Cu-X (X=Al, Mn, Ni)系金属反射膜を用いた 4層構造光磁気ディスクの記録-再生特性 および信頼性

桐野文良 岡峯成範[†] 太田憲雄^{††}

株式会社日立製作所中央研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 368-375

Read-Write Characteristics and Reliability of Quadri-Layer Magneto-Optical Disks Using Cu-X (X=Al, Mn, Ni) Layer as a Metal Reflective Film

Fumiyoshi Kirino, Shigenori Okamine and Norio Ohta

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. Kokubunji, Tokyo

Cu-X alloy film (X=Al, Ni, Mn) such as the reflective film of the quadri-layer structure magneto-optical disk was studied. Copper has the high reflective index of 97%, but has too high thermal conductivity for magneto-optical recording. For the control of the thermal conductivity and increasing the corrosion resistance, Al, Ni, and Mn was added to Cu. The thermal conductivity were measured by the resistivity of the metal alloy films. The magneto-optical disk (glass substrate/SiN_x(85 nm)/TbFeCo(30 nm)/SiN_x(20 nm)/CuAl layer(50 nm)) was produced, using the Cu₈₈Al₁₂ alloy film, which has the highest reflective index of 94.5% ($\lambda=830$ nm) in these Cu-X alloys (X=Al, Ni, Mn). The C/N (carrier to noise ratio) of this disk increases to 1 dB more than the disk using the Al reflective layer (carrier level is 1 dB larger than the disk using the Al reflective layer and the noise level is increasing 2 dB). That the noise level is higher than the disk using the CuAl reflective film is caused by surface state or the cristarization of the Al film. The recording film whose thickness is thinner than 30 nm, is effective for increasing the carrier level, whose thickness is calculated by the computer simulation. The characteristics of the write/erase repetition were measured. The repetition cycle is more than 10⁷ cycles. The corrosion resistance of Cu-X films (X=Al, Ni, and Mn) was studied. The Cu-X film is weak to the wet corrosion (using the acceleration atmosphere such as 80°C and relative humidity: 95%) and the pitting corrosion (using the acceleration atmosphere such as 1 N NaClaq).

(Received June 29, 1993)

Keywords: corrosion resistance, wet corrosion, pitting corrosion, the computer simulation, metal reflective layer, Cu-X layer, C/N, quadri-layer structure, magneto-optical recording disk

I. 緒 言

近年の高度情報化社会の進展に伴い、高密度・大容量のファイルメモリーへのニーズが高まっている。この中で、書換えが可能な光磁気記録は、このニーズに応えるメモリーとして注目されており、近年、文書ファイルや画像ファイルとして実用化された⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。現在では、さらにその性能の向上を目指して多くの研究機関で研究開発が進められている。

これまでの検討から、光磁気記録媒体の信号対雑音比(S/N)および書換え特性の向上には、記録媒体中で光が多重干渉し、かつ、記録時や消去時に媒体中の熱流制御が容易な4層構造が有効であることを報告した⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。この構造では記録膜を光が透過する膜厚とし、この膜をはさみ込むように光学的に透明な無機化合物膜を形成し、さらに光の利用効率を向上させた

めに光の入射方向と反対側に光反射膜が設けられている。記録膜としては、TbFeCoに代表される希土類元素と鉄族元素よりなる非晶質合金が最も広く用いられている。この膜は垂直磁気異方性を有している。4層構造の記録媒体を構成する膜の中で、S/Nおよび書換え特性に最も大きく影響を及ぼすのが4層目の光反射膜の特性である。この膜には、(1)大きな反射率を有すること(高S/N)、(2)熱伝導率が適当であること(書換え特性)、さらに、実用化の観点からは、(3)優れた耐食性を有すること(高信頼性)、等の特性を有することが要求される。これまで、光反射膜として製造プロセスおよび反射率の観点から、Al膜が広く用いられている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

本報告では、光磁気ディスクのS/Nの更なる向上を目指し、光反射膜について検討した結果について述べる。まず、光反射膜材料の物性に着目し、金属材料の有する光反射率および熱伝導率について整理した。その結果、Alより高い光反射率を有する材料として、Cu系材料を光反射膜の候補材料として取り上げた。そして、この材料を用いた光磁気ディスクの記録-再

[†] 現在：(株)日立製作所医療推進本部

^{††} 現在：日立マクセル(株)光事業部

生特性および書換え特性との関係について調べるとともに、Cu系の金属膜の耐食性について検討した結果を報告する。

II. 実験方法

1. 金属膜および光磁気ディスクの作製

金属膜および光磁気ディスクの作製には、基板回転型マグネトロンスパッタ装置(CFS-4ES 徳田製作所製)を用いた。

金属反射膜の作製：金属膜のスパッタのターゲットには、Cuのバックングプレート上にメタルボンディングした無酸素銅(純度：99.99%以上、高純度化学製)上に添加元素(Al, Ni, Mn等)のチップ(5 mm×5 mm×1 mm厚、いずれも純度：99.9%以上、フルウチ化学製)を均一に配置した複合体ターゲットを使用した。

光磁気記録膜の作製：記録膜のスパッタのターゲットには、バックングプレート上にメタルボンディングしたFe板(φ76 mm×0.80 mm厚、純度：99.9%以上、フルウチ化学製)の上に、チップ状のTbおよびCo(5 mm×5 mm×1 mm厚、いずれも純度：99.9%以上、フルウチ化学製)をそれぞれ均一になるように配置した複合体ターゲットを使用した。Fe板と各チップとは、ターゲットボンド(RB-100 日本真空技術製)により接着した。基板として洗浄したガラス円板(φ1"×1.2 mm厚)またはφ10 mm×0.45 mm厚いずれも7059ガラス、コーニング製)を用いた。

光磁気ディスクの作製：ガラス円板(φ130 mm×1.2 mm厚)上にホットポリマー法(2p法)により凹凸の案内溝を形成したディスク基板を用いた。この基板の上に、窒化シリコン膜(85 nm)、TbFeCo膜(30 nm)、窒化シリコン膜(20 nm)、金属反射膜(50 nm)を、途中真空を破ることなく4層連続して積層して光磁気記録媒体とした。その時のスパッタの条件は、以下のとおりである。窒化シリコン膜のスパッタは、ターゲットに純Si(純度：99.999%以上、フルウチ化学製)を、放電ガスにはAr/N₂(混合比：90/10、日本酸素製)混合ガスを使用し、放電ガス圧力：1.3 Pa(10 mTorr)、投入RF電力密度：61 kW/m²なる条件で行った。また、記録膜のスパッタは、放電ガスに純Ar(純度：99.999%以上、日本酸素製)を使用し、放電ガス圧力：0.67 Pa(5 mTorr)、投入RF電力密度：49 kW/m²なる条件で、さらに、金属膜のスパッタは、放電ガスには純Ar(純度：99.999%以上、日本酸素製)を使用し、放電ガス圧力：2 Pa(15 mTorr)、投入RF電力密度：30 kW/m²なる条件でそれぞれ行った。スパッタ中は基板を0.3 s⁻¹(20 rpm)で回転させた。

2. 光磁気記録膜の磁気特性および光磁気ディスクの特性の評価

光磁気記録膜の磁気特性の評価：磁気および磁気光学特性の評価は、Kerr効果測定装置(最大印加磁場：1120 kA・m⁻¹(14 kOe)、J-250 日本分光工業製)および振動試料型磁力計(VSM、最大印加磁場：1600 kA・m⁻¹(20 kOe)、Model 153 Princeton Applied Research製)を使用して、Kerr回転角：Θ_k、保磁力：H_c、および飽和磁化：M_sを測定することにより行った。

光磁気ディスクの特性の評価：光磁気ディスクの記録-再生

特性の評価は、光ディスク評価装置(OMS-1000, ナカミチ製)を用いて行った。この評価装置は、信号検出に差動検出方式を用い、レーザーには高周波重畳がかけられている。また、スペクトラムアナライザーのバンド幅は30 kHzである。記録-再生特性の測定は5.25"ディスクの最内周位置(r=30 mm)と最外周位置(r=60 mm)において行い、外部印加磁界48 kA・m⁻¹(600 Oe)一定として、ディスク回転数：30 s⁻¹(1800 rpm)にて、記録レーザーパワーを変化させたときのキャリアレベルとノイズレベルの変化を求めた。

3. 金属反射膜の耐食性の評価

金属反射膜の耐食性を、ガラス基板上に直接金属膜を形成した試料を用いて検討した。金属膜に生じる腐食を湿気腐食および孔食の2つに分類し、それぞれの腐食を加速する環境を用いて耐食性を評価した。まず、試料を温度80°C、相対湿度95%(80°C-95%RH)の高温高湿度環境中に放置したときの光反射率の変化を測定することにより湿気腐食に対する耐性を評価した。また、1規定の塩化ナトリウム水溶液(1N NaClaq)中に試料を浸漬したときの光反射率の経時変化を調べることで孔食に対する耐性を評価した。この他に、孔食の評価法として、電流-電位曲線を測定し、得られた波形を解析する手法を用いた。電解液には、0.1規定の塩化ナトリウム水溶液(1N NaClaq)を用い、pHを硼酸緩衝液より8.3で一定となるように調整した。用いた電解セルは、陰極室と陽極室がガラスフィルターで仕切られたH型セルである。電流-電位曲線の測定に先立ち、電解液を高純度アルゴンで30 min以上パブリングして、溶存酸素を除去した。

III. 実験結果および考察

1. 金属反射膜材料の分類

4層構造光磁気ディスクの光反射膜に用いる金属材料に要求される主な特性は、(1)高い光反射率を有する(高再生信号出力)、(2)熱伝導率が適当である(書換え特性)、(3)高耐食性を有する(高信頼性)、等である。このように、金属反射膜の特性は、光磁気ディスクのすべての特性に関与しており、重要な材料であることがわかる。このことを踏まえ、金属反射膜材料を探索するにあたり、まず、反射率と熱伝導率との関係について、これまでに知られている基礎データ⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を調べ、整理した。その結果をFig. 1にまとめて示す。この図は、光磁気ディスク用の金属反射膜材料にとって重要な特性である金属の熱伝導率と光反射率との関係を示す図である。この図から、金属材料は大きく3つのグループに分類することができる。以下に、その結果を示す。

グループI：熱伝導率、反射率ともに大きな材料群

……Cu, Ag, Au等

グループII：熱伝導率、反射率ともに中間に位置している材料群

……Al, Pb等

グループIII：熱伝導率、反射率ともに小さな材料群

……Ni, ステンレス鋼等

これらのグループの中で、大きな再生信号出力の得られることが期待できる金属材料として、反射率の大きいグループIに属

Fig. 1 The relationship between the thermal conductivity and the reflective index of the metal alloy.

する材料が有望であると考えた。このグループ I の中から、窒化シリコンとの接着性、経済性およびディスクの信頼性等の観点から Cu を選択した。しかし、Cu は、光反射膜として広く用いられている Al と比較して、反射率だけではなく、熱伝導率も大きい。そのため、記録や消去に大きなレーザーパワーが必要であり、光磁気ディスクに用いる場合、反射率の減少を抑制しつつ、熱伝導率を制御する必要がある。これは、光磁気記録装置に用いることができる半導体レーザーの出力に限界があるからである。そのために、Cu に第 2 の元素を添加し、熱伝導率を制御するとともに、金属反射膜の耐食性向上を図ることを考えた。以下、その検討結果について述べる。

2. 金属反射膜材料の熱伝導率の制御

4 層構造の光磁気ディスクの記録-消去特性には、4 層目の金属反射膜の熱伝導率が直接関与していることを報告した⁽⁷⁾。そこで、Cu を母金属にして、これに第 2 の元素を添加して合金化することにより金属膜の熱伝導率を制御することを試みた。これまでに報告された値⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾を整理すると、少量の元素添加で熱伝導率は大きく減少することが知られている。しかし、これらの熱伝導率の値はいずれもバルクにおける値で、薄膜、特に、1 μm 以下の金属膜での熱伝導率を測定した例はほとんど報告されていない。ディスクの熱構造設計を行う上で、膜厚が 50 nm 程度である金属薄膜の熱伝導率を測定することは重要である。そこで、厚さが 10~100 nm の薄膜の熱伝導率を直接測定することが困難であるので、以下に述べる手法によりその値を推定した。

通常、金属の熱伝導に関しては、フォノンによる電導電子の寄与が大きく、熱伝導率： κ_e と電気伝導度： σ との間には式(1)に示す Wiedemann-Franz の法則が成立している⁽¹²⁾。

$$(\kappa_e/\sigma) = T(\pi^2/3)/(k_B/e)^2 \quad (1)$$

Table 1 The measuring results of the reflective index and the electric resistivity.

	Reflective index : R (from film) (% $\lambda=830$ nm)	Reflective index : R (from sub.) (% $\lambda=830$ nm)	Electric resistivity ($\mu\Omega\cdot m$)
$Cu_{88}Al_{12}$	94.5	93.0	0.1
$Cu_{76}Al_{24}$	91.5	87.4	0.19
$Cu_{87}Mn_{13}$	85.5	83.3	0.37
$Cu_{88}Ni_{12}$	79.7	83.8	0.17
Al	86.0	82.9	0.05

ここで、 k_B : ボルツマン定数、 e : 電子の電荷、 T : 絶対温度である。

そこで、作製した金属薄膜の比抵抗を 4 端子法により測定し、その値から式(1)を用いて計算により熱伝導率を求めた。Cu の持つ高反射率を維持しつつ、熱伝導率を Al 膜と同程度かそれ以下に低下させるとともに、金属膜の耐食性向上をはかるのに有効な元素として、Al, Mn あるいは Ni を選択した。金属膜の反射率の測定結果および比抵抗の測定結果を合わせて Table 1 にまとめて示す。ここで、光反射率の測定は、再生に用いるレーザー光の波長： $\lambda=830$ nm にて行った。また、測定した比抵抗の値から式(1)を用いて求めた薄膜の熱伝導率とバルク材料の熱伝導率(文献値(8)-(11))との対比を Fig. 2 に示す。表中の材料では、Al および $Cu_{88}Al_{12}$ が最も熱伝導率が大きく、 $Cu_{87}Mn_{13}$ が逆に小さく、 $Cu_{88}Ni_{12}$ および $Cu_{76}Al_{24}$ がその中間の値である。また、文献値(8)-(11)と比較すると、比抵抗から計算した熱伝導率の値は、比抵抗の大きな範囲では文献値のそれと良く一致している。一方、比抵抗の小さい領域では、計算により求めた熱伝導率は、文献値の約 60% と小さかった。これは、形成した膜の表面に酸化層などが存在しているために、その膜が比抵抗の測定に及ぼす影響が無視できないと考えられるので、この手法により熱伝導率を求める場合に

Fig. 2 The relationship between the reported thermal conductivity and the thermal conductivity calculated from the electric resistivity.

は注意しなければならない。

3. Cu-X系金属反射膜を用いた4層構造光磁気ディスクの記録-再生特性と書換え特性

(1) 記録-再生特性の評価

前項での検討から, CuにAl, Mn, 或いはNiを添加した合金膜の中で, 最も大きな反射率を有していた $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ を金属層に用いた4層構造光磁気ディスクを試作し, 記録-再生特性を測定した。また, Alを反射膜に用いたディスクの特性も比較のために測定した。まず, 再生信号出力のレーザーパワー依存性を調べ, その結果をFig. 3に示す。測定の条件は以下のとおりである。

ディスク回転数: 30 s^{-1} (1800 rpm)

外部印加磁界: 48 kA/m (600 Oe)

測定位置

ディスク位置: $r=30\text{ mm}$ (最内周) パルス幅: 100 ns,
周波数: 3.7 MHz

ディスク位置: $r=60\text{ mm}$ (最外周) パルス幅: 120 ns,
周波数: 1.4 MHz

ここで, 最内周位置と最外周位置とで記録周波数およびパルス幅を変化させたのは, ディスク回転数が一定(CAV方式)のもとではディスク位置により線速度が異なり, 形成される記録磁区のサイズが異なるので, 記録位置に依存しないで常に同一サイズの記録磁区(約 $\phi 0.7\text{ }\mu\text{m}$)を形成させるためである。

Fig. 3から明らかなように, 最内周位置($r=30\text{ mm}$)でのキャリアレベルは, Alを反射膜に用いたディスクが, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金を反射膜に用いた場合より約1 dB大きかった。しかし, ノイズレベルは, 逆に, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜を反射膜に用いたディ

Fig. 3 The write-read characteristic of the quadri-layer structure magneto-optical disk using $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ film as a reflective film.

スクでは, Alを反射膜に用いた場合よりも約2 dB低かった。その結果, 搬送波対雑音比(C/N)は, $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜を反射膜に用いた場合が43 dBであり, Alを反射膜に用いた場合が42 dBと, 約1 dB大きかった。また, 外周位置($r=60\text{ mm}$)でも内周とほぼ同じ傾向であった。すなわち, Al反射膜を用いたディスクでは, キャリアレベルが約2 dB大きく, また, ノイズレベルは3 dB高いので, C/Nは $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜を反射膜に用いたディスクの方が約1 dB大きかった。そこで, Alを反射膜に用いたディスクのノイズレベルが高い原因について調べた。

まず, 試作したディスクの金属層の表面を偏光顕微鏡により観察した。その結果をFig. 4に示す。スパッタ法により形成したAl膜の表面は, 木目が粗く, 凹凸が存在していることが

Fig. 4 Surface state of $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ film and Al film observed by the polarized microscope.

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of Al metal and sputtered Al film.

わかる。これに対して、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜の表面は、木目が細かく、Al 膜よりは平坦であることがわかる。

次に、スパッタの Al 膜の結晶性を X 線回折法により評価した結果を Fig. 5 に示す。比較のために、Al 板の回折パターンを合わせて示す。この図から、スパッタ法により形成した Al 膜は、 $2\theta=39^\circ$ 付近に回折ピークが観測された。このことから、スパッタ法で作製した Al 膜は、非晶質ではなく結晶質であることがわかる。

これらの偏光顕微鏡による表面観察および X 線回折法による評価結果から、Al 膜を金属反射膜に用いたディスクのノイズレベルが高いのは、膜表面の荒れと膜が結晶質であることが原因であると考えられる。そこで、Al 膜を用いたディスクにおいて、膜表面の平坦性を改良するとともに、非晶質化することによりノイズレベルを低減できると考えられる。

このように、Al 膜を反射膜に用いたディスクのノイズレベルが高いのは Al 膜の膜質に起因していることがわかったが、これに対して、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜は光反射率が Al 膜より約 10% 高いにもかかわらず、光反射層に用いても、キャリアレベルに効果が表れなかった。この原因を計算機シミュレーションにより光学計算を行うことにより調べた。シミュレーションは、薄膜における反射と透過に対するスネルの公式およびフレネルの公式⁽¹⁴⁾を用いて行った。その詳細な手法については、既報⁽⁵⁾を参照されたい。シミュレーションに用いた光学定数を Table 2 に示す。金属反射膜の複素屈折率はエリプソメトリーにより測定した実測値を用いた。シミュレーションに用いた記録媒体の構造は、ガラス基板上に形成した SiNx (85 nm)/

Table 2 Optical constant using the computer simulation.

	UV	Al	SiNx	TbFeCo	Glass
n	1.50	1.60	2.10	(R) 2.97 (L) 3.03	1.50
k	0.0	5.80	0.0	(R) -3.565 (L) -3.635	0.0

Fig. 6 The dependency of the TbFeCo recording film thickness on the Kerr rotation angle or the reflective index on the quadri-layer structure magneto-optical disk using $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alloy film as a light reflective film.

TbFeCo(X nm)/ SiNx (20 nm)/(Al or $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ (50 nm)) の 4 層からなっている。この時の記録膜の膜厚を変化させたときの Kerr 回転角: θ_k および反射率: R を計算した結果を Fig. 6 に示す。この図から、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜と Al 膜との間に Kerr 回転角と反射率に差が表れるのは、記録膜の膜厚が 15~40 nm の間であることがわかる。この範囲では、反射率の大きな $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜を用いた記録媒体が、反射率の小さい Al 膜を用いた場合に比べて、大きな Kerr 回転角が得られる。しかし、ディスクの反射率は、逆に、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜を用いた方が、Al 膜を用いた場合に比べて、小さいことがわかる。

ディスクの再生信号出力は、ディスクの反射率が一定の場合、Kerr 回転角が大きくなる程、増加する。しかし、ここでは Kerr 回転角の増加とともに光反射率は逆に減少している。再生信号出力は性能指数: $\sqrt{R} \cdot \theta_k$ に比例することから、記録膜厚と $\sqrt{R} \cdot \theta_k$ の関係を Fig. 7 に示す。この図から、記録膜の膜厚が厚いと記録膜を光が透過しないので、反射膜の影響は見られないが、記録膜の膜厚が 30 nm より薄くなると、性能指数: $\sqrt{R} \cdot \theta_k$ は $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 反射膜を用いた方が大きくなり、再生信号出力の増大することがわかる。 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 反射膜と Al 膜との性能指数の差は、記録膜厚が薄くなるほど大きくなることもわかる。

ところで、光ディスク駆動装置のサーボの安定性を確保するためには、ディスクの反射率が 15% 以上必要である。今回試作したディスクの記録膜の膜厚は 30 nm としており、このため性能指数はわずかに $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 反射膜の方が大きいものの、優位な差となって表れないと考えられる。Fig. 6 および Fig.

Fig. 7 The dependency of the TbFeCo recording film thickness on efficiency index ($\sqrt{R} \cdot \theta_k$).

7 のシミュレーション結果から、反射率の大きいことによる優位性が表れるのは、20 nm 以下であること、また、Cu 系の反射率の大きな反射膜を用いる場合、記録膜の膜厚変動に対する Kerr 回転角や反射率等の光学的特性の変化が大きく、記録膜など膜厚の均一性の確保や膜厚の精密制御を行うことが重要であること、などがわかる。

(2) 書換え特性の評価

次に、記録/消去を繰返したときの再生信号出力の変化について調べた。その結果を Fig. 8 に示す。トラックオフセット ($\pm 0.1 \mu\text{m}$) を考慮すると、 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 幅に形成した記録磁区を消し残りなく完全消去するには、約 $1.3 \mu\text{m}$ の消去磁区幅が必要である。そこで、ディスクの回転数 40 s^{-1} (2400 rpm) で $1.3 \mu\text{m}$ の消去磁区幅が得られるレーザーパワーを消去パワーとして設定した。ここで、記録/消去の繰返しテストを加速するために、ディスクの回転数を通常用いる場合の $1/2$ の 20 s^{-1} (1200 rpm) にして記録/消去を繰返した。

Fig. 8 The change of read signal intensity after write/erase repetition to the quadri-layer structure magneto-optical disk using Al film or $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ film as a reflective film.

これによると、Al 反射膜を用いたディスクでは、この加速条件で 10^4 回記録/消去を繰返しても C/N は変化しなかったが、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ を反射膜に用いたディスクでは、 10^2 回の記録/消去の繰返しまで徐々に再生信号出力が減少し、さらに記録/消去を繰返すと急激に再生信号出力が低下した。このように、繰返し回数に対する再生信号出力は変化率の異なる 2 つの部分からなっていることがわかる。この再生信号出力の変化は、非晶質記録膜の構造緩和が原因であることが報告⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾されている。この加速条件で、再生信号出力が大きく減少する記録/消去の繰返し回数が、 10^2 回以上の場合、通常の記録/消去の条件(ディスクの回転数: 40 s^{-1} (2400 rpm))で記録/消去を繰返すと 10^7 回以上の繰返しが可能であることが、これまでの検討からわかっている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。このことから、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 反射膜を用いたディスクでも 10^7 回以上の記録/消去の繰返し(書換え)が可能であると考えられる。

4. Cu-X 系金属反射膜の耐食性

ディスクの記録-再生特性および記録-消去特性測定に続いて、Cu-X (X=Ni, Mn, Al) 系金属反射膜の耐食性を調べた。これまでの基礎的検討から、この膜に生じる腐食を光磁気記録膜の場合⁽¹³⁾と同様、湿気腐食および孔食の 2 種類に大別し、各々の腐食について加速環境中に試料を放置することにより検討した。金属反射膜においては、腐食により反射率が変化することが重要であることから、耐食性を光反射率: R の経時変化により評価した。ここで、腐食発生および腐食反応速度を促進するために、湿気腐食に対しては高温高湿度環境 (80°C , 相対湿度 95%) 中に試料を放置、そして、孔食に対しては 1 規定の塩化ナトリウム水溶液 (1 N NaClaq) 中へ試料を浸漬した。

まず、ガラス基板上に金属膜を 100 nm の膜厚に形成した試料を、1 N NaClaq 中に浸漬した時の光反射率の経時変化を測定することにより、孔食に対する耐性を評価した。ここで、試料を浸漬するのに先立って、孔食に及ぼす溶存酸素の影響を除去するために、純 Ar で 30 min 以上 1 N NaClaq を脱気した。測定した結果を Fig. 9 に示す。 $\text{Cu}_{87}\text{Mn}_{13}$ 膜、 $\text{Cu}_{88}\text{Ni}_{12}$ 膜、および $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜のいずれの膜ともに、反射率が時間の経過とともに大きく減少したのに対して、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜は金属膜の中で最も反射率の変化は小さく、30 min の浸漬で 10 数%の低下であった。しかし、いずれの反射膜ともに孔食発生による反射率の低下が観測され、金属反射膜をディスクの反射膜として用いるには、保護膜などにより外界から遮断するなど耐食性を確保することが必要である。

この孔食の発生するメカニズムを電流-電位曲線を測定することにより調べた。電解液には 0.1 N NaClaq を含む硼酸緩衝液 ($\text{pH}=8.3$) を用いた。ここで、硼酸緩衝液を用いたのは、孔食の発生や進行に伴い液性の変化し、それが孔食反応の速度や孔食の発生確率に影響するのを防ぐためである。測定した結果を Fig. 10 に示す。いずれの試料とも -0.1 V (電位は Ag/AgCl 電極基準、以下同じ) 付近から金属の溶解に基づくと考えられる電流が流れはじめた。

まず、Cu に Al を添加した場合、12 at% の添加で多数の電位変動が観測された。顕微鏡観察によると、これは微小な孔食の発生に対応した変化である。また、Al を 24 at% 添加した場

Fig. 9 The change of light reflective index immersing in 1 N NaCl as an atmosphere accelerating the pitting corrosion.

Fig. 10 Current-potential curve of Cu-X (X=Ni, Mn, Al) film measuring in boric acid buffer solution containing 0.1 N NaCl (pH=8.3).

合は、0 V 付近から急激に膜の溶解に対応すると考えられる電流が流れ始めた。Al の添加濃度の増大に伴い、金属の溶解が生じやすくなるためと考えられる。Mn を添加した膜では、0.5 V 付近からわずかであるが孔食の発生が観測された。また、この電位以上で、金属膜の溶解に基づくと考えられる電流が観測された。Ni を 12 at% 添加した膜では、膜表面の不動態化に基づくと考えられる電流変化が観測され、金属の溶解電流や孔食電位は観測されなかった。このように、電気化学的計測により、金属膜に生じる腐食を孔食、金属膜の溶解、或いは、両反応の同時発生に分類することができた。

これらの結果と先の 1N NaCl 中の浸漬結果とを対比させると、まず、Al を 12 at% 添加した膜における光反射率の変化は、多数の孔食発生によるものであると考えられる。また、Al を 24 at% 添加した膜では膜の溶解(膜酸化に相当)による変

Fig. 11 Aging change of the light reflective index of $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ film exposing in 80°C-95%RH as an atmosphere accelerating the wet corrosion.

化、Mn 添加膜では孔食の発生と膜の溶解による変化であり、Ni 添加膜は、表面に不動態被膜の形成による変化であると考えられる。以上の結果から、Al を 12 at% 添加した膜は 1N NaCl 浸漬により光反射率は小さいものの、電流-電位曲線の測定から、微小な孔食が発生していること、この微小な孔食が、ディスクの記録-再生特性においては、再生時のノイズレベルの上昇や、記録や再生時のエラーの発生の要因となっていることが考えられる。そのため、この Cu-X 系金属膜を 4 層構造の光磁気ディスクの金属反射膜として用いるためには、孔食の発生を抑制しなければならない。

次に、Cu 系の金属膜の中で高反射率を有し、かつ、1N NaCl 中に浸漬したときの光反射率の経時変化が小さかった $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜について、湿気腐食に対する耐性を、80°C-95%RH 中に試料を放置したときの光反射率の経時変化を測定することにより評価した。その結果を Fig. 11 に示す。光反射率は時間の経過とともに大きく減少し、この環境中に膜を放置すると、膜の色が赤銅色から透明な緑色に変化した。これは、金属膜が酸化したため金属膜を透過する光量が時間の経過とともに増加して、反射率が低下したと考えられる。このように、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 合金膜は湿気腐食に対して十分な耐性を有していないことがわかった。

先の金属膜の孔食に対する評価結果と合わせると、Cu 系金属膜を光磁気ディスクの反射膜材料に用いるには、金属膜の耐食性の更なる向上が必要である。この場合、高反射率を維持しつつ、熱伝導率を制御しなければならない。

IV. 結 言

光磁気ディスクの高性能化を目指し、4 層構造光磁気記録媒体の金属反射膜材料として、高反射率を有する Cu-X (X=Al, Mn, Ni) 合金膜について、材料の物性およびディスク特性の両面から検討し、以下の結論を得た。

(1) Cu は高反射率を有するものの、熱伝導率が大きく、外周部分で記録や消去に大きなレーザーパワーが必要である。そ

こで、熱伝導率の制御と金属膜の耐食性向上を目的に Al, Ni, Mn 等の元素を添加し、実測が困難な金属薄膜の熱伝導率を比抵抗の測定から計算により求めた。その結果、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Cu}_{76}\text{Al}_{24}$ 、 $\text{Cu}_{88}\text{Ni}_{12}$ そして、 $\text{Cu}_{87}\text{Mn}_{13}$ の順に熱伝導率は小さくなり、また、光反射率もこの順で減少した。

(2) これらの合金の中で最も反射率の大きな $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ を反射膜に用いたディスクを試作し、記録-再生特性を測定した。試作ディスクの構造は、ガラス基板上に $\text{SiNx}/\text{TbFeCo}/\text{SiNx}/(\text{Al or CuAl})$ の4層を積層した多層構造である。その結果、C/N は Al を反射膜に用いたディスクと比べて 1 dB 大きく、43 dB であった。Al 反射膜ディスクよりノイズレベルが 2 dB 低いが、キャリアレベルは 1 dB 低い。Al 膜のノイズレベルが高い原因は、金属膜の結晶化および膜表面荒れが原因である。また、キャリアレベルに大きな違いが見られない原因を計算機シミュレーションにより調べ、 $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ 膜を反射膜として用いた場合、Al 膜を用いた場合より性能指数 ($\sqrt{R \cdot Q_k}$) に差 (キャリアレベルに比例) が表れるのは記録膜の膜厚が 30 nm 以下であり、その差は、膜厚が薄くなる程大きくなることを見出した。また、ディスクの書換え特性を評価したところ、 10^7 回以上の書換えが可能であることも見出した。

(3) Cu-X (X=Al, Mn, Ni) 系金属反射膜の耐食性を均一腐食の湿気腐食と局部腐食の孔食に分け、それぞれの腐食を加速する条件で調べた。その結果、Cu 系の金属反射膜は湿気腐食および孔食ともに弱いことを明らかにした。また、電気化学的測定から、腐食による反射率の変化が、孔食によるものと、金属膜の溶解によるもの、或いは、両者が同時に生じるものとに分類した。この膜を光磁気ディスクの反射膜に用いるには、これらの腐食に対する耐性を向上させることが今後の課題である。

本研究を進めるのにあたり、金属薄膜の耐食性の評価法ならびに耐食性の向上に関しご指導、ご討論いただきました東北大

学 杉本克久教授に感謝いたします。また、ディスク特性についてご討論頂いた(株)日立製作所 ストレージシステム事業部 重松和男氏、同所京浜工業専門学院 堤 正義氏、金属膜の組成分析をして頂いた(株)日立製作所中央研究所 小嶋寿夫氏、ならびに計算機シミュレーションにご協力頂いた日立マクセル(株)光事業部 吉弘昌史氏に感謝いたします。

文 献

- (1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino: Appl. Phys. Lett., **23**(1973), 337.
- (2) N. Imamura, Y. Miura and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys., **15**(1976), 179.
- (3) S. Matsushita, K. Sugano and Y. Sakurai: ibid., **15**(1976), 713.
- (4) Y. Miura, N. Imamura and T. Kobayashi: ibid., **15**(1976), 933.
- (5) F. Kirino, N. Ogihara and N. Ohta: J. Appl. Phys., **70**(1991), 2242.
- (6) N. Ogihara, K. Shimazaki, Y. Yamada, M. Yoshihiro, A. Gotoh, H. Fujiwara, F. Kirino and N. Ohta: Proc. Intern. Symp. on Optical Memory, 1989, Jpn. J. Appl. Phys., 28 Suppl. 28-3(1989), 61.
- (7) F. Kirino, N. Ogihara, M. Takahashi and N. Ohta: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 604.
- (8) 日本化学会編: 化学便覧-基礎編-第2版, 丸善, (1975), 985.
- (9) 東京天文台編: 理科年表1988年版, 丸善, (1988), 478.
- (10) 飯田修一, 大野和郎, 神前 熙, 熊谷寛夫, 沢田正三共編: 新版物理定数表, 朝倉書店, (1981), 171.
- (11) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: Thermophysical Properties of Material, Vol. 1, ILI/PENOM company, (1970), 530.
- (12) 黒沢達美: 物性論—固体を中心とした—, 裳華房, (1977), 66.
- (13) F. Kirino, N. Ogihara and N. Ohta: J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2259.
- (14) 金原 榮, 藤原英夫: 薄膜, 裳華房, (1988), 193.