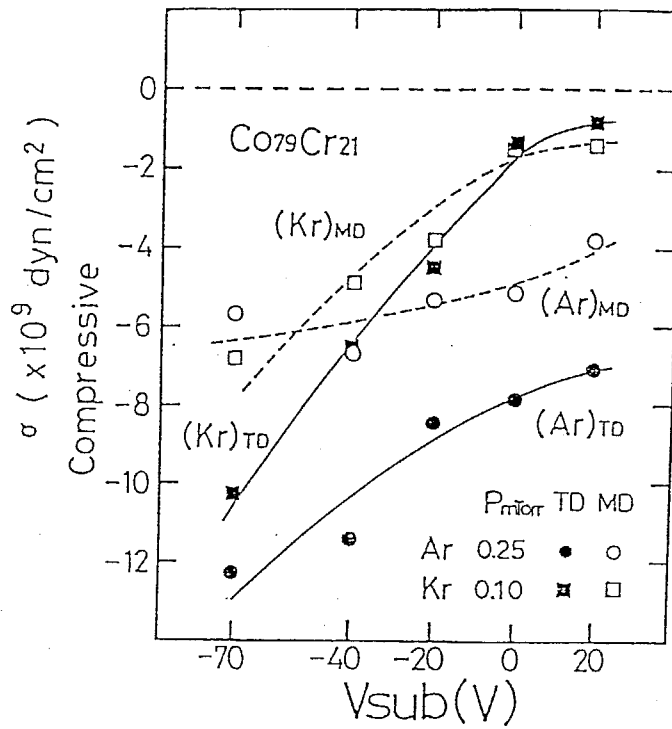


図 6-24: 内部応力  $\sigma$  の基板バイアス電圧依存性

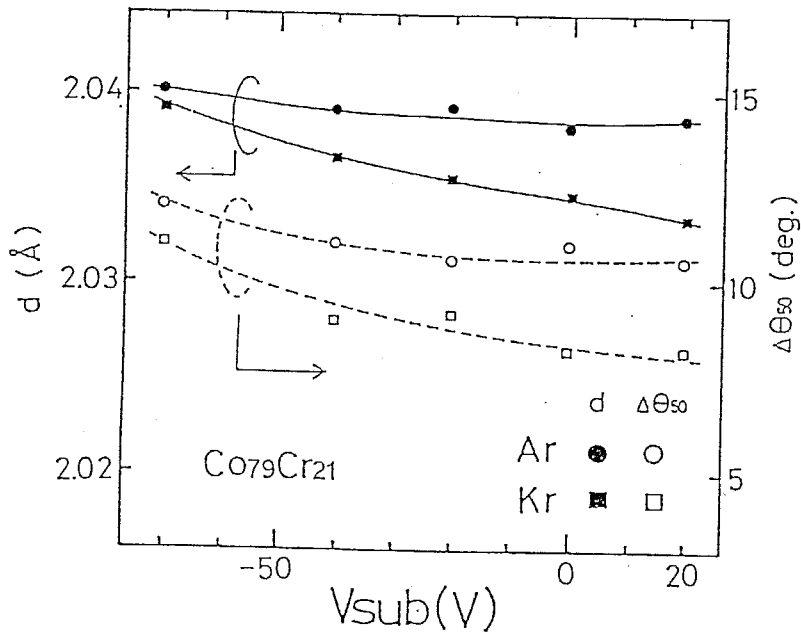


図 6-25: Co-Cr の c 軸配向度  $\Delta\theta_{50}$  と c 面面間隔  $d$  の基板バイアス依存性



### 6-3-5 内部応力制御法に関するまとめ

Co-Cr スパッタ薄膜の内部応力の制御因子を探るため、スパッタガス圧、ガス種の依存性について検討した。通常用いられる Ar ガスに代えて Kr をスパッタガスとして使用することにより、より低ガス圧でスパッタ成膜が可能となる。また、反跳高エネルギー粒子の膜成長面への入射に起因するとみられる膜中の内部応力が通常では大きな圧縮応力となるにもかかわらず、ストレスフリーか、あるいは引っ張り応力側にシフトすることを見いだした。またこのとき、結晶性の良好な垂直磁気異方性膜を作製することができた。

## 6-4 二段階スパッタ法

### 6-4-1 斜め入射に関する問題

これまでも指摘されている様に Co-Cr 膜を高分子基板上に形成し記録テープ媒体を作製する場合には、種々の問題点が発生する。例えば、高分子基板からのアウトガスの問題<sup>10</sup>、垂直方向保磁力  $H_{c\perp}$  を発生させるための高基板温度による高分子基板テープの劣化、連続形成時の斜め入射による結晶子 c 軸の傾き角の増大<sup>11</sup>、および c 軸配向の悪化、等である。このような「良質な薄膜を移動しつつある長尺テープ基板に連続的に成膜するための技術的な問題」の一つに、形成初期段階での斜め入射の問題がある。

対向ターゲット式スパッタ法に限らず、スパッタや蒸着源のような金属蒸発源からのメタル蒸気でテープ媒体を作製する場合、基本的には長尺の高分子テープ基板をキャンロールに巻き付けて、これとの熱電導を円滑にし、同時になるべく成膜面が近似的な平面となるように径の大きなキャンロールに巻き付けて、この上に成膜していく事になる。対向ターゲット式スパッタ法の場合は図 6-26 に示されるようなシステムが考えられる。キャンロールによって高分子基板を搬送させることによって Co-Cr 膜を連続形成できる構造となっている。

この様なシステムで成膜する場合、以下のような問題が生じる。図中の矢印

<sup>10</sup>住田、河内山、鷲野、中山、浅沼：第 10 回日本応用磁気学会学術講演会 概要集、13 (1986)

<sup>11</sup>田中、伊藤、園田、西川：第 10 回日本応用磁気学会学術講演会概要集、22 (1986)

Y.Niimura, S.Nakagawa and M.Naoe : IEEE Trans. on Magn., MAG-23 (1987) 2043

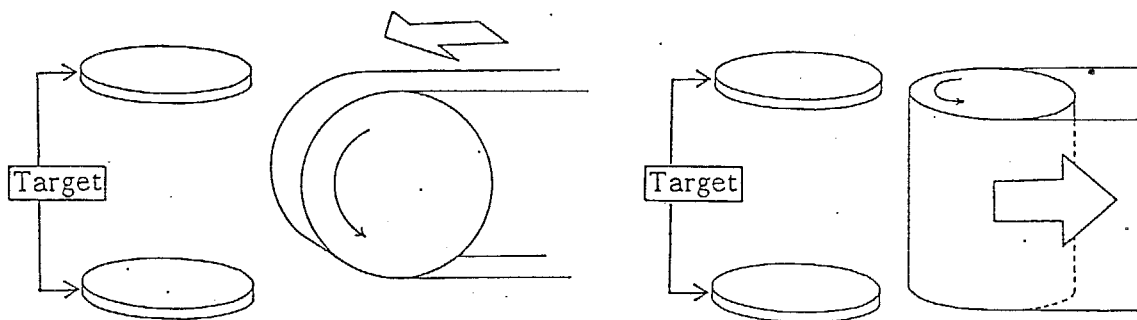


図 6-26: 対向ターゲット式スパッタ法における高分子フィルム基板の搬送システム

表 6.2: 静止基板上と移動基板上に形成した膜の結晶性の比較

	Stationary	Moving
$\Delta\theta_{50}$	5.6°	10.7°
$\theta_{cant.}$	0.3°	8.0°

PEN       $P_{ar} : 0.3\text{mTorr}$   
 1500 Å     $T_{sub.} : 120^\circ\text{C}$

の部分で斜め入射により膜堆積初期層が形成されるが、後に述べる通り、斜め入射膜の配向性が乱されることになる。この様な配向性が悪く、しかもc軸がキャンティングしている初期層の上に形成される膜は、配向性が悪く、c軸が傾き、さらには垂直磁気異方性が小さくなってしまふ。表 6.2 は静止基板上と移動基板上に形成した膜の結晶性の比較を行ったものである。静止基板上で成膜した場合は $\Delta\theta_{50}$  が 5.6 deg、 $\theta_{cant}$  がほぼ 0 deg となっているが、斜め入射による初期層が形成される移動基板の場合では $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  とともに増大して、結晶配向が著しく劣化していることがわかる。

通常は、この問題を解決するために、マスク幅を小さくする、膜堆積初期が垂直入射となるようマスク形状を工夫する。あるいは、キャンロールの径を大

きくするといった方法がとられるが、この場合、成膜速度が低減する、コンパクトな装置設計が困難になるといったデメリットが生じる。そこで本研究では、2段階スパッタ法を提案して、結晶配向の改善、磁気特性の向上を試みた。

#### 6-4-2 2段階スパッタ法による膜形成

図 6-27 は本研究で使用した対向ターゲット式スパッタ装置の概略図である。本装置は特に薄膜テープ媒体作製への応用を目指して設計したもので、図に示すようなキャンロール上の高分子基板である PEN (Polyethylene Naphthalate)、に堆積させることができる構造となっている。両ターゲット間に発生した放電プラズマは、磁石により作り出された磁界により、ターゲット間の空間に閉じ込められ、堆積中の膜はプラズマによる損傷を受けることなく形成されていく。実際には図 6-28 に示すように上述のスパッタ装置が同一真空槽内に4基設置されており、テープ状の高分子基板が図に示すような搬送系によって各スパッタゾーンに送り込まれ、連続膜を作製できるようになっている。ターゲットは 100 mm × 100 mm の矩形合金ターゲットを使用し、対向するターゲット間の間隔は 110 mm、ターゲット中心位置からキャンロールまでは 150 mm にセットした。キャンロールの直径は 150 mm。スリットにより方向性を選別されたスパッタ粒子が基板上に堆積する。スパッタガス圧を 0.3~1.0 mTorr として成膜した。膜堆積速度は約 500 Å/min である。結晶構造の解析には X 線回折、電子線回折を使用した。結晶子の c 軸配向度と c 軸傾き角  $\theta_{cant}$  は hcp(002) 面の Rocking Curve の半値幅とピークシフトより求めた。又、平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  は回折ピークの半値幅より求めた。膜の磁気特性は主に振動試料型磁力計 (VSM) を用いて評価した。

図 6-29 は対向ターゲット式スパッタ法においてスパッタ粒子の斜め入射効果が膜の結晶子におよぼす影響を調べたものである。挿入図にあるような装置構造で膜を作製した場合、スパッタ粒子の平均的な入射角度がほぼ 40 deg を越えるあたりから、Co-Cr 結晶子の c 軸傾き角  $\theta_{cant}$  が粒子入射方向側に倒れ、 $\Delta\theta_{50}$  も大きな値をとり結晶配向自体も悪化し、時には飽和磁化  $M_s$  さえも減少することがある<sup>12</sup>。しかし、ほぼ全入射角の領域で  $\theta_{cant}$  が入射角の増大と

<sup>12</sup>Y.Hoshi and M.Naoe : IEEE Trans. on Magn., MAG-24 (1988) 3015

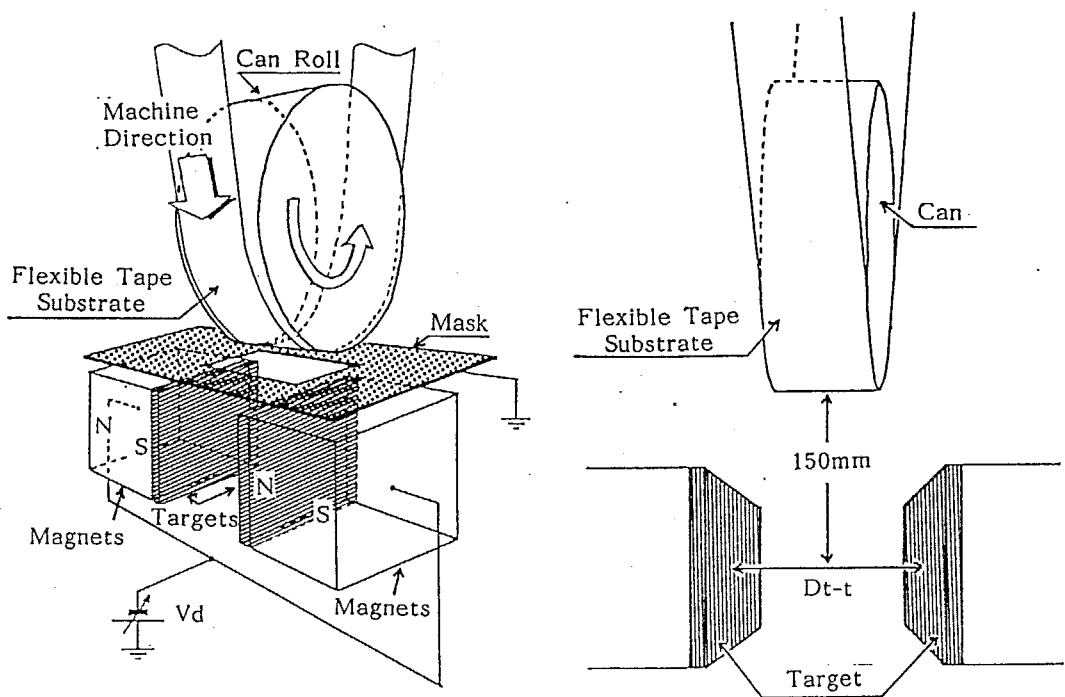


図 6-27: テープ基板用対向ターゲット式スパッタ装置

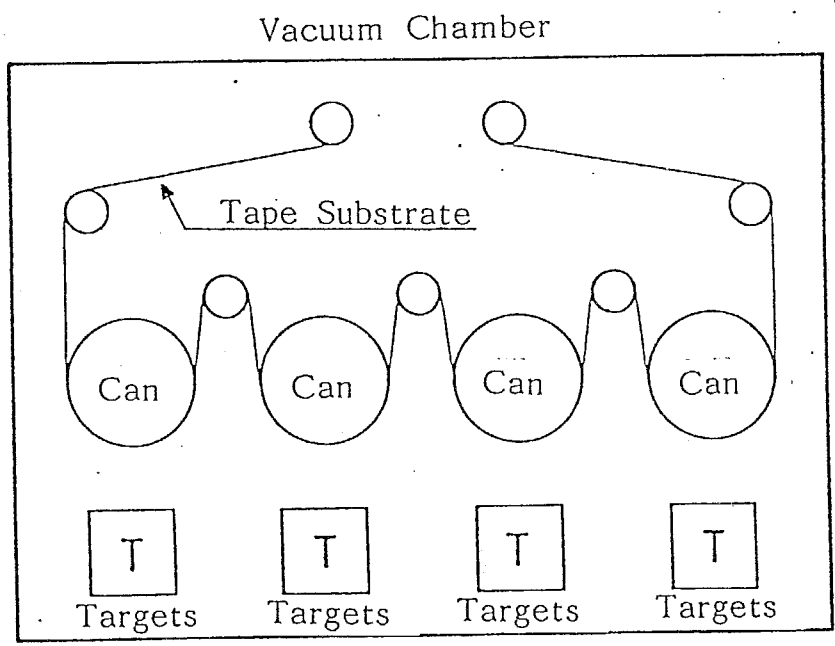


図 6-28: 2段階スパッタ法に用いた対向ターゲット式スパッタ装置

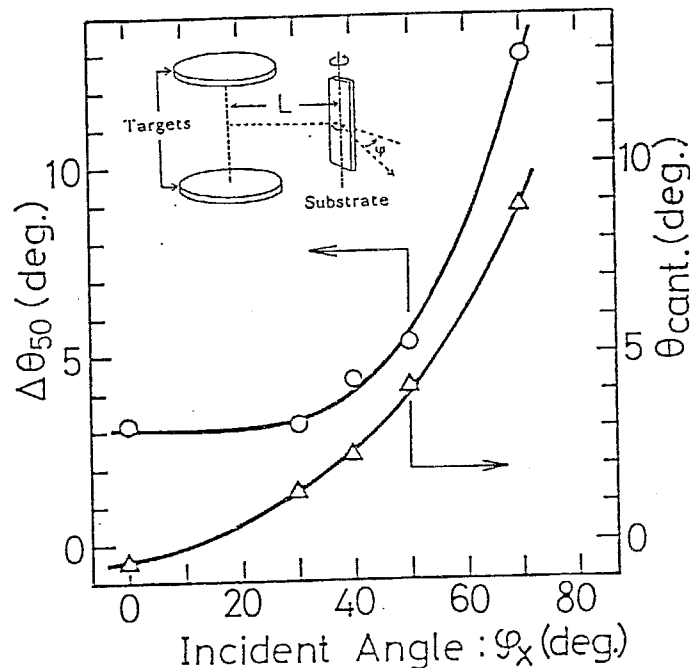


図 6-29: スパッタ粒子の斜め入射効果が $\Delta\theta_{50}$  や $\theta_{cant}$  に与える影響

共に大きくなる傾向が見えることから、実際の結晶子の配向は斜め入射により大きく影響を受けるものと言える。

図 6-30 は図 6-28 に示したテープ媒体作製装置により、実際にテープを搬送しながら作製した実験結果である。ターゲットの組成は  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  である。基板移動方向へのスリット幅は 90 mm である。膜厚は約 1500 Å になるように投入電力とテープ送り速度を設定した。縦軸は  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  および、面内磁化曲線から求めた面内角形比  $(M_r/M_r)_{//}$  である。膜堆積開始時には  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  とも小さな値を示しているのに対して、テープを送りながら作製した場所では  $\Delta\theta_{50}$  も 10 deg と大きくなり、しかも  $\theta_{cant}$  も -9 deg 程度の大きな値を示し、膜中の結晶子が大きく傾いていることがわかる。これにともない、 $(M_r/M_r)_{//}$  も大きな値を示すことから、垂直磁気異方性も低下していることがわかる。これは既に多くの報告があるように、膜形成初期層を形成するスパッタ粒子の入射角度に関係していると考えられる。図 6-31 は静止させた基板の上に膜を堆積させた場合の基板上的各位置における  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  を示したものである。スリット幅が 90 mm の場合である。 $\theta_{cant}$  はスリット中央部ではほぼ 0 deg であるが、スリット周辺部になるほどスパッタ粒子の入射方向に従って結晶子が傾く度合が

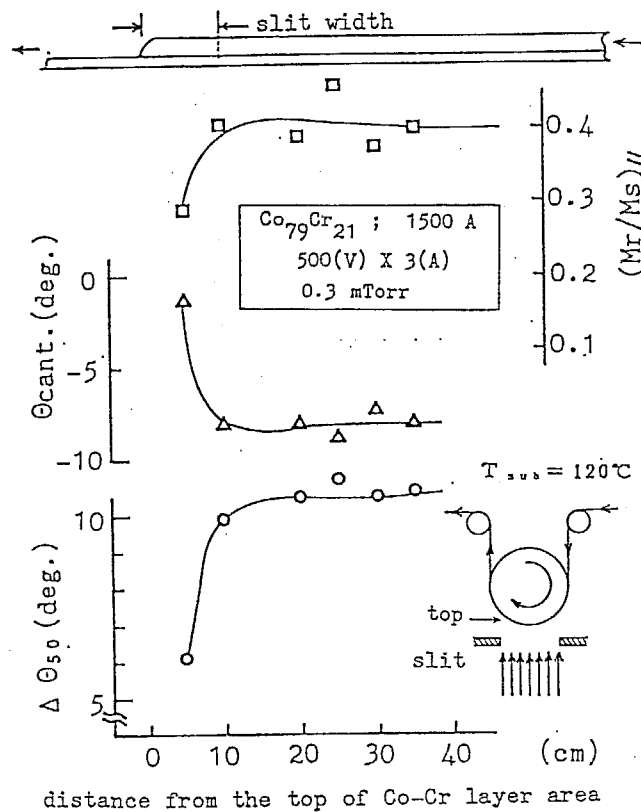


図 6-30: テープ搬送しながら作製した膜の $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$ 、 $(M_r/M_s)_{\parallel}$

大きくなる。また極端な周辺部では $\Delta\theta_{50}$ も悪化し始めている。このような悪化を避けるためには、スリット幅を例えば図中に示すような中央部約20 mm程度に絞り込めば良いが、このような狭スリット幅では膜堆積速度が著しく低下することになる。

Co-Cr膜の結晶子の配向度を高めるために、種々の下地層<sup>13</sup>、あるいは Seeds Layer<sup>14</sup>と呼ばれる層が用いられているが、これらはいわば基板と膜との界面をCo-Cr結晶子のc軸が垂直配向しやすい環境にしているものと考えられる。このため、膜形成初期層のc軸配向度を良好にしておけばその上に堆積する層は多少斜め入射になっていてもCo-Cr結晶子は垂直配向するものと考えられる。これを実現する方法としては種々考えられるが、ここでは図6-32に示すよ

<sup>13</sup>M.Futamoto, Y.Honda, H.Kakibayashi and K.Yoshida : IEEE Trans. on Magn., MAG-21 (1985) 1426

<sup>14</sup>C.Byun, E.M.Simpson, J.M.Sivertsen and J.H.Judy : IEEE Trans. on Magn., MAG-21 (1985) 1453

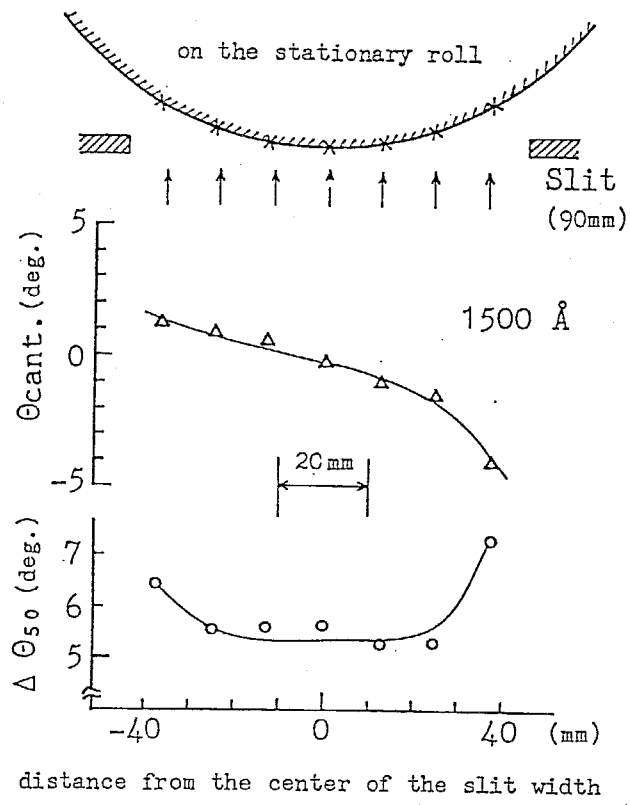


図 6-31: 静止基板上的の膜の各位置における  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$

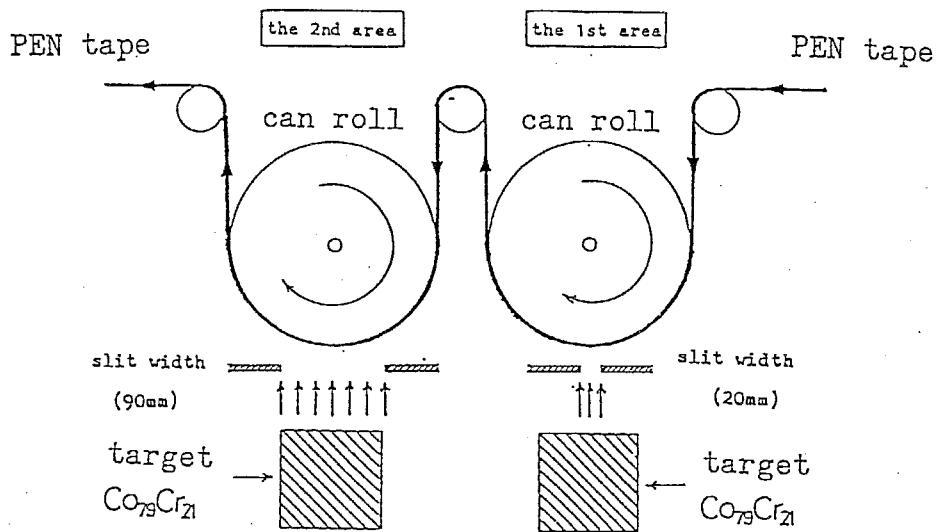


図 6-32: 2 段階 (2 ステップ) スパッタ法の概念図

うな 2 ステップスパッタ法を提案する。この方法は、テープ基板が二つのキャンロールに送られていく間にまずスリット幅を狭めた (20mm 程度) 第一ゾーンで垂直入射による結晶子配向度を高めた膜形成初期層 (第一層) を形成し、これを配向度制御層とする。次にスリット幅を広く採った (90mm) 第 2 ゾーンで記録層の主体となる層 (第二層) を形成していく方法である。

本方法の特徴としては、以下の点が挙げられる。

- ① 広いスリット幅による作製を行うため、膜堆積速度を落とすことが無い。
- ② 第一層と第二層の膜が同一組成で良い場合には、対向ターゲット式スパッタ法の膜形成領域を無駄なく使用できる装置構成が可能であること。  
(膜堆積領域のターゲットは 1 組が良い (図 6-33 参照))
- ③ 第一層と第二層の作製時の基板温度、バイアス等の作成条件をを独立に制御可能であること。
- ④ 第一層と第二層の膜厚 (堆積速度)、膜組成、粒子入射角を独立に制御できる。



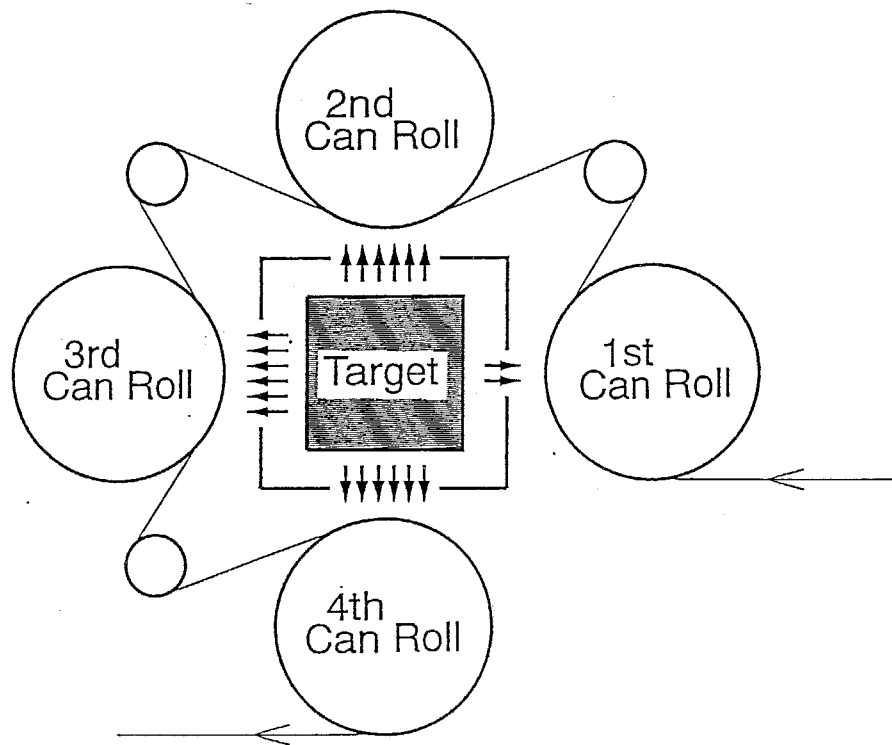


図 6-33: 一組のスパッタ源で構成した2段階スパッタ法の概念図

この様な方法の基本としては垂直入射の条件で Co-Cr 結晶子が膜堆積初期から確実に配向していることが不可欠である。図 6-34 は対向ターゲット式スパッタ (FTS) 法と RF マグネトロンスパッタ (RFM) 法により作製した膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性である。RF プラズマではプラズマ電位と基板上での浮遊電位との電位差により膜がイオンにより衝撃を受けるために、膜堆積初期層から結晶子が配向することが困難であるが、FTS 法の場合にはプラズマの閉じ込めが完全であり、100~200 Å の膜形成初期層から c 軸配向が良好なことがわかる。

図 6-35 は垂直入射と斜め入射した薄膜の電子線回折像である。また図 6-36 は透過電子顕微鏡 TEM 像である。斜め入射の場合には膜厚が 100 Å 程度にならないと結晶子の成長は見られないのに対して、垂直入射の場合は膜厚 50 Å の膜に於いて既に c 軸配向した結晶子の成長が見られる。これらのことより、対向ターゲット式スパッタ法で垂直入射するスパッタ粒子により作製した初期形成層は十分に配向度制御層として使用できると考えられる。

図 6-37 は2段階スパッタ法において作製したテープ基板上の Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$

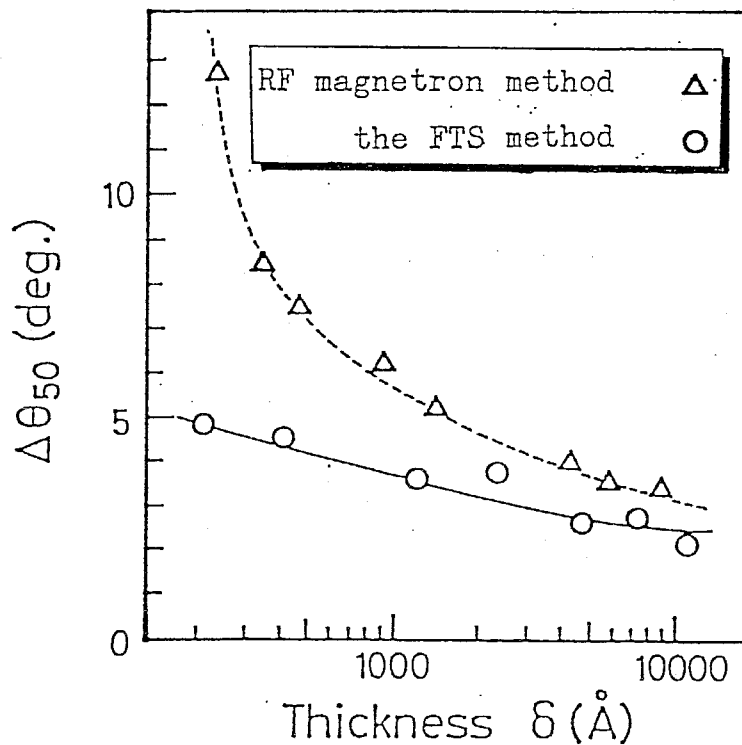


図 6-34: FTS 法と RFM 法により作製した膜の  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

、 $\theta_{cant}$  および  $(M_r/M_r)_{//}$  の配向度制御層の効果を調べたものである。ターゲット組成は両ゾーンとも  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  である。横軸はテープ上の位置を表し、35cm 迄は第二ゾーンのみ膜堆積で 40cm 以降は第一ゾーンの配向度制御層が下地になっている膜である。既に図 6-31 で見た通りスリット幅の広い第一ゾーンのみ膜は配向度が悪化し、結晶子も傾いているが、配向度制御層のある領域では  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  とも明かに改善されており、 $(M_r/M_r)_{//}$  も小さく異方性も十分であることがわかる。図 6-38 は第一層 (配向度制御層) の厚みがどの程度あれば上部層の結晶性を制御できるかを表したもので、この場合は 100 Å 程度の第一層で膜全体としての結晶性が大幅に向上していることがわかり、磁気特性も十分な垂直磁気異方性を有していることがわかる。図 6-39 はガラス基板を用いた場合の配向度制御層の効果を示したもので、挿入図にあるような基板配置を採り、 $\psi = 60^\circ$  の斜め入射により作製される膜厚 1700 Å の上部層の  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  が、垂直入射の配向度制御層の膜厚  $\delta_{initial}$  の変化にともない、どのように変化するかを調べたものである。この結果では、 $\delta_{initial}$  がわずか 50

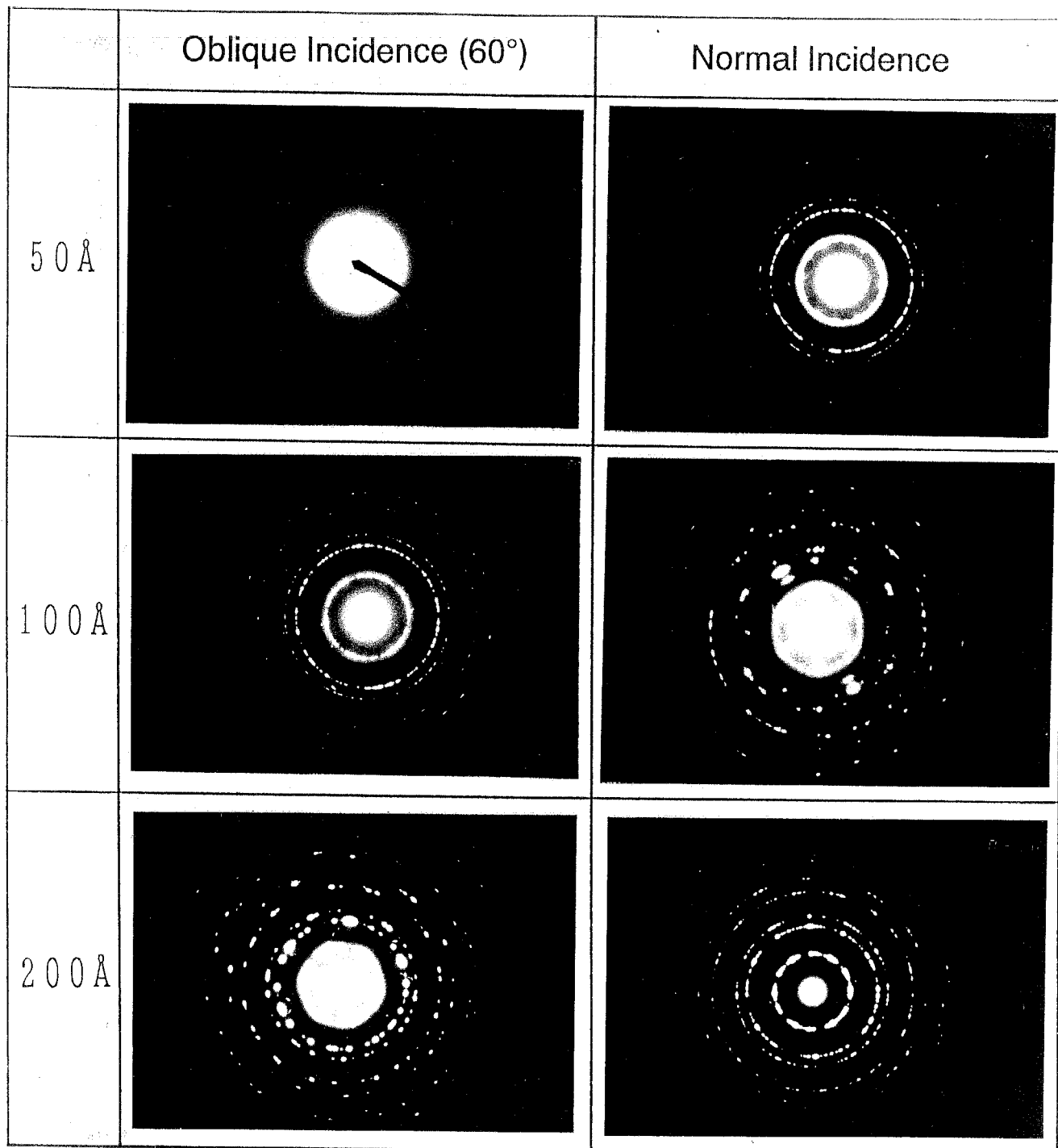


図 6-35: 垂直入射と斜め入射した薄膜の電子線回折像

Å のときに既に十分な c 軸配向度の改善および c 軸傾き角の低下が見られることから、Co-Cr 膜内の結晶子の c 軸配向およびその結晶子成長には膜堆積初期の基板界面付近の原子の並びが非常に強く影響を与えることがわかる。

### 6-4-3 大飽和磁化膜の作製のための2段階スパッタ法

磁気記録媒体として Co-Cr 膜を使用する場合その飽和磁化  $M_s$  は垂直磁気異方性を保てる限り高い方が記録感度が向上し、再生出力が大きくなる可能性がある<sup>15</sup>。しかしながら、Co-Cr 合金薄膜において  $M_s$  を高くするために Cr 量を減らして行くと  $M_s$  の増大による実効垂直磁気異方性  $K_{\perp}$  の低下だけでなく、c 軸配向度の悪化による結晶磁気異方性の低下をも招くことになる。そこで、先の2ステップスパッタ法をこの場合に適用して、図 6-40 の様に、まず第一ゾーンで  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  の配向度制御層を形成し、次に第二ゾーンで  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の Co リッチの大  $M_s$  の膜を作製することを試みた。

実際、図 6-41 と図 6-42 に示す、 $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  と  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の組成の膜の極薄膜領域における電子線回折像と、透過電子顕微鏡 (TEM) 像の結果をみても、極薄膜領域では、より Cr 組成の低い  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の方が結晶性について劣化している事が分かる。低 Cr 組成時における配向度の劣化は、このような膜堆積初期層中に存在する配向度劣化層に起因すると考えられ、2段階スパッタ法を適用する事により配向度を改善させる事ができるものとおもわれる。

図 6-43 は  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の上部層の膜厚を 1300 Å と一定にした場合の、下部層のみと膜全体の異方性磁界  $H_k$  と面内角形比  $(M_r/M_r)_{//}$  の下地層厚み依存性を表したものである。この場合もわずか 100 Å の配向度制御層 (下地層) によって、 $(M_r/M_r)_{//}$  が小さくなり、 $H_k$  も大幅に向上していることがわかる。静止基板上で作製した  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の  $\Delta\theta_{50}$  は約 7 deg であり、今回の2ステップスパッタにより作製した膜の  $\Delta\theta_{50}$  は約 6 deg であることから、図 13 の結果は主に斜め入射効果の除去によるものと考えられるが、図 6-44 に示すように回折線のピーク強度  $I_p$ 、結晶粒径  $\langle D \rangle$  等は明かに下地膜上のものが大きくなっており、Cr リッチ膜の配向度制御層が膜、の結晶性向上に役だっているものと

<sup>15</sup> 中村慶久：応用磁気学会第32回研究会資料、(1983)

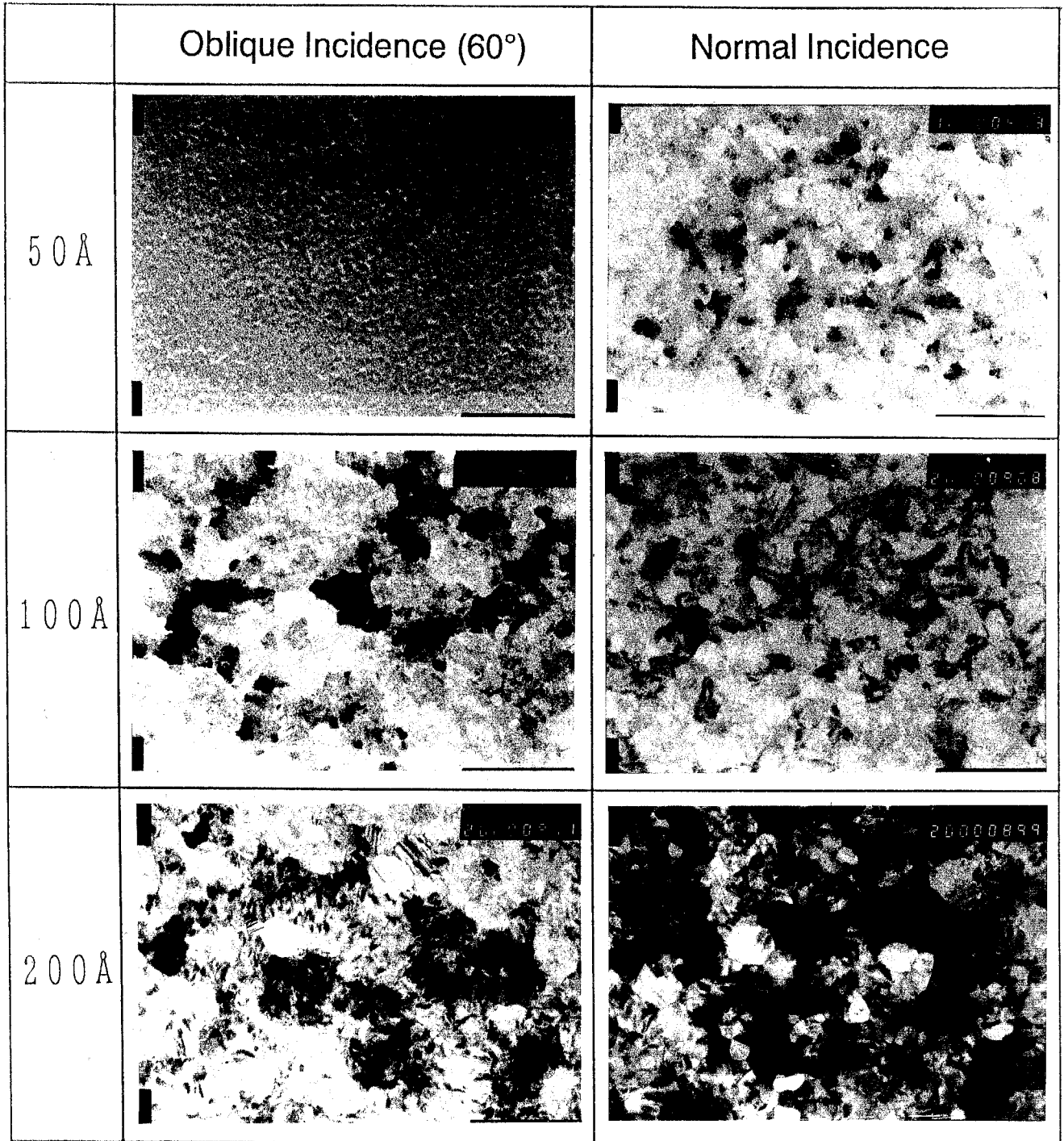


図 6-36: 垂直入射と斜め入射した薄膜の透過電子顕微鏡 TEM 像

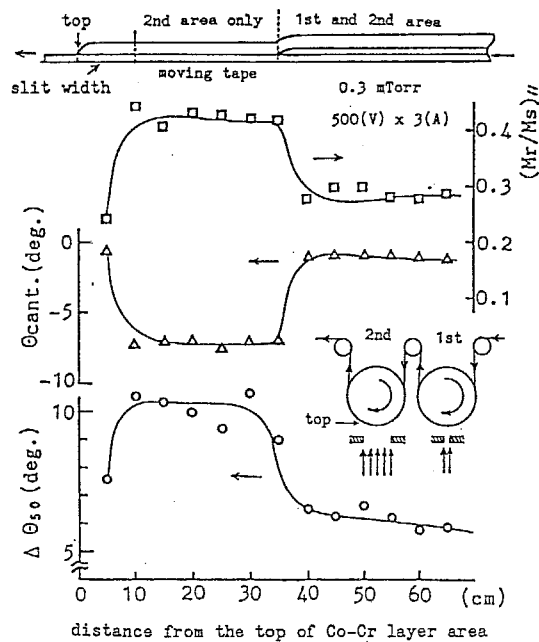


図 6-37: 2段階スパッタ法における Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  および  $(M_r/M_s)_{//}$  への配向度制御層の効果

考えられる<sup>16</sup>。これらの膜の全体で見た  $M_s$  は配向度制御層 (下地層) の厚みにより図 6-45 の様に変化し、下地層の効果が現れる 100 Å 程度までは殆ど上部層の  $M_s$  と同程度の値を維持していることがわかる。図 6-46 は配向度制御層として  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  を用い、上部層として Co の膜を堆積させた場合の 2 層膜の (002) 面回折線のピーク強度を表したもので、下地層の影響により通常は配向しない Co 膜も c 軸配向し始めることがわかる。これらの結果は、この様な 2 ステップスパッタ法により通常では配向しにくいとされる Co リッチの膜においても、配向度制御層を用いることにより配向度、結晶性を改善することが出来ることを表しており、新しい媒体の設計と作製を可能にするものと考えられる。

#### 6-4-4 2段階スパッタ法に関するまとめ

対向ターゲット式スパッタ法により Co-Cr テープ媒体の作製を試み、テープ媒体作製に固有な問題であるスパッタ粒子の斜め入射の問題を解決する方法と

<sup>16</sup>安村、大内、岩崎：第10回応用磁気学会講演概要集、19 (1986)

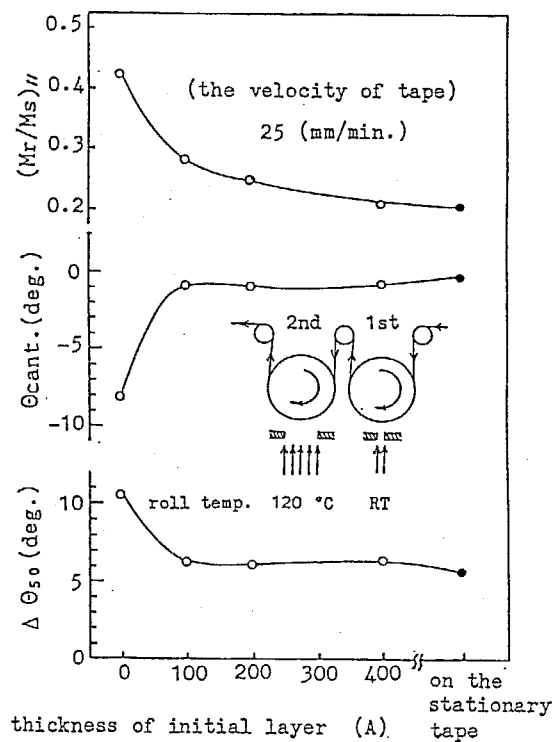


図 6-38: 2段階スパッタ法における Co-Cr 膜の  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  および  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の配向度制御層厚み依存性

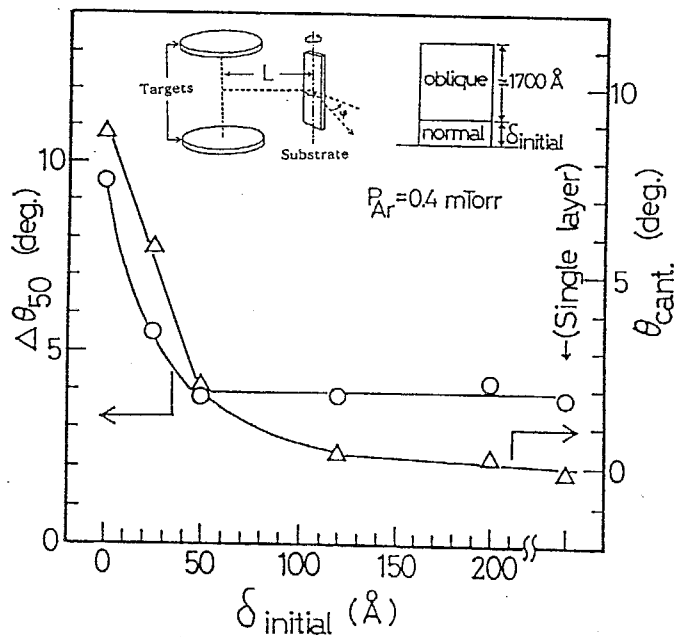


図 6-39: ガラス基板の場合の配向度制御層の  $\Delta\theta_{50}$ 、 $\theta_{cant}$  への効果

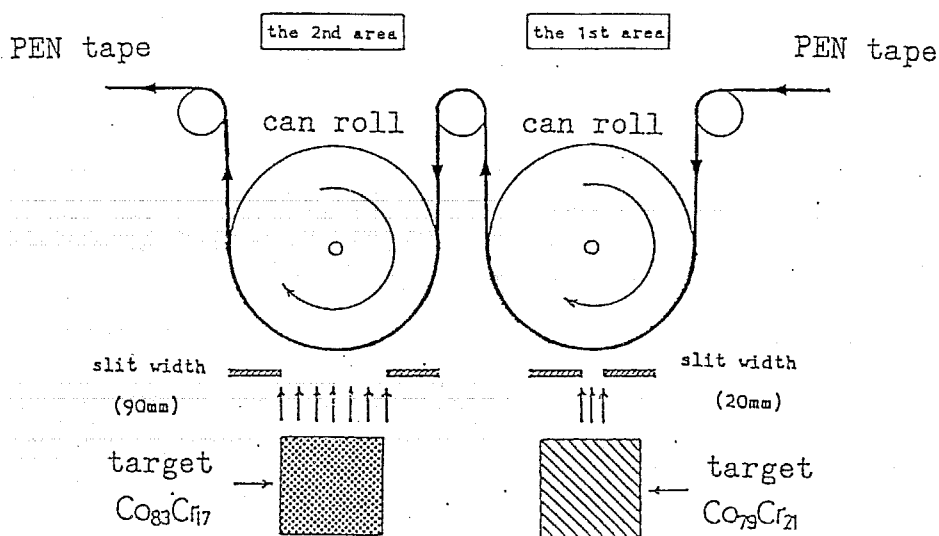


図 6-40: 大飽和磁化膜の作製のための2段階スパッタ法概略図

して2ステップスパッタ法を提案した。これは膜堆積領域を空間的に2分し、第一ゾーンで配向度制御層を形成し、第二ゾーンで主体となる層を形成する方法である。この方法において、上部層の結晶性が下部の100 Å程度の配向度制御層により著しく改善されることを応用して、大 $M_s$ でしかも高いc軸配向度を有するCo-Cr膜を作製することができる可能性のあることを見いだした。この方法は下部層と上部層の作製時の基板温度等の作製条件を独立して制御できることから、今後Co-Cr媒体に限らず種々のフレキシブル媒体の作製に応用することができると思われる。

## 6-5 軟磁性 Ni-Fe 裏打ち層の配向度制御

### 6-5-1 Ni-Fe 裏打ち層の配向度制御の必要性

垂直磁気記録媒体では、Co-Cr媒体に軟磁性層を裏打ちした2層膜媒体においてCo-Cr単層膜の場合と比べ記録感度、再生感度ともに向上することが知られている。この裏打ち層の役割は、第1に主磁極あるいは補助磁極励磁型垂直磁気ヘッドの磁路の一部として動作し、記録・再生時の感度を高くすること



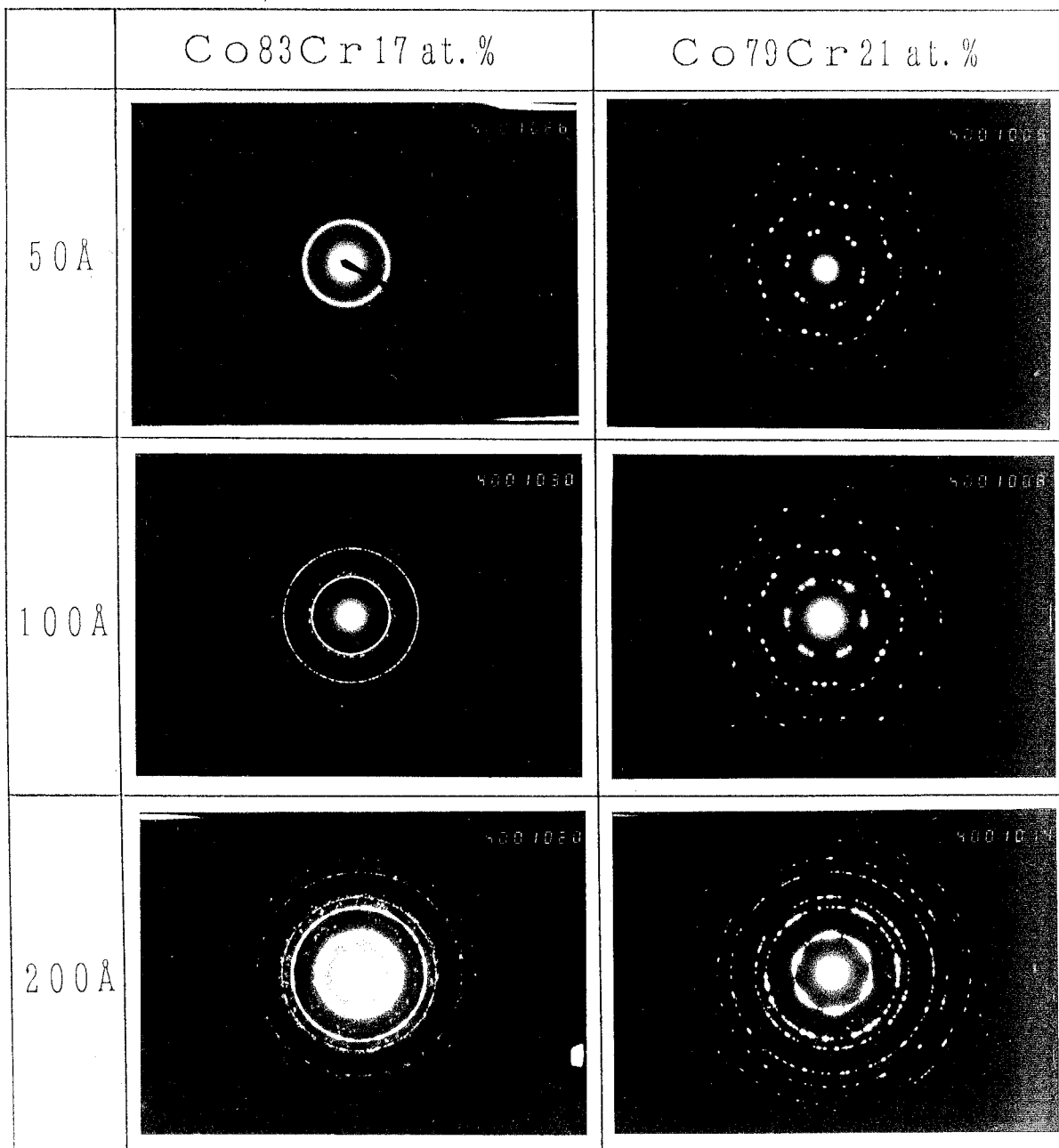


図 6-41: Co<sub>79</sub>Cr<sub>21</sub> と Co<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> の組成の膜の極薄膜領域における電子線回折像

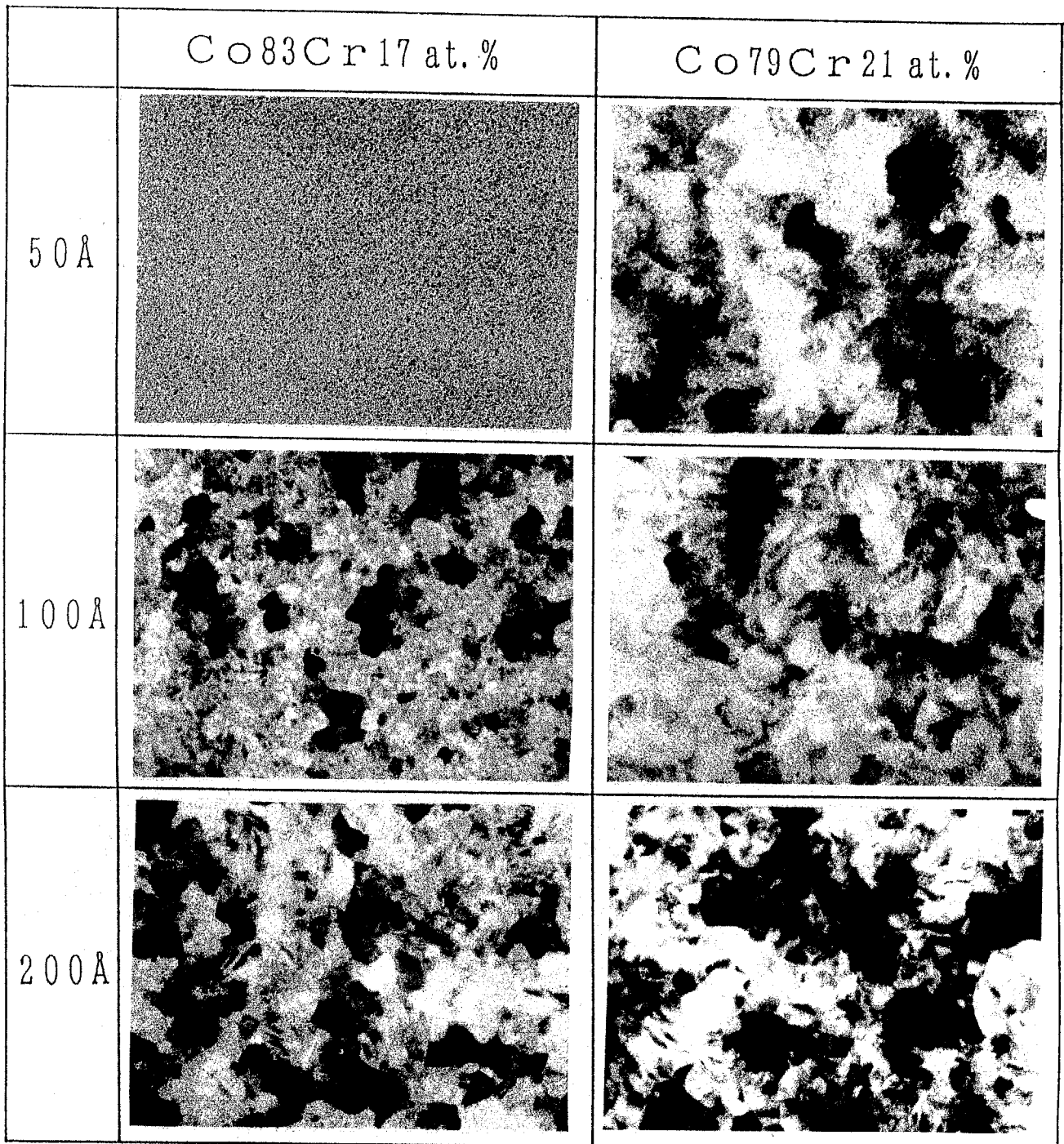


図 6-42: Co<sub>79</sub>Cr<sub>21</sub> と Co<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> の組成の膜の極薄膜領域における透過電子顕微鏡像

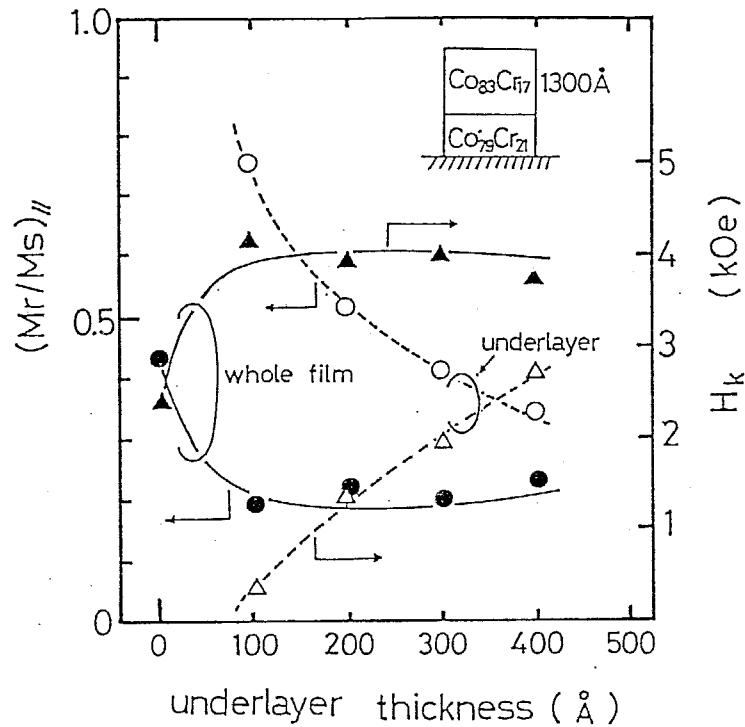


図 6-43: 異方性磁界  $H_k$  と面内角形比  $(M_r/M_s)_{\parallel}$  の下地層厚み依存性

にある。このように、裏打ち軟磁性層と主磁極軟磁性層との間の強い相互作用によって強い磁束集中効果を示し、Co-Cr 単層膜媒体に比べ 10 倍程度の強い垂直磁界を得ることが出来ることがわかっている。このことが記録感度および再生効率向上の大きな要因であるとされている。第 2 の裏打ち層の役割としては、媒体内の記録磁化が Co-Cr 記録層と軟磁性層を通る馬蹄形の磁化モードとなり、Co-Cr 層の裏面の磁極を減少させ、記録磁化の安定化を図ることにある。本研究では軟磁性層として  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  組成のパーマロイのスパッタ膜を用い、その上部の記録層として、大飽和磁化を有する  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  組成の膜を有する 2 層膜媒体を PEN (Polyethylene Naphthalate) フレキシブルテープ基板上に形成することを目標とし、以下主としてパーマロイの結晶性および結晶配向性の向上、併せて軟磁気特性の制御を試みた後、良好な結晶配向度を有するパーマロイ上に形成した Co-Cr 膜の結晶性の向上について述べ、実際の 2 層膜媒体の実現を目指した。

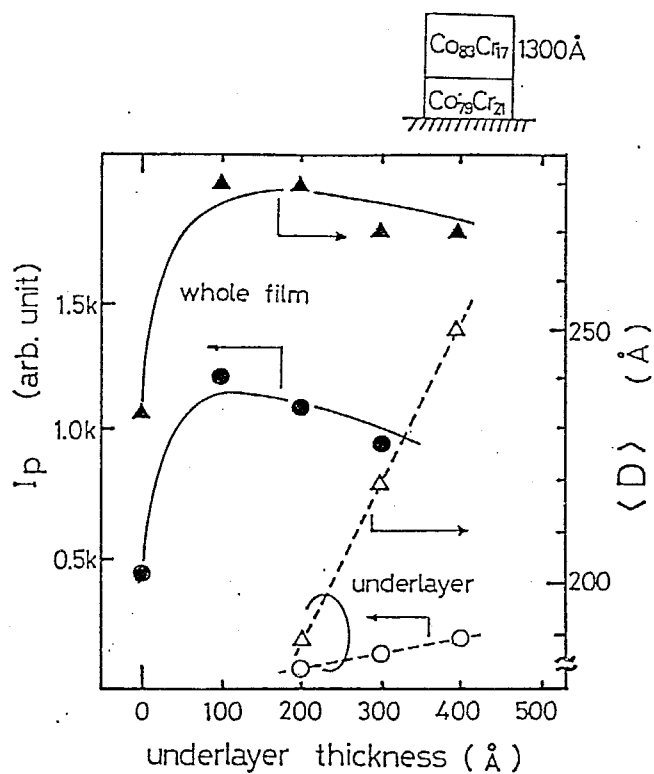


図 6-44: X線回折ピーク強度  $I_p$ 、結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地層厚み依存性

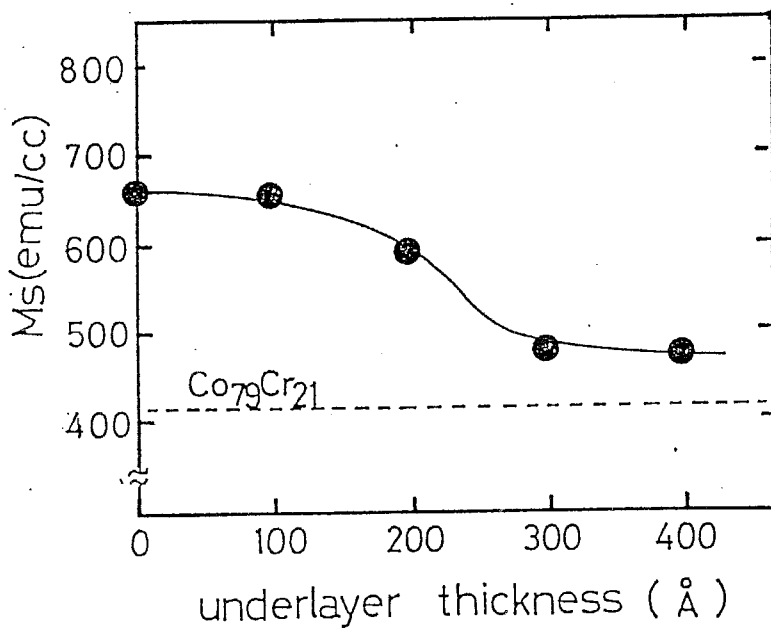


図 6-45: 膜全体の  $M_s$  の配向度制御層 (下地層) の厚み依存性

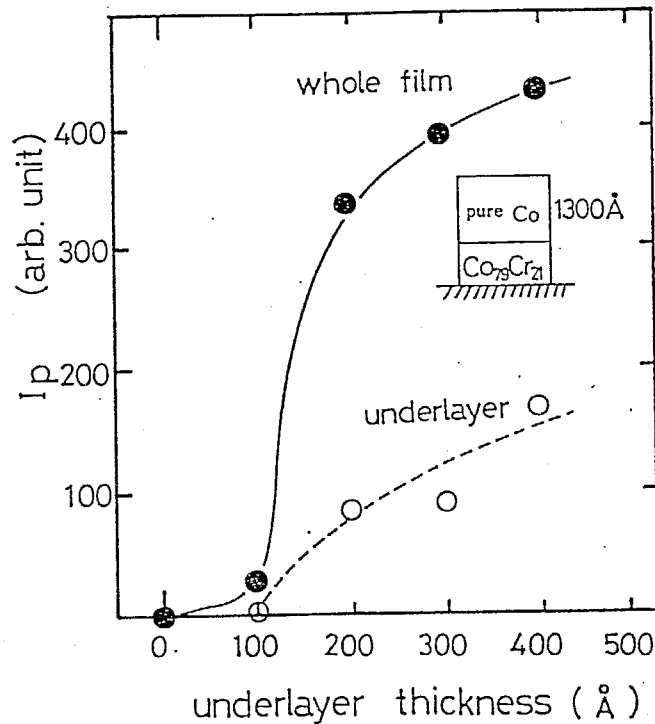


図 6-46: 上部層を純 Co とした場合の配向度制御層 ( $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) 厚み依存性

### 6-5-2 軟磁性 Ni-Fe(パーマロイ) 単層膜

パーマロイは Fe と Ni の固溶体で fcc (面心立方格子) 構造を有しており、軟磁性合金の代表的なものである。しかしスパッタ等により通常の基板上に直接堆積させると、その結晶配向性が著しく低下することが知られている。

ところで図 6-47 および図 6-48 に fcc (面心立方格子) 構造と hcp (六方最密格子) 構造のモデルを示す。図 6-47 (a) は fcc 構造の単位格子を、また図 6-47 (b) は体対角線方向 (最密面である (111) 面方向) の球の積み重ねを示している。同様に図 6-48 (a) は、hcp 構造の単位格子を示すが、一般には 3 つ合わせて点線を含めて図示している。図 6-48 (b) は最密面の球の積み重ねを示している。図からわかるように両者の違いは、hcp が  $\cdots \text{ABABAB} \cdots$  の積層で fcc が  $\cdots \text{ABCABC} \cdots$  の積層であることではない。また原子間距離はパーマロイの (111) 面が  $2.4997 \text{ \AA}$  で、CoCr の (002) 面が  $2.5034 \text{ \AA}$  であり比較的近い。つまり fcc 構造のパーマロイが (111) 配向し、また hcp 構造の CoCr が (002) 配向 (c 軸配向) していれば、両者を積層したときのエピタキシャル関係は良好であ



図 6-47: fcc (六方最密格子) 構造のモデル図 (a)fcc 構造の単位格子 (b) 最密面方向の結晶構造



図 6-48: hcp (六方最密格子) 構造のモデル図 (a)hcp 構造の単位格子 (b) 最密面方向の結晶構造

ると言える。また上部の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層も、下地層 (配向度制御層) の結晶性が悪いと結晶性と磁気特性が悪化する。ここでは軟磁性パーマロイ層が下地層となるので、このパーマロイ層の結晶配向度を向上させる必要がある。つまり前節で用いた 2 ステップスパッタ法と同様な方法で、配向度制御層に  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  を用いてパーマロイの (111) 方向の配向度を向上させることが可能であると考えられる。

テープ媒体作成用連続対向ターゲット式スパッタ装置において  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  ターゲットを用いたときの放電特性を図 6-49 に示す。Co-Cr ターゲット等と比べると、同一スパッタガス圧でも一般的に放電電圧が高く、これは、高透磁率のターゲットを用いた事によりターゲット間の磁束分布が変わっている事と、Fe 系材料に特有の放電電圧の高さが現れているものと考えられる。本実験におい

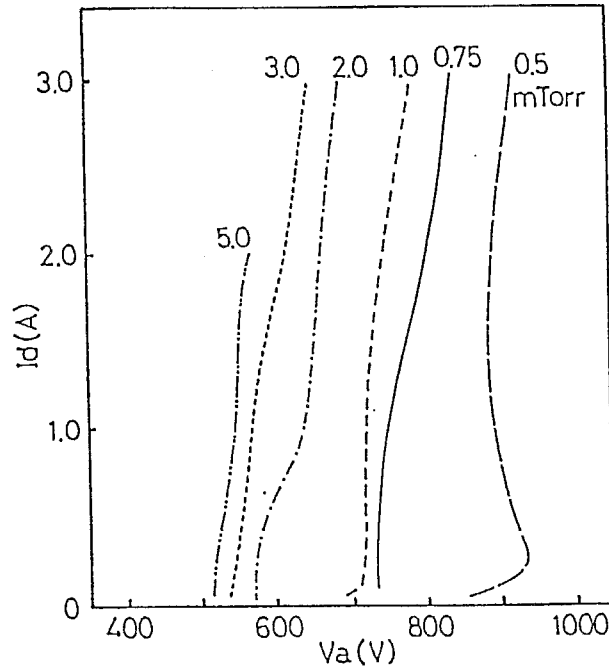


図 6-49:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  ターゲットを用いたときの放電特性

て実際の薄膜を作製する場合には、スパッタガス圧  $P_{Ar}$  を 0.5~2.0 mTorr の範囲で変えて膜作製を行った。なお膜厚は  $5000 \text{ \AA}$  で一定とし、キャンロールを静止した状態(静止基板)で成膜した。放電電圧は 650~880 V ( $P_{Ar}$  による)、放電電流 3.0 A、基板温度は室温 (R.T.)、膜厚は約  $5000 \text{ \AA}$  の膜を作成して評価した。

結晶性について結晶面間隔  $d$ 、 $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$ 、(111) 面回折強度  $I_p$ 、平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  のスパッタ Ar ガス圧  $P_{Ar}$  依存性を図 6-50、図 6-51 に示す。 $P_{Ar}$  による変化は小さいが、面間隔は低ガス圧側になるにつれて大きくなっており、これは Co-Cr 等他の膜においても観測される結果と同様である。 $\Delta\theta_{50}$  を見ると全体にわたって  $20^\circ$  以上の大きな値をとっている。 $I_p$  も  $5000 \text{ \AA}$  という膜厚を考慮すると非常に小さい。つまり結晶性は極端に悪いと言える。いずれにせよ  $P_{Ar}$  に対する変化は小さく、これによる結晶性の制御は困難といえる。

膜厚依存性を調べるために、膜厚を  $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲で変えその特性を調べた。なお基板 (PEN) は静止状態で成膜した。スパッタ条件は、上節に記したものとほぼ同一で、 $P_{Ar}$  は 0.5 と 2.0 mTorr の 2 種類を検討した。

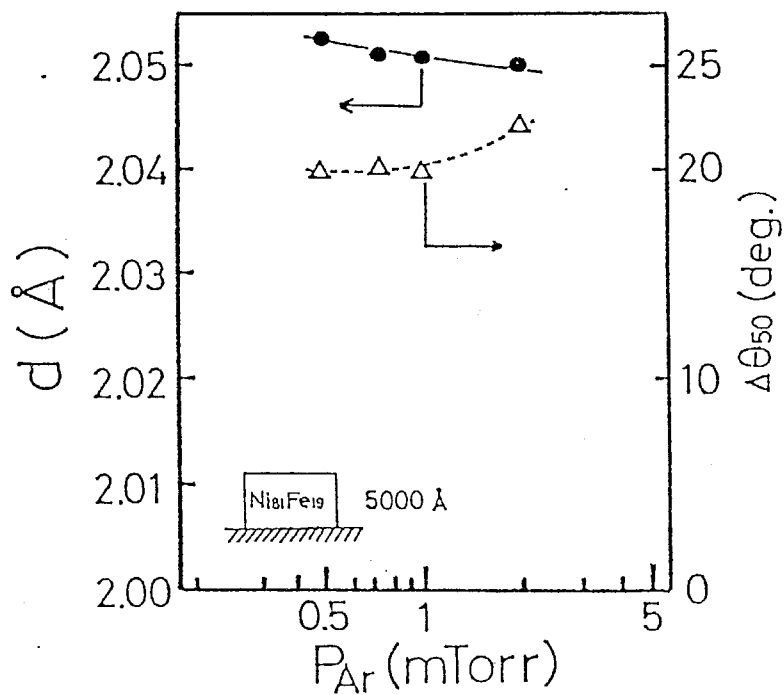


図 6-50: 結晶面間隔  $d$ 、 $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  のスパッタ Ar ガス圧  $P_{Ar}$  依存性

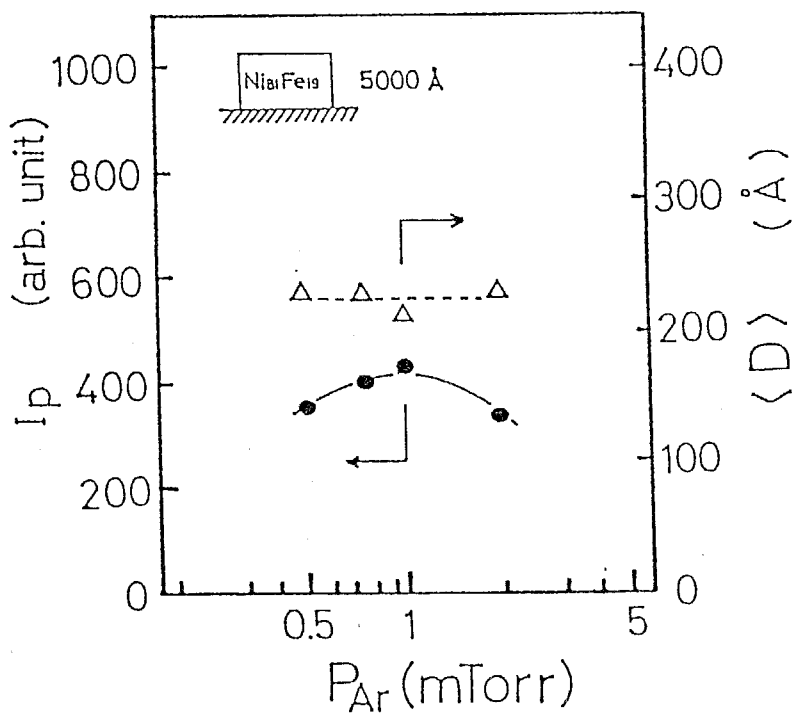


図 6-51: (111) 面回折強度  $I_p$ 、平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  のスパッタ Ar ガス圧  $P_{Ar}$  依存性



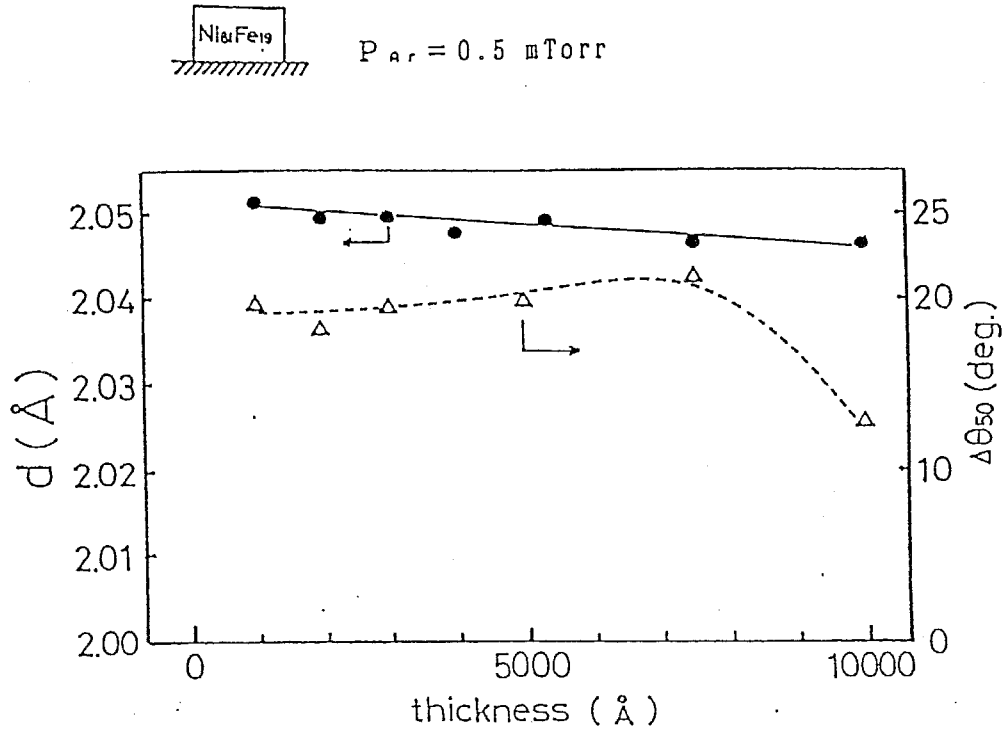


図 6-52: 0.5 mTorr で作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

まず結晶性について図 6-52、図 6-53、図 6-54 および図 6-55 に示す。ここで  $\Delta\theta_{50}$  に注目すると、 $P_{Ar}$  が 0.5 mTorr のときは  $1 \mu\text{m}$  以上で、また 2.0 mTorr のときは 5000 Å 以上の膜厚で  $\Delta\theta_{50}$  が  $20^\circ$  以上から  $12^\circ$  程度へ改善されている。また  $\Delta\theta_{50}$  が小さくなると  $I_p$  が急激に大きくなっている。膜厚が厚いと結晶性が若干良くなることがわかった。しかしながら 2 層膜媒体の裏打ち層としては、5000 Å 以下の膜厚の方が記録再生特性の点で適していることがわかっていて、さらには上部の Co-Cr 層の配向度をよくするためにも、 $\Delta\theta_{50}$  が少なくとも  $10^\circ$  以下であるべきである。

一方、磁気特性についての変化を図 6-56、図 6-57、図 6-58 および図 6-59 に示す。ここで面内保磁力  $H_{c//}$ 、面内角形比  $S$ 、保磁力角形比  $S^*$  に注目する。膜厚が 2000 Å 以下のとき  $H_{c//}$  は 1~3 Oe の良好な軟磁気特性を示しているが、3000 Å 以上になると 20 Oe 程度まで急激に上昇してしまう。さらに  $S$  および  $S^*$  は 3000 Å 付近で磁化容易軸方向と磁化困難軸方向の差異がなくなり、面内の一軸異方性がなくなり等方的になっていることがわかる。これは Rotatable

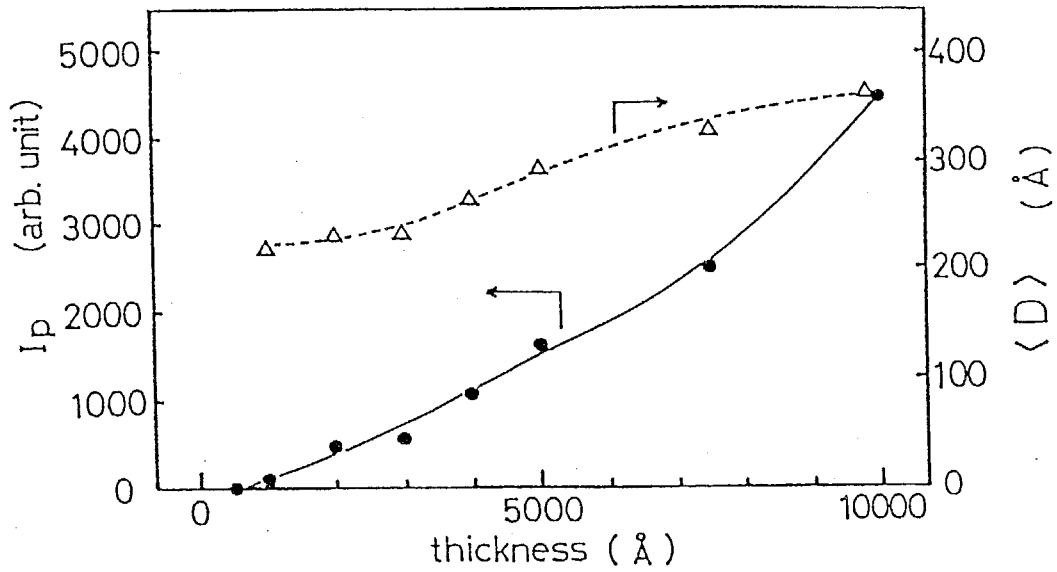


図 6-53: 0.5 mTorr で作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の (111) 面回折強度  $I_p$  および平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の膜厚依存性

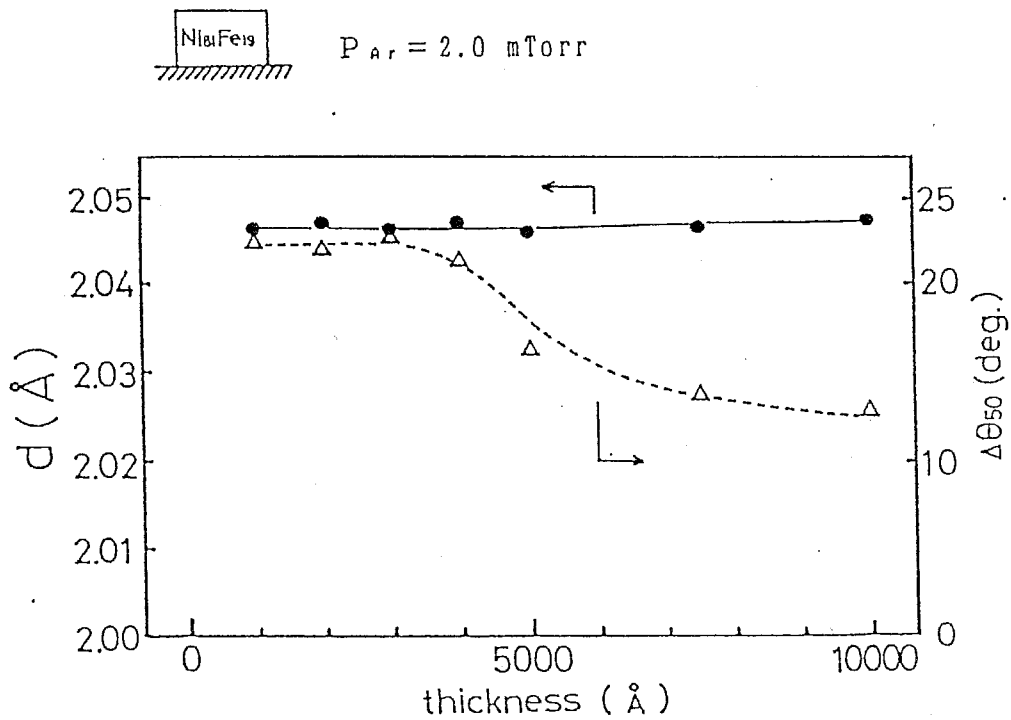


図 6-54: 2.0 mTorr で作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の膜厚依存性

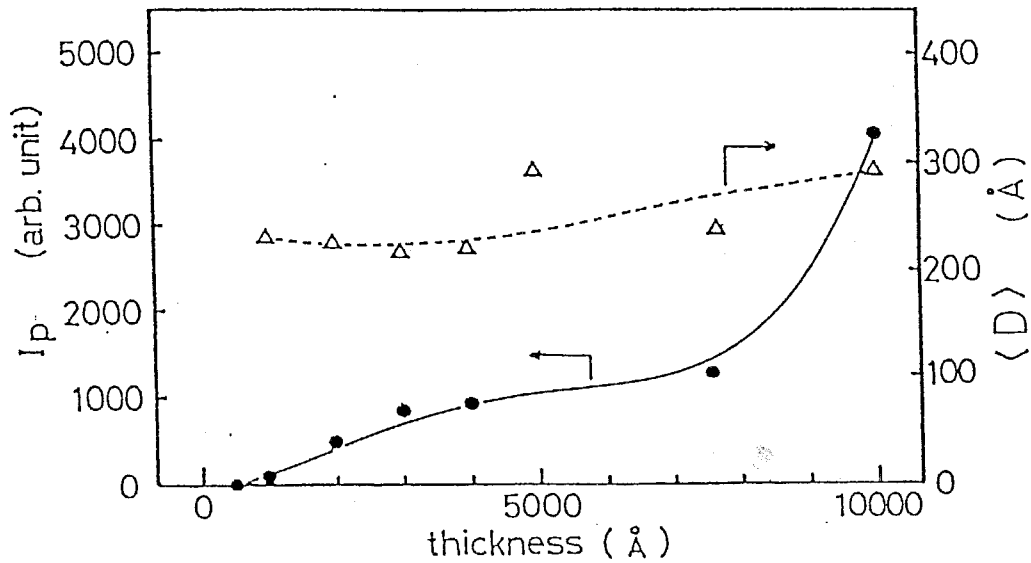


図 6-55: 2.0 mTorr で作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の (111) 面回折強度  $I_p$  および平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の膜厚依存性

Anisotropy(回転異方性)と呼ばれるパーマロイ膜特有の性質であると考えられる<sup>17</sup>。これは強い磁場を印加すると、パーマロイ薄膜の容易軸の方向が瞬時にその印加磁場の方向に回転するという現象である。

図 6-60 はこのような膜において観測される磁化曲線である。十分大きな磁界を膜面内のある方向(これを  $y$  方向とする)に加えると、磁化はこれと平行になって飽和する。次に磁界を減少させると、膜面に垂直方向にある一軸異方性の異方性磁界  $H_k$  に等しくなったとき、図 6-61 に示すように縞状磁区に分裂し、磁界の減少とともに磁化と膜面のなす角  $\theta$  が増加して減磁するから、図 6-60 の上辺に見られる傾いた直線状の磁化曲線となる。磁界の向きを  $-y$  方向に変えても、しばらくは  $\theta$  の値を増すだけだが、ある値  $-H_c$  に達すると磁化が膜面内で回転し初め、これに伴い縞の向きも回転し、やがて磁化は完全に  $-y$  方向に向かう。これが図 6-60 の  $H = -H_c$  における垂直の磁化曲線に対応する。さらに磁界の大きさを増すと、今度は  $\theta$  が小さくなり、 $H = -H_k$  のとき  $\theta = 0$  となり、飽和に達する。縞状磁区は回転することが知られており、このことが rotatable anisotropy の原因であると言える。

<sup>17</sup> 金原、藤原：「薄膜」(応用物理学選書) 裳華房 (1979 年)

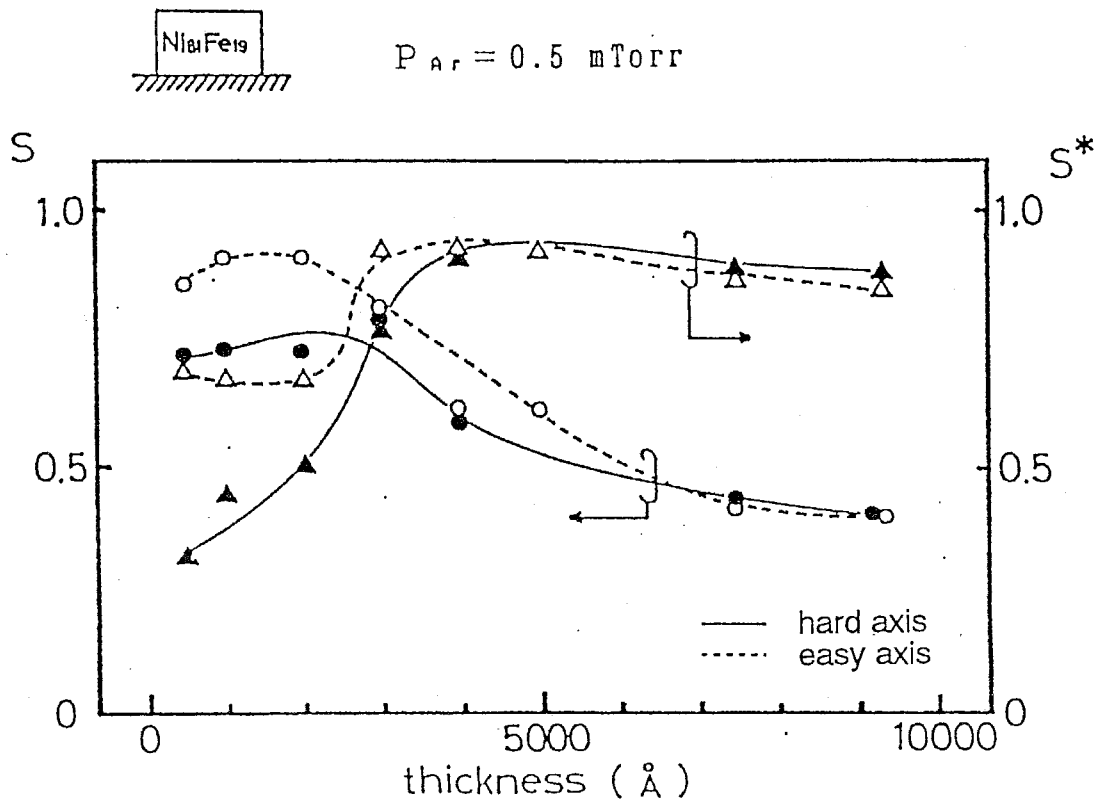


図 6-56: 0.5mTorr で作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内角形比  $S$  および保磁力角形比  $S^*$  の膜厚依存性

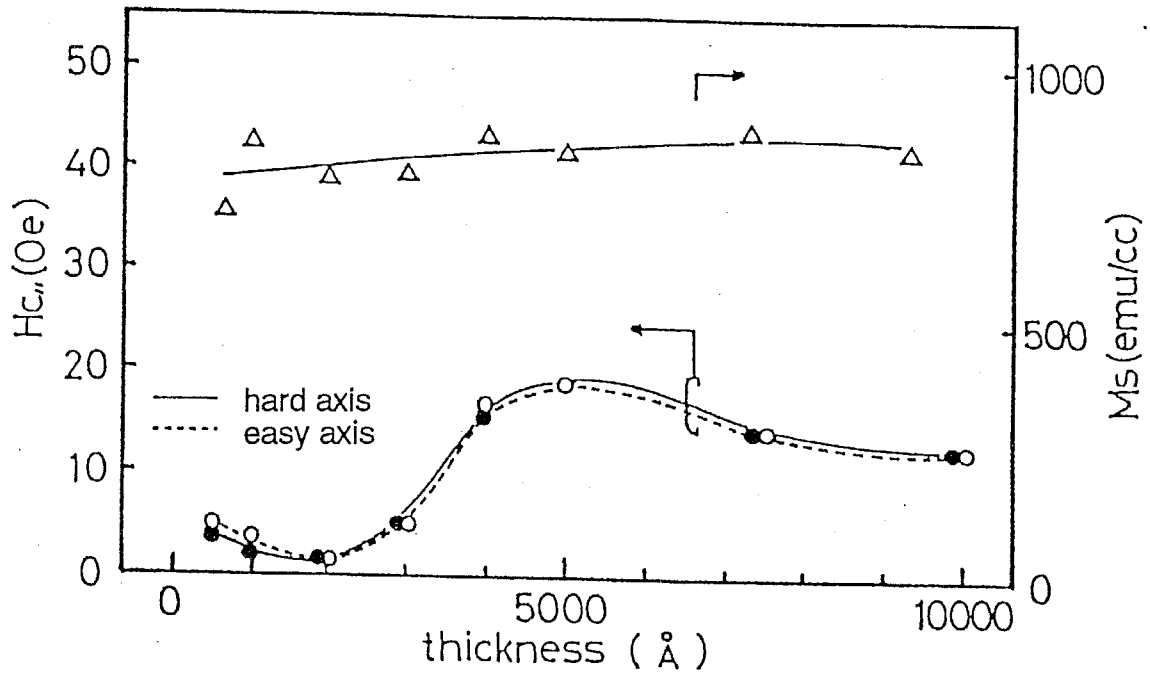


図 6-57: 0.5mTorr で作製した Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 膜の面内保磁力 H<sub>c//</sub>、飽和磁化 M<sub>s</sub> の膜厚依存性

ところで図 6-60 に示されるループを見ると残留磁化 M<sub>r</sub> が小さく角形比 S も小さいことがわかる。図 6-56、図 6-58 を見ても膜厚の厚い領域では S が小さくなっている。さらに垂直異方性磁界 H<sub>k</sub> をもつことにより H<sub>c</sub> も大きくなる。(図 6-57、図 6-59)。

このような縞状磁区構造は正の垂直磁気異方性を有し、かつ異方性定数 K、交換スティフネス定数 A、飽和磁化 M<sub>s</sub> で定まる臨界膜厚 t<sub>c</sub> 以上の膜厚の薄膜において発生する。この臨界膜厚 t<sub>c</sub> を計算によって求める<sup>18</sup>。

図 6-61 において磁区幅を w とおくと θ は x の関数で、

$$\theta = (-1)^n 2\theta_0 \frac{x - nw}{w} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

ただし、 $|x - nw| \leq \frac{w}{2}$  となる。

ここで膜の単位体積当りのエネルギーを求める。交換エネルギー E<sub>a</sub> は、交

<sup>18</sup>N.Saito, H.Fujiwara and Y.Sugita : J.Phys.Soc.Jpn., 19 (1964) 421

Y.Maruyama : J. Phys. Soc. Jpn., 21 (1966) 2253

Y.Maruyama : J. Phys. Soc. Jpn., 23 (1967) 510

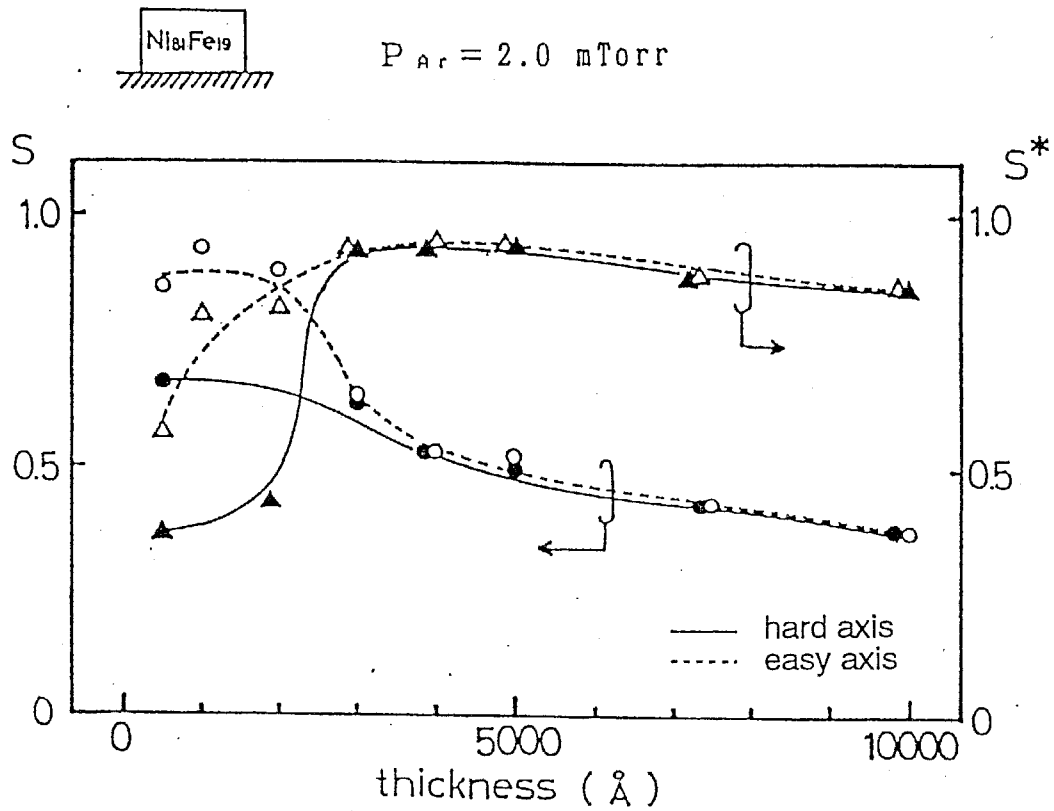


図 6-58: 2.0mTorr で作製した  $Ni_{81}Fe_{19}$  膜の面内角形比 S および保磁力角形比  $S^*$  の膜厚依存性

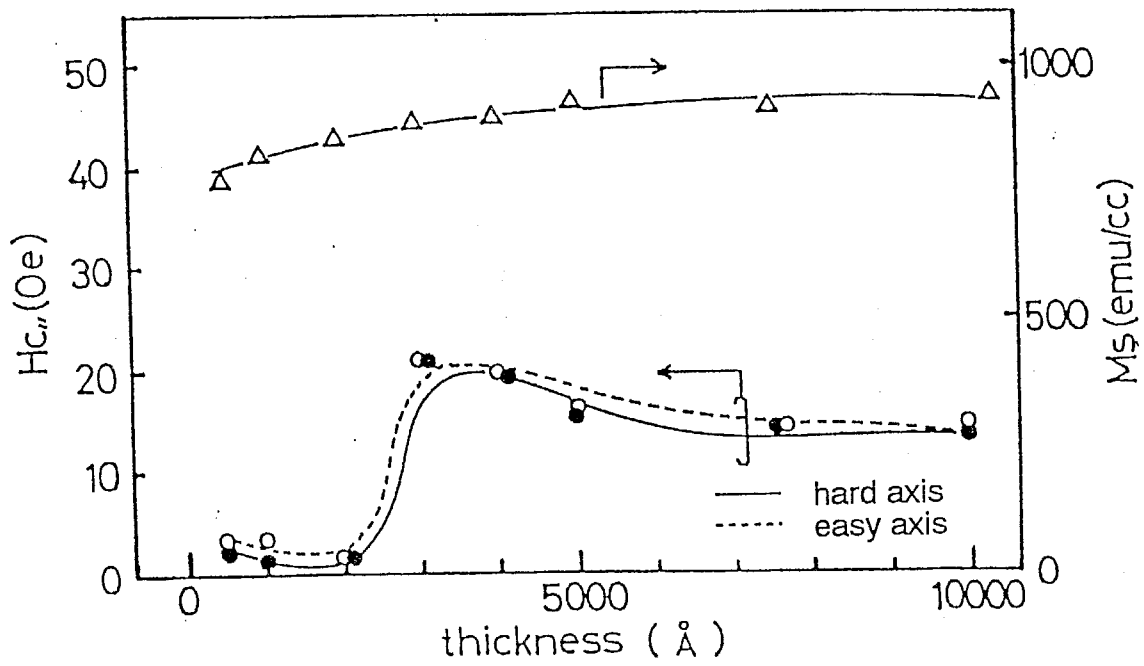


図 6-59: 2.0mTorr で作製した  $Ni_{81}Fe_{19}$  膜の面内保磁力  $H_{c//}$ 、飽和磁化  $M_s$  の膜厚依存性

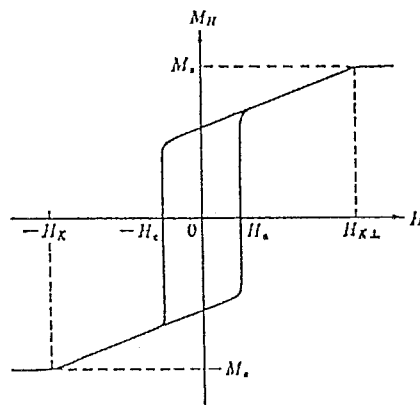


図 6-60: 縞状磁区構造を有する NiFe 膜の回転異方性の磁化ループ

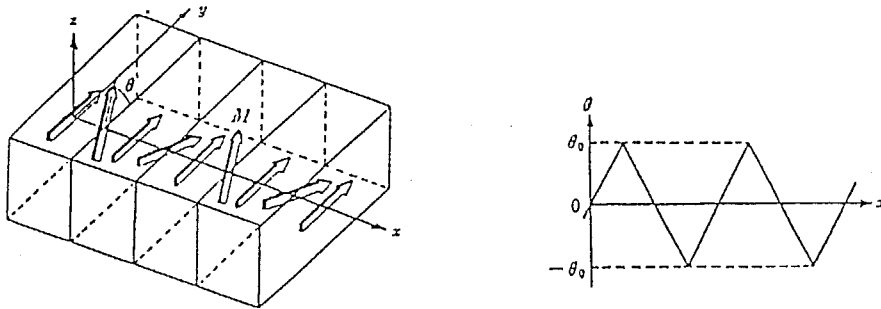


図 6-61: 縞状磁区構造のモデル図\*1

換定数を  $A$  として、

$$E_a = A(2/w)^2 \theta_0^2$$

また異方性エネルギー  $E_k$  は、異方性定数を  $K$  として、

$$E_k = -\frac{K}{2} \left( 1 - \frac{\sin 2\theta_0}{2\theta_0} \right)$$

と容易に求められる。静磁エネルギー  $E_s$  の計算はやや複雑であるのでここでは割愛するが<sup>18</sup>、膜厚を  $t$  とするとき  $E_s$  は、

$$E_s = M_s^2 \frac{w}{t} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\pi t}{w}\right) \right\} \cos^2 \theta_0 \times \left\{ \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \theta_0} - \frac{1}{\frac{\pi}{2} + \theta_0} \right\}^2 \quad (6.1)$$

となる。消磁状態では膜の全エネルギー  $E$  はこれらの和で表され、

$$E = E_a + E_k + E_s$$

となる。 $w$  は  $E$  を最少にするように決まる。6.1 式の指数関数の項を無視し、また  $\theta_0 \ll 1$  の近似により、 $\partial E / \partial w = 0$  の条件から、

$$w = 2 \left( \frac{\pi^2}{8} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{At}{M_s^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.2)$$

となる。また、全エネルギー  $E$  はこれらの式を代入し、三角関数の項をテイラー展開して  $\theta_0^4$  の項までをとると、

$$E = E_2 \theta_0^2 + E_4 \theta_0^4$$



となる。ここで、

$$E_2 = A \left( \frac{2}{w} \right) 2 - \frac{K}{3} + \left( \frac{8}{\pi^2} \right)^2 M_s^2 \frac{w}{t} \quad (6.3)$$

$$E_4 = \frac{K}{20} - \left( \frac{8}{\pi^2} \right)^2 \left( 1 - \frac{8^2}{\pi} \right) M_s^2 \frac{w}{t} \quad (6.4)$$

である。ここでは  $\partial E / \partial \theta_0 = 0$ 、 $\partial^2 E / \partial \theta_0^2 > 0$  をみたし、 $\partial E / \partial \theta_0 = 2\theta_0(E_2 + 2E_4\theta_0^2) = 0$  かつ、 $\partial^2 E / \partial \theta_0^2 = 2(E_2 + 6E_4\theta_0^2) > 0$

もし  $\theta_0 \neq 0$  なら、

$$E_2 < 0, \quad E_4 > 0$$

の条件が必要である。6.2式を6.4、6.4式に代入して考えると常に  $E_4 > 0$  であるので、残る  $E_2 < 0$  の条件を考える。臨界膜厚  $t_c$  は  $E_2 = 0$  より、

$$t_c = 27 \left( \frac{8}{\pi^2} \right)^2 \left( \frac{AM_s^4}{K^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

となる。K は磁歪定数  $\lambda$  と内部応力  $\sigma$  から、

$$K = \frac{3}{2} \lambda \sigma$$

となる。

$A = 0.8 \times 10^{-6}$  erg/cm とし上式を6.5式に代入し、

$$t_c = 1.4 \times 10^{-5} \frac{M_s^2}{\lambda \sigma}$$

を得る。これに  $M_s = 750$  emu/cc、 $\lambda = 1 \times 10^{-5}$  程度、さらに  $\sigma = 3 \times 10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup> を代入すると  $t_c = 3500$  Å 程度となり、実験結果によく一致する。 $\sigma$  は一般にこの程度であるが、 $\lambda$  はやや大きめになっている。しかし  $\lambda$  はパーマロイの組成に依存するので、薄膜中のわずかな組成ずれを考えると理にかなっている。

### 6-5-3 段階スパッタ法によるパーマロイ膜の結晶性改善

先にも述べたようにパーマロイの fcc 構造の (111) 面は Co-Cr の hcp 構造の c 面と格子定数が殆ど等しい稠密面であるため、両者の間にはエピタキシー関係が成立する。これまで述べた通りパーマロイを直接スパッタ法で膜を作成し

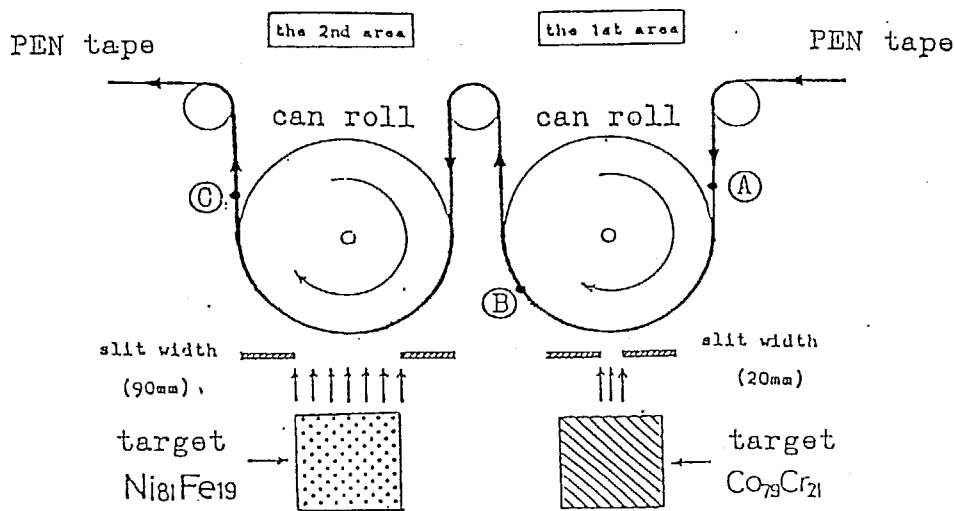


図 6-62: 2 段階スパッタ法による NiFe 膜の作製概念図

た場合には、 $\langle 111 \rangle$  配向膜を得るのは困難であった。パーマロイ膜の  $\langle 111 \rangle$  軸を配向させる方法としては基板に RF バイアスを印加する方法が知られているが、多層に積層させた構造の膜を作成する場合には装置の電気的な設計に複雑さを増す事になる可能性がある。ここでは前節で述べた 2 段階スパッタ法を用い、図 6-62 にあるような装置構成にして、パーマロイ膜の結晶配向性向上のため  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層を下地層として採用する事により実現する事を目指した。

下地膜厚依存性を調べるため、ここでは下地層  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  の膜厚を  $100 \sim 300 \text{ \AA}$  の範囲で変えその特性を調べた。スパッタ条件を以下に示す。下地層 ( $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) としては室温基板上にガス圧  $P_{Ar}$  を  $0.3 \text{ mTorr}$  の条件で  $100 \sim 300 \text{ \AA}$  程度堆積させた。その上に堆積するパーマロイ層 ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) は、室温基板上にガス圧  $P_{Ar}$  を  $2.0 \text{ mTorr}$  の条件で、膜厚を  $2000 \text{ \AA}$  (静止基板)、 $1550 \text{ \AA}$  (移動基板) として堆積させた。

基板 (PEN) は静止基板と移動基板の両方で成膜した。下地  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層形成時のスパッタガス圧  $P_{Ar}$  は最も結晶性の良好だった  $0.3 \text{ mTorr}$  とした。またパーマロイ層の膜厚が臨界膜厚  $t_c$  以下のとき面内保磁力  $H_{c//}$  が小さく軟磁気特性の良好であることがわかっている。このためパーマロイ層の膜厚は  $2000 \text{ \AA}$  程度が理想的であると考えられる。

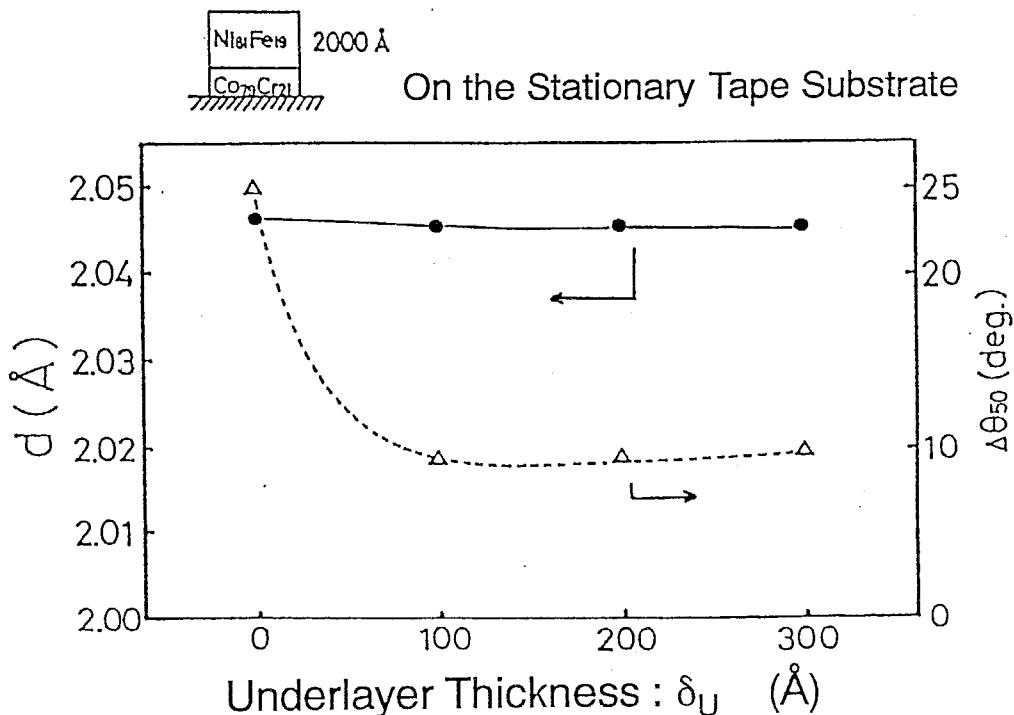


図 6-63:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (静止基板上)

まず最初に第1ゾーンで下地  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層を移動基板上に形成し、第2ゾーンで静止させパーマロイ層を  $2000 \text{ \AA}$  堆積した。

このときの  $\langle 111 \rangle$  面間隔  $d$ 、 $\langle 111 \rangle$  軸配向度  $\Delta\theta_{50}$ 、X線回折強度  $I_p$ 、結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地膜厚依存性を図 6-63、図 6-64 に示す。ここで  $\Delta\theta_{50}$  に注目すると、下地層なしのとき  $25^\circ$  という大きな値をとっているが、下地層がわずか  $100 \text{ \AA}$  の領域から  $10^\circ$  以下に著しく改善されている。 $I_p$  および  $\langle D \rangle$  は下地膜厚  $100 \text{ \AA}$  で下地層なしのときの3倍以上の大きさになっている。さきに述べた2段階スパッタ法による Co-Cr 層自体の改善ができたのと同様に、パーマロイ膜の結晶性もこの2ステップスパッタ法により改善できることがわかった。

また磁気特性について図 6-65、図 6-66 に示す。 $H_{c//}$ 、 $S$  および  $S^*$  を見ると、下地膜厚が  $100 \text{ \AA}$  では  $H_{c//}$  は  $2\sim 3 \text{ Oe}$  程度の良好な軟磁気特性を示しているが、下地膜厚が  $200\sim 300 \text{ \AA}$  と厚くなるにつれて  $H_{c//}$  は  $10\sim 20 \text{ Oe}$  と大き

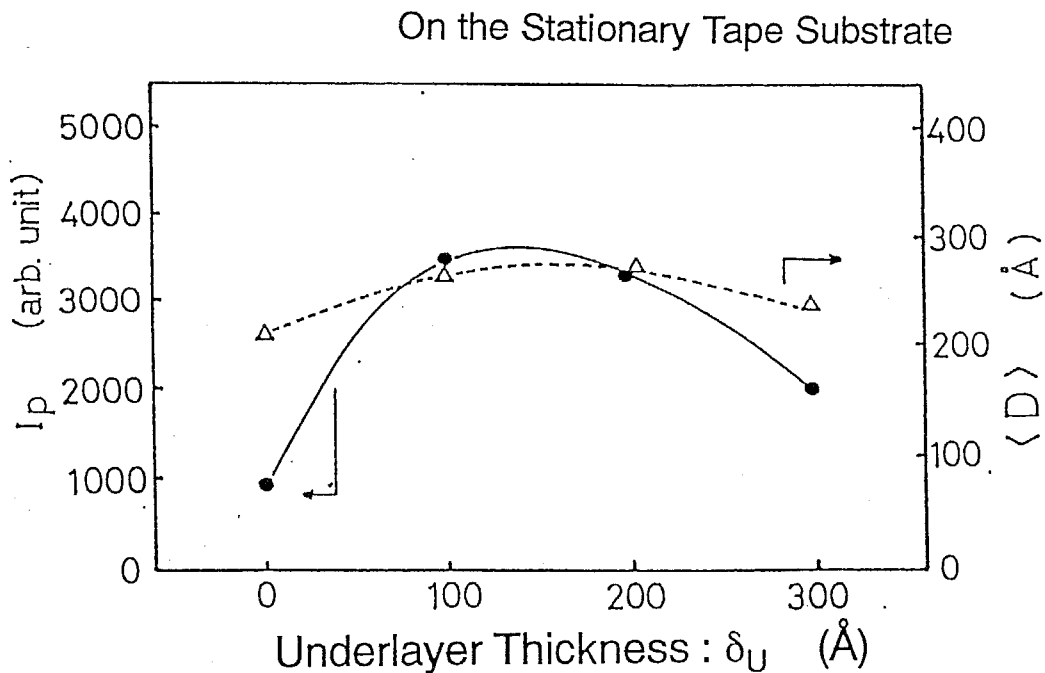


図 6-64:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の (111) 面回折強度  $I_p$  および平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (静止基板上)

なくなってしまう。このとき  $S$  および  $S_j$  の容易軸と困難軸との差異がなくなり、一軸異方性がなくなっている。つまり下地層が  $100 \text{ \AA}$  程度ではパーマロイ層の結晶性のみに影響を及ぼすが、 $200 \text{ \AA}$  以上になると結晶性のみならず静磁的な結合によって軟磁気特性にも影響を及ぼす。この静磁結合により (7-4) 式の静磁エネルギーが大きくなり臨界膜厚  $t_c$  が等価的に  $2000 \text{ \AA}$  以下になるとすると理解できる。

ここまではすべて静止基板上へ堆積させてきた。静止基板上でのパーマロイの結晶性が 2 ステップスパッタ法によって改善されることがわかった。これを受けて、斜め入射などの影響があり、静止基板上のときより結晶性が悪くなりやすい移動基板上への堆積を試みた。第 1 ゾーンでの下地層形成の条件は同様で、第 2 ゾーンでは移動基板上へ  $1550 \text{ \AA}$  堆積させた。

まず結晶性について  $d$ 、 $\Delta\theta_{50}$ 、 $I_p$ 、 $\langle D \rangle$ 、 $\theta_{cant}$  の下地膜厚依存性を図 6-67、図 6-68 および図 6-69 に示す。まず  $\Delta\theta_{50}$  は下地層なしのときは  $25^\circ$  程度の大きな値であるが、 $100 \text{ \AA}$  程度の下地層の形成により  $10^\circ$  以下となっている。また  $I_p$  および  $\langle D \rangle$  は著しく増大している。

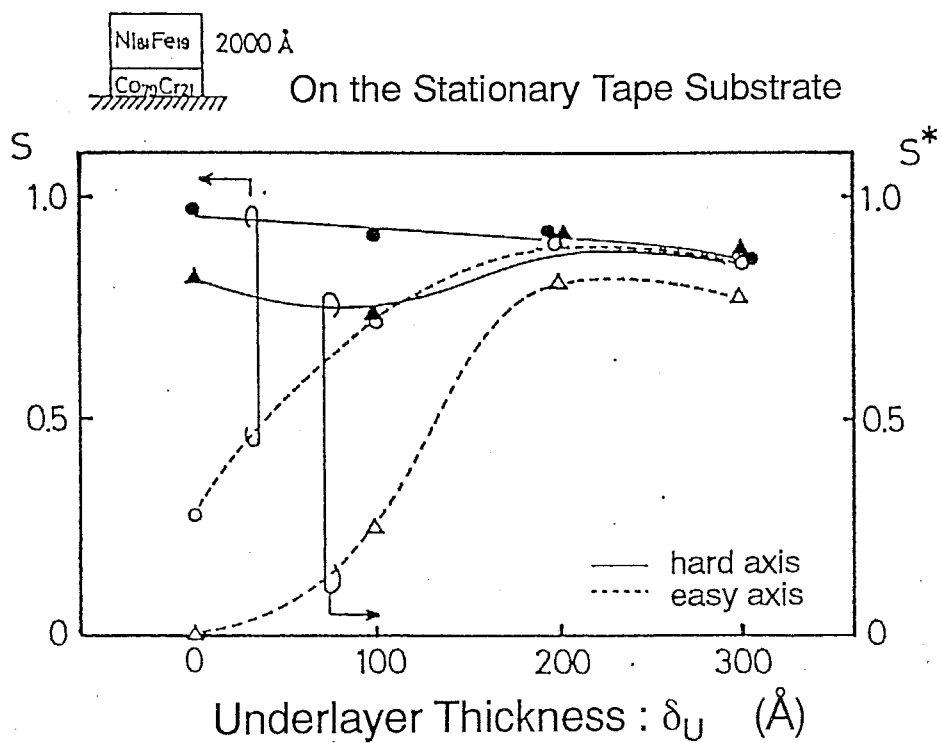


図 6-65:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内角形比  $S$  および保磁力角形比  $S^*$  の下地  $\text{Co-Cr}$  膜厚依存性 (静止基板上)

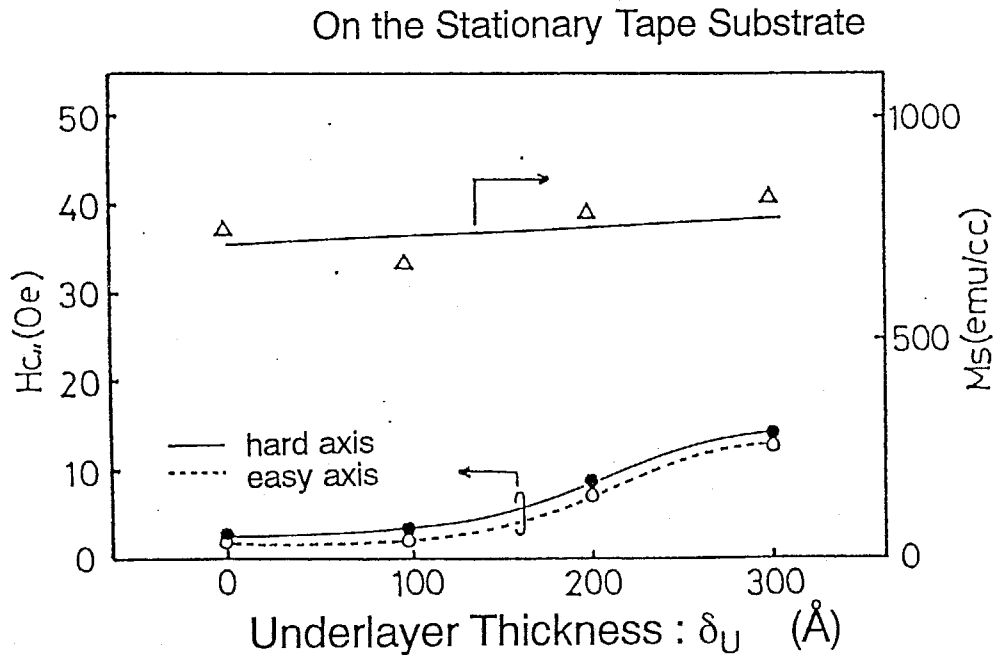


図 6-66:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内保磁力  $H_{c//}$ 、飽和磁化  $M_s$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (静止基板上)

つまり移動基板上であるにも関わらず結晶性の良好なパーマロイ膜が得られたと言える。さらに  $\theta_{cant}$  に注目すると、下地層なしでは斜め入射の影響を受けて  $4^\circ$  程度の大きな値になっていて結晶軸が傾いてしまっている。しかし下地層ありの場合は  $100 \text{ \AA}$  程度の領域から  $\theta_{cant}$  は  $2^\circ$  以下で斜め入射による影響は抑えられている。

さらに磁気特性を見てみると (図 6-70、図 6-71)、静止基板のときと同様の傾向で下地層の膜厚が厚いと  $H_{c//}$  が大きくなり、一軸異方性もなくなる。つまり下地層は膜厚  $100 \text{ \AA}$  のとき配向度制御層としてのみ働き、磁気的な作用はほとんどしない。しかし下地層の膜厚が  $200 \sim 300 \text{ \AA}$  以上になると磁気的な作用が大きくなり、上部パーマロイ層の軟磁気特性を悪化させてしまうと考えられる。

以上のことから、2ステップスパッタ法によってパーマロイ膜の結晶性を向上させることが可能であることがわかった。下地層 (配向度制御層) の膜厚は  $100 \text{ \AA}$  程度が適していて、パーマロイ膜の軟磁気特性を損なうことなく結晶性のみを改善できることが明らかになった。下地層の膜厚を  $200 \sim 300 \text{ \AA}$  と過剰

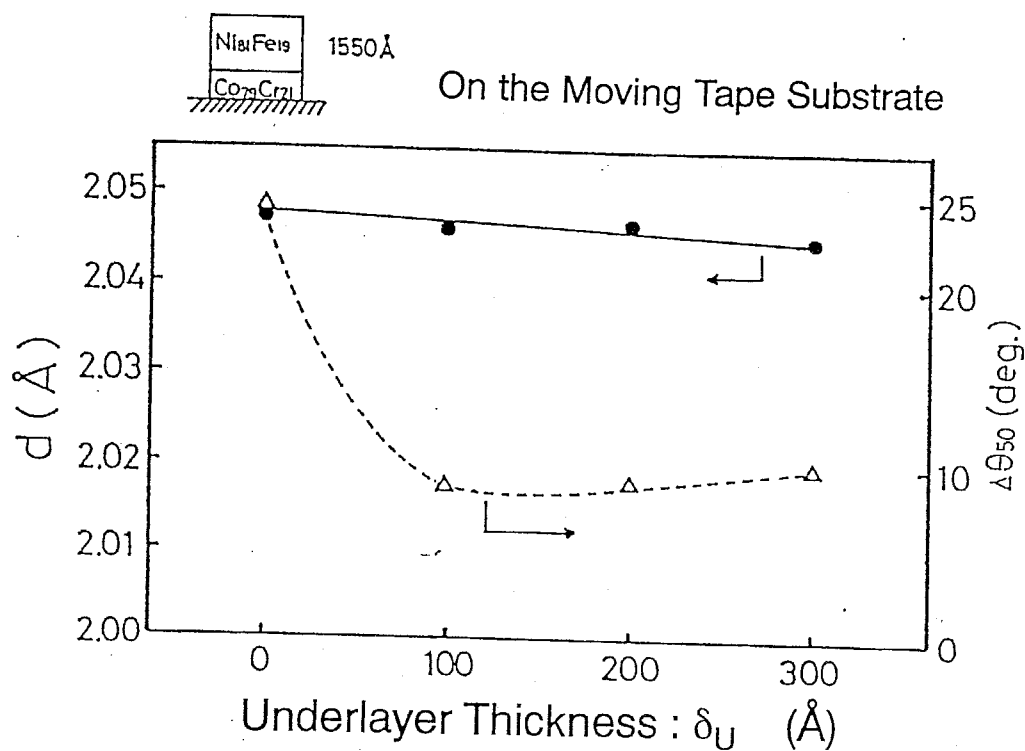


図 6-67: Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 膜の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (移動基板上)

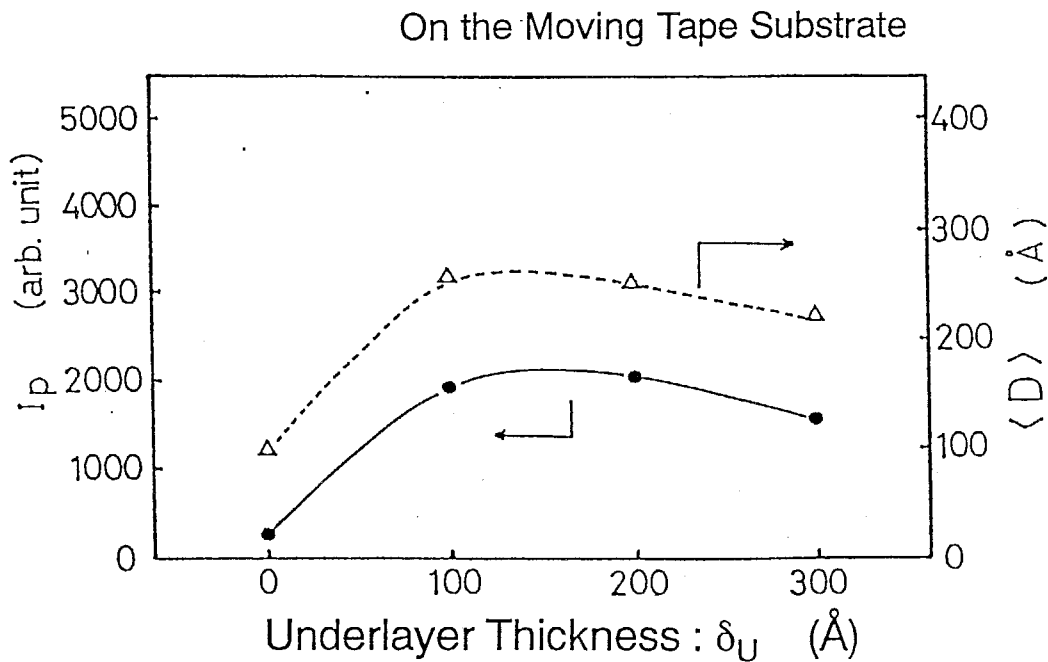


図 6-68:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の (111) 面回折強度  $I_p$  および平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (移動基板上)

に厚くすると、静磁的な結合によってパーマロイ膜の軟磁気特性を損なってしまふのではないかと考えられる。

パーマロイ膜厚依存性を調べるため、ここでは下地膜厚を  $100 \text{ \AA}$  で一定にし、上部パーマロイ層の膜厚を変えその特性を調べた。成膜条件としては、下地層 ( $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) については前節と同様な条件で作製した。パーマロイ層 ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) についてもスパッタガス圧  $P_{Ar}$  を  $2.0 \text{ mTorr}$  とし、膜厚を  $2000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$  (静止基板) と変化させて堆積した。

まず結晶性について  $d$ 、 $\Delta\theta_{50}$ 、 $I_p$ 、 $\langle D \rangle$  のパーマロイ膜厚依存性を図 6-72、図 6-73 に示す。 $\Delta\theta_{50}$  を見るとパーマロイ膜厚が  $2000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$  の厚い領域まで  $10^\circ$  以下の良好な値を示している。また図 6-55 に示す下地なしのときと比べて、 $I_p$  は飛躍的に増大していることがわかる。つまり、わずか  $100 \text{ \AA}$  程度の下地層 (配向度制御層) が、 $1 \mu\text{m}$  もの厚い膜の結晶性を向上させることができるのである。このことは薄膜作製時の初期に堆積させる層の結晶性の重要性を示したものであり、この結晶性が良ければ  $1 \mu\text{m}$  以上もの膜厚でも膜全体の結晶性が良くなり、逆にこの初期層の結晶性が悪ければその上部に結晶性の



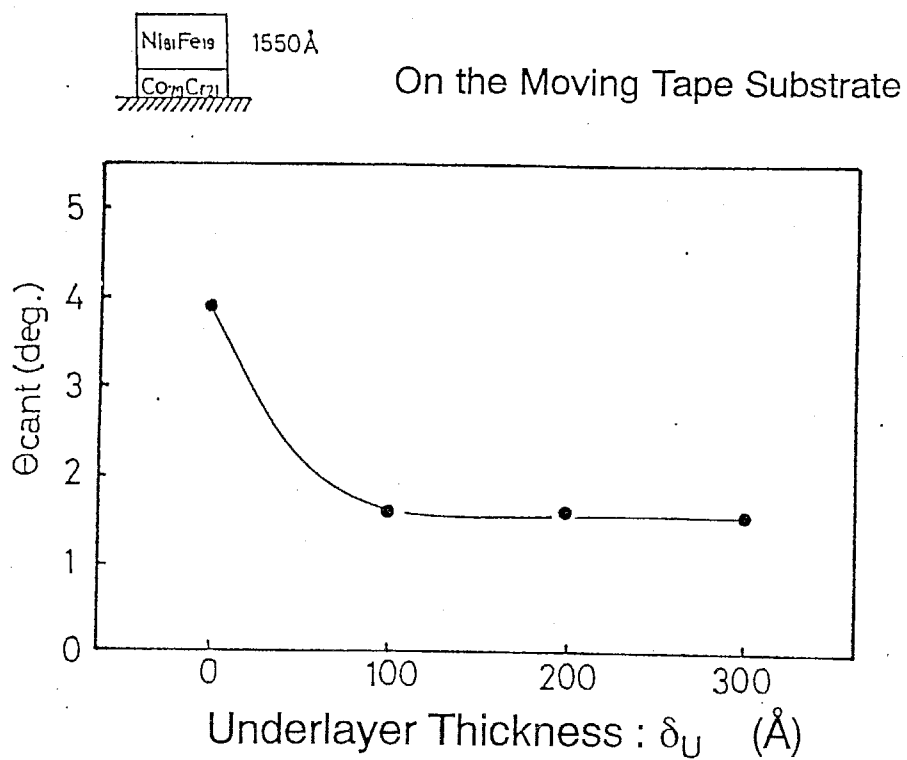


図 6-69:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の  $\langle 111 \rangle$  軸結晶傾き角  $\theta_{cant}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (移動基板上)

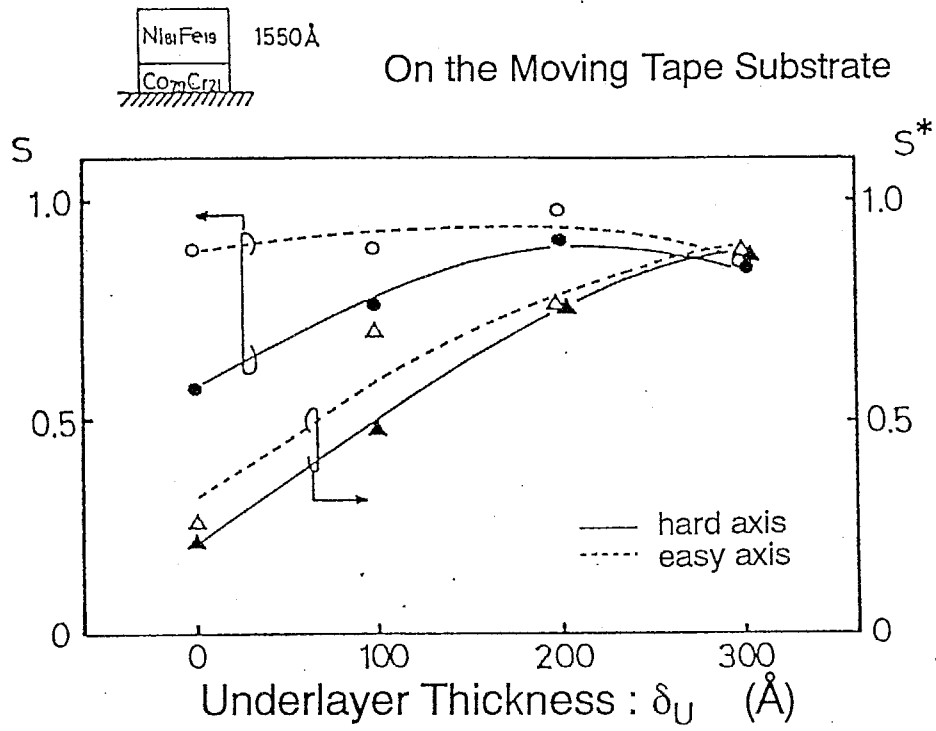


図 6-70:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内角形比  $S$  および保磁力角形比  $S^*$  の下地  $\text{Co-Cr}$  膜厚依存性 (移動基板上)

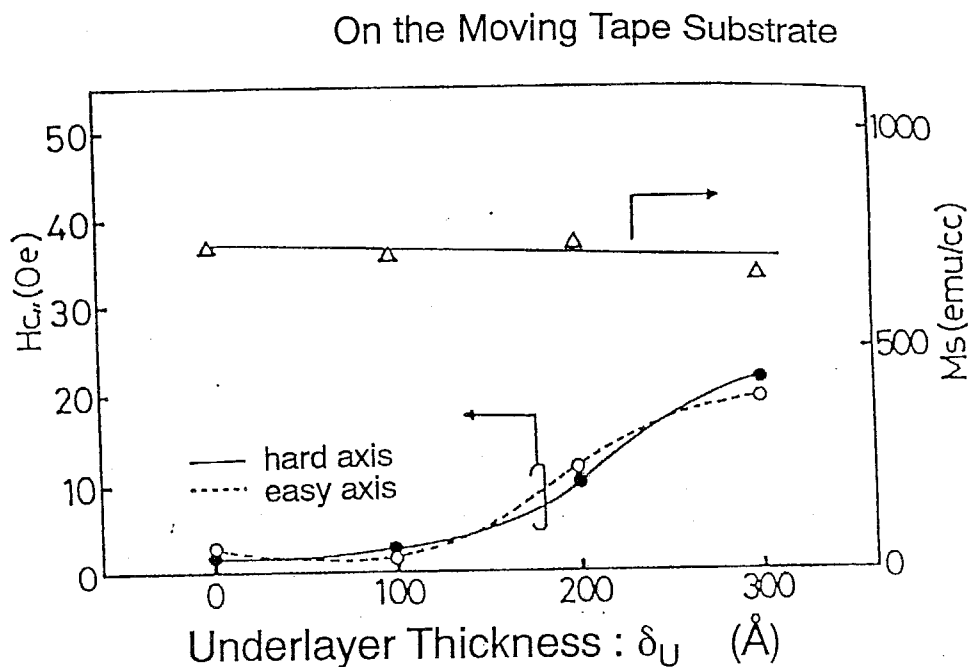


図 6-71:  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内保磁力  $H_{c//}$ 、飽和磁化  $M_s$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性 (移動基板上)

良い膜を堆積させることは難しくなる。

さらに図 6-74 および図 6-75 に磁気特性を示す。下地なしのときの図 6-58、図 6-59 と比べても大きな違いは見られなかった。このことからパーマロイ膜は結晶性によって磁気特性はあまり変わらないと言える。しかしながら裏打ち軟磁性パーマロイ層を有する Co-Cr2 層膜垂直磁気記録媒体を実現するには、Co-Cr の結晶性を良好にしなければならない。このためには裏打ち層の結晶性を改善しなければ、Co-Cr の結晶性を回復することは難しい。2 ステップスパッタ法によりパーマロイ膜の結晶性を向上させることができたので、より理想的な 2 層膜媒体の実現が可能になったと言える。

## 6-6 3 段階スパッタ法による Co-Cr/Ni-Fe 積層膜媒体の作製

### 6-6-1 3 段階スパッタ法

ここでは軟磁性パーマロイ層裏打ち Co-Cr2 層膜垂直磁気記録テープ媒体の実現を目指し、3 段階スパッタ法を考案した。その概略を図 6-76 に示す。第 1

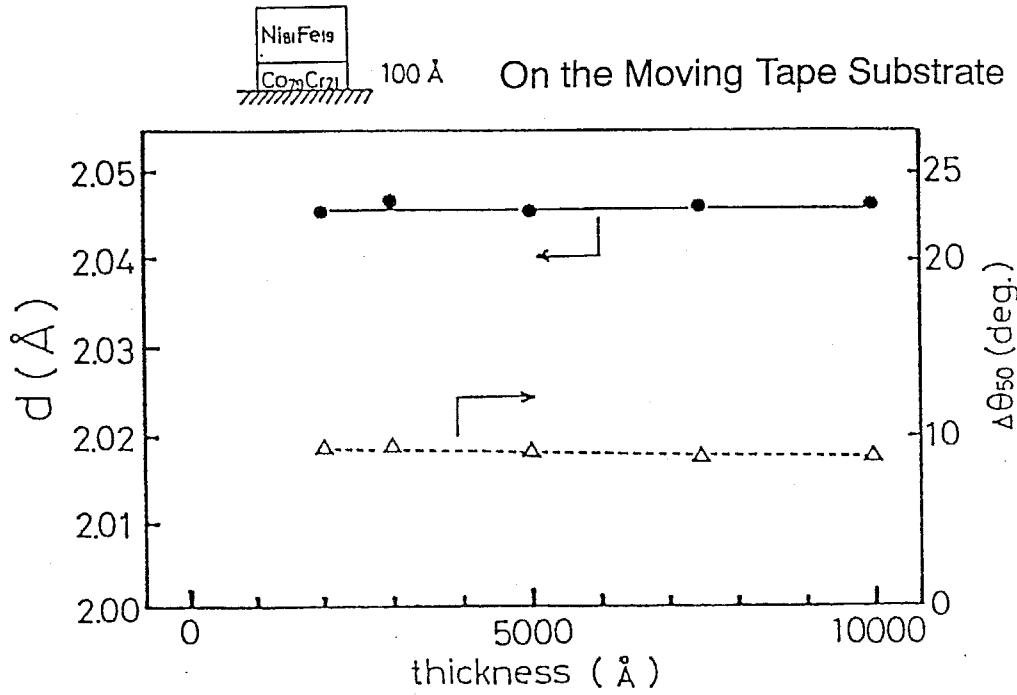


図 6-72: 下地 Co-Cr100 Å 上の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の膜厚依存性

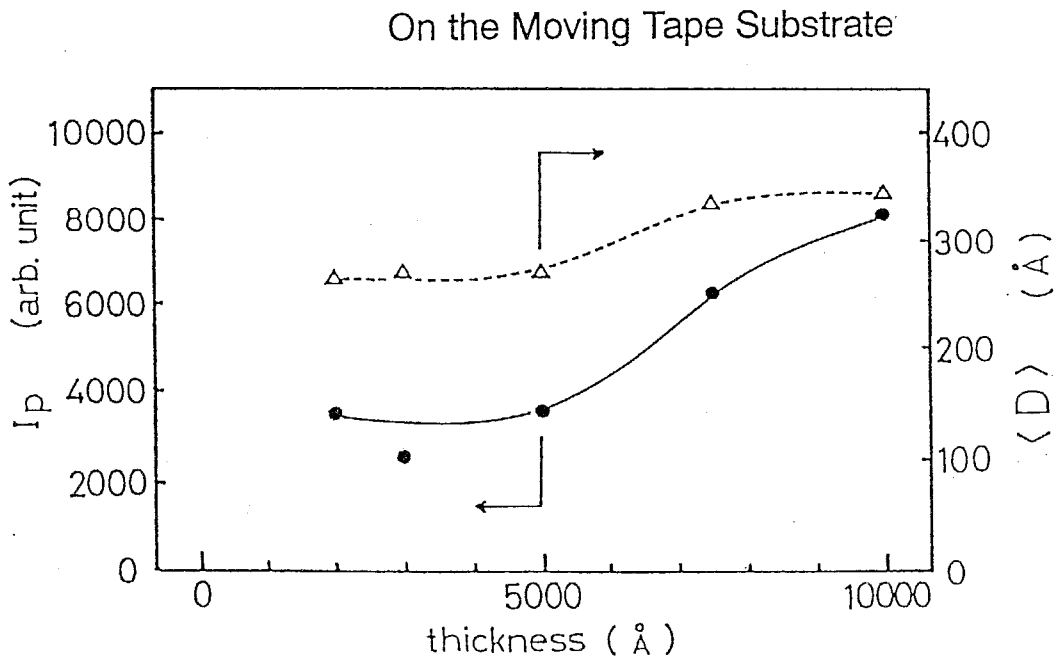


図 6-73: 下地 Co-Cr100 Å 上の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の (111) 面回折強度  $I_p$  および平均結晶粒径  $\langle D \rangle$  の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の膜厚依存性

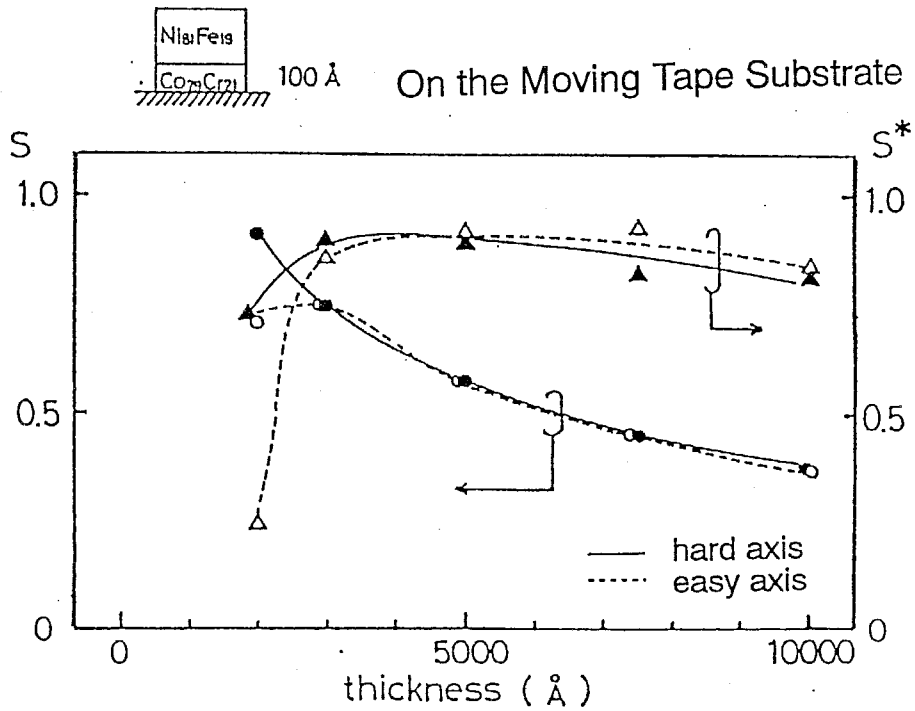


図 6-74: 下地 Co-Cr100 Å 上の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内角形比 S および保磁力角形比  $S^*$  の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の膜厚依存性

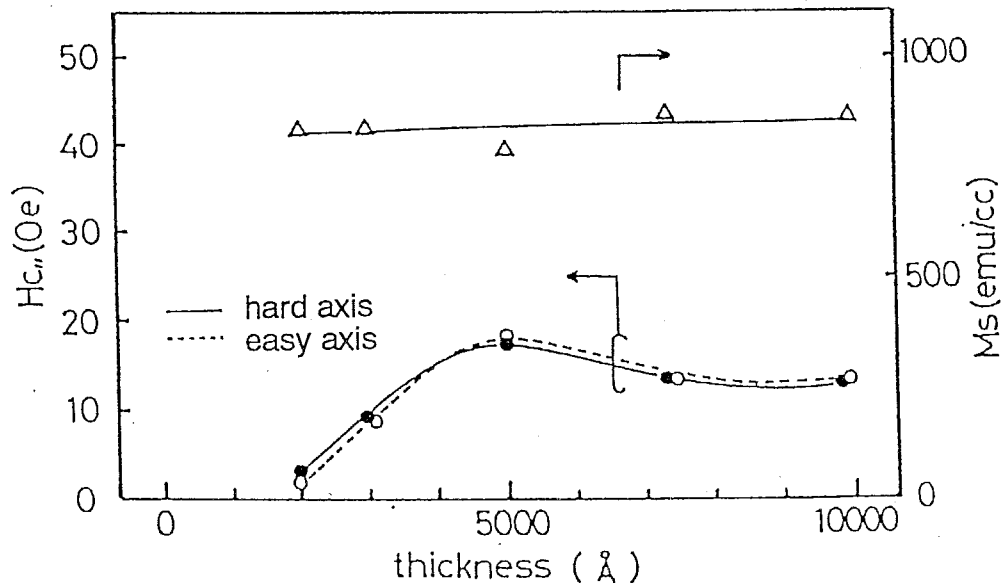


図 6-75: 下地 Co-Cr100 Å 上の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の面内保磁力  $H_{c//}$ 、飽和磁化  $M_s$  の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  膜の膜厚依存性

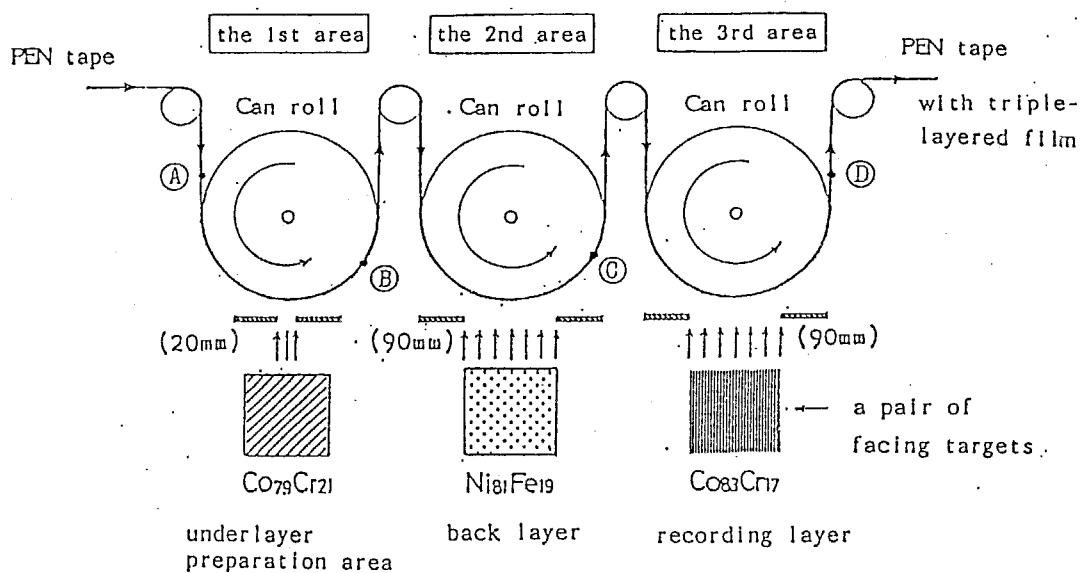


図 6-76: 3 段階 (3 ステップ) スパッタ法の概念図

ゾーンでは配向度制御のための下地層として、20mm の狭スリットにより薄い  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  の膜を堆積し、第 2 ゾーンでは裏打ち軟磁性層として  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  の膜を堆積し、第 3 ゾーンでは記録層として大飽和磁化を有する  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の膜を堆積する。ここではテープを逆に移動するなどして積層の順番を替えることも試みた。

以下にそれぞれの層のスパッタ条件を示す。

1) 下地層 (配向度制御層) ( $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ )

膜厚 100~300 Å

スパッタガス圧  $P_{Ar}$  0.3 mTorr

基板温度  $T_s$  室温 (R.T.)

2) 軟磁性層 ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ )

膜厚 1550 Å

スパッタガス圧  $P_{Ar}$  2.0 mTorr

基板温度  $T_s$  室温 (R.T.)

3) 記録層 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ )

膜厚 1300 Å

スパッタガス圧  $P_{Ar}$  1.0 mTorr

基板温度  $T_s$  室温 (R.T.)、120 °C

ここで、下地層 (配向度制御層) の条件はできる限り低いスパッタガス圧で成膜することにより、結晶性を良くしようとするものである。また軟磁性層の条件は良好な軟磁気特性を得るため、臨界膜厚  $t_c$  より薄い膜厚を設定した。ところで記録層の条件では基板温度を室温と 120 °C にした。基板温度は高い方が垂直磁気異方性が大きくなるが、できることなら室温で成膜した方が PEN テープに対する熱によるダメージも少なく理想的である。ここでは特に断わらない限り  $T_s = R.T.$  である。

#### 6-6-2 配向度制御層を有する $Co_{83}Cr_{17} / Ni_{81}Fe_{19}$ 積層膜

X線ディフラクトメーターによる回折パターンでは Co-Cr の (002) 面とパーマロイの (111) 面のピークが観測される。Co-Cr およびパーマロイの  $\Delta\theta_{50}$  はそれぞれ (002) 面と (111) 面のロックンクカーブから求めた。

また VSM によって測定した M-H ヒステリシスループによる 2 層膜の評価法として、独自の方法を用いたので以下に詳述する。

##### (1) 垂直異方性エネルギー $K_{u\perp}$ \* と垂直異方性磁界 $H_{k\perp}$

パーマロイ (Ni-Fe) 膜および Co-Cr 膜の面内方向での M-H ループを図 6-77 に図式的に示す。このときパーマロイ膜の面内保磁力は Co-Cr 膜の面内保磁力に比べ十分小さいので無視できる。したがってパーマロイ膜の磁化特性は面内保磁力  $H_{c//} = 0$ 、角型比  $(M_r/M_r)_{//} = 1$  でヒステリシス損失の無い理想的なループであると仮定している。そして 2 層膜にしたときの面内ループは、図 6-77 に示したようなパーマロイ膜と Co-Cr 膜の 2 つのループの単純な和と考えられるとする。すると 2 層膜でのループは図 6-78 のようになる。

この図 6-78 に示す面積  $S$  を垂直異方性エネルギー  $K_{u\perp}$  として定義する。この異方性エネルギー  $K_{u\perp}^*$  は CoCr 層によるものがほとんどであるが、ここではパーマロイ層も含めた膜全体の体積で割って膜の単位体積当りのエネルギーとして求めた。したがって  $K_{u\perp}^*$  の単位は erg/cc である。

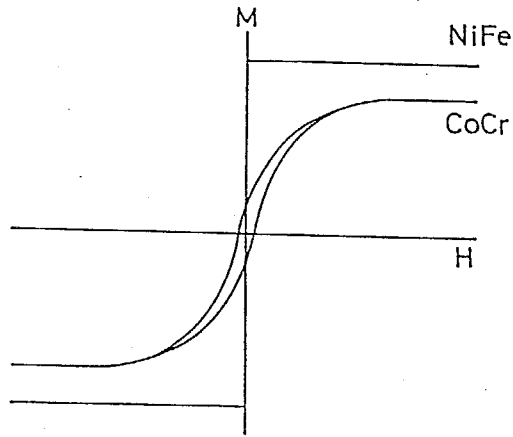


図 6-77: Ni-Fe 膜および Co-Cr 膜の面内磁化特性

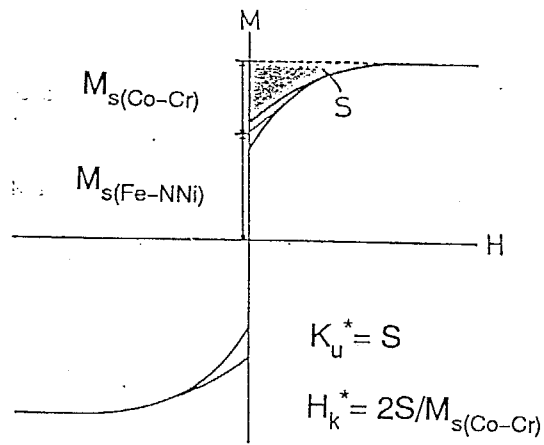


図 6-78: 2層膜 (Co-Cr/Ni-Fe) の面内磁化特性



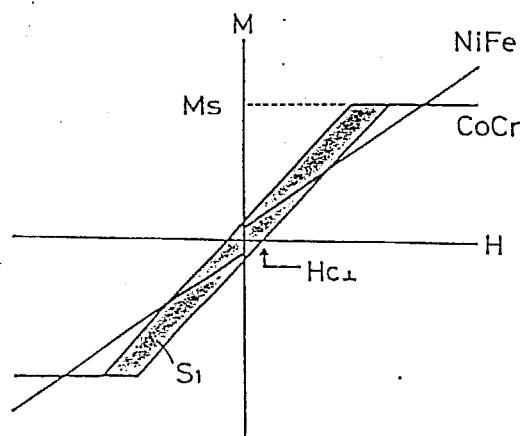


図 6-79: Ni-Fe 膜および Co-Cr 膜の垂直磁化特性

つぎに  $H_{k\perp}^*$  を定義する。  $H_k$  は図 6-78 において  $H_k^* = 2K_u^*/M_s = 2S/M_s$  によって求めた。ここではパーマロイ層の磁化と CoCr 層の磁化の比によって縦軸を図 6-78 に示すように分け、CoCr 層の  $M_s$  を求めた。この  $M_s$  を用い  $H_{k\perp}^* = 2K_{u\perp}^*/M_s$  により垂直異方性磁界を求めた。ここでは垂直磁気異方性磁界に寄与するのは、記録層の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層と下地層の  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層であるので、ここでの  $M_s$  はそれぞれの飽和磁化の平均となる。

## (2) 垂直保磁力 $H_{c\perp}$

Co-Cr 膜とパーマロイ膜の垂直方向での M-H ループは図 6-79 のようになる。パーマロイ膜は垂直方向では飽和せず、磁場  $H=0$  でステップのあるほぼ一直線のループになった。この場合もパーマロイ膜のヒステリシス損失は十分に小さく無視できるので、パーマロイ膜のループは面積を持たないと仮定した。面内の場合と同様に 2 層膜のループはこれら 2 つのループの単純な和であるとすると、図 6-80 に示すようなループになる。

ところで図 6-79 における CoCr 膜の垂直方向の磁化特性ループを平行 4 辺形であるとする、  $S_1 = 4M_s H_{c\perp}^*$  となる。この  $S_1$  と図 6-80 の  $S_2$  は等しいので、2 層膜でのループから  $S_2$  を求めこれを  $4M_s$  で割った値を  $H_{c\perp}^*$  とした。なおこの場合も垂直保磁力に寄与するのは、記録層の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層と下地層の  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層であるので  $M_s$  はそれぞれの飽和磁化の平均となる。

以上 2 つの評価法ではパーマロイ膜のヒステリシス損失を無視しているので、実際の値とはわずかながら異なるため \* を付けて表記した。しかし 2 層膜

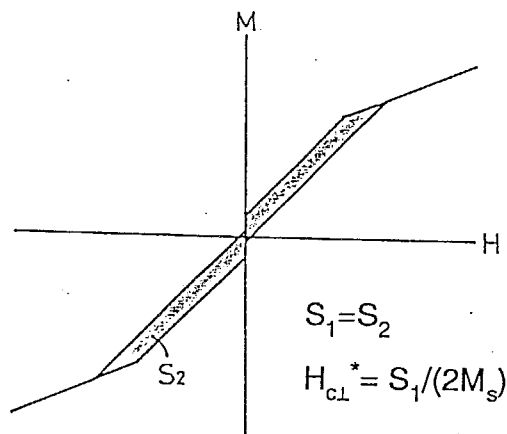


図 6-80: 2層膜 (Co-Cr/Ni-Fe) の垂直磁化特性

の M-H ヒステリシスループを実際に測定すると、図 6-78 および図 6-80 に近い形になっている。このためこれらの評価法はある程度有効であると言える。

<  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17} / \text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19} / \text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  積層膜 >

配向度制御層  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  の膜厚を  $0 \sim 300 \text{ \AA}$  の範囲で変化させて特性を調べた。

まず結晶性について検討する (図 6-81、図 6-82)。下地層なしのときパーマロイのピークは CoCr のピークにかくれて観測されず、CoCr の  $I_p$  も小さなものだった。CoCr の  $\Delta\theta_{50}$  も  $20^\circ$  程度であり結晶性が極端に悪い。しかし下地層ありのときは、わずか  $100 \text{ \AA}$  の領域から、パーマロイ、CoCr とともに  $I_p$  は著しく大きくなり、同時に  $\Delta\theta_{50}$  も  $10^\circ$  以下と小さくなっていて、配向度制御層としての  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  下地層の効果が、パーマロイ層だけでなくさらにその上部の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層にまで届き、膜全体の結晶性は大きく改善されていることがわかる。

さらに磁気特性を見ると (図 6-83、図 6-84)、 $K_{u\perp}^*$  は下地層なしで  $290 \text{ kerg/cc}$  であったものが下地層  $300 \text{ \AA}$  では  $400 \text{ kerg/cc}$  以上へ、また  $H_{k\perp}^*$  は  $1.9 \text{ kOe}$  から  $2.3 \text{ kOe}$  へと大きくなっていて、下地層の形成により垂直磁気異方性が大きくなっている。また  $H_{c\perp}^*$  を見ると  $370 \text{ Oe}$  程度でほぼ一定で下地膜厚による変化は小さい。ここで下地膜厚が  $100 \text{ \AA}$  と  $200 \text{ \AA}$  で記録層の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層堆積時に  $T_s = 120^\circ\text{C}$  とした場合のデータも同時に示した。それぞれの下地膜厚で  $K_{u\perp}^*$  は  $400, 440 \text{ kerg/cc}$ 、 $H_{k\perp}^*$  は  $2.4, 2.9 \text{ kOe}$ 、 $H_{c\perp}^*$  は  $440, 600 \text{ Oe}$  でいずれも

$T_s = \text{R.T.}$  のときより大きく、良好な磁気特性を示している。

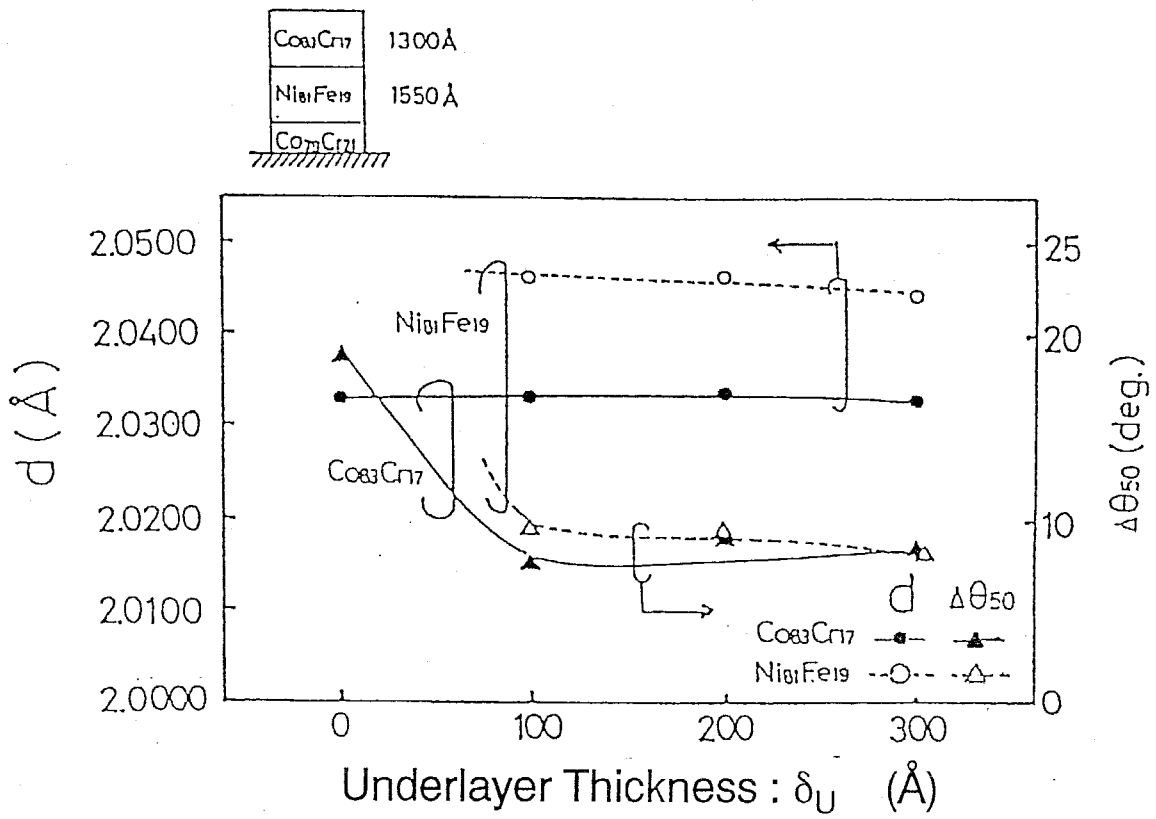


図 6-81: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の面間隔  $d$  および  $\langle 111 \rangle$  軸、 $c$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

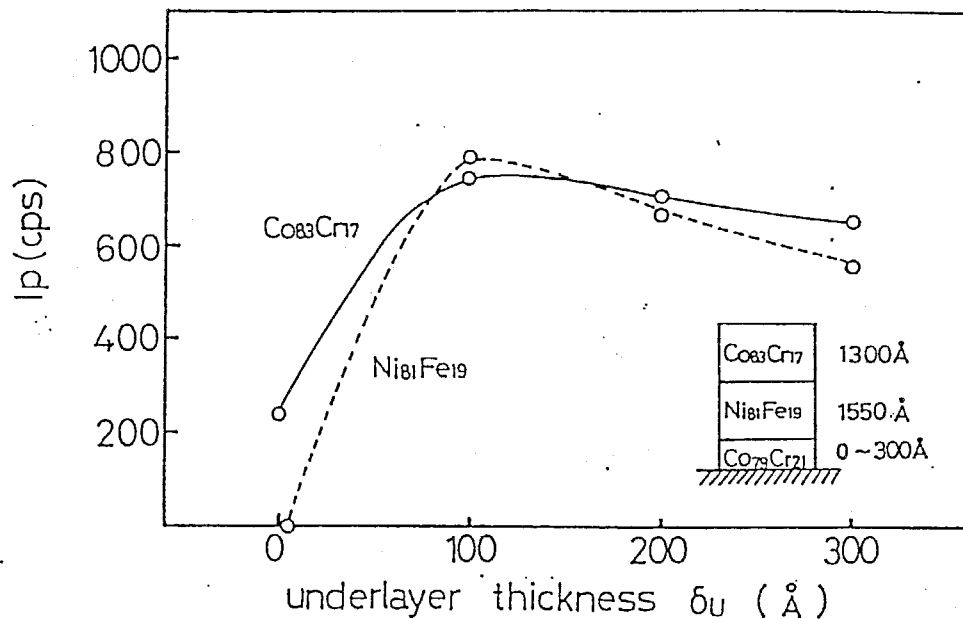


図 6-82: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の (111) 面および c 面の回折強度  $I_p$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

以上より下地層 (配向度制御層) は 100 Å 程度で十分効果があることがわかった。さらには  $T_s = 120^\circ\text{C}$  のときの方が  $T_s = \text{R.T.}$  のものより垂直磁化膜として優れた特性を示すこともわかった。基板加熱をしないプロセスの開発にはさらなる検討を要する。

#### < $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 積層膜 >

ここでは、配向度制御層の  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層を  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層とパーマロイ層の間に堆積しその特性を調べた。パーマロイ膜は結晶性そのものが直接的に巨視的な磁気特性に影響しないので、パーマロイ層の結晶性が悪くても上部の  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層の結晶性が良好なら問題はない。  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層の膜厚を 0~300 Å の範囲で変えたときの特性を調べた。

まず結晶性について見てみると (図 6-85、図 6-86)、パーマロイのピークは全領域にわたりほとんど見られなかった。移動テープ基板上へパーマロイ膜を直接堆積すると結晶性がかなり悪いことがわかっているため、これは当然の結果であろう。しかし配向度制御層の  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層があってもなくても、  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  の  $\Delta\theta_{50}$  はほとんど変わらず  $17^\circ$  程度の大きな値で、また  $I_p$  もほとんど変わっ

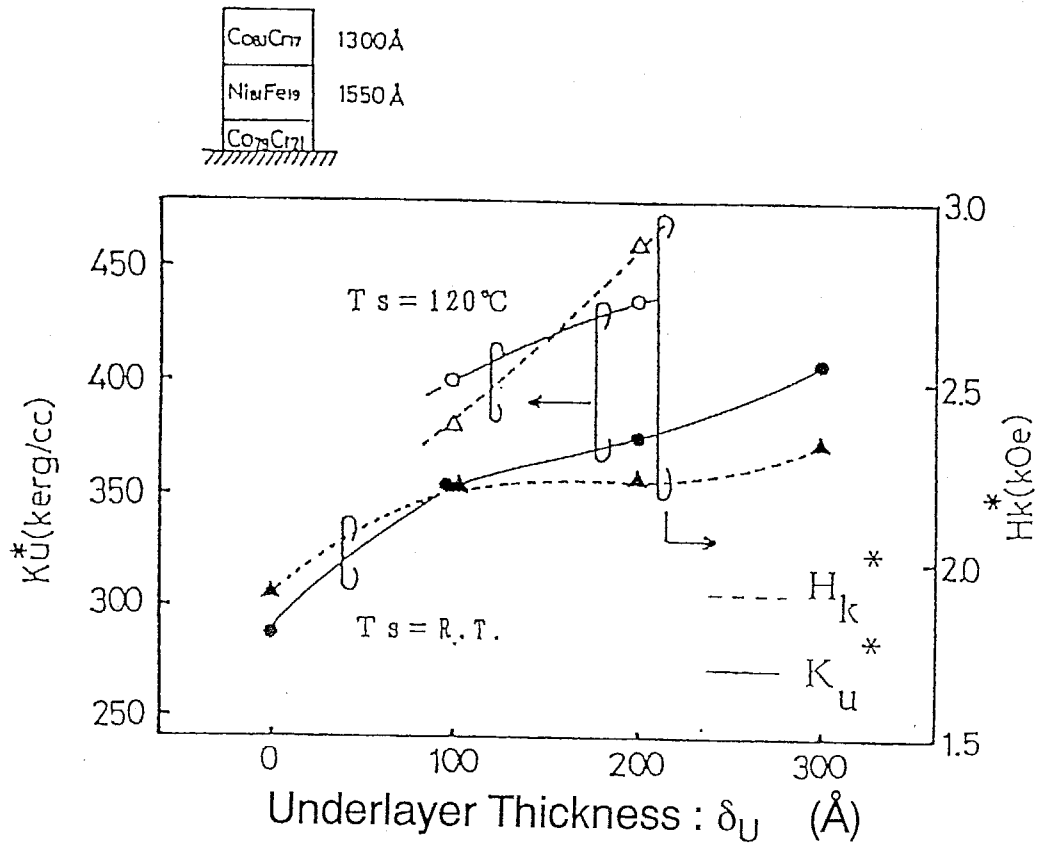


図 6-83: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の  $K_u^*$  および  $H_k^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

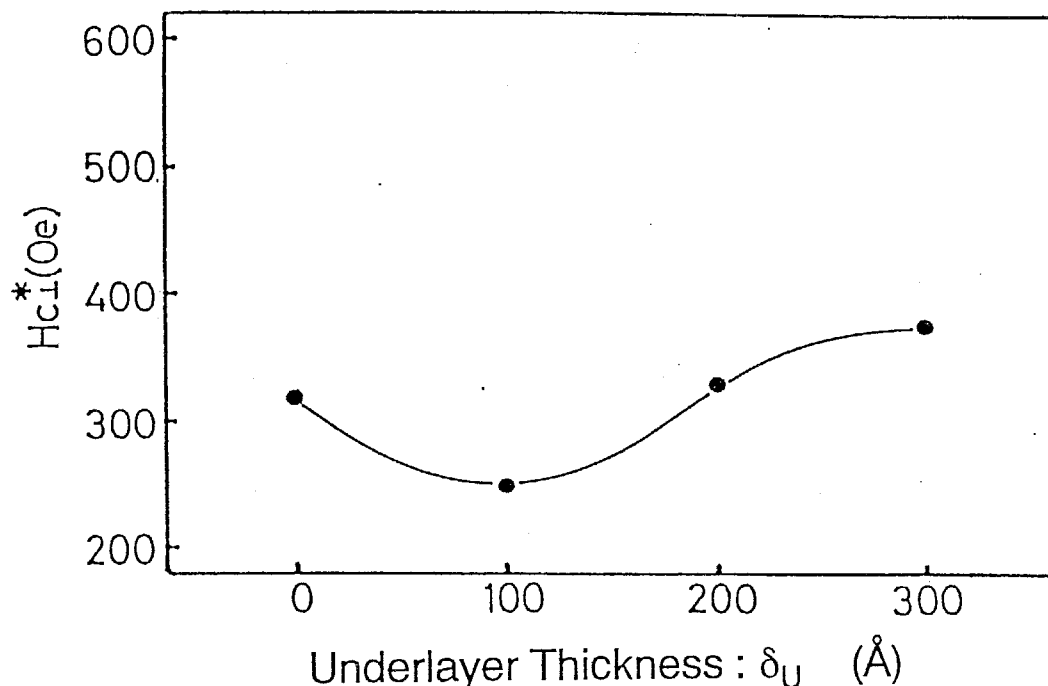


図 6-84: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の  $H_{c1}^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

ておらず下地層による結晶性の改善はほとんど見られない。

一方、磁気特性を見ると (図 6-87、図 6-88)、 $K_{u\perp}^*$ 、 $H_{k\perp}^*$  および  $H_{c\perp}^*$  とともに下地層が 100 Å のときに下地層なしの場合よりも小さくなってしまっている。しかし下地膜厚が 200~300 Å の領域では  $K_{u\perp}^*$  は 360 kerg/cc、 $H_{k\perp}^*$  は 2.1k Oe、 $H_{c\perp}^*$  は 370 Oe 程度といずれも大きくなっていて磁気特性はやや改善されている。しかしながら 5-4-3 の結果と比べるとやはり小さい。

結晶性の悪いパーマロイ層の上では、本来結晶性が良好なはずの狭スリットによる  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層でさえ結晶性が悪くなってしまおうと思われる。したがって基板に最初に堆積させる膜の結晶性が非常に大事であると言える。

<  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17} / \text{Co}_{79}\text{Cr}_{21} / \text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19} / \text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  積層膜 >

ここでは配向度制御層を  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層と  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  層の下部に形成した 4 層構造により、より以上の結晶性改善を目指した。2つの  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  層の膜厚は等しくし、1層の膜厚が 100 Å および 200 Å の場合について調べた。

結晶性の下地膜厚依存性を図 6-89、図 6-90 に示す。 $\Delta\theta_{50}$  に注目すると、下地層なしのときに比べ小さいのは当然として、3層膜での値が  $10^\circ$  を切った程

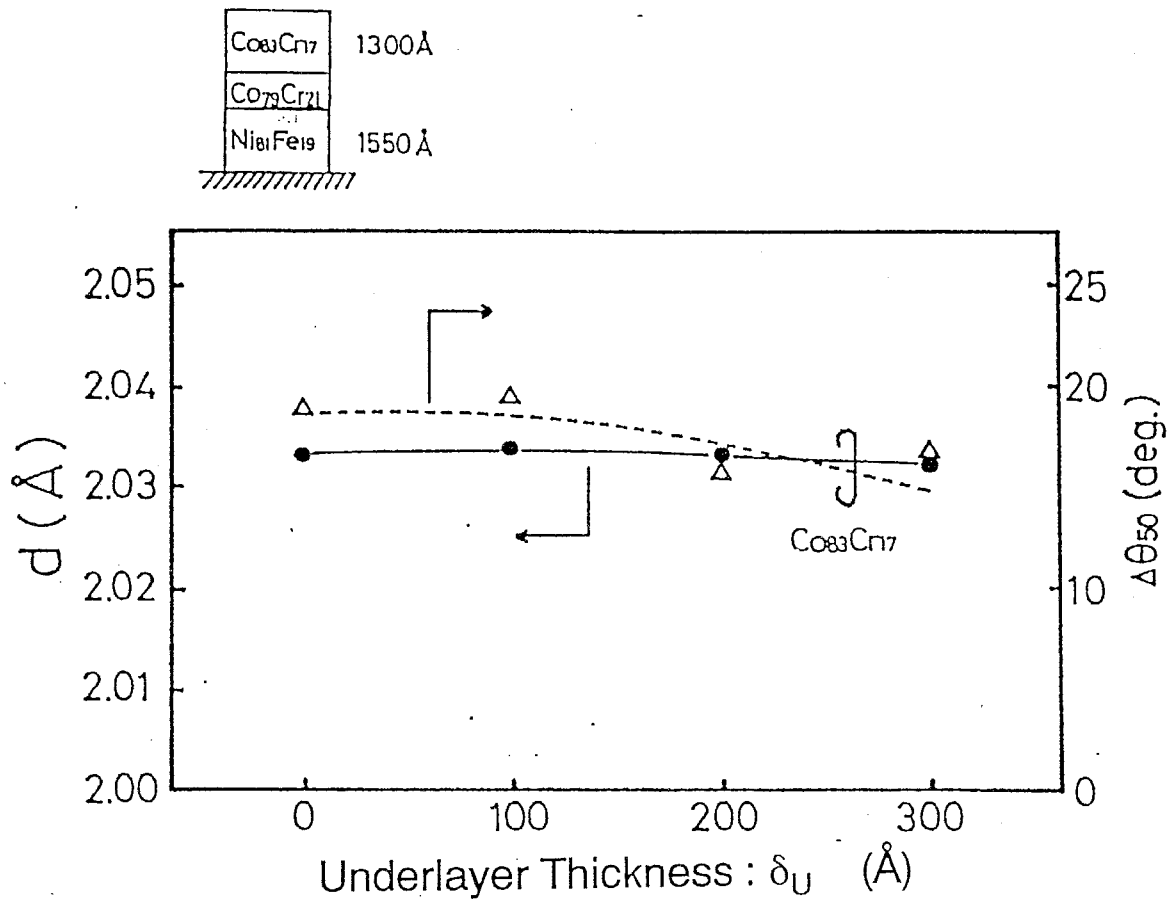


図 6-85: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) の面間隔  $d$  および  $c$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

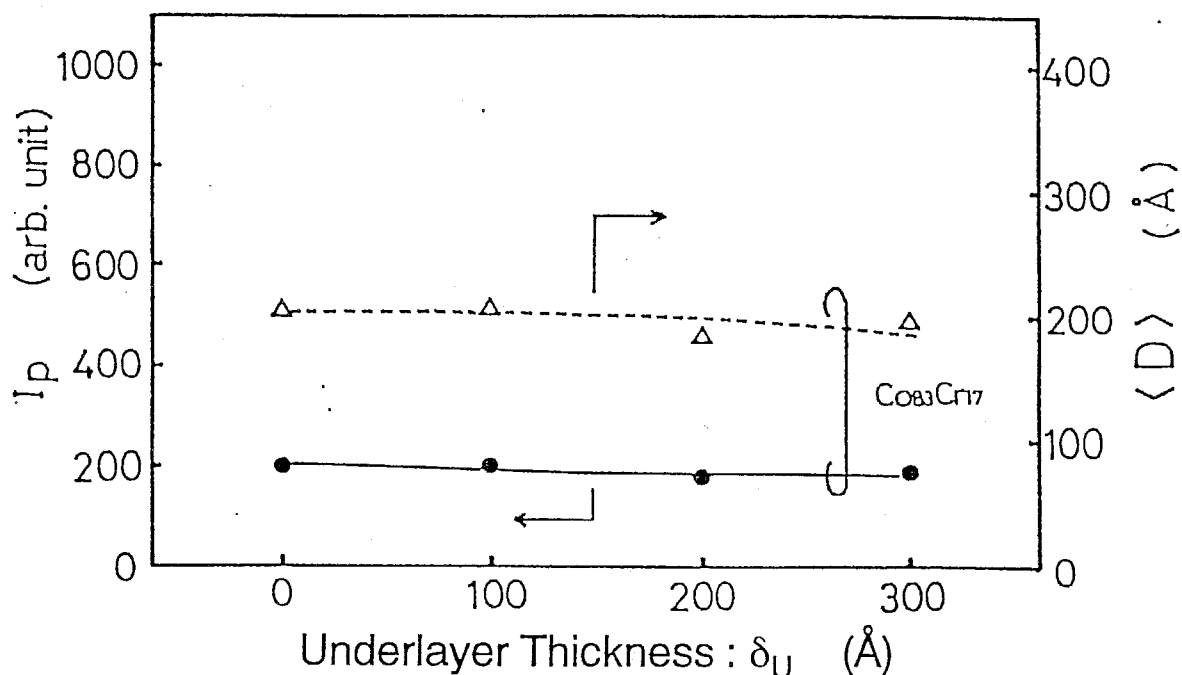


図 6-86: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{89}\text{Fe}_{19}$ ) の c 面回折強度  $I_p$  および結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

度であったのに対しパーマロイで  $8^\circ$ 、Co-Cr では  $7^\circ$  程度のより小さい値を得た。同時に  $I_p$  もやや大きめであった。つまり膜全体の結晶性が3層膜のときよりもさらに向上したことになる。

さらに磁気特性(図 6-91、図 6-92)を見ると、 $K_{u\perp}$  は  $420 \text{ kerg/cc}$ 、 $H_{k\perp}$  は  $2.7 \text{ kOe}$  となっていて5-4-3での値より一回り大きくなり、 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層堆積時に  $T_s = 120^\circ\text{C}$  としたものの値に迫るものである。さらなる結晶性の改善により垂直磁気異方性もさらに向上したと言える。しかし  $H_{c\perp}$  はあまり大きくなっておらず、 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  層堆積時に  $T_s = 120^\circ\text{C}$  としたものには及ばない。しかし  $T_s = \text{R.T.}$  でここまで磁気特性を向上できたことは、垂直磁気記録テープ媒体作製の低温プロセス実現という点から有意義であったと言える。

## 6-7 まとめ

垂直磁気記録用 Co-Cr テープ媒体を作製するために、高分子フレキシブル基板上への Co-Cr スパッタ薄膜の作製法について検討した。この中で、Co-Cr ス



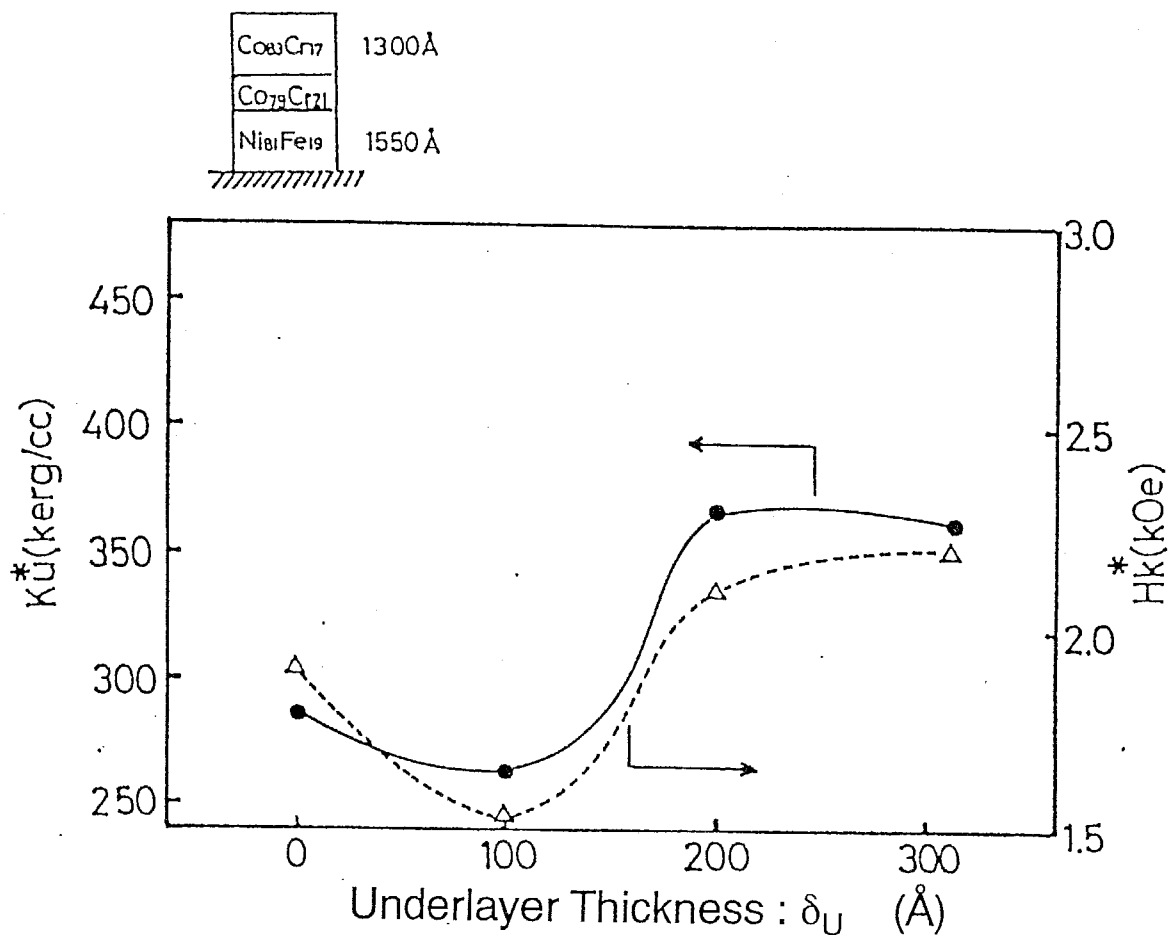


図 6-87: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) の  $K_u^*$  および  $H_k^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

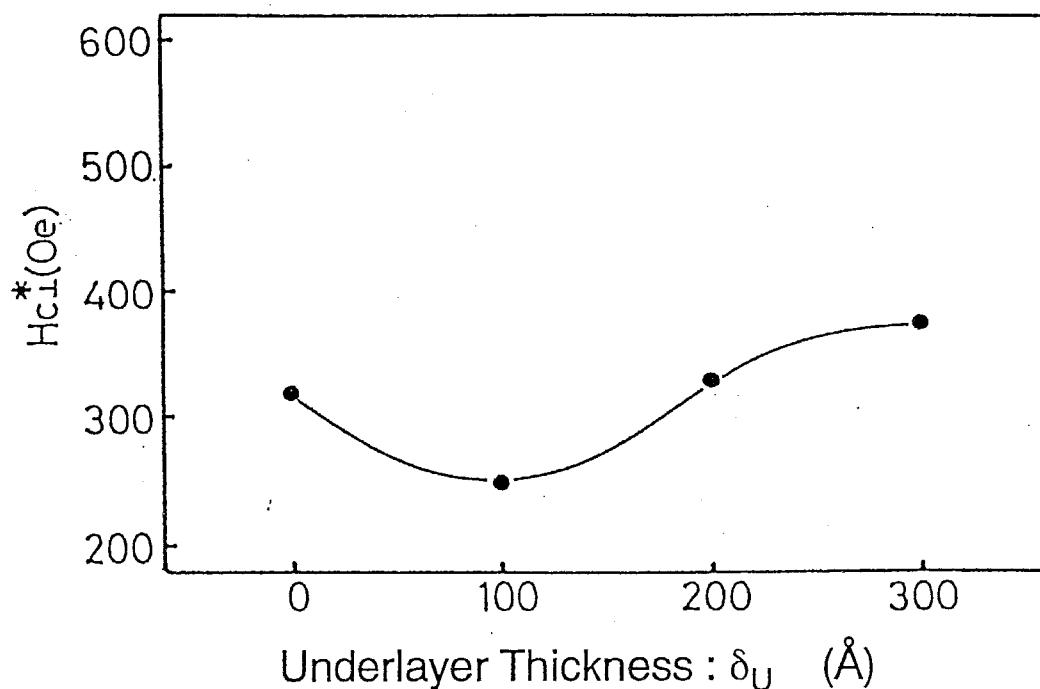


図 6-88: 3層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{89}\text{Fe}_{21}$ ) の  $H_{c\perp}^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

パッタ膜の内部応力の制御因子を探るため、スパッタガス圧、ガス種の依存性について検討した。通常用いられる Ar ガスに代えて Kr をスパッタガスとして使用することにより、より低ガス圧でスパッタ成膜が可能となり、反跳高エネルギー粒子の膜成長面への入射に起因するとみられる膜中の内部応力が通常では大きな圧縮応力となるにもかかわらず、ストレスフリーか、あるいは引っ張り応力側にシフトすることを見いだした。またこのとき、結晶性の良好な垂直磁気異方性 Co-Cr 膜を作製することができた。また、Co-Cr テープ媒体作製に固有な問題であるスパッタ粒子の斜め入射の問題を解決する方法として2段階スパッタ法を提案した。この方法において、上部層の結晶性が下部の 100  $\text{\AA}$  程度の配向度制御層により著しく改善されることを応用して、大  $M_s$ 、でしかも高い  $c$  軸配向度を有する Co-Cr 膜を作製することができる可能性のあることを見いだした。また、この Co-Cr の極薄層による配向度制御層は、パーマロイ (Ni-Fe) 合金の fcc 格子の  $\langle 111 \rangle$  面配向度をも改善する効果があるため、Co-Cr/Ni-Fe 二層膜媒体の結晶性および結晶配向度の向上について有効であり、これを応用した3段階スパッタ法についても提案し、これを実証した。

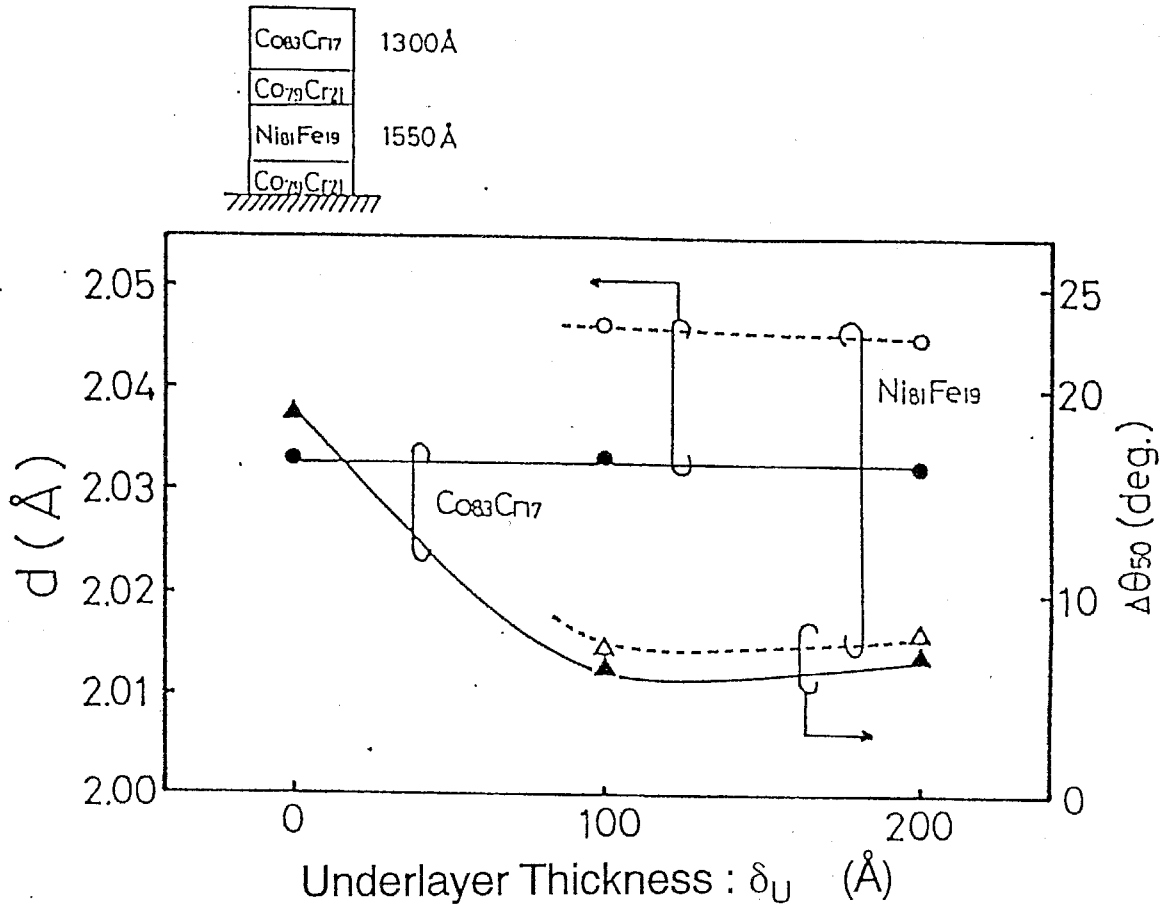


図 6-89: 4層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の面間隔  $d$  および  $c$  軸結晶配向度  $\Delta\theta_{50}$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

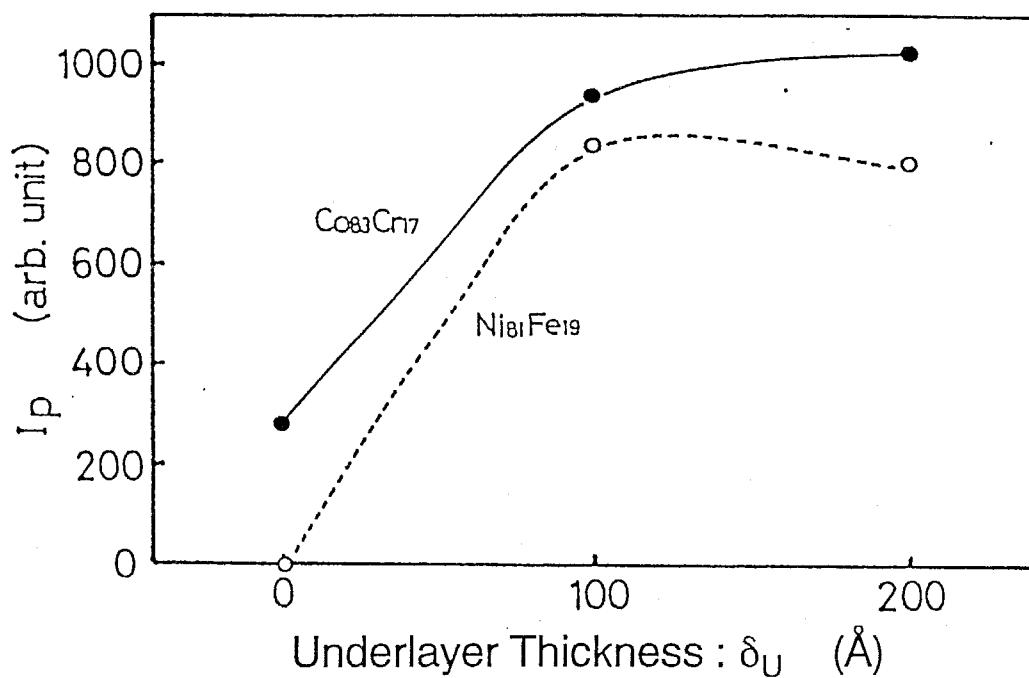


図 6-90: 4層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の c 面回折強度  $I_p$  および結晶粒径  $\langle D \rangle$  の下地 Co-Cr 膜厚依性

これらのことにより、Co-Cr 薄膜を高分子テープ基板の上に堆積するための基本的な作製法に付いての問題点を解決したといえる。

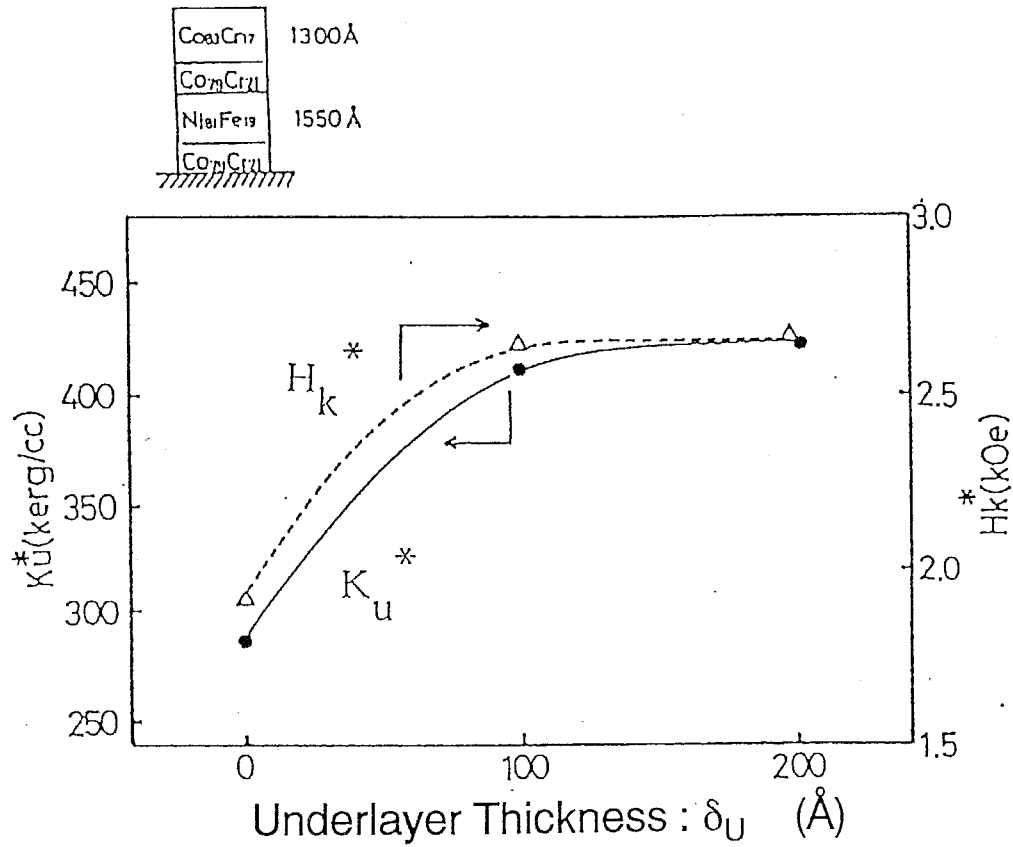


図 6-91: 4層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の  $K_u^*$  および  $H_k^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

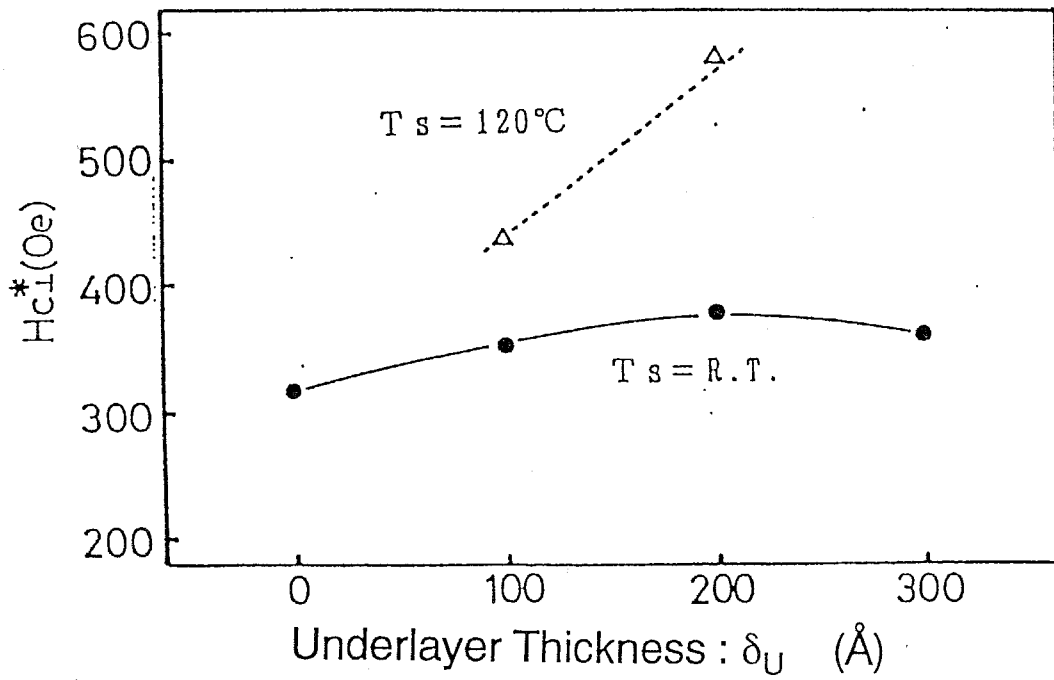


図 6-92: 4層構造膜 ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}/\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{19}/\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$ ) の  $H_{c\perp}^*$  の下地 Co-Cr 膜厚依存性

## 第7章

# 垂直磁気記録の将来展望

前章までにおいて、次世代の超高密度磁気記録媒体としての垂直磁気記録用 Co-Cr 薄膜を作製する場合のスパッタ法による作製技術について論じてきた。この結果、スパッタ法として対向ターゲット式スパッタ法を用いて Co-Cr 薄膜を作製すれば、そのプラズマフリーの条件と、負イオンフリーによる基板への高エネルギー粒子の入射を抑制し、かつ高速の  $\gamma$  電子流にも曝されずに低基板温度のままで良好な c 軸配向と結晶性を有する Co-Cr 薄膜を得ることができた。この場合、対向ターゲット式スパッタ法では  $10^{-4}$  Torr ( $10^{-2}$  Pa) という低ガス圧領域で放電が可能でこの低ガス圧領域で作製した膜は c 軸配向度に優れ、緻密な微細構造を有する膜が作製できることが分かった。また通常のスパッタガスである Ar に代えて Kr をスパッタガスとして用いることにより、さらに低ガス圧領域で成膜でき、しかも膜の内部応力を緩和させる効果のあることが明きらかとなった。これらの技術を用いれば、数百 Å の極薄膜領域においても、膜の本質的な垂直磁気異方性を劣化させずに、このような極薄膜層を単位層として積層化するなどの手法を活用して、微細化や異方性の制御等ができることが分かった。また、Co-Cr 以外においても、Fe-Zr 等の Fe 系合金膜で垂直磁気記録に適していると評価できる垂直磁気異方性膜を作製することも明きらかとなった。また、Co-Cr 薄膜を高分子テープ基板などの上に形成する際に問題となる薄膜中の内部応力や、斜め入射の影響、下地軟磁性層の配向度劣化等の問題に対しても、スパッタガス種やガス圧により内部応力が制御可能であること、2 段階スパッタ法、3 段階スパッタ法を用いることに

より、配向度の劣化を防ぐことができ、膜堆積速度も大きくすることができること等を明らかにした。これらのことから、垂直磁気記録技術において必要とされる Co-Cr を中心とした媒体形成技術をほぼ確立したものといえる。

また極薄膜領域においても結晶性に優れた膜を成長させる事ができる対向ターゲット式スパッタ法によって、これまでよりもより薄い薄膜を基本的な構成単位として、その積層化等により構造や磁性などの物性を制御する技術を確立できたものといえる。現在の磁性薄膜の応用分野では、磁気記録技術を中心として、より薄く、より耐久性が高く、なおかつより高い磁気的なエネルギーを内包する薄膜が求められている。従来の薄膜作製法や、材料技術的な手法を踏襲するだけでは、今後のより繊細で高度な要求に対して不十分となる場合が必ずや現実のものになると考えられる。本研究で見いだされた極薄膜の積層化・多層膜化による構造や磁性、物性の制御法や内部応力の制御法等は、今後、求められる磁性薄膜応用の分野においても必要欠くべからざる技術となるものと確信している。

しかしながら、垂直磁気記録技術の研究分野において、未だこの記録方式が本来持っている本質的な高密度の記録・再生が実現されているとはいえない。この原因として第一に考えられるのが、磁気ヘッド部に代表される書き込み・再生効率に問題があるものと考えられ、とりわけ、再生時の感度・効率が低いとみられることに原因があるものと考えられる。Co-Cr 薄膜媒体に関しても、書き込まれた信号は、700 kBPI 程度の記録分解能で媒体に書き込まれていることが明らかにされている<sup>1</sup>。実際、Co-Cr 薄膜の偏析構造により析出する微細構造の周期は数十 Å 程度であり、この微細粒子1個に1記録信号が書き込まれるならば、その線記録密度は記録波長を約 50 Å として約 5000 kFRPI という驚異的な記録密度となるはずである。それだけのポテンシャルをもつ Co-Cr 膜の能力を引き出すためにも是非とも高い書き込み・再生効率を有する磁気ヘッドの開発が急務となろう。第2章においても述べたように、垂直磁気記録方式はトラック密度を高めることもできるため、この特性を損なうことなく再生効率の高いヘッドの開発が望まれる。

現行の磁気ヘッドの効率の低下の原因としては、

<sup>1</sup>S.Yamamoto, Y.Nakamura and S.Iwasaki : IEEE Trans. on Magn., MAG-23[5] (1987) 2070



1. ヘッドコア材料の透磁率の低さ
2. ヘッドコア材料の飽和磁化の低さ
3. ヘッドコア材料の保磁力の大きさ
4. ヘッド-媒体間で構成される磁気回路の効率の低さ
5. ヘッド-媒体間のスペーシング損失
6. ギャップ長 (面内記録) または磁極厚み (垂直記録) による損失
7. コア用磁性材料自体の磁性共鳴などによる効率の劣化
8. コイルと磁束との結合が不完全なことによる効率の低下
9. 高いインダクタンスによるインピーダンスノイズの発生
10. 雑音の原因となる磁性の不均一、磁歪の大きさ、応力誘起異方性、等  
等が考えられる。

これらは結局、より軟磁気特性の優れた磁性コア材料の開発と、より効率の高いヘッドの方式や構成法が必要であることを示している。

磁気ヘッドのコア用材料としては、今後ますます薄膜化が推進されることと、高飽和磁化を有する材料で軟磁気特性に優れたものが求められることになろう。よって、より飽和磁化の高い金属 (合金) 系の薄膜材料において軟磁気特性を付与するという薄膜作製法の開発が急務となる。この点に関しては、Fe系の窒化物薄膜やCo系のアモルファス合金膜およびその窒化物膜、そしてこれらをはじめとした多くの材料で構成される磁性多層膜等の研究・開発が今後ますます必要となるであろう。

垂直磁気記録用のヘッド方式としては、二層膜媒体を使用した場合には、単磁極型ヘッドが開発初期から提案され、現在まで種々改良が施され、その高い記録分解能が実証されている。この単磁極ヘッドのような垂直磁界に対する起磁力と再生感度を確保するために種々のヘッドが提案されている。これらは基本的には、ヘッドが媒体表面の側だけに配置された状態で、いかにしてヘッド-媒体間で構成される磁気回路を閉回路に近づけるかに工夫が凝らされているといえる。もちろん、作製工程の簡略な事も必要である。最近の傾向としては、いかに高透磁率の薄膜コア材料と、狭トラック化、狭スペーシング化に関する研究開発が著しい。また、ヘッドのスライダの媒体表面への対向面積を小さくして、軽量化し、浮上量を低下させた接触記録 (Contact Recording) が注目を

浴びてきている<sup>2</sup>。もう一方の方式としては、リングヘッドのエッジ近傍の垂直磁界成分を使用する方式である。この場合は、Co-Cr 単層膜においても高い記録出力が得られることが報告されている。これは、リングヘッドがもともと閉磁気回路構造であり、再生感度が高いことが関与しているものと考えられる。最近では、リングヘッドの面内磁化成分の検出感度が低密度記録側で高い事を利用して、Co-Cr 膜の下にセミハードな面内記録磁化層を設置して、再生出力を高める事を目指した方式も提案されている<sup>3</sup>。しかしながら、再生パルス波形がダイパルス状となることや、高記録密度領域でのピークシフトが顕著となるなどの欠点が指摘されている<sup>4</sup>。

このように垂直磁気記録ヘッドにおいては、未だ開発途上であるといえる。ここでヘッドの構成に付いての考察も付記して於く。リングヘッドを垂直記録に適用した場合には、できるだけ閉じた磁路を構成するようにしても、ヘッド磁界は媒体面内成分が支配的となるため、記録磁化が十分垂直とならないばかりか、再生波形も双峰性パルス状となるため、信号処理系統も複雑となる。これに対して、垂直方向磁界の発生・検出に優れた「単磁極型ヘッド」では開磁路系となるため、磁束流出分による信号再生効率の低下が致命的欠点であるといえる。このような欠点を克服するために、2本の記録トラックを跨ぐU字形の軟磁性薄膜をヘッドコアとする「デュアルトラック相補型薄膜磁気ヘッド」を提案する。この方式ではヘッド、記録層、および裏打ち軟磁性層で閉磁路を構成できる磁気回路なので、記録・再生効率ともに大幅に向上すると考えられる。また2つのトラック内の記録磁化は相補的な極性となるため、再生時の効率向上と出力増大をもたらす。また原理的にも垂直磁化成分のみを検出するため、再生波形も単峰性パルスとなる。また従来のリング形薄膜ヘッドより作製工程が簡易で、また読みだし感度の高いMR(磁気抵抗効果)ヘッドとのハイブリッド化も可能となる。しかも磁束の分布を十分に制御できるので、現行のMRヘッドよりもさらに高感度になると考えられる。このようなヘッドを微細加工技術により構成すれば超高密度な線記録密度を有するシステムが構成でき

<sup>2</sup>Y.Nakamura, K.Ouchi, S.Yamamoto and I.Watanabe : IEEE Trans. on Magn., MAG-26 (1990) 2436

<sup>3</sup>石動 他:日本応用磁気学会誌、13 (1989) 71

<sup>4</sup>早川、佐竹、斎藤、島村、法橋:応用磁気セミナ「垂直磁気記録方式」(1985) 77

るものと考えられる。

このような、ヘッド自体の方式を含めた新しいヘッドの設計、作製プロセスの開発、そして、より高性能な磁気ヘッド用コア材料・薄膜の開発とともに、付随する絶縁層、導電層の新たな開発およびそれらの微細加工技術が今後ますます必要となってくるものと考えられる。また、このようにして作製された磁気ヘッドを低浮上量で走行させる新しい機構のヘッド浮上技術、そして高トラック密度になった場合にますます重要となるヘッドのトラッキング技術、ヘッド-媒体間のトライボロジ-的な問題等の解決ももちろん必要である。また、記録再生時の符号化方式、信号処理技術、情報圧縮技術、等も近年めざましく発達しており、情報伝送・加工技術をも取り込んだ総合的なシステム開発がますます重要となってくるものと考えられる。

本論文で述べた垂直磁気記録用の薄膜媒体形成法と、上記で概観したこれからの垂直記録用ヘッドの開発・改善によって、今後もさらに磁気記録システムの高記録密度化、信頼性の向上がもたらされるものと確信している。

## 第 8 章

### 結 論

次世代の超高密度磁気記録媒体としての垂直磁気記録用 Co-Cr 薄膜を中心として、その作製法に関する検討と、Co-Cr 薄膜の極薄膜領域における膜の構造や磁性についての考察をもとに、その積層構造化による構造・磁性・各種物性の制御法について提案し、その設計指針について論じてきた。さらに、垂直磁気記録テープシステム用の高分子フィルム基板上に形成したスパッタ薄膜媒体に固有の問題を克服するための作製技術を中心として検討した。

本研究において得られた知見は以下のようにまとめる事ができる。

第 2 章では、次世代の超高密度磁気記録システムと見られる垂直磁気記録技術の中での薄膜媒体の重要性を議論し、主として Co-Cr 薄膜媒体についての研究の現状について議論した。次に磁性薄膜作製法としてのスパッタ技術に着目し、この中で反跳高エネルギー粒子の影響等に着目したスパッタ現象について詳しく議論した。そしてこれらの反跳高エネルギー粒子や負イオン等の衝撃が比較的少なく、低ガス圧下で動作が可能な対向ターゲット式スパッタ法を用いて垂直磁気記録システム用の薄膜の作製を行なう事とした。

第 3 章では Co-Cr 薄膜を対向ターゲット式スパッタ法等で作製する際の Co-Cr 結晶子の c 軸配向度制御因子について検討した。

この結果、その制御条件として、

- ① 雰囲気ガス圧を低くして、スパッタ粒子が雰囲気ガス粒子とほぼ無衝突で基板まで到達できる条件にガス圧と基板位置を選定する。
- ② プラズマに曝されない位置に基板を設置する。

③ 放電電圧をできるだけ低く抑えるようにする。

こと等が必要であることがわかった。なおこのような低ガス圧で作製された膜は高記録密度時に有利と考えられる非常に緻密な構造を有している。

また、新しい垂直磁気記録媒体として、本研究で新たに見いだされたアモルファス Fe-Zr 垂直磁気異方性薄膜についても、その垂直磁気異方性の起源や、異方性、保磁力の成膜プロセス条件について検討した。その結果、① 1kOe 程度の垂直方向保磁力が基板温度 90 °C ~ 120 °C 程度で得られる。

事が分かった。この低基板温度条件は高分子フレキシブル基板上への作製に関して Co-Cr よりも非常に有利となる大きな特長の一つといえる。

第4章では、対向ターゲット式スパッタ法で作製した極薄膜領域の Co-Cr 薄膜における磁化挙動について論じ、これらの膜中の垂直磁気異方性エネルギーを顕在化させる多層膜構造を利用した検証法を新たに提案し実証した。また、新しい磁化機構に関するモデルについても理論的に検討した。この結果、

① c 軸配向の良好な極薄膜領域においても見られる面内磁化容易の挙動は、膜の薄膜化による静磁気エネルギーの相対的な増大によってもたらされたものである。

② この極薄膜中の垂直磁気異方性は中間層を有する多層構造にして、磁性層間の静磁気的な結合を誘起させることにより、顕在化させる事ができる。

③ 面内磁化曲線の磁化ジャンプ分による大きな  $(M_r/M_s)_{//}$  を高次の異方性項  $K_{u_2}$  項と磁壁内磁化の面内成分を考慮することで計算する事ができた。

ことなどを結論した。

第5章では、媒体結晶粒の微細化を促進し、より高密度な単波長記録領域における磁区の安定性を図るために、微細な結晶粒を有すると考えられる 200 Å 程度の Co-Cr 層を積層化する新しい粒径制御法を提案した。実際に 50 Å 程度のスパッタカーボン層を用いた Co-Cr/C 多層膜は予想された通り結晶粒が微細化されており、なおかつ十分な垂直磁気異方性を有した薄膜となる事が分かった。また Co-Cr 層自体を積層化する間欠スパッタを施す事により、媒体中の磁気特性の均一化を図ると同時に基板温度の設定マージンも拡大させることが出来ることを見いだした。これらの記録媒体における積層化技術による各種特性の制御は、これまで薄膜媒体として試みられた事が少なく、本研究においては

じめて試みられたものといえる。

第6章では垂直磁気記録用 Co-Cr テープ媒体を作製するために、高分子フレキシブル基板上への Co-Cr スパッタ薄膜の作製法について検討した。

この中で、Co-Cr スパッタ膜の内部応力の制御因子を探るため、スパッタガス圧、ガス種の依存性について検討した。この結果、

- ① 通常用いられる Ar ガスに代えて Kr をスパッタガスとして使用する。

このことにより、反跳高エネルギー粒子の膜成長面への入射に起因するとみられる膜中の内部応力が通常では大きな圧縮応力となるにもかかわらず、ストレスフリーか、あるいは引っ張り応力側にシフトすることを見いだした。またこのとき、結晶性の良好な垂直磁気異方性膜を作製することができた。

また、Co-Cr テープ媒体作製に固有な問題であるスパッタ粒子の斜め入射の問題を解決する方法として2段階スパッタ法を提案した。この方法は上部層の結晶性が下部の 50~100 Å 程度の配向度制御層により著しく改善されることを利用したものである。この2段階スパッタ法を用いて、

- ① 斜め入射の影響による配向度の悪化を抑制することができる。
- ② 大  $M_s$  でしかも高い c 軸配向度を有する Co-Cr 膜を作製することができる。
- ③ 下地軟磁性層であるパーマロイ (Ni-Fe) 合金の fcc 格子の (111) 面配向度をも改善する効果があるため、Co-Cr/Ni-Fe 二層膜媒体の結晶性および結晶配向度の向上について有効であった。(3段階スパッタ法)

第7章では、本研究で得られた知見をもとに、垂直磁気記録技術の将来展望について概観した。媒体作製技術としては、今後 Co-Cr 薄膜を中心として、より高密度記録特性と高い耐久性を有した薄膜の作製法が求められことを述べた。また、今後の技術的なブレークスルーとしてはヘッド自体の方式を含めた新しいヘッドの設計、作製プロセスの開発、そして、より高性能な磁気ヘッド用コア材料・薄膜の開発が必要であることを述べた。その一例として新たな方式のヘッドの提案を行った。

最後に第8章で本研究を総括した。

## 謝 辞

本論文を結ぶに当たり、東京工業大学の職員として研究活動を行なう機会を与えて戴き、そして「垂直磁気記録媒体用磁性薄膜の作製法」に関する研究テーマに関して終始暖かい御指導と御激励を戴きました直江正彦教授に心より感謝いたします。本研究を博士論文としてまとめることができましたのも、先生の御鞭撻の賜物と感じております。

本研究を進めるにあたり、御指導、御助言を戴きました東京工業大学工学部の高橋清教授、阿部正紀教授、森泉豊栄教授、小長井誠教授、岩本光正助教授に心より感謝致します。

金沢大学工学部の畑朋延教授には、学部・大学院時代を通じてスパッタ法による薄膜形成技術のご教示を戴くと共に、私が東京工業大学に奉職する機会を与えて戴きました。また、終始変わらぬ暖かい御指導と御激励を戴きました。ここに心より感謝いたします。

東京工芸大学の星陽一助教授には、本研究の中核となるスパッタ技術と磁性薄膜技術全般にわたる御教示と御討論を頂きましたことを深謝いたします。そして、信州大学の森迫昭光助教授には磁気記録技術、磁性薄膜作製法に関する御教示と御討論を頂きましたことを感謝いたします。また、富山大学の高橋隆一博士、日本大学の山本寛助教授には数々の御教示や御激励を頂きました。ありがとうございました。

東北大学電気通信研究所の記録・機構研究室の中村慶久教授をはじめとする諸先生方、とりわけ、現・秋田県先端技術研究所の大内一弘所長、現・山口大学の山本節夫助教授には「垂直磁気記録国際会議」の準備等でお世話になり、また垂直磁気記録技術全般にわたりご教示を賜りました。ここに深謝致します。

当研究室の研究生であった新村嘉朗博士(住友3M(株))には、本研究に関する御指導と御協力を賜り、種々の御教示戴きました。また秋山節夫氏(ブリジストン(株))、楯崎直哉氏(新日鐵(株))には、本研究の中核部分に関して御協力、御検討戴くと共に有意義な議論をさせて戴きました、ここにこれらの方々に心より感謝いたします。

また、平田豊明氏((株)大阪真空機器製作所)、永久保雅夫博士(日本電装(株))、蒔沢朗博士(昭和電工(株))、小野賢氏(NKK(株))、川鍋尚氏(日本IBM(

株)、伊藤寛博士(パイオニア(株))、久保田和芳氏(住友金属(株):現 Read-Rite SMI)、沖田拓士氏(新日鐵(株))、小野直人氏(新日鐵(株))、山城高久氏(花王(株))の研究生の方々には、さまざまな御協力と有意義な御討論を戴きました。ありがとうございました。

門倉貞夫博士(帝人(株))には高分子フィルム基板材料入手の便宜をはかっていただき、有意義な御討論もさせて戴きました。ありがとうございました。

松下伸広助手には有意義な御討論と多大なる御協力を戴きました。ありがとうございました。また博士課程の宋基峯氏にも有意義な御議論戴きました。感謝いたします。

本学の伊藤友幸助手には磁性薄膜の評価等を含めて御討論させて戴きました。西窪恵一技官には回路設計などで御討論戴きました。また本学研究協力課の大木六郎技官には電子顕微鏡写真撮影の御協力を戴きました。ここにこれらの方々に深謝いたします。

そして、本論文をここに結ぶことができたのは、私が東京工業大学に赴任してから共に過ごしてきた、松田好文、川野明弘、北村宣義、矢田三知男、北本仁孝、松本和巳、山元哲也、竹内剛、新田法生、隅出真、長谷川健二、古戸洋一、朴鎮圭、田中博樹、會田博之、濱口雄彦、野間賢二、吉田伸也の修士課程の諸君、および当研究室の卒研生諸君の有形・無形の援助のおかげであり、とりわけ本論文に述べたデータの大部分は北本仁孝、新田法生、隅出真、古戸洋一、朴鎮圭、田中博樹、の修士課程の諸君および寺口信孝、瀬戸康一郎、吉田大介、森村浩季、小柳勝也、岡崎一憲、の卒研生諸君とともに行った実験結果によるものである。ここに改めて深甚なる謝意を表します。

そして研究室での日々を楽しく過ごさせて頂いた多くの研究室出身者・関係者の方々に心より感謝致します。



## 本研究に関する発表論文 (1986年～1992年)

### (1) 印刷発表論文

#### 1. IEEE Transactions on Magnetics

- (1) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
C-Axis Orientation of Co-Cr Thin Films by Facing Targets Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-22** [5] 1164～1166 (1986)
- (2) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
The Effect of Incident Angle on c-axis orientation in Sputtered Co-Cr Films  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-23** [5] 2043～2045 (1987)
- (3) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA, Yoichi HOSHI and Masahiko NAOE  
The Magnetic Anisotropy in the Initial Layer of Co-Cr Sputtered Thin Films  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-23** [5] 2461～2463 (1987)
- (4) Yoshiro NIIMURA, Yoshitaka KITAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Multilayered Co-Cr Films with Non-magnetic Intermediate Layers by FTS system  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-23** [5] 2464～2466 (1987)
- (5) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Control of Coercive Force of Co-Cr Sputtered Films  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-23** [1] 68～70 (1987)
- (6) Setsuo AKIYAMA, Makoto SUMIDE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Continuous Formation of Co-Cr Films on PEN Tape by Facing Targets Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-25** [5] 4189～4191 (1989)
- (7) Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO and Masahiko NAOE  
Control of Internal Stress of Co-Cr Films Deposited by Facing Targets Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-26** [1] 106～108 (1990)
- (8) Takashi KAWANABE, Kenji HASEGAWA, Satoshi ONO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Cr Migration in CoNiTa/Cr Films by Annealing  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-26** [1] 42～44 (1990)

- (9) Shigeki NAKAGAWA, Takeshi TAKEUCHI and Masahiko NAOE  
Preparation of YBaCuO Thin Films with Excellent Crystallinity on Amorphous Substrates Prepared by Facing Targets Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-26** [5] 1430~1432 (1990)
- (10) Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA, Makoto SUMIDE and Masahiko NAOE  
Improvement of Magnetic Properties and Crystallinity of Co-Cr/Ni-Fe Double layer with Very Thin  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  Underlayer  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-26** [5] 1608~1610 (1990)
- (11) Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Deposition of Stress-Free Co-Cr Thin Films on Thin Tape Substrate by Kr Ion Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-27** [6] 4751-4753 (1991)
- (12) Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Electrically Conductive Layer of Wear-Resistant Fe-Mo-B Alloy for Protecting Magnetic Tape  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-27** [6] 5094-5096 (1991)
- (13) Shigeki NAKAGAWA, Takehiko HAMAGUCHI and Masahiko NAOE  
Preparation of Soft Magnetic Fe-N Films by Ion Beam Deposition Method with Strict Control of Plasma Potential  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-28** [5] 2946-2948 (1992)
- (14) Nobuhiro MATSUSHITA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Preparation of Co Ferrite Thin Films with Large Perpendicular and in-plane Coercivities by Facing Targets Sputtering  
IEEE Trans. on Magn., **MAG-28** [5] 3108-3110 (1992)

## 2. Journal of Applied Physics

- (1) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO and Masahiko NAOE  
Influence of Film-Growth Conditions on C-Axis Orientation in Sputtered Co-Cr Thin Films  
J. Appl. Phys., **61** [8] 3152~3154 (1987)
- (2) Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Yoshitaka KITAMOTO, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE  
Studies on Coercivity in Co-Cr Thin Films by means of Multilayer Technique  
J. Appl. Phys., **63** [8] 2911~2913 (1988)

- (3) Setsuo AKIYAMA, Yoichi FURUTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Deposition of Co-Cr Films with Large Magnetization on Polyethylene Naphthalate  
J. Appl. Phys., **67** [9] 5181~5191 (1990)
- (4) Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TAANAKA and Masahiko NAOE  
Fe-Zr Sputtered Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording Media  
J. Appl. Phys., **69** [8] 5181~5183 (1991)
- (5) Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Increase in Coercivity of Fe/Ti Multilayered Films by Cr Addition into Ti Layers  
J. Appl. Phys., **70** [15] 6424-6426 (1991)
- (6) Masahiko NAOE, Nobuhiro MATSUSHITA and Shigeki NAKAGAWA  
Successive Growth of Ba-Ferrite Magnetic Layers on C-Axis Oriented YBaCuO Superconductive Layers  
J. Appl. Phys., **70** [15] 6489-6491 (1991)
- (7) Takehiko HAMAGUCHI, Hiroshi AIDA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Magnetic and Structural Characteristics of Fe/Al multilayers deposited by Ion Beam Sputtering by Kr  
to be published in "J. Appl. Phys. (1992) "

### 3. Materials Research Society Symposium Proceedings

- (1) Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE  
On Dominant Factors for c-axis Orientation of Co-Cr Films in Sputter Deposition  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **80** 409~414 (1987)
- (2) Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE  
Structural Design of Alternately Deposited Co-Cr Multilayer Films With Carbon Intermediate Layers  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **122** 599~602 (1988)
- (3) Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE  
Periodic Length Dependence of Magnetic Properties in Fe/MnSb Multilayered Films  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **232** 177~182 (1991)
- (4) Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE

Small d-Spacing and Internal Stress of Co-Cr Films Deposited by Kr Ion Sputtering  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **231** 335-340 (1991)

#### 4. Journal of Magnetism and Magnetoc Materials

- (1) Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE  
Ta and W Addition to  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  Thin Films Deposited on  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  Underlayer  
J. Magn. Magn. Mat., **104-107** 1801-1802 (1992)
- (2) Shigeki NAKAGAWA, Kenji HASEGAWA and Masahiko NAOE  
Magnetism and Structure of Iron Nitride Thin Films Deposited by Facing Targets Type of Ion Source  
J. Magn. Magn. Mat., **104-107** 1899-1900 (1992)
- (3) Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE  
Structural and Magnetic Characteristics of Co-Cr Films Sputtered in Mixture of Ar and  $\text{CH}_4$  Mixture Gas  
J. Magn. Magn. Mat., **104-107** 2047-2048 (1992)
- (4) Shigeki NAKAGAWA, Takehiko HAMAGUCHI and Masahiko NAOE  
High Permeability of Iron-nitride Films Prepared by Ion Beam Deposition using  $\text{NH}_3$   
J. Magn. Magn. Mat., **112** 392-394 (1992)
- (5) Masahiko NAOE, Kazuyoshi KUBOTA and Shigeki NAKAGAWA  
Preparation of Soft Magnetic Films by Mechanical Alloying of Fe/Al/Si Multilayers under Ar ion Bombardment  
J. Magn. Magn. Mat., **112** 439-442 (1992)
- (6) Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Effective Suppress of Internal Stress in Co-Cr Films by using Mixture of Ar and Kr as Sputtering Gas  
J. Magn. Magn. Mat., **120** 345-348 (1993)
- (7) Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE  
Fe-Ni-Zr Films with Large Perpendicular Anisotropy Deposited on PEN Tape by Facing Targets Sputtering  
J. Magn. Magn. Mat., **120** 349-352 (1993)

#### 5. Materials Science and Engineering

- (1) Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Co-Cr Thin Film Preparation by Facing Targets Sputtering  
Materials Science and Engineering, **98** 53~56 (1988)
- (2) Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA, Masahiko NAOE and Ken-ichi TAKAGI  
Thin Films of Mechanically Hardened Fe-Mo-B-Cr-Ni Alloys Deposited by the Facing Targets Sputtering Method  
Materials Science Engineering, **A134** 1309-1314 (1991)

## 6. Journal de Physique

- (1) Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KI TAMOTO and Masahiko NAOE  
The Thickness Dependence of M-H Characteristics of Co-Cr Films Prepared by Facing Targets Sputtering  
Journal de Physique, **C8** Suppl.12 1987~1988 (1988)

## 7. Journal of The Magnetics Society of Japan

- (1) Yoichi FURUTO, Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
The Temperature Control of PEN Tape Deposited Co-Cr Films by Two Step Sputtering  
J. of Magn. Soc. Jpn., **13** [S1] 387~390 (1989)
- (2) Takashi KAWANABE, Kenji HASEGAWA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Magnetic Properties and Crystal Orientation of Co-Ni Based Double Layered Films  
J. of Magn. Soc. Jpn., **13** [S1] 441~444 (1989)
- (3) Kenji HASEGAWA, Satoshi ONO, Takashi KAWANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Improvement of Coercivity of Co-Ni-Ta/Cr Double Layered Film by Substrate Temperature and Annealing  
J. of Magn. Soc. Jpn., **13** [S1] 445~449 (1989)
- (4) Shigeki NAKAGAWA, Jingyu PARK and Masahiko NAOE  
Columnless Structure of Co-Cr Thin Film Deposited at Ultra-Low Ar Gas Pressure on High Temperature Substrate  
J. of Magn. Soc. Jpn., **13** [S1] 639~643 (1989)

- (5) Kazumi MATSUMOTO, Michio YATA , Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Perpendicular Coercivity Control of Ba Ferrite Film by Multilayer Technique  
J. of Magn. Soc. Jpn., 13 [S1] 855~859 (1989)
- (6) Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE  
Control of Internal Stress in Co-Cr Thin Films on Polymer Tape by Using Kr as Sputtering Gas  
J. of Magn. Soc. Jpn., 15 [S2] 27-31 (1991)
- (7) Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE  
Occurrence and Thermal Stability of Perpendicular Magnetic Anisotropy in Fe-Zr Sputtered Films  
J. of Magn. Soc. Jpn., 15 [S2] 605-608(1991)
- (8) Jingyu PARK, Takashi KAWANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
The Effect of Additional Elements in Cr Underlayer of Co-Cr-Ta/Cr Bilayered Films at Various Substrate Temperature  
J. of Magn. Soc. Jpn., 15 [S2] 649-652(1991)
- (9) Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE  
Improvement of Crystallinity of Co-Cr and Ni-Fe Layers Media by Using  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  Ultra Thin Underlayer and Interlayer  
J. of Magn. Soc. Jpn., 15 [S2] 657-661(1991)
- (10) Setsuo AKIYAMA, Nobuhiro MATSUSHITA , Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
2-Step Deposition at Low and High Ar Pressure for Curl-Free Co-Cr Magnetic Tape  
J. of Magn. Soc. Jpn., 15 [S2] 933-938 (1991)

## 8. Miscellaneous

- (1) Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIMURA and Masahiko NAOE  
Preparation of Co-Cr Thin Film At Very Low Ar Gas Pressure by Facing Targets Sputtering  
Proc. 8th Int. Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-8/Tokyo 1987), 903~908 (1987)
- (2) Naoya KUWASAKI, Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE  
Improvement of c-axis Orientation in Co-Cr Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering  
Proc. of Int. Symp. of Magnetic Materials (ISPMM'87), 113~116 (1987)

- (3) Makoto SUMIDE, Yoshitaka KITAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Crystallographic and Magnetic Characteristics of Multilayered Co-Cr Thin Film by Facing Targets Sputtering  
Suppl. to Trans. of Jpn. Inst. Metals (Proc.-JIMIS5), 29 415~418 (1988)
- (4) Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE  
Crystallinity and Magnetic Properties of Co-Cr Thin Films Prepared by Multilayer sputtering Technique  
Advances in Ferrites 'Proceedings of ICF-5', 519~523 (1990)
- (5) Kazumi MATSUMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Preparation of Mn-Zn Ferrite Thin Film with Good Crystallinity at Substrate Temperature of 100 °C  
Advances in Ferrites 'Proceedings of ICF-5', 545~549 (1990)
- (6) Kazumi MATSUMOTO, Michio YATA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Magnetic Properties of Spinel/BaM Ferrites Multilayered Films by Alternate Sputtering  
Advances in Ferrites 'Proceedings of ICF-5' 507~511 (1990)
- (7) Kenji HASEGAWA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Preparation of FeNx Films by Facing Targets Sputtering type of Ion Beam Deposition Method  
Proc. of 1st Workshop on Beam Engng. of Adv. Mat. Syntheses (BEAMS 1990) 143-146 (1990)
- (8) Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE  
Fabrication of Co-Cr C Sputtered Thin Films by Reactive Sputtering in CH<sub>4</sub>  
Proc. of Int. Symp. on 3d-Transition Metal Thin Films, 123 (1991)
- (9) Masahiko NAOE and Shigeki NAKAGAWA  
Magnetic Properties of Ba Ferrite/Cobaltite Multilayeres Deposited by Arc Discharge Evaporation  
"Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 855~ (1992)
- (10) Shigeki NAKAGAWA, Takehiko HAMAGUCHI and Masahiko NAOE  
Synthesis of Soft Magnetic FeNx Films by Ion Beam Deposition Method with Facing Target Type of Ion Source  
"Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 504 (1992)
- (11) Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE

- Magneto-optical Properties of Cobalt Ferrite Thin Films Prepared by Facing Targets Sputtering  
 "Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 1633 (1992)
- (12) Shigeki NAKAGAWA, Nobuhiro MATSUSHITA and Masahiko NAOE  
 Preparation of High  $T_c$  Phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Films with Excellent c-axis Orientation by Facing Targets Sputtering  
 "Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 612 (1992)
- (13) Shigeki NAKAGAWA, Nobuhiro MATSUSHITA and Masahiko NAOE  
 Preparation of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Bilayered Films with well c-axis orientation on Amorphous Substrates  
 "Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 448 (1992)
- (14) Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
 Preparation of Co-Zn Ferrite Thin Films for Rigid Disks with High Recording Density  
 "Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 1479 (1992)
- (15) Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
 Magnetic and Crystallographic characteristics of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Thin Films on ZnO underlayer  
 "Ferrites" Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, 428 (1992)



(2) 口頭発表 等

国際会議

**Joint Intermag-MMM Conference**

5th Joint MMM-INTERMAG Conference, (Pittsburgh/U.S.A.) (1991年/6月) 4件

**International Magnetism Conference (INTERMAG)**

INTERMAG'87 (Tokyo/Japan) (1987年/4月) 3件

INTERMAG'89 (Washington D.C./U.S.A.) (1989年/3月) 1件

INTERMAG'90 (Brighton/U.K.) (1990年/4月) 2件

INTERMAG'92 (St.Louis/U.S.A.) (1992年/4月) 2件

**Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference**

32nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (U.S.A.)  
(1987年) 1件

35th Annual Conference of Magnetism and Magnetic Materials (MMM'90)  
(San Diego/U.S.A.) (1990年/10月) 1件

37th Annual Conference of Magnetism and Magnetic Materials (MMM'92)  
(Houston/U.S.A.) (1992年/11月) 3件

**International Conference on Magnetism (ICM)**

Int. Conference on Magnetism 1988 (ICM'88) (Paris/France) (1988年/7月) 1件

Int. Conference on Magnetism 1991 (ICM'91), (Edinburgh/U.K.) (1991年/9月) 3件

**Magnetic Recording Media (MRM)**

Magnetic Recording Media '89 (MRM'89), (Palma/Italy) (1986年/11月) 1件

Magnetic Recording Media '89 (MRM'89), (Rimini/Italy) (1989年/9月) 2件

Magnetic Recording Media '92 (MRM'92), (Perugia/Italy) (1992年/9月) 2件

**Materials Research Society (MRS) Meetings**

- Materials Research Society 1986 Fall Meetings (Boston/U.S.A.) (1986年/12月) 1件
- Materials Research Society 1988 Spring Meeting (Rino/U.S.A.) (1988年/4月) 1件
- Materials Research Society 1990 Fall Meeting (Boston/U.S.A.) (1990年/11月) 1件
- Materials Research Society 1991 Spring Meetings (Anaheim/USA) (1991年/4月) 2件

**Int. Conf. on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS)**

- 12th Int. Conf. on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS12),  
(Le crouse/France) (1988年/8月) 1件
- 13th Int. Conf. on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS13),  
(Glasgow/U.K.) (1991年/9月) 1件

**International Conference on Ferrite (ICF)**

- 5th Int. Conference on Ferrite (ICF-5), (Bombay/India) (1989年/1月) 3件
- 6th International Conference on Ferrites, (Tokyo/Japan) (1992年10月) 6件

**Perpendicular Magnetic Recording Conference (PMRC)**

- Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89)  
(Tokyo/Japan) (1989年/8月) 5件
- Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91)  
(Hachimantai/Japan) (1991年/10月) 5件

**Miscellaneous**

- Int. Symp. on Physics of Magnetic Materials 1987 (ISPMM'87),  
(Sendai/Japan) (1987年/4月) 1件
- 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC-8),  
(Tokyo/Japan) (1987年/9月) 1件
- Physical Vapor Deposition (PVD'87),  
(Shenyang/P.R.China) (1987年/10月) 1件
- 5th Japan Inst. of Metals Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Alloys  
(JIMIS-5) (Kyoto/Japan) (1988年/3月) 1件
- 1st Workshop on Beam Engineering of Advanced Materials Syntheses  
(BEAMS 1990) (Tokyo) (1990年/11月) 1件
- Int. Symp. on 3d-Transition Metal Thin Films (Sendai/Japan) (1991年/3月) 1件

7th International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQ7)  
(Stockholm/Sweden) (1991年/7月) 1件

## 国内学会

### 電子通信学会学術講演会全国大会

電子通信学会学術講演会全国大会 (東京) (1986年/3月) 1件

電子通信学会学術講演会全国大会シンポジウム (神奈川) 1件

### 応用磁気学会学術講演会

第10回応用磁気学会学術講演会 (金沢) (1986年/11月) 2件

第12回応用磁気学会学術講演会 (長野) (1988年/10月) 1件

第13回日本応用磁気学会学術講演会 (東京) (1989年/11月) 1件

電気学会「マイクロ磁区研究会」講演 (東京) (1989年/12月) 1件

1990年電気化学秋期大会、特別講演 (千葉) (1990年/9月) 1件

## 口頭発表詳細

### < 1986年 >

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

マグネトロン式および対向ターゲット式スパッタによる Co-Cr 膜の構造・物性  
電子情報通信学会技術研究報告、CPM85-114 (1986年/1月)

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

Co-Cr スパッタ膜の構造と磁氣的挙動  
電子通信学会学術講演会全国大会、(1986年/3月)

新村 嘉朗、中川 茂樹、直江 正彦:

Co-Cr スパッタ膜の構造と磁性  
電子通信学会技術研究報告、MR86-13 (1986年/6月)

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

第10回応用磁気学会学術講演会、(金沢) (1986年/11月)

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

第10回応用磁気学会学術講演会、(金沢) (1986年/11月)

Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :

C-Axis Orientation of Co-Cr Thin Films by Facing Targets Sputtering  
Magnetic Recording Media '89 (MRM'89), (Palma/Italy) (1986年/11月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE :

On Dominant Factors for c-axis Orientation of Co-Cr Films in Sputter-Deposition  
1986 Materials Research Society Fall Meetings (Boston/U.S.A.) (1986年/12月)

### < 1987年 >

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

フレキシブル媒体作製法に関する問題点  
電子通信学会学術講演会全国大会シンポジウム、S3-3 (1987年/3月)

Naoya KUWASAKI, Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE :

Improvement of c-axis Orientation in Co-Cr Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering  
International Symposium on Physics of Magnetic Materials 1987 (ISPMM'87), (1987年/4月)

Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA, Yoichi HOSHI and Masahiko NAOE :

The Magnetic Anisotropy in the Initial Layer of Co-Cr Sputtered Thin Films  
INTERMAG'87, (Tokyo/Japan) AA-05 (1987年/4月)

Yoshiro NIIMURA, Yoshitaka KITAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

Multilayered Co-Cr Films with Non-magnetic Intermediate Layers by FTS system  
INTERMAG'87, (Tokyo/Japan) CA-06 (1987年/4月)

Yoshiro NIIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Control of Coercive Force of Co-Cr Sputtered Films  
INTERMAG'87, (Tokyo/Japan) CA-07 (1987年/4月)

中川 茂樹、北本 仁孝、隅出 真、鍛崎 尚哉、新村 嘉朗、直江 正彦:  
極薄膜 Co-Cr スパッタ膜の結晶配向と磁氣的挙動  
電子情報通信学会技術研究報告、MR87-7 (1987年/6月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE :  
Preparation of Co-Cr Thin Film At Very Low Ar Gas Pressure by Facing Targets Sputtering  
8th Int. Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-8), (Tokyo/Japan) (1987年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE :  
Plasma-free High-rate Facing Targets Sputtering for Depositing Films under very Wide  
Range of Working Gas Pressure  
PVD'87,(Shenyang/P.R.China) (1987年/10月)

中川 茂樹、隅出 真、直江 正彦:  
対向ターゲット式スパッタ法における磁場印加法に関する考察  
電子通信学会学術講演会全国大会シンポジウム、S3-3(1987年/3月)

Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Yoshitaka KITAMOTO, Yoshiro NIIMURA and Masahiko  
NAOE :  
Studies on Coercivity in Co-Cr Thin Films by means of Multilayer Technique  
32nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (1987)

### < 1988年 >

Makoto SUMIDE, Yoshitaka KITAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE  
Crystallographic and Magnetic Characteristics of Multilayered Co-Cr Thin Film by Facing  
Targets Sputtering  
5th Japan Institute of Metals International Symposium on Non-Equilibrium Solid Phases of  
Alloys (JIMIS-5) (1988年/3月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE:  
Structural Design of Alternately Deposited Co-Cr Multilayer Films With Carbon Interme-  
diate Layers  
1988 Spring Meeting of Materials Research Society, (1988年/4月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO and Masahiko NAOE :  
The Thickness Dependence of M-H Characteristics of Co-Cr Films Prepared by Facing  
Targets Sputtering  
International Conference on Magnetism 1988 (ICM'88) 1pH-7(Paris/France) (1988年/7月)

- Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Control of Anisotropy in Mo-Permalloy Thin Film Deposited at Lower Ar Gas Pressure by Facing Targets Sputtering  
Proceedings of ICMFS12, 398 (Le crouse/France) (1988 年/8 月)
- Naoya KUWASAKI, Shigeki NAKAGAWA, Yoshiro NIIMURA and Masahiko NAOE :  
Difference in Crystallographic and Magnetic Characteristics of Co-Cr Thin Films between DC and RF Magnetron Sputtering Methods  
Proceedings of ICMFS12, 416 (Le crouse/France) (1988 年/8 月)
- 隅出真、北本 仁孝、中川 茂樹、直江 正彦:  
CoCr スパッタ膜の積層化による磁気特性制御  
第 11 回応用磁気学会学術講演会 (長野) (1988 年/10 月)
- Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Masahiko NAOE, Yoshitaka KIATAMOTO and Yoshiro NIIMURA :  
Magnetic Properties of Multilayered Co-Cr Thin Film  
電子情報通信学会技術研究報告 MR88-26 (Seoul/Korea) (1988 年/10 月)

## &lt; 1989 年 &gt;

- Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE :  
Crystallinity and Magnetic Properties of Co-Cr Thin Films Prepared by Multilayer sputtering Technique  
Fifth International Conference on Ferrite (ICF-5), (Bombay/India) (1989 年/1 月)
- Kazumi MATSUMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Preparation of Mn-Zn Ferrite Thin Film with Good Crystallinity at Substrate Temperature of 100 °C  
Fifth International Conference on Ferrite (ICF-5), (Bombay/India) (1989 年/1 月)
- Kazumi MATSUMOTO, Michio YATA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Magnetic Properties of Spinel/BaM Ferrites Multilayered Films by Alternate Sputtering  
Fifth International Conference on Ferrite (ICF-5), (Bombay/India) (1989 年/1 月)
- Setsuo AKIYAMA, Makoto SUMIDE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Continuous Formation of Co-Cr Films on PEN Tape by Facing Targets Sputtering  
INTERMAG'89 (Washington D.C./U.S.A.) (1989 年/3 月)
- Yoichi FURUTO, Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
The Temperature Control of PEN Tape Deposited Co-Cr Films by Two Step Sputtering  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89) (Tokyo/Japan)(1989 年/8 月)
- Takashi KAWANABE, Kenji HASEGAWA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Magnetic Properties and Crystal Orientation of Co-Ni Based Double Layered Films  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89) (Tokyo/Japan)(1989 年/8 月)

月)

Kenji HASEGAWA, Satoshi ONO, Takashi KAWANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :

Improvement of Coercivity of Co-Ni-Ta/Cr Double Layered Film by Substrate Temperature and Annealing  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89) (Tokyo/Japan)(1989年/8月)

Shigeki NAKAGAWA, Jingyu PARK and Masahiko NAOE :

Columnless Structure of Co-Cr Thin Film Deposited at Ultra-Low Ar Gas Pressure on High Temperature Substrate  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89) (Tokyo/Japan)(1989年/8月)

Kazumi MATSUMOTO, Michio YATA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :

Perpendicular Coercivity Control of Ba Ferrite Film by Multilayer Technique  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1989 (PMRC'89) (Tokyo/Japan)(1989年/8月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoshitaka KITAMOTO and Masahiko NAOE :

Control of Internal Stress of Co-Cr Films Deposited by Facing Targets Sputtering  
Magnetic Recording Media '89 (MRM'89) (Rimini/Italy) (1989年/9月)

Takashi KAWANABE, Kenji HASEGAWA, Satoshi ONO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE

Cr Migration in CoNiTa/Cr Films by Annealing  
Magnetic Recording Media '89 (MRM'89) (Rimini/Italy) (1989年/9月)

中川 茂樹、古戸 洋一、秋山 節夫、直江 正彦:

対向ターゲット式スパッタ法による垂直磁気記録用 Co-Cr テープ媒体の作製プロセスの検討  
電子情報通信学会技術研究報告 MR89-29 (1989年/11月)

秋山 節夫、隅出真、中川 茂樹、直江 正彦:

対向型スパッタ法による PEN テープ上への CoCr 膜の連続形成  
第12回日本応用磁気学会学術講演会 p378 (1989年/11月)

中川 茂樹、直江 正彦:

Co-Cr スパッタ膜の微細構造と磁氣的挙動  
電気学会「マイクロ磁区研究会」講演 (東京) (1989年/12月)

### < 1990年 >

Shigeki NAKAGAWA, Takeshi TAKEUCHI and Masahiko NAOE :

Preparation of YBaCuO Thin Films with Excellent Crystallinity on Amorphous Substrates  
Prepared by Facing Targets Sputtering  
INTERMAG'90 ( Brighton/U.K.) (1990年/4月)

Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA, Makoto SUMIDE and Masahiko NAOE :  
Improvement of Magnetic Properties and Crystallinity of Co-Cr/Ni-Fe Double layer with  
Very Thin Co<sub>79</sub>Cr<sub>21</sub> Underlayer  
INTERMAG'90 (Brighton/U.K.) (1990年/4月)

中川 茂樹、新田 法生、直江 正彦、小野 賢:  
垂直磁気記異方性を有する Fe-Zr スパッタ膜の作製  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-1 (1990)

朴鎮圭、中川 茂樹、秋山 節夫、直江 正彦:  
極薄膜 Co-Cr 層によるパーマロイ下地膜の配向度制御  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-3 (1990)

中川 茂樹、新田 法生、直江 正彦:  
Fe/Ti 多層膜の磁気特性制御  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-26 (1990)

星陽一、中川 茂樹、直江 正彦:  
スパッタ法による高密度磁気記録薄膜材料  
1990年 電気化学秋期大会、特 1F09(千葉) (1990年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TAANAKA and Masahiko NAOE:  
Fe-Zr Sputtered Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording Media  
31st Annual Conference of Magnetism and Magnetic Materials (MMM'90) (San Diego/U.S.A.)  
(1990年/10月)

Kenji HASEGAWA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Preparation of FeN<sub>x</sub> Films by Facing Targets Sputtering type of Ion Beam Deposition  
Method  
1st Workshop on Beam Engineering of Advanced Materials Syntheses (BEAMS 1990) (Tokyo)  
(1990年/11月)

Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE:  
Periodic Length Dependence of Magnetic Properties in Fe/MnSb Multilayered Films  
1990 Fall Meeting of Materials Research Society, (Boston/U.S.A.) (1990年/11月)

### < 1991年 >

Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE:  
Fabrication of Co-Cr:C Sputtered Thin Films by Reactive Sputtering in CH<sub>4</sub>  
International Symposium on 3d-Transition Metal Thin Films (Sendai/Japan) (1991年/3月)

Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Small d-Spacing and Internal Stress of Co-Cr Films Deposited by Kr Ion Sputtering  
1991 Spring Meetings Materials Research Society (Anaheim/U.S.A.) (1991年/4月)

Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE:



Periodic Length Dependence of Magnetic Properties in Fe/MnSb Multilayered Films  
1991 Spring Meetings Materials Research Society (Anaheim/U.S.A.) (1991年/4月)

Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Increase in Coercivity of Fe/Ti Multilayered Films by Cr Addition Into Ti Layers  
5th Joint MMM-INTERMAG Conference, (Pittsburgh/U.S.A.) (1991年/6月)

Masahiko NAOE, Nobuhiro MATSUSHITA and Shigeki NAKAGAWA:  
Successive Growth of Ba-Ferrite Magnetic Layers on C-Axis Oriented YBaCuO Superconductive Layers  
5th Joint MMM-INTERMAG Conference, (Pittsburgh/U.S.A.) (1991年/6月)

Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Deposition of Stress-Free Co-Cr Thin Films on Thin Tape Substrate by Kr Ion Sputtering  
5th Joint MMM-INTERMAG Conference, (Pittsburgh/U.S.A.) (1991年/6月)

Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Electrically Conductive Layer of Wear-Resistant Fe-Mo-B Alloy for Protecting Magnetic Tape  
5th Joint MMM-INTERMAG Conference, (Pittsburgh/U.S.A.) (1991年/6月)

Setsuo AKIYAMA, Shigeki NAKAGAWA, Masahiko NAOE and Ken-ichi TAKAGI:  
Thin Films of Mechanically Hardened Fe-Mo-B-Cr-Ni Alloys ; Deposited by the Facing Targets Sputtering Method  
7th International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQ7) (Stockholm/Sweden) (1991年/7月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE:  
Ta and W Addition to  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$  Thin Films Deposited on  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  Underlayer  
International Conference on Magnetism 1991 (ICM'91), (Edinburgh/U.K.) (1991年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Kenji HASEGAWA and Masahiko NAOE  
Magnetism and Structure of Iron Nitride Thin Films Deposited by Facing Targets Type of Ion Source  
International Conference on Magnetism 1991 (ICM'91), (Edinburgh/U.K.) (1991年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Yoichi FURUTO and Masahiko NAOE:  
Structural and Magnetic Characteristics of Co-Cr Films Sputtered in Mixture of Ar and  $\text{CH}_4$  Mixture Gas  
International Conference on Magnetism 1991 (ICM'91), (Edinburgh/U.K.) (1991年/9月)

中川 茂樹、秋山 節夫、直江 正彦:  
薄膜テープ媒体作製時におけるスパッタガス種の検討  
電子情報通信学会技術研究報告 MR91-29 (東京) (1991年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE:  
Control of Internal Stress in Co-Cr Thin Films on Polymer Tape by Using Kr as Sputtering Gas

Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91) (Hachimantai/Japan) (1991年/10月)

Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE:  
Occurrence and Thermal Stability of Perpendicular Magnetic Anisotropy in Fe-Zr Sputtered Films  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91) (Hachimantai/Japan) (1991年/10月)

Jingyu PARK, Takashi KAWANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
The Effect of Additional Elements in Cr Underlayer of Co-Cr-Ta/Cr Bilayered Films at Various Substrate Temperature  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91) (Hachimantai/Japan) (1991年/10月)

Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA and Masahiko NAOE:  
Improvement of Crystallinity of Co-Cr and Ni-Fe Layers Media by Using  $\text{Co}_{79}\text{Cr}_{21}$  Ultra Thin Underlayer and Interlayer  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91) (Hachimantai/Japan) (1991年/10月)

Setsuo AKIYAMA, Nobuhiro MATSUSHITA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
2-Step Deposition at Low and High Ar Pressure for Curl-Free Co-Cr Magnetic Tape  
Perpendicular Magnetic Recording Conference 1991 (PMRC'91) (Hachimantai/Japan) (1991年/10月)

Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA, Masahiko NAOE:  
Continuous Formation of Co-Cr/Ni-Fe Recording Tapes by 3-step Type of Facing Targets Sputtering Method  
電子情報通信学会技術研究報告 MR91-44 (Seoul/Korea) (1991年/11月)

### < 1992年 >

Nobuhiro MATSUSHITA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Preparation of Co-Ferrite Thin Films with Large Perpendicular and In-plane Coercivities by Facing Targets Sputtering  
INTERMAG'92, JA-13 (St.Louis/U.S.A.) (1992年/4月)

Shigeki NAKAGAWA, Takehiko HAMAGUCHI and Masahiko NAOE  
Preparation of soft Magnetic Films by Ion Beam Deposition Method with Strict Control of Plasma Potential  
INTERMAG'92, GC-07 (St.Louis/U.S.A.) (1992年/4月)

Takehiko HAMAGUCHI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Ion Beam Deposition of Iron Nitride Films with High Permeability and Large Magnetization  
電子情報通信学会技術研究報告 MR92-17 (福岡) (1992年/7月)

Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :

The Control of Coercivity of Co Ferrite Films for Rigid Disk Media  
電子情報通信学会技術研究報告 MR92-23 (福岡) (1992年/7月)

Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Effective Suppress of Internal Stress in Co-Cr Films by using Mixture of Ar and Kr as  
Sputtering Gas  
Magnetic Recording Media '92 (MRM'92), CP-2-14 (Perugia/Italy) (1992年/9月)

Shigeki NAKAGAWA, Hiroki TANAKA and Masahiko NAOE:  
Fe-Ni-Zr Films with Large Perpendicular Anisotropy Deposited on PEN Tape by Facing  
Targets Sputtering  
Magnetic Recording Media '92 (MRM'92), CP-2-15 (Perugia/Italy) (1992年/9月)

Masahiko NAOE and Shigeki NAKAGAWA :  
Magnetic Properties of Ba Ferrite/Cobaltite Multilayeres Deposited by Arc Discharge Evap-  
oration  
6th International Conference on Ferrites, 29BaI-2 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

Shigeki NAKAGAWA, Takehiko HAMAGUCHI and Masahiko NAOE:  
Synthesis of Soft Magnetic FeNx Films by Ion Beam Deposition Method with Facing Target  
Type of Ion Source  
6th International Conference on Ferrites, 29BaI-5 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:  
Magneto-optical Properties of Cobalt Ferrite Thin Films Prepared by Facing Targets Sput-  
tering  
6th International Conference on Ferrites, 29PpIII-16 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

Shigeki NAKAGAWA, Nobuhiro MATSUSHITA and Masahiko NAOE :  
Preparation of High Tc Phase Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Films with Excellent c-axis Orientation by  
Facing Targets Sputtering  
6th International Conference on Ferrites, 30PpIII-12 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

Shigeki NAKAGAWA, Nobuhiro MATSUSHITA and Masahiko NAOE :  
Preparation of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Bilayered Films with well c-axis orientation on  
Amorphous Substrates  
6th International Conference on Ferrites, 05B1-6 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Preparation of Co-Zn Ferrite Thin Films for Rigid Disks with High Recording Density  
6th International Conference on Ferrites, 07P2-4 (Tokyo/Japan) (1992年10月)

(3) 研究会等

中川 茂樹、新村 嘉朗、直江 正彦:

マグネトロン式および対向ターゲット式スパッタによる Co-Cr 膜の構造・物性  
電子情報通信学会技術研究報告 CPM85-114 (1986)

新村 嘉朗、中川 茂樹、直江 正彦:

Co-Cr スパッタ膜の構造と磁性  
電子情報通信学会技術研究報告 MR86-13 (1986)

中川 茂樹、北本 仁孝、隅出 真、鍛崎 尚哉、新村 嘉朗、直江 正彦:

極薄膜 Co-Cr スパッタ膜の結晶配向と磁氣的挙動  
電子情報通信学会技術研究報告 MR87-7 (1987)

Shigeki NAKAGAWA, Makoto SUMIDE, Masahiko NAOE, Yoshitaka KIATAMOTO and  
Yoshiro NIIMURA :

Magnetic Properties of Multilayered Co-Cr Thin Film  
電子情報通信学会技術研究報告 MR88-26 (1988)

中川 茂樹、古戸 洋一、秋山 節夫、直江 正彦:

対向ターゲット式スパッタ法による垂直磁気記録用 Co-Cr テープ媒体の作製プロセス  
の検討  
電子情報通信学会技術研究報告 MR89-29 (1989)

中川 茂樹、新田 法生、直江 正彦、小野 賢:

垂直磁気記異方性を有する Fe-Zr スパッタ膜の作製  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-1 (1990)

朴鎮圭、中川 茂樹、秋山 節夫、直江 正彦:

極薄膜 Co-Cr 層によるパーマロイ下地膜の配向度制御  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-3 (1990)

中川 茂樹、新田 法生、直江 正彦:

Fe/Ti 多層膜の磁気特性制御  
電子情報通信学会技術研究報告 MR90-26 (1990)

中川 茂樹、秋山 節夫、直江 正彦:

薄膜テープ媒体作製時におけるスパッタガス種の検討  
電子情報通信学会技術研究報告 MR91-29 (1991)

Shigeki NAKAGAWA, Setsuo AKIYAMA, Masahiko NAOE:  
Continuous Formation of Co-Cr/Ni-Fe Recording Tapes by 3-step Type of Facing  
TArgets Sputtering Method  
電子情報通信学会技術研究報告 MR91-44 (1991)

Takehiko HAMAGUCHI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
Ion Beam Deposition of Iron Nitride Films with High Permeability and Large Mag-  
netization  
電子情報通信学会技術研究報告 MR92-17 (1992)

Nobuhiro MATSUSHITA, Kenji NOMA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE :  
The Control of Coercivity of Co Ferrite Films for Rigid Disk Media  
電子情報通信学会技術研究報告 MR92-23 (1992)

山城 高久、中川 茂樹、直江 正彦:  
Co-Cr 系媒体の面内・垂直磁気特性の制御  
電子情報通信学会技術研究報告 MR92-38 (1992)

#### (4) 解説等

直江正彦、中川茂樹  
イオンビームスパッタ法による Fe-N 膜の作製  
「エレクトロニク・セラミクス」, Vol.23 115 号, 69~74 (1992 年)

直江正彦、中川茂樹  
窒化鉄薄膜の製法と物性  
「月刊 新素材」, Vol.3 No.5, 47~52 (1992 年)

#### (4) 受賞等

第 5 回国際フェライト会議 (1989) 論文賞 (Best Paper Award) 受賞  
Fifth International Conference on Ferrites : ICF5 (Bombay/India) (1989)