

Ba フェライト膜の磁気特性に及ぼす AlN 下地膜の影響

Influence of an AlN Underlayer on the Magnetic Properties of Barium Ferrite Films

渡邊英明・柿崎浩一・平塚信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 埼玉県浦和市下大久保 255 (〒338-8570)

H. Watanabe, K. Kakizaki, and N. Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,

255 Shimo-Ohkubo, Urawa 338-8570

(1999 年 10 月 28 日受理, 2000 年 1 月 25 日採録)

Barium ferrite films were prepared by r.f. diode sputtering on AlN underlayers, whose influence on the films' c-axis orientation and magnetic properties was investigated. Hexagonal AlN underlayers with thicknesses of around 30-100 nm were deposited at room temperature. On the underlayers with a thickness of 30 nm, barium ferrite films with a thickness of 50 nm were deposited at room temperature. As the deposited barium ferrite films were not crystallized, they were post-annealed at temperatures between 600 °C and 900 °C for 5h in air. When the films were annealed at 800 °C, superior perpendicularly oriented films were obtained, exhibiting a saturation magnetization M_s of 203 emu/cm³, a perpendicular coercivity $H_{c\perp}$ of 5.5 kOe, a squareness ratio $S_{\perp}/S_{\parallel}$ of 2.7, and a coercivity ratio $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ of 1.6. This excellent uniaxial c-axis orientation lying perpendicular to the film surface may be presumed to result from the effect of the AlN underlayer.

Key words: barium ferrite, AlN underlayer, c-axis orientation, crystallization, perpendicularly oriented film, high coercive force, magnetic recording medium

1. はじめに

コンピュータネットワークの発展, ソフトウェアの巨大化に伴い, コンピュータの外部記憶装置であるハードディスクの大容量化, 小型化および高記録密度化の要求が高まっている. この要求を踏まえ, 40 Gbit/in² 以上の高記録密度を達成することを目標に研究が行われている. このような, 高密度記録においては従来の面内磁気記録方式ではいづれ限界に達することは明らかであり, 垂直磁気記録方式が提案され^{1),2)}, 媒体, ヘッドおよび信号処理方式などの各分野で盛んに研究が行われている. この記録方式では磁化容易軸が膜面に対して垂直, すなわち垂直磁気異方性を有する媒体が必要である. また, 高密度磁気記録媒体では, 媒体とヘッドとの距離が近づくため, 化学的安定性および耐摩耗性に優れた材料が必要となる. これらの要求を満たす媒体の候補として, バリウムフェライト薄膜³⁾⁻⁵⁾が多く

研究されている.

マグネトプランバイト型酸化物である六方晶バリウムフェライト(BaM)薄膜は c 軸を磁化容易軸とし, c 軸方向に強い結晶磁気異方性(3.3×10^6 erg/cm³)および比較的大きな飽和磁化を有する. このバリウムフェライト薄膜を用いて垂直磁気記録媒体を作製するためには下地膜上にバリウムフェライト膜を成長させることによって, その c 軸を膜面に対して垂直に配向させることが有効とされている. 従来の研究では, その下地膜として ZnO, SiO₂, Gd₃Ga₅O₁₂, Al₂O₃ および Pt などが検討されている⁶⁾⁻⁸⁾.

そこで本研究では, 下地膜として結晶構造が安定でバリウムフェライトと同様の六方晶構造をもち, a 軸方向の格子定数が 0.311 nm でバリウムフェライトの約半分である AlN 膜を選択した. AlN の c 軸は膜面に対して垂直方向に容易に配向するため, この上にバリウムフェライト層を積層することによって, c 軸配向バリウムフェライト膜が得られることが期待できる. また, AlN スパッタ膜は光学材料としては広く知られているが, バリウムフェライト膜の下地膜としての試みはあまり行われていない⁹⁾. 本論文では, AlN 下地膜がバリウムフェライト膜の c 軸配向性および磁気特性に及ぼす影響について報告する.

2. 実験方法

Table 1 は, 本実験における AlN 下地膜およびバリウム

Table 1 Typical sputtering parameters in the deposition of AlN and barium ferrite films.

	AlN	BaFe ₁₂ O ₁₉
Targets	Al (99.9 %)	Fe/Ba=10 BaFe ₂ O ₄ chips
Substrate	Fused quartz	Fused quartz
Background pressure	< 2.0×10^{-6} Torr	< 2.0×10^{-6} Torr
Gas pressure	N ₂ : 5 mTorr	O ₂ : 0.5 mTorr Ar: 9.5 mTorr
Sputtering power	2.2 W/cm ²	4.4 W/cm ²
Substrate temperature	R.T.	R.T.
Thickness	30 - 200 nm	50 - 200 nm
Annealing		600 °C - 900 °C 5 h, in air

フェライト膜の成膜条件を示す。薄膜の作製には 2 極 r.f. マグネトロンスパッタ装置を用いて成膜した。ターゲットには純度 99.9 % の Al 円板および Fe/Ba 比が 10 のバリウムフェライト焼結体(いずれも 76 mmφ)と組成調整用として BaFe₂O₄ 焼結体チップ(10 mmφ)を用いた。チャンパー内を 2×10^{-6} Torr 以下に排気して、逆スパッタリングを 5 分間行った後、N₂ ガスを導入した。N₂ ガス圧は 5 mTorr 一定とした。投入電力は 2.2 W/cm² とし、熔融石英ガラス基板上に膜厚 δ_{AlN} が 30-200 nm となるように AlN 下地膜を成膜した。再びチャンパー内を 2×10^{-6} Torr 以下に排気し、O₂ ガスおよび Ar ガスを導入した。O₂ ガス分圧および Ar ガス分圧はそれぞれ 0.5 mTorr, 9.5 mTorr 一定である。投入電力は 4.4 W/cm² とし、AlN 下地膜上に膜厚 δ_{BaM} が 50-200 nm となるようにバリウムフェライト膜を成膜した。成膜の際、基板加熱は行わず、基板ターゲット間距離は 55 mm 一定とした。成膜後、大気中 600-900 °C で 5 時間熱処理を行った。

膜の結晶構造は Cu-K α 線を用いた X 線回折法(XRD)により解析し、磁気特性は印加磁界 20 kOe の振動試料型磁力計(VSM)により膜面に対して垂直方向と面内方向に測定した。また、膜の組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDS)により測定し、膜厚は触針式表面粗さ計を用いて測定した。

3. 実験結果および検討

Fig. 1 は、膜厚 δ_{AlN} の異なる AlN 膜の X 線回折図を示す。 δ_{AlN} が 50 nm の膜では(002)面からの回折ピークが見られる。 δ_{AlN} が 100 nm の膜では結晶性も向上し(002)面の回折ピーク強度が増大し、c 軸が膜面に対して垂直方向に配向する。 δ_{AlN} が 150 nm 以上の膜では(002)面以外の(102), (103)面の回折ピークが増大し c 軸配向度は減少する。以上より、 δ_{AlN} が 100 nm の AlN 下地膜上にバリウムフェライト膜を積層させることにより c 軸配向したバリウムフェライト膜が得られることが期待される。そこで、 δ_{AlN} が 100 nm の AlN 下地膜上に成膜したバリウムフェライト膜について検討した。

Fig. 2 は、膜厚 δ_{AlN} が 100 nm の AlN 下地膜上にバリウムフェライト膜を膜厚 δ_{BaM} が 50-200 nm となるように成膜した後、大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の X 線回折図を示す。 δ_{BaM} が 50 nm の膜では(006)面、(008)面および(0014)面からの回折ピークが見られ、c 軸が膜面に垂直方向に一軸的に配向している。 δ_{BaM} が 100 nm の膜では c 面以外からの回折ピークが現れ始め、膜厚が増大するに従い、c 面以外からの回折ピーク強度が増大し c 軸配向度は減少する。これは、下地膜上のバリウムフェライトの膜厚が増大するに従い、AlN 下地膜によるバリウムフェライト膜の c 軸配向制御性が弱まるためと考えられる。以上より、 δ_{BaM} が 50 nm の時バリウムフェライト膜の c 軸が膜面に

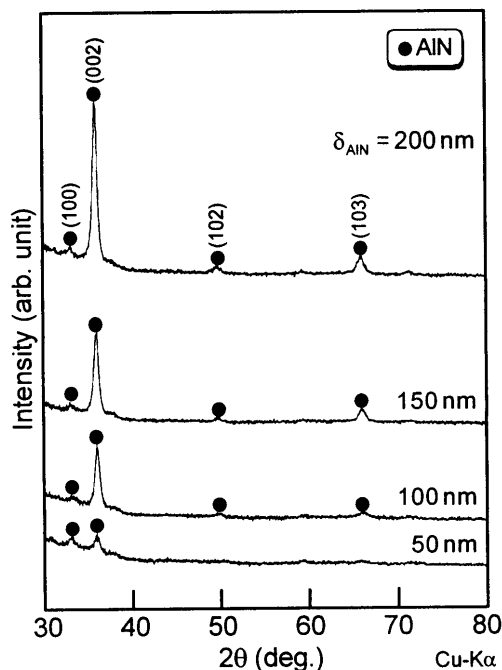


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of AlN films with various thicknesses.

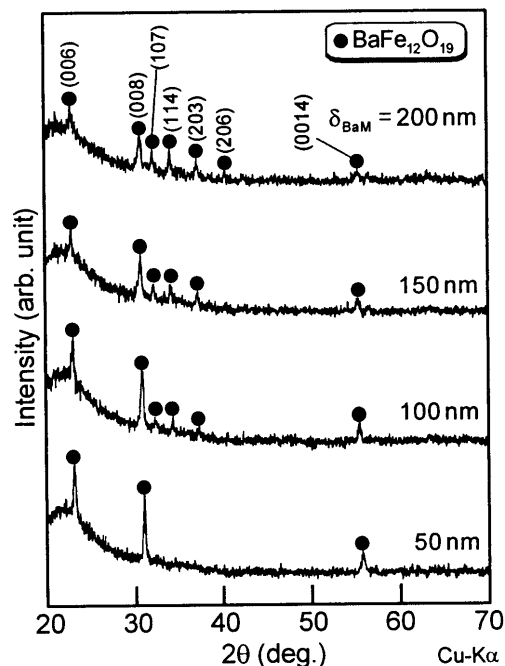


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of barium ferrite films deposited at various thicknesses on AlN underlayers with a thickness of 100 nm and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

に対して垂直方向に一軸配向する。

次に、作製したバリウムフェライト膜の c 軸配向度を磁気的な面から検討した。垂直磁気異方性を示す磁性薄膜においては、膜面に対して垂直方向に磁界を印加して測定したときの角型比および保磁力が膜面内方向に磁界を印加して測定したそれらに比べて大きくなる¹⁰⁾ことから、膜面に対して垂直に測定した角型比 $S_{q\perp}$ と膜面に対して平行に

測定した角型比 $S_{q\perp}/S_{q\parallel}$ の比 $S_{q\perp}/S_{q\parallel}$, および膜面に対して垂直に測定した保磁力 $H_{c\perp}$ と膜面に対して平行に測定した保磁力 $H_{c\parallel}$ の比 $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ を c 軸配向度の指標とした. すなわち, 垂直磁気異方性を示す c 軸配向膜の場合, $S_{q\perp}/S_{q\parallel}$ および $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ の値は 1 を越えることになり, 1 より大きくなる程 c 軸配向性が高いことになる.

Fig. 3 は, δ_{AlN} が 100 nm の AlN 下地膜上にバリウムフェライト膜を δ_{BaM} が 50-200 nm となるように成膜した後, 大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の $S_{q\perp}/S_{q\parallel}$ および $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ の膜厚依存性を示す. 垂直方向に関しては反磁界補正を行った. $S_{q\perp}/S_{q\parallel}$ の値は δ_{BaM} が 50-200 nm において, いずれも 1 を越え, しかも膜厚の減少に伴い増大し, δ_{BaM} が 50 nm の時, 最大値 2.6 を示す. 一方, $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ の値は δ_{BaM} が 100-200 nm において, ほぼ 1 となり等方的であるが, δ_{BaM} が 50 nm の時, 垂直方向保磁力 7.57 kOe, 面内方向保磁力 4.98 kOe となり最大値 1.5 を示す. これらより δ_{BaM} が 50 nm ではバリウムフェライト膜の c 軸が膜面に対して垂直方向に一軸配向しているといえるが, 垂直方向保磁力 $H_{c\perp}$ が大きい原因としてひずみが考えられる. このひずみは AlN 下地膜が高温熱処理により分解し, Al イオンがバリウムフェライト膜中へ拡散したためであると考えられる. そこで, 次にこれらのバリウムフェライト膜の格子定数の実験値と理論値を比較検討した.

Fig. 4 は, δ_{AlN} が 100 nm の AlN 下地膜上にバリウムフェライト膜を δ_{BaM} が 50-200 nm となるように成膜した後, 大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の格子定数 a および c の膜厚依存性を示す. δ_{BaM} が 100-200 nm では格子定数 a および c どちらの場合も理論値より若干小さい値を示すが, δ_{BaM} が 50 nm では格子定数 c において, さらに小さい値になる. これより, δ_{BaM} が 50 nm の膜ではバリウムフェライト膜中に Al イオンが拡散し結晶格子がひずんでいると考えられる.

そこで, バリウムフェライト膜の膜厚 δ_{BaM} を 50 nm に

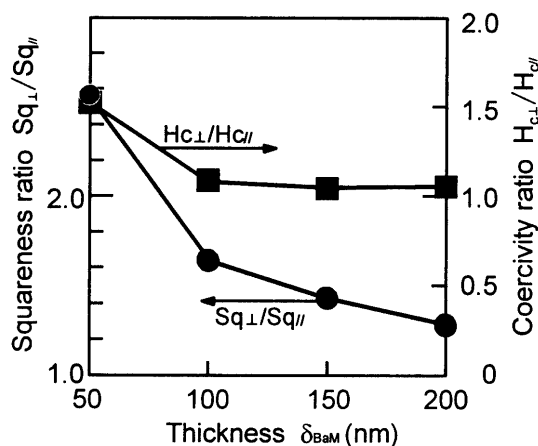


Fig. 3 Dependence of the squareness ratio ($S_{q\perp}/S_{q\parallel}$) and coercivity ratio ($H_{c\perp}/H_{c\parallel}$) on the thickness of barium ferrite films deposited on AlN underlayers with a thickness of 100 nm and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

固定し, AlN 下地膜の膜厚 δ_{AlN} を 100 nm より薄くして検討した. Fig. 5 は, δ_{AlN} が 30-100 nm の AlN 下地膜上に, バリウムフェライト膜を δ_{BaM} が 50 nm となるように成膜した後, 大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の X 線回折図を示す. いずれの膜も (006), (008) および (0014) 面からの回折ピークがあり, c 軸配向性および結晶性ともに良好である. また, δ_{AlN} の減少に従い, c 軸配向性および結晶性が向上している. これは Al イオンのバリウムフェライト膜への拡散量が減少し, 歪みも減少したことによると考えられる. 以上より, δ_{AlN} が 30 nm の時, 最もバリウムフェライト膜の c 軸が膜面に対して垂直に一軸的に配向する

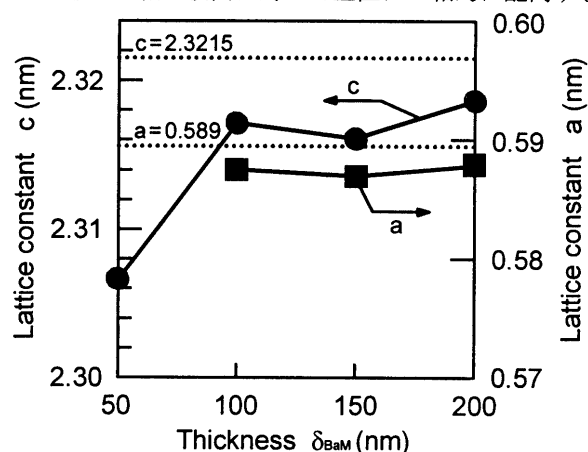


Fig. 4 Dependence of the lattice constants, c and a on the thickness of barium ferrite films deposited on AlN underlayers with a thickness of 100 nm and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

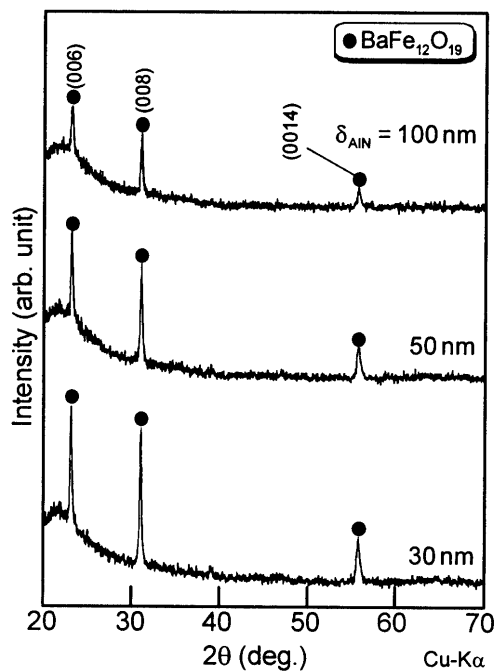


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of barium ferrite films with a thickness of 50 nm deposited on AlN underlayers with various thicknesses and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

と考えられる。

Fig. 6 は、 δ_{AlN} が 30-100 nm の AlN 下地膜上に、バリウムフェライト膜を δ_{BaM} が 50 nm となるように成膜した後、大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の磁化値および膜面に対して垂直方向および面内方向に測定した保磁力の膜厚依存性を示す。膜厚に関係なく磁化値はほぼ一定である。これは一定量の Al イオンはバリウムフェライト膜中に拡散・固溶し六方晶構造を維持するが、それ以上の Al イオンは粒界に析出するため磁化値が一定になると考えられる。一方、保磁力は膜厚が減少するに伴い垂直方向および面内方向ともに減少する傾向を示す。これは AlN 下地膜を薄くすることにより、Al イオン量が減り、ひずみが減少したことによると考えられる。ここで再び、作製したバリウムフェライト膜の c 軸配向度を磁気的な面から検討した。

Fig. 7 は、 δ_{AlN} が 30-100 nm の AlN 下地膜上に、バリウムフェライト膜を δ_{BaM} が 50 nm となるように成膜した後、

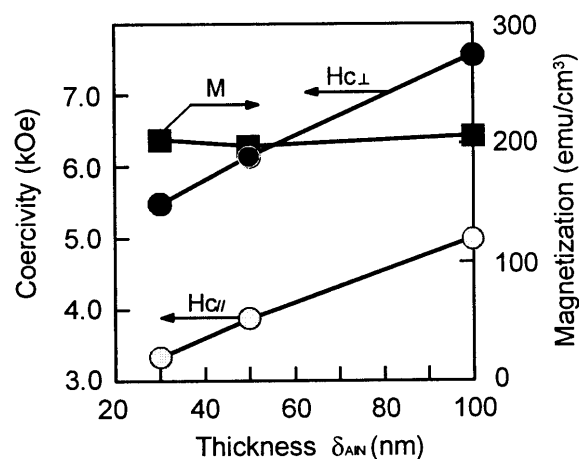


Fig. 6 Dependence of the magnetization and coercivity on the thickness of the AlN underlayers on which barium ferrite films with a thickness of 50 nm were deposited and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

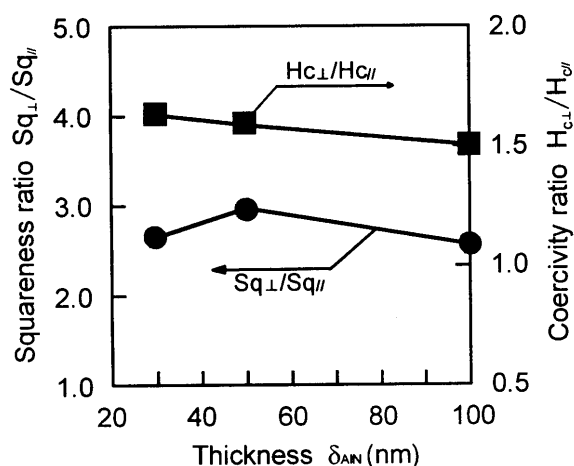


Fig. 7 Dependence of the squareness ratio ($Sq_{\perp}/Sq_{\parallel}$) and coercivity ratio ($H_{c\perp}/H_{c\parallel}$) on the thickness of the AlN underlayers on which barium ferrite films with a thickness of 50 nm were deposited on and then annealed at 800 °C for 5 hours in air.

大気中 800 °C で 5 時間熱処理した膜の $Sq_{\perp}/Sq_{\parallel}$ および $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ の膜厚依存性を示し、c 軸配向度の指標とした。

また、垂直方向に関しては反磁界補正を行った。 $Sq_{\perp}/Sq_{\parallel}$ においては δ_{AlN} が 30-100 nm において、いずれもほぼ 3.0 の値を示す。また、 $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$ の値は全ての膜においてほぼ 1.5 と一定である。これより、バリウムフェライト膜の c 軸が膜面に対して垂直方向に一軸配向していると考えられる。以上より、AlN 下地膜の膜厚を薄くすることにより Al イオンが六方晶構造には固溶するが、粒界には存在しないためひずみが減少し、結晶性および c 軸配向性の良好な膜が得られた。

4. ま と め

r.f. マグネトロンスパッタ法により膜厚が異なる AlN 膜を下地膜とし、その上に膜厚の異なるバリウムフェライト膜を成膜した。これらの膜の c 軸配向性および磁気特性について調べたところ、以下の結果が得られた。

- ① 六方晶構造で膜厚 δ_{AlN} が 30 nm の AlN 下地膜上に膜厚 δ_{BaM} が 50 nm のバリウムフェライト膜を成膜し、大気中 800 °C で熱処理を行った結果、垂直配向膜が得られた。この磁気特性は、 $M_s = 203 \text{ emu/cm}^3$, $H_{c\perp} = 5.5 \text{ kOe}$, $Sq_{\perp}/Sq_{\parallel} = 2.7$, $H_{c\perp}/H_{c\parallel} = 1.6$ となった。
- ② AlN 下地膜の膜厚を薄くすることにより、その上に成膜したバリウムフェライト膜は c 軸がより膜面に対して垂直方向に一軸配向し、垂直磁気異方性の向上が見られた。

謝 辞 本研究の一部は加藤科学振興会研究奨励金により行われましたことに謝意を表します。

文 献

- 1) S. Iwasaki, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1272 (1977).
- 2) S. Yamamoto, Y. Nakamura, and S. Iwasaki: *IEEE Trans. Magn.*, 23, 2070 (1987).
- 3) N. Matsushita, K. Noma, and M. Naoe: *IEEE Trans. Magn.*, 30, 5969 (1994).
- 4) 馮 潔, 渡部 康, 松下伸広, 中川茂樹, 直江正彦: 日本応用磁気学会誌, 23, 1213 (1999).
- 5) 柿崎浩一, 平塚信之: 日本応用磁気学会誌, 20, 313 (1996).
- 6) M. Matsuoka, M. Naoe, and Y. Hoshi: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21, 1474 (1985).
- 7) E. Lacroix, P. Gerard, G. Marest, and M. Dupuy: *J. Appl. Phys.*, 69, 4770 (1991).
- 8) X. Sui, B. Cheong, D. E. Laughlin, and M. H. Kryder: *J. Magn. Soc. Jpn.*, 18(Suppl. No. S1), 319 (1994).
- 9) A. Morisako, M. Naoe: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20, 815 (1984).
- 10) C. Stoner, F. R. S. and E. P. Wohlfarth: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 240, 599 (1948)