Sm-Co/Cu 薄膜の結晶構造及び磁気特性の層厚依存性

Dependence of Crystal Structure and Magnetic Properties of Sm-Co/Cu Thin Film on Layer Thickness

武井重人・上水孝徳・劉 小晰・森迫昭光・松本光功

信州大学工学部，長野市若里 4-17-1 (〒380-8553)

S. Takei, T. Uemizu, X. Liu, A. Morisako, and M. Matsumoto

Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

The effects of the thickness of Cu underlayer and Sm-Co layer in Sm-Co/Cu film were studied. When the thickness of Cu underlayer was 200 nm, its preferred orientation was (111), and the grain size was as large as 300 nm, owing to the substrate heating during the Sm-Co layer deposition. When the Sm-Co layer thickness was as thin as 10 nm, an SmCo₅ (002) diffraction line was observed in the XRD diagram, and the perpendicular coercivity was about 6.2 kOe. The magnetic properties of the Sm-Co/Cu film did not show any visible changes for 450 days. It was found from XPS depth profiles that Cu element was diffused into the Sm-Co layer from the underlayer, and may be effective in preventing Sm from oxidizing.

Key words: perpendicular magnetic recording, Sm-Co/Cu film, perpendicular magnetic anisotropy, layer thickness

1. はじめに

磁気記録媒体は粒子サイズの微細化と粒間の交換相互作用を低減する薄膜プロセスの改善によって低ノイズ化と高分解能を実現してきた。しかしながら粒子の微細化は熱エネルギーに対する磁気エネルギーの減少を招くため磁化が不安定になる。このいわゆる熱揺らぎの影響を低減させるためには高結晶磁気異方性エネルギーをもつ磁性材料を磁性層に用いなければならない¹⁾。この観点から我々は結晶磁気異方性エネルギー (K_u) が 10^7 J/m³ 以上あることが知られている SmCo₅ 合金²⁾に着目し、これまで面内磁気記録媒体用 Sm-Co/Cr 薄膜について研究した^{3), 4)}。さらに面内磁気記録媒体よりも高い記録密度が期待される垂直記録媒体用 Sm-Co 薄膜の作製を Cu 下地層を用いて試みた。これは、Cu (111) 面と SmCo₅ (001) 面とのミスフィットを計算すると約 2%であったため、Sm-Co 層の c 軸配向が可能であると予測したためである。この結果、Cu 下地層を基板温度約 400 °C (基板加熱なし)、Sm-Co 層を 300 °C とし、作製すると、(111) 面が優先配向した Cu 下地層上に (002) 面をもつ SmCo₅ 層が形成され、垂直磁気異方性を有する薄膜を作製できた⁵⁾。同時期に J. Sayama らも基板加熱しながら作製した Sm-Co/Cu 薄膜は垂直磁気異方性を

示すという同様の結果を得ている⁶⁾。K. Kumar らはスチール基板上に 1127 °C で作製することによって c 軸配向した SmCo₅ 薄膜が形成されると報告しているが⁷⁾、Cu 下地層を用いることによって結晶化温度を 300 °C 程度に低温化できることがわかった。さらに Cu (111) 面の優先配向度の向上にともない SmCo₅ (002) 面が配向し、垂直方向の保磁力が増加することがわかった。

本研究では Cu 下地層の Sm-Co 層への影響についてさらに検討することと、Cu 下地層の (111) 面配向度の向上を目的として Cu 下地層厚の依存性について検討した。また Sm-Co 層の極薄化を目的として Sm-Co 層厚依存性について検討した。一方、Sm-Co 薄膜では Sm の酸化による磁気特性の経時変化が懸念されている⁸⁾。そこで Sm-Co/Cu 薄膜の経時特性についても検討した。

2. 実験方法

Sm-Co 層及び Cu 下地層は同一チャンバー内で大気に晒すことなく連続してガラス基板上に作製した。チャンバー内の初期圧力を $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$ Torr とした。Cu 下地層の作製には対向ターゲット式スパッタリング (FTS) 装置を用いた。Cu 下地層は基板加熱をせずに約 0.21 nm/sec. の堆積速度で作製し、Cu 下地層厚を 5 ~ 500 nm とした。Sm-Co 層の作製には DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。基板温度を 300 °C とし、約 0.23 nm/sec. の堆積速度で積層し、Sm-Co 層厚を 5 ~ 100 nm の範囲とした。Sm-Co ターゲットには Co 板上に 5 mm × 5 mm の Sm チップを配した複合ターゲットを用い、Sm-Co 層内の Sm 組成比が約 17 at.% となるように調整した。

3. 実験結果

3.1 Cu 下地層厚依存性

まず Sm-Co/Cu 薄膜の Cu 下地層厚依存性について検討した。ここでは Sm-Co 層厚を 40 nm とした。Fig. 1 に Sm-Co/Cu 薄膜の XRD ダイアグラムを示す。Cu 層厚が 5 nm のときには Cu 下地層からは Cu (111) 面の回折線のみ

Fig. 1 XRD diagrams of Sm-Co(40 nm)/Cu films with various underlayer thicknesses (t_{Cu}).

Fig. 2 SEM images of (a) as-deposited Cu film and (b) post-annealed Cu film.

が観察されたが、回折線強度が弱く十分に結晶化していないと予想された。Cu 下地層厚が 20 nm 以上の場合、Cu (111) 面と Cu (200) 面の回折線が観察され、Cu 層厚の増加とともに (200) 面の回折線強度に対する (111) 面の回折線強度比が増加することから、(111) 面への配向度が向上していると考えられる。さらに Cu 層厚を 500 nm とすると Cu (311) 面の回折線も同時に観察されたため、配向度の低下が推察された。一方、SmCo₅ (002) 面の回折線は Cu 層厚が 20 ~ 200 nm の範囲で観察され、Cu 下地層厚が 500 nm の場合には明確に観察されなかった。これは Cu 下地層厚が 500 nm の場合には、Cu (111) 面への配向度が減少し Sm-Co 層がエピタキシャル成長しづらくなったためと考えられる。

Sm-Co 層との界面における Cu 下地層表面について検討するため、真空中で 300 °C、10 分間の熱処理された Cu 薄膜の表面を SEM を用いて観察した。Fig. 2 に Cu 膜厚を 200 nm とした Cu 薄膜表面を示す。これから熱処理によって粒子サイズが約 37 nm から約 300 nm に増加し、表面粗さ R_a が約 8 nm から 12 nm に増加することがわかった。故に Sm-Co 層作製時の基板加熱は Cu 粒子の巨大化と表面粗さの増加を導き、平滑な Sm-Co 薄膜の作製を困難にしていることがわかった。

Fig. 3 Dependence of the orientation ratio OR ($M_r / M_{r||}$) on the Cu underlayer thickness.

Fig. 4 Dependence of the perpendicular and the in-plane coercivity on the Cu underlayer thickness.

薄膜の磁気特性は最大印加磁界が 15 kOe の VSM を用いて評価したが、面内方向および垂直方向ともに十分に磁化を飽和させられなかった。Fig. 3 に残留磁化比 (面内方向の残留磁化に対する垂直方向の残留磁化) を示す。残留磁化比は Cu 下地層厚の増加に伴って増加し、Cu 下地層厚 100 ~ 500 nm の範囲で 1 以上となったことから Sm-Co/Cu 薄膜は垂直磁気異方性薄膜であることがわかった。一方 Cu 下地層厚 200 nm 以上では残留磁化比が低下した。これは Cu 下地層の (111) 面への配向度が減少し Sm-Co 層の (002) 面への配向度が低下したことが原因であると考えられる。

Fig. 4 に Cu 下地層厚に対する垂直方向及び面内方向の保磁力を示す。Cu 下地層厚 5 ~ 200 nm の範囲で面内方向の保磁力は約 1.4 kOe でほぼ一定であった。一方、垂直方向の保磁力は単調に増加し、Cu 下地層厚が 200 nm において最大値約 9.6 kOe が得られた。よって最大の垂直方向の保磁力を得るためには 200 nm の Cu 下地層厚が必要であることがわかった。

3.2 Sm-Co 層厚依存性

Cu 下地層厚依存性の結果から Cu 下地層厚を 200 nm とし、Sm-Co 層厚依存性について検討した。Fig. 5 に Sm-Co/Cu 薄膜の XRD ダイアグラムを示す。いずれの薄膜

Fig. 5 XRD diagrams of Sm-Co/Cu films with various Sm-Co layer thicknesses ($t_{\text{Sm-Co}}$).

Fig. 6 SEM images of Sm-Co/Cu films with Sm-Co layer thicknesses ($t_{\text{Sm-Co}}$) of (a) 40 nm, (b) 20 nm, (c) 10 nm, and (d) 5 nm.

においてもCu下地層からは (111) 面と (200) 面の回折線が観察された。SmCo₅ (002) 面の回折線は Sm-Co 層厚が 10 ~ 40 nm の範囲で観察され、Sm-Co 層厚が 70 nm 以上のときには回折線が明確に観察されなかった。Sm-Co 層厚 10 ~ 40 nm のとき、SmCo₅ (002) 面のロッキングカーブから ω_{50} を測定すると約 12 ~ 16 deg. であったことから、 c 軸の分散が広いことがわかる。これは Cu 下地層厚 200 nm のときの Cu (111) 面の ω_{50} が約 8 deg. と配向分散が大きいためであると考えられ、今後 Cu 下地層の (111) 面への配向度を向上させる必要がある。

Fig. 6 に Sm-Co/Cu 薄膜表面の SEM 像を示す。Sm-Co 層厚を 5 nm とすると、Fig. 2 (b) で観察された Cu 下地層表面と Sm-Co 粒子と考えられる島状粒子が同時に観察された。また Sm-Co 層厚を 10 nm 以上とすると、Cu 下地層表面は観察されなくなり、Sm-Co 連続膜が形成されていた。したがって Cu 下地層上の Sm-Co 層は Volmer-Weber 型の結晶成長をしていると考えられる。粒子サイズは Sm-Co 層厚の増加とともに増加する傾向にあり、Sm-Co 層厚が 40 nm のときの粒子サイズは約 60 nm であった。このとき表面粗さ R_a は約 5 nm であった。これは Cu 下地層表面の粗

Fig. 7 Dependence of the orientation ratio OR ($M_r / M_{r||}$) on the Sm-Co layer thickness.

Fig. 8 Dependence of the perpendicular and the in-plane coercivity of Sm-Co/Cu film on the Sm-Co layer thickness.

さの寄与が大きいと考えられ、Sm-Co 層堆積中における Cu 粒子の巨大化の抑制が必要である。

Fig. 7 に Sm-Co 層厚に対する残留磁化比を示す。Sm-Co 層厚が 10 ~ 40 nm の範囲では 1 以上の値を示したため、この範囲では垂直磁気異方性を有することがわかった。一方 70 nm 以上の Sm-Co 層厚では残留磁化比が 1 以下となり、面内方向に容易軸があることがわかった。Fig. 8 に Sm-Co 層厚に対する垂直及び面内方向の保磁力を示す。垂直方向の保磁力は Sm-Co 層厚が 10 nm であっても約 6.2 kOe であり、Sm-Co 層厚 40 nm において最大保磁力約 9.6 kOe が得られた。また面内方向の保磁力は Sm-Co 層厚が 40 nm 以下では 3 kOe 以下であった。面内方向の保磁力を低下させるためには Sm-Co 層内の c 軸分散角を低下させる必要がある。

3.3 Sm-Co 薄膜の大気中での経時特性

超高密度記録の実現のためには磁気ヘッドと記録媒体との距離を極めて小さくしなければならない。即ち、記録媒体面には潤滑層など最小限のコーティングで長期間の安定性を確保しなければならない。ここで用いている材料系は非常に腐食しやすい希土類金属であり、これまでの研究では数 nm のキャッピング層を施していた。そこで Sm-Co 薄膜の化学的安定性について検討するため、薄膜を大気中に晒し、経過日数に対する保磁力について検討した。Fig. 9

Fig. 9 Time decay of the coercivity of Sm-Co/Cu films and Sm-Co/Cr films.

Fig. 10 XPS depth profiles of Sm-Co/Cu film.

に ,Cu 下地層上に基板温度 250 および 300 で Sm-Co 層を作製した Sm-Co(40 nm)/Cu(200 nm)薄膜の保磁力の経時変化を示す . 比較のため基板温度を 300 で作製した Sm-Co(20 nm)/Cr(100 nm)薄膜の保磁力の経時変化も示した ⁴⁾ . いずれの薄膜にも保護層は積層しなかった . Sm-Co/Cr 薄膜では XRD ダイアグラムにおいて SmCo_5 (110) 面の回折線が観察されたので Sm-Co 層内は結晶化していると考えられるが , 時間経過とともに保磁力が減少することがわかった . 基板加熱なしで作製された Sm-Co/Cr 薄膜では 1 nm の Cr 保護層を積層することによって保磁力の経時変化がなくなることが確認されているが , 基板加熱しながら作製した Sm-Co/Cr 薄膜でも保磁力の経時変化を防ぐためには保護層が必要である . 一方 , Sm-Co 層を 250 で作製した Sm-Co/Cu 薄膜では Sm-Co 層からの回折線が観察されなかったが ⁵⁾ , 保磁力はほぼ不変であった . さらに基板温度を 300 として作製した Sm-Co/Cu 薄膜でも保磁力はほぼ一定であった . Fig.10 に XPS を用いて測定した Sm-Co/Cu 薄膜のデプスプロファイルを示す . こ

れから Sm-Co 層内に Cu 元素が存在していることが確認できた . Sm(Co-Cu)₅ 合金が形成されていた場合 , H.Nagel らが報告しているように保磁力のメカニズムがピンニング型である可能性がある ⁹⁾ . しかしながら本研究で作製した Sm-Co/Cu 薄膜では , その初期磁化曲線からニュークリエーション型であると考えられる ⁵⁾ . Sm-Co 層中の Cu の結合状態は検討中であるが , 現在のところ Cu 元素の存在によって Sm 元素の酸化が抑制されていると考えられる . Sm-Co 層の腐食性が抑制されたことから , Cu 下地層を用いることでヘッド - 媒体間距離を低減できる可能性がある .

4. まとめ

本研究では Sm-Co/Cu 薄膜の各層厚を変化させ結晶構造及び磁気特性に及ぼす影響について検討した . Cu 下地層厚について検討した結果 , Cu 下地層厚を 200 nm とすると垂直方向の保磁力が最大になることがわかった . また Sm-Co 層厚が 10 ~ 40 nm の範囲では垂直方向に磁化容易軸があり Sm-Co 層厚が 10nm であっても約 6.2 kOe の保磁力が得られた . 大気中に晒した薄膜の保磁力の経時特性について検討した結果 , 保護層を用いなくても Sm-Co/Cu 薄膜の保磁力はほとんど不変であることがわかった . XPS デプスプロファイルから Sm-Co 層中への Cu の拡散が確認されことから , Sm-Co 層内の Cu 元素には Sm 元素の酸化を抑制する効果があると考えられる . このことは高密度磁気記録媒体として非常に有利な点となる .

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金の助成を得た .

References

- 1) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J-U. Thiele, and M. F. Doerner: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 10 (2000).
- 2) T. Nagashima: *Handbook of Magnetism*, S. Chikazumi, K. Ota, K. Adachi, N. Tsuya, and Y. Ishikawa eds., p. 1121 (Asakura, Tokyo, 1982).
- 3) S. Takei, Y. Otagiri, A. Morisako, and M. Matsumoto: *J. Appl. Phys.*, **85**, 6145 (1999).
- 4) S. Takei, A. Morisako, and M. Matsumoto: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7762 (2003).
- 5) S. Takei, T. Uemizu, A. Morisako, and M. Matsumoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **28**, 364 (2004).
- 6) J. Sayama, T. Asahi, K. Mizutani, and T. Osaka: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, L1 (2004).
- 7) K. Kumar and D. Das: *J. Appl. Phys.*, **60**, 3779 (1986).
- 8) M. Mizukami, T. Abe, and T. Nishihara: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 2977 (1997).
- 9) H. Nagel, A. J. Perry, and A. Menth: *J. Appl. Phys.*, **47**, 2662 (1976).

2004 年 10 月 6 日受理 , 2005 年 1 月 14 日採録