Ba フェライト磁気ディスクの低温作製と記録再生特性

A Ba Ferrite Disk Deposited at Low Temperature and Its Read/Write Characteristics

松下伸広・馮 潔・塩澤友祥・渡部 康・一瀬 誠・中川茂樹・直江正彦

東京工業大学工学部, 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (☎152-8552)

N. Matsushita, J. Feng, T. Siosawa, K. Watanabe, M. Ichinose, S. Nakagawa, and M. Naoe

Dept. of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Magnetoplumbite-type Ba ferrite (BaM) layers were deposited on ZnO(002) and Pt(111) underlayers by using a facing-targets sputtering apparatus in a gas mixture of Ar, Xe, and O₂ at various substrate temperatures T_s . A Ba ferrite layer as-deposited on a ZnO underlayer at T_s values above 475°C and one as-deposited on a Pt(*mmm*) underlayer at T_s values above 500°C revealed clear *c*-axis orientation. The saturation magnetization $4\pi M_s$ was 5.1 kG and 4.0 kG for ZnO and Pt underlayers, respectively. Both underlayers exhibited high perpendicular coercivity $H_{c\perp}$ and low in-plane coercivity $H_{c\parallel}$ of about 2.4 and 0.2 kOe, respectively. A Ba ferrite layer deposited at a relatively low T_s of 300°C and annealed at 800°C in air also revealed excellent *c*-axis orientation and exhibited a relatively low perpendicular coercivity $H_{c\perp}$ of 0.6 kOe. A clear di-pulse was observed for the isolated wave form of a BaM/Pt film as-deposited at T_s of 600°C owing to the perfect perpendicular magnetization orientation, and a relatively high linear recording density D_{50} of 123 kFRPI was achieved.

Key words: Ba ferrite layer, ZnO underlayer, Pt underlayer, perpendicular rigid disk, low deposition temperature

1. はじめに

マグネトプランバイト型酸化物である Ba フェライト薄膜は、優れた硬度・化学的安定性・耐磨耗性に加えて、大きな垂直磁気異方性・比較的大きな飽和磁化を有しており、超高密度垂直磁気媒体用記録層の一つとして、特に保護層なしでの記録再生が可能なコンタクトタイプのハードディスク用記録層として期待されて来た。今日、記録密度の上昇に伴い記録磁化の安定性が議論されていることから、異方性磁界 H_k が 15 kOe と Co-Cr 系合金記録層の 9 kOe に比べて大きいことは、リング型ヘッドを用いて記録を行う場合は、大きな利点になると考えられる。しかしながら、結晶構造が複雑であることに加えて、反跳アルゴンとプラズマからの衝撃により結晶成長が阻害されるなどの作製プロセスの問題により結晶化 Ba フェライト膜の作製は容易ではなく、自発磁化を得るためだけでも 600°C 以上の高い基板温度あるいは熱処理が必要であった。

筆者らはプラズマからの γ -電子からの衝撃がほとんどない対向ターゲット式スパッタ法を用いて Ba フェライト膜の作製を行ってきたが、基板温度 T_s が 600°C 以下で SiO₂/Si などのアモルファス基板上に直接堆積した場合は、X 線回折ダイアグラム (XRD) において優先配向を示さないばかりか、その後の

アニールによっても *c* 軸配向性は得ることができなかった。このことは、Ba フェライト層の *c* 軸配向性を得るためには堆積初期層が極めて重要な役割を担っていることを示しており、エピタキシャル成長用下地層の検討も必要であると考えられる。下地層としては、Ba フェライト層の *c* 面が酸素の最密構造を有していることから、これまでも筆者らを中心に、同じ酸化物の *c* 軸配向 ZnO 層が検討され、効果が確認されている^{1)~4)}。これは Fig. 1(a) に示すように同じ酸素の最密構造を有する上に格子間ミスフィット 9% と比較的小さいことによると考えられる。

また、酸化物ではないものの酸素の吸着性が良い Pt 層も下地層として検討されている⁵⁾。Fig. 1(b) に示すように (111) 面配向した Pt 下地層は、Ba フェライト層の *c* 面とミスフィットが 7.6% と比較的小さい上に、触媒作用のみならず表面における酸素分子の解離および原子の吸着の効果が知られている。Pt 層表面にて酸素最密面の構成が促進すれば、その上に堆積される Ba フェライト層の *c* 軸配向臨界温度を低減できる可能性がある。

本研究では *c* 軸配向した Ba フェライト層の低温形成を目指し、まずスパッタガス種およびガス圧力の最適化を行った後に、エピタキシャル下地層として *c* 軸配向した ZnO 層および fcc の最密面である (111) 面が配向した Pt 層の両方を用いて、それぞれの結晶学的、磁気的特性の比較を行った。また、Ba フェライト/Pt 二層膜に関しては、磁気ディスク上に作製し、MR ヘッドによる記録再生特性の評価を行った。

(a) ZnO layer

misfit + 9.0%

(b) Pt layer

misfit - 7.6%

Fig. 1 Schematic illustration of the epitaxial growth of a Ba ferrite layer on (a) ZnO(001) and (b) Pt(111) layers.

2. 実験方法

すべての試料作製は直流対向ターゲット式スパッタ装置により行った。ターゲットにはマグネトプランバイト型 Ba フェライト: BaM の化学量論組成に相当する $\text{BaO} \cdot 6.0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ の組成をもつものに加え、組成上 Ba が多めの $\text{BaO} \cdot 5.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ および Fe が多めの $\text{BaO} \cdot 6.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ に相当するものを各種原料粉末から焼結法によって作製した。Ba フェライト層堆積時の投入電力は、混合ガス種の変化およびガス圧力の増減により放電電圧が変化することから、直流電源を 0.1 A 一定に設定した場合で 65~80 W であった。基板には熱酸化 Si ウェハやディスク (1.89 インチ) を用いた。

下地層には厚さ 200~250 nm の ZnO 層および 20 nm の Pt 層を用いている。Ar (1.0 mTorr) と O_2 (1.0 mTorr) の混合ガス中にて基板温度 300°C で表面熱酸化 Si 基板上に堆積した ZnO 層は優れた *c* 軸配向を示し、*c* 軸分散角 $\Delta\theta_{50}$ は 3.0° 程度であった。これに対して Pt 層は Ar (1.13 mTorr), Xe (0.37 mTorr) の混合ガス中にて基板上に堆積した。どの基板温度においても fcc 格子の最密面を示す (111) ピークが観察され、基板温度 300°C では $\Delta\theta_{50}$ が 4~5° 程度であった。

Ba フェライト層の堆積には、一般に用いられる Ar および O_2 に加え、より原子量の大きな Xe を混合したものをスパッタガスとして用いている。この Xe 混合によりターゲット表面で発生する反跳 Ar の粒子数やエネルギーを減少させることとなり、基板温度の低下に効果があると考えられる。まず、基板温度を 600°C 一定、全ガス圧力を 1.5 mTorr 一定としながら、Xe, Ar, O_2 の各ガス圧力を変えることで、*c* 軸配向性、磁気特性の最適化を測った。次に、最適化されたガス圧力において *c* 軸配向性が確認される最も低い基板温度を調べた。

3. 実験結果

3.1 結晶学的性質

Fig. 2 に ZnO および Pt 下地層上に基板温度 $T_s = 450 \sim 600^\circ\text{C}$ にて Ba フェライト層を堆積した二層膜の X 線回折 (XRD) ダイアグラムを示す。Ba フェライト層が *c* 軸配向する臨界基板温度は (a) ZnO 層および (b) Pt 層においてそれぞれ、475 および 500°C であった。Fig. 3 には各基板温度 T_s にて堆積し、まだアニールしていない試料における Ba フェライト層の結晶子サイズ $\langle D \rangle_{(008)}$ および *c* 軸分散角 $\Delta\theta_{50(008)}$ を示す。ここで、XRD ダイアグラムにおける Ba フェライト結晶子からの (008) 回折ピークを用いて Scherrer の式およびロッキングカーブにより、 $\langle D \rangle_{(008)}$ および $\Delta\theta_{50(008)}$ を算出している。Pt 下地層を用いることにより、*c* 軸配向 Ba フェライト層が得られる基板温度を低減することはできなかったものの、基板温度 550~600°C において $\langle D \rangle_{(008)}$ が増加し、 $\Delta\theta_{50(008)}$ は減少するなど、結晶化が可能な基板温度以上では ZnO 下地層よりも結晶性に優れていることがわかる。これは、Pt 層は化学的に活性で、酸素分子 (O_2) を解離して、単分子 (O) として表面に吸着させる化学作用があり、これが O イオンの最密面形成の促進に寄与したためであると考えられる。Ba フェライトの結晶子としては確認されなかったものの、O イオンの最密面形成を

促進する効果はそれ以下の温度でも十分に作用していることが期待された。そこで、基板温度 T_s が 500°C 以下で堆積した膜を、800°C, 15 分、大気中にてアニールを行った。Fig. 4 および Fig. 5 にアニールを行った Ba フェライト/Pt 二層膜の XRD ダイアグラムおよび $\langle D \rangle_{(008)}$ や $\Delta\theta_{50(008)}$ の T_s 依存性を示す。 T_s が 100°C と極めて低い膜においてもアニールすることにより *c* 軸配向がわずかながらも確認され、最もピーク強度が強くなった T_s が 300~400°C で $\langle D \rangle_{(008)}$ が大きく、 $\Delta\theta_{50(008)}$ が小さくなった。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で得られた $\langle D \rangle_{(008)} = 46 \text{ nm}$ という値は、ZnO 下地層上に堆積された Ba フェライト層で得られていた 27 nm というこれまでの最大値 1.6 倍以上の大きな値であり、Pt 下地層が Ba フェライト結晶子の成長に大きく寄与することが確認された。ここで、 $T_s = 450^\circ\text{C}$ あるいは 500°C で堆積後アニールした膜の方が、 $T_s < 400^\circ\text{C}$ で堆積後にアニールした膜よりも、 $\langle D \rangle_{(002)}$ が小さくかつ $\Delta\theta_{50(008)}$ が小さくなっている。この理由であるが、Fig. 2(b) において $T_s \geq$

Fig. 2 XRD diagrams of a Ba ferrite layer deposited on (a) ZnO(00*n*) and (b) Pt(*mmm*) underlayers.

Fig. 3 T_s dependences of $\langle D \rangle_{(008)}$ and $\Delta\theta_{50}$ of an as-deposited Ba ferrite layer on ZnO and Pt underlayers.

500°C ではアニールなしでも c 軸配向が認識されることから、 T_s が 500°C 付近になると Ba フェライト結晶が成長を始めるのに必要なエネルギーに到達し、基板表面における核形成密度が高まることから、アニールによってもそれほど結晶子サイズが大きくならなかったのに対し、 $T_s \leq 400^\circ\text{C}$ で堆積後、800°C でアニールした場合にはアニール処理そのものにより各原子の配置転換が促進されたため、結晶が大きく成長したためであると考えられる。

3.2 磁気特性

飽和磁化 $4\pi M_s$ や面内・垂直保磁力 $H_{c//}$ ・ $H_{c\perp}$ 、および垂直磁気異方性定数 $K_{u\perp}$ などの磁気特性については、振動試料型磁力計 (VSM) およびトルクメータにより測定した。

Fig. 6 に示すように、 T_s が 475~600°C の範囲で ZnO 層上に堆積した Ba フェライト層は、4.5~5.1 kG とバルクの Ba フェライトと同程度の大きな $4\pi M_s$ を示すばかりでなく、 $H_{c\perp}$ が 2.0 kOe と高いのに対して、 $H_{c//}$ は 0.3 kOe 未満と低いことから、優れた垂直磁気異方性を有していることがわかった。トルクメータにより求めた $K_{u\perp}$ も、 T_s が 475 および 600°C で堆積したもので、 2.1×10^6 および 3.3×10^6 erg/cc とそれぞれ大きく、スパッタ法により作製された Co-Cr 薄膜の 1.6×10^6

erg/cc と比べても大きな値であった。

次に、Pt 下地層上に堆積した Ba フェライト層の $4\pi M_s$ 、 $H_{c//}$ 、および $H_{c\perp}$ の基板温度 T_s 依存性を Fig. 7 に示す。ここでは T_s が 550°C 以上はアニールなしで測定したデータを、500°C 未満はアニールを行った後の測定データを、500°C に関してはその両方を示してある。アニールなしの膜に関しては最大の $4\pi M_s$ が $T_s = 600^\circ\text{C}$ で 4.0 kG とバルク値に比べて小さいものの、高い $H_{c\perp}$ の 2.4 kOe および低い $H_{c//}$ の 0.2 kOe が得られ、トルク測定による $K_{u\perp}$ も 2.0×10^6 erg/cc と優れた垂直磁気異方性が得られた。

これに対して、 T_s が 200~450°C 以下と比較的低い基板温度で堆積後、アニールを行った膜は、 $H_{c\perp}$ および $H_{c//}$ がほぼ同じでかつかなり低い 0.3~0.6 kOe であり、 $H_{c\perp}$ も 1.0×10^6 erg/cc と半分程度になっていた。このような低い $K_{u\perp}$ および $H_{c//}$ が得られた T_s は $\langle D \rangle_{(008)}$ が大きかったことから、結晶子サイズの増大に伴い磁化機構が磁壁移動型に変わったことが、 H_c が減少した主原因であると考えられる。

3.3 記録再生特性

Pt 層 (2 nm) 上に $T_s = 600^\circ\text{C}$ にて Ba フェライト層を堆積した二層膜をディスク基板の上に作製し、保護層を堆積せず潤滑層のみをスピンコートしたディスクサンプルを作製した。これをインダクティブヘッドのライトギャップ長および MR ヘッド

Fig. 4 XRD diagrams of a Ba ferrite layer deposited on a Pt underlayer at T_s values of 500°C and below and then post-annealed at 800°C for 15 min in air.

Fig. 5 T_s dependences of $\langle D \rangle_{(008)}$ and $\Delta\theta_{50}$ of a Ba ferrite layer deposited on Pt underlayers at various T_s values and post-annealed at 800°C.

Fig. 6 T_s dependence of $4\pi M_s$ and in-plane and perpendicular coercivities $H_{c//}$ and $H_{c\perp}$ of a Ba ferrite layer deposited on ZnO underlayers.

Fig. 7 T_s dependence of $4\pi M_s$ and in-plane and perpendicular coercivities $H_{c//}$ and $H_{c\perp}$ of a Ba ferrite layer deposited on Pt underlayers.

Fig. 8 Isolated reproduction wave form of a Ba ferrite disk with a Pt(111) underlayer at a linear density 4.6 kFRPI.

のシールド長がそれぞれ 0.35 および 0.27 μm のマージ型 MR 複合ヘッドを用いて、孤立再生波形の観察および線記録密度 D_{50} の測定を行った。ライト電流およびリード電流はそれぞれ 45 および 10 $\text{mA}_{0.5}$ とした。

Fig. 8 に示すように、線記録密度 4.6 kFRPI と低い密度において明確なダイパルス波形が観察され、垂直磁化モードにて記録されていることが確認された。しかしながら、検出される信号は不安定で、ヘッドが安定浮上していないことが示唆され、AFM により測定した中心線平均粗さ R_a も 15~20 nm とかなり大きい値となっていた。また、表面にも色むらがあったことから、ディスク基板表面の温度を 600°C と高い温度にて均一に制御することが困難であり、ディスク内における磁気特性が不均一になっていると考えられる。ただし、比較的信号が安定したところでは線記録密度 D_{50} で 123 kFRPI と比較的高い値が得られている。このため、基板加熱の均一化や c 軸配向基板温度のさらなる低減により、表面平坦性の改善を行うとともに磁性層厚の低減や磁気特性の最適化も行うことで、安定した記録再生実験が可能となり、Ba フェライト/Pt 二層膜の超高密度記録層としてのポテンシャルを示せるものと考えている。

5. ま と め

Ba フェライト層を堆積条件の最適化を図りながら、 c 軸配

向した ZnO 層 (200 nm) および fcc(111) 配向した Pt 層 (20 nm) の上に作製し、それぞれの結晶学的特性および磁気特性の比較を行ったところ、以下の結果を得た。

1) ZnO 層および Pt 層上における Ba フェライト層の c 軸配向温度の最低値は 475 および 500°C であった。

2) ZnO 層および Pt 層上に堆積したアニールなしの Ba フェライト層は Co-Cr 膜に比べて大きな垂直磁気異方性定数 $K_{u\perp}$ を示した。

3) Pt 層上に比較的低い基板温度 T_s (200~450°C) で Ba フェライト層を堆積し、800°C, 15 分、大気中にてアニールしたところ、結晶子サイズ $\langle D \rangle_{(008)}$ が大きくなり、垂直および面内保磁力 $H_{c\perp}$ および $H_{c\parallel}$ がほぼ同じ値でかつ低い 0.3~0.6 kOe となった。

また、ディスク基板上的 Pt 層上に $T_s=600^\circ\text{C}$ で堆積した Ba フェライト層において記録再生特性の評価を行ったところ、表面が平滑でないこと、ディスク上における磁気特性が均一でないことから安定した記録再生実験が困難であった。しかしながら、孤立再生波形はダイパルス状で完全垂直磁化モードにより記録されていることが確認されるとともに、線記録密度 D_{50} も 123 kFRPI と比較的高かったことから Ba フェライト/Pt 二層膜が超高密度記録媒体に应用される可能性が示された。

謝 辞 ディスク試料作製に御協力頂いた東京工業大学工学部電気・電子工学科学部 4 年の村社智宏氏に感謝致します。

文 献

- 1) M. Matsuoka and M. Naoe: *Advances in Ceramics*, **16**, 295 (1985).
- 2) M. Matsuoka, M. Naoe, and Y. Hoshi: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4040 (1985).
- 3) E. Lacroix, P. Gerard, G. Marest, and M. Dupuy: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4770 (1991).
- 4) N. Matsushita, K. Noma, and M. Naoe: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 4053 (1994).
- 5) X. Sui, B. Cheong, D. E. Laughlin, and M. H. Kryder: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**(Suppl. No. S1), 319 (1994).
- 6) N. Matsushita, K. Noma, S. Nakagawa, and M. Naoe: *Proc. 1st Magneto-Electronics International Symposium*, pp. 11-14 (1994).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録