日本応用磁気学会誌 29, 231-234 (2005)

〈論文〉

CoPtCr-SiO₂/Ru 垂直磁気記録媒体の SiO₂組成と粒の孤立化

SiO₂ Contents to Enhance Grain Isolation in CoPtCr-SiO₂/Ru Perpendicular Recording Media

及川忠昭*.**・島津武仁*・稲葉祐樹*・渡辺功*・青井基*・村岡裕明*・中村慶久* ・東北大学電気通信研究所、仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-0821) "富士電機アドバンストテクノロジー株式会社、長野県松本市筑摩 4-18-1 (〒390-0821)

T. Oikawa*, **, T. Shimatsu*, Y. Inaba*, I. Watanabe*, H. Aoi*, H. Muraoka*, and Y. Nakamura*

*Research Institute of Electrical Communication, Tohoku Univ., *Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-0821, Japan*** Fuji Electric Advanced Technology Co., Ltd, *4-18-1 Tsukama, Matsumoto, Nagano 390-0821, Japan*

Enhancement of grain isolation in CoPtCr-SiO₂/Ru perpendicular recording media is discussed in relation to SiO₂ the content and grain size of the Ru seed layer. The value of the remanence coercivity obtained by subtracting the thermal agitation effect, H_0 , increases significantly with increasing SiO_2 content up to ~ 11 at%, indicating enhancement of the grain isolation of CoPtCr. TEM images revealed that a single CoPtCr grain grows on a Ru grain in this SiO2 content region, and experimental results showed that the grain size of the Ru seed layer plays a dominant role in determining the grain size of CoPtCr layer. However, a further increase in SiO2 content beyond 11 at% results in a growth of multiple CoPtCr grains on a Ru grain, leading to a decrease in H_0 . The formation of the multiple CoPtCr grains was remarkable on large Ru grains. suggesting a significant reduction of the diffusion length (mobility) of SiO2 during film deposition as a result of the increase in SiO₂ content. Both a grain size reduction and an improvement in grain size homogeneity are required for a Ru seed layer to enhance the grain isolation in CoPtCr SiO₂ perpendicular recording media.

Key words: perpendicular recording media, CoPtCr·SiO₂, SiO₂ content, grain size, grain isolation, diffusion length

1. はじめに

近年盛んに検討されている CoPtCr·SiO2 垂直磁気記録媒体 12 は、SiO2 の粒界への析出により、粒子の磁気的孤立性に優れた膜構造を有し、かつ大きな垂直磁気異方性 K_0 を有する $^{3.0}$ ことから、200 Gbits/inch² を超える垂直磁気記録媒体材料の 1 つとして期待されている。更なる高記録密度化のためには、磁性結晶粒の磁気的な孤立性を促進させながら、結晶粒径を適切に制御し、且つ、粒径等の均質性を向上させることが必要不可欠である。我々は、シード層の結晶粒径がその上に成長する CoPtCr 結晶粒の粒径を決定する重要な要因であることを報告してきた 10 。一方,磁性結晶粒の磁気的孤立性は 12 SiO2 量に依存する 10 ため、 12 SiO2 量が加させることで、粒界幅が厚くなり粒の孤立性が促進されることが期待される。そこで今回は、 12 CoPtCr·SiO2 垂直媒体において、 12 CoPtCr 結晶粒の成長に重要な相関があると考えられる、シード層の粒径に対する 12 CoPtCr 粒子の成長形態と最適 12 SiO2 組成について検討した。さらに、製膜プロセスが磁性結晶粒の孤立性にどのよ

うな影響を与えるか議論を行った.

2. 実験方法

製模は、Anelva 社製の UHV-DC、RF マグネトロンスパッタ装置(到達真空度~1×10 $^{\circ}$ Pa)を用い、2.5 $^{\circ}$ 6強化ガラス基板上に行った。記録層は、CosoCrio、Pt. SiO2 のターゲットを用い、同時スパッタ法により製膜した。組成は各元素の製膜速度の割合を変えることで制御しており、本論文中では製膜速度から求めた設計組成を表記した。記録層の組成は、CosoCrio 合金組成に対する Pt 添加量を 20 at% と固定した。SiO2の組成は、CoPtCr に対する割合 X を 100 分率で表記し、 $((CosoCrio)soPt20)ioox \cdot (SiO2)x$ と表記した。SiO2の組成 X は 0 から 18 まで変化させた。記録層の膜厚、 δ 、は、一部の検討を除き 10 nm に固定した。シード層として Ru(δ =20 nm)を用い、プレシード層には Pt および Cu(δ =5 nm)をそれぞれ製膜し Ru シード層の結晶粒径を制御した。なお、これら全てのプロセスは非加熱で行い、製膜後のアニール処理も行っていない。

構造解析には透過型電子顕微鏡(TEM)及び X 線回折法を用いた。また、磁化曲線は振動試料型磁力計(VSM)にて測定を行った。垂直磁気異方性エネルギー K_a は、トルク磁力計を用いて磁気トルクの印加磁界依存性から評価し、反磁界エネルギーを補正して求めた。10 Oels の磁界変化速度における残留磁化曲線の測定は VSMにより、10⁸ Oels 台の磁界変化速度における残留保磁力は、パルス磁界を用いた VSM により測定した。これら 2 種類の磁界変化速度における残留保磁力の値から、Sharrockの式 で用いて熱擾乱の影響を差し引いた残留保磁力 H_0 を算出した 8.

記録再生特性の評価には、Co-Zr-Nb 軟磁性層(δ = 200 nm)を裏打ち層として同様な膜構成の二層媒体を作製し、測定に用いた. 記録には、主磁極の飽和磁束密度 2.4 T、トラック幅 2 μm の単磁極へッドを、再生には、トラック幅 0.12 μm、シールドギャップ70 nm の GMR ヘッドをそれぞれ用いた. 測定はスピンスタンドテスターを用いて行なった. 再生出力はトラック 1 周分の平均の振幅(peak to peak)とし、媒体ノイズは各記録密度の再生波形をスペクトラムアナライザに取りこみ、0~100 MHz までのノイズ電力量を積分することで求めた. ここで、媒体以外から生ずるノイズは差し引いてある. 規格化媒体ノイズは、これら媒体ノイズを低記録密度時の最大出力で規格化することで求めた.

3. 実験結果及び考察

3.1 シード層の粒径と CoPtCr-SiO2層の膜構造との関係

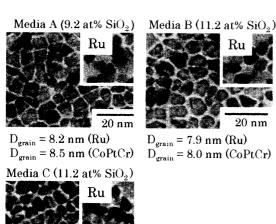
まず、シード層の粒径と CoPtCr-SiO2層の粒径との関係を明ら かにするため、Table.1で示したプレシード層材料を用いた3種類 の媒体 A, B, C について検討した. これらの媒体の X 線回折測定 の結果から、いずれの媒体においても hep 構造を有する CoPtCr 粒のc軸が膜面に垂直に配向していることがわかった. Fig.1 には, 媒体A,B,C におけるRu シード層と,CoPtCrSiO2層の平面TEM 写真を示した. Si()2 添加量はいずれの媒体もほぼ同程度である. また、図中には、Ruシード層およびCoPtCr-SiO2記録層の粒界 幅を含んだ結晶粒径、 D_{grain} 、の値も示してある. いずれの CoPtCr-SiO2層も、粒界にアモルファス状の酸化物が生成してお り、粒界が明瞭に形成されていた. Ru シード層と CoPtCrSiO2 層の粒径は、ほぼ対応している. Ru層の粒径がA,B,Cと大きく なるにしたがって、 D_{grain} の値は $7.1\,\mathrm{nm}$ から $8.5\,\mathrm{nm}$ まで変化して おり、CoPtCr結晶粒が、Ruシード層の粒径の大きさに従って成 長している。このことから、Ru シード層の結晶粒径がCoPtCrの 結晶粒径を決める重要な役割を担っていることがわかる.

3.2 SiO₂ 添加量に対する磁気特性の変化

Fig.2 には、媒体 B のプレシードを用いた場合を例に、SiO2添加量に対する磁化曲線の変化を示した。また、Fig.3 には、同じくSiO2添加量に対する媒体ノイズの変化を示した。なお、図中には記録層膜厚が8 nm のデータについても示した。ここで、媒体ノイズは、低記録密度時における信号出力の最大値で規格化した値を

Table 1 Pre-seed layer conditions of media A, B and C.

| Media | A | В | C |
|----------------|------------|---------------------|---------------------|
| Pre-seed layer | Ta (5 nm) | Pt (5 nm)/Ta (5 nm) | Cu (5 nm)/Ta (5 nm) |
| Seed layer | Ru (20 nm) | Ru (20 nm) | Ru (20 nm) |



D_{grain} = 7.1 nm (CoPtCr)

Fig. 1 TEM bright-field images of a CoPtCr-SiO₂ granular layer and a Ru seed layer for the three series

= 7.3 nm (Ru)

of CoPrCr·SiO₂ media.

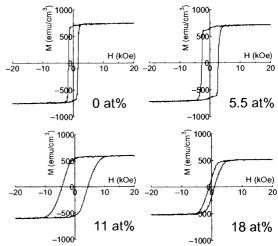


Fig. 2 Magnetization loops of CoPtCr-SiO₂ media with various SiO₂ contents. Film thickness δ = 10 nm.

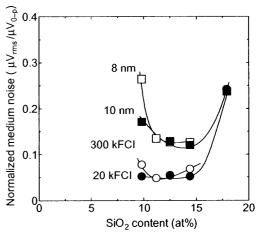


Fig. 3 Values of the normalized media noise for $CoPtCr\cdot SiO_2$ media with $\delta=8$ and 10 nm, plotted as a function of the SiO_2 content.

示した。0から11 at%SiO₂の組成領域では、SiO₂添加量の増大にともなって磁化曲線の傾きαは単調に低下しており、粒子の孤立性が促進していることを示している。それに伴い、媒体ノイズも大きく低下している。一方、11 at%から18 at% SiO₂の高濃度 SiO₂組成領域では、磁化曲線の傾きαがほとんど変わらないまま保磁力が大きく低下しており、熱安定性が急激に低下していた。また、この組成域では媒体ノイズも急激に増加している。これらの媒体のRuシード層の粒径は一定であるので、SiO₂の増加(粒界幅の増加)による CoPtCr 粒径の単調な低下だけでは、このような急激な熱安性および媒体ノイズ特性の劣化については説明できない、以上のことから、11at%を超えた高濃度 SiO₂組成領域では、CoPtCr SiO₂ 膜の構造に急激な変化が起きているものと考えられる。

Fig.4 には、前述した媒体 A, B, C について、熱擾乱の影響を差し引いた残留保磁力 H_0 の SiO_2 添加量依存性を示した。また、Fig.5 には、媒体 B とほぼ同じ層構成の媒体 (Pt ブレシード層膜厚が 10 nm) を例に、Ru シード層と、種々の SiO_2 添加量の $CoPtCrSiO_2$ 記録層の平面 TEM 写真を示した。さらに、Fig.6 には、TEM 写真から得られた粒径の変化と構造を模式的に示した。 約 11at%

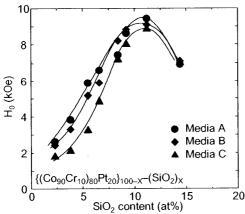


Fig. 4 Values of the intrinsic remanence coercivity H_0 as a function of the SiO₂ content for the three series of CoPrCr·SiO₂ media.

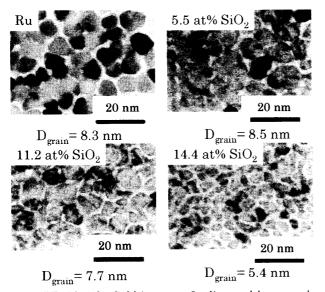


Fig. 5 TEM bright-field images of a Ru seed layer and a CoPtCr-SiO₂ granular layer with various SiO₂ contents.

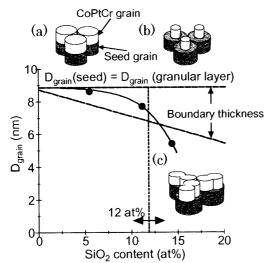


Fig. 6 Growth model of CoPtCr grain as a function of SiO₂ content. In the figure, the values of D_{grain} as a function of SiO₂ content are also shown.

までの $Si(O_2)$ 組成領域では、 $Si(O_2)$ 添加量の増加により粒間相互作用が低減し、 H_0 が増大していることがわかる。TEM 写真から、こ

れらの SiO_2 組成領域では、 SiO_2 の増加により D_{gmin} が若干低下する傾向があるが、基本的には 1 つの Ru 粒子上に 1 つの CoPtCr 粒子が 1 対 1 で成長しており、CoPtCr 粒子の粒径がシード層の粒径によりほぼ決定されていることを示している。また、同じ SiO_2 組成で比較すると、A、B、C と粒径が小さい媒体になるほど、Ho は小さく、且つ、 α の値が大きくなっていたことから 50 、粒間相互作用が強いことが示唆された。これは、粒径が小さいほど薄膜体積に対する粒界面積の割合が増えるため、同じ SiO_2 添加量で比較した場合には、粒子の磁気的孤立度が低くなるためであると推察される。

一方、高濃度 SiO_2 組成領域では、更なる粒界厚の増加により粒間の交換相互作用が低下し、 H_0 の値が増加することが期待されたが、実際には H_0 は大きく低下しており、この低下は媒体の異方性磁界 H_k の低下だけでは説明できなかった。また、この高濃度 SiO_2 組成領域における H_0 の値は、シード層の粒径による大きな差が見られていない。これらの高濃度 SiO_2 組成領域では、Fig.5 の TEM 写真から、1 つの Ru 粒子の上に粒径が小さく分離度の悪い CoPtCr 粒子が形成され、不均質な構造になっていることが明らかとなった(Fig.6 モデル図参照)、構造解析の結果、 SiO_2 量を増加させても CoPtCr は Ru 上にエビタキシャル成長しており、同一の Ru 粒子上に形成された CoPtCr 粒子は面内方向の結晶方位が同じであり隣合う粒子間の粒界幅が狭くなることが明らかとなった。この粒子分離度の不均質な構造が、 H_0 の低下を招いているものと考えられる。

この高濃度 SiO_2 組成域における構造の変化と製膜プロセス条件との関係を検討するため、Fig.7 および Fig.8 には、媒体 B のシード条件を一例に、Ru シード層と $CoPtCrSiO_2$ 記録層の製膜ガス圧を変化させた場合の、 H_0 の SiO_2 添加量依存性の違いをそれぞれ示した。Ru シード層の製膜ガス圧を 0.5 Pa から 2 Pa と高くすることで、 H_0 の値が増加しており、磁性結晶粒の孤立性が大きく促進されているものと推察される。しかし、 H_0 の最大値を与える SiO_2 添加量は、Ru シード層の製膜ガス圧を変化させても変わらなかった。

一方, $CoPtCrSiO_2$ 記録層の製膜ガス圧を高くした場合は,Hoが最大となる SiO_2 組成が低 SiO_2 組成側にシフトしており,製膜中の Ru 粒子表面における SiO_2 の拡散長(モビリティー)の変化

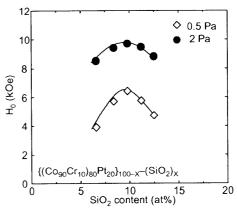


Fig. 7 Values of the intrinsic remanence coercivity *Ho* as a function of SiO₂ content for two another sputtering gas pressure conditions of the Ru seed layer.

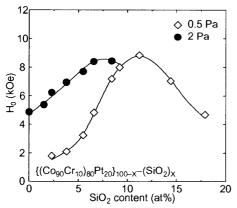


Fig. 8 Values of the intrinsic remanence coercivity H_0 as a function of SiO₂ content for two sputtering gas pressure conditions of a CoPtCr-SiO₂ granular layer.

が示唆された. しかし, SiO_2 を含まない CoPtCr 薄膜においても, Hoの値が 4.9 kOe と比較的大きな値を有していることから, SiO_2 の拡散長の変化よりは, むしろ, CoPtCr 粒子の物理的な粒界空隙の増加(膜密度の低下)に起因した変化であると考えられる. しかし, ここで着目したい点は, CoPtCr- SiO_2 記録層の製膜ガス圧を増加させても, Hoの最大値, あるいは HoH_k の最大値に大きな差がみられていないことである. 言い換えれば, CoPtCr- SiO_2 記録層の磁気的分離度は, SiO_2 量を含む記録層の製膜条件の最適化だけでは限界があり, シード層の粒径・粒子間距離・粒径均質性等の構造の制御が重要であることを示唆している.

3.3 SiO2組成と CoPtCr 結晶粒の成長形態に関する考察

これまでの結果から、Fig.9(iii)に模式的に示すように、約12at%を超えるSiO2組成領域では、エピタキシャル成長を維持しながら1つのRu粒子の上に分離度の悪い粒径の小さなCoPtCr粒子が形成されることが明らかとなった。このことは、高濃度SiO2組成域では製膜中のRu粒子表面におけるSiO2の拡散長(モビリティ)が急激に低下し、SiO2がRu粒子の粒界の位置まで拡散できなくなるためであると推察される。したがって、粒界幅の厚いSiO2を粒界に均質に形成させるためは、一つのRuシード上に一つのCoPtCr粒子を形成させた構造を、できるだけ高濃度SiO2組成領域まで維持することが必須である。そのためには、Fig.9(iv)に示す

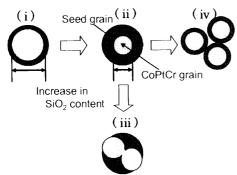


Fig.9 Schematically growth model of CoPtCr grain showing the correlation between the grain size of the seed layer and the SiO₂ diffusion length for SiO₂ addition.

ように、できるだけ粒径の均質性の高い Ru シード層を形成し、その粒径を熱安定性が維持できる範囲で出来るだけ小さくすることが必要であると考えられる.

一方,このような SiO_2 添加量に対するシード層と CoPtCr 粒子 の成長形態の相関は,Ru 以外のシード層材料においても,定性的 な変化は同様である.しかし, SiO_2 の拡散長はシード層材料に依存すると考えられるため,シード材料にあわせた SiO_2 量の最適化 が必要になると考えられる.

4. まとめ

 $CoPtCrSiO_2$ 垂直磁気記録媒体において、シード層の粒径および製膜プロセスに対する最適 SiO_2 添加量を検討した結果、CoPtCr結晶粒の粒径は、主にシード層の結晶粒径に依存して変化するが、ある一定以上の SiO_2 添加量(今回の実験では 12 at% SiO_2)以上の組成領域では、大きな Ru 粒子上に分離度の悪い CoPtCr 粒子が複数個成長し、その結果、磁気特性の著しい劣化を招くことを明らかにした。また、 $CoPtCrSiO_2$ 記録層の磁気的分離度の向上には、 SiO_2 量を含む記録層の製膜条件の最適化だけでは限界があり、 K_u とのバランスを考慮しながらシード層の粒径低減と均質性の向上を図ることで、高 SiO_2 組成領域までシード層の結晶粒子とCoPtCr 結晶粒子の 1 対 1 の粒成長を維持させる事が重要となる.

謝 辞 本研究の一部は,文部科学省平成 14 年度科学技術 試験研究(RR2002, 超小型・大容量ハードディスクの開発) の支援により行われた. ここに深謝します.

References

- T. Oikawa, M. Nakamura, H. Uwazumi, T. Shimatsu, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, 38, 1976 (2002).
- 2) H. Uwazumi, K. Enomoto, Y. Sakai, S. Takenoiri, T. Oikawa, and S. Watanabe: *IEEE Trans. Magn.*, 39, 1914 (2003).
- 3) T. Shimatsu, H. Sato, T. Oikawa, Y. Inaba, O. Kitakami, S. Okamoto, H. Aoi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2483 (2004).
- 4) T. Shimatsu, H. Sato, T. Oikawa, Y. Inaba, O. Kitakami, S. Okamoto, H. Aoi, H. Muraoka, Y. Nakamura, *IEEE Trans Magn.*, 41, January (2005) in press [Abstracts of the TMRC2004, B1, 2004].
- 5)T. Oikawa, T. Shimatsu, Y. Inaba, I. Watanabe, H. Aoi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: "Optimization of SiO₂ content and microstructure for CoPtCr-SiO₂ perpendicular recording media" The 7th PMRC conference, 31pB-06, May (2004).
- 6) Y. Inaba, T. Shimatsu, T. Oikawa, H. Sato, H. Aoi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, 40, 2486 (2004).
- 7) M. P. Sharrock: J. Appl. Phys., 76, 6413(1994).
- 8) T. Shimatsu, H. Uwazumi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *J. Magn. Magn.*, *Mat.*, **235**, 273 (2001).

2004年10月04日受理, 2005年01月14日採録