クリーン化技術による磁性金属薄膜のナノ構造制御

— スパッタ磁気メディアを通して —

高 橋 研*

Nano-scaled Controllability of Microstructure of Magnetic Thin Film Media by Applying Ultra Clean Sputtering Process

Migaku TAKAHASHI*

Key Words : Ultra Clean Process, Recording Media, Coercive Force, Intergranular Exchange Coupling, Media Noise

清浄なスパッタ雰囲気を実現した UC (Ultra Clean) プロセスにより薄膜媒体を作製した。その結果、粒界偏析構造などの微細組織の制御が可能となり、粒間の交換相互作用の低減ならびに高保磁力化を達成した。将来の超高密度薄膜媒体の実現に向けた本プロセスの有用性を明らかにした。

1. はじめに

近年の急速な情報高密度化の進展にともない、磁気記録装置には、ハードウェアとしてのハードディスクおよび信号の読み書きに必要な磁気ヘッド、また、高精度の狭トラッキングとその制御技術、パシカルレスポンスなどの信号処理技術をも含めた、総合的な基盤技術の確立が要求されている。特に、メモリの根幹をなす磁気ハードディスクは、信号の読み書きに必要な磁気ヘッドとならび記憶装置のハードウェアとして非常に重要である。

ハードディスクの歴史的経緯を振り返ると、高密度化への歩みは、ハードディスクに用いる薄膜磁気記録媒体の保磁力 H_c 、ならびに磁化曲線の角型性との格闘であったと巨視的には言えるものである。このような観点から、今までの高密度化にともなう典型的な材料とその H_c の変遷を眺めた場合、第1世代 ($\text{Co}_{62.5}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{7.5}$, $H_c \approx 12000\text{Oe}$)、第2世代 ($\text{Co}_{85.5}\text{Cr}_{10.5}\text{Ta}_4$, $H_c \approx 18000\text{Oe}$) と大きく区分される。しかしながら、その開発の過程は必ずしも正統な物理的視点に立ったものとは言いがたい。すなわち、薄膜磁気記録媒体を材料物理的視点より眺めた場合、薄膜媒体としての理想的な組織は古典的な磁区理論より容易に理解でき、その微細組織に関しても、磁気的な解析によりかなりの程度実験的に推察することが

できる。筆者らによる詳細な磁気トルク解析の結果と古典的な磁区理論を対比して考えてみると、第1世代の CoNiCr 合金では、等方性媒体の場合 H_c として約3000 Oe、第2世代を担っている材料としての CoCrTa 合金の場合には、やはり等方性媒体として H_c は約2500 Oe 以上を示し得る能力のある材料であると結論できる。

したがって、現在までの成膜プロセス技術は、材料自身の磁気的なポテンシャル場を保磁力として得るために必要な金属組織を導出する上で、最適な条件下にあったとは言いがたい。かかる現在も、記憶容量として10 Gbit/inch²の媒体 ($H_c \approx 30000\text{Oe}$, 膜厚・残留磁化積 $tB_r = 100\text{Gauss} \cdot \mu\text{m}$ 以下) を目指しつつ、その開発が進められている。そのため、今後の磁気ハードディスクの高密度化にあたっては、① 結晶粒界への Cr の偏析の促進 (粒間の交換相互作用の低減)、② 積層欠陥密度の低下・結晶粒内部の Cr 濃度の低減 (結晶粒の異方性磁界の増加) などの微細組織の制御が非常に重要であり、これらはとりまなおさず媒体の高保磁力化に直接結びつくこととなる。また、この他に、結晶粒径の低減が、今後ますます重要になるものと考えられる。しかし、このような微細組織の制御が必要となるにもかかわらず、成膜プロセスの本質的改善に手を加えることなく、ただ単なる合金材料自身の組成を変化させるだけにとどまる開発となっているのが現状である。そしてそれは、見かけの保磁力値を上昇させることはあっても微細組織の不均質性に起因する媒体 S/N の改善にはつながらないことを筆者らは一貫して主張してきた。

そのため、今回薄膜作製の抜本的な改善策の一例とし

* 東北大学大学院 工学研究科 (〒980-77 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉)

Fac. of Eng., Tohoku Univ. (Aza Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-77)

てクリーン化技術を媒体作製プロセスに適用し、成膜雰囲気気の清浄性、あるいは、基板表面ならびに積層金属間の相互界面の清浄性が、微細構造および磁気特性に及ぼす影響を詳細に調べてみた。その結果、次世代の磁気ハードディスクとして十分な素質をもつ極端に高性能の磁気特性が誘導された^{1), 2)}ので、この紙面をもってその一部を紹介させて頂き、ドライプロセスのクリーン化が磁気記録媒体のみならず、金属薄膜の組織制御にいかにか重要であるかを示してみたい。

2. 実験方法

今回のクリーン化技術を用いた薄膜作製プロセス(UCプロセス)では、薄膜の堆積過程の清浄化を図る上で、主に2つの要因を留意した。

一つは、プロセスチャンバーのガス放出量の低減である。今回実験に用いたスパッタリング装置(ANELVA製, ILC 3013)のチャンバー内壁は、複合電解研磨が施されており、ガス放出量の低減が図られている。すべてのチャンバーの到達真空度は 3×10^{-9} Torr 以下であり、圧力上昇速度は 5×10^{-7} Torr l/s 以下である。これらの値は、一般に使用されている成膜装置のチャンバーに比較して2桁程度少ない値である。

清浄化に関するもう一つの留意点は、超清浄 Ar ガス(UC-Ar)の使用である。図1には、UC-Ar ガスと、一般に使用されている高純度 Ar (normal-Ar) ガス中に含まれる不純物濃度を、それぞれ示した。UC-Ar の不純物濃度は1 ppb程度(H_2O 不純物の値)であり、normal-Arの値に比べて2桁程度少ない。UCプロセスでは、 Cr_2O_3 表面処理を施したガス配管およびオールメタルシールのバルブを用いることで、ガス配管系を通過することによるプロセスガス中の不純物濃度の増加を防いでいる。これに対して一般のガス配管系を通過したnormal-Ar中のガス不純物濃度は1 ppm程度まで増加する。したがってUCプロセスにおける、チャンバー

へのガス導入口でのプロセスガス中の実効的な不純物濃度は、一般のプロセスガス系に比較して3桁程度少ないものと考えられる。

今回の実験では、磁性膜として、10.5at%Cr, 4at%Ta, bal. Co, および、30at%Ni, 7.5at%Cr, bal. Coの、2種類のターゲットを用いて成膜を行った。下地膜にはCr膜を用いた。基板にはテクスチャ処理を施したNiP/Al基板(表面粗さ $R_a = 5$ nm程度)、ならびに、テクスチャ処理を施していない超平滑なNiP/Al基板($R_a < 1$ nm以下)の2種類を用いた。成膜直前にチャンパー内部でUC-Arを用いた逆スパッタにより基板表面のドライエッチング(エッチング深さに換算して0.2~0.3 nm程度に相当)を行い、基板表面の吸着ガスを除去した後で成膜を行った。スパッタ時の基板温度は、250℃の一定に保持した。成膜時の基板バイアスは、-300V/-200V(CoNiCr/Cr)、ならびに-200V/0 V(CoCrTa/Cr)とした。

比較のため、同一のカソード構造をもつ一般の成膜装置(到達真空度 1×10^{-7} Torr程度)により、normal-Arを用いて同組成の薄膜媒体を作製した。本文中では、このプロセスをn-プロセスと表記している。

結晶粒の異方性磁界および粒間相互作用の評価は、回転ヒステリシス損失の測定により行った³⁾。微細構造はTEMおよびX線回折法により解析した。記録再生特性の評価は、 tB_r (膜厚・残留磁化積)が100~120 μm の媒体に対してMR磁気ヘッドを用いて行った。ヘッドとメディア間のスペーシングは0.08~0.10 μm とした。

3. 結果

3.1 成膜雰囲気気の清浄化～到達真空度依存性～

図2には、UCプロセスを用いてテクスチャ基板上に作製したCoNiCr薄膜媒体(磁性層厚40 nm)の保磁力 H_c の値を、成膜直前の成膜室の到達真空度BPに対して示した。今回の実験では、成膜室を一旦大気で開放し、その後の排気時間を制御することで、到達真空度(成膜雰囲気気の清浄性)を劣化させた。図中には、一般の成膜プロセス(n-プロセス)で作製した媒体の結果についても比較のため示した。

UCプロセス($BP = 3 \times 10^{-9}$ Torr)で作製したCoNiCr薄膜媒体の円周方向の H_c は、約2.1 kOeの非常に高い値を示している。この値は、n-プロセスで作製した場合よりも2倍程度大きい。しかし、到達真空度を低下させることで、円周方向および半径方向の H_c の値は単調に減少している。ここで、UCプロセスで作製した薄膜媒体の飽和磁化 M_s は、750 emu/cc程度の高い値を示した。これらのことから、UCプロセスによる成膜雰囲気気の純化により、高保磁力が困難であるとされた第1世代のCoNiCr薄膜媒体においても、 M_s の値を低下

図1 UC-Arおよび一般に使用されている高純度 Ar (normal-Ar) の、不純物濃度

図2 UCプロセスでテクスチャ基板上に作製したCoNiCr薄膜媒体の保磁力 H_c と、成膜直前の成膜室の到達真空度の相関

図には、一般の成膜プロセス(n-プロセス)で作製した媒体の結果についても比較のため示した。

させることなく、一般のプロセスで作製した場合に比較して2倍程度大きな H_c が得られることがわかる。

3.2 基板表面の清浄化～ドライエッチング依存性～

UCプロセスでは、成膜雰囲気清浄化とともに、基板表面の清浄化が作製される薄膜媒体の磁気特性に大きな影響を及ぼしている。

図3には、UCプロセスで作製したCoNiCr薄膜媒体(UC-CoNiCr)の H_c の値を、成膜直前に行ったUC-Arを用いた基板表面のドライエッチング時間 T_{DE} (エッチング深さ)に対して示した。図中には、テクスチャ基板ならびに超平滑な基板上に作製した結果について、それぞれ示している。また、n-プロセスでCoNiCr媒体を作製する際に、同様に成膜直前にnormal-Arを用いて基板表面をドライエッチングした場合についても比較のため示してある(n-CoNiCr)。

超平滑な基板上に作製したUC-CoNiCrとn-CoNiCrの比較より明らかなように、基板表面のドライエッチング処理を施さない場合であっても、UCプロセスで作製した薄膜媒体の H_c は、n-CoNiCrのよりも非常に大きいことがわかる。UCプロセスで作製した薄膜媒体では、いずれの基板表面上に作製した場合でも、 T_{DE} の増加に伴い H_c が単調に増加し、 $T_{DE}=20$ 秒程度(エッチング深さに換算して僅か0.2~0.3nm程度)で極大を示している。一方、n-CoNiCrでは、基板エッチングによる H_c の変化は観測されず、 T_{DE} に対してはほぼ一定値を示している。

薄膜媒体の深さ方向の不純物濃度分布をSIMSにより

図3 UCプロセスで作製したCoNiCr媒体(UC-CoNiCr)の H_c の値と、成膜直前の基板表面のドライエッチング時間 T_{DE} との相関

n-プロセスで作製したCoNiCr媒体(n-CoNiCr)の結果についても比較のため示した。

分析した結果、UCプロセスで基板エッチングを施した試料では、10秒のエッチング処理(表面深さに換算して僅か0.15nm程度)を施すことで、基板表面とCr膜との界面の不純物酸素が消失しており、基板エッチングにより H_c が増大する原因が、表面のガス吸着層の除去と強い相関があることが示された⁴⁾。また、エッチングした基板表面に再び大気を吸着させ、その基板上に薄膜媒体を作製した場合には、その H_c は、エッチングを行わない基板上に作製した媒体の H_c と同じ値を示した⁴⁾。このことは、エッチングによる H_c の増加が、表面のガス吸着層の除去と結びついていることを裏付けている。一方、テクスチャ基板上に作製した試料では、巨視的な一軸磁気異方性が、同様な不純物ガスの再吸着により再び出現しており、テクスチャによる巨視的な一軸磁気異方性の出現が、基板表面のガス吸着と非常に強い相関を示していることが明らかとなった⁴⁾。

3.3 積層金属薄膜の相互界面の清浄化(Cr下地膜)

UCプロセスを用いた場合には、Cr下地膜と磁性層の界面の清浄性が大きく向上することも、媒体の高保磁力化に大きく関与している。そのことを示す一例として、ここでは、UCプロセスを用いてCr膜を成膜後に、一定の雰囲気中に基板を放置し、その後で磁性層を作製した場合の磁気特性の変化について以下に記述する。

図4には、 3.8×10^{-8} および 2.2×10^{-6} Torrのそれぞれの真空中にCr膜表面を曝した後でCoNiCrを堆積さ

図4 UCプロセスでテクスチャ基板上に作製したCoNiCr薄膜媒体(磁性層厚/Cr厚=40nm/50nm)の H_c の値とCr表面を曝した時間との相関
図中には、Cr表面を曝した雰囲気圧が 3.8×10^{-8} Torrおよび 2.2×10^{-8} Torrの結果について示してある。

せた薄膜媒体の、 H_c の値を、Cr表面を曝した時間に対して示した。ここで、Cr膜およびCoNiCr膜の作製はUCプロセスにより行っている。

2.2×10^{-8} Torrの真空中に曝した場合には、60秒以下の僅かな時間で、 H_c の値は2.2kOe程度から1.7kOe程度まで非常に大きく低下している。これに対して、 3.8×10^{-8} Torrの真空中にCr膜表面を曝して作製した場合には、 H_c の値は暴露時間の増加に対して僅かずつ低下しており、急激な H_c の低下は観測されていない。このことは、UCプロセスの導入により非常に汚染の少ないCr下地膜上に磁性層が形成される過程で、高い保磁力の導出に結びつく微細構造が形成されていることを示している。

3.4 UC-プロセスによる高保磁力化

図5には、UCプロセスで作製したCoNiCrおよびCoCrTa薄膜媒体(UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTa)の円周方向の保磁力 H_c^{cir} の値を、磁性層厚に対して示した。図中には、n-プロセスで作製したCoNiCr媒体(n-CoNiCr)の結果についても比較のため示してある。また、表面が極めて平滑なガラス基板上に作製したUC-CoNiCrの結果についても合わせて示した。ここで、ガラス基板上に作製した媒体の保磁力は面内で等方的である。

n-CoNiCr薄膜媒体に比較して、UC-CoNiCrの H_c^{cir} の値は非常に大きく、特に薄い磁性層厚において差が大きいことがわかる。UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTaの両薄膜媒体において、2.7~3kOeの非常に

図5 UCプロセスで作製したCoNiCrおよびCoCrTa薄膜媒体(UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTa)の円周方向の保磁力 H_c^{cir} の値の、磁性層厚に対する依存性
図には、n-CoNiCrの結果についても比較のため示してある。また、表面が極めて平滑なガラス基板上に作製したUC-CoNiCrの結果についても合わせて示した(ガラス基板上に作製した媒体の保磁力は面内で等方的)。

大きな H_c^{cir} の値(半径方向で2.4~2.7kOe)が、約15nm程度の磁性層厚において得られている。ここで、 M_s は、UC-CoNiCrで約750emu/cc程度、UC-CoCrTaで約700emu/cc程度のはぼ一定値を示した。

一方、参考にした基板表面が平滑なガラス基板上にCoNiCrを作製した場合でも、ガラス表面へのTi膜の作製などの適切な成膜条件を選ぶことで、UCプロセスにより2.3kOe程度の保磁力が得られている。このことは、ガラス基板上に媒体を作製する場合であっても、高保磁力を導出する上でUCプロセスが非常に有効であることを示している。

図6には、超平滑な基板上に作製した、UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTa薄膜媒体の H_c の値を、下地Cr膜厚に対して示した。いずれの媒体も膜面内の磁化曲線上に巨視的な磁気異性は観察されておらず、保磁力は面内で等方的である(等方性媒体)。ここでは、 tB_r が100~120G μ mのはぼ一定値としており、この値はUC-CoNiCrで約13.5nm、UC-CoCrTaで約16nmの磁性層厚に相当する。図中には、n-CoNiCrおよびn-CoCrTaの結果も比較のため示してある。

UCプロセスにより成膜雰囲気清浄化を図ることで、高保磁力の導出が難しいとされている非常に平滑なNiP/Al基板上であっても、n-プロセスに比較して2倍以上大きな H_c が導出されていることがわかる。また、膜面内で等方的であるにも関わらず、 H_c の値は2~

図6 超平滑な基板上に作製した、UC-CoNiCr および UC-CoCrTa 薄膜媒体の H_c の値と下地 Cr 膜厚との相関（いずれの媒体も保磁力は面内で等方的）
図中には、n-CoNiCr および n-CoCrTa の結果も比較のため示した。

図7 UC-CoNiCr および UC-CoCrTa 薄膜媒体の H_k^{grain} の値、磁性層に対する依存性
ここで、 H_k^{grain} は結晶粒の異方性磁界の値を示す。図には、n-CoNiCr および n-CoCrTa の結果についても合わせて示した。

2.5kOe と非常に大きく、Cr 膜厚が非常に薄い薄膜媒体でも大きな H_c 値を維持している。ここで、UC プロセスで作製した両薄膜媒体を比較すると、UC-CoCrTa では、10nm 程度の薄い Cr 膜厚まで、2.0kOe を越える高い H_c が維持されている。さらに Cr 膜厚を低減することで H_c は急激に低下しているが、2.5nm の非常に薄い Cr 膜厚上であっても、1.5kOe 程度の高い H_c を維持している。一方、UC-CoNiCr では、Cr 膜厚を 100nm から 2.5nm へと低下させることで、 H_c は 2.6kOe から 0.8kOe まで単調に低下しており材料により依存性が大きく異なっている。

これらの結果より、成膜雰囲気清浄化が、Co 基の磁性材料を用いた薄膜媒体の高保磁力化に非常に有効であることがわかる。特に、一般のプロセスでは高保磁力の導出が困難である、非常に薄い Cr 層厚あるいは磁性層厚を有する薄膜媒体では、UC プロセスが高保磁力の実現に非常に有効である。さらに、UC プロセスを用いることで表面が極めて平滑な NiP/Al 基板上あるいはガラス基板上においても高保磁力が容易に得られている。このことは、磁気ヘッドの低浮上化に対応した薄膜媒体を作製する上でも、UC プロセスが極めて有効であることを示している。このように UC プロセスは、磁気記録媒体としての望ましい性能を作り込むための有用な手段となることを実験的に示した。これらの物理的原因については、後述する。

4. 高保磁力導出の物理的要因

UC プロセスによる、このような高保磁力の導出には、結晶粒の異方性磁界 H_k^{grain} の増加、および、結晶粒間の磁気的相互作用の低下の 2 つの要因が寄与している。

4.1 結晶粒の異方性磁界

図7には、UC-CoNiCr および UC-CoCrTa の H_k^{grain} の値を、磁性層の厚みに対して示した。ここで、 H_k^{grain} は結晶粒の異方性磁界の値を示しており、その値は回転ヒステリシス損失がまさに消失する印加磁界から求めた。図には、n-プロセスで作製した結果についても合わせて示してある。

CoCrTa および CoNiCr のいずれの媒体においても、UC プロセスで作製した薄膜媒体の H_k^{grain} の値は、n-プロセスで作製した媒体の H_k^{grain} よりも極めて大きいことがわかる。特に、UC-CoNiCr の H_k^{grain} の値は n-CoNiCr に比較して 50% 程度大きく、磁性層厚に対してはほぼ一定の 7.5kOe 程度の値を示している。一方、UC-CoCrTa では、 H_k^{grain} の値は、磁性層厚の低下にともない 6kOe から 7.5kOe まで単調に増加している。UC-CoCrTa と n-CoCrTa の H_k^{grain} の差は、磁性層厚の低下に伴って徐々に増加しており、5nm の磁性層厚における UC-CoCrTa の H_k^{grain} は、n-CoCrTa よりも 50% 程度大きな値を示している。

これらの結果から、UC プロセスを用いることで大きな結晶磁気異方性を有する結晶粒が形成されており、5nm の薄い磁性層膜厚においても、その高い値が保持さ

れていることがわかる。また、CoNiCrに比較してCr濃度が多いCoCrTaでも、UCプロセスで作製することで、CoNiCrと同程度の H_k^{grain} が得られている。

これらのことから、UCプロセスの導入による H_k^{grain} の増加が、図5に示したような高い保磁力の導出に大きく寄与していることがわかる。低温における飽和磁化の温度変化の計測の結果、UCプロセスで作製したCoCrTaおよびCoNiCr薄膜媒体の結晶粒の交換積分の値は、一般の成膜装置で作製した薄膜媒体よりも大きいことが明らかとなった⁵⁾。このことから、CoCrを基礎とするCoNiCrおよびCoCrTaの薄膜媒体において、UCプロセスの導入により大きな H_k^{grain} が出現する原因は、主に磁性結晶粒内部のCr濃度の低減によるものであると考えられる。このことは、清浄な雰囲気中でCr膜上に磁性膜が堆積する過程で、磁性結晶粒内部のCrが粒界へと吐き出されていることを意味している。

4. 2 粒界構造と粒間相互作用

一方、UCプロセスの導入による高保磁力の出現には、Crの粒界偏析構造の促進による結晶粒間の磁化結合の低減が、上述した結晶粒の異方性磁界の増加とともに、非常に大きな役割を果たしている。

図8には、UCプロセスで作製した両薄膜媒体の H_c^{AV} の値を H_k^{grain} で規格化した値を、磁性層厚に対して示した。ここで H_c^{AV} は基板の半径方向と円周方向の保磁力の平均値である。 H_c^{AV}/H_k^{grain} の値は、粒間相互作用の度合いを示し、粒間相互作用が全く存在しない媒体では0.5の最大値を示す。

は、0.5の最大値を示す³⁾。
UC-CoNiCrの H_c^{AV}/H_k^{grain} の値は、磁性層厚の減少とともに徐々に増加し、約15nmの磁性層厚において約0.4の非常に大きな値を示している。さらに磁性層厚を低減することで、 H_c^{AV}/H_k^{grain} の値は徐々に低下している。ここで、UC-CoNiCrの H_c^{AV}/H_k^{grain} の値はn-CoNiCrに比較して2倍程度大きく、このことは、UC-CoNiCrにおける粒間相互作用の強さがn-CoNiCrに比較して非常に小さいことを示している。

これに対して、UC-CoCrTaの H_c^{AV}/H_k^{grain} の値は、0.35程度の大きな一定値を5nmの非常に薄い磁性層厚まで保持しており、5nmの磁性層厚におけるUC-CoCrTaの H_c^{AV}/H_k^{grain} の値はn-CoCrTaよりも50%程度大きくなっている。このことは、UCプロセスを用いることで、非常に薄い磁性層厚においても、粒間相互作用が非常に小さな薄膜媒体が形成されていることを示している。しかし、磁性層厚が比較的厚い場合には、UC-CoCrTaとn-CoCrTaの H_c^{AV}/H_k^{grain} の差は、CoNiCr薄膜媒体の場合に比較して小さい。

このようなUCプロセスの導入による粒間相互作用の急激な低減は、平滑な基板上に作製した場合でも同様である。図9には、図6に示したUC-CoNiCrおよびUC-CoCrTa薄膜媒体の H_c/H_k^{grain} の値を、下地Cr膜厚に対して示した。図中には、一般の成膜プロセスで作製した場合について比較のため示してある。

UCプロセスで作製したいずれの薄膜媒体においても、一般の成膜プロセスで作製した媒体よりも2倍程度大きな H_c/H_k^{grain} の値が、非常に薄いCr膜厚まで実現され

図8 UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTaの規格化保磁力 H_c^{AV}/H_k^{grain} と磁性層厚との相関

H_c^{AV} は基板の半径方向と円周方向の保磁力の平均値を示す。また、 H_c^{AV}/H_k^{grain} は粒間相互作用の度合いを示し、粒間相互作用が全く存在しない媒体では0.5の最大値を示す。

図9 UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTaの、 H_c/H_k^{grain} の値と、下地Cr膜厚との相関
図中には、n-プロセスで作製した場合について比較のため示してある。

図10 UC-CoNiCr（下地Cr膜厚50nm）の高分解TEM像

図11 UC-CoCrTa（下地Cr膜厚50nm）の高分解TEM像

ていることがわかる。UCプロセスで作製した両媒体を比較すると、UC-CoCrTaでは、10nm程度の膜厚まで0.35程度の大きな H_c/H_k^{grain} の値が保持されている。さらにCr厚を低下させることで H_c/H_k^{grain} の値は低下しているが、2.5nmの極端に薄いCr膜厚においても、0.25程度の大きな値を維持している。このことはUCプロセスを用いることで非常に薄いCr膜上に磁性層を作製した場合でも、粒間相互作用が非常に小さな薄膜媒体が実現されていることを示している。一方、UC-CoNiCrでも、薄いCr膜厚まで大きな H_c/H_k^{grain} の値が維持されているが、Cr膜厚が薄い領域における H_c/H_k^{grain} の値は、UC-CoCrTaに比較して小さくなっている。

粒間相互作用に関する上述の磁気的な解析を裏付けるため、UC-CoNiCrおよびUC-CoCrTaにおける高分解能のTEM像（いずれも下地Cr層厚50nm）を図10および図11に示した。図10から明らかなように、一般の成膜プロセスでは今まで明瞭な結晶粒界を観測することが困難であったCoNiCr薄膜媒体においても、UCプロセスで作製した場合には結晶粒界が明瞭に観測されており、個々の磁性結晶粒が分離されていることがわかる。また、図11にUC-CoCrTaの結果を一例として示すように、UCプロセスで作製した薄膜媒体では、アモルファス状の粒界構造が結晶粒を均質に取り囲んでおり、この粒界構造はCrに富む非磁性相であるものと考えられる⁶⁾。

さらに、UC-CoCrTaの場合には、極端に薄い下地Cr膜上に作製した薄膜媒体でも、均質な粒界偏析構造

図12 2.5nmの極めて薄いCr下地膜上に作製したUC-CoCrTaのTEM像

が形成されている。図12には、2.5nmの極めて薄いCr下地膜上に作製したUC-CoCrTaのTEM像を示す。Cr濃度が10at%程度と比較的少ないにもかかわらず、個々のCoCrTaの結晶粒は結晶粒界により明瞭に孤立している。このことは、薄いCr膜上に作製された場合でも、交換相互作用による粒間相互作用が大きく低下していることを示している。

これらの結果より、UCプロセスを用いることで、粒界における均質なCrの偏析構造の形成が促進されており、このことが粒間相互作用を低減し、高い保磁力の導出に結びついていることが結論付けられる。このような偏析構造の促進に関しては、薄膜堆積中の粒内からのCrの吐き出しの他に、清浄な下地Cr表面に磁性層が形成される過程で下地Crの磁性層粒界への固相拡散が生じている可能性が、他の実験の結果から示唆されている。

4. 3 結晶粒径と粒間相互作用

一方、図12から明らかなように、2.5nmの極めて薄いCr下地膜上に作製したUC-CoCrTaの結晶粒径は7nmと非常に小さく且つ均質であることがわかる。TEMによる観察の結果、UC-CoCrTaの結晶粒径はCr下地膜の厚みと非常に強い相関を示し、50nmから2.5nmまでのCr下地膜厚の低減により、CoCrTaの結晶粒径は30nmから7nmまで単調に低下することが明らかとなっている。このことからUCプロセスを用いて作製したCoCrTa薄膜媒体では、下地Cr膜厚の低減により、粒間の交換相互作用を極端に増加させることなく、結晶粒径を低減することが可能であることがわかる。

ここで、粒界の偏析構造により結晶粒が十分に孤立した媒体においても、結晶粒径の低減は磁氣的に結合する結晶粒数を増加させ、静磁氣的な相互作用を増加させることは十分に推察される。したがって、UC-CoCrTaにおける、10nmからのCr膜厚の低減による H_c/H_k^{grain} の低下は、主に、静磁氣的相互作用の増加によるものであると推察される。

図13 超平滑な基板上にUCプロセスで作製した薄膜媒体の、媒体ノイズと信号強度の比 S/Nm の値と、下地Crの膜厚との相関

図中には、n-CoNiCrにおける結果も合わせて示した。

5. 記録再生特性

図13には、表面が極めて平滑な基板上にUCプロセスで作製した薄膜媒体の、69.7kFCIにおける媒体ノイズと信号強度の比 S/Nm を、下地Crの膜厚に対して示した。図中には、n-CoNiCrにおける結果も合わせて示してある。

UC-CoNiCrの S/Nm の値は、いずれのCr膜厚においてもn-CoNiCrに比較して極めて大きく、これは主に媒体ノイズの低減によるものである。このことから、UCプロセスにより結晶粒間の交換相互作用を低減することで、低ノイズ化が困難であると考えられてきたCoNiCrにおいても非常に低い媒体ノイズを実現できることがわかる。

一方UCプロセスで作製した両媒体を比較すると、UC-CoNiCrでは、50nmからのCr下地膜厚の低減により S/Nm は徐々に低下している。これに対しUC-CoCrTaでは、Cr膜厚の低減により S/Nm は徐々に増加しており、Cr膜厚が極端に薄い2.5~5nmの膜厚において最も高い S/Nm 値が得られている。この結果を図9と比較すると、UC-CoNiCrでは、Cr膜厚の低下による S/Nm の低下が、粒間相互作用の増加(H_c/H_k^{grain} の低下)と定性的に対応していることがわかる。しかし、UC-CoCrTaでは、Cr膜厚の低減により粒間相互作用が増加しているにもかかわらず、 S/Nm の値は徐々に増加しており、CoNiCrの場合と大きく異なっている。

粒間相互作用と S/Nm との相関について、詳細な検討を進めるためには、 H_c/H_k^{grain} の絶対値を議論する上で、結晶粒界における結晶粒の孤立性(交換相互作用の強さ)のみならず、結晶粒径について考慮する必要がある。特に、先に述べたように、粒界の偏析構造により粒間の交換相互作用が低減された薄膜媒体においても、その結晶粒径が小さい場合には、 H_c/H_k^{grain} の値は、結晶粒径の大きさに強く依存する点を考慮しなければならない。

図14には、種々の条件下で作製したUC-CoCrTaの S/Nm の値を、 H_c/H_k^{grain} と結晶粒径に対して示した。 S/Nm 値は、 H_c/H_k^{grain} が増加するにしたがい増大するが、結晶粒径が低減することで、さらに大きく増加している。この結果は、粒界における偏析構造の促進により粒間の交換相互作用を低減させた薄膜媒体では、結晶粒径の低減が、 S/Nm の改善に非常に重要であることを意味している。また、この結果は、将来の高密度薄膜媒体を設計する上での非常に有用な知見を与えている。

以上、述べてきたように、清浄雰囲気中のスパッタプロセス(UCプロセス)は、今まで不可能であった微細構造の制御を可能とし、全く新しい磁気特性の導出を可

図14 種々の条件下で作製したUC-CoCrTaのS/Nm値の、 H_c/H_c^{grain} ならびに結晶粒径に対する変化

能とさせる。UCプロセスは、将来の高密度薄膜媒体のみならず、種々の磁性金属薄膜を用いたデバイスの作製プロセスとして、非常に重要であると考えられる。

謝 辞

KOBE STEEL USAの桑原真砂氏には、高分解のTEM観察の御協力を得ました。紙面を借用し、深く感謝申し上げます。

なお、この研究は、東北大学の我々のグループと、日電アネルバ㈱、旭コマグ㈱、富士電機㈱、富士通㈱、

㈱神戸製鋼所、㈱ジャパンエナジー、HOYA㈱、アルプス電気㈱、日立金属㈱、花王㈱、日本板硝子㈱、帝人㈱、三菱マテリアル㈱の、全13社との共同研究で行われているものです。

(1995-4-26 受理)

文 献

- 1) T. Shimatsu, M. Imakawa, S. Ishibashi and M. Takahashi ; The proceedings of 14th ICMFS and E-MRS Joint Colloquium, Germany, pp.213-214 (1994)
- 2) M. Imakawa, S. Ishibashi, A. Hatashita, T. Shimatsu and M. Takahashi ; The Proceedings of 14th ICMFS and E-MRS Joint Colloquium, Germany, pp.247-248 (1994)
- 3) M. Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi and H. Yamasaki ; *IEEE Trans. Magn.*, **28**, (5), 3285 (1992)
- 4) S. Kawakita, T. Sakurai, A. Kikuchi, T. Shimatsu and M. Takahashi ; " Effect of Surface Cleanness on Magnetic Properties in CoNiCr and CoCrTa Thin Film Media Fabricated under Ultra Clean Sputtering Process " , *J. Magn. Magn. Mater.*, (to be published, contributed to the International Conference on Magnetic Recording Media '95, Oxford)
- 5) T. Shimatsu and M. Takahashi ; " High Coercive Force and Low Intergranular Coupling in CoCrTa and CoNiCr Thin Film Media Fabricated under Ultra Clean Sputtering Process " , *J. Materials Chemistry and Physics*, **41**, (2), 134 (1995)
- 6) J. Nakai, E. Kusumoto, T. Miyamoto, K. Yoshikawa and K. Itayama ; *IEEE Trans. Magn.*, **30**, (6), 3969 (1994)