

Ru 下地を用いた Co-Pt 膜の構造と磁気特性

Structure and Magnetic Properties of Co-Pt Alloy Film Deposited on an Ru Underlayer

大森広之, 前坂明弘

ソニー(株)コアテクノロジー&ネットワークカンパニー コアテクノロジー開発本部
横浜市保土ヶ谷区新桜ヶ丘 2-1-1 (〒240-0036)

H. Ohmori and A. Maesaka

Sony Corporation Core Technology & Network Company Core Technology Development Center
2-1-1 Shinsakuragaoka, Hodogaya-ku, Yokohama 240-0036

To study the origin of high coercivity in Co-Pt film with an Ru underlayer, we measured the magnetic properties and performed transmission electron microscopy (TEM) observation of Co-Pt films deposited on single-crystal MgO. The structure of the Ru layer is twin. MgO [100] and the c-axes of Ru are arranged at an angle of about 60 degrees. Although most of the Co-Pt grains on the Ru have an hcp structure, an fcc structure can be observed at the upper surface of the grain-boundary region. The MgO [100] and [110] directions are normally magnetically easy and hard, respectively. The anisotropy field increases when an Ru underlayer is used in the Pt-rich region. Coercivity is enhanced by the increase in magnetic anisotropy originating from the hcp Co-Pt alloy, which is stabilized even in a Pt-rich composition by using the hcp-Ru underlayer.

Key words: MgO single crystal, epitaxial, high coercivity, hcp, Co-Pt.

1. はじめに

ハードディスクに用いられているスパッタ膜媒体は作製時に 200℃から 300℃の基板加熱が必要であるが、基板加熱することなく媒体が作製できれば、プラスチック基板などの樹脂系の基板が使用でき、フレキシブルな媒体などへ、より応用範囲が広がる。非加熱成膜の媒体として、加熱媒体に多く用いられている Cr 基の下地¹⁾²⁾やその他の下地層の材料³⁾を用いた検討がなされているが、特性は加熱媒体には及ばない。Cr 基の体心立方(bcc)構造の下地を用いた場合、六方最密(hcp)構造の磁性層の c 軸は bcc 下地の[110]軸と整合して成長することが知られているが、[100]配向した Cr 結晶にはそれぞれ直交した等価な[110]軸が存在するため、一つの Cr 結晶粒上に c 軸が直交した複数の hcp 結晶の成長が可能性である⁴⁾。加熱媒体では Cr の偏析により、結晶粒どうしの磁気的分離しているが、偏析の不十分な非加熱媒体では、c 軸が直交する hcp 結晶どうしが隣接して存在するのは、磁気異方性をうち消す作用が大きく、保磁力を低下させる一因となる。この問題の解決方法としては、一つの下地膜結晶上に一つの磁性結晶粒が成長するようにすればよい。すなわち、記録層と同じ hcp 構造の下

地層を用いればよいと考えられる。また、何らかの方法で下地層の結晶粒を分離することができれば、磁性層の結晶粒の分離も可能になる。加熱媒体では磁性膜と同じ hcp 構造の下地膜を用いる検討もされているが⁵⁾⁶⁾、我々は非加熱媒体に hcp 構造の Ru を下地に適応すると、特に高 Pt 組成で高保磁力が得られることを報告した⁷⁾。しかし、無配向膜の観察では明瞭な構造解析ができなかったため、非加熱で高保磁力が得られるメカニズムについて明確な結論は得られなかった。正確な現象解明には単結晶か、それに類するような試料が最適である。そこで、本研究では単結晶 MgO 基板上に下地膜や磁性膜を成膜し、磁気特性の測定や構造解析から Co-Pt 膜の高保磁力化に Ru 下地がどのように関わっているのか解明を試みた。

2. 実験方法

成膜は DC マグネトロンスパッタにより行った。Co-Pt 膜は Co ターゲット上に Pt セクターを乗せて成膜したものを組成分析し、目的の組成になるように Pt セクター量を調整して成膜した。Ru の成膜ガス圧は 1Pa と 6Pa、Co-Pt の成膜ガス圧は全て 1Pa で行った。基板は鏡面加工した MgO 単結晶(110)面および(111)面を用いて、Ar プラズマで 30 秒間エッチングした後成膜を行った。磁化特性の測定は試料振動型磁力計(VSM)、膜構造の解析には透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM 観察用の試料は MgO と格子定数の近い Au をバッファ層として用いているが、磁気特性は Au バッファ層の有無に全く依存しなかったため、磁気特性測定用の試料は MgO 上に直接 Ru 下地膜および Co-Pt 膜を成膜した。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶構造

単結晶膜を作製するには格子定数の合った、同じ結晶系の基板を用いるのが適当であるが、一般的に入手可能な結晶で Ru と近い格子定数の六方晶結晶はなかったため、入手が容易で、特殊な処理を施すことなく金属膜をエピタキシャル成長させられる MgO を基板として用いた。MgO の格子定数は Ru の c 軸の格子定数に近いので、エピタキシャル成長が期待できる。Fig.1 に MgO(110)面上に Au のバッファ層を成膜し

た後, Ru 層, $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 層を成膜した試料の断面 TEM 像を示す. 各層の成膜ガス圧は 1Pa である. 断面は $\text{MgO}(110)$ 面で面心立方(fcc)構造の Au は MgO と同じ方位でエピタキシャル成長しているが, Au の上の Ru 層は双晶になり, Au の $[001]$ 軸と Ru の $[01\cdot1]$ 軸が平行になるように成長している. MgO の格子定数が 0.4213nm , Au の格子定数が 0.4078nm , Ru の格子定数は $a=0.2704\text{nm}$, $c=0.4282\text{nm}$, Ru の (011) 面間隔が 0.2055 で, Ru (011) 面の2倍が MgO , Au の格子定数と整合しているようである. 双晶の Ru の c 軸と $\text{MgO}[001]$ 軸とはそれぞれ約 60 度の角度を持って配列している. Co-Pt 膜は Ru と同じ方位のエピタキシャル成長が確認できる. Ru 及び Co-Pt の成長方位は大まかに $[013]$ であるが, 厳密にはより高次の方位のようで, 通常の X 線回折では基板及びバッファ層の回折ピークのみが見られ, Ru と Co-Pt からの回折は観測されなかった. Fig.1 の(a),(b),(c)で示した各部分の高分解能 TEM 像と電子線回折パターンを Fig.2 示す. (a)は Ru 層, (b)は Co-Pt 層の中で Ru に近い層で縞状にコントラストが見える部分, (c)は Co-Pt 層の表面に近く, 縞状のコントラストが消えている領域である. Ru 層(a)は欠陥の少ない hcp 構造で, 点状の回折パターンが観測される. これに対して, Ru 層に近い Co-Pt 層の下部(b)での回折パターンは Ru 層に比べ c 軸の方向に細長くのびた形状になり, 積層欠陥の存在が認められるが, hcp 構造は保たれていることが判る. 縞状のコントラストは hcp 構造の (001) 面の周期性が見えているものである. しかし, Co-Pt 層の途中から成長し始めた(c)の部分では fcc 構造に対応する回折スポットのみが観測される. (c)の領域では縞状のコントラストが消失し, 結晶構造が fcc に変化しているのが判る. これらの結果から Ru 層に接している Co-Pt 層は hcp 構造を保っているが, 粒界中に成長しているような Ru 層に接していない部分では fcc 相が多く見られることから, hcp 構造の安定化に Ru 下地が重要な役割を果たしていることが推測できる.

3. 2 磁気特性

Fig.3 に MgO 単結晶基板上に形成した Ru 下地の Co-Pt 膜の代表的な磁化曲線を示す. 膜構成は Ru 下地 20nm , 磁性膜は厚さ 15nm の $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{40}$ である. 成膜ガス圧は 1Pa で, Ru 膜厚が MgO 基板面内 $[110]$ 軸の方向は hcp-Co-Pt の c 軸と直交する方向になるので, 困難軸特性を示す. この軸に直交する MgO 基板面内 $[001]$ 軸方向は容易軸方向であるが, hcp-Co-Pt の c 軸が面内から約 60 度立ち上がっているため, 角形比は1よりも小さくなる. 困難軸である $\text{MgO}[110]$ 方向に膜を飽和磁化した場合, 磁化は全ての結晶粒の c 軸に対して直交するので, 磁化の飽和点は異方性磁界(H_k)に等しいと考えられる. 磁化曲線が飽和するものは困難軸の飽和点, 飽和しないものは外挿値から H_k を求めた. また $[001]$ が容易軸の場合は $H_k > 0$, $[110]$ が容易軸の場合は $H_k < 0$ で示す. Fig.4 に Co-Pt の組成を変えたときの異方性磁界(H_k)の変化を Ru 下地がない場合, Ru 下地を 1Pa で成膜した場合および 6Pa で

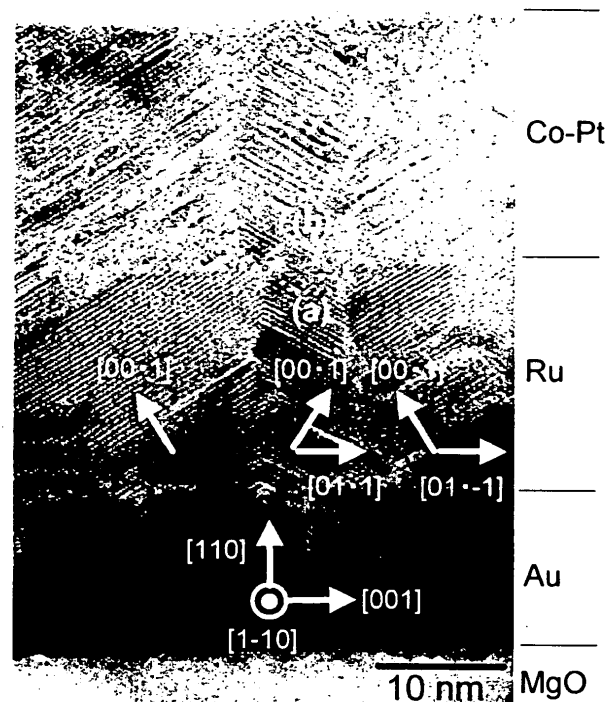
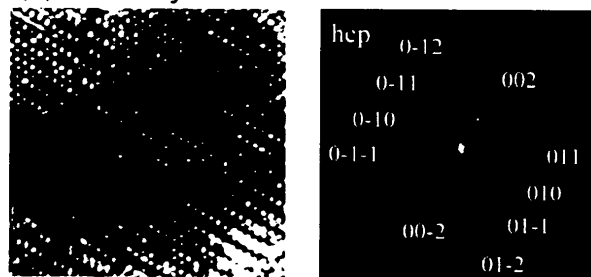


Fig. 1 Cross-sectional TEM image.

(a) Ru layer



(b) Lower region of Co-Pt layer



(c) Upper region of Co-Pt layer

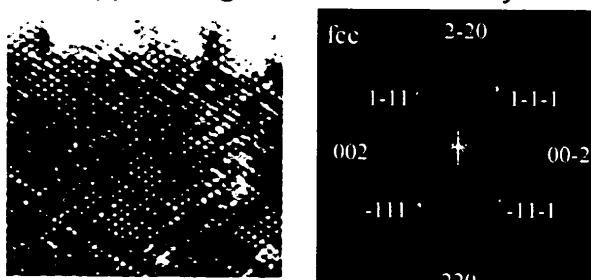


Fig. 2 High-resolution TEM images and electron beam diffraction patterns.

成膜した場合について示す。Co-Pt の厚さは 15nm, Ru の厚さは 20nm とした。Co-Pt を MgO 基板に直接成膜した場合は Pt が 10% で異方性磁界が最大となるが、それ以上の Pt 量では徐々に H_k は減少する。これに対して Ru を下地に用いると H_k は Pt 量の増加に対して 40% 程度まではほぼ直線的に増加する。ガス圧 1Pa で成膜した Ru 上に Co 単体を成膜したときの容易軸と困難軸は Co-Pt とは逆になり、MgO 基板の [001] 方向が困難軸, [110] 方向が容易軸となる。純粋な Co の格子定数は $a=0.2507\text{nm}$, $c=0.4069\text{nm}$ で、Ru との格子の不整合は a 軸で約 7%, c 軸で約 5% になり、エピタキシャル成長しにくくなり、エピタキシャル成長しても結晶歪みが大きくなっていると考えられる。異方性の方向が変わる原因としては結晶の成長方位の変化や応力によって誘導される異方性がある。応力による異方性の場合、磁性層が薄いときには大きく、膜厚が増えると減少するが、この異方性の大きさは Co 膜厚にほとんど依存しないので、異方性の変化は応力よりも結晶成長の変化で生じている可能性が高い。この異方性の逆転は Ru に代えて格子定数の小さい RuCo 合金を下地に用いると観測されなくなる。Fig.5 に容易軸の保磁力(H_c)の Co-Pt 組成依存性を示す。Fig.4 の異方性磁界の結果と相関がとれているが、Ru 下地を 6Pa のガス圧で成膜した場合にはより保磁力が大きくなっている。Fig.6 に 15nm の $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{40}$ 磁性膜において下地の Ru 厚さを変えたときの異方性磁界(H_k)と保磁力(H_c)の変化を示す。異方性磁界は成膜ガス圧によらず Ru の厚さ 20nm までは増加するが、それ以上ではほとんど変化が無い。保磁力は Ru 下地を 1Pa で成膜した場合、異方性磁界の傾向と同様に膜厚 20nm 以上で飽和傾向が見られるが、6Pa で成膜した Ru 下地では膜厚の増加に対して飽和が見られず、ほぼ単調に増加している。これらの結果から保磁力の増加原因は Ru 下地による hcp-Co-Pt の安定化の他に、成膜ガス圧の増加によって結晶粒の分離が促進される効果が考えられる。次に成膜ガス圧による構造変化について述べる。

3.3 成膜ガス圧による構造変化

Ru 下地を高ガス圧で成膜すると Co-Pt 膜の結晶磁気異方性の増加に加えて、結晶粒間の分離の効果が進み保磁力が増加すると考えられる。そこで、高ガス圧で成膜したときの構造変化を TEM 観察で調べてみた。Fig.7 に Ru 下地を 6Pa で成膜したときの断面 TEM 像と電子線の回折パターンを示す。試料は Fig.1 と同じく MgO 上に Au のバッファ層を成膜した後 Ru 及び $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 層を形成した。1Pa で Ru を成膜した Fig.1 の像と比べ、コラム状の結晶成長が顕著に見られ、結晶粒の分離も進んでいる。コラム内では結晶方位が保たれず、コラムが成長する途中で変化していて、Ru 層からの電子線回折像はリング状に広がり、基板の方位は失われているように見える。しかし、磁気的な異方性は観測されるため、完全にはエピタキシャル成長が崩れていないようである。Ru 下地の成膜ガス圧と容易軸 MgO[001]方向及び困難軸である MgO[110]方向の

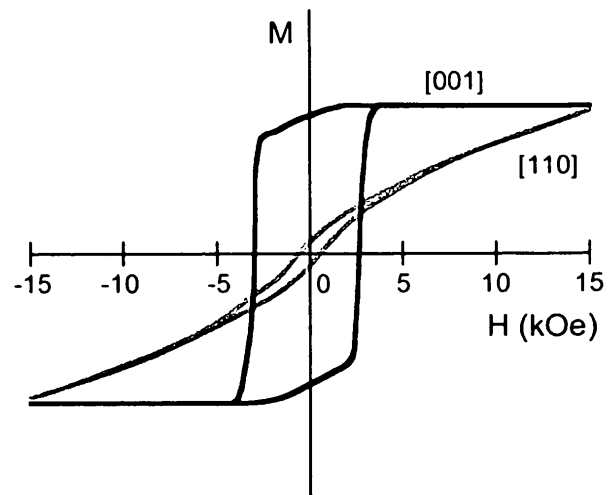


Fig. 3 Typical magnetization curve of a sample MgO(110) / Ru (20 nm) / $\text{C}_{60}\text{Pt}_{40}$ (15 nm).

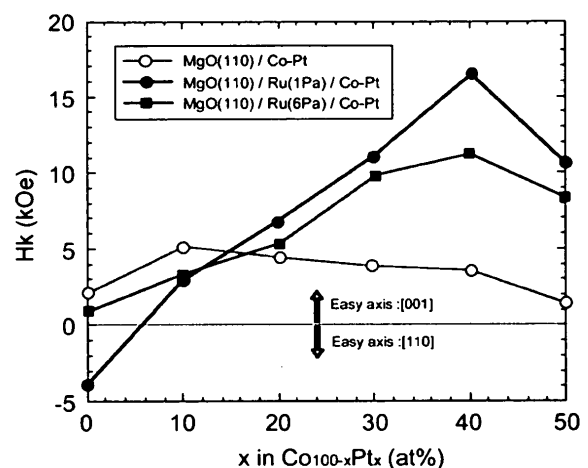


Fig. 4 Composition dependence of the anisotropy field (H_k) in Co-Pt deposited on MgO(110).

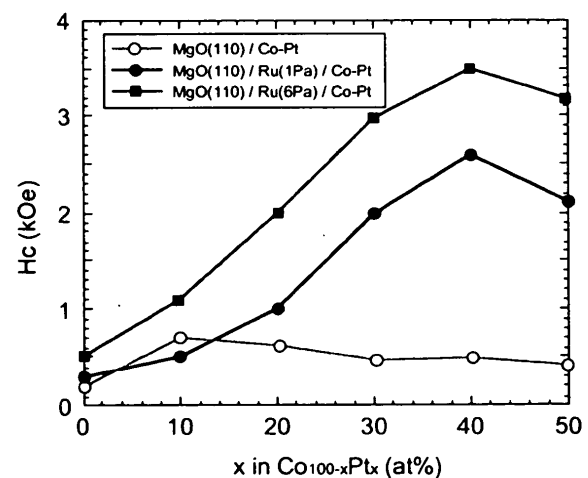


Fig. 5 Composition dependence of the coercivity (H_c) in Co-Pt deposited on MgO(110).

保磁力(H_c)との関係を Fig.8 に示す. 磁性膜は厚さ 15nm の $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{40}$, Ru 下地層の厚さは 20nm とした. Ru 下地層の成膜ガス圧を上げると困難軸の[110]方向の保磁力が増加し, 困難軸特性が弱まっている. これはガス圧が増加に伴ってエピタキシャル成長の乱れが大きくなっていることを示している.

3. 4 $\text{MgO}(111)$ 面上に成膜した場合の磁気特性

$\text{MgO}(111)$ 面に Co-Pt を成膜すると hcp の c 軸配向に膜が成長し, 垂直異方性が生じることが期待されるので, 今まで述べた $\text{MgO}(110)$ 面上の膜との比較のために, $\text{MgO}(111)$ 面に直接及び Ru を介して, Co-Pt を成膜したときの磁気特性を調べた. 図9に Co-Pt の Pt 組成比と垂直磁気異方性磁界($H_{k\perp}$)の関係を示す. 面内に測定した M-H 曲線の磁化の飽和点を $H_{k\perp}$ とした. Co-Pt の厚さは 15nm, Ru の厚さは 20nm で, 成膜ガス圧は 1Pa で $\text{MgO}(110)$ 上に成膜したときと同条件である. $\text{MgO}(111)$ 上に成膜した場合は Ru 下地がある場合と直接 MgO 基板上に成膜した場合との磁気特性の違いがほとんどなく, Pt の少ない組成で Ru 下地によりわずかに垂直磁気異方性の増加が見られるだけである. この結果から, $\text{MgO}(111)$ 面上と $\text{Ru}(001)$ 面上の原子配列の対称性に違いがないため, Co-Pt 膜はどちらでも同じような成長をしていると考えられる. 高 Pt 組成の Co-Pt が MgO 上に成長する場合, (111)面上では垂直磁気異方性が大きい, (110)面上では垂直, 面内ともに異方性が小さく, 下地膜が無配向の場合, その上磁性膜は異方性の小さな結晶粒が支配的になると推測される. MgO と同じように立方晶の fcc や bcc の下地膜でも同様の結果になる可能性が高いと考えられる. しかし, Ru下地では c 軸が垂直方向に向いていない場合でも, 垂直配向膜の異方性と同等かそれ以上の強い磁気異方性が生じるため, どの配向の結晶粒でも異方性が大きく, 安定した高保磁力が実現していると考えられる.

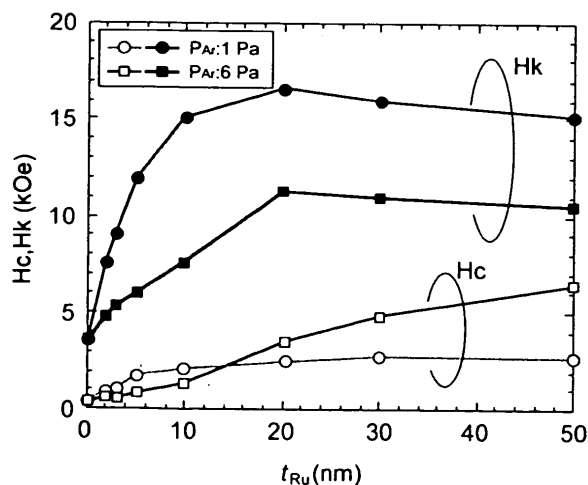


Fig. 6 Ru underlayer thickness (t_{Ru}) dependence of the anisotropy field (H_k) and coercivity (H_c).

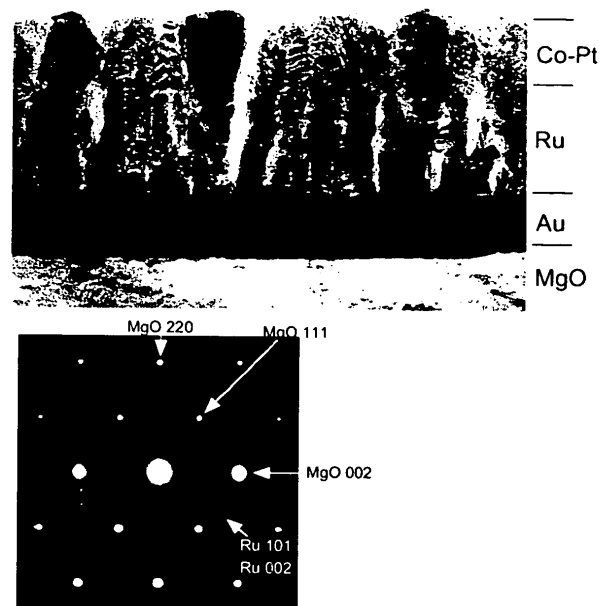


Fig. 7 Cross-sectional TEM image and electron beam diffraction pattern of a sample with an Ru layer deposited at a gas pressure of 6 Pa.

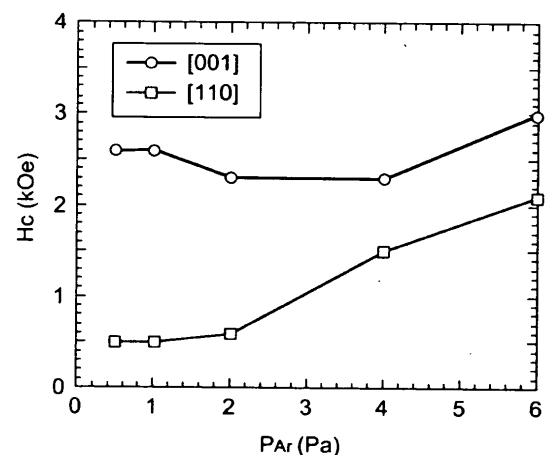


Fig. 8 Sputtering gas pressure (P_{Ar}) dependence of coercivity (H_c).

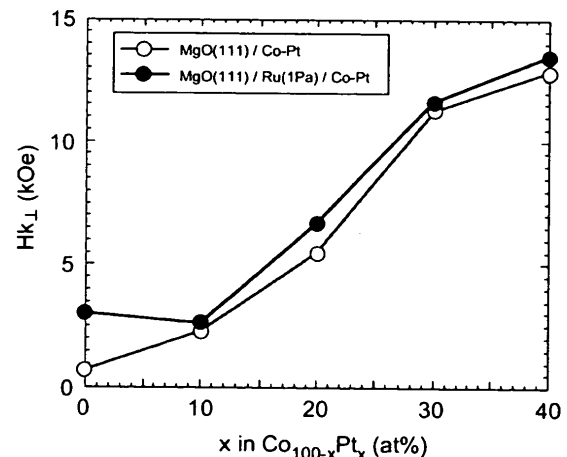


Fig. 9 Composition dependence of the anisotropy field (H_k) in Co-Pt deposited on $\text{MgO}(111)$.

4. 結論と今後の課題

単結晶 MgO 基板を用いた実験によって, Ru 下地によって Co-Pt 膜で高保磁力が得られるメカニズムは, Ru が安定した hcp 構造を持つことによって, その上に成長する Co-Pt の hcp 構造が安定するため, 特に hcp 相が不安定になりやすい高 Pt 組成側で効果が大きい. さらに, Ru の成膜ガス圧を高めるとコラム状の結晶成長により結晶粒の分離が起こり, 結晶粒の磁氣的孤立化を促し, hcp-Co-Pt の大きな結晶磁気異方性との相乗効果で高保磁力が得られることが確認できた. しかし, 膜の全てが hcp 構造 Co-Pt ではなく, fcc 構造の Co-Pt 相も観測され, この相が磁気特性に影響している可能性があり, これらの解明が今後の課題である.

文 献

- 1) B. R. Acharya, E. N. Abara, G. N. Phillips, T. Suzuki, K. Adachi, N. Kitagaki, and M. Aihara: *IEEE Trans. Mag.*, vol. 34 pp. 1594-1596, 1998.
- 2) H. Momiji, K. Akagi, K. Adachi, and M. Futamoto: *J. Mag. Mag. Mater.*, vol. 182, p.396, 1998.
- 3) F. Kirino, N. Inaba, M. Futamoto, N. Koiso, and T. Maro: *IEEE Trans. Mag.*, vol. 36 pp. 2348-2350, 2000.
- 4) T. P. Nolan, R. Sinclair, R. Ranjan, and T. Yamashita: *J. Appl. Phys.* 73 (10), 5117, 1993.
- 5) H. Song, S. -Y. Hong, S. -J. Kwon, T. -D. Lee, and K. -H. Shin: *IEEE Trans. Mag.*, vol. 36 pp. 2300-2302, 2000.
- 6) N. Inaba, and M. Futamoto, *IEEE Trans. Mag.*: vol. 36 pp. 2303-2305, 2000.
- 7) H. Ohmori, A. Itoh and A. Maesaka: *J. Magn. Soc. Japan*, 25, 607 (2001).

2001 年 10 月 5 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録