CoPtCr-SiO₂を用いた垂直磁気記録媒体の磁気特性と記録再生特性

Magnetic Properties and Recording Performance of CoPtCr-SiO₂ Perpendicular Recording Media

及川忠昭・上住洋之*・島津武仁**・村岡裕明**・中村慶久**

株式会社富士電機総合研究所デバイス技術研究所, 松本市筑摩4丁目18番1号 (〒390-0821)

*富士電機株式会社電子カンパニー, 松本市筑摩4丁目18番1号 (〒390-0821)

**東北大学電気通信研究所, 仙台市青葉区片平2丁目1番1号 (〒980-0821)

T. Oikawa, H. Uwazumi*, T. Shimatsu**, H. Muraoka**, and Y. Nakamura**

Device Technology Lab., Fuji Electric Corporate Research and Development Ltd., 4-18-1, Tsukama, Matsumoto 390-0821, Japan

*Electronics Company, Fuji Electric Co., Ltd., 4-18-1, Tsukama, Matsumoto 390-0821, Japan

**Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-0821, Japan

A SiO₂-added CoPtCr magnetic layer was employed in perpendicular recording media. The microstructure, magnetic properties, and recording performance of these media are discussed. The addition of SiO₂ to CoPtCr is very effective for enhancing a well-isolated fine grain structure without disturbing the epitaxial growth of CoPtCr grains on a Ru underlayer. Very fine grains with a size of ~7 nm, are realized, surrounded by grain boundaries which consist mainly of silicon oxide. The media show a large perpendicular anisotropy K_u of $\sim 3.6 \times 10^6$ erg/cm³ and a K_u/VkT value of more than 80, even at a CoPtCr-SiO₂ thickness of 12 nm, resulting in a high coercivity H_c of 4.3 kOe and high squareness M_r/M_s of 0.9. The CoPtCr-SiO₂ medium has a very small signal decay of 0.4%/decade at this thickness, and exhibits excellent SNR performance together with high thermal stability at very low thickness, indicating a great potential for use in high-density perpendicular recording media.

Key words: perpendicular recording media, CoPtCr, SiO₂, film microstructure, thermal stability, media noise performance

1. はじめに

より高密度な垂直磁気記録媒体の実現には低ノイズ化と熱安定性の両立が必要不可欠である。CoCrPt系垂直磁気記録媒体において低ノイズ化と熱安定性の両立を達成するためには、十分に孤立した微細結晶粒と大きな垂直磁気異方性エネルギー K_u を同時に有することが重要である^{1,3)}。しかし、CoCrPt系垂直磁気記録媒体において、シード層と記録層の格子整合性を向上させ、記録層のエピタキシャル的な結晶成長を促進することは、熱平衡に起因するCrのCoからの粒界偏析を阻害している可能性があると考えられる。このことは、CoCrPt系垂直磁気記録媒体においては、低ノイズ化のための粒間の交換相互作用の低下と、高 K_u 化のための初期成長層の構造劣化の抑制がトレードオフの関係にあることを示唆している⁴⁾。

一方、CoPtCr合金を酸素雰囲気中で成膜したCoPtCrO記録層を用いた垂直磁気記録媒体では、粒界に酸化物が形成され、結晶粒の磁気的な孤立化が促進されるという報告がされている⁵⁾。

今回は、磁性結晶粒の孤立化を促進させるためにCoPtCr合金

にSiO₂を添加させたCoPtCr-SiO₂垂直磁気記録媒体⁶⁾について、CoPtCr-SiO₂記録層の膜厚変化にともなう磁気特性の変化について検討を行った。その記録層膜の微細構造と磁気特性及び記録再生特性との関係について議論したのでここに報告する。

2. 実験方法

成膜は、インライン式のマグネトロンスパッタ装置(到達真空度 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr)を用い、2.5"φ強化ガラス基板上行った。CoPtCr-SiO₂記録層は、CoPtCr合金とSiO₂からなる複合ターゲットを用いRFスパッタリングによって形成した。また、記録層膜厚を8~24 nmの間で変化させた。

下地層はRuを使用し、膜厚を20 nmに固定した。また下地層やその他の層は、DCマグネトロンスパッタ法によりそれぞれ成膜した。今回、Ru下地層の成膜プロセス条件のみが異なる2種類の媒体A、Bを作製した。尚、これら全てのプロセスは非加熱で行い、成膜後のアニール処理も一切行っていない。

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、組成分析には走査透過型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(STEM/EDS)を用いた。また、磁化曲線は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⁷⁾を用いて熱擾乱の影響がない場合の残留保磁力 H_0 及び K_u/VkT を算出した²⁾。ここで、 V は活性化体積、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度である。

記録再生特性の評価には、Co-Zr-Nb軟磁性層(膜厚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1.85 T、トラック幅0.5 μmの単磁極ヘッドを、再生には、トラック幅0.35 μm、シールドギャップ0.1 μm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。いずれの測定においても、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 までの周波数成分を積分した値から、ヘッドをアンロードした状態で測定した同一周波数領域でのノイズを差引いた値とした。対信号雑音比 SNR 値はこれら再生出力と媒体ノイズより求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 記録層の微細構造

Fig. 1 には、作製した CoPtCr-SiO₂ 媒体(媒体 A: 記録層膜厚 16 nm)の高分解能 TEM の平面明視野像を示した。平均粒径が約 7 nm の微細な結晶粒が、非常に明瞭な粒界構造とともに形成されている。結晶粒内には比較的明瞭な格子像が観察され、結晶性の良い Co 合金が形成されていることがわかった。一方、粒界ではそのような格子像が観察されず、アモルファス的な構造を有しているものと考えられる。また、粒界部分の組成分析を行ったところ、微量の Pt 及び Co を含有した Si 酸化物からなることを確認した。このことは、CoPtCr-SiO₂ 媒体では、従来の CoCrPt 系媒体のように、偏析構造を促進させるための多量の Cr 添加が必要ないことを意味している。一方、断面 TEM の観察の結果、記録層膜厚の増加による粒径の増大は観察されなかった。また、TEM 画像上では媒体 B との粒径及び粒界構造のいずれも明瞭な違いは見られなかった。

一方、断面 TEM では、Ru 下地層から記録層にかけて連続した格子像が観察され、Ru 下地層上に CoPtCr 結晶粒が良好にエピタキシャル成長していると考えられる。このことは、XRD にて測定した、Ru 下地層及び記録層の c 軸配向分散 $\Delta\theta_{50}$ がそれぞれ約 9 deg とほぼ同値であることから裏付けられる。尚、TEM 観察像のうえでは、媒体 A 及び B との間には明瞭な差がみられなかった。

以上のことから、CoPtCr 合金に SiO₂ を添加することは、Ru 下地層上の CoPtCr 結晶粒のエピタキシャル成長を阻害することなく、偏析を促進させる手段として非常に有効であると考えられる。

3.2 磁気特性と熱安定性

Fig. 2 には、媒体 A, B の保磁力 H_c 及び角型比 M_r/M_s 値を記録層膜厚に対して示した。図中には比較のため、Ti₉₀Cr₁₀ 下地層(膜厚 30 nm)を用いた Co₇₀Cr₂₀Pt₁₀ 及び Co₆₆Cr₂₀Pt₁₀B₄ 垂直媒体についても同様に示した。(以下 CoCrPt 媒体, CoCrPtB 媒体と省略)従来の CoCrPt 及び CoCrPtB 媒体では、 H_c が膜厚 10 nm 近傍ではほぼ 0 となるのがわかる。一方、媒体 A, B では共に、膜厚が 12 nm より厚い領域において、 H_c が 4 kOe 以上の非常に大きな値を示している。膜厚が 12 nm 以下では徐々に H_c が減少しているものの、8 nm の膜厚においても約 2 kOe と高い値を維持している。

CoPtCr-SiO₂ 媒体は、膜厚が 12 nm 以上の領域で M_r/M_s 値が 0.9 以上の大きな値を有している。このことは低記録密度領域での熱安定性に優れていることを示唆している²⁾。

Fig. 3 には、これら媒体の垂直磁気異方性エネルギー K_u 値を記録層膜厚に対して示した。尚、各媒体の M_s 値は、媒体 A で約 430

Fig. 1 High-resolution TEM image of a 16-nm-thick CoPtCr-SiO₂ magnetic layer.

Fig. 2 Dependence of the H_c and M_r/M_s of the CoPtCr-SiO₂ media on the magnetic layer thickness.

Fig. 3 Dependence of the K_u of the CoPtCr-SiO₂ media on the magnetic layer thickness.

emu/cm³(膜厚 12 nm), 媒体 B で約 450 emu/cm³(膜厚 12 nm), また参考のために示した CoCrPt 媒体では約 400 emu/cm³(膜厚 30 nm), CoCrPtB 媒体で約 380 emu/cm³(膜厚 30 nm)であった。

媒体 A, B の K_u 値は共に, 膜厚が 16 nm より厚い領域において, 4×10^6 erg/cm³ 以上の大きな値を示し, この値は CoCrPt 媒体及び CoCrPtB 媒体と比較して 2 倍以上となっている。また, 膜厚 8 nm においても, 媒体 B は 3.2×10^6 erg/cm³, 媒体 A では 3.6×10^6 erg/cm³ という非常に大きな K_u 値を維持している。

Fig. 4 には, 磁化の熱安定性の指標を表す $K_u V/kT$ の値を記録層膜厚に対して示した。ここに示した $K_u V/kT$ の値は, 残留保磁力の磁界変化速度に対する変化率から直接求めた値である。残留保磁力近傍の磁化状態は, 高記録密度時の磁化状態と同様に静磁的に安定であるため, この $K_u V/kT$ の値は高記録密度時の熱安定性を表すものと考えられる。CoPtCr-SiO₂ 媒体の $K_u V/kT$ の値は, 記録層膜厚の低下に伴い減少していくが, 記録層膜厚 12 nm の媒体においても 100 程度の高い値を示しており, 同じ膜厚の CoCrPtB 媒体の $K_u V/kT$ 値の 3 倍以上の値を有していることがわかる。

以上のことから, CoPtCr-SiO₂ 媒体では, 記録層膜厚が 10 nm 以下の領域においても, 高い K_u 値と $M_u M_s$ 値が維持されており, 結晶粒径が 7 nm, 膜厚 12 nm においても 80 以上の $K_u V/kT$ 値を有していることから, 熱安定性に優れた垂直磁気記録媒体用の記録層材料として高いポテンシャルを有していることがわかる。

3.3 粒子間の磁気的相互作用

Fig. 5 には, 媒体 A, B における, H_0/H_r^{s-w} 値を記録層膜厚に対して示した。また同図中に, 媒体 A, B の記録層膜厚に対するクラスタ径も示した。ここで H_0 は, 熱擾乱の影響を補正した残留保磁力の値である。一方, H_r^{s-w} は Stoner-Wohlfarth 型の磁化機構⁹⁾を仮定した場合の, 磁化容易軸の角度分布を考慮して計算した残留保磁力であり, 粒子間の磁気的な相互作用のない場合の本質的な残留保磁力の値に対応している。すなわち, H_r^{s-w} の計算値と H_0 値の比, H_0/H_r^{s-w} の値は, 媒体の粒子間の磁気的な相互作用の強さを示すと考えることができる²⁾。

膜厚が 20 nm 以下の領域において, 従来の CoCrPt 媒体及び CoCrPtB 媒体では, 記録層初期成長層での膜構造の乱れに起因して H_0/H_r^{s-w} の値は徐々に減少し, 粒間相互作用の増大が示唆される。これら媒体は Fig. 2 に示すように, 膜厚 10 nm 近傍で H_c が既に 0 となっている。これに対し CoPtCr-SiO₂ 媒体では, 薄い膜厚領域まで H_0/H_r^{s-w} は大きな値を維持しており, 特に媒体 B では膜厚が 8 nm においても H_0/H_r^{s-w} の値が 0.7 と大きな値を示している。このことは, 粒間相互作用が低減されていることを示唆している。この粒間相互作用の低減は, 同図中に示したように媒体 B は, 媒体 A と比較して, 膜厚が薄い領域でクラスタ径が小さいことから裏付けられる⁹⁾。

以上のことから, CoPtCr-SiO₂ 媒体では Ru 下地層成膜プロセスを最適化することで, 非常に薄い記録層膜厚においても, 磁気特性を劣化させることなく, 粒間相互作用の低減を図ること可能である。

Fig. 4 Dependence of the $K_u V/kT$ of the CoPtCr-SiO₂ media on the magnetic layer thickness.

Fig. 5 Dependence of the H_0/H_r^{s-w} and cluster size of the CoPtCr-SiO₂ media on the magnetic layer thickness.

3.4 記録再生特性

このような磁気特性を有する CoPtCr-SiO₂ 媒体を, CoCrPtB 媒体と比較しながら記録再生特性の評価を行った。ここで, 記録再生特性の評価には CoZrNb を裏打ち層とした二層膜媒体を用いた。なお, Kerr 効果を利用して測定した磁化曲線において, 単層膜媒体との大きな差はなかった。

Fig. 6 には, 25 kFCI の線記録密度における媒体 B (膜厚 12 nm) 及び CoCrPtB 媒体 (膜厚 30 nm) の再生出力の時間変化を示した。なお, 測定は室温にて行った。媒体 B の膜厚は CoCrPtB 媒体の 1/3 程度であるが, その出力減衰率は 0.4% であり, CoCrPtB 媒体における値 (3.2%) よりも小さく抑えられている。このことは, CoPtCr-SiO₂ 媒体の高い熱安定性を示している。

Fig. 7 には, これらの媒体について, 媒体ノイズを再生出力で規

Fig. 6 Readback signal decay at a recording density of 25 kFCI.

Fig. 7 Recording density dependence of the normalized media noise.

Fig. 8 Recording density dependence of the SNR.

格化した規格化媒体ノイズの線記録密度依存性を示した。図中には、媒体 B の膜厚 8 nm の試料の結果も示してある。また、Fig. 8 には、これらの 3 つの媒体における、対信号雑音比 SNR 値の線記録密度依存性を示した。媒体 B の媒体ノイズは、CoCrPtB 媒体よ

りも大幅に低減されており、薄い媒体ほど高記録密度における規格化媒体ノイズが低下している。その結果、媒体 B の SNR の値は CoCrPtB 媒体よりも高くなっており、その差は、膜厚 12 nm の試料において約 3 dB (300 kFCI)、膜厚 8 nm の試料では約 6 dB に達している。一方、記録再生分解能を示す D_{50} (再生出力が最大値の 1/2 となる記録密度) の値は、CoCrPtB では約 190 kFCI であるが、媒体 B では膜厚 8 nm および 12 nm のいずれの試料でも約 210 kFCI と 10% 程度高かった。

4. まとめ

CoPtCr-SiO₂/Ru 垂直磁気記録媒体について検討した結果、SiO₂ の粒界析出の促進と結晶粒のエピタキシャル成長の促進がほぼ両立し、明瞭な結晶粒界と 7 nm という微細な結晶粒径からなる薄膜微細構造を実現できることがわかった。また、結晶粒径 7 nm、記録層膜厚が 12 nm においても、高い K_u 値 ($= 3.6 \times 10^6$ erg/cm³, 媒体 B の場合)、 H_c ($= 4.3$ kOe)、 M_r/M_s 値 ($= 0.9$)、及び 80 以上の高い $K_u V/kT$ 値を有している。更に、膜厚 8 nm と非常に薄い膜厚領域においても粒間相互作用が低減されている。CoPtCr-SiO₂ 媒体は、従来の CoCrPtB 媒体と比べ、記録層膜厚を 1/3 程度に薄くしても、出力減衰率が非常に小さいことから、高い熱安定性を有している。また、良好な記録再生特性を示すことから、100 Gbits/in² を超える記録密度を達成できる記録層材料として非常に有望であると考えられる。

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)、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業(JSPS-RFTF 99R14401)ならびに SRC の支援により行われた。ここに深謝します。

文 献

- 1) K. Ouchi, N. Honda, and J. Ariake: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**(Suppl.No.S2), 19, (1999).
- 2) T. Shimatsu, H. Uwazumi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *J. Magn. Magn. Mat.*, **235**, 273 (2001).
- 3) H. Uwazumi, T. Shimatsu, Y. Sakai, A. Otsuki, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1595 (2001).
- 4) H. Uwazumi, T. Shimatsu, M. Terakawa, Y. Sakai, S. Takenoiri, S. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 205, (2002).
- 5) S. Oikawa, A. Takeo, T. Hikosaka, and Y. Tanaka: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2393 (2000).
- 6) T. Oikawa, M. Nakamura, H. Uwazumi, T. Shimatsu, H. Muraoka, Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, September 2002, in press.
- 7) M. P. Sharrock: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6413 (1994).
- 8) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: *Trans. Roy. Soc. (London)*, **A240**, 599 (1948).
- 9) T. Shimatsu, H. Uwazumi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 109, (2002).

2002 年 10 月 7 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録