磁気記録材料における メゾスコピック構造の役割

北 田 正 弘*

1. はじめに

磁性材料は天然の磁鉄鉱から始まり、19世紀には鉄および鋼が利用されるようになった。磁性材料の内部構造と磁気特性との関係が強く意識されたのは、20世紀に入って三島の研究から始まったアルニコ系磁石からであろう。最近のFe-Nd-B磁石でも、非磁性体のNdに富んだ相による強磁性体の分離や粒子寸法などが重要な特性支配因子である⁽¹⁾。一方、磁気ヘッドの磁心に利用されるFe系の薄膜では、アモルファスの状態からの微細な結晶の析出⁽²⁾⁽³⁾や多層化⁽⁴⁾などで保磁力を低くする手法が注目されている。磁気記録媒体でも薄膜の時代となり、結晶粒内のメゾスコピックな構造が磁気特性に大きな影響を与えている。また、最近見出された粒子分散(グラニューラー)型磁気抵抗材料では、強磁性粒子の分散状態が磁気抵抗特性を左右している⁽⁵⁾。

磁性材料の特性は上記のようにメゾスコピックな構造によって大きな影響を受け、これらを調整することでデバイスの最適化と性能向上が図られている。本稿では、これらに関する現状と将来について簡単に述べる。

2. 磁気記録技術の歩み

磁気記録は1888年に英国のスミスが提案したといわれ、1898年にオランダのポールセンが装置として実現した。このときの記録媒体は鋼の線であった。磁気記録が飛躍的に発展した材料面の要因の一つは、テープや盤(ディスク)に磁性

粉を塗布する技術の開発である。これに伴って磁気ヘッドも発展し、現在に至るまで記録密度は上昇の一途である。図1に将来の予測を含めた磁気ディスク装置の記録密度のトレンドを示す。ただし、このトレンドは先端技術のものであって、生産数量が多い低コストの小型ディスクなどでは、1~2世代遅れた技術が使われている。

磁気記録媒体は γ 型 Fe_2O_3 磁性粉の微細化と形状制御、Coの添加による保磁力の増大、テープ上への塗布技術などが主な技術であった。これらの材料を用いた技術はようやく限界に達し、新たにFeを主成分とする金属磁性粉、Coを主成分とする薄膜媒体へと発展している。磁気ヘッドでは、

図1 磁気ディスクの面記録密度の推移(実線)と将来方向。

* 株式会社日立製作所中央研究所主任研究員(〒185 国分寺市東恋ヶ窪1-280)

Mesoscopic Structure of Advanced Magnetic Recording Materials; Masahiro Kitada (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji)

Keywords: magnetic recording, magnetic materials, heads, media, recording density, thin film structure

1995年6月12日受理

バルクのパーマロイ、軟磁性フェライト、パーマロイを用いた薄膜ヘッド、磁気抵抗効果を用いた複合ヘッドへと発展している。最近における記録密度の急激な増大は、磁気抵抗効果型ヘッドの採用と薄膜記録媒体の改良によるところが大きい。また、巨大磁気抵抗効果を取り入れた素子の応用も視野に入ってきた。特にスピナルバルブでは、従来の内部構造的なものから薄膜多層というメゾスコピック構造に変わっている。今後、ヘッドでは巨大磁気抵抗、媒体では金属間化合物系の硬磁性材料の検討が盛んになるであろう。

3. 記録密度と記録ビットの大きさ

記録密度の増大は、媒体に形成される記録ビット寸法の低減である。図2はこれまで実験機で記録再生を確認した面記録密度1~2 Gb/in²における記録ビットの大きさと将来予想される記録密度における記録ビットの予測である。実用機の0.1 Gb/in²では $9 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ であったが、1 Gb/in²では $3.0 \times 0.15 \mu\text{m}^2$ ⁽⁷⁾, 2 Gb/in²では $1.5 \times 0.19 \mu\text{m}^2$ ⁽⁸⁾になった。1ビットは約2000個の強磁性結晶からなっている。10 Gb/in²での予測では、たとえば $0.8 \times 0.064 \mu\text{m}^2$ ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と非常に小さな永久磁石を形成しなければならない。1ビットを構成する粒子数を上記と同数とするならば、当然結晶粒の微細化が必要である。さらに非常に大雑把な仮定で推算すると、一例として30 Gb/in²では $0.37 \times 0.05 \mu\text{m}^2$, 100 Gb/in²では $0.2 \times 0.025 \mu\text{m}^2$ 程度が必要である。すなわち、面記録密度が1桁上がれば、ビット面積はほぼ1桁小さくなる。薄膜硬磁性体の単磁区寸法(長軸)の最低値を5 nm, 短軸を1 nm程度と仮定し、これが1ビットの中に最低1000個存在する状態で利用するならば、100 Gb/in²のオーダーが究極の磁気記録密度である。ただし、この粒子寸法になると、現在われわれが手にしている材料では超常磁性のために磁気を失う。したがって、この寸法まで強磁性が保たれる磁気異方性の高い磁性体の探索が必要である。磁気ヘッド/媒体間距離、信号処理などの磁性材料以外の技術も含めて考えた技術限界は、現在30~40 Gb/in²あたりといわれているから、100 Gb/in²以上の記録密度は推定困難な領域である。何れにしても、超常磁性に打ち勝つメゾスコピック構造をもつ材料の探索が必要である。

磁気記録は媒体に形成された微小な永久磁石の列で、隣接する永久磁石の磁化の向きは逆になっている。ビットの寸法低減により、隣あう永久磁石の相互作用は益々強くなる。ビットは永久磁石であるから、寸法が短くなるほど反磁界の影響は大きくなり、実効的な洩れ磁界は減少する。これは信号磁界の減少であり、信号再生が不十分になる。これには、保磁力の十分に高いことが必要であり、永久磁石を構成する結

図2 面記録密度と1ビットの占める面積。1~2 Gb/in²は実験機⁽⁷⁾⁽⁸⁾, 10 Gb/in²以上は推定。

晶粒の磁気的な独立性、すなわち単磁区的構造が重要な因子になる。これは、基本的にはバルクの永久磁石材料と同じアプローチである。

以上は微小永久磁石の磁化方向を媒体膜面に並行にする面内記録の場合であるが、垂直記録にした場合には条件が違うので、異なった予測になる。

4. 磁気ヘッド用薄膜のメゾスコピック構造

磁気ヘッドに利用されている薄膜材料としては、VTR用の高級ヘッドとしてのアモルファス膜およびFe系磁性膜、高密度磁気ディスク用のパーマロイ膜、磁気抵抗膜としてのパーマロイ膜が主である。アモルファス膜は組織的には均一な材料であるが、前述の文献⁽³⁾および本特集の井上の解説に述べられているように微結晶化の研究が進んでいる。磁気抵抗素子用パーマロイ膜は、出力向上のため50 nm以下の極めて薄いものを利用する。磁気抵抗に関連する磁気特性は膜の構造に敏感であり、磁気抵抗応答曲線も結晶粒径やその方位などに敏感となる。たとえば、図3は磁界中電子ビーム蒸着したパーマロイ膜およびこれを磁界中熱処理した膜の保磁力と結晶粒径との関係である⁽¹¹⁾。膜の履歴が異なると保磁力

図3 パーマロイ(Ni-18.5原子%Fe)極薄膜の保磁力に及ぼす結晶粒径および膜作成履歴の影響⁽¹¹⁾。

† 磁気記録装置では実用単位として b/in² (bits per square-inch) を使用する。1 Gb/in² (1 giga-bits per square-inch) = 1.55 Tbit/m² = 1.55 Mbit/mm², 1 bit/μm² = 0.645 Gb/in²。

力の粒径依存性も異なる。保磁力が同じ膜を使っても、磁気抵抗応答曲線に現れるバルクハウゼンノイズの発生頻度には差が生ずる。これは、結晶の方位や磁気異方性の分散などが異なるためである。また、自由電子を散乱する不純物原子や第2相は比抵抗を高めて磁気抵抗効率率を低くするので、好ましくない。

記録用ヘッドでは、微小な記録ビットを作るために、磁気ギャップの寸法を小さくする。これによって、洩れ磁界が減少し、記録ビットの形成が不十分になる。記録磁界を高めるために、パーマロイ膜に替わる高飽和磁化膜が研究されている。VTRや磁気ディスク用の薄膜ヘッドでは、パーマロイ膜の1.5~1.7倍の材料(Fe-Co系など)が実用化の対象とされている。さらに飽和磁化の高い材料としてFe濃度の高い合金の検討がなされており、保磁力の低減が磁気特性の主な課題である。

Fe系薄膜の保磁力は、膜の組織と密接に関係している。通常の方法でスパッタすると、結晶粒は基板面に垂直に成長して、柱状の結晶となる。この状態では保磁力が高い。これは、粗大な結晶粒の存在によって、磁気異方性の分散が大きくなるためである。これに対して、Feの結晶粒の成長を妨げるような中間層(NiFe)を挿入すると、結晶粒が微細化し

て磁気異方性の分散が小さくなり、保持力が低下する⁽¹²⁾。この多層膜を非磁性のBN膜で分離すると、磁性膜の磁気的分離が進み、特性はさらに向上する⁽¹³⁾。

軟磁性膜の場合、結晶粒内に第2相が存在し、その寸法が磁壁のピンングに効果的になると、保磁力が高くなる。したがって、結晶粒や第2相のメゾスコピックな構造と微視的な磁気(マイクロマグネティックス)の関係が重要な研究課題となる。

5. 磁気記録媒体のメゾスコピック構造

薄膜媒体には、現在のところ磁気異方性の高いCoを主成分にした合金膜が使用されている。Coの磁気異方性はc軸方向にあるため、基板とc軸を平行にすることが必要である。Co-Pt系スパッタ膜では、Ptが20原子%近傍でc軸と基板面が並行になりやすい⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。実用材料では高価なPtの濃度を低くしたり、他の金属で代替するため、基板とc軸とは平行になりにくい。したがって、基板とc軸と平行にするような工夫が必要である。これには、下地金属とのエピタキシが利用される。一般には、下地としてCrをスパッタし、この上にCo基合金(Co-X)をスパッタする。CrとCo-Xの格

図4 Cr下地上にスパッタしたCo-Cr-Pt膜のメゾスコピック構造と基板温度の影響。腐食液は希王水⁽¹⁸⁾。

子定数から、たとえば、Cr(110)の上にはCo-Xの(110)あるいは(100)が成長しやすい。これによって、Co-Xのc軸が基板面と平行に近くなり、保磁力は高くなる⁽¹⁶⁾。下地のCrを合金化して、配向率を向上する検討もなされている⁽¹⁷⁾。また、Crの表面は凹凸を示し、結晶粒界は不連続になっている。したがって、この上にスパッタされたCo-X膜はCrの結晶粒界で分離され、単磁区的な状態になる。これも、保磁力増大の原因である。

磁性膜の結晶粒の分離は、結晶粒間の磁氣的相互作用を低くし、保磁力の増大、角形比の向上につながる。これは、磁気記録媒体に形成された微小永久磁石を磁氣的に安定にし、洩れ磁界の分布の対称性、均一性なども向上する。

Co-X合金の結晶粒の内部をさらに詳細に観察すると、均一な組織ではなく、組成分離を生じていることが多い⁽¹⁸⁾。

図4はCo-Cr-Pt/Cr 2層膜のSEM像である⁽¹⁹⁾。スパッタしたままではCr結晶粒上のCo-Cr-Pt固溶体の結晶粒が認められるだけであるが、適当にエッチングすると粒内に微細な組織が現れる。これは、添加元素の偏析あるいは2層分離的な現象と考えられており、基板温度やスパッタ条件などによって変化する。この粒内の組織がストライプ状で明瞭あるときに、再生した信号の媒体ノイズが減少する⁽¹⁹⁾。その理由についてはまだ不明な点が多い。一つの考え方として、磁氣的相互作用からみた単磁区的領域が、組成分離によって結晶粒内でさらに微細化されているためではないかとみられる。すなわち、磁氣的に考えた媒体のメゾスコピックな基本構造は、図4で示す粒内のストライプ状のもので、幅は6~7 nm、長さはこの5~6倍である。純度の高いCo膜で保磁力が低いのは、このような、メゾスコピックな構造が存在しないためである。前節で述べたように、長さ5 nm以下の基本構造が実現されれば、100 Gb/in²に利用でき得る材料となるかも知れない。

このようなメゾスコピック構造が発見されたのは垂直磁気記録用に研究されたCo-Cr膜である⁽¹⁸⁾。結晶粒内にCoに富んだ強磁性相とCrに富んだ非磁性相が存在することにより、組織は結晶粒の1/10以下に微細化される。Coに酸素をドーブルし、結晶粒の周囲をCoOで囲んで磁氣的分離をした例でも、結晶粒間の磁氣的相互作用の減少により、記録再生特性が向上する⁽²⁰⁾。Co-Pt合金膜でも面内のc軸配向のほかに、粒内のメゾスコピック構造が保磁力と密接に関連していると考えられている⁽¹⁴⁾⁽²¹⁾。

6. お わ り に

現在、磁気ディスク装置として実証されているのは記録密度1~2 Gb/in²であるが、この範囲はごく近い将来に実用化

の域に達するものとみられる。早ければ、今世紀内に10 Gb/in²の装置が開発されるであろう⁽²²⁾⁽²³⁾。また、30~40 Gb/in²までは現状技術の改善で可能と推測されている。しかし、ここまで到達させるためには、ヘッド、媒体とも未知の課題が山積している。どんな構造をもつ磁性材料が必要なのか。さらに、30~40 Gb/in²以上の記録密度になったとき、どのようにメゾスコピック構造にしたらよいのか。この答えはこれからの研究に委ねなければならない。ただし、現在の技術トレンドの延長から推定すれば、それほど先の話ではない。まだまだ未知の面白い課題が残されている分野の一つと思われる。

文 献

- (1) 広沢 哲, 佐川真人: 応用物理, **6**(1992), 234.
- (2) 吉沢克仁, 山内清隆: 日本金属学会会報, **31**(1992), 29.
- (3) 鴻岡教行, 藤森啓安: 日本金属学会会報, **31**(1992), 34.
- (4) 小林俊雄: 日本金属学会会報, **31**(1992), 41.
- (5) 鴻岡教行, 深道和明: まてりあ, **33**(1994), 165.
- (6) C. Tsang, R. E. Fontana, T. Lin, D. E. Heim, V. S. Speriosu, B. A. Gruney and L. Williams: IEEE Trans. on Magn., **30**(1994), 3801.
- (7) C. Tsang, M. Chen, T. Yogi and K. Ju: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1689.
- (8) H. Takano, H. Fukuoka, M. Suzuki, K. Shiki and M. Kitada: IEEE Trans. Magn., **27**(1991), 4678.
- (9) M. Futamoto, F. Kugiyama, M. Suzuki, H. Takano, Y. Matsuda, N. Inaba, Y. Miyamura, K. Akagi, T. Nakao, H. Sawaguchi, H. Fukuoka, T. Munemoto and T. Takagi: IEEE Trans. Magn., **27**(1991), 5280.
- (10) E. S. Murdock, R. E. Simmons and R. Davidson: IEEE Trans. on Magn., **28**(1992), 3078.
- (11) 田辺英男, 北田正弘: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), p. 283.
- (12) R. Nakatani, T. Kobayashi, S. Otomo and N. Kumazaka: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), 937.
- (13) K. Yamamoto, T. Kobayashi, M. Kitada and H. Matsuyama: J. Magn. and Magn. Mater., **136**(1994), 38.
- (14) M. Kitada and N. Shimizu: J. Appl. Phys., **54**(1983), 7089.
- (15) M. Yanagisawa, N. Shiota, H. Yamaguchi and Y. Suganuma: IEEE Trans. Magn., **19**(1983), 1683.
- (16) L. K. Howard: J. Appl. Phys., **63**(1988), 3263; M. Mirzamaani, K. Jhonson, D. Edmonson, P. Ivett and M. Russak: J. Appl. Phys., **67**(1990), 4695.
- (17) 城石芳博, 細江 謙, 石川 晃, 山本朋生: 信学技報, MR93-21 (1993-09).
- (18) Y. Maeda, S. Hirono and M. Asahi: Jpn. J. Appl. Phys., **24**(1985), L951.
- (19) 鈴木博之: 東京工業大学学位論文, Co合金系薄膜磁気記録媒体の耐食性と磁気特性向上に関する研究, (1993), p. 133.
- (20) K. Yoshida and T. Takayama: J. Magnetism and Magnetic Materials, **82**(1989), 228.
- (21) T. Ishiguro and J. Sato: Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 319.
- (22) E. Grochowski and D. A. Thompson: IEEE Trans. on Magn., **30**(1994), 3797.
- (23) C. H. Bajorek and C. D. Mee: DATA STORAGE, (1994-september), 23.