

研究

有機可塑基板上に堆積させた Co 含有酸化鉄薄膜

平田 京^{☆1}, 山本 節夫^{☆1}, 栗巢 普揮^{☆1}, 松浦 満^{☆1}, 土井 孝紀^{☆2}, 田万里耕作^{☆2}^{☆1}山口大学工学部, 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1.^{☆2}戸田工業(株), 〒739-0652 大竹市明治新開 1-4.

Co-Containing Ferrite Thin-Film Deposited on Organic Flexible Film Substrate

Kei Hirata^{☆1}, Setsuo Yamamoto^{☆1}, Hiroki Kurisu^{☆1}, Mitsuru Matsuura^{☆1}, Takanori Doi^{☆2}
and Kousaku Tamari^{☆2}^{☆1}Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611.^{☆2}Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake 739-0652.

Received April 2, 2001.

SYNOPSIS

Co-containing ferrite thin films were successfully deposited on organic flexible substrates by the reactive sputtering method using an electron cyclotron resonance microwave plasma at a temperature lower than 150°C. The ferrite thin films had an amorphous-like structure, perpendicular magnetic anisotropy and high perpendicular coercivity of about 170 kA/m. The perpendicular coercivity increased with increasing substrate thickness. Inserting SiO₂ underlayer between organic flexible substrate and ferrite thin films enhanced the perpendicular coercivity.

KEY WORDS

reactive ECR sputtering method, Co-containing ferrite thin-film, recording tape media, polyimide substrate

1 緒 言

著者らはこれまでに、NiO 薄膜を結晶配向制御用下地膜として用いることで、垂直または面内方向に磁気異方性をもつ Co 含有酸化鉄薄膜ハードディスクメディアを作製できることを報告した。また、電子サイクロトロン共鳴プラズマを利用した反応性スパッタ法(反応性 ECR スパッタ法)を用いて Co 含有酸化鉄薄膜の薄膜形成を行うと、薄膜堆積のみの 1 段階プロセスで、250 kA/m 程度の高い保磁力を有する Co 含有酸化鉄薄膜を作製できることを見出した。従来の製造方法、すなわち薄膜形成と酸化処理の 2 段階のプロセスによって高い保磁力を有する Co 含有酸化鉄薄膜を作製する方法では、成膜時に基板温度を最低でも 200°C 以上にする必要があったのに対し、反応性 ECR スパッタ法では室温から 150°C 程度の低い基板温度でも 160 kA/m 以上の保磁力を有する Co 含有酸化鉄薄膜の作製が可能であることがわかり、メディアの製造プロセスの簡素化および低温プロセス化が実現できる見通しを得ている。

現在、テープ状の大容量磁気記録メディアは、Co を主成分とする蒸着テープおよびメタル微粒子を均一に塗布した塗布型テープとに分けられる。蒸着型のメディアは、高価な Co を

主成分とするためコストの低減が困難といった問題がある。また斜め方向に粒子が成長したものであるため、ヘッドを双方向に走査させることができない。一方、塗布型のメディアは、薄く均一に塗布するのに極めて高い技術が要求され、高密度記録を実現するために必要な磁性層の薄層化が容易でない。

以上のことから、安価で、耐久性に優れ、かつ製造プロセスの簡単な新規磁気テープの開発が必要である。著者らが研究開発を行っている酸化鉄薄膜メディアは、(1)化学的に安定で機械的強度が大きく、保護層を設けなくてもヘッドの接触走行が可能であるため、ヘッドとメディアのスペーシングを減少でき、より高い記録密度を実現できる、(2)Co の添加量により 800 kA/m にも達する高保磁力化を実現することが可能で、記録分解能を向上させることができる、(3)鉄を主成分とするため、豊富で安価な原材料を利用できることから、製造コストの低減が期待できるなど、次世代の高密度記録用の磁気テープ材料として望ましい特性を具備している。

本研究においては、反応性 ECR スパッタ法によって実際に有機可塑フィルムを基板として酸化鉄薄膜メディアの作製を行い、テープメディア実現の可能性について検討を行った。

2 実験方法

成膜に使用した装置は、Fig.1に示すマイクロ波垂直導入型のECRスパッタ装置(アプティ(株)製:AFTEX-3400U)である。ターゲットには、Coの含有量が6 at.%の円筒形Fe-Co合金ターゲット(直径100mm,幅40mm,厚み4mm)を用いた。金属ターゲットを用いて反応性スパッタにより成膜を行う場合には、ターゲット表面が酸化物になっているか否かが、成膜速度や薄膜の物性に大きな影響を及ぼす。そこで、本実験では、成膜に先立って、Arガスのみによるプリスパッタを十分に行い、ターゲット表面を金属状態とした後、酸素を所望の分圧まで導入してArとO₂の混合ガスにより、本スパッタを実施した。スパッタ全ガス圧は0.080Pa,酸素分圧を0.011Pa一定とした。基板には、厚みが10~50 μ mのポリイミドフィルム(株宇部興産製:UPILEX)と厚みが14 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた。特性比較用に、ガラス基板にも同じ条件で酸化鉄薄膜の形成を行った。

作製した酸化鉄薄膜の磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)を、結晶構造解析にはX線回折装置(Cu-K α)を用いた。

3 実験結果

3.1 ポリイミドフィルム基板上に堆積させたCo含有酸化鉄薄膜

反応性ECRスパッタ法により、ポリイミドフィルム基板上に基板温度を60 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ Cの範囲で変化させ、Co含有酸化鉄薄膜を堆積させた。この時、加熱による脱水処理等の基板前処理は、特に行わなかった。使用したポリイミドフィルムのフィルム厚は40 μ mで、磁性層の膜厚は70nmである。Fig.2には、保磁力の基板温度依存性を示す。基板温度を150 $^{\circ}$ C以上とした時には、180kA/mの高い垂直方向保磁力を示した。また、基板温度を60 $^{\circ}$ Cまで下げた場合でも172kA/mという高い垂直方向保磁力が得られた。基板温度を高くすると、垂直方向と面内方向の保磁力の比が大きくなった。

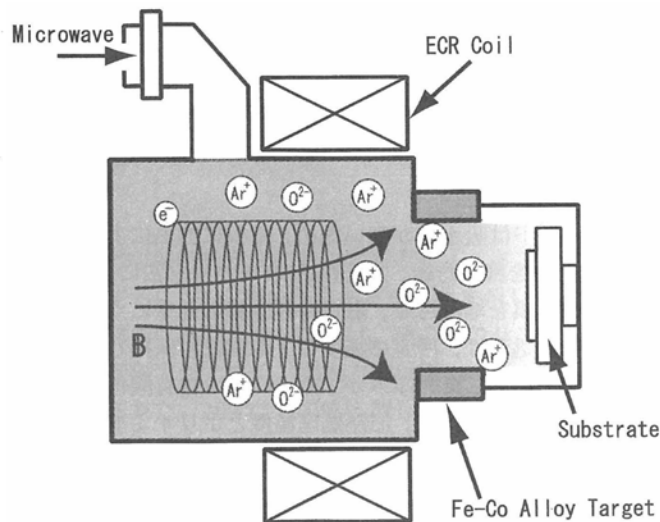


Fig.1 Cross-sectional view of ECR sputtering apparatus.

Fig.3には、基板温度を室温とし、ポリイミドフィルム及びハードディスク用のガラス基板上に堆積させたCo含有酸化鉄薄膜のM-Hヒステリシスループを示す。ポリイミドフィルム基板上に成膜したサンプル(b)はガラス基板上に成膜したサンプル(a)と比較して、①飽和磁化はほぼ等しい、②垂直方向保磁力もほぼ同じで、180kA/mという高い値を示す、③面内方向保磁力はポリイミドフィルム基板上のサンプルの方が高く、垂直方向の角型比は小さい、などのことがわかった。

Fig.4は、これら2種類のサンプルについて測定したX線回折ダイアグラムである。ガラス基板上に作製したCo含有酸化鉄薄膜(a)については(311)面が優先的に配向しており、(511)面からの回折線も観測されたのに対して、ポリイミドフィルム上に作製したサンプル(b)では回折ピークは観測されなかった。よってポリイミドフィルム基板上に作製された酸化鉄薄膜は結晶学的にアモルファス的であり、このことがポリイミドフィルム基板上に作製したサンプルの面内方向保磁力が高く、垂直方向角型比が小さくなっていることと関連していると思われる。それにもかかわらず、Fig.3(b)のように面内方向よりも垂直方向の方が高い保磁力が得られていることは興味深く、原因についてはさらなる検討が必要である。

次に、種々の厚みのポリイミドフィルム基板上にCo含有酸化鉄薄膜を堆積させ、基板の厚みによる磁気特性の変化について調べた。ポリイミドフィルムは厚みが10~50 μ mのものを用いた。厚みが14 μ mのPETフィルム上に堆積させた酸化鉄薄膜についても調べた。PETフィルムの耐熱性を考慮し、基板の加熱処理は行わず、成膜時の基板温度は室温とし、反応性ECRスパッタ法により、厚みが120nmのCo含有酸化鉄薄膜を堆積させた。Fig.5は、Co含有酸化鉄薄膜の保磁力、および垂直方向と面内方向の保磁力の比を、それぞれ使用した

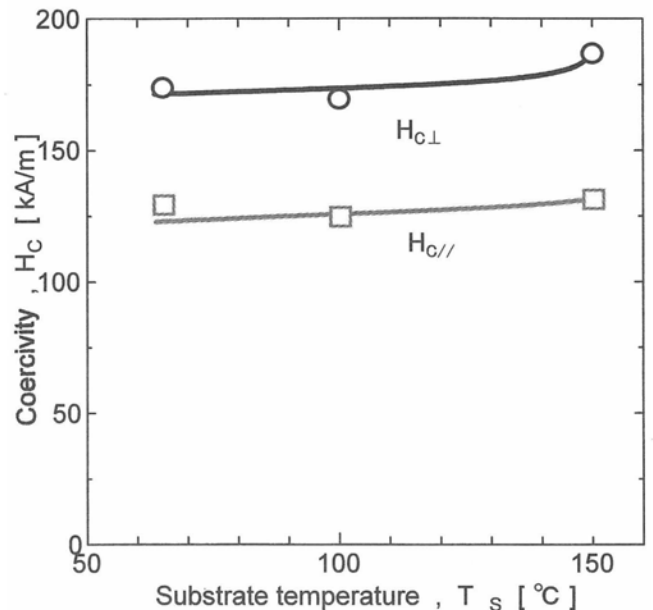


Fig.2 Dependence of coercivity of ferrite thin-films on substrate temperature.

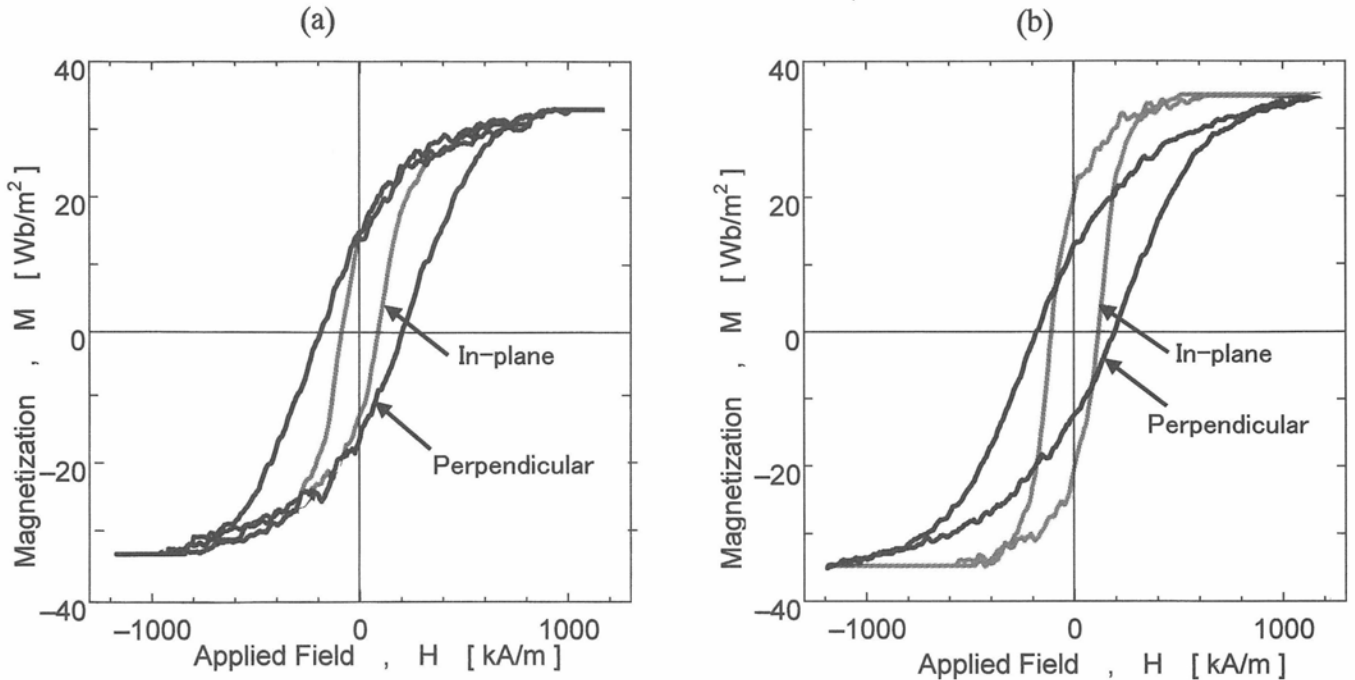


Fig.3 M-H hysteresis loops of ferrite thin-films.
 (a) Deposited on glass substrate (b) Deposited on polyimide film substrate

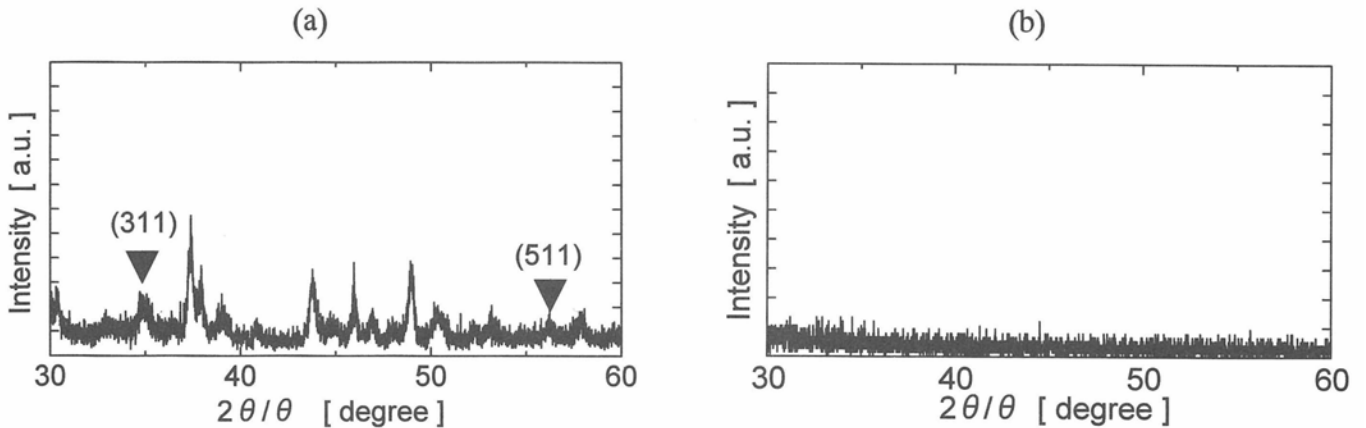


Fig.4 XRD diagrams of ferrite thin-films.
 (a) Deposited on glass substrate (b) Deposited on polyimide film substrate

フィルム基板の厚みに対してプロットしたものである。比較のためにフィルム厚が $10\mu\text{m}$ で磁性層の厚みが 200nm の市販の蒸着テープ(MEテープ)の保磁力を図中の破線で示した。全てのCo含有酸化鉄薄膜の垂直方向保磁力は、市販の蒸着テープよりも高い値を示した。フィルム厚が $50\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用いた時、垂直方向保磁力が 172kA/m と最も高い値を示した。PETフィルム上に堆積させたCo含有酸化鉄薄膜は垂直方向保磁力が 134kA/m 、面内方向保磁力が 114kA/m であった。Fig.5からわかるように、フィルム厚が増加するにしたがって垂直方向保磁力が増加するのに対し、面内方向保磁力は減少し、使用する基板の厚みによる保磁力の変化が大き

いことがわかった。

ポリイミドは吸水性が高いため、基板に加熱による前処理(脱水処理)を施した後、反応性ECRスパッタ法によりCo含有酸化鉄薄膜を堆積させ、磁気特性改善の効果について調べた。基板前処理は、所定の温度で3時間ほど保持した後、室温付近まで冷却した。厚みが 120nm のCo含有酸化鉄薄膜を堆積させた。Fig.6には、加熱処理温度とポリイミドのフィルム厚による保磁力の変化を示す。図中の○印は 200°C で加熱処理したサンプル、□印で示したものは 150°C で加熱処理したサンプルの保磁力をそれぞれ表している。また、図中の◇印で示したものは、加熱処理を行っていないサンプルを表し

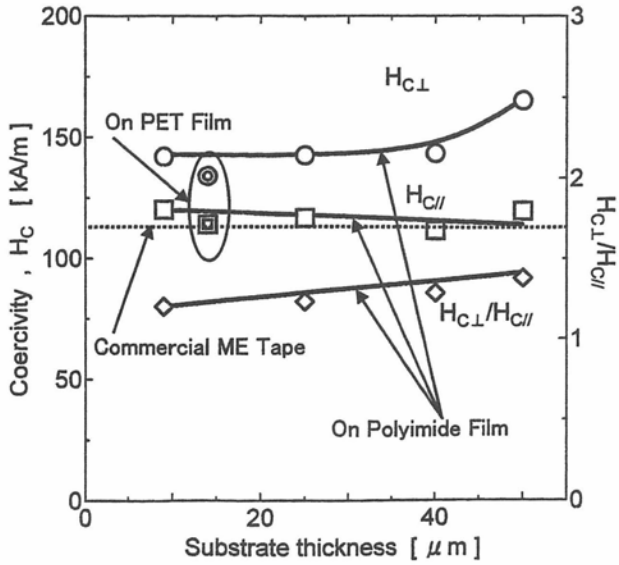


Fig.5 Dependence of coercivity of ferrite thin-films on substrate thickness.

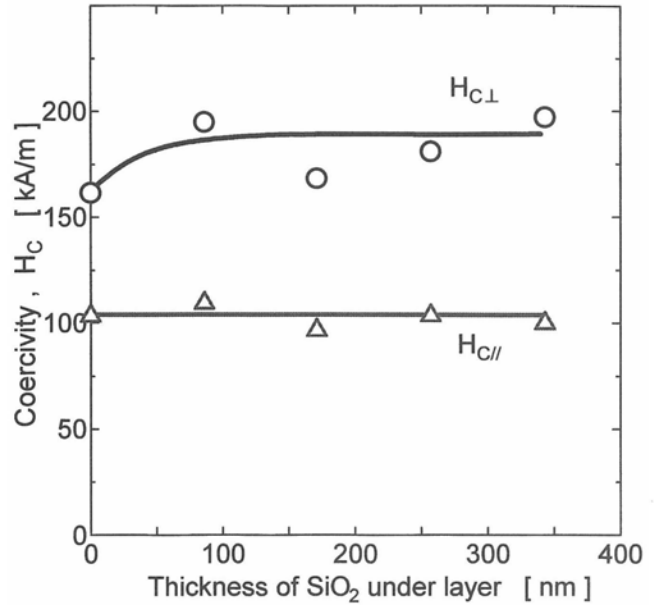


Fig.7 Dependence of coercivity of ferrite thin-films on SiO₂ underlayer thickness.

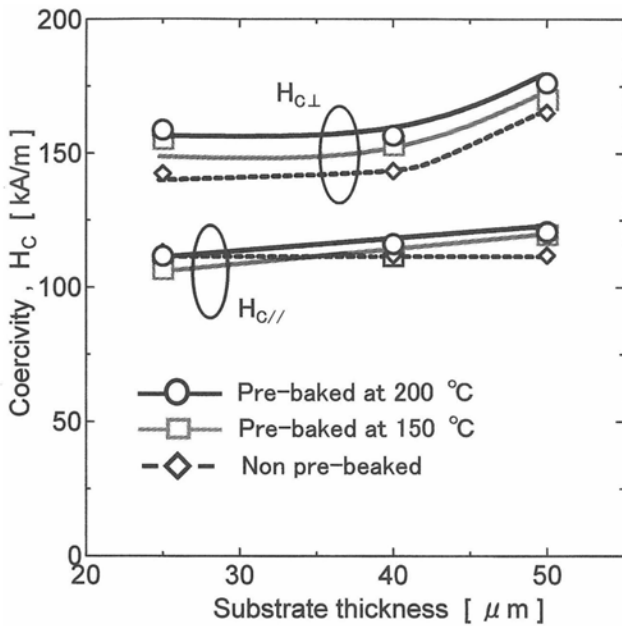


Fig.6 Dependence of coercivity of ferrite thin-films on pre-baking temperature.

ている。どの前処理温度においてもポリイミドフィルムの厚みが増加するに従い、高い垂直方向保磁力を示した。200°Cの高温で加熱前処理したサンプルは、他のどのサンプルよりも垂直方向保磁力が大きく、面内方向保磁力が小さい、という結果が得られた。100°Cで加熱処理したサンプルは、未処理のサンプルよりも大きい垂直方向保磁力を示した。以上のことから、ポリイミドフィルム上にCo含有酸化鉄薄膜を堆積させる際、高保磁力を実現するには200°C程度の基板加熱による前処理が必要であることが分かった。

3.2 SiO₂ 下地膜の効果

ポリイミドフィルム上と、ガラス基板上に堆積したサンプルでは結晶構造や磁気特性に違いが見られたことから、ポリイミドフィルム上にSiO₂下地膜を堆積させた後、その上にCo含有酸化鉄薄膜を堆積させ、磁気特性がどのように変化するか調べた。

下地膜としてSiO₂薄膜をRFマグネトロンスパッタ法によりポリイミドフィルム上に堆積させた。下地膜の作製時及びCo含有酸化鉄薄膜を堆積させる際には、200°Cの高温で基板加熱処理を行い、十分な脱水処理を行った。また、Co含有酸化鉄薄膜を堆積させる際の基板温度は、より高い保磁力を得る為に、150°Cとした。SiO₂下地膜の膜厚は、85~345nmとし、磁性層の厚みは70nmとした。Fig.7にSiO₂下地膜の厚みを変えたときのCo含有酸化鉄薄膜の保磁力の変化を示す。下地膜を設けず基板上に直接酸化鉄薄膜を形成した場合よりも、SiO₂下地膜を設けた時の方が垂直方向保磁力が増加することが分かった。また、下地膜の膜厚が増加するに従って、垂直方向保磁力が増加する傾向が見られた。面内方向保磁力に変化は無かった。この実験結果及びFig.5, Fig.6の結果から明らかのように、垂直方向保磁力の基板厚み依存性が大きいことから、本材料の垂直磁気異方性は応力によって誘導されている可能性が高いと推測される。

Fig.8には、ポリイミドフィルム基板を用い、SiO₂下地膜を設けた場合と、そうでない場合のCo含有酸化鉄薄膜のX線回折パターンを示す。この時のSiO₂下地膜の膜厚は、345nmである。基板温度を150°CとしてCo含有酸化鉄薄膜を作製した結果、わずかにスピネル酸化鉄(311)面の回折ピークが見られた。SiO₂下地膜を導入した場合でも、回折強度に大きな変化

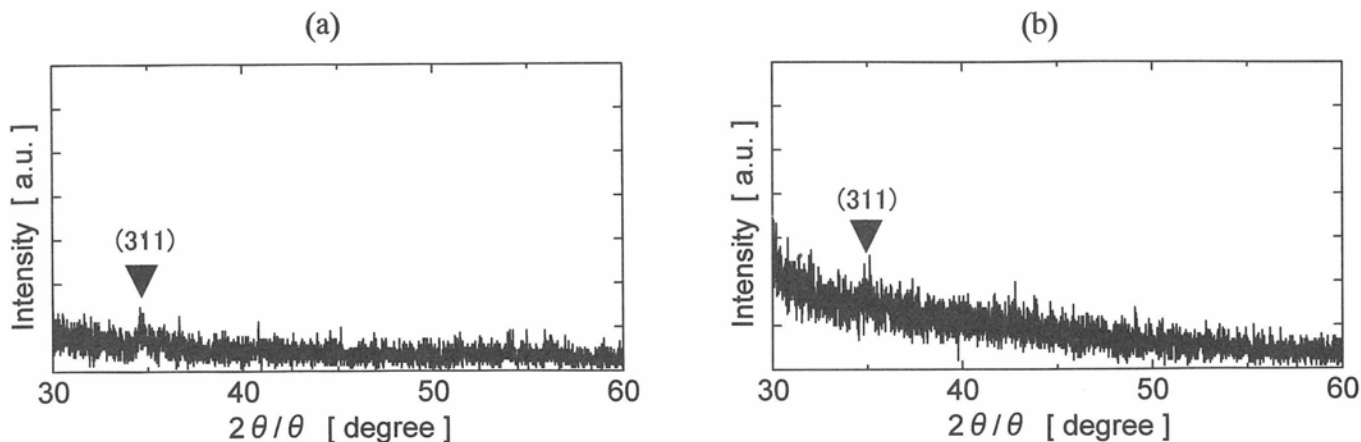


Fig.8 XRD diagrams of ferrite thin-films.
 (a) Without SiO₂ underlayer (b) With 345 nm thick SiO₂ underlayer

は無く、SiO₂下地膜の厚みを変化させても同様であった。著者らは、Co含有酸化鉄薄膜の歪と保磁力の間に強い相関があることを確認しており、SiO₂下地膜を導入することによって、Co含有酸化鉄薄膜に加わる引っ張り応力が増し、磁歪の逆効果によって高保磁力化に結びついたものと推測している⁵⁾。

4 結 論

反応性ECRスパッタ法を用いて、ポリイミドフィルムおよびPETフィルムなど有機可塑基板上にCo含有酸化鉄薄膜の低温作製を試みた。その結果、薄膜形成プロセスのみで、しかも室温近くの低い基板温度で、市販の蒸着テープよりも高い140kA/m程度の垂直方向保磁力をもつCo含有酸化鉄薄膜を作製することができた。ポリイミド基板を用いた場合には、前処理として加熱による脱水処理を行うことで保磁力が増加すること、使用するフィルム基板が厚いほどCo含有酸化鉄薄膜の垂直方向保磁力が増加することが分かった。また、基板とCo含有酸化鉄薄膜の間にSiO₂下地膜を導入すると垂直方向保磁力が増加することが分かった。本研究によって、酸化鉄薄膜を用いた磁気テープ実現の可能性が見出された。

文 献

- 1) K.Tamari, T.Doi and N.Horiishi: "Magnetic and magneto-optical properties of the Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic films", *Applied Physics Letters*, **63**(1993)3227-3229.
- 2) T.Doi and K.Tamari: "Preparation and the magnetic properties of Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic films on NiO underlayer", *Journal of Applied Physics*, **79**(1996)4887-7889.
- 3) S.Yamamoto, T.Andou, H.Kurusu, M.Matsuura, T.Doi and K.Tamari: "Recording characteristics of Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic recording media", *Journal of Applied Physics*, **79**(1996) 4884-4886.
- 4) S.Yamamoto, T.Santoki, H.Kurusu, M.Matsuura, J.Kojima, K.Nakata, Y.Kakihara, T.Doi and K.Tamari: "Co- γ Fe₂O₃ Thin Film Disks fabricated by Plasma Oxidization", *Journal of Applied Physics*, **22**(1998)23-25.
- 5) S.Yamamoto, H.Kurusu, M.Matsuura, T.Doi and K.Tamari: "Co- γ Fe₂O₃/NiO Thin-Film Media for Perpendicular and Longitudinal Magnetic Recording", *Journal of The Magnetics Society of Japan*, **23**(1999)1739-1745.