最近の磁気記録媒体

東北大学 電気通信研究所 岩 崎 俊 一
大 内 一 弘

現在、磁気記録技術の動向は、情報の蓄積密度をさらに高めること、および情報のランダムアクセス機能を実現すること、の2つの大きい目標に向かっているが、本文では、この2つの面から記録媒体の現状について述べている。なお、その動向を誤りなく理解するために、記録の基本動作あるいは媒体の評価法についても、簡単な要約を行なっている。

1. ま え が き

1950年代半ばまで、主に録音を中心にして発展してきた磁気記録方式は、後半から磁気録画へ、また最近では電子計算機の磁気テープ、ディスクメモリーなど情報処理の分野での応用が大幅に広がり、これからの情報・通信システムをになう重要な技術のひとつと考えられるにいたっている。

これは磁気記録が原理的に、情報・通信システムにおける記録の手段としてすぐれた性質すなわち、

(1) 記録が不揮発的(non-volatile)であり、これを保持するのに電力を必要としない。

(2) 情報の蓄積密度が高く(現在では最高 10^8 ビット/cc) このため情報1ビット当りの価格がきわめて安い。

(3) 記録の書きかえがきわめて容易で、かつその逐次(sequential)読出しを行なうのに適している。などをそなえていることに基づいている¹⁾。

このような観点から、今後数年間における中心的課題を予想してみると、さらにどの程度の情報密度の増加を実現できるかということ、および高密度記録の条件を満たしながら、いかにして情報のランダムアクセス機能を与えるかという2点に要約できるであろう。

現在における内外の研究と開発には、明らかにこの2つの傾向を認めることができる。

すなわち前者では、とくに高密度記録に対しての媒体の改良と開発、あるいは関連する基礎理論²⁾が重点であ

り、これは現在の方式のままいっそうの高性能化をはかることを当面の目標としている。また後者では、磁気光学メモリーなどの他の原理に基づく方法によって、磁気記録の性能をとくに情報処理の分野で一挙に高めようとする試みとなって現われている。この場合にも、記録媒体の開発が当面の大きい問題点になっている。

このような観点から、磁気記録は現在、その内容において変革期に達しているとみることができよう。

したがって本文では、以上の2つの面から磁気記録媒体の現状について述べたいと思う。なお、その動向を考えるうえでは、記録の基本的動作を理解することが必要なので、要約して説明を加えることにした。

2. 記録機構における基本問題

2.1 磁性体の部分磁化と減磁作用

磁気記録において波長数 μm 以下の高密度の記録が容易に行なえるのは、平面の磁性体に情報をになう磁極を開磁路の状態と稠密に並べているという原理に基づいている。

したがって、この場合には磁心メモリーなどと異なり磁極によって生ずる減磁界にさらかって強い残留磁化の値を保つため、数百 Oe の抗磁力をもつ記録媒体が必要である。このような磁気記録の性能をきめる種々の要因を把握するため、いままで記録・再生作用に関する研究が数多く行なわれてきた。

そのうちでも最近とくに重点となっている問題は、記録媒体における残留磁化波形を定量的に決定することであり²⁾、これは平面形薄膜メモリーなどのビット密度の限界を求めることにも共通している。

磁性材料の非直線性のため、これは簡単なことではな

¹⁾ "Materials for Magnetic Recording" by Shun-ichi Iwasaki and Kazuhiro Ōuchi (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

く、いままではその近似解法として、ヘッド磁界に従い媒体上の残留磁化をあらかじめ測定した $B-H$ 曲線上できめ、次にこれを自己減磁界 H_d で修正する方法などがとられてきた³⁾。

このときの減磁率 N は、記録波長 λ および媒体厚み δ を用い、次のように表わされる。

$$N = \frac{H_d}{4\pi M} = 1 - \frac{1}{2\pi\delta} (1 - e^{-2\pi\delta/\lambda}) \quad (1)$$

この値は長波長の正弦波磁化に対しては、かなり正確に成立することが確かめられている³⁾。

しかし短波長の記録(あるいはデジタル信号の記録)では、一般に磁極分布は媒体厚みについては一様でなくとくに磁極の位置自体が H_d の影響を受けて大幅に移動するので、 M は内部に作用する実際の磁界 H_e を正確に計算してきめる必要がある。

このときの磁化分布 M は、たとえばヘッド磁界 H_h を加えた瞬間を考えると、その $B-H$ 曲線上で $H_e (= H_h + H_d)$ の値から求まり、同時に作用する磁界の一部である前記の H_d を正しく生ずるような M でなければならない。

いいかえれば、これは作用する磁界に対して(2a)式のような閉ループを作る M を決定することである。

$$H_e = H_h + H_d \begin{matrix} \nearrow M \\ \searrow H_d \end{matrix} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} H_h &\rightarrow M_1 \\ H_h + H_{d1} &\rightarrow M_2 \\ H_h + H_{d2} &\rightarrow M_3 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2b)$$

最近このような磁化分布について、電子計算機を用い逐次近似法によって数値計算を行なった結果が報告されている⁴⁾。これは(2b)式に示すように、記録媒体をヘッド空隙付近で細かい格子に分け、各格子点ごとに周囲の磁化による減磁界を数値計算しながら、媒体の $B-H$ 曲線上において磁化の収束値を求めてゆく方法である。

このような数値計算が可能となったため、高密度記録における多くの現象の説明が容易になりつつある。

2.2 磁化分布の計算例

次にデジタル信号(RZ)の記録に関連する、磁化分布の計算例について述べよう。図1は、消磁した磁気テープ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 無配向)にヘッド磁界 H_h を加えたときの磁化 M の計算結果⁴⁾である。

(a)、(b)はヘッド空隙内の磁界強度が2000, 5000 Oeのときの走行方向磁化 M_x に対する結果で、実線は逐次近似法による分布、点線はヘッド磁界のみによる分布を等磁化線を用いて表わしている。

(a) $H_0 = 2000$ Oe
— : 逐次近似法による磁化分布

(b) $H_0 = 5000$ Oe
--- : H_h のみによる磁化分布

(c) 逐次近似法による磁化分布

— : 無配向テープ
--- : 配向テープ

図1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープにおける磁化分布の計算例

両図とも実線の分布が、点線にくらべ空隙中心寄りで縮み、また遠方で開く傾向があるのは、磁極の集中した(M の変化が大きい)位置の両側で減磁界 H_d の方向が逆転し、中心寄りでは H_h を弱め、遠方では逆にこれを強めるように作用するからである。

この作用はヘッド磁界によって異なり、磁界の強いときほど磁化領域の広がりが大きく、かつ磁化の境界の傾きを増すことがわかる。

ヘッド磁界 H_h を取り去った後の残留磁化は、この分布を前記の自己減磁界で修正すると求めるが、すでに大きい H_d の影響を評価しているので、磁化分布の形には

ほとんど変化を生じない。

媒体外部への磁力線は、このような磁化分布の変化範囲から流出（吸込み）するから、出力パルスの幅はこの M から求まり、デジタル信号の間隔が M の分布より狭いときは、干渉によって出力が急激に低下し、記録密度の限界が決定される。したがって (a) (b) の結果は、磁界（記録電流）が大きいほどパルス幅が広がり、ビット間干渉の影響を受けやすい傾向を定量的に表わしている。

また (c) は、媒体の角形比の影響を示す興味ある計算結果である。

同図の点線は、配向した現用の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ テープに対する分布、実線は (b) と同じ無配向のものについて示しているが、これを比較すると、配向テープでは M_r が大きいので減磁界の影響も著しく、等磁化線がより外側に向かって開く傾向があることがわかる。

これはすでに実験的に指摘されている事実、すなわち媒体の角形比を増すとともに、パルス位置のずれ (peak shift) あるいは、パルス幅が増す傾向⁴⁾ があることとよく対応している。このような結果は、(1) 式による static な減磁の考えからは導かれぬものであり、(2a) 式で示される dynamical な磁化機構を考慮する必要性を示すものであろう。

なお、実際のヘッド磁界は、媒体厚み方向の成分をもっているが、逐次近似法による数値計算は、この場合にも適用できる。この結果については省略するが、興味があるのは、得られた磁化の厚み方向成分の分布範囲（磁力線の流出範囲）が、同じ媒体を用いた場合、図 1 の M_z の分布範囲とほぼ一致することである。

これは逐次近似法による計算結果が、磁界のエネルギーと媒体の静磁エネルギーの平衡関係を満たし、同じ媒体に対しては等量の磁極を与えることによるものと思われる。これは図 1 のようなスカラー磁化の計算によって実際の記録・再生特性を定量的に解析できることを示すもので、解析をきわめて容易にする。

2.3 媒体の磁気特性と記録性能

前述のような理論解析のむずかしさもあり、かなり以前から平行して実験的に記録媒体の諸定数 (H_c , B_r , δ など) と記録特性との関連を求めようとする試みがなされてきた。とくにデジタル記録 (NRZ 信号) における出力パルスの振幅 E_p 、半値幅 W_{50} に関しては、 B_r , δ , H_c との間に割合簡単な実験式が成り立つことが見出されている。

これは出力パルスが、基本的には 2.2 節で述べた減磁作用によってきまり、また減磁作用の支配的要因は前述の 3 定数であることから当然予想できる。

しかし、記録媒体の範囲により、この実験式もかなり異なり、最近の結果によると比較的広い範囲の定数の変化を包含できる実験式として、

$$W_{50} \propto (B_r \delta / H_c)^{1/2} / (H_1 / H_c)^{1/2} \quad (3)$$

$$E_p \propto (B_r \delta H_c)^{1/2} \cdot (H_1 / H_c)^{1/2} \quad (4)$$

が得られている。ここに H_1 は媒体の減磁曲線の肩に相当する磁界である。

図 2 に、後述する種々の記録媒体 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe-Co-Ni 合金粉末, CrO_2 , Co-Ni 系メッキなど) を用いて、とくに W_{50} に対する (3) 式の関係を与える実験例を示す。

また、図 3 は孤立磁化の W_{50} と、デジタル記録の波長特性において、パルス出力が 1/2 に低下する記録密度との関係を示したものである。

図 2 および図 3 の結果から、使用する媒体定数によって可能な記録密度は、かなり定量的に推定できることがわかる。

これらの実験式の理由については 2.2 節で述べたよう

図 2 出力パルス半値幅 (W_{50}) と記録媒体定数との関係

図 3 出力パルス半値幅 (W_{50}) と記録密度の関係

(a) 記録電流時再生出力特性

図 4 短波長記録特性とその記録モデル

(b) 記録領域の干渉

な磁化機構の解析によって次第に明らかにされつつある。

なお、正弦波信号においては、このような実験式は求められていないが、図1で評価したような減磁作用を、この場合に適用する考え方を簡単に述べておく。

図4(a)は媒体厚みをパラメーターとして短波長範囲の記録・再生特性を表わしたもので、厚い媒体ほど大きい記録電流のもとでは著しい記録減磁作用を受け、出力が低下する。

この範囲では、正、負の磁化の干渉を生じているが、同図(b)はその記録過程を表わしたもので、最初左向きに磁化した領域1は、後続信号(領域2)により部分的に書きかえられ、その境界に⊕の極性をもつ磁極 ρ_2 を生ずる。この ρ_2 は領域1, 2内で逆向きの減磁界を生じ、領域1内の減磁界はそのときのヘッド磁界 H_h を強め、磁化の境界は同図点線位置まで移動する。

すなわち、高密度記録では、正、負の磁化の境界が著しく傾斜し、かつ隣り合った磁極は互いに逆向きの磁力線の源となっており、このため、媒体外部への漏洩磁束は相殺されて減少し、(a)の出力極少の点はこの作用が最大になったときに生ずると考えてよい。

なお、出力の極少点を与える記録電流の波長依存性から、波長 $10\mu\text{m}$ 以下では、磁化の境界はヘッド磁界がほぼ $H_c/2$ となるような等磁界線と与えられることが推定されている。

3. 磁気光学メモリーについて

磁気テープ記録は、前述のように高密度記録が容易で情報容量が高い点に特長があり、情報処理の分野でも大容量の計算機外部記憶装置として用いられているが、そのアクセスタイムが長い点に問題がある。

磁気ディスクファイルは、この欠点を改善する有力な方法のひとつであり、現在約 150ms (10^9 ビット) の性能のものがあるが、磁気ヘッドの定位と速度には機構上の限界があり、また、浮動ヘッド方式(耐摩耗性を増す

ため必要)は再生分解能を低下させるなどの欠点がある。

このため最近、Kerr(Faraday)効果による情報の読出しと磁性体の熱磁化作用を用いた記録法の組合せによって高密度でランダムアクセス機能をもつ記録装置の開発への関心が急速に高まってきている。次にその概要を述べる。

3.1 Kerr(Faraday)効果

による情報読出し

図5に、Kerr効果(反射光)およびFaraday効果(透過光)を用いたときの情報読出しの原理図を示す。

すなわち、光源(Xeランプ、レーザー光など)からの光を偏光子を通して直線偏光とし、デジタル信号を記録した磁気薄膜に照射すると、その反射(透過)光はKerr(Faraday)効果によって偏光面が回転する。

これを(a)のように光の伝達軸を傾けた検光子を通してさせると、磁化方向の変化が検光子通過強度の変化となって検出される。(b)はFaraday効果の場合の例であり、(a)(b)ともその磁化方向は膜面に平行、垂直いずれでもよい。後述の図19に、Faraday効果によって、

(a) Kerr効果

(b) Faraday効果

図5 磁気光学効果による情報の読出しの原理

Co-P メッキ膜上に記録した信号を観察した NRZ 例を示した。

この方法の従来の再生方式に対する利点は、

(1) 光ビームによって、無接触形の再生ができるので、記録媒体の摩耗の問題がなく、かつ再生の分解能が高い。

(2) 記録媒体上での読出し点の走査は、光ビームの偏向によって行なうことを原理とするので、アクセスタイムが短縮できる。

(3) 磁化に比例した偏光面回転を生ずるので、直流分を含む広帯域信号の読出しができる。磁気ヘッドの場合は、磁束の時間微分に比例した出力を生ずるので、直流分の検出は不可能である。

などである。なお、磁気ヘッドにより Co-Ni 薄膜に記録したときの、記録電流と Kerr 回転角との関係の測定結果を図 6 に示す。これは Co-Ni 薄膜の初期磁化曲線とよく一致している。

図 6 磁気ヘッド電流と Kerr 回転角の関係

一般に Kerr 効果を用いたときの読出しの SN 比は、光電変換素子の shot 雑音を考えた場合、偏光回転角に比例し、かつその入射光強度の 1/2 乗に比例することが計算されている⁶⁾。

また、Faraday 効果については、NRZ 記録に対する光の強度変化は、 I_0 を入射光強度とすると、

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \sin^2(2Ft) \quad (5)$$

で表わされる。ここで α は媒体の吸収率、 F は Faraday 回転角/cm、 t は媒体の厚みを示す。したがって、この場合には、 F/α が媒体の読出し感度を与えるパラメーターとなる。このような観点から、コヒーレントで強度の大きい光源と反射率(透過率)が大きい磁性体の開発が進められており、最近の実例としては、MnBi 蒸着膜⁸⁾(Faraday 効果)、Co-Ni 薄膜⁶⁾(Kerr 効果)などの報告がある。

3.2 熱磁気記録作用

情報記録時における記録点の走査を高速で行なう方法として、レーザー光(電子ビーム)による熱磁気記録法があげられる。

これは Curie point writing⁹⁾とも呼ばれるもので、たとえば、磁性体をあらかじめ飽和磁化した後、その微小部分を変調したレーザー光によって加熱し、温度上昇に伴う抗磁力の減少を利用して、弱いバイアス磁界による磁化反転を行なう方法である。

磁気特性(M_s , H_c)の温度による変化は、キュリー温度付近で著しいので、加熱温度はこれに近い必要があり、したがって、比較的低いキュリー温度をもつ、MnBi, Ni 薄膜あるいは常温付近に反転温度(T_{comp})をもつ GdIG¹⁰⁾¹¹⁾などが熱磁気記録用媒体として注目されている。図 7 に GdIG のヒステリシス曲線の温度による変化の測定例を示す¹¹⁾。

図 7 GdIG のヒステリシス曲線の温度依存性¹¹⁾

M_s は 3.8 gauss(常温)で減磁作用が無視でき、かつ読出し感度をきめる F/α が大きいので、 T_{comp} の低さと相まって、現在最も有望なものと考えられ、これを記録媒体とし、回転鏡(1000 rps)および電子光学デフレクターの組合せにより、二次元走査を行なう記録装置¹⁰⁾は、伝送帯域 100 MHz、媒体上の情報密度が 10^6 ビット/cm²、平均アクセスタイム 5 ms (100⁶ ビット)の性能を示すことが予想されている。

しかし、数十 mW のレーザー光を用いることを考えれば、キュリー温度(反転温度)の低さは必ずしも必要不可欠の条件ではなく、MnBi ($T_c=380^\circ\text{C}$)を用い、 10^6 ビット/cm²(帯域 100 kHz)の記録ができ⁸⁾、また Co-P 化学メッキ膜における H_c の温度依存性を利用して 4.5×10^6 ビット/in²(帯域 10 MHz)の記録を行なった例が報告されている³⁸⁾(後述)。

熱および磁気エネルギーが共存したときの磁化反転機構にはまだ検討すべき問題もあり、このため、かなり広

範囲な性質の磁気薄膜について、実験的な模索が試みられているのが現状であろう。

4. 高密度記録媒体

現在、磁気記録材料として最も一般的なのは、酸化鉄粉末であるが、最近、その波長限界をのぼすため、磁性粒子の大きさ、塗布条件などに検討が加えられ、また一方、磁性材料自身を CrO_2 、 Fe-Co-Ni 合金粉末、あるいはメッキ法などによる磁性薄膜に変え、その記録分解能を向上しようとする動きが見られる。以下、これらの動向を含め記録媒体の概要を述べる。

4.1 微粉末記録媒体

微粉末磁性体は、異方性（形状もしくは結晶）をもつ単磁区粒子の回転磁化機構に基づいて高抗磁力を示すため、古くから記録媒体として用いられているものである。これには現在、最も広く用いられている針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ などの酸化鉄粉末、最近注目されている非鉄金属酸化物粉末 CrO_2 、および Fe-Co-Ni 系合金粉末などがある。

(1) 酸化鉄粉末記録媒体¹²⁾¹³⁾

(a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末

この粉末は製法によって針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と球状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とに分けられる。

(i) 針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末は、その H_c は粒子の形状異方性によるため、図 8 に示すように温度依存性がきわめて少なく¹⁴⁾、安定な記録再生特性が得られる。この粉末はゲーサイトといわれる α -オキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) を 350°C 以上の温度で還元し、得られた長さ 1μ 以下、(長さ/幅) が $5/1\sim 10/1$ ($\Delta N=5\sim 5.65$) 程度の針状の Fe_3O_4 粉末を原料とし、これを酸化雰囲気中で熱処理して得られる。

この製法は、結晶成長速度を調節し粒子の大きさを一定にそろえることができ、塗布するときの分散性がよく、また、粒子配向も比較的容易であるという利点をもつ。

このゲーサイト法により、さらに微細な針状粒子 (長さ/幅 $\approx 0.1\mu/0.02\mu$) ($\Delta N=5.0$) を作ることができ、微

図 8 酸化鉄粉末の温度依存性¹³⁾

細化とそれに伴う分散およびテープ表面状態の平滑化などにより雑音を軽減することができ、最近、VTR 用テープ、低雑音テープなどに用いられている。また、テープ状にした場合、 H_c は 250 Oe 程度で比較的低いので周波数特性の改善のために、従来の磁性層厚 (12μ) をさらに薄く (4μ 程度まで) する傾向にある。

(ii) 球状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、第一鉄塩と水酸化ナトリウム、または水酸化アンモニウムを混合し、これを空气中 800°C で酸化して球状の Fe_3O_4 粉末を作り、さらにこれを酸化することによって得られる。

H_c の原因は結晶異方性 ($K=-4.64\times 10^4\text{ erg/cm}^3$) にあり、粒子径 $1\sim 0.05\mu$ 、 H_c $50\sim 170\text{ Oe}$ 、 B_r $5000\sim 6000\text{ gauss}$ であり、 H_c が低いため、これ自身で用いられることはない。

(b) $\gamma\text{-Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$

上記酸化鉄粉末に Co を添加し、その結晶異方性を増して、高い H_c の球状微粒子を実現することが試みられている。

添加する Co の量は $9.2\sim 30\%$ 程度で、添加量によって磁気特性が大幅に変化する。その一例を次に示す¹³⁾。

Co 添加量	$H_c(\text{Oe})$	$B_r(\text{gauss})$	$BH_{\text{max}}(\text{gauss}\cdot\text{Oe})$
2%	275	1193	0.14×10^6
9%	1100	1680	0.60×10^6
30%	830	1070	0.22×10^6

この方法で H_c を増した磁気テープは、その記録性能が改善されるが、 H_c の温度依存性が大きく、図 8 に示すように $350^\circ\text{K}(77^\circ\text{C})$ 以上では針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の H_c よりも低い値となる¹⁴⁾。また、この粉末は加圧による減磁が著しいなどの欠点もあり、現在はまだ実用されてはいない。

(2) CrO_2 粉末¹³⁾¹⁷⁾

最近注目されている粉末磁性体に、フェロ磁性を示す非鉄金属酸化物 CrO_2 粒子がある。

CrO_2 粒子は、 CrO_2Cl_2 の分解や、 CrO_3 を水中で $500\sim 3000$ 気圧の高圧下で、反応時間 $5\sim 10$ 分間の熱分解 ($400\sim 525^\circ\text{C}$) を行なうことによって得られる。この場合 $\text{CrO}_3\rightarrow\text{CrO}_2+\frac{1}{2}\text{O}_2$ なる反応が行なわれ、温度や圧力が高いほど、また反応時間が長いほど、より大きな粒子が形成される。

粒子の針状性を増すため RuO_2 ¹⁵⁾ や Sb_2O_3 ¹⁶⁾ のような金属酸化物を触媒として添加するのが効果的で、特に、 Sb_2O_3 を添加した場合には、反応を 300°C 、 50 気圧という比較的低温、低圧で行なわせることができる。一般に、これら触媒の量を増すに従い、粒子が微細になり、触媒を用いない場合、 H_c 57 Oe 、長さ/幅 $\approx 3\sim 10\mu/1\sim 3\mu$ から、 Sb_2O_3 2% 添加の場合 349 Oe 、 RuO_2 添加の場合 312 Oe 、長さ/幅 $\approx 0.2\sim 1.5\mu/0.03\sim 0.1\mu$ 程度とな

図 9 各種添加元素の添加量と H_c ¹⁷⁾

る。

Ru, Sb の他に Te あるいは Sn などの添加も、粒子の寸法と針状性を制御して高い H_c の粒子を得るのに有効である¹⁷⁾。図 9 は Te, Sb, Sn などの添加量による H_c の変化を示したものである。0.1% の Sn が共存する場合に、 H_c が Te 0.1~1.0% の添加で飛躍的に大きくなることが知られている。この場合、粒子の長さは $0.47 \sim 0.66 \mu$ で、長さ/幅比が 9.00 となり (H_c の理論値は 5000 Oe), $H_c=510 \sim 650$ Oe, $B_s=7000$ gauss 程度の角形比の良い磁気特性が得られる。添加物の量をさらに増すと再び針状性が劣化し、 H_c , B_s ともに低下する。

これらの添加物によって CrO_2 粒子結晶の格子定数 a , T_c などはほとんど変化せず、 $a=4.42 \text{ \AA}$, $c=2.91 \text{ \AA}$, $T_c=113 \sim 116^\circ\text{C}$ である。結晶は正方晶系の金紅石形構造 (rutile) で個々の粒子は単結晶であり、粒子の長軸と正方晶 c 軸とが一致している。 CrO_2 中への Fe の固溶効果により T_c を $130 \sim 153^\circ\text{C}$ まで上昇させることができる。この様子を図 10 に示す。Fe 2% 以上では T_c は約 153°C の一定値を示しているが、これは鉄の固溶限界が存在するためと考えられている¹⁷⁾。

この CrO_2 粒子は T_c が低いため、高い H_c が形状異方性によるとしても、 B_s に著しい温度依存性があるため、 H_c も 120°C 前後で零に近づく¹⁸⁾ (図 11)。しかし粒子の針状性が著しく高いため、塗布の際の磁場配向を行ないやすく、ヒステリシス曲線の角形比は、0.9 という従来にない高い値を示す。また、この粒子は分散性がよいので、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と混合して用いると、磁性層の表面性が向上するという報告もある¹⁹⁾。このような点で興味をもたれている磁性体である。

その他の酸化物粉末として、Ba, Sr, Pb などの酸化物を適宜加え、高温で焼結させた六方晶系構造をもつフェライト、あるいは単純スピネル構造をもつ Mn, Ni, Cu 系フェライトなどが考えられるが、前述のものにくらべ画期的な特長をもつものはない。

図 10 CrO_2 粉末への Fe の添加量と T_c ¹⁷⁾

図 11 $4\pi M_r$, H_c の温度依存性¹⁸⁾

(3) Fe, Co, Ni 系合金粉末²⁰⁾²¹⁾

Fe, Co, Ni 合金粉末は飽和磁化が大きく (約 20000 gauss), H_c も 1000 Oe 程度のものが作られるので、薄い塗布厚の磁気テープによって短波長範囲における高出力性と、高分解能性をかね備えたものが実現できる。

このような合金粉末の製造方法としては、水銀電極に電着する方法、金属塩を還元する方法などがあるが、前者は一般に ESD と呼ばれる単磁区粒子を作る方法で、メッキ水銀陰極上に長さが $150 \text{ \AA}$ まで、長さ/幅 $\approx 10/1$ までの針状粒子を析出させることができる。Fe-Co 合金の ESD では B_s 10800 gauss, H_c 980 Oe 程度の永久磁石も得られている。

後者は、金属塩 (Fe, Co, Ni) と蓚酸とを混合して得られる蓚酸固溶体を、水素ガス中で焼結を起こさぬような温度 ($300 \sim 400^\circ\text{C}$) で加熱して、合金粉末を得る方法である²⁰⁾。この方法では形骸粒子が 1μ 以下、単位粒子が数百 $\text{\AA}$ 程度までの合金粉末を作ることができる。

この合金粉末の磁気特性は、基本的に組成比によって支配される。たとえば図 12 は還元温度、時間等一定にして組成による H_c の変化を表わしたものである。Fe, Co, Ni 50 : 45 : 5 の場合、900 Oe の H_c が実現できることがわかる。図 11 に示すような温度特性、あるいは電子顕微鏡の観察による結果、この粒子の高い H_c は形状異方性によるものと考えられ、これらの粉末の磁気特性には、その形骸粒子、単位粒子の大きさがともに関係する²¹⁾。したがって、蓚酸と金属塩の混合温度は、粉

図 12 抗磁力に対する組成の効果 (還元温度 340°C)

図 13 合金粉末、還元温度の磁気特性に及ぼす影響

末の磁気特性に大きい影響をもっている。

混合温度が 20°C から 50°C と高くなるほど大きな稼酸塩固溶体が生じ、還元して得られた粒子の抗磁力も 650 Oe から 430 Oe に低下する。

稼酸塩固溶体の還元温度も、図 13 に示すように、 H_c に影響する。還元は 320°C 以下で行なわれるが、比較的低い温度において得た H_c の大きい試料は、個々の粉末がはっきりした輪郭を保っているが、還元温度を上昇し、 H_c の低下したものでは、粒子が粘着し、みかけ上の大きさが増している。

この合金粉末テープは、飽和磁化が大きいため、磁性属の薄い高出力テープを作るうえに有利であるが、粉末の分散、塗布の均一性などが厳しく要求され、また γ - Fe_2O_3 テープとの互換性など、検討すべき点が多いので、これらを考慮しつつその実用化が進められている。

4.2 磁性薄膜媒体²²⁾²³⁾

これまで述べてきた γ - Fe_2O_3 などの微粉末磁性体にくらべ、メッキ、蒸着法、スパッタリングなどによる磁性薄膜は、その製造法自身がきわめて薄い膜厚の実現に適しているという意味で有望である。

H_c は後述のように約 1000 Oe 程度のものが容易に実現できるので、金属磁性体としての高い B_r に対しても

その膜厚 (0.1~1 μ) を考慮すれば、充分に高分解能記録媒体としての条件を満たしている³¹⁾³⁴⁾。

(1) メッキ磁性薄膜

メッキ法による磁性薄膜の製造法には、電気メッキ法および化学的な還元反応を利用した化学メッキ法の 2 種類がある。

両法とも Co, Ni の硫酸塩、あるいは塩化物で与えた Co^{2+} , Ni^{2+} の水溶液を基本浴とし、前者は導電性基板上に電気的な還元により、また後者では高温 (~80°C 前後) で NaH_2PO_2 の化学的な還元作用により、 Co^{2+} , Ni^{2+} を還元し、基板上に Co-Ni 合金薄膜を析出せしめるものである。

電気メッキ法においては、高い H_c を得るため微量の P (NaH_2PO_3 ²⁴⁾, H_3PO_4 ²⁵⁾ など) を添加することが有利でメッキの条件を適当に選べば、 H_c は最高 1750 Oe にも達する。

化学メッキ法でも還元剤に含まれる P の量が、同様に H_c に大きく影響する。

電気メッキ法による磁性薄膜の、 H_c と膜組成との関係を示したのが図 14 である²⁶⁾。すなわち、Ni 20~30% 付近の組成で最大の H_c が得られるが、この関係は化学メッキの場合にも同様で、電着 Co-Ni-P 膜では 0.5 μ 以下の比較的厚い膜厚では、 H_c の膜厚依存性が少なく組成比にのみ依存する。膜の表面は一見非常にめらかであるが、走査形電子顕微鏡で観察すると、写真 1 のように特徴的な針状微粒子構造をもっている²⁷⁾。

化学メッキ膜、特に Co-P 膜の場合には一般に図 15 に示すような H_c および角形比の膜厚依存性がみられる²⁸⁾。

これら高抗磁力膜は X 線回析の結果、高い H_c と Co

図 14 電着膜の膜組成と抗磁力の関係

写真 1 Co-Ni 電気メッキ薄膜の表面構造 (膜厚 2.0μ)

図 15 化学メッキ膜, 膜厚と抗磁力の関係²⁸⁾

の c 軸の面内配向が対応していることが確かめられている。

これらの磁性薄膜の製造法としては、磁気ドラム・ディスクなどに対しては、浴管理が容易で再現性のよい電気メッキ法、また磁気テープ、あるいは後に述べる磁気光学読出し (特に Faraday 効果) に用いる場合には、均一できわめて薄い薄膜 (500 Å 以下) が作りやすく、かつマイラーベース、ガラスなどに直接メッキできる化学メッキ法が有利である。

(2) 蒸着磁性薄膜^{29)~31)}

Fe, Co, Ni などを用い、斜め蒸着法によって高い H_c の膜を作ることができる。

真空蒸着法による薄膜の H_c の支配的要因は、主に蒸着の際の基板に対する入射角度と膜厚である。真空度は 10^{-4} mmHg 程度で、外部磁界は用いない。膜厚が 1000 Å 以下では、薄いほど H_c が増すが、1000~2000 Å では一定値を示し、一般に一軸異方性を有するのが特徴である。

図 16 に Co の蒸着膜の蒸着時の入射角と H_c の関係を示している³⁰⁾。入射角が大きいほど高い H_c が得られ最大 1000 Oe にまで達する。

Fe, Ni の場合、最大の H_c はそれぞれ 1100 Oe, 350

図 16 蒸着時の入射角と抗磁力の関係³⁰⁾

Oe である³⁰⁾。

高い H_c を示す蒸着膜も、膜面は微細な粒子状構造を示し、 H_c はその形状異方性によるとされている。

(3) スパッタリングによる磁性薄膜^{32)~33)}

Fe, Ni あるいは Co-Cu などの、スパッタリングによる高抗磁力薄膜の製造も試みられている。

蒸着膜と異なり、スパッタリングによる薄膜 (～1000 Å) は、膜面内に等方的磁気特性をもち、膜生成時の外部磁場の影響はない。

たとえば、Ar+O₂ ガス中でのスパッタリングによる Fe 薄膜は、Fe 98.5% で鏡面を有し、bcc 構造で $B_r/B_s \approx 1$, $H_c = 250$ Oe, $B_r \approx 20000$ gauss の磁気特性を示す。400°C に加熱した NaCl 単結晶上にスパッタリングした場合でも、エピタキシャル成長は見られず、NaCl 単結晶、ガラス、カーボン、マイカなどの基板に無関係で、完全に無配列の多結晶膜が生成される。また、結晶粒の大きさは、基板温度 (100~400°C) により異なり、高温になるほど結晶粒 (200~1000 Å 程度) が大きく成長する³²⁾。

Co-Cu 膜をスパッタリングした後、500~700°C で数時間焼鈍すると、角形比 0.8~0.9, $H_c = 400 \sim 500$ Oe の高抗磁力薄膜が得られる³³⁾。

これら蒸着膜およびスパッタリング膜は、平滑な基板上に鏡面膜を生成でき、きわめて薄い膜厚の実現に適しており、ガラス基板などに記録媒体を被着し、磁気光学読出しなどに用いる場合に好都合である。

5. 磁気光学メモリー用記録媒体

熱磁気記録ならびに磁気光学読出しについては、その原理から考えて、媒体に要求される基本的性質は、一般に以下のように考えられる。すなわち、

(1) キューリー温度 (反転程度) が低く, かつ熱拡散定数, 熱容量の小さいこと

(2) 高密度記録を行なうため, M_r/H_c が小さいこと

(3) Kerr (Faraday) 回転が大きく, かつ反射率 (透過率) の大きいこと

などである.

ただし, 熱磁気記録の際に, 反射率 (透過率) は小さいほどビーム照射の熱効率がよく, 光読出しとは逆の性質が望まれるので, 注意を要する.

これらの条件を満たすものとして現在までに実験されている記録媒体に MnBi, Co-Ni 系薄膜あるいは GdIG などがある. 表 1 に種々の物質の Faraday 効果の諸定数を示す⁷⁾.

表 1 Faraday 効果⁷⁾

磁性体	回転角 $F(\text{rad/cm})$	膜厚 $t(\mu)$	波長 (μ)	減衰定数 $\alpha(\text{cm}^{-1})$
Fe	3.49×10^3	0.03	0.5	6.8×10^5
MnBi	2.44×10^3	0.06	0.63	3.4×10^5
GdIG	69.8	1.0	0.52	3×10^3
CoFe ₂ O ₄	6.45×10^2	0.5	0.40	1.7×10^5
EuSe(4.2°K)	4.53×10^3	1.0	0.66	173
EuO(60°K)	3.49×10^3	1.0	1.20	100

記録は可能な限り細い光ビーム, あるいは電子ビームを用いることが望ましく, いずれの媒体もビーム記録のサイクルタイムの短縮, 温度上昇の増加などから, 熱容量の小さい薄膜状, あるいはウェハー状にして用いる傾向にある. 以下主なるものの概略を述べる.

5.1 MnBi 薄膜⁸⁾³⁵⁾³⁶⁾

MnBi 薄膜は 1957 年, Williams³⁵⁾ らによって vicaloy wire を用い実験が行なわれて以来, 熱磁気記録媒体としての可能性をもつものとして研究されている.

記録媒体としては, 200~1000 Å 程度の薄膜がよく⁸⁾, ガラスあるいはマイカを基板として, Mn および Bi を真空度 10^{-7} mmHg で真空蒸着を行ない, 225~350°C で 72 時間焼鈍し, 拡散によって MnBi 薄膜を作成する³⁵⁾.

作成された MnBi 薄膜は NiAs 構造であり, c 軸方向に大きな一軸異方性を有し, 常温で $K=1.16 \times 10^7 \text{erg/cc}$ (異方性磁界 38kOe) で $T_c=360^\circ\text{C}$ である. c 軸は膜面に垂直で, 室温から 300°C まで異方性磁界は 38kOe 以下にならず, 磁化容易軸は, 膜面に垂直なままである³⁶⁾. したがって, 熱記録する場合, 磁化は膜面に垂直方向であり, 光読出しには polar 効果を用いることになる.

MnBi において, 膜面に垂直方向, すなわち磁化容易軸方向に測定した常温における典型的なヒステリシス曲線を図 17 に示す³⁶⁾. 飽和磁界は 3.75kOe, $M_s=600 \text{ gauss}$ で, 膜厚 200~2000 Å で $H_c=2\text{kOe} \sim 300 \text{ Oe}$ と変化する. 他の薄膜に例を見ない高抗磁力のため, 磁化

図 17 MnBi 薄膜の膜面垂直方向のヒステリシス曲線³⁶⁾
(d =膜厚)

図 18 MnBi 薄膜の Faraday 回転角 F と吸収係数 α の波長特性³⁷⁾

による減磁界の影響が少ない点に特長がある.

マイカ上に作成した MnBi 薄膜の Faraday 回転/吸収係数は図 18 のような波長依存性をもち³⁷⁾, 光読出しを行なうには波長 6000 Å 以上の光を用いたほうが有利である.

MnBi 薄膜は, bulk あるいは粉末と異なり, 安定であるといわれるが, 膜の酸化を防ぎ Kerr 回転角を増加するために, ZnS, SiO など誘電体のコーティングを行なうことも有効である.

5.2 Co-Ni 系薄膜³⁸⁾³⁹⁾

前章 4.2 節で述べた磁性薄膜媒体も, 熱磁気記録, 光読出し用の記録媒体としての可能性があり, 特に Co-Ni 系³⁹⁾, あるいは Co-P 薄膜³⁸⁾について実験が進められている.

たとえば, D. Treves³⁸⁾ らは, ガラス基板上的 Cu 蒸着膜を陰極基板として, 600 Å の Co-P 電着膜を作成した. この膜は Kerr 回転角 3~1/2 分, 反射率 0.65 で H_c の温度依存性が著しく, 室温で 300Oe, 150°C で 57

図 19 Co-P 化学メッキ膜の Faraday 回転角の膜厚依存性

写真 2 Co-P 薄膜上への NRZ 記録の磁気光学観察 (トラック幅 30 μ , 波長 20 μ)

Oe となる。このときの角形比は 0.65 である。この Co-P 膜に磁界 140 Oe で直径 7 μ のスポットで記録し、記録密度 4.5×10^6 ビット/in² の値を実現している。

Co-P 化学メッキ膜では、数 m rad の Faraday 回転角が得られ (図 19)³⁹⁾、狭トラック磁気ヘッドによる NRZ 記録は写真 2 のように検出できる⁴⁰⁾。この場合の記録密度は 10^5 ビット/cm² である。

5.3 GdIG 膜

GdIG は、前述の記録媒体と異なり、フェリ磁性体で常温付近に磁化の反転温度 (T_{comp}) をもち、 T_{comp} 付近で $M_s = 0$ となり、 H_c が図 20 のように急激に変化する⁴¹⁾。これを利用して記録を行なうものである。

GdIG は単結晶 (30 μ 程度の大きさで、厚さ数十 μ) のウェハーにして用いることが多いが⁴¹⁾⁴²⁾、スパッタリングによって薄膜 (0.1~4 μ) を作成する試みもなされている。この場合の T_{comp} と格子定数 a_0 の膜厚依存性を図 21 に示す。bulk の T_{comp} 、 a_0 はそれぞれ 14°C、12.47 Å である⁴³⁾。

単結晶 GdIG は T_{comp} 14°C と室温よりやや低く、熱記録の場合、必ずしも適当な値ではない。 T_{comp} は室温よりやや高いことが望ましいため、 T_{comp} を上昇させる

図 20 単結晶 GdIG ウエハーの H_c の濃度依存性⁴¹⁾

図 21 GdIG スパッタリング多結晶膜の T_{comp} および格子定数 a_0 の膜厚特性⁴³⁾

ことが試みられている。すなわち、Fe³⁺ の一部を 2 価の磁性イオン M²⁺ と 4 価の非磁性イオン N⁴⁺ とで同時置換することにより、 T_{comp} は上昇する。たとえば M、N に CoGe、FeSi などを用いた置換効果によって T_{comp} を 14~180°C の範囲で変化させることが可能である⁴⁴⁾。

図 22 GdIG の Faraday 回転の波長特性⁴²⁾

また, Al を dope することによって, T_{comp} を 25°C まで上昇させた例もある⁴²⁾.

また, 図 22 に示す波長特性から, 光読出しには He-Ne レーザー ($6328\text{\AA}$) よりむしろ Kr ($5680\text{\AA}$), Ar ($5145\text{\AA}$) ガスレーザーが有利と考えられる⁴²⁾.

以上, ここでは主な磁気光学メモリー用記録媒体について述べたが, この他に低温で非常に大きな Faraday 効果を示す EuSe, EuO, 従来薄膜メモリーに用いられていた Fe, Ni 薄膜, あるいはオルソフェライトなどについても実験がなされているが, 現在これらは, 計算機の論理素子などを重点的な目標としているので, ここでは省略した.

(昭和 44 年 9 月 3 日受付)

〔参 考 文 献〕

- 1) 岩崎: 高密度磁気記録, 信学誌, **52**, 10 (1969)
- 2) 岩崎: 磁気記録の理論及び関連する物性, 信学会 50 周年記念全大シンポジウム論文集, S. 16-1 (1967.10)
- 3) テレビジョン学会編: VTR 技術, 第 3 章 磁気録画・再生の基礎理論, 日本放送出版協会 (1968)
- 4) S. Iwasaki and T. Suzuki: Dynamical Interpretation of Magnetic Recording Process, IEEE Trans., **MAG-4**, 3, Sept. (1968)
- 5) 鈴木, 岩崎: 媒体の角形性と磁気記録特性, 信学会磁気記録研資, MR 68-33 (1969.3)
- 6) D. Treves: Magneto-optic Detection of High Density Recordings, J. A. P., **38**, 3 (1967) 1192
- 7) C. D. Mee and G. J. Fan: A Proposed Beam-Addressable Memory, IEEE Trans., **MAG-3**, 1, Mar. (1967) 7
- 8) R. L. Aagard, D. I. Chen, R. W. Honebrink, et al: Optical on Thin Film of MnBi, IEEE Trans., **MAG-4**, 3, Sept. (1968) 413
- 9) L. Mayer: Curie Point Writing on Magnetic Films, J. A. P., **29** (1958) 1003
- 10) C. D. Mee: The Magnetization Mechanism in Single-Crystal Garnet Slabs near the Compensation Temperature, IBM J. Res. and Deve., **11**, 4 (1967) 469
- 11) A. Sano and A. Serra: Static and Dynamic Properties of a Gadolinium Garnet, IEEE Trans., **MAG-4**, 4, Dec. (1968) 646
- 12) 岩崎: 最近の磁気記録材料, 応用物理, **33**, 9 (1964) 644
- 13) G. Bate: Materials for Magnetic Recording, TR 44, 0015
- 14) D. E. Spiliotis, J. R. Morrison and G. Bate: Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, England, 623 (1965)
- 15) A. L. Oppgaard: U. S. Patent 2885365 (59)
- 16) J. N. Ingraham and T. J. Swoboda: U. S. Patent 2923683 (212160)
- 17) 広田, 三原, 川又: CrO_2 粉末の磁性, 信学会磁気記録研資, MR 69-7 (1969.6)
- 18) たとえば, 松本, 高安: 二酸化クロムを用いた熱バイアス記録, 信学会磁気記録研資, MR 69-14 (1969.7)
- 19) 明石, 藤山, 春日: 二酸化クロム-酸化鉄混合系の電磁変換特性, 信学会磁気記録研資, MR 69-15 (1969.7)
- 20) 永井, 岩崎, 守屋: 昭 35 年電気四学会連大予; 日本音響学会研究発表 (1961.10), その他
- 21) 玉川, 田中, 若山: 合金微粒子の磁性 (2), 信学会磁気記録研資, MR 66-2-32 (1966)
- 22) 岩崎, 大内: 磁性薄膜記録媒体について, 信学会磁気記録研資, MR 66-2-30 (1966)
- 23) G. Bate: Thin Metallic Films for High Density Digital Recording, IEEE Trans., **MAG-1**, 3, Sept. (1965) 193
- 24) Koretzsky: Proc. First Australian Conf. on Electrochemistry, New York, Pergamon (1964) 417
- 25) 岩崎, 安田: Co-Ni-P 電着膜の表面構造と磁気特性の関連, 東北大学電通談話会記録, **35**, 2, June (1966) 59
- 26) 岩崎, 大内: 記録用 Co-Ni 系高保磁力電着膜の膜組成について, 信学会 50 周年記念全大論文集 (1967.10) 949
- 27) 岩崎, 大内: Co-Ni 系電着膜の膜構造と磁気特性, 応用磁気学術講演会, 16 PI-6 (1969) 64
- 28) J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Spiliotis and G. Bate: Magnetic Properties and Corrosion Behavior of Thin Electroless Co-P Deposits, J. E. S., **112**, 7 (1965) 681
- 29) W. J. Shule: Coercive Force of Angle of Incidence Films, J. A. P., **35** (1964) 2558
- 30) D. E. Spiliotis, G. Bate, J. K. Alsted and J. R. Morrison: Hard Magnetic Films of Iron, Cobalt and Nickel, J. A. P., **36**, 3 (1965) 972
- 31) A. V. Davies, B. K. Middleton and A. C. Tickle: Digital Recording Properties of Evaporated Cobalt Films, IEEE Trans., **MAG-1**, 4, Dec. (1965) 344
- 32) E. Kay: Magnetic Thin Films Prepared by Sputtering, J. A. P., **32** (Sup.), 3, Mar. (1961)
- 33) D. Rogalla: Hard Magnetic Two Phase Co-Cu Thin Films, 1969 Intermag Conf., Session 10-4
- 34) 岩崎, 大内, 安田: 記録磁性体としての Co-Ni 薄膜, 昭 42 年電気四学会連大予, 2064
- 35) H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster and E. M. Felley: Magnetic Writing on Thin Films of MnBi, J. A. P., **28**, 10, Oct. (1957) 1181
- 36) D. Chen: Flux Reversal in Single Crystal MnBi Films, J. A. P., **37**, 3 (1966) 1486
- 37) D. Chen: MnBi Thin Films Physical Properties and Memory Applications, J. A. P., **39**, 8 (1968) 3916
- 38) D. Treves, R. P. Hurt and B. Dickey: A Wideband Magneto-optic Memory System, 1969 Intermag Conf., Session 17-2
- 39) 鈴木, 大内, 岩崎: Co, Ni 系メッキ薄膜の磁気光学特性, 信学会磁気記録研資, MR 69-11 (1969.6)
- 40) 鈴木, 大内: Co-P 化学メッキ膜の Faraday 効果, 昭 44 年電気四学会連大予, 504
- 41) K. Chow, W. B. Leonard and R. L. Comstock: Magneto-optic Studies of Thin GdIG Sections, IEEE Trans., **MAG-4**, 3, Sept. (1968)
- 42) N. Goldberg: A High Density Magneto Optic Memory, IEEE Trans., **MAG-3**, 4, Dec. (1967)
- 43) E. Sawatzky and E. Kay: Magnetic Properties of Polycrystalline GdIG Films, IEEE Trans., **MAG-3**, 3, Sept. (1967)
- 44) 真鍋, 黒田: ガドリニウム-鉄-ガーネットのコンベンション温度, 応用磁気学術講演会 (1969) 15 aI-7