

# 磁気記録媒体の解決しようとした課題と技術の進化

鈴木博之 (株式会社 日立製作所 中央研究所)

## 概要

金属薄膜を用いた磁気記録媒体は湿式めっき法と乾式めっき法で性能向上が検討されてきた。本報告では乾式めっき法に着目し、特に物理蒸着法で形成した磁気記録媒体について述べる。1970年代に入って金属下地層と組み合わせた初期の面内磁気記録用スパッタディスクが開発された。開発の初期から終わりまでの進化をカバーする5件の面内記録媒体の特許は、媒体ノイズと熱揺らぎを低減するために、単層から多層の磁性膜への変換を提案している。この変換は、分割、もう一つの次元、複合材料の利用といった少なくとも3つの発明原理を含んでいる。

## 1. はじめに

遷移金属のコバルト(Co)は飽和磁束密度が大きく、かつ磁気異方性も大きな工業材料であり、金属薄膜の磁気記録材料として注目されてきた。クロム(Cr)下地層上にCo膜を形成した薄膜は、まず真空蒸着法により研究された[1, 2]。さらにRFスパッタ法により形成されたタンゲステン(W)下地層とCo膜を組み合わせた多層膜[3]や、クロム(Cr)下地層上にCo膜が形成された初期の面内磁気記録媒体が検討された[4, 5]。一連の検討から、良好な磁気記録が可能な合金薄膜には耐食性の問題があり、良好な耐食性を有する合金薄膜の記録特性は優れないという技術矛盾が指摘された[6]。このような背景から、Coを主成分とする記録層を合金化して技術矛盾の解決を試みた。

ハードディスク装置に用いられてきた面内磁気記録用スパッタディスクの開発初期から末期までの進化の例を紹介する。1986年から2005年に提案された5つの媒体の断面模式図を表1に示す。以下、表1に示す構成を有する面内磁気記録媒体の解決しようとした課題とその解決策について技術の進化ならびに発明原理との関連を述べる。

## 2. 面内磁気記録媒体の構成例

### 2.1 特許 3,033,577 号

単体のCoを記録層として用いた場合、耐食性の改善が望まれ、Co-X二元系合金の検討も行なわれた。例えば添加元素XとしてPt[7], Ni[8], Cr[9]等が検討された。このような背景の下、さらに三元合金系へ展開することにより、磁気特性と耐食信頼性の両立を図ったCo-Cr-X合金の例を紹介する。特許 3,033,577号[10]の発明が解決しようとした課題は、「高記録密度化、高信頼化に関する要求が増々高まって来ている。特に金属磁性薄膜の場合には耐蝕性の向上が最大の課題であり、耐蝕性を向上するために、特開昭57-15406, 57-196508で述べられているように、磁性金属にCr, Nbなどの第3元素を添加する提案がなされている。しかしこれ等の発明は、ほとんど磁気記録用テープに関するものであり、コンピュータ用ハードディスクなどの様に、信頼性に関してより厳しい仕様を満たすには至っていない。本発明の目的は、金属磁性薄膜の優れた磁気特性を実質的に維持しつつ、改良された耐蝕性を有するCo-Cr系磁性薄膜から成る磁気ディスク装置用面内磁気記録媒体を与えること」にあった。

表1. 1986年から2005年に提案された5つの媒体の断面模式図 (媒体B~Eの矢印は磁化の方向を示している)

JP 3,033,577	US 5,587,235 JP 3,390,957	US 6,773,834	US 7,273,667 特開 2004-355716	US 2006/0292401A1 特開 2007-4907
C	C	C	C	C
CoCrX alloy X = Zr, V, Ti, Ru, Ni, Rh, Ta, Pd, W, Pt, Nb, Mo, 6 wt.%以上	→ CoCrPt(15-8) 常磁性 CoCr	→ CoCrPtB(14-12-11)	→ Co Alloy	→ CoCrPtB(12-13-10)
Cr	→ CoCrPt(15-8)	Ru	Ru	Ru
基板	Cr-(Ti, Si, W)	→ CoCrPtB(14-12-11)	→ Co Alloy	→ CoCrPtB(12-13-12)
		Ru	Ru	→ CoCrPtB-Ta(23-13-5-2)
		← CoCr11	← CoCrPt(14-6)	Ru
		CrTi10	CrTiB(15-5)	← CoCrPt(16-9)
		-	加熱, 表面調整	CrTiB(10-3)
		RuAl	Ta	加熱, 表面調整
		CrTi	NiTa35	WCo30
		基板	基板	TiCoNi(40-10)
				基板
媒体 A	媒体 B	媒体 C	媒体 D	媒体 E

上記の解決しようとした課題に対して、例えば「基板と、該基板上に形成された中間層と、該中間層上に形成された磁性層と、該磁性層上に形成された非磁性被覆膜と、該非磁性被覆膜上に形成された表面潤滑層とを有し、前記磁性層は、Crの含有量がCoに対して1at%以上22at%以下であるCoとCrを主成分とする合金に、Zr、V、Ti、Ru、Ni、Rh、Ta、Pd、W、Pt、Nb、Moから選ばれる少なくとも1種類の元素の含有量が6wt%以上となる様に添加した合金で構成されたことを特徴とする磁気記録媒体」が登録された[10]。

## 2.2 特許 3,390,957 号 US5,587,235

表1の媒体Aで面記録密度を更に高めるため、媒体に起因するノイズ低減が必要になった。ノイズを低減するために、記録層の厚さ方向の磁氣的相互作用を低減することが有効である。しかしながら、WやCrのような体心立方構造をとる中間層と稠密六方充填構造をとるCo記録層を積層した多層膜では以下の課題があった。CoとWを積層した多層膜[3]の検討では、多層膜形成時の基板温度を500°Cから低下することが隘路になっていた。また、CoとCrを積層した多層膜[11]では、Cr中間層を薄くすると保磁力 $H_c$ が低下することが明らかになっていた。

これらの課題を解決するため、記録層の厚さ方向の磁氣的相互作用を低減し、併せて記録層の結晶配向性を向上することにより、強磁性ではなく記録層と同じ結晶構造をとる「中間領域」を挟んだ構成の表1に示す媒体Bが提案された[12, 13]。

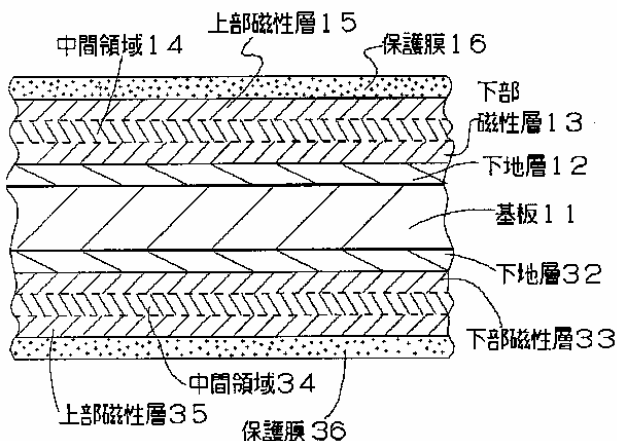


図1. 媒体Bの概念図の一例 [13].

特許 3,390,957 号が解決しようとした課題は、以下の通りである。「従来技術による媒体では、非磁性の金属中間層を形成する必要が生じるために、非磁性下地層と磁性層を形成後、さらに少なくとも一層のCr系薄膜非磁性中間層と磁性層を形成しなければならない。従って、結晶構造の異なった非磁性中間層の形成により上部磁性層

の結晶性が低下し、静磁気特性が劣化するという欠点があった。また高記録密度における媒体ノイズの低減に限界があり、それらの媒体を用いた磁気記憶装置は、単位体積あたりの大容量化に制約があった。」

上記課題に対して、例えば図1に示すような「基板11上に、非磁性下地層12、コバルトCoを主成分とする薄膜合金磁性層13-15が順次積層され、該薄膜合金磁性層は、Co濃度の高い磁性層13, 15間に、Co濃度が低くかつCr濃度が高く主として常磁性体である中間領域14を、膜厚方向に一領域有してなることを特徴とする面内磁気記録媒体」が登録された[13]。

## 2.3 US 6,773,834

表1の媒体Bの熱揺らぎを低減するため、US 6,773,834 [14]に記載の下部磁性層を備えた磁気記録媒体C(表1)も提案された。この媒体Cの特徴は、記録時に下部磁性層の記録磁化がCoCrPtB記録層と同じ方向であるにもかかわらず、信号を再生する際には図2の矢印で示すように記録磁化が反平行になることにある[15, 16]。後述するAFC構造を採用することにより、記録された情報を再生する際に再生信号出力に寄与せず反平行になった最下層CoCr11の記録磁化の2倍の磁化に相当する熱安定性が追加された媒体が提案された[17]。

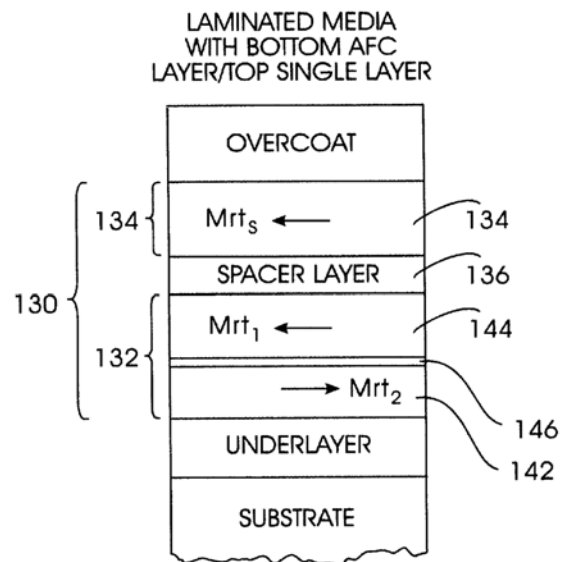


図2. 媒体Cの概念図の一例 [14].

図2に示す媒体として、例えば「基板とこの基板上に形成した反強磁性結合(AFC)層132、強磁性層134とAFC層を分離する非磁性スペーサ層136からなる磁気記録層130において、該AFC層132は第1の強磁性層142と、第2の強磁性層144と、第1と第2の強磁性層の間に設けられ反強磁性結合する膜146からなり、第1と第2の強磁

性層が反強磁性交換結合する厚さと組成を有し、AFC層の第2の強磁性層144と強磁性層134間に形成される非強磁性のスペーサ層136が、強磁性層134とAFC層の第2の強磁性層144間で交換結合しない厚さと組成を有することを特徴とする磁気記録媒体」が登録された[14]。

2.4 US 7,273,667 特開2004-355716号

表1に示す媒体Cに比べ更に高S/Nで、オーバーライト特性に優れ、熱揺らぎに対しても安定な媒体として媒体Dが提案された。US 7,273,667 [18]と特開2004-355716 [19]の解決しようとする課題は以下の通りである。従来の「技術を組み合わせても、1平方ミリメートル当たり100メガビット以上の面記録密度を実現するには不十分であり、更に再生出力を向上させ、媒体S/Nを向上する必要がある。本発明の目的は、高い媒体S/Nを有し、オーバーライト特性に優れ、かつ熱揺らぎに対しても十分に安定な面内磁気記録媒体を提供することである。」

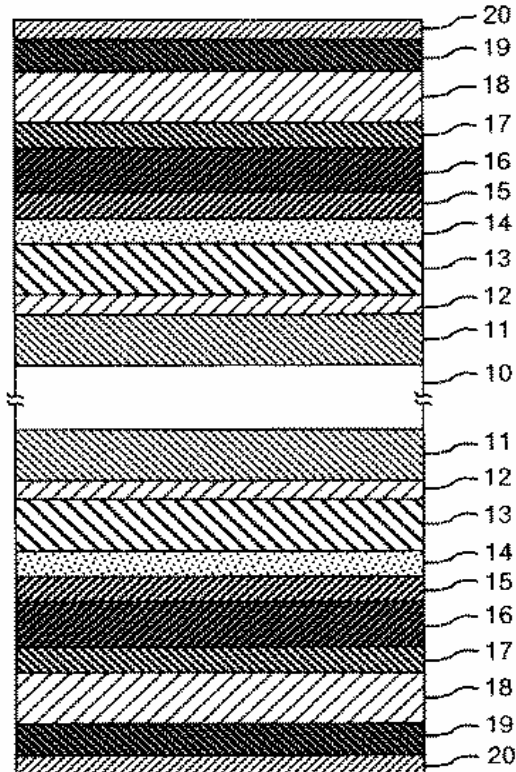


図3. 媒体Dの一実施例 [19].

この課題に対してUS 7,273,667では、「基板10上に下地層11~13、第1の磁性層14、第1の中間層15、第2の磁性層16、第2の中間層17、第3の磁性層18、保護層19、潤滑層20をこの順に形成した磁気記録媒体において、前記第3の磁性層18と第2の磁性層16は少なくとも白金とクロムを含有するコバルト基合金からなり、第2の

磁性層16に含有される白金濃度は第3の磁性層18に含有される白金の濃度以下であり、かつ第3の磁性層18に含有される白金が15原子%以下であり、第3の磁性層18に含有されるクロムの濃度が15原子%以上18原子%以下であり、第3の磁性層に含有されるホウ素の濃度が7原子%以上10原子%以下であることを特徴とする磁気記録媒体」が登録された[18]。

2.5 US 2006/0292401A1 特開2007-4907号

さらにこの媒体のビットエラーレートを改善し、同時に熱揺らぎによる経時変化を低減するため、中央の記録層を厚さ方向に2分割し、ヘッドから遠い側の磁気モーメントを低下させて書き込み性能を高めた、表1の媒体Eに示す特開2007-4907[20]と米国特許出願公開2006/0292401A1[21]も提案された。

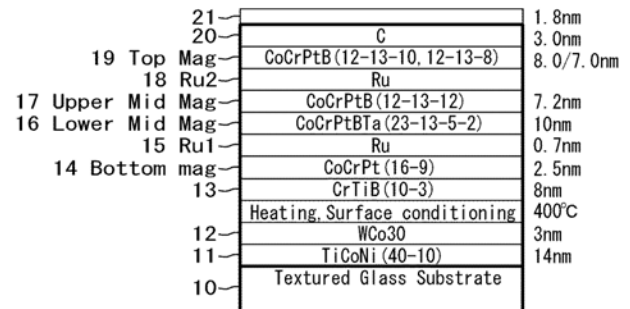


図4. 媒体Eの一実施例 [20].

特開2007-4907では図4に示すように、「基板10と、該基板の上部に形成された下地膜11,12,13と、該下地膜の上部に第1の磁性層14と第1の非磁性中間層15と第2の磁性層16と第3の磁性層17と第2の非磁性中間層18と第4の磁性層19が積層された磁性膜と、該磁性膜の上部に形成された保護膜20とを有し、前記第2の磁性層16の残留磁束密度と膜厚の積 (Brt 2) は前記第3の磁性層17の残留磁束密度と膜厚の積 (Brt 3) より小さく、前記第2の磁性層16は前記第3の磁性層17よりも厚く、前記第2の磁性層16は前記第1の磁性層14と前記第1の非磁性中間層15を介して反強磁性結合しており、前記第4の磁性層19は前記第2の非磁性中間層18を介して前記第3の磁性層17上に形成され、外部磁界を取り去った残留磁化状態で前記第4の磁性層19の残留磁束密度と膜厚の積 (Brt 4) が前記磁性層全体の残留磁束密度と膜厚の積 (Brt\_total) の4.7%から5.2%であることを特徴とする磁気記録媒体」を提案している。

表1の媒体Eの矢印で示すように、信号を再生する場合、第1の磁性層の残留磁化方向に対して、第2から第4の磁性層の残留磁化方向は反平行である。また、Brt 2が

Brt 3 より小さくすることにより、磁気モーメントの大きな記録層 17 を相対的に磁気モーメントの小さな記録層 16 よりも書き込みヘッドに近づけて信号書き込み時にヘッドから遠い側の記録層に対して書き込み易くするようにしている。

### 3. 面内磁気記録媒体の技術進化と発明原理

#### 3.1 記録層の技術進化と発明原理

開発初期の記録層では、下地層あるいは中間層を形成して Co 合金記録層の結晶磁気異方性を利用し、同時に記録層の膜厚方向の磁氣的結合の低減により磁気特性を最適化できることが見出された。すなわち、二層以上の複数層化を図り発明原理(以下#で示す)の「もう一つの次元(#17)」を導入することにより特性向上を実現した。

金属薄膜を用いた磁気記録媒体の実用化に当たり、磁気特性だけでなく耐食信頼性を向上する必要に迫られ、記録層の合金化を検討した(媒体A)。その後、多層化と組み合わせ、種々の合金を積層した#40の「複合材料」へ展開した(媒体B~E)。

媒体C~Eで利用しているAFC結合[22]は、物理的矛盾の解決策として「時間で分割する」ことを考えた場合、「一つのシステムを分割して、相互に相対的に運動可能とするダイナミックス(#15)」や「先取り作用(#10)」、「事前保護(#11)」、「釣り合いの適用(#46)」、「作用の延期(#58)」の実施例であり、部分的な「非対称性の強化」に相当する技術進化とも考えられる[23, 24]。

媒体Eの記録層で書き込みヘッドから遠い記録層の磁気モーメントを低減したのは、「システムの変更/代替(#68)」や「有害な効果の局所化、および/または部分弱体化(#71)」にも関連していると考えられることできる。

#### 3.2 下地層の技術進化と発明原理

媒体Aの下地層が単体元素のCrであったのに対し、媒体BではCr合金が利用されている[25, 26]。合金化によりヘテロエピタキシャル成長時の格子整合性を向上させる考え方は「等ポテンシャル(#12)」に相当する。

媒体AとBで単層の下地層を利用していたのに対し、媒体CからEで多層の下地層を利用し、各下地層の機能が分割されている。この機能の分割は記録層と同様に「複合材料(#40)」の利用に相当する。更に、媒体DとEではCr-Ti合金にBを添加することにより結晶粒を微細化して性能向上を図っている[27, 28]。この解決策は「物体のミクロな構造の変換(#63)」に対応する。

これらの技術進化のトレンドは「単一 - 二重 - 多重」あるいは「自由度の増大」に相当する[23]。

## 4. 結論

表1に示す特許の比較から、面内磁気記録用スパッタディスクの技術進化は「単一 - 二重 - 多重」あるいは「自由度の増大」則による。これらの技術進化は、以下の発明原理も関係している。

- (1) 記録層或いは下地層の「分割(#1)」。
- (2) 記録層や下地層の多層化による「もう一つの次元(#17)」への展開。
- (3) 種々の合金を積層した「複合材料(#40)」の利用。

これらの発明原理の他に、「37個の追加の発明原理[24]」の中にも該当する原理がある。例えば、「物体のミクロな構造の変換(#63)」、「システムの変更/代替(#68)」や「有害な効果の局所化、および/または部分弱体化(#71)」などである。

2005年に製品化された垂直磁気記録媒体も面内磁気記録媒体と同様の進化をしている。今後開発する磁気記録媒体も似た進化を遂げると考えられる。

## 参考文献

- [1] Jean P. Lazzari, I. Melnick, and Dennis Randet, "Thin evaporated films with high coercive force," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-3**, pp. 205-207 (Sep 1967).
- [2] Jacques Daval, and Denis Randet, "Electron microscopy on high-coercive-force Co-Cr composite films," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-6**, pp. 768-773 (Dec 1970).
- [3] Dale F. Berndt, and D. E. Speliotis, "Sputtered hard magnetic thin films of layered Co and W," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-6**, pp. 510-511 (Sep 1970).
- [4] W. T. Maloney, "RF-sputtered chromium-cobalt films for high-density longitudinal magnetic recording," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, pp. 1546 - 1548 (Nov 1979).
- [5] W. T. Maloney, "The optimization of sputtered Co-Cr layered medium for maximum areal density," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**, pp. 3196-3198 (Nov 1981).
- [6] Clifford K. Day, C. Girvin Harkins, Stephan P. Howe, and Paul Poorman, "Thin-Film Disc Reliability - the Conservative Approach," *HEWLETT - PACKARD JOURNAL*, **36**(11), pp. 25-31 (Nov 1985).
- [7] Masahiro Kitada and Noboru Shimizu, "Magnetic properties of sputtered Co-Pt thin films," *J. Appl. Phys.*, **54**(12), pp. 7089-7094 (Dec 1983).
- [8] H. Suzuki, Y. Shiroishi, S. Hishiyama, T. Ohno, Y. Matsuda, F. Matsunaga, and N. Tsumita, "Magnetic properties and corrosion-resistance of sputtered Co-Ni

- and Co-Ni-M films for longitudinal recording,” *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, pp.3411-3413 (Sep 1987).
- [9] Y. Shiroishi, Y. Matsuda, K. Yoshida, H. Suzuki, T. Ohno, N. Tsumita, M. Ohura and M. Hayashi, “Read and write characteristics of Co-alloy/Cr thin films for longitudinal recording,” *IEEE Trans. Magn.*, **24**, pp.2730-2732 (Nov 1988).
- [10] 城石芳博, 菱山定夫, 鈴木博之, 積田則和, 菅沼庸雄, 郷原吉雄, 林 将章, 「磁気記録媒体」, 特許 3,033,577 号 (2000).
- [11] W. T. Maloney, “Sputtered Multilayer Film for Digital Magnetic Recording,” *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, pp.1135-1137 (July 1979).
- [12] Hiroyuki Suzuki, Naoki Kodama, Takao Yonekawa, Tokuhiko Takagaki, Naoto Endo, Katsuo Abe, and Tsuneo Sugauma, “Magnetic recording medium and magnetic recording apparatus,” U.S. Patent 5,587,235 (1996).
- [13] 鈴木博之, 兒玉直樹, 米川隆生, 高垣篤補, 遠藤直人, 阿部勝男, 「面内磁気記録媒体, 該面内磁気記録媒体の製造方法及び磁気記憶装置」, 特許 3,390,957 号 (2003).
- [14] Hoa Van Do, Eric Edward Fullerton, David Thomas Margulies, and Hal Jervis Rosen, “Laminated magnetic recording media with antiferromagnetically coupled layer as one of the individual magnetic layers in the laminate,” U.S. Patent 6,773,834 (2004).
- [15] ノエル アバラ, 岡本 巖, 溝下 義文, 吉田 祐樹, 「磁気記録媒体, 磁気記憶装置, 記録方法及び磁気記録媒体の製造方法」, 特許第3,421,632号 (2003).
- [16] E. Noel Abarra, Iwao Okamoto, Yoshifumi Mizoshita, and Yuki Yoshida, “Magnetic recording medium, magnetic storage apparatus, recording method and method of producing magnetic recording medium,” U.S. Patent 6,753,101 (2004).
- [17] 鈴木博之, どんどん伸びる記録容量, NIKKEI WinPC pp.156-157 (2004.12).  
“AFC Media- Extending the Limits of Longitudinal Recording,” Hitachi GST Home Page, URL:  
[http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/A1A6AED793873C8B862570310072CB97/\\$file/AFC\\_Media\\_FINAL.pdf](http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/A1A6AED793873C8B862570310072CB97/$file/AFC_Media_FINAL.pdf)
- [18] Tatsuya Hinoue, Tetsuya Kanbe, Hiroyuki Suzuki, and Tomoo Yamamoto, “Longitudinal multi-layer magnetic recording medium,” U.S. Patent 7,273,667, (2007).
- [19] 鈴木博之, 神邊哲也, 山本朋生, 檜上竜也, 「磁気記録媒体」, 特開 2004-355716 (2004).
- [20] 鈴木博之, 柏瀬英一, 森永 諭, 檜上竜也, 「磁気記録媒体」, 特開 2007-4907 (2007).
- [21] Hiroyuki Suzuki, Hidekazu Kashiwase, Akira Morinaga, and Tatsuya Hinoue, “Magnetic recording medium for high density recording,” U.S. Patent Application, 20060292401 (2006).
- [22] “IBM’s ‘Pixie Dust’ Breakthrough to Quadruple Disk Drive Density,” IBM のホームページ, URL:  
[http://domino.research.ibm.com/comm/pr.nsf/pages/news.20010518\\_pixie\\_dust.html](http://domino.research.ibm.com/comm/pr.nsf/pages/news.20010518_pixie_dust.html)
- [23] Darrell Mann, “Hands-On Systematic Innovation,” pp.303-334, CREA Press, Belgium, (May 2002),  
中川 徹 監訳, 「TRIZ 実践と効用(1) 体系的技術革新」, pp.285-320, 株式会社創造開発イニシアチブ(2004).
- [24] Darrell Mann, Simon Dewulf, Boris Zlotin, and Alla Zusman, “Matrix 2003: Updating the TRIZ Contradiction Matrix,” pp.117-126, CREA Press, Belgium (July 2003),  
中川 徹 訳, 「TRIZ 実践と効用(2) 新版矛盾マトリックス (Matrix 2003)」, pp.69-83, 株式会社創造開発イニシアチブ(2005).
- [25] 城石芳博, 菱山定夫, 鈴木博之, 大野徒之, 松田好文, 高木一正, 積田則和, 郷原吉雄, 大浦正樹, 「面内磁気記録媒体」, 特許第 2,095,558 号 (1996).
- [26] Y. Shiroishi, Y. Hosoe, A. Ishikawa, Y. Yahisa, Y. Sugita, H. Suzuki, T. Ohno, and M. Ohura, “Magnetic properties and read/write characteristics of Co-Cr- (Pt, Ta)/ (Cr-Ti, Cr) thin film media,” *J. Appl. Phys.*, **73**, pp.5569-5571 (1993).
- [27] 神邊哲也, 片岡宏之, 玉井一郎, 細江 謙, 石川 晃, 棚橋 究, 松田好文, 山本朋生, 「磁気記録媒体およびそれを用いた磁気記憶装置」, 特許第 3,429,777 号 (2006).
- [28] Tetsuya Kanbe, Akira Ishikawa, Ichiro Tamai, Yotsuo Yahisa, Yuzuru Hosoe, Kiwamu Tanahashi, Yoshibumi Matsuda, Hiroyuki Kataoka, Toshinori Ono, Shinji Fukaya, Kazuhiro Ura, Naoto Endo, and Tomoo Yamamoto, “Magnetic recording media and magnetic recording system using the same,” U.S. 7,056,604 (2006).