

研究

反応性スパッタリング法で作製した Co 含有酸化鉄薄膜ディスク

平田 京^{☆1}, 山本 節夫^{☆1}, 栗巢 普揮^{☆1}, 松浦 満^{☆1}, 土井 孝紀^{☆2}, 田万里耕作^{☆2}^{☆1} 山口大学工学部, 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1.^{☆2} 戸田工業(株), 〒739-0652 大竹市明治新開 1-4.

Co-containing Ferrite Thin-Film Disk Prepared by Reactive Sputtering Method

Kei Hirata^{☆1}, Setsuo Yamamoto^{☆1}, Hiroki Kurisu^{☆1}, Mitsuru Matsuura^{☆1}, Takanori Doi^{☆2}
and Kousaku Tamari^{☆2}^{☆1} Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611.^{☆2} Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake 739-0652.

Received March 23, 2001

SYNOPSIS

Reactive sputtering using an Electron-Cyclotron-Resonance microwave plasma was introduced to prepare Co containing ferrite thin-film media at substrate temperatures lower than 150°C without post oxidation process. The ferrite thin-films deposited on glass substrate had a perpendicular magnetic anisotropy, high coercivity of about 240 kA/m and very smooth surface. The ferrite thin-film media annealed in magnetic field showed a large perpendicular magnetic anisotropy, perpendicular coercivity of 258 kA/m and perpendicular loop with the high squareness of 0.82.

KEY WORDS

reactive ECR sputtering, Co-containing ferrite thin-film, perpendicular magnetic anisotropy, perpendicular magnetic recording media

1 緒 言

著者らは、これまでに Co 含有スピネル酸化鉄薄膜が垂直磁気記録媒体としての可能性を持つことを示した。酸化鉄薄膜メディアは酸化物であるため、化学的に安定で機械的強度が大きく、保護層を設けなくてもヘッドの接触走行が可能であることから、ヘッドとメディアのスペーシングを減少でき、より高い記録密度を実現できる可能性がある。また、Co の添加量を増すことによって最大 800 kA/m に達する高保磁力化が可能である。本メディアは鉄を主成分とするため、豊富で安価な原材料を利用できることから、製造コストの低減などが期待できる。

著者らがこれまでに提案しているこの媒体の製造方法は次のとおりである。まず通常の反応性スパッタ法によって、NiO 下地層またはガラス基板上に CoO-Fe₃O₄ 薄膜を形成する。この CoO-Fe₃O₄ 薄膜は 24~80 kA/m 程度の保磁力しか示さず、磁気記録メディアとして使用するには保磁力が低すぎるため、酸化処理によって高い保磁力を示す Co-γ-Fe₂O₃ 薄膜へ変態させる。著者らは、酸化処理プロセスの方法として、従来の大気中アニールから、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) によって

生成した酸素プラズマと He によるペニング電離を併用したプラズマ酸化処理に変更することで、プロセス温度を 300°C から 150°C へ、また、処理時間を 2 時間程度から 10 秒~数分へと大幅に低減することに成功した。

この研究成果を踏まえ、本実験では、薄膜作製の段階において高密度で活性な電子サイクロトロン共鳴 (以下、ECR と呼ぶ) プラズマを用い、基板に ECR プラズマを照射しながら薄膜を堆積させることで、酸化処理工程を設けずに、高い保磁力を示す Co 含有酸化鉄垂直磁気異方性薄膜の作製を試みた。また、反応性 ECR スパッタ法によって作製した Co 含有酸化鉄薄膜に、磁場を印加しながら大気中アニールを施し、その効果について検討した。

2 実験方法

成膜に使用した装置は、Fig.1 に示すマイクロ波垂直導入型の ECR スパッタ装置 (アフティ(株)製: AFTEX-3400U) である。ターゲットには、Co の含有量が 6 at.% の円筒形 Fe-Co 合金ターゲット (直径 100mm, 幅 40mm, 厚み 4mm) を用いた。金属ターゲットを用いて反応性スパッタにより成膜を行う場合

には、ターゲット表面が酸化物になっているか否かが、成膜速度や薄膜の物性に大きな影響を及ぼすと言われている。そこで、本実験では、成膜に先立って、Arガスのみによるプリスパッタを十分に行い、ターゲット表面を金属状態とした後、酸素を所望の分圧まで導入してArとO₂の混合ガスにより、本スパッタを実施した。スパッタ全ガス圧は0.080Pa、酸素分圧は0.011Pa一定とした。基板には、組成の異なる2種類のハードディスク用のガラス基板(株オハラ製: TS-10ST及びTS-CZ, 以下Sub#1, Sub#2とする)を用い、下地膜を設けずに、直接基板にCo含有酸化鉄薄膜を堆積させた。

作製した酸化鉄薄膜の磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)を、結晶構造解析にはX線回折装置(Cu-K α)を用いた。また、薄膜表面は原子間力顕微鏡(AFM)により観察し、薄膜表面の抵抗値は絶縁抵抗計を用い、端子間隔を3mmとして測定を行った。

3 実験結果

3.1 反応性 ECR スパッタ法による Co 含有酸化鉄薄膜の作製
 反応性ECRスパッタ法で作製した、Co含有酸化鉄薄膜の基板温度による磁気特性の変化を調べた。基板は2種類のガラスディスク基板、Sub#1及びSub#2を用いて、下地膜を設けずに基板に直接、厚みが70nmのCo含有酸化鉄薄膜を堆積させた。薄膜作製後の酸化処理は行わなかった。基板温度は60~200°Cの範囲で変化させた。

Fig.2に作製したCo含有酸化鉄薄膜の垂直方向及び面内方向保磁力の基板温度依存性を示す。実験した全温度範囲において、Sub#1を用いた方が、Sub#2を用いた場合よりも、高い垂直方向保磁力を示した。又、面内方向保磁力はSub#1に堆積させた場合の方が小さく、Sub#1を用いた場合の方がSub#2を用いた場合よりも大きな垂直磁気異方性が現れていた。また、基板温度を150°Cに設定した場合、Sub#1に堆積させた

Co含有酸化鉄薄膜において、249kA/mという最も高い垂直方向保磁力が得られ、垂直方向と面内方向の保磁力比も最大値3.2が得られた。また、基板温度を60°Cに下げても、219kA/mもの高い垂直方向保磁力が得られた。従来の反応性スパッタ法では、160kA/m程度の高い保磁力を示す酸化鉄薄膜を得るには、基板温度を最低でも200°C以上に上げて成膜し、その後、酸化処理を行うことが不可欠であった。これに対して、反応性ECRスパッタ法を導入した本実験では150°C以下の基板温度でも250kA/m程度の高い保磁力が得られたことから、プロセス温度の大幅な低温化が実現できたと言える。これは、電子サイクロトロン共鳴によって生成した活性な酸素プラズマが基板に照射されることによって実現できたものと考えられる。

Fig.3に2種類のガラスディスク基板上に基板温度を150°Cとして作製したCo含有酸化鉄薄膜のX線回折ダイアグラムを示す。この結果から、作製したCo含有酸化鉄薄膜は、スピネル構造を有しており、(311)面が優先配向していることがわかった。Sub#1上に堆積させたCo含有酸化鉄薄膜の方が、Sub#2上に堆積させたサンプルと比較して、(311)面及び(222)面、(511)面からの回折ピークが大きいという結果が得られ、基板により結晶性が大きく異なることが示された。

次に、反応性 ECR スパッタ法で作製した Co 含有酸化鉄薄膜の膜厚を変化させて、磁気特性の変化を調べた。基板はSub#1を用い、基板温度を150°Cとした。下地膜は設けず、薄膜作製後の酸化処理は行わなかった。

Fig.4には反応性 ECR スパッタ法で作製した Co 含有酸化鉄薄膜の垂直方向及び面内方向保磁力の膜厚依存性を、Fig.5には垂直方向角型比の膜厚依存性を示す。膜厚40nm以上の領域では、240kA/m程度の高い垂直方向保磁力が得られた。また、膜厚を20nm程度まで減少させても222kA/mの高い垂直方向保磁力を示した。垂直方向角型比も全ての膜厚において

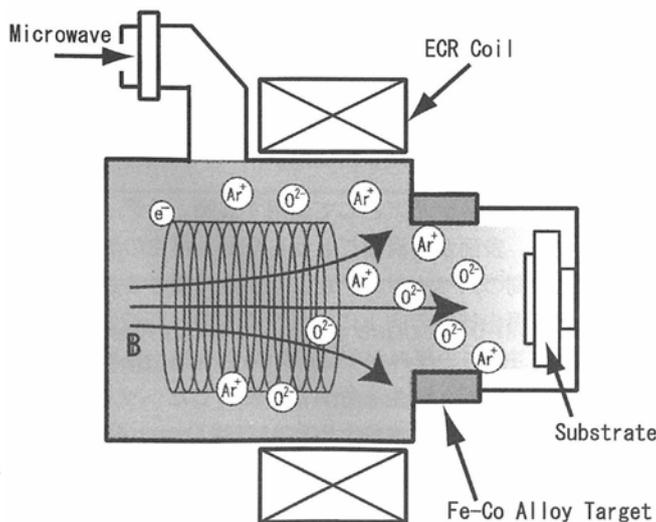


Fig.1 Cross-sectional view of ECR sputtering apparatus.

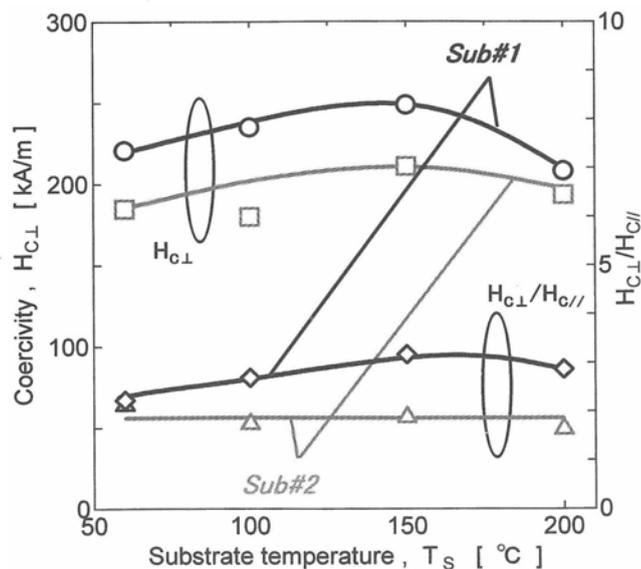


Fig.2 Dependence of coercivity of Co-containing ferrite thin-films on substrate temperatures.

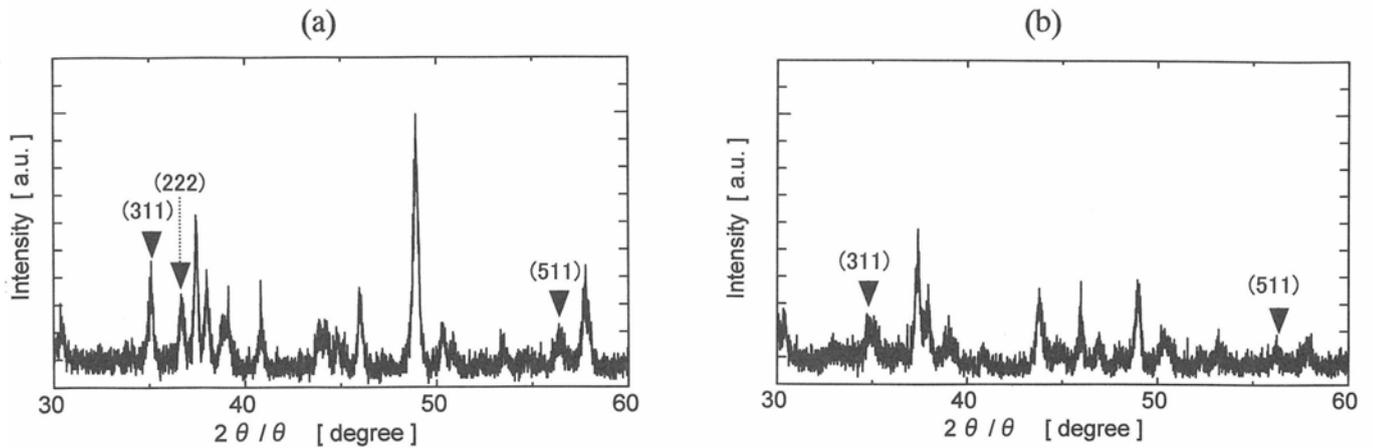


Fig.3 XRD diagrams of ferrite thin-films.
(a) Deposited on Sub#1 (b) Deposited on Sub#2

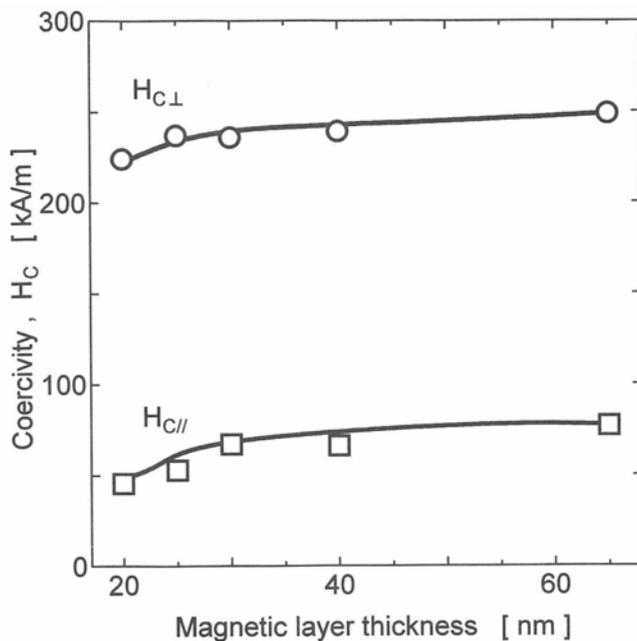


Fig.4 Dependence of coercivity of Co-containing ferrite thin-films on magnetic layer thickness.

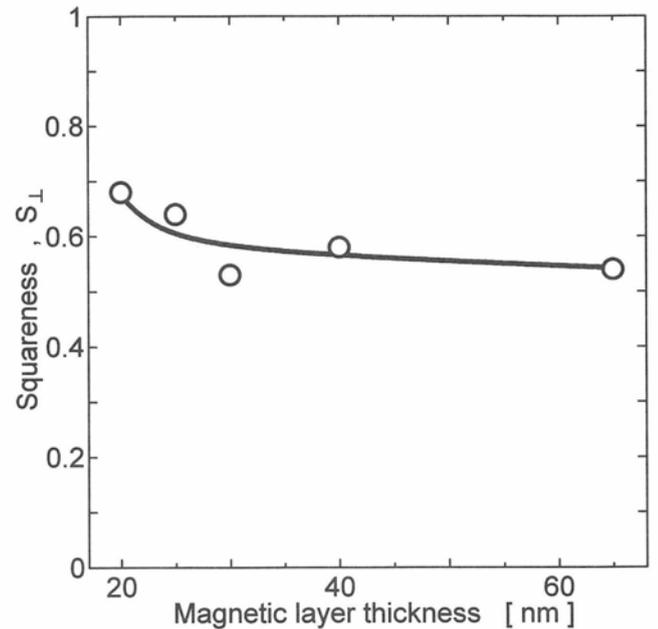


Fig.5 Dependence of loop squareness of Co-containing ferrite thin-films on magnetic layer thickness.

0.6程度の値が得られ、結晶配向制御用の下地膜を設けていないにもかかわらず高い角型比を示した。本実験法により作製したCo含有酸化鉄薄膜は、(311)面が優先配向しているにもかかわらず、大きな垂直磁気異方性を示した原因として、薄膜の内部応力により誘導された磁気異方性や、ECRスパッタ装置内において磁場中で薄膜が成長したことによる誘導磁気異方性などが考えられる。

Fig.6に厚みが70nmのCo含有酸化鉄薄膜のAFMによる表面の観察結果を示す。平均粒径が30.4nmと小さく、平均表面粗さRaが0.37nmと非常に平滑な薄膜が得られた。これは低温で成膜したことによって実現されたものである。粒径が小

さいことから、メディアとして使用する際、メディアノイズを低減でき、表面が平滑なことから記録・再生の際のヘッドとメディア間のスペーシングをより小さくできることが予想され、記録再生特性の向上につながるものと期待される。

実際に、磁性層の厚みが70nmのCo含有酸化鉄薄膜ディスクを作製し、記録・再生を行った。使用したヘッドは、30%ピコスライダに搭載されたIND/AMR複合ヘッドで、浮上量は約20nmである。Fig.7に試作したCo含有酸化鉄薄膜磁気ディスクに、記録密度2.54kFRPIで信号を記録した時の再生波形を示す。これより、再生波形のベースラインが磁化転移毎に若干シフトしており、垂直磁化成分を含むモードで信号

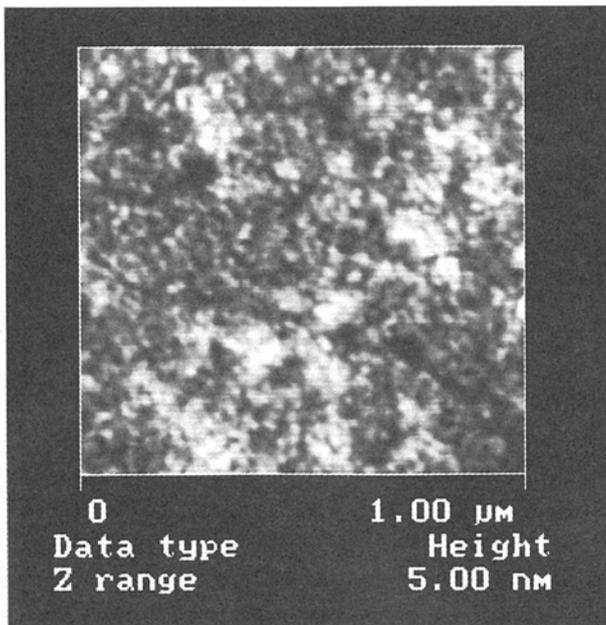


Fig.6 AFM image of Co-containing ferrite thin-film surface.

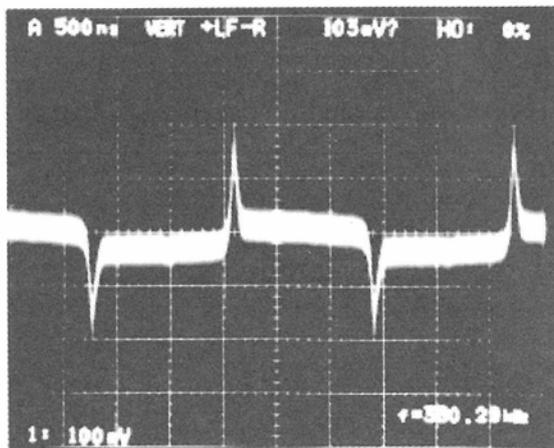


Fig.7 Reproduced waveform of Co-containing ferrite thin-film hard disk at 2.54 kFRPI.

が記録されていることがわかった。

3.2 反応性ECRスパッタ法で作製したCo含有酸化鉄薄膜の磁場中アニール効果

反応性ECRスパッタの薄膜形成プロセスのみで作製したCo含有酸化鉄薄膜は、表面抵抗値が20 kΩ前後であった。この値は、金属ターゲットを用いて従来の反応性スパッタ法で製造したCoO-Fe₃O₄薄膜と同程度の抵抗値であった。また、著者らがこれまでに提案した、従来の反応性スパッタ法と酸化処理とを組み合わせで作製したCo-γ-Fe₂O₃薄膜の抵抗値(100 MΩ~1000 MΩ)と比べると、数万から数十万分の1の非常に低い値であった。そこで、反応性ECRスパッタ法で作製したCo含有酸化鉄薄膜を大気中アニールし、酸化を進めた場合の効果について検討した。その際、磁場中で酸化処理することも試み、その影響についても調べた。

大気中アニールによる酸化処理実験を行うサンプルとして、反応性ECRスパッタにより、Sub#1上に下地膜を設けずに直接Co含有酸化鉄薄膜を堆積させたサンプルを用意した。この時の磁性層の厚みは40nmであった。酸化処理条件は、薄膜内部まで完全に酸化させるため、赤外線熱ヒーターにより、300°Cで1時間ほど大気中において熱酸化処理を行った。この時、無磁場中でアニールする方法と、約80 kA/mの磁場をサンプル面に垂直に印加しながらアニールする方法を試み、比較検討した。

磁場中でアニールしたサンプル及び磁場を印加しないでアニールしたサンプルの、アニール前後の磁気特性と表面抵抗値(R)の変化をTable 1に示す。また、磁場中アニール前後のサンプルの、M-HヒステリシスループをFig.8に示す。磁場中でアニールを行ったサンプルは、垂直方向保磁力が258 kA/m、垂直方向角型比は0.82と高い値を示し、アニール前のサンプルよりも大きな垂直磁気異方性が発現した。磁場を印加しないでアニールしたサンプルについては、垂直方向角型比は0.74とさほど増加しなかった。この差異は、磁場中でアニールしたことによる、磁界中冷却効果の有無によるものであると考えられる。表面抵抗値は、どちらのサンプルもアニール前と比較して約2万倍に増加し、薄膜の酸化が進行したもの

Table 1 Change of magnetic properties and electric resistance of Co-containing ferrite thin-films by annealing.

		H _{C⊥} [kA/m]	M _S [Wb/m ²]	S _⊥	R [MΩ]
Annealed in magnetic field	As deposited film	236.4	32.0	0.58	0.022
	Annealed film	257.6	30.2	0.82	470
Annealed without magnetic field	As deposited film	238.9	33.1	0.59	0.020
	Annealed film	224.0	30.3	0.74	450

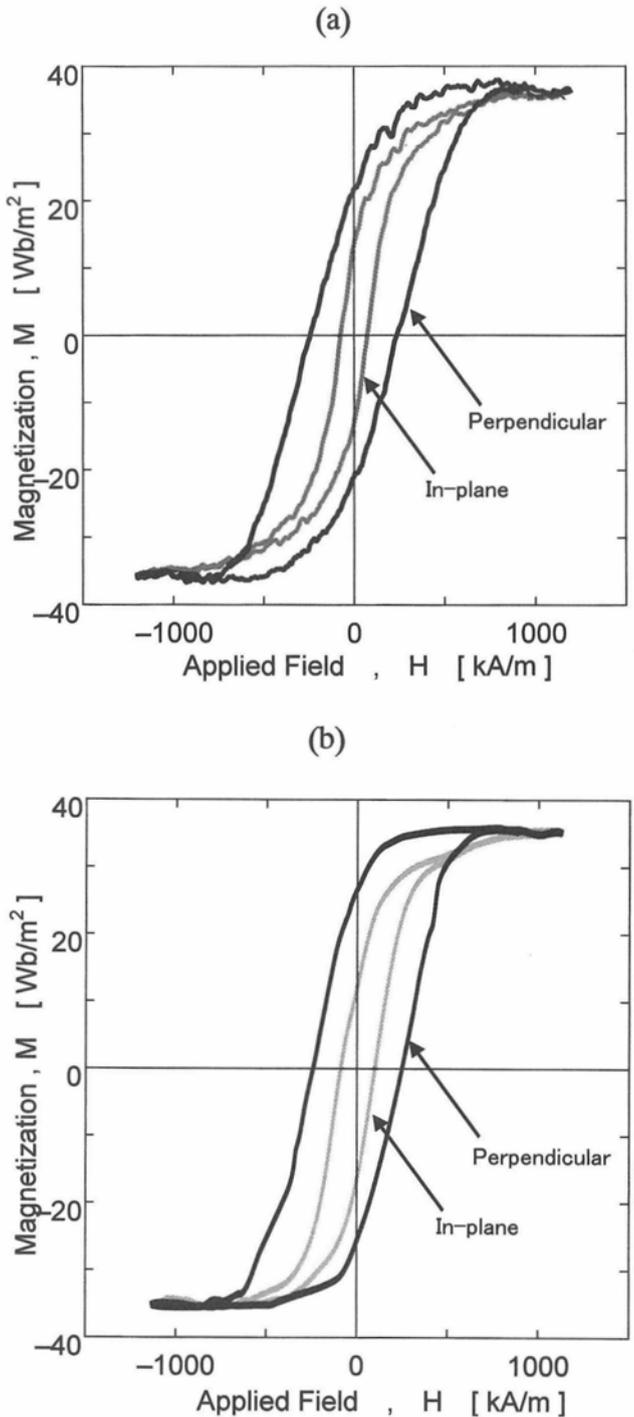


Fig.8 Hysteresis loops of Co-containing ferrite thin-films.
(a) As deposited film (b) Annealed film

と考えられる。

Fig.9に磁場中でアニールしたサンプルと、磁場を印加しないでアニールしたサンプル、及びアニールしていないサンプルのX線回折ダイアグラムを示す。すべてのサンプルにおいて、(311)面が同様に優先配向した結果が得られ、アニールの有無、あるいはアニール時の磁場印加の有無によるX線回折パターンの変化は見られなかった。

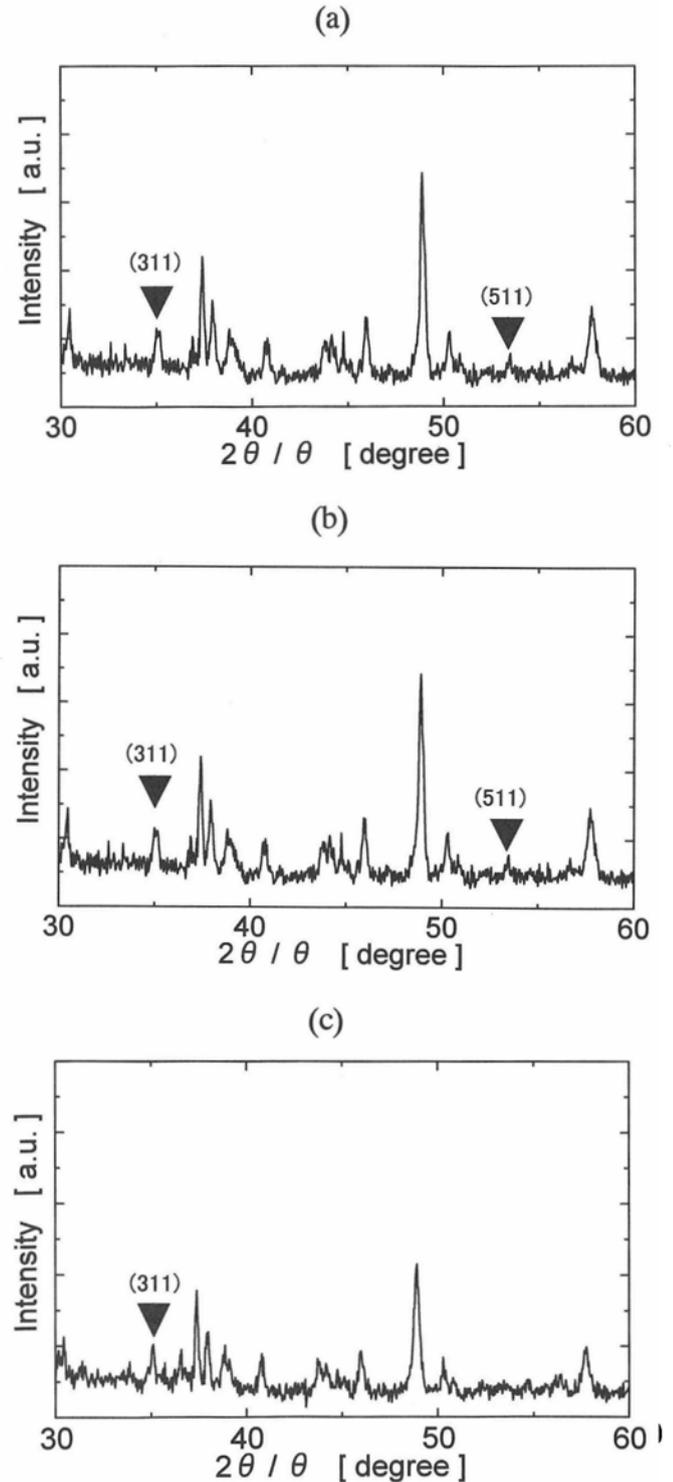


Fig.9 XRD diagrams of Co-containing ferrite thin-films.
(a) Annealed in magnetic field
(b) Annealed without magnetic field
(c) As deposited

4 結 論

反応性ECRスパッタ法を用いて、ハードディスクへの応用を目的に、Co含有酸化鉄垂直磁気異方性薄膜の作製を試みた。

その結果、薄膜形成プロセスのみで、結晶配向制御用の下地膜を設けずに、膜厚を35nm程度まで低減させても、240kA/m程度の高い垂直方向保磁力を示すCo含有酸化鉄薄膜を作製できることが見出された。作製したCo含有酸化鉄薄膜は、スピネル構造で(311)面が優先配向しているにもかかわらず、大きな垂直磁気異方性を示した。また、AFMによる観察の結果から、このCo含有酸化鉄薄膜は微細な粒子で構成され、非常に平滑な表面であることから、記録再生特性の向上につながるものと期待された。実際に記録再生実験の結果から垂直磁気記録メディアとして利用できることが確認された。反応性ECRスパッタ法を用いたCo含有酸化鉄薄膜の作製では、1段階の低温成膜プロセスのみで作製できることから、生産性やコストの面で有利である。

反応性ECRスパッタ法で作製したCo含有酸化鉄薄膜を、大気中アニールによって酸化処理した効果について調べた。その結果、特に磁場中で酸化処理を行った場合には、酸化処理前と比較して垂直方向角型比が0.82に増加し、下地膜を設けなくても、大きな垂直磁気異方性が誘導できることがわかった。

文 献

- 1) K.Tamari, T.Doi and N.Horiishi: "Magnetic and magneto-optical properties of the Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic films", *Applied Physics Letters*, **63**(1993)3227-3229.
- 2) T.Doi and K.Tamari: "Preparation and the magnetic properties of Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic films on NiO underlayer", *Journal of Applied Physics*, **79**(1996)4887-7889.
- 3) S.Yamamoto, T.Andou, H.Kurusu, M.Matsuura, T.Doi and K.Tamari: "Recording characteristics of Co- γ Fe₂O₃ perpendicular magnetic recording media", *Journal of Applied Physics*, **79**(1996)4884-4886.
- 4) S.Yamamoto, T.Santoki, H.Kurusu, M.Matsuura, J.Kojima, K.Nakata, Y.Kakihara, T.Doi and K.Tamari: "Co- γ Fe₂O₃ Thin Film Disks fabricated by Plasma Oxidization", *Journal of Applied Physics*, **22**(1998)23-25.
- 5) S.Yamamoto, H.Kurusu, M.Matsuura, T.Doi and K.Tamari: "Co- γ Fe₂O₃/NiO Thin-Film Media for Perpendicular and Longitudinal Magnetic Recording", *Journal of The Magnetics Society of Japan*, **23**(1999)1739-1745.