

特集 磁気エレクトロニクスの最近の進歩

記録用磁性材料 Ba フェライト薄膜 と MnAl 系薄膜の特性

松本 光功*・森迫 昭光**・栄岩 哲二***

Properties of Ba-Ferrite Films and MnAl Films for Magnetic Recording Media

Mitsunori MATSUMOTO, Akimitsu MORISAKO, and Tetsuji HAEIWA

In order to respond to the demands for higher quality and higher density in magnetic recording, various kinds of recording media for both longitudinal and perpendicular magnetic recording modes have been proposed. The authors have been studying Ba-ferrite films and MnAl films, which have rarely come to researches elsewhere as the candidates for high density recording media. Ba-ferrite films were prepared by both conventional rf diode sputtering and a sol-gel method. MnAl thin films were prepared by dc magnetron sputtering.

This paper describes the outlines of the magnetic properties and crystallographic characteristics of both films relating to preparation conditions. Ba-ferrite sputtered films, whose *c*-axis is oriented perpendicularly to the film plane, possessed excellent magnetic properties and smooth surface suitable for high density perpendicular recording. *C*-axis orientation of Ba-ferrite films prepared by a sol-gel method strongly depended on the film thickness. The films with the thickness of around 600 Å exhibited smooth surface and moderate hard magnetism. In MnAl films with additive elements, two kinds of magnetic anisotropy were observed due to the difference in crystal orientation of (111) plane in MnAl crystallite. It was found that both Ba-ferrite and MnAl films are promising for high density magnetic recording media in the next generation.

1. ま え が き

計算機の記憶装置に、その得失から半導体と磁性体から成る媒体が現在なお相補的に使われる。磁気記録媒体には、Co含有酸化鉄粉末塗布、Fe粉末塗布、CoCrTa/Crスパッ

* 情報工学科 教授

** 情報工学科 助教授

*** 情報工学科 助手

タ膜媒体が、テープ、カードまたはディスクの形で使われている。

高密度記録を目指して、我国の多くの機関で Ba フェライト粉末ならびに CoCr 薄膜が垂直記録媒体として盛んに研究され、海外から注目されたが実用・普及の見通しはついていない。筆者のグループでは、フェライト薄膜、MnAl 系薄膜、Co 系各種合金膜の 3 種を取り上げ、スパッタ薄膜ディスク媒体を試作した。前 2 者については他の機関でほとんど研究されていないので、本論文では、この基本的な特性を報告する。

磁気記録材料は残留磁化を利用する点では永久磁石と同じであるが、高密度に随時書込み、読出しを行うために、(1)磁気ヘッドで書込み可能な範囲で、保磁力が大きい、(2)磁化曲線の角形性がよい、(3)残留磁化がかなり大きい、(4)磁性層が平滑・一様で薄い、という諸点が基本的な必要条件である。

Ba フェライトのバルク材は安価で安定した永久磁石材料として多用されており、MnAl 系磁石は永久磁石材料として試作された経緯がある。このような永久磁石材料を記録材料に適用できるかどうかは、薄膜化して上記(1)~(4)の特性を確保できるかにかかっている。

2. Ba フェライト薄膜の特性

2.1 高周波スパッタ法による作製^{1),2)}

マグネトプランバイト形結晶構造を有する $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下、BaM と書く) は、 c 軸を磁化容易軸とする大きな結晶磁気異方性 ($=3.2 \times 10^6 \text{erg/cc}$) をもつことが知られている。ここでは、最も普及しており高抵抗磁性体に適用できる高周波スパッタ装置を用いた。

BaCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を加圧・焼結した直径 85mm、厚さ 5mm の円板をターゲットとし、表面を熱酸化した直径 2 インチの Si ウェハを試料基板とした。放電ガスとして、アルゴンと酸素を所望の比に混合したものを用いた。薄膜形成時の全圧力 P_{total} を 3.7 mTorr ($=0.49 \text{Pa}$) とし、投入電力密度を $1.0 \sim 1.5 \text{W/cm}^2$ とした。

(1) ターゲット組成依存性

ターゲット組成を $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ とおくと、BaM の化学量論組成は $n=6$ である。この化学量論組成をもつ薄膜を得るにはターゲット組成を $n=3.5$ とする必要がある。ターゲット組成に比べて薄膜試料の Ba 濃度が減少するのは、Ba の蒸気圧が Fe に比べて高いことと、スピネル相がいくらか形成されるためである。

(2) 基板温度依存性

ターゲット組成 $n=4$ 、ターゲット・基板間距離 46mm、酸素分圧 0.15mTorr、試料膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ としたとき、得られる薄膜の磁気特性 (保磁力 H_c と飽和磁化 M_s) を Fig. 1 に示す。

BaM 薄膜は膜面に c 軸配向し、強い垂直異方性を示す。 c 軸配向の度合を、指数 $f_c = (p - p_0)/(1 - p_0)$ から求めた結果を Fig. 2 に示す。ここに、 $p = \Sigma I(00l)/\Sigma I(hkl)$ 、 $p_0 = \Sigma I_0(00l)/\Sigma I_0(hkl)$ 、 $I(hkl)$ および $I_0(hkl)$ は試料および無秩序粉末の (hkl) 面の X 線強度である。基板温度 500°C 以下で作製すると非晶質膜が得られ、 650°C 以上で十分な c 面配向膜が得られる。基板温度が高いと膜面が粗くなり、 750°C では基板と反応して磁気特性が劣化する。

ターゲット組成とターゲット・基板距離を最適化して、それぞれ $n=3.5$, $d_{T-S}=67$ mm とすると, $f_c=1.0$ とするための基板温度を 550°C まで下げられる.

(3) 酸素分圧依存性

酸素分圧は, 薄膜の磁気特性に対して Fig. 3 のように依存する. これは, 次のような薄膜の成長機構に関係がある.

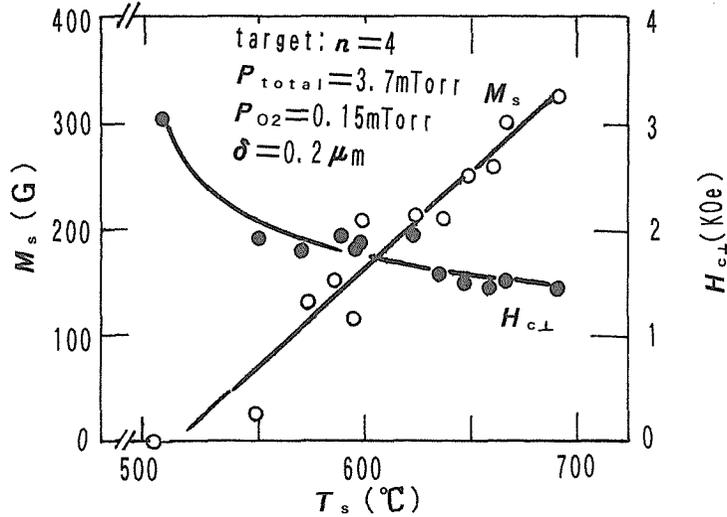


Fig. 1 Dependence of saturation magnetization M_s and coercivity H_c on substrate temperature T_s .

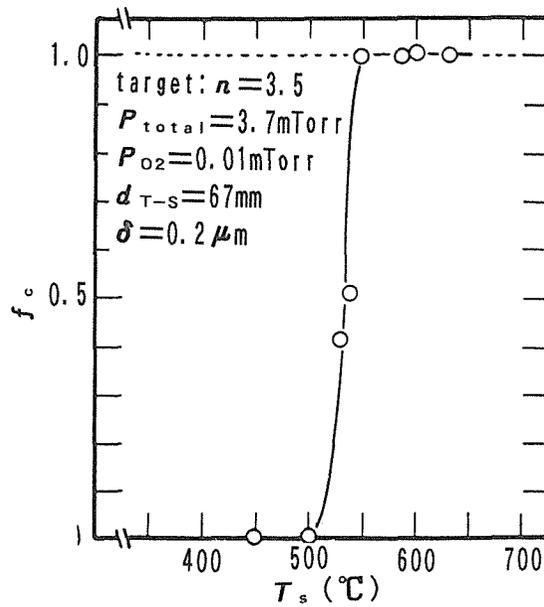


Fig. 2 Dependence of c -axis orientation factor f_c on substrate temperature T_s .

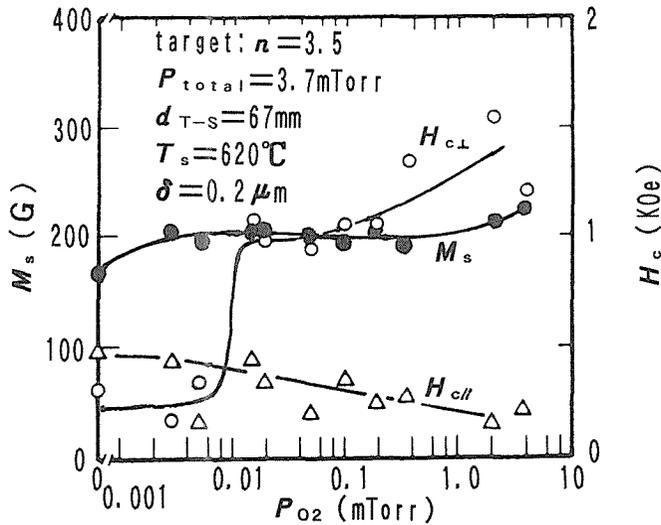


Fig. 3 Dependence of saturation magnetization M_s and coercivity H_c on partial oxygen gas pressure P_{O_2} .

[i] $0 < P_{O_2} < 0.003 \text{ mTorr}$ …薄膜の全層がスピネル相となる。

[ii] $0.003 \text{ mTorr} < P_{O_2} < 0.3 \text{ mTorr}$ …初期層をスピネル相とし、その上に BaM 相が成長する。

[iii] $0.3 \text{ mTorr} < P_{O_2}$ …全層が BaM 相となる。

[i]のスピネル相の格子定数は 8.33 \AA で、強磁性相である。[ii]において、初期層(約 300 \AA)は格子定数が 8.07 \AA の非磁性相で、この上に強磁性 BaM 相が構成される。このため、酸素分圧の M_s への依存性は小さい。

2.2 ゼルゲル法による作製法³⁾

ここで用いるゾルゲル法は、スパッタ法に比べはるかに簡略な装置で成膜できる。その概要は、次の通りである。

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を所定の比率で混合し、蒸留水に溶かしクエン酸を加えよく攪拌する。エチレングリコールを加えて 90°C に加熱すると、時間と共にゲル化する。これを基板(洗浄した表面熱酸化 Si ウェハ)の上にスピコートし、 $T_d = 250^\circ\text{C}$ で加熱・乾燥する。所定の厚さになるまで、スピコートと加熱・乾燥を繰り返す。この膜は非晶質であり、空气中で 600°C 以上で焼成すると結晶化する。Fig. 4 のように、焼成温度が高いほど c 面配向度が向上し、膜厚が増すと配向度が劣化する。磁化曲線の例を Fig. 5 に示す。 $f_c \leq 0.2$ のとき、磁気特性はほぼ等方的である。

2.3 記録用フェライト薄膜作製法の考察

(1) 非加熱基板スパッタ膜の焼成による作製

強磁性 Ba フェライトスパッタ膜を得るには、基板を $550 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱する必要がある。基板温度が 500°C 以下では、非晶質となり強磁性を示さない。これを大気中で加熱すると、強磁性が現れる。

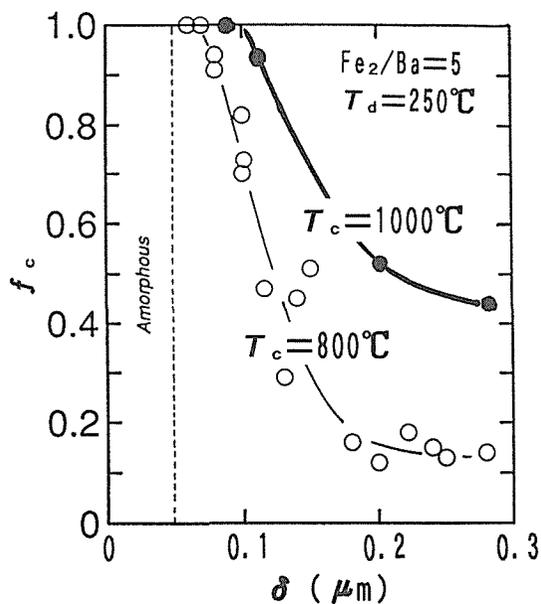


Fig. 4 Dependence of c -axis orientation factor f_c on crystallizing temperature T_c and film thickness δ .

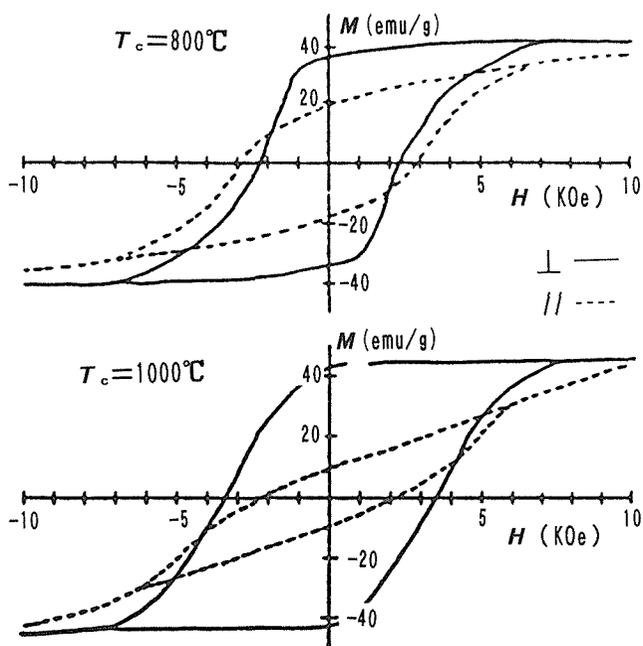


Fig. 5 Magnetization curves of Ba-ferrite thin film prepared at crystallizing temperature 800°C and 1000°C ($\text{Fe}_2/\text{Ba}=5$, $T_d=250^\circ\text{C}$, $\delta=800\text{\AA}$).

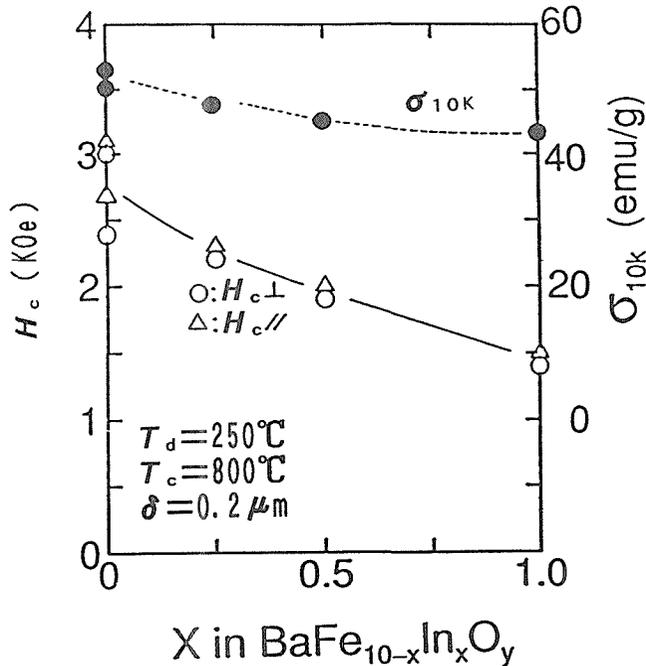


Fig. 6 Dependence of H_c and specific magnetization σ_{10k} at 10k Oe on In content in Ba-ferrite thin film.

実験によると、大気中焼成温度を 850°C 以上とすれば、基板加熱スパッタで得られるのと同等の磁気特性を得ることができる。ただし、等方的な磁気特性を示す。

(2) In 置換 Ba フェライト薄膜

Ba フェライト磁性粉は H_c が $3\sim 4\text{kOe}$ であり、現用のフェライトヘッドでは書込みが困難である。 M_s をなるべく低下させずに H_c を下げるため、通常 Co と Ti を添加する。この手法はゾルゲル法にも適用できる。In 添加の効果を Fig. 6 に示す。Co-Ti 添加ほど顕著でないが、十分な効果が期待できる。

スパッタ法で得られる Ba フェライト薄膜の M_s は、未反応物質を洗浄・除去して得られる Ba フェライト磁性粉と同程度 ($\sigma_{10k}=60\text{emu/g}$) であるが、ゾルゲル法で作製すると $8\sim 13\%$ 小さな値となる。

(3) その他のフェライト薄膜

Ba フェライトと同じマグネットブランバイト形の Pb フェライトや Pb 置換 Ba フェライトは、ゾルゲル法により Ba フェライトより 50°C 低い温度で結晶化が可能である。焼成温度の低減化は、安価な基板を選択する上で重要である。

Co フェライト薄膜はスピネル形で、等方的特性を示す。Ba フェライトより焼成温度を約 100°C 下げられる。ただし、磁化曲線は開いた曲線となる（つまり、 H_c の分布が大きい）。

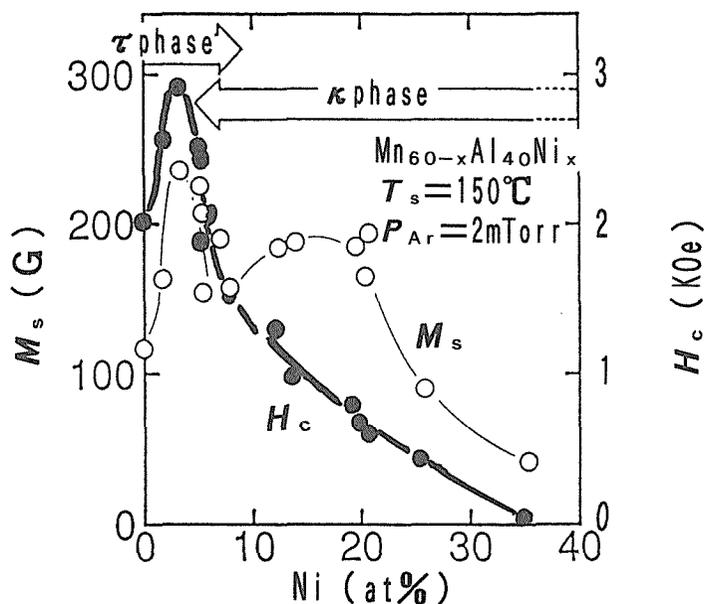


Fig. 7 Dependence of saturation magnetization M_s on Ni content in MnAl thin film.

3. Mn-Al 系強磁性薄膜の特性^{4),5),6)}

MnAl 合金は、限定された組成範囲において強磁性を示すことが知られていた。この相は τ 相といわれ、準安定相である。再現性と磁気特性の向上のため第三元素 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag を添加したが、Ni 添加が比較的安定な特性向上をもたらすことがわかった。

dc マグネトロンスパッタ法による Ni 添加 Mn-Al 膜の、ハードディスクとしての最適な作製条件は、

組成： $Mn_{60-x}Al_{40}Ni_x$ ($x=3-5$)、アルゴン圧：2 m Torr

基板温度：150°C

である。基板温度にも、特性はたいへん敏感に依存する。組成と磁気特性の関係を Fig. 7 に示す。 τ 相で、 M_s , H_c 共に大きな特性が得られる。Fe 添加膜を除いて、Fig. 7 のように τ 相と κ 相の変態組成で M_s の低下が見られる。

Fe, Co, Ni のように Mn より原子半径の小さな元素を添加した Mn-Al の τ 相膜は、膜厚 $\delta < 0.3\mu m$ で $\tau(111)$ 面が優先配向し等方的な磁気特性を示す。 $\delta > 0.3\mu m$ の膜は、 $\tau(110)$ 面が優先配向し面内に磁化容易軸をもつ。

Cu, Zn, Ag のように Mn より原子半径の大きな元素を添加した Mn-Al の τ 相膜は、膜厚に関係なく $\tau(111)$ 面が優先配向し等方的な磁気特性を示す。

Mn-Al 強磁性膜は準安定であり、温度依存性が大きい。 4×10^{-4} Torr の真空中で 50°C のステップで 1 時間ずつ加熱した実験によれば、Mn-Al τ 相膜の M_s は 150°C で 33% 減少

する。第三元素添加により温度依存性が小さくなる。特に、Ni添加により300°Cで2～3%以下の M_s 増加に収まる。

4. あとがき

情報処理機器は、その知的能力を増やすほど、機器の記憶容量が多く必要になる。このため、磁気記憶装置の媒体に課せられる課題は永遠に高密度記録である。

近年、世界的に注目されたのが、我国における垂直記録の研究である。本論文で取り上げたBaフェライト薄膜は、典型的な垂直記録媒体である。垂直記録と水平記録の優劣を一般的に比較して決めることはできない。それは、媒体記録層厚、磁気ヘッド空隙長、媒体ヘッド分離長の三者を、どのような比率で精度よく縮小できるか、にかかっている。この比率によっては、Mn-Al系薄膜のような等方的磁気特性をもつ磁性膜が有利になる場合が生ずる。

参 考 文 献

- 1) 森迫, 松本, 直江, 高周波スパッタ法によるBaフェライト薄膜の作製およびその特性, 電子通信学会論文誌 J 69-C, 902-911 (1986).
- 2) 森迫, 松本, 直江, 垂直磁気記録用Baフェライト薄膜の特性—酸素分圧の影響—, 電子情報通信学会技術報告 CPM87-92, 49-54 (1987).
- 3) 松本, 森迫, 栄岩, 成瀬, 唐沢, ソルゲル熱分解法によるBaフェライト膜の作製, 日本応用磁気学会誌 15, 97-100 (1991).
- 4) 松本, 森迫, 神代, Mn-Al-Ni強磁性薄膜の結晶構造と磁気特性, 日本応用磁気学会誌 14, 327-330 (1990).
- 5) A. Morisako, N. Koshiro, M. Matsumoto, M. Naoe, Crystal structure and magnetic properties of Mn-Al-Ni films prepared by sputtering, J. Appl. Phys., 67, 5655-5657 (1990).
- 6) M. Matsumoto, A. Morisako, and J. Ohshima, Properties of ferromagnetic MnAl thin films with additives, J. Appl. Phys., 69, 5172-5174 (1991).