垂直磁気記録媒体用 NdFeB 薄膜における Cu 添加の効果

Effect of Cu Addition to NdFeB Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording Media

奥本孝明・松本光功・森迫昭光

信州大学工学部, 長野市若里 4-17-1 (〒380-8553)

T. Okumoto, M. Matsumoto, and A. Morisako

Faculty of Engineering, Shinshu Univ., 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

NdFeB thin films with perpendicular c-axis orientation texture have been studied as promising candidates for ultrahigh-density recording media because of their high magneto crystalline anisotropy and large saturation magnetization. NdFeB thin films deposited on W underlayer with composition of $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ and a thickness of 15 nm exhibited perpendicular coercivity as high as 6.0 kOe. In our case, NdFeB thin films deposited on W underlayer need substrate temperatures of 440 °C to crystallize $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and to have high magneto crystalline anisotropy. Reducing substrate temperature is instructive for sputtering process and decreasing grain size. It was found that Cu addition to NdFeB phase could be reduced the substrate temperature from 440 °C to 380 °C with 2.7 at.% of Cu. The perpendicular coercivity and squareness for NdFeB thin film with the thickness of 15 nm and 2.7 at.% of Cu were 4.7 kOe and 0.95, respectively.

Key words: ultrahigh-density recording media, magneto crystalline anisotropy, perpendicular coercivity, NdFeB film

1. はじめに

今後の磁気記録媒体の高密度化には高い熱安定性を持つ微細粒子から成る磁性材料が必要である。これは $K_u/k_B T$ (k_B はボルツマン定数) で表される磁化安定係数の粒子体積 V をナノ単位まで減少させたとき、温度 T が上昇すると磁化安定係数が低下し磁化が熱的に揺らぐ。そのため単軸磁気異方性エネルギー K_u が高い磁性材料が望まれる。そこで著者らは現状の CoCrPt 系合金より数十倍以上高い磁気異方性エネルギー K_u を持ち、CoPt 系合金および FePt 系合金より高い飽和磁化を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金¹⁾に着目した。この系は高価な Co や Pt を含まないと言う大きな特徴を有している。

これまで金属基板上もしくはガラス基板上の Cr, Mo, Ta 下地層上に作製された NdFeB 系薄膜に関する研究が数多く報告されている^{2)~7)}。また、基板加熱なしで作製された非晶質膜を熱処理する熱処理結晶化法と基板加熱しながら作製した直接結晶化法では NdFeB 薄膜構造は著しく異なる⁸⁾。熱処理結晶化法では結晶化した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の c 軸が膜面に対して垂直に配向しないため垂直磁気異方性を持つ薄膜は作製できない。一方、直接結晶化法で作製された NdFeB 薄膜では、厚膜の場合では垂直磁気異方性膜が得られたが、薄膜化すると得られなくなった。これは NdFeB 層と基板が拡散し NdO 相が形成されたためであることがわかった。このため、Nd 元素の酸化防止とヘテロエピタキシャル効果を期待し、W 下地層上に NdFeB 薄膜を作製した。この結果、NdFeB 層厚が 15 nm であっても垂直方向の保磁力及び角形比がそれぞれ 6.0 kOe, 0.92 と高い垂直磁気異方性を持つ薄膜を作製することができた^{9), 10)}。しかしながら SEM により観察された粒子サイズが 60 ~ 70 nm であったため粒子サイズを減少させることが必要であった。そこで

NdFeB 層に Ta ならびに Al を添加元素として用いた NdFeB/W 薄膜の特性について検討した。Ta を添加した場合、添加量の増加に伴い粒子サイズは減少したが、垂直方向の保磁力及び角形比も減少した。Al を添加すると、垂直方向の保磁力及び角形比がほとんど変化しないが無添加の場合と比較して粒子サイズが減少した¹¹⁾。しかしながらこの粒子サイズを球形磁気クラスターの直径であると仮定すると磁気クラスターの体積は磁化反転体積よりも数倍以上大きいことがわかった。一方、熱処理結晶化法で作製された NdFeB 薄膜において NdFeB 層への Cu 添加により粒子サイズが減少したとの報告がある¹²⁾。そこで、NdFeB 層内の粒子サイズの微細化を目的に基板加熱しながら作製した NdFeB 薄膜へ Cu を添加した。

2. 実験方法

薄膜作製には対向ターゲット式スパッタリング装置を用い、 1.0×10^{-6} Torr 以下に排気後、成膜した。W 下地層作製時には、スパッタガス圧 5 mTorr, 投入電力 30 W, 層厚 60 nm とし、基板温度を 280 °C として作製した。NdFeB 層作製時には、スパッタガス圧 3 mTorr, 投入電力 100 W, 層厚 15 nm, 基板温度 (T_s) を基板加熱なし、基板温度を 340 °C から 440 °C まで変化させて作製した。また、Fe 板上に Nd チップと B チップ及び Cu チップを配列したターゲットを用いた。Cu チップ数を調整することにより薄膜中の組成(at.%)を $\text{Nd:Fe:B:Cu} = 17:71:x:12:x$ として Cu 組成を 0 at.% から 4.5 at.% まで変化させた。また、NdFeB 層の酸化を防ぐために W 保護層を、スパッタガス圧 5 mTorr, 投入電力 30 W, 層厚 5 nm とし、基板加熱を行わずに作製した。文中では W/NdFeBCu/W と表示する。基板にはコーニング #7059 を用いた。構造回折には管球 Cu K_α 線、波長 0.154 nm の X 線回折装置 (XRD) を用い、表面状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて評価した。磁化曲線の傾き α は次式から求めた。

$$\alpha = 4\pi (dM/dH) \quad (1)$$

3. 実験結果

Fig. 1 に基板温度 440 °C において、Cu 組成を 0 at.% から 4.5 at.% まで変化させたときの X 線回折ダイアグラムを示す。いずれの薄膜においても、W (110) 面の回折線が観察される。Cu 組成を 1.8 at.% 及び 2.7 at.% では X 線回折ダイアグラムでは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (006) 面の回折線が観察された。

Fig. 2 に基板温度 440 °C で作製し、Cu 組成を 0 at.% から 4.5

Fig. 1 XRD diagrams of W/NdFeBCu/W thin films with various Cu compositions and substrate temperatures of 440 °C.

at.%まで変化した場合の磁化曲線を示す。Cu 組成が 0 at.% と 4.5 at.% では磁性層からの回折線は観察されなかった。しかし、磁化曲線から薄膜は強い磁気異方性を示し、垂直方向に磁化容易軸があることがわかる。NdFeB 層厚を 30 nm 以上とすると Nd₂Fe₁₄B (006) 面からの回折線が観察され、NdFeBCu 膜厚が 15 nm の薄膜は *c* 軸が膜面と垂直方向に優先配向した微結晶粒で構成されていることがわかる。一方、Cu 組成 1.8 at.% のとき垂直方向の保磁力が最大値 6.6 kOe であった。そして、Cu 組成を 1.8 at.% 以上にすると垂直方向の保磁力が減少し、面内方向の保磁力が増加していることがわかる。Cu 無添加で基板温度 440 °C 以下で作製すると薄膜は垂直磁気異方性を示さない。

Cu 組成が 1.8 at.% の場合、基板温度 380 °C では垂直磁気異方性を示すが、340 °C 以下では垂直磁気異方性は観察されなくなる。そこで、基板温度を 380 °C としたときの Cu 組成依存性について検討した。Fig. 3 に基板温度 380 °C で作製し、Cu 組成を 0 at.% ~ 4.5 at.% の場合の X 線回折ダイアグラムを示す。いずれの薄膜においても W (110) 面の回折線が観察されるが磁性層からの回折線は観察されない。

Fig. 4 に基板温度 380 °C、Cu 組成が 0 ~ 4.5 at.% の場合の薄膜の磁化曲線を示す。X 線回折ダイアグラムでは磁性層からの回折線が観察されないが、薄膜は垂直方向に磁化容易軸があることがわかる。Cu 添加量を増加すると垂直方向の保磁力及び角形比は急激に増加し、Cu 組成 2.7 at.% において垂直方向の保磁力及び角形比は 4.7 kOe、0.95 の値を示した。しかしながら Cu 組成を 2.7 at.% 以上にすると垂直方向の保磁力が減少し、面内方向の保磁力が増加していることがわかる。

薄膜の飽和磁化はいずれの基板温度においても、Cu 添加量に対して顕著な依存性を示さず、ほぼ一定の 750 emu/cm³ であった。

Fig. 2 *M-H* loops of W/NdFeBCu/W thin films with various Cu compositions and substrate temperature of 440 °C.

Fig. 3 XRD diagrams of W/NdFeBCu/W thin films with various Cu compositions and substrate temperatures of 380 °C.

Fig. 4 M - H loops of W/NdFeBCu/W thin films with various Cu compositions and substrate temperature of 380 °C.

薄膜の飽和磁化がバルクの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金の飽和磁化 (1270 emu/cm^3) より低い値を示すのは NdFeBCu 層厚が 15 nm と薄層のため W 下地層との界面における拡散やミスフィットなどに起因すると考えられる。

α ならびに磁化反転開始磁界 H_n は、基板温度 440 °C, Cu 組成 1.8 at.% 以上の場合、基板温度 380 °C, Cu 組成 2.7 at.% 以上の場合において、それぞれ α は増加し、 H_n は減少することが明らかになった。一般的には、 α と H_n は、粒子の結晶配向、粒子間の相互作用と関係がある。Cu 添加の場合は、Cu が NdFeB 層の粒界に析出し、粒子間の相互作用が弱まったため α 、 H_n は増加すると考えられる¹³⁾。一方、Cu の添加量がさらに増加すると、垂直方向に配向していた磁化容易軸が面内方向に傾いたことにより面内方向の保磁力が増加し、垂直方向の H_n が減少したと考えられる。

Fig. 5 に基板温度 380 °C 及び 440 °C で Cu 組成が 0 ~ 4.5 at.% の場合の薄膜の表面 SEM 写真から計算した平均粒子サイズを示す。これより Cu 添加量を増加させると平均粒子サイズが増加することが明らかになった。しかしながら、基板温度 380 °C で作製した場合の粒子サイズは基板温度 440 °C で作製した場合よりも小さい。したがって Cu は粒子成長を促進する効果と結晶化促進効果を併せ持っていると考えられる。基板温度 380 °C ならびに 440 °C の場合で比較すると、粒子サイズの低減は主に基板温度の低下によってもたらされたものと考えられる。

Fig. 5 Dependence of grain size of W/NdFeBCu/W thin films on Cu compositions and various substrate temperature.

4. まとめ

本研究では NdFeB 磁性層に Cu (0 ~ 4.5 at.%) を添加し、基板温度 380 °C 及び 440 °C で作製した W/NdFeBCu/W 薄膜の磁気特性ならびに微細構造について検討を行った。その結果、基板温度 440 °C, Cu 組成 1.8 at.% では垂直方向の保磁力が 6.6 kOe の垂直磁気異方性をもつ薄膜を作製できた。また、基板温度 380 °C の場合、Cu 組成が 2.7 at.% では垂直磁気異方性を有する薄膜を形成することができた。一方、Cu 組成を増加すると面内方向の保磁力も増加することも明らかになった。これは各基板温度において Cu 組成の最適値の存在を示唆している。ただし、 α (あるいは S^*) の大きな媒体は、転移ノイズを増加させるので、この面の検討が必要である¹⁴⁾。以上のように、Cu 添加は高保磁力 NdFeB 薄膜の形成温度の低温化に有効であることが明らかになり、この低温化が、粒子成長を抑制したと考えられる。しかしながら、平均粒子サイズは Cu 添加量の増加に伴い増加する傾向を示した。磁気記録媒体として用いるためには更なる微細化が必要である。

文 献

- 1) D. Weller, A. Moser, L. Folks, Margaret E. Best, W. Lee, Mike F. Toney, M. Schwickert, Jan-Ulrich Thiele, and Mary F. Doerner, *IEEE Trans. Magn.* 36, 10 (2000).
- 2) U. Hannemann, S. Fahler, S. Oswald, B. Holzapfel, and L. Schultz, *J. Magn. Magn., Mat.*, 242, 1294 (2002).
- 3) A.S. Lileev, A.A. Parilov, and V.G. Blatov, *J. Magn. Magn., Mat.*, 242, 1300 (2002).
- 4) L.K.E.B. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, D.H. Ping, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, 82, 1751 (2003).
- 5) H. Jiang, and M.J. O'Shea, *J. Appl. Phys.*, 87, 6131 (2000).
- 6) D.J. Mapps, R. Chandrasekhar, K.O' Grady, J. Cambridge, A. Petford Long, and R. Doole, *IEEE Trans. Magn.* 33, 3007 (1997).
- 7) Y.G. Ma, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, *J. Magn. Magn., Mat.*, 267, 341 (2003).
- 8) T. Okuda, *J. Magn., Soc. Jpn.*, 27, 1007 (2003).
- 9) S.N. Piramanayagam, M. Matsumoto, A. Morisako, and S. Takei, *IEEE Trans. Magn.* 33, 3643 (1997).

- 10) Y. Takamura, M. Matsumoto, A. Morisako, and N. Katayama, *J. Magn., Soc. Jpn.*, **27**, 200 (2003).
- 11) Y. Takamura, T. Okumoto, M. Matsumoto, and A. Morisako, *2002 Convention Record, The Shin-Etsu Chapter of The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, 293.
- 12) D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo, and S. Hirose, *J. Appl. Phys.*, **87**, 6131 (2000).
- 13) C. A. Ross, et al, *Phys. Rev. B*, **65**, 144417 (2002).
- 14) K. Ouchi, N. Honda, *J. Magn., Soc. Jpn., Proceeding of 128th meeting*, 17-22 (2003).

2003 年 10 月 23 日受理, 2004 年 1 月 15 日採録