日本応用磁気学会誌 21, 209-212 (1997)

CoCrTaPt 薄膜磁気記録媒体の面内の結晶学的構造と保磁力

Study of the In-Plane Crystallographic Structure and Coercivity of CoCrTaPt Thin-Film Magnetic Recording Media

寺西秀明・広瀬隆之・大沢通夫・石渡 統・安宅豊路*・小沢賢治*・古宮 聴**・飯田厚夫***
(株)富士電機総合研究所,横須賀市長坂 2-2-1 (●240-01)
*富士電機(株)松本工場,松本市筑摩 4-18-1 (●390)
**(株)富士通研究所,厚木市森の里若宮 10-1 (●243-01)
***高ェネルギー物理学研究所,つくば市大穂 1-1 (●305)

H. Teranishi, T. Hirose, M. Ohsawa, O. Ishiwata, T. Ataka,* K. Ozawa,* S. Komiya,** and A. Iida***

Fuji Electric Corp. R & D Ltd., 2-2-1 Nagasaka, Yokosuka 240-01
*Fuji Electric Corp. Ltd., 4-18-1 Tsukama, Matsumoto 390
**Fujitsu Lab. Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-01
***National Lab. for High-Energy Physics, 1-1 Oho, Tsukuba 305

CoCrTaPt/Cr thin-film magnetic recording media were prepared by dc magnetron sputtering onto circumferentially textured NiP/Al substrates at various substrate temperatures and substrate bias voltages. The in-plane crystallographic structure was analyzed by laboratory X-ray diffraction and grazing incidence X-ray diffraction using synchrotron radiation, and the correlation between the in-plane crystallographic structure and coercivity was studied. The coercivity was found to depend on both the in-plane *c*-axis population and strain. This suggests that both magnetocrystalline anisotropy and the inverse magnetostrictive effect govern the coercivity and magnetic anisotropy. However, the in-plane crystallite size of a Co alloy layer was the same for any deposition parameters.

Key words: crystallographic structure, grazing incidence X-ray diffraction, in-plane *c*-axis population, in-plane strain, coercivity, magnetic anisotropy, CoCrTaPt/Cr, textured NiP/Al substrate

1. はじめに

磁気記録媒体における磁性層の結晶学的構造の変化は磁気特 性にさまざまな影響を及ぼすと考えられる. これまでに, Co合 金磁性層の c 軸面内配向性に関して, 放射光を利用した微小角 入射 X 線回折法による評価¹¹が報告されている他, 実験室型 X 線回折装置を用いた結晶格子歪み^{2),3)}や下地層と磁性層の格子 整合4)の評価, 磁性層の結晶粒子サイズに関する TEM による 評価⁵⁾などが報告されている. しかし, 膜厚数十 nm の微結晶 薄膜である磁性層の結晶構造に関する評価の中で、磁気特性と 深い関連性があると考えられる面内方向の結晶学的構造に関し て情報を得る手法は限られており、面内方向の結晶学的構造と 磁気特性の関連についてはまだ明確にはなっていない、そこで 本研究では、通常の実験室型 X 線回折装置に加え、面内方向の 結晶学的構造に関する情報を得るため、放射光を利用した微小 角入射 X線回折法を用いた評価により,面内磁気記録媒体の 磁気特性を変化させうる結晶構造的因子について詳細に調べ、 それらの中で何が重要な因子となっているかを明らかにするこ

とを目的とした.

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

基板にはすべて同一のテクスチャ(円周方向,中心線平均粗 さ R_a =5.2 nm,中心線深さ R_p =27 nm)を施した NiP めっき Al-Mg 合金を用い,Ar ガスを使用したDC マグネトロンス パッタリング法により,Cr 下地膜 50 nm,CoCrTaPt (以下, Co 合金と略す)磁性膜 30 nm,DLC 膜 12 nm を順次成膜し た.また,Cr 下地層の結晶構造評価用として,Co 合金磁性層 無しで,その他の層構成が同一の試料も作製した.変化させた 成膜条件は,基板予備加熱温度およびCr 下地層とCo 合金磁 性層のスパッタ時の基板バイアス電圧で,基板温度を 100°C, 160°C,190°C,260°C の4条件,基板バイアス電圧を,0V, -150 V,-250 V,-400 V の4条件,それぞれ独立に変化さ せた.

2.2 試料評価方法

試料の磁気特性は,振動試料型磁力計 (VSM) を用いて,媒体の円周方向,半径方向についての保磁力を測定した.

試料の結晶構造は、まず、実験室型 X 線回折装置を用いて θ-2θ スキャン測定を行い、媒体の表面に平行な結晶面からの 情報を得た.

さらに, 膜厚数十 nm の微結晶薄膜である磁性層, 下地層の 膜面に垂直な結晶面からの回折 X 線を検出するために, 放射 光利用微小角入射 X 線回折装置(高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設ビームライン BL-17C)⁶⁾を用いて, 円周方向お よび半径方向で, 媒体表面に垂直な結晶面からの情報を得た. 主な測定条件は, 測定波長 λ=0.1 nm, 媒体表面への入射角

ψ=0.2°,検出仰角 μ=2°で、面内において θ-2θ スキャン測定 を行った. 結晶構造の評価項目は、X 線回折法により評価可能な結晶の

結晶構造の評価項目は、X線回折法により評価可能な結晶の 基本的構造である c 軸面内配向性,結晶格子歪み,結晶粒子サ イズ,格子整合の 4 項目とした.



Fig. 1 Coercivity as a function of the Co alloy(002) intensity.

3. 実験結果および考察

3.1 c 軸面内配向性

Co 合金結晶の磁化容易軸である c 軸の面内での配向性を評 価するために,放射光利用微小角入射 X 線回折で, c 軸に垂直 な Co 合金 (002)面および c 軸に平行な Co 合金 (100)面からの 回折 X 線強度を媒体の円周方向,半径方向についてそれぞれ 測定した.ここで,円周方向の結晶面,半径方向の結晶面,と 記述する場合の円周方向,半径方向とは,結晶面の法線の方向 を意味している.

Fig. 1 に Co 合金 (002) 面からの回折 X 線強度と保磁力 H_c との関係を示す. Co 合金 (002) ビーク強度が強くなるに従っ て保磁力も高くなり、この結果は、c 軸配向性の強さが保磁力 の値を支配する重要な因子であることを示している.

Co 合金 (002) ピークの絶対強度は配向した c 軸の密度に対応した量であるが、Co 合金 (002) ピークのみの評価では、c 軸が面内で等方的であるのか、面内でc 軸の異方性が生じているのか区別はつかない。そこで、c 軸の面内での異方性を表す指標として、円周方向と半径方向それぞれについての Co 合金 (002) と Co 合金 (100) 回折ピーク強度比¹¹の比 R_{cir}/R_{rad} をとり、円周方向の Co 合金 (002) ピーク強度に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。ここで、

 $R_{\rm cir} = I_{\rm cir} [\text{Co alloy (002)}] / I_{\rm cir} [\text{Co alloy (100)}]$

 $R_{\rm rad} = I_{\rm rad}$ [Co alloy (002)]/ $I_{\rm rad}$ [Co alloy (100)]

*I*_{cir}[Co alloy (002)]: 円周方向の Co 合金 (002) ピーク強度 *I*_{cir}[Co alloy (100)]: 円周方向の Co 合金 (100) ピーク強度 *I*_{rad}[Co alloy (002)]: 半径方向の Co 合金 (002) ピーク強度

 I_{rad} [Co alloy (100)]: 半径方向の Co 合金 (100) ピーク強度 である. これによると、円周方向の Co 合金 (002) ピーク強度 が強くなるとともに c 軸の面内での異方性(円周方向への集積 度)が大きくなっており、このことは、円周方向の Co(002) ピーク強度の増加は、単に基板への c 軸配向性が増大したこと のみによる結果ではなく、c 軸の面内における円周方向への集 積が起こった結果であるということを示している.

Fig. 3 に R_{cir}/R_{rad} に対する保磁力の円周/半径方向比 H_{ccir}/H_{crad} を示す. R_{cir}/R_{rad} の増大とともに H_{ccir}/H_{crad} も増大して



Fig. 2 Intensity ratio $R_{\rm cir}/R_{\rm rad}$ as a function of the Co alloy(002) intensity $I_{\rm cir}$ (circumferential direction).



Fig. 3 H_c orientation ratio $H_{c \text{ cir}}/H_{c \text{ rad}}$ as a function of the intensity ratio R_{cir}/R_{rad} .

おり, *c* 軸の面内における異方性の増大と,磁気異方性の増大 とが直接対応していることがわかる.

以上の結果により, *c* 軸の面内での円周方向への配向度・異 方性の増大という現象と, *H*。・磁気異方性増大との関連が示さ れた.

3.2 結晶格子歪み

実験室型 X 線回折装置と放射光利用微小角入射 X 線回折装 置を用いた測定により,面内での円周方向,半径方向の Co 合 金磁性層の結晶格子歪みについて評価を行った.

面内歪み導出は,以下のように行った.

円周方向に x 軸,半径方向に y 軸,膜厚方向に z 軸をとり, x, y, z 方向の歪みを $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ とすると,応力と歪みの関係式ⁿに より,歪みの間には以下の関係式が成り立つ.

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{1-\nu} \left(\varepsilon_x + \varepsilon_y\right) \tag{1}$$

ここで, νはポアソン比である.

純 Co の面間隔を x_0, y_0, z_0 とし、Co 以外の元素の固溶や膜中 に取り込まれるガスなどにより磁性層の無歪みでの格子定数が 純 Co に対して (1+k) 倍に等方的に変化すると仮定する. さら に、測定された面間隔を x, y, z とすると、歪みは、

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 4-2, 1997



Fig. 4 Coercivity as a function of the average in-plane strain ε .

$$\varepsilon_{z} = \frac{x - (1+k)x_{0}}{(1+k)x_{0}}, \quad \varepsilon_{y} = \frac{y - (1+k)y_{0}}{(1+k)y_{0}},$$
$$\varepsilon_{z} = \frac{z - (1+k)z_{0}}{(1+k)z_{0}}$$
(2)

式(2)の3式を式(1)に代入して kについて解くと,

$$k = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{z-z_0}{z_0} + \frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{x-x_0}{x_0} + \frac{y-y_0}{y_0}\right)$$
(3)

となる.式(2),(3)により面内の歪みを求めることができる.

膜厚方向 (z 方向) では、Co 合金 (110)の面間隔の測定値を z として使用した。円周方向および半径方向では、検出された Co 合金 (100), Co 合金 (002), Co 合金 (101)の面間隔測定値と 純 Co のそれぞれの面間隔との差を、純 Co の面間隔で割った 値の平均値を ($x-x_0$)/ x_0 , ($y-y_0$)/ y_0 とした。ポアソン比は、純 Co と同じ 0.31 と仮定した。

以上のようにして求めた Co 合金磁性層の面内歪みと保磁力 との関係を Fig.4 に示す.面内圧縮歪みが増大するに従い保磁 力が増大する傾向があり,歪みが保磁力を変化させる要因であ ることを示唆している.ただし,円周方向と半径方向で傾きが 違っており,円周方向の傾きの方が大きくなっているのは,保 磁力を変化させる要因として,先ほど述べた c 軸面内配向性の 影響が入っているためと考えられる.

3.3 結晶粒子サイズ

微小角入射 X 線回折法による回折パターンの比較的強い
 ピークである Co 合金 (002) ピークの半値幅に Scherrer の式⁸⁾

$$D = \frac{K\lambda}{(B-b)\cos\theta} \tag{4}$$

(D: 結晶粒子サイズ, K: Scherrer の定数 (0.9 とした), λ: 測 定 X 線波長, B: 半値幅, b: 測定系による回折線の広がり, θ: 回折線のブラッグ角)

を用いて円周方向と半径方向の結晶粒子サイズを求め,保磁力 との相関を調べた.その結果,どの試料も円周方向,半径方向 ともに結晶粒子サイズは約 11~12 nm でほとんど変化がな く,今回の試料においては結晶粒子のサイズ・形状が面内での 保磁力の異方性を生じさせる要因にはなっていないことが明ら かとなった.



Fig. 5 Coercivity as a function of the misfit parameter.

3.4 格子整合

微小角入射 X 線回折法を用いて,面内における Cr 下地層と Co 合金磁性層の格子ミスフィット量を評価した. Cr 下地層と Co 合金磁性層の基板面に対する配向はそれぞれ Cr(100), Co 合金 (110) 配向であり,面内では Cr(110) 面の面間隔の 2 倍と Co 合金 (001) 面の面間隔がかなり近い値で対応している. そ こで,ミスフィット量として Parker らの論文⁴と同様の

$$Misfit = \frac{c_{hcpCo alloy} - \sqrt{2} a_{bccCr}}{(c_{hcpCo alloy} + \sqrt{2} a_{bccCr})/2}$$
(5)

(*c*_{hcpCo alloy}: Co 合金の*c* 軸の格子定数, *a*_{bccCr}: Cr の*a* 軸の格子 定数)

を採用した.ただし,我々は面内での円周方向,半径方向についてそれぞれ Cr 下地層, Co 合金磁性層の面間隔を求め,実際には以下のような計算を行った.

$$Misfit = \frac{d[Co alloy(002)] - d[Cr(110)]}{(d[Co alloy(002)] + d[Cr(110)])/2}$$
(6)

(*d*[Co alloy(002)]: Co 合金 (002) 面間隔, *d*[Cr(110)]: Cr(110) 面間隔)

このようにして求めた Cr 下地層と Co 合金磁性層のミス フィット量と保磁力 H_o との関係を Fig. 5 に示す.大まかな傾 向として、ミスフィットが大きいものほど保磁力が高くなって いるようにみえる.今回の試料において、面内ミスフィットと 面内歪みの間には正のミスフィット量が大きい(Cr 下地層よ りも、Co 合金磁性層の格子定数の方が大きい)ものほど Co 合 金磁性層の面内圧縮歪みが大きいという傾向がみられ、Cr 下 地層と Co 合金磁性層の界面でのミスフィットが面内での圧縮 歪みを生じさせている一因である可能性がある.

3.5 面内配向現象のメカニズムに関する考察

c 軸が円周方向に配向するメカニズムについて以下に考察す る. Fig. 6 は,成膜条件(基板予備加熱温度,基板バイアス電 圧) に対する, c 軸の面内での異方性を表す指標として採用し た R_{cir}/R_{rad} を示す.実験室型 X線回折装置による評価結果と 合わせて考えると,基板温度が低く基板バイアス電圧が低いと きは, Co 合金の結晶配向は 3 次元的ランダムな状態であるが, 基板温度または基板バイアス電圧が増加するにつれて, Co 合 金 (110) 面が基板面に平行な方向に配向し,かつ,それと同時



Fig. 6 Relation between the intensity ratio $R_{\rm cir}/R_{\rm rad}$ and the deposition parameters (substrate temperature and substrate bias voltage).

に c 軸の面内での異方性が増加して円周方向へ c 軸が集積して くる、というのが Co 合金結晶の結晶配向変化の概略である. 磁性層の配向は下地層の配向に影響を受ける場合が多いはずで あるが, Cr 下地層の場合,結晶が立方晶であるため特定の結晶 面が面内のある方向(例えば円周方向)に配向すると、その方 向と垂直な方向(半径方向)にも必ず結晶面が存在することに なり、Cr 結晶が円周方向と半径方向で異方性を生じることは 理論的にあり得ない.また,円周方向と半径方向それぞれの Cr 下地と Co 合金磁性層の格子整合と、 c 軸面内異方性との間に は、例えば格子整合の良い方向に軸が向くといったような、因 果関係を示す結果は得られなかった.これらのことを考慮する と, 基板温度および基板バイアス電圧が高い場合には, 基板表 面でのスパッタ粒子の運動エネルギーが大きいために核形成開 始点がテクスチャーによるミクロな溝に沿って生じ、核形成の 際に六方晶系の Co 合金結晶自身が持つ結晶学的異方性や磁気 異方性などにより, c 軸がテクスチャー方向に配向するという, Co 合金結晶成長の異方性が生じた可能性が推察される.

4. まとめ

同一のテクスチャーを施し,成膜条件(基板予備加熱温度, 基板バイアス電圧)のみを変化させた A1 基板 Cr 下地の Co CrTaPt 媒体について,実験室型 X 線回折装置と放射光利用微 小角入射 X 線回折装置を用いて面内方向の結晶学的構造(c 軸 面内配向性,結晶格子歪み,結晶粒子サイズ,格子整合)を評 価し,保磁力との関係を調べた.

その結果, c 軸面内配向性, 面内の結晶格子歪みに保磁力と の相関がみられ, これらの二つの因子が, 今回の系において保 磁力および磁気異方性を支配する要因であることが示された. したがって, Co 合金の結晶磁気異方性および逆磁歪効果が, 媒 体の保磁力および磁気異方性を変化させている重要なメカニズ ムであると考えられる.それに対し, 面内の結晶粒子サイズに 変化はみられなかった.また, Cr 下地層と Co 合金磁性層の面 内での格子整合は, 歪みを介して保磁力に関与している可能性 がある.

謝 辞 本研究は高エネルギー物理学研究所との共同研究で 行われたものであり,放射光実験施設の関係者各位に深く感謝 申しあげます.

文 献

- H. Kataoka, J. Bain, S. Brennan, and B. Clemens: J. Appl. Phys., 73, 7591 (1993).
- 2) A. Kawamoto and F. Hikami: J. Appl. Phys., 69, 5151 (1991).
- 屋久四男,松田好文,稲垣 譲,正田光広,加藤 章,細江 譲: 日本応用磁気学会誌, 19,77 (1995).
- M. Parker, J. Howard, R. Ahlert, and K. Coffey: J. Appl. Phys., 73, 5560 (1993).
- 5) 村山昭宏,近藤新二,宮村賢郎:日本応用磁気学会誌,19,85(1995).
- Y. Horii, H. Tomita, and S. Komiya: *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 1370 (1995).
- 7) 日本材料学会編: X 線材料強度学, p. 211 (養賢堂, 東京, 1973).
- 8) 仁田 勇監修: X 線結晶学 下, p. 490 (丸善, 東京, 1961).

1996年10月14日受理, 1997年1月16日採録