

氏名	北上修
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成5年4月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和55年3月 東北大学大学院工学研究科資源工学 専攻前期課程修了
学位論文題目	Co-Cr 垂直磁気記録ビデオフロッピーディスク の高出力化及び耐摩耗性改善に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 中村慶久 東北大学教授 脇山徳雄 東北大学教授 荒井賢一 東北大学教授 島田寛

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

情報社会の発展にともない高密度磁気記録技術に対する期待が一層高まりつつある。ところでこれまでの磁気記録技術を支え続けてきたのは、磁性層を面内に磁化し記録を行うという長手磁化方式であった。この方式における高密度化の歴史は常に減磁作用との闘いであり、減磁を緩和するために磁性層の薄手化そして高保磁力化といった対策が施されてきた。しかしこれらの対策を突き詰め高密度化を進めていくと、信号出力の低下そして磁気ヘッドの飽和という問題を生じる。このような状況の中、新たな高密度磁気記録方式として垂直磁化方式が東北大学の岩崎教授により提唱された。この方式では磁性層を膜面垂直方向に磁化し記録を行うため、記録密度が高くなるほど記録磁化に作用する反磁界が減少し、記録パターンが安定化するという特徴を持つ。

筆者等は垂直磁気記録実用化の有力な一候補として、Co-Cr合金直磁化膜を用いた倍密度ビデオフロッピーディスクの研究開発に着手した。しかし、この記録媒体は高密度記録特性に優れる反面、低密度領域の信号出力が現行の長手記録用塗布型媒体に比べ低いという問題があった。またもう一つの問題は耐摩耗性に関連した表面保護被膜の問題である。この課題に対し、従来は主にカーボン等の硬質保護膜による性能改善を進めてきたが、コストが非常に高くなるため低コストな表面保護方法の開発が強く望まれていた。本研究の目的は、Co-Crフロッピーディスクの実用化を目指すにあたっての上記二つの課題を解決することにある。

## 第2章 Co-Cr膜初期成長層の磁気特性と構造

真空蒸着法あるいはスパッタ法などでCo-Cr膜を形成すると、極めて薄い低保磁力初期層上に高保磁力層が成長した疑似二層構造になることが知られている。従来この初期層の存在は記録特性に悪影響を及ぼすものと予想され、その発生を防止する努力がなされてきた。しかし、もし初期層の存在が図1に示すように、馬蹄形磁化モードの形成に寄与するなら、記録磁化は安定化し出力が増加する可能性がある。この推測の妥当性を調べるために、初期層の存在する膜と全く存在しない膜を作製し、両者の記録特性を比較する必要がある。前者の膜についてはその作製は容易であるが、初期層の存在しない膜についてはその作製に成功した例は無い。そこで本研究では先ず第一に初期層の存在しない膜の作製をTi下地を用いて試みた。

図2はCo-Cr膜磁気特性の膜厚依存性に及ぼすTi下地の影響を調べた結果である。下地が介在しない場合、膜厚が500Å以下になると保磁力が急激に低下するが、この厚さ500Åの低保磁力領域が初期層に相当するものである。ところがTi下地を介在させると低保磁力初期層の発生は完全に抑制され、膜厚方向で均質な高保磁力膜を形成できることがわかる。このようにTi下地は低保磁力初期層の発生を完全に抑制するが、この原因を結晶構造、微細構造、Co-Cr合金膜内の偏析組織の面から調べた。その結果、Ti下地は膜の初期成長段階からCo-Cr合金膜内の偏析を助長し、微細偏析構造に起因する強い垂直磁気異方性を発現させる役割を果たしていることがわかった。

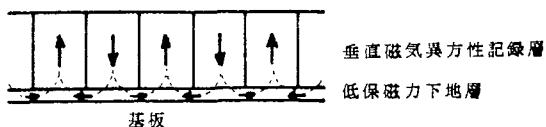


図1 低保磁力初期成長層介在による  
馬蹄型磁化モード形成

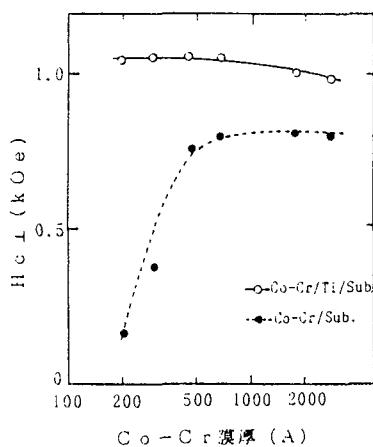


図2 垂直方向保磁力の膜厚依存性

## 第3章 電磁変換特性に及ぼす初期成長層の影響

基板上に直接形成したCo-Cr膜には厚さ500Å程度の低保磁力初期層が存在するが、Ti下地を介在させるとこの初期層は完全に消失する。この両者の記録特性を比較することにより、記録特性に及ぼす初期層の影響を明らかにすることができる。その検討結果を図3に示す。この図より、初期層の存在しないTi下地上のCo-Cr膜（試料B）に比べ、初期層の存在する膜（試料A）の方が1.5倍程度高い出力を示すことがわかる。すなわち低保磁力初期層の存在は再生出力の向上に極めて重要な役割を果たしていることが確認された。初期層の存在により出力が増加する理由は、図1に示したような馬蹄形磁化モードの形成に初期層が寄与し、記録磁化の減磁が抑制されたためと推定さ

れた。

この考え方の妥当性は、記録層裏面の磁極量緩和を考慮した再生出力の理論計算結果からも裏付けられた。

#### 第4章 積層型垂直磁気記録媒体

記録特性に関する低保磁力初期層の検討結果に基づき、新たなリングヘッド記録用媒体としてCo-Cr垂直記録層／極薄軟磁性下地層積層型媒体を考案した。これは、出力増加に寄与する低保磁力初期層に替え、パーマロイなどの極薄軟磁性下地層を介在させれば、より有効に記録層との間で馬蹄型磁化モードが形成され、記録磁化的減磁を抑制できると考えたためである。ただし従来の二層膜媒体のように軟磁性層を厚くすると、リングヘッド記録ではノイズの増加、高密度特性の劣化が生じるため、極力その膜厚を薄くすることにした。

実際にこのような積層型媒体を試作しその記録特性を評価した結果を図4に示す。僅か100A程度の薄いパーマロイ下地の介在により、再生出力は2倍以上に増加し、高密度記録特性の劣化もないことがわかる。しかも下地の介在によるノイズの増加もまったく認められなかった。この新規な積層型記録用媒体は、低記録密度領域の出力が低いという欠点を有していたリングヘッドを用いた垂直磁気記録方式を実用化する上で、新しい解決の糸口を与えるものである。

#### 第5章 Co-Cr膜表面酸化による耐摩耗性の改善

低成本な表面保護方法として表面酸化処理、具体的にはプラズマ酸化及び高温酸化の検討をおこなった。プラズマ酸化に関する検討の結果、膜表面近傍にCrリッチの組成変調酸化領域を形成することが、耐摩耗性の向上に重要な要因であることがわかった。次いでこの結果に基づき、熱エネルギーの付与によりCo-Cr合金内の原子拡散を活発化すれば、より有効に上記Crリッチ組成変調酸化領域が形成できるものと考え、表面酸化処理法をプラズマ酸化から高温酸化に変更した。この処理法の採用により、表1に示すように、現行の塗布型媒体を凌駕する耐摩耗性を確保することができた。AESそしてXPS等の分析によれば、表面酸化処理による耐摩耗性改善は、膜最表面近傍の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とするCrリッチ酸化領域の存在に起因することがわかった。

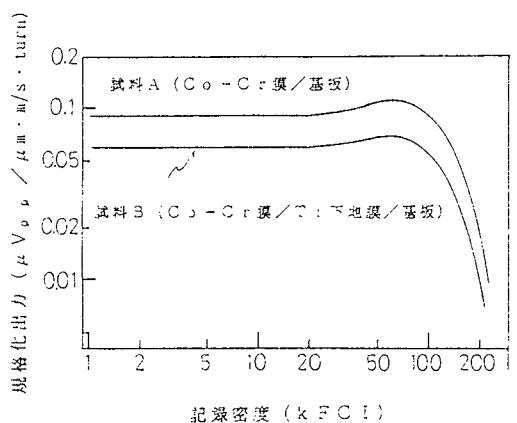


図3 記録特性に及ぼす初期成長層の影響

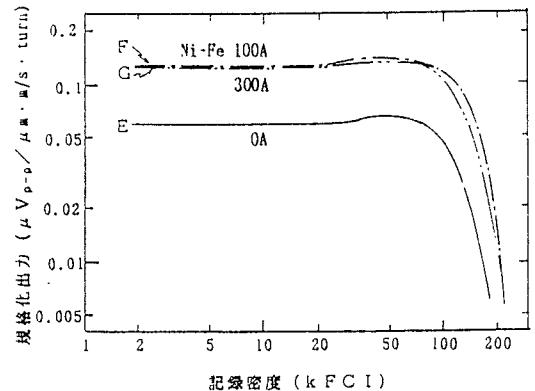


図4 Co-Cr/Ni-Fe積層型記録媒体の記録再生特性

一方、Co-Cr合金の酸化機構については、基本的にWoodの酸化モデルにより説明が可能であることを明らかにした。この酸化モデルに基づけば、基本的に酸化被膜はCoリッチ酸化領域／Crリッチ酸化領域／Co-Cr母合金層という三層構造を有し、酸化を進めすぎると膜表面にCoリッチ酸化領域が厚く成長するようになる。この場合、耐摩耗性改善に寄与するCrリッチ酸化領域が膜深部に進入するため、耐摩耗性の顕著な劣化が再び生じることが予想される。これらWoodの酸化モデルに基づいた予想は全て実験的にも確認され、膜の最表面近傍に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体のCrリッチ酸化領域を偏在させるような酸化条件で処理することが、優れた耐摩耗性酸化被膜を得るために必要であることを明らかにした。

## 第6章 Co-Cr垂直磁気記録媒体のフロッピーディスクへの応用

本研究で開発した高出力化及び耐摩耗性改善技術を組み合わせ、2インチCo-Crフロッピーディスクに適用し、その実用化基本性能について検討した。なお2"径フロッピーディスクは、データ記録及び静止画記録の二通り用いられるため、データフロッピーそしてビデオフロッピーとしての性能評価をおこなった。

データフロッピーとしての評価結果を図5に示す。本研究で開発した積層型媒体の採用により、現行メタル粉塗布型フロッピー(MP)に比べ、全ての記録密度領域に於いて極めて高い出力が得られている。表2、3に当初の高密度フロッピーの開発目標値と積層型Co-Crフロッピーの評価結果をまとめた。これらの結果から明らかなように、当初目標とした基本特性を充分に達成できていることがわかる。また摺動特性の面でも表1に示したように、膜表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体のCrリッチ酸化領域を偏在するような表面酸化処理を施すことにより、現行塗布型フロッピー(MP)を上回る摺動特性を実現することができた。

表1 Co-Cr膜摺動特性の高温酸化処理条件依存性

酸化温度(°C)	処理時間(秒)	摺動強度(パス)
25	—	1
200	40	100 - 2000
250	40	800 - 2300
300	40	3500 - 10000
300	20	3500 - 8500
300	40	3500 - 10000
300	60	3700 - 10000
300	90	- 5000
200A カーボン、ボロン膜		3500 - 10000
メタル粉塗布型フロッピー		500 - 1000

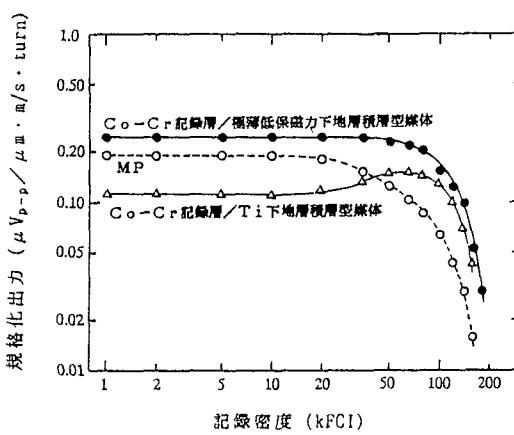


図5 Co-Crビデオフロッピーの記録特性

表2 Co-Crデータフロッピーの記録特性

項目	開発目標	Co-Cr 膜
記憶容量 (MB)	2	2
使用面	片面	片面
規格化出力 ( $\mu V_{p-p}$ )	0.15 以上	0.24
D <sub>50</sub> (KFCI)	130 以上	130

表3 Co-Crビデオフロッピーの記録特性

項目	開発目標	Co-Cr 膜
C (色信号)	-2dB以上	+1.3dB
C/N (輝度信号)	-2dB以上	+6.7dB
C/N (輝度信号)	+6dB以上	+12dB

現行MP基準

## 第7章 結論

高密度2インチCo-Crフロッピーディスクに関する検討をおこなった。実用化への最重要課題は、再生出力の向上と耐摩耗性確保のための低コスト保護被膜形成プロセスの開発であった。出力向上については、リングヘッド記録用媒体として新たに考案したCo-Cr垂直磁化層／極薄軟磁性下地層積層型構造の採用により、現行2インチデータ及びビデオフロッピーの倍密度化のための基本性能を確保することができた。低コスト保護被膜形成プロセスに関しては、表面酸化処理の検討を行い酸化被膜構造、酸化機構そして酸化処理による耐摩耗性改善メカニズムを明らかにした。そして膜表面近傍に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体のCrリッチ酸化領域を偏在させるような酸化処理により、現行の塗布型フロッピーよりも優れた摩擦摩耗特性を実現できる見通しを立てることができた。

## 審査結果の要旨

垂直磁化方式を用いて、高画質な静止画像やデータを多量に高密度で記録できる小型フレキシブル磁気ディスク装置を現用のリングヘッドで実用化するには、低記録密度での出力向上と磁気ディスクの摩擦摩耗特性の改善が不可欠である。著者は、Co-Cr 垂直磁化膜を記録層とする磁気メディアの磁気特性や構造、表面保護層などの改善を図り、ビデオおよびデータ記録用 5 cm 径倍密度フロッピーディスクの実用化を可能にした。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。第 2 章では、スパッタや真空蒸着法で Co-Cr 膜を作製する際に生じる低保磁力初期成長層について述べている。Ti 下地層をもうけると成膜初期から Co-Cr 膜中の偏析が助長され、微細結晶粒の形状磁気異方性が増して、低保磁力初期層の発生が抑制できることを明らかにしている。

第 3 章では、低保磁力初期成長層が記録特性に及ぼす影響を調べ、低保磁力層のある方がないものより低密度領域の出力が増すことを見いただしている。低保磁力層が Co-Cr 層内の反平行垂直磁化転移を磁気的に繋いで馬蹄状磁化モードを形成し、減磁を抑えるためである。これは有用な知見である。

第 4 章では、前章の結果をもとに積極的に低保磁力層を Co-Cr 層の下に敷いたリングヘッド用二層構造垂直磁気メディアの可能性を調べている。厚さが 100 Å 程度の Ni-Fe 膜などを下地層とすると、上層の Co-Cr 膜の垂直磁気特性を損なわずに低密度での出力が約 2 倍増やせることを明らかにしている。

第 5 章では、Co-Cr 記録層をもつ磁気メディアの磁気ヘッド摺動に対する耐摩擦摩耗特性の改善法を述べている。Co-Cr 膜を 300 °C で数 10 秒間酸化処理すると表面の 50 Å 程度に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とする組成変調 Cr リッチ酸化層が形成され、塗布形磁気メディア以上の摩擦摩耗特性が得られることを明らかにしている。これは実用上極めて有用な成果である。

第 6 章では、以上の結果を 5 センチ径フレキシブル磁気ディスクの作製に適用し、記録特性を調べた結果を述べている。データ用として現行より低密度の出力で約 2 dB、記録密度で約 2 倍、ビデオ用として低密度の S/N 比で 1.3 dB、高密度では 12 dB も優れ、かつメタル磁性粉塗布形ディスク以上の摺動耐久性をもつ倍密度データフロッピー及びビデオフロッピーディスクが実現できることを確認している。

第 7 章は結論である。

以上要するに、本論文は、倍密度データ及び高画質静止画像記録用フレキシブル磁気ディスクを、リングヘッドを用いた垂直磁化方式により実用化する上での重要な知見を与えたもので、磁気工学、記録工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。