低温基板上 Co-Cr スパッタ膜の 磁気特性及び磁化過程

Magnetic Properties and Flux Reversal in Co-Cr Films Sputtered on Low Temperature Substrates

高橋健一・本多茂男・楠田哲三

広島大学工学部, 東広島市西条町下見 (〒724)

K. Takahashi, S. Honda and T. Kusuda

Faculty of Engng., Hiroshima Univ.,

Shitami, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima, 724

Co-Cr films were prepared on polyimide substrates with temperatures of $T_s=27^\circ\text{C}$ and $T_s>150^\circ\text{C}$ by rf sputtering method with application of a magnetic field H_a up to 41 Oe normal to substrates and/or a negative bias voltage V_B up to 150 V at substrates. The films of $T_s=27^\circ\text{C}$ have good orientation of c -axis ($\Delta\theta_{50}=3.2^\circ$) and show magnetization values near those of the bulk materials. In these films, we were able to obtain reentrant perpendicular hysteresis loops having low coercivity $H_{c(\perp)}$ and sharp shoulder, and could observe stripe domains with a width of about $0.3\mu\text{m}$ and also the clear wall motion by the Bitter method. The application of H_a induces a change in Cr-content, saturation magnetization M_s and perpendicular anisotropy K_u . The c -axis orientation is improved by applying V_B up to 50 V and the value of $\Delta\theta_{50}$ becomes larger. In films of $T_s=150^\circ\text{C}$, the values of M_s , K_u and $H_{c(\perp)}$ are higher and c -axis orientation is worse than in films of $T_s=27^\circ\text{C}$.

1. はじめに

Co-Cr 膜は垂直磁気記録媒体として注目されている¹⁾。その磁気特性は成膜時の基板温度 (T_s) に強く依存し^{2)~4)}, $T_s \approx 200\sim 250^\circ\text{C}$ で高保磁力が得られる。保磁力の角度依存性から、Co-Cr 膜の磁化反転機構は主に磁化回転に起因すると考えられている¹⁾。他方、初磁化率及び飽和磁界の膜厚依存性から磁壁移動も無視できないことが報告されている^{5), 6)}。最近、Schmidt らは高感度のカー磁区観察装置を用いて、Co-Cr 膜のストライプ磁区を観察している⁷⁾。また筆者らはビッター法により、低保磁力 Co-Cr 膜のストライプ磁区の磁場依存性を観察している⁸⁾。

本論文では、基板にポリイミドを用いて部分的に低温部と高温部を作り、スパッタ法で同時に両者の領域に作成した Co-Cr 膜の磁気特性及び磁区構造を調べ、磁化反転機構について考察する。また、スパッタ中に負の基板バイアス電圧 (V_B) 及びプラズマ収束磁場 (H_a) を印加した時の、磁気特性の変化について報告する。

2. 実験方法

Co-Cr 膜は RF 二極スパッタ法により、厚さ $50\mu\text{m}$

のポリイミド基板 ($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$) 上に作成した。実験には、直径 100 mm の Co ディスク上に Cr チップを配置した複合ターゲットを用いた。作成条件は到達真空度 1×10^{-6} Torr 以下, Ar 圧力 10 mTorr , 投入電力 100 W で、堆積速度は $170\text{ \AA}/\text{min}$ であった。磁区観察を容易にするため膜厚は約 $1\mu\text{m}$ とした。

基板内に低温部分と高温部分を作るため、基板の片半面を In により銅製の水冷基板ホルダーに貼り付けた。基板表面に熱電対を銀ペーストで付け、スパッタ中の基板温度を測定した。In 接着部分はスパッタ中 27°C 一定であった。以下、この部分を低温部分、また生成膜を低温膜という。他方、In 非接着部分はスパッタ開始から 6 分間で急激に 150°C まで上昇した以後一定であった。以下、高温部分、高温膜という。

磁気特性は VSM で測定した。飽和磁化 M_s には 15 kOe での値を用い、垂直磁気異方性エネルギー K_u は面内ヒステリシスループから面積法で求めた。膜の c 軸配向性は、 $\text{CuK}\alpha$ -X 線を用い (002) 面の回折強度 $I(002)$ 及びロッキング曲線の半値幅 $\Delta\theta_{50}$ により評価した。膜組成は荷電粒子励起 X 線分析法 (PIXE) で決定した。また、磁区観察はビッター法を用いて行った。

Fig. 1 M-H loops of Co-Cr films sputtered at $T_s = 27^\circ\text{C}$ (a) and 150°C (b).

3. 実験結果と考察

Fig. 1 (a), (b) にそれぞれ低温膜、高温膜のヒステリシスループを示す。低温膜は、 c 軸配向性が良く、肩の部分が鋭いリエンタントな低保磁力の垂直磁化特性（実線）を示す⁹⁾。他方、高温膜は低温膜に比べ、 $\Delta\theta_{50}$ 、飽和磁化及び保磁力が大きくなっている。また、垂直磁化曲線の肩の部分は丸くなっており、磁化反転磁界の分散が大きいことを示している。

Fig. 2 に低温膜 (○) 及び高温膜 (●) の $\Delta\theta_{50}$ (a), M_s (b), K_u (c) 及び垂直保磁力 $H_{c(\perp)}$ (d) の Cr 濃度依存性を示す。低温膜では、 $\Delta\theta_{50}$ は組成にあまり依存せず $3\sim 4^\circ$ で、良好な c 軸配向性を示している。低温基板上に作成すると大きな結晶粒がエピタキシー的に堆積していくため c 軸配向性が良くなるものと考えられる⁹⁾。これに対して、高温膜の $\Delta\theta_{50}$ は、Cr 20 at% では約 14° で Cr 濃度とともに減少する。大内らによれば²⁾、 $\Delta\theta_{50}$ はある臨界温度 T_0 まではほとんど温度に依存せず、それ以上では急激に増加し、 T_0 は Cr 濃度とともに上昇する。したがって、高温膜の $\Delta\theta_{50}$ の Cr 濃度依存性は、この T_0 の変化によるものと考えられる。(b) の M_s は、低温膜、高温膜ともにバルクの値（実線）¹⁰⁾ より大きく膜中の Cr 濃度の不均一性を示している。また、高温膜の方がバルクからのずれは大きく、Cr の偏析の大きいことを示している^{3), 4)}。(a), (b), (c) を比較した場合、 K_u と $\Delta\theta_{50}$ の相関は見られず、 K_u と M_s の相関が推測される。すなわち、 K_u は M_s と同様、Cr 濃度とともに単調に減少し、同

Fig. 2 $\Delta\theta_{50}$, M_s , K_u and $H_{c(\perp)}$ versus Cr content for Co-Cr films sputtered on polyimide substrates with temperatures of $T_s = 27^\circ\text{C}$ (○) and $T_s = 150^\circ\text{C}$ (●).

Fig. 3 Relation between K_u and M_s obtained from Fig. 2 (b) and (c).

一 Cr 濃度では高温膜の方が大きい値を示す。(b), (c) から M_s と K_u の関係をプロットすると、Fig. 3 のように高温膜、低温膜ともに

$$K_u = 1.2 \times 10^2 M_s^{1.5}$$

の直線上によくのる^{11), 12)}。(d) の $H_{c(\perp)}$ は、全 Cr 濃度で高温膜の方が著しく大きい。低温膜では、Cr の偏析の割合が小さいため粒子間の磁氣的結合が強く、後述のように磁壁移動が容易であるために保磁力が小さくなるものと考えられる。

Fig. 4 に示すように、面内残留磁化 $M_{r(\parallel)}$ と飽和磁化 M_s と比 $(M_{r(\parallel)}/M_s)$ は $\Delta\theta_{50}$ に比例し、

$$M_{r(\parallel)}/M_s = m_0 + m_1 \Delta\theta_{50} \quad (m_1 = 0.012 \approx \pi/180)$$

で表わされる。 m_0 は低温膜で約 0 で、高温膜では約

Fig. 4 $M_{r(\mu)}/M_s$ versus $\Delta\theta_{50}$.

Fig. 5 Bitter patterns of the Co-Cr film with low coercivity.

0.07 である。高温部の m_0 の値は初期面内磁化層¹³⁾の効果が寄与しているものと考えられる。このように、 c 軸の分散は面内磁化成分に寄与し、 K_u にあまり影響しない。

低温膜の磁区構造をビッター法により観察した。一例を Fig. 5 に示す。これは、垂直磁場 H_{ex} を 6 kOe 印加して飽和させた後、 H_{ex} を下げていく過程で観察したものである。黒い部分が H_{ex} と同一方向の磁化をもつ磁区で、白い部分が逆磁区に相当する。但し、黒、白の面積は、必ずしも各磁区の面積に直接対応しない。飽和状態から H_{ex} を下げていくと $H_{ex}=5.1$ kOe 付近で逆磁区が発生し (a)、更に下げると (b), (c) のように逆磁区がストライプ状に成長する。このように、 H_{ex} の減少とともにストライプ磁区が伸びて行く様子が明瞭に観察され、磁化反転機構は磁壁移動であることがわかる。1.9 kOe 以下では (d) に示すように全体がストライプ磁区によって消磁される。消磁状態での磁区幅 W は黒、白の周期から $W=3000\text{\AA}$ と見積られる。磁壁エネルギー σ_w は

$$\sigma_w = 1.7 M_s^2 W^2 / h$$

で与えられる¹⁴⁾。ここに h は膜厚である。 $M_s=651$ emu/

Fig. 6 TEM cross-section photograph of the Co-Cr film with low coercivity.

Fig. 7 Bitter patterns of the Co-Cr film with high coercivity.

$cc, h=1\text{ }\mu\text{m}$ を用いて、 $\sigma_w=6.5$ erg/cm² が見積られる。これは磁化曲線から見積った値^{5),6)}とかなりよく一致している。

Fig. 6 に Fig. 5 と同一試料の断面 TEM 観察結果を示す。断面は柱状粒子構造をしており、コラム径は膜厚方向に沿ってほとんど変化せず約 500 $\text{\AA}$ である。これは磁区幅の約 1/5~1/6 である。換言すれば、ストライプ磁区は 5~6 個の柱状粒子にわたっており、粒子群の磁氣的結合は強く、粒界間で交換力が働いていることを示している。

Fig. 7 に高保磁力の高温膜の磁区観察結果を示す。明瞭な逆磁区の発生と磁区伸長過程は観察されないが、ストライプ磁区を形成していることが確認できる。このことから、低温膜と同様、高温膜の場合も磁壁移動の寄与が無視できないと考えられる¹⁵⁾。

Fig. 8 にターゲット面に垂直にプラズマ収束磁場 H_a を印加した時の M_s 、 K_u 及び Cr 濃度の変化を低温膜について示す。図中の Cr 組成はターゲット面積比を示す。 M_s 、 K_u とともに $H_a=10\sim 20$ Oe 付近まで減少し、それ以上の H_a では増加している。また、 M_s 、 K_u の H_a 依存性

Fig. 8 H_a dependence of M_s , K_u and Cr content.

Fig. 9 V_B dependence of $\Delta\theta_{50}$ and $I(002)$.

は Cr 濃度の H_a 依存性と密接な関係があることがわかった。実際、Fig. 8 のデータを用いて M_s , K_u の Cr 濃度依存性をプロットすると、それぞれ Fig. 2 (b), (c) によく対応することがわかる。高温部分の基板温度は、 $H_a = 18$ Oe 付近で最も高く、 180°C になっていることが判明した。このことは、 $H_a = 18$ Oe 付近で、最も基板への電子衝撃が大きいことを示しており、この電子衝撃の大きさと組成との間に関係があるものと考えられる。

Fig. 9 に $\Delta\theta_{50}$ 及び $I(002)$ の V_B 依存性を示す。 $V_B = -50$ V の時、 c 軸配向性が最も良く、 $-V_B > 75$ V では c 軸配向性は悪化する。この V_B 効果の傾向はガラス基板の場合¹⁶⁾と同様であるが、配向性が良くなる電圧が -75 V から -50 V にシフトしている。これは基板温度効果によるものと考えられる¹⁷⁾。

4. ま と め

低温膜は、 c 軸配向性が優れており、肩の部分が鋭く、低保磁力で、リエントラントな垂直磁化特性を示す。磁区観察から、膜の磁化反転機構は磁壁移動モードであることが判明した。

高温膜は、 c 軸配向性は劣るが、高保磁力を示す。この高保磁力、高温膜においても、ストライプ磁区が観察され、磁壁移動モードが示唆された。

最後に、PIXE の測定に際してご助力いただいた本学共通講座西山文隆助手に謝意を表する。また、断面の TEM 写真を撮影していただいた東洋曹達工業 (株) に感謝する。

文 献

- 1) S. Iwasaki, K. Ouchi and N. Honda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 1111 (1980).
- 2) 大内, 岩崎: 東北大通研シンポジウム, 131 (1982).
- 3) R. Sugita: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 687 (1984).
- 4) H. Maeda: *J. Appl. Phys.*, **54**, 2429 (1983).
- 5) T. Wielinga, J. C. Lodder and J. Worst: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18**, 1107 (1982).
- 6) S. Honda and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1444 (1985).
- 7) F. Schmidt, W. Rave and A. Hubert: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1596 (1985).
- 8) 本多, 高橋, 楠田: 第 33 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 381 (1986).
- 9) J. W. Smits, S. B. Luitjens, F. J. A. Den Broeder, and A. G. Dirks: *J. Magn. Magn. Mat.*, 920 (1983).
- 10) R. M. Bozorth: "Ferromagnetism", D. Van Nostrand Co. Inc., 289 (1951).
- 11) Y. Fujii, K. Tsutsumi, T. Numata and Y. Sakurai: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2266 (1984).
- 12) S. Honda, N. Yamashita, M. Ohkoshi and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 791 (1984).
- 13) C. Byun, J. M. Sivertsen and J. H. Judy: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3997 (1985).
- 14) C. Kittel: *Phys. Rev.*, **70**, 965 (1946).
- 15) S. Honda, T. Yamakawa and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1468 (1985).
- 16) 山下, 大越, 本多, 楠田: 第 8 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 1 (1984).
- 17) S. Honda and J. Storer: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 337 (1986).

1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録