

磁気記録媒体の微細構造・特性制御のための下地層

Seedlayers to Control Microstructures and Magnetic Properties in Magnetic Recording Media

中川茂樹・孔 碩賢 東京工業大学

S. Nakagawa and S. H. Kong, Tokyo Institute of Technology

Seed layers with low surface energy, which lead to increased density of nucleation sites in the initial growth region of the upper-layer deposited on them, were effective in attaining fine grains in a magnetic upper-layer. The reduction of grain size in a Co-Cr-Ta-Pt recording layer on an Ni-Fe-O intermediate-layer with low surface energy led to decreased noise level in the high-recording-density region. Grain size of an Fe-Co-B soft magnetic layer deposited on [Ni-Fe/Si] double seed layer with low adhesive force also reduced the grain size to about 82% of that of the Fe-Co-B single layer. Coercivity of an Fe-Co-B layer on an [Ni-Fe/Si] double seed layer decreased with improvement of the microstructure in an Fe-Co-B layer deposited on a seed layer with low adhesive force. The in-plane anisotropy field of the Fe-Co-B layer on an [Ni-Fe/Si] double seed layer increased to 380 Oe.

Key words: Co-Cr-Ta-Pt recording media, Fe-Co-B soft magnetic underlayers, fine grains, low adhesive force, low surface energy, microstructure, high anisotropy field

1. はじめに

磁気記録媒体用磁性薄膜に要求される特性はますます高度化を極めている。記録層の結晶化度や結晶配向性、また粒成長制御や偏析構造制御などが長手磁気記録や垂直磁気記録といった記録方式のいかに問わず、ますます重要となっている。しかも高密度記録を実現するために記録層の膜厚はますます減少してきており、ナノメートルサイズの制御はもちろんのこと、原子層オーダーで膜成長制御を行うことが今後ますます必要となっている。記録層が必要とされる諸特性を膜堆積初期段階に相当する薄い膜厚で実現するためには、磁性層が堆積する界面の制御が重要になってくる。逆に言えば界面の制御を行うことで、薄い磁性層の特性を大幅に制御することができるようになってきたといえる。このため、下地層、界面制御層、シード層、核形成サイト層などさまざまな呼び方で磁性層堆積のための下地となる層が精力的に検討されてきている。一方、垂直磁気記録方式¹⁾において記録層と裏打ち軟磁性層として構成さ

れる二層膜媒体が高密度垂直磁気記録媒体として研究されている^{2), 3)}。この二層垂直磁気記録媒体を用いて超高記録密度を実現するため、各層においてさらなる特性改善が要求されている。10 nm 程度の極薄膜領域でも高保磁力や高角形比を維持する記録層の開発、また記録層の下地層にもなる裏打ち軟磁性層の粒サイズの微細化と優れた表面平坦性が必要とされている^{4), 5)}。このように各磁性層における極薄膜領域での微細構造・結晶構造の制御が磁気記録媒体作製における大きな課題となっている。このため各磁性薄膜の微細結晶構造を制御するさまざまな下地層が提案されている^{6), 7)}。筆者らは下地層に到達するスパッタ粒子の表面運動状態は下地層の表面エネルギーによって大きく変わり、核形成サイト密度の変化により磁性薄膜の粒子サイズが制御できることを報告している⁸⁾。このなかで核形成サイト密度の増加を用いて磁性膜の粒子サイズ増大を抑えて粒子サイズの微細化を実現した^{8)~10)}。本稿では、低ノイズと超高記録密度を達成するため、低表面エネルギーをもつシード層による Co-Cr 系薄膜や Ba フェライト薄膜のようなグラニュー系記録層、また高飽和磁化を有する Fe-Co-B 裏打ち軟磁性層の微細結晶構造制御などについて解説する。

2. 微粒子型エピタキシャル成長界面の効果

一軸磁気異方性を有する Co 基合金を、Cr 基合金の (100) 配向面上に薄膜として堆積した際に、Co-基合金結晶が配向制御を受けることにより磁化容易軸が膜面内方向に配向することが長手磁気記録媒体の基本となっている^{11), 12)}。これは通常は六方晶 Co 基合金の優先配向面となる最密面である *c* 面 ((001) 面) が基板面に平行となるよりは、Cr (100) 面あるいは (110) 面と Co (100) 面, (110) 面あるいは (101) 面がヘテロエピタキシャル的に Cr 層に整合したほうがエネルギー的に有利であることによる。しかしながら上記のエピタキシャル関係は局所的なものであり、さらに Cr 配向の 2 次元ランダム性や微結晶組織構造により、面内方向の成長に伴い対称性や格子長の不整合が大きくなる。このため Co 基合金膜厚が増加していけば、やがて界面での配向制御の影響は低下し、Co 基合金自体

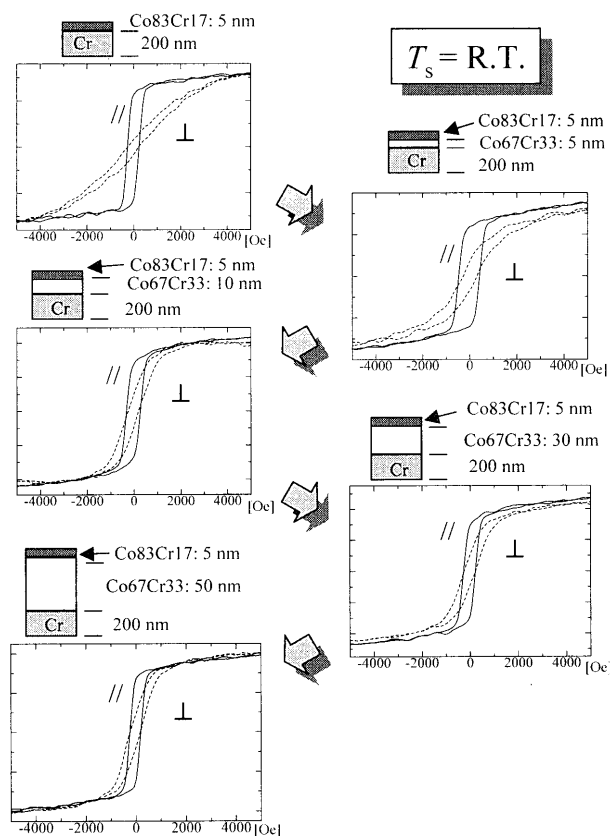


Fig. 1 *M-H* hysteresis loops of trilayered films with a 5-nm-thick $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ layer for various thicknesses of a $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ intermediate layer deposited at R.T.

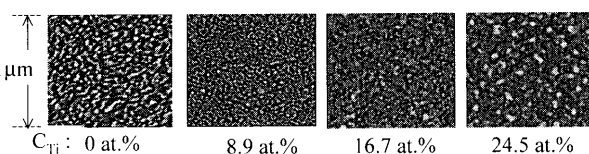
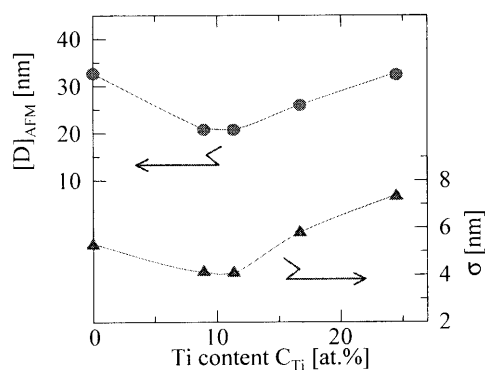


Fig. 2 Surface grain size $[D]_{\text{AFM}}$ and its deviation σ as a function of Ti content C_{Ti} in the Cr underlayer. AFM images for various C_{Ti} are also shown.

のエネルギー安定状態である最密面配向に移行することが予想される。例として室温状態で製膜した 200 nm 厚の Cr 層上に堆積した Co-Cr 合金薄膜 ($\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}/\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ 二層構造) の膜厚が磁気特性に及ぼす影響を調べた実験結

果を Fig. 1 に示す¹³⁾。Cr 層上に $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ 層を介して強磁性層である 5 nm の $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 層を堆積させている。ここで $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ 層は $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 層と結晶的にはほぼ同じ性質を有していると考えられるが、高 Cr 濃度のため常磁性状態となっている。このため強磁性磁化特性として現れるのは結晶成長として連続的に成長した $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 層の磁化と考えられ、Cr 界面からの距離 ($\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ 層の層厚に対応) に対応した Co-Cr 合金の磁化特性を評価できる。図より、 $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ 層が Cr 層表面に近い場合には面内方向に大きな磁気異方性を有しているが、 $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ 層の層厚が増加し界面から遠ざかるほど垂直磁化ループの傾斜が大きくなり垂直磁気異方性成分が顕在化ようになる。これは膜厚の増加に伴い、Co-Cr 合金薄膜中で *c* 軸面が基板面に平行となる配向した結晶粒の割合が大きくなることに対応するものと考えられる。

Cr 下地層中に Ti などを添加して記録層の磁気特性を制御することができる^{14), 15)}。Fig. 2 は 20 nm 厚の Co-Cr-Ta 層の下地層である 50 nm 厚の Cr 層に Ti を添加した場合の AFM 像とこれより得られた表面粒子サイズ $[D]_{\text{AFM}}$ とその分散 σ の Ti 添加量 C_{Ti} 依存性である。Ti 量が 10 at% 程度で粒子サイズの微細化と均一化が達成されていることがわかる。X 線回折の結果から 10 at% 程度の Ti 添加により Co 結晶の *a* 軸と Cr 結晶の (100) 面の $\langle 110 \rangle$ 方向とのミスフィット率がほぼ 0 となることが確認されている。このことより微粒子型のエピタキシャル効果を使用する場合でも、ミスフィット率を下げるのが基本的に有効であることがわかる。

しかしながら、必ずしもエピタキシャル成長を使用するとは限らない手法でも、膜堆積初期過程における粒成長や結晶配向を制御することが盛んに行われている。これらの場合の成長機構に、界面での表面エネルギーや弾性エネルギーの考え方を導入すると見通しがたつ場合が多い。次節からはこのうちの表面エネルギーについて考察したい。

3. シード層の表面エネルギーによる薄膜の成長様式

スパッタ法により磁性層を作製する場合、薄膜の成長過程を理解する必要がある。飛来してくる原子の基板（あるいはシード層）上への膜成長は一般的に次のような成長過程をとる。

- (1) スパッタ原子の吸着。(吸着原子の発生)
 - (2) 吸着した粒子の表面拡散と衝突によるクラスタの形成。あるいは再蒸発過程。(吸着原子のクラスタ化)
 - (3) クラスタ原子数が臨界値を超えることによる安定核の生成。
 - (4) 核を球形にする表面効果と核を平坦にする基板の吸着作用との平衡関係からの核の形状決定。
 - (5) 核の凝縮による連続膜の生成。(連続膜の生成)
- 成長初期段階の膜の微細構造は核の形状によって決ま

り、その核の形状は堆積速度や基板（シード層）の温度、堆積表面の清浄度や吸着力などに大きく依存すると考えられる。なかでも、基板（シード層）の吸着力、すなわち表面エネルギーは核の形状を決める重要な因子と考えられる。そこで、ここでは基板（シード層）の表面エネルギーに着目して薄膜の成長過程について考察する。この表面エネルギーは、液体や固体の結合力と同種の力であり、分子間の相互作用、すなわち van der Waals 力、クーロン力、電子交換力などの引力がその力の根源である¹⁶⁾。しかし、この表面エネルギーは薄膜の粒子形態に大きく影響を及ぼし、基板（シード層）の表面エネルギーの大小によって薄膜の成長様式は大きく変わる。Fig. 3 のように、その薄膜の成長様式は次の二つに大きく分類することができる¹⁷⁾。

- (1) 3次元結晶粒成長：Volmer-Weber 型（VW 型）
- (2) 層状結晶粒成長：Frank-van der Merwe 型（FM 型）

層状に成長した自身の連続層が、それ以降の3次元結晶粒成長の下地層として機能する Stranski-Krastanow 型（SK 型）もあるが、ここでは省略する。VW 型は基板上に原子が凝集して安定な核ができ、核が3次元的に成長する型で、大部分の薄膜形成はこの型で起こる。この VW 型の薄膜成長における堆積物質 A と基板 B に対する表面エネルギー関係を考察してみる。A と B の表面エネルギーと接触角 θ の関係は Young-Dupre の法則により

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A \cos \theta \quad (1)$$

と表される。ここで γ_{AB} は A と B の界面エネルギー、 γ_A と γ_B はそれぞれ A と B の表面エネルギー、 θ は基板に対する安定核の接触角である。式(1)が成立するためには $\cos \theta < 1$ より、 $(\gamma_B - \gamma_{AB}) < \gamma_A$ を満足しなければならない。しかし、通常 $\gamma_{AB} > 0$ のため、 $\gamma_B < \gamma_A$ であれば当然成立する。したがって、堆積物質 A の表面エネルギーが基板 B の表面エネルギーより高いと、この VW 型成長様式に従う。

一方、基板の表面エネルギーが高い場合、あるいは基板と薄膜の原子同士の相互作用が強いときには層状の粒成長である FM 型の成長となり $(\gamma_B - \gamma_{AB}) > \gamma_A$ の関係が要求される。

前述したように、薄膜成長に大きく影響を及ぼす表面エネルギーは原子あるいは分子間の引力が起源である。したがって、その大きさは原子の配列や表面処理によって制御できると考えられる。そこで、筆者らはシード層の表面エネルギーを制御することにより、磁性薄膜の微細結晶構造制御を試みた。

4. 表面エネルギーの測定

各シード層の表面エネルギーの算出は拡張 Fowkes 理論¹⁸⁾を用いた。また表面エネルギーの目安となる基板やシード層の付着力は原子間力顕微鏡 AFM を用いて薄膜とチップの接触力から求めた。

Fowkes¹³⁾ は表面エネルギーの構成成分を主に London の分散力と仮定し、固体と参照液体が接触するとき、界面での分子移動過程による表面エネルギーの減少分を各物質の分散力成分（固体 γ_S^d 、参照液体 γ_L^d ）の幾何平均 $\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)}$ として表した。したがって、固体の界面領域での表面エネルギーは $(\gamma_S - \sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)})$ 、液体の界面領域での表面エネルギーは $(\gamma_L - \sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)})$ となる。結果的に界面エネルギー γ_{SL} は次のように表すことができる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} \quad (2)$$

式(2)と平衡状態を表す Young の式である $\gamma_{SL} = \gamma_S -$

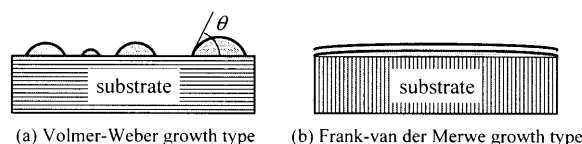


Fig. 3 Schematic illustration of typical growth of thin films.

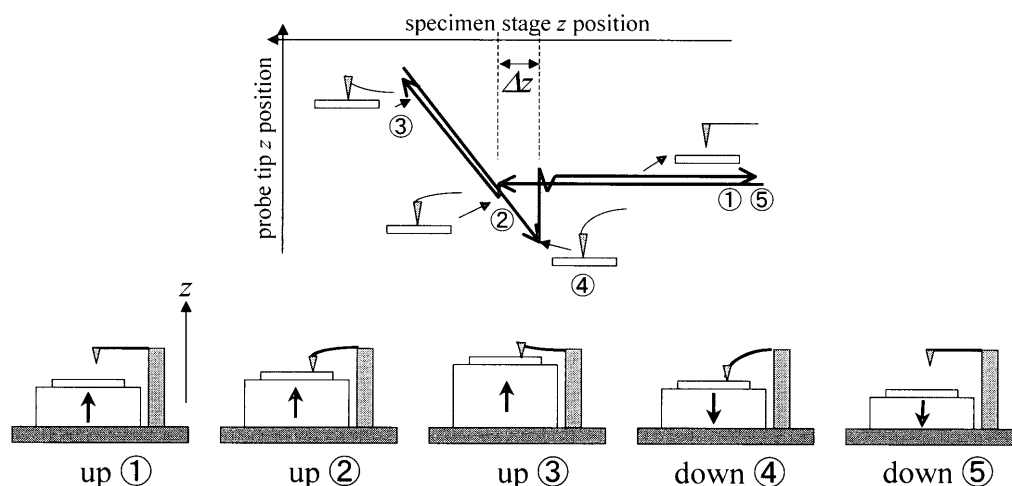


Fig. 4 Schematic illustration of a force curve and situations of the tip and the sample surface in AFM observation.

Table 1 Surface energy of various kinds of films

Specimen	Film thickness	Surface energy, mJ/m ²
Si thin film	20 nm	55
SiO ₂ /Si (Si wafer)	300 nm / 500 μm	101
Pt thin film	5 nm	37
	10 nm	74
Pd thin film	3 nm	49
	10 nm	38
Ni-Fe-O thin film (reactive sputtered in O ₂ /(Ar+O ₂) of 10 vol%)	10 nm	27
Ni-Fe-O/Ni-Fe thin film (naturally oxidized thin film)	2 nm / 200 nm (Oxide) (Ni-Fe)	47

Table 2 Adhesive force of various kinds of films estimated from force curve of AFM

Specimen	Film thickness	Adhesive force, nN
SiO ₂ /Si (Si wafer)	300 nm/500 μm	725
Ni-Fe thin film	3 nm	655
	10 nm	735
Ni-Fe/Si thin film	3 nm / 2 nm (Ni-Fe) (Si)	440
	10 nm / 2 nm (Ni-Fe) (Si)	475

$\gamma_L \cos \theta$ を組み合わせると、 $2\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} = \gamma_L(1 + \cos \theta)$ となり、表面エネルギー (London 分散力) の大きさがわかっている参照試液を用いて接触角を測定すれば、固体の表面エネルギーを求めることができる。北崎ら¹⁹⁾は表面エネルギーの構成成分を分散力 γ^d だけではなく、双極子モーメントによる極性分子間力 γ^p 、および水素結合力 γ^h まで考察して Fowkes 理論を次式のように拡張した。

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^h \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h \quad (4)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} + \sqrt{(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)} + \sqrt{(\gamma_S^h \cdot \gamma_L^h)}) \quad (5)$$

これにより、分散力と極性分子間力および水素結合力の大きさがわかる参照試液を用いて接触角を測定することで固体、すなわち薄膜の表面エネルギーを見積もることができる。本研究では水、ヨウ化メチレン、エチレングリコールを用いて薄膜の表面エネルギーを算出した。

また、原子間力顕微鏡 AFM は原理的にプローブチップの個々の原子と薄膜表面の間の力が測定できるので、フォースカーブを用いて薄膜表面エネルギーの一部である van der Waals 力の大きさに比例するチップと薄膜との付着力を測定できる²⁰⁾。分子サイズのチップと薄膜表面間の付着力は $10^{-9} \sim 10^{-10}$ N のオーダーであり、この力はチップと表面を接触状態から引き離すのに必要な力になる。実

際に対象表面 (基板、下地層など) をチップに向かって接近させ、また離していく場合のフォースカーブと、その各点に対応するチップと対象表面の状態の模式図を Fig. 4 に示す。対象表面をチップに徐々に近接させて最初に接触した②の点と、接触した状態から徐々に対象表面を遠ざけて、チップが離れた点④の間では対象表面とチップ間の付着力が働くと考えられる。動作点②から離脱点④までの対象表面の移動距離を Δz とし、チップのバネ係数を k とするとチップと対象表面の付着力は $F = k\Delta z$ で与えられる。本研究ではバネ係数 50 N/m の Si チップを用いて各種下地層薄膜表面の付着力を測定した。

5. 各種基板と下地層薄膜の表面エネルギー

薄膜の内部では、分子同士の引力相互作用で分子一つに及ぶ力は平衡状態になる。しかし、薄膜の表面では表面の垂直方向に密度の傾きがで、力の均衡が破れる。すなわち、表面に平行な方向では力の等方性が維持されるが、垂直方向では表面からの距離によって引力の大きさに差ができる。これが表面エネルギーの原因となる¹¹⁾。したがって、表面エネルギーは表面の形状、結晶構造、組成、膜厚、および酸化状態などによって変化すると考えられる。

そこで、結晶配向性や表面酸化状態および膜厚などの結晶構造が違う薄膜の表面エネルギーを比較してみた。Table 1 に熱酸化 Si 基板 (SiO₂/Si 基板) と Si スパッタ薄膜、また膜厚が異なる Pt 薄膜や Pd 薄膜および大気中で自然酸化する方法で作製した Ni-Fe-O 薄膜と反応性スパッタにより作製した Ni-Fe-O 薄膜の表面エネルギーを示す。これより SiO₂/Si 基板は Si スパッタ薄膜と比べて約 2 倍の高い表面エネルギーを示していることがわかる。また、Pt 薄膜の場合、膜厚 5 nm の Pt 薄膜が 37 mJ/m² に対して膜厚 10 nm の Pt 薄膜は 74 mJ/m² の表面エネルギーを示し、膜厚に比例して表面エネルギーが増加する傾向が見える。しかし、Pd 薄膜の場合は膜厚による表面エネルギーの変化はほとんど見られなかった。したがって、Pt 薄膜の場合は膜厚を変えることにより表面エネルギーを制御できると考えられる。一方、自然酸化した Ni-Fe 薄膜は 47 mJ/m² の表面エネルギーを示しているが、反応性スパッタにより作製した酸化度がより高いと思われる Ni-Fe-O 酸化膜の表面エネルギーは金属膜と比べ約 55% 程度低く、27 mJ/m² の非常に低い表面エネルギーを示していることがわかった。この結果から、Ni-Fe-O 薄膜においては膜表面の酸化度が高くなるに従い表面エネルギーが減少する傾向があると言える。

さらに、Ni-Fe 薄膜において AFM チップを用いて結晶配向性による付着力の変化を調べた。ランダム配向を示す薄い膜厚の Ni-Fe 単層膜と Si シード層上に堆積することにより最密面である (111) 面が膜表面に平行に配向した Ni-Fe/Si 二層膜における AFM チップとの付着力を測定

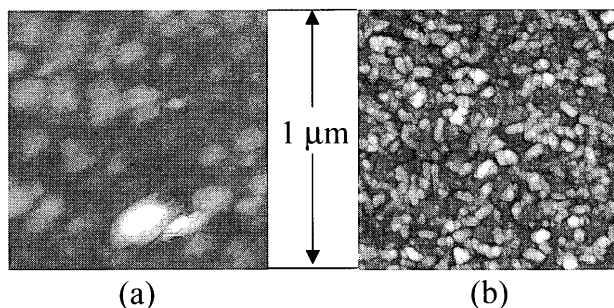


Fig. 5 AFM images of (a) BaM(50 nm)/Pt(10 nm) and (b) BaM(50 nm)/Pt(4 nm).

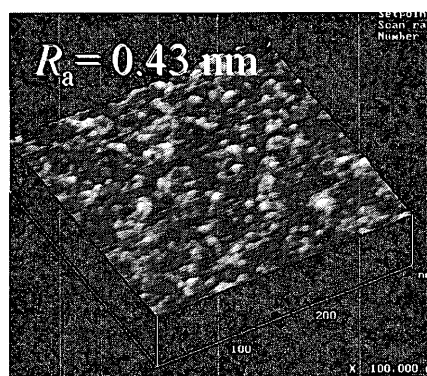
したものを Table 2 に示す。これより最密面である (111) 面が表面と平行に配向することにより付着力が低減することがわかる。これらの結果から、薄い膜厚や高い酸化度および最密面を表面と平行に配向することにより薄膜の表面エネルギーを低減することができると考えられる。筆者らはこのような表面エネルギーの制御方法を用いて、表面エネルギーが異なるシード層上の磁性薄膜の微細結晶構造変化を観察した。

6. 粒子サイズと結晶配向性のシード層 表面エネルギー依存性

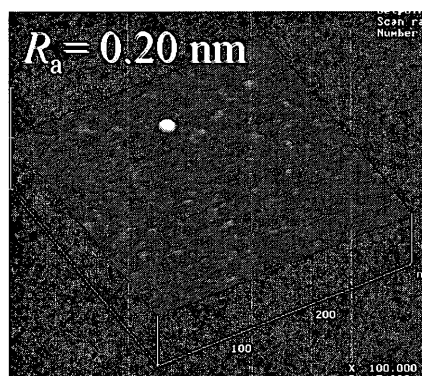
表面エネルギーが膜厚に比例する傾向を示す Pt シード層上の膜厚 50 nm の Ba フェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 薄膜の表面 AFM 像を Fig. 5 に示す。より低い表面エネルギーの膜厚 4 nm の Pt シード層上に堆積した Ba フェライト薄膜 (b) は、10 nm の Pt シード層上の Ba フェライト薄膜 (a) と比べて粒子サイズが約 75% に微細化できている。一方、Fig. 6 は SiO_2/Si 基板と膜厚 5 nm の Si 薄膜上に膜厚 5 nm の Co-Cr-Ta 薄膜を 250°C の基板温度で堆積したときの表面 AFM 像を示す。高い表面エネルギーを示す SiO_2/Si 基板上に堆積した Co-Cr-Ta 薄膜 (a) の粒子サイズは 14 nm であるが、より低い表面エネルギーをもつ Si 薄膜上の Co-Cr-Ta 薄膜 (b) の場合は 12 nm と小さくなり、

かつ優れた表面平坦性を示している。 SiO_2/Si 基板上の薄膜は平均表面粗さ R_a が 0.43 nm に対して Si 薄膜上の方は 0.2 nm となって表面平坦性が大きく改善できている。さらに、Si 薄膜は Co-Cr-Ta 薄膜の (001) 面の配向性を向上させるのにも有効であった。Si 薄膜と SiO_2/Si 基板上に膜厚 50 nm の Co-Cr-Ta 薄膜を基板温度 250°C で堆積した場合、Fig. 7 のように SiO_2/Si 基板上の薄膜の c -軸分散角 $\Delta\theta_{50}$ は 11° に対し、5 nm 膜厚の Si 薄膜上の方は 2.5° となり優れた c -軸配向が観測された。Si 薄膜は基本的にはアモルファス構造であるため、上記の結晶性の向上をエピタキシャル効果で説明することはできない。シリサイドなどの前駆体の形成の効果なども考えられるが、筆者らは低い表面エネルギーの Si 薄膜が Co-Cr-Ta 薄膜の最密面である (001) 面の結晶成長を促進していると考えている。

Co-Cr-Ta(-Pt) 記録層を用いた 2 層垂直磁気記録媒体を構成する裏打ち軟磁性層として多く検討されている Ni-Fe 薄膜上に直接堆積した場合と、より低い表面エネルギーをもつ Ni-Fe-O 中間層上に堆積したときの粒子サイズの変化を観察した。Fig. 8 は Co-Cr-Ta 記録層を Ni-Fe 単層膜上に直接堆積した場合 (a) と $[\text{Ni-Fe/Si}]_6$ の多層型軟磁性層上に直接堆積した場合 (b)、また Ni-Fe-O 中間層を介して堆積した場合 (c) の AFM 像を示している。Ni-Fe 裏打ち軟磁性層を多層化することによって Co-Cr-Ta 記録層の粒子サイズが若干微細化できていることがわかる。この粒子サイズの微細化は多層膜化による Ni-Fe 薄膜の表面粒子サイズの微細化、また Table 2 に示したように Si 薄膜上の Ni-Fe 薄膜における表面エネルギー低減に関連すると考えられる。さらに、低い表面エネルギーをもつ Ni-Fe-O 中間層の挿入により Co-Cr-Ta 記録層の粒子サイズが中間層のない場合と比べ約 50% まで低減していることがわかった。この結果は、磁性層を低い表面エネルギーのシード層上に堆積することが粒子サイズ微細化に非常に有効であることを示していると言える。低い表面エネルギーのシード層上におけるこのような磁性膜の粒子の微



(a)



(b)

Fig. 6 AFM images of (a) Co-Cr-Ta(5 nm) deposited on SiO_2/Si substrate and (b) Co-Cr-Ta(5 nm) deposited on Si(5 nm) thin film (scan size: 300 nm).

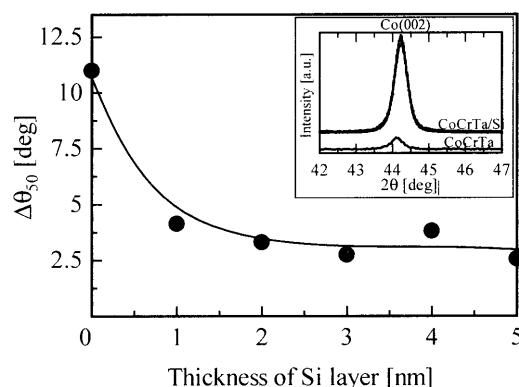


Fig. 7 Change of c -axis dispersion angle $\Delta\theta_{50}$ of Co-Cr-Ta layer as a function of the thickness of Si seed layer.

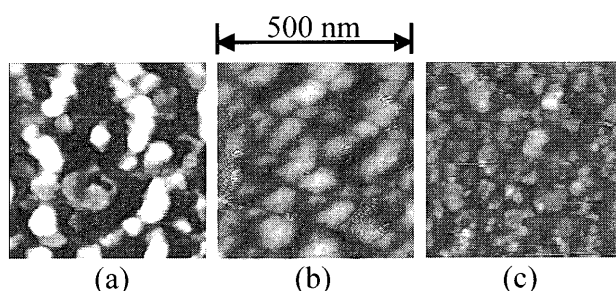


Fig. 8 AFM images of 50-nm-thick Co-Cr-Ta layer deposited on (a) Ni-Fe(400 nm), (b) [Ni-Fe(65 nm)/Si(5 nm)]₆, and (c) Ni-Fe-O/[Ni-Fe(65 nm)/Si(5 nm)]₆ underlayers.

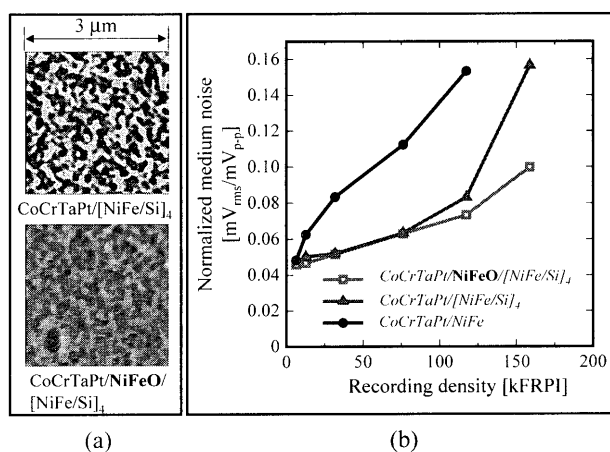


Fig. 9 (a) MFM images and (b) dependence of medium noise level on linear recording density of Co-Cr-Ta-Pt(50 nm)/Ni-Fe(200 nm), Co-Cr-Ta-Pt(50 nm)/[Ni-Fe(50 nm)/Si(5 nm)]₄, and Co-Cr-Ta-Pt(50 nm)/Ni-Fe-O/[Ni-Fe(50 nm)/Si(5 nm)]₄.

細化は、膜形成時の核形成サイト密度が高くなることによるものと考えられる。すなわち、低い表面エネルギーのシード層は膜形成初期段階において核形成サイトの高密度化をもたらす、このような核形成サイト密度の増加が磁性膜の粒子サイズ増大を抑制したものと考えている。

さらに、Co-Cr-Ta-Pt/[Ni-Fe/Si]₄ 媒体と Ni-Fe-O 中

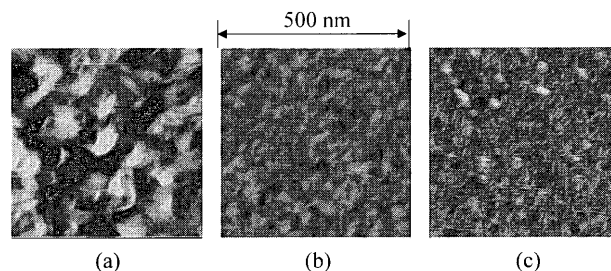


Fig. 10 AFM images of (a) Fe-Co-B(160 nm), (b) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(3 nm), and (c) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) films.

間層を挿入した Co-Cr-Ta-Pt/Ni-Fe-O/[Ni-Fe/Si]₄ 媒体の MFM 像による磁化状態と記録再生特性評価時のノイズレベル変化を見た。Fig. 9(a) の MFM 像に示すように Ni-Fe-O 中間層上に堆積した Co-Cr-Ta-Pt 記録層の磁気クラスタは裏打ち軟磁性層上に直接堆積した膜と比べて微細化されていることがわかる。これに従い Ni-Fe-O 中間層が存在する媒体は高密度領域でのノイズレベルがより低いことが Fig. 9(b) よりわかる。これらの結果から、低表面エネルギーをもつ Ni-Fe-O 中間層が Co-Cr-Ta-Pt 記録層の粒子微細化に効果があり、低ノイズ媒体作製に有効であると考えている。

7. 低表面エネルギーシード層による高飽和磁化 Fe-Co-B 薄膜の軟磁気特性改善と高異方性磁界

2.0 T 以上の高い飽和磁化を有する薄膜を得るには Fe-Co 合金系の使用が不可欠である。微細化を図る目的で B を添加した Fe-Co-B 薄膜の軟磁気特性を改善するためには、結晶サイズの制御が必要と考えられる。そこで、低表面エネルギーのシード層を用いて、Fe-Co-B 薄膜の微細構造の制御を試みた²¹⁾。

AFM から測定した付着力が 725 nN である SiO₂/Si 基板 (a) や 655 nN の Ni-Fe(3 nm) シード層 (b) および 475 nN の Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) シード層 (c) 上に Fe-Co-B 薄膜を堆積した場合の表面 AFM 像を Fig. 10 に示す。SiO₂/Si 基板より低い付着力を示す Ni-Fe(3 nm) シード層上では Fe-Co-B 薄膜の粒子サイズは SiO₂/Si 基板上の場合に比べて約 70% まで微細化できている。

ところで、Ni-Fe 層を Si 上に堆積した場合にも Ni-Fe 中の fcc 結晶子を (111) 配向させる効果がある。Fig. 11 は 2 nm の Si 層と窒化 Si(SiN_x) 層上に堆積した Ni-Fe 層の X 線回折パターン (a) と電子線回折パターン (b) である。Si 層上の Ni-Fe 層中の (111) 面配向が著しく助長されていることがわかる。優先配向面である (111) 面の配向により、通常の Ni-Fe 単層よりも Ni-Fe/Si 複合下地層の付着力が下がったのはこの最密面の結晶配向性向上による表面エネルギー低下によるものと考えている。

このように付着力が低減できた Ni-Fe(10 nm)/Si(2

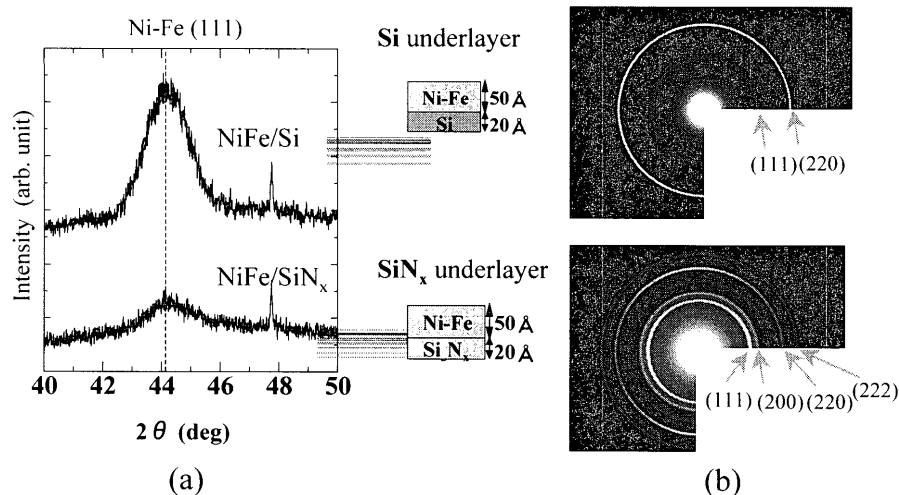


Fig. 11 Electron beam diffraction (ED) patterns and X-ray diffraction (XRD) diagrams of Ni-Fe/Si and Ni-Fe/Si_{N_x} bilayers.

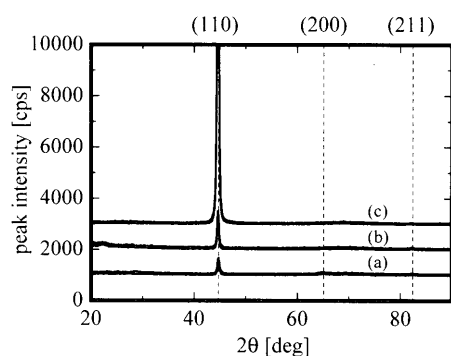


Fig. 12 XRD profiles of (a) Fe-Co-B(160 nm), (b) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(3 nm), and (c) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) films

nm) シード層上に Fe-Co-B 薄膜を堆積することによって、Ni-Fe(3 nm) シード層上の薄膜の粒子サイズが 25 nm に対して Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) シード層上の薄膜は Fig. 10(c) に示すように、17.2 nm となって微細化が促進されている。また、XRD から測定した結晶サイズにおいても、より低い表面付着力のシード層上の薄膜で微細化の傾向が観測された。

Fig. 12 に各シード層に堆積した Fe-Co-B 薄膜の XRD ダイアグラムを示す。ここではより低い付着力をもつ表面上に堆積した Fe-Co-B 薄膜が (110) 面配向することがわかる。また、(b) の Ni-Fe(3 nm) シード層上の Fe-Co-B 薄膜における (110) 面の配向度 $\Delta\theta_{50}$ は 15.6° であるが、より低い付着力を示す (c) の Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) シード層上の Fe-Co-B 薄膜は 8.2° となった。Ni-Fe 薄膜 (111) 面の結晶格子と Fe-Co-B 薄膜 (110) 面の結晶格子には格子整合関係がないため、エピタキシャル成長は考えにくい。このような場合には、シード層上の薄膜の結晶成長は表面エネルギーを低減するように結晶化するものと考えられる。さらに、このような結晶成長は、シード層との相互作用が低い状況、すなわち低い付着力をもつシード層上の薄

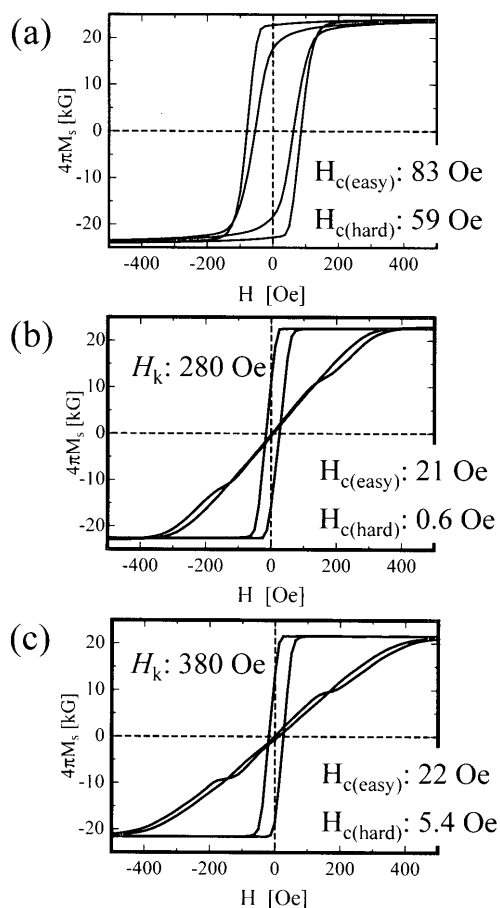


Fig. 13 $M-H$ characteristics of (a) Fe-Co-B(160 nm), (b) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(3 nm), and (c) Fe-Co-B(200 nm)/Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) films.

膜でさらに促進されると考えられる。したがって、低い付着力を持つ Ni-Fe(10 nm)/Si(2 nm) シード層上の Fe-Co-B 薄膜における (110) 最密面の優先配向はこの理論に従ったものと考えられる。

Fig. 13 は各薄膜の $M-H$ ループを示している。保磁力が

粒子サイズの微細化とともに減少されていることがわかる。(a)のSiO₂/Si基板上のFe-Co-B薄膜の保磁力は67 Oeを示すのに対し、(b)のNi-Fe(3 nm)と(c)のNi-Fe(10 nm)/Si(2 nm)シード層に堆積したFe-Co-B薄膜は21 Oeまで大幅に減少する。これらの結果から、低付着力のシード層は多結晶性のFe-Co-B薄膜における粒子サイズ微細化や結晶サイズの微細化、また結晶構造制御による軟磁気特性改善に有効であると言える。

ところで垂直磁気記録媒体用裏打ち軟磁性層では、ディスクの径方向に数百 Oe 以上の高い磁気異方性を付与することによってより高いS/N比が得られるというシミュレーション結果が報告されている²²⁾。筆者らが作製したFe-Co-B/Ni-Fe二層膜ではFig. 13に示されるように非常に高い異方性磁界が得られた²³⁾。その磁気異方性の原因はスパッタ原子の斜め入射による内部応力差に起因する²⁴⁾。このような斜め入射効果による残留応力を活かすためにも、低い表面エネルギーをもつシード層上に堆積することが有効と思われることも興味深い。表面エネルギーの高いSiO₂/Si基板上のFe-Co-B薄膜は異方性磁界はほとんど観測できないのに対して、表面エネルギーの低いNi-Fe(3 nm)シード層上の薄膜は約280 Oeという非常に高い異方性磁界を示した。異方性磁界の増加と同時に磁化困難軸の保磁力も1 Oe以下と大きく低減している。さらに、低い表面エネルギーを示すNi-Fe(10 nm)/Si(2 nm)上のFe-Co-B薄膜では異方性磁界が約380 Oeまで向上させることができた。

これらの結果から、多結晶構造であるFe-Co-B薄膜の粒子サイズの微細化や内部ストレスのような微細結晶構造の制御による磁気特性制御において低表面エネルギーを有するシード層が非常に有効であると考えている。

8. ま と め

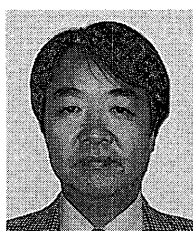
磁気記録媒体層であるCo-Cr-Ta薄膜やBaフェライト薄膜の粒子サイズ微細化、また多結晶型Fe-Co-B裏打ち軟磁性層の微細結晶構造制御のため、シード層の表面エネルギーを低減する方法を筆者らの実験結果をもとに説明した。この中で、磁性薄膜の形成初期段階の安定核の大きさや形状を決める因子の一つとしてシード層の表面エネルギーの重要性を指摘した。表面エネルギーを低減することによって、より小さく高密度な成長核生成が可能となり、粒子サイズの微細化と低分散化を促進できると考えられる。また、シード層上の磁性薄膜においてエピタキシャル成長が成立しない場合、シード層上の薄膜は自身の表面エネルギーを低減するように結晶成長することが示唆される。今後ますます要求されるナノメートルレベルの膜厚と高度な微細化ならびに磁気特性制御や酸化物グラニューラ媒体の偏析構造や配向制御などにおいても、表面エネルギーの知見が今後ますます重要になるものと考えている。

謝 辞 薄膜の表面エネルギー測定のご協力とその評価手法についてご教示いただきました、ゼブラ(株)の奥尾洋保氏に感謝いたします。また表面エネルギーの重要性をご教示いただきました早稲田大学の朝日 透先生に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-13**, 1272 (1977).
- 2) S. Iwasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-16**, 71 (1980).
- 3) S. Iwasaki, Y. Nakamura, and K. Ouchi: *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-15**, 1456 (1979).
- 4) T. Shimatsu, H. Uwazumi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1973 (2002).
- 5) A. Kikukawa, Y. Honda, Y. Hirayama, and M. Futamoto: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2402 (2000).
- 6) O. Kitakami, S. Okamoto, and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.*, **79**, 6880 (1996).
- 7) A. Sato, M. Hatakeyama, S. Nakagawa, and M. Naoue: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2742 (1999).
- 8) S. H. Kong, K. Mizuno, T. Okamoto, and S. Nakagawa: *J. Appl. Phys.*, **93**, 6781 (2003).
- 9) S. H. Kong, T. Okamoto, and S. Nakagawa: *J. Appl. Phys.*, **93**, 6778 (2003).
- 10) S. H. Kong, T. Okamoto, K. H. Kim, and S. Nakagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1982 (2002).
- 11) D. E. Laughlin and B. Y. Wong: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 4713 (1991).
- 12) S. Kojima, S. Fukaya, Y. Yahisa, Y. Hosoe, and N. Kodama: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 2830 (1995).
- 13) S. Nakagawa, M. Hatakeyama, K. Takayama, and M. Naoue: *J. Magn. Magn. Mater.*, **193**, 63 (1999).
- 14) N. Inaba, A. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Hosoe, and M. Futamoto: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5354 (1996).
- 15) T. Osaka, J. Hokkyo, A. Takizawa, T. Taguchi, and T. Onoue: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**(Suppl. No. 2), 529 (1997).
- 16) J. N. Israelachvili: "Intermolecular and Surface Forces," Academic Press, London (1985), p. 213.
- 17) R. Kern, G. Le Lay, and J. J. Metosis: *Current Topics in Materials Science*, **3**, 131 (1979).
- 18) F. M. Fowkes: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
- 19) Y. Kitazaki, T. Hata, and T. Saito: *J. Adhesion*, **21**, 77 (1987).
- 20) The Japan Society of Applied Physics/Division of Thin film and Surface Physics: STM/AFM for organic molecular, KYOURITU Press, 26 (1993).
- 21) S. H. Kong, T. Okamoto, and S. Nakagawa: to be published in *J. Magn. Magn. Mat.* (2003) (5-xam3, ICM2003, Italy, 2003).
- 22) Y. Nakatani, N. Hayashi, Y. Uesaka, and H. Fukushima: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7744 (2003).
- 23) S. H. Kong, T. Okamoto, and S. Nakagawa: Digests of the 27th Annual Conference on Magnetism in Japan, 18pE-14 (2003).
- 24) T. Okamoto, S. H. Kong, and S. Nakagawa: Digests of the 27th Annual Conference on Magnetism in Japan, 18pE-15 (2003).

(2003年9月17日受理)



中川茂樹 なかがわ しげき

昭 58 金沢大学工学部電気工学科卒業，
昭 60 同大学院工学研究科修士課程修了，
同年 東京工業大学工学部助手，平 7 文
部省在外研究員（米国ミネソタ大学），平 8
東京工業大学工学部助教授，同年 同大学
院理工学研究科助教授，現在に至る。

専門 磁性薄膜，磁気記録，薄膜工学
（工博）



孔 碩賢 こん そっきょん

平 12 Kyungwon 大学（韓国）修士課程
終了，同年 東京工業大学研究生，平 13
東京工業大学大学院博士課程入学，現在に
至る。

専門 磁性材料，磁気記録工学