

## 蒸着テープの CoO 下地層と磁性層界面の構造

Microstructure of the Interface between a CoO Underlayer and the Magnetic Layer  
in a Co-CoO Evaporated Tape

伊藤琢哉・清水浩一郎・蟻坂裕一・岩崎洋・村上恭和\*・進藤大輔\*

ソニー (株) MSNC レコーディングメディアカンパニー, 宮城県多賀城市桜木 3-4-1 (〒985-0842)

\*東北大学 多元物質科学研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

T. Ito, K. Shimizu, Y. Arisaka, Y. Iwasaki, Y. Murakami, and D. Shindo

Recording Media Company, MSNC, Sony Corporation, 3-4-1 Sakuragi, Tagajo-shi, Miyagi 985-0842

\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

The mechanism for the preferred orientation of hcp-Co <001> in Co-CoO evaporated magnetic film promoted by a CoO underlayer was investigated. A preferred orientation relation, CoO <111>||Co <001>, was found in neighboring crystallites at the interface between the CoO underlayer and the magnetic layer. The angle between CoO <111> and Co <001> neighboring at the interface was measured in high-resolution electron microscopy (HREM) images. The mechanism is explained in terms of the preferred orientation relation.

**Key words:** evaporated tapes, underlayer, transmission electron microscopy, orientation distribution function, orientation correlation function, energy filter

## 1. はじめに

CoO 下地層によって Co-CoO 蒸着テープの磁気特性, 特に保磁力が向上することが知られている. 垂直蒸着膜においても, 斜方蒸着膜においても磁性層の Co 粒子の c 軸分布の集中による磁気特性の向上が報告されている<sup>1), 2)</sup>. 磁化モードの変化による Co 粒子の微細化も報告されている<sup>3)</sup>. 東間らは CoO 下地層による c 軸集中のメカニズムを CoO 下地層の表面形状に注目して説明を試みた<sup>2)</sup>. 本研究では, 下地層と磁性層界面の CoO 粒子と Co 粒子の方位関係に注目し, CoO 下地層による Co 粒子の c 軸集中のメカニズムを明らかにする目的で, 透過型電子顕微鏡 (TEM) で CoO 下地層と磁性層界面の構造を解析した.

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

試料は, 連続斜方蒸着法で作製した<sup>4)</sup>. 磁性層, 下地層ともに, 蒸着原料に Co を使用しポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に, 入射角度を基板法線に対して 45° ~90° の範囲で連続的に変化させて成膜した.

Table 1 Thickness and magnetic characteristics of samples.

	Sample 1	Sample 2
Thickness of Co-CoO magnetic layer	170 nm	170 nm
Thickness of CoO underlayer	60 nm	-
Saturation magnetic flux density (Bs)	616 mT	672 mT
Coercivity (Hc)	136 kA/m	83 kA/m
Remanence squareness (Rs)	74.9%	67.7%

CoO 下地層と磁性層界面の構造の解析に用いた Sample 1 と, 比較に用いた下地層の無い Sample 2 の膜厚と磁気特性を Table 1 に示す.

## 2.2 電子回折による Co 粒子の c 軸分布の測定

Co 粒子の c 軸分布の測定には, エネルギーフィルター TEM (200 kV) を用いた.  $\Omega$  型のエネルギーフィルターで非弾性散乱成分を除去しながら, ミクロトーム法で得られたテープ長手方向 (MD) の断面試料の制限視野電子回折図形をイメージングプレートに撮影した. 5° 間隔で測定した Co の 002 反射付近の半径方向の回折強度から, バックグラウンドを除去しローレンツ近似でピーク分離し得られた面積を回折強度とした. このようにして Co <001> についての二次元の結晶粒方位分布関数 (Orientation Distribution Function) が得られた<sup>5) ~7)</sup>. 切片や視野によるばらつきを緩和するために, 3 個所のデータ (試料の体積に換算して  $8.4 \times 10^4 \text{ nm}^3$ ) を平均化した.

## 2.3 CoO 下地層と磁性層界面の解析

CoO 下地層と磁性層界面の解析は, 電界放射型の電子銃を搭載した透過型電子顕微鏡 (300 kV) による高分解能観察と, 高速フーリエ変換 (FFT) による画像処理で行った. 高分解能像をフーリエ変換して得られた FFT パターンの Co 002 反射, CoO 111 反射, CoO 200 反射のスポットを逆フーリエ変換し得られた再生像から, 界面で隣接する約 400 箇所の Co <001> と CoO <111> や CoO <100> との成す角度の測定を行い, CoO 下地層と磁性層界面の CoO

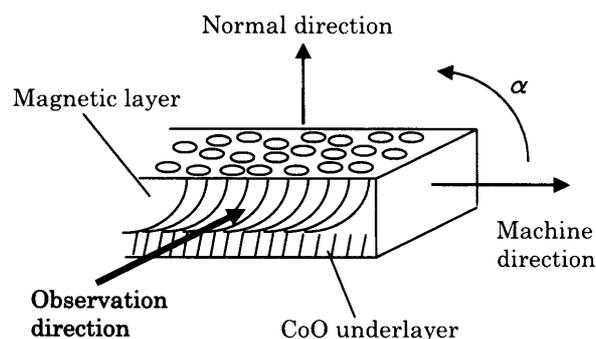


Fig. 1 Observation direction.

粒子と Co 粒子の優先的な方位関係を求めた。断面試料の作製は、イオンミリング法を用いた。試料の模式図と断面観察方向を Fig. 1 に示す。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 磁性層の構造

Fig. 2(a)に Sample 1 の断面 TEM 像を、Fig. 2(b) に磁性層部分の制限視野電子回折図形を示す。試料の膜面方向を  $0^\circ$  として、Co002 反射の強度分布を反時計方向に測定

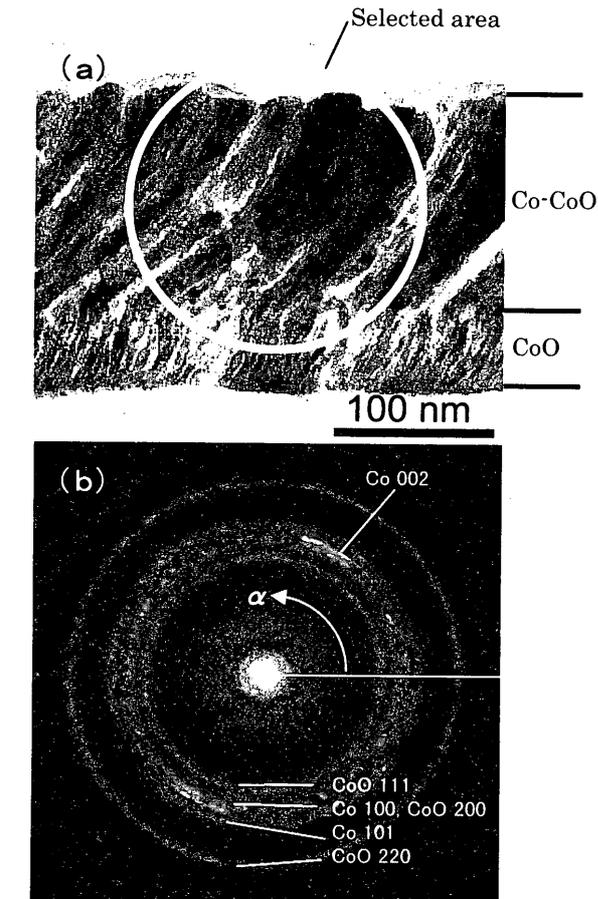


Fig. 2 (a) Cross-sectional TEM image of Sample 1 with underlayer. (b) Selected area electron diffraction pattern of the magnetic layer. (c) Orientation distribution function obtained from Co 002 reflection intensities in the electron diffraction patterns.

し、得られた結晶粒方位分布関数を Fig. 2(c)に示す。Sample 2 については、Fig. 3(a), (b), (c)に示す。

Fig. 2(b)と Fig. 3(b)の電子回折図形を見ると、どちらの試料も hcp-Co の 002 反射がカラムの成長方向へ集中している。コントラストが対数で表される回折図形を、線形で数値化しバックグラウンドを除去すると、Fig. 2(c)と Fig. 3(c)が得られる。Sample 1 の hcp-Co の 002 反射の集中が顕著になり、CoO 下地層による hcp-Co のカラムの成長方向への c 軸分布の集中の促進が明瞭に示された。

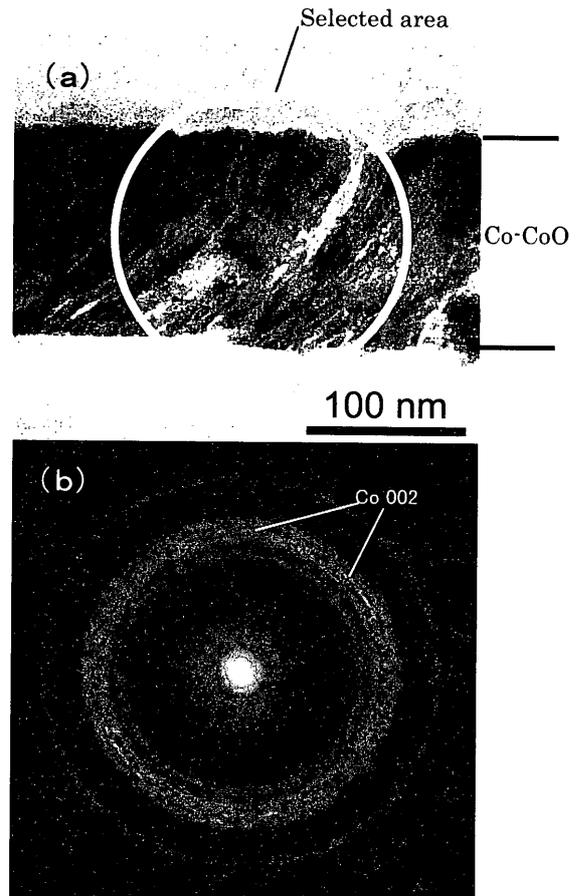


Fig. 3 (a) Cross-sectional TEM image of Sample 2 without underlayer. (b) Selected area electron diffraction pattern of the magnetic layer. (c) Orientation distribution function obtained from Co 002 reflection intensities in the electron diffraction patterns.

### 3. 2 CoO 下地層の構造

Fig. 4(a)に Sample 1 の高分解能像を, その FFT パターンを Fig. 4(b)に示す. 得られたスポットの大部分は CoO の格子によるもので, 111 反射のスポットが膜面法線方向に集中している. CoO  $\langle 111 \rangle$  軸が膜面法線方向に集中していると考えられる.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の弱い反射もわずかに見られ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  も含まれている. CoO の 111 反射と 200 反射を逆フーリエ変換して得られた再生像を Fig. 4(c)に示す. 明るく見える部分は CoO 粒子を示し, 下地層の下部では 10nm 以下の小さな粒子が多く, 上部にいくに従って細長い粒子が膜面法線方向を向いて形成されている.

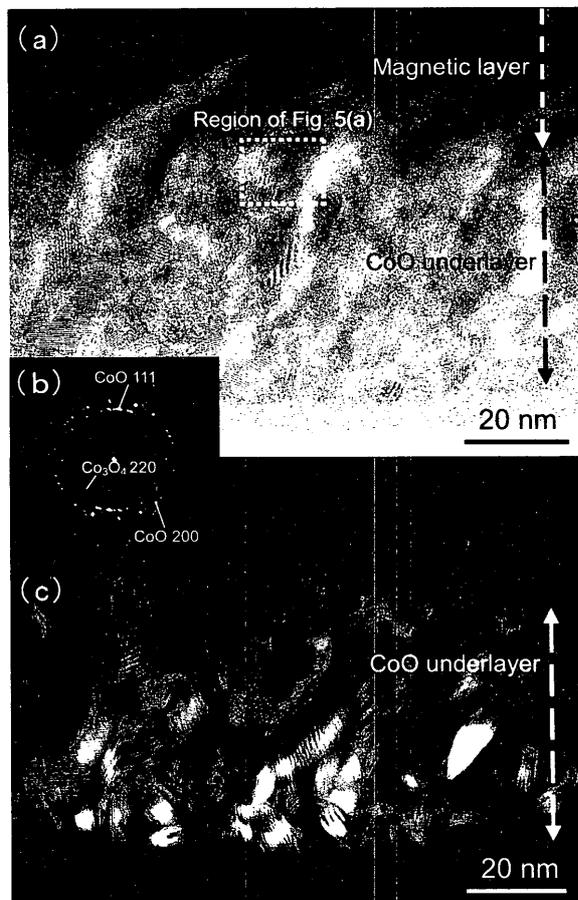


Fig. 4 (a) Cross-sectional HREM image of Sample 1. (b) Digital diffractogram of the HREM image. (c) Cross-sectional processed image obtained by inverse FFT using CoO 111 and CoO 200 reflections.

### 3. 3 CoO 下地層と磁性層界面の構造

Fig. 4(a)の白枠で囲んだ領域, 即ち下地層と磁性層近傍の高分解能像を Fig. 5(a)に示す. 下地層最表面の CoO 粒子 (111)面, (200)面と初期磁性層の Co 粒子(002)面の, 各格子とその隣接状態が観察されている. 各格子は, Fig. 5(b)に示す FFT パターンの各反射の逆フーリエ変換で確認された. Fig. 5(a)の下地層と磁性層の界面で隣接する結晶子の Co [001]軸と CoO [111]軸の成す角度を測定すると  $0.5^\circ$  と

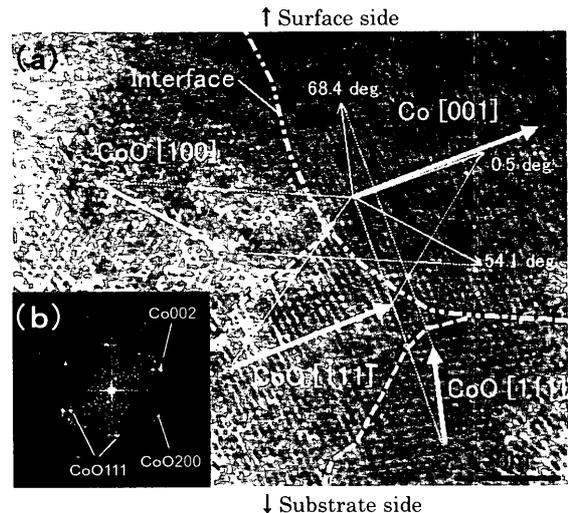


Fig. 5 (a) Cross-sectional HREM image at the interface between the CoO underlayer and the magnetic layer. (b) Digital diffractogram of the HREM image.

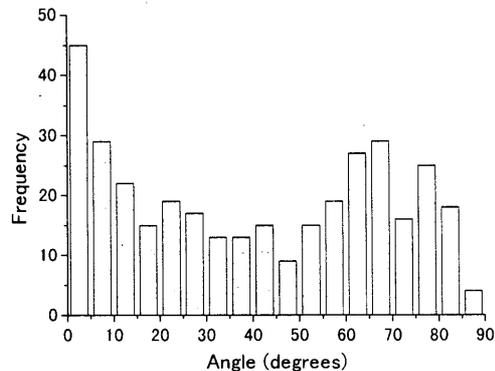


Fig. 6 Histogram of angles between neighboring Co  $\langle 001 \rangle$  and CoO  $\langle 111 \rangle$  at the interface (this can be named the “orientation correlation function”).

$68.4^\circ$  だった. このようにして複数の高分解能像の界面で隣接する Co [001]と CoO [111]の成す角度を測定すると, Fig. 6 のようなヒストグラムが得られた.  $0^\circ$  付近と  $70^\circ$  付近に集中が見られる.

$0^\circ$  付近の集中は, 界面で隣接する Co 粒子と CoO 粒子の Co  $\langle 001 \rangle //$  CoO  $\langle 111 \rangle$  の優先的な方位関係を示している. 一方,  $70^\circ$  付近の集中について考察してみると, CoO 粒子は面心立方 (fcc) 構造なので, [111]軸から  $70.5^\circ$  の方向にも  $\langle 111 \rangle$  軸が存在している.  $0^\circ$  付近に集中があることを考慮すると,  $70^\circ$  付近の集中は界面で隣接する Co 粒子と CoO 粒子間の Co  $\langle 001 \rangle //$  CoO  $\langle 111 \rangle$  の優先的な方位関係を反映している.

このように多結晶中で隣接する二つの結晶の優先的な方位関係を統計的に求めた関数を「結晶粒方位相関関数」(Orientation Correlation Function) と呼ぶことにする.

一方, Co  $\langle 001 \rangle$  と CoO  $\langle 100 \rangle$  の成す角度についても測定した. Fig. 5(a)で隣接する Co  $\langle 001 \rangle$  と CoO  $\langle 100 \rangle$  の成す角度を測定すると,  $54.1^\circ$  だった. このようにして

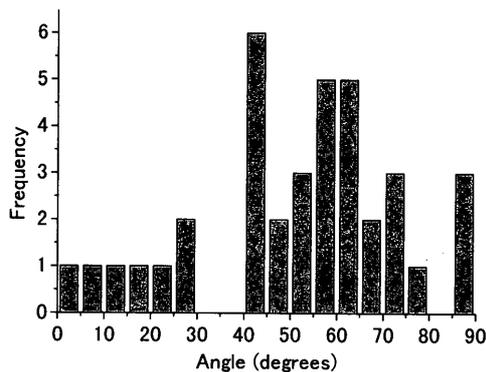


Fig. 7 Histogram of angles between Co <001> and CoO <100> neighboring at the interface (orientation correlation function).

得られた Co <001> と CoO <100> 「結晶粒方位相関関数」を Fig. 7 に示す. Fig. 6 と同じ高分解能像を用いたが隣接する Co <001> と CoO <100> の成す角度は 37 箇所しかできなかった. 下地層の CoO 粒子は <111> 軸が膜面法線方向を向いているので, 断面試料を高分解能観察した場合, CoO (111)面に比べて観察される CoO (200)面が少ないためである. 下地層と磁性層界面で隣接する CoO <100> と Co <001> の「結晶粒方位相関関数」(Fig. 7) は, 40° から 60° 付近に集中が見られる. CoO 粒子は面心立方 (fcc) 構造なので, [100]軸から 54.6° の方向に <111> 軸が存在している. したがって, Fig. 7 の 50° 付近の集中は, Fig. 6 の 0° 付近や 70° 付近の集中と同じ意味を持ち, 界面で隣接する Co 粒子と CoO 粒子間の Co <001> // CoO <111> の優先的な方位関係を裏付ける結果となる.

### 3. 4 Co 粒子のc軸分布が集中するメカニズム

CoO 下地層によって, 磁性層の Co 粒子の c 軸分布が集中するメカニズムは, 以下のように考えられる. そのモデル図を Fig. 8 に示す.

- 1) CoO 下地層は上部ほど粒子が細長く, CoO 粒子の <111> 軸が膜面法線方向に集中する.
- 2) CoO 粒子は fcc 構造なので, 膜面法線方向から 70.5° の方向にも <111> 軸が存在する.

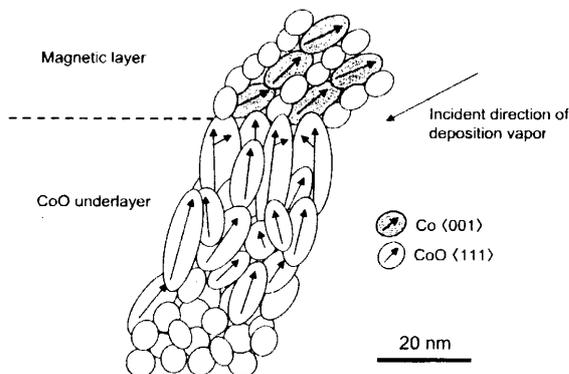


Fig. 8 Schematic diagram of the interface between the CoO underlayer and the magnetic layer.

- 3) 斜方蒸着膜の初期層は膜面から低角度に成長するので, 膜面法線方向から 70.5° の方向を向いた CoO 粒子の <111> 軸に対し, CoO <111> // Co <001> の方位関係で Co 粒子が成長し, Co 粒子の c 軸分布の集中が促進された.

Fig. 2(b), (c)の電子回折図形と結晶粒方位分布関数を見ると, Co 粒子の c 軸分布の中心は, 膜面法線方向に対して 30° 程度を示しており 70° よりもかなり小さな値を示している. Fig. 2(a)の TEM 像に示すように, 磁性層は成長するにしたがってカラムが弧を描きながら成長し, 磁性層の下部では膜面法線方向に対し大きな角度で成長するが, 上部では小さな角度で成長する. Co 粒子の c 軸は成長方向に向きやすいと考えられており<sup>8)</sup>, したがって Co 粒子の c 軸分布の中心は, 膜全体では膜面法線方法から 70° よりも小さな値を示す.

一方, CoO 下地層の無い Fig. 3(b)の電子回折図形を見ると, Co 粒子の c 軸分布の中心は膜面法線方向から 60° 付近に集中しているように見えるが, -10° から 70° 付近まで広く分布している.

## 4. まとめ

透過型電子顕微鏡で得られた高分解能像から隣接粒子の方向の相関を統計的に測定することで, 多結晶における隣接した結晶の優先的な方位関係を見出すことができた.

CoO 下地層表面の CoO 粒子と初期磁性層の Co 粒子の間に, CoO <111> // Co <001> の優先的な方位関係が見出された. CoO 下地層の構造は CoO 粒子の <111> 軸が膜面法線方向に集中していて, 膜面法線方向から 70.5° の方向にも存在する <111> 軸と平行に, Co 粒子の <001> 軸が成長することで, 磁性層の hcp-Co の c 軸分布の集中が促進されたと考えられる.

## 文 献

- 1) T. Takayama, and K. Yoshida: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **15** (Suppl. No. S2), 1007(1991).
- 2) K. Tohma, R. Sugita, K. Yoshimoto, and T. Ishida: *Technical report of IEICE*, **MR96-85**, 21 (1997).
- 3) H. Wako, S. Onodera, T. Samoto, et al.: Digest of the 23<sup>rd</sup> Annual Conference on Magnetics in Japan, 310 (1997).
- 4) K. Shinohara, H. Yoshida, M. Odagiri, and A. Tomago: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 824 (1984).
- 5) T. Ito, Y. Iwasaki, Y. Murakami, and D. Shindo: Digest of the 26<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetics in Japan, 185 (2002).
- 6) S. Nagashima: *Aggregate structure*, p. 253 (Maruzen, Tokyo, 1984).
- 7) E. Furubayashi: *Recrystallization and material structure*, p. 75 (Uchidarokakuho, Tokyo, 2000).
- 8) L. Abelman, and C. Lodder: *Thin Solid Films*, **305**, 1 (1997).

2003年10月23日受理, 2004年1月15日採録