

# Al/NiP ディスク上に作製しためっき軟磁性裏打ち層の磁気特性と単磁区化

## Single-Domain and Magnetic Properties of a Soft Magnetic Underlayer Plated on an Al/NiP Disk

斉藤 伸・橋本 篤志・高橋 研\*・迎 展彰\*\*

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻青葉 05 (〒980-8579)

\*東北大学未来科学技術共同研究センター, 仙台市青葉区荒巻青葉 05 (〒980-8579)

\*\*東洋鋼鉄株式会社 技術研究所, 下松市大字東豊井 1302-1 (〒744-8661)

S. Saito, A. Hashimoto, M. Takahashi, and N. Mukai

Department of Electronics Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 05, Sendai 980-8579

\*New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Aoba-yama 10, Sendai 980-8579

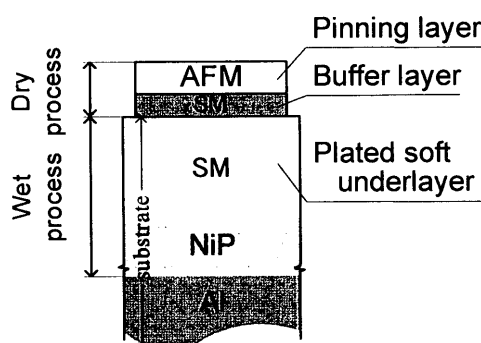
\*\*Toyo Kohan co., Ltd., Technical Research Laboratory, Oaza Higashitoyoi 1302-2, Kudamatsu 744-8661

We propose a noble stacked soft magnetic underlayer (SUL) with the so-called top-type pinning structure, which consists of a soft magnetic layer (SM layer) fabricated by plating and an antiferromagnetic layer (AFM layer) deposited by sputtering, on an Al/NiP disk. Through investigation of the structure and magnetic properties of this stacked SUL, we clarified the following points: (1) the thermal stability of NiFeP plated on an Al/NiP disk is 280°C, which is the crystallization temperature of the amorphous NiP layer; (2) to induce large unidirectional magnetic anisotropy in the SUL, it is necessary to introduce a soft magnetic buffer layer and apply dry etching to the NiFeP surface; (3) a unidirectional magnetic anisotropy field can be induced in an SM layer fabricated by plating as well as in one fabricated by sputtering, which results in the whole disk having a single-domain structure.

**Key words:** soft magnetic underlayer, Al/NiP disk, plating process, top-type pinning, single-domain structure

### 1. はじめに

垂直磁気記録方式では, 記録磁界の収斂性向上のために, 単磁極ヘッドに対峙する媒体側にヘッド系磁気回路の一部として機能する軟磁性裏打ち厚膜 (≧100 nm) を設ける必要がある。一方, 軟磁性裏打ち膜からのスパイクノイズを抑制するために現状では, 磁氣的層間結合を用いた磁区構造制御手法の適用が必須と考えられつつある<sup>1-3)</sup>が, これを実現する反強磁性層および非磁性層の厚さは, たかだか数 nm 程度である。このように, 垂直磁気記録媒体は, 膜厚の二桁以上異なる機能性薄膜の積層構成となるため, スパッタリング法に代表されるドライプロセスのみによる量産プロセスの構築ではプロセスメリットが活かせず, 低コスト化の点で問題が残る。我々は 100 nm 以上の軟磁性裏打ち膜については構造体とみなし, その機能を基板に含有させ, 数 10 nm 以下の薄い層のみをドライプロセスで形成させることが実用上最も有利であると考えている。この指針の具現化の一例として, 我々は, 主たる軟磁性裏打ち層を簡便で安価なウェットプロセスにより作製し<sup>4)</sup>, かつめっき軟磁性膜上にブロッホ磁壁抑制のための反強磁性層<sup>1)</sup>をドライプロセスにより設けた, いわゆる top type ピンニング構成のスパイクノイズフリー裏打ち層の検討を進めている (Fig. 1)。本報



**Fig. 1** Schematic view of the stacking structure and corresponding fabrication method for noble soft magnetic underlayers. SM and AFM are abridged forms of Soft Magnetic layer and AntiFerromagnetic layer, respectively.

では, めっき軟磁性膜付 Al 基板を用いた top type 強磁性/反強磁性 (FerroMagnetic/AntiFerroMagnetic: FM/AFM) 積層裏打ち膜の単磁区化について検討を行った結果を報告する。

### 2. 実験方法

ウェットプロセスには, 短時間で厚膜が形成可能である無電解めっき法を用いた。基体には, 硬度確保のためのアモルファス NiP 層 (厚さ: 12 μm, ビッカース硬さ: 300 Hv) を無電解めっきした 2.5 インチ Al ディスクを用いた。軟磁性材料には, 今回は NiP と同様の施設・廃液設備が使用可能である NiFeP (100 – 500 nm,  $B_s = 0.9$  T,  $H_c = 2 - 3$  Oe) を選択し, Al/NiP 基体上に活性

**Table 1** Electroless plating condition of a soft magnetic layer of NiFeP deposited on an Al/NiP disk.

Bath composition:	NiSO <sub>4</sub>	13 g/L
	FeSO <sub>4</sub>	28 g/L
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	5.5 g/L
	pH adjuster	100 g/L
	Complex agent	Adequate dose
Plating condition:	pH	9.6
	Bath temperature	80°C
	Deposition rate	4 μm/h
Membrane composition:	Ni <sub>83</sub> Fe <sub>15</sub> P <sub>2</sub> (wt. %)	

化処理を施すことなく成膜した。詳細なめっき条件は Table 1 にまとめた。NiP 層ならびに NiFeP 層の表面は、コロイダルシリカを用いた研磨により表面粗度  $R_a$  値にして 0.3 nm まで平坦化させている。ドライプロセスでは、Al/NiP/NiFeP 基板の表面を Ar ガスによるドライエッチングを行った後に、DC マグネトロンスパッタリング法にて積層成膜を行った。成膜温度はすべて室温とした。軟磁性材料には  $\text{Co}_{85}\text{Zr}_4\text{Nb}_{11}$  (at. %),  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (wt. %),  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$  (at. %) を、反強磁性材料には  $\text{Mn}_{83}\text{Ir}_{17}$  (at. %) を用いた。成膜後、ディスク径方向への磁化容易軸誘導のため、インラインチャンバ内で直ちに磁界中加熱・冷却処理を行った。加熱処理では、赤外線ランプヒーターに 1000 W の電力を投入し、基板温度 280°C に相当する 85 秒を上限として電力投入時間を制御することにより変化させた。また、加熱後には基板温度が 30°C 以下となるよう 800 秒間自然冷却した。印加磁界はディスク径方向に 600 から 1000 Oe である。

基板の耐熱性評価のための熱処理には、前述の磁界中加熱・冷却用チャンバーを利用した。熱処理は、赤外線ランプヒーターに 1000 W の電力を投入し、基板温度 340°C に相当する 100 秒を上限として電力投入時間を制御することにより行った。

試料の磁気特性は VSM, 縦 Kerr 装置にて測定した。異方性磁界は動的微分磁化率を解析して評価した。組成分析は二次イオン質量分析法 (SIMS), X 線光電子分光法 (XPS) により行った。SIMS の一次イオン種としては  $\text{Cs}^+$  イオンを選択した。磁区構造は He-Ne レーザーを用いた磁区構造観察装置により観察した。尚、測定に用いた試料は、記録媒体を積層していない裏打ち膜のみの試料である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 めっき軟磁性膜付基板の耐熱性

一般に、記録層に非磁性粒界構造を形成させる際、および軟磁性裏打ち膜に一方磁気異方性を誘導させる際には、基板加熱が必要となる場合がある。そこで、今回作製しためっき軟磁性膜付基板の耐熱性について検討した。Fig. 2 には、加熱時間に対するめっき軟磁性膜付基板の、(a) in-plane 方向、(b) out-of-plane 方向の X 線回折プロファイルを示す。in-plane プロファイルの測定の際には X 線入射角を 0.4° としたため、(a) の各プロファイルは試料表層の軟磁性 NiFeP 層のみの面内結晶格子並進性の情報を反映する。(a) のプロファイルに着目すると、as made では主として NiFe 相起源の回折線が観測され、加熱温度を上昇させてもプロファイルはほとんど変化しなかった。このことから、軟磁性 NiFeP 層は 340°C までの加熱処理に対して構造変化しないことがわかる。一方、(b) のプロファイルに着目すると、260°C までの加熱では Al もしくは NiFe 相起源の回折線しか観測されていないが、280°C 以上に加熱すると回折角 36.5°, 42.0°, 46.5°, 52.1° に新たな回折線が観測された。これらの回折線は、hcp 構造を有する  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  相の粉末パターンと一致する。このことより、新たな回折線の起源は、280°C 以上に加熱することによりアモルファス NiP 層が結晶化して析出した

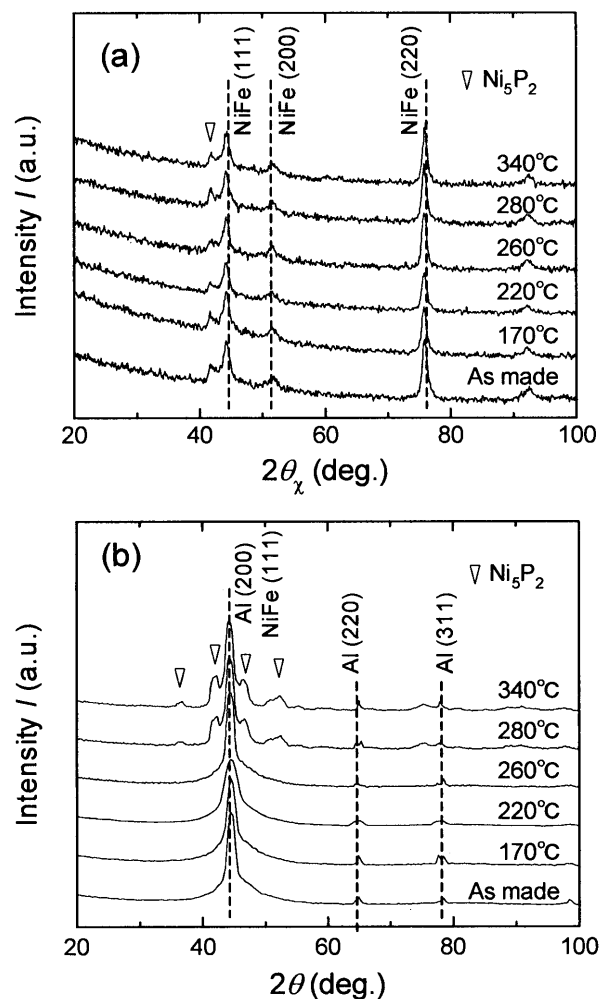


Fig. 2 (a) In-plane and (b) out-of-plane XRD profiles for Al/NiP/NiFeP substrate annealed at various temperature.

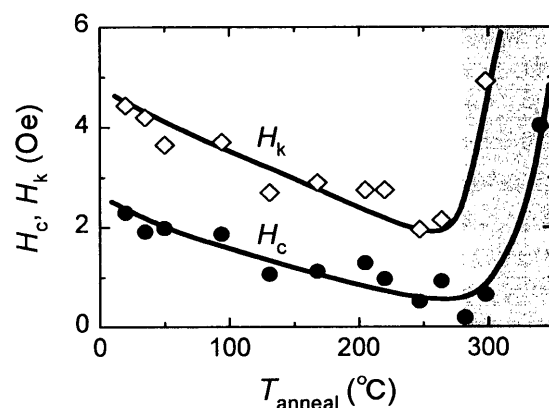


Fig. 3 Changes in the magnetic anisotropy field,  $H_k$ , and coercivity,  $H_c$ , of plated NiFeP on Al/NiP disk as a function of the annealing temperature,  $T_{\text{anneal}}$ .

$\text{Ni}_5\text{P}_2$  相であると推察される。280°C 以上に加熱した試料では、Ni 微結晶の析出によると考えられる試料全体の総磁化量の増加も確認されており、アモルファス NiP 層が結晶化していることを裏付けている。Fig. 3 には、めっき軟磁性膜付基板の加熱温度に対する異方性磁界  $H_k$ 、保磁力  $H_c$  の変化を示す。加熱前の試料の  $H_k$ 、 $H_c$  はそれぞれ 4.3 Oe、2.2 Oe であるが、加熱温度の上昇とともに単調に減少し、加熱温度 260°C において  $H_k = 2.5$  Oe、 $H_c = 1.0$  Oe まで軟磁性化する。加熱温度を 280°C 以上に設定すると  $H_k$ 、 $H_c$  ともに急激に増大し、軟磁気特性が劣化することがわかる。これらの結果を考え併せると、今回作製しためっき軟磁性膜付基板の耐熱性は 280°C、すなわちアモルファス NiP 層の結晶化温度によって規定されていることがわかる。

### 3.2 めっき軟磁性膜付基板を用いた

#### top type ピンニング裏打ち膜の設計指針

めっき軟磁性膜を用いた裏打ち膜に反強磁性層を成膜し、一方向磁気異方性を付与する検討を行った。Fig. 4 にはめっき軟磁性膜上にドライプロセスで反強磁性層を成膜し、裏打ち膜全体を単磁区化するための top type ピンニング層構成を示す。HDD の動作温度以下のブロッキング温度を有する AFM 結晶粒の形成を抑制するためには、反強磁性結晶粒の体積を増大させる必要がある<sup>9)</sup>。そこで今回は、MnIr 相を良好に結晶成長させることを意図して、めっき軟磁性膜と反強磁性層との間に (111) 面配向促進のための軟磁性緩衝層 (Soft Magnetic Buffer layer: SMB layer) を設けた。層構成の設計指針は以下の通りである。まず、めっき軟磁性膜付基板の表面をドライエッチングすることにより、軟磁性 NiFeP 表層の改質層を除去した。続いて、めっき層結晶粒がスパッタ結晶粒の配向に与える影響を排除するためにアモルファス CoZrNb 層を設け、fcc (111) 面高配向化のための NiFe 層、高い一方向異方性定数  $J_k$  導出のため CoFe 層<sup>9)</sup> を順次設けた。反強磁性層の存在は、記録の際のヘッド系磁気回路の観点からはスペーシングロスとなる。そこで材料には、薄膜領域で高い  $J_k$  を導出できる MnIr<sup>7)</sup> を選択した。

SMB 層膜厚の決定について簡単に説明する。Fig. 5 には、構造評価のため MnIr 層を 20 nm と厚く堆積し、SMB 層を (a) CoFe 層のみ、(b) CoZrNb/NiFe/CoFe とした試料の out-of-plane X 線回折プロファイルを示す。(a) の層構成の試料では MnIr 相 (111) 面からの回折線強度は小さいが、軟磁性緩衝層を導入することにより、回折線強度は約 5 倍へと飛躍的に増大し、MnIr 相 (111) 面配向結晶粒が良好に結晶成長するようになる。SMB 層厚を検討した結果、CoZrNb 層、NiFe 層、CoFe 層の膜厚はそれぞれ 2 nm、3 nm、5 nm 以上必要であることがわかった。以下の検討では、CoZrNb (2 nm)/NiFe (3 nm)/CoFe (8 nm) なる層構成を採用した。尚、MnIr 層の膜厚は、隣接する裏打ち層が保磁力差型磁化過程を示さないように臨界膜厚以上とした上で、スペーシングロスを低減するために薄膜化を図って決定することになる。また、反強磁性層のブロッキング温度は一般に反強磁性層厚の増加に対して高温化する傾向がある<sup>7)</sup> ことにも注意を要する。今回の検討では MnIr 層厚は 6 nm とした。

続いて、めっき NiFeP 表層のドライエッチング条件について

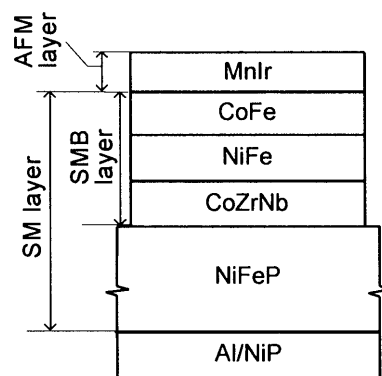


Fig. 4 Schematic view of SUL for SMB/AFM stacking layers fabricated by sputtering on Al/NiP/NiFeP substrate.

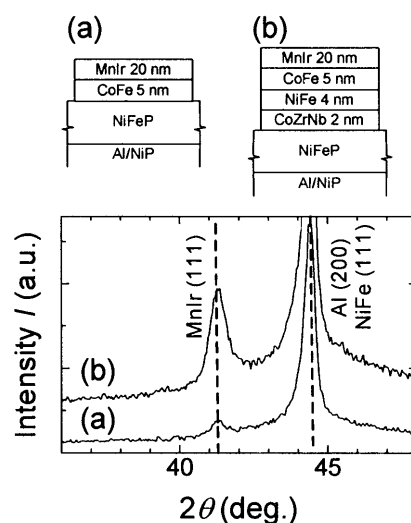


Fig. 5 Out-of-plane XRD profiles for (a) Al/NiP/NiFeP/CoFe/MnIr, and (b) Al/NiP/NiFeP/CoZrNb/NiFe/CoFe/MnIr, respectively. The insets show the stacking structure and layer thickness of the samples.

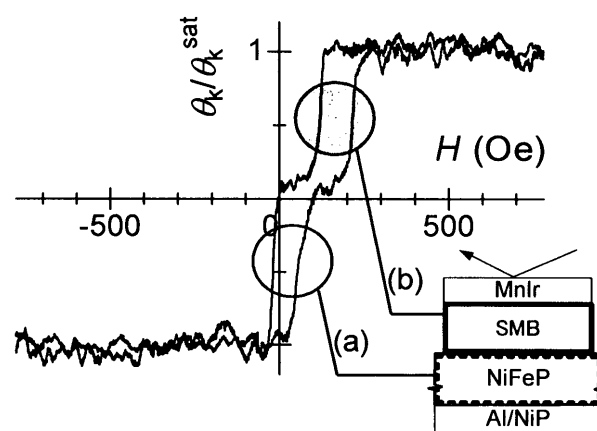


Fig. 6 Typical  $M$ - $H$  loop for Al/NiP/NiFeP/CoZrNb/NiFe/CoFe/MnIr with an oxidized surface layer of plated NiFeP. The inset shows a schematic view of SUL for SMB/AFM stacking layers.

説明する。Fig. 6には、図中の層構成でドライエッチング時間が十分でない試料における、縦 Kerr 装置により測定した磁化曲線を示す。磁化曲線は (a) 零磁場近傍にヒステリシスを有する磁化過程と (b)  $H_{ex}$  が 150 Oe 程度発現している磁化過程の2種類の異なる磁化過程が重畳した形状を有することがわかる。一方向磁気異方性の起源が反強磁性層のみであり、光の浸透深さが入射側表層 20 nm 程度であることを鑑みると、(a) はスパッタリング法にて作製した軟磁性層の、(b) はめっき法にて作製した軟磁性層の磁化過程であることが容易に推察される。このことは、反強磁性層との交換結合がドライプロセスにより作製した SMB 層までしか及んでいないことを示しており、スパッタリング法にて作製した軟磁性層とめっき法にて作製した軟磁性層とを交換結合させるために、めっき膜の表層改質層の除去が必須であることを表している。

Fig. 7には、SIMSによって測定した、めっき NiFeP 層の組成の深さ方向プロファイルを示す。Ni, Fe, P, O の検出には、エッチングに用いた  $Cs^+$  でクラスター化した二次イオンの強度を測定することにより行った。Ni, Fe の強度は最表層から 1 nm 程度スパッタエッチングすると飽和し、P の強度はほぼ最表層から一定値となっていることがわかる。一方、O の強度は深さ 0.6 nm 程度で極大をとり、3.0 nm 程度でバックグラウンド程度に低下する。Fig. 8 下段にはスパッタエッチング前の NiFeP 最

表面の、Fig. 8 上段にはスパッタエッチングした後の NiFeP 層内部の、Ni, Fe, P 価電子帯の XPS プロファイルを示す。スパッタエッチング前の試料では Ni, Fe, P とともに酸化物起源のピークが観測される。一方、スパッタエッチング後の試料では酸化物起源のピークは消失し、金属結合に起因するピークが観測されるようになる。以上の表面分析の結果から、めっき NiFeP 表層には酸化に起因すると考えられる組成偏析層が形成されており、その膜厚は 3 nm 程度であることがわかった。

Fig. 9には、表面を 5 nm 程度ドライエッチングしためっき NiFeP 層上に SMB 層と MnIr 層とをスパッタリング積層した試料の、典型的な磁化曲線を示す。ディスク径方向の磁化曲線では  $H_{ex}$  が 38 Oe 程度誘導されており、周方向の磁化曲線は、印加磁界 100 Oe の範囲では磁化困難な形状のマイナーループを描くことがわかる。以上より、軟磁性緩衝層の導入とドライエッチングプロセスの適用により、top type ピンニング層構成でめっき軟磁性膜に一方向磁気異方性を誘導できることがわかった。

尚、今回検討している top type ピンニング膜では、成膜直後から既に径方向容易軸磁気異方性が誘導されており、その一方向磁気異方性は、基板が耐熱性を有する温度範囲においては成膜後の磁界中加熱・冷却処理温度に依らず変化しなかった。

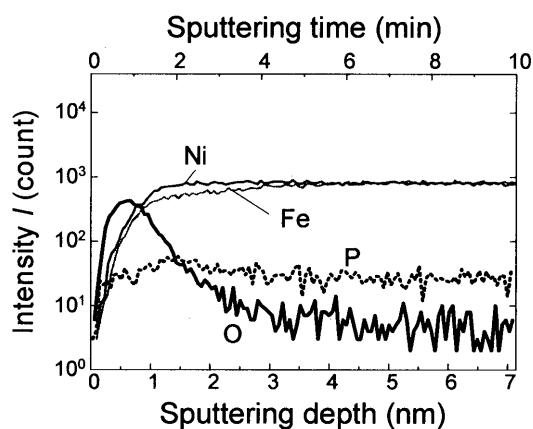


Fig. 7 Depth profiles measured by SIMS for the surface of plated NiFeP.

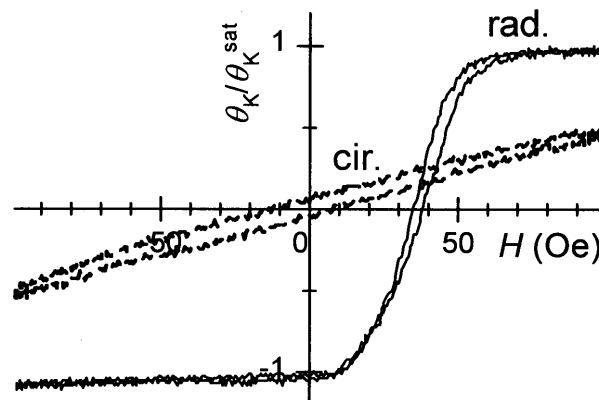


Fig. 9 Typical  $M$ - $H$  loop for the Al/NiP/NiFeP/CoZrNb/NiFe/CoFe/MnIr removed oxidized layer from the NiFeP surface.

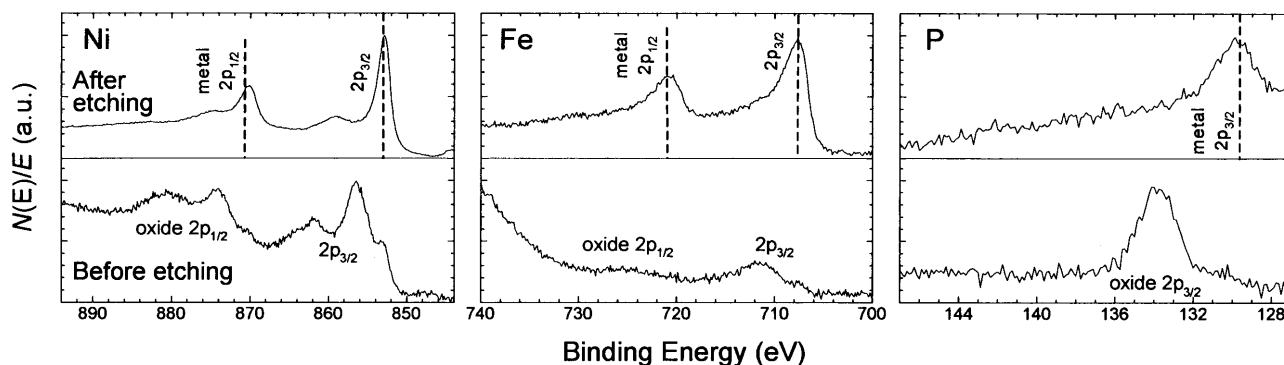


Fig. 8 XPS profiles of (left) Ni, (center) Fe, and (right) P for plated NiFeP. In each graph, the lower and upper profiles correspond to those for the sample before and after etching, respectively.

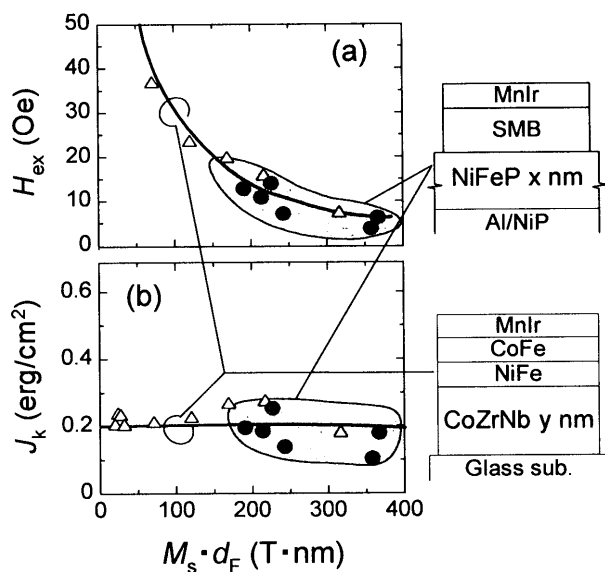


Fig. 10 Changes in the (a) exchange field  $H_{ex}$  and (b) unidirectional anisotropy constant  $J_k$  as functions of the total effective thickness of soft magnetic layers,  $M_s d_F$ , for SULs fabricated by the sputtering method ( $\Delta$ ), and plating and sputtering method ( $\bullet$ ). The views on the right show the layer structure for glass/CoZrNb/NiFe/CoFe/MnIr ( $\Delta$ ), and Al/NiP/NiFeP/SMB/MnIr ( $\bullet$ ), respectively.

### 3.3 めっき軟磁性膜の単磁区化

Fig. 10 (a) には、Al/NiP/NiFeP (x nm) 基板上に作製した強磁性/反強磁性積層試料において、めっき NiFeP 層の膜厚を変化させた際の、VSM により測定した磁化曲線から求めた  $H_{ex}$  の変化を黒丸で示す。グラフの横軸は裏打ち軟磁性膜の実効膜厚である飽和磁化と膜厚との積の総和  $M_s d_F$  で示してある。図には比較のため、軟磁性層をドライプロセスのみで作製した glass/CoZrNb (y nm)/NiFe (3 nm)/CoFe (8 nm)/MnIr (6 nm) なる層構成の試料の評価値を  $\Delta$  と実線で示す。この試料の場合は、アモルファス CoZrNb 層の膜厚を変化させることにより、結晶質層の構造を変化させることなく、軟磁性膜の実効膜厚を変化させている。ドライプロセスのみで作製した試料に着目すると、 $H_{ex}$  は  $M_s d_F$  の増加とともに、反比例的に減少していく。めっき軟磁性膜を用いた場合に発現した  $H_{ex}$  も同様の傾向を示しており、このとき発現した  $H_{ex}$  は、例えば  $M_s d_F = 160 \text{ T}\cdot\text{nm}$  の試料では、約 18 Oe であった。Fig. 10 (b) には、これらの試料中の MnIr 層と CoFe 層との界面に働く  $J_k$  を

$$J_k = M_s d_F \cdot H_{ex},$$

式を用いて解析した結果を示す。軟磁性層をドライプロセスのみで作製した試料では、今回検討した膜厚範囲では  $J_k$  は 0.18–0.28 erg/cm<sup>2</sup> 程度を示し、 $M_s d_F$  の変化に対しほぼ一定となった。一方、めっき軟磁性膜を用いた裏打ち膜に発現した  $J_k$  は、0.11–0.28 erg/cm<sup>2</sup> 程度でばらついてはいるが、概ねドライプロセスのみで作製した裏打ち膜の場合と傾向が一致している。以上の結果は、ウェットプロセスであるめっき法にて作製した軟磁性膜を用いても、ドライプロセスのみで作製した軟磁性膜と同等の交換結合磁界を付与できること、ならびにヘッド磁界強度とス

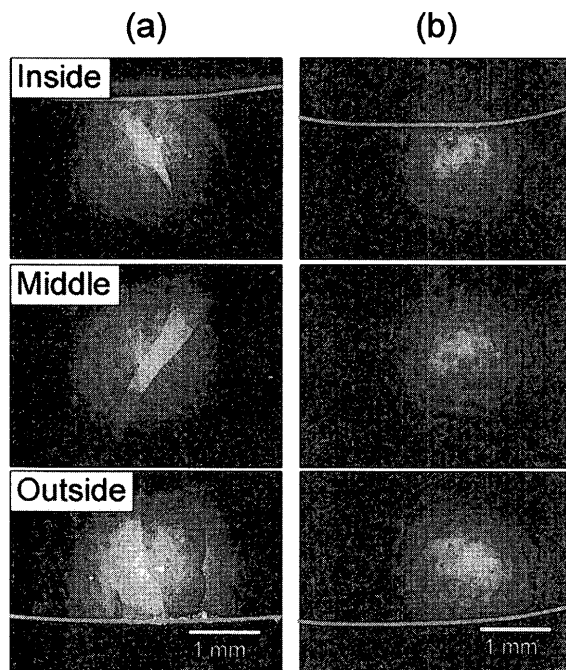


Fig. 11 Domain structure of soft magnetic layers for samples with stacking structures of (a) Al/NiP/NiFeP and (b) Al/NiP/NiFeP/SMB/AFM, respectively. For both the samples, upper, middle, and lower images correspond to the domain structures of the inside, middle, and outside parts of the disk, respectively.

パイクノイズ耐性との見積もりによって設計される裏打ち層の膜厚をめっき軟磁性層膜厚により制御できることを示唆している。

Fig. 11 には (a) めっき軟磁性膜のみ、(b) めっき軟磁性膜上に SMB 層と AFM 層を積層して異方性を制御した試料の、ディスク内各場所における零磁場状態での磁区構造を示す。レーザースポット内の白黒の領域は、それぞれ磁気モーメントが写真中上向き、下向き成分を有する磁区であることを意味する。(a) では、ディスク内のいずれの場所においても白黒の明瞭な磁区コントラストが観測され、ブロッホ磁壁が存在することを示している。一方、(b) ではディスクの内周、中周、外周いずれの部位でも明瞭なコントラストは観測されておらず、ディスク全面にわたってブロッホ磁壁の形成が抑制されていることがわかる。この結果より、主たる軟磁性膜をめっき法により作製した裏打ち層においても、top type ピンニングの層構成を採用することにより単磁区化が図られることが明らかとなった。

## 4. まとめ

軟磁性層を簡便かつ安価なめっきプロセスにより作製し、かつめっき軟磁性膜のブロッホ磁壁抑制のための反強磁性層をスパッタリングプロセスにより設ける新規裏打ち膜を提案した。めっき NiFeP 軟磁性膜付 Al/NiP 基板を用いた top type ピンニング強磁性/反強磁性積層裏打ち膜の単磁区化について検

討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ① めっき NiFeP 軟磁性膜付 Al/NiP 基板の耐熱性は、アモルファス NiP 層の結晶化温度の 280°C である。
- ② Top type ピンニング層構成によりめっき軟磁性膜に大きな一方磁気異方性を誘導するためには、軟磁性緩衝層の付与ならびにドライエッチングプロセスの導入が肝要である。
- ③ めっき法にて作製した軟磁性膜を用いても、スパッタ法のみで作製した軟磁性膜と同等の交換結合磁界を誘導でき、零磁場状態においてディスク前面にわたって裏打ち膜の単磁区化が図られる。

謝 辞 磁区構造観察に際し御協力頂きましたネオアーク株式会社の赤羽浩一氏、柳沢栄二氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) S. Takahashi, K. Yamakawa, and K. Ouchi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, Suppl. No. S2, 19 (1999).
- 2) T. Ando and T. Nishihara; *IEEE Trans. Magn.*, **33** 2983 (1997).
- 3) S. Saito, K. Hirai, A. Hashimoto, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **27**, 224 (2003).
- 4) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, and F. Goto; *IEEE Trans. Magn.*, **23** 2356 (1987).
- 5) M. Tsunoda and M. Takahashi; *J. Magn. Kor.*, **7**, 80 (2002).
- 6) M. Tsunoda, K. Nishikawa, T. Damm, T. Hashimoto, and M. Takahashi; *J. Magn. Magn. Mat.*, **239**, 182 (2002).
- 7) K. Yagami, M. Tsunoda, S. Sugano, and M. Takahashi; *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3919 (1999).

2003 年 10 月 20 日受理, 2004 年 1 月 15 日採録