—技術報文—

異なるキャンロール温度で成膜された蒸着テープの特性

吉田 修, 石川 彰*, 水野谷博英, 北折 典之

Performance of Metal Evaporated Tapes Prepared at Different Temperatures of Can Roll

Osamu YOSHIDA, Akira ISHIKAWA*, Hirohide MIZUNOYA and Noriyuki KITAORI

Received February 13, 1998 ; Accepted July 1, 1998

Metal evaporated (ME) magnetic tapes were prepared by oblique evaporation method at two different temperatures (-30°C and 50°C) of can roll. Thickness of ME layers was varied between about 50 nm and 200 nm at the respective temperatures. The tapes prepared at 50°C of can roll showed better output than the tapes prepared at -30°C . This was attributed to (1) more magnetic orientation of the ME layers prepared at 50°C than the ME layers prepared at 30°C and (2) less space loss of output of the tapes prepared 50°C . The first point (1) was recognized by measurement of angular variation of coercivity. The second point (2) was confirmed by Auger electron spectroscopy. As for thickness of magnetic layer, the ME tape with thickness of around 100 nm showed the best wavelength dependence of output.

1 緒言

磁気記録テープの進化は、常に高密度化へ志向して変遷してきた^{1,2)}。これは、ハードウェアであるビデオデッキのみならず、記録媒体である磁気テープにも当てはまる。磁性体も、1975年に上市された家庭用ビデオテープ³⁾においては、酸化鉄系磁性粉末であり、これを分散させ、ベースフィルムに固定するために結合剤(樹脂)を用いていた。しかし、1996年のデジタルVCRでは結合剤のような非磁性の材料を含まない金属蒸着(ME)薄膜媒体へと変わってきている^{4,5)}。ME媒体は、これまで主流であった塗布媒体と比べ非磁性の材料を含まない点からは究極的な形態をしていると言える。また、高密度記録の際に必要とされる薄膜化が容易に行われる点でも有利である⁶⁾。通常のME媒体の磁性層は、斜め蒸着法により成膜され、磁性体はコラム構造をしている⁷⁾。このコラムの形成の状態により磁気特性および電磁変換特性が決定される^{8,9,10)}。コラム形成がなされる面の反対面は、ベースフィルムの変形を抑

えるため冷却用のキャンロールに接しており、成膜時にこの場所には通常酸素ガスが導入される。酸素ガス導入の目的は、酸化と前記の斜め蒸着とを組み合わせることにより、ME薄膜に磁気記録用に適した大きさの保磁力を付与することにある。このようにして作製したME薄膜の断面の透過型電子顕微鏡写真をFig. 1に示す。Fig. 1より、湾曲した柱状の構造(コラム)が形成されていることが判る。

以上のようにキャンロールの条件はテープ特性に大きな影響を与えることは明かである。しかし、キャンロールについては、プラスチック製のベースフィルムの変形を抑えるために冷却することは言われているが、具体的な温度条件については殆ど報告されていない。

我々はME媒体の磁気特性の向上を求めて成膜条件を検討しており、既にME層の厚みと電磁変換特性との関連について報告した¹¹⁾。

本報では、従来あまり報告例のない上記キャンロールの温度を変えてMEテープを作製し、テープ特性を評価した結果を報告する。

なお、磁性材料としては、デジタルVCR用のMEテープで採用されている金属Coを用い^{4,5)}、斜め蒸着法によりME層を形成した。

花王(株)栃木研究所 (〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606) Tochigi Research Laboratories, Kao Corporation (2606, Akabane, Ichikaimachi, Haga, Tochigi, 321-3497, Japan)

Key Words: Magnetic Recording, Evaporation, Vapor Deposition, Can Roll Temperature

2 実験

2.1 蒸着テープの作製

本実験で用いた連続巻き取り式斜方蒸着装置をFig. 2に示す。巻き出されたベースフィルムはキャンロールに沿って走行後、巻き取られる。キャンロール上のベースフィルムには、電子銃により加熱された坩堝から蒸発した金属蒸気が蒸着され、金属薄膜(磁性層:ME層)が形成される。充分高い保磁力を確保するため⁶⁾ ME層表面には酸素ガスを導入した。本報告ではキャンロールの温度は -30°C 、 50°C の2条件であった。蒸着膜の厚みはベースフィルムの搬送速度を変えることにより制御した。実際に作製した蒸着層の厚みは40 nmから200 nmであった。

ベースフィルムは10 μm 厚みのポリエチレンテレフタレート(PET)を用い、蒸着金属には、99.9 %純度のCoを用いた。その他の操作条件をTable 1に示す。

このように蒸着磁性層を形成した後、走行性を良好にするため通常の方法⁶⁾で潤滑剤を塗布し、磁性層の裏面には0.5 μm の厚みにバックコート層を塗設した。その後、得られた磁気テープは8 mm 幅にスリットし、評価用のテープサンプルとした。

2.2 測定

2.2.1 磁性層の特性

磁性層の厚みは Talystep (Rank Taylor Hobson Ltd. 製)により触針・段差法により測定した。磁性層の透過率は910 nmの波長にて測定した。

磁性層の磁気特性は振動試料式磁力計(VSM)にて、最大印加磁場を796 kA/m(10 kOe)とした。印加磁場はテープの長手方向と法線を含む面内で Fig.3に示すようにテープの長手方向と印加磁場となす角度 θ を変えて測定した。

磁性層の表面粗さの測定は、ZYGO社製レーザー光干渉測定用顕微鏡(商品名:Laser Interferometric Microscope Maxim3D Model 5700)にて、Fizeau レンズ40倍を使用し、フィルター(カットオフ波長=0.236 mm)を入れ行なった。なお、測定データは、サンプルを円筒状曲面とみなして低周波のうねり成分を除去する処理(シリンダー処理)を行い、中心線表面粗さRa及び十点平均表面粗さRzを求めた。

2.2.2 電磁変換特性

サンプルテープの電磁変換特性はFig.4に示すような測定系からなるヘッドテスター法により測定した。なおヘッドギャップは0.22 μm 、テープとヘッドとの相対速度は3.8 m/secであった。また、記録信号は矩形波であり、記録電流値は各テープにおいて記録波長が0.49 μm

Fig.1 Cross section of metal evaporated layer.

ME : Metal evaporated layer
Basefilm (PET)

Fig.2 Experimental apparatus used to prepare ME tape.

Table 1 ME tape preparation conditions.

Background pressure	2.67 mPa
Oxygen gas pressure	1.6 mPa
EB-gun power	10 kW
Tape running speed	0.5~ m/min
Angle of incidence	60°

Fig.3 Direction of magnetic field.
ME : Evaporated Magnetic layer.
B : Basefilm (PET).

における最適電流とした。再生出力はスペクトラムアナライザにて記録波長0.25 μm から7.5 μm の範囲で測定した。

2. 2. 3 Auger電子分光分析

Auger電子分光スペクトルは、日本電子(株)製の商品名JAMP-10Sにより、Ar雰囲気にて差動排気型マイクロイオン銃にてエッチングを行い深さ方向の分析を行った。測定条件は以下のとおりであった。

[測定真空度] 最表面分析時: 1×10^{-7} Pa, 深さ方向分析時: 6×10^{-7} Pa (Ar雰囲気)

[測定条件] 加速電圧: 3 kV, 照射電流: 1×10^{-7} Pa, 試料傾斜角: 70° , ビーム径: 50 μm , スリット: No. 5

[エッチング条件] イオン種: Ar^+ , 加速電圧: 3kV, 試料電流: 6×10^{-7} A, エッチング速度: 11 nm/min (SiO_2 の場合)

3 結果と考察

3. 1 磁性層の特性

上記2. 1節に述べた方法で -30°C , 50°C と2つのキャンロール温度条件にてそれぞれ3水準の光透過率のサンプルテープを作製した。作製したテープの物性をTable 2にまとめる。成膜時のキャンロールを -30°C , 50°C とした場合のいずれもテープの磁性層の表面性はほぼ一定であった。

ME層の光透過率と膜厚の関係をFig. 5に示す。Fig. 5では、膜厚が高くなれば光透過率が減少するが、同じ膜厚で比べれば、キャンロール 50°C の方が光透過率は低いことが判った。一般に金属を酸化すると電子密度が低下し光透過率が高くなる。従って、よりキャンロール温度が高い

Fig.4 Block diagram of measuring magnetic recording performance.

Fig.5 Transmittance against thickness of metal evaporated magnetic layer

50°C の場合のほうが、酸化層の厚みが薄いと考えられる。一般に高温の方が酸素との反応が速くなる点からすれば、高温の 50°C では、酸化反応は速いと考えてよい。キャンロール温度が高い場合、磁性層のコラム表面が十分に酸化されるため、酸素ガスが消費されてしまい内部への酸化が進行しない、または生成した酸化膜が遮蔽層となりコラム内部への酸化が抑えられる。一方、キャンロール温度の低い -30°C では、酸化反応が遅いため、消費されなかった酸素ガスが残り、この酸素がコラム内部へ浸透し徐々に酸化が起こる。表面も酸化されるが、内部への酸素の浸透を抑えるほど緻密な酸化膜ではない。Fig. 5の光透過率については、以上のように考察する。

なお、ここで、生成する酸化物は一酸化コバルト(CoO)と考える。高山らの検討¹²⁾によれば、Co系(Co-CoO 系)の磁性膜では、酸素ガスを導入した場合、一酸化コバルトが生成することが明かにされている。

Table 2 Characteristics of Sample Tapes.

Sample Number	Temperature of can roll	Thickness δ nm	Magnetic Properties ($\theta = 0^\circ$)				Roughness	
			$H_{c//}$	$Br_{//}$	$Sq_{//}$	$SFD_{//}$	Ra	Rz
			kA/m	T			nm	nm
Sample 1	-30 °C	56	103	0.686	0.99	0.46	1.1	13.1
Sample 2	-30 °C	121	103	0.545	0.95	0.79	1.1	13.7
Sample 3	-30 °C	199	114	0.410	0.89	1.23	1.1	14.8
Sample 4	50 °C	47	111	0.578	1.00	0.39	1.0	13.3
Sample 5	50 °C	90	105	0.549	0.95	0.44	1.2	13.2
Sample 6	50 °C	168	111	0.507	0.89	0.67	1.2	13.6

δ : Thickness of metal evaporated magnetic layer.

$H_{c//}$: Coercivity force.

$Br_{//}$: Residual magnetic flux density.

$Sq_{//}$: Squareness, defined by $Br_{//}/B_{m//}$, where $B_{m//}$ is maximum magnetic flux density.

$SFD_{//}$: Switching Field Distribution, defined by $SFD_{//} = \Delta H / H_{c//}$.

ΔH is an average of half-value widths, where differential curves of major loop of B vs H show maximum and minimum points.

Table 2 より長手方向 ($\theta = 0^\circ$, 各パラメータに記号「 $_{//}$ 」を付ける) の保磁力 $H_{c//}$ は約 107 kA/m でほぼ一定であった。膜厚が増加するとキャンロール-30°C, 50°C の場合とも角型比 $Sq_{//}$ は減少し, $SFD_{//}$ (Switching Field Distribution) は増加した。Fig. 1 に示したように, コラムは湾曲していることを考慮すれば, 厚みが増加すると厚み方向の異方性が増すと考えられる。そのためそのために, $Sq_{//}$, $SFD_{//}$ は変化したものと考えられる。

3. 2 磁気特性

次に, 保磁力の印加磁場の方向を, テープの法線を含む長手方向に広がる面内とし, この面内でテープの長手方向と印加磁場との角度 θ を $0^\circ \sim 180^\circ$ まで変えて保磁力 H_c を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。この結果を塗布型の媒体と対比して検討する。塗布型媒体では, 長手配向処理がなされているため単純なモデルとなる。即ち, 磁性粉末は長手方向に配向し, 磁化の方向は長手方向と考えてよい。従って, $\theta = 90^\circ$ (厚み方向) において, H_c は極小値をとる⁸⁾。キャンロール-30°C (Fig. 6-(I)) と 50°C (Fig. 6-(II)) のいずれの場合も, 保磁力は $\theta = 80^\circ \sim 95^\circ$ 極大値 (極大値 A とする) をとり, $\theta = 100^\circ \sim 115^\circ$

で極小値 (極小値 B とする) をとり, 更に $\theta > 120^\circ$ にて極大値 (極大値 C とする) を示した。Fig. 6 より次の点が判る。

①キャンロール-30°C, 50°C とともに, 極大値 A 及び C, 極小値 B を示すパターンは塗布媒体と同様⁸⁾であった。塗布媒体が極小値を示す θ 値 90° に対して, 本報の θ 値が約 20° 大きかったが, これは, 塗布型テープでは見られなかった現象で, ME テープでの磁化容易軸が約 20° 傾いているためと考えられる⁸⁾。

②キャンロール-30°C と 50°C とを比較すると, 極大値 A の H_c 値は 50°C の方が -30°C よりも高く, 極大値 A から極小値 B への曲線の傾斜は 50°C の方が急峻であった。

③極小値 B に対応する θ 値の位置に対して, 極大値 A と C との対称性はキャンロール-30°C の方がよく, 50°C の場合には対称性がくずれていた。

上記②, ③よりキャンロール 50°C で作製したテープの方が -30°C のテープよりも磁気的な配向が大きいと考えられる。これをモデル的に図示すると Fig. 7 のようになる。即ち, キャンロール 50°C では, 一齐回転モデルに近い。即ちコラムを形成する磁化ユニット粒子 (Fig. 7 の particle) の磁気モーメントの方向が揃っている。これに対して, キャンロール-30°C では, 磁化ユニット粒子の磁気モーメントの方向は揃っていない。

Fig.6 Dependence of coercivity force against direction of applied field.

Fig.7 Model of Column Structure.
ME : Metal evaporated magnetic layer.
● : Particle.
→ : Magnetic moment.

Fig.8 Recording wavelength dependence of output for ME tapes.

The output are expressed as relative values to Sample 3 at respective wavelengths.
The numbers beside respective plots show Sample Number.

- Sample 1 (-30 C, 56nm)
- - -▼- - Sample 2 (-30 C, 121nm)
- Sample 3 (-30 C, 199nm)
- ◆— Sample 4 (50 C, 47nm)
- - -▲- - Sample 5 (50 C, 91nm)
- Sample 6 (50 C, 168nm)

3.3 電磁変換特性

得られたテープの再生出力の記録波長依存性の測定結果をFig. 8に示す。Fig. 8では、Sample3(キャンロール-30℃, 膜厚199nm)のテープの各記録波長における出力を各記録波長での基準値(0dB)とした。キャンロール-30℃, 50℃の両条件とも、数十nmの膜厚(Sample1, Sample4)では短波長域以外では基準のテープよりも出力が低く、長波長域になるに従い出力が減少する傾向を示した。一方、150nm以上の膜厚(Sample3, Sample6)では、逆に長波長域での出力は高くなるが、短波長域での出力が低いという逆の傾向を示した。また、約百nmの膜厚(Sample2, Sample5)では、短波長域での出力が高く、長波長域での出力低下も少なく、バランスのとれた出力特性であった。Table2に示したようにいずれのテープとも表面粗さ及び長手方向の保磁力($\theta = 0^\circ$)が変わらなかった。従って、膜厚を δ 、残留磁束密度をBrとすると、長波長域の出力は $(\delta \cdot Br \cdot Hc)^{1/2}$ に比例するという関係¹³⁾が反映されており、短波長域では厚み損失^{14,15)}の影響が現れたと考えられる。

次にキャンロール温度-30℃と50℃の出力特性を比較する。Fig. 8より全波長領域においてキャンロール50℃の方が-30℃よりも出力の方が高くなっている。これは、Fig. 7のモデル図のようにキャンロール50℃の方が磁気的な配向性が揃っていることが一つの理由であると考えられる。もう一つの理由として、3.1節のFig. 5への考察で述べたように温度の高いキャンロール50℃の方が急激な酸化が起こり、緩やかにコラム全体が酸化された-30℃の場合と比べ相対的に酸化層が薄かったことが挙げられる。形成される酸化層は非磁性であるため、スペース損失^{14,15)}の原因となつたと考えられる。スペース損失 L_s の式は下記(1)式で表される。

$$L_s \text{ (dB)} = k \left(\frac{d}{\lambda} \right) \quad (1)$$

ここで、 k は比例定数、 d は媒体と磁気ヘッドとの間隔、 λ は記録波長である。式(1)より、キャンロール50℃の方が d が小さいため、出力低下が少なく、キャンロール-30℃と比べ出力値が高かったものと考えられる。上記のように、各サンプルにおいて、表面粗さは一定であったので、磁性層の表面の酸化層(非磁性)の厚みにより、上記 d 値の大小が決まってくる。即ち、-30℃の方が酸化層が厚いため、スペース損失が大きくなり、短波長領域での出力が低下したのと考えられる。

このことを確認するため、Sample3(-30℃, 199nm)

とSample6(50℃, 168nm)について、Auger電子分光スペクトルの観察を行った。得られたAuger電子分光スペクトルをFig. 9に示すが、Sample3, Sample6ともに磁性層の最表面は酸素濃度が高く、表面から内部に入るに従い酸素濃度が徐々に減少し、Co濃度は緩やかに減少した。この酸素濃度、Co濃度の変化は既に報告された結果と一致する¹⁶⁾。エッチングが進むとC原子が急激に多くなり始める点があるが、ここではCo濃度も減少しており磁性層がエッチングにより消失しベースフィルムが現れたものと考えられる。Fig. 9で重要なことは磁性層表面近傍の酸素濃度が高い領域がSample6ではSample3よりも薄いことである。このことより、表面酸化層の厚みはSample6の方が薄いことが確認された。導入された酸素量はキャンロール-30℃, 50℃ともに同量であるので、高温のSample6のほうが、ME層表面で、より選択的に酸素が消費され、酸化層の厚みが薄くなったものと考えられる。

(I) Can Roll: -30°C

(II) Can Roll: 50°C

Fig.9 Auger electron spectroscopy of ME tapes.

4 まとめ

蒸着時のキャンロール温度を -30°C 、 50°C の2条件にて、蒸着テープを作製したところ、 50°C の方が -30°C よりも出力特性が良好であった。これは、 50°C のほうで、①ME層のコラム構造の磁気的な配向性が高いため、および、②表面の酸化層の厚みが薄いため二つの効果が働いたためと考えられる。また、ME層膜厚は約100nmの場合に全記録波長域の出力特性のバランスが優れていた。

文 献

- 1) 川野則和, テレビジョン学会誌, 45, 1501 (1991).
- 2) 中村慶久, 日本応用磁気学会誌, 17, 768 (1993).
- 3) 北原淑行, *Fujifilm Res. & Develop.*, 38, 43 (1993).
- 4) 日経ビジネス, 9月11日号, 73(1995).
- 5) 吉成次郎, 樋口則夫, 粉末冶金, 42, 702 (1995).
- 6) 高井充, 小林康二, テレビジョン学会誌, 44, 1203 (1990).
- 7) T. Kawana, S. Onodera and T. Samoto, *IEEE Trans* MAG., 31, 2865 (1995).
- 8) 成瀬宏治, 館野安夫, 佐藤孝典, 佐藤研一, 千葉一信, 佐々木利一, 信学技報, MR90-7, 43 (1990).
- 9) 佐藤研一, 千葉一信, 伊藤琢哉, 佐々木利一, 法橋次郎, 信学技報, MR90-19, 17 (1990).
- 10) 恒木啓三, 法橋次郎, 信学技報, MR91-5, 1 (1991).
- 11) N. Kitaori, O. Yoshida and H. Mizunoya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 6742 (1997).
- 12) 高山孝信, 吉田和悦, 矢野亮, 信学技報, MR90-8, 51 (1990).
- 13) D. E. Speliotis and J. R. Morrison, *IBM J.*, 10, 233 (1966).
- 14) 松本光功, 磁気記録, 共立出版(株), p.114 (1984).
- 15) 横山克哉, 磁気記録入門, 総合電子出版社, p.77 (1992).
- 16) 佐藤研一, 近藤洋文, 千葉一信, 関野智之, 海老根義人, 佐々木利一, テレビジョン学会技術報告, ITEJ Technical Report, 33, 19 (1989).