

## 研究論文

## スパッタ法により作製した Co-Pt 薄膜の磁気特性および MFM 探針への応用

伊藤 弘高\*, 斉藤 準\*, 石尾 俊二\*

## Magnetic Properties of Co-Pt Thin Films Prepared by Sputtering Method and Application to MFM tips

Hirotaka ITO† Hitoshi SAITO† and Syunji ISHIO†

## Abstracts

Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> ( $33 \leq x \leq 97$ ) thin films were fabricated by RF sputtering method with various sputtering Ar gas pressure  $P_{Ar}$  and film thickness  $t$  and applied to hard magnetic tips for Magnetic Force Microscopy (MFM). The coercivity  $H_c$  of Co-Pt films, which were fabricated under high  $P_{Ar}$ , increased in the Co concentration range beyond 60at.% Co. The maximum value of  $\mu_0 H_c$ , 0.27T was obtained for the Co<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub> films with  $P_{Ar} = 10.7$ Pa and  $t = 40$  nm. X-ray diffraction analysis revealed that hcp phase exists in the films with high coercivity. The anisotropy field  $\mu_0 H_a$  of the hcp phase was estimated about 1.0T by singular point detection technique. The high coercivity of the films is attributed to domain wall pinning from the minor loop behavior. The MFM tips with Co<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub> films on Si cantilevers gave finer contrast in MFM images than commercial CoCr MFM tips for magnetic recording media.

**Key Words** : Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> ( $33 \leq x \leq 97$ ) films, RF sputtering method, coercivity, hcp phase, domain wall pinning, magnetic force microscopy tip

## 1. はじめに

Co-Pt 合金は大きな結晶磁気異方性を有し<sup>1)</sup>, また Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 規則相等結晶磁気異方性が大きい生成相が存在する<sup>2)</sup>ため高保磁力薄膜材料として盛んに研究されている。Co-Pt 合金薄膜を RF スパッタ法<sup>3)~6)</sup>, 電着法<sup>7)</sup>で作製した場合, その保磁力が高 Co 濃度組成の 80at.% Co 付近において極大値を示すことが報告されている。例えば RF スパッタ法の場合, 保磁力  $\mu_0 H_c$  の最大値として 0.10~0.20T 程度の値が得られている。また保磁力の値はスパッタ時の Ar ガス圧, 基板温度等の作製条件の違いにより大きく変化することが報告されている。大きな保磁力を示す薄膜は X 線回折あるいは電子線回折により fcc 相と hcp 相との 2 相状態<sup>8)</sup>あるいは fct 相<sup>9)</sup>よりなることが報告されている。一方, イオンビーム打ち込みを併用したマグネトロンスパッタ法では  $\mu_0 H_c$  の最大値として 0.20T が得られており, 大きな保磁力を示す薄膜では電子顕微鏡観察により hcp 主相の他に格子欠陥の多い fcc 相が存在することが報告されている<sup>8)</sup>。

以上のように, 高 Co 濃度組成の Co-Pt 薄膜において高保磁力が得られる作製条件, 磁気特性と薄膜構造との相関, その保磁力機構に関しても不明な点が多い。

本研究では Co-Pt 薄膜で高保磁力が得られる条件を広い組成範囲で探るため, スパッタ法を用いて Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> ( $33 \leq x \leq$

97) 薄膜を作製した。その際, 成膜時の Ar ガス圧および膜厚を種々変化させた。作製した薄膜について, その磁気特性と構造との相関を調べ, あわせて薄膜の保磁力機構を検討した。

さらに Co-Pt 薄膜の応用として磁気力顕微鏡 (MFM) 用高保磁力探針の作製を試みた。MFM は磁気記録媒体等, 各種磁性薄膜の磁区観察に広く用いられているが近年の高保磁力媒体等, 発生する漏洩磁場が比較的強い観察試料においては, 市販されている Co-Cr 系合金を用いた MFM 磁性探針を使用した場合に, 探針の磁化方向が MFM 観察中に不安定となる問題が生じている。この現象により観察試料の磁化状態の定量的解析が困難となる。そこで Co-Pt 薄膜を用いた高保磁力 MFM 探針の作製を試み, 作製した探針を用いた MFM 観察を磁気記録媒体に対して行った。得られた MFM 像を市販の Co-Cr 系合金探針で得られた MFM 像と比較した。

## 2. 実験方法

Co<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> ( $33 \leq x \leq 97$ ) 合金薄膜を RF スパッタ法によりスパッタ速度  $5 \sim 8 \times 10^{-2}$  nm/sec で水冷したガラス基板上に直径 12mm の大きさで成膜した。その際, 予備排気圧を  $4 \sim 8 \times 10^{-5}$  Pa, 投入電力を 50w 一定とし, 成膜時の Ar ガス圧  $P_{Ar}$  および薄膜の膜厚を各々 2.7~13.3Pa および 20~160nm の範囲で変化させた。用いたターゲットは Pt 円板上に中心角度 20 度の扇形の Co チップを置いた複合型であり, Co チップの面積率を 39~94% の範囲で変化させた。薄膜の膜厚は触針式表面粗さ計により求め, 薄膜の組成は X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて決定した。薄膜の構造解析は X 線回折 (Cu-K $\alpha$ ) により行い, 薄膜の生成相および結晶粒径を評価した。薄膜の磁気特性<sup>10)</sup> は振動試料型磁力計 (VSM) および交番力磁力計 (AGFM) を用いて, 各々最大印加磁場  $\mu_0 H$ , 1.1T, 2.2T の範

平成 12 年 4 月 3 日受付

\* 秋田大学工学資源学部 材料工学科  
〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1

† Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita Univ., 1-1 Tegatagakuen-cho, Akita 010-8502

E-mail: hsaito@ipc.akita-u.ac.jp

囲で測定した磁化曲線より評価した。さらに生成相の異方性磁場  $H_a$  を AGFM で測定した磁化曲線に対して Singular Point Detection (SPD) 法<sup>4),5)</sup>を用いて評価した。MFM 磁性探針の作製はばね定数16N/m, 共振周波数138kHz 程度の Si 製カンチレバー上に  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  薄膜を高保磁力が得られる条件で成膜することにより行った。その際  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  薄膜の膜厚は40nm とした。MFM 探針の着磁には電磁石を用い、カンチレバーの振動方向と平行に磁場を1.1T 印加して行った。MFM 装置は SPA-300 (セイコーインスツルメンツ (株) 製) を用い、MFM 像として磁気力勾配像を観察した。磁気力勾配は加振した探針の位相変化を検出することにより求めた。ここでカンチレバーはその振動方向が観察試料面の垂直方向より13° 傾いた方向に設置されている。MFM 像は表面凹凸像を観察する位置からさらに50nm 離れた位置で観察した。観察試料として CoCrTa 系垂直磁気記録媒体 (C (10nm)/ $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{18}\text{Ta}_4$  (50nm)/Ti (70nm)/Glass) を用いた。媒体の記録密度は 5 k FCI (kilo Flux Change per Inch) である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 磁気特性の作製条件依存性

Figure 1 に種々の  $P_{Ar}$  で作製した Co-Pt スパッタ薄膜の保磁力  $\mu_0 H_c$  の Co 組成に対する変化を示す。薄膜の膜厚は約100nm である。 $\mu_0 H_c$  の値は VSM により薄膜面内方向で測定した磁化曲線より求めた。図に見るようにいずれの  $P_{Ar}$  においても Co 濃度が60at.% 以上で  $\mu_0 H_c$  の増加が見られる。さらに、 $\mu_0 H_c$  は  $P_{Ar}$  により若干のばらつきはあるものの Co 濃度80at.% 付近で最大値をとる傾向を示す。保磁力が最大となる組成はこれまでのスパッタ薄膜に関する報告値<sup>3)~6), 8)</sup> とほぼ一致している。

Figure 2 に Figure 1 で保磁力が最大値を示した  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  薄膜における面内方向での  $\mu_0 H_c$  の  $P_{Ar}$  に対する変化を示す。薄

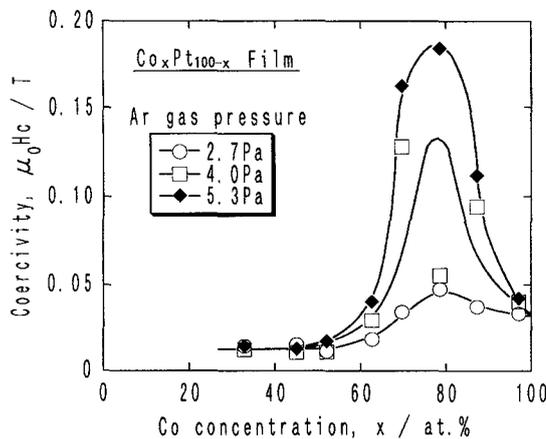


Figure 1 Variation of in-plane coercivity with cobalt concentration for sputtered Co-Pt films with various Ar gas pressure.

\* 本論文はSI単位系E-B対応を用いる。従って  $B = \mu_0(H + M)$  であり、簡便のために磁場の大きさを真空中の磁束密度  $\mu_0 H$  (T) によって、磁化を  $M$  (A/m) で表す。なお cgs 系との対応は  $T = 10^4 \text{Oe}$ , 磁化  $M$  は  $\text{A/m} = 10^{-3} \text{G}$  である。

膜の膜厚は約100nm である。 $P_{Ar}$  が4.0Pa 以下では  $\mu_0 H_c$  は0.05T 程度と小さな値を示すが、 $P_{Ar}$  が5.3Pa 以上に増加すると0.20T 程度の大きな値を示すことがわかる。この値はこれまでスパッタ薄膜で報告されている最大値とほぼ一致している<sup>3), 8)</sup>。しかしながら、大きな保磁力が得られる  $P_{Ar}$  については、これまでの報告<sup>4), 5)</sup> と異なることがわかった。なお、大きな保磁力が得られる薄膜では、保磁力の値が薄膜の面内方向と垂直方向でほぼ等しいことがわかった。

Figure 3 に  $P_{Ar}$  を10.7Pa 一定として作製した  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  薄膜における面内方向での  $\mu_0 H_c$  の膜厚に対する変化を示す。 $\mu_0 H_c$  の値は膜厚の減少に伴い徐々に増加しており、膜厚が40nm 付近で最大値0.27T を示した後わずかに減少することがわかった。

#### 3.2 構造解析

Figure 4 に種々の  $P_{Ar}$  で作製した  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  薄膜の X 線回折図形を示す。X 線回折図形は  $P_{Ar}$  の違いにより大きく変化している。いずれの  $P_{Ar}$  においても回折図形は hcp 相と同一可能で

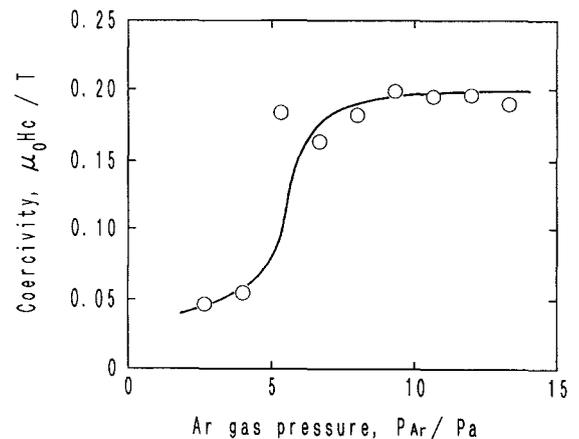


Figure 2 Variation of in-plane coercivity with Ar gas pressure for sputtered  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  films.

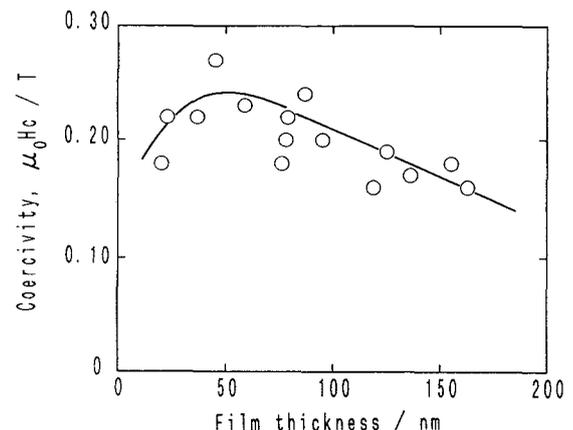


Figure 3 Variation of in-plane coercivity with film thickness for sputtered  $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$  films with Ar gas pressure, 10.7Pa.

あるが, hcp 相の回折ピークの中にはその回折角度が fcc 相の回折角度と極めて近いものが存在する。このため, hcp 相の他に fcc 相が生成している可能性がある。ここで薄膜の結晶粒が無配向の場合, fcc 相で回折強度が最大となる (111) 回折ピークは  $44^\circ$  付近に, hcp 相で回折強度が最大となる (101) 回折ピークは  $46^\circ$  付近に現れることを考慮すると, 4.0Pa 以下の低ガス圧では  $44^\circ$  付近の fcc (111) 面に対応する強い回折ピークが見られることから, hcp 相以外に fcc 相が主相として生成しているものと推察される。一方,  $P_{Ar}$  が 5.3Pa 以上となるとこの  $44^\circ$  付近の回折ピーク強度が大きく減少することから, hcp 相が主に生成しているものと推察される。

これら薄膜の構造を薄膜の保磁力と比較することにより, 高い保磁力は hcp 相が主に生成している薄膜で得られていることがわかった。なお, 回折ピーク位置が  $P_{Ar}$  によらずほぼ一定であることより, hcp 相の格子定数は Ar ガス圧によらずほぼ一定であることがわかる。ここで hcp 相の格子定数は  $a = 0.257\text{nm}$ ,  $c = 0.418\text{nm}$  と見積もられる。また, hcp 相の結晶粒径は回折ピークの積分幅からシェラーの式により 8~13nm と見積もられる。

高 Ar ガス圧で hcp 相が生成する原因については, 高 Co 濃度組成で低温相として生成する hcp 相<sup>1)</sup>が, 高 Ar ガス圧下においてスパッタ原子の平均自由行程が短い, すなわちその運動エネルギーが低いことを反映して生成したものと考えられる。

### 3.3 生成相の結晶磁気異方性評価

薄膜の保磁力の起因を検討するうえで生成相の結晶磁気異方

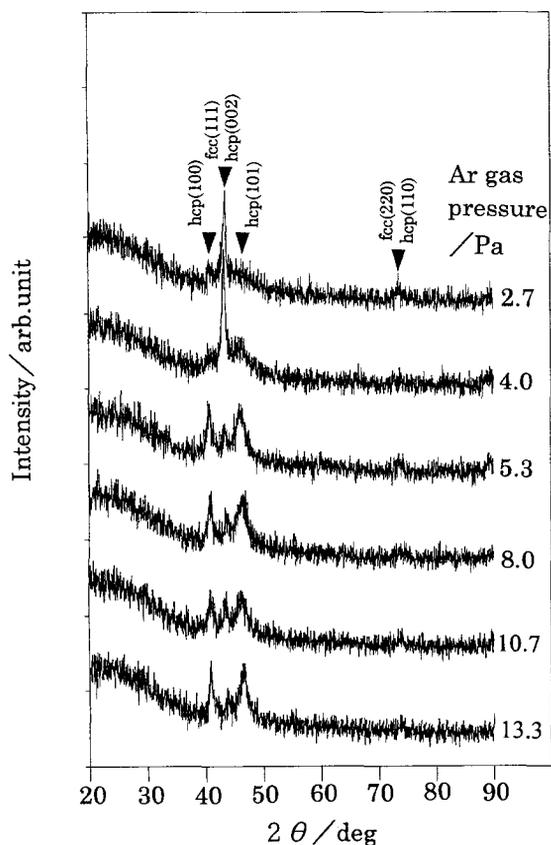


Figure 4 X-ray diffraction patterns of sputtered  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  films with various Ar gas pressure.

性を把握することは重要である。そこで多結晶試料でも異方性磁場  $H_a$  を見積もることが可能な SPD 法を用いて生成相の結晶磁気異方性を評価してみた。SPD 法とは一軸磁気異方性をもつ磁性体の困難磁化方向の磁化曲線において磁化  $M$  を磁場  $H$  で 2 階微分 ( $d^2M/dH^2$ ) したとき,  $H_a$  に対応する磁場  $H$  で特異点が現れることを利用して  $H_a$  を検出する方法である。

Figure 5 に一例として  $P_{Ar}$  を 5.3Pa として作製した膜厚 120nm の  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  薄膜における 面内磁化曲線 [(a)], (a) の  $M$  を  $H$  に対し 1 階微分 ( $dM/dH$ ) したものの  $\mu_0H$  に対するカーブ [(b)], 2 階微分 ( $d^2M/dH^2$ ) したものの  $\mu_0H$  に対するカーブ [(c)] を示す。図にみるように, 磁場が 1.1T 付近で  $dM/dH$  および  $d^2M/dH^2$  に各々折れ曲がりおよびピークが見られている。この薄膜は一軸磁気異方性をもつ生成相である hcp 相から成ることから, hcp 相の  $H_a$  が検出されているものと考えられる。

Figure 6 に Figure 2 の  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  薄膜に対して SPD 法を行い得られた  $\mu_0H_a$  の Ar ガス圧  $P_{Ar}$  に対する変化を示す。 $\mu_0H_a$  は  $P_{Ar}$  が 5.3Pa 以上で検出され, その値は 1.0~1.1T 程度でほぼ一定であった。この値は hcp Co-Pt バルク試料の  $\mu_0H_a$  の

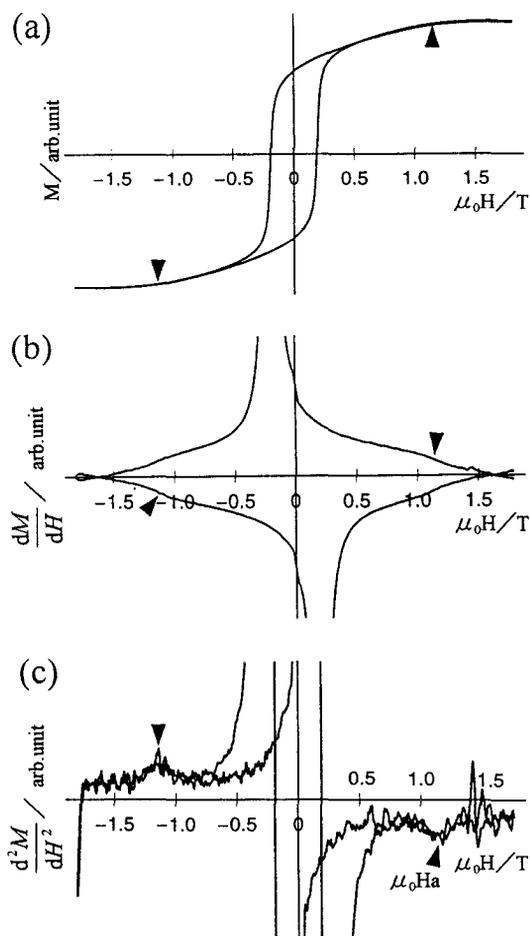


Figure 5 In-plane  $M$ - $\mu_0H$  loop [(a)],  $dM/dH$ - $\mu_0H$  curve [(b)] and  $d^2M/dH^2$ - $\mu_0H$  curve [(c)] for the sputtered  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  film with Ar gas pressure, 5.3Pa and film thickness, 120nm. Solid arrows show the points of the anisotropy field of this film.

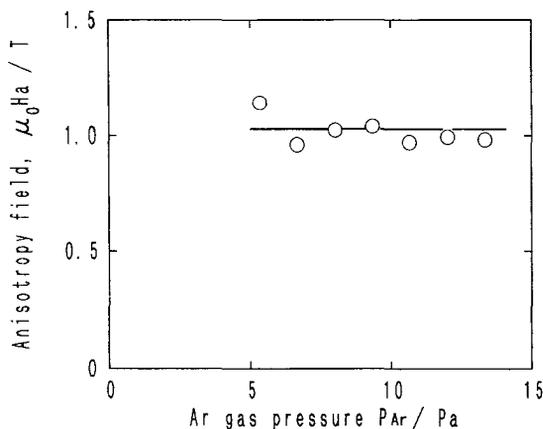


Figure 6 Variation of anisotropy field with Ar gas pressure for sputtered  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  films.

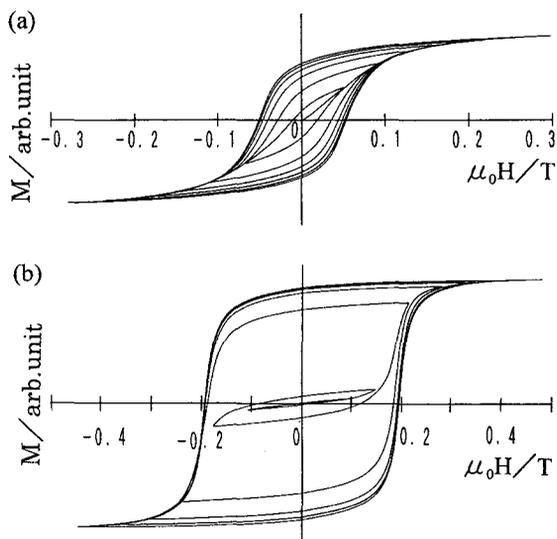


Figure 7 Minor loops of  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  films sputtered with Ar gas pressure 4.0 Pa [(a)] and 5.3 Pa [(b)].

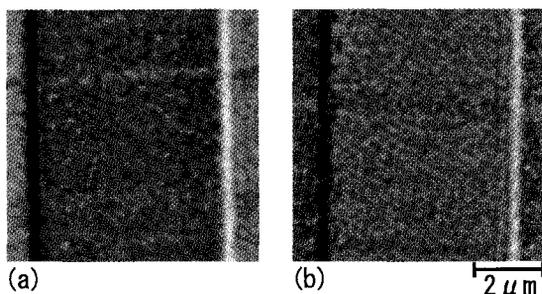


Figure 8 MFM images by using a commercial CoCr MFM tip [(a)] and a fabricated MFM tip sputtered with  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  film on a Si cantilever [(b)].

値  $2.0\text{T}^{11)}$  と比較して約半分である。この原因として、作製した薄膜の飽和磁化  $M_s$  がバルク試料の値<sup>11)</sup> と異なることから、薄膜で生成する hcp 低温相は平衡状態とは異なる非平衡状態になっているためであろうと考えられる。本薄膜の  $M_s$  の値は Ar ガス圧が  $5.3\text{Pa}$  以上で  $7.0\sim 9.0 \times 10^4 \text{kA/m}$  程度であり、この値は薄膜で報告されている  $M_s$  の値<sup>3)</sup> にほぼ等しい。

一方、 $P_{Ar}$  が  $4.0\text{Pa}$  以下の薄膜では SPD 法により異方性磁場が検出されなかった。この結果は  $4.0\text{Pa}$  以下では薄膜の生成相が主に立方晶の磁気異方性をもつ fcc 相となるためと考えられる。以上より、薄膜の保磁力は  $\mu_0 H_a$  が  $1.0\text{T}$  程度の大きな一軸結晶磁気異方性をもつ hcp 相が主に担っているものと考えられるが、その詳細は不明である。そこで次に薄膜の保磁力機構を検討した。

### 3.4 保磁力機構

Figure 7 (a) および (b) に  $P_{Ar}$  が各々  $4.0\text{Pa}$ 、 $5.3\text{Pa}$  の条件で作製した  $\text{Co}_{79}\text{Pt}_{21}$  薄膜のマイナーループを示す。マイナーループの磁化測定は薄膜を交流消磁後に磁場の絶対値を (a) では  $\mu_0 H$  が  $0.3\text{T}$  まで、(b) では  $0.5\text{T}$  まで徐々に増加させながら行った。図に見るように (a) の保磁力が小さな薄膜では、磁場の増加に伴い残留磁化および保磁力の値が同時に増加する一般的な磁化挙動を示す。この薄膜は先の構造解析の結果より fcc 相を主相とした hcp 相との 2 相状態にあるものと考えられる。一方、(b) の保磁力が大きな薄膜では、磁場が  $0.20\text{T}$  以上で磁化の値が急激に増加するピンニング型の磁化挙動を示すことがわかる。Paul により提案された磁壁のピンニングモデル<sup>10)</sup> を考慮すると、この薄膜では hcp 相の他に第 2 相がピンニング相として存在しているものと考えられる。このピンニング相は、先の構造解析の結果より fcc 相であると推察される。したがって高保磁力薄膜の保磁力機構として、主相の hcp 相内に発生した磁壁が fcc 相をはさんで隣り合う hcp 相に伝搬する際に fcc 相内で固着化される磁壁のピンニング機構が考えられる。

### 3.5 Co-Pt 薄膜の MFM 探針への応用

Figure 8 (a) および (b) に各々 Co-Cr 系市販探針および今回 Co-Pt 薄膜を用いて作製した Co-Pt MFM 探針を用いて観察した MFM 像を示す。観察試料は記録密度  $5\text{kFCI}$  の CoCrTa 系垂直磁気記録媒体である。

図にみるように作製した Co-Pt 探針を用いた像の方が微細な領域まで鮮明なコントラストが得られており、この違いは観察試料からの漏洩磁場が強い磁化遷移領域において特に顕著である。磁化遷移領域では薄膜の面内方向に発生する磁場により探針磁化が面内方向に揺らいだ場合、MFM 信号には薄膜表面に垂直方向の磁場成分以外に面内方向の磁場成分も含まれることになり、像のコントラストの低下が予想される<sup>11)</sup>。したがって、両探針の磁化遷移領域における像コントラストの違いは MFM 探針の磁化の磁場に対する安定性の違いを反映しているものと考えられる。

以上より今回作製した MFM 探針の有効性が確かめられた。Co-Pt 薄膜探針は高保磁力媒体等、発生する漏洩磁場が比較的強い試料の観察に適するものと考えられる。

## 4. まとめ

高保磁力 MFM 探針の作製を目的として、Co-Pt スパッタ

薄膜を種々の作製条件で作製し、その磁気特性および構造を調べた。その結果、Co 濃度が80at.%付近で保磁力が最大を示した。最大の保磁力  $\mu_0 H_c$ , 0.27T は、スパッタ時の Ar ガス圧10.7Pa, 膜厚40nm で作製した  $\text{Co}_{78}\text{Pt}_{22}$  薄膜において得られた。薄膜の保磁力はスパッタ時の Ar ガス圧の増加に伴い増加し、高保磁力が得られる高 Ar ガス圧で作製した薄膜は主に  $\mu_0 H_a$  が1.0T 程度の一軸磁気異方性をもつ hcp 相からなることがわかった。高保磁力を示す薄膜はピンニング型の磁化挙動を示すことから、保磁力機構は fcc 相をピンニング相とした磁壁のピンニングによるものと考えられた。また、 $\text{Co}_{78}\text{Pt}_{22}$  薄膜を用いて MFM 探針を作製したところ、市販 Co-Cr 系合金探針に比べ、垂直磁気記録媒体に対して微細な領域まで鮮明なコントラストを示す MFM 像が得られた。

謝辞 AGFM および XPS 測定において御協力いただき MFM 観察試料を提供していただきました秋田県高度技術研究所の皆様へ感謝いたします。

## References

- 1) F.Bolzoni, F.Leccabue, R.Panizzieri, L.Pareti : *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 1625 (1984)
- 2) R.A.McCurrie and P.Gaunt : *Phil.Magn.* **13**, 567 (1966)
- 3) J.A.Aboaf, S.R.Head, E.Kloholm : *IEEE Trans. Magn.*, **19**, 1514 (1983)
- 4) M.Yanagisawa, N.Shiota, H.Yamaguchi and Y.Suganuma : *IEEE Trans.Magn.*, **19**, 1638 (1983)
- 5) M.Kitada and N.Shimizu : *J.Appl.Phys.*, **54**, 7089 (1983)
- 6) T.Ishiguro and J.Sato : *Materials Transactions, JIM*, **35**, 319 (1994)
- 7) B.Bozzini, D.De vita, A.Sportoletti, G.Zangari, P.L.Cavalloti and E.Terrenzio : *J.Magn.Magn.Mat.*, **120**, 300 (1993)
- 8) N.Sharma, G.A.Jones, S.M.Casey, P.J.Grundy : *J. Phys.D*, **31**, 3020 (1998)
- 9) G.Asti, S.Rinaldi : *Phys.Rev.Lett.*, **28**, 1584 (1972)
- 10) D.I.Paul : *J.Appl.Phys.*, **53**, 1649 (1982)
- 11) H.Saito, J.Chen, S.Ishio : *J.Magn.Magn.Mat.*, **191**, 153 (1999)