

磁気記録媒体用 Co 合金記録膜の微細組織と磁気特性

宮本隆志*・中井淳一(工博)**・松村仁実**・楠本栄典***

*技術開発本部・材料研究所 **㈱コベルコ科研 ***技術開発本部・開発企画部

Magnetic Properties and the Microstructure of Co-based Alloy Films for Longitudinal Magnetic Recording Media

Takashi Miyamoto · Dr. Junichi Nakai · Hitomi Matsumura · Eisuke Kusumoto

The relationship between microstructure and the magnetic properties of Co-based alloy films was studied. High H_c and low noise property of CoCrTa media were found to be caused by de-coupled grains in films with Cr segregation at the grain boundary. It was also found that intergranular magnetic coupling in CoCrW is reduced as much as that of CoCrTa. The anisotropy fields of grains in CoCrW films are almost the same as those in CoCrTa films. However, the in-plane orientation of C-axes of Co alloy grains is higher than that of CoCrTa due to the better lattice matching to the Cr underlayer, and, as a result, the CoCrW alloy media yield higher H_c , S and S^* values.

まえがき = 高保磁力と低ノイズ特性は、長手高密度記録において高密度記録を達成するために求められる本質的な性能である。磁気記録媒体用記録膜としては CoCrTa 合金, CoNiCr 合金, CoCrPt 合金などが一般的に使用されているが、この中でもとくに CoCrTa 合金が低い媒体ノイズを有することが知られており、広く使用されている。記録媒体における媒体ノイズは結晶粒間の磁氣的相互作用に依存し、また媒体の保磁力も粒間の相互作用に依存する。このため高保磁力、低ノイズ媒体をえるには、結晶粒間の相互作用を低下させることが必要になる^{1)~4)}。

CoCrTa 合金膜では Ta の添加により Cr の結晶粒界への偏析が助長されていることが示唆されており^{5)~9)}、このことが CoCrTa 合金の低ノイズ特性をもたらしている可能性があるが、合金膜の微細組織と磁気特性の関係に関してはまだ十分な検討はなされていない。そこで本稿では CoCrTa 合金の高保磁力、低ノイズ特性がこの合金膜の微細組織によりもたらされていることを確認するため合金膜の微細組織を観察し、とくに結晶粒界の構造が磁気特性に及ぼす影響を検討した。さらに、CoCrTa 合金以外の CoCrM 三元合金で、合金第 3 元素が結晶粒間の相互作用へ及ぼす影響に関して結晶粒間の磁氣的な相互作用に着目した系統的な検討を実施し、記録媒体として優れた特性を有する合金膜の検討をおこなった。

1. 実験方法

Co 合金媒体は DC マグネトロンスパッタリングをもちい、表面粗さが $R_a < 10$ である NiP めっき Al 基板上に成膜した。成膜ガス圧は 1mtorr とした。下地 Cr および Co 合金の成膜時には -200V の基板バイアスを印加し、成膜時の基板温度は 250 とした。CoCrTa 合金の成膜には合金ターゲットをもちい、CoCrTa 以外の CoCrM 三元合金の成膜には添加元素のチップを Co-12 at%Cr 合金ターゲット上に配置したターゲットをもちいた。第 3 元素 M としては Ta, W, V, Mo, Si, B, Nb, Sm, Ti, Zr, Cu および Pt を検討し、添加量は 2~8at% とした。媒体の構造は $\alpha(300 \text{ \AA})/\text{Co 合金}/\text{Cr}(1000$

$\text{\AA})/\text{NiP}/\text{Al}$ 基板とした。

媒体の静磁気特性は VSM (振動試料型磁力計) により、10kOe の最大磁場を印加し測定した。面内での回転ヒステリシスロスはトルク計により測定した。結晶粒の異方性磁界、結晶粒間の磁氣的相互作用は、回転ヒステリシスロスの印加磁場依存性から求めた¹⁰⁾。媒体薄膜の微細組織の観察には透過電子顕微鏡をもちい、局所的な組成はビーム径を 10 μm 以下にまで絞って EDS をもちいて測定した。

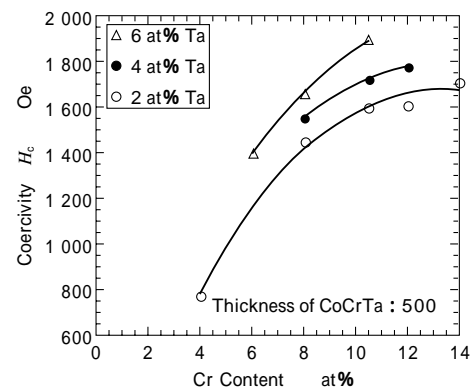
2. 実験結果と考察

2.1 CoCrTa 合金媒体の磁気特性に及ぼす微細組織の影響

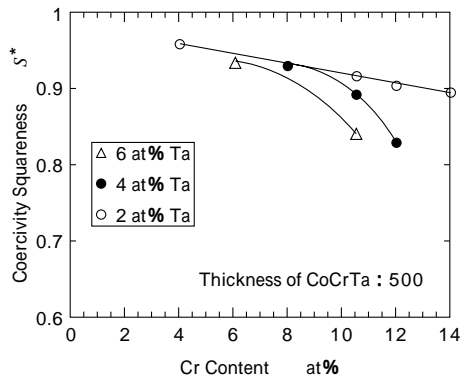
2.1.1 CoCrTa 合金媒体の磁気特性

第 1 図に CoCrTa 合金媒体の保磁力の Co 合金中 Cr 量, Ta 量依存性を示す。保磁力は Cr 量の増加により増加して 12at% 付近で一定値に漸近する。また Ta 量の増加により上昇する。

第 2 図に保磁力角型比 S^* の Cr および Ta 量依存性を示す。 S^* はいずれの Ta 量に対しても Cr の増加とともに低下する。また Ta 量の増大にともない、より急激な減少を示す。 S^* の減少は膜中の結晶粒間の交換相互作用および静磁気相互作用の低下によりもたらされることが示されており¹⁾、Cr および Ta 量の増加により結晶粒



第 1 図 CoCrTa 合金の保磁力 H_c に及ぼす Cr 量, および Ta 量の影響
Fig. 1 Effect of Cr content on H_c of CoCrTa films with 2, 4 and 6 at% Ta.



第2図 CoCrTa合金媒体の保磁力角型比 S^* に及ぼすCr量およびTa量の影響
Fig. 2 Dependence of S^* of CoCrTa alloy films on Cr and Ta content

間の磁氣的相互作用が低下した可能性がある。 S^* がCrの増加とともに減少することおよびこの傾向がTa量の増加により顕著になることから、Cr量の増加により結晶粒間相互作用が低下し、さらにTaの添加によりこの効果が促進されていることが示唆される。

2.1.2 回転ヒステリシスロス測定による結晶粒間相互作用の評価

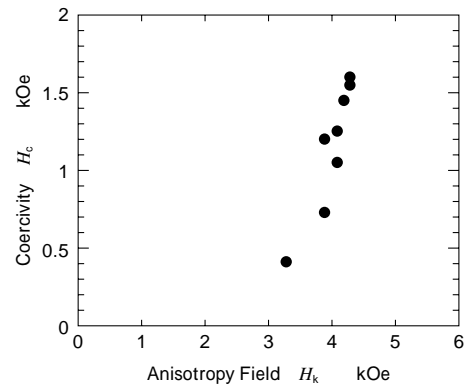
異方性磁界、結晶粒間相互作用の評価を目的に、6種類の異なる組成のCoCrTa合金媒体サンプル、Co-12at% Cr合金媒体および純Co膜を記録層とする媒体サンプルを作製した。結晶粒の異方性磁界 H_k 、および結晶粒間の磁氣的相互作用を回転ヒステリシスロスの印加磁界依存性¹⁰⁾から評価した。

第3図に測定された異方性磁界と媒体の保磁力の関係を示す。媒体の保磁力は媒体記録膜に使用しているCo合金によって大きく異なっているが、測定された異方性磁界の大きさは3.3kOeから4.3kOeの範囲に分布している。

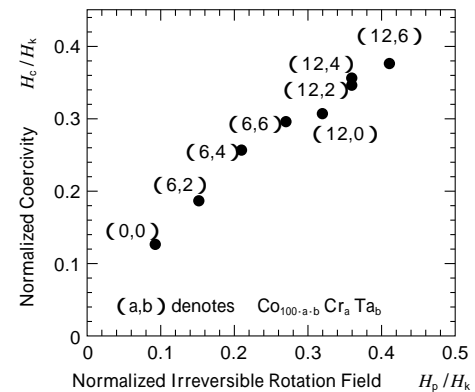
第4図にこれらの媒体の H_p/H_k の値、規格化保磁力の値 H_c/H_k を示す。ここで H_p は回転ヒステリシスロスが最大値をとる磁界で磁化の不可逆回転磁界に対応する。 H_p/H_k は異方性磁界で規格化された不可逆回転磁界で、結晶粒間相互作用の低下とともに増加し結晶粒間相互作用のない場合0.5の値をとる。媒体の保磁力は媒体の記録膜合金の異方性磁界の大きさよりむしろ結晶粒間の磁氣的相互作用の大きさの尺度である H_p/H_k に大きく依存しており、分離度の増加により規格化保磁力 H_c/H_k が増大している。これらの媒体記録膜の異方性磁界は同程度の大きさであることから、CrおよびTa量の増加による保磁力の上昇は主として結晶粒間相互作用の低下によりもたらされていることが判明した。

2.1.3 CoCrTa合金膜の微細構造

写真1に $\text{Co}_{86}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_2$ 合金膜の高分解能TEM写真を示す。結晶粒を取り囲んで粒界相が形成されていることが観察される。結晶粒界相には明瞭な格子像が観察されず、超微細結晶またはアモルファスであることがわかる。このような粒界相はCr量が12at%でしかもTaが添加されている合金膜でのみ観察されTa量の増加とともに顕著になる。さらにこの領域の組成分析をEDXにより実施した。結果を第5図に示す。第5図で横軸は分析



第3図 CoCrTa合金の異方性磁界 H_k と保磁力 H_c の関係
Fig. 3 Relation between H_k and H_c of CoCrTa alloy media



第4図 CoCrTa合金媒体の規格化保磁力 H_c/H_k 、および規格化不可逆回転磁界 H_p/H_k に及ぼすCr量およびTa量の影響
Fig. 4 Dependence of normalized coercivity H_c/H_k , and normalized irreversible rotation field H_p/H_k of CoCrTa alloy films on Cr and Ta content

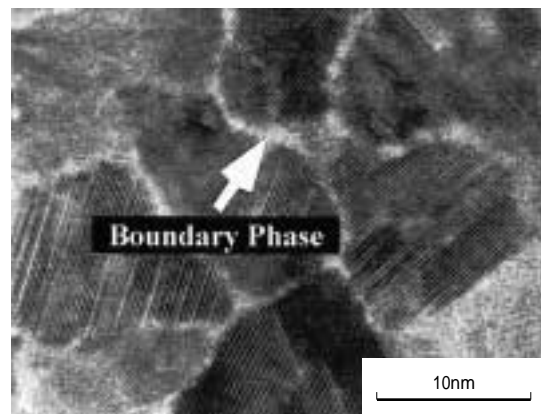
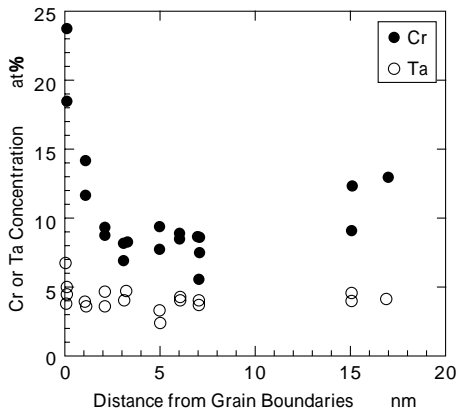


写真1 $\text{Co}_{86}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_2$ 合金膜の高分解能電子顕微鏡写真
Photo 1 HREM of a $\text{Co}_{86}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_2$ alloy film

点の結晶粒界からの距離、縦軸はそれぞれの点でのCr、Taの分析値を示す。この結果から、結晶粒界ではCrが高い濃度で偏析していることが判明した。結晶粒界中央でのCr量は25%に達することから粒界相は非磁性であると考えられる。

Cr量の増加により結晶粒間の磁気相互作用は低下し、Taの添加によりこの効果が促進されるが、このことが、Taの添加により促進されたCrリッチの非磁性粒界相の形成によりもたらされていると結論される。

2.2 CoCrM合金媒体の磁気特性に及ぼす第3添加元素の影響



第5図 $\text{Co}_{86}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_2$ 合金膜中のCrおよびTa濃度分布
 Fig. 5 Cr and Ta concentration in a $\text{Co}_{86}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_2$ film analyzed by EDS

2.2.1 結晶粒間相互作用に及ぼす添加元素の効果

第6図にCoCrM合金を記録層にした $\alpha(300)$ / CoCrM(500) / Cr(1000)の構造を有する媒体の H_c/H_k と H_p/H_k の値を示す。これらの合金媒体の中で、Wを添加したCoCrW合金は、CoCrTa合金と同様に高い H_p/H_k の値を示し、W添加によって結晶粒間相互作用が低下することが判明した。

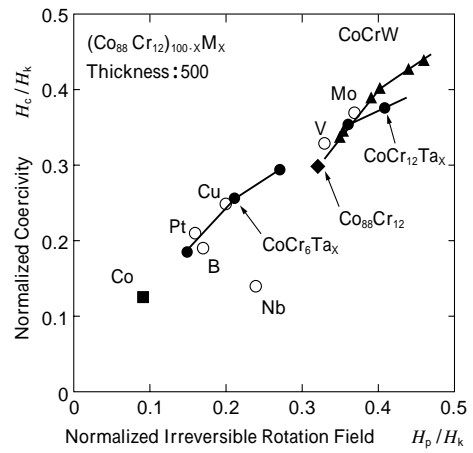
2.2.2 CoCrW合金の微細組織

写真2に $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金の暗視野像および高分解能写真を示す。暗視野像では結晶粒界相が観察され、高分解能観察によりCoCrTa合金と同様の非晶質粒界相が観察される。この粒界相はCoCrTa合金同様にCrリッチの非晶質粒界相と考えられ、この非晶質粒界相の存在によりCoCrW合金膜の結晶粒間相互作用が分断されているものと推定される。

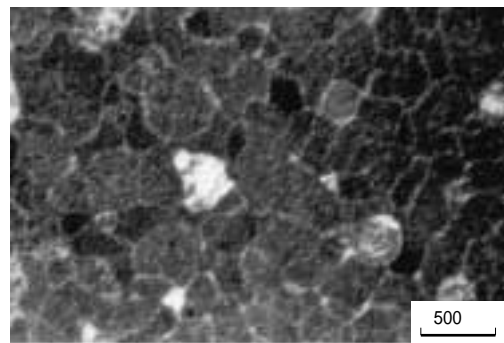
2.2.3 CoCrTa合金媒体とCoCrW合金媒体の比較

$\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ 合金膜と $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金膜を記録層にした媒体の磁気特性を B_{rt} (残留磁束密度と膜厚の積)の広範囲にわたって比較した。第7図にこれらの合金媒体の B_{rt} と H_c の関係を示す。CoCrW合金媒体の保磁力はCoCrTa合金媒体の保磁力に対して200~300 Oe高い値を示す。第8図にこれらの媒体の角型比 S 、保磁力角型比 S^* の記録膜厚依存性を示す。 S 、 S^* に関してCoCrW合金がCoCrTa合金媒体より高い値を示す。また第9図にはこれらの合金媒体の H_c/H_k 、 H_p/H_k の値を比較した。結晶粒間の相互作用の尺度である H_p/H_k の値はこれらの合金間でほぼ同程度の値を示している。またこれらの合金媒体の異方性磁界の大きさもほぼ等しい値を示す。いっぽう、規格化保磁力 H_c/H_k の値はCoCrW合金媒体で高い値をとることから、CoCrW合金媒体では、磁化容易軸の面内配向がCoCrTa合金膜より優れていることが示唆される¹⁰⁾。

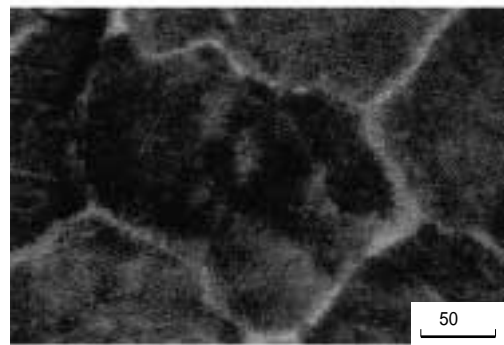
第10図にCo合金膜厚で規格化したCo(110) X線回折ピークの反射強度を示す。これらの媒体の下地Cr膜は同一条件で成膜され強く(100)配向している。CoCrW合金媒体のCo(110)反射積分強度はCoCrTa合金媒体の3~8倍の値を示すことから、(100)配向したCr下地上に成膜されたCoCrW合金膜では、Co結晶の磁化容易軸であるhcp C軸の面内配向が同じCr膜上



第6図 CoCrM3元合金媒体の H_c/H_k および H_p/H_k
 Fig. 6 H_c/H_k and H_p/H_k of media with a CoCrM film

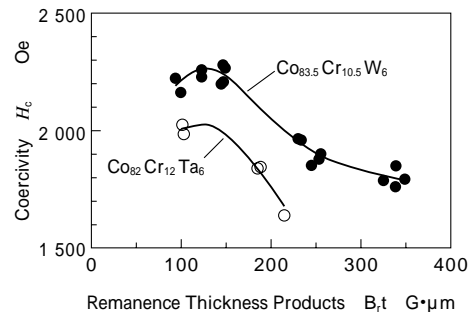


(a) Dark Field Image



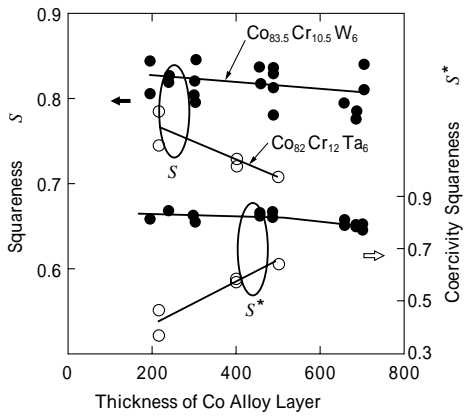
(b) HREM Image

写真2 $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金膜の暗視野像(a)および高分解能透過電子顕微鏡写真(b)
 Photo 2 Dark field image taken using $C\alpha(100)$, (002) and (101) diffraction rings (a), and HREM image (b) of a $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ film



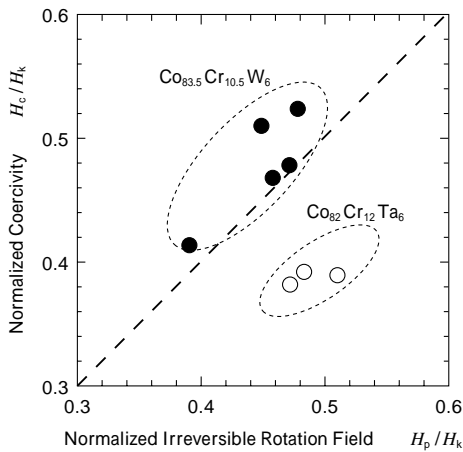
第7図 CoCrTa合金媒体とCoCrW合金媒体の保磁力の B_{rt} 依存性
 Fig. 7 H_c vs. B_{rt} of CoCrTa alloy media and CoCrW alloy media

に成膜されたCoCrTa合金膜より強いことを示している。
 写真3にCoCrTa合金膜とCoCrW合金膜の電子線回折写真を示す。電子線回折ではサンプル面を電子線の方



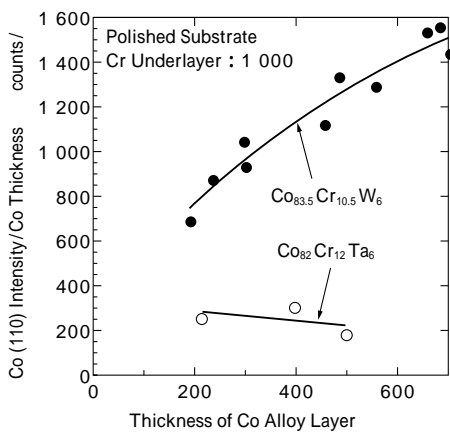
第8図 CoCrTa 合金媒体と CoCrW 合金媒体の角型比 S および保磁力角型比 S^* の膜厚依存性

Fig. 8 Thickness dependence of S and S^* for CoCrTa alloy media and CoCrW alloy media



第9図 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ 合金媒体と $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金媒体の規格化不可逆回転磁界 H_p/H_k と規格化保磁力 H_c/H_k の関係

Fig. 9 Relation between H_p/H_k and H_c/H_k of $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ alloy media and $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ alloy media



第10図 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ 合金媒体と $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金媒体の Co (110) X 線回折強度の Co 合金膜厚依存性

Fig. 10 Co (110) integrated X-ray diffraction intensity normalized by Co alloy layer thickness for $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ alloy media and $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ alloy media

向に対し 45 度傾けている。膜面の傾斜軸は写真 3 中に示した。これらの回折像のうち CoCrW 合金膜に対しては、Co (002) 回折線はサンプルの傾斜軸の方向にのみ現れており、また Co (101) 回折線は傾斜軸と垂直方向のみに現れている。これに対し、CoCrTa 合金膜に対す

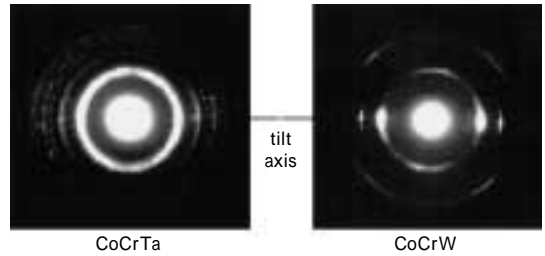


写真 3 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{12}\text{Ta}_6$ 合金膜と $\text{Co}_{83.5}\text{Cr}_{10.5}\text{W}_6$ 合金膜の電子線回折像 (サンプル: tilt axis に対して 45 度傾斜)

Photo 3 Electron diffraction patterns of a CoCrTa film and a CoCrW film (Specimens: tilted at 45 degrees with respect to the tilt axis)

る回折リングは膜面を傾斜させた場合も等方的に現れている。これらのことから CoCrW 合金膜では Co (002) が膜面に平行に配向しているのに対し、CoCrTa 合金膜では結晶配向がより等方的に分布していることを示している。以上より W は Co 合金結晶の磁化容易軸の面内配向を維持したまま、結晶粒間相互作用を分断できる有効な添加元素であることが判明した。

Co 合金の格子定数は、W の添加に対して 1 原子%あたり 0.12% 増大する。いっぽう Ta 添加に対しては 1 原子%あたり 0.21% であることが単層膜の X 線回折パターンにより確認されており、このことが、CoCrW 合金の下地 Cr に対する格子定数のマッチングを維持し、磁化容易軸の面内配向が維持されているものと考えられる。

むすび = CoCrTa 合金媒体での微細組織と磁気特性の関係を調査した。CoCrTa 合金では、Cr および Ta 量の増加により媒体の保磁力が増大する。保磁力の増大は、結晶粒間の磁気相互作用の低下によりもたらされており、結晶粒間に形成されている非磁性 Cr リッチ粒界相が結晶粒間の相互作用を分断していることが判明した。また CoCrTa 合金以外の三元合金 CoCrM 合金膜の中では CoCrW 合金膜が CoCrTa 合金膜同様に低い結晶粒間の相互作用を示すことが見出された。CoCrW 合金では、結晶粒間の磁気的相互作用は CoCrTa 合金膜と同程度に抑制されており、また合金の磁気異方性も CoCrTa 合金と同程度であるが、下地 Cr 膜との格子定数のマッチングが優れていることのため結晶の磁化容易軸である hcp C 軸の面内配向が CoCrTa 合金より優れ、より高い保磁力と角型比を示すことが判明した。

参考文献

- 1) I. L. Sanders et al. : J. Appl. Phys., Vol.65, No.3 (1989), p.1234.
- 2) T. Chen et al. : IEEE Trans. Magn., Vol. 24, No. 6 (1988), p. 2700.
- 3) T. Yogi et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.26, No.5 (1990), p.1578.
- 4) Y. Shen et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.28, No.5 (1992), p.3261.
- 5) D. J. Rogers et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.25, No.5 (1989), p.4181.
- 6) M. R. Kim et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.29, No.6 (1993), p.3673.
- 7) Y. Maeda et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.27, No.6 (1991), p.4721.
- 8) K. Hono et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.29, No.6 (1993), p.3745.
- 9) C. H. Hwang et al. : IEEE Trans. Magn., Vol. 29, No.6 (1993), p.3733.
- 10) M. Takahashi et al. : IEEE Trans. Magn., Vol.28, No.5 (1992), p.3285.