

プラズマ重合アセチレン含有 CoPt グラニューラー薄膜

CoPt Granular Films Including Plasma Polymerized Acetylene

野田琢郎・柿崎浩一・平塚信之

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

T. Noda, K. Kakizaki and N. Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.,

255 Shimo-Ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570

(1999 年 10 月 29 日受理, 2000 年 1 月 25 日採録)

Co₉₀Pt₁₀ granular films including plasma - polymerized acetylene were prepared at room temperature by facing - targets sputtering. Their magnetic properties and microstructures were investigated. The coercivity reached 2000 Oe with C₂H₂ partial pressure (P_{C₂H₂}) of 0.07 mTorr or less. The magnetic particles were separated magnetically by plasma - polymerized acetylene at a P_{C₂H₂} value of 0.07 mTorr with a film thickness of 40 nm or above. The magnetic particle size decreased and the uniformity of particles improved when the film thickness was decreased from 80 nm to 40 nm.

Key words: plasma - polymerized acetylene, Co₉₀Pt₁₀ alloy, magnetic property, microstructure, granular morphology, magnetic interaction, magnetic recording media

1. はじめに

磁気記録の高密度化のために, 記録媒体の高保磁力化および低ノイズ化は不可欠である。媒体ノイズの起因は, 媒体を構成する磁性粒子サイズおよび磁気的な粒子間相互作用による磁化の揺らぎである¹⁾。そのためには強磁性粒子を微細化し, 磁気的相互作用を低減する必要がある。これを実現するために, 磁性粒子を非磁性マトリクス中に分散させるグラニューラー構造を形成する試みが検討されている。

従来, 磁性粒子と固溶しにくい SiO₂ などの酸化物をマトリクスとしたグラニューラー薄膜が, 主に研究されている²⁻⁵⁾。しかしながら, これらの磁性膜は表面の平滑性を高めることが困難であり, 磁気ヘッドおよびディスクの摩耗を軽減するために潤滑性の高い保護膜が必要となる^{4), 5)}。一方, 自己潤滑性の高いカーボンなどをマトリクスとしたグラニューラー薄膜の研究も報告されているが, 記録媒体として必要な磁気特性を達成するためには, いくつかの課題が残されている⁶⁾。

そこで本研究では, 自己潤滑性が高く化学的にも安定な重合物をマトリクスとする新規な構造を得るために, プラズマ中でアセチレンガス(C₂H₂)を重合させる方法を検討した。この作製法は, テフロン等の高分子フィルムをターゲットに貼り付けてスパッタする場合と比べて, 薄膜の組成を容易に制御できる利点をもつ。本研究では, 結晶磁気異方性の大きい CoPt 微粒子を, プラズマ重合アセチレン中に分散させたグラ

ニューラー薄膜を作製し, その構造および磁気特性との相関を調べたので報告する。

2. 実験方法

成膜には, 対向ターゲット式 r.f. マグネトロンスパッタリング装置を用いた。Table 1 は, プラズマ重合アセチレン含有 CoPt グラニューラー薄膜の成膜条件を示す。ターゲットは, Co 円板上に Pt チップを配置した複合ターゲットを用いた。チャンバー内を 1.0×10⁻⁶ Torr 以下に排気後, Ar および C₂H₂ 混合ガスを導入した。全ガス圧は 10 mTorr 一定とし, アセチレン分圧, P_{C₂H₂} を 0 から 0.5 mTorr の範囲で変化させた。印加電力 1.3 W/cm² でプリスパッタを 15 分間行った後, 熔融石英ガラス基板上に成膜した。基板加熱は行わず, スパッタ時間を変えることにより, 膜厚 10 nm から 100 nm の範囲で成膜した。薄膜における Co および Pt の組成は, 原子比で 90:10 となるようにターゲットの Pt チップ量を調整した。

重合物の状態はフーリエ変換赤外分光器(FT-IR)で測定し, 解析した。また, 薄膜の磁気特性は印加磁界 20 kOe の振動試料型磁力計(VSM), 磁性粒子の組成分析は蛍光 X 線分析装置(XRF)を用いて測定し, 組成比が 90:10 になることを確認した。膜の表面形態は原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。

Table 1 Preparation conditions of films.

Targets	Co,Pt
Background pressure	1.0×10 ⁻⁶ Torr
C ₂ H ₂ partial pressure	0~0.1 mTorr
Ar + C ₂ H ₂ total pressure	10 mTorr
Sputtering power	1.3 W/cm ²
Substrate	Fused quartz
Substrate temperature	Room temperature
Film thickness	10 - 100 nm
Composition	Co ₉₀ Pt ₁₀

3. 実験結果および検討

非磁性マトリクスである有機物が重合物であることを確認するために, 有機物の化学結合状態を調べた。Fig. 1 は,

アセチレン分圧, PC_2H_2 を 0.5 mTorr とし室温で作製した薄膜の IR スペクトルを示す。ポリエチレンのようなメチレン基($-\text{CH}_2-$)の繰返し単位構造に特徴的な 730 cm^{-1} 付近に見られる吸収は少ない。一方、プラズマ重合アセチレンの特徴である不飽和二重結合($-\text{HC}=\text{CH}-$)およびカルボニル基($-\text{CO}-$)の吸収が 1700 cm^{-1} 付近に見られる。この吸収スペクトルにより、マトリクスが枝分かれおよび橋かけ構造を有する重合膜であると判断される。

次に、グラニューラー薄膜の成膜条件を検討するために、異なるアセチレン分圧で作製した薄膜の構造および特性を調べた。Fig. 2 は、膜厚 80 nm で作製した薄膜における保磁力および磁化値のアセチレン分圧(PC_2H_2)依存性を示す。 PC_2H_2 が 0.07 mTorr 以下で作製した薄膜の保磁力は 2.0 kOe より大きくなり、良好な特性が得られる。磁化値は、 PC_2H_2 が 0 から 0.04 mTorr の範囲で急激な低下を示す。これは、重合物をマトリクスとすることで、単位体積内の Co 量が減少するからである。 PC_2H_2 が 0.04 mTorr 以上で作製すると、膜中の重合物量の増加に伴い磁化値はわずかに減少する。

Fig. 3 は、膜厚 80 nm で作製した薄膜の各アセチレン分圧(PC_2H_2)における X 線回折図を示す。hcp-Co(100)および(101)のピーク強度はアセチレン分圧の増加に伴い減少し、hcp-Co の面内配向性が低下する。このため CoPt 金属間化合物の結晶磁気異方性が小さくなり、Fig. 2 に示すように保磁力が低下することが判断される。また、 PC_2H_2 が 0.5 mTorr で作製した重合物が、CoPt グラニューラー薄膜においても同様に生成していることは、X 線回折のベースラインが非晶質であることから推定される。

Fig. 4 は、膜厚 80 nm で作製した薄膜の各アセチレン分圧(PC_2H_2)における Henkel plots を示す。媒体において磁性粒子間に働く交換相互作用がない場合には、Stoner-Wohlfarth の関係を満たし、この理論値の直線よりも上にある場合は磁性粒子間の静磁氣的相互作用が存在する。 PC_2H_2 が 0.10 mTorr 以下で作製した薄膜において、静磁氣的相互作用は低減する。これは、重合物をマトリクスとすることで、CoPt 粒子が磁氣的に分離されるためである。 PC_2H_2 が 0 mTorr で作製した薄膜において相互作用が低減するのは、微小な CoPt 粒子が形成されるためと推察される。

以上の結果から、CoPt 粒子をプラズマ重合アセチレン中に分散させることにより、グラニューラー構造が形成されることが確認された。そこで、良好な磁気特性を維持したまま粒子間相互作用が抑制される、 PC_2H_2 が 0.07 mTorr のグラニューラー薄膜に注目し、記録媒体としての可能性を検討するために膜厚依存性について調べた。

Fig. 5 は、アセチレン分圧, PC_2H_2 が 0.07 mTorr で作製した薄膜における保磁力および磁化値の膜厚依存性を示す。保磁力は膜厚 80 nm 以下で一定の値、2.0 kOe となる。これは、CoPt 金属間化合物が膜厚 80 nm 以下で単磁区粒子を形成するためである。一方、磁化値は膜厚の増大に伴い減少し、膜

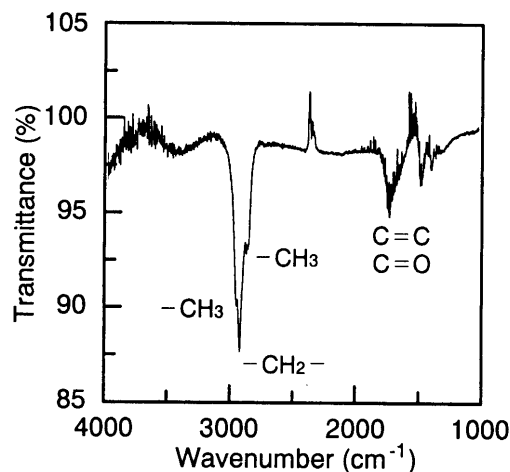


Fig. 1 Infrared absorption spectrum of plasma polymerized acetylene at a C_2H_2 gas pressure of 0.5 mTorr.

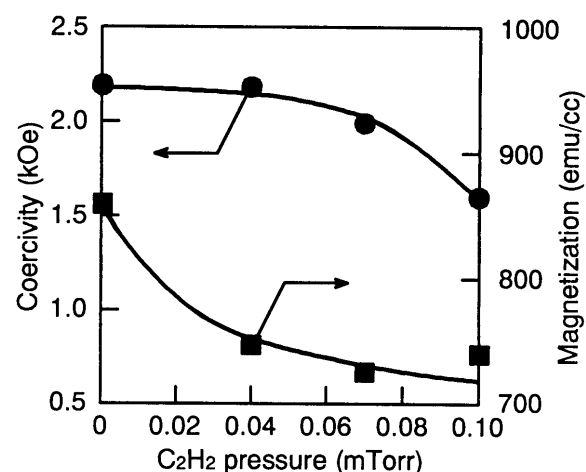


Fig. 2 Dependence of the coercivity and magnetization on the C_2H_2 gas pressure for $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ films with a thickness of 80 nm.

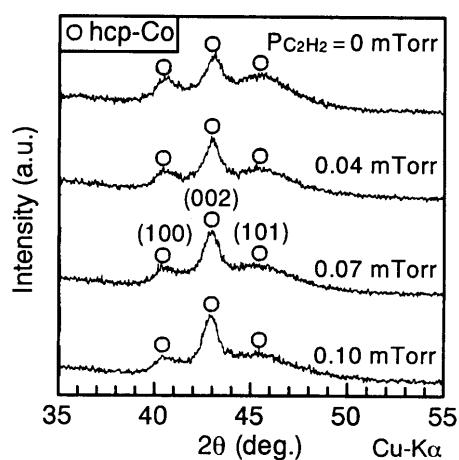


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_{90}\text{Pt}_{10}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ films at various C_2H_2 gas pressures, with a film thickness of 80 nm.

中の重合物量の増加に伴い Co 量が減少する傾向を示している。これは、CoPt 金属のスパッタ率およびアセチレンの重合効率の違いによるものと判断される。

Fig. 6 は、アセチレン分圧、 PC_2H_2 が 0.07 mTorr で作製した薄膜の各膜厚における Henkel plots を示す。膜厚 40 nm の薄膜において粒子間相互作用は低減する。これは、膜厚 40 nm 以上の薄膜において、磁性粒子が磁氣的に分断されたグラニューラー構造が形成されるためである。一方、膜厚 30 nm 以下の薄膜において静磁氣的な相互作用が生じる。

そこで、粒子間の静磁氣的相互作用が生じる原因を検討するため、薄膜の表面構造を調べた。Fig. 7 は、アセチレン分圧、 PC_2H_2 が 0.07 mTorr で作製した薄膜の各膜厚における AFM 像を示す。Fig. 7 において白い部分は磁性粒子であり、黒い部分は重合物であると判断される。膜厚 40 nm の薄膜では、直径約 25 nm の磁性粒子が重合物により分断されていることが確認できる。膜厚 30 nm の薄膜では粒径約 20 nm となり、磁性粒子の微細化および均一化が促進することが観察される。膜厚 16 nm の薄膜では、磁性粒子が微細化するとともに粒径が不均一になる。さらに、膜厚 30 nm および 16 nm の薄膜では、磁性粒子の微細化に伴い粒子間距離が短くなる。このため静磁氣的に結合する結晶粒子数が増加し、粒子間の相互作用が生じたと判断される。

Fig. 8 は、アセチレン分圧、 PC_2H_2 が 0.07 mTorr で作製した薄膜の角形比および反転磁界分布の膜厚依存性を示す。角形比 S は(1)式から求めた値であり、ヒステリシスの角形性を表す。

$$S = \frac{\int_{-H_c}^0 f(M) dH}{H_c \cdot M_r} \quad (1)$$

(1)式において H_c は保磁力、 M_r は残留磁化であり、 $f(M)$ はヒステリシス曲線の第二象限である。膜厚 40 nm 以上の薄膜において、角形比はほぼ一定値 0.73 を示すが、膜厚の低下に伴い角形性が増大する。なお Fig. 7 の結果から、膜厚の低下に伴い静磁氣的に結合する磁性粒子数が増加し、粒子間の相互作用が生じる。これらの結果から、個々の磁性粒子における磁氣的構造が均質でないために、粒子間の静磁氣的な結合に伴い角形比が増大することが推察される。膜厚 10 nm の薄膜における角形性の低減は、磁性粒子における磁氣的構造の不均質性が高まるためと判断される。一方、反転磁界分布は膜厚 100 nm から 30 nm の範囲で、膜厚の低下に伴い徐々に減少し、保磁力付近で急激に磁化反転する傾向を示す。これは磁性粒子の微細化に伴い粒径の均一化が徐々に進行するためである。膜厚 16 nm および 10 nm の薄膜においてこの値は増加し、粒径が不均一になることが判断される。

以上の結果から、アセチレン分圧、 PC_2H_2 が 0.07 mTorr で作製した薄膜において、膜厚の低下に伴い磁性粒子の微細化および均一化が進み、アセチレン重合物により粒子間相互作用も低減される。このため、良好な磁気特性が得られる。しかしながら、膜厚 30 nm 以下の薄膜では、粒径の微細化に伴い磁性粒子間の距離が短縮するために、粒子間の静磁氣的な

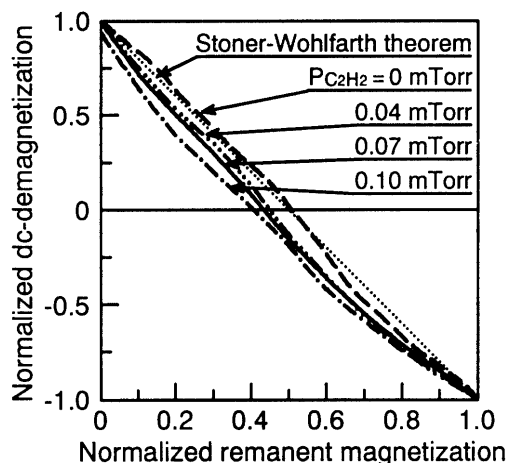


Fig. 4 Henkel plots of $Co_{90}Pt_{10}-(C_2H_2)_n$ films at various C_2H_2 gas pressures with a film thickness of 80 nm.

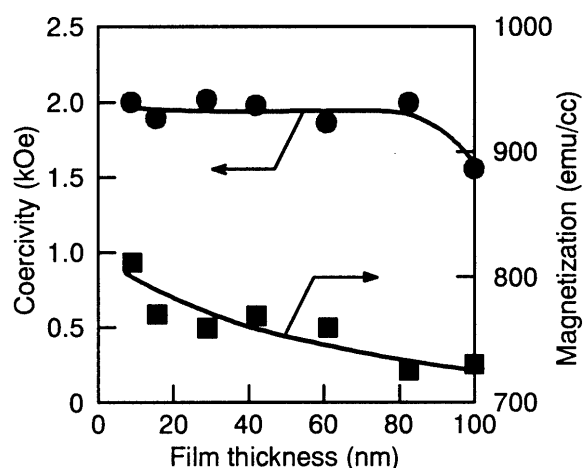


Fig. 5 Dependence of the coercivity and magnetization on the thickness of $Co_{90}Pt_{10}-(C_2H_2)_n$ films at a C_2H_2 gas pressure of 0.07 mTorr.

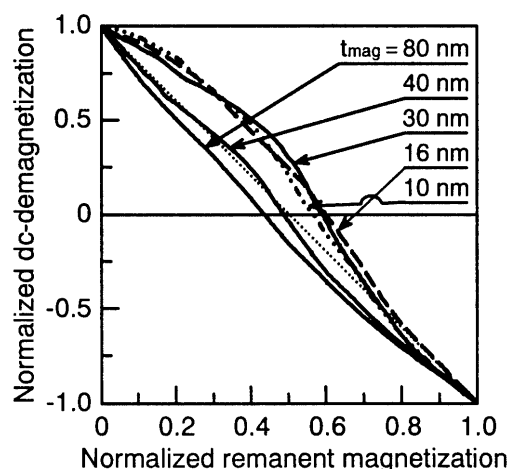


Fig. 6 Henkel plots of $Co_{90}Pt_{10}-(C_2H_2)_n$ films at various film thicknesses and a C_2H_2 gas pressure of 0.07 mTorr.

相互作用が大きくなることが判断される。膜厚 16 nm および 10 nm の薄膜では粒径が不均一になり、10 nm では粒子における磁気的構造の不均質性が高まることが推察される。記録媒体への応用を考える場合、これらの問題は重要であり、さらに詳しく検討する必要がある。

4. ま と め

対向ターゲット式スパッタ法によりプラズマ重合アセチレン含有 CoPt グラニューラー薄膜の作製を試みたところ、以下の結果が得られた。

- ① プラズマ重合アセチレンを非磁性マトリクスとして選択し、これに CoPt 粒子を分散させることにより、グラニューラー構造が形成された。
- ② 膜厚 80 nm, PC_2H_2 が 0.07 mTorr 以下の薄膜において 2.0 kOe 以上の保磁力が得られた。このとき磁性粒子は

重合物により磁気的に分断された。

- ③ 膜厚の低下より CoPt 粒子は微細化され、膜厚 40 nm 以上の薄膜において粒子間の静磁気的相互作用は低減された。
- ④ 保磁力は膜厚の低下に影響なく、一定の値 2.0 kOe を示した。

謝 辞 本研究を行なうに当たり、AFM 測定で御協力頂きました埼玉大学大学院の後閑伸彦氏に深く感謝致します。なお本研究は、情報ストレージ研究推進機構(SRC)の研究助成を受けて行われたものであり、ここに深謝する。

文 献

- 1) 秋元秀行, 菅原隆夫, 杵澤智子, 上原祐二, 岡本 巖: 日本応用磁気学会誌, 19, 169 (1995).
- 2) T. Shimizu, Y. Ikeda, and S. Takayama: *IEEE Trans. Magn.*, 28, 3102 (1992).
- 3) M. El-Hilo, K. O'Grady, T.A. Nguyen, P. Baumgart, and I.L. Sanders: *IEEE Trans. Magn.*, 29, 3724 (1993).
- 4) I. Kaitsu, A. Inomata, I. Okamoto, and M. Shinohara: *IEEE Trans. Magn.*, 34, 1591 (1998).
- 5) K. Ichihara, A. Kikitsu, K. Yusu, F. Nakamura, and H. Ogiwara: *IEEE Trans. Magn.*, 34, 1603 (1998).
- 6) J. J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono: *IEEE Trans. Magn.*, 34, 1627 (1998).
- 7) K. O'Grady: *IEEE Trans. Magn.*, 26, 1870 (1990).

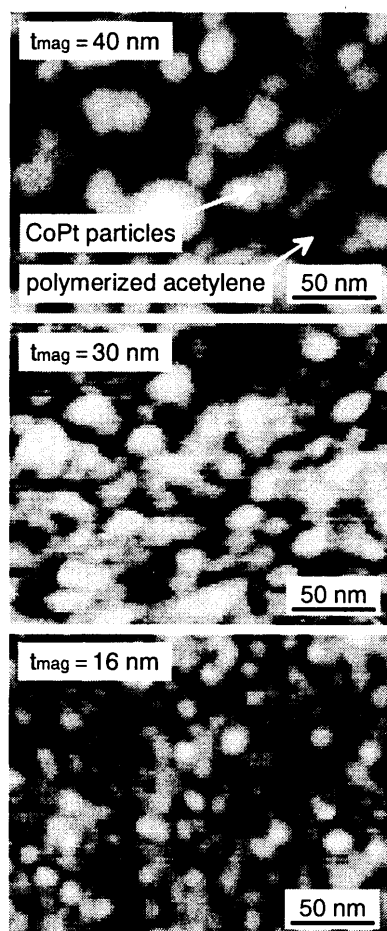


Fig. 7 AFM images of $Co_{90}Pt_{10}-(C_2H_2)_n$ films at various film thicknesses and a C_2H_2 gas pressure of 0.07 mTorr.

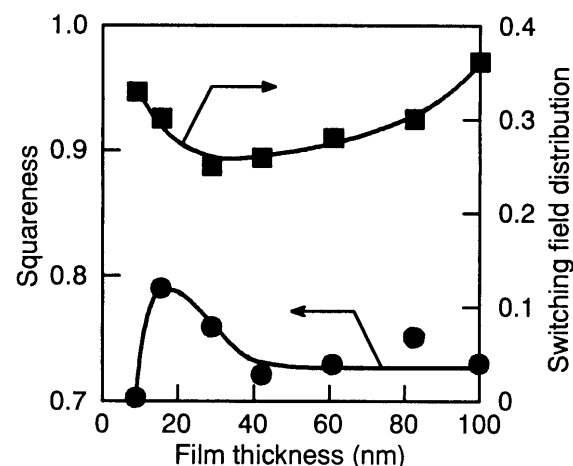


Fig. 8 Dependence of the squareness and switching field distribution on the film thickness of $Co_{90}Pt_{10}-(C_2H_2)_n$ films at a C_2H_2 gas pressure of 0.07 mTorr.