Cu 下地膜を用いた Fe-Co-Al-O 薄膜の磁気特性

Magnetic Properties of Fe-Co-Al-O Films Deposited on a Cu Underlayer

林 直人・宮本泰敬・町田賢司・玉城孝彦

NHK放送技術研究所, 世田谷区砧 1-10-11 (〒157-8510)

N. Hayashi, Y. Miyamoto, K. Machida, and T. Tamaki

NHK Science & Technical Research Labs., 1-10-11 Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo, 157-8510

A remarkable reduction in coercivity H_c was found in sputtered $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{99}(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ films on Ni-Fe and Cu underlayers. A decrease in H_c from 80 to 4~6 Oe was observed for Ni-Fe and Cu underlayers as thin as 2 nm, but the decrease was less for Ta. No significant difference in soft magnetic properties was observed with the thickness of a Ni-Fe layer in the range 0.5~10 nm, that with of a Cu layer in the range 0.2~10 nm, or with that of an Fe-Co-Al-O layer in the range 50~480 nm. The optimized film has a saturation magnetization of 23.5 kG; the real part of the permeability shows frequencies up to 1.3 GHz of 1200~2520, and the imaginary permeability peaks at beyond 2 GHz, corresponding to the ferromagnetic resonance frequency. All underlayers induced a bcc-(110) preferred grain orientation in Fe-Co, and this orientation was strongest with Ta. Transmission electron microscopy of cross-sections showed that clear columnar grains were visible with all underlayers, with an average grain size of around 50 nm with Ta, dropping to 7-10 nm for Ni-Fe and Cu. This allows us to explain qualitatively the reduction in H_c using Hoffmann's ripple theory.

Key words: high-saturation magnetization, Fe-Co alloy, high-frequency permeability, write head materials, magnetic recording

1. はじめに

ハードディスク装置のさらなる高記録密度化のためには、強力な書き込み磁場と急峻な磁場勾配を発生し、高周波動作が可能な記録ヘッド材料が必要である。Fe_{100-x}Co_x合金はx=30 at.%付近において遷移金属合金中で最大の飽和磁束密度 B_s を有するが、スパッタ膜は保磁力 H_c が 60 Oe 以上の面内等方的な磁化曲線を示す¹⁾。近年、微量の N²⁾や Al₂O₃ の添加^{3), 4)}、および Ni-Fe²⁾、Ni-Fe-Cr⁵⁾、あるいは Co-Zr-Nb⁴⁾などの下地膜の適用によって、 B_s を低下させることなく、優れた軟磁気特性が得られることが報告されているが、下地膜による H_c 低下のメカニズムは明らかでない。また、垂直磁気記録用単磁極ヘッドへ適用するためには、記録磁界の低下を避けるため、下地層に非磁性材料を用いることが望ましいと考えられるが、Fe_{100-x}Co_x膜の下地層として非磁性材料を用いた報告は少ない。

非磁性材料として、Ta, Cu, Ru, Ti, Hf, W, Au などを選択し、磁気特性の違いを調べた結果、非磁性材料を下地膜とした場合にも良好な軟磁気特性が得られることが明らかとなった。本報告では、非磁性材である Cu 膜上に Fe-Co-Al-O 薄膜を作製し、その磁気特性と微細構造について検討した結果について述べる。

2. 実験方法

イオンビームスパッタ法により、表面酸化膜付きの Si 基板上に Ta, Ni₈₁Fe₁₉, あるいは Cu 下地膜を堆積した後、 $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{99}(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ [at. %]ターゲットを用いて Fe-Co-Al-O 薄膜を作製した。Fe₇₀Co₃₀合金へ微量の Al₂O₃ を添加することによって、軟磁気特性が向上する^{3), 4)}が、本研究では B_s の低下を極力避けるため、Al₂O₃ の添加量は 1 at.% とした。到達真空度は 4×10^{-9} Torr, スパッタ条件は、Kr ガス圧 0.1 mTorr, ビーム電圧 1200 V, ビーム電流 120 mA (電流密度 6 mA/cm²)、基板温度 25°C (水冷) とした。製膜中に基板面に平行に約 200 Oe の磁界を印加した。製膜後、 3×10^{-7} Torr 以下の真空中において 250°C から 500°C の範囲で 1 時間の磁界中熱処理 (1 kOe) を施した。

磁化曲線は試料振動型磁力計 (VSM)、飽和磁歪率は光てこ法、比抵抗率は 4 探針法で測定した。高周波複素透磁率 $\mu' - j\mu''$ はパーミアンスメータで 10 MHz から 2 GHz の周波数範囲で測定した。結晶構造は Co-K α 線を用いた X 線回折 (XRD) により調べた。また、磁区構造は、フォトリソグラフィにより 60 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ にパターンニングした試料を走査型カー効果顕微鏡 (SKEM) により測定した。

3. 実験結果

3.1 下地膜の効果

Fig. 1 に下地膜として Ta あるいは Ni-Fe, Cu を用いた製膜後の Fe-Co-Al-O 薄膜 (膜厚 100 nm) の磁化曲線を示す。Ta 下地膜を用いた場合 (Fig. 1 (a)), $H_c = 80$ Oe 程度の面内等方的な角型の磁化曲線であったが、Ni-Fe (Fig. 1 (b)) あるいは Cu (Fig. 1 (c)) を下地膜とすることによって、明瞭な面内一軸異性が付与され、磁化困難軸方向の保磁力 H_{k1} が 4~6 Oe の軟磁気特性が得られた。Ni-Fe 下地膜と Cu 下地膜を用いた膜には、磁化曲線において大きな差異は認められない。なお、これら試料の磁化容易軸方向は、製膜中に印加した磁界の方向と一致した。

Fig. 2 に Fig. 1 で示した試料の XRD パターンを示す。すべての試料で bcc-Fe-Co の (110) 回折線が明瞭に観測され、Ta 下地膜を用いた試料の (110) 回折線強度 $I_{(110)}$ が最大である。また、Ta 下地膜を用いた膜に比べ、Ni-Fe 下地膜あるいは Cu 下地膜を用いた膜の (110) ピークは低角側へシフトしているため、(110) 面間隔 $d_{(110)}$ が伸びていることがわかる。また、磁化曲線と同様、Ni-Fe 下地膜と Cu 下地膜とで XRD パターンに差異は見られない。

3.2 熱処理の効果

膜厚 2 nm の Ni-Fe 下地膜上に堆積した膜厚 100 nm の Fe-Co-Al-O 薄膜の磁界中熱処理による H_{k1} と $d_{(110)}$ の変化を Fig. 3

に示す。製膜した膜の H_{ch} は4.5 Oeであったが、280℃の熱処理で2 Oeに低下し、500℃では7 Oeに増大した。この熱処理による H_{ch} の変化は d_{110} の変化と対応する。420℃までの熱処理による H_{ch} の低下は、 d_{110} が1.5 %程度縮むことから、格子歪の緩和が原因で

Fig. 1 Typical hysteresis loops for 100-nm-thick Fe-Co-Al-O films deposited on (a) 10-nm Ta, (b) 2-nm Ni-Fe, and (c) 2-nm Cu underlayers. The two different directions are parallel (EA) and orthogonal (HA) to the orienting field during deposition.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of 100-nm-thick Fe-Co-Al-O films deposited on (a) Ta, (b) Ni-Fe, and (c) Cu underlayers. The samples are identical in Fig. 1.

あると考えられる。500℃で熱処理した試料では、 d_{110} が2.04 Åと広がり、(110)回折線強度が、熱処理前あるいは熱処理温度230~420℃の試料に比べ約1/3に低下したことから、この H_{ch} の増大は結晶粒子径の増大など構造の変化が原因であると推察される。ただし、結晶構造と軟磁気特性の関係を議論するためには、膜面に平行な面間隔である d_{110} の評価だけでなく、面内X線回折などによって(001)面間隔を測定し、結晶粒の格子歪と磁気異方性エネルギーの関係を検討する必要があると考えられる⁶⁾。

すべての試料は、熱処理時に印加した磁界方向を磁化容易軸とする面内一軸異方性を示した。また、製膜時に誘導された磁化容易軸方向を熱処理時の印加磁界方向によって任意に変えることができることを確認した。この結果を磁気ヘッドへ適用すると、熱処理によって軟磁気特性を改善できるとともに透磁率の大きい磁化困難軸方向を磁路方向とすることができるため非常に可用性が高い。

Fig. 3 Annealing temperature dependence of the H_{ch} and d_{110} values of Fe-Co-Al-O films deposited on a 2-nm Ni-Fe underlayer.

3.3 膜厚による Fe-Co-Al-O 薄膜の磁気特性の変化

磁気ヘッド用軟磁性膜には、広い膜厚範囲で、安定した軟磁気特性が得られることが望まれる。膜厚0.2 nmのCu下地膜を用いたFe-Co-Al-O膜における H_{ch} と有効透磁率 μ (測定周波数500 MHz)の膜厚依存性をFig. 4に示す。 H_{ch} と μ はFe-Co-Al-Oの膜厚が50 nmから480 nmの広い膜厚範囲でほぼ一定であり、良好な軟磁気特性が得られた。なお、この膜厚範囲での B_s は23.2~23.5 kGであり、膜厚による大きな変化は認められなかった。

Fig. 5およびFig. 6にNi-FeおよびCu下地膜の膜厚を変化させたときのFe-Co-Al-O膜 (膜厚100 nm)の H_{ch} の変化を示す。いずれの下地膜を用いた場合でも、膜厚の薄いところで H_{ch} は大きく低下し、Ni-Fe下地膜では膜厚0.5 nm以上で、Cu下地膜では0.2 nm以上で2 Oeが得られた。また、350℃の熱処理によって H_{ch} はさらに低下した。図示していないが、膜厚10 nmまではほぼ一定の H_{ch} であった。なお、小さな H_{ch} を得られた試料では、XRDパターンに差は認められなかった。

それぞれの図中に挿入した図は350℃で熱処理した膜の磁化曲線である。膜厚2 nmのNi-Fe下地膜では、磁化容易軸方向の保磁力 H_e =7 Oe, H_{ch} =2 Oe, H_k =20 Oe, B_s =23.5 kGであった。

一方、膜厚 0.2 nm の Cu 下地膜では、 $H_{ce} = 5$ Oe、 $H_{ch} = 2$ Oe、 $H_k = 22$ Oe、 $B_s = 23.5$ kG であった。

3.4 下地膜による Fe-Co-Al-O 薄膜の構造変化

磁歪 λ_s の値 (測定磁界 300 Oe) は、膜厚 10 nm の Ta、膜厚 2 nm の Ni-Fe、膜厚 0.2 nm の Cu 下地膜を用いたとき、それぞれ 3.6×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 3.8×10^{-5} であり、下地膜による大きな差異は認められなかった。Ni-Fe 下地膜を用いた場合に、 λ_s が 10^{-6} 台と大きいにも関わらず軟磁気特性が得られる原因として、以下のメカニズムが提案されている。

- ① 膜堆積時に Ni-Fe 層と磁氣的に交換結合しながら Fe-Co 結晶粒が成長することによって、Ni-Fe 層が持つ局所異方性分散、スキューとも小さいという性質を引き継ぐため⁷⁾
 - ② Ni-Fe 層が Fe-Co 層の配向を制御するシード層として寄与し、配向性の改善によって磁気異方性分散が低減するため⁸⁾
- 我々の試料では、非磁性材である Cu 下地膜でも良好な軟磁気特性が得られており、また、(110)配向性の一つの指標である I_{110} が小さいほど軟磁気特性が良く、①および②では説明できない。

Hoffman のリップル理論⁹⁾によると、結晶粒の配向分散を小さくし、微細化することが、軟磁性化に有効である。そこで、Fe-Co-Al-O 膜の結晶粒径を調べるために、断面 TEM 観察によって下地膜の効果を比較検討した。350°C 熱処理後の膜の断面構造の観察結果を Fig. 7 に示す。いずれの試料でも、明瞭な柱状構造が観察される。良好な軟磁気特性が得られた試料である (b) (Ni-Fe 下地膜) および (c) (Cu 下地膜) においては、Fe-Co-Al-O 膜は、粒径 7~10 nm 程度の微細な結晶粒で構成されていることがわかる。また、下地膜近傍の結晶粒径の方が膜表面付近より小さい。一方、(a) で示すように、Ta 下地膜を用いた試料は Fe-Co-Al-O 層の粒径が 50 nm 程度と比較的大きい。3.2 節で述べたように、結晶構造との関係を詳細に検討する必要があるが、下地膜によって軟磁気特性が改善される原因は、下地膜によって Fe-Co-Al-O 膜の結晶粒が微細化するためであると考えられる。また、下地膜による結晶粒径の違いは、下地膜との表面自由エネルギーの差によるものであると推察されるため⁹⁾、今後さらに他の非磁性下地膜について検討する予定である。

3.5 膜厚 0.2 nm の Cu 下地膜を用いた Fe-Co-Al-O 薄膜の高周波透磁率と磁区構造

膜厚 100 nm の Fe-Co-Al-O 膜の高周波複素透磁率の測定結果を Fig. 8 に示す。10 MHz~1.8 GHz における μ' は 1200~2450 であり、 f_{MR} は 2 GHz 以上である。磁化曲線から求めた $B_s = 23.5$ kG、 $H_k = 22$ Oe を用いて、次式(1)、(2)¹⁰⁾から計算される μ および強磁性共鳴周波数 f_{MR} はそれぞれ 1069、2.01 GHz であり、測定値とほぼ一致する。

$$\mu' = 1 + B_s / H_k \quad (1)$$

$$f_{MR} = \gamma \sqrt{B_s \cdot H_k} \quad (\gamma: \text{ジャイロ定数}) \quad (2)$$

また、比抵抗の測定値 $\rho = 60 \mu\Omega\text{cm}$ を用いて Landau-Lifshits-Gilbert の式¹¹⁾でフィッティングした結果、ダンピング定数 α を 0.01 とした場合に、Fig. 8 の測定値とほぼ一致した。

Fig. 4 Fe-Co-Al-O thickness dependence of the H_{ch} and μ' at 500 MHz values. All samples were deposited on a 0.2-nm Cu underlayer.

Fig. 5 Ni-Fe underlayer thickness dependence of H_{ch} for 100-nm-thick Fe-Co-Al-O films. The inset shows hysteresis loops for the annealed film with a 2-nm Ni-Fe underlayer.

Fig. 6 Cu underlayer thickness dependence of H_{ch} for 100-nm-thick Fe-Co-Al-O films. The inset shows hysteresis loops for the annealed film with a 0.2-nm Cu underlayer.

Fig. 7 Cross-sectional TEM images of 100-nm-thick Fe-Co-Al-O films deposited on (a) 10 nm of Ta, (b) 2 nm of Ni-Fe, and (c) 0.2 nm of Cu.

記録密度の向上に伴い記録ヘッドの磁区制御も重要になってきており、実用性の観点から磁区構造の評価を行った。60 μm 幅方向が磁化容易軸となるようにパターンニングし、それと直交する方向に外部コイルから周波数 0.1 MHz、磁界強度 5 Oe_{0p} の交流磁界 H_{ex} を印加し、縦カー効果を測定した。膜厚 100 nm の Fe-Co-Al-O 膜の磁区構造の観察結果を Fig. 9 に示す。外部磁界に対し同位相で変化している信号をマッピングした。磁区構造は 180 度磁区および 90 度磁区から構成される還流状構造であり、Ni-Fe 膜や Co-Zr-Nb 膜で観察される磁区構造¹²⁾ と基本的に同じ構造であることがわかった。なお、膜厚 2 nm の Ni-Fe 膜を下地膜に用いた Fe-Co-Al-O 膜の磁区構造もほぼ同じであった。

4. まとめ

非磁性材である Cu 下地膜を用いた (Fe₇₀Co₃₀)₉₉(Al₂O₃)₁ 膜の構造と軟磁気特性の関係について検討した結果、わずか 0.2 nm の Cu 膜を用いることで $B_s = 23.5$ kG, $H_{ch} = 2$ Oe, $\mu' = 1200 \sim 2520$, $f_{MR} > 2$ GHz といった良好な軟磁気特性が得られること、Cu 下地膜を用いた Fe-Co-Al-O 膜は 50~480 nm の広い膜厚範囲で 2 Oe の小さな H_{ch} が得られること、この膜の磁区構造は還流状構造であることが明らかとなった。また、下地膜によって変わる Fe-Co-Al-O 膜の軟磁気特性の主たる原因は結晶粒の大きさによると考えられる。

Fig. 8 High-frequency complex permeability spectrum of an Fe-Co-Al-O film deposited on a 0.2-nm-thick Cu underlayer.

Fig. 9 Observation of magnetic domains in Fe-Co-Al-O film deposited on a 0.2-nm Cu underlayer with a width of 60 μm . The direction of the applied field, H_{ex} , is along the hard axis of the film.

文 献

- 1) H. Ono, M. Ishida, M. Fujinaga, H. Shishido, and H. Inaba: *J. Appl. Phys.*, **74**, 5124 (1993).
- 2) S. X. Wang, N. X. Sun, M. Yamaguchi, and S. Yabukami: *Nature*, **407**, 150 (2000).
- 3) S. Ikeda, I. Tagawa, Y. Uehara, J. Kane, M. Takehi, and A. Chikazawa: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2219 (2002).
- 4) K. Shintaku, K. Yamakawa, and K. Ouchi: *J. Appl. Phys.*, **93**, 6474 (2003).
- 5) H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2225 (2002).
- 6) H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka and Y. Nakamura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 505 (2002).
- 7) N. X. Sun and S. X. Wang: *J. Appl. Phys.*, **92**, 1481 (2002).
- 8) H. Hoffman: *IEEE Trans. Magn.*, **9**, 17 (1973).
- 9) O. Kitakami, S. Okamoto and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.*, **79**, 9 (1996).
- 10) S. Chikazumi: *Physics of Ferromagnetism*, p.327 (Syokabo, Tokyo, 1959).
- 11) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Co., New York, 807 (1951).
- 12) M. L. Mallery: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3952 (1985).

2003 年 10 月 22 日受理, 2004 年 1 月 15 日採録