

内 3-12

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

A Study on Electrochemically Deposited
Thin Films for Magnetic Devices
(電気化学的手法による磁気デバイス用薄膜に関する研究)

申 請 者

本 間 敬 之

Takayuki Honma

応用化学専攻
電子材料化学研究

平成 3 年 11 月

機能性薄膜は電子材料分野を中心に広く用いられ、高度情報化社会の進展を支える基盤のひとつとなっている。このような薄膜の作製手法としては、現在、スパッタ・蒸着などの乾式・物理的手法が主体となっているが、一方、湿式成膜法である電気化学的成膜法は、均一成膜性・生産性に優れ、また電位掃引により単原子層レベルの表面構造制御が可能であるなど、工学・理学双方の見地から極めて重要な手法である。しかしながら、本手法は液相中からの化学反応析出によるため、元来物理学をベースとする薄膜・表面科学分野における検討例は極めて少なく、従って工業的には広く用いられているものの、膜機能物性制御手法・析出機構など基礎的な点については未だ明らかにされていない。

そこで、本手法を高機能薄膜の作製に広く応用することを可能とするため、本研究では、代表的電気化学成膜法である無電解析出法による高機能磁性薄膜を中心に、より高度な機能を有する薄膜の創製およびその機能物性・微細構造の相関性および膜生成プロセスについて、総合的検討を行った。

本論文は7章より構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、序論として、高機能磁性薄膜材料およびその電気化学的作製手法について、従来の研究を概観すると共に、本研究の意義を示した。

第2章では、無電解析出法による高密度垂直磁気記録媒体薄膜の作製および膜機能物性と微細構造の相関性について総合的検討を行った結果を述べた。

2.1節では、種々の特性を示す媒体薄膜の作製について述べた。従来型の無電解CoNiReP複合錯化剤浴を基に、単一錯化剤浴より作製可能な膜、合金系を単純化したCoNiP三元系膜など種々の媒体薄膜が得られることを示し、本手法により広範な機能物性を有する垂直磁気記録媒体作製が可能であることを明らかにした。

2.2節では、CoNiReP薄膜の機能物性と微細構造の相関性について解析を行った結果を述べた。まずこの膜の垂直異方性は膜中Co含量25~40at%程度の領域において発現することを明らかとしたが、このような低Co含量膜においてはfcc構造をとることが予想されるにもかかわらず、この組成領域において膜は<002>配向したhcp結晶からなることを確認した。これは、膜が微視的に不均一な状態であることを示唆しているが、常法による解析ではそのような不均一構造は確認できなかった。そこで酸溶液を用いた選択化学エッチング法により、このような構造の直接観察を試みた。エッチングの進行に伴いCoリッチな強磁性・高結晶性成分が選択的に溶出し、また走査電子顕微鏡(SEM)観察により直径数nm程度程度の極めて微細な溶出痕が確認された。さらに熱処理法を組み合わせた解析を行い、得られた結果の総合的考察より、この膜は<002>配向したCoリッチなhcp強磁性結晶粒子が、非磁性NiP中に磁氣的に独立した状態で微細に分散偏析した構造をとり、その結果、超高密度記録に適した機能特性を示すことを明らかにした。

2.3節では、CoNiP三元系垂直磁気異方性薄膜の磁気特性と微細構造の相関性について論じた。種々の検討より、この膜の垂直保磁力は、浴因子の調整により

1500 Oe程度まで連続的に制御可能であることを明らかにした。反射電子線回折(RHEED)および透過電子顕微鏡(TEM)観察より、この膜は<002>配向したhcpと無配向fccが混在した結晶構造を有し、前者の混在比の増加に伴い保磁力が増大することを明らかにした。また、いずれの保磁力の膜も析出初期に20nm厚程度の低保磁力・低飽和磁化領域を有することを確認した。膜断面微細構造解析においては、上層は<002>配向hcp構造よりなる柱状構造を示すのに対し、初期領域は微細粒が積層した構造を示すと同時に無配向fcc構造をとることを確認した。更に極微領域の組成分析により、この初期領域は極めてNiリッチな組成であることを明らかにした。これらの結果より、初期段階においてはNiの優先的析出により無配向fcc構造をとり、その後膜成長に従い膜本来の<002>配向hcp柱状構造が形成される結果、このような疑似的二層構造が形成されることを明らかにした。

第3章では、これらの磁気記録媒体の記録再生特性について、準軟磁性下地層を付与したCoNiReP/NiFeP二層膜媒体ーリングヘッド系を用いて検討した結果について述べた。

3.1節では、保磁力が百Oe以上の下地層の付与による再生出力増大効果について述べた。従来の検討より、下地層保磁力が数十Oe程度までの場合はいわゆる二層膜効果により再生出力が増大することが明らかとなっているが、さらに保磁力の大きな下地層を用いることにより、出力波形が単峰化すると共に再生出力が大きく増大することを明らかにした。これは、記録時にヘッド磁界により下地層に"記録"がなされ、その面内残留磁化ベクトルと上地記録層の垂直残留磁化ベクトルの位相が同期することによるものであることを明らかにした。

3.2節では、このような"位相同期"効果に影響を及ぼす諸因子について論じた。種々の条件における記録再生試験の結果より、位相同期効果は、記録層厚、下地層保磁力、ヘッド飽和磁束密度、ヘッドギャップ長などの因子に大きく依存することを明らかとし、これらの検討から、ヘッド磁界が十分下地を磁化可能である限りは、下地層保磁力が大きいものほど顕著な出力増大効果が得られることを明らかにした。

第4章では、前章の磁気記録媒体に関する検討より得られた知見を基に、本手法による軟磁性薄膜材料作製について検討した結果を述べた。

4.1節では、ジメチルアミンボラン(DHAB)を還元剤に用いた無電解CoB軟磁性薄膜の作製について述べた。軟磁性薄膜は磁気ヘッド、センサ等の分野に広く用いられているが、従来の乾式成膜法による薄膜は、軟磁性特性発現のために成膜後数百℃における熱処理プロセスを必要とした。これに対し、DHABを還元剤に用いた無電解CoB系浴において、複合錯化剤系を最適化することにより、成膜時より良好な軟磁気特性を有する薄膜が得られることを明らかにした。

4.2節では、この無電解CoB薄膜の更なる特性向上を目的とした種々の検討結

果を示した。CoB 膜は面内方向に磁気異方性を示すことが明らかとなったが、成膜時に外部磁界を印加することにより、この異方性を印加磁界方向に誘導可能であると共に、軟磁気特性も改善されることを確認した。さらにCoB 二元系にFeを添加することにより、特に透磁率が大きく向上することを示し、本手法が軟磁性薄膜作製手法としても高いポテンシャルを有することを明らかにした。

第5章では、膜機能物性の積極的制御手法について、特に初期析出段階による制御を中心に検討した。

5.1 節では、膜初期析出段階に影響を与える諸因子について、代表的無電解薄膜であるCuおよびNiP を用いて、基礎的検討を行った。その結果、膜初期析出段階に影響を与える因子としては、触媒核の密度および活性状態、膜析出活性および単位結晶粒径などが挙げられることを明らかにした。

5.2 節では、下地層による微細構造制御について論じた。無電解CoNiReP 薄膜に非磁性の無電解NiMoP 下地層を付与した場合、上地CoNiReP 層析出初期に前述のCoNiP 膜の場合と同様な低保磁力領域が形成されることを確認した。さらに下地層成膜条件によりこの初期領域厚が連続的に制御可能であることを明らかにし、下地層による膜初期析出段階の制御により疑似的二層構造を有する薄膜の形成、さらにその微細構造制御が可能であることを示した。

5.3 節では、基板にテクスチャー構造を付与することによるCoP 薄膜型高密度磁気記録媒体の磁気特性制御について述べた。基板テクスチャー処理により、テクスチャー溝方向に磁気異方性が誘導されることを明らかにし、磁気特性の向上および積極的制御が可能であることを示した。またその異方性発現の起源について検討を行い、粒子のテクスチャー方向に沿った配向による形状異方性と同時に、結晶レベルからの配向による結晶磁気異方性も膜の異方性発現に寄与していることを明らかにし、以上の結果より、初期析出段階の制御により膜全体の機能物性を精密に制御可能であることを示した。

第6章では、このような膜初期析出プロセスについて、in situ (その場)解析を行った結果について述べた。解析には電気化学系に走査トンネル顕微鏡 (STM) を組み合わせたEC・STMを主に用いた。

6.1 節では、無電解CoNiReP 薄膜のex situ STM観察を行い、SEM、TEMなどの常法による解析結果と比較し、STM解析の有効性を示した。

6.2 節では、NiP 薄膜の電析および無電解析出過程を解析し、前者は核成長主体の成長形態をとるのに対し、後者は連続的核発生主体の成長形態をとることを確認し、両成膜法による膜生成プロセスの差異を明らかにした。さらに後者の場合、膜成長に従い膜表面が平坦化する、いわゆるレベリング現象が起こっていることを明らかにした。

第7章では以上より得られた結果を総括し、高機能性薄膜作製法としての電気化学的成膜手法について包括的に議論した。