

プラズマ酸化法で作製した Co 含有酸化鉄薄膜メディアの記録特性

山本節夫、栗巢普揮、松浦 満 (山口大学工学部)

土井孝紀*、田万里耕作* (*戸田工業株式会社)

アブストラクト — CoFe の合金ターゲットを用いて酸素雰囲気中での反応性スパッタ法によって CoO-Fe₃O₄ 薄膜を成膜し、次にこれを二種類の方法で酸化させることによって Co-γ Fe₂O₃ に変態させて薄膜磁気ディスクを作製した。用いた酸化法の一つは、従来から提案している大気中で昇温させることによる熱酸化法であり、もう一つは筆者らが最近提案した方法で、電子サイクロトロン共鳴マイクロ波プラズマ生成法と He によるペニング電離作用を利用して生成した酸素プラズマを照射するプラズマ酸化法である。プラズマ酸化法で作製した磁気メディアは、大気中熱酸化法で作製した場合と比較して、電磁変換特性、記録密度特性についてはほぼ同等の特性を示し、ノイズ特性については幾分良好な特性を示すことがわかった。また本メディアがもつ特長である高抗磁力特性を生かして、本メディアをマザーメディアとして使用することによって、1600 Oe 程度の磁気メディアに磁気転写できることも確認した。

1. はじめに

現行のハードディスクにおいては、記録用磁性層として機械的に柔らかな Co-Cr 系の金属薄膜が用いられているために、保護層が不可欠である。

これに対し、保護層を用いずにヘッドを磁性層表面に接触走行させることが可能で、磁氣的なスペーシングをできる限り小さくできるならば、それが理想的な記録システムの姿であると思われる。この理想的な記録システムを実現させるためには、記録層が保護膜としての機能も兼ね備えたもの、すなわち媒体自体が化学的に安定で、しかも十分に硬いことが要求される。

筆者らは、NiO を下地層とし、Co を含有した酸化鉄薄膜を記録層としたメディア (Co-γ Fe₂O₃/NiO 薄膜メディア) が、まさにこの理想的な記録システムに適応できる可能性があることを見出している^{1)~13)}。本材料は酸化物であるために、優れた機械的強度を持っており、保護膜を設けなくても、潤滑剤のみで理想的な記録再生方式であるスライディングコンタクト方式に耐えうる可能性がある。また、化学的にも安定である。さらに、本材料はスピネル型の酸化物であるために、280~350℃の比較的低温で作製することができるので、表面が非常に平坦で、磁性層を構成するグレインも肥大化しない。これはバリウムフェライトなどの他の酸化物薄膜と比較した場合の本材料の大きな優位点である。

最近筆者らは、この酸化鉄薄膜製造プロセスの中で必要とされる酸化処理工程において、酸素プラズマを照射することによるプラズマ酸化法を提

案した¹⁴⁻¹⁶⁾。本法では、従来から提案している大気中での熱酸化処理よりもプロセス時間を 1/500~1/700 程度に大幅に短縮でき、約 1/2 の低い基板温度ですむことがわかっている。

本報告では、これら 2 種類の異なる酸化処理法によって作製された Co-γ Fe₂O₃/NiO 薄膜磁気メディアについて、記録再生特性について比較検討したことについて述べる。さらには本メディアの特徴として最高 8000 Oe もの高い抗磁力を実現できることが挙げられるが、このような高抗磁力特性を活かした応用例として、磁気転写用のマザーメディアとしての可能性についても検討したことについても述べる。

2. Co 含有酸化鉄垂直薄膜メディアの製造法

本実験で用いた Co-γ Fe₂O₃/NiO 薄膜磁気ディスクは、図 1 に示すフローにしたがって作製した。まず、Ni をターゲットとして Ar と O₂ の混合ガス中でガラス基板上に反応スパッタを室温で行うことで、膜面に垂直に〈100〉配向した NiO 下地膜を成膜した。次に Co4%-Fe の合金ターゲットを用いて、基板温度を 220℃とし、Ar と O₂ の混合ガス中で反応スパッタを行い、NiO 下地膜上へのエピタキシャル成長を利用して、磁化容易軸である〈100〉軸が膜面に垂直に配向したスピネル構造の CoO-Fe₃O₄ 膜を成膜した。この時点での抗磁力は 1333 Oe で、磁気メディアとしては抗磁力が不足しているため、CoO-Fe₃O₄ 膜をさらに酸化させてスピネル構造を保ったまま Co-γ Fe₂O₃ へと変態させる必要がある。本研究においては、この酸化処

理を二通りの方法で実施した。

一方の酸化方法は、筆者らが従来から実施しているもので、 $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜を大気中で昇温し、長時間放置する方法（以下ではこの方法を「大気中熱酸化法」と呼ぶ）である。本研究で使用した大気中熱酸化法による $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 垂直薄膜メディアは、大気中に 320°C の温度で 1 時間保持して酸化させたものである。

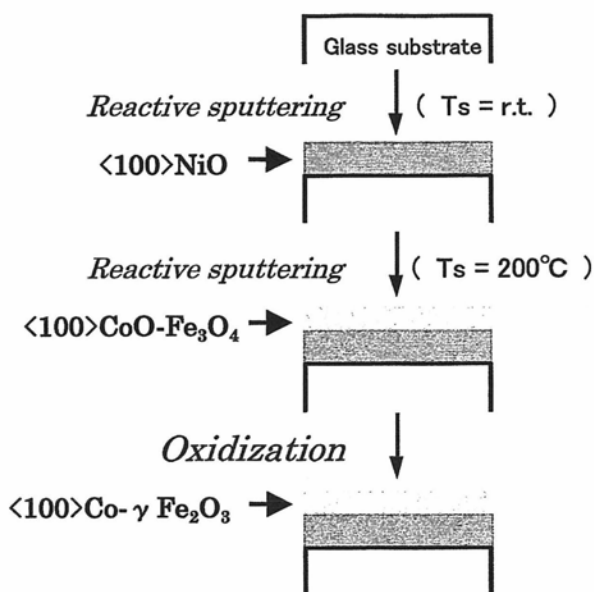


図1 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜メディアの作製法

もう一方の酸化方法は、筆者らが最近提案した方法である。酸素イオンを $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜に照射することによって酸化を行う（以下では「プラズマ酸化法」と呼ぶ）もので、大気中熱酸化法と比較して大幅なプロセス温度の低温化が可能である。

図 2 に、プラズマ酸化処理に使用した装置の概略図を示す。プラズマ酸化を効果的に行うためには、活性な酸素イオンを大量に生成し、これをサンプルに効果的に照射することがポイントとなる。

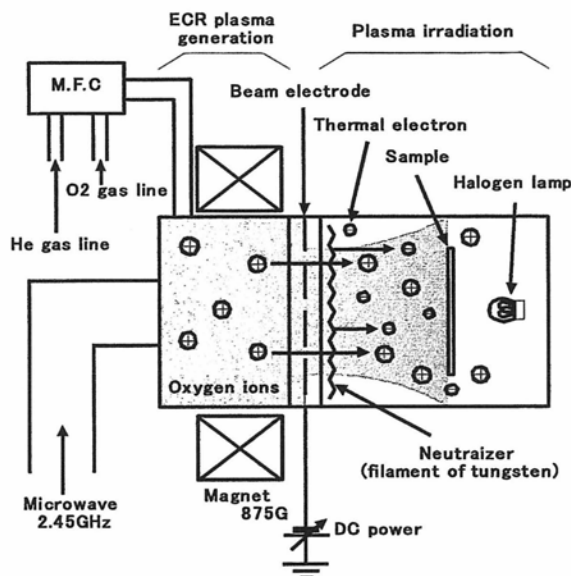


図2 ECR イオン源を用いたプラズマ酸化装置

表1 異なる酸化処理法で作製した $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 垂直薄膜磁気ディスクの諸元

	酸化法	保磁力 $H_{c\perp}$ [Oe]	飽和磁化 M_s [emu/cc]	残留磁化 M_r [emu/cc]	角型比 S
酸化処理前	—	1333	336	105	0.31
酸化処理後	プラズマ酸化理	1880	346	155	0.50
	大気中熱酸化	1910	309	164	0.53

筆者らは、高活性で高密度なプラズマ酸化の生成が可能な電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を用いたマイクロ波プラズマ発生源 (周波数 2.54GHz) を使用した。ECR 現象によって生成された酸素プラズマは、サンプルをエッチングしないように比較的低い負電圧 (-150V 程度) を印加し引き出した電極によって処理室へと引き出され、処理室内で $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜に照射される。酸化処理対象である $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜の電気伝導はよくないため、酸素イオンの照射によってサンプルがチャージアップし、その結果、サンプルへの酸素イオンの到達が阻害されるおそれがある。そこで、ニュートララ

イザを使用してサンプル近傍に熱電子を放出し、サンプルのチャージアップを防止した。また、酸素のイオン化を促進するための工夫として、これまでの材料製造プロセスには応用されることがほとんどなかった He によるペニング電離効果を利用した。そのため、プロセスガスは、 O_2 に He を同じ分圧比で混合したものを使用した。

本研究で行ったプラズマ酸化の実験条件は、マイクロ波の投入電力 150W 、プロセス温度 150°C 、プロセスガスの全圧は $3 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 、プラズマ照射時間は 5min で行った。

異なる酸化処理法で作製した二つの $\text{Co-}\gamma$

Fe₂O₃/NiO 垂直薄膜磁気メディアの諸元を表 1 示す。Co- γ Fe₂O₃ 磁性層の厚さはともに 50 nm である。酸化処理後には、酸化処理前と比較して、垂直方向抗磁力、飽和磁化、残留磁化、垂直方向角形比ともに増大していることがわかる。酸化法による磁気特性の差異は特には認められなかった。

3. 記録特性

3.1 MIG ヘッドを用いたコンタクトスライディング方式による記録再生特性評価

使用した磁気ヘッドは、ギャップ長が約 0.2 μ m、トラック幅が 20 μ m、巻線数が 18 ターンの VTR 用 MIG ヘッドである。ヘッド・メディア間の相対速度を 2m/s として、コンタクトスライディング方式によって、プラズマ酸化法と大気中熱酸化法で作製した前述の 2 種類のディスクに対して記録再生を行った。

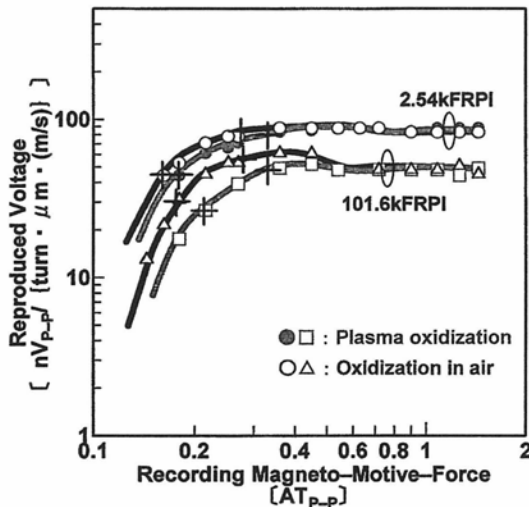


図 3 コンタクトスライディング方式による電磁変換特性特性

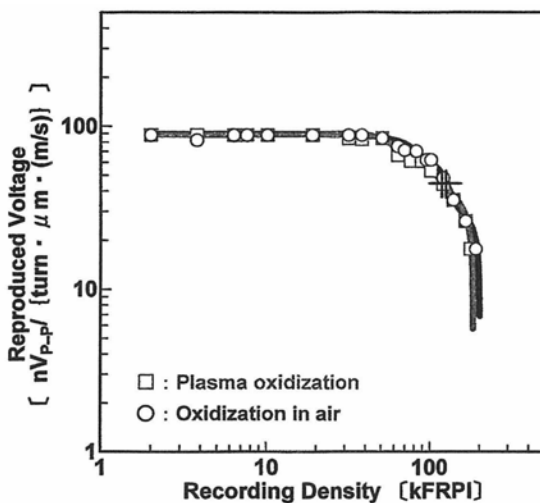


図 4 コンタクトスライディング方式による記録密度特性

本ヘッドを用いて測定した Co- γ Fe₂O₃/NiO 垂直薄膜磁気ディスクの電磁変換特性を図 3 に示す。この図から、プラズマ酸化したディスクと大気中熱酸化したディスクを比較すると低記録密度記録時、高密度記録時ともに、NI₉₀、NI₅₀ は同程度の値を示した。

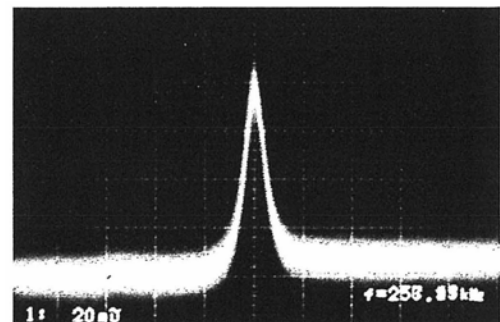
このヘッドを用いて測定した記録密度特性を図 4 に示す。低密度における再生電圧については同程度の値を示し、D₅₀ に関しても酸化法の違いによらず両ディスクは 120kFRPI 程度と同程度の値を示した。

3.2 浮上型の IND/MR 複合ヘッドによる記録再生特性評価

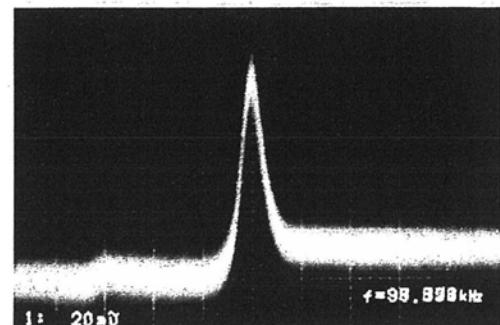
50%スライダー搭載の浮上型のインダクティブ/MR 複合ヘッド使用して同メディアに対して記録特性の評価を行った。

磁気ヘッドは、再生の MR 部のシールド間ギャップが 0.27 μ m、トラック幅が 2.2 μ m、記録のインダクティブ部のギャップ長が 0.35 μ m、トラック幅が 3.0 μ m、コイルの巻線数が 14 ターンである。ヘッド・メディア間の相対速度は 5m/s とし、このときの浮上量は約 50nm であった。

本ヘッドを用いて測定した酸化処理方法の異なる二つの Co- γ Fe₂O₃/NiO 垂直薄膜磁気メディア



(a) プラズマ酸化処理



(b) 大気中熱酸化

図 5 浮上型インダクティブ/MR 複合ヘッドによる孤立再生波形

の孤立再生波形を図 5 に示す。両メディアで孤立再生波形に大きな違いはなかった。

本ヘッドを用いて測定した電磁変換特性を図 6 に示す。この図から、プラズマ酸化したディスクと大気中熱酸化したディスクを比較すると低記録密度記録時、高密度記録時ともに、 NI_{90} 、 NI_{50} は、接触型の MIG ヘッドを用いて測定した時と同様、同程度の値を示した。

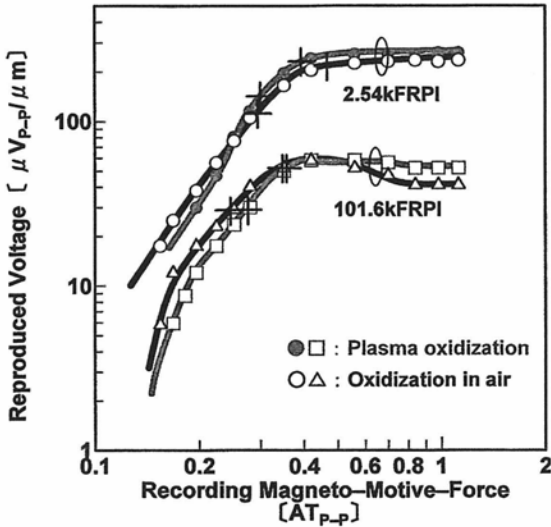


図 6 浮上型インダクティブ/MR 複合ヘッドによる電磁変換特性

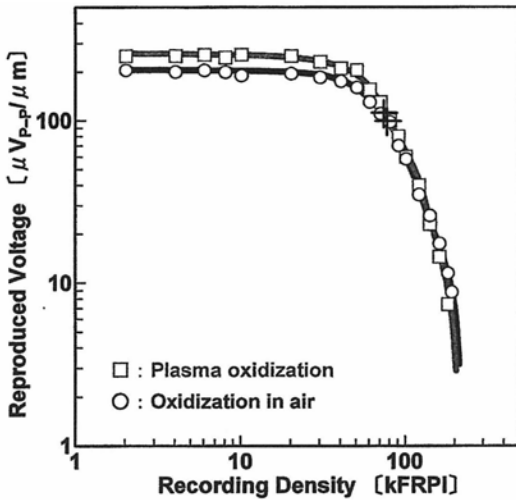
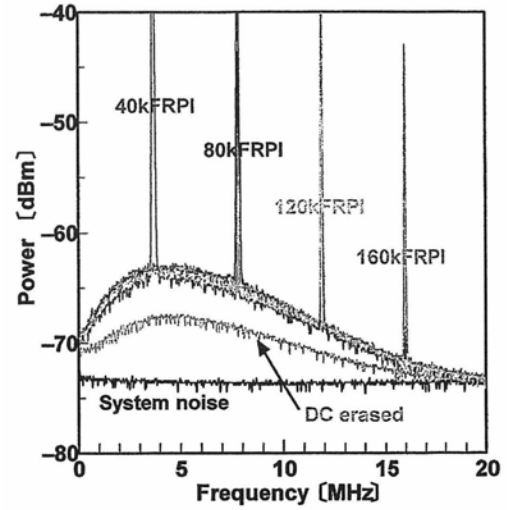


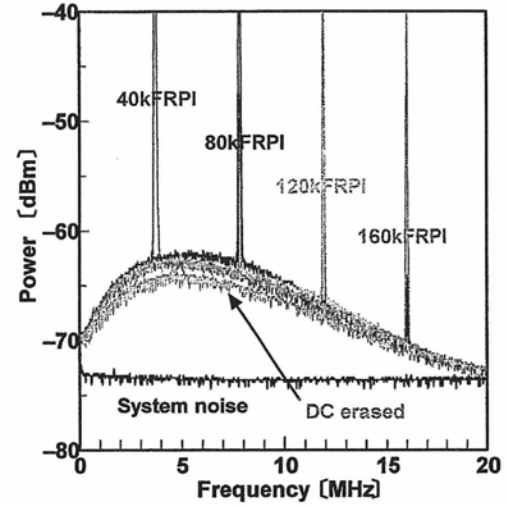
図 7 浮上型インダクティブ/MR 複合ヘッドによる記録密度特性

記録密度特性を図 7 に示す。 D_{50} に関してもプラズマ酸化処理したものと大気中酸化処理したものとに 80kFRPI 程度のほぼ同じ値を示した。

このヘッドを用いて測定したノイズスペクトルを図 8 に示す。プラズマ酸化したものの方が大気中熱酸化したもの比べ、DC 消去ノイズが明らかに低かった。このことは、大気中熱酸化処理したものに比べプラズマ酸化処理したものの方が磁気



(a) プラズマ酸化



(b) 大気中熱酸化

図 8 ノイズスペクトル

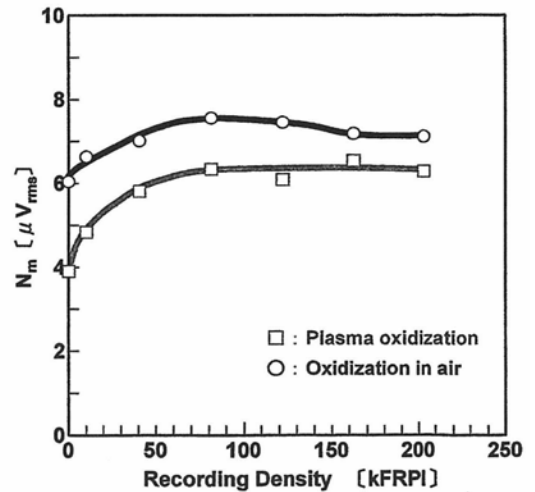


図 9 媒体ノイズ N_m の記録密度依性

特性的に均一なものを実現できているためではないかと考えているが、これについてはさらに検討が必要である。このノイズスペクトルから得られる媒体ノイズ N_m の記録密度依存性を図 9 に示した。ここで媒体ノイズ N_m は、20MHz までの大域にわたって積分して算出した。全体的にプラズマ酸化したものの方が大気中熱酸化したもの比べて N_m の値が若干低かった。両メディアともに、50 kFRPI までの記録密度領域においては、記録密度の増加にともなって N_m は若干増加するものの、それ以上の高密度領域では記録密度が増しても N_m に変化はなかった。

さらに、これら大気中熱酸化メディアを基準としたときの、プラズマ酸化で作製したメディアの S/N_m の差分の記録密度依存性を図 10 に示した。この図から、プラズマ酸化したものの方が大気中熱酸化したもの比べ低密度側では若干高く、高密度側ではほぼ同レベルに近づくという結果が得られた。

以上の結果を総合すると、電磁変換特性、記録

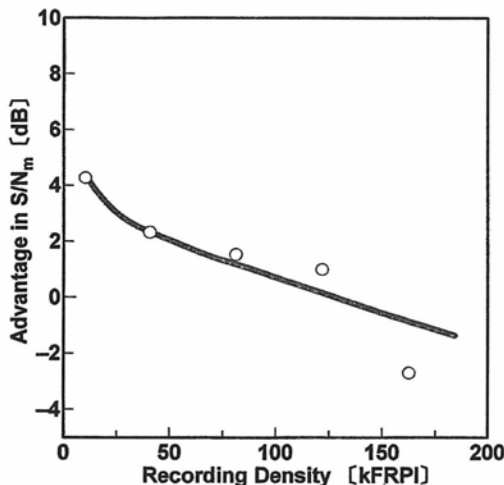


図 10 大気中熱酸化メディアとプラズマ酸化メディアの S/N_m 差分の記録密度依存性

密度特性については、大気中熱酸化およびプラズマ酸化法のどちらの方法で作製された磁気メディアについてもほぼ同じ特性が得られることがわかった。また、媒体ノイズに関しては、大気中酸化処理したもの比べ、プラズマ酸化処理したディスクの方が若干ノイズレベルが低いという結果が得られた。これらのことから、酸素プラズマを用いた本メディアの作製技術は、短時間・低温で製造上のメリットが大きいだけでなく、記録特性の面からも有効であることが確認された。

4. 高抗磁力特性を利用した磁気転写への応用

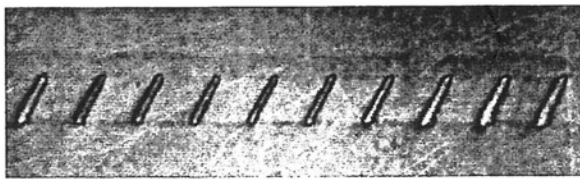
Co 含有酸化鉄薄膜メディアは 1000 Oe 程度から最高で 8000 Oe までの広い範囲の抗磁力を実現できる。高抗磁力の特長を生かした本メディアの応用例として、本メディアをマザーディスクとして使用して、比較的高い抗磁力をもつ大容量フレキシブルディスクへの磁気転写の可能性について検討した。

最近の大容量フレキシブルディスクは抗磁力は 1500~2000 Oe に達するものも開発されつつある。マザーメディアとしては少なくともコピーメディア 2 倍以上の抗磁力、すなわち 3000~4000 Oe 程度の抗磁力のマザーメディアが必要である。

本実験では、コピーメディアとして市販の長手記録用大容量フレキシブルディスク (Zip、長手方向の抗磁力は $H_c=1600$ Oe) を用いた。マザーメディアとしては長手記録用の Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜磁気メディアを用いた。長手記録用の Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜メディアの製造工程は基本的には前述した垂直記録用の磁気メディアと同じであるが、NiO 下地層をスパッタ成膜する際に、基板温度を高温 (80℃以上、典型的な値としては 200℃程度の温度) にする点が異なる。基板温度を 200℃まで上げて成膜すると NiO 膜の <111> 軸が膜面に垂直に優先的に配向することで、Co- γ Fe₂O₃ の磁化容易軸である <100> が面内に配向することによって長手記録用のメディアが得られる。

本実験で使用した、Co- γ Fe₂O₃/NiO マザーメディアの諸元は、抗磁力 H_c が 3426 Oe、飽和磁化 M_s が 293 emu/cc、残留磁化 M_r が 195 emu/cc である。マザーメディアには、トラック幅 11 μ m の MIG ヘッドを用いてコンタクトスライディング方式で、記録密度 2kFRPI の信号を記録した。コピーメディア (Zip) に密着させた後、転写磁界として最大 2400 Oe の交流減衰磁界を印加した。

図 11 に、マザーメディアおよびコピーメディアの記録信号のビッター図形を示す。VTR 用のヘッドを使用したため、マザーメディアへはアジマス記録が行われている。コピーメディアには磁化が鏡像の関係で転写されていることがわかる。このことから、Co 含有酸化鉄薄膜磁気ディスクは、1600 Oe 程度の比較的高い抗磁力を有するようなメディアのマザーメディアとして利用できることが確認できた。本酸化鉄メディアでは 8000 Oe までの抗磁力を実現できるので、3000 Oe 級の高抗磁力メディアへのトラックングサーボ信号の磁気転写にも、メディアとしての応用が可能であると思われる。



(a) マザーメディア



(b) コピーメディア

図 11 ビッター図形

まとめ

Co含有酸化鉄薄膜磁気メディアを製造するには、 $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜から $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜への酸化工程が必要とされる。この酸化工程において、ECR プラズマ生成と He のペニング電離作用を利用して生成した酸素プラズマによる酸化法を用いて作製したメディアについて、従来の大気中熱酸化法を用いて作製したメディアと記録特性の点で比較検討を行なった。その結果、電磁変換特性、記録密度特性はどちらの酸化処理方法で作製された磁気メディアについてもほぼ同じ特性が得られることがわかった。また、媒体ノイズに関しては、大気中熱酸化処理したものに比べ、プラズマ酸化処理したものの方が、若干ノイズレベルが低いという結果が得られた。これらのことから酸素プラズマを用いた本メディアの作製技術は、非常に有効であると結論できる。また、本メディアは、その高抗磁力特性を活かして、比較的抗磁力が高いメディアに磁気転写を行なう際のマザーメディアとしても応用できることも示された。

5.参考文献

- 1) K. Tamari, T. Doi and N. Horiishi: Appl. phys. Lett., Vol. 63, p. 3227 (1993).
- 2) 土井孝紀, 田万里耕作: "NiO 下地膜上の $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁化膜の作製と磁気特性" 日本応用磁気学会誌, Vol. 20, No. 2, pp. 73-76 (1996).
- 3) T. Doi and K. Tamari: "Preparation and the magnetic properties of $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ perpendicular magnetic films on NiO underlayer", J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 8, pp. 4887-4889 (1996).
- 4) Setsuo Yamamoto, Takayuki Andou, Hiroki Kurisu, Mitsuru Matsuura, Takanori Doi, Kohsaku Tamari: "Recording characteristics of $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

perpendicular magnetic recording media", Journal of applied physics, Vol. 79, No. 8, pp. 4884-4886 (1996).

- 5) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気記録媒体の記録特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 20, No. 2, pp. 137-139 (1996).
- 6) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気記録媒体のノイズ特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 21, No. 4-2, pp. 297-300 (1997).
- 7) 土井孝紀, 田万里耕作, 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 高密度記録媒体の作製と記録特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 21, No. 4-2, pp. 225-228 (1997).
- 8) 土井孝紀, 田万里耕作, 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満: "高密度記録用 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 媒体の作製および記録特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 21, Supplement No. S1, pp. 149-153 (1997).
- 9) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁気ディスクのノイズ特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 21, Supplement No. S1, pp. 154-158 (1997).
- 10) Setsuo Yamamoto, Nobuhiro Kanamaru, Tetsuya Nakamura, Hiroki Kurisu, Mitsuru Matsuura, Takanori Doi, Kohsaku Tamari: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ Perpendicular Magnetic Recording Media", Journal of The Magnetics Society of Japan, Vol. 21, Supplement, No. S2, pp. 51-56 (1997).
- 11) Takanori Doi, Kohsaku Tamari, Takayuki Andou, Setsuo Yamamoto, Hiroki Kurisu, Mitsuru Matsuura: "Preparation and R/W Characteristics of $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ Longitudinal Magnetic Recording Media", Journal of The Magnetics Society of Japan, Vol. 21, Supplement, No. S2, pp. 57-60 (1997).
- 12) Setsuo Yamamoto, Takayuki Andou, Hiroki Kurisu, Mitsuru Matsuura, Takanori Doi, Kohsaku Tamari: "Cobalt Ferrite Thin Film Hard Disk for High-Density Perpendicular Magnetic Recording", Journal of The Magnetics Society of Japan, Vol. 22, Supplement, No. S1, pp. 113-116 (1998).
- 13) 土井孝紀, 田万里耕作, 柿原康夫, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦満: "Co- $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 長手磁気記録媒体の作製と記録特性", 日本応用磁気学会誌, Vol. 22, No. 3, pp. 125-128 (1998).
- 14) 山本節夫, 山時照章, 栗巢普揮, 松浦満, 香嶋 純, 中田健一, 柿原康男, 土井孝紀, 田万里耕作: "プラズマ酸化法で作製した $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜磁気ディスク", 日本応用磁気学会誌, Vol. 22, Supplement No. S3, pp. 21-25 (1998).
- 15) 山本節夫, 山時照章, 栗巢普揮, 松浦 満, 中田健一, 柿原康男, 土井孝紀, 田万里耕作: "酸素イオン照射による Co 含有酸化鉄薄膜メディアの作製", 日本応用磁気学会誌, Vol. 24, p. 1021-1024 (1999).
- 16) 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦満, 土井孝紀, 田万里耕作: "垂直および長手両記録方式に対応可能な Co 含有酸化鉄薄膜メディア" Vol. 23, No. 5, pp. 1739-1745 (1999).