

高機能磁性材料の設計と評価

Evaluation and design of high functional magnetic materials

- | | | |
|-------|---|--------|
| 代表研究者 | 早稲田大学理工学部教授
Prof., School of Sci. & Engng., Waseda Univ.
Tetsuya OSAKA | 逢坂 哲 彌 |
| 協同研究者 | 早稲田大学理工学部講師
Lecturer, School of Sci. & Engng., Waseda Univ.
Takayuki HOMMA | 本間 敬 之 |
| | 東京工業大学総合理工学研究科助教授
Assoc. Prof., The Graduate School at Nagatuta, Tokyo Inst. of Tech.
Yotaro YAMAZAKI | 山崎 陽太郎 |
| | 東京工業大学総合理工学研究科助手
Res., Assoc., The Graduate School at Nagatuta, Tokyo Inst. of Tech.
Taturu NAMIKAWA | 並河 建 |
| | 東北大学工学部助教授
Assoc. Prof., Faculty of Engng., Tohoku Univ.
Migaku TAKAHASHI | 高橋 研 |
| | 東京工芸大学工学部助教授
Assoc. Prof., Tokyo Inst. of Polytechnics
Yoichi HOSHI | 星 陽 一 |
| | 筑波大学構造工学系助教授
Assoc. Prof., Institute of Engng. Mech., Univ. of Tsukuba
Hikaru OKUNO | 奥野 光 |

Magnetic disk drives have been the major data storage devices for computer systems, featuring large capacity, high accessibility and high reliability. The magnetic recording density is constantly increasing; it started with 2 kbits/inch² and now media with an areal density of 100 Mbits/inch² have come into practical use. The achievement of such extremely high areal recording density is due to constant improvement and innovation of key technology; materials for media and heads, actuation, signal processing, *etc.* As the demand for higher recording density grows media and heads have been almost superseded by thin metal films which enable the achievement of higher density. Thin film media are required to be as thin as several tens of nm and even thinner to achieve higher recording density. Thin film heads are formed by combining sophisticated material deposition methods and photolithograph techniques for fine patterns. Plating and sputtering techniques have been applied to the fabrication of such media and heads.

In this research, the researchers using both processes of plating (wet process) and sputtering (dry process) are collaborated for the purpose of forming and evaluating of high function magnetic materials. This group proceeds the research on plated and sputtered media and head materials for high density magnetic recording, especially those for the perpendicular magnetic recording system of the next generation of ultra-high density recording. As a result, the some thin films of media, *e.g.*, thin films of CoNiReP and CoNiP by plating, Ba ferrite by sputtering, and thin films of

heads, e.g., CoB and CoFeB by plating, CoTaN, FeN by sputtering were developed and evaluated. Some evaluation methods for high magnetic density media and head materials were proposed.

研究目的

近年の情報化社会は、大量のデータの蓄積・迅速処理を基盤としており、磁気ディスク装置を中心とした外部記憶装置のさらなる高密度化の要求が高まっている。このため現行の長手記録方式による記録媒体は改良が繰り返されているものの、その高密度化はすでに限界に近づいている。この記録密度の限界を越える方法として垂直磁気記録方式が提案されており、現在各方面において精力的に研究開発が行われている。本方式実現には媒体面垂直方向に対し磁化容易な、いわゆる垂直磁化膜が必要となるが、そのためには膜の結晶レベルからの微細構造を制御する必要があり、このような高度な機能を有する媒体作製のためには、単に既存の成膜技術を改良するだけでなくデバイスとしての総合的な装置設計を考慮した広い観点からの新たな材料設計指針の確立が必要である。このため、本研究では、現在一般に用いられているスパッタ法・蒸着法などの乾式成膜法のみならず、湿式成膜法である無電解法もめっき法も成膜法として用い、また記録媒体のみならず媒体下地膜・磁気ヘッド材料などの研究者が有機的に結合した研究体制による総合的な高機能磁性材料の創製評価を行い、現行の記録密度より一桁高い1インチ当たり数百キロビット以上の高密度記録を実現する基盤を築き、次世代の超高密度記録デバイスの可能性を拓くことを目的としている。

研究経過

本研究は、研究打ち合わせ会において徹底した討議を行い、研究分担課題内容について各自が研究を進めた。研究内容・成果を持ち寄り、意見交換を行った。さらに相互の共通する部分およびまとめを行った。研究打合せ会は次のとおり行った。

第1回 平成3年12月14日(土)、15日(日) 早稲田大学健保保養所(神奈川県逗子市) 研究代表者および分担者の研究内容の紹介とそれに対する

質疑応答および意見交換を行った。

第2回 平成4年11月27日(金)、28日(土) 全国身障者福祉センター戸山サンライズ(東京都新宿区) 研究の進捗状況および成果などについての討議と意見交換さらに各自の研究の総括と今後の展望についての報告と討議を行った。

研究成果

1. 高密度磁気記録媒体用磁性薄膜の設計と評価

(1) 無電解めっき法による高密度垂直磁化膜の設計

(1.1) 研究目的

乾式法に比べて著しく高い生産性を持つ湿式法の一つである無電解めっき法を利用して垂直磁化膜を作製し、その媒体をリングヘッドにより評価することにより、媒体などの設計指針をまとめることを目的とした。従来からの研究により、CoNiReP 四元系媒体が垂直磁化膜になることを明らかにしているため、この膜とリングヘッドとの組み合わせによるシステムの評価を行い、さらにより単純系のCoNiP三元系の媒体開発を行った。

(1.2) はじめに

我々は無電解めっき法による高密度磁気記録媒体、特に垂直磁気記録媒体の作製についてこれまで検討を行ってきた。この研究はCoP合金系にWを添加しhcpCo c軸が垂直配向したCoWP薄膜を得たのを端緒に、主として種々の元素を添加することにより特性制御を行ってきた。この過程でCoNiMnP, CoNiReMnP, CoNiRePなどの媒体薄膜が得られているが、さらに最近では、従来は面内異方性のものしか得られなかったCoNiP三元合金系において、垂直磁気記録媒体への応用に適した特性を有する薄膜を得ている。

本研究では、これらのうちに、特に無電解CoNiReP媒体の記録再生特性および無電解CoNiP媒体の磁気特性発現機構に着目し、それぞれ

表1. 無電解 CoNiReP 薄膜作製のための浴組成および操作条件

浴成分	濃度 [mol/dm ³]
次亜リン酸ナトリウム	0.20
硫酸アンモニウム	0.50
マロン酸ナトリウム	0.75
酒石酸ナトリウム	0.20
タルトロン酸	0.05
硫酸コバルト	0.06
硫酸ニッケル	0.08
過レニウム酸アンモニウム	0.003
浴温 [°C]	80
pH [NH ₄ OH 調整]	8.7

表2. 無電解 CoNiP 薄膜作製のための浴組成および操作条件

浴成分	濃度 [mol/dm ³]		
	浴 A	浴 B	浴 C
次亜リン酸ナトリウム	0.20	0.20	0.20
硫酸アンモニウム	0.50	0.50	0.50
マロン酸ナトリウム	0.75	0.75	0.75
酒石酸ナトリウム	0.20	0.20	0.20
リンゴ酸ナトリウム	0.375	0.375	0.375
硫酸コバルト	0.03	0.04	0.06
硫酸ニッケル	0.08	0.16	0.16
浴温 [°C]	80	80	80
pH [NH ₄ OH 調整]	9.5	9.5	9.5

れ系統的検討を行った。表1 および表2 に各々の媒体作製のためのめっき浴および操作条件を示す。

(1.3) 無電解 CoNiReP 媒体の記録再生特性

垂直磁気記録方式に適した磁気ヘッドとしていわゆる単磁極型ヘッドが提案されており、軟磁性下地層を付与した二層媒体との組み合わせで記録再生特性の検討がなされているが、一方、従来より面内記録に用いられてきたリング型ヘッドを用いても垂直記録可能であることが報告されている。我々は無電解 CoNiReP 媒体の記録再生特性について、種々のリングヘッドを用いて評価してきた。そして、これまでの検討から、特性向上には極薄かつ(準)軟磁性の下地付与が有効であることを確認している。またこの場合の出力増大効果として、①下地上に析出させることによる上地

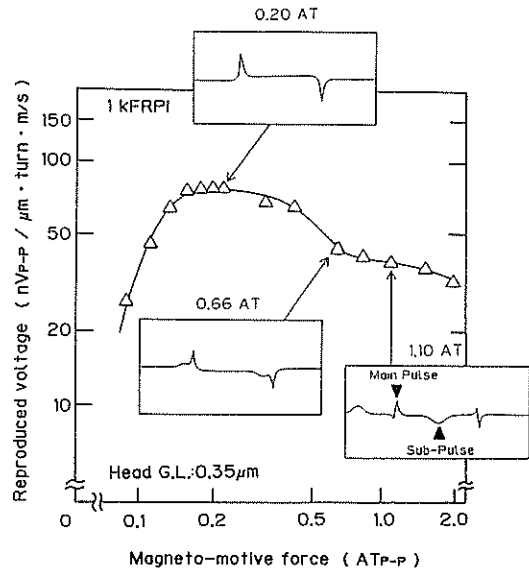


図1. 無電解めっき二層膜媒体再生電圧の記録起磁力依存性 (下地 H_c: 160 Oe).

CoNiReP 膜の結晶性および配向性の向上 (下地層効果), さらに②上地垂直層裏面磁極の打ち消しおよびヘッド磁界強度の改善 (二層膜効果) などが考えられることを明らかにしている。

本研究ではさらに検討を進めた結果、③保磁力数 10 Oe 以上の下地層を付与した場合、ダイパルス状のメインパルスの他に、下地面内磁化転移によるサブパルスが生じ、またその位相が記録起磁力により推移し、ちょうどメインパルスと同期した場合再生波形が単峰化するとともに出力が大きく向上すること (いわゆる“位相同期効果”) を確認した (図1)。この位相同期効果は種々の媒体、下地、ヘッドパラメータ (保磁力、飽和磁化、膜厚など) に大きく依存するが、“おおむね下地層が十分磁化されるような状態であれば、下地保磁力、および飽和磁化が高いほど位相同期効果は顕著に発現する” という結果が得られている。ところで、これらの出力増大効果は、実際には位相同期効果が二層膜効果と協奏的に作用していることが考えられる。そこで下地膜の残留磁化を微少起磁力にて交流消磁し、位相同期効果を消失させることによって各因子の寄与の個別評価を試みた。その結果、位相同期効果は下地膜の記録分解能に

依存するが、垂直記録層分の存在により下地膜の減磁現象はある程度抑制されること、高記録密度領域における再生出力の増大は二層膜効果の寄与によるものであること、さらに二層膜効果は下地膜軟磁気特性の向上により増大し、記録感度を改善させるとともに、垂直磁化モードの形成を助長すること、などが明らかとなった。

(1.4) 無電解 CoNiP 垂直磁気記録媒体薄膜

我々の開発した無電解 CoNiP 垂直磁気記録媒体薄膜は、めっき浴組成の調整により、垂直保磁力 $H_{c(\perp)}$ が広範囲 (~1500 Oe) に変化し、種々の記録再生システムに応じた特性の最適化が可能である。図 2 および表 3 に 150 nm 厚の膜の MH ループおよび諸特性を示す。平均組成はいずれの膜も Ni リッチであり、同一組成のバルク CoNi 合金の場合 fcc 構造が安定であるが、高 H_c (1500 Oe) 膜は c 軸が垂直配向した hcp 構造よりなる

ことが確認されている。したがってこの CoNiP 膜は微視的に不均一な状態にあることが予想される。そこで、このような CoNiP 膜の微視的不均一構造について検討を行った。

まず組成不均一性について、スピネコー ^{60}Co -NMR 法により検討した。図 3 に低 H_c 膜 (500 Oe), 高 H_c 膜 (1500 Oe), および $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ バルク合金の NMR スペクトルを示す。これら 3 者の平均組成 (CoNi 比) には大きな差はないが、バ

表 3. 無電解 CoNiP 薄膜 (A, B, C) の磁気特性

	Film A	Film B	Film C
M_s [emu cc ⁻¹]	550	550	600
$H_{c(\perp)}$ [Oe]	500	1000	1500
$H_{c(\parallel)}$ [Oe]	230	450	700
K_u [$\times 10^5$ erg cc ⁻¹]	-11	-7.4	-4.8
$K_{1\perp}$ [$\times 10^5$ erg cc ⁻¹]	4.8	8.3	18

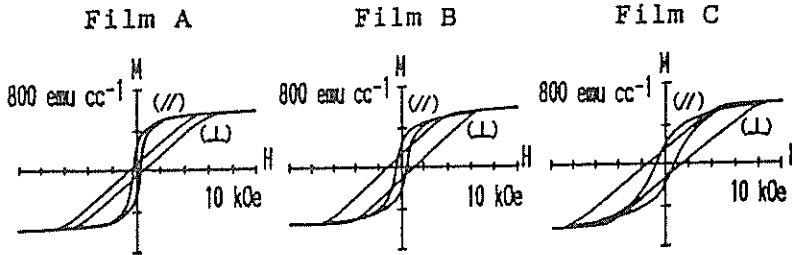


図 2. 無電解 CoNiP 薄膜 A, B, C (各々表 2 の浴 A, B, C より作製) の MH 曲線。

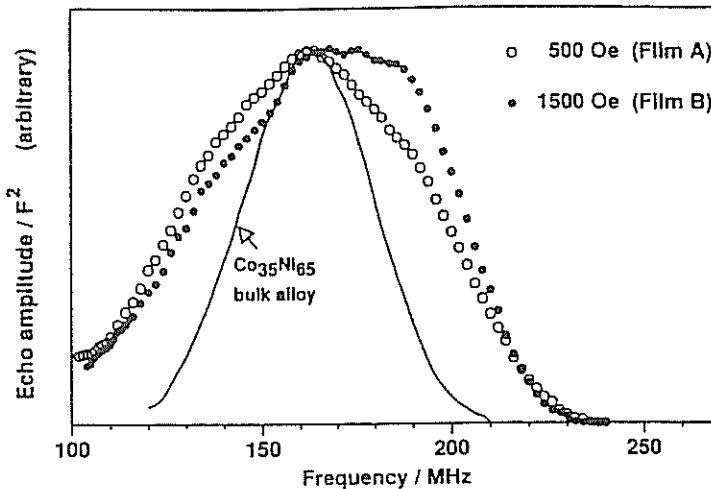


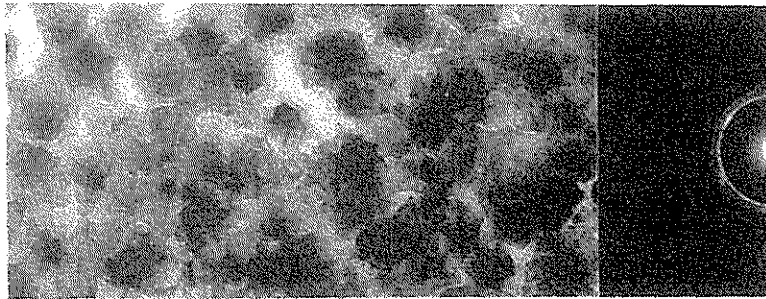
図 3 無電解 CoNiP 薄膜 ($H_{c(\perp)}$ 1500 Oe および 500 Oe) およびバルク CoNi 合金の NMR スペクトル。

a) As-deposited



b) W:0.96

50nm



c) W:0.66

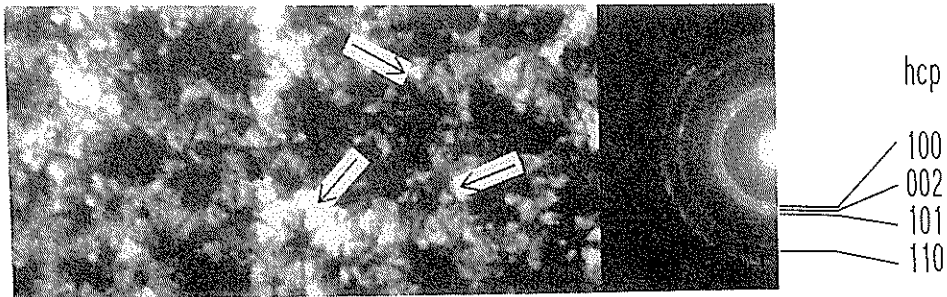


図4. 無電解 CoNiP 薄膜のエッチングによる変化: (a) 析出時; (b) 膜残量 96%; (c) 膜残量 66% (いずれも 150 nm 厚付近).

ル合金のスペクトルに対し CoNiP 膜のスペクトルはいずれも線幅が広がっており、膜は微視的に組成不均一であることを示している。また高 H_c 膜のスペクトルは高周波数領域の 185 MHz 付近にショルダーが認められることから、より Co リッチな成分が多く存在していることが示唆される。

そこで、次に選択化学エッチング法を用いてこのような微細不均一構造の直接観察を試みた。エッチャントには NaOH(0.125 M)-NO₂C₆H₄-

SO₃H(0.01 M)-(NH₂CH₂)₂ · H₂O(0.025 M) 水溶液を用いた。メタニトロベンゼンスルホン酸は酸化剤として、エチレンジアミンは金属キレート剤としてそれぞれ添加している。エッチングの進行に従い膜中の Co が優先的に溶出し、また残存部分は Ni リッチかつほぼ非磁性であることが明らかになった。図4に高 H_c 膜のエッチングによる膜の TEM 像の変化を示す。エッチングの進行に従い、個々の粒子は周辺部が溶出し、星形状の残存領域を呈しているのが認められる。この残存構造

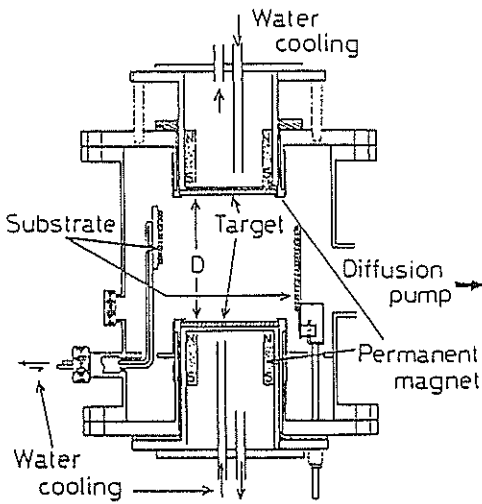


図5. 膜作製に用いた対向ターゲット式スパッタ装置.

は6回対称の星型状を呈しており、直径10数nm程度の“コア”部と、長さが20nm程度、幅が数nm程度の“アーム”部より構成されている。このように、個々の粒内においてCoリッチな強磁性領域（溶出した部分）が、非磁性なNiリッチ領域（星型状の残存領域）に磁氣的に分離された状態で分散、偏析していることが明らかとなった。

(2) スパッタ法による高密度垂直磁化膜の設計

(2.1) 研究目的

バリウムフェライトは大きい結晶磁気異方性を持ち、飽和磁化もかなり大きいばかりでなく、酸化物であることから化学的、機械的に安定で、かつ隣接結晶粒子間の交換結合を磁性金属に比較して容易に小さくできるという特徴があり、低ノイズの高密度磁気記録媒体用材料として有望とされている。本研究ではこのバリウムフェライト薄膜をスパッタ法で作製する方法とその高密度磁気記録媒体としての可能性を検討した。

(2.2) はじめに

我々は従来より新しいスパッタ法の開発とその高密度磁気記録用磁性薄膜の作製への応用に関する研究に取り組んできた。我々が開発した対向ターゲット式スパッタ法は酸化物でも結晶性、配

向性が良好で、組成のずれが少ない膜が形成できる方法として高い評価を得ている。一方、酸化物磁性薄膜は化学的、機械的にも安定で、かつ隣接結晶粒子間の交換結合は磁性金属の場合に比較して容易に小さくできるという特徴がある。特にバリウムフェライトは大きな結晶磁気異方性を持ち、飽和磁化もかなり大きいことから高密度磁気記録媒体用材料として有望と考えられている。しかし、バリウムフェライト薄膜の作製には組成ずれの問題、基板温度の問題、配向性制御の問題など今後解決すべき問題が多く残されていた。

本研究では、このような背景を踏まえて、スパッタ法を用いたバリウムフェライト薄膜媒体の作製と、その磁気特性について検討し、高密度磁気記録媒体としての可能性を調べた。本研究で検討した主な項目は、(1) 対向ターゲット式スパッタ法によるバリウムフェライトターゲットのスパッタで起こる組成ずれに関する検討、(2) 各種結晶配向性を持った膜の作製とその磁気特性、(3) 熱処理によるBaFe₁₂O₁₉薄膜の作製とその磁気特性、(4) カーボン基板上へのバリウムフェライト薄膜の作製、(5) バリウムフェライト薄膜中の粒子間の磁氣的相互作用の検討である。

(2.3) スパッタ法によるバリウムフェライト薄膜の作製

図5にスパッタ膜の作製に用いた対向ターゲット式スパッタ装置の概略を示す。このスパッタ法では、ターゲットから放出される酸素負イオンによる基板衝撃を完全に抑制できることから、得られる膜の組成はほぼターゲット組成と一致し、このような基板衝撃が無い場合でも組成ずれの無いスパッタ法といえる。しかし、図6に示すようにバリウムフェライトターゲットをスパッタした場合には、スパッタ粒子の組成が放出角度に依存して組成が変化する現象が起こるので、厳密に組成を制御するにはこれらの現象を十分に考慮する必要があることが明らかとなった。対向ターゲット式スパッタ法では2個のターゲットからスパッタ放出されてくる粒子が同時に基板に堆積するため、放出角度による組成ずれの問題が顕著には起こらず、ほぼターゲット組成と同じ組成の

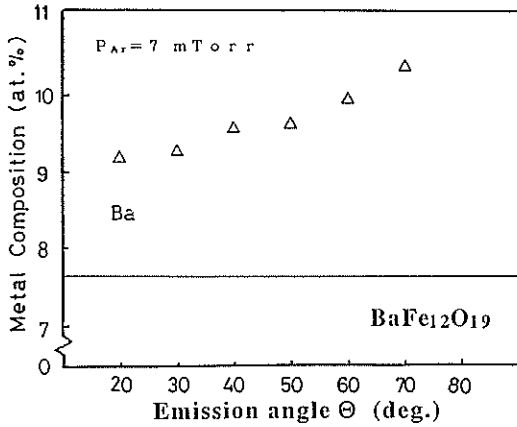


図6. BaFe₁₂O₁₉ ターゲットのスパッタ粒子組成の放出角度分布。

膜が得られることがわかった。

スパッタ条件を制御することで、得られる膜の結晶性は大きく異なる。図7に示すようにランダムな結晶配向性を持った膜からc軸配向膜まで種々の配向性の膜が得られるが、熱酸化シリコン基板上ではc軸が面内にあるような膜の形成は実現できなかった。今後、下地層を検討することで、c軸が面内にある薄膜を実現していく予定である。

現在までのところ、六方晶バリウムフェライト薄膜の形成には、基板温度550℃以上が必要であり、より低温基板上に堆積する試みは成功していない。今後の検討事項としたい。

(2.4) 熱処理によるバリウムフェライト薄膜の作製

室温基板上に堆積すると得られる膜はアモルファスの膜となる。これを熱処理することで六方晶フェライト膜を実現することを検討した。スパッタガスとして純アルゴンガスおよびアルゴンと酸素の混合ガスを用いた。Ar+O₂中で作製した膜では熱処理温度800℃以上で、純Ar中で作製した膜では850℃以上の温度で六方晶フェライトの結晶化が起こることがわかった。このとき純Ar中の膜は無配向の膜に、Ar+O₂の膜はc軸配向性が強い膜となる。また純Ar膜では亀裂が顕著となるのに対してAr+O₂膜ではさほど亀裂は生ぜず、熱処理によってバリウムフェライト

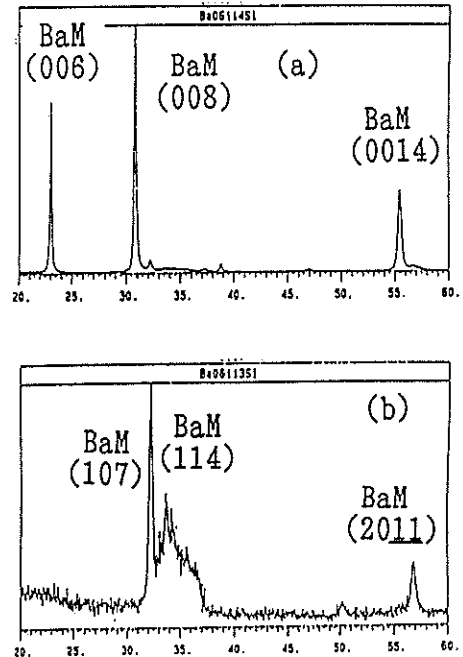


図7. c軸配向(a), および無配向(b)バリウムフェライト薄膜のX線回折ダイアグラム。

薄膜を作製するためにはスパッタガスとしてAr+O₂混合ガスを用いることが有効であることがわかった。

(2.5) カーボン基板上へのバリウムフェライト薄膜の作製

カーボン基板は軽く、機械的強度も高いことからハードディスク基板として有望と考えられる。さらに熱的安定性も高いことからバリウムフェライト薄膜用ディスク基板としても有望と考えられた。しかし、500℃以上の温度になるとカーボン原子が拡散により膜の表面を覆ってしまうため、カーボン基板上に直接六方晶フェライト膜を形成することはできなかった。そこでこのカーボン原子の拡散を抑制するための方法を検討した結果、窒化シリコン薄膜をコートしたカーボン基板を用いると、付着力が良好な六方晶フェライト薄膜を作製可能なが明らかとなった。この結果より、窒化シリコン薄膜をコートしたカーボン基板はバリウムフェライト薄膜用デスク基板として有望であることがわかった。

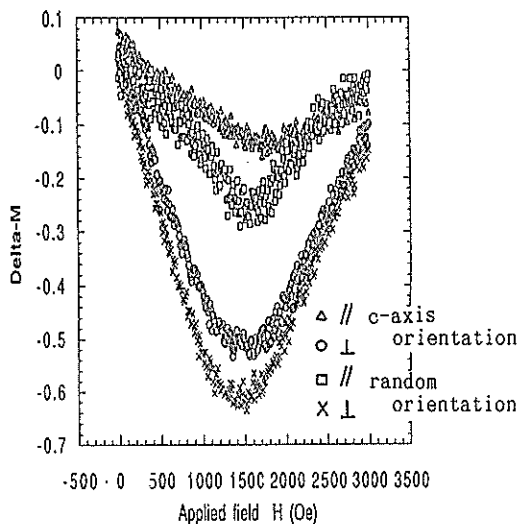
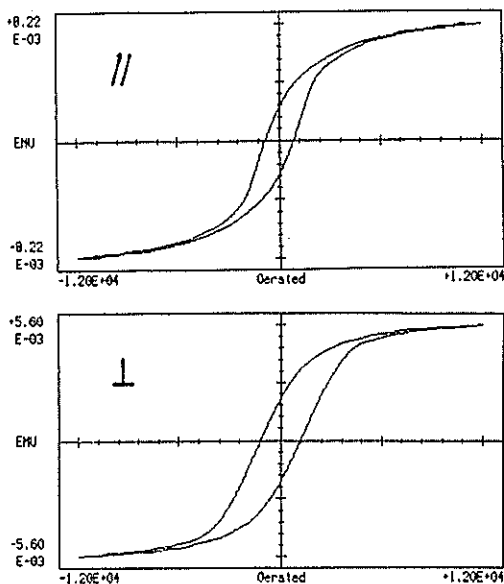


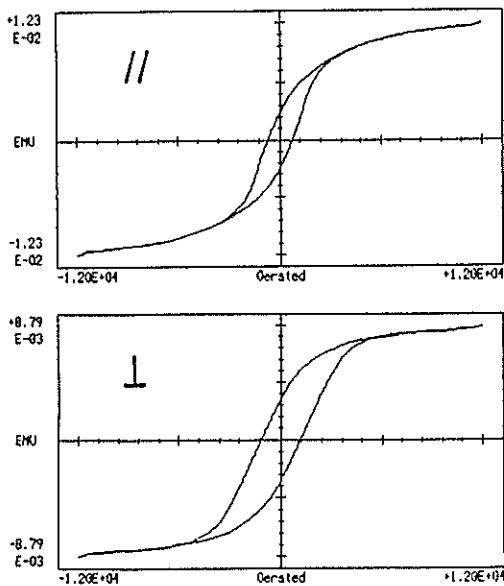
図8. バリウムフェライト薄膜の ΔM 曲線.

(2.6) バリウムフェライト薄膜中の粒子間の磁気的相互作用

超交換相互作用が主である酸化物磁性体では結晶粒子間に働く交換結合を容易に切ることが可能である。このため粒子サイズの揃った、配向性の良好な微粒子からなる薄膜が形成できれば、低ノイズの高密度薄膜記録媒体が実現可能と考えられる。このような観点から、得られたバリウムフェライト薄膜中の磁気的相互作用を磁化の微分曲線 (ΔM 曲線) から評価することを試みた。図8に c 軸配向膜と無配向膜の ΔM 曲線の一例を、図9にそれらの膜の磁束密度・磁化曲線 ($B-H$ 曲線) を示す。バリウムフェライト薄膜の ΔM 曲線は膜面内、垂直方向ともに負のピークを持ち、粒子間の磁気的相互作用が磁気の向きを互いに反対方向に向けるように働いていることを示している。負のピークは粒子間の磁気的相互作用が主に静磁気的な相互作用に起因していることを示唆している。静磁気的な相互作用は粒子の配列により正にも負にもなることから、膜中での粒子配列の制御がこれらの六方晶フェライト薄膜媒体では重要となると思われる。 c 軸配向 ZnO 薄膜の上にエピタキシャル成長させたバリウムフェライト薄膜は図10に示すような $B-H$ 曲線になることから、エピタキシャル膜成長を利用した多層膜化や c 軸が面



(a)



(b)

図9. c 軸配向 (a), および無配向膜 (b) の $B-H$ 曲線.

内にある膜の作製などを通して、静磁気的な相互作用の制御を試みる予定である。さらに実際にディスク基板上に膜を作製して記録特性の評価も行う必要があると考えている。

2. 高密度磁気記録ヘッド用ソフト材料の作製と評価

(1) 磁気ヘッド用高透磁率材料の設計

(1.1) 研究目的

将来の高密度磁気記録用の磁気ヘッドに不可欠な高飽和磁束密度を有する材料において、軟磁性を導出するために求められる微細構造と磁気異方性を明確にすることを目的とした。パーマロイ(2組成領域)、センダスト、FeN, FeSiN, FeCo(Zr, Ta)N, FeTaN, CoTaNなどの多種の薄膜について、薄膜の微細構造の評価と、局所的な異方性分散の解析を通し、将来の磁気ヘッド材料の設計指針を計る。

(1.2) はじめに

我々は、高密度磁気記録用の磁気ヘッドならびに磁気記録媒体について、構造と磁気異方性の観点から磁化構造に関する系統的な研究を行っている。特に、磁気ヘッド用の軟磁性薄膜に関しては、将来の高密度用磁気ヘッドに不可欠な高飽和磁束密度を有する材料において、軟磁性を導出するために求められる微細構造と磁気異方性に関して、

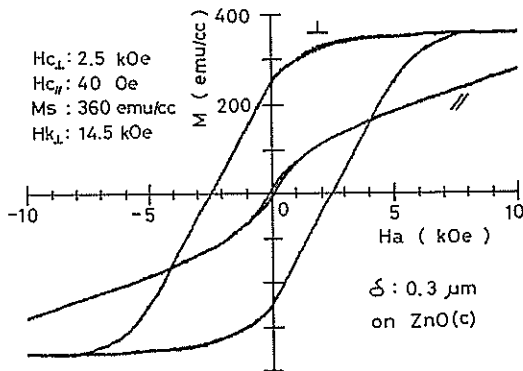


図 10. c 軸配向 ZnO 薄膜上に堆積したバリウムフェライト薄膜の B-H 曲線。

表 4. 実験的に求めた D , 一軸磁気異方性 K_u などとこれらの値を基に計算により求めた U^{eff}/K_u 値

	U ($\times 10^3$ erg/cc)	K_u ($\times 10^3$ erg/cc)	U^{eff} (erg/cc)	U^{eff}/K_u ($\times 10^{-3}$)	D (Å)	A ($\times 10^{-1}$ erg/cm)	M_s (emu/cc)
81Ni-Fe-Nb	0.1	0.5	<1	<1.5	320	4.3	500
Sendust	1	1.5	7	4.5	250	7.5	1000
55Ni-Fe-Nb	10	4.0	200	50	400	6.5	1000
Fe-N, Fe-Si-N	100	4.0	400	100	150	20	1700

磁気異方性分散の評価を通じた研究により明確にしている。

(1.3) 磁気異方性と軟磁性

磁気異方性は、薄膜の微細構造に強く依存して変化するため、磁気異方性の観点からこれらの材料を検討することは非常に有効かつ重要である。磁気異方性の評価は動的微分磁化率の計測により行い、異方性磁界 H_k , ならびに局所異方性分散量を定量的に示す構造因子 S について評価した。その結果、結晶磁気異方性が大きな材料の磁化困難軸方向の初透磁率 μ_i の値は、 H_k のみならず S の値に強く依存して決定されており、 S の変化に対して、ほぼ $1/S^2$ に比例して変化することが明らかとなった。

(1.4) 結晶粒径の低下と軟磁性

結晶磁気異方性 U が大きな材料薄膜では、結晶粒径 D が低下するに従い μ_i の値は増加する結果を得た。この物理的原因は微視的な磁化が相互作用を及ぼしあう結合領域内部の結晶粒数を、結晶粒の微細化により増加させることで、実効的な結晶粒の磁気異方性 U^{eff} の値が低下しているためであることが明らかとなった。表 4 には、個々の材料について、実験的に求めた D , 一軸磁気異方性エネルギー K_u などの値を用いて計算した U^{eff} の値を示した。ここで、 U^{eff}/K_u の値は、磁化反転機構を考える上で、巨視的な一軸磁気異方性に対して微視的な磁気異方性の強さを示す一つの指標であると考えられる。結晶磁気異方性が大きな材料における U^{eff}/K_u の値は他の材料に比較して大きく、結晶粒径を低下させて U^{eff}/K_u を低下させることが、局所異方性分散量を低下させて高い μ_i を得るために必要となることが明らかとなった。

(1.5) K_u と μ_i の相関

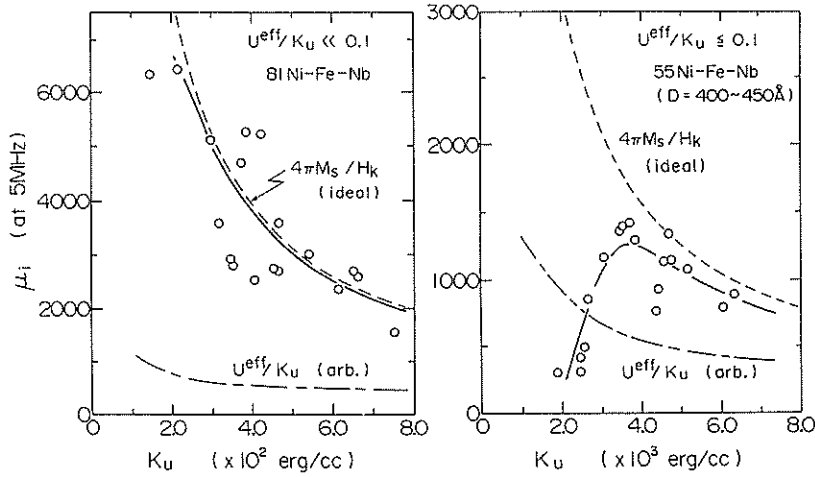


図 11. 磁化困難軸方向の μ_i の K_u に対する変化.

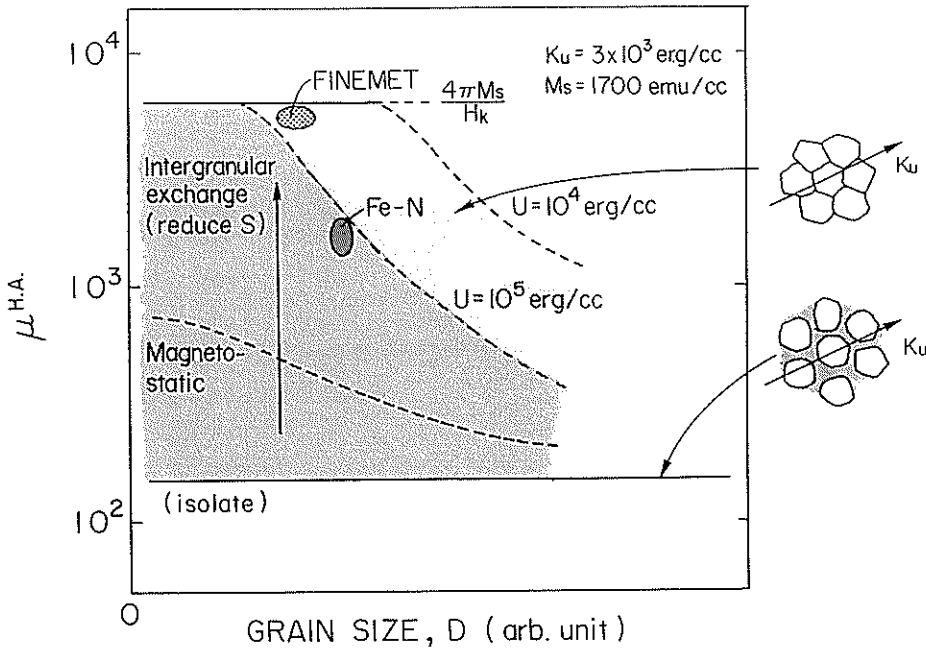


図 12. 粒間に磁氣的相互作用が存在する場合としない場合の μ_i と粒径の相関.

上述のように、結晶磁気異方性が大きな薄膜では、結晶粒径などにより変化する U^{eff} ならびに U^{eff}/K_u の値を低下させることが非常に重要であるが、これらの値は K_u によって変化するため、 K_u 値の制御が必要となる。図 11 には、磁化困難軸方向の μ_i の K_u に対する変化を、 U^{eff}/K_u の大小により二つに区分けして示した。 U^{eff}/K_u が

10^{-3} 程度の場合には、構造の均質性を高くすることで、 μ_i の値は、 K_u による一斉磁化回転を仮定した計算値 $4\pi M_s/H_k$ ($H_k = 2K_u/M_s$) に良く一致する。一方、 U^{eff}/K_u が 10^{-2} 程度の値を越え、局所異方性分散の影響を無視できない場合には、 μ_i 値は、 K_u の低下により徐々に増加し、ある K_u 値で極大を示すが、その値は $4\pi M_s/H_k$ に比較して

小さい。また、さらに K_0 を低下させると、 U^{eff}/K_0 が急激に増加し局所異方性分散量が増加するため、 μ_i の値は急激に低下する。結晶磁気異方性が大きな材料では、一般に U^{eff}/K_0 が大きいので、結晶粒径の低下などにより U^{eff} を十分に低下させない場合には、 μ_i は K_0 に対してこのような依存性を示す。

(1.6) 粒間相互作用の強さと μ_i の相関

図 12 に、 μ_i の結晶粒径に対する定性的な変化を示した。図中では、結晶粒の磁気異方性 U が、 10^4 および 10^5 erg/cc のそれぞれの場合に関して、結晶粒間に磁氣的な相互作用が存在しない場合（磁氣的に孤立した場合）と、粒間に相互作用が存在した場合について定性的に示している。なお、 μ_i の絶対値は、膜面内には 3×10^3 erg/cc の一軸磁気異方性が存在していると仮定した際の、磁化困難軸方向の値について検討を行っている。結晶粒が磁氣的に孤立した場合 μ_i の値は、各結晶粒内部で磁化回転により決定され、結晶粒径に対して強い依存性を示さず 100 以下の非常に小さな値となる。一方、結晶粒間に交換相互作用による強い相互作用が存在した場合、薄膜内部には磁化リップル構造が存在し、 μ_i の値は、上述したように結晶粒径の低下などにより局所異方性分散量を低下させることで、 $4\pi M_s/H_k$ の値まで増加する。一方、アモルファスから熱処理により微細結晶を析出させた軟磁性薄膜では、偏析などの構造を含んでおり、結晶粒間の交換相互作用による磁化の結合の強さは低下しているものと考えられる。ただし、交換相互作用が断ち切られた場合でも、粒間には静磁氣的な強い相互作用が存在するため、 U が $10^3 \sim 10^4$ erg/cc 程度の薄膜では、粒径を低下させて静磁氣的な結合が及ぶ領域内部の結晶粒数を増加させることで高い μ_i 値を得られるが、 U が $10^4 \sim 10^5$ erg/cc 程度の材料では、粒界偏析構造をできるだけ抑えて交換相互作用による磁化の結合を保持することが、高い軟磁性を得るために必要であると考えられる。

(2) ソフト材料人工層状膜の損失と磁壁動力学的考察

(2.1) 目的

本研究ではスパッタ法による薄膜プロセスを用い、 μm 前後の厚さの磁性層を持つ人工層状磁性体の作製を二つの方向から検討した。一つは、石英基板上に磁性層と SiO_2 絶縁層を交互にスパッタ蒸着した磁心（多層磁心）で、他方はポリイミドフィルム上に磁性層をスパッタ蒸着し、環状にして所用の枚数だけ重ねた磁心（積層磁心）とフィルム状のまま巻きとった磁心（巻磁心）である。これらに対し、MHz~GHz 帯域の高周波で問題となる損失を抑えるための磁区構造と励磁界振幅に対して示す挙動を、動的に観察した。

(2.2) はじめに

情報機器に対する記憶容量の増大と高速処理の要求から、MHz~GHz 帯域の高周波でも使用できる軟磁性材料の開発が望まれている。この領域では表皮効果や損失が問題となるため、高抵抗率あるいは厚さが μm 以下の薄い材料の使用が必要になると考えられる。本研究では、スパッタ法による多層磁心、積層磁心、巻磁心のおのおのを検討し高周波帯での損失を検討している。

(2.3) 研究成果

磁性層厚と損失の関係を詳しく検討し、CoZrMo 多層磁心の最大磁束密度 $B_m = 0.2$ T の時の一周周期当たりの鉄損 W_{10} の周波数特性をみると磁性層厚が減少するに伴い鉄損が減少するが、これは一周周期当たりの渦電流損失 W_w が減少するためであると考えられる。そこで W_{10} からヒステリシス損失 W_h を引いた渦電流損失を求めると、確かに渦電流損失は磁性層厚の減少とともに減少することが明らかとなった。

さらに、MHz~GHz 帯域の高周波で問題となる損失を抑えるためには、磁区構造との関係が重要であると考えられるため磁区構造が励磁界振幅と周波数に対して示す挙動を動的に観察する方法について検討した。磁区の観察は、縦カバール効果顕微鏡と画像強調のための計算機システムで構成した。装置での画像強調の原理は、磁区原画像から飽和磁区画像を減算することにより、背景雑音を除く方法である。励磁界による磁区構造の変化を定量的に把握するため以下に示す方法を用いた。静止磁区画像をとりこんだ後、交流で励磁し、

複数の励磁周期の間、動磁区画像をとりこむ。この動磁区画像では、磁壁の動いた部分は中間輝度でばやけ、それ以外の部分は白か黒に近い。したがって、静止磁区画像から動磁区画像を減算した画像の中間輝度の部分の面積を計測することにより、磁区構造の変化分を知ることができる。

その結果、磁壁が目立って変化し始める臨界振幅及び臨界周波数のあることが分かり、また、周波数が増大するに伴って磁壁の振動振幅が減少することが明らかになった。

今後の課題と発展

平成3年度から2年間にわたって実施された第17回日産学術研究助成「高機能磁性材料の設計と評価」に関する研究は、対象が磁性材料設計評価と、境界的・学際的内容であるため化学、物理、電気の三分野にまたがる研究者により研究が組織された。各研究者が精通する方法により高密度記録材料にとりくむだけでなく、相互に作製法にかかわらず共通する材料評価と各製法に関する特徴について①媒体用材料作製②ヘッド用ソフト材料作製にわけて研究を進めた。磁気記録分野において材料を設計する立場の研究者が中心になって、システム側のみの情報が優先しがちな分野で材料の重要性を強調できる研究を推進できたことはたいへん有益であったと確信する。しかしながら、手法の違う材料作製法同士の相互乗り入れ的研究の推進には、もう少し時間と研究費がかかる必要性があり、かならずしも完全な共同研究的成果とはならない部分も生じた。この点は今後の課題である。

今後は以上の点を含んでめっき法、スパッタ法両面からの材料研究を発展させるようにしたい。特に現在では実用化レベルでは薄膜ヘッド用ソフト材料はめっき法、ハードディスク用磁性材料はスパッタ法が主流になっている。このようにある程度分野が分かれて応用がなされている中で、両手法の応用がいずれの分野でも共通して行え、かつ各種技法の利点を大いに利用し得るような基礎的研究指針を明らかにしていきたい。

発表論文リスト

☆無電解めっき法による高密度垂直磁化膜の設計

- 1) 逢坂哲彌: 傾斜機能材料として考えた高密度磁気記録媒体の研究. FGM ニュース (傾斜機能材料研究会会報), 1991-3, No. 12, 4(1991).
- 2) 逢坂哲彌, 本間敬之: 無電解 Co 合金めっき垂直磁気記録媒体. 表面技術, 42, No. 3, 283 (1991).
- 3) 逢坂哲彌, 本間敬之, 井上克己, 浅井弘紀, 飯塚博夫, 吉野 浩, 後藤文男: テクスチャー処理基板上に成膜した無電解 CoP 薄膜媒体の磁気特性と微細構造. 表面技術, 42, No. 3, 334 (1991).
- 4) 後藤文男, 山本武彦, 塩田則男, 逢坂哲彌: カ性アルカリ性無電解コバルト合金めっき浴の吸収特性と皮膜特性. 表面技術, 42, No. 3, 345 (1991).
- 5) T. Homma, K. Naito, M. Takai, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: Transmission Electron Microscopy Study of Electroless NiP and Cu Films at Initial Deposition Stage. *J. Electrochem. Soc.*, 138, No. 5, 1269 (1991).
- 6) T. Homma, T. Watanabe, T. Osaka and F. Goto: Effect of Head Gap Length on Perpendicular Recording Performance of Electroless Co-NiReP/NiFeP Double-Layered Media Using MIG Heads. *J. Mag. Soc. Jpn.*, 15(Suppl. No. S2), 305 (1991).
- 7) T. Osaka, T. Homma, H. Asai, K. Ohru, Y. Yamazaki, and T. Namikawa: Correlation between Film Composition and Magnetic Properties of Electroless-Plated CoNiP Perpendicular Magnetic Recording Media. *J. Mag. Soc. Jpn.*, 15(Suppl. No. S2), 965 (1991).
- 8) 本間敬之, 井上克己, 浅井弘紀, 大類 研, 逢坂哲彌, 山崎陽太郎, 並河 健: 無電解 CoNiP 垂直磁気記録媒体の磁気特性と微細構造. 日本応用磁気学会誌, 15, No. 2, 113 (1991).
- 9) T. Osaka, T. Homma, and K. Inoue: Effect of Heat-treatment on the Magnetic and Structural Properties of Perpendicular Magnetic Anisotropy CoNiReP Films Produced by Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 138, No. 2, 538 (1991).
- 10) 逢坂哲彌: 原子レベルの構造把握と機能特性との相関—磁性薄膜を例にして—. *バウンダリー*, No. 8, 8 (1991).
- 11) 逢坂哲彌, 本間敬之: 無電解めっき機能薄膜の電子材料への応用に関する研究. マツダ財団研究報告, No. 3, 105 (1991).
- 12) T. Osaka, T. Homma, K. Noda, and H. Asai: Microstructure of Electroless-Plated CoNiReP/NiMoP Double-Layered Media for Perpendicular Magnetic Recording. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 232, 65 (1991).
- 13) 逢坂哲彌: 高機能薄膜材料の創製—磁性薄膜を例

にして一。第 37 回早稲田大学材料技術研究所技術講演会資料, 41 (1991).

- 14) T. Homma, K. Noda, T. Watanabe, and T. Osaka: Perpendicular Magnetic Recording Performance with Ring-Type Heads for Electroless-Plated CoNiReP/NiFeP Double-Layered Media. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, No. 9A, 1979 (1991).
 - 15) T. Osaka, T. Homma, K. Noda, T. Watanabe and F. Goto: Perpendicular Magnetic Recording Process of Electroless-Plated CoNiReP/NiFeP Double-Layered Media With Ring-Type Heads. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, No. 6, 4963 (1991).
 - 16) T. Homma, K. Inoue, H. Asai, K. Ohnui, and T. Osaka: Microstructural Study on Electroless-Plated CoNiP Ternary Alloy Films for Perpendicular Magnetic Recording Media. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, No. 6, 4909 (1992).
 - 17) 逢坂哲彌: めっき薄膜を使う一磁気ディスクとヘッド一。化学と工学, **56**, No. 2, 121 (1992).
 - 18) T. Homma, T. Yamazaki and T. Osaka: An *in situ* Study on Electroless-Deposition Process by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, No. 3, 732 (1991).
 - 19) 本間敬之, 浅井弘紀, 大類 研, 荒木成典, 逢坂哲彌, 山崎陽太郎, 並河 建: 無電解 CoNiP 垂直磁気記録媒体の磁気特性および微細構造におよぼす熱処理効果。日本応用磁気学会誌, **16**, No. 2, 63 (1992).
 - 20) T. Osaka, T. Homma, K. Saito, A. Takekoshi, Y. Yamazaki, and T. Namikawa: Co-Based Soft Magnetic Thin Films Produced by Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, No. 5, 1311 (1992).
 - 21) 本間敬之, 山崎琢也, 逢坂哲彌: 走査トンネル顕微鏡による無電解めっき析出過程の *in-situ* 観察。表面技術, **43**, No. 5, 378 (1992).
 - 22) T. Osaka: Electrochemical Aspects of Advanced Electronic Materials. *Electrochimica Acta*, **37**, No. 6, 989 (1992).
 - 23) T. Homma, H. Asai, T. Osaka, T. Takei, and Y. Maeda: NMR Study on Compositional Inhomogeneity in Electroless-Deposited CoNiP Films for Perpendicular Magnetic Recording. *Chem. Lett.*, **1992**, 1783 (1992).
 - 24) T. Homma, and T. Osaka: An Analysis on Microstructural Growth Process in Electroless-Deposited CoNiReP Films for Perpendicular Magnetic Recording Media. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, No. 10, 2925 (1992).
- ☆スパッタ法による高密度磁化膜の設計
- 1) Y. Hoshi and M. Naoe: A New High Rate and Low Temperature Sputtering Method for Small Magnetic Target. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, No. 6, 4870 (1991).
 - 2) T. Hirata, T. Takahashi, Y. Hoshi and M. Naoe: Kerr Rotation and Perpendicular Magnetic Anisotropy of CoCr Films with Al UltraThin Interlayers and Single-layer CoCr Films. *J. Appl. Phys.*, **70**(10), 6392 (1991).
 - 3) Y. Hoshi, and M. Naoe: Magnetic Properties and Thermal Stability of FeZrN/ SiN and FeTaN/SiN Multilayer Film. *J. Appl. Phys.*, **70**(10), 6271 (1991).
 - 4) A. Suzuki, Y. Hoshi, T. Isobe, and J. Judy: Characterization of Diamond-like Carbon Thin Films Deposited by Facing Target Sputtering of Glass-like Carbon. *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15**(Suppl. No. S2), 751 (1991).
 - 5) Y. Hoshi and M. Naoe: Thermal Stability of Soft Magnetic FeNbN/SiN and FeMoN/SiN Multilayer Films. *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15**(Suppl. No. S2), 113 (1991).
 - 6) Y. Hoshi and M. Naoe: Deposition of FeN Films by Means of an Opposed Targets Sputtering Type Plasma Source. *J. Appl. Phys.*, **69**(8), **15**, 5622 (1991).
 - 7) Y. Hoshi and M. Naoe: Magnetic Properties of FeN/SiN Multilayer Films. *IEEE Trans. Magn.*, **26**, No. 5, 2344 (1990).
 - 8) Y. Hoshi and M. Naoe: Magnetic Properties of FeN/Fe Multilayered Films Deposited by an Opposed Targets Sputtering. *IEEE Trans. Magn.*, **26**, No. 5, 2341 (1990).
- ☆ヘッド用ソフト材料の作製と評価
- 1) M. Takahashi and T. Shimatsu: Soft Magnetism of Crystalline Fe Based Alloy Sputtered Films. *IEEE Trans. Magn.*, **26**(No. 5), 1485 (1990).
 - 2) M. Takahashi H. Shoji, T. Shimatsu, H. Komaba, and T. Wakiyama: Soft Magnetic Properties of FeN and FeSiN Films Sputtered in Ar+N₂ Plasma. *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1503 (1990).
 - 3) 高橋 研, 島津武仁, 酒井泰志, 脇山徳雄: (Ar+N₂) プラズマ中で作製された Fe-C 薄膜の構造と磁性。日本応用磁気学会誌, **14**, No. 2, 297 (1990).
 - 4) 高橋 研, 駒場博則, 荘司弘樹, 島津武仁, 脇山徳雄, (Ar+N₂) プラズマ中で作製された Fe-Si-N スパッタ薄膜の軟磁性。日本応用磁気学会誌, **14**, No. 2, 301 (1990).
 - 5) 高橋 研, 上住洋之, 島津武仁, 佐藤武信, 高橋実, 脇山徳雄, NiFeNb (50NiFe 組成) 合金薄膜の軟磁気特性。日本応用磁気学会誌, **14**, No. 2, 305 (1990).
 - 6) M. Takahashi and T. Shimatsu: Soft Magnet-

- ism of Nanocrystalline Fe Based Sputtered Films with High *B_s*. *J. Magn. Magn. Mat.*, **101**, 11 (1991).
- 7) M. Takahashi and T. Shimatsu: Soft Magnetic Properties and Microstructures for the Fe Based Sputtered Films with High *B_s*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **232**, 223 (1991).
 - 8) T. Shimatsu, H. Shoji, M. Kyoho, M. Takahashi, and T. Wakiyama: Magnetostriction and Magnetic Anisotropy for Fe Based Soft Magnetic Films. *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15**(Suppl. No. S2), 63 (1991).
 - 9) H. Shoji, Y. Sakai, T. Shimatsu, M. Takahashi and T. Wakiyama: Change of Microscopical Anisotropy on Film Thickness for Fe Based Soft Magnetic Films. *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15**(Suppl. No. S2), 561 (1991).
 - 10) 島津武仁, 酒井泰志, 高橋 研, 脇山徳雄, 平賀賢二: Ar+N₂ プラズマ中で作製した Fe-B 薄膜の軟磁気特性. 日本応用磁気学会誌, **15**, No. 2, 351 (1991).
 - 11) M. Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi and H. Yamasaki: Magnetization Reversal Mechanisms Evaluated by Rotational Hysteresis Loss Analysis for the Thin Film Media. *IEEE Trans. Magn.*, **28**, No. 5, 3285 (1992).
- ☆人工層状膜の損失と磁壁動力学的考察
- 1) H. Okuno, T. Kirita and Y. Sakaki: Iron Loss of the Multilayered CoZrMo Core, *J. Appl. Phys.*, **69**(8), 5939 (1991).
 - 2) 奥野 光, 榑 陽: CoZrMo/ポリイミド積層薄膜磁心の作製と損失. 電子情報通信学会誌, **C-II**, J-75-C-II, 1 (1992).