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 SiO₂ 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 Ho. 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 SiO_2 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 CoPtCrSiO2 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_a 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⁵⁰.一方、磁性結晶 粒の磁気的孤立性はSiO2量に依存する⁶⁰ため、SiO2添加量を増加 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、CoPtCrSiO2 垂直媒体において、 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 CoPtCr 粒子の成長形態と最適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~1×10⁷ Pa)を用い、2.5^{*}0強化ガラス基板上に行った. 記録層は、CoooCruo、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、CoooCruo 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、(CoooCruo)soPt20100× (SiO_2) 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_u 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 Oe/s 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 Oe/s 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^{η}を用いて熱擾 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、(CoZr Nb 軟磁性層(8 = 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 極ヘッドを、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.

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 3, 2005

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 hcp 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, CoPtCr SiO2層の平面 TEM 写真を示した. SiO2 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, Dgrain, 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 CoPtCr-SiO2 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、Dgminの値は 7.1 nm から 8.5 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8nm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

Τŧ	able	1	Pre	·seed	laye	r con	ditions	of	media	A, F	3 and	. C.
_												

Media	Α	В	С
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)



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



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





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 SiO₂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 プレシード層膜厚が 10 nm)を例に、Ru シード層と、種々の SiO₂添加量の CoPtCr SiO₂ 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%

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 3, 2005



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SiO2組成領域では、SiO2添加量の増加により粒間相互作用 が低減し、Hoが増大していることがわかる. TEM 写真から、こ

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 3, 2005

れらの SiO₂組成領域では、SiO₂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 SiO₂ 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 SiO₂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 SiO₂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 SiO₂ 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 SiO₂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、SiO₂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 SiO₂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 CoPtCr-SiO₂ 記録層の製膜ガス 圧を変化させた場合の、 H_0 の SiO₂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 SiO₂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。

ー方、CoPtCrSiO2記録層の製膜ガス圧を高くした場合は、Ho が最大となる SiO2組成が低 SiO2組成側にシフトしており、製膜 中のRu 粒子表面における SiO2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, SiO2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, SiO2 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 SiO2 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 HoHk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 SiO2 記 録層の磁気的分離度は、SiO2 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 SiO_2 diffusion length for SiO_2 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 SiO2 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、SiO2 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 SiO2 量の最適化が必要になると考えられる.

4. まとめ

CoPtCrSiO₂ 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SiO₂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SiO₂添加量(今回の実験では12 at%SiO₂)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、CoPtCrSiO₂記録層の磁気的分離度の向上 には、SiO₂ 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SiO₂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