Co-Cr-C/Ag/Ti 膜の磁気特性に与える Ag 中間層効果

Effects of Ag Interlayer on Magnetic Properties of Co-Cr-C/Ag/Ti Films

小池邦博・森田博昭・四釜 繁・安達義也・大橋正義・浅見勝彦*

山形大学 工学部, 〒992-8510 米沢市城南 4-3-16

*東北大学 金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

K. Koike, H. Morita, S. Shikama, Y. Adachi, M. Ohashi, and K. Asami*

Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510

*I M R, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aobaku, Sendai, Miyagi 980-8577

(2000 年 10 月 6 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録)

The magnetic properties of Co-Cr-C/Ag/Ti films were investigated in relation to Ag interlayer thickness t_{Ag} . An Ag interlayer 10 Å thick enhanced the perpendicular orientation of the c -axis of hcp Co-alloy crystallites, resulting in the highest perpendicular coercivity $H_{c\perp}$ and the largest squareness ratio $SQR_{\perp}$ of the perpendicular hysteresis loop. Atomic force microscope (AFM) observation of Ag/Ti films with various t_{Ag} showed that the surface morphology of them became finest and surface roughness became large at $t_{Ag} = 10 \text{ Å}$. The morphology of the Co-Cr-C layer corresponds closely to that of the Ag/Ti under layer. The size of the hcp-Co alloy particles, therefore, became finest at $t_{Ag} = 10 \text{ Å}$, and the large perpendicular coercivity can be explained by the c -axis orientation of the fine hcp-Co alloy crystallites.

Key words: granular magnetic films, Co-Cr-C system, Ag interlayer effect, perpendicular magnetic anisotropy

1. はじめに

グラニューラー強磁性薄膜は、非強磁性元素マトリックス中に単磁区寸法の強磁性結晶粒子が分散した構造を持っている。このため粒子間に働く磁気相互作用が弱められ、保磁力が増加することや媒体ノイズが小さくなることが知られている¹⁾。このグラニューラー構造に起因する特徴を生かし、その磁気特性を改善して磁気記録媒体などに応用するためには、マトリックス中の強磁性結晶粒子の結晶性を改善することや、粒子サイズの均一化、さらに結晶磁気異方性の配向性等を改善する必要がある。このため、Cr 下地層や $\text{CoCr}_{34}/\text{CrTi}_{25}/\text{NiTa}_{37.5}$ 三層下地層を用いて、Co 系グラニューラー強磁性薄膜の hcp-Co 基合金結晶粒の c 軸を面内配向させ、面内保磁力や面内角型比などの磁気特性を改善する試みがなされている²⁻⁵⁾。また、 CoPt-SiO_2 グラニューラー膜においてわずかな Ag 元素の添加が、 $L1_0$ 構造を持つ CoPt 結晶粒の低温析出と、その c 軸垂直配向を促進する効果を有することが報告されている⁶⁾。一方、Co-Cr-C グラニューラー強磁性膜を様々な下地層上に形成し、その結晶構造や磁気特性に与える下地層と熱処理温度の影響が検討されてきた⁷⁾。この結果、hcp(00·2)配向の Ti 下地層上に 10 Å 厚の Ag 中間層を堆積させ、さらに Co-Cr-C グラニューラー強磁性層を堆積させて 550°C で熱処理した場合に、垂直保磁力 $H_{c\perp}$ が増加することが報告されている⁷⁾。この興味深い現象は、Co-Cr-C 層の初

期成長過程に Ag 層の表面形態が影響を与えた結果、Co-Cr-C 層の膜構造が変化するためであると推定される。そこで本研究は、hcp(00·2)配向の Ti 下地層の上に様々な厚さの Ag 層を堆積させ、さらにその上に Co-Cr-C 磁性層を堆積させた Co-Cr-C/Ag/Ti 膜を作製し、その膜表面形態や結晶構造の評価を通して Co-Cr-C 層の磁気特性に与える Ag 中間層の効果を検討した。

2. 実験方法

3 元 rf スパッタ装置により、Ar ガス圧を 40 mTorr、投入電力を 17.63 W/cm² として Co-Cr-C/Ag/Ti 膜を SiO_2 基板上に堆積させた。磁性層の堆積には $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22}$ 合金ターゲット上にカーボンチップを配置した複合ターゲットを用いた。オージェ電子分光装置によって測定された磁性層の組成は $(\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22})_{45}\text{C}_{55}$ であった。Ag 中間層と Ti 下地層の堆積には 99.9% の純 Ag と 99.9% の純 Ti ターゲットを各々用いた。Co-Cr-C 磁性層厚は 2000 Å とし、Ag 中間層厚 t_{Ag} は 0 Å から 1000 Å の範囲で変化させ、Ti 下地層厚は 1000 Å とした。なお、本論文に示された膜厚は、接触式段差計を用いて測定した堆積速度と、シャッター開閉時間から計算した値である。Ti 下地層堆積中の基板温度 T_{sb} は、(00·2) 垂直配向促進のために 200 °C 一定とした。一方、Co-Cr-C 層および Ag 層の T_{sb} は雰囲気温度であり、各層の堆積開始時に約 30°C であったものが、終了時には最高でおよそ 95°C まで上昇している。しかし、層境界付近の成膜時には $T_{sb} \sim 30^\circ\text{C}$ であり、この様な温度では各層の相互拡散は生じていないものと考えられる。試料作成後、真空中で 550°C × 30 分間の熱処理を行った。室温の磁気特性を、最大印加磁界を 10 kOe として、試料振動型磁力計 (VSM) によって測定した。膜表面形態の観察、表面粗さ、結晶構造の評価には、それぞれコンタクト型原子間力顕微鏡 (AFM) と X 線回折装置 (XRD) を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 磁気特性

Fig. 1(a), (b) に垂直保磁力 $H_{c\perp}$ が最大となる 550°C で熱処理された Co-Cr-C/Ag/Ti 膜の (a) $H_{c\perp}$ と面内保磁力 $H_{c\parallel}$, そして (b) 垂直角型比 $SQR_{\perp}$ と面内角型比 $SQR_{\parallel}$ の Ag 中間層厚 t_{Ag} 依存性を示す。 $t_{Ag} \leq 50 \text{ Å}$ の範囲においては、 $H_{c\perp}$ は $H_{c\parallel}$ よりも大きく、 $H_{c\perp}$ は $t_{Ag} = 10 \text{ Å}$ において 1330 Oe の最大値を示した。 $t_{Ag} \geq 100 \text{ Å}$ では、 $H_{c\perp}$ と $H_{c\parallel}$ はともにほぼ同じ値を示し、 t_{Ag} と共にわずかに増加している。よって、約 10 Å の Ag 中間層の導入は保磁力を増加させる効果を持つと言える。また、 $t_{Ag} = 10 \text{ Å}$ では $SQR_{\perp}$ も 0.62 で最大値

Fig. 1 Ag interlayer thickness t_{Ag} dependence of (a) coercivity H_c and (b) squareness ratio SQR for Co-Cr-C/Ag/Ti films.

を示し、 $SQR_{//}$ は0.37の最小値を示している。As-depo. 状態の $(Co_{78}Cr_{22})_{45}C_{55}/SiO_2$ 膜はアモルファス構造を持ち超常磁性的であり、これを熱処理することによって強磁性膜へと変る⁷⁾。このことから、図の熱処理された試料の保磁力 H_c や角型比 SQR の t_{Ag} 依存性は、強磁性であるCo-Cr合金粒子の析出状態が t_{Ag} に強く依存している可能性を示唆している。そこで、この様な磁気特性の t_{Ag} 依存性を結晶組織的観点から考察するために、Co-Cr結晶粒の析出状態をXRD測定により評価した。

3. 2 X線回折像

550℃で熱処理したCo-Cr-C/Ag/Ti膜について、X線回折像の t_{Ag} 依存性をFig. 2に示す。図中の実線と破線は、各々純Co結晶粉末試料におけるhcp構造とfcc構造の反射角位置である。図にはCo-Cr結晶のhcp(10·0)、(00·2)、(10·1)およびfcc(111)回折ピークが見られる。さらに $2\theta = 43^\circ$ 付近にはTetragonal- $AgTi_3(200)$ と考えられる回折ピークも見られる。Co-Cr結晶のhcp(10·0)回折ピークの幅が広がり、ピーク位置がhcp-純Co結晶粉末試料のものより低角側へシフトしていることは、CoCrPt_{100-x}-C_x/Cr膜での高C濃度試料におけるCのhcp-CoCrPt結晶格子への侵入による、a軸長の伸びに起因するhcp(10·0)回折ピークの低角側シフト⁵⁾と似ている。

図の結果において特に注目される点は、 $t_{Ag} = 10\text{Å}$ の場合にhcp-Co-Cr(00·2)ピークが強くなっているように見えることである。(Agが存在する場合は、 44.27° にfcc(200)の回折ピークが出るはずであるが、As-depo. 状態でも回折ピークは検出されなかった。) よって、 $t_{Ag} = 0, 10\text{Å}$ において 44.5° 付近に見られる大きなピークは、Co-Cr結晶粒子のhcp(00·2)とfcc(111)回折ピークが重なったものと考えられる。また、純Co結晶粉末の最強線位置に対応するhcp(10·1)回折ピークはほとんど見えないの対

Fig. 2 Ag layer thickness t_{Ag} dependence of XRD patterns for annealed Co-Cr-C/Ag/Ti films. Solid lines and broken lines are reflection angles of hcp Co and fcc Co samples, respectively.

して、強いhcp(00·2)面が基板と平行、すなわちc軸が垂直配向しているものと考えられる。この結果は、磁気特性の t_{Ag} 依存性に見られる10Åでの $H_{c\perp}$ や $SQR_{\perp}$ の著しい増大の結果と一致している。なお、図には示されていないが、Ag中間層が薄い場合は、熱処理によって $2\theta = 38.1^\circ$ にcubic- $Co_2Ti(220)$ 回折ピークが現れるため、Ag中間層界面を介してTi下地層とCo-Cr-C磁性層の相互拡散が起こっていると考えられ、 Co_2Ti は非強磁性であるので、Cマトリックスと同様に強磁性のCo-Cr結晶粒子の磁気的な孤立度を高めている可能性がある。一方、 $t_{Ag} \geq 100\text{Å}$ の場合は、fcc(200)回折ピークが検出できないので、その存在を議論することは難しい。しかし、hcp(10·0)と(10·1)回折ピークの強度がほとんど等しいことから、磁化容易軸であるc軸は面内方向に多く分布しているものと考えられる。この結果は $SQR_{\perp} < SQR_{//}$ となっている実験結果にも対応している。

3. 3 表面形態

550℃で熱処理されたCo-Cr-C/Ag/Ti層の磁気特性や結晶構造は、Ag中間層厚 t_{Ag} に強く依存することが示された。Ag中間層の結晶化に及ぼす効果としては、Ag原子の拡散に伴う周りの原子の拡散促進効果が挙げられるが^{6), 8)}。この効果だけでは t_{Ag} 依存性を説明することは困難である。次に考えられる効果として、Ag微粒子がTi下地層上に分散することによってCo-Cr-C層の成長が阻害され、磁性微粒子が微細化されることが考えられる。この様な可能性を調べるために、Ag/Ti下地層とその上に形成されたCo-Cr-C層の表面構造を比較検討してみた。まず SiO_2 基板やTi膜および様々な t_{Ag} のAg/Ti層の表面形態を $5000\text{Å} \times 5000\text{Å}$ の走査範囲でAFMにより観察した結果をFig. 3に示す。 SiO_2

ガラス基板の表面には研磨傷と考えられる交差した直線の凹凸が見られるが、平均中心面粗さ R_a は $3.2 \text{ \AA}$ で比較的平坦である。この基板を 200°C に基板加熱しながら形成した Ti 膜の表面は、三角錐や菱形の形状を持つ結晶粒から構成されており、それらの平均粒子径 D は約 $440 \text{ \AA}$ であり、 R_a は $18.7 \text{ \AA}$ であった。また、XRD 測定の結果、hcp(00-2)面が強く垂直配向していることが明らかとなっている⁷⁾。この Ti 層に色々な厚さの Ag 層を堆積させたところ、 $t_{\text{Ag}} = 10 \text{ \AA}$ の場合は、Ti 粒子の表面に 1~2 個程度の小さな Ag 粒子が点在しており、その D はおよそ $330 \text{ \AA}$ であった(c)。 $t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$ の場合は Ag 粒子同士が繋がり、または膜となって Ti 粒子の表面を覆っている(d)。 $t_{\text{Ag}} > 100 \text{ \AA}$ では、Ag 粒子同士を繋ぐ網目状の組織となり、粒径も大きくなっている(e)、(f)。

上述の下地層に Co-Cr-C 層を堆積させ、 550°C で熱処理をした後の表面形態を Fig. 4 に示す。Ti 層上に堆積した Co-Cr-C 層は、小さな球状粒子が 15~20 個集まって構成される平均直径が $550 \text{ \AA}$ の集合粒子から成っており、それらの粒子間には明瞭な粒界が見られた。一方、 $t_{\text{Ag}} = 10 \text{ \AA}$ の場合は、Ti 下地層の場合に比べて集合粒子の平均直径が小さく、およそ $450 \text{ \AA}$ であった。そして、 $t_{\text{Ag}} \geq 100 \text{ \AA}$ の場合は、Co-Cr-C 粒子サイズは t_{Ag} と共に増加している。ここに示された表面形態は、Co-Cr-C 層の表面形態が熱処理によって変わらないことから、As-depo. 状態で既に形成されていたものと考えられる。Fig. 5 に、 $t_{\text{Ag}} = 10 \text{ \AA}$ の Co-Cr-C/Ag/Ti 膜についての (a) As-depo. 状態、および (b) 450°C 、(c) 550°C で熱処理した試料の AFM 像を示したが、表面形態は変わらないことを示している。結果として、Fig. 3 と Fig. 4 を比較してみると、Co-Cr-C 強磁性層の表面形態は、下地層の表面形態を強く反映しており、 $H_{\perp}$ の大きくなる $t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$ の時に粒径は最も小さくなっていることが分かる。この結果は、Co-Cr-C 層が下地層から表面まで同じ太さで柱状に成長していることを示す断面 SEM 観察結果によっても裏付けられている⁹⁾。

Ag/Ti 下地層と Co-Cr-C/Ag/Ti 膜の平均粒径 D と表面粗さ R_a の t_{Ag} 依存性を Fig. 6 に示した。ここでも下地層と Co-Cr-C 層の表面形態に対応関係のあることが示されている。どちらの試料の D も $t_{\text{Ag}} \leq 50 \text{ \AA}$ の範囲では小さく、 $t_{\text{Ag}} \geq 100 \text{ \AA}$ の範囲では、大きくなっている。Ag/Ti 下地層の R_a もこれと同様な t_{Ag} 依存性を示す。一方、Co-Cr-C 層の R_a はこれらの t_{Ag} 依存性とわずかに異なっており、 $t_{\text{Ag}} < 100 \text{ \AA}$ の R_a の値が $t_{\text{Ag}} = 100 \text{ \AA}$ のものに比べやや大きい。ここで、 D および R_a の t_{Ag} 依存性が $t_{\text{Ag}} = 100 \text{ \AA}$ を境にして明瞭に異なることが注目される。同様な t_{Ag} 依存性は Fig. 1 の H_c や SQR にも見られる。この結果は、下地層の表面粗さや粒径が H_c や SQR に反映されていることを示していると理解されるが、そのメカニズムは次のように推測される。本実験で用いている Ag 層厚 t_{Ag} は、それが小さい場合においても膜構造が連続であることを仮定した平均層厚である。しかし、実際の $t_{\text{Ag}} = 10 \text{ \AA}$ 付近の Ag 層は AFM 観察からも見られるように粒子状の不連続な構造となり、Ti 下地層の表面は Ag 微粒子が分散した不均一状態である。この様な表面構造は、この上に堆積される Co-Cr-C 層にとって、大きな粒子径の粒子から構成される $t_{\text{Ag}} = 0 \text{ \AA}$ や $t_{\text{Ag}} \geq 100$

Fig. 3 AFM images of (a) the SiO_2 substrate, (b) the Ti layer deposited on a heated substrate and the surface of the Ag/Ti under layer with t_{Ag} of (c) $10 \text{ \AA}$, (d) $50 \text{ \AA}$, (e) $100 \text{ \AA}$, and (f) $500 \text{ \AA}$.

Fig. 4 AFM images of Co-Cr-C layer deposited on (a) the Ti under layer, and the Ag/Ti under layer with t_{Ag} of (b) $10 \text{ \AA}$, and (c) $100 \text{ \AA}$.

Fig. 5 AFM images of Co-Cr-C/ $10 \text{ \AA}$ -Ag/Ti films (a) as-deposited, (b) annealed at 450°C , and (c) annealed at 550°C .

Å の場合と異なり、初期成長過程における核形成位置が非常に多いことを意味する。したがって、Co-Cr-C 層は、初期成長過程において微細化され、その微細組織を保持したまま柱状組織となって成長し、その平均粒子径が Ag 粒子径に依存することになると考えられる。また、成膜後の熱処理によって柱状組織内に生成する強磁性の Co-Cr 粒子のサイズは柱状組織のサイズすなわち Ag 粒子のサイズに依存し、粒子の配向方向は柱状組織の長手方向長手方向すなわち下地層面に垂直になる。そして、 $t_{\text{Ag}} = 10 \text{ \AA}$ 付近において $H_{\perp}$ を極大とするような条件が出現していると考えられる。一方、 t_{Ag} が大きくなり、殆ど Ti 層表面が Ag で覆われてくると、Ag 粒子上に成長する Co-Cr-C の柱状組織は、Ag 粒子径と共に粗大化し、その中に生成される強磁性の

Fig. 6 Ag interlayer thickness t_{Ag} dependence of (a) surface roughness R_a , and (b) grain diameter D for Co-Cr-C/Ag/Ti films and Ag/Ti films.

Co-Cr 粒子も大きくなって H_c も大きくなるものと考えられる。これらの推測の正確さを検証するためには、精度の高い組織観察が必要である。

4. まとめ

(00·2) 配向の hcp-Ti 下地層上に様々な厚さの Ag 層を堆積した Ag/Ti 層と、さらにその Ag 層上に Co-Cr-C 磁性層を堆積させた Co-Cr-C /Ag/Ti 膜を作製し、その膜表面形態や結晶構造の評価を通して Co-Cr-C/Ag/Ti 膜の磁気特性に与える Ag 中間層の効果を検討した。この結果、熱処理された試料の磁気特性は Ag 中間層厚 t_{Ag} に強く依存し、特に $t_{Ag} = 10$ Å の場合に $H_{c\perp}$, $SQR_{\perp}$ 共に最大値を示した。この時、C マトリックス中に析出した Co-Cr 合金粒子の多くが hcp 相であり、その c 軸が垂直配

向していることが XRD 測定から明らかとなった。また、AFM 観察から Ti 下地層上に $t_{Ag} = 10$ Å の Ag 中間層を堆積した Ag/Ti 下地層の表面形態は最も微細なものとなっており、表面粗さは Ti 下地層のものよりわずかに大きくなっていることが確認された。さらに、Ag/Ti 下地層の表面形態とそこに堆積させた Co-Cr-C 磁性層の表面形態は良く対応しており、 $t_{Ag} = 10$ Å の場合に Co-Cr-C 層表面の柱状粒子の平均粒子径は最小となっていることが明らかとなった。以上の結果から、熱処理後の $t_{Ag} = 10$ Å の試料において磁気特性が向上するのは、As-depo. 状態で Ag 微粒子が中間層として存在するためにその上に形成された Co-Cr-C 層の柱状粒子が微細化すること、そして熱処理後もその構造を保ち、柱状粒子内部に析出した hcp 構造の Co-Cr 結晶粒子の c 軸が垂直配向するためであると考えられる。

謝 辞 本研究は、東北大学金属材料研究所附属新素材設計開発施設における共同利用研究として行われている。回転対陰極型強力 X 線源による XRD 測定においてご協力頂いている村上義弘技官に感謝致します。

文 献

- 1) 田中陽一郎, 彦坂和志, 市原勝太郎: 日本応用磁気学会誌, 22, 1301 (1998).
- 2) K. Ichihara, A. Kikitsu, K. Yusu, F. Nakamura and H. Ogiwara: *IEEE Trans. Magn.*, 34, 1603 (1998).
- 3) 領内 博, 石田達郎, 東間清和: 日本応用磁気学会誌, 23, 1017 (1999).
- 4) 神邊哲也, 高橋由夫, 屋久四男: 日本応用磁気学会誌, 24, 291 (2000).
- 5) Y. Xu, J. P. Wang, Z. S. Shen, H. Jiang, and C. T. Chong: *J. Appl. Phys.*, 88, 7234 (2000).
- 6) C. L. Chen, O. Kitakami, S. Okamoto, and Y. Shimada: *Appl. Phys. Lett.* 76, 3218 (2000).
- 7) 小池邦博, 小尾淑久, 佐藤雄二, 森田博昭, 四釜 繁, 安達義也, 大橋正義: 日本応用磁気学会誌, 24, 503 (2000).
- 8) 桜井伴明, 柴田吉郎, 北上 修, 島田 寛: 第24回日本応用磁気学会学術講演概要集, 12p -13 (2000).
- 9) 未発表