Compositional Analysis of Magnetic Crystal Grains in a CoCrPt-SiO_x Perpendicular Recording Medium

T. Handa, Y. Takahashi*, R. Araki*, and M. Futamoto

Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ., Kasuga 1-13-27, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

*Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Higashi-koigakubo 1-280, Kokubunji, Tokyo 185-8601, Japan

The diameter and composition of magnetic crystal grains in a CoCrPt-SiO_x perpendicular magnetic recording medium were investigated by using a transmission electron microscope (TEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX). It has been shown that the composition of individual grains depends little on the grain diameter. The variations in the uniaxial anisotropy constant (K_u), the saturation magnetization (M_s), and the anisotropy field (H_k) are estimated from the composition for individual magnetic crystal grains. The thermal stability of magnetic crystal grains is discussed on the basis of the estimated $K_u V/kT$ values on the assumption that the magnetic crystal grains are magnetically separated.

Key words: CoCrPt-SiO_x, perpendicular recording media, microstructure, composition, transmission electron microscope, thermal stability.

CoCrPt-SiO_x垂直磁気記録媒体における磁性結晶粒の組成解析

半田貴洋・高橋由夫・荒木亮子・二本正昭

中央大学理工学部，東京都文京区春日 1-13-27（〒112-8551）

*日立製作所中央研究所，東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280（〒185-8601）

1. はじめに

高密度磁気記録を行うためには記録媒体を構成する磁性結晶粒の微細化，均一化が必要であり，透過電子顕微鏡（TEM）を用いた垂直磁気記録媒体の微細組織の観察が行われている^{1-3）}．また，記録媒体の磁気特性が磁性結晶粒の組成に強く依存することを考慮して，結晶粒オーダーでの組成分析が試みられている^{4-7）}．磁気記録媒体の熱揺らぎ特性は，一軸磁気異方性定数 K_u と結晶粒体積 V の積 $K_u V$ に依存するが， V は粒径に， K_u は粒組成に依存する．これまで粒径分布^{9-11）}やCoCrPt系媒体内の粒内組成^{3,8）}を調べた研究が報告されている．磁気記録媒体の結晶粒レベルの熱揺らぎ特性を検討するためには，特定の媒体について結晶粒径の分布解析と組成解析を行うことが望ましい．CoCrTa面内磁気記録媒体で粒径と組成観察を行った結果が報告されているが^{12）}，現在実用化されているCoCrPt-SiO_x系垂直媒体で磁性結晶粒レベルの粒径と組成を対比させて比較を行った研究は報告されていない．本研究では，組成分析機能付きのTEMを用いて，100 Gb/in²クラスの記録密度能力を持つ垂直磁気記録媒体について結晶粒レベルの粒径と組成の分布を調べた．個々の磁性結晶粒が磁気的に分離していると仮定し，さらに組成から結晶粒ごとの K_u ，飽和磁化 M_s および異方性磁界 H_k を検討した．個々の結晶粒に対する $K_u V/kT$ を検討した．結晶粒ごとの $K_u V/kT$ が結晶粒径に対してどのように分布しているか検討を行った．

2. 実験方法

観察試料として，マグネトロンスパッタ法により形成した保護膜[CoCrPt-SiO_x(膜厚 12 nm)]/Ru層/下地層/glass基板の構造を持つ試作媒体試料を用いた．機械研磨とイオンミリング法により

Fig. 1 Plan-view TEM image of CoCrPt-SiO_x medium.

Fig. 2 Plan-view TEM image examples of magnetic crystal grains. (a)-(c) Uniform contrast grains, and (d)-(f) irregular contrast grains.

Fig. 3 Grain diameter distribution of the CoCrPt-SiO_x medium.

磁性層を中心に薄膜化処理を行った．くさび形の薄膜試料において，記録層とRu中間層が含まれる領域を中心にTEM観察を行った．磁性層を構成する結晶粒の結晶粒径解析と組成観察では加速電圧200 kVのTEMを用いた．組成分析ではTEMに付属するエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を活用した．EDX測定では，電子線を約2 nmφまで絞って磁性結晶粒の中心部に当て，結晶粒組成を測定した．観察中の電子線および試料位置変動の影響を低減するため，測定時間は10秒とした．Fig. 1に磁性層の平面TEM像例を示す．コントラストの黒い部分が磁性結晶粒，白い細い連続した部分が粒界に相当する．磁性結晶粒を詳細に観察すると，Fig. 1(a)-(c)に示すようにコントラストが一様な結晶粒の他に，結晶粒内に白いコントラストが存在する結晶粒(Fig. 2(d)-(f))が存在することが分かった．これらの結晶粒内部にはTEM観察で白いコントラストを与える粒界面と類似の非晶質/酸化物などが介在していることが想定される．Fig. 2(d)-(f)の例に示すように，このような結晶粒はTEM明視野像で明確に識別することができる．今回の観察では，コントラストが一様な結晶粒を均質結晶粒，粒内に白いコントラストが認められた結晶粒を不均質結晶粒として定義し，区別して組成分析を行なった．これら一連の測定ではくさび形TEM試料の磁性層膜厚が小さい部分の測定を避けるため，磁性層の膜厚方向全体の組成を得られる下地層のRuが検出された領域を抽出して行った．また，不均質結晶粒のEDX組成分析では，粒中心部付近の白いコントラストの領域を中心に約2 nmφに絞った電子線を照射して測定を行った．

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶粒径および結晶粒体積

平面TEM像から磁性結晶粒300個を抽出し，結晶粒径を測定した．なお，この測定では均質結晶粒と不均質結晶粒を区別せず，一定のTEM視野内に含まれる結晶粒について行った．結晶粒径と頻度の関係をFig. 3に示す．この観察試料の平均粒径は7.9 nm，標準偏差は1.7 nmであった．また，結晶粒体積(V)と頻度の関係を同様に求めた．平均結晶粒体積は615.6 nm³，その標準偏差は261.7 nm³であった．

Fig. 4 Dependence of the composition on the grain diameter. (a) Uniform contrast grains. (b) Irregular contrast grains.

3.2 結晶粒の組成

結晶粒の組成測定は，均質結晶粒と不均質結晶粒を区別して行った．Fig. 4(a)は均質結晶粒35個，Fig. 4(b)は不均質結晶粒32個についてそれぞれ結晶粒径と組成の関係を調べた結果である．均質結晶粒の場合，Co，Cr，Pt，Si各原子組成比の平均は54.2，9.4，19.4，17.0 at.%であり，標準偏差はそれぞれ4.64，2.54，3.89，4.41 at.%であった．図中の直線と破線は最小二乗法により得られた各元素組成の近似線である．Co，Cr，Pt，Siの各組成に対する傾きがそれぞれ，0.28，0.14，0.16，0.30 at.%/nmであった．磁性結晶粒の構成元素は，結晶粒径が増大するにつれてCoとPt濃度がわずかに増加し，逆にCrとPt濃度が減少する傾向が認められる．ただ，これらの組成変化はFig. 4(a)に示されるように結晶粒径が5 nm～13 nmまで変化してもいずれも2.4 at.%以下と小さいことが分かる．

一方，不均質結晶粒32個の場合，Co，Cr，Pt，Si各原子組成比の平均値はそれぞれ52.8，9.2，17.7，20.3 at.%であった．標準偏差はそれぞれ5.66，2.59，4.38，4.38 at.%であった．また，最小二乗法により得られた近似線の傾きはそれぞれ，0.08，0.08，0.19，0.18 at.%/nmとなった．不均質結晶粒の場合，結晶粒径が増大するにつれて，CoとSiがわずかに減少するのに対し，Cr

Fig. 5 Dependence of the magnetic properties on the crystal grain diameter. (a) uniaxial anisotropy constant K_u . (b) saturation magnetization M_s . (c) anisotropy field H_k .

と Pt が幾分増大する傾向が認められる。ただ、不均質結晶粒の粒径に対する組成変化が最も大きい Si でもその変化率は - 0.18 at.%/nm で、均質結晶粒の変化率 - 0.30 at.%/nm の 60%程度に止まっている。不均質結晶粒と均質結晶粒の平均組成を比較すると、不均質結晶粒は均質結晶粒に比べて Co と Pt がそれぞれ 1.4 at.% と 1.7 at.% 減少し、Si が 3.3 at.% 増加していることが分かる。この差は、それぞれ 30 個以上の結晶粒について測定した組成の平均値差であり、標準偏差の範囲内ではあるが、有意差とみなすことができる。この組成差は、不均質結晶粒の TEM 像で白いコント

Fig. 6 Dependence of $K_u V/kT$ on the crystal grain diameter.

ラスト領域として観察された部分で、Co と Pt が減少し、逆に Si が偏在していることを示していると解釈できる。Si が想定より幾分高めの値として計測されているのは、TEM サンプル内での電子線散乱によって粒界部の信号を拾っている可能性、薄膜の表面に極薄の酸化物などが存在している可能性、および TEM サンプル作製時起因のバックグラウンド信号による底上げ効果が働いている可能性がある。これらの量を定量的に確定することはできなかった。今回のデータには底上げ分が含まれている可能性を否定できない。ただし、仮に底上げによって Si の相対濃度が増加しているとしても、増加した分は、測定粒子（測定点）ごとに大きく変化しないと考えられるため、粒界で Si が多く、粒内にも少し存在するという構造には変わりない。また、組成の分散に対する影響は小さいと考えられる。なお、今回の EDX による結晶粒内の組成測定では、酸素 (O) 濃度は測定箇所による値のばらつきが大きく、測定の再現性と十分な精度を得ることができなかった。結晶粒内、特に不均質結晶粒内には Si と共有結合しやすい酸素が含まれることが想定されるため、今後軽元素測定に適した EELS 法による解析を適用し、更に詳細な組成分析を行う必要がある。

3.3 K_u , M_s , H_k の分布

結晶粒径と組成の関係が明らかになったので、結晶粒ごとの K_u 値の算出を試みた。ただ、今回扱った磁性膜組成と K_u 値の関係を示す直接的なデータは無いため、ここでは測定した結晶粒組成から K_u 値を見積もるのに、 CoCrPt-SiO_2 の組成と K_u 値の関係を測定した研究結果¹³⁾ を参照した。この場合、以下のようにみなして K_u 値算出を試みた。

- (1) 磁性膜に含まれる Si は、Co 合金に固溶している場合や、酸素欠損酸化物の SiO_x として実際には存在すると思われるが、文献データを参照するために、全て SiO_2 として存在しているものとみなしている。
- (2) 文献¹³⁾ に示されている垂直磁化膜の下地、膜厚構成あるいは膜形成条件は本研究で用いた媒体と異なっている。同じ組成磁性膜でもこれ等の条件が異なると K_u 値が若干変化することが知られているが、 K_u 値のこのような微妙な変化は考慮しない。従って、

ここで検討する K_u 値には、ある程度の誤差が含まれることになるが、記録媒体を構成する磁性結晶粒の分布を反映したマイクロレベルの K_u 値の分散を議論する上では有効と思われる。

Fig. 5 (a)にこの様子を求めて求めた磁性結晶粒径と K_u 値の関係を示す。この図より明らかなように、結晶粒径の増大とともに K_u 値が若干増大することが分かる。均質結晶粒に対する傾きは $0.13 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3/\text{nm}$ 、不均質結晶粒に対する傾きは $0.16 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3/\text{nm}$ でほぼ同様である。また、均質結晶粒と不均質結晶粒の K_u の平均はそれぞれ $4.96, 4.16 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であった。不均質結晶粒の K_u 値は均質結晶粒と比べ約16%低くなっている。

また、 K_u の場合と同様に考えて、結晶粒の組成から文献¹⁰⁾を参照して、飽和磁化 M_s を算出した。粒径と M_s の関係をFig. 5 (b)に示す。均質結晶粒に対する傾きは $7.63 \text{ emu/cm}^3/\text{nm}$ 、不均質結晶粒に対する傾きは $0.68 \text{ emu/cm}^3/\text{nm}$ であった。これらの結果から、均質結晶粒も不均質結晶粒もその M_s は結晶粒径に大きく依存しないことが分かる。 M_s の平均は均質結晶粒と不均質結晶粒でそれぞれ $806.5, 812.9 \text{ emu/cm}^3$ であった。均質結晶粒と不均質結晶粒で M_s に大きな差は見られない。

そして、Fig. 5 (a), (b)の結果をもとに $H_k=2 \cdot K_u / M_s$ の関係式より H_k を算出した。粒径と H_k の関係をFig. 5 (c)に示す。結晶粒径の増大とともに、 H_k が若干増大することが分かる。均質結晶粒と不均質結晶粒に対する傾きはそれぞれ $2.11, 4.05 \text{ kOe/nm}$ であり、均質結晶粒よりも不均質結晶粒の方が H_k の粒径依存性が少し大きいことが分かった。また、均質結晶粒と不均質結晶粒それぞれの H_k の平均は $12.15 \text{ kOe}, 9.43 \text{ kOe}$ であった。不均質結晶粒の H_k の値は均質結晶粒と比べ15~35%程度低くなる傾向が示された。

3.4 $K_u V / kT$ の分布特性

Fig. 5 (a)に示したデータを用いて、個々の結晶粒径に対する $K_u V / kT$ 値の分布傾向を検討した。結果をFig. 6に示す。ここでは温度(T)として 300 K を用いた。磁性結晶粒が互いに磁気的に分離していると考え、均質結晶粒の場合では結晶粒径が約 7.5 nm 以上であれば媒体の熱的安定性の目安とされている $K_u V / kT > 60$ を超えていることが分かる。一方、不均質結晶粒では均質結晶粒に比べて $K_u V / kT$ 値が20~35%程度低下しており、 $K_u V / kT > 60$ を超える結晶粒径は約 8.7 nm に増大していることが分かる。これらの結果は媒体の熱的安定性には粒径の小さな均質結晶粒とともに不均質結晶粒の影響が無視できないことを示しているものと解釈される。

3.5 $K_u V / kT$ に対する K_u と V の影響

磁性結晶粒が磁気的に分離している場合、 $K_u V / kT$ 値は温度(T)が一定の場合、結晶粒の K_u 値と体積(V)の変動に影響される。 K_u 値は結晶粒組成に、 V 値は結晶粒径にそれぞれ依存する。本研究で実施した、磁性結晶粒の組成と粒径の分布の測定結果をもとに、両者の要因が $K_u V / kT$ 値の分布に与える影響の程度を検討する。均質結晶粒35個について測定した結晶粒体積分散比($\sigma_V / V_{\text{Ave}}$)は0.37で

あり、不均質結晶粒32個で測定した結晶粒体積分散比は0.35であった。一方、組成のばらつきに起因する K_u 分散比($\sigma_{K_u} / K_{u \text{ Ave}}$)は均質結晶粒では0.34、不均質結晶粒では0.37であった。これを考慮して、 $K_u V / kT$ 値の分散に及ぼす K_u と V の分散比割合を百分率で表すと、均質結晶粒の場合48対52、不均質結晶粒に対しては51対49となる。この結果は、結晶粒レベルでの $K_u V / kT$ 値のばらつきは K_u と V 両方のばらつきにほぼ同程度の影響を受けていることを示している。

また、均質結晶粒と不均質結晶粒を比べた場合、 K_u および $K_u V / kT$ の結晶粒径依存性が異なり、不均質結晶粒の場合、均質結晶粒に比べて K_u 分散が大きくなることが分かった。結晶粒内にSiを多く含む酸化物などが閉じ込められていると解釈される不均質結晶粒の存在が、磁気記録媒体を構成する磁性結晶粒の K_u 分散、ひいては $K_u V / kT$ 値の分散を増大させていることが明らかになった。

4. まとめ

CoCrPt-SiO_x垂直磁気記録媒体を構成する磁性結晶粒ごとの粒径と組成を、組成分析機能供えたTEMで調べた。明らかになった事項は以下の通りである。

- [1] 観察した垂直媒体の結晶粒径は3~14 nmの範囲に分布しており、平均粒径 7.9 nm 、標準偏差 $\sigma=1.7 \text{ nm}$ であった。
- [2] 平面TEM像により、均質なコントラストを示す磁性結晶粒の外に中心部が白く観察される不均質結晶粒が存在した。
- [3] 磁性結晶粒の組成は、均質結晶粒と不均質結晶粒のいずれの場合も多少の結晶粒径依存性が見受けられた。均質結晶粒では、結晶粒径が増大するにつれ、CoとPtはわずかに増加し、Siは若干減少する傾向がみられた。
- [4] 不均質結晶粒は均質結晶粒に比べ、Co、Ptの濃度が低く、Siの組成比が増加している傾向が認められた。
- [5] K_u 、 H_k は結晶粒径の増大とともに若干増加する傾向が認められた。
- [6] 不均質結晶粒は均質結晶粒に比べ、 K_u が約16%、 H_k が15~35%程度、そして $K_u V / kT$ 値が20~35%程度相対的に低くなっている傾向が認められた。
- [7] 磁性結晶粒の $K_u V / kT$ 値のばらつきには、結晶粒径と組成のばらつきが同程度の影響を及ぼしている。
- [8] 不均質結晶粒の存在により、 K_u および $K_u V / kT$ 値の分散が増大している。

謝辞 日立製作所中央研究所の平山義幸主任研究員、五十嵐万壽和主任研究員、添谷進博士に研究手法や技術に関し助言を頂きました。ここに感謝致します。

References

- 1) M. Futamoto, N. Inaba, Y. Hirayama, K. Ito, and Y. Honda: *J. Mag. Mag. Mater.*, **193**, 36 (1999).
- 2) Y. Takahashi, K. Tanahashi, and T. Hosoe: *J. Appl. Phys.*, **91**, 8022 (2002).
- 3) D. E. Laughlin, S. Kumar, Y. Peng, and A. G. Roy: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 719 (2005).

- 4) Y. Hirayama, M. Futamoto, K. Kimoto, and K. Usami: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3807 (1996).
- 5) N. Inaba and M. Futamoto: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6863 (2000).
- 6) N. Inaba and M. Futamoto: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 54 (2000).
- 7) N. Inaba, Y. Uesaka, and M. Futamoto: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 54 (2000).
- 8) J-G. Zhu, Y. Peng, and D. E. Laughlin: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 543 (2005).
- 9) M. Igarashi, Y. Hosoe, Y. Yahisa, Y. Matsuda, J. Inagaki, K. Furusawa, and S. Narishige: *IEICE technical report.*, **496**, 1 (1995).
- 10) S. Narishige and Y. Suzuki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **25**, 1647 (2001).
- 11) S. N. Piramanayagam, C. K. Pock, L. Lu, C. Y. Ong, J. Z. Shi, and C. S. Mah: *Appl. Phys.*, **89**, 162504 (2005).
- 12) J. F. Al-Sharab, J. Witting, J. Bentley, N. Evans, G. Bertero, and T. Yamashita: *Digest of Intermag 2006*, **FW-10**, 703 (2006).
- 13) T. Shimatsu, H. Sato, T. Oikawa, Y. Inaba, O. Kitakami, S. Okamoto, H. Aoi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 566 (2005).
- 14) T. Shimatsu, H. Sato, T. Oikawa, Y. Inaba, O. Kitakami, S. Okamoto, H. Aoi, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2483 (2004).

2007年10月4日受理, 2008年2月14日採録