プラズマ酸化法で作製した Co- γ -Fe₂O₃/NiO 薄膜磁気ディスク

Co- γ -Fe₂O₃/NiO Thin Film Disks fabricated by Plasma Oxidization

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*
(山口大学工学部、*戸田工業株式会社)

S. YAMAMOTO, T. SANTOKI, H. KURISU, M. MATSUURA,
J. KOUJIMA*, K. NAKATA*, Y. KAKIHARA*, T. DOI*, K. TAMARI*
(Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
*R&D Division, Toda Kogyo Corporation)

Abstract - In the fabrication process of Co- γ -Fe₂O₃/NiO thin film recording disks, new oxidization method using oxygen ions in a plasma was proposed to transform a CoO-Fe₃O₄ film to a Co- γ -Fe₂O₃ film. Remarkably effective oxidization was achieved by utilizing oxygen ions produced in an electron-cyclotron-resonance microwave plasma, promotion of oxygen ion generation by Penning ionization effect using metastable He atoms, and neutralization for preventing static electricity of samples. This plasma oxidization method shortened the oxidization processing time to 10 seconds and lowered the process temperature to 150°C for the 20nm thick CoO-Fe₃O₄ films. Almost same recording characteristics was obtained between the Co- γ -Fe₂O₃/NiO disks prepared by the plasma oxidization method and a conventional heat oxidization method in air.

1. はじめに

筆者らが研究開発を行っている結晶配向制御用の NiO 下地層を設けた Co- γ -Fe₂O₃/NiO は、酸化物であるので機械的強度や化学的安定性に優れる、大きな結晶磁気異方性 ($3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) をもつ、Co 添加量によって抗磁力を広範囲 (700~8000 Oe) に制御できる、

NiO 下地膜によって磁化容易軸方向を制御できるため垂直および長手の両記録方式に対応できるなど、高密度磁気記録媒体として従来の Co 系金属薄膜媒体にない際立った特徴を持っている^{1~11)}。

これまで本媒体は次に述べる方法で製造してきた。まず、Ar と O₂ の混合ガス中で Ni ターゲットを用いて反応性スパッタを行い、配向制御用の NiO 下地膜を成膜する。その際、NiO 膜の結晶配向は成膜時の基板温度によって変化し、基板温度を室温とした場合には基板面に対し垂直方向に<100>軸が強く配向した NiO 膜が、基板温度を 50°C 以上に昇温した場合には<100>軸が弱い NiO 膜が形成される。その上に、200°C 程度の基板温度で Fe と Co の合金ターゲットを用いて反応性スパッタで CoO-Fe₃O₄ 膜を成膜する。強く<100>配向した NiO 膜上には磁化容易軸である<100>軸が垂直配向した CoO-Fe₃O₄ 膜が形成され、垂直磁気記録媒体が得られる。<100>軸が弱く配向した NiO 膜上には長手記録媒体が得られる。この時点での抗磁力は 1000Oe 以下でしかない。そこでその後、大気中において 280~350°C の温度で 0.5~2 時間程度保持する (以下では

この方法を「大気中熱酸化法」と呼ぶ）ことによって $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜を 1000 Oe 以上の抗磁力を発現する $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜へと変化させる。

他の酸化鉄材料（たとえば Ba フェライトなど、結晶化に数百度以上の高温を必要とする材料）の作製プロセスと比較すると、本酸化鉄はスピネル構造であるために 1/2～1/3 程度の低いプロセス温度で作製が可能であるという有利な点を持っているものの、実際の大量生産に適応させるためには、従来は大気中熱酸化によって行ってきた酸化プロセスについて、さらにいっそうの処理の高速化と低温化を達成することが必要である。

そこで、本研究では、 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜媒体の作製プロセス中の $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 膜から $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜への酸化処理プロセスにおいて、従来の大気中熱酸化処理に代えて、酸素イオンを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）ことを初めて試み、プロセス温度の低温化と処理時間の短縮を実現して、大量生産に適した製造プロセスを確立することを目的とした。

2. 実験方法

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^{12, 13)}。

本実験では、高活性で高密度なプラズマの生成が可能な電子サイクロトロン共鳴(ECR)法¹⁴⁾を用いたイオンシャワー装置（エリオニクス社製 EIS-200ER）を使用した。ECR 現象によって生成された酸素イオンは、引き出し電極から処理室へと引きだされ、処理室に取り付けたサンプルに照射される。サンプルとしては、ガラス基板上に Ar と O_2 の混合ガス中で反応性スパッタにより作製した

$\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 膜を使用した。

図1 ECR型イオンシャワー装置の概略図

本実験で対象とするサンプルの電気伝導は良くないので、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やすく、その結果、サンプルへの酸素イオンの到達が阻害される恐れがある。そこでこの装置には、タングステンワイヤーに電流を流すことによって熱電子を放出させ、サンプルのチャージアップを防止できるニュートライザーが装備されている。

酸素イオンの照射を受けて正にチャージアップされがちなサンプルは、ニュートライザーから放出された電子（この電子はECRプラズマ生成用のマグネットで作られた磁力線に巻きつきながらサンプルの方にドリフトする）によって中和されると推測される。

本実験では、酸素のイオン化を促進させるための工夫として、従来、材料製造プロセスには応用されたことがほとんどなかった He によるペニング電離効果¹⁵⁻¹⁹⁾を利用することを試みた。準安定励起状態にある He 原子(2^3S_1 、寿命は $10^3\sim 10^5\text{s}$ と非常に長い)が酸素分子や酸素原子に直接衝突すると、それ自身は基底状態(1^1S_0)に遷移する。その際、He 原子の励起状態から基底状態へのエネルギー差 19.8eV によって、それよりも低いイオン

化ポテンシャル(酸素分子では 12.06eV、酸素原子では 13.62eV)をもつ酸素がイオン化される現象である。

プロセスガスとしては、 O_2 と He の混合ガスを用いた。全ガス圧は 3×10^{-4} Torr 一定とした。イオンビーム引き出し電極に加える加速電圧は、サンプルがエッチングされることのないように低めの $-150V$ とし、マイクロ波の投入電力は 150 W、マイクロ波周波数は 2.45 GHz、ECR 用磁場は 875 G とした。酸化処理中、サンプルは処理室内に設置したハロゲンランプで加熱することによって、室温から $200^\circ C$ までの温度で保持した。

本実験における酸化の進行度を評価する基準として、抗磁力と電気抵抗に着目した。これまでの実験から、 $CoO-Fe_3O_4$ 膜から $Co-\gamma Fe_2O_3$ 膜へと酸化が進行すると、抗磁力は 1000 Oe 以上へと増大するとともに、電気抵抗値は 3 桁以上増大することがわかっている。磁気特性の測定には、振動試料型磁力計(VSM)を用い、電気抵抗値は、サンプル上に絶縁抵抗計のプローブ電極を 10mm の間隔で押し当てて測定した。

3. 実験結果および考察

まず、He ガス添加によるペニング電離効果およびサンプルのチャージアップ対策の効果を調べるために、磁性層の膜厚が 60 nm の $CoO-Fe_3O_4/NiO$ 膜を用いて 30 分間の酸素イオン照射を行った。その結果を図 2 に示す。

酸化処理中の基板は、ニュートライザーを使用するしないにかかわらず、基板の裏面でモニターした温度が $150^\circ C$ になるようにした。図からわかるように、ニュートライザーを使用した場合には、使用しない場合よりも 200~300 Oe ほど高い抗磁力が得られた。また、He ガスによるペニング電離の効果については、He ガス添加率 0% (O_2 ガスの

み)の場合には、1000 Oe 程度の抗磁力しか得られなかったが、He ガス添加率を増していくと抗磁力が増加し、20 %から 60 %の添加領域で 2300 Oe 程度の高い抗磁力が得られた。

酸化の進行度を表わす抵抗値についてもニュートライザーを使用した方が使用しない場合に比べて 2~3 倍程度大きい値が得られた。

図2 垂直方向抗磁力とHeガス添加率との関係

ペニング電離によって酸素のイオン化が促進されていることを確認するために、プラズマからの発光スペクトルを分析した。発光スペクトルの測定にはマルチチャンネル分光システム (Optics 社、S2000) を使用した。その結果、酸素ガスに He ガスを添加した場合には、He からの発光に加えて、 O^* (O_2 原子ラジカル) による強い発光スペクトルが波長 776 nm に、また、 O_2^+ (O_2 分子イオン) の強い発光スペクトルが波長 559 nm に確認され、ペニング電離現象によって酸素イオンの生成が促進されていることが確かめられた。

以後の実験においては、高い抗磁力が得られるように、He の添加率を 50 % に設定し、ニュートライザーを使用して実験を進めた。

サンプルの膜厚は薄いほど、酸化処理時間が短くても高い抗磁力が得られる。そこで、サンプルとして磁性層厚が 20 nm と比較的薄い $CoO-Fe_3O_4/NiO$ 膜を用いて、照射時間と垂直方向抗

磁力および抵抗値の関係について調べた。図 3 にその結果を示す。照射前には 300 Oe だった抗磁力は、10 秒という短いイオンビーム照射時間で 2000 Oe を超えた。さらに照射時間を増していくと抗磁力は若干ではあるが減少した。抵抗値については酸素イオン照射時間が長くなるにつれて単調に増加した。酸化度は照射時間の増加とともに進むものの、イオン照射時間が長すぎた場合には磁性層と下地層の NiO 層とのミキシングなどの現象が起こって抗磁力が低下したことも考えられる。

なお、大気中酸化熱処理の場合には、2000 Oe 以上の抗磁力を得るためには、200 °C 近くまで昇温する必要があった。これに対して図 3 からわかるように、プラズマ酸化の場合には、150°C の基板温度で十分である。

図 3 垂直方向抗磁力と酸素イオン照射時間の関係

プラズマ酸化処理を行ったサンプルについて、室温での時間経過による特性変化を調べた。イオン照射後、4 ヶ月間ほど室温に放置したサンプルについて、磁気特性および電気抵抗値の経時変化は認められなかった。また、イオン照射後のサンプルを大気中で、50°C、100°C、150 °C (これはプラズマ処理時の基板温度と同じ基板温度) に 60 分間ほど保持し、垂直方向抗磁力および抵抗値の変化について調べた。いずれの基板温度でも、垂直方向抗磁力、抵抗値ともに変化はほとんど見られなかった。

プラズマ酸化処理および従来の大気中熱酸化処理で作製したディスクについて、記録特性の比較検討を行った。試験したディスクは 2.5 インチのガラス基板上に、Co- γ Fe₂O₃/NiO 膜を形成したもので、NiO 層の厚みは 180 nm、Co- γ Fe₂O₃ 層の厚みは 50 nm、垂直方向抗磁力は 1900 Oe である。記録特性の評価は、スピンスランド (協同電子システム (株)、LS90S) に 50% スライダー搭載のインダクティブ/MR 複合ヘッドを用いて、ヘッド・メディア間の相対速度 5 m/s で実施した。磁気ヘッドとしてナノスライダー搭載のものを使用したのは、最近のピコスライダー搭載のヘッドでは記録能力が不充分であったためである。記録密度特性の測定結果を図 4 に示す。プラズマ酸化処理で作製したディスクについても、従来の大気中熱酸化処理で作製したディスクとほとんど同じ記録密度特性が得られた。再生電圧・記録電流特性および孤立再生波形についても作製手法による差異はなかった。

図 4 記録密度特性

□ : プラズマ酸化法で作製したディスク
○ : 大気中熱酸化法で作製したディスク

4. ま と め

Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜媒体の製造プロセスについて、その中の酸化処理工程を大気中での熱酸化処理に代えて酸素イオンを照射することで行

うことを試みた。その結果、①サンプルに ECR 法によって生成した酸素イオンを照射すること、②プロセスガスである O_2 に He を添加し、ペニング電離効果を積極的に利用して酸素イオンの生成を促進すること、③サンプルのチャージアップを抑制することを組み合わせると、絶大な効果がもたらされることを見出した。具体的には、大気中熱酸化処理では 30 分から 2 時間ほど必要とした処理時間を、プラズマ酸化法では 10 秒程度へとけた違いに短縮でき、280～350℃程度必要としていたプロセス温度を 150℃へと大幅に低くすることができた。また、プラズマ酸化法で作製した Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜を通常の生活温度環境の中に放置した場合に、特性の変化がほとんどないこと、大気中熱酸化処理で作製したものと同様な記録特性が得られることも確認した。

本研究によって、Co-Cr 系金属媒体にない多くの特長をもつ Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜媒体を、[スパッタ成膜+酸素プラズマによる酸化]という一貫した真空製造プロセスによって作製できる見通しが得られ、大量生産が可能な作製法を提案できたと考えている。また、ガラスや Al の基板に加えて、有機樹脂基板を使用することも不可能でなくなり、本媒体の応用範囲が広がった。

本研究において記録特性の評価には、本学大学院生 鶴田活己君の協力を得た。感謝する。

参考文献

- 1) K.Tamari, T.Doi and N.Horiishi, Appl. phys. Lett., 63, 3227 (1993).
- 2) 土井, 田万里, 日本応用磁気学会誌, 20, 73-76 (1996).
- 3) 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 土井, 田万里; 日本応用磁気学会誌, 20, 137-140 (1996).
- 4) T.Doi and K.Tamari, J. Appl. Phys., 79(8), 4887 (1996).
- 5) S.Yamamoto, T.Andou, N.Kanamaru, T.Nakamura, H.Kurisu, M.Matsuura, T.Doi and K.Tamari, J. Appl. Phys., 79(8), 4884-4886 (1996).
- 6) 土井, 田万里, 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 日本応用磁気学会誌, 21(4-2), 225-228 (1997).
- 7) 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 土井, 田万里, 日本応用磁気学会誌, 21(4-2), 297-300 (1997).
- 8) 土井, 田万里, 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 日本応用磁気学会誌, 21(S1), 149-153 (1997).
- 9) 安藤, 山本, 栗巢, 松浦, 土井, 田万里, 日本応用磁気学会誌, 21(S1), 154-158 (1997).
- 10) T.Doi, K.Tamari, Y.Kakihara, S.Yamamoto, H.Kurisu, M.Matsuura, J. Magn. Soc. Jpn., 21(S2), 57-60 (1997).
- 11) S.Yamamoto, T.Andou, N.Kanamaru, T.Nakamura, H.Kurisu, M.Matsuura, T.doi and K.Tamari, J. Magn. Soc. Jpn., 21(S2), 51 (1997).
- 12) 山本, 山時, 栗巢, 松浦, 中田, 土井, 田万里, 電子情報通信学会 1998 年総合全国大会講演論文集, エレクトロニクス 2, SC-7-1, 249 (1998).
- 13) 山時, 山本, 栗巢, 松浦, 中田, 柿原, 土井, 田万里, 電子情報通信学会技術研究報告, MR98-2, 7 (1998).
- 14) 佐藤, 菊地, 小林, 日本応用磁気学会誌, 22(4-2), 557-560 (1998).
- 15) J.S. Chang, R.M. Hobson, 市川 幸美, 金田 輝男: 電離気体の原子・分子過程, 東京電気大学出版局 (1982).
- 16) 小沼光晴: プラズマと成膜の基礎, 日刊工業社 (1986).
- 17) 堀 健夫訳: 原子スペクトルと原子構造, 丸善株式会社 (1964).
- 18) 藤井, 諸藤, 小柳, 鹿嶋, 松原, 真空, 36, 344-346 (1993).
- 19) 藤井, 小柳, 諸藤, 松原, 日本応用磁気学会誌, 17, 351-354 (1993).