高密度記録用耐食性 Co-Pt 合金磁性薄膜

Corrosion-Resisting Co-Pt Thin Films for High Density Recording Medium

柳沢雅広・山口弘高・塩田則男

日本電気(株)マイクロエレクトロニクス研究所, 川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (〒213)

M. Yanagisawa, H. Yamaguchi, and N. Shiota

Microelectronics Res. Labs., Nippon Electric Co., Ltd.,
1-1, Miyazaki 4 chome, Miyamae-ku, Kawasaki, 213

$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x=0-0.60$) thin films prepared by r.f. diode sputtering have been described as a new material for high density longitudinal recording medium, which does not need a thick overcoat as a plated Co-Ni-P thin film and which has higher remanent flux density than ferrite thin film, having excellent corrosion resistivity and magnetic properties. The maximum H_c value is obtained at around 20 at. % Pt. Magnetic characteristics, such as H_c , B_s and squareness, of $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ film are 1,100 Oe, 12,000 G and 0.90 respectively at 1,000 Å thickness. These values are not changed over 1~15 Watt/cm² power density corresponding to 58~850 Å/min. The films, more than 28 at. % Pt, have no B_s change after immersion in water for over one month. Ni additive effects in Co-Pt films on magnetic properties and corrosion-resistivity are also described.

Further, 51,000 FRPI linear recording density was obtained, as D_{80} , using a $\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.10}\text{Pt}_{0.20}$ thin film disc and a 0.46 μm gap length head at 0.12 μm head-medium spacing.

1. はじめに

Co-Pt 合金¹⁾は、古くから Pt 50 at % 組成において大きな結晶磁気異方性と最大エネルギー積を有する永久磁石材料として知られており、腐食に強いことから一部特殊な用途に用いられている。また Co-Pt 薄膜²⁾については、同様に Pt 50 at % 組成において磁気光学材料として研究がなされている³⁾。

一方、磁気記録の分野では長手記録方式による高密度磁気記録用薄膜媒体として、近年メッキ法を用いた Co-Ni-P 薄膜⁴⁾及びスパッタ法を用いたフェライト薄膜⁵⁾が実用化に至っている。しかしながらメッキ媒体ディスクは、腐食と摩耗から媒体を保護するために比較的厚い保護膜を必要とする。一方、スパッタ媒体ディスクは、耐食性に優れているが残留磁束密度が小さいので、十分な出力電圧を得るために比較的厚い媒体厚を必要とする。

筆者らは、メッキ媒体及びスパッタ媒体のそれぞれの特徴を生かした新しい長手記録磁性材料として、12 kG 程度の飽和磁束密度、600~1,000 Oe 程度の保磁力、500 Å 程度の膜厚及び優れた耐食性を有する Co-Pt 系薄膜について検討した。本報告では、スパッタ方式により作製した Co-Pt 系薄膜の磁気特性及び耐食性を中心に述べ、更にディスクに応用した結果についても併せて述べる。

2. 実験方法

Co-Pt 薄膜は、r.f. 2 極スパッタ装置を用いて基板水冷なしで作製した。磁性膜形成基板には、素片実験用として 13×15 mm ガラス板及び磁気ディスク用として 8 インチの Ni-P 被覆したアルミ合金板を用いた。ターゲットは Co 板上に 5×5 mm の Pt 板を置いたものを使用し Co と Pt の面積比を変えることにより組成を変化させた。磁性膜厚は、磁性膜を王水にて溶解しマスクにより残した磁性膜との段差を触針式膜厚計により測定した。磁性膜組成は蛍光 X 線分析及び原子吸光分析により行った。磁気特性は振動試料型磁力計により測定した。印加磁界は 3 kOe または 10 kOe である。磁性膜の耐食性はデシケータに入れたイオン交換水中に試料を浸漬して、25°C の恒温状態に保ち磁気特性の変化を測定することにより調べた。磁性膜の結晶構造は X 線回折法により調べた。磁気ディスクは、前記 Ni-P 被覆アルミ合金基板を回転させつつ磁性膜をスパッタリングにより被覆した後保護膜としてスピコート法により SiO_2 膜を被覆して製作した。

3. 実験結果

3.1 Co-Pt 薄膜媒体の磁気特性と結晶構造

$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ 薄膜の保磁力、飽和磁束密度及び結晶面間隔の組成による変化を $x=0\sim0.60$ について Fig. 1 に

Fig. 1 Dependences of saturation flux density, coercivity and lattice spacing on composition.

示す。保磁力は Pt 含有量の増加に従って増大し、Pt 20 at % で最大となり更に Pt の添加により減少する。保磁力は磁性膜厚により変化するが、最大値が得られるのは Pt 20 at % 組成である。図中、磁性膜厚 350 Å において 1,700 Oe の保磁力が得られている。

飽和磁束密度は Pt の添加に従って、Co の 17,000 G から Pt 15 at % 組成の 15,000 G まで直線的に減少する。これは Pt の添加に伴い (100) 及び (002) 面の面間隔が直線的に増加していることから、合金が Co と Pt の六方晶固溶体からなっているためと思われる。Pt が 20 at % 添加されると、飽和磁束密度は急に減少し Pt 40 at % まで 12,000 G 程度と変化が少なくなっている。この変化は X 線回折によっても確認され、Pt 20 at % 以上では Co の六方晶固溶域とは異なる回折ピークが見られる。結晶型は面心正方晶とすると Hull-Davey チャートと良く一致し、各ピークは面間隔の大きい方から (111), (002), (102) と指数付けされる。Pt の増加より面間隔は増加する。Pt 40 at % 以上では飽和磁束密度は急激に減少を始める。この時の面間隔の増加の程度は緩やかになっている。

Fig. 2 に各組成の磁性膜における保磁力の膜厚依存性を示す。膜厚が薄いほど保磁力が大きくなっていることが分かる。膜厚による保磁力の増加率は Pt 20 at % 組成で最大となる。Fig. 3 に $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜の保磁力、飽和磁束密度及び残留磁束密度の温度依存性を示す。飽和磁束密度と残留磁束密度は、室温から 200°C まで全く変化がないことが分かる。又、保磁力は 200°C で 20% 減少するがこの変化は可逆的であり磁気記録媒体として実用上全く問題はない。上記で示された六方晶と面心正

Fig. 2 Dependence of coercivity on medium thickness.

Fig. 3 Dependences of normalized saturation flux density, remanent flux density and coercivity on temperature.

方晶の各磁性膜を選び、安定な磁気特性を得るための磁気ディスクの製造条件を見いだすため、スパッタ電力密度及びアルゴン圧を変化させて検討した。

Fig. 4 及び Fig. 5 に面心正方晶からなる $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜の膜厚 1,050 Å における保磁力、角形比 ($S \equiv B_r/B_s$) 及び保磁力角形比 ($S^* \equiv B_r/H_c$) のスパッタ電力密度及びアルゴン圧依存性を示す。Fig. 4 において保磁力、角形比及び保磁力角形比のスパッタ電力密度による変化は非常に少ないことが分かる。また角形比もスパッタ電力密度 1~15 W/cm² にわたって 0.8~0.9 と良好な値を示している。Fig. 5 において保磁力はアルゴン圧 2×10^{-2} torr で最大となるが、角形比は 4×10^{-4} torr で 0.8~0.9 と最も良い値が得られる。Fig. 6 及び Fig. 7 に六方晶からなる $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.10}$ 薄膜の保磁力のスパッタ電力密度及びアルゴン圧依存性を示す。Fig. 6 においてスパッタ電力密度が増加すると保磁力は減少する傾向にある。又、Fig. 7 において低いアルゴン圧 (10^{-2} torr) 及び高いアルゴン圧 (10^{-1} torr) の両方において保磁力は増加する。

以上のように $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ の面心正方晶の磁性膜は、 $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.10}$ の六方晶の磁性膜に比べ高スパッタ電力密

*) 磁化曲線の H_c 点での接線と、 B_r 点を通り横軸に平行な直線との交点の値を H_c で割った値で、 H_c 点における磁化曲線の傾きを表す。

Fig. 4 Dependence of coercivity and squareness on sputtering power density in $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ film.

Fig. 5 Dependence of coercivity and squareness on argon pressure in $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ film.

Fig. 6 Dependence of coercivity and sputtering power density in $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ film.

度、すなわち高堆積速度においても高保磁力が得られ、スパッタ条件をアルゴン圧 $2 \times 10^{-2} \sim 10^{-1}$ torr、スパッタ電力密度 $1 \sim 15 \text{ W/cm}^2$ と幅広く選択することができるため、ディスク製作上有利になる。又、堆積速度はスパッタ電力密度に比例し、 $1 \sim 15 \text{ W/cm}^2$ のスパッタ電力密度でそれぞれ $58 \sim 850 \text{ Å/min}$ の堆積速度が得られた。

3.2 Co-Pt 系薄膜媒体の耐食性

Fig. 8 に Co-Pt 系薄膜及び Co 薄膜を 25°C の水中に
日本応用磁気学会誌, Vol. 7, No. 2, 1983

Fig. 7 Dependence of coercivity on argon pressure in $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ film.

Fig. 8 Normalized B_s changes in the media versus immersion time in 25°C water.

1 か月浸漬したときの飽和磁束密度の変化を示す。比較のために示した Co 薄膜は、表面からの水の拡散により腐食が進行し、1 か月後飽和磁束密度は 30% 減少した。 $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜は 2 日程度では飽和磁束密度の変化は見られないが、1 か月後 5% の減少が見られる。しかし顕微鏡観察により腐食点は全く見られなかった。 $\text{Co}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ 薄膜は 1 か月後も飽和磁束密度の変化は全く見られず、優れた耐食性を示した。

3.3 Ni の添加効果

Fig. 8 に $\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.10}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜の水浸漬による耐食性試験の結果を示す。 $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜において Co を 10 at % Ni に置換することにより、1 か月後も飽和磁束密度の変化が見られず優れた耐食性を示した。Fig. 9 に $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 及び $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ 薄膜の保磁力に対する Ni の添加効果を示す。 $\text{Co}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜については、Ni の添加量に比例して保磁力が減少する。 $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ 薄膜については、Ni 添加量 10 at % まで保磁力は減少せず 10 at % 以上で急激に減少する。いずれも Ni 添加量は 10 at % 程度までは実用上可能であることが分かる。

3.4 高密度記録再生特性

耐食性が非常に優れていることが確認された $\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.10}\text{Pt}_{0.20}$ 薄膜を磁気ディスクに適用し、記録再生特性を測定した。Fig. 10 にヘッドディスクスペーシング

Fig. 9 Dependence of H_c on Ni additive into $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.20}$ and $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ films.

Fig. 10 Output voltage envelope at 23 KFRPI for $\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.10}\text{Pt}_{0.20}$ thin film disc.

Fig. 11 Output voltage versus recording density.

0.22 μm においてギャップ長 0.97 μm , トラック幅 14.8 μm のヘッドを用いて, 23 KFRPI における出力電圧エンベロープを示す. 出力電圧エンベロープは磁性薄膜の磁気特性と膜厚が均一であることを示している. 更に Table 1 に示した媒体特性を有する磁気ディスクと, Table 2 に示した特性を有する磁気ヘッドを用いて記録密度特性を測定した. その結果, Fig. 11 に示すように D_{50} として 51 KFRPI が得られ, 高密度記録に対する可能性が示された. なお, Table 1 で示された保護膜はメッキディスクで用いたスピコート法による SiO_2 であり, 200 $\text{\AA}$ の膜厚でヘッドに対する耐摩耗性は 2 万回

Table 1 Medium properties.

Items	$\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.10}\text{Pt}_{0.20}$
Coercivity (Oe)	890
Remanence (Gauss)	10,500
Squareness Br/Bs	0.90
Coercive Squareness S^*	0.97
Medium thickness ($\text{\AA}$)	300
Overcoat thickness ($\text{\AA}$)	200

Table 2 Head properties.

Core material	Mn-Zn ferrite
Gap length	0.46 μm
Track width	32.3 μm
Coil turns	13 + 13
Flying height	0.1 μm at 7.8 m/s

の CSS (コンタクト・スタート・ストップ) 試験に耐えることが確認されている.

4. ま と め

長手記録方式における高密度記録用耐食性媒体として Co-Pt 系薄膜を検討し, 次のことが明らかにされた.

- (1) Co-Pt 薄膜は Pt at % 以下では Co の六方晶固溶体からなり, Pt 20 at % 以上では面心正方晶からなる.
- (2) 飽和磁束密度は結晶構造の変化に対応して変化する.
- (3) 保磁力は Pt at % で最大となり, 磁気記録媒体として十分な値が得られる.
- (4) 優れた耐食性を示し, Ni の添加により, 更に耐食性が向上する.
- (5) 実際のディスクで, 記録密度として D_{50} で 51 KFRPI が得られ, 高密度記録媒体としての可能性が明らかにされた.

本研究に当たり, 御指導, 御助言をいただいた当所記憶研究部の松海紘一郎長及び菅沼葉二課長, また実験に御協力いただいた後藤主任, 山本武彦氏及び周辺装置(事)第一技術部の旗野主任に深く感謝いたします.

文 献

- 1) W. Jellinghaus: *Z. Tech. Phys.*, **17**, 33 (1936).
- 2) D. Treves *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **46**, No. 6, 2760 (1975).
- 3) Y. Suganuma *et al.*: 3rd Joint Intermag-MMM Conf. Montreal, July, (1982).
- 4) S. Yoshii *et al.*: MMM Conf. Atlanta, Nov. (1981).

1982 年 12 月 17 日受理, 1983 年 2 月 18 日採録