グラニューラー型垂直磁気記録媒体における 磁氣的交換結合の抑制 —記録層成長初期部への高ガス圧成膜層の挿入—

佐々木晋五*1・斉藤 伸*2・高橋 研*3

Reduction of the Intergranular Exchange Coupling in Granular Type Perpendicular Magnetic Recording Media —Inserting a Thin Layer Deposited under High Ar Gas Pressure into the Initial Growth Region of Recording Layer—

Shingo SASAKI*1, Shin SAITO*2 and Migaku TAKAHASHI*3

*1Department of Intelligent Systems Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Takanashi, Hagisho, Ichinoseki-shi, Iwate 021-8511, Japan

*2Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-05, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579, Japan

*3New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, 6-6-10, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579, Japan

(Received January 13, 2013, Accepted April 15, 2013)

For realizing higher recording density of perpendicular magnetic recording media, a reduction of the magnetic exchange coupling among magnetic grains in the $\text{Co}_{74}\text{Pt}_{16}\text{Cr}_{10}$ -8 mol% SiO_2 granular recording layer (RL) is essential. We propose inserting the thin layer thickness of 1 nm deposited under high Ar gas pressure of 8 Pa into the initial growth region of the RL. Larger perpendicular coercivity of 6.4 kOe and a smaller hysteresis loop gradient at coercivity of 2.1 were obtained, which indicated that magnetically well-isolated media and a significant reduction of the magnetic exchange coupling in the granular RL were realized. By film composition analysis, oxygen content of the insertion layer was found to be very high. These results suggest that magnetic grains are well segregated by forming more oxide mixture of SiO_2 and Cr-oxide at the grain boundaries in the insertion layer.

1. はじめに

近年のハードディスクドライブには、デジタル信号情報「0」「1」を記録層中の微小磁石の磁化方向「上向き」「下向き」に対応させて記録する、垂直磁気記録方式が採用されている。現行のハードディスク媒体は **Fig. 1** に断面構造を示すように、軟磁性裏打ち層 (Soft magnetic underlayer: SUL)/非磁性中間層 (Non-magnetic intermediate layer: NMIL)/記録層 (Recording layer: RL) のように機能の異なる3種類の層から構成されている。媒体断面の材料組織の模式図を **Fig. 2** に示す。SULは、書き込みヘッドから記録層を貫いた磁束を再びヘッドに環流させる磁路(磁束の通路)として機能している。NMILは、記録層中の六方晶磁性結晶粒をc面高配向させ、かつ磁氣的孤立化を促進させる機能を担う。これを実現するためNMILには凹凸構造を付与した六方晶c面配向Ru薄膜が用いられている¹⁻³⁾。RLは、粒界部に SiO_2 や TiO_2 等の酸化物を析出させた平均粒径8 nm程度のc面配向六方晶CoPtCr基磁性結晶粒の柱状集合組織(グラニューラー型材料^{4,5)})から成り、情報を保持する機能を

担う。

CoPtCr- SiO_2 グラニューラー型垂直磁気記録媒体のさらなる高記録密度化のためには、磁氣的交換結合の大幅な低減が求められている^{1,3,5-7)}。Fig. 2の媒体断面図に示すように、グラニューラー磁性層はRu NMILの凸部がCoPtCr基磁性結晶粒の成長初期核となってコラム状成長し、その成長初期部では磁性金属成分が表面エネルギーの高いRuを被覆するように濡れて析出することが知られている³⁾。このように成長初期部での磁性金属の析出は、隣接磁性結晶粒同士の接触をもたらし、結晶粒間に磁氣的交換結合を発現させる主要因とな

Fig. 1 Schematic diagram of perpendicular recording system.

*1 一関工業高等専門学校制御情報工学科 (〒021-8511 岩手県一関市萩荘字高梨)

*2 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05)

*3 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

Fig. 2 Schematic diagram of stacking structure for a granular typed medium.

っている^{3,7)}。したがって、媒体の高記録密度化の課題は、グラニューラ磁性層の柱状品の成長初期部での磁気的交換結合を低減することである。そこで本論文では、グラニューラ磁性層の成膜条件と酸化物量との相関を評価し、酸化物量を制御することによってグラニューラ層成長初期部での磁気的交換結合を抑制する手法を検討したので報告する。

2. 実験方法

試料は全て DC マグネトロンスパッタリング法により室温成膜した。磁気特性の磁性層膜厚依存性評価用試料の層構成は、ガラス基板/Ta (30 nm)/Pd (6 nm)/Ru (20 nm)/磁性層 (4-16 nm)、その他の試料の層構成は、ガラス基板/Ta (5 nm)/Pt (6 nm)/Ru (20 nm)/高ガス圧成膜磁性層 (0-1.0 nm)/磁性層 (16 nm) とした。磁性層は、 $\text{Co}_{74}\text{Pt}_{16}\text{Cr}_{10}$ -8 mol% SiO_2 ターゲットを用い、Ar ガス圧 (P_{Ar}) 0.6-8.0 Pa、投入電力 (W) 0.4-4.0 W/cm² でスパッタ成膜した。試料表面には保護層としてカーボン膜を 7 nm 設けている。膜厚は触針式段差計により測定した。薄膜の磁気特性は振動試料型磁力計、極カー効果測定装置により評価した。

組成分析用の試料の層構成は、Al/NiP 基板/磁性層 (200 nm) とし、試料表面に成膜後の表面酸化を防ぐ目的でキャップ層 (Ta (10 nm)/C (7 nm) 積層膜) を設けている。試料中の各原子の濃度は、蛍光 X 線を薄膜ファンダメンタル・パラメータ法⁸⁾により半定量解析して算出した。尚、グラニューラ磁性層中の酸素量は計測される酸素量から、Al/NiP 基板表面やキャップ層表面に吸着していた酸素量を差し引いて評価した⁹⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 スパッタ成膜条件と膜組成との相関

Fig. 3 に、膜厚 16 nm のグラニューラ磁性層の磁気特性のスパッタ条件 P_{Ar} , W 依存性を示す。磁気特性として、飽和磁化 M_s 、保磁力 H_c と角形比 S を示している。ここで、 M_s , H_c , S は試料垂直方向に磁界を印加した場合の磁気履歴曲線から評価しており、 M_s は磁化の飽和値、 H_c は試料中の半数の磁性結晶粒の磁化の方向を反転させるのに必要な磁界の強さであり、 S は磁化を飽和させたのち磁界をゼロにしても残留する磁化を M_r とした際の M_r/M_s 比のことを指す。 H_c が大きいほどグラニューラ薄膜中の磁性結晶粒の磁気的

Fig. 3 Changes in magnetic properties of saturation magnetization (M_s^{ave}), coercivity (H_c), and squareness ratio (S), relative to the sputtering conditions of discharge power (W) and Ar gas pressure (P_{Ar}) for sputtered CoPtCr-SiO₂ granular films with thickness of 16 nm.

孤立化の度合いが大きく、 S が 1 に近いほど磁気記録特性の S/N 比が高いことが知られている。 M_s は高 P_{Ar} , 低 W ほど低下しており、膜中の Co 量が減少していることを示している。保磁力 H_c は $P_{\text{Ar}} = 4.0$ Pa, $W = 2.0$ W/cm² で最大値 4.9 kOe を示し、その条件を中心として周辺の条件では低下している。角形比 S は高 W および低 W 高 P_{Ar} の条件で低下している。以上のように、グラニューラ薄膜ではスパッタ条件に依存して、膜中 Co 含有濃度の変化と磁性結晶粒同士の磁気的孤立性の度合いの変化が同時にもたらされていることが明らかである。そこで、次にスパッタ成膜条件とグラニューラ薄膜の組成との相関を評価した。

Fig. 4 に成膜時の Ar ガス圧 P_{Ar} , 投入電力 W に対するグラニューラ薄膜中の Co, Pt, Cr, Si, O の原子濃度を示した。加えて、各原子濃度の結果から膜組成を $\text{CoPtCr-}n\text{SiO}_x$ の表式にて表した場合の組成比 n , x も併せて示した。ここで、ターゲットの仕込み組成は $n = 8.0$ かつ $x = 2.0$ である。 P_{Ar} を増加させ、 W を低下させるとともに Co, Pt, Cr の原子濃度は著しく減少する (Co: $50\text{--}38 \times 10^{21}$ atom/cm³, Pt: $10.6\text{--}8.0 \times 10^{21}$ atom/cm³, Cr: $6.6\text{--}5.3 \times 10^{21}$ atom/cm³)。このとき、各条件で金属成分間の組成比 Co : Pt : Cr = 74 : 16 : 10 はほぼ一定であり、ターゲットの組成比と同様であった。一方、O の原子濃度は増加しており (O: $6\text{--}13 \times 10^{21}$ atom/cm³)、Si の原子濃度は条件によらずほぼ一定であった (Si: $3.9\text{--}4.9 \times 10^{21}$ atom/cm³)。この結果より、膜組成の酸素量はスパッタ条件に依存し、4.0 Pa を越える高 P_{Ar} では $x > 2.0$ であり、化学量論組成の SiO₂ に比して薄膜中の O/Si 比が酸素過剰となることがわかった。

薄膜中に生成される酸化物としては、SiO₂ 以外には Cr と Co の酸化物が考えられる。それぞれの酸化物の酸素分子当たりのギブスの標準生成自由エネルギーは以下に示す通りであり、酸化しやすさは Si > Cr > Co の順であることがわかる¹⁰⁾。

Fig. 4 Changes in density of Co, Pt, Cr, Si, and O, and changes in the ratio of CoPtCr to SiO₂, n mol%, and the O/Si ratio, x , relative to the sputtering conditions of discharge power (W) and Ar gas pressure (P_{Ar}) for sputtered CoPtCr-SiO₂ granular films.

Fig. 5 Changes in perpendicular hysteresis loops of media with stacking structure of the glass sub. /Ta (30 nm)/Pd (6 nm)/Ru (20 nm)/CoPtCr-SiO₂ magnetic layer relative to the magnetic layer thickness, d_{mag} .

$$\begin{aligned}
 -856.7 \text{ kJ/mol (SiO}_2\text{)} &< -705.3 \text{ kJ/mol (2/3} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3\text{)} \\
 &< -428.4 \text{ kJ/mol (2CoO)}
 \end{aligned}$$

したがって、過剰な酸素が供給される高 P_{Ar} 成膜層 ($P_{Ar} > 4.0$ Pa) では、Si はもとより Cr も酸化されるようになり、膜中の非磁性酸化物量が増量されると考えられる。生成された酸化物が粒界に析出し、厚くなった粒界により磁性結晶粒間が良好に分離されることが期待される。

尚、高 P_{Ar} プロセス (4–8 Pa) 成膜環境での過剰 O の供給源としては、プロセス中の不純物ガス、特に H₂O ガスのプラズマ中での解離の可能性が考えられ、現在インプロセスガスモニターにて評価を行っている。

3.2 グラニューラー磁性薄膜の磁気特性の膜厚依存性

以下では、Fig. 3 で示した保磁力が最大となる成膜条件 ($P_{Ar} = 4.0$ Pa, $W = 2.0$ W/cm²) にて作製されるグラニューラー磁性層 (膜組成: Co_{61.7}Pt_{13.6}Cr_{7.5}Si_{5.3}O_{11.8} (at%)) の磁気特性について議論する。Fig. 5 に、膜厚 d_{mag} を 4–16 nm と変

Fig. 6 Dependence of coercivity, H_c , and loop slope at H_c , α , of CoPtCr-SiO₂ media on the CoPtCr-SiO₂ magnetic layer thickness, d_{mag} .

化させたグラニューラー磁性層に対し磁界を試料垂直方向に印加した場合の磁気履歴曲線を示す。Fig. 6 に、Fig. 5 の磁気履歴曲線から評価した S , H_c と H_c 近傍の傾きである α の磁性層膜厚依存性を示す。ここで、 α は試料中の磁性結晶粒間の相互作用の指標であり、 $4\pi dM/dH$ at $H = H_c$ で定義され、粒間交換結合が強くなると増大することが知られている。 M_s は d_{mag} によらず一定である。このことから、磁性層は膜厚方向に組成均一にスパッタ堆積されていることが予想される。また、 d_{mag} を増大させるにしたがい、 S と H_c は著しく増大し、 α は減少している。 H_c と α の膜厚依存性から、コ

ラム状成長した結晶粒間の交換結合の度合いが厚膜試料ほど低下していることがわかる．ここで注目すべきは， α が $d_{\text{mag.}} = 4 \text{ nm}$ で16.5から $d_{\text{mag.}} = 8 \text{ nm}$ で6.1と大きく低下している点である．この膜厚増加に対する α の著しい低下は，磁性層の成長初期部での強い磁氣的交換結合の存在を示唆している．

3.3 磁性層成長初期部での磁氣的交換結合低減の手法の検討

磁性層成長初期部の交換結合の低減には，磁性結晶粒間の接触を可能な限り抑制することが肝要である．その手法としては，以下のことが考えられる．

- (1) NMIL Ru の凹凸を増大させる^{1,2,11)}
- (2) NMIL と磁性層間に Ru-SiO₂ や CoCr-SiO₂ 等の非磁性グラニューラー層を挿入する^{12,13)}
- (3) 磁性層成長初期部に酸化物量を増量し粒界の酸化物量を増大させたグラニューラー層を挿入する

(1)の実現手法である，射影効果を意図した Ru 層の高ガス圧成膜は，Ru 層の c 面結晶配向性を劣化させるため，その上に成長する磁性結晶粒の c 面結晶配向性も劣化させ，媒体の角形比の低下を招く問題がある．(2)は，挿入層と磁性層の材料，組成と組織が異なり，金属と酸化物との体積比調整に困難を伴うことや格子定数の不整合により磁性結晶粒の c 面結晶配向性が低下することなどの問題がある．これに対し，(3)は強磁性グラニューラー層を挿入する手法であり，挿入層と磁性層との結晶粒材料がほぼ同じであるため，磁性結晶粒を柱状成長させる際に最も適した方法ではないかと考えた．本論文では，(3)の手法の結果について述べる．

磁性層成長初期部への酸化物増量方法については，3.1項で述べた高ガス圧プロセス成膜層の挿入を試みた．この高ガス圧プロセスを利用する方法は磁性層の成膜条件を変更するだけで，新たなターゲットを必要としないため，生産上大きな利点がある．

3.4 高ガス圧成膜層挿入のグラニューラー構造に及ぼす効果

酸化物の増量を意図した挿入層は，Fig. 4 より膜中の O/Si 比が最も大きい (O/Si = 3.5)， $P_{\text{Ar}} = 8.0 \text{ Pa}$ ， $W = 0.4 \text{ W/cm}^2$ のプロセス条件で作製することとした（以下，高ガス圧成膜層と略記；膜組成： $\text{Co}_{54.9}\text{Pt}_{11.9}\text{Cr}_{7.0}\text{Si}_{5.4}\text{O}_{20.8}$ (at%)）．

Fig. 7 に，膜厚1.0 nm の高ガス圧成膜層を挿入した試料の垂直方向に磁界を印加した場合の磁気履歴曲線を示す．比較のため，高ガス圧成膜層を挿入しない試料の曲線を破線で示している．高ガス圧成膜層を挿入した曲線には，挿入しない場合と比して H_c の増大および α の減少がみられる．Fig. 8 にグラニューラー磁性層の保磁力 H_c と H_c 近傍での磁気履歴曲線の傾き α の挿入層膜厚 d_{HP} 依存性を示す． H_c は $d_{\text{HP}} = 0 \text{ nm}$ のとき5.5 kOe であるが僅か0.2 nm の挿入により5.9 kOe，1.0 nm の挿入により6.4 kOe に達した．また， α は d_{HP} を0 から1.0 nm まで増加させると2.6から2.1まで低下した．これは高ガス圧挿入層を用いずに磁性層膜厚を1.0 nm 厚膜化しても得られない特性である．これらのことは，高ガス圧成膜層の挿入が磁性結晶粒間の磁氣的交換結合の低減に極めて有効であることを示している．

Fig. 7 Perpendicular hysteresis loops of CoPtCr-SiO₂ films with and without the insertion layer (thickness, $d_{\text{HP}} = 1.0 \text{ nm}$).

Fig. 8 Dependence of coercivity, H_c , and loop slope at H_c , α , of CoPtCr-SiO₂ media on the insertion layer thickness, d_{HP} .

Fig. 9 Cross-sectional diagrams of (a) conventional structure and (b) proposed structure for CoPtCr-SiO₂ media.

高ガス圧成膜層挿入のグラニューラー構造に及ぼす効果を考察する．Fig. 9 の(a)に従来の積層構造のグラニューラー磁性層の断面を，(b)に今回提案した高ガス圧成膜層を挿入したグラニューラー磁性層の断面を模式的に示す．高ガス圧成膜層は，その膜組成が O/Si = 3.5 であることから Si と Cr のほとんどが酸化され，酸化物相が増量された CoPt-Oxide (SiO₂, Cr-oxide) グラニューラー磁性薄膜となっていると考えられる．僅か1 nm の高ガス圧成膜層の挿入がもたらす粒間の磁氣的交換結合の抑制は，磁性層成長初期部の磁性結晶粒同士の接触が著しく抑制されたことに起因すると考えられる．

4. ま と め

Co₇₄Pt₁₆Cr₁₀-8 mol% SiO₂ グラニューラー磁性層の成長初期

部への非磁性酸化物相増量によって、磁性結晶粒間の物理的接触を抑制し、磁気的交換結合の低減を図った。酸化物相を増量させる手段として、高ガス圧成膜する手法を選択した。高ガス圧成膜層を僅か1.0 nm 挿入することにより、(1) 保磁力 H_c を5.5 kOe から6.4 kOe まで増大させ、(2) H_c 近傍での磁気履歴曲線の傾き α ($4\pi dM/dH$ at $H=H_c$) を2.6から2.1まで低下させた。提案した手法は、磁性層成膜初期のプロセス条件を変化させるだけで実施できるため、磁気的孤立化を促進させる即応手法として極めて有効である。

謝辞

高ガス圧プロセス中の微量ガス分析の協力を得ましたインフィコン㈱に感謝いたします。本研究の一部は、JSPS 科研費24560387を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) R. Mukai, T. Uzumaki and A. Tanaka: IEEE Trans. Magn., **41** (2005) 3169.
- 2) S. Yonemura, S. Saito, A. Hashimoto and M. Takahashi: J. Magn. Magn. Mat., **320** (2008) 3053.
- 3) S. Saito, T. Ueno, S. Sasaki and M. Takahashi: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 578.
- 4) S. Takenoiri, Y. Sakai, K. Enomoto, S. Watanabe and H. Uwazumi: IEEE Trans. Magn., **39** (2003) 2279.
- 5) J. Ariake, T. Chiba and N. Honda: IEEE Trans. Magn., **41** (2005) 3142.
- 6) Y. Inaba, T. Shimatsu, H. Muraoka, J. D. Duston and K. O'Grady: IEEE Trans. Magn., **41** (2005) 3130.
- 7) S. H. Park, S. O. Kim, T. D. Lee, H. S. Oh, Y. S. Kim, N. Y. Park and D. H. Hong: J. Appl. Phys., **99** (2006) 08E701.
- 8) K. Ohno, A. Kawase and T. Nakamura: in *X-senn Bunseki-hou* (X-ray analysis method), (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 1987) [in Japanese].
- 9) S. Sasaki, S. Saito and M. Takahashi: J. Magn. Magn. Mat., **320** (2008) 3023.
- 10) C. J. Osborn: J. Met., **188** (1950) 600.
- 11) S. Saito and M. Takahashi: Magnetism Jpn., **7** (2012) 5.
- 12) I. Takekuma, R. Araki, M. Igarashi, H. Nemoto, I. Tamai, Y. Hirayama and Y. Hosoe: J. Appl. Phys., **99** (2006) 08E713.
- 13) M. Igarashi, I. Takekuma, H. Nemoto, Y. Hirayama and Y. Hosoe: IEEE Trans. Magn., **42** (2006) 3258.