Co/Pt 人工格子垂直磁気記録媒体への B 添加効果と NiAl シード層効果

Effects of Boron Doping and NiAl Seed Layer on Magnetic and R/W Characteristics of Co/Pt Superlattice Perpendicular Recording Media

島津武仁・猪狩孝洋*・寺川 潤・渡辺 功・村岡裕明・中村慶久

東北大学電気通信研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1 (〒980-8577)

*ソニー株式会社 コアテクノロジー&ネットワークカンパニー, 宮城県多賀城市桜木 3-4-1 (〒985-0842)

T. Shimatsu, T. Igari*, M. Terakawa, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

*Sony Corporation, Core Technology & Network Company, 3-4-1 Sakuragi, Tagajo-shi, Miyagi 985-0842

The effect of boron doping on the magnetic and recording performance was examined in [Co (0.4 nm)/Pt (1 nm)]₉ superlattice media, and ways of reducing media noise while maintaining a large perpendicular anisotropy K_u were discussed. The boron was doped only in the Co layer. The K_u was found to decrease as the boron content increased beyond 15 vol.%, while maintaining a large value of 5.7×10^6 erg/cm³ even at 30 vol.% in the Co layer. Moreover, the addition of boron was found to reduce the strength of intergranular exchange coupling, probably owing to the reduction of the exchange stiffness, resulting in an improvement of the signal-to-medium-noise ratio, SN_mR . It was also shown that the use of an NiAl seed layer for Co/Pt superlattice media enhances grain segregation, resulting in an improvement of SN_mR . However, no significant improvement in SN_mR was achieved by the boron doping for [Co (0.4 nm)/Pt (1 nm)]₉ media with an NiAl seed layer.

Key words: perpendicular recording media, Co/Pt superlattice media, CoB/Pt superlattice media, perpendicular magnetic anisotropy, seed layer, intergranular exchange coupling

1. はじめに

磁気記録媒体の今後の高記録密度化には、媒体ノイズの低減とともに記録磁化の高い熱安定性を確保することが重要となっている。記録磁化の高い熱安定性を得るには磁気記録膜の垂直磁気異方性エネルギー K_u を高めることが必要となる。高 K_u を示す磁気記録膜として最近では FePt をはじめとした規則合金^{1,2)}, あるいは人工格子膜³⁻⁶⁾等の研究が行われている。特に後者は界面異方性に起因して従来用いられている CoCrPt 系媒体の倍以上の高い K_u を示し、また製膜に関しては基板加熱を必要とせず容易に作製可能であることから、広範な応用も期待される。

人工格子媒体では K_u をはじめとした磁気特性は、Co 層厚に依存して大きく変化する。Co 層厚の薄い領域では粒子間交換相互作用が小さく、低媒体ノイズ化し易い反面、 K_u が小さいという傾向を示す⁶⁾。そのため Co 層厚の薄い人工格子媒体では、記録磁化の熱安定性が危惧される。一方、Co 層厚の厚い領域では粒間交換相互作用が大きく媒体ノイズが大きくなる反面、 K_u が大きく高い熱安定性を得やすいという傾向を示す。そのため、Co 層厚の厚い領域での粒

間交換相互作用低減に関する有効な方策が望まれる。

本研究では Co/Pt 人工格子媒体を用いて低媒体ノイズならびに記録磁化の熱安定性を両立した記録媒体の実現を目的とした。今回は Co 層厚の厚い、高 K_u を示す領域での低媒体ノイズ化の方策として、Co 層への B の添加効果、ならびに NiAl シード層付与の効果を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

試料は 2.5 インチガラスディスク基板上に、UHV マルチカソードスパッタ装置を用いて作製した。層構成は Fig.1 に示すようにガラス基板上にシード層を介して Pt 層、Co 層あるいは CoB 層を計 9 周期積層した構造とした。Pt 層は 1 nm、Co 層、CoB 層はそれらの層厚を変えた実験を除き、標準条件として 0.4 nm としており、その際の記録層厚は計 12.6 nm 程度となっている。Co 層への B 添加は Co ターゲットならびに B ターゲットを同時スパッタし製膜を行うことで添加を行った。その際の B 添加量は Co の製膜レートならびに B の製膜レートの比より体積率に換算したものとした。

記録層の製膜ガス圧は 2 Pa とした。NiAl シード層を付与する場合は層厚を 5 nm とし、製膜ガス圧 2 Pa にて Pt シード層と Ti シード層間に挿入した。Pt シード層は層厚を 10 nm とし、製膜ガス圧 0.5 Pa あるいは 2 Pa にて製膜した。Ti シード層は層厚 5 nm とし、ガス圧 0.5 Pa にて製

Fig. 1 Layer structure of Co/Pt superlattice media.

膜した。また、電磁変換特性を評価する場合は、8 nm の C 保護膜を製膜し、Ti シード層とディスク基板間には 300 nm の CoZrNb 軟磁性裏打層を付与した二層膜媒体としている。

磁化曲線の計測は VSM により行った。垂直磁気異方性の大きさは、トルク磁力計を用い、磁気トルクの印加磁界依存性を測定して評価した値から反磁界を補正して求めた。記録再生特性は、スピンドラ上で主磁極の飽和磁束密度 1.85 T、トラック幅 0.5 μm の単磁極ヘッドならびにトラック幅 0.3 μm 、シールドギャップ 0.9 μm の GMR ヘッドから構成されるマージ型ヘッドを用いて評価した。

3. 結果および考察

3.1 Co/Pt 媒体の基礎特性

まず Co/Pt 人工格子媒体の基礎特性を確認するために Co 層厚に対する磁気特性ならびに電磁変換特性を評価した。ここではシード層には NiAl シード層は用いておらず、Pt/Ti シード層とした。

Fig.2 の○の曲線は、Pt シード層を 0.5 Pa にて製膜した媒体の Co 層厚に対する K_u の変化を示す。 K_u は Co 層厚に対して単調に増加し、Co 層厚 0.4 nm 程度から飽和する傾向が見られた。Co 層厚 0.4 nm では従来用いられている CoCrPt 系媒体の 4 倍以上に相当する $9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度の K_u が得られている。この Co 層厚 0.4 nm の媒体の磁化曲線を Fig.3 に実線で示す。この媒体は上述したように大きな K_u 値を持っているものの、磁化曲線の傾き α ($=4\pi(dM/dH)_{H=H_c}$) は非常に急峻であり、粒間交換相互作用が非常に大きいことが予想される。これに対して Co 層厚 0.15 nm とした媒体では、Fig.3 に点線で示すように α は 1.5 程度を示した。この領域では膜平均の飽和磁化が 200 emu/cm³ 以下と非常に小さいため、交換定数が小さいことが推察され、結果として膜面内方向の粒間交換相互作用が低下していることが考えられる。但し Co 層厚が Co1 原子層あるいはそれ以下となるこの領域では、 K_u の値は Fig.2 に見られるように CoCrPt 系媒体と同程度、あるいはそれ以下に低下している。そのため、この領域では人工格子媒体を用いる利点が見出せない。即ち、Co/Pt 人工格子媒体を用いて低媒体ノイズならびに高い熱安定性を両立させた媒体を実現するためには、Co 層厚の厚い、高 K_u を示す領域での媒体ノイズ低減が必要と言える。以降の実験においては Co 層厚、あるいは CoB 層厚を 0.4 nm に選択し実験を行うこととした。

また、Pt シード層の製膜ガス圧を 2 Pa に上げたところ、 K_u は Fig.2 に●で示したように 30 % 程度の低下が見られた。但し、 $6.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ の高い値を維持している。一方、磁化曲線は Fig.3 に点線で示すように変化し、 α が 15 程度まで低減しており、Pt シード層の高ガス圧製膜によって結晶粒の物理的分離が促進されていることを示唆している。また保磁力 H_c の増加も確認されていることから Pt シード

層の高ガス圧製膜は低媒体ノイズ化に有効な方策の一つといえる。但し、それ以上の製膜ガス圧では顕著な変化は見られなかった。Co 層厚の厚い、粒間交換相互の大きい領域での媒体ノイズの低減には製膜プロセスの検討のみでは不十分といえる。そこで以下に示すような Co 層への B 添加、ならびに NiAl シード層の付与による低媒体ノイズ化について検討を行った。

3.2 Co/Pt 媒体への B 添加効果

まず B 添加量に対する磁気特性ならびに電磁変換特性の変化を評価した。ここではシード層には NiAl シード層を付与せず Pt/Ti シード層とし、一例として製膜ガス圧 0.5 Pa にて Pt シード層を製膜した媒体の評価結果を示した。Fig.4 に B 添加量に対する K_u ならびに飽和磁化 M_s の変化を示す。B 添加量 15 vol.% 程度までは K_u はほとんど変化しておらず、20 vol.% 以上の添加量では次第に減少していく傾向が見られた。X 線回折により媒体の構造解析を行った結果、B の添加とともに CoPt(111) の回折ピークが低下していくことが確認され、 K_u の低下は B 添加による結晶配向性ならびに界面構造の劣化も関与していることが考えら

Fig. 2 Values of the uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u for $[\text{Co/Pt}(1 \text{ nm})]_9$ superlattice media as a function of the thickness of the Co layer.

Fig. 3 Hysteresis loops for $[\text{Co/Pt}]_9$ superlattice media with Pt seed layers sputtered at various gas pressures.

れる。但し、B 添加量を 30 vol.%とした媒体においても K_u は $5.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ の高い値を維持している。

Fig.5 に CoB 層厚を 0.4 nm とした媒体の各 B 添加量に対する信号対雑音比 SN_mR の線記録密度依存性の変化を示す。 SN_mR は各線記録密度における再生信号振幅を媒体ノイズで規格化することにより求めた。このとき媒体ノイズは各線記録密度の再生出力をスペクトラムアナライザに取込み、0 ~ 130 MHz の周波数帯域におけるノイズ電力量を積分することにより求めた。同図には比較例として●で示すように、CoB 層厚 0.15 nm において 20 vol.% の B を添加した媒体の評価結果も示した。Co 層厚の薄い領域では良好な SN_mR が得やすいことが確認できる。Co 層厚 0.4 nm では B 添加量 30 vol.%において顕著な改善が見られたが、Co 層厚の薄い媒体に比較すると低い値を示している。

B 添加量の有無における磁化曲線の傾き α を比較すると、B 添加により α が 100 程度から 70 程度まで低下していたことから、Co 層への B 添加によって粒間交換相互作用が低減していることが予想される。Fig.6 に Co 層ならびに CoB 層がそれぞれ 0.4 nm とした [Co/Pt]₉ 媒体ならびに [CoB/Pt]₉ 媒体の透過型電子顕微鏡(TEM)像 (平面明視野

像)を示すが、B 添加によって記録層の平均結晶粒径が 14 nm 程度から 13 nm 程度まで低減しているが、粒界構造はほとんど変化していないことがわかる。Fig.4 に示したように B 添加により M_s が低下していることを考慮すると、粒間交換相互作用の低減は、主に交換定数の低下に起因したものと考えられる。

30 vol.%の B 添加で SN_mR は改善されているものの、依然として粒間交換相互作用は強く残っており、媒体ノイズが大きいため SN_mR が非常に低い結果となっている。更なる低媒体ノイズ化を実現するためには粒径の低減ならびに結晶粒子の分離を促進させる等の組織制御が必要である。

3.3 Co/Pt 媒体への NiAl シード層付与効果

人工格子媒体の組織制御についてはシード層の付与が有効であり、これまでも様々な系のシード層の付与により記録層の結晶粒の物理的な分離を促進させた報告例が見られる⁷⁻¹⁰。今回は NiAl シード層⁶を用い、低媒体ノイズ化の検討を行なった。ここではシード層の効果のみを評価する目的で記録層への B 添加は行っておらず、Co 層厚は 0.4 nm とした。いずれの評価試料も Pt シード層はガス圧 2 Pa にて製膜し、磁気特性、電磁変換特性への NiAl シード層付与の効果を確認した。

Fig.7 に NiAl シード層の有無による SN_mR の線記録密度依存性を比較した。同図には比較例として製膜ガス圧 0.5 Pa にて作製した Pt/Ti シード層媒体の評価結果も示した。Pt シード層の製膜ガス圧を高めることによって SN_mR は大きく改善されていることが確認できる。また NiAl シード層を付与することによって、更に SN_mR が改善されており、粒子の孤立化が促進されていることを示唆している。

Fig. 4 Values of K_u and M_s for [CoB (0.4 nm)/Pt (1 nm)]₉ superlattice media as a function of B content.

Fig.5 Linear recording density dependence of the SN_mR in the [Co/Pt]₉ and the [CoB/Pt]₉ superlattice media.

(a)[Co (0.4 nm)/Pt (1 nm)]₉ medium

(b)[Co-30vol.%B (0.4 nm)/Pt (1 nm)]₉ medium

Fig.6 TEM bright field images of [Co/Pt]₉ and [CoB/Pt]₉ media.

Fig.8にNiAlシード層を付与した媒体のTEM像(平面明視野像)を示す。Ptシード層の高ガス圧製膜ならびにNiAlシード層の付与により結晶粒界の物理的な分離が促進されていることがわかる。平均粒径についても14nmから13nmに低減していた。またNiAlシード層を付与した媒体では α は3程度まで低減されており、粒界の物理的分離によって粒間交換相互作用が低減されたことを示している。5nmと薄い層厚でも上述した効果が得られることは、二層膜媒体とする上でも有効なシード層と思われる。NiAlシード層を付与した場合、 K_u の低下は見られたものの、 $4.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度の高い値を保持していた。NiAlシード層上のPtシード層表面を原子間力顕微鏡(AFM)にて観

Fig. 7 Linear recording density dependence of SN_mR in $[\text{Co} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ media with various seed layers.

Fig. 8 TEM bright field image of a $[\text{Co} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ medium with a NiAl (5 nm) seed layer.

Fig. 9 TEM bright field image of a $[\text{Co-30vol.\%B} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ medium with a NiAl (5 nm) seed layer.

察すると短い周期の微細な凹凸が見られ、 R_a が40%程度増加していることが確認された。 K_u の低下はこのシード層表面粗さの増大に関係していることが推察される¹¹⁾

3.4 NiAlシード層付与媒体へのB添加効果

ここまでの実験結果から、Co/Pt人工格子媒体へのB添加は粒径の低減ならびに交換定数の低下に起因すると思われる粒間交換相互作用の低減が見られる。またNiAlシード層の付与が粒径の低減と粒界の物理的分離に起因した粒間交換相互作用の低減に効果があることが確認できた。即ちB添加ならびにNiAlシード層を付与した媒体では更なる媒体ノイズ低減効果が期待できる。そこでNiAlシード層を付与した媒体へBを20-30 vol.%添加し磁気特性ならびに電磁変換特性の評価を行った。

Fig.9にNiAlシード層ならびに30 vol.%のB添加を行った媒体のTEM像を示す。B添加しないFig.8に示した媒体のTEM像と比較すると、粒径が13nm程度から12nmに低減され、且つNiAlシード層付与の効果を反映して粒界が物理的に分離された構造となっていることがわかる。

但し、Fig.10に示す磁化曲線からわかるように M_s なら

Fig. 10 Hysteresis loops for $[\text{Co} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ and $[\text{CoB} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ media with a NiAl (5 nm) seed layer.

Fig. 11 Linear recording density dependence of SN_mR in the $[\text{Co} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ and $[\text{CoB} (0.4 \text{ nm})/\text{Pt} (1 \text{ nm})]_9$ media with a NiAl (5 nm) seed layer.

びに H_c の低下は見られるものの、 α の明瞭な変化は確認できなかった。また Fig.11 に SN_mR の線記録密度依存性を各 B 添加量について示すが、B 添加することでの NiAl シード層媒体の更なる SN_mR の改善が認められなかった。これは粒子が物理的に分離された媒体においては、B 添加による粒間交換相互作用低減の効果が現れにくいことを示唆するものと思われる。即ち、人工格子媒体において Co 層厚の厚い領域での低媒体ノイズ化については、記録層の結晶粒の物理的分離による粒間交換相互作用低減の効果が支配的であると考えられる、そのため交換定数の低下による粒間交換相互作用低減の効果が現れにくく、B 添加による媒体ノイズ低減が認められなかったものと思われる。

4. まとめ

Pt/Ti シード層上の $[\text{Co}(0.4 \text{ nm})/\text{Pt}(1 \text{ nm})]_9$ 媒体では K_u は $9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度と極めて高い値を示すものの、粒間交換相互作用が大きく、媒体ノイズも大きい。20vol.%以上の B の添加では K_u は単調に減少していく傾向が見られた、但し、30vol.%程度の B 添加では K_u は $5.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ を保持していた。また B 添加により粒径の低減ならびに SN_mR の大幅な改善が確認できた。NiAl シード層にを付与することで、粒界の物理的な分離が促進され、その結果 SN_mR の改善が確認できた。但し、NiAl シード層を付与した媒体への B 添加では、粒径の低減は見られたものの SN_mR の更なる改善が見られなかった。人工格子媒体において Co 層厚の厚い領域での低媒体ノイズ化には、記録層の結晶粒の物理的分離による粒間交換相互作用低減の効果が支配的と思われ、粒界が分離された NiAl シード層媒体で B 添加効果が現れにくかったものと思われる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省平成 14 年科学技術試験研究、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。ここに深謝する。

文 献

- 1) T. Suzuki, N. Honda, and K. Ouchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 177(1997).
- 2) O. Kitakami, Y. Shimada, K. Oikawa, H. daimon, and K. Fukamichi: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1104 (2001).
- 3) K. Ho and B. M. Lairson: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1854 (1998).
- 4) N. Honda, K. Ouchi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **24**, 1027 (2000).
- 5) G. Chen: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6887 (2000).
- 6) T. Shimatsu, M. Terakawa, I. Watanabe, H. Muraoka, and, Y. Nakamura: *J. Mang. Soc. Jpn.*, **26**, 219 (2002).
- 7) T. Onoue, J. Kawaji, K. Kuramochi, T. Asahi, and T. Osaka: *J. Magn. Mater.*, **235**, 82 (2001).
- 8) S. Matsunuma, A. Yano, E. Fujita, T. Onuma, T. Takayama, and N. Ota: *J. Appl. Phys.*, **91**, 8073 (2002).
- 9) H. Ohmori, A. Maesaka: *J. Magn. Magn. Mater.*, **235**, 45 (2001).
- 10) A. G. Roy, D. E. Laughlin, T. J. Klemmer, K. Howard, S. Khizroev, and D. Litvinov: *J. Appl. Phys.*, **89**, 7531 (2001).
- 11) C. -H Chag and M. H. Kryder: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6964 (1994).

2002 年 10 月 7 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録