CoCrTa 面内磁気記録媒体の歪と保磁力

Strain and Coercive Force of CoCrTa Longitudinal Thin-Film Media

屋久四男・松田好文・稲垣 譲・正田光広・加藤 章・細江 譲*

(株)日立製作所・ストレージシステム事業部, 小田原市国府津 2880 (〒256)

* (株)日立製作所・中央研究所, 国分寺市東恋ヶ窪 1-280 (〒185)

Y. Yahisa, Y. Matsuda, J. Inagaki, M. Shoda, A. Katou, and Y. Hosoe*

Data Storage & Retrieval Systems Div., Hitachi, Ltd., 2880, Kozu, Odawara, Kanagawa 256

*Central Res. Lab., Hitachi, Ltd., 1-280, Higashikoigakubo, Kokubunji, Tokyo 185

The effects of strain in a magnetic film on the coercive force of CoCrTa longitudinal thin-film media were studied. A wide range of in-plane coercive forces (1900–2600 Oe) was obtained by depositing a CoCrTa film on Cr and CrTi alloy underlayers of various thicknesses. The residual in-plane strain was measured by X-ray diffraction. Compressive strain of up to 3×10^{-3} existed in the magnetic films. The magnitude of the in-plane strain was affected by the thickness and material of the underlayer and the substrate bias. The coercive force was enhanced by the in-plane compressive strain, that is consistent with a negative magnetostriction constant. The relative change in the coercive force was estimated at about 220 Oe per 1×10^{-3} strain.

Key words: thin-film media, strain, coercive force, CoCrTa, X-ray diffraction, magnetostriction

1. はじめに

高密度記録のためには媒体を高保磁力化する必要がある。保磁力は磁性膜の材料により、また膜の配向性や結晶粒径、組成偏析構造といった微細組織などにより影響を受けると考えられているが、その定量的関係付けは未だ不十分である。また磁性膜中の歪と磁気特性が密接に関係していることを示す報告もある。Mauri らは磁性膜に外部から歪を与え、圧縮歪方向の保磁力が増大し、引張り歪方向の保磁力が減少することを報告した¹⁾。Kawamoto らは X 線回折により歪を測定し、テクスチャに沿う方向の圧縮歪が、それと直角方向の圧縮歪より大きいことを示し、保磁力の面内異方性の原因を異方的歪にあるとした²⁾。これらは、負の磁歪定数を持つ Co 系磁性材料の逆磁歪効果を検証したものと言える。また、ヘッドと記録媒体の接触によるディスク装置の障害という視点から、ヘッドが記録媒体に作用する接触応力が磁化の低下、あるいは磁化の反転を引き起こすことも報告されている^{3)~5)}。

本報告は、保磁力発現機構を調べ、高密度記録のための保磁力向上の指針を得るために、保磁力を支配している因子のなかで特に歪に注目し、歪が保磁力に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

厚さ 0.8 mm の 3.5 インチ NiP めっき Al 合金テクスチャ基板 (R_a 3 nm) および超平滑基板 (R_a 0.6 nm) 上に Cr または Cr-10 at%Ti (以下 CrTi₁₀ と略記する) 下地膜 15~75 nm, Co-16 at%Cr-6 at%Ta (以下 CoCr₁₆Ta₆ と略記する) 磁性膜 30 nm, さらにその上に C 保護膜 10 nm を設けて試料とした。成膜は DC マグネトロンスパッタリング法により、基板温度 250°C, Ar 圧 5 mTorr, 下地膜, 磁性膜, 保護膜の成膜速度はそれぞれ 7.1~7.7 nm/s, 2.6~2.7 nm/s, 1.0 nm/s とした。一部試料には下地膜, 磁性膜両方に基板バイアス -200 V を印加して成膜した。このように下地膜厚, 下地膜組成を変え、さらにバイアスを印加することにより、保磁力が約 1900~2600 Oe までのさまざまな試料を得ることができた。

2.2 試料評価方法

各層の膜厚の測定には蛍光 X 線多層膜厚測定装置を用いた。蛍光 X 線強度の較正は、あらかじめ形成した各層の膜厚を、段差測定装置で測定した値を絶対膜厚とすることによって行った。磁性膜の静磁気特性の膜面内保磁力 H_c , 飽和磁化 M_s , 異方性磁界の平均値 $H_{k,avg}$ の測定には振動試料型磁力測定器を用いた。結晶配向性および磁性膜中歪の測定には X 線回折装置を用いた。Cu-K α 点状光を入射 X 線として用いた。測定する磁性膜の結晶粒が小さく、回折ピークがブロードになり $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ が分離されないため K_{α} 0.15418 nm を波長とした。回折ピーク位置決定は半価幅中点法によった。さらに、結晶性、結晶粒径などを透過電子顕微鏡 TEM により観察した。イオンシニングで基板側から研磨して得られた磁性膜の薄片を試料とし、加速電圧 300 kV で明視野像および格子像を撮影した。また 2 次イオン質量分析計 SIMS を使い、膜中の Ar, O, N, H 量を評価した。直径 60 μ m の Cs⁺1 次イオンビームで 160 μ m $\times$ 160 μ m 領域の分析をした。Ar と N についてはイオン化率の高い ArCs⁺, NCs⁺ クラスターイオンで評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 磁性膜の結晶配向と微細組織

Fig. 1 に Cr 下地, CrTi₁₀ 下地, バイアス成膜時の磁性膜の

TEMによる格子像を示す。結晶性、結晶粒径など試料間に目立った差は観察されなかった。またX線回折によるとすべての試料において、CrおよびCrTi₁₀は立方晶(100)結晶面、CoCr₁₆Ta₆は六方晶(11 $\bar{2}$ 0)結晶面が膜面に平行に配向しており、試料間の差はほとんどないことがわかった。

3.2 保磁力の結晶面間隔依存性

CrおよびCrTi₁₀下地層上のCoCr₁₆Ta₆磁性膜の膜面に平行なCoCr₁₆Ta₆(11 $\bar{2}$ 0)結晶面間隔 d と保磁力 H_c の関係をFig. 2に示す。この図に示した試料はすべてテクスチャ基板を使用しているため円周方向の保磁力が半径方向の保磁力より大きくなっており、図中では両者の平均値をプロットし、円周方向保磁力と半径方向保磁力の値を縦方向の線で示した。プロット横の数字で下地膜厚を示し、バイアス成膜である試料はそれも示した。下地膜厚が等しい試料は線で結んだ。これによると下地膜厚が厚くなるにつれてCoCr₁₆Ta₆(11 $\bar{2}$ 0)結晶面間隔が広がり、それに合わせて保磁力が増大する傾向がみられた。下地膜厚が等しくても下地膜組成をCrからCrTi₁₀にすることにより、CoCr₁₆Ta₆(11 $\bar{2}$ 0)結晶面間隔が小さくなり、保磁力が減少した。またバイアス電圧印加によって、CoCr₁₆Ta₆(11 $\bar{2}$ 0)結晶面間隔が広がり、保磁力が増大することがわかった。磁性膜は組成、膜厚ともに一定であるから上記結晶面間隔の変化には、膜中の歪が関係していると考えられる。そこでこれら試料の歪を測定した。

3.3 磁性膜中歪の測定

3.3.1 無歪結晶面間隔の測定 磁性膜中の内部歪の成分には熱歪、真歪がある。熱歪は温度履歴を受ける基板と膜の熱膨

張率の違いから生ずる。これら熱歪、真歪は簡単に言うと体積変化しようとする膜を基板および下地が変形を拘束することによって生ずる。したがって膜に生ずる歪は2次元(面内)歪として観察される。Fig. 3に示すように、例えば面内圧縮歪の場合、膜面に平行な(11 $\bar{2}$ 0)結晶面間隔は伸び、膜面から約60度傾斜した($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0)結晶面間隔は逆に縮む。このように伸びた、または縮んだ結晶面間隔を直接測定することにより歪を求めることができるが、このためには基準となる無歪の結晶面間隔 d_0 を知る必要がある。

面内に圧縮歪が加わると垂直方向には引張り歪を生じ、その途中の角度においては歪が圧縮から引張りに連続的に変化する。言い換えると歪が零になる角度が途中に存在する。歪が零になる角度は次のように求めることができる。Fig. 4に示すように膜面内にX, Y軸、垂直方向にZ軸を定める。これらは主

Fig. 2 Dependence of the coercive force H_c on the CoCr₁₆Ta₆(11 $\bar{2}$ 0) lattice spacing d .

Fig. 3 Explanation of the change in the CoCr₁₆Ta₆{11 $\bar{2}$ 0} lattice spacing caused by the in-plane compressive stress.

Fig. 4 Definition of the principal stress components.

Fig. 1 High-resolution transmission electron micrographs of typical magnetic films.

応力軸であり、主応力を $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ とする。ここで実際の測定では超平滑基板上に成膜した試料を用いるため、応力は面内等方として取り扱うことができ、 $\sigma_x = \sigma_y$ とおける。また Z 方向には応力が働かないから $\sigma_z = 0$ とおける。いま Z 軸から角度 ϕ だけ傾斜した X' 軸を含む新たな直交座標系を考えたとき、X', Y', Z' に軸に関する応力 $\sigma_{x'}, \sigma_{y'}, \sigma_{z'}$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$\sigma_{x'} = \sigma_x \cdot \sin^2 \phi \quad (1)$$

$$\sigma_{y'} = \sigma_x \quad (2)$$

$$\sigma_{z'} = \sigma_x \cdot \cos^2 \phi \quad (3)$$

X' 軸に垂直な面に関する 3 次元応力-歪関係は、歪を $\varepsilon_{x'}$ 、ヤング率を E、ポアソン比を ν とすると次式で与えられる。

$$E\varepsilon_{x'} = \sigma_{x'} - \nu(\sigma_{y'} + \sigma_{z'}) \quad (4)$$

いま、考える X' 軸に垂直な面の歪は零であるから、(1)~(4) 式を $\varepsilon_{x'} = 0$ の下で解くと (5) 式が得られる。この式を満たす角度、すなわち Z 軸から角度 ϕ だけ傾斜した X' 軸に垂直な面間隔が無歪の結晶面間隔 d_0 に等しい⁶⁾。

$$\sin^2 \phi = 2\nu / (1 + \nu) \quad (5)$$

次に、実際の測定例を述べる。測定には基板からの回折が干渉せず、かつ回折強度がある程度大きい $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 回折を採用した。この測定では超平滑基板上に成膜した試料を用いた。その理由は、面内等方であるため応力-歪の取り扱いが簡単であること、および ϕ の大きい角度での X 線回折強度が比較的大きくとれるためである。Cr 下地膜 75 nm 上に $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6$ 磁性膜 30 nm を成膜した試料の $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 60^\circ$ で測定した X 線回折パターンを Fig. 5 に示す。 $\phi = 0^\circ$ に比べ $\phi = 60^\circ$ ではピーク強度も小さく S/N も悪いが、各 ϕ についてそれぞれ 2 回ずつ測定したところ再現性の良いピーク位置を得た。 $\phi = 0^\circ$ 、 $\phi = 60^\circ$ での $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面による回折角 2θ はそれぞれ平均値で 74.555° 、 75.012° であった。 $\sin^2 \phi$ と $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔 d との関係を図 6 に示す。一般に $\sin^2 \phi$

Fig. 5 X-ray diffraction patterns measured at $\phi = 0$ and 60 degrees.

と d は直線関係にある⁷⁾。 $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6$ のポアソン比をバルク Co の値 0.31 とすると、(5) 式によって、 $\sin^2 \phi = 0.473$ ($\phi = 43.47^\circ$) に対応する面間隔 $d_0 = 0.12687$ nm が無歪の $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔となる。

同様に、バイアス電圧 -200 V を印加して成膜した膜厚 30 nm の $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6$ 磁性膜の無歪の $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔を求めたところ、 $d_0 = 0.12721$ nm であった。両磁性膜中の Ar, O, N, H 量を比較したところ、バイアス電圧を印加して成膜した膜は無バイアス膜に比べてすべての元素が増加する傾向にあったが、なかでも Ar 濃度は 3 倍以上に増加した。バイアス印加により、膜中に取り込まれる Ar 濃度が増加することが、無歪状態での結晶格子が広がった原因であると推定される。

3.3.2 磁性膜中歪の測定 膜面に平行な $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔 d を測定し、前節で求めた無歪の $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔 d_0 を基準として、(6) 式から Z 方向の歪 ε_{zz} を算出し、さらに ε_{zz} から (7) 式により面内方向の歪 ε_{xx} を求めた。

$$\varepsilon_{zz} = \ln(d/d_0) \quad (6)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} \cdot (1 - \nu) / 2\nu \quad (7)$$

ポアソン比 ν は先に述べたバルク Co の値 0.31 を用いた。無歪の $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ 結晶面間隔 d_0 は下地膜厚、下地膜組成によらず、磁性膜に固有の値であると仮定した。

3.4 歪と保磁力の関係

以上述べた方法で各試料の磁性膜中面内歪を求めた。Fig. 7 に面内歪と面内保磁力の関係を示す。歪の負の符号は圧縮を意味し、面内方向に $\sim 3 \times 10^{-3}$ 程度の大きい圧縮歪が存在することがわかった。歪と保磁力の間には明らかな比例関係があり、歪による保磁力の変化率は約 $221 \text{ Oe}/10^{-3}$ であった。この歪と保磁力の関係は、Co 系磁性材料の磁歪定数が一般に負であることと一致する。仮に歪がすべて解放されたとすると保磁力が 1759 Oe にまで低下することが予想され、この保磁力が本

Fig. 6 $\text{CoCr}_{16}\text{Ta}_6\{11\bar{2}0\}$ lattice spacing d as a function of $\sin^2 \phi$.

Fig. 7 Dependence of the coercive force H_c on the in-plane strain ϵ_{xx} .

Fig. 8 Dependence of the average anisotropy field $H_{k,avg}$ on the in-plane strain ϵ_{xx} .

材料系、膜質から発現する本来の保磁力であると考えられる。すなわち歪が保磁力に与える影響は、磁性膜の材料、配向性、結晶粒径、組成偏析の程度などによって決まる本来の保磁力をベースに、逆磁歪効果によりその保磁力を増減させる点にある。この保磁力変化は磁気異方性の変化を反映していると考えられたので、いくつかの試料について異方性磁界の平均値 $H_{k,avg}$ を測定した^{8)~10)}。Fig. 8 に面内歪と異方性磁界の平均値の関係を示す。これより圧縮歪により磁気異方性が增大していることが確認された。ここで異方性磁界の変化をもとに、磁性

膜のヤング率をバルク Co の値 210 GPa と仮定し、さらに飽和磁化 M_s の実測値から磁歪定数を計算したところ $\lambda = -20.0 \times 10^{-6}$ を得た。この値は、Kawamoto らの報告の、 $\lambda = -30 \times 10^{-6}$ 、または $\lambda = -25 \times 10^{-6} \sim -40 \times 10^{-6}$ と近い値である²⁾。

磁性膜中の歪は熱歪と真歪の和であるが、熱歪は成膜温度にのみ依存するから、本実験で観察された歪の大きさの変化は真歪の大きさの変化による。下地膜厚が厚くなるにつれて磁性膜中の歪が増大したのは、磁性膜の下地膜からの拘束力が大きくなり真歪が増大したためであると考えられる。下地膜を Cr から CrTi₁₀ にすることにより、またバイアス電圧印加によっても磁性膜中の歪が変化したもの、下地膜と磁性膜の格子定数のミスフィット量が変わり、格子整合による真歪が変化したためであると考えられるが、定量的議論は今後の課題である。

以上ように、薄膜磁気記録媒体では磁性膜中に存在する歪が保磁力を増減させる重要な因子であることを明らかにした。保磁力の温度変化特性など、歪の影響を含んだ現象も多く、媒体の評価や保磁力設計に歪の影響を定量的に考慮することが今後重要になる。

4. まとめ

下地膜厚および下地膜組成を変えて作製した CoCrTa 磁性膜中の歪を X 線回折により測定し、以下の結論を得た。

- (1) 磁性膜の保磁力は材料や配向性、結晶粒径、組成偏析構造などによって決まるのに加えて、膜中の圧縮歪の大きさに比例して増大する。
- (2) 圧縮歪による保磁力の増大は磁気異方性の増大が原因である。
- (3) 磁性膜は基板および下地から応力を受け、面内圧縮歪を生ずる。
- (4) 面内圧縮歪は下地膜厚、下地膜組成、基板バイアスの有無によって変化する。

文 献

- 1) D. Mauri *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1584 (1990).
- 2) A. Kawamoto *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5151 (1991).
- 3) G. F. Hughes: *J. Appl. Phys.*, **54**, 5306 (1983).
- 4) F. Izawa: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 523 (1984).
- 5) Y. Hoshi *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 797 (1984).
- 6) R. P. van Ingen *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **76**, 1871 (1994).
- 7) 日本材料学会編: X 線応力測定法, p. 59 (養賢堂, 東京, 1990).
- 8) D. E. Spiliotis: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1891 (1990).
- 9) J. L. Pressesky *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1596 (1990).
- 10) M. R. Khan *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 2715 (1990).

1994 年 10 月 12 日受理, 1995 年 1 月 20 日採録