Co-Cr スパッタ膜の連続作製における垂直磁気異方性の改善法

Fabrication of Co-Cr Film with Large Perpendicular Anisotropy Using a Roll Coater System

安村守人・大内一弘・岩崎俊一

東北大学電気通信研究所, 仙台市片平 2-1-1 (〒980)

M. Yasumura, K. Ouchi and S. Iwasaki

Res. Inst. of Electrical Communication, Tohoku Univ.,
1-1, Katahira 2-chome, Sendai, 980

A roll coater system was investigated for establishment of a mass production system for Co-Cr perpendicular recording media. Improvements of the crystal orientation and the magnetic properties of Co-Cr media with the introduction of new seed layers of Co-Cr itself are described. In the light of these results, a Co-Cr film with a composition gradient in the growing direction but without any seed layer has been proposed and its properties discussed. It was found that the anisotropy field H_k can be remarkably increased for the film with a composition gradient over that of a conventional Co-Cr film. It is concluded that the newly developed Co-Cr film is very suitable for mass production by a roll coater because of its simplified process which requires no sputtering of any seed layers.

1. はじめに

Co-Cr 垂直磁気記録媒体の実用化を図るため、その連続作製法による量産技術が検討されている。この連続作製には、スパッタ及び蒸着の二つの作製方法がある。これらの方法では真空槽内に大量の有機基板を装着し、連続的に基板を送りながら媒体を作製する。この場合、後で述べる理由により、単純な基板装着機構をもつパッチ式に比べて Co-Cr 膜の結晶配向が乱れ垂直磁気異方性が低下する。

そこで本研究では、連続式スパッタ法により、Co-Cr 自身を下地層に用い、結晶配向の改善を図った。さらにこれらの実験事実に基づき、作製工程の単純な組成傾斜型 Co-Cr 膜の提案を行う。この新しい Co-Cr 膜は、結晶配向が改善され大きな垂直磁気異方性をもつ。ここではこのような実用化を目指した Co-Cr 垂直媒体の連続量産について述べる。

2. Co-Cr 膜の連続作成について

スパッタ法において、スパッタ原子の飛来速度は極めて早く、基板移動の効果は無視できる³⁾。ところが、連続

作製により得られる Co-Cr 膜はパッチ式のものに比べて、結晶配向が乱れ、垂直磁気異方性が低下している。その原因の一つは、大型の真空槽やその内部機構、及び大量に装着する有機基板などから発生する不純物ガス¹⁾がある。この対策として基板の加熱ガス出し処理が図られている¹⁾。そのほかには、飛来原子の回り込みや斜め入射効果が結晶配向を乱す原因となる。これは、パッチ式でもマスク端の限られた部分で見られるが、連続式では、基板送り出し部分で発生する²⁾。

したがって、その後に堆積作製される Co-Cr 膜全体の結晶配向が乱れることになる。そこで、飛来原子の回り込みについては、マスクを設けマスクとロールの間隔を小さくしたり⁴⁾初期入射角を制御することにより⁵⁾改善が試みられている。しかし、これらの改善策だけでは不十分で、CoO, Ti, Ge など^{6)~8)}非磁性の下地層を設ける提案もある。この方法はその上に堆積する Co-Cr 膜の結晶配向を良好にする効果があるが、異なる材料ターゲットを設けるなど、作製過程を複雑にする。生産性良く Co-Cr 膜を連続作製するためには、特別な下地層を設けないことが望ましい。

3. 実験方法

Co-Cr 膜の作製は主として連続式 DC マグネトロンスパッタ装置を用いて行った。ターゲットには Co-Cr 合金 (18 wt%Cr, 13 wt%Cr 188×100 mm) GT ターゲットを用い、必要に応じてその上に Cr ペレット (7 mm×7 mm) を配置した。基板には厚み 50 μ m の長尺のポリイミドフィルム (Upilex 50S) を、キャンロールに装着し 190°C で加熱ガス出し処理して使用した。基板温度は基板ホルダーであるロール表面に熱電対を接触させてモニターした。ターゲット基板間距離は 45 mm 一定とし、マスク基板間距離は 3 mm、スパッタガス圧 5 mTorr、連続のフィルム送り状態でスパッタを行った。なお実験の一部にはパッチ式の RF スパッタ装置を用いた。

磁気特性の測定は VSM を用い、異方性磁界 H_k は M-H ループから面積法で求め、膜厚は触針式の表面粗さ計により測定した。Cr の定量は ICP 発光分析により行った。

4. 結果と考察

4.1 強磁性 Co-Cr 下地膜の効果

上に述べた異種材料の下地層をつくるより、Co-Cr 自身を下地層に用いれば作製工程を単純にできる。Fig. 1 に連続作製した場合の Co-Cr 膜の結晶配向 ($\Delta\theta_{50}$) と基

Fig. 1 $\Delta\theta_{50}$ (crystal orientation degree⁹⁾) variations for Co-Cr films sputtered on polyimide film or Co-Cr seed layers (made at substrate temperature of 50°C or 170°C), with changing substrate temperatures.

Fig. 2 Structure of Co-Cr media with a seed layer.

Fig. 3 Variations of the coercive forces of Co-Cr films on Co-Cr seed layers with changing substrate temperature.

板温度の関係を示す。下地を設けず直接ポリイミド基板に成膜した場合 (破線)、温板温度の上昇につれ結晶配向が低下する。これは、大量の有機基板を装着したことにより高温ほどスパッタ中のガス放出が多くなるためである。パッチ式では事前のガス出し工程が十分なので、むしろこれと逆の傾向となることが普通である⁹⁾。

そこで、結晶配向が優れる低温 (基板温度 T_s : 50°C) スパッタ下地膜と結晶配向の乱れた高温 (T_s : 170°C) スパッタ下地膜を作製し、さらにその上に基板温度 (T_{sub}) を変えて Co-Cr 膜を作製した。すなわち Fig. 2 に示すように、まず厚さ約 200 Å の Co-Cr 下地膜を形成し、その上に 1000~2000 Å の厚さの Co-Cr 膜をともに連続スパッタにより堆積させた。

その結果、Fig. 1 に示す実線のように、低温スパッタによる配向の優れた下地膜の上に作製した Co-Cr 膜は、後の基板温度によらず $\Delta\theta_{50}$ は一樣に小さく高配向な膜が得られた。一方、配向の乱れた高温スパッタ下地膜上では結晶配向が低温域から乱れている。Fig. 3 にそのときの H_c の変化を示す。低温スパッタ下地膜を有する Co-Cr 膜は、他と比較して小さな $H_{c(\perp)}$ を示した。しか

Fig. 4 Variations of the anisotropy fields of Co-Cr films on various Co-Cr seed layers with changing substrate temperatures.

し、いずれの下地においても $H_{c(1)}$ は基板温度が高いほど、高くなるという従来と同様の傾向がみられた。

また、異方性磁界 H_k とスパッタ時基板温度との関係 (Fig. 4) から、低温スパッタ下地膜を用いた Co-Cr 膜は、他の下地膜上の Co-Cr 膜よりも大きな H_k を有している。以上のことから、結晶配向の優れた下地膜上の Co-Cr 膜は基板温度を変えても良好な結晶配向を示し、その $H_{c(1)}$ と直接の関係はなく高い H_k が得られることが分かる。

このように基板放出ガスが少ない低温スパッタで得た高配向 Co-Cr 下地はその厚みわずか 200Å でも、その後には生長する Co-Cr 膜の結晶配向を向上させる。すなわちこの Co-Cr 下地は、不純物ガスの影響を軽減し、さらに自己エピタキシー作用により結晶配向の優れた Co-Cr 膜を生長させる。このような効果は、マスクによる飛来スパッタ原子の基板入射角制御によって製膜される薄い高配向 Co-Cr 膜でも既に確認されている⁵⁾。しかし、この下地効果は、基板入射角制御の方法とは独立な現象で、これらの組合せによりさらに優れた効果が期待できる。

ところで、低温スパッタ下地膜では温度の異なる基板送り用キャンを設ける必要があり、装置が複雑になる。そこで我々は同一基板温度でも作製できる Co-Cr 下地膜を考案した。同一基板温度でスパッタを行うと、 M_s の小さい (Cr 含有率の高い) Co-Cr 膜ほど $\Delta\theta_{50}$ の値が小さく、結晶配向は良くなることが知られている⁹⁾。

Table Effects of Co-Cr seed layer on $\Delta\theta_{50}$ for both single layer Co-Cr film and double layer Co-Cr film.

Sample		A	B	C
$\Delta\theta_{50}$ (deg)	Co-Cr Rec. Layer	8.8	5.2	2.9
	Cu-Mo Permalloy	8.8	6.0	3.2
	Co-Cr Seed Layer M_s (emu/cc)	—	4.9 (410)	2.9 (50)

Fig. 5 Arrangement of target and moving substrate for fabrication of CG Co-Cr films.

この現象を利用して、Cr 含有率の高い Co-Cr 膜を下地に用いる方法を考えた。この Cr-rich Co-Cr 下地の上に直接 Co-Cr 膜を、あるいは最初に Cu-Mo Permalloy 膜 (0.5μm)、次にその上に Co-Cr 膜 (0.12μm) をなどの手順の膜堆積実験を行った。その結果を Table に示す。同表から分かるように、この Cr-rich Co-Cr 下地膜を設けると、エピタキシャル成長のためその上に堆積させた Co-Cr 単層膜はもとより、二層膜媒体においてはパーマロイ膜も含めた膜全体の結晶配向が改善される。この方法は同一基板温度で作製できるという利点を持っている。

このような Co-Cr 膜自身のもつ強いエピタキシャル生長機構に基づく結晶配向改善法は連続作製法のみならず、パッチ式のいずれにも適用される。

4.2 組成傾斜型 Co-Cr 膜

連続作製の簡略化を図るため、同一基板温度でスパッタできることから上に述べた Cr-rich 下地膜に作製することを試みた。すなわち、Fig. 5 に示すように、基板が供給される側のターゲット (13 wt%Cr-Co 合金) 上に Cr ペレットを配置し、膜の生長初期に Cr-rich 層を堆積させることにした。膜の生長につれて Cr 含有率が漸減するような組成傾斜型 Co-Cr 膜 (Composition Gradient

Fig. 6 Distribution of saturation magnetization and Cr content for stationary sputtered Co-Cr films.

Co-Cr Layer 以下 CG Co-Cr) を作製できる。この CG Co-Cr 膜は、記録媒体に望まれる大きな垂直磁気異方性と高飽和磁化を同時に満足させると期待できる。

最初に基板を静止させた状態でスパッタし、その時の M_s と Cr 含有率の本来の走行方向（ただし、送り出し側マスク端を $X=0$ cm とした）での分布を Fig. 6 に示す。Co-Cr 膜の生長初期期が低 M_s 層、膜生長が終了する位置付近では高 M_s 層 (700 emu/cc) なることが確認されている。ICP 発光分析により定量したところ、前者は Cr が多く、後者は少ないことが分かった。これは M_s の結果と良く対応しており、 M_s が Cr 含有率の良い指標となる。

次に、実際に基板を送っている状態でスパッタした場合の結果について述べる。基板温度は 150°C である。

まず、膜作製時に基板を送りながら放電を停止したその終端部で組成傾斜型 Co-Cr 膜 (CG Co-Cr) の生長過程をモニターした。すなわち、終端部における Co-Cr 膜をその膜厚の薄い場所から順にサンプリングすれば膜生長の様子がわかる。Fig. 7 に M_s の生長過程における変化を示す。横軸の膜厚は上の方法でモニターした各試料のものである。

組成均一型 Co-Cr 膜と比較して、組成傾斜型 Co-Cr 膜では Cr ベレットを配置したため、その M_s は小さいが、膜生長につれてその値は若干増大する傾向にある。同図の M_s は各膜厚サンプルにおける平均 M_s である。

そこで組成傾斜の様子を知るため、Fig. 7 の各膜厚での平均 M_s をもとにして Fig. 8 に示した、式 (1) により各膜厚における、微小量 ($\delta_2 - \delta_1$ 200 Å) の飽和磁化 M_s'

Fig. 7 Variations of M_s with film thickness for CG Co-Cr films and Co-Cr films made from a conventional target with homogeneous composition.

$$M_s' = \frac{\delta_2 M_{s2} - \delta_1 M_{s1}}{\delta_2 - \delta_1} \dots (1)$$

($\delta_2 - \delta_1 = 200 \text{ \AA}$)

Fig. 8 Calculation method of differential saturation magnetization M_s' .

を求めた。すなわち、Fig. 8 のように δ_1 から δ_2 に膜生長したときその磁束量の増加 ($\delta_2 M_{s2} - \delta_1 M_{s1}$) は、 $\delta_2 - \delta_1$ (200 Å) の膜厚増加による。ここで、 M_{s1} , M_{s2} は平均飽和磁化である。結果を Fig. 9 に示す。各膜厚における微小層の M_s' 値は、組成傾斜型 Co-Cr 膜では組成均一膜とは異なり、膜厚方向に大きく傾斜していることが分かる。そして表面付近では組成均一型 Co-Cr 膜と同程度の M_s となる。このことから、完成された膜内ではおよそ Fig. 9 の分布にそって組成傾斜しているといえる。

Fig. 10 に抗磁力の膜生長に伴う変化を示す。垂直抗磁力 $H_{c(1)}$ は、組成傾斜型 Co-Cr 膜も組成均一型 Co-Cr 膜も同じような変化を示している。組成均一型 Co-Cr 膜が 0.2 μm 以下の領域で最大値をとり若干減少する傾向が見られる。面内抗磁力 $H_{c(2)}$ には明らかな違いが見られ、組成傾斜型 Co-Cr 膜は総じて小さい $H_{c(2)}$ を示す。

Fig. 11 に $\Delta\theta_{50}$ と面積法より求めた垂直異方性磁界 H_k の生長過程の変化を示す。いずれの場合も膜生長につれて $\Delta\theta_{50}$ は小さくなるが、組成傾斜型 Co-Cr 膜の $\Delta\theta_{50}$

Fig. 9 Variations of differential saturation magnetization M_s' of CG and conventional Co-Cr films thickness.

Fig. 10 Variations coercive forces of CG and conventional Co-Cr films with film growth.

は膜生長初期から小さい。この $\Delta\theta_{50}$ の変化に対応し H_k は増大する傾向が見られるが、組成傾斜型 Co-Cr 膜は生長初期から高い H_k を示す。その値は組成均一型 Co-Cr 膜より約 1 kOe 程度大きい。したがって、この H_k の増大は、結晶配向に起因するものと考えられる。

また、生長初期側の Cr 含有率をさらに増しても、 $\Delta\theta_{50}$ はほとんど変化しないので、結晶配向については生長初期層をわずかに Co-rich にすることにより改善されるものと考えられる。しかし H_k については、Cr ペレットの個数を増すとさらに大きくなる傾向が認められた。

このように組成傾斜型 Co-Cr 膜は連続作製において、下地層を設けることなく作製過程も簡便で、得られる膜

Fig. 11 Variations of anisotropy field H_k and $\Delta\theta_{50}$ measurements of CG and conventional Co-Cr films with film growth.

Fig. 12 Dependence of anisotropy field of complete CG Co-Cr film on film thickness compared with that for conventional film.

は垂直磁気異性が大きく良好な結晶配向を有している。

そこでさらにスパッタの投入電力すなわち堆積速度一定の条件で基板の送り速度のみを変えて製膜し、その最終の膜厚を変えて検討した。基板温度は 130°C である。

先の生長過程を表すものとは異なりすべての膜の組成傾斜は完了している。そのときの M_s は、組成均一型 Co-Cr 膜と同様に膜厚には依存しなかった。これはいずれの膜もすべてターゲット全域を通過して作製されているからである。

最も注目すべきことは H_k の膜厚依存性である。その結果を Fig. 12 に示す。組成傾斜型 Co-Cr 膜は、組成均

Fig. 13 Dependence of the coercive force of CG Co-Cr film on complete film thickness compared with that for conventional film.

一型 Co-Cr 膜に比べて 1.5 kOe 以上大きく、0.1 μm の比較的薄い膜厚においても、5 kOe 程度の大きな H_k を有している。この大きな H_k は、前に述べたように組成傾斜型 Co-Cr 膜の結晶配向が優れている ($\Delta\theta_{50}$ が小さい) が原因である。

$H_{c(\perp)}$ はこれまで報告のあったように、0.1 μm と薄くなるにつれて増大する傾向が見られた (Fig. 13)。

組成傾斜型 Co-Cr 膜が、組成均一型の Co-Cr 膜に比べて高い $H_{c(\perp)}$ を示している。その差は Fig. 10 の結果と比べて大きい。このことは、 M_s が異なるので比較が困難ではあるが、基板温度の差 (前者は 150°C, 後者は 130°C) も関係しているものと考えられる。

以上のように完成された組成傾斜型 Co-Cr 膜は、薄い膜厚でも $\Delta\theta_{50}$ が小さく、結晶配向が優れ大きな H_k を示す。Co-Cr 二層膜媒体では、裏打ち層の効果を引き出すためにも Co-Cr 層を薄くする傾向にあるが、以上述べた理由によりこのような場合にも十分対応できる優れた Co-Cr 層の形成が可能となった。

5. ま と め

垂直磁気記録の実用化には、それに用いる Co-Cr 垂直磁気記録媒体の量産法を確立しなくてはならない。垂直磁気記録媒体に望まれる特性としては、高飽和磁化な

らびに大きな垂直磁気異方性が挙げられる。しかし、連続作製においてはバッチ式に比べて垂直磁気異方性が低下する。これは大量の有機基板を用いることと基板を移動しながらスパッタするため Co-Cr 膜の生長初期層の結晶配向に乱れを生じるためである。

本報告で用いた Co-Cr 自身による低温スパッタ下地膜と Co-rich 下地膜は、バッチ式・連続式のいずれの作製法においても、後に生長する Co-Cr 膜だけでなくパーマロイ膜の結晶配向をも高め、その上の Co-Cr 膜の配向までも向上するという効果のあることを見いだした。その結果これらの下地層を有する Co-Cr 膜の垂直磁気異方性は格段に大きい値を示すことが認められた。

連続作製においては組成傾斜型 Co-Cr 膜により、表面層での高飽和磁化を保ちながら結晶配向も改善でき大きな垂直磁気異方性を実現した。その上、本作製法は、特別な下地層を設ける必要のないことから、優れた量産性をも同時に達成できると期待される。

最後に実験に協力された研究生・斎木幸治・伊関清司の両君、分析していただいた本所・相原助手、宇部興産・上田氏、GT ターゲット及びマグネトロン磁気回路の作成に協力された、日本真空・中村、日立金属・遠藤の各氏に、感謝します。

文 献

- 1) 岩崎, 大内, 木村: 第 9 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 8 (1985).
- 2) M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Maeo and S. Yamanaka: *IECE Japan*, **J67-c**, 254 (1984).
- 3) 新村, 直江: 昭和 60 年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会, 299 (1985).
- 4) 伊藤, 田中, 西川, 鈴木: 第 9 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 10 (1985).
- 5) M. Kume, D. Kishimoto, Y. Nakatsuka and Y. Abe: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1161 (1986).
- 6) C. Byun, E. M. Simpson, J. M. Sivertsen and J. H. Judy: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1453 (1985).
- 7) 杉田, 本田: 電子通信学会技術研究報告, **MR8**, 223 (1982).
- 8) 本田, 二本, 吉田, 上坂, 城石, 柿林: 電子通信学会論文誌, **J69-c**, 1 (1986).
- 9) 大内, 岩崎: 通研シンポジウム論文集, **18**, 131 (1982).

1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録