Co-Ni 薄膜ディスク媒体の構造

村上 志郎^{*1}, 藤井 重男^{*2}五十嵐芳夫^{*3}, 遠藤 重郎^{*4}

Structure of Thin Co-Ni Film for Rigid Disks

Shiro MURAKAMI^{*1}, Shigeo FUJII^{*2}Yoshio IGARASHI^{*3}, Juro ENDO^{*4}

小形固定磁気ディスク装置の大容量化のため、高密度記録に適したCo-Ni 系合金薄膜ディスクが実用化されつつある。ここでは、Ar-N₂混合ガス中で形成されるCo-Ni-Nスパッタ膜の構造解析の結果について解説する。

1. まえがき

パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサなどOA機器の著しい発展に伴い、補助記憶装置として容量、処理速度に優れた小形固定磁気ディスク装置の需要が急速に増大しつつある。これに用いられる小形ディスクでは記録密度を高めるため、従来の塗布媒体に代わり、めっき法あるいはスパッタ法による合金薄膜記録媒体が実用化される動向にある。

本解説では、高保磁力媒体を得る手法の一つである、Ar-N₂混合ガス中でのスパッタリング^{1), 2)}によって形成されるCo-Ni-N膜について、その薄膜作製条件の基礎検討結果および構造解析結果³⁾を中心に述べる。

2. 薄膜の作製および解析方法

Co-Ni-Nスパッタ膜は、RF平板マグネトロンスパッタ装置を用い、Co-Ni 合金ターゲット

* 日立金属(株) 磁性材料研究所

(〒360 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200, ☎0485-32-2211)

* Magnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.

(5200, Mikajiri, Kumagaya-shi, Saitama 360)

をAr-N₂混合ガス中でスパッタすることによって得た。基板にはガラス、岩塩およびNi-P被覆アルミニウム基板を用いた。

得られたスパッタ膜を真空中で熱処理し、VSM(振動試料形磁力計)を用い5 kOeの磁場を加え磁気特性を測定した。スパッタ後あるいは熱処理後の膜の透過像は、加速電圧200kVの電子顕微鏡を用いて観察した。電子線回折パターンを観察し、カメラ長 787mm、波長0.0251Åの条件で行った。

膜の組成はEPMA(電子プローブマイクロアナライザ)およびAES(オージェ電子分光分析装置)により求めた。膜中の窒素量はガス分析との比較により得られた検量線をもとに、AESによって求めた。

3. Co-Ni-N膜の磁気特性

図1は、Ar-N₂混合ガス中の窒素濃度 Cng(vol%) に対する膜中窒素濃度 Cnf(at%) およ

図1 スパッタ時窒素ガス濃度と磁気特性との関係

び磁気特性の関係について見たものである。スパッタ膜形成条件は次に示すとおりである。

ターゲット：Co-20Ni (wt%) 合金

全圧力：12 mTorr

RF電力密度：6.6W/cm²

極間距離：80mm

基板温度：室温

膜厚：700～800Å

熱処理：380℃×1h, 真空中(～10⁻⁵Torr)

保磁力HcはCng50vol%まではその濃度とともに増加し、Cng30vol%以上で600Oe以上の値となる。スパッタしたままの膜に含有される窒素の濃度Cnf(at%)もまたCngとともに増加する。Cngが50ないし75vol%でCnfが40at%を超えることは注目に値する。残留磁化Mrと飽和磁化Msとの比を表わす角形比S, および保磁力角形比S*はCngに対してわずかに変化するだけである。

以上のようにCo-Ni-N膜の磁気特性はスパッタ雰囲気中の窒素ガス濃度で制御可能であり、Cr下地Co-Ni膜のように2層構造とする必要がなく製造も容易である。

基板温度に対する磁気特性の変化を図2に示す。スパッタおよび熱処理の条件は、Cngを75 vol%一定および基板温度を室温から250℃とした以外は図1の場合と同じである。600Oe以上のHcは200℃以下の基板温度で得られる。基板温度150℃の場合Hcは780Oeとなるが、250℃では400Oeしか得られない。AESにより求めたCnfは基

板温度150℃および250℃について、それぞれ48at%および34at%である。250℃の場合Hcが400Oeと小さいのは、スパッタ膜中窒素濃度が低いことが一因であると推定される。また、SおよびS*は基板温度の上昇とともにわずかではあるが増加する。

4. Co-Ni-N膜の構造

写真1～3にスパッタ状態の膜、スパッタ後290℃×1hの真空熱処理を施した膜、およびスパッタ後380℃×1hの熱処理を施した膜の透過電子

写真1 スパッタしたままの膜の透過像および回折パターン

図2 基板温度と磁気特性との関係

顕微鏡による透過像，ならびに電子線回折パターンを示す。

写真1はスパッタ状態の膜の透過像および電子線回折パターンである。写真1の回折環を詳細に解析した結果，六方晶である $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ と斜方晶である $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{N}$ とが混在した構造であることが分かった。透過像からこのような構造を持った結晶粒は極めて微細（数10～200 Å程度の粒径）であることが分かる。

また，高倍率の写真から明らかなように，これらの微細結晶粒はスパッタしたままであるにもかかわらず，転位，積層欠陥などの格子欠陥は極め

て少ない。2.3 Åの間隔で見られる格子縞は $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{N}$ の(020)面あるいは $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ の(100)面の面間隔に一致しており，それらの相の存在を示すものと考えられる。

写真2は，290℃で1時間真空熱処理した膜の透過像および電子線回折パターンである。回折パターンからこの膜は $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ が主体で，他に六方晶 Co-Ni 〔以下 $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ と記載する〕および面心立方晶 Co-Ni 〔以下 $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ と記載する〕を少量ずつ含むことが分かった。

したがって，この膜は熱処理により脱窒素が始まり，一部分が $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ および $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ に変化した構造を示していることになる。また，透過像からこの膜の結晶粒径は200～500 Åの大きさがあり，写真1のような微細結晶粒が290℃という比較的低温の熱処理によっても結晶粒成長を生じることが分かる。高倍率の写真にも見られる4.1 Åの格子縞は， $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ のC面の間隔に相当する。

次に温度を高め380℃で1時間真空熱処理した膜の透過像および電子線回折パターンを写真3に示す。表1の解析により，この膜は $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ および $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ の混在した構造であることが分かる。写真3のそれぞれの回折環には面指数を付記してあるが，第4リング〔 β 相の(200)反

写真2 290℃×1 h熱処理後の膜の透過像および回折パターン

表1 380℃×1 h熱処理後の膜の回折指数付け

パターンから算出した面間隔 δ (Å)	強度	面間隔に対応する面指数 hkl
2.19	VW	$\alpha\text{-Co}$ (100)
2.08	S	$\alpha\text{-Co}$ (002) $\beta\text{-Co}$ (111)
1.90	VS	$\alpha\text{-Co}$ (101)
1.78	M	$\beta\text{-Co}$ (200)
1.48	VW	$\alpha\text{-Co}$ (102)
1.26	W	$\alpha\text{-Co}$ (110) $\beta\text{-Co}$ (220)
1.15	VW	$\alpha\text{-Co}$ (103)
1.07	VW	$\alpha\text{-Co}$ (112) $\beta\text{-Co}$ (311)
1.05	VW	$\alpha\text{-Co}$ (201)

射〕と第5リング〔 α 相の(102)反射〕が各々独立であることから、これらの回折強度をマイクロフォトメータにより測定し、 α 相と β 相の大体の体積比を求めることができる。

写真3の場合の α 相と β 相の比はほぼ3:5であることが分かった。この場合は β 相の割合が大きいため、保磁力は約500Oeと比較的小さめであるが、一般に α 相が優勢になれば保磁力は増大する。これらの粒子の結晶粒径は300~700Å程度あり、熱処理温度を90℃高めたため写真2の場合より更に結晶粒が成長しているが、粒径分布は比較的均一であり、このことが後述の低ノイズ特

性に関連を持つと考えられる。

以上の電子顕微鏡による構造解析の結果をまとめると以下ようになる。

(1)スパッタしたままの膜は、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ と $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{N}$ との混晶で、数10~200Å程度の微細結晶粒から成る。

(2)290℃の熱処理を行った膜は、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ が主体で $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{N}$ 、 $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ および $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ を少量含む。

(3)380℃の熱処理を行った膜では窒化物が見られず、 $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ および $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ の混晶となり、結晶粒は300~700Å程度に成長する。

図3を用いてこれら(1)~(3)の段階の構造変化の説明を試みる。同図は六方晶である $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ の結晶構造を表わしている。スパッタしたままの膜では $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ あるいは $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{N}$ が主体であるが、ここでは $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{N}$ を例にとる。

同図中の白丸AおよびB位置にはCo およびNiが入り、黒丸Cで示す格子間位置に窒素が入ると考えられる。これは上記(1)~(3)段階の(1)の段階に相当する。その後の熱処理によって脱窒素が始まると、格子間位置にあった窒素が抜けるようになり、 $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ が生じる。これが同じく上記(2)の段階である。さらに高い温度で熱処理を行えば急速に脱窒素が進行し、膜は $\alpha-(\text{Co}, \text{Ni})$ および $\beta-(\text{Co}, \text{Ni})$ の混晶となる。これが同じく上記(3)の段階である。

しかし、上記(3)の段階でも電子線回折では窒化

写真3 380℃×1h熱処理後の膜の透過像および回折パターン

図3 Co_3N の結晶構造

図4 熱処理によるオージェスペクトラムの変化

物が検出されないものの、微量の窒素は膜中に残存していることが分かっている。また、窒素の残存量が約5 at%以下であれば、良好な磁気特性が得られることは確認している。

図4はCo-Ni-Nスパッタ膜の各段階でのオージェスペクトラムを示す。スパッタ状態の膜では約40 at%の窒素を含んでおり、熱処理の進行につれ減少する。しかし、前記(3)の段階である380°C × 1 hの熱処理後の膜では窒素の残存が認められるが、保持時間が12時間になるとオージェスペクトラムでは観測されないほどに窒素含有量が減少した。

また、熱処理が進行するに従い、スパッタ状態の膜では見られなかった炭素が増加するが、これは真空熱処理炉の排気系に油拡散ポンプを用いたことによる汚染と考えられる。

図5および図6は、それぞれスパッタ状態の膜および380°C × 1 hの熱処理後の膜のAESによる窒素濃度の深さ方向分析の例を示すものである。前者では約12 wt%（すなわち約48 at%）の窒素が膜中に含まれており、この含有量は膜厚方向で

図5 Co-Ni-N薄膜中、窒素濃度の深さ方向分布（スパッタしたまま）

図6 Co-Ni-N薄膜中、窒素濃度の深さ方向分布（380°C × 1 h熱処理後）

ほぼ一定である。それに対して後者では、熱処理によって脱窒素が進行したため、約0.8 wt%（すなわち約3 at%）の窒素しか含まれていない。

5. Co-Ni-N膜を用いた薄膜ディスクの特性

最後に以上のような構造解析を行ったCo-Ni-

表2 Ar-N₂混合雰囲気中スパッタによるCo-Ni-N薄膜ディスクの電磁変換特性及び磁気特性

					磁 気 特 性			
	出力 (mV)	RES (%)	O/W (-dB)	SN比 (dB)*	HC (Oe)	S	S*	Br-δ (G・μm)
CO-Ni-N 薄膜ディスク	² F 0.45	85	32	37	700	0.77	0.94	600
比 較 例	0.38	79	32	32	690	0.76	0.85	800

注：評価ヘッド MnZnミニウィンチェスター，Tw=17.1μm，GL=1.0μm，14×2ターン，
内周R=28.2mm，nf=0.30μm，2F=2.5MHz，ディスク回転数=3,600rpm，15.5kFCIの
記録密度でのSN比

N膜を用い，薄膜ハードディスクを作製し，その電磁変換特性を調べた。比較に用いたディスクは，窒素を用いずにアルゴンガス中でスパッタして得たものである。表2から分かるようにCo-Ni-N膜から成るディスクは，出力特性およびノイズ特性のいずれにおいても優れ，高密度記録に適することが明らかである。

6. まとめ

Ar-N₂混合ガス中でのスパッタリングによって形成されるCo-Ni-N膜について，その薄膜作製条件の基礎検討および薄膜構造解析を行い，以下の結論を得た。

(1)本磁性膜は，スパッタしたままの状態では主に (Co, Ni)₃Nおよび (Co, Ni)₂Nの混晶から

成り，それらは熱処理の際の脱窒素により α- (Co, Ni) および β- (Co, Ni) に変化する。

(2)スパッタ後，熱処理して得られた膜は，微細かつ均一な結晶粒から成り，優れた磁気特性を示し，その保磁力はスパッタ時の雰囲気中の窒素濃度により容易に必要な値を得ることができる。

(3)本磁性膜でハードディスクを試作したところ，通常のスパッタディスクに比べて高出力および低ノイズの特長を持ち，より高密度の記録が可能であることが分かった。

参考文献

1) H. Maeda : J. Appl. Phys., 53(1982)3735
2) H. Maeda : J. Appl. Phys., 53(1982)6941
3) 遠藤，他：'85 ICMおよびICMFSで発表

叩

* 6,000台突破 *

めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● 電解式めっき

厚さ測定器

株式会社 中央製作所

本社・工場

営業所

NEW MODEL

(カタログ送呈)

名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ <052> 821-6111(大代表)

東京 <03> 432-1571
大阪 <06> 762-1901
福岡 <092> 522-1785
新潟 <02563> 4-8394

- 7 -