Co-Cr-Mスパッタ媒体の組成依存性 Addition of third elements to Co-Cr media

経徳敏明、有明順、本多直樹、大内一弘、*岩崎俊一
AIT (秋田県高度技術研究所)、*東北工業大学

T. KEITOKU, J. ARIAKE, N. HONDA, K. OUCHI and *S. IWASAKI
AIT (Akita Research Institute of Advanced Technology)
*Tohoku Institute of Technology

Abstract

The effects of additive metals (Nb, Ta, Zr and Pt) on properties of Co-Cr alloy thin film media have been studied. It was found that perpendicular coercivities ($H_{c\perp}$) decreased monotonically with increasing Zr addition, while $H_{c\perp}$ increased and exhibited a maximum value with the addition of 3-4 at.% of Nb or Ta and about 12 at.% of Pt. Further addition of Pt seemed to decrease the degree of magnetic isolation between particles. Nb addition provided a higher saturation magnetization (M_s) at the maximum value of $H_{c\perp}$ than that of Ta addition. The effects of simultaneous addition of Nb, Ta and Zr are also described.

Keyword

additive metals, saturation magnetization, perpendicular coercivity, Nb, Ta, Zr, Pt

1. はじめに

垂直磁気記録方式用媒体として、Co-Cr系のスパッタ薄膜が広く検討されている。その際、媒体には高密度記録可能であると同時に低ノイズであることが要求される。このため①大きな垂直磁気異方性、②ある程度高い垂直抗磁力、③磁氣的に孤立した微細で均一な粒子構造などが必要である^{1),2)}。

より高密度記録に適した薄膜を作製するため、Taなどの第三元素添加によるCo-Cr材料の研究が行われている^{3),4)}。今回我々はCo-Cr膜への添加元素をNb、Ta、Zr、Ptとしてその効果を調べた。添加元素として上記4元素を選んだ理由は以下の通りである。Nb、ZrについてはCoに添加した場合に、軟磁気特性を示すが、アモルファスになる⁵⁾ことから微細粒子化が期待できる。なお、Nb添加媒体についてはポリイミド基板におけるRFスパッタおよび、Si基板上的イオンビームスパッタの報告がある^{6),7)}。Ta添加はこれまでのところ磁気特性改善で最も成功した例

のひとつである⁸⁾。Pt添加膜では、垂直磁気異方性を高める効果が期待できる⁴⁾。

本報告ではこれらの元素を添加した場合、さらにこれらの元素を同時に添加した場合の影響について調べた。なお、添加による結晶配向の変化を避けるため、配向促進用Ti下地膜を用いて検討した。

2. 実験方法

成膜はDCマグネトロンスパッタ装置で行った。基板は2.5インチ径のハードディスク用ガラス基板を用いた。ターゲットは直径4インチの19 at.% Cr-Coおよび純Tiを使用し、Nb、Ta、Zr、Ptのペレットをターゲット上に配し、ペレットの間隔を変えることで添加元素の組成を制御した。スパッタ膜の構成は、磁性層の結晶配向性(hcp c軸の垂直配向)を確保するためのTi下地膜をガラス基板上に設定基板温度室温、Ar圧力0.2Paで約70 nm堆積し、その上に磁性層を設定基板温度300 °C、Ar圧力1 Paで約50 nm堆積させた。

X線光電子分光(XPS)により膜の組成を調べた。結晶面間隔、結晶粒子径はX線回折により求めた。また、結晶配向性は全ての試料で約7°以下の $\Delta\theta_{50}$ であることを確認している。磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。垂直異方性磁界 H_k は膜面内の初磁化曲線と飽和磁化 M_s の囲む面積から求めた。

3. 結果と考察

3-1 結晶性

Fig.1にhcp(00.2)面のX線回折線ピーク強度のM添加量依存性を示す。どの添加金属に対しても添加量を増やしていくと、最初強度は増大する。そしてそれぞれある添加量で最大値をとった後減少する傾向が見られるが、ピーク位置、

ピーク強度が各元素によって異なる。即ち、Nb、Ta、Zr、Ptの順番でピークをとる添加量の値が大きい方へシフトし、ピークの形が緩やかになり、さらにピーク強度が小さくなっている。これらからNbの少量添加膜が最も結晶性が良いことが分かる。

Co-Cr-M膜の格子定数 c および結晶粒子径とM添加量との関係をFig.2に示す(破線はバルクCoの格子定数を示す)。Co-Cr薄膜に第三元素を添加すると、全ての添加元素に対して添加量の増大とともに c 軸が増大する。増加率はZr、Nb、Ta、Ptの順で大きくなっている。これら元素の原子半径はPtが最も小さく、NbとTaはほぼ同じで、Zrが最も大きい。従って、原子半径の小さい元素ほどCoの c 面間隔を広げていることが分かる。

Co-Cr-M膜の結晶粒子径は添加量のほぼ全域にわたってPtが最も小さく、また添加量の変化に対してはほぼ27 nmで一定である。Ta、Nbもばらつきはあるがほとんど変わらない。一方、最も微粒子化しやすいと考えたZrでは5 at.%付近に緩やかなピークを示し、それ以上の添加で減少傾向を示している。Zrで微細結晶化するためには数10 at.%以上添加する必要がある。添加量が10 at.%以内では添加元素に依らず結晶粒子径は全て25~33 nmの範囲に入っている。本実験の添加領域ではどの添加金属でも、結晶粒子径に大きな変化は無いと考えられる。これは下地のTiの結晶粒子径が27~33 nmであることから、Co-Cr-M膜の結晶粒子径は下地のTiによって規制されていると考えられる。

3-2 磁気特性

異方性磁界および垂直抗磁力

Fig.3に垂直異方性磁界 H_k の添加量依存性を示す。Zr添加膜では添加量の増加とともに H_k が減少した。TaとNb添加膜はほぼ同様な傾向を示し、添加量3~4 at.%で6 kOe以上の大きな H_k を示し、それ以上の添加では減少した。また、Ptは添加量5 at.%以上で顕著な増加を示し、10 at.%以上で8.5 kOe以上の H_k が得られた。前述Fig.1のhcp(00.2)面のX線強度より評価される結晶性とFig.3に示す H_k との対応関係はみられない。これはTi下地により良好な結晶配向が確保されているためと考えられる。

Fig.4に垂直抗磁力 H_{c1} の添加量依存性を面内抗磁力 $H_{c||}$ (小印)と合わせて示す。 $H_{c||}$ は H_{c1} のほぼ1/3 以下である。Nb、Ta、Pt添加により

Fig.1 Dependence of (00.2) X-ray diffraction intensity of Co-Cr-M films on additive content.

Fig.2 Dependence of lattice constant c and crystallite size of Co-Cr-M films on additive content.

Fig.3 Dependence of H_k of Co-Cr-M films on additive content.

$H_{c\perp}$ はある添加量のところで最大値を持ち、それ以上の添加では減少する。これら $H_{c\perp}$ の振る舞いはFig.3の H_k を反映しており、 $H_{c\perp}$ の添加量による変化の起源が H_k にあることが推察される。一方、Zr添加では添加量の増加に対してピークをとることなく、単調に減少している。これもまた、 H_k に対応している。

Fig.5に膜の $H_{c\perp}$ と H_k の関係を示す。磁化反転機構がStoner Wohlfarth型であれば、 $H_{c\perp}/H_k=1$ であり、非一斉回転磁化モードや磁壁移動型の磁化反転機構が存在すればこの比は小さくなる。Ptの添加量の多い薄膜は大きな H_k 、高い $H_{c\perp}$ を示すが、Nb添加膜、Ta添加膜と比べると $H_{c\perp}/H_k$ が小さい。また、NbとZr添加で H_k が小さくなった場合でもこの比が小さくなっている。これらの $H_{c\perp}/H_k$ の小さい領域では磁性粒子としての微細化、孤立化が進んでおらず、メディアノイズも大きいことが予想される。

飽和磁化

Fig.6に飽和磁化 M_s のM添加量依存性を示す。全ての添加元素において添加量の増加とともに M_s が低下しているが、Ptは他の元素に比べ、 M_s の低下が著しく小さい。NbとTaはほぼ同様な減少量を示すがNbの方が若干小さい。Zrは最も大きな減少を示した。

以上の様に、NbとTaは定量的にもほとんど同様であることが分かった。しかし、Fig.7に示すようにCo-Cr-M膜の $H_{c\perp}$ と M_s との関係には差が見られる。即ちNb添加膜の方が M_s のより大きな領域で大きな $H_{c\perp}$ を示す。これはNb添加では少ない添加量で高 $H_{c\perp}$ 膜が得られることを示している。Pt添加では M_s の低下が小さいものの高

Fig.4 Dependence of H_c of Co-Cr-M films on additive content.

Fig.5 Relationship between $H_{c\perp}$ and H_k .

Fig.6 Dependence of M_s on additive content.

Fig.7 Relationship between $H_{c\perp}$ on M_s .

Hc_⊥膜を得るためには高添加量とする必要があるため、高Ms膜ではNb添加と同程度のHc_⊥しか得られていない。Nb添加ではMs=600 emu/ccで最大のHc_⊥が得られている。MsおよびHc_⊥が高いということより、NbはTaよりもCrの粒界への偏析を促進していると推察される。

3-3. Nb、Ta、Zrの混合添加

次に添加元素をNb、Ta、Zrの組み合わせで同時に添加して最大五元系で薄膜を作製し磁気特性を調べた。

Fig.8に添加元素の合計が2.5~3.6 at.%である膜のHkを添加元素の三元図で示す。Zrの割合が増えるに従いHkは減少していることがわかる。このためZr=0の線上、即ちNb-Taの組み合わせで最もHkが大きくなる。HkはNbとTaの混合添加では少し低下し、若干Nb側での値が大きい。

Fig.9にFig.8の膜のMsとHc_⊥の三元図を示す。括弧内の数字はHc_⊥を示す。Hc_⊥は破線の等高線で示すように、TaとNbの量が多いほど高くなっている。また、Zr=0の線上ではTa、またはNbの単体添加に比べ混合添加では若干低下することがわかる。一方MsはNb量を減らすとともに減少していく傾向があり、ほぼNbの割合だけでMsが決定されている。この図からもTaをNbで置き換えることによってMsを大きくできることがわかる。

4. まとめ

Co-Cr系スパッタ薄膜にNb、Ta、Zr、Ptを添加し、その効果を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- ①Zrは磁気特性を劣化させる。また、結晶粒子径の微細化はそれほど見られない。
- ②Taは3~4 at.%添加で垂直異方性磁界Hk、垂直抗磁力Hc_⊥が増加する。
- ③Nbは3~4 at.%添加でTaと同様に垂直異方性磁界Hk、垂直抗磁力Hc_⊥の増加が見られる。また飽和磁化Msの低下がTaに比べて小さい。
- ④Nb-Taの組み合わせでもTa、Nbの単体添加とほぼ同等の効果がある。
- ⑤Ptは約10at.%以上の添加でHkとHc_⊥が増加する。しかし、高添加領域では磁性粒子の孤立化が進んでいないことが推察される。

謝辞

磁気特性の評価においてご協力頂いた、AITの岡本さおり研究員に感謝致します。

Fig.8 Ternary diagram of anisotropy field, Hk on additive elements.
M (= Nb + Ta + Zr) = 2.5-3.6 [at.%]

Fig.9 Ternary diagram of perpendicular coercivity, Hc_⊥ and saturation magnetization, Ms on additive elements.
M (= Nb + Ta + Zr) = 2.5-3.6 [at.%]

参考文献

- 1) 中村:応用磁気学会誌, Vol.17, 768, (1993).
- 2) 大内:応用磁気学会誌, Vol.17, 798, (1993).
- 3) C. H. Hwang, Y. S. Park, P. W. Jang, and T. D. Lee: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 3733 (1993).
- 4) 松本, 山本, 栗巢, 松浦:第18回日本応用磁気学会学術講演概要集, 359(1994).
- 5) M. Naili and G. Suran: *J. Appl. Phys.* **76** (2), 1141 (1994).
- 6) N. Watanabe, Y. Ishizaka, K. Kimura, and E. Imaoka: *IEEE Trans. Magn.*, **21**, 1368 (1985).
- 7) J. W. Smits and F. J. A. DEN Broeder: *Thin Solid Films*, **127**, 1 (1985).
- 8) M. Naoe, M. Matsuoka, and Y. Hoshi: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4019 (1985).
- 9) 島津, 御手洗, 小林, 高橋, 脇山:日本応用磁気学会誌, **17**, 83 (1993)