Pt/Co ディスクの繰り返し書き換え特性

Write/Erase Cyclability of Pt/Co Magneto-Optical Disks

中村純子・栗野博之・宮本治一・高橋正彦・尾島正啓

(株)日立製作所中央研究所, 国分寺市東恋ヶ窪 1-280 (〒185)

J. Nakamura, H. Awano, H. Miyamoto, M. Takahashi and M. Ojima

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 1-280 Higashikoigakubo, Kokubunji 185

Write/erase cyclability on Co-rich Pt/Co disks was studied, along with its limiting factors. Annealing experiments suggested that a decrease in CNR resulted from degradation of the perpendicular magnetic anisotropy in a Pt/Co film heated by an erasing laser beam. The main mechanism of the degradation is atomic intermixing at the interface in Pt/Co multilayers. In the case of a Pt/Co film exposed to air, Co might be oxidized during the erasing cycles. The higher peak temperature of Pt/Co films accelerates the intermixing. Therefore, the number of cycles was increased by adding a heat-diffusive layer to the Pt/Co film in order to decrease the peak temperature. For example, Au-coated Pt/Co disks were capable of 10^5 cycles, on account to the lower peak temperature (430°C), whereas SiN-coated Pt/Co disks, whose peak temperature was 770°C , were capable of only 10^2 cycles.

Key words: write/erase cyclability, magneto-optical disk, Pt/Co multilayered film, peak temperature, perpendicular magnetic anisotropy, atomic intermixing, heat-diffusive layer

1. はじめに

Pt/Co 多層膜は、波長 500 nm 以下の短波長光領域でのカー回転角 θ_K が大きい¹⁾ことから、緑色あるいは青色の短波長レーザを用いた高密度光磁気記録用媒体として注目されている。これまでの研究では主に保磁力や垂直磁気異方性エネルギー (K_u) の向上に重点が置かれてきた。その結果、スパッタガスに Xe など原子量の大きなガスを用いる、あるいは、下地膜をエッチング処理することにより K_u が増大することが明らかになっている^{2), 3)}。筆者らはこれらの手段を用いて作製したディスクにおいて、ノイズが低い良好な C/N が得られることを確認した^{4), 5)}。一方、Pt/Co ディスクの繰り返し書き換え特性についての報告は少ない。1991 年 Carcia らは、Pt-rich の Pt/Co ディスクの書き換え回数は 10^4 回以上であるが、Co-rich の膜では $10^2 \sim 10^3$ 回となることを

報告している⁶⁾。この結果は Pt/Co 膜を用いて高密度記録を行う上で重要な問題点を提示している。すなわち、高密度に記録した微小磁区を高 S/N で再生するには、カー回転角の大きな Co-rich 膜を用いる必要があるが、書き換え回数の点で実用化が困難となるからである。

そこで、本研究では、Co-rich の Pt/Co 膜を記録膜としたディスクの書き換え特性向上を目的として、書き換え時の光照射により Pt/Co 膜が受ける熱的影響と書き換え回数との関係を調べた。さらに書き換え劣化メカニズムについて考察した。

2. 実験方法

実験には、積層構造の異なる 3 種類の Pt/Co ディスクを用いた。Fig. 1 に各ディスクの断面構造を示す。ディスク A は、SiN 下地膜上に Pt/Co 膜を積層した 2 層構造であり、ディスク B およびディスク C は Pt/Co 膜上にさらに保護膜として SiN 膜および Au 膜をそれぞれ設けた 3 層構造である。保護膜の厚さは $100\text{\AA}$ とした。これらのディスクにおける Pt 層と Co 層の厚さ、Pt/Co 膜の全膜厚、および作製条件は同じである。

記録膜はマグネトロンスパッタ法により作製した。UV 樹脂で $1.4\mu\text{m}$ ピッチの案内溝を設けたガラス基板上に、反応性 RF スパッタリングにより SiN 膜を形成し、この表面にスパッタエッチングを施した。このエッチング処理を行うことにより、SiN 膜表面の凹凸が $50 \sim 60\text{\AA}$ から $10\text{\AA}$ 程度に平滑化され、 K_u が向上する⁷⁾。三つの Pt/Co ディスクにおけるエッチング処理後の

Fig. 1 Disk structures.

Fig. 2 Writing power dependence of stripe domain width with a DC laser beam.

SiN 膜の厚さはいずれも 700 Å である。Pt/Co 多層膜は 8 mTorr の Xe ガスを用いて、Pt を RF スパッタ、Co を DC スパッタにて作製した。膜構造は Co 層膜厚 2.6 Å, Pt 層膜厚 6.8 Å であり、Pt から積層し Pt を最上層とした。このとき、第 1 層の Pt の膜厚は 30 Å とした。Pt/Co 全膜厚は、14 層分に Pt 30 Å を足した約 160 Å である。この Pt/Co 膜上に、ディスク B では SiN 膜を Ar/N₂ 混合ガスにて製膜し、ディスク C では Ar ガスにより Au 膜を製膜した。

カー回転角及び保磁力はカーヒステリシス曲線から求め、磁化および K_u はそれぞれ試料振動型磁力計 (VSM), トルクメータを用いて測定した。また、膜構造は X 線回折法 (Cu-K α), 膜中の酸素含有量は二次イオン質量分析法 (SIMS) により調べた。

作製したディスクの記録再生特性には、波長 830 nm の半導体レーザ、NA0.55 の絞り込みレンズを有する光ヘッドを搭載した光磁気ディスクドライブを用いた。線速度は 8.9 m/s とし、記録周波数 1 MHz, 記録時バイアス磁界 300 Oe の条件で記録し、1 mW のパワーで再生した。この時の記録パワーは、2 次高調波レベルが最低となるレーザパワーとした。書き換え特性の評価では、DC 光を多数回照射して繰り返し消去を行い、その後、前述した条件で記録した時の C/N を測定した。消去特性を評価した結果、DC 光で消去される磁区幅と、記録されるストライプ状磁区の幅がほぼ等しかったことから、ここでは記録磁区幅から消去パワーを求めた。具体的には、記録磁区を偏光顕微鏡観察により測長し、そのストライプ状磁区の幅が 1.2 μ m になるようにした。この値は、現在製品化されている TbFeCo ディスクの消去幅に合わせたものである。

3. 実験結果と考察

3.1 書き換え特性

Fig. 2 に各ディスクにおける DC 光パワーと記録され

Fig. 3 Change in C/N with write/erase cycles.

たストライプ状磁区幅との関係を示す。磁区が記録され始めるパワーはディスク A, B, C の順に高くなっており、Pt/Co 膜と接している物質の熱伝導率の大小関係 (空気 < SiN < Au) と一致している。しかし、1.2 μ m 幅の磁区が記録されるパワー (P_E) は、ディスク A, B, C の順にそれぞれ 7.5, 8.5, 8.2 mW となり、ディスク B と C の順番が逆転する。このことから、熱伝導率が高い保護膜の持つディスクほど、記録膜を記録可能温度に昇温させる高パワーが必要であるが、幅の広い磁区は記録しやすいことがわかった。この結果は、三つのディスクにおいて DC 光照射時における記録膜内の温度分布が異なることを示している。

Fig. 2 で得られた P_E を連続的に照射して繰り返し消去を行い、各ディスクにおける書き換え特性を調べた。その結果を Fig. 3 に示す、初期の C/N はいずれも 58~59 dB と良好な値であり、三つのディスクに大差はない。しかしながら書き換え回数は異なり、ディスク B では約 10^2 回から C/N の劣化が起こるが、ディスク C は 10^5 回まで C/N の変化は見られなかった。

本研究では Pt/Co 膜の保護膜として Au を用いたことにより、 10^5 回の書き換え回数を達成することができた。ここで用いた Pt/Co 膜は Co-rich 膜であり、高いキュリー温度 (T_c : 約 380°C) を有している。Carcia らは、 T_c と書き換え回数には密接な関係があり、 T_c を低くすることによって書き換え回数は向上すると報告している⁹⁾が、本研究によって、高 T_c の Pt/Co ディスクでも、ディスク構造を工夫することにより書き換え回数が向上することがわかった。

C/N の劣化の最も激しかったディスク B の、書き換え回数に対するキャリアレベルとノイズレベルの変化を Fig. 4 に示す。書き換えを多数回繰り返すと、まずノイズレベルが上昇し、その後キャリアレベルが低下する。ノイズレベルの上昇は、主に未記録時のノイズ増大に起

Fig. 4 Degradation of carrier and noise level with write/erase cycles for disk B.

因していることから、記録時に生じる磁区形状の乱れ等によるノイズが原因ではないと考えられる。そこで、初期時の記録磁区と書き換え回数 10^3 回後の記録磁区 (C/N 約 4 dB 低下)、および 10^4 回後 (約 7 dB 低下) の記録磁区を偏光顕微鏡により観察し、C/N 低下の原因を調べた。Fig. 5 に示すように、書き換え回数 10^3 回後では、記録磁区の中心に初期時には存在しなかった灰色の斑点が観察され、 10^4 回後ではこの斑点が連続的になり直線となっている。このことから、キャリアレベルの低下はカー回転角の減少によるものであることがわかった。さらに、この灰色部分がトラック中心にあることから、キャリアレベルの低下およびノイズレベルの上昇は、光スポット中心部における Pt/Co 膜の磁気特性の劣化に起因しており、光照射による熱的な損傷が原因であると考えられる。

3.2 シミュレーション

光照射時の熱による磁気特性の劣化を検討するために、ディスクの温度分布を数値シミュレーションを用いて調べた。Table 1 に各層の熱定数を示す⁹⁾。Pt/Co 膜および Au 膜の熱伝導率は、電気抵抗率を測定してウィーデマン・フランツの法則⁹⁾から求めた。Au 膜の密度および比熱はバルクの文献値¹⁰⁾を、Pt/Co 膜のそれは、文献値を Pt と Co の膜厚比で換算して算出した。

Fig. 6 は、Fig. 3 の実験で用いた DC 光パワー P_E を照射した際の磁性膜の定常的な温度を計算したものである。Pt/Co 膜のピーク温度が低いほど書き換え回数は多くなっていることから、ピーク温度が高いほど磁気特性の劣化が大きいことがわかる。このピーク温度は、保護

Fig. 5 Observed domains (a) at initial recorded state, (b) after 10^3 cycles and (c) after 10^4 cycles.

Table 1 Thermal parameters used for the calculation.

	density (kg / m ³)	specific heat (J / kg · K)	heat conductivity (W / m · K)
Pt/Co	18×10^3	214.5	17
SiN	3.2×10^3	740	10
Au	19.32×10^3	128	248
UV resin	1.2×10^3	1500	0.2
air	0.0013×10^3	1000	0.03

膜を SiN 膜 (ディスク B) から Au 膜 (ディスク C) にかえることにより、約 770°C から約 430°C に減少している。これは、ディスク C の保護膜である Au が高い熱伝導率を有するため熱拡散層としての作用に優れており、中心部の熱をすばやく周囲に逃がし膜のピーク温度を下げる効果が大きいためであると考えられる。今回の実験およびシミュレーションでは、消去磁区幅を 1.2 μm に設定したが、1 μm 以下の狭い磁区幅にした場合、ディスク C が最も高い消去パワーを必要とする (Fig. 2)。しかしながら、書き換え特性に影響するピーク温度は他のディスクより低くなるために、消去磁区幅を変えても、書き換え特性におけるディスク C の優越性は変わらないと考えられる。以上から、熱拡散層を設けて Pt/Co 膜内のピーク温度を下げるにより書き換え回数は向上することがわかった。

Fig. 6 では、磁区幅を 1.2 μm に設定しているにも関わらず、トラック中心から $\pm 0.6 \mu\text{m}$ 離れた位置での温

Fig. 6 Calculated temperature distribution in the magnetic layers of three disks for DC laser beam irradiation.

Fig. 7 Annealing temperature dependence of (a) M_s and (b) K_u .

度が各ディスクによって異なっている。この原因としては、各ディスクの熱構造が異なるために温度勾配が異なり、その結果、磁区形成における磁壁エネルギーの寄与が異なるためであると考えられる。この磁壁エネルギーの寄与が、磁壁の位置にどのように影響するかは明らかではないが、少なくとも Pt/Co 膜での磁壁の位置は温度のみで決まらなると考えられる。磁区幅も議論する場合には、今回示したピーク温度のみでなく、 K_u 、 M_s 、 H_c などを考慮に入れ、磁界計算あるいはエネルギー計算を行う必要がある。

3.3 熱処理実験

書き換え劣化は、レーザ光照射時の温度と密接に関わっている。そこで、本論文では昇温による磁性膜の劣化に焦点を絞り、Pt/Co 膜の熱処理実験を行って書き換えによる磁性膜の劣化メカニズムについて考察した。熱処理実験は実際の書き換え時と同様の条件にするため空気雰囲気中で行った。Si 基板上にディスク A, B, C と同じ記録膜を積層した 3 種類の Pt/Co 膜を 100～

Fig. 8 $^{18}\text{O}_2$ content in Pt/Co multilayers of (a) sample A, (b) sample B and (c) sample C. The content was measured by secondary ion mass spectroscopy.

500°C の各温度で 30 分間熱処理した後、急冷して室温に戻し磁気特性を測定した。以後、これらの試料をそれぞれ試料 A, B, C とする。

試料 A, B を熱処理したときの磁気特性の変化を Fig. 7 に示す。試料 B では 300°C 以下で飽和磁化 (M_s) の変化は見られず、それ以上の温度で増大している。これは Pt 層と Co 層界面で合金化が起これ、Pt/Co 膜よりも M_s の大きな合金層が形成されたためであると考えられる。広島大学の森田らの行った真空中熱処理実験¹¹⁾においても 300°C 以上の熱処理において M_s が増大するという結果を得ている。また、 K_u は 200～300°C でわずかに減少するものの、400°C においても K_u は正、すなわち垂直磁化膜である。一方、試料 A においては K_u 、 M_s とともに 200°C 以上で著しく減少し、保護膜の有無によって熱安定性が異なることがわかる。

Fig. 8 は 300°C 熱処理後の記録膜中の $^{18}\text{O}_2$ に対する SIMS 分析結果である。横軸は記録膜の膜厚方向に対応しており、図中の矢印は記録膜の積層構造を示している。Fig. 8 からわかるように、試料 A の Pt/Co 膜中には、試料 B, C と比べ約 2 桁多い $^{18}\text{O}_2$ が検出された。この結果より、保護膜のない Pt/Co 膜の熱安定性が保護膜を設けた場合より劣る原因は、Pt/Co 膜が酸化される

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of annealed Pt/Co multilayers for (a) sample A and (b) sample B.

ためであることがわかった。したがって、試料 A での熱処理による M_s の急激な減少は、Co が部分的に磁化を失っているためであり、また、試料 A の K_u が試料 B に比べて早期に劣化することも酸化が関与しているためと推察される。

Fig. 9 には、熱処理後の試料 A, B における Pt/Co 膜の小角 X 線回折パターンを示した。いずれの構造においても、熱処理温度を高くすることによって多層構造に起因する回折ピーク強度は減少し、500°C 熱処理後ではピークは消滅している。このことから、熱処理によって Pt 層と Co 層界面で Pt 原子と Co 原子の相互拡散（合金化）が起こり、温度が高いほど合金化が促進されることが確認された。ただし、ピーク強度の減少傾向に違いが見られ、試料 B では 400°C 熱処理後においても回折ピークが認められるのに対して、試料 A では熱処理温度 300°C でピーク強度がかなり減少している。したがって、試料 A では酸化も多層構造を乱す要因になっていると考えられる。

以上より、Pt/Co 膜における書き換え劣化の原因は次のように考察される。DC 光照射により Pt/Co 膜の温度が上昇し、Pt 層と Co 層界面で合金化が起こる。保護膜のない 2 層構造ディスクの場合には Co の酸化も一因となって、 K_u が減少し面内磁化成分が増大する。ただし、Fig. 3 からわかるように、書き換え回数が保護膜の有無ではなく Pt/Co 膜のピーク温度に依存していることから、劣化に対する酸化の影響は合金化に比べて小さい。この劣化が進むとヒステリシスループの角形比は 1 未満になり 0 磁界における残留カー回転角が減少し、その結果キャリアレベルが低下してノイズレベルが上昇する。Pt 層と Co 層界面での合金化は高温ほど起こりやすいので、熱拡散層を設けてピーク温度を下げることで、書き換え劣化は改善される。また、酸化は保護膜を設けることにより防ぐことができる。

本研究では、書き換えによる C/N の劣化現象を、Pt/Co 膜の磁気特性の熱による劣化に焦点をしばり考察したが、藤本らは UV 樹脂が熱により劣化していることを報告しており¹²⁾、著者らも UV 樹脂が変形していることを確認している。書き換え劣化が磁気特性、UV 樹脂いずれの劣化によるものかは現時点では不明である、劣化過程をさらに詳細に調べることでより明らかになると考えられる。

4. ま と め

Co-rich の Pt/Co ディスクの書き換え特性を調べ、書き換え回数を制限する原因を究明した。書き換えによる Pt/Co 膜の劣化の主な原因は、レーザー光の熱により Pt 層と Co 層の界面で Pt 原子と Co 原子の相互拡散が起こり垂直磁気異方性エネルギーが減少するためであると考えられる。さらに、2 層構造ディスクの場合には Pt/Co 膜の酸化が起こっていると推測される。したがって、高いキュリー温度を有する Pt/Co ディスクにおいても、熱拡散層を設けて記録膜のピーク温度を下げることで、また、保護膜を設け Co の酸化を防止することによって書き換え回数が向上する。本研究では 1.2 μm 幅の磁区を記録できる DC 光を連続照射した場合、保護膜を SiN 層としたディスクの書き換え回数が 10^2 回であるのに対し、Au 層を設けたディスクにおいて 10^5 回の書き換え回数を達成した。

文 献

- 1) S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso: *J. Appl. Phys.*, **67**, 2136 (1990).
- 2) P. F. Garcia: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2345 (1990).
- 3) 鷺見 聡, 棚瀬健司, 虎沢研示, 綱島 滋, 内山 晋: 電子情報通信学会磁気記録研究会資料, MR 89-45 (1990).
- 4) 中村純子, 栗野博之, 高橋正彦, 尾島正哲: 第 15 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 305 (1991).
- 5) 続山浩二, 重松茂人, 渡辺 淳, 戸上雄司: 日本応用磁気学会誌, **16**, 117 (1992).
- 6) P. F. Garcia, W. B. Zeper, H. W. van Kesteren, B. A. J. Jacobs and J. H. M. Spruit: *Proc. of MORIS '91, J. Mag. Soc. Japan*, **15** (Suppl. No. S1), 151 (1991).
- 7) J. Nakamura: unpublished data.
- 8) 高橋正彦: 日本応用磁気学会誌, **13**, 603 (1989).
- 9) 例えば, キッチン: 第 5 版固体物理学入門 上, p. 165 (丸善, 東京, 1976).
- 10) 例えば, 飯田 等編: 物理定数表 (朝倉書店, 東京, 1979).
- 11) 森田 昇, 縄手雅彦, 本多茂男: 日本応用磁気学会誌, **16**, 325 (1992).
- 12) 藤本健介, 前坂明弘, 橋本俊一: 第 16 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 431 (1992).

1993 年 5 月 6 日受理, 1993 年 7 月 7 日採録