

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | コバルトクロム系垂直磁気記録媒体の配向制御層の開発と磁化機構解析に関する研究                                                                                                                                                    |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                           |
| 著者(和文)            | 佐藤厚                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   |                                                                                                                                                                                           |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第4681号,<br>授与年月日:2001年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:                                                                                                 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第4681号,<br>Conferred date:2001/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                      |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                           |

コバルトクロム系垂直磁気記録媒体の  
配向制御層の開発と磁化機構解析に  
関する研究

指導教官： 中川茂樹 助教授

東京工業大学大学院理工学研究科  
電子物理工学専攻

佐 藤 厚

# 目 次

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 序 論                                                                                                    | 1  |
| 1-1 緒言                                                                                                       | 1  |
| 1-2 本研究の目的                                                                                                   | 3  |
| 第 2 章 Co-Cr 系垂直磁気記録媒体の研究動向と作製技術                                                                              | 6  |
| 2-1 磁気記録媒体の開発と進展                                                                                             | 6  |
| 2-1-1 長手磁気記録媒体                                                                                               | 6  |
| 2-1-2 記録密度の推移と問題点                                                                                            | 8  |
| 2-2 Co-Cr 系垂直磁気記録媒体                                                                                          | 10 |
| 2-2-1 二層垂直磁気記録媒体                                                                                             | 10 |
| 2-2-2 単層垂直磁気記録媒体                                                                                             | 13 |
| 2-3 垂直記録媒体用材料                                                                                                | 14 |
| 2-3-1 Co-Cr 合金の物性                                                                                            | 14 |
| 2-3-2 Co-Cr 系反硬磁性記録層                                                                                         | 17 |
| 2-3-3 下地層およびシード層                                                                                             | 19 |
| 2-3-4 裏打ち軟磁性層                                                                                                | 21 |
| 2-4 Co-Cr 合金系磁気記録媒体の作製技術                                                                                     | 21 |
| 2-4-1 スパッタリング法による薄膜作製                                                                                        | 21 |
| 2-4-2 対向ターゲット式スパッタリング法                                                                                       | 24 |
| 第 3 章 非磁性 Co-Cr 下地層の基板最適化による Co-Cr-Ta 記録層の<br>結晶性と磁気特性の改善                                                    | 27 |
| 3-1 はじめに                                                                                                     | 27 |
| 3-2 非磁性 Co-Cr 合金の下地層への応用と問題点                                                                                 | 28 |
| 3-3 下地層の基板温度最適化                                                                                              | 30 |
| 3-4 試料作製ならびに評価方法                                                                                             | 31 |
| 3-4-1 試料作製装置概要                                                                                               | 31 |
| 3-4-2 試料の測定および評価方法                                                                                           | 36 |
| 3-5 基板温度最適化による $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$ 二層膜の<br>作製と結晶性・磁気特性の評価 | 38 |
| 3-5-1 試料作製条件                                                                                                 | 38 |
| 3-5-2 基板温度依存性                                                                                                | 39 |
| 3-5-3 記録層厚依存性                                                                                                | 47 |

|            |                                           |            |
|------------|-------------------------------------------|------------|
| 3-6        | 基板温度最適化の問題点                               | 50         |
| 3-7        | まとめ                                       | 52         |
| <b>第4章</b> | <b>Pt 下地層を用いた Co-Cr-Ta 単層垂直磁気記録媒体の作製</b>  | <b>54</b>  |
| 4-1        | はじめに                                      | 54         |
| 4-2        | Pt 下地層導入と Co-Cr-Ta 記録層への役割                | 55         |
| 4-3        | Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価            | 58         |
| 4-3-1      | 試料作製条件                                    | 58         |
| 4-3-2      | 基板温度依存性                                   | 59         |
| 4-3-3      | 記録層厚依存性                                   | 65         |
| 4-3-4      | 下地層厚依存性                                   | 68         |
| 4-3-5      | アニール処理による結晶性・磁気特性の変化                      | 72         |
| 4-4        | Co-Cr-Ta/Pt 単層垂直磁気記録媒体の作製と記録再生評価          | 74         |
| 4-4-1      | 媒体作製条件                                    | 74         |
| 4-4-2      | Co-Cr-Ta/Pt ディスクの記録再生特性                   | 75         |
| 4-5        | まとめ                                       | 79         |
| <b>第5章</b> | <b>異常 Hall 効果による Co-Cr-Ta 記録層の磁化機構の解析</b> | <b>81</b>  |
| 5-1        | はじめに                                      | 81         |
| 5-2        | 異常 Hall 効果概要                              | 83         |
| 5-3        | 試料測定方法                                    | 87         |
| 5-4        | Co-Cr 単層膜を用いた異常 Hall 効果の測定                | 88         |
| 5-4-1      | 印加磁界角度依存性                                 | 88         |
| 5-4-2      | 記録層厚依存性                                   | 89         |
| 5-5        | Co-Cr 単層膜および Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の磁化過程の解析      | 91         |
| 5-5-1      | 測定方法ならびに評価方法                              | 91         |
| 5-5-2      | 斜め印加磁界に対する磁化過程の解析                         | 93         |
| 5-6        | まとめ                                       | 98         |
| <b>第6章</b> | <b>Pt/Ti 複合下地層の開発と Co-Cr-Ta 記録層への応用</b>   | <b>100</b> |
| 6-1        | はじめに                                      | 100        |
| 6-2        | Pt/Ti 複合下地層の導入                            | 101        |
| 6-3        | Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価         | 104        |
| 6-3-1      | 試料作製条件                                    | 104        |
| 6-3-2      | 記録層厚依存性                                   | 104        |
| 6-4        | Pt 中間層挿入による多層膜化                           | 111        |

|       |                                                           |     |
|-------|-----------------------------------------------------------|-----|
| 6-5   | まとめ                                                       | 114 |
| 第 7 章 | Pt/Ta 下地層および Pt 中間層導入による Co-Cr-Ta 多層膜の作製                  | 116 |
| 7-1   | はじめに                                                      | 116 |
| 7-2   | Pt/Ta 下地層導入と Co-Cr-Ta 記録層への役割                             | 117 |
| 7-3   | Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価                         | 119 |
| 7-3-1 | 試料作製条件                                                    | 119 |
| 7-3-2 | 基板温度依存性                                                   | 119 |
| 7-3-3 | 記録層厚依存性                                                   | 124 |
| 7-4   | Pt および Ta 中間層挿入による多層膜化                                    | 134 |
| 7-4-1 | Pt 中間層による[Co-Cr-Ta/Pt] <sub>n</sub> /Ta 多層膜の作製とグレインサイズの評価 | 134 |
| 7-4-2 | Ta 中間層による[Co-Cr-Ta/Ta] <sub>n</sub> 多層膜の作製とグレインサイズの評価     | 139 |
| 7-4-3 | 下地層厚依存性                                                   | 140 |
| 7-5   | まとめ                                                       | 143 |
| 第 8 章 | 将来展望                                                      | 145 |
| 第 9 章 | 結 論                                                       | 148 |
|       | 謝辞                                                        | 151 |
|       | 発表論文・口頭発表一覧                                               | 153 |

# 第1章 序論

## 1-1 緒言

自らが思い描いたものを記録するとき、我々は紙に文字や絵を書き記して残してきた。古代パピルスの時代から、科学技術が進歩した現代にいたるまでこの方法での記録・保存は利用され続けている。紙による記録は誰もが手軽に扱えるだけでなく、長期間保存でき、必要に応じて書き加えたり修正するのが容易である。紙による記録は人類の築き上げた文化として書物や本として蓄積・編纂し、次の世代に受け継がれている。

こうした紙媒体による記録にはいくつかの問題点がある。もっとも致命的なものは、長期間の保存が困難であるパルプや紙は、長い年月が経つにつれ変色、腐食がはなはだしくなり、閲覧できない状態になる。また、燃えやすいため突如の事故で焼失する恐れもある。紙に記録するにはインクや絵の具といった素材も保存に大きく影響する。長期間の保存でかすれや変色が生じると、文字の認識ができなくなり記録内容を失ってしまう。二点目として、保管場所の肥大化がある。本として保存性のよいものに仕上げれば便利であるものの、紙媒体は増えつづける一方でそれらを蓄積し保存しつづけるには膨大なスペースを要する。図書館には数え切れないほどの蔵書が保管されているが、年月を増すごとに蔵書は増えつづけるその維持・管理が膨大になる。過去の蔵書も新書に埋もれてしまう事態にもなりかねない。第三に、必要な情報を探し出すのが面倒である。大量の紙媒体の中から、自分が得たい情報を的確に拾い出すには、すべてに目を通していかなくてはならない。膨大な書物や資料の中からそれをえりすぐっていくには時間と体力の両方を費やさなくてはならない。現代は、学術面、生活面ともにあらゆる情報が膨大にあふれかえっており、自分の探し求めているものを記憶を頼りに探し出すのも多大な労力となる。このような現状では、単に書き記しただけの記録物では日常生活をまかないきれなくなるであろう。

ところで、人類は自ら生み出してきた技術によって飛躍的な進歩を成し遂げてきた。それは特に悲劇的な戦争の産物からのものが大きい。現在においては電子計算機と

通信ネットワークがこれにあたる。電子計算機は第二次世界大戦における弾道弾の計算用として開発され、これが現在の一般向けコンピュータの祖にあたる。また、第二次大戦後の冷戦に入ると、核戦争がおきても連絡可能な軍事用通信網の開発が進められ、分散通信ネットワークが確立された。これが、学術研究に開放されその後民間で広く普及し、インターネット通信網の拡大につながっている。これらの技術は、それまでの「記録」のための手法に大きな変貌を与える結果となった。

電子計算機の発展によって、デジタル技術は大きな役割を担っている。それまでアナログ量といった連続的な概念から、量子符号化されたデジタル量の概念の導入は、あらゆる物理量や現象、そして情報を1と0の2値で表し、変動することなく恒久的に記憶させることに成功した。この技術は電子工学の発展の幕開けとなった。それまでの紙媒体で記録する手段で困難であった、情報の恒常的保存、大量蓄積、可搬性だけでなく、新たに目的の情報を高速で検索、編集、削除といった「情報処理」が容易にできるようになった。こうした技術に進歩により現代では、文字や科学データといった単純情報だけでなく、画像情報や動画までもが蓄積されるようになった。さらに放送などメディアの発展に伴い、情報量の多様化が進みそれを有機的に系統化されるマルチメディア技術が成長してきた。通信網とコンピュータネットワークの進歩は、今まで単体で限られた範囲内でしか扱えなかった情報を世界規模で共有できるという画期的な技術となった。日常生活においても携帯電話や、インターネットに代表される IT と呼ばれる情報通信技術(Information Technology)が基盤となっており、その中で繰り広げられる電子メールや電子商取引、データベースといったものは、紙では実現できない画期的な技術としてなおも成長しつづけている。

このような現代社会の情報化を支えているのが、デジタル情報を蓄積するための記録媒体の技術である。電子計算機には記録部品として半導体メモリと磁気記録メモリの二つが用いられている。半導体メモリは、高速アクセスが可能であるが揮発性のため電源を切ってしまうと記憶した情報も失う。半導体メモリは集積回路(IC)としてランダムアクセスメモリを構成し、演算処理中の記録素子に利用されている。一方、磁気記録媒体はアクセススピードは半導体に劣るが大量の情報を低コストで保存でき、不揮発性である点が特徴である。磁気記録媒体は計算機の 5 大構成部品のひとつである外

部記憶装置として有用であり、フロッピーディスクやハードディスクに代表される記録媒体が開発されている。

磁気記録媒体のひとつであるハードディスクは今後の情報化技術に欠かせないものとして注目されている。大量の情報を高速にアクセスして引き出せる特徴があり、大容量化と高密度化が要求されている。先にも述べたように、IT 技術のさらなる発展には大量に情報を保存でき、高速に引き出せるための媒体が必要不可欠であり、大容量にもかかわらず低コストを実現しなければならない。現在の技術においてこれらの条件を満たすのは磁気記録媒体以外にないのが現状である。情報量は肥大化しつづける一方でそれを支えるための基盤技術の構築が進められているが、磁気記録媒体もその中のひとつである情報ストレージ技術として位置付けられており、産学官の共同プロジェクトも結成され、特許などの成果が蓄積されている。磁気記録媒体の研究は、電磁気学や磁気工学への学術的貢献はもちろんのこと、情報産業や日常生活において消費生活の向上といった社会的貢献も大きい。さらには人類が培ってきた文化や歴史的事実をありのままに、そしてその内容を朽ちることなく永久保存していく役割も担っている。

本研究は、こうした背景をふまえて情報化社会の要求に対応した大量の情報を蓄積できる磁気記録媒体の開発と、高密度化に必要な基礎研究の構築に取り組むべき意義としている。そして、本研究の功績が社会に貢献できる成果となりうることを望むものである。

## 1-2 本研究の目的

ハードディスクに代表される磁気記録媒体は、大容量の情報を記録し高速でアクセスできる特徴と、現在の情報技術の発展に伴う社会的な必要性については前述のとおりである。とりわけ、1980 年前半に登場した一般向けコンピュータの普及は磁気記録媒体の高密度化を加速させていった。現行の技術では開発当初から用いられている情報記録の要となる記録磁化をディスク面に寝かせる長手記録方式を採用している。

この方式での高記録密度かを現在でも推し進めているが、物理的限界の指摘が指摘されている。それでも現行技術を駆使して記録密度の向上は達成されているが、近い将来それも困難になってくるのが予想される。

このような現状を打開するため、新しい記録方式による媒体の開発が進められている。記録磁化を垂直に立たせる垂直磁気記録方式である。この方式は、長手記録方式で問題となる高密度記録時に生じる物理現象の影響を受けず低ノイズ・項きる組都度媒体を実現できる可能性を秘めている。しかしながら、実用化においては特に記録部分を担う強磁性記録層の開発が不十分である。もっとも重要なのが高記録密度・低ノイズレベル特性に欠かせない良質な結晶をもつ強磁性超薄膜の堆積である。強磁性薄膜の材料として、CoとCrを基本としたCo-Cr系合金が用いられている。高密度記録媒体を作製するためには、この材料を単に薄膜化するのではなくその土台となる下地層にも注目して検討を進めていくのが良案であると考えた。

本研究の目的は、次世代のハードディスクとして用いられる高記録密度・低ノイズレベル特性を実現するのにもっとも有望なCo-Cr系垂直磁気記録媒体の開発に必要とされる強磁性超薄膜の堆積技術を確立するところにある。そして、強磁性超薄膜の磁化機構を知るための測定の構築と解析に取り組んだ。本研究の着眼点と研究方針は次のとおりである。

Co-Cr系高密度垂直磁気記録媒体の開発に必要な強磁性超薄膜を堆積させるには下地層の役割が大きい。そこで、強磁性記録層そのものではなく下地層の堆積方法や材料選択に着目した。

下地層は特にCo-Cr強磁性記録層の配向性を向上させる点に重点を置いた。これは記録層の堆積初期段階の結晶成長を高め、高密度記録に必要な磁気特性や磁気異方性の優れた微細強磁性粒子の形成が期待できるためである。

最初の取り組みとして、配向制御下地層として従来より用いられている非磁性Co-Cr合金に着目し、その堆積方法の改善を試みた。非磁性Co-Cr合金は150℃程度の低い基板温度で堆積すると配向性が高い。従来は記録層にあわせて基板温度250℃で堆積しており、下地層と記録層の基盤温度最適化を行い、

記録層の結晶性と磁気特性を高める検討を行った。

新しい配向制御下地層の探索として、300℃と高い基板温度で配向性の優れたPtをはじめて導入した。Pt(111)配向を用いたPt下地層Co-Cr垂直磁気記録媒体の作製と、記録層を薄層化していったときの結晶性・磁気特性を評価しPt下地層の有用性について考察した。

強磁性超薄膜の磁化機構を調べるために、異常Hall効果をもちいた測定系を構築した。これを用いて印加磁界角度を変化させた強磁性薄膜の垂直磁化成分の測定を行った。振動試料型磁力計から得られる磁化をもとに、Co-Cr単層膜やPt下地層二層膜の磁化機構の軌跡を調べ、超薄膜における磁化成分と垂直磁気異方性に関する評価を行った。

Pt下地層の応用として結晶性のよいPt超薄膜を得るために、Tiと組み合わせたPt/Ti複合下地層の導入と、これを用いたCo-Cr-Ta/Pt/Ti三層膜の作製を試みた。さらに、記録層の微細化促進としてPt中間層の挿入とCo-Cr-Ta/Pt多層膜構造の検討も進めた。多層膜かによる記録層のグレインサイズと垂直保磁力の変化を評価しCo-Cr-Ta/Pt多層膜化の有用性について議論した。

体心立方格子結晶構造をもつ裏打ち軟磁性巻くよう界面制御層の開発としてTaを採用し、Pt下地層の結晶性を反映させたPt/Taすく号下地層の検討を行った。これを用いたCo-Cr-Ta/Pt/Ta三層膜の結晶性と磁気特性の評価だけでなく、多層膜化やPt/Taの薄層化を試みた。さらに、裏打ち層を用いた二層膜媒体用の中間層としての有用性についても調べた。

## 第 2 章 Co-Cr 系垂直磁気記録媒体の研究動向と作製技術

### 2-1 磁気記録媒体の開発と進展

#### 2.1.1 長手磁気記録媒体

1865 年にイギリスのマクスウェルが電磁界の基礎方程式を確立し、電磁気学に大きな進展を見せたのは周知のとおりである。磁気を記録するための工学技術として最初に用いられたのは、1898 年にデンマークの Valdemar Poulsen が発明した鋼線式磁気録音機(telegraphone)が最初といわれている。この発明は 1900 年の万国博覧会でも「最近の電気の発明の中でも最も興味ある発明」と賞賛されたという<sup>1</sup>。磁性材料の研究や、磁気物理の進展に伴い、磁気記録技術も大きな進歩を遂げ、塗布型テープ(1935 年)、カセットレコーダの開発(1962 年、フィリップス社)、フロッピーディスク(1972 年、IBM)などが登場し、高密度に情報を記録できる発明が現在でも相次いで登場している。最近では、光磁気記録技術が急速に発展し、CD の発明(1982 年)をはじめ近年では DVD(Digital Versatile Disk)の実用化が特に注目されている<sup>2</sup>。

さて、本研究で扱うハードディスク装置は、1956 年に IBM より発表されたものが第 1 号といわれている。当初の目的は、大型コンピュータ用の記録装置として開発された。記録性能としては、直径 24 inch のディスクを 50 枚装備し記録容量は 5 MB、面記録密度で 0.002 Mbits/in<sup>2</sup>であった。1999 年に出荷された同社のハードディスクでは、直径 2.5 inch のディスクを 3 枚で 18.1 GB、面記録密度で 10.1 Gbits/in<sup>2</sup>とわずか半世紀足らずで飛躍的な進歩を遂げている<sup>3</sup>。

現行のハードディスクは開発当初と基本原理は同じで、その要のひとつである記録

---

<sup>1</sup> 松本光功、伊藤彰義、森迫昭光：磁気記録工学、共立出版(1990)。

<sup>2</sup> 吉岡安之：マグネットワールド、日刊工業新聞社(1998)。

<sup>3</sup> 日経 BP 社・国際ディスクドライブ協会：最新ストレージ用語辞典(2000)。

媒体はガラスまたはアルミ基板上に Co-Cr 系合金を用いた強磁性材料をスパッタリングにより堆積しその上にカーボン保護層を堆積する。記録情報は、磁化をディスク面に平行に整列させる方式がとられており、このような記録媒体を長手記録媒体と呼ぶ。現在市販されているハードディスクは長手記録媒体(longitudinal magnetic recording media)を採用している。

長手記録方式の原理を Fig. 2.1 に示す。記録情報は面内方向に向かい合わせになっている媒体磁化からの漏れ磁束を、異方性磁気抵抗効果をもちいた MR ヘッドや巨大磁気抵抗効果を用いた GMR ヘッドといった再生専用ヘッドを用いて読み出す。また、書き込みにはリングヘッドを用いて、ヘッドの空隙から生じる漏れ磁束を用いて情報を記録する。長手磁気記録媒体の長所は、漏れ磁束の空間分布が大きいいため大きな再生出力が得られる。記録密度を向上させるため、Cr を下地層に用いて Co-Cr の結晶異方性を面内方向に向けるような成長を促進し、磁性粒子を微細化するために記録層厚を 10 nm 以下に抑え、かつ高保磁力を得るために、Ta や Pt を添加した Co-Cr-Pt-Ta 系合金を用いて異方性を高めるなどの技術が蓄積されている。

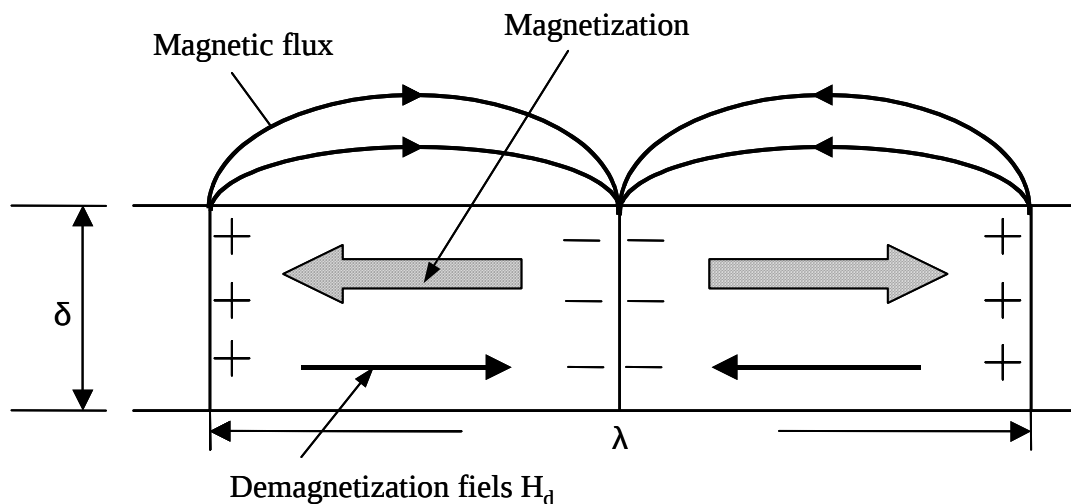


Fig. 2.1 magnetization of longitudinal magnetic recording media.

## 2-2-2 記録密度の推移と問題点

長手記録媒体の発展は、業務用汎用コンピュータの登場から加速し始め、特に1980年初頭からのパーソナルコンピュータの普及と一般家庭への普及、最近では大型サーバ用記録装置の需要が高まり現在も躍進しつづけている。Fig. 2.2は近年の長手磁気記録媒体における記録密度の推移を表したものである。これを見ると、記録密度は1980～1990年の10年で10倍に、1990からは10年で100倍の勢いで向上しているのがわかる。こうした背景には、記録媒体そのものの向上だけではなく、ヘッドやドライブ機構、信号処理技術が飛躍的な進歩を遂げている点にある。たとえば、ヘッドでは当初はリングヘッドを記録と再生に用いていたが、MRヘッドの開発により再生感度が向上し、記録用と再生用を別々のヘッドを使用するようになった。さらに、GMRヘッドが実用化されMRヘッドをしのぐ性能が得られている。ドライブ機構もサーボ技術が発展し精密な位置決めが可能になったことから、転送速度や狭トラック化に大きく

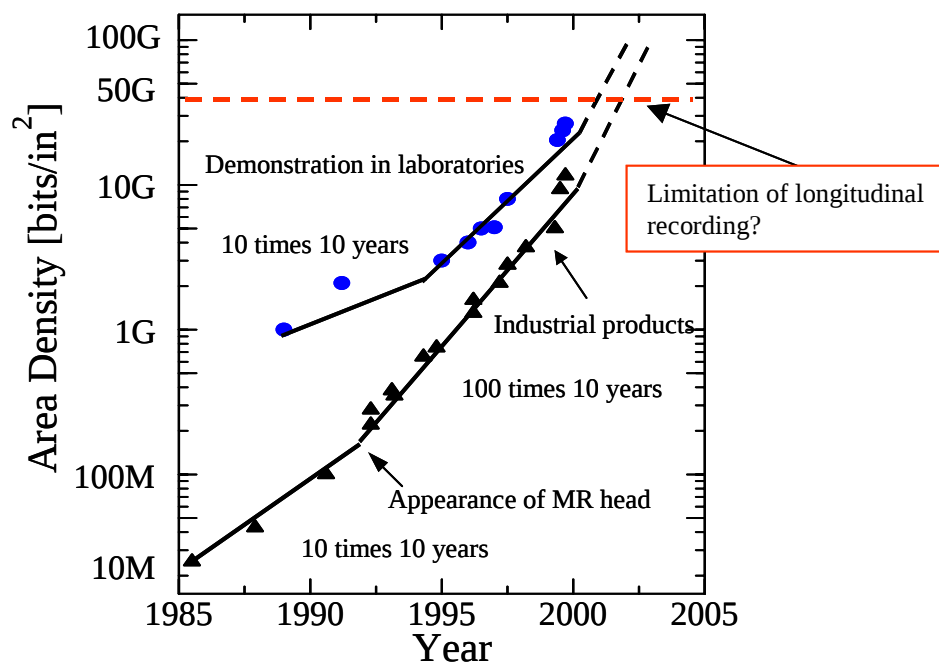


Fig. 2.2 Growth rate of areal density of rigid disks.

貢献している。信号処理技術は、データ圧縮技術が発展し PRML 方式などの符号化が記録密度の向上に大きく寄与している。現在、研究レベルで 36 Gbits/in<sup>2</sup> の線記録密度が達成されている。

しかし、現行の長手記録媒体は記録密度を高めていくにあたり物理的に問題点があり、これが記録密度向上に限界を示唆している。長手記録媒体の記録密度を高めていくには記録ビット幅を狭めていかなければならない。記録ビットを小さくしていくと、図のように記録磁化と反対向きの減磁界  $H_d$  の影響が大きくなり、記録磁化を不安定にさせる。 $H_d$  は漏れ磁束の減少や記録磁化を不安定にさせる要因となり、さらに記録ビットを小さくしていくと Fig. 2.3 のように回転磁化モードと呼ばれる現象が置き、漏れ磁束が生じなくなってしまう。このような減少を防ぐためには、記録層を薄くし、かつ保磁

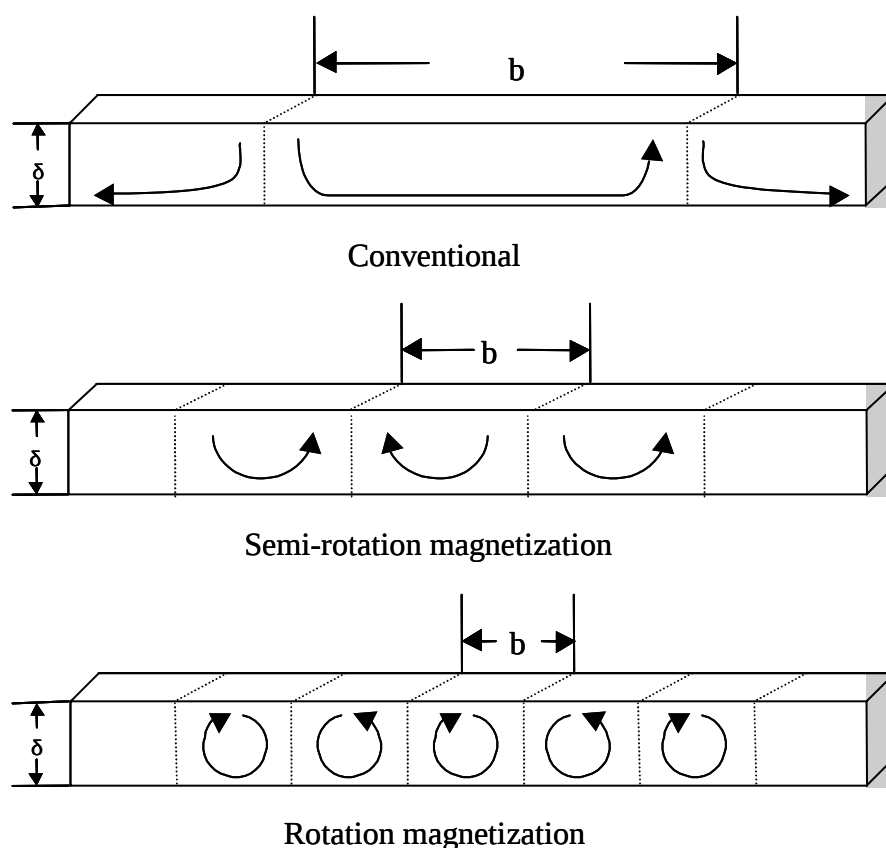


Fig. 2.3 Rotation magnetization in longitudinal magnetic recording media.

力を高めて面内磁気異方性を大きくすることで克服している。

二点目の問題として媒体ノイズが挙げられる。長手記録媒体のノイズの原因として互いに突き合う向きの磁化の境界で生じる遷移領域ノイズが大きい。この遷移領域では、磁化が不安定であり、のこぎり歯上のジグザグ軸が形成されやすい。高記録密度になるほど遷移領域幅の割合が多くなり、ノイズが増大する。これを克服するには磁性粒子を微細化して記録ドメインの分解能を高める方法がある。ところが、磁性粒子を小さくしていくと記録磁化の熱安定性が悪化し、記録情報が室温でも破壊されてしまう危険性が出てくる。熱擾乱による記録ビットの不安定性が特に、最近の高密度記録媒体開発にとって大きな問題とされている。

長手記録媒体の記録密度の限界は当初 10 Gbits/in<sup>2</sup> あたりと予想されたが<sup>4</sup>、20 Gbits/in<sup>2</sup> でも実用に耐えうるだけの工夫がされている<sup>5</sup>。しかしながら、100 Gbits/in<sup>2</sup> を超えるには限界視が強い。記録密度を高める上で物理的な問題を回避できない現行の方式では今後の記録媒体開発に支障が大きく、あらたな記録方式による媒体の必要性が高まっている。その候補として、垂直磁気記録方式と光アシスト方式があり、前者が有力視されている。

## 2-3 Co-Cr 系垂直磁気記録媒体

### 2-3-1 二層垂直磁気記録媒体

従来の長手記録方式に代わる高密度磁気記録媒体として有望視されているのが、垂直磁気記録媒体(perpendicular magnetic recording media)である。垂直磁気記録方式とは図のように、磁化を膜面垂直に向かせて記録させる方式で、岩崎らにより Co-Cr 合金を用いた記録膜が考案された。垂直磁気記録方式の特徴として次のものが挙げられる。

---

<sup>4</sup> 日経エレクトロニクス, 665, 92 (1996).

<sup>5</sup> 日経エレクトロニクス, 745, 49 (1999).

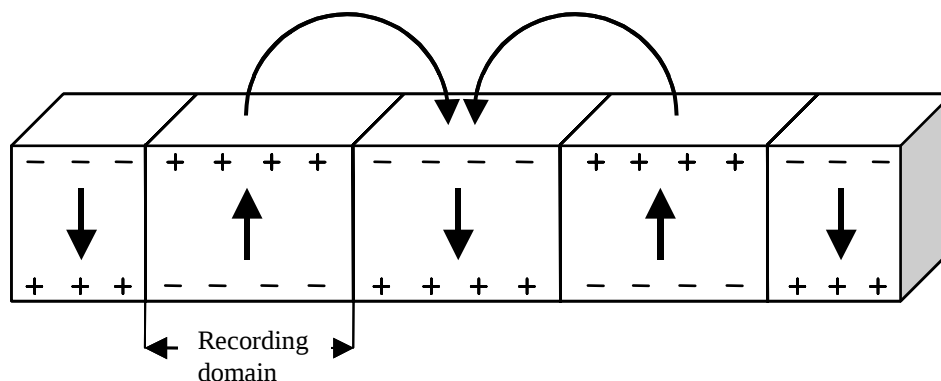


Fig. 2.4 Pattern of perpendicular magnetic recording media.

遷移領域幅が少ない。垂直記録では隣接する記録ビットは互いに吸着しあうため安定となり、減磁界の作用を受けない。そのため、遷移領域ノイズが長手記録媒体と比べて小さい。

減磁界の影響が少ないため、長手記録媒体のように薄い膜厚にする必要がない。これは熱擾乱の影響を受けにくくなる利点がある。また、同様の理由で長手媒記録体ほど高い保磁力にする必要性もない。

垂直磁気記録方式による高密度記録を実現するには、記録媒体には強磁性記録層とその下に裏打ち軟磁性を用いた構成のものを用いる。これを二層垂直磁気記録媒体(doublelayered perpendicular magnetic recording media)という。また、書き込みヘッドには単磁極ヘッドを用いる。垂直二層媒体を用いた記録方式の概略を Fig. 2.5 に示す。単磁極ヘッドはリングヘッドと比べて漏れ磁束が小さいため垂直方向に急峻な記録磁化の形成ができる。こうした記録層に高密度で書き込むには裏打ち軟磁性層による補助が重要で、ヘッド-媒体間の補助磁極としての役割を担う。再生については字長手媒体と同じ MR 再生ヘッドを用いる。Co-Cr 垂直記録膜と Ni-Fe 裏打ち軟磁性層を用いた垂直二層媒体と単磁極ヘッドによる垂直記録は、研究室レ

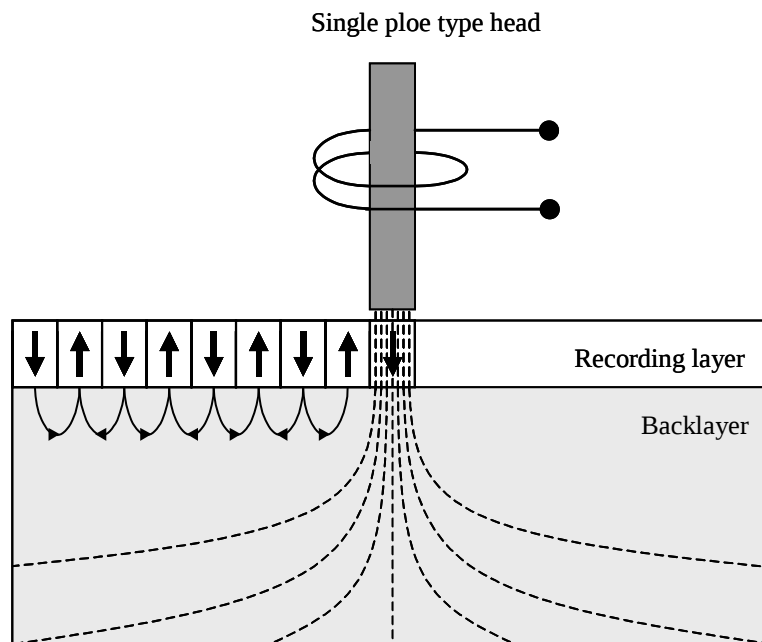


Fig. 2.5 Magnetic recording using a single pole type head.

ベルで線記録密度分解能が 620 kfrpi を実現した<sup>6</sup>。

こうした垂直磁気記録の研究は主に東北大の研究グループにより進められてきたが、実用化において長く注目視されなかった。その理由として、磁気記録媒体の高密度化は従来の長手媒体を改良していくことで実現できた点がある。そして、以下の点で実用化あるいは性能上に問題がある。

裏打ち軟磁性層と単磁極ヘッドを用いなければならず、現行のシステムから移行しなければならない。従来の長手記録用の装備を改良し、また信号処理系も変更しなければならないため、工業生産上の転換を決断する必要がある。高密度記録再生を得るにはヘッド-媒体間の相互作用を高めるために、特にヘッドとのスペーシングを小さくしなければならない。また、単磁極ヘッドの記録磁界分布など詳細な解析を進めてくのも重要な研究課題となっている<sup>7</sup>。

<sup>6</sup> S. Yamamoto et al.: IEEE Trans. Magn., MAG-13, 5, 1272 (1987).

<sup>7</sup> 村岡、中村: 日本応用磁気学会誌, 21, 6, 966 (1997).

特に、現行のシステムを移行するのが実用化に向けネックとなっており、長手記録媒体の記録密度は年々飛躍的な向上を示していただけに、垂直記録媒体は脚光を浴びずにいた。しかし、近年の長手媒体の限界説が高まり垂直磁気記録があらためて注目されるようになってきた。高記録密度媒体としては垂直磁気記録に優位性があるとの見解も多く、実用化に向け開発が進められるようになった。最近では、研究室レベルで線記録密度が 50 Gbits/in<sup>2</sup> を越えるものが発表され、さらなる注目を受つつある。

### 2-3-2 単層垂直記録媒体

垂直二層媒体を用いた高密度磁気記録の実用化は、単磁極ヘッドと記録媒体の組み合わせが現行の長手方式のものから移行するのが大掛かりとなる問題がある。そこで、裏打ち軟磁性層と単磁極ヘッドを用いずに、垂直記録膜と現行のヘッドで垂直記録を実現する研究が試みられた。強磁性記録層のみを用いた垂直磁気記録媒体を、単層垂直磁気記録媒体(single layered perpendicular magnetic recording media)という。単層垂直媒体の特徴は、ヘッドなど現行の長手媒体のシステムをそのまま継承できるので、装置そのものを変更する必要がない。単層垂直媒体は、長手記録媒体と垂直二層媒体の中間の位置付けになり、垂直磁気記録の基礎研究として盛んに研究されてきた。<sup>8, 9</sup>

Co-Cr 系垂直単層媒体は、記録層中の h.c.p. Co-Cr 結晶子を膜面垂直方向へc軸配向させるために Ti などの下地層を用いる<sup>10</sup>。単層垂直記録媒体の記録密度性としては、背圧が 10<sup>-10</sup> Torr の極高真空スパッタリング装置を用いた Co-Cr-Ta/Ti/Ti-Cr ディスクで線記録密度分解能 D<sub>50</sub> が 200 kfrpi を達成している<sup>11</sup>。現在は、高記録密度・低ノイズレベル特性の実現のために微細粒子化のための強磁性超薄膜の堆積術や、

---

<sup>8</sup> 二本、平山、本多、伊藤：日本応用磁気学会誌，21，6，950（1997）。

<sup>9</sup> 藺部、池田、内田、豊岡：日本応用磁気学会誌，21，6，959（1997）。

<sup>10</sup> M. Futamoto, Y. Hirayama, Y. Honda, K. Ito and K. Yoshida; J. Mag. Soc. Jpn., 21, S2, 141 (1997).

<sup>11</sup> Y. Matsuda, M. Suzuki, Y. Hirayama, Y. Honda and M. Futamoto: J. Mag. Soc. Jpn., 18, S1, 99 (1994).

磁気間力顕微鏡(MFM)を用いた記録磁化の解析<sup>12</sup>、ノイズメカニズムの解明<sup>13</sup>や熱情欄の機構の研究などが幅広く精力的に取り組まれている。

垂直磁気記録媒体のもつ高記録密度特性を発揮させるには、単磁極ヘッドと二層膜媒体を用いる必要がある<sup>14</sup>。単層垂直媒体はそのための記録層の開発に有意義な成果を数多く蓄積しており、二層膜媒体へ利用できる点は大きい。垂直磁気記録媒体は二層媒体の開発が今後急進する方向にあり、単層垂直媒体で得られた成果は大いに継承されていくであろう。

## 2-4 垂直記録媒体用材料

### 2-4-1 Co-Cr 合金の物性

Co は室温で強磁性をもつ数少ない元素のひとつで、室温で  $\epsilon$  相をもち、結晶は h.c.p.構造となる。また、400 K 以上で相変態を生じて  $\alpha$  相となり、結晶は f.c.c.構造となる。強磁性を示すのは h.c.p.構造のときで、 $c$  軸方向が結晶磁気異方性の磁化容易軸となる。Co の特徴は、磁気異方性  $K_u$  が  $4 \times 10^6$  erg/cc と大きい点がある。しかし、 $M_s$  が大きいために形状磁気異方性エネルギー  $2\pi M_s^2$  も  $1.3 \times 10^7$  erg/cc と大きくなる。したがって、Co 単層膜を作製すると反磁界の影響により面内磁化膜となってしまう、垂直方向の保磁力が小さい。垂直磁気記録膜として用いるには、Co の結晶磁気異方性を祖なわない程度に  $M_s$  を小さくして内部の減磁界を抑える必要がある。この方法として、Co に添加元素を入れること実現できる。種々の添加元素を用いて結晶性や磁気特性を調べた結果、Cr がもっとも Co の  $M_s$  を抑えつつ磁気異方性が大きく、 $c$  軸配向性も優れた強磁性合金であることが結論付けられた。さらに、Cr 添加は  $\epsilon \rightarrow \alpha$  相変態温度を上昇でき、他の元素よりも  $\epsilon$  相を安定化させる長所をもっている。これらが現在でも磁気記録媒体用強磁性合金として Co-Cr が用いられる理由である。

---

<sup>12</sup> Y. Honda, Y. Hirayama, K. Ito and M. Futamoto: IEEE Trans. Mag., 34, 4, 1633 (1988).

<sup>13</sup> N. Honda, K. Ouchi and S. Iwasaki: J. Magn. Magn. Mat., 193, 106 (1999).

<sup>14</sup> S. Iwasaki, K. Ouchi and N. Honda: IEEE Trans. Magn., 32, 5, 3795 (1996).

強磁性 Co-Cr 合金の特筆すべき点は、薄膜で堆積すると基板温度が 200 ~ 300 の範囲で Co と Cr が組成分離し不均質な分布構造となる偏析(segregation)が生じるところにある。これはバルクの Co-Cr 合金では生じない現象である。Co-Cr 合金は固溶性で Co と Cr の拡散速度が異なるため偏析が起こりやすい。この偏析により Co の多い領域と Cr 量の多い領域が形成され磁気分離を起こし、高保磁力を発生する要因となっている。Cr 量が多いほど偏析が促進でき、Co-Cr バルクでは  $\epsilon$  相は Cr 量が 15 at. % 以上になると相変態を生じるが、スパッタで Co-Cr 薄膜を作製すると、急冷プロセスにより過飽和固溶体ができるため、Cr が 20 at. % でも  $\epsilon$  相を維持できるため Cr の量を多く添加できる利点がある。1  $\mu\text{m}$  と十分厚い Co-Cr 膜では、この偏析パターンは菊状模様となることが観察されている。偏析構造は Cr の量が多いほど促進されるが  $M_s$  を減少させてしまう短所もある。Co-Cr 垂直磁化膜の基板温度  $T_s$  に対する垂直保磁力  $H_c$  の変化を Fig. 2.6 に示す。

飽和磁化  $M_s$  は Co 量で決まり、Cr 量が多くなるほど  $M_s$  は減少する。Co-Cr 合金は

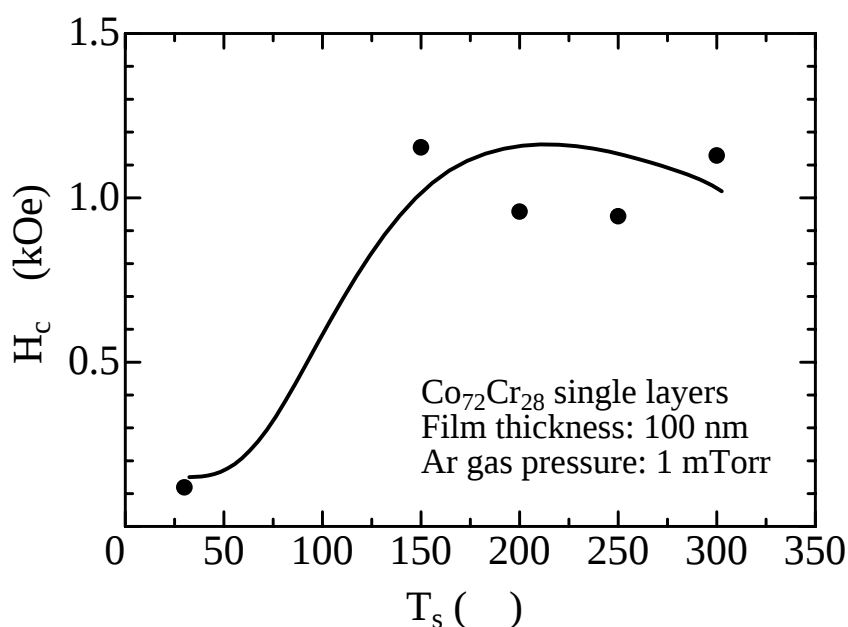
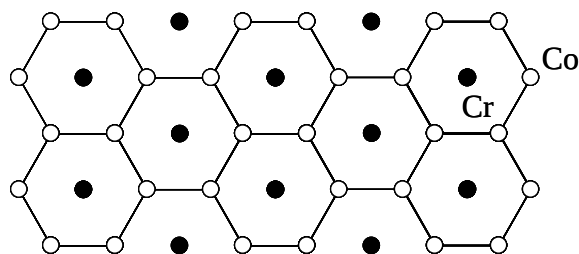


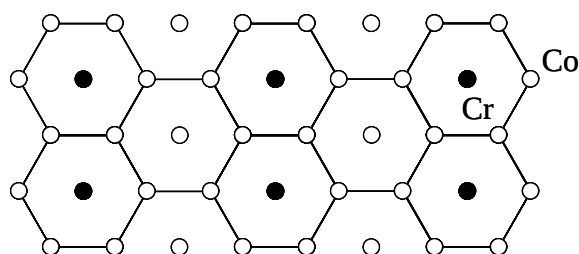
Fig. 2.6  $H_c$  dependence of  $T_s$  for typical Co-Cr single layers.

h.c.p. Co の中に Cr がどれだけ含まれるかによって強磁性、非磁性が決定される。その境界はおおむね Co が 70 at. % 付近で、これよりも Co 量が少なくなると非磁性となる。また、Co が 60 at. % 程度になると  $\gamma$  相化合物となり、結晶構造も h.c.p. ではなくなる。

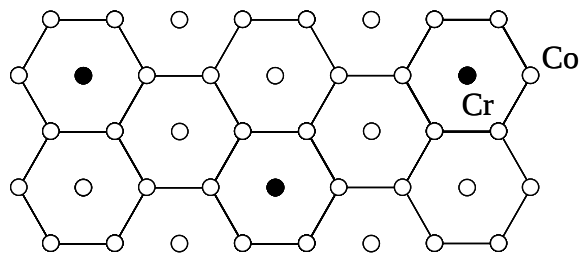
磁気記録媒体では強磁性 Co-Cr 合金の組成として、Fig. 2.7 のような c 面での原子の細密充填分布が最も一様になる化学式  $\text{Co}_8\text{Cr}$ 、 $\text{Co}_5\text{Cr}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}$  を用いる。これらのうち、 $\text{Co}_8\text{Cr}$  ( $\text{Co}_{89}\text{Cr}_{11}$ ) と  $\text{Co}_5\text{Cr}$  ( $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ ) は強磁性で、 $\text{Co}_8\text{Cr}$  は長手媒体の記録層として、 $\text{Co}_5\text{Cr}$  は垂直媒体の記録層として用いられる。 $\text{Co}_2\text{Cr}$  ( $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$ ) は Co が 70 at. % 以下となるため、 $M_s$  が小さく非磁性となる。この組成は下地層として用いられる。



(a)  $\text{Co}_2\text{Cr}$



(b)  $\text{Co}_5\text{Cr}$



(c)  $\text{Co}_8\text{Cr}_1$

Fig. 2.7 Atom networks for Co-Cr alloys suitable for h.c.p. lattice.

## 2-4-2 Co-Cr 系半硬磁性記録層

Co-Cr 合金を用いた垂直磁気記録膜に必要な磁気特性は以下のものが挙げられる。

Fig. 2.8 に示すように飽和磁化  $M_s$  が大きくかつ垂直保磁力が 2.5 ~ 3.0 kOe と、ある程度高い半硬磁性をもつこと。

残留磁化  $M_r$  と  $M_s$  の比で表される垂直角形比  $S$  が 1 になること。媒体の再生出力を得るのに重要であり、記録磁化中に存在する逆磁区をなくしノイズの低減に寄与する。

交換結合の強い方が望ましい。そのためには、ヒステリシスカーブの傾斜が直角になる特性を得るようにする。

反磁界の影響を抑えるため、垂直磁気異方性  $K_u$  が大きいこと。

回転磁化膜であること。

これらの条件を満たすために、Co-Cr 合金に第三の添加元素を添加する方法が用いられている。現在、基本とされている合金は Co-Cr-Ta や Co-Cr-Pt-Ta である。現在、報告されている代表的な Co-Cr 系合金材料と、その組成を Table 2.1 に示す。垂直磁気記録媒体用記録層は Co-Cr-Pt-Ta を採用している。Cr 量は低ノイズレベル特性を実現するため 20 at. % 程度、Ta は 2 ~ 3 at. % のものが用いられる。

Ta や Pt は  $H_c$  を増大させるのに有用である。Ta は原子半径が 1.46 と Co の 1.25 や Cr の 1.27 よりも大きいため、h.c.p. Co を広げ Cr を取り込みやすくできる。また、Ta は移動度が低いため、膜中に一様に分布する。これらが Co-Cr 粒子の微細化と偏析構造を促進させ  $H_c$  の増大に寄与している。一方、Pt を添加すると Co-Pt 規則合金が形成され Co-Cr-Ta よりも  $H_c$  を高められる。しかしながら、媒体ノイズの増大と偏析構造の促進を妨げる欠点がある。最近では微細粒子構造を促進させるために長手記録媒体で用いられている B 添加による Co-Cr-Pt-Ta-B 合金を垂直記録膜に応用する試みもされている。しかし、B はグレインサイズの微細化には効果がある反面、 $H_c$  を損

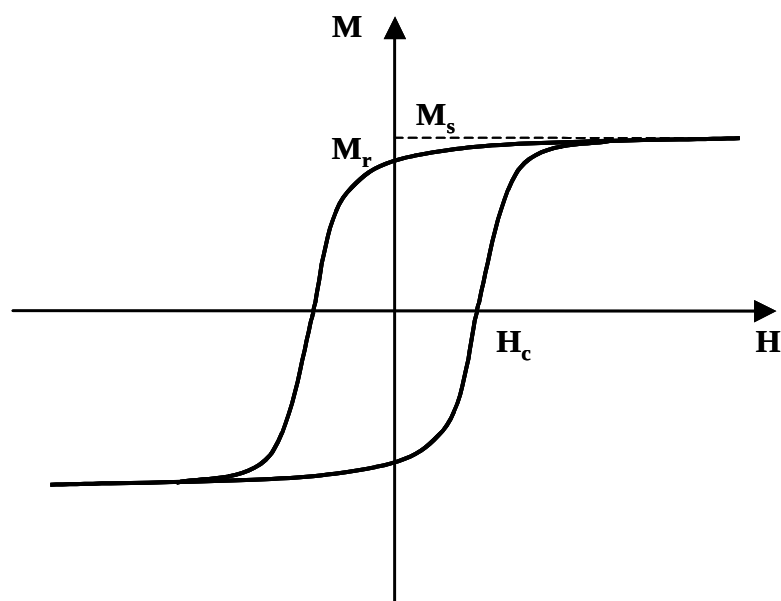


Fig. 2.8 M-H loop of ferromagnetic materials

Table 2.1 Composition of Co-Cr-X (X: Ta, Pt, Ta-Pt) alloy thin films.

| Co      | Cr      | Pt | Ta |
|---------|---------|----|----|
| 82      | 17      |    | 1  |
| 86 ~ 84 | 12 ~ 14 |    | 2  |
| 80 ~ 78 | 17 ~ 19 |    | 3  |
| 86 ~ 77 | 10 ~ 19 |    | 4  |
| 82 ~ 78 | 13 ~ 17 |    | 5  |
| 84 ~ 77 | 10 ~ 17 |    | 6  |
| 71 ~ 70 | 19 ~ 20 | 10 |    |
| 75 ~ 69 | 15 ~ 19 | 12 |    |
| 56      | 22      | 22 |    |
| 69      | 19      | 10 | 2  |
| 75 ~ 73 | 16 ~ 18 | 6  | 3  |
| 70      | 18      | 9  | 3  |
| 76      | 15      | 5  | 4  |
| 87      | 13      | 4  | 6  |

なう問題が指摘されている。高  $S$  材料として Nb や Y を添加した Co-Cr-Nb や Co-Cr-Y が考案されており、理想値である  $S$  が 1 を実現している<sup>15</sup>。Nb は Ta 以上に偏析構造

<sup>15</sup> N. Honda, J. Ariake, K. Ouchi and S. Iwasaki: IEEE Trans. Magn., MAG-34, 4, 1651 (1998).

を促進する働きがある。

低ノイズレベル特性を得る方法としては前述のように Cr 量を多くするだけでなく、微細化のための添加元素が重要となる。Mo や W がその候補として用いられている。高硬度材料の Mo 用いた Co-Cr-Ta-Mo を用いた垂直磁気記録媒体は、S/N の向上に有用であると報告されている。

高記録密度・低ノイズレベル特性を得るには 20 nm の膜厚で  $H_c$  が 2 kOe 以上が望まれている。そのためには、異方性が大きく反磁界の影響の少ない材料が不可欠となる。

### 2-4-3 下地層およびシード層

Co-Cr 系垂直記録媒体には下地層は欠かせない役割を担う。下地層の中でも、層厚が薄い 5 nm 以下のものは、記録層の結晶成長の種付け的な存在としてシード層と呼ばれる。

Co-Cr 記録層の磁気特性を発揮させるには、膜面垂直方向に c 軸配向するような結晶成長とならなければならない。さらに、堆積初期段階に形成される初期成長層を除去する必要がある。この初期成長層は、結晶性が不良で面内に異方性をもつ。垂直記録媒体にとって、この初期成長の存在は c 軸配向性だけでなく  $H_c$  を十分引き出せない因子となり、媒体ノイズの発生源にもなりやすい。高密度記録媒体の開発にとっては記録層の超薄膜化が欠かせないものとなるが、30 nm 厚以下になると初期成長層の占める割合が大きくなりもはや無視できなくなる。初期成長層の形成要因は、ダイセキ初期段階の界面との整合性によるもので、直接基板上に Co-Cr を堆積しても公正整合が一致していないので良質な結晶は得られない。また、低ノイズ媒体を実現するには、堆積初期段階と成長段階の保磁力分布が一様になることが望ましい<sup>16</sup>。しかしながら、Co-Cr の基板界面付近の  $H_c$  と記録層表面の  $H_c$  をカーループトレーサで測定

---

<sup>16</sup> 田河、中村：信学技報、MR90-13, 23 (1990)。

したところ、その差は大きく一様分布にならないことが調べられている<sup>17</sup>。そのため、Co-Cr 単層膜だけでは高密度垂直記録媒体として十分な性能を発揮できないのが現状である。

Co-Cr 記録層の初期成長 r 層を除去し、結晶成長や c 軸配向性、磁気特性を高める最良の方法は、格子整合性の優れた下地層を基板上に堆積し、その上に記録層を堆積する方法である。下地層の条件は以下のとおりである。

記録層との間で磁気的な相互作用を生じないために材料は非磁性であること。

h.c.p. Co-Cr(002)面との整合性が優れている。ヘテロエピタキシャル成長させるには、h.c.p. Co-Cr よりもやや項紙面が広がっているほうが望ましい。

薄層でも結晶成長がよく配向性に優れていること。

垂直磁気記録媒体用下地層としては Ti がもっとも採用されている。当初は真空蒸着を用いて作製され、Ti は Co-Cr の核成長を形成する効果があると報告された。その後、スパッタリング薄膜で Ti 下地層による Co-Cr 垂直媒体が作製され、製膜プロセスや結晶性・磁気特性・記録再生の評価が幅広く研究されるようになった。Ti 下地層の効果を発揮させるために Cr を添加して Ti より格子間隔を広げた Ti-Cr 合金を用いた Ti/Ti-Cr 複合下地層や、Co<sub>2</sub>Cr 構造をもつ非磁性 Co<sub>65</sub>Cr<sub>35</sub> 合金をシード層を用いた垂直記録媒体も報告されている。Co<sub>2</sub>Cr 構造をもつ Co-Cr 膜は、数原子層で表面が完全な h.c.p.格子の c 面を形成しやすい。そのため、非磁性 Co-Cr 合金をシード層に用いると記録層との結晶構造も類似しているため、整合性のよい Co-Cr 強磁性記録層が堆積でき、低ノイズレベル特性の実現に大きく寄与している。そのほか、Ge や C をもちいたアモルファス下地層の検討なども行われている。下地層は Co-Cr 記録層のもつ結晶性・磁気特性を最大限に引き出すのに重要であり、今後も新材料の開拓が期待される。

---

<sup>17</sup> S. Nakagawa, S. Takayama and M. Naoe: IEEE Trans. Mag., MAG-33, 5 (1997).

#### 2-4-4 裏打ち軟磁性層

二層垂直媒体では、単磁極ヘッドを用いた書き込みにおいて記録層の下に面内異方性を持つ軟磁性層を堆積させると磁束を鋭く収束させるためことができる。この軟磁性層を裏打ち層という。軟磁性層の条件としては以下のものが挙げられる。

保磁力が小さい。

透磁率が高い。

磁歪定数が小さい

垂直二層媒体開発当初は、パーマロイ (Ni-Fe) 合金が用いられていた。Ni-Fe を裏打ち層として用いるには 500 nm と比較的厚い膜を堆積しなければならない。垂直二層媒体を用いた垂直磁気記録技術が注目さえるようになり、上記の条件を満たす材料の開発が進められつつある。最近報告された 50 Gbits/in<sup>2</sup> 級の垂直二層媒体では、裏打ち層として 400 nm 厚の Fe-Ta-C を用いている。そのほか、アモルファス構造をもつ Co-Zr-Ta や Co-Zr-Nb も優れた軟磁性特性を示すことが知られており、裏打ち層として有望な材料の候補である。裏打ち層材料の開拓は、今後精力的に進められる研究テーマとなり、今後の成果が期待される。

### 2-5 Co-Cr 合金系磁気記録媒体の作製技術

#### 2-5-1 スパッタリング法による薄膜作製

ナノメートルオーダーの粒子を形成するには固体から作製するのはきわめて困難であり、気相成長による薄膜の堆積が最も効果的である。薄膜堆積法には CVD に代表される化学的堆積法があるが、磁性薄膜の作製する上では低温作製が困難であり、堆積速度が低く、組成の均一性が悪いといった面から一般的に用いられず、物理的堆積法が用いられる。物理堆積法には、真空蒸着法、スパッタリング法、分子船エピタ

キシー(MBE)、レーザーアブレーションといったものが利用されている<sup>18</sup>。薄膜作製には真空蒸着法とスパッタリング法が工業的にも量産性の面から多用されており、磁性薄膜でも当初は真空蒸着法が多用されたが、サブミクロン以下の膜厚を制御するのが困難であり、膜の付着力が弱いといった点から現在の高密度磁気記録媒体の作製には適さなくなった。研究用・工業用のいずれも磁気記録媒体の作製にはスパッタリング法を用いた薄膜作製装置が用いられている。基本原理は、薄膜とする固体材料(ターゲット)にイオンを入射するとターゲット表面を衝撃し Fig. 2.9 に示すようなターゲット原子やイオンが放出される現象が生じる。これをスパッタリングと呼び、放出された原子を試料となる基板に堆積させるというものである。スパッタに用いるイオンとしては希ガス原子が用いられる。これはスパッタリングには負イオンを作りやすく、かつスパッタ原子と化学反応を生じない条件を満たすからである。スパッタ用希ガス原子として、Ar が経済性や利用面においてもっとも扱いやすい点から多用されている。スパッタ効率を高めるには重い原子のほうがよく、Kr や Xe といった重希ガス原子を用いるとよいことが知

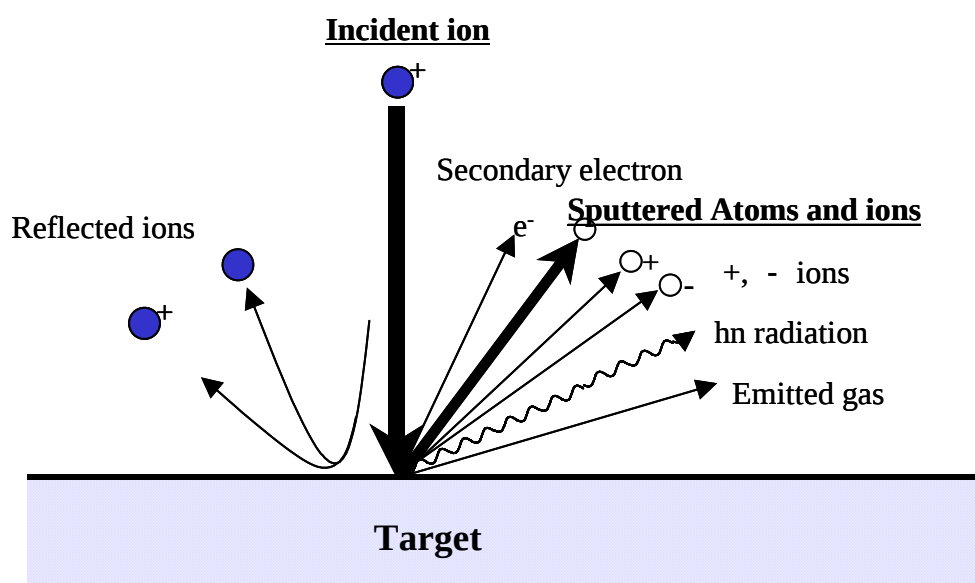


Fig. 2.9 Schematic sputtering phenomena.

<sup>18</sup> 磁性薄膜の堆積方法に関する文献として以下を参考にした  
直江: 日本応用磁気学会誌、23, 5, 1752 (1999).

られている<sup>19</sup>。ただし、Ar と比べ高価である欠点がある。

真空蒸着法と比べ、スパッタリング法の利点は次のものがある。

熱源を使用しないため、高融点材料の薄膜が作製できる。

堆積原子の運動エネルギーが大きく付着力の強い膜が得られ、稠密な膜構造になる。

ナノメートルオーダーの膜厚制御が容易である。

スパッタリング装置は二極式のもが考案され、堆積速度やターゲットの使用効率を高めるためにさまざまな改良がなされた。現在、もっとも用いられているのが Fig. 2.10 に示すようなマグネトロン方式によるスパッタリング装置である。ターゲット下部にヨーク状のマグネットを配置しマグネトロン放電によりターゲット近傍にプラズマ空間を発生させ

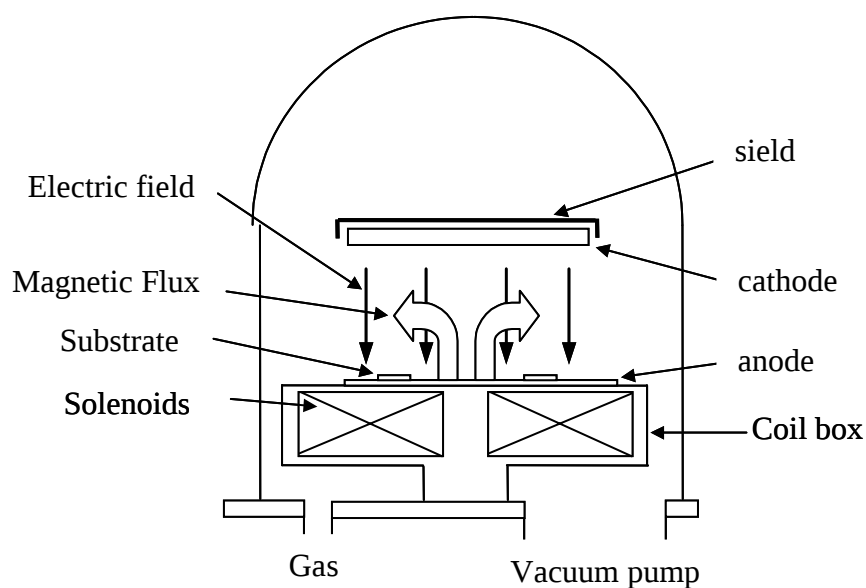


Fig. 2.10 Magnetron sputtering apparatus.

<sup>19</sup> K. Noma, N. Matsushita, S. Nakagawa and M. Naoe: J. Appl. Phys., 81(8), 15, 4377 (1997).

る。マグネットの磁束が  $\gamma$  電子をらせん状に巻きつけるので、ターゲット近傍で高密度のプラズマが発生でき、低電力で高効率のスパッタリングが可能となり、堆積速度を向上できる。また、基板表面上のプラズマ照射も二極スパッタと比べ低く抑えられるので、低温で薄膜形成が実現できる。このように、マグネトロンスパッタリング装置は、高密度プラズマが発生できる点で、低電力・高速薄膜堆積が可能ことから現在のスパッタリング装置の主流となっている。なお、導電性材料では直流電源が使用できるが、酸化物や絶縁材料を薄膜化する場合は高周波電源を利用する。これは RF スパッタリング法と呼ばれ、DC マグネトロンスパッタリングと同様、RF マグネトロンスパッタリングとして広く用いられている。

## 2-5-2 対向ターゲット式スパッタリング法

DC マグネトロンスパッタリングは、高速・低温で薄膜堆積が可能であるが、以下の問題点が挙げられる。

マグネatron放電によりターゲット近傍にプラズマ空間が形成されるが、 $\gamma$  電子の垂直成分は基板表面を直撃する。また、スパッタによる反跳イオンも直接基板面に入射するため、これらが基板表面を損傷させ組成ずれや平滑性を損なう原因となる。

ターゲットの使用効率が悪い。スパッタされるのはヨーク周辺部に集中し、それ以外はスパッタされにくい。ヨークの位置を適宜移動させる方法もあるが、スパッタされる面積が限られているためより高速な膜の堆積が望まれる。

ターゲットが強磁性材料においてはマグネットから発生する磁束が透過してしまうため、ターゲット表面上の磁束密度が減少してしまう。そのため、 $\gamma$  電子を閉じ込めるのが弱くなり、スパッタリング効率が悪くなる。すなわち、DC マグネatronでは強磁性薄膜の高速堆積は難しい。

このような問題を解決する新たな製膜方法として開発されたのが対向ターゲット式スパ

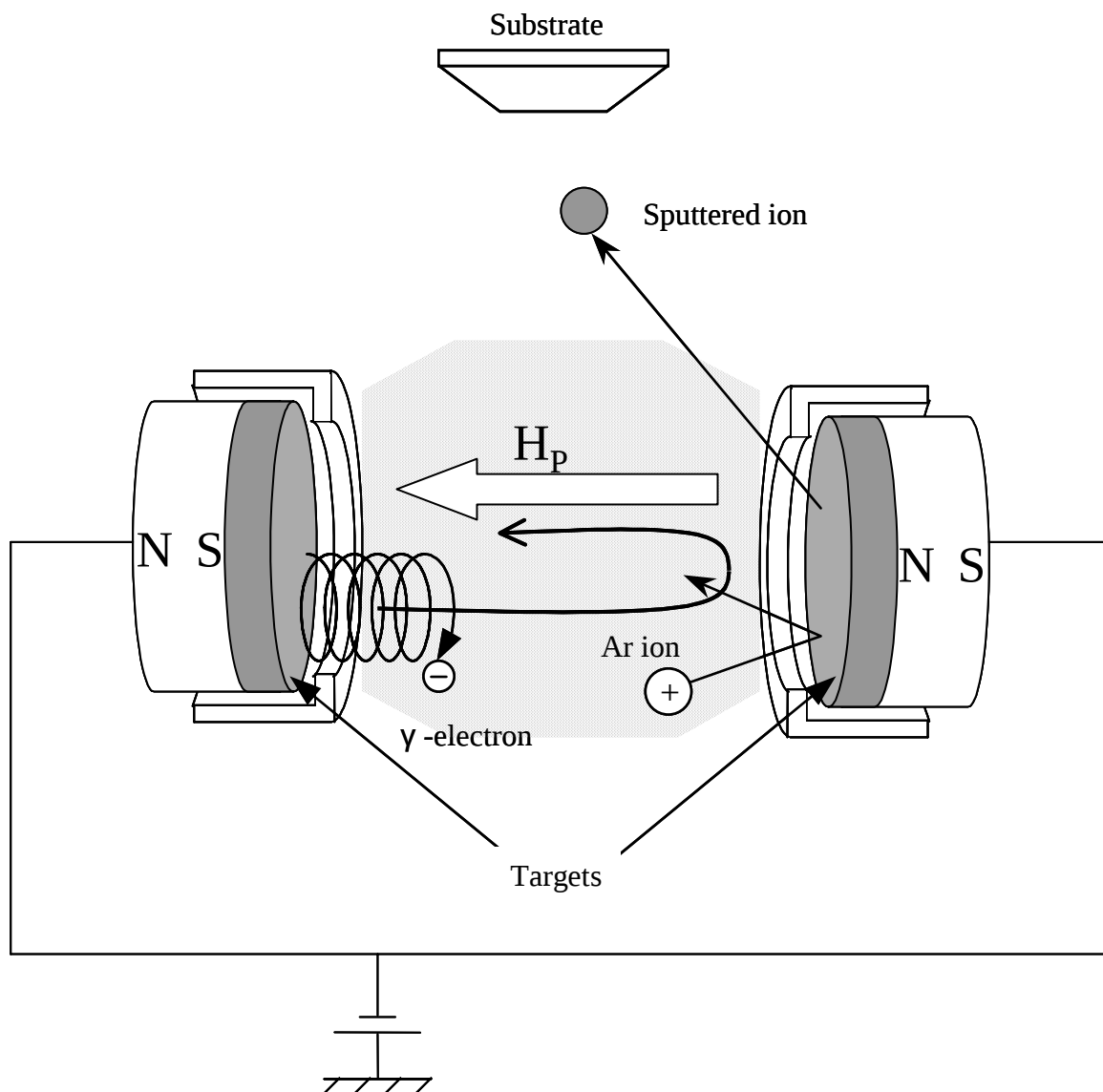


Fig. 2.11 Schematic of facing targets sputtering.

ッタリング法である<sup>20</sup>。対向ターゲット式スパッタリング法の基本原理を図に示す。この方式では、ターゲットを2枚用意し、向い合せに位置する。それぞれのターゲットの背面に磁極の異なるマグネットをおき、ターゲット面と垂直に磁界を発生させる。このとき生じるプラズマは向かい合うターゲットの空間内に発生する。γ電子はターゲット空間

<sup>20</sup> M. Naoe, S. Yamanaka and Y. Hoshi: IEEE Trans. Magn., MAG-16, 5, 646 (1980).

内をらせん状に往復運動し、プラズマの閉じ込めが可能となる。したがって、この空間内でスパッタイオンが生成されプラズマが形成され、スパッタイオンが効率よく生成する。基板はターゲットの側面に配置されており、閉じ込められたプラズマ中のイオンによりスパッタされた原子が堆積される。

対向ターゲット式スパッタリング法の特徴は次のものが挙げられる。

対向するターゲット面に磁界を収束させているため、高密度なプラズマ空間を形成できる。これはスパッタイオンの効率的な生成ができるだけでなく、低いスパッタガス圧力でも製膜が可能となる。低ガス圧力でのスパッタリングは、堆積原子のエネルギーが大きいため、粒界の空隙の少ない稠密な膜を形成できる。

DC マグネトロン方式のようなスパッタリングが特定の個所に集中するのではなくターゲット全体にわたる。したがってターゲットの使用効率がよい。高密度プラズマの生成とあわせて、薄膜の高速堆積が可能となる。

基板がターゲットの外に位置しており、直接プラズマの照射にさらされない。また  $\gamma$  電子や反跳イオンによる膜の損傷も受けない。こうしたプラズマによる影響のないプラズマフリーの状態が実現でき、きわめて平滑性の優れた、そして組成ずれや基板加熱を起こさない薄膜の作製が可能となる。

磁束はターゲット面に対して垂直に生じるため、強磁性材料でも DC マグネトロンのようなターゲット内部で磁束の透過を生じない。したがって、強磁性薄膜を高速堆積できる<sup>21</sup>。

こうした特長を生かし、本研究では対向ターゲット式スパッタリング装置を用いた垂直磁気記録媒体の作製を行った。対向ターゲット式スパッタリング法は、特に磁性薄膜分野において利用されており、より高速で高効率な薄膜堆積の改良のみならず、対向ターゲットによるスパッタリング現象や堆積粒子のシミュレーションといった物理的な解析も進められている<sup>22</sup>。

---

<sup>21</sup> M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka: IEEE Trans. Magn., MAG-18, 1119 (1982).

<sup>22</sup> 星、鈴木: 日本応用磁気学会誌、22, 7, 1119 (1998).

## 第 3 章 非磁性 Co-Cr 下地層の基板最適化による Co-Cr-Ta 記録層の結晶性と磁気特性の改善

### 3-1 はじめに

本研究の最初の取り組みとして、非磁性 Co-Cr 合金を下地層に用いた垂直記録二層膜の作製を試みた。特に、下地層の結晶配向性を高めることにより、その上に堆積される記録層の配向性と垂直磁気異方性の向上、ならびに良質な強磁性結晶子を形成し垂直保磁力を得ることを目指す。非磁性 Co-Cr 合金は従来より垂直磁気記録媒体用の下地層として用いられている<sup>1, 2</sup>。二層膜堆積時に設定する基板温度  $T_s$  は、垂直保磁力  $H_c$  を最大値となる  $230 \sim 250$  で、下地層および記録層ともに同一の  $T_s$  で堆積するのが一般的である。しかしながら、 $T_s$  が  $200$  以上になると Co-Cr 合金の  $c$  軸配向性が著しく悪化する。そのため、非磁性 Co-Cr 合金を用いた作製プロセスでは高い  $H_c$  を得るものの、結晶配向性については一切の考慮がなされていない。高記録密度・低のいずれベル特性を得るには、 $H_c$  だけでなく優れた結晶性を得ることが不可欠である。記録層の配向性を高めるには下地層自身の配向性を高めなければならない。新たな堆積プロセスを用いてそれを実現品刈ればならない。

こうした現状をふまえ、非磁性 Co-Cr 下地層を用いた垂直記録用二層膜の作製において、下地層の  $T_s$  に着目した基板温度最適化を考案し、結晶配向性・磁気特性の改善を試みた。Co-Cr 合金は、低い  $T_s$  では  $c$  軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  が小さく、配向性がよい性質をもっている<sup>3</sup>。そこで、二層膜堆積時に、下地層の結晶配向性が最良となる  $T_s$  で堆積し、記録層は保磁力が最大値となる  $T_s$  を用いれば、結晶性・磁気特性ともに優れた垂直記録膜の実現が期待できる。各層をその材料の最適な基板温度で堆積する手

<sup>1</sup> M. Futamoto, Y. Hirayama, Y. Honda, K. Ito, and K. Yoshida: J. Mag. Soc. Jpn., 21, S2, 141 (1997).

<sup>2</sup> Y. Honda, Y. Hirayama, K. Ito, and M. Futamoto: IEEE Trans. Magn., 34, 4, 1633 (1998).

<sup>3</sup> A. Sato, M. Hatakeyama, S. Nakagawa and M. Naoe: IEEE Trans. Magn., MAG-35, 5, 2742 (1999).

法は、半導体分野においては広く採用されているが磁気記録分野においては試みられていない。このような背景からも、下地層と記録層の基板温度最適化手法は磁気記録媒体の作製プロセスの開発という面で意義深い研究といえる。

本章では、まず非磁性 Co-Cr 合金の基本特性についてまとめ、基板温度最適化手法、試料作成方法、評価方法を説明する。結果・考察として、作製した試料の結晶性・磁気特性の評価をもとに下地層の基板温度最適化による記録層の結晶性・磁気特性の改善効果ならびに記録層の薄層化への応用と問題点について述べる。最後にまとめとして、下地層への基板温度最適化の有用性と課題を述べる。

### 3-2 非磁性 Co-Cr 合金の下地層への応用と問題点

h.c.p.構造をもつ Co-Cr 合金において、Co が 70 at. %以下になると強磁性から非磁性の性質をもつようになる。非磁性 Co-Cr 合金の代表的な組成は  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$  で、第 2 章の Fig. 2.7 に示すような  $\text{Co}_2\text{Cr}$  構造をとる。合金組成としては  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$  が理想的であるが、磁化がわずかながら存在することが知られており、非磁性の下地層として用いるために Cr 量を多くした  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  合金が用いられる。なお、Co 量が 65 at. %以下になると  $\gamma$  相構造の Co-Cr 合金が形成され、h.c.p.構造ではなくなる。

非磁性 Co-Cr 合金を Co-Cr 系強磁性薄膜の下地層に用いる利点は、非磁性でかつ強磁性 Co-Cr 合金と同じ構造をもつため、界面でのエピタキシャル性が優れているところである。非磁性 Co-Cr 合金は強磁性のものに比べ Cr 量が多く、Cr の原子半径は Co のものよりも大きいので格子間隔が大きい。そのため、非磁性 Co-Cr 合金の上に強磁性 Co-Cr 合金が堆積されるとき界面での格子整合性がよくエピタキシャル成長しやすく、堆積初期段階に生じる初期成長領域の少ない記録層が形成できる。

非磁性 Co-Cr 合金の下地層への応用は、長手記録媒体の開発においてすでに用いられている。たとえば、Cr 下地層の上に中間層として  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$  合金を堆積した長手記録用 Co-Cr 三層膜は面内保磁力の増大させる効果があり、配向性制御層として非

磁性 Co-Cr 合金は有用であることが報告されている<sup>4</sup>。長手媒体における研究成果をもとに垂直記録媒体への応用も行われるようになった。垂直記録媒体としては強磁性記録層堆積のためのシード層としての役割を担う目的として非磁性 Co-Cr 合金、とりわけ  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  合金が採用されている。たとえば単層垂直記録媒体においては、Ti 下地層の上に  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  を 5 nm 堆積し、その上に Co-Cr-Pt-Ta 教示世紀六層を堆積させたす意直記録媒体を作製したところ、界面での整合性がよく、低ノイズレベル特性を得るのに有効であると報告されている<sup>5</sup>。また、Co-Cr 記録層の中間層として非磁性 Co-Cr 合金は有効であるという報告もされている。二層媒体においては、Ni-Fe 裏打ち層の上に記録層のシード層として  $\text{Co}_{67}\text{Cr}_{33}$  膜を堆積させ、磁気特性の評価が行われている。

しかし、こうした長所を持つ反面、垂直記録二層膜を堆積する上で問題点もある。図は、下地層厚し 50 nm の非磁性  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  膜の上に記録層厚 100 nm の  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  膜を堆積した二層膜において、基板温度  $T_s$  に対する c 軸分散角  $\Delta\theta_{50}$  の変化を示したものである。二層膜の  $\Delta\theta_{50}$  は、 $T_s$  が 200 以上になると急激に増大し、結晶配向性が悪化してしまう。この背景として、 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  膜の  $\Delta\theta_{50}$  も  $T_s$  が高くなるにつれ大きくなり、結晶配向性が悪化していくため、記録層の配向性にも影響を及ぼしていることがうかがえる。Co-Cr 系強磁性合金は、 $T_s$  が 230 ~ 250 付近で垂直保磁力  $H_c$  が最大値となり、このときの  $T_s$  を基準に下地層を含め同一の基板温度で膜を堆積しているのが一般的である。しかし、図からもわかるように  $T_s$  が 230 付近では  $H_c$  は高い値が得られるものの、 $\Delta\theta_{50}$  は急激に大きくなるため結晶配向性は乱れてしまう。すなわち、現行の堆積方法では高い垂直保磁力を得る代わりに結晶配向性を犠牲にしているのである。今後、さらなる低ノイズ・高記録密度特性を有する垂直記録媒体を開発するには高いだけでなく、優れた結晶配向性も有する記録層が必要である。

非磁性 Co-Cr 合金は Co-Cr 系強磁性記録層の下地層として有用であるが、結晶配向性を高める何らかのプロセスの工夫をしなければならないのが大きな課題である。こうした問題点を解決することは、高密度垂直磁気記録媒体開発のための重要な研究課題である。

---

<sup>4</sup> S. Nakagawa, M. Hatakeyama, K. Takayama and M. Naoe: J. Magn. Magn. Mat., 193, 63 (1999).

<sup>5</sup> 平山、二本: 日本応用磁気学会誌、19, S2, 14 (1995).

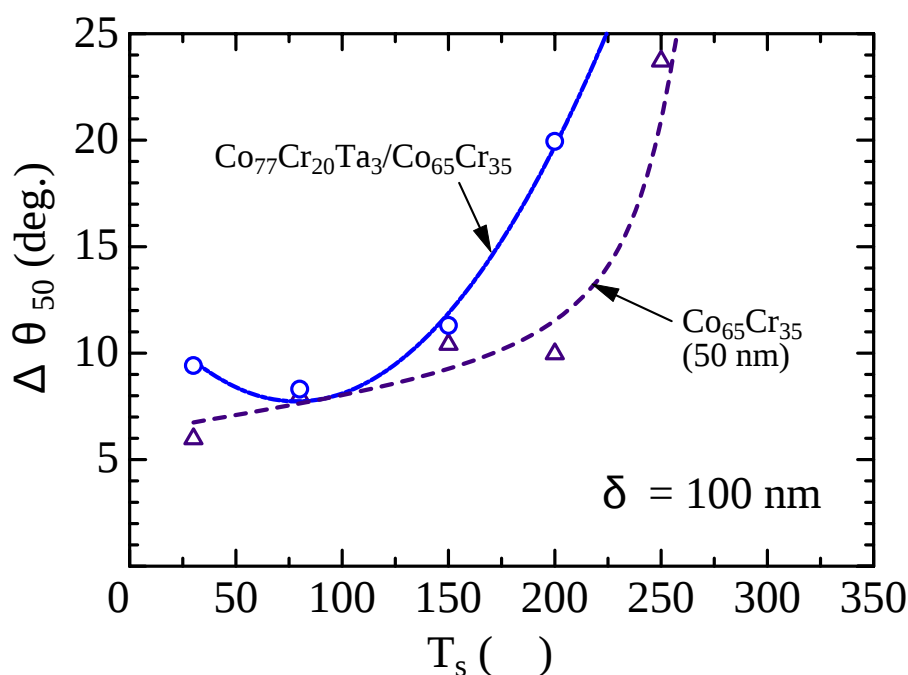


Fig. 3.1  $\Delta \theta_{50}$  dependence of  $T_s$  for  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  bilayered films and paramagnetic  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  single layers.

### 3-3 下地層の基板温度最適化

非磁性 Co-Cr 膜の短所は、 $T_s$  を 200 °C 以上で堆積すると、 $\Delta \theta_{50}$  が急激に大きくなり c 軸は以降背が著しく乱れる点である。この問題を克服できれば記録層の結晶配向性・磁気特性を改善できる下地層となりうる。

$\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  膜の  $\Delta \theta_{50}$  は、 $T_s$  に大きく依存する性質をもっている。Fig. 3.2 は、 $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜を堆積したときの  $T_s$  に対する  $\Delta \theta_{50}$  と  $H_c$  の変化を示したものである。これを見ると、 $T_s$  は室温から 200 °C の範囲では比較的小さい値をもち、150 °C 付近で最小値をもつ。従来、二層膜を堆積するときは下地層・記録層の  $T_s$  はともに Fig. 3.2 からわかるように  $H_c$  が最大値となる 230 °C を用いてきた。ここで、 $T_s$  を

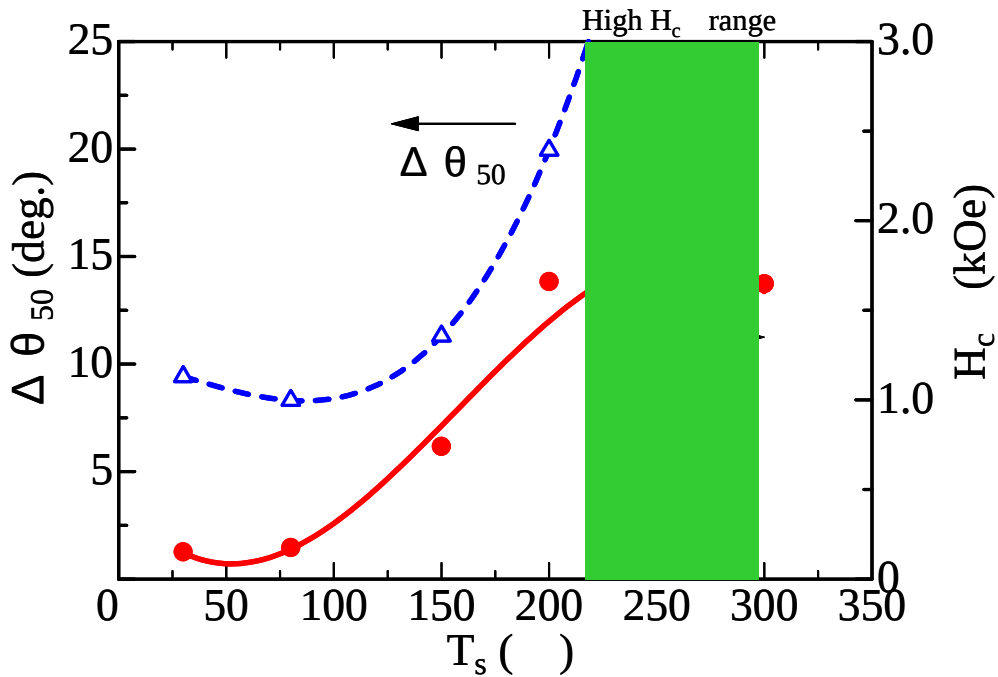


Fig. 3.1  $\Delta\theta_{50}$  and  $H_c$  dependences of  $T_s$  for  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  bilayered films

同一の基板温度ではなく下地層は結晶配向性が最良となる  $T_s$  を使い、記録層は  $H_c$  が最大値となる  $T_s$  で堆積させれば、結晶性・磁気特性ともに優れた二層膜を堆積できる期待がもてる。そこで、非磁性 Co-Cr 下地層を用いた垂直記録二層膜の新たな作製プロセスとして基板温度最適化法を考案した。

従来の  $T_s$  の設定方法と比較した基板温度最適化法を Fig. 3.2 に示す。基板温度最適化法と従来の堆積方法との大きな違いは、記録層の基板温度は 250 一定とし、下地層の  $T_s$  をその材料が最も配向性のよくなる値に設定するところにある。磁性薄膜の分野においては、下地層や記録層を個別の最適化された  $T_s$  を用いて膜を堆積する試みが少ないだけに、こうした最適化された基盤温度を膜堆積技術は従来の方法と比較検討していく取り組みは意義深いものといえる。

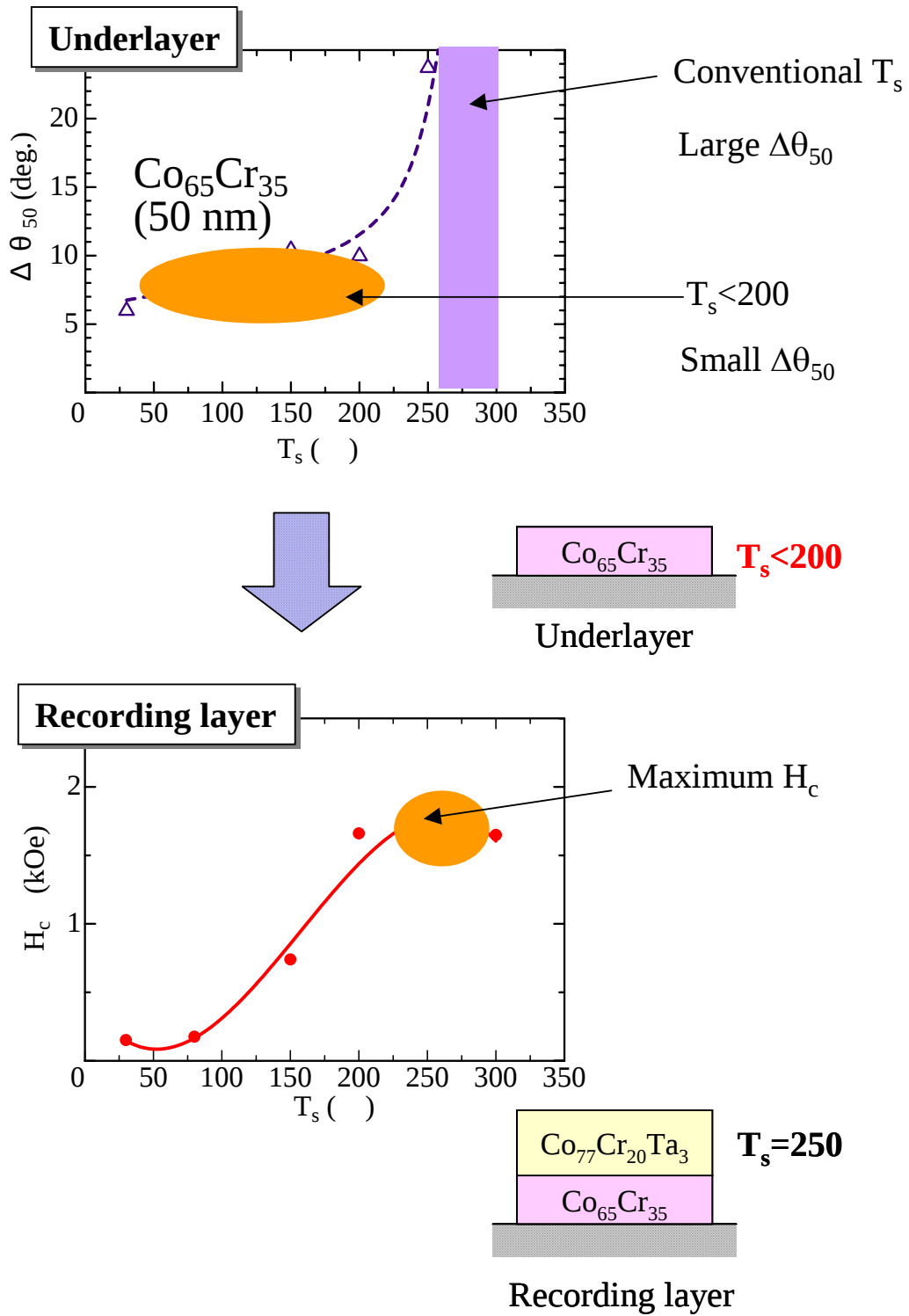


Fig. 3.2 Deposition process for bilayered film using  $T_s$  optimization.

### 3-4 試料作製ならびに評価方法

#### 3-4-1 試料作製装置概要

本研究の垂直記録膜作製においては、Fig. 3.3 の多層膜作製用対向ターゲット式スパッタリング装置を使用した。この装置は、チャンバー側面に最大 8 基の対向ターゲットプラズマ発生ユニットを装備でき、8 種類のターゲット材料を用いた多層膜の作製が可能である。また、Fig. 3.4 のように独立して温度制御できる基板ホルダを 4 基備えており、一回の真空排気で基板温度を変えた 4 種類の試料が作製可能である。

本装置の特徴は対向ターゲット式プラズマ発生ユニットにある。スパッタリングの基本概念は従来の対向ターゲット式スパッタ法と同じであるが、Fig. 3.5 に示すようにプラズマ発生部をチャンバー内に設置せず独立したユニットをチャンバーの側面に取り付け、物理的に密閉した空間内でプラズマを発生させるように工夫されている。さらに、各ユニットに個別にスパッタガス注入部が設けられており、スパッタ時にそれぞれのユニットのガス注入弁を開くことでプラズマ発生部に直接スパッタガスを供給できるようになっている。独立密閉した空間と高密度なスパッタガスの供給により密度の高いプラズマを発生させ高速スパッタを実現できるようになっている。

ターゲットの形状は従来の丸型から角型のものを採用している。これは、角型にすることによりターゲットの使用面積を端部まで広げてスパッタリング効率を高める目的で設計したものである。磁界発生用の永久磁石は角型ターゲットの上部両端を囲むように取り付けられている。ターゲットをスパッタしたときのエロージョンを Fig. 3.6 に示す。これを見ると、実際にスパッタされている個所は、中心部周辺に集中しており、エロージョンも丸みを帯びた形状をしているのがわかる。さらにスパッタリングをしていけばもう少し、角型にエロージョンが形成されるが、スパッタされる面積をより広げるにはユニットそのものの設計を改良する必要がある。



Fig. 3.3 Facing targets sputtering apparatus for multilayered thin films.

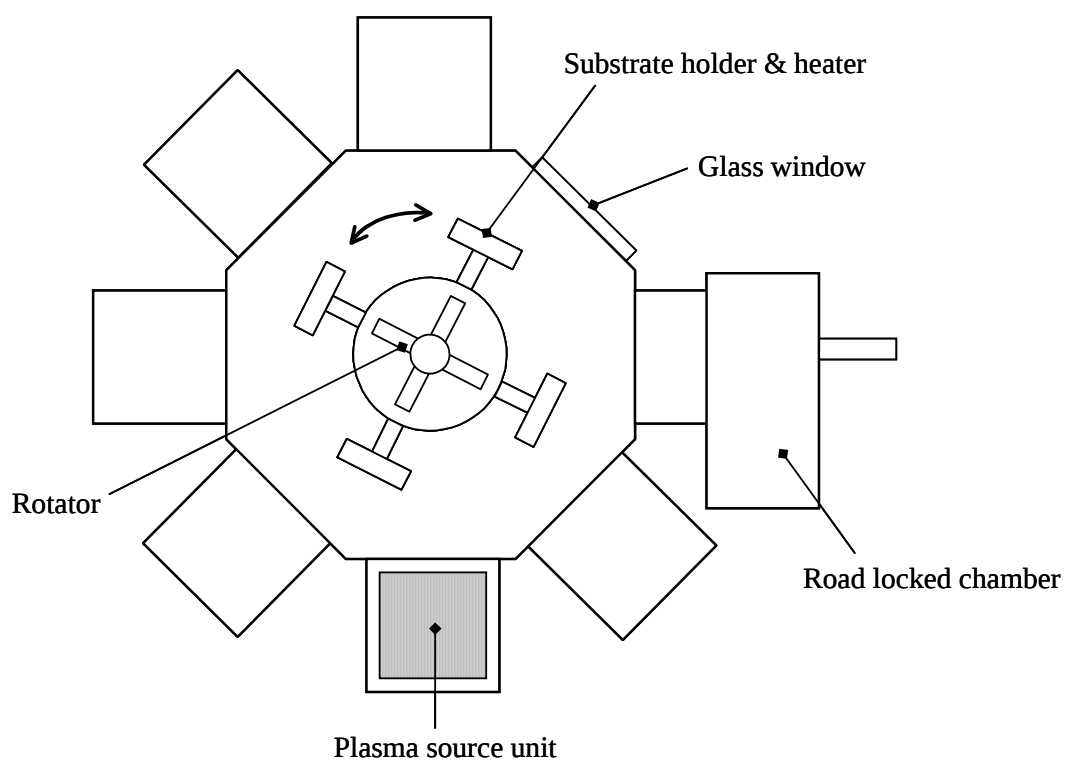


Fig. 3.4 Construction of the sputtering chamber.

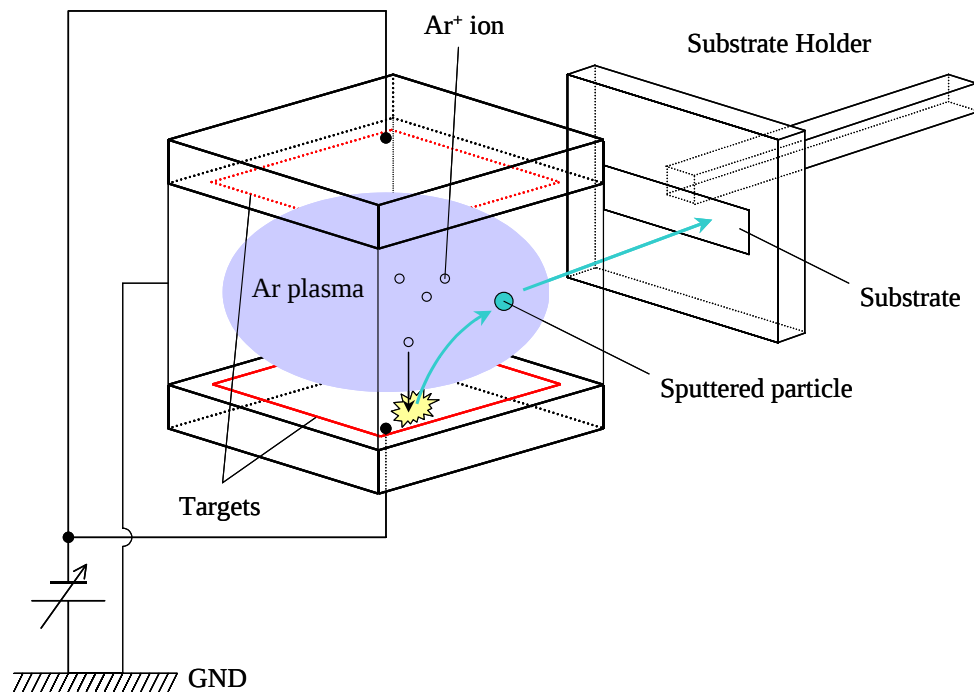
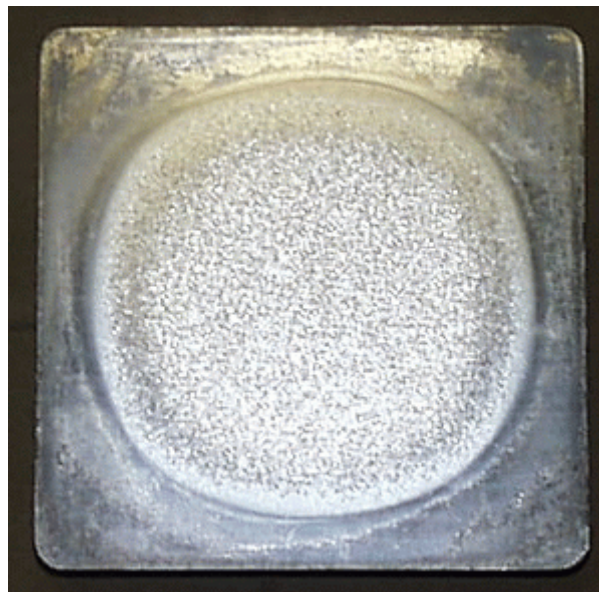


Fig. 3.5 Plasma source unit for facing targets sputtering.



Target: Co<sub>72</sub>Cr<sub>28</sub> alloy

Fig. 3.6 Sputtered erosion for the rectangular target.

### 3-4-2 試料の測定および評価方法

作製した試料は主に結晶性と磁気特性の二つの観点から評価を行った。それぞれについて、以下の物理パラメータを算出した。

#### 1. 結晶性

試料の結晶構造は、X 線回折ダイアグラム(XRD)を用いて行われた。検出された回折強度をもちに結晶成長性を調べ、それをもとに次のような定量値を算出した。

##### ○ 結晶子サイズ<D>

膜中に成長した粒子の膜面垂直方向の大きさをあらわすもので、図のように X 線回折ピークの半値幅から求められる。結晶子サイズ<C>は、Scherrer の式より次式で計算できる。

$$\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5.1).$$

ここで、B は回折ピークの半値幅、 $\theta_B$  は回折ピークの角度である。

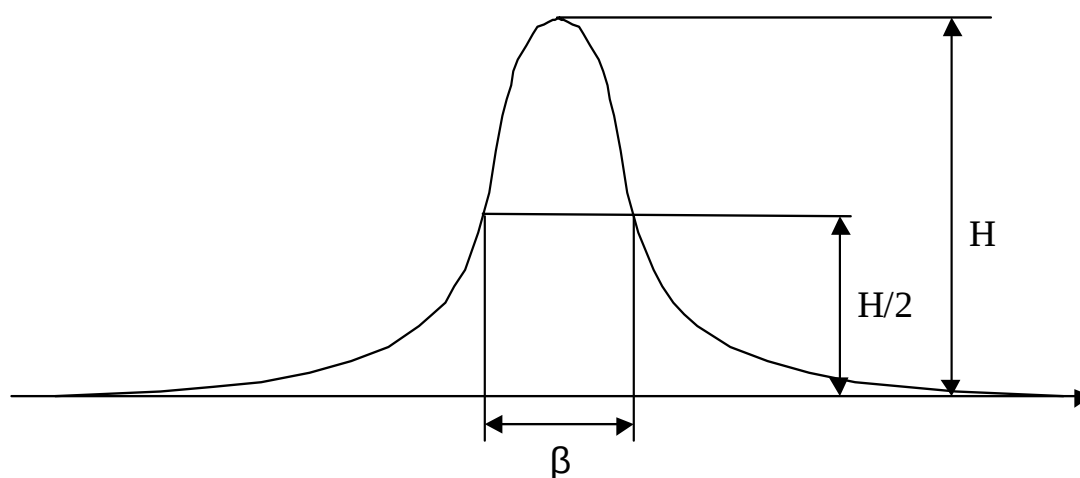


Fig. 3.7 Parameters for estimation of <D>.

- c 軸分散角  $\Delta \theta_{50}$

2 $\theta$  測定による XRD 回折ダイアグラムより回折ピークが最大値となる角度を求め、その角度を固定して試料を回転させて強度分布を測定する。そのときに得られるロックイングカーブの半値幅を c 軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  と定義する。この値は成長した結晶子の膜面に対する傾きをあらわすもので、小さい値ほど膜面垂直方向に成長していることを示す。本研究においては  $\Delta \theta_{50}$  が小さい値を得るのが望ましい。

- 格子面間隔  $d_{hkl}$

XRD 回折ピークを示す角度をもとに Bragg の反射条件から  $d_{hkl}$  は

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.2)$$

より算出できる。回折面に対する面間隔を調べられ、ユニットセル中の原子間距離を求めるのに用いる。特に基板上に堆積した膜の場合や下地層上での場合を比較すると界面ひずみなどにより  $d$  がわずかに変化する。こうした成長時のひずみや界面での格子整合性を調べる手がかりとして  $d$  は有効な評価パラメータとなる。

## 2. 膜構造

- 表面プロファイルおよびグレインサイズ

膜表面の観察は原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。得られた観察象からグレインサイズを測定し平均グレインサイズ、およびグレインサイズの分布ヒストグラムを求めた。

- 膜厚

堆積した膜の厚さは、触針式膜厚計を用いた。一定時間堆積した膜の非堆積部分との段差を測定し平均値から膜厚を算出した。この膜厚をもとにスパッタ率を計算し、所望の膜厚の試料を堆積した。

### 3. 磁気特性

強磁性試料の磁気特性の測定には振動試料型磁力計およびトルク磁力計をもちいた。それぞれの測定装置で得られるパラメータを Table 3.1 に示す

Table 31 Magnetic characteristics.

| 測定装置     | 測定パラメータ           |
|----------|-------------------|
| 振動試料型磁力計 | 飽和磁化 $M_s$        |
|          | 残留磁化 $M_r$        |
|          | 角形比 $S(=M_r/M_s)$ |
|          | 保磁力 $H_c$         |
| トルク磁力計   | 異方性磁界 $H_k$       |
|          | 垂直磁気異方性定数 $K_u$   |

## 3-5 基板温度最適化による $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$ 二層膜の作製と評価

### 3-5-1 試料作製条件

試料作製条件を表に示す。本研究での強磁性 Co-Cr-Ta 合金を採用し、主として Cr 量の多い  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  を使用する。Cr 量は 17 at. % 程度の組成を使うことが多いが、Cr 量を多くすることで Co と Cr の偏析を促進でき、また低ノイズレベル特性を得られる点から今回この組成比を採用している。また、Coaning 705-9 は平滑性のよい汎用ガラス基板であり、試料作成用の基板として用いた。

試料は Fig. 3.8 に示すような  $T_s$  最適化と従来の方法による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜とした。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層厚は 50 nm 一定とした。 $T_s$  最適化による二層膜が従来の方法によるものと比べ、結晶性・磁気特性がどのように変化するか評価・考察する。

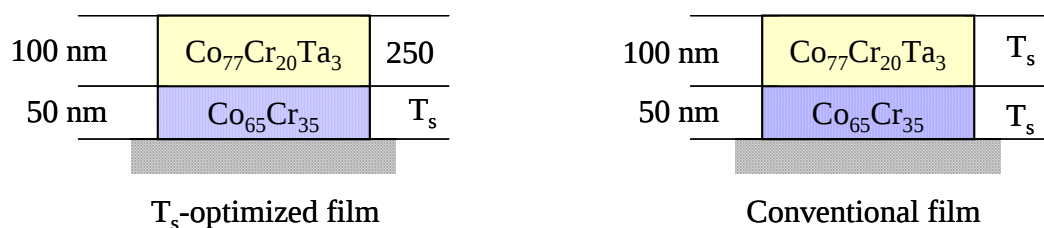


Fig. 3.8 Definition of  $T_s$ -optimized film.

Table 3.2 Sputtering conditions.

|                           | Recording layer                           | Underlayer                     |
|---------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| Targets                   | $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$ | $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$ |
| Substrate                 | Glass (Coating 705-9)                     |                                |
| Ar gas pressure [mTorr]   | 1.0                                       |                                |
| Sputtering power [W]      | 180 ~ 200                                 |                                |
| Substrate temperature [ ] | R.T. ~ 300                                |                                |
| Thickness [nm]            | 10 ~ 150                                  | 50                             |

### 3-5-2 基板温度依存性

Co-Cr-Ta 記録層厚  $\delta$  を 100 nm、 $T_s$  を 200 で作製した二種類の堆積方法による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜の XRD ダイアグラムの比較を Fig. 3.9 に示す。2  $\theta$  が 44 ° 付近に現れる回折ピークは h.c.p. Co-Cr-Ta(002)によるものである。XRD ダイアグラムより  $T_s$  最適化により作製した二層膜の回折ピークは、従来の方法によるものと比べ回折ピークが大きくなっており、結晶成長のよい膜となっている。 $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜、および  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜について、回折ピーク強度の  $T_s$  依存性を調べたところ図のようになった。これを見ると、二層膜では  $T_s$  が室温から 150 まではピーク強度が上昇しそれ以上では急激に減少していく。そして、250 以上では 0 に近い値となる。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜の場合は、 $T_s$  の上昇とともにピーク強度も減少していく。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層

膜のピーク強度は二層膜のものより小さいことから、二層膜における回折ピークの大き

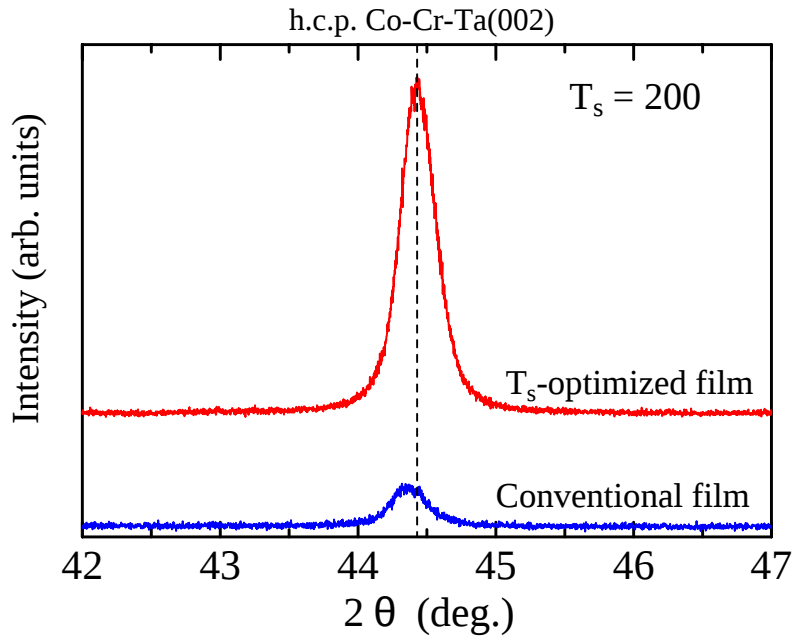


Fig. 3.9 XRD diagram of the  $T_s$ -optimized bilayered film and conventional film.

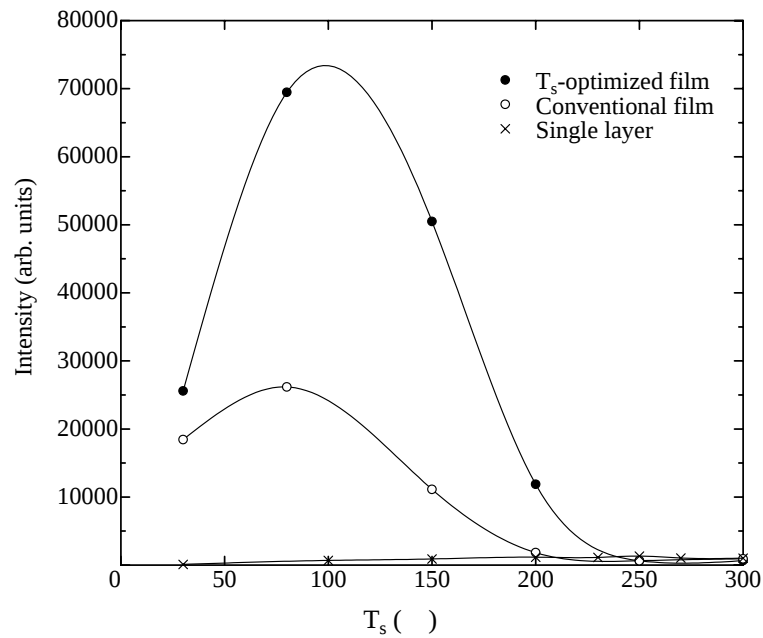


Fig. 3.10  $T_s$  dependence of diffraction intensity of h.c.p. Co-Cr-Ta(002) for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

な値はは記録層の成長によるものとうかがえる。 $T_s$  最適化の場合、低い  $T_s$  で  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$

下地層を堆積してその上に比較的高い 250 で記録層を堆積しても良好な結晶成長ができる結果となった。従来の同  $T_s$  で二層膜を堆積した場合は回折ピーク強度が小さい。低い  $T_s$  での  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層堆積はその上に堆積される記録層の結晶成長の促進に効果的であるといえる。

c軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  の  $T_s$  依存性を Fig. 3.11 に示す。50 nm 厚の  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜についてもあわせてプロットした。同一の  $T_s$  で堆積した二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は、 $T_s$  が 150 以上で急激に増大し 200 以上で測定不能となる。一方、 $T_s$  最適化による二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は従来の方法で堆積したものよりも小さく、 $T_s$  が 200 においても  $6^\circ$  と良好な値が得られた。 $\Delta \theta_{50}$  が小さいほど Co-Cr-Ta 結晶子の c 軸配向性がよい。したがって、今回考案した  $T_s$  最適化による二層膜は従来のものよりも結晶配向性を高める効果があることをわかった。c 軸配向性を高められれば、記録層の垂直磁気異方性の向上にもつながるだけに、 $T_s$  最適化による結晶配向性の改善は意義深いものといえる。

二層膜と  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜の(002)面における面間隔  $d_{002}$  の  $T_s$  依存性を Fig. 3.12 に示す。 $T_s$  最適化による二層膜では、 $T_s$  に対して  $d_{002}$  は大きな変動がなく一定の値をとるが、従来の方法による二層膜では  $T_s$  の変化に対し  $d_{002}$  も大きく変化し、高い  $T_s$  ほど面間隔が小さくなる。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜の  $d_{002}$  と比較すると、従来型では低い  $T_s$  では大きな開きがあり、 $T_s$  が高くなるにつれその差が小さくなっていく。それに対して  $T_s$  最適化における膜の  $d_{002}$  は  $T_s$  によらず  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜とほぼ同じ値をとり、特に 100 ~ 200 の範囲で近い一致を示している。この結果は、下地層と記録層の界面における格子整合性が優れていることを示唆するものである。 $\Delta \theta_{50}$  の  $T_s$  依存性からもわかるように、この  $T_s$  では  $\Delta \theta_{50}$  が最小値を示しており、双方の  $d_{002}$  値が一致は結晶配向性の向上に大きく寄与しているものといえる。 $T_s$  最適化による二層膜作製では、 $T_s$  が 150 ~ 200 の範囲で界面でのエピタキシャル性が優れており、結晶配向性を高められることがわかる。このように、 $T_s$  最適化により堆積した  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜は  $T_s$  を 150 ~ 200 で下地層を堆積すると従来と比べ結晶成長を促進し、結晶配向性を改善できることがわかった。とりわけ、界面におけるエピタキシャル性が記録層の結晶成長や配向性の向上に大きく寄与しているものと思われる。

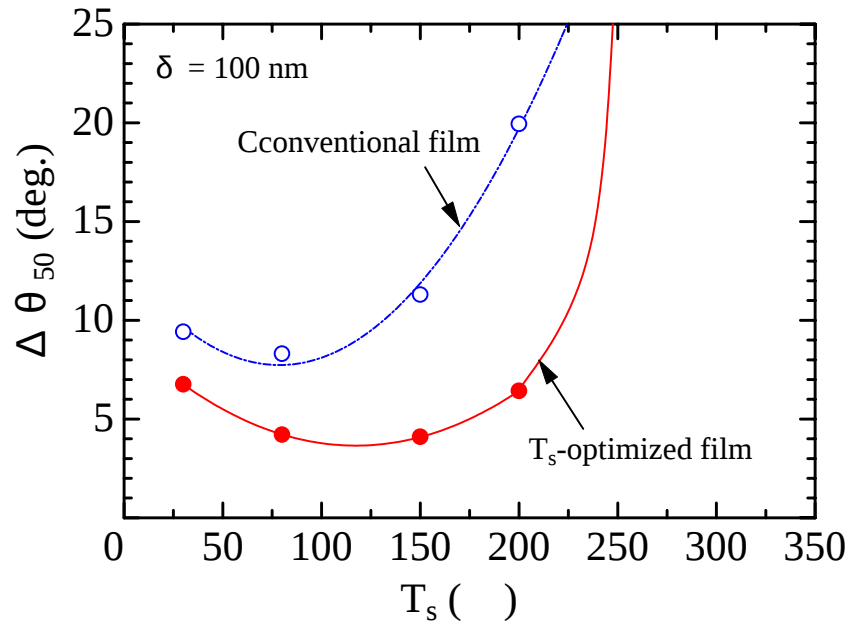


Fig. 3.11  $T_s$  dependence of diffraction intensity of h.c.p. Co-Cr-Ta(002) for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

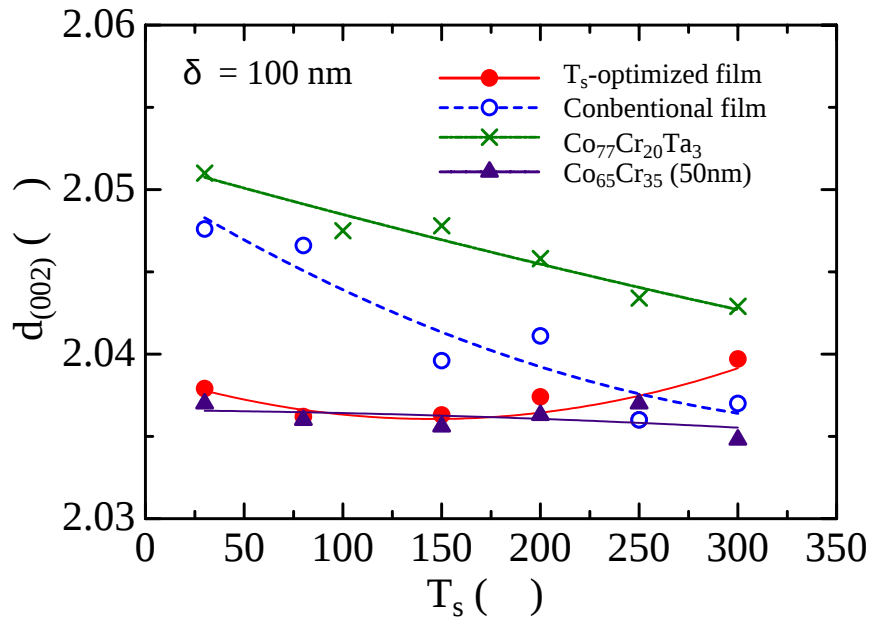


Fig. 3.12  $T_s$  dependence of  $d_{002}$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

$T_s$  最適化によるこのような結晶性の向上が確認できたので、磁気特性についての評価・考察は興味がある。 $T_s$  最適化、および従来の方法で堆積した  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜について VSM により測定した飽和磁化  $M_s$  の  $T_s$  依存性を Fig. 3.13 に示す。 $M_s$  はいずれの二層膜も同様の変化をする。Co-Cr 合金では  $T_s$  が 200 手前から 300 の範囲で偏析構造が形成され、Co と Cr の組成分離が  $M_s$  をやや大きくなる。図より、本研究で用いている  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  強磁性合金の  $M_s$  値は 380 emu/cc 程度であると読み取れる。

垂直保磁力  $H_c$  と面内保磁力  $H_{c//}$  の  $T_s$  依存性を Fig. 3.14 と Fig. 3.15 にそれぞれ示す。 $\delta_{\text{Co}}$  が 100 nm で堆積した  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜についても参考としてプロットした。 $H_c$  についてみると二層膜は単層膜よりも大きな値となっている。これは、記録層を直接基板上に堆積すると結晶性が不良な初期成長領域が大きいため、良質な強磁性結晶が堆積初期段階に形成されないため高い  $H_c$  が得られないのが原因である。二層膜では下地層の類似した結晶構造による格子整合性の効果により、初期層を軽減で

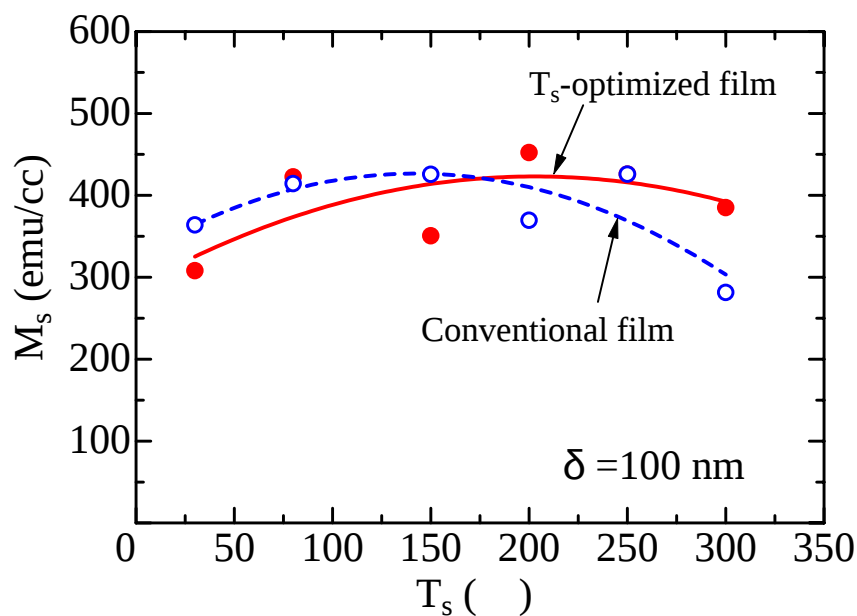


Fig. 3.13  $T_s$  dependence of  $M_s$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films, and conventional films.

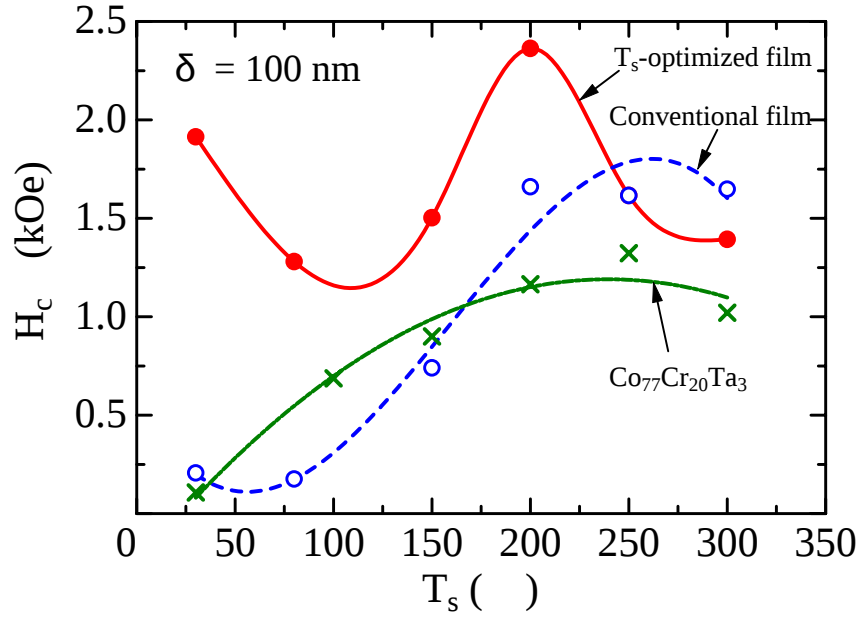


Fig. 3.14  $T_s$  dependence of  $H_c$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

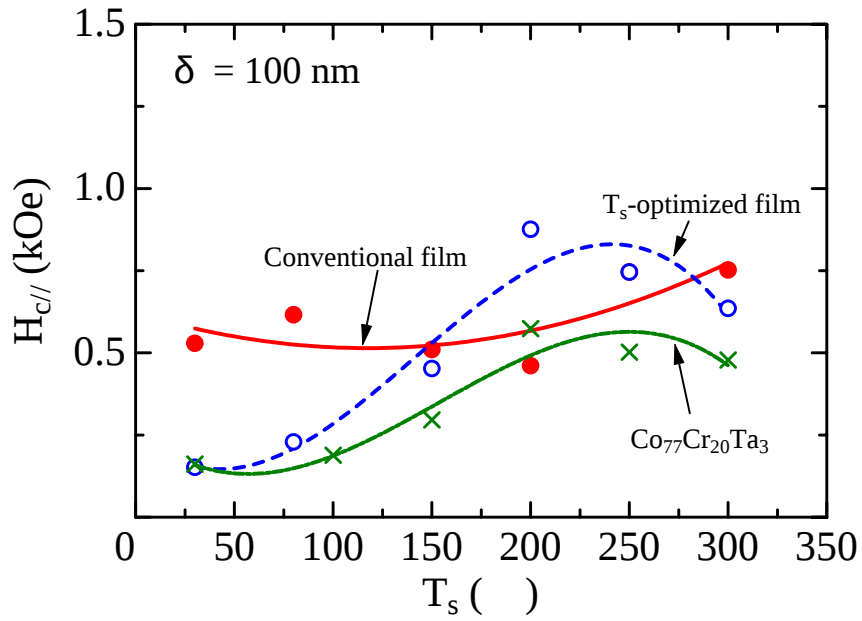


Fig. 3.15  $T_s$  dependence of  $H_{c//}$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

きる手いるため  $H_c$  を高められる。 $T_s$  最適化による二層膜と従来の方法によるものとの

$H_c$  を比較すると  $T_s$  が 250 以下において  $T_s$  最適化による二層膜のほうが高い  $H_c$  が得られた。特に、 $T_s$  が 200 において  $T_s$  最適化した膜の  $H_c$  は最高値 2.5 kOe を得ている。このような改善が見られる要因として、 $T_s$  最適化では低い  $T_s$ 、すなわち下地層を低い  $T_s$  で堆積すると  $\Delta \theta_{50}$  は小さく結晶配向性の乱れが少ない。したがって、記録層が配向性のよい下地層の上に堆積すれば記録層の初期成長領域を軽減で磁気特性の優れた結晶子の形成される。これが  $H_c$  の増大に大きく起因しているものといえる。 $H_c$  が最高値を示す  $T_s$  が 150 ~ 200 で  $\Delta \theta_{50}$  が最小値となるだけに、下地層の結晶配向性が記録層の  $H_c$  を高めるのに多大な寄与をしているものといえる。しかしながら、 $T_s$  最適化による二層膜は  $T_s$  が 200 以下のとき  $H_c$  の値が変動する現象が見られる。この原因として、試料作製時の到達真空度が  $8.0 \times 10^{-7}$  Torr と好条件ではないため、下地層堆積後に記録層の  $T_s$  である 250 に到達するまでにインターバルが生じ、その間に下地層表面にチャンバー内に存在する不純物ガスなどが付着し記録層の堆積に悪影響を及ぼしているものと考えられる。保磁力は製膜時の背圧に大きく左右されることが知られており、水分の付着などが保磁力に影響を及ぼす。したがって、 $T_s$  最適化による垂直記録膜の作製には超高真空排気の条件下で、迅速な基板温度設定が必要である。

垂直角形比  $S$  の  $T_s$  依存性を Fig. 3.16 に示す。 $T_s$  最適化による二層膜は  $H_c$  の増大に反映して大きくなり、低  $T_s$  において 0.6 近い値が得られた。 $S$  が大きいほど残留磁化  $M_r$  が大きいため、媒体の再生信号出力を大きくとれる。 $S$  の改善は、磁気記録媒体の開発において有用である。

トルク磁力計を用いて異方性磁界  $H_k$  ならびに、垂直時期異方性定数  $K_u$  を測定し、あわせて  $\Delta \theta_{50}$ 、 $M_s$ 、 $H_c$ 、 $S$  の結果を Table 3.3 にまとめた。 $H_k$  は  $T_s$  最適化により増大し、それにともない高い  $K_u$  値が得られた。 $\Delta \theta_{50}$  の結果からもわかるように下地層を低い  $T_s$  で堆積することで結晶配向性を高めれば記録層の配向性も向上し、その結果垂直磁気異方性を高められることがわかった。 $T_s$  最適化は、記録層の  $K_u$  を増大させる効果があることが見出せた。

以上、 $T_s$  依存性の結果より、本研究において試みた下地層と記録層の  $T_s$  を個別に設定して堆積する  $T_s$  最適化  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜は、従来の同一  $T_s$  で堆積す

る方法よりも結晶配向性を高められ、 $H_c$  を増大できることが見出された。そして、下地層の  $T_s$  が 150 ~ 200 が最適値であるといえる。 $Co_{65}Cr_{35}$  下地層の結晶配向性を高めれば記録層の結晶性・磁気特性を向上できる知見を得られた点は大きな意義があり、記録層厚をさらに薄くしていった高密度記録膜への応用に期待できる。

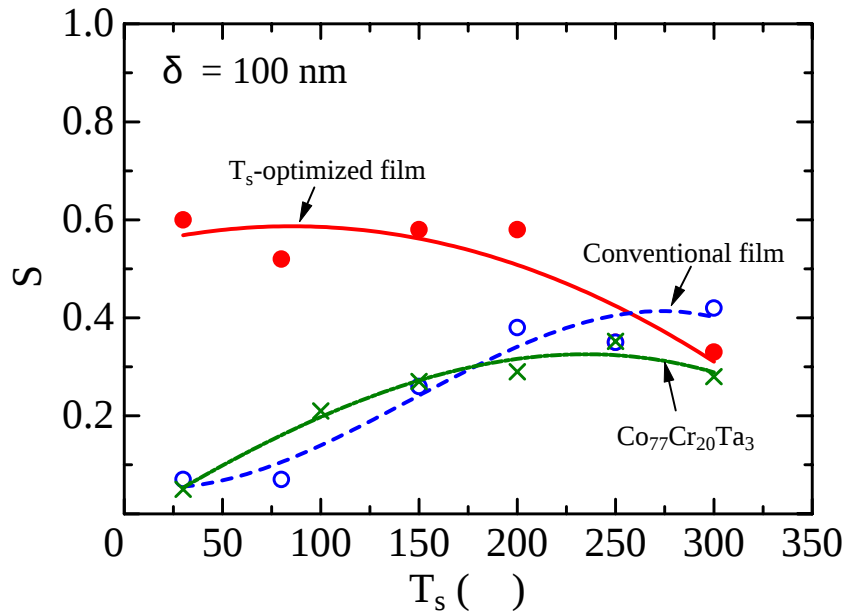


Fig. 3.16  $T_s$  dependence of  $S$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

Table 3.3 Crystallographic and Magnetic Characteristics of Co-Cr-Ta/Co-Cr bilayered films and Co-Cr-Ta single layer.

| Sample                                    | $\Delta \theta_{50}$<br>(deg.) | $M_s$<br>(emu/cc) | $S$  | $K_u$<br>(erg/cc) | $H_c$<br>(kOe) | $H_k$<br>(kOe) |
|-------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|-------------------|----------------|----------------|
| $T_s$ -optimized film<br>( $T_s = 200$ °) | 6.4                            | 450               | 0.58 | $1.9 \times 10^6$ | 2.4            | 8.5            |
| Conventional film<br>( $T_s = 250$ °)     | -                              | 430               | 0.35 | $1.4 \times 10^6$ | 1.6            | 6.5            |
| Single layer<br>( $T_s = 250$ °)          | -                              | 390               | 0.35 | $7.7 \times 10^5$ | 1.3            | 4.0            |

### 3-5-3 記録層厚依存性

$T_s$ 最適化による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜の作製は、下地層の  $T_s$  を 150 ~ 200 の条件で結晶配向性と  $H_c$  を高める効果が見出せた。そこで、今までは記録層厚  $\delta_{\text{Co}}$  を 100 nm 一定としてきたが、 $\delta_{\text{Co}}$  を小さくしていき記録層をより薄くしていったときの  $\Delta\theta_{50}$  や  $H_c$  の変化を調べてみた。記録層の超薄膜化は、磁気記録媒体の高密度・低ノイズレベル特性の実現において重要である。

下地層  $T_s$  を 200 、記録層  $T_s$  を 250 を用いた  $T_s$  最適化による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜の結晶性・磁気特性を評価した。下地層  $T_s$  を 200 にしたのは、 $H_c$  が最高値を得ているからである。下地層と記録層をともに 250 で堆積した二層膜と  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜を比較試料とした。

$T_s$ 最適化による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜に対する  $\Delta\theta_{50}$  の  $\delta_{\text{Co}}$  依存性を図に示す。 $\delta_{\text{Co}}$  が 0 のときの  $\Delta\theta_{50}$  は  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層のものである。なお、従来の同一  $T_s$  で堆積する二層膜と  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜の  $\Delta\theta_{50}$  は、 $T_s$  が 250 のときロッキングカーブ

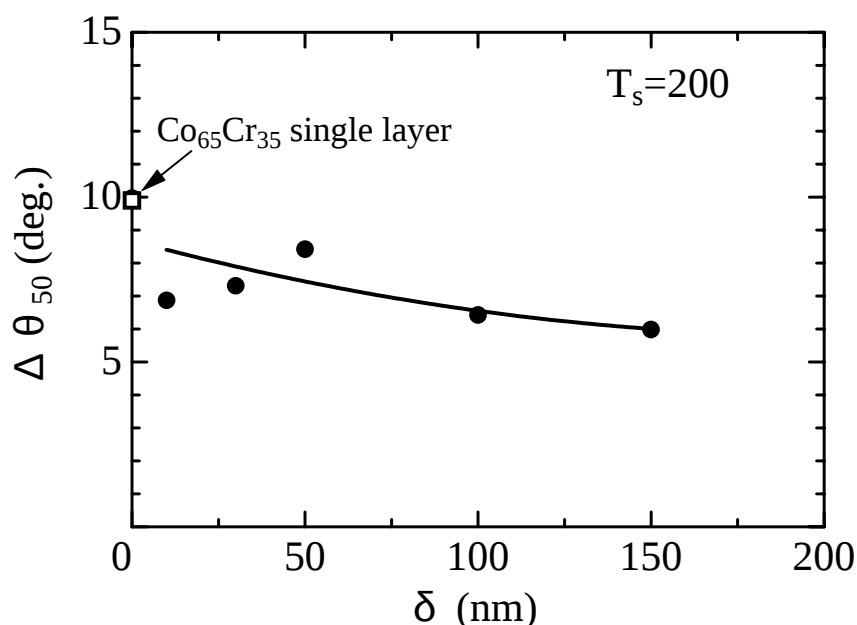


Fig. 3.17  $\delta$  dependence of  $\Delta\theta_{50}$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films.

が得られず測定不能のため評価できなかった。結果より、 $T_s$  最適化による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は  $\delta$  を小さくしていても大きな変動はなく一定であった。これは、記録層の堆積初期段階において初期成長涼気が少なく配向性の乱れを生じていないことを示している。

$\text{Co-Cr-Ta}(002)$ 面の面間隔  $d_{002}$  の  $\delta$  依存性を調べたところ Fig. 3.17 のようになった。 $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜の  $d_{002}$  は  $\delta$  に対して大きく変化しているが、 $T_s$  最適化による二層膜では大きな変動は見られない。 $T_s$  最適化による二層膜の場合、Fig. 3.12 からわかるように  $T_s$  が 200 のとき  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層の  $d_{002}$  とほぼ一致しており、界面における整合性が良好になっている。こうした特性が  $\delta$  を小さくしていても十分な  $c$  軸配向性をもつ記録層の堆積が実現できているものと考えられる。

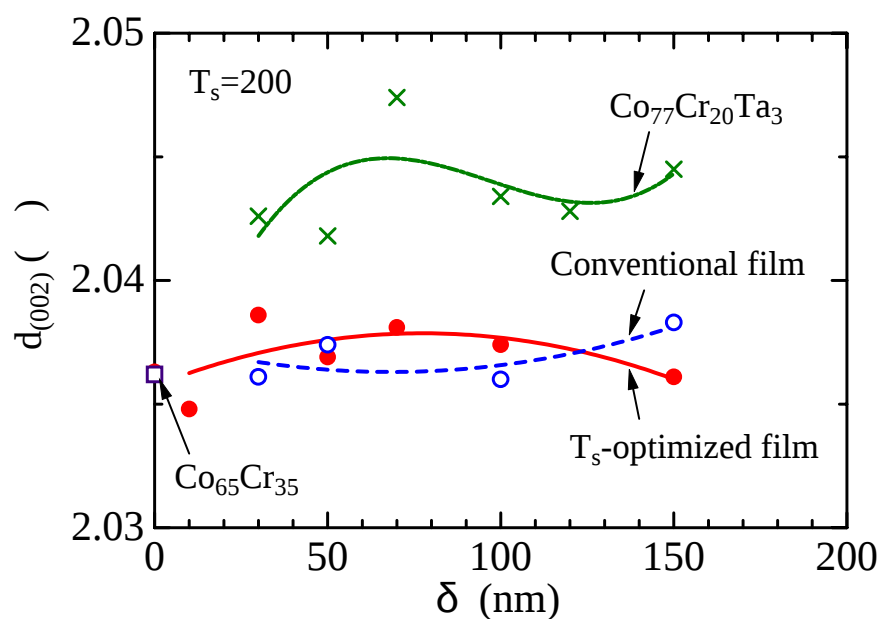


Fig. 3.17  $\delta$  dependence of  $d_{002}$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

$H_c$  および、 $S$  の  $\delta$  依存性をそれぞれ Fig. 3.18 と Fig. 3.19 に示す。  $T_s$  最適化による二層膜では、  $\delta$  が 50 nm において 1.5 kOe と比較的高い値が得られた。  $H_c$  の増大により  $S$  も  $\delta$  が小さくても 0.6 近い値が得られた。  $\delta_{Co}$  が小さくなったにもかかわらず、大きな  $H_c$  が得られたのは下地層の配向性と整合性の向上により、記録層堆積時に生じる初期成長領域が減少しているためと考えられる。この領域が減少したことにより良質な磁性粒子の割合が増大し、薄い記録層においても十分な磁気特性が得られ高い  $H_c$  が生じたものといえる。下地層を低  $T_s$  で堆積するとこうした改善が見られたことから、今回の  $T_s$  最適化による下地層の配向性改善を目指した垂直記録二層膜の作製は、結晶配向性に優れ高い  $H_c$  を有する薄層 Co-Cr 記録層の実現に有用である。

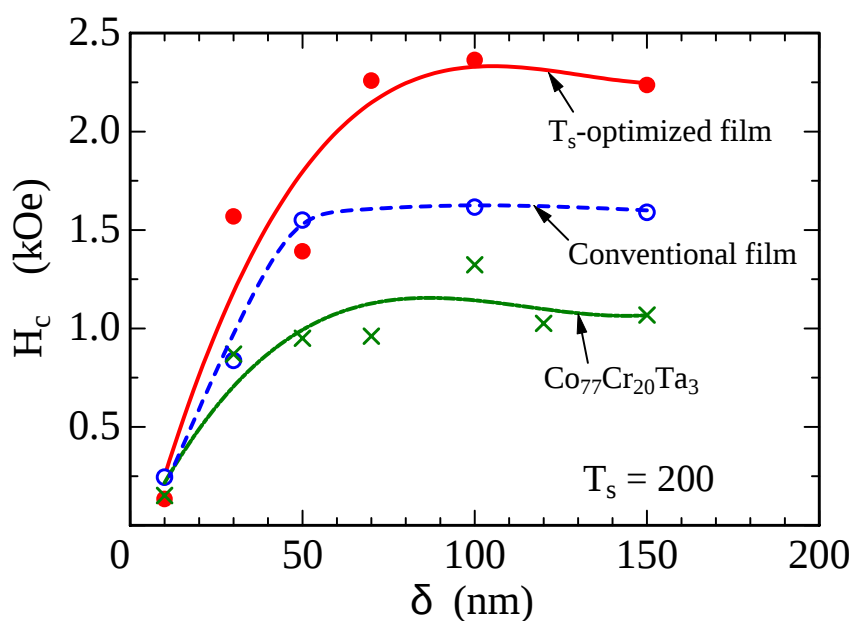


Fig. 3.18  $\delta$  dependence of  $H_c$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

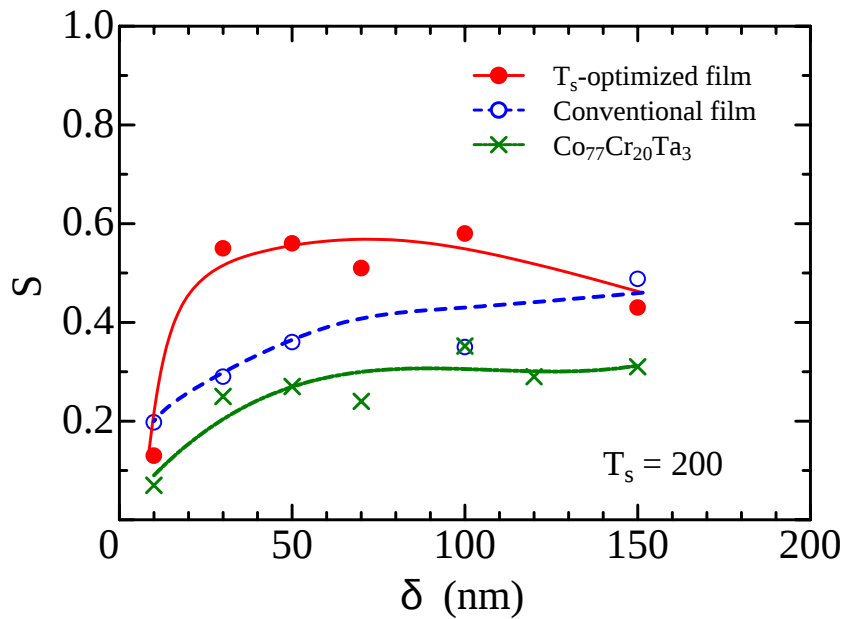


Fig. 3.19  $\delta$  dependence of  $S$  for the  $T_s$ -optimized bilayered films and conventional films.

### 3-6 基板温度最適化の問題点

下地層と記録層をそれぞれ個別の最適な基板温度で堆積させる基板温度最適化法による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜は、同一基板温度で堆積させる方法よりも優れた結晶性・磁気特性を得られることがわかった。特に、 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層を記録層より低い  $150 \sim 200$  で堆積すると、十分小さい  $\Delta\theta_{50}$  をもちながらも高い  $H_c$  が得られ、 $K_u$  を向上できた点は良質な記録層堆積の実現に大きな寄与をしたものといえる。

しかしながら、こうした長所を得られた反面、以下のような問題点がある。

地層堆積後、記録層の  $T_s$  へ到達させるまでにチャンバー内の残留ガスが下地層表面に付着し、記録層の  $H_c$  に影響を与えてしまう。その結果、低い  $T_s$  において  $H_c$  の値は変動的となってしまう。

$T_s$  最適化による二層膜の  $T_s$  に対する  $H_c$  と  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  下地層の  $\Delta\theta_{50}$  との変化を Fig. 3.20 に示す。これを見ると、 $T_s$  が  $200$  以上になると  $H_c$  は減少している。このときの  $\Delta\theta_{50}$  を見ると、 $T_s$  が  $200$  以上で大きくなり結晶配向性が乱れていくこ

とが推測される。 $H_c$  が 200 以上でこのような減少傾向が生じるのは下地層の  $\Delta \theta_{50}$  増大による結晶配向性の悪化が起因しているものといえる。

$T_s$  最適化による堆積プロセスは、精密な基板温度設定が重要となる。研究室レベルでの媒体作製において問題はないが、工業レベルにおいては生産ラインの面で量産性に問題が出る可能性がある。低  $T_s$  から高  $T_s$  へ上昇させるという点において生産性に欠けるプロセスは何らかの工夫を要する。

以上のように、Co-Cr 強磁性記録層の下地層として用いられている非磁性 Co-Cr を用いた垂直記録二層膜の結晶性・磁気特性を改善できる堆積方法を見出せた点は大きいですが、 $T_s$  の管理を厳密にしなければならない。生産面から考えても、同一  $T_s$  で堆積できるのがよい。したがって、高  $T_s$  で配向性のよい下地層の探索が望まれる。

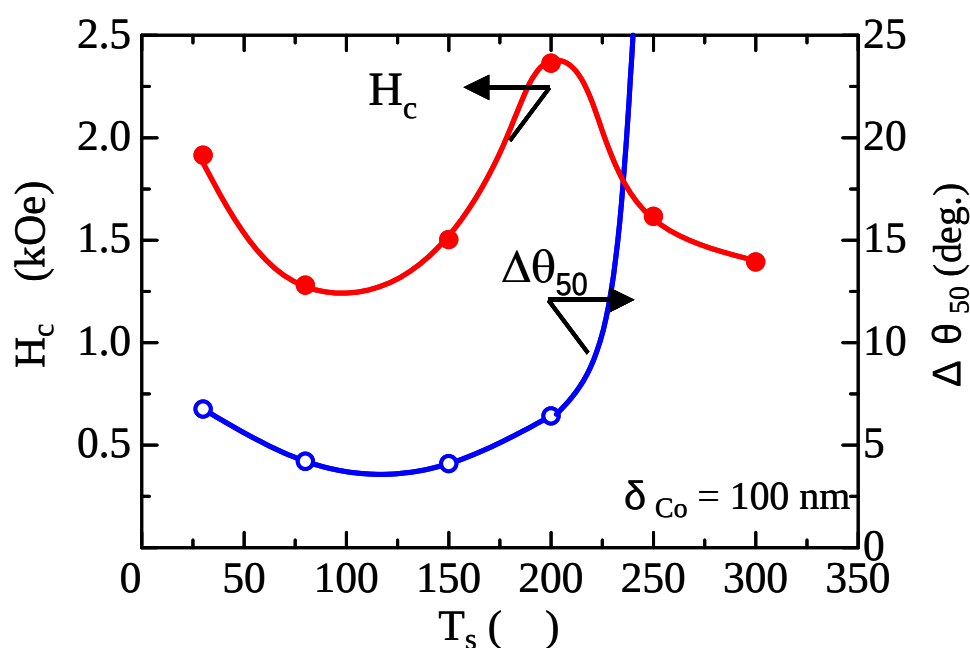


Fig. 3.20  $T_s$  dependence of  $H_c$  and  $\Delta \theta_{50}$  for  $T_s$ -optimized Co-Cr-Ta/Co-Cr bilayered films.

### 3-7 まとめ

Co-Cr 系垂直記録媒体用記録層の結晶性と磁気特性を改善する方法として、今回非磁性 Co-Cr 下地層を用いて基板温度を最適化した二層膜を作製した。その結果、以下の知見が得られた。

1. 下地層と記録層を毛別の最適化温度で堆積する基板温度最適化法による  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜は、従来から用いられている同一基板温度で堆積する方法よりも Co-Cr-Ta 記録層の結晶成長がよい。
2.  $c$  軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  は基板温度  $T_s$  を最適化することにより従来よりも小さい値が得られ、記録層の結晶配向性を向上できた。また、Co-Cr-Ta の 002 面間隔を求めたところ下地層を 150 ~ 200 で堆積した場合の  $T_s$  最適化による二層膜の Co-Cr - Ta (002) 面の面間隔は、 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜のものとほぼ一致した。この  $T_s$  の範囲では界面における整合性が良好であることを示唆している。
3. 垂直保磁力  $H_c$  は、 $T_s$  最適化により高い値が得られ、垂直角形比  $S$  も 0.6 近い高い値となった。下地層の  $T_s$  を 150 ~ 200 付近で堆積すると  $H_c$  が最高値となり、 $\Delta \theta_{50}$  も  $6^\circ$  と結晶配向性もよく、このときの  $T_s$  が最適値といえる。
4.  $T_s$  最適化による二層膜の垂直磁気異方性定数  $K_u$  は従来のもものよりも大きくなり、垂直磁気異方性を高められた。これは、下地層の結晶配向性を高めることにより記録層の  $c$  軸配向性が向上したためと考えられる。 $K_u$  の増大により、異方性磁界  $H_k$  も従来 of 堆積法よりも高い値となった。
5.  $T_s$  を 200 で堆積した  $T_s$  最適化により堆積した  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  二層膜は、記録層厚が 50 nm においても 1.5 kOe の高い  $H_c$  が得られた。 $T_s$  最適化による記録層の堆積は下地層の配向性を高めたことにより記録層の初期成長領域を軽減でき、良質な強磁性粒子を形成できているのがこうした  $H_c$  の増大に寄与しているといえる。
6.  $T_s$  最適化の問題点として、下地層を低  $T_s$  で堆積後、記録層の  $T_s$  に等圧するまでにインターバルが生じ、その間にチャンバー内の残留ガスが下地層表面に付着し

$H_c$  に悪影響を及ぼす。その結果、低  $T_s$  での  $H_c$  値は変動してしまう。また、 $T_s$  が 250 以上になると  $H_c$  垂直が急激に減少する。これは下地層の配向性がこの  $T_s$  以上では 急激に乱れるため、記録層に影響を及ぼしているためである。したがって高  $T_s$  では  $H_c$  の向上は期待できない。

$T_s$  最適化による二層膜は、十分小さい  $\Delta \theta_{50}$  と高い  $H_c$  を得るのに有用である。そして記録層を薄くした場合でも高  $H_c$  を保持することができ、高密度垂直記録媒体の記録層堆積に有益な堆積法といえる。しかしながら、 $T_s$  の厳密な設定や高  $T_s$  での  $H_c$  の減少などの問題もある。非磁性 Co-Cr を下地層に用いた垂直記録二層膜の堆積として効果的であるが、一方で高  $T_s$  でも配向性のよい下地層を探索する必要性があることを提示する結果でもある。

## 第 4 章 Pt 下地層を用いた Co-Cr-Ta 単層垂直磁気記録媒体の作製

### 4-1 はじめに

下地層の結晶配向性を高めれば、記録層の結晶性と磁気特性を向上できることが前章で見出された。こうした効果は、記録層を超薄膜化するための重要な知見である。しかし、非磁性 Co-Cr 合金を用いて配向性を高めた堆積を行おうとすると、基板温度を個別に設定したり、基板温度  $T_s$  が 250 以上になると、垂直保磁力  $H_c$  が減少してしまう。もし、高基板温度でも優れた結晶配向性を有し、かつ Co-Cr 記録層と界面での整合性がよい材料が存在すれば、それを下地層に利用したいところである。

Co-Cr 系垂直記録媒体の下地層として代表的なものが Ti を用いたもので、Ti をはじめ、Ti-Cr やこれらを複合化した Ti/Ti-Cr が用いられている<sup>1</sup>。Ti をベースとした下地層を用いれると  $T_s$  が 230 付近で高  $H_c$  をもつ。Ti は Co-Cr 合金と同じ h.c.p. 構造をもつ。しかし、Ti 上に Co-Cr が堆積するときヘテロエピタキシャルではなく核形成的に結晶成長していくといわれている<sup>2</sup>。そのため、超高真空環境でスパッタ製膜して十分小さい  $\Delta \theta_{50}$  を得ても、Co-Cr 層の初期成長領域が多いとされている。高密度垂直磁気記録媒体の実現には、初期成長領域差少なく結晶配向性と磁気特性がともに優れた強磁性 Co-Cr 超薄膜が必要である。そのためには、下地層と記録層がヘテロエピタキシャル成長でき、かつ  $T_s$  が 250 においても十分良好な配向性を持つ下地層を用いるのが有効な手段といえる。

Ba フェライト酸化物磁気記録媒体の分野において、Pt を 300 で堆積し下地層として用いると結晶配向性を高められることが報告されている。これは、Pt は  $T_s$  を 300 付近で堆積すると Pt(111) 方向の結晶成長がよく、配向性もよくなるためである。Pt はス

<sup>1</sup> Y. Honda, Y. Hirayama, K. Ito and M. Futamoto: IEEE Trans. Magn., 34, 4, 1633 (1998).

<sup>2</sup> O. Kitakami, K. Ojima, Y. Ogawa, T. Maro and H. Fujiwara: IEEE Trans. Magn., MAG-23, 5, 2797 (1987).

パッタ製膜されるとき f.c.c.(111)配向をとりやすく、f.c.c. Pt(111)面が Ba フェライトの h.c.p.構造と同じになるため界面整合性がよい。Co-Cr も h.c.p.構造であり、300 で高配向をもつとすれば偏析により高  $H_c$  が生じる温度よりも高い。こうした背景から、Pt を Co-Cr 記録層の下地層に用いれば下地層と記録層を同一の  $T_s$  で堆積でき、結晶配向性と磁気特性がともに優れた垂直記録媒体ができる期待がもてる。

本章では、Co-Cr 系垂直記録媒体用下地層の基礎研究として新たに Pt を採用した Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の作製を試みた。最初の試みとして、Pt 単層膜の  $T_s$  に対する配向性の変化を調べ、その結果をもとに Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を作製した。そして、得られた膜の結晶性と磁気特性を評価し、Pt が Co-Cr 記録層の下地層に有用であるか考察した。さらに、下地層厚依存性やアニール処理による Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の結晶性と磁気特性の改善も試みた。今回、Pt 下地層の有用性が実証され、それをもとに実際にディスクを作製し、記録再生特性の評価も行った。記録媒体の作製を通じて、Pt 下地層が従来の  $T_i$  下地層と比べたときの優位性ならびに実用性について評価・考察する。

## 4-2 Pt 下地層導入と Co-Cr-Ta 記録層への役割

今回、Pt を Co-Cr-Ta 記録層堆積のための下地層に検討した理由として、300 程度の基板温度で結晶配向性が優れている点と、Co-Cr-Ta の界面における整合性の 2 点にある。これらの観点をもとに実際に Pt を下地層に導入するにあたり、Pt 単層膜の基本特性を調べるところからはじめる。

Fig. 4.1 に膜厚 20 nm のときの Pt 単層膜における Pt(111)に対する  $\Delta \theta_{50}$  の  $T_s$  依存性を示す。比較として、前章で扱った 50 nm 厚の  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜の  $\Delta \theta_{50}$  もプロットした。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜の場合、 $T_s$  が高くなるにつれ  $\Delta \theta_{50}$  は大きくなり、200 以上で急激に上昇し測定不能となる。それに対して、Pt 単層膜は対照的に  $T_s$  が高くなるほど  $\Delta \theta_{50}$  が小さくなる結果を示した。すなわち、高  $T_s$  ほど配向性がよくなることを示している。 $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  単層膜では、 $H_c$  となる  $T_s$  が 230 ~ 250 ですでに  $\Delta \theta_{50}$  は測定できる値ではなく下地層の配向性を犠牲にした状態になっている。しかし、Pt であれば  $T_s$  が

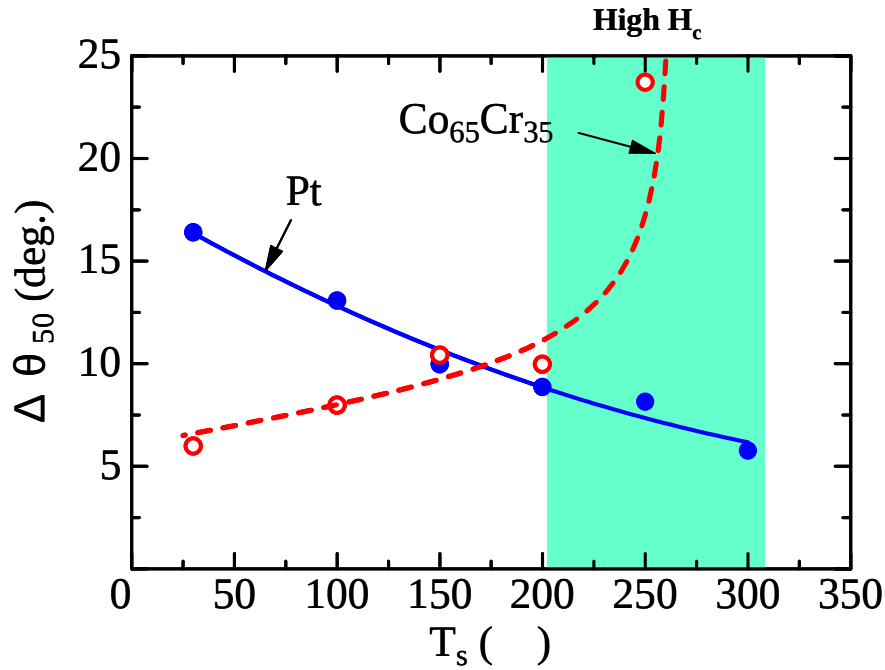
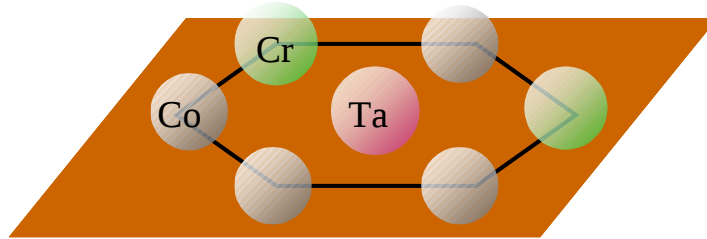


Fig. 4.1  $T_s$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Pt and paramagnetic  $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  single layers.

250 ° のとき 5 ° 近い  $\Delta \theta_{50}$  をもっているため十分良好な配向性が得られ、下地層と記録層を同一の  $T_s$  を用いて堆積できる。しかも、 $H_c$  だけでなく c 軸配向性にも優れた記録層の堆積も期待できる。また、Pt 膜は  $T_s$  が高くなると基板への付着力が強くなる性質を有している。室温で堆積した場合、Pt 膜は基板から剥離しやすいが 200 ° 以上ではこうした現象は見られなくなる。これは、膜の結晶成長とも深く関係があるものと考えられる。

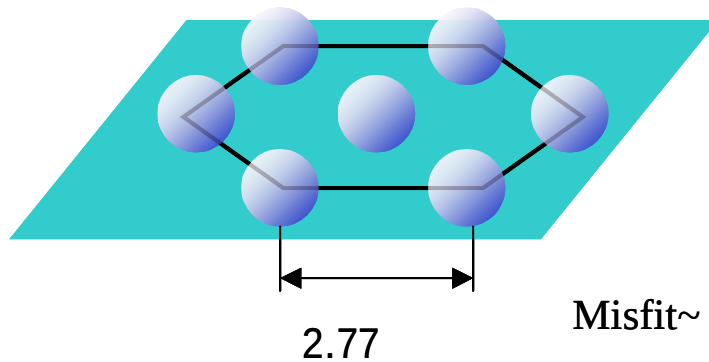
次に、Pt と Co-Cr-Ta の格子整合性について調べてみる。Pt は f.c.c. 構造をもち、スパッタで製膜したとき基板との応力により (111) 配向しやすい性質がある。f.c.c. (111) 面と h.c.p. (002) 面は同一構造であるため、Pt (111) 面は、h.c.p. Co-Cr-Ta (002) の成長に適した下地層条件となる。Pt (111) と Co-Cr-Ta (002) 方向の格子ミスフィットはおよそ 2.3 % と整合性のよい値を有する。したがって、下地層と記録層の界面においてヘテロエピタキシャル成長が見込まれ、初期成長領域の少ない記録層の結晶成長ができるものと期待できる。

h.c.p. Co-Cr-Ta(001)



Hetero-epitaxial  
growth

f.c.c. Pt(111)



Misfit ~ -2.3 %

Fig. 4.2 Lattice mismatch between f.c.c. Pt(111) direction and h.c.p. Co-Cr-Ta(002) direction.

これらの特徴をまとめると Co-Cr 垂直記録媒体の作製に Pt 下地層を用いて期待できる効果は次のとおりである。

Co-Cr 記録層の  $H_c$  が最高値となる  $T_s$  が 250 を用いても下地層の配向性がよく、 $H_c$  だけでなく結晶配向性にも優れた記録層が得られる。非磁性 Co-Cr 下地層のときのように、配向性を高めるために個別に  $T_s$  を設定する必要がない。

Pt(111)と Co-Cr-Ta(002)の構成ミスフィットが良好であるため、記録層の初期成長領域の少ない記録層の形成が見込まれる。これは、記録層の超薄膜化にとって有

用な条件である。

以上の点に着目し、Pt を下地層とした二層膜資料を作製し、結晶性と磁気特性を中心に評価・考察する。

## 4-3 Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価

### 4-3-1 試料作製条件

Pt を下地層として用いた Co-Cr-Ta/Pt 二層膜作製における作製条件を表に示す。使用基板は前章ではガラス基板を用いたが、ここでは表面熱酸化シリコン ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 基板を用いた。Pt 下地層の比較試料として、一般的に垂直磁気記録媒体の下地層として使われている Ti を用いた Co-Cr-Ta/Ti 二層膜も作製した。この Ti による二層膜をもとに Pt 下地層二層膜の結晶性・磁気特性の優位性について調べていく。Pt 下地層厚  $\delta_{\text{Pt}}$  および Ti 下地層厚  $\delta_{\text{Ti}}$  はいずれも 20 nm 一定とした。なお、前章では基板温度  $T_s$  を下地層と記録層それぞれ個別に設定したが、ここでは両者ともに同じ  $T_s$  で堆積する。

Table 4.1 Sputtering conditions.

|                            | Recording layer                           | Underlayer               |           |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|-----------|
| Targets                    | $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$ | Pt                       | Ti        |
| Substrate                  |                                           | $\text{SiO}_2/\text{Si}$ |           |
| Background pressure [Torr] |                                           | $6.0 \times 10^{-7}$     |           |
| Ar gas pressure [mTorr]    |                                           | 1.0                      |           |
| Sputtering power [W]       | 180 ~ 200                                 | 250                      | 160 ~ 180 |
| Substrate temperature [ ]  |                                           | R.T. ~ 300               |           |
| Thickness [nm]             | 10 ~ 150                                  | 20                       | 20        |

#### 4-3-2 基板温度依存性

Co-Cr-Ta 記録層厚  $\delta_{Co}$  を 100 nm 一定とし、 $T_s$  を変化させて堆積した Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の XRD ダイアグラムを Fig. 4.3 に示す。 $T_s$  が大きくなると Pt(111)の回折ピークが大きくなっており、Pt の結晶成長がよくなっていくのがわかる。Pt の回折ピーク強度の増大いくにつれ、Co-Cr-Ta(002)のピーク強度も鋭くなっている。これは、高い  $T_s$  ほど Pt の成長が良好となり、その上に堆積される Co-Cr-Ta の成長を促進させているものといえる。Co-Cr-Ta 単層膜や非磁性 Co-Cr 下地層を用いた二層膜では、 $T_s$  が高くなると Co-Cr-Ta の回折強度は小さくなっていく。それに対して、Pt 下地層による二層膜は対照的に高  $T_s$  ほど記録層の結晶成長がよくなるという特徴的な結果となった。 $T_s$  が 250 °C のときでも Co-Cr-Ta の強い回折ピークが見られ、Pt 下地層を用いれば配向性のよい結晶子が形成されていることが期待できる。 $T_s$  が 250 °C、 $\delta_{Co}$  が 100 nm で堆積した Pt 下地層と Ti 下地層による二層膜の XRD ダイアグラムの比較を Fig. 4.4 に示す。Pt(111)のピーク強度は Ti(002)のものよりもはるかに大きい、Co-Cr-Ta の回折ピーク強度は Pt 下地層よりも Ti によるものの方が大きい。Co-Cr-Ta 記録層の結晶成長に関して見ると、Ti 下地層のほうが Pt よりも優れているようである。

$T_s$  が 250 °C、 $\delta_{Co}$  が 100 nm のときの Co-Cr-Ta・Pt および Co-Cr-Ta/Ti 二層膜について、AFM を用いて Co-Cr-Ta 記録層表面のグレインを観察したところ Fig. 4.5 のようになった。表面プロファイルから平均グレインサイズを求めたところ、Pt 下地層二層膜で 46 nm、Ti 下地層で 44 nm とやや Ti の方が小さいが、ほぼ同じ大きさといえる。Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜の表面グレインはやや大きさにばらつきがあり不均質性が見られる。これは、 $\delta_{Co}$  が 100 nm と比較的厚いために生じるものと考えられる。

$\delta_{Co}$  が 100 nm のときの Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と Co-Cr-Ta/Ti 二層膜の  $T_s$  に対する  $\Delta\theta_{50}$  の変化を Fig. 4.6 に示す。Pt 下地層上の Co-Cr-Ta の  $\Delta\theta_{50}$  は  $T_s$  が高くなるにつれ小さい値となっていくのがわかる。Co-Cr-Ta 単層膜や非磁性 Co-Cr 下地層を用いた二層膜では  $T_s$  が高くなると  $\Delta\theta_{50}$  は大きくなっていくが、今回の Pt 二層膜では反対に高  $T_s$  ほど Co-Cr-Ta の配向性がよくなる結果となった。この背景として、Pt(111)の  $\Delta\theta_{50}$

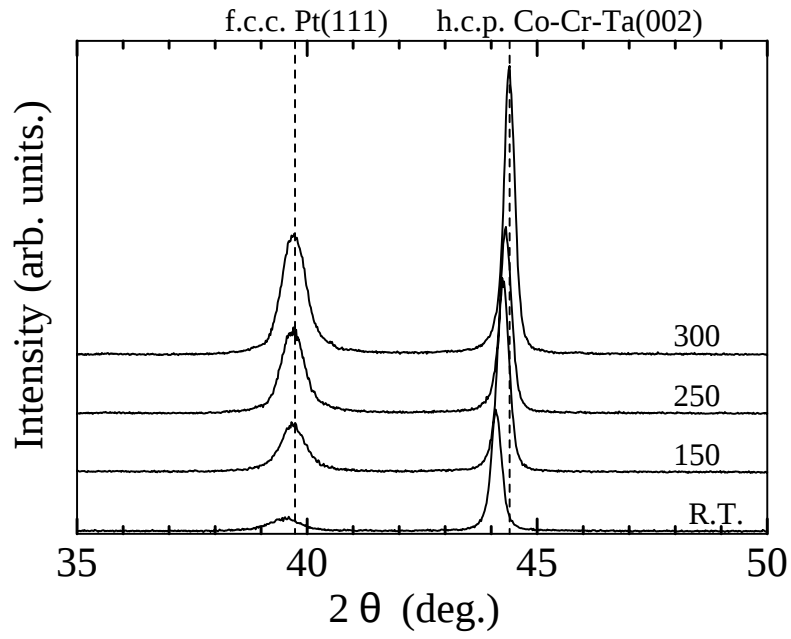


Fig. 4.3 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt bilayered films on various  $T_s$ .

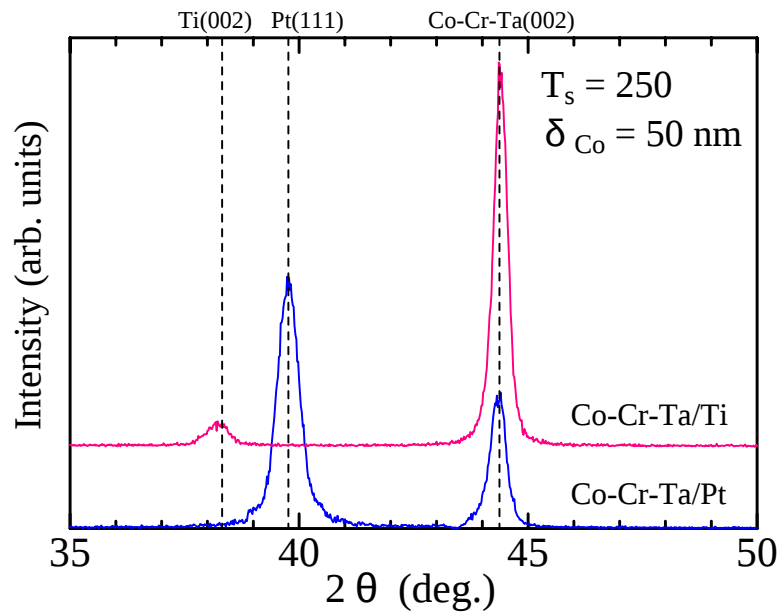


Fig. 4.4 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

は、 $T_s$  が高くなるほど小さくなり、下地層の配向性が向上し、それに反映して Co-Cr-Ta 結晶子の  $\Delta\theta_{50}$  も小さくなっていきその結果 Co-Cr-Ta 結晶子の  $c$  軸配向性がよくなっ

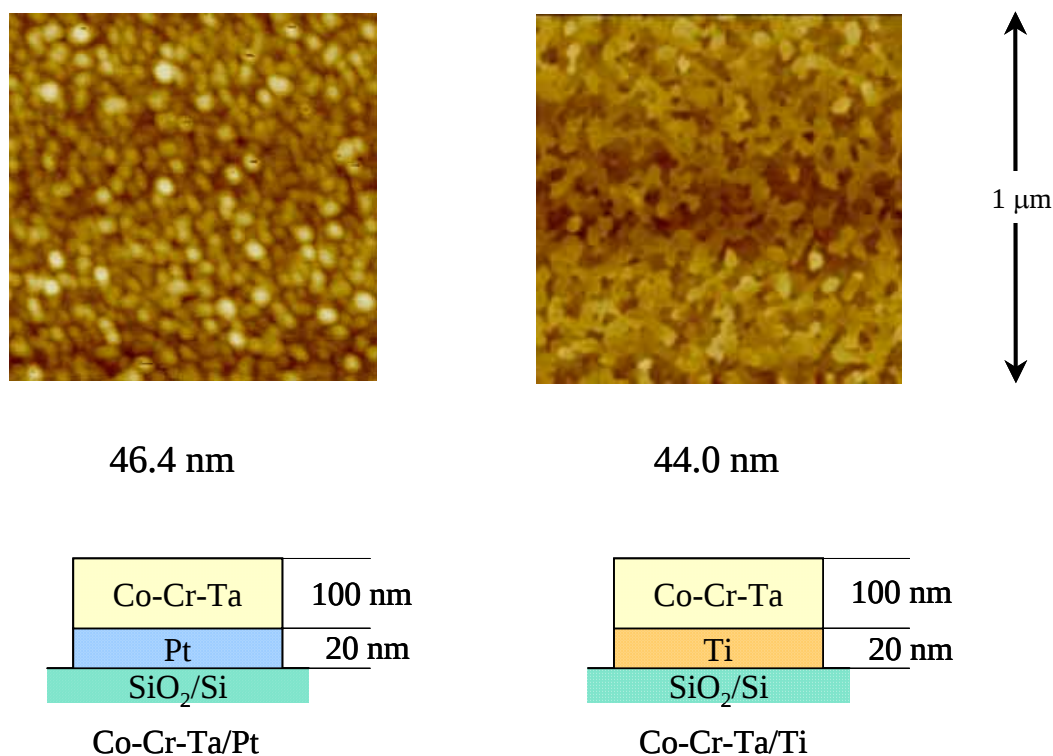


Fig. 4.5 AFM profiles of Co-Cr-Ta surface for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

ていることがうかがえる。Co-Cr の  $H_c$  が高い値を示す  $T_s$  が 230 ~ 250 ° でも、Pt 下地層二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は 5 ° と小さく、高  $H_c$  をもちながらも配向性の高い記録層が得られる期待がもてる。Ti 下地層による Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  は Pt によるものよりも小さい。しかし、 $T_s$  が 200 ° で  $\Delta \theta_{50}$  は最小値となった後、増加傾向にある。Pt 下地層の優位性は、高い  $T_s$  ほど  $\Delta \theta_{50}$  が小さくなっており極小値をもっていない。したがって、精密な  $T_s$  制御を行なう必要性がない。Ti の場合は極小値以降では  $\Delta \theta_{50}$  が大きくなるため、温度制御をある程度万全に行なう必要があり、工業生産上では Pt 下地層のほうが信頼性の高い配向性が得られるのといえる。

結晶性の評価から、Pt 下地層二層膜は  $T_s$  が 250 ° のときでも Pt の良好な結晶配向性を反映して Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  を小さくし、結晶成長がよく c 軸配向性の優れた記録層が形成されることがわかった。

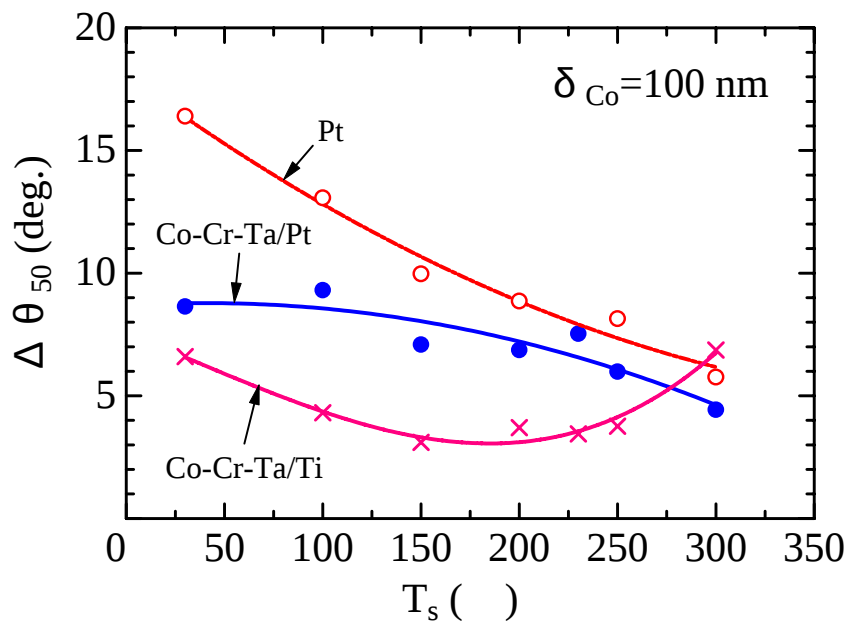


Fig. 4.6  $T_s$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

磁気特性について、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と Co-Cr-Ta 単層膜の M-H ループを Fig. 4.7 に示す。ここで、M は  $M_s$  で規格化してある。  $H_c$  の高い分、Pt 二層膜のほうが大きなループになっており、ループの傾斜からわかるように異方性も大きい。Co-Cr-Ta/Ti と Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の M-H ループを比較するとほぼ重なる結果となり、遜色がなかった。M-H ループから両者の違いを見出すことはできなかった。飽和磁化  $M_s$  の  $T_s$  依存性から調べた。

$\delta_{Co}$  が 100 nm の Co-Cr-Ta・Pt 二層膜における  $M_s$  の  $T_s$  依存性を Fig. 4.8 に示す。 $M_s$  は非磁性 Co-Cr 下地層のときと同じ特性を示しており、380 ~ 400 emu/cc の値をもつ。Pt を下地層としても記録層の  $M_s$  には影響を与えないようである。同じ試料に対する  $H_c$  の  $T_s$  依存性を Fig. 4.9 に示す。 $T_s$  が 250 のとき  $H_c$  は最高値 2.7 kOe が得られた。前章で非磁性 Co-Cr 下地層を  $T_s$  最適化法で堆積したときの  $H_c$  は  $\delta_{Co}$  が同じ条件でも 2.5 kOe が最高値であった。Pt 下地層による二層膜はそれを上回る高い  $H_c$  が得られることがわかった。

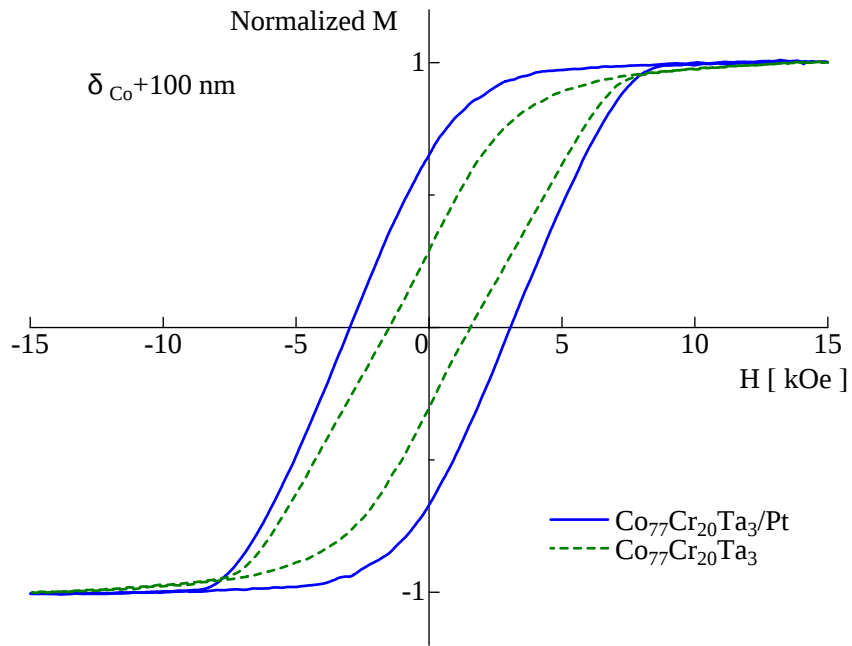


Fig. 4.7 Normalized M-H loops of Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta single layer.

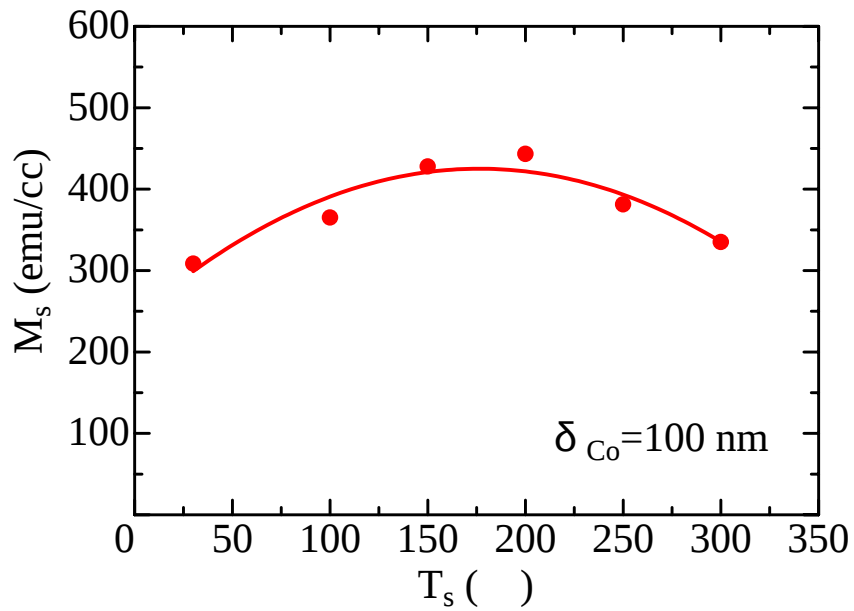


Fig. 4.8  $T_s$  dependence of  $M_s$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

垂直角形比  $S$  の  $T_s$  依存性を Fig. 4.10 に示す。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜では、 $T_s$  が

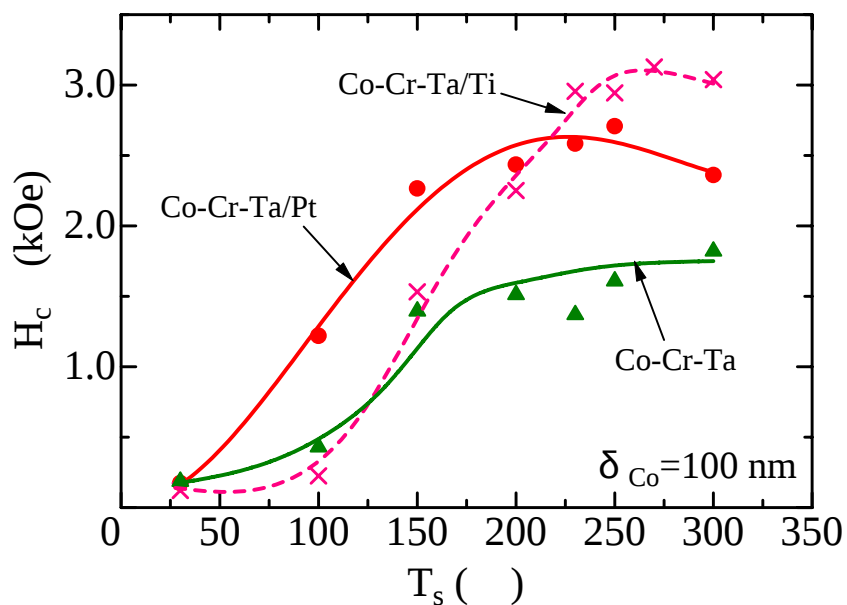


Fig. 4.9  $T_s$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films, Co-Cr-Ta/Ti bilayered films and Co-Cr-Ta single layers.

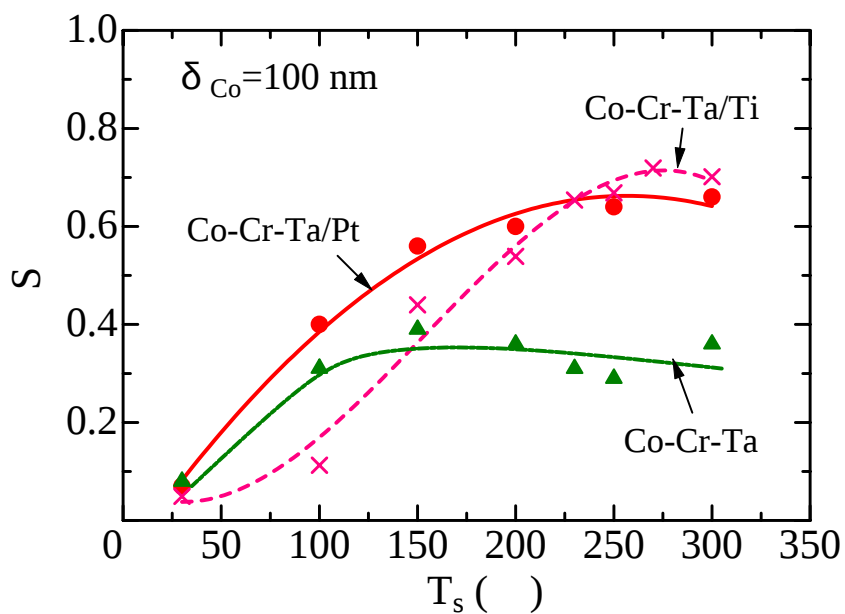


Fig. 4.9  $T_s$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films, Co-Cr-Ta/Ti bilayered films and Co-Cr-Ta single layers.

250 のとき、0.63 程度の大きな値が得られた。記録層に用いている Co-Cr-Ta は

Co-Cr-Pt-Ta 合金と比べると半磁界の影響を受けやすく大きな  $S$  を得るのが難しい。それにもかかわらず、 $S$  を 0.6 以上の値をもてた点は大きい。

これらの結果から、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は  $T_s$  が 250 において  $\Delta \theta_{50}$  が小さく、かつ高  $H_c$  を有する Co-Cr-Ta 記録層の堆積ができた。Pt の高い  $T_s$  においても配向性に優れる特性が記録層の配向性を高める効果をもたらしており、記録層の超薄膜化にも有用であるといえる。

### 4-3-3 記録層厚依存性

$\delta_{Co}$  を一定としていた Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を、 $T_s$  を 250 一定として  $\delta_{Co}$  を小さくしていき、結晶性や磁気特性がどのように変化するか調べてみた。

Fig. 4.10 に Co-Cr-Ta/Pt と Co-Cr-Ta/Ti 二層膜における  $\Delta \theta_{50}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を示す。 $\delta_{Co}$  が 100 nm  $\Delta \theta_{50}$  は Pt 下地層よりも Ti 下地層のほうが小さい。したがって、Ti 二層膜のほうが記録層の配向性がよいことがうかがえる。しかし、Ti の  $\Delta \theta_{50}$  は  $\delta_{Co}$  が小さいときやや変動が見られる。それに対して、Pt 下地層の場合は  $\delta_{Co}$  が小さくとも一定値をもつ。この原因として、Pt と Ti の下地層では記録層の成長初期段階に違いがあり、Pt では整合性の良好な性質からヘテロエピタキシャルに、Ti は核により記録層が成長しているためと考えられる。 $\delta_{Co}$  が小さくとも Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は増加せず、記録層を超薄膜にしても  $c$  軸配向性を維持できている点は大きい。XRD の回折ピークの半値幅から算出した Co-Cr-Ta の結晶子サイズ  $\langle D \rangle_{Co}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig. 4.11 に示す。Pt 下地層上の  $\langle D \rangle_{Co}$  は  $\delta_{Co}$  が 100 nm のとき 30 nm であった。 $\delta_{Co}$  を小さくしていくと  $\langle D \rangle_{Co}$  も減少するが、 $\delta_{Co}$  が 100 nm のときでも 24 nm と大きい。一般に、 $\Delta \theta_{50}$  が小さい膜ではグレインサイズや結晶子サイズが大きい。Pt 下地層を用いた二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  も  $6^\circ$  程度と比較的良好な配向性をもっており、その結果大きな  $\langle D \rangle_{Co}$  となることがうかがえる。

$H_c$  と  $S$  の  $\delta_{Co}$  依存性をそれぞれ Fig. 4.12 と Fig. 4.13 に示す。Pt 下地層と Ti 下地層のどちらの場合も  $H_c$  は同じような減少を示し、遜色が見られない。 $\delta_{Co}$  が 50 nm に

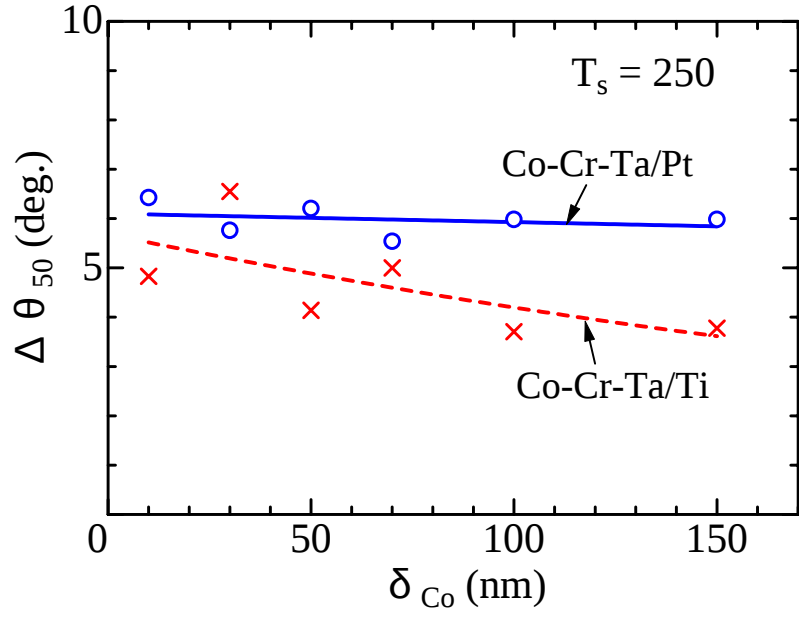


Fig. 4.10  $\delta_{Co}$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

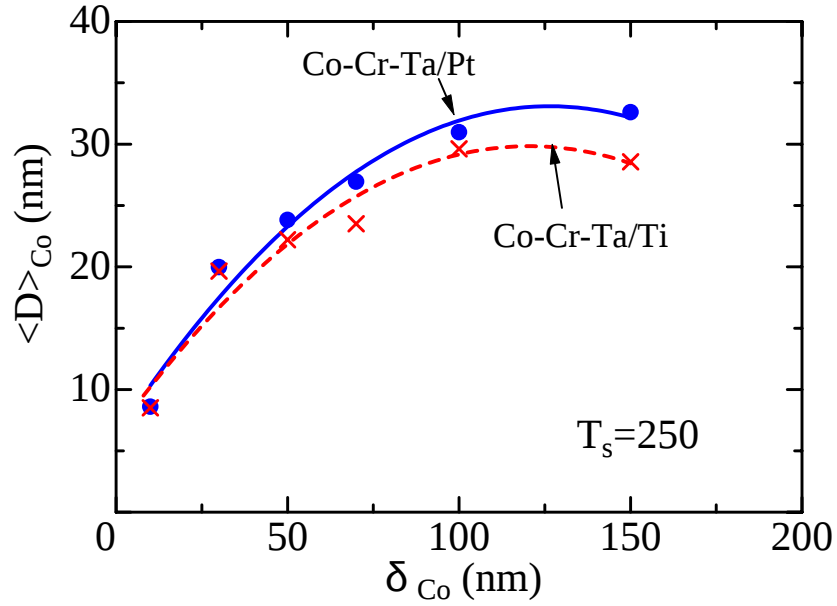


Fig. 4.10  $\delta_{Co}$  dependence of  $\langle D \rangle_{Co}$  for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

において Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $H_c$  は 2 kOe が得られており、記録層を薄くしていても

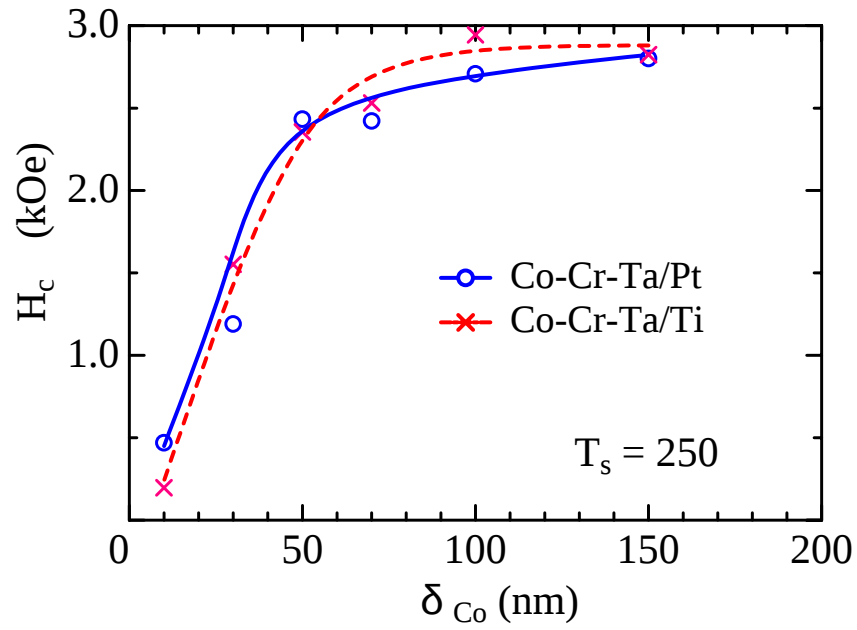


Fig. 4.11  $\delta_{Co}$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

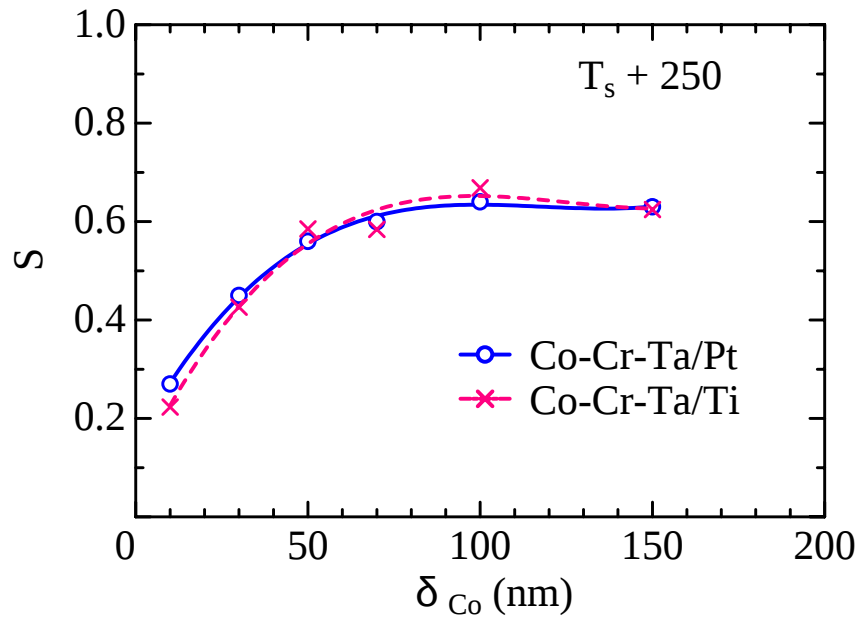


Fig. 4.11  $\delta_{Co}$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta/Ti bilayered films.

高い  $H_c$  を有することが見出せた。  $H_c$  の増加に伴い、  $S$  も大きい値をもつようになり、

$\delta_{Co}$  が 50 nm でも 0.6 近い値を保持できた。

Co-Cr-Ta/Pt 二層膜における結晶性・磁気特性の  $\delta_{Co}$  依存性を調べた結果、記録層厚が 50 nm でも配向性やよく、かつ 2 kOe と高い  $H_c$  を兼ね備えた Co-Cr-Ta 結晶子が形成できることがわかった。こうした背景には、Co-Cr-Ta と Pt の界面における小さい格子ミスフィットにより配向性に優れ、初期成長層の少ない強磁性結晶が形成できたものと考えられる。記録層を薄くしていくと結晶性の不良な領域の割合が増大し、 $H_c$  が低下するが、Pt 下地層を用いることによりこうした領域を軽減できることがわかった。Pt 下地層は配向性がよく磁気特性も優れた記録層の堆積に有用であるといえる。特に、記録層の薄層化に Pt を用いるのに適している。

#### 4-3-4 下地層厚依存性

これまでは、Pt 下地層厚  $\delta_{Pt}$  を 20 nm 一定で Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を堆積してきた。下地層厚を 20 nm に設定した理由は、下地層自身の結晶成長が良好で配向性のよい厚さとして十分であるという見解からである。しかし、磁気記録媒体として用いるにはやや厚く、コストなど生産面から考えてもできる限り薄いほうが望ましい。さらに、二層媒体としての応用をふまえると下地層が厚くなるとは軟磁性裏打ち層と強磁性記録層間の磁気スペーシングが大きくなるのを防ぐ必要がある。現在は Pt を下地層としての役割として用いているが、より薄く記録層の成長を促進させるためのシード層として用いようようにしたいところである。Pt 下地層をもちいた Co-Cr-Ta 記録層は  $\Delta\theta_{50}$  が小さく、かつ高  $H_c$  をもつことがわかったので、Pt 下地層をより薄くしてどこまで実用に耐えうるか結晶性・磁気特性の  $\delta_{Pt}$  依存性を調べてみた。

$\delta_{Co}$  を 100 nm、Ts を 250 で堆積した Co-Cr-Ta・Pt 二層膜の  $\delta_{Pt}$  に対する XRD ダイアグラムの変化を Fig. 4.12 に示す。Pt 下地層を薄くしていくと、Co-Cr-Ta(002)面の回折ピーク強度が小さくなっていくのがわかる。 $\delta_{Pt}$  が小さいほど Pt(111)のピークが小さくブロードになっており、Pt 下地層の結晶成長がよくない。Pt の結晶成長が悪くなるとそれに反映して Co-Cr-Ta の結晶成長も悪化しているものといえる。基板上に直接  $\delta$

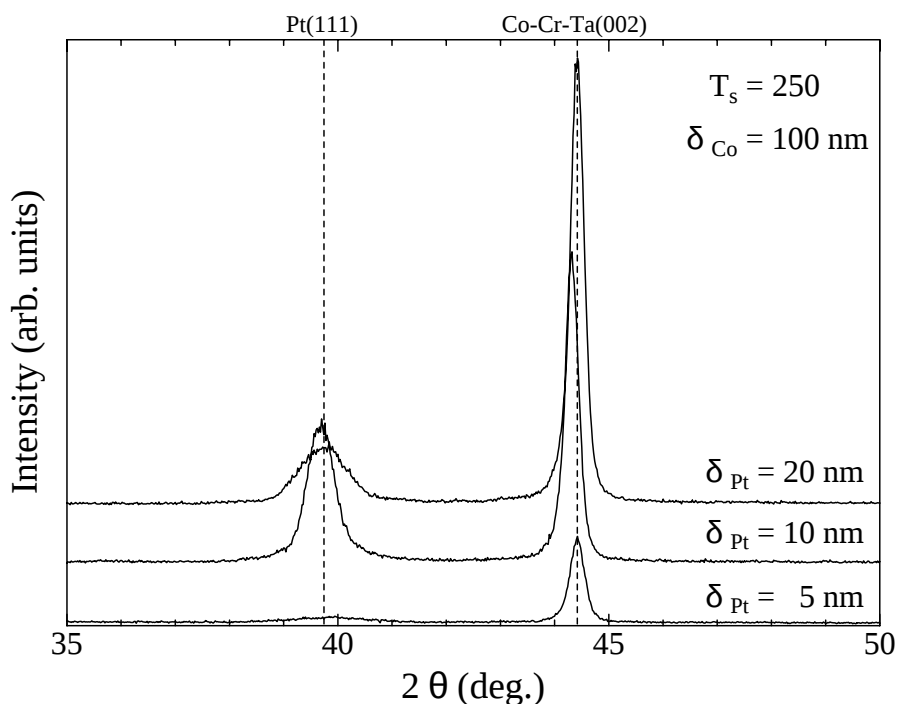


Fig. 4.12 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt films on various  $\delta_{Pt}$ .

$\delta_{Pt}$  を 5 nm で Pt を堆積しても Pt(111) の成長はあまり見込めないようである。Pt の結晶子サイズ  $\langle D \rangle_{Pt}$  と Co-Cr-Ta の結晶子サイズ  $\langle D \rangle_{Co}$  の  $\delta_{Pt}$  依存性を調べたところ Fig. 4.13 のようになった。Co-Cr-Ta 記録層厚  $\delta_{Co}$  は 100 nm 一定であるので、 $\langle D \rangle_{Co}$  は  $\delta_{Pt}$  が小さくなくても変化は見られない。一方、 $\langle D \rangle_{Pt}$  は  $\delta_{Pt}$  が小さくなっていくにつれ減少していく。 $\langle D \rangle_{Pt}$  は膜厚方向の結晶子の大きさをあらわしているため、この傾向は当然である。 $\langle D \rangle_{Pt}$  が小さくなれば Pt 結晶子の成長も小さく、Pt 表面のグレインサイズも減少しているものと考えられる。

Co-Cr-Ta/Pt 二層膜における Pt と Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  の依存性を Fig. 4.14 に示す。 $\delta_{Pt}$  が 10 nm で Pt、Co-Cr-Ta 双方の  $\Delta \theta_{50}$  は最小値となり、それ以上では大きな変動は見られない。 $\delta_{Pt}$  が 10 nm 以下になると、Pt、Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  はともに急激に大きくなり、配向性が著しく悪化している。 $\delta_{Pt}$  が 10 nm 以下になると Pt の結晶成長が低下するため、これより薄い下地層では配向性のよい膜を得るのは困難といえる。

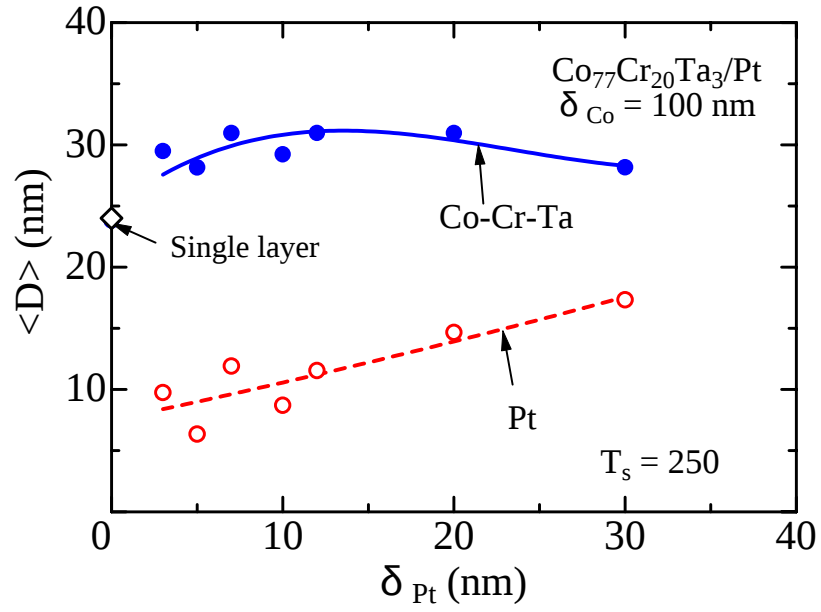


Fig. 4.13  $\delta_{\text{Pt}}$  dependence of  $\langle D \rangle$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

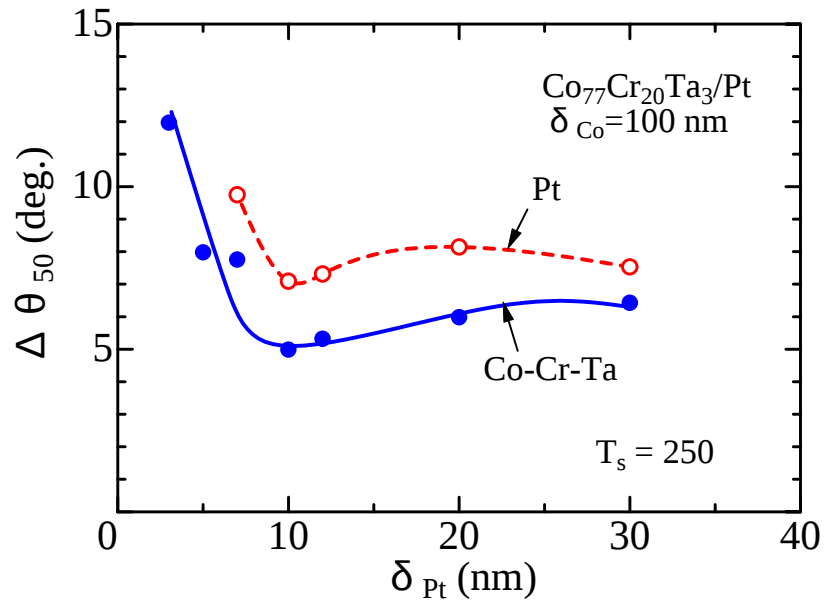


Fig. 4.14  $\delta_{\text{Pt}}$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

$H_c$  と  $S$  の  $\delta_{\text{Pt}}$  依存性をそれぞれ Fig. 4.15 と Fig. 4.16 に示す。  $H_c$  に関しては  $\delta_{\text{Pt}}$  が

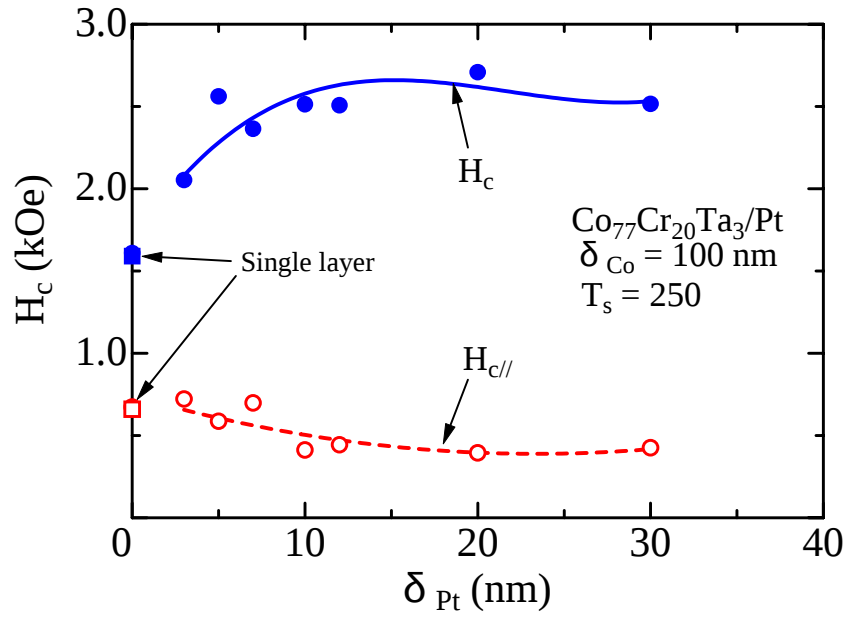


Fig. 4.15  $\delta_{Pt}$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

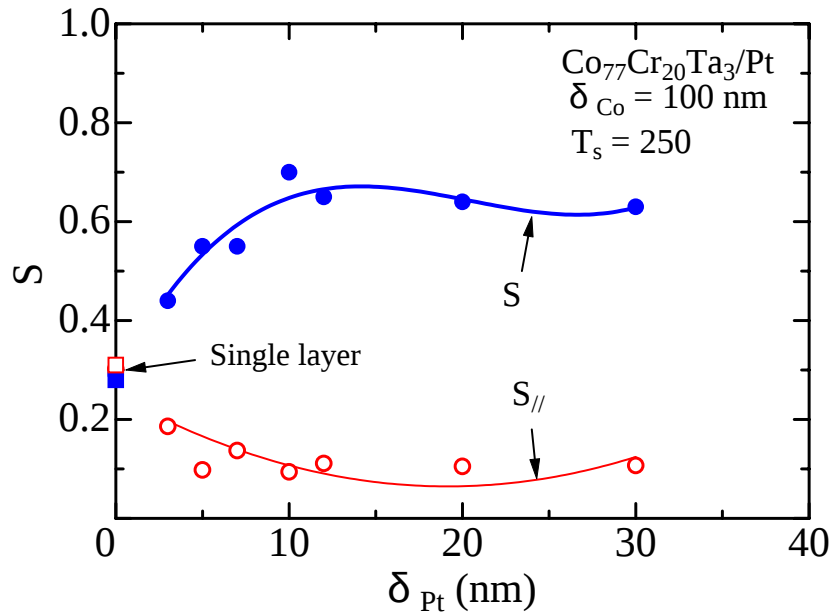


Fig. 4.16  $\delta_{Pt}$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

5 nm 以上ではほぼ一定となるが、それ以下になると急激に減少している。また、 $S$  も

$\delta_{\text{Pt}}$  が 10 nm 以下になると急激に減少し、実用上問題が生じている。これらの結果より、基板上に直接 Pt を下地層として堆積した場合、結晶配向性と  $H_c$  がともに優れた Co-Cr-Ta 層を得るには 10 nm 程度の  $\delta_{\text{Pt}}$  が必要であるといえる。しかし、下地層厚が 10 nm では実用上まだ厚く、5 nm 程度までにしたいところである。そのためには何らかの方法でさらに薄い下地層にするための工夫をしなければならない。

#### 4-3-5 アニール処理による結晶性・磁気特性の変化

1.5 Pa の高い Ar スパッタガス圧力でスパッタ成膜された Co-Cr-Ta/Ti 膜を 500 °C 以上でアニールすると  $H_c$  が高くなり磁気特性の改善が見られることが報告されている<sup>3</sup>。この要因として、アニールにより Ti の Co-Cr-Ta 層中への拡散が磁性粒子の微細化を促進し  $H_c$  の増大につながったものと考察されている。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜にアニール処理を行い Pt を拡散させれば、Co-Pt 合金が形成できる可能性がある。Co-Pt 合金は光磁気記録材料として知られており、高い  $H_c$  をもつ。この Co-Pt 合金の形成をアニール処理により促進できれば記録層全体の  $H_c$  を高められることが期待できる。そこで、 $T_s$  を 250 °C、 $\delta_{\text{Co}}$  と  $\delta_{\text{Pt}}$  をそれぞれ 100 nm と 20 nm で堆積した Co-Cr-Ta/Pt 二層膜に、アニール処理したときの結晶性磁気特性の変化を調べてみた。アニール処理は  $3 \times 10^{-5}$  Torr の真空中で行った。アニールの温度勾配は 2 °C/min で、アニール時間は 1 時間とした。

アニール温度  $T_a$  に対する Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  の変化を Fig. 4.17 に示す。アニール処理を施しても  $\Delta \theta_{50}$  はほとんど変化が見られず、結晶配向性そのものには影響を与えないものといえる。 $H_c$  と  $H_{c//}$  の  $T_a$  に対する変化を Fig. 4.18 に示す。 $T_a$  が 300 °C になると  $H_c$  は急激に減少していく結果となった。Pt の拡散を調べるため、オージェ電子分光計を用いて測定したところ、記録相中への Pt の拡散は生じていなかった。

<sup>3</sup> 経徳、有明、本多、大内：日本応用磁気学会誌、21, 4-2, 289 (1997)。

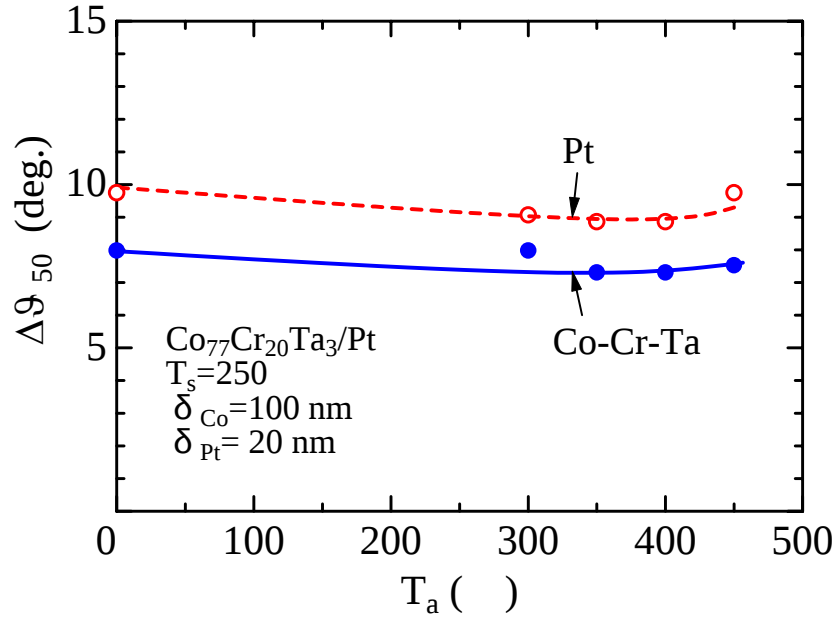


Fig. 4.17  $T_a$  dependence of  $\Delta\theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

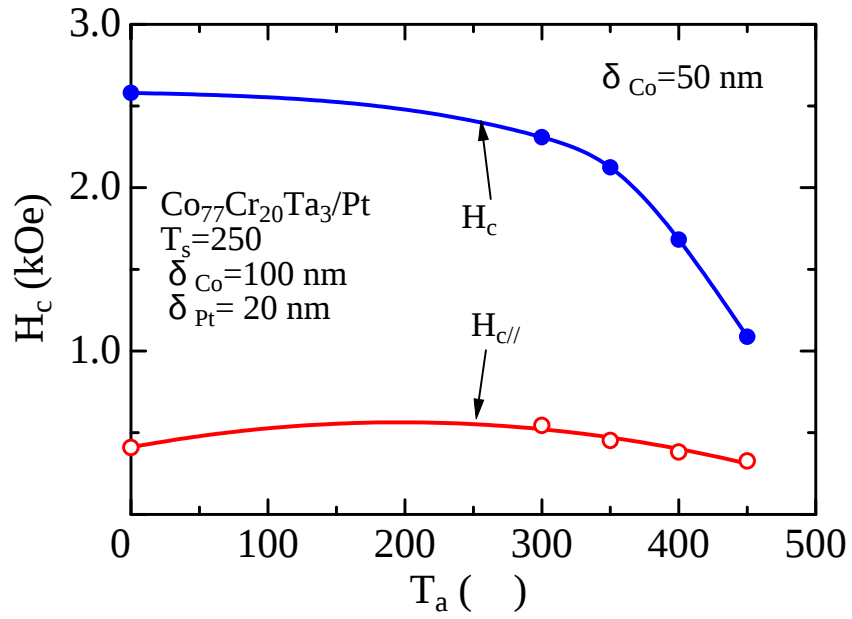


Fig. 4.18  $T_a$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

Co-Cr-Ta は 400 °C 以上になると相変態が生じ、h.c.p.相から f.c.c.相をもつようになってくる。f.c.c.相では強磁性が誘起しない。今回の  $H_c$  のアニール処理の結果を見ると、

$T_a$ を上げても Co-Cr-Ta の f.c.c 相の形成を促進させるだけで、磁気特性を損ねてしまうだけにすぎない。また、Pt の拡散がないので期待していた Co-Pt 合金の形成もえられなかった。Pt は高融点材料であるだけに拡散のような効果が得られないものと考えられる。また、スパッタ時の Ar ガス圧力は 1 mTorr と低い。低ガス圧力でスパッタ製膜されると、ボイドの少ない稠密な膜が形成されるため、アニールによる緩和作用が生じにくいことが推測される。そのため、アニールを施しても記録層の構造変化は見られず単に磁気特性だけが失われたものと考えら得る。結晶配向性に変化がないのもこうした点から考察できる。また、500 °C 以上でさらなるアニールを施しても基板の耐熱問題が関係するため現実的ではない。

以上より、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜にアニール処理をして結晶性や磁気特性を改善する試みは効果がないことがわかった。今後は、下地層に工夫をして記録層の結晶性・磁気特性を向上させるほうに着目して取り組むほうが効果的と考える。

#### 4-4 Co-Cr-Ta/Pt 単層垂直磁気記録媒体の作製と記録再生評価

##### 4-4-1 媒体作製条件

垂直磁気記録用 Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は優れた結晶配向性と高い垂直保磁力をもつことがわかった。そこで、ガラスディスク上に Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を堆積し、単層垂直磁気記録媒体を作製し、記録再生特性を調べ線記録密度特性やノイズレベル特性から媒体性能を評価した。

媒体の作製条件を表に示す。ディスクには 1.9 インチの石英ガラスを用いた。保護層としてカーボンを Co-Cr-Ta 記録層の上に 10 nm 堆積した。Co-Cr-Ta/Pt ディスクの  $H_c$  は、2.5 kOe であった。記録再生評価にはスピNSTANDを用いて表に示す仕様のヘッドで測定した。今回のディスクの比較試料として、スピNSTAND付属の Co-Cr-Ta/Cr 面内標準媒体を( $H_{c//}$ =2.4 kOe)用いた。

Table 4.2 Sputtering conditions for deposition of Co-Cr-Ta/Pt perpendicular magnetic recording disk.

|                              | Protective Layer | Recording layer                                   | Underlayer |
|------------------------------|------------------|---------------------------------------------------|------------|
| Targets                      | C                | Co <sub>77</sub> Cr <sub>20</sub> Ta <sub>3</sub> | Pt         |
| Substrate                    |                  | glass disk (1.9 inch)                             |            |
| Background pressure [Torr]   |                  | $6.0 \times 10^{-7}$                              |            |
| Ar gas pressure [mTorr]      |                  | 1.0                                               |            |
| Sputtering power [W]         | 200              | 180 ~ 200                                         | 250        |
| Substrate temperature [ °C ] |                  | 250                                               |            |
| Thickness [nm]               | 10               | 10 ~ 150                                          | 20         |

Table 4.3 Specifications of read/write head.

|                         | Reading        | Writing |
|-------------------------|----------------|---------|
| Type                    | Inductive head | MR head |
| Gap length [μm]         | 0.18           | 0.3     |
| Track width [μm]        | 0.18           | 1.3     |
| Relative velocity [m/s] | 8.0            |         |

#### 4.4.2 Co-Cr-Ta/Pt ディスクの記録再生特性

Co-Cr-Ta/Pt ディスクの線記録密度に対する roll-off 特性を Fig. 4.19 に示す。ここで、線記録密度の単位 FRPI(Flux Reversal Per Inch)は 1 インチあたりの磁束反転密度を表す<sup>4</sup>。作製した Co-Cr-Ta/Pt ディスクの再生出力は 50 kFRPI から大きく減衰し始めている。線記録密度性能の目安として用いられる、DC 消磁状態の出力が 1/2 となる線記録密度分解能  $D_{50}$  は 120 kFRPI であった。比較に用いた長手媒体のほうがこの  $D_{50}$  は大きく、また単層垂直磁気記録媒体の線記録密度特性から見ても小さい値である。

<sup>4</sup> 日経 BP 社、国際ディスクドライブ協会 編：最新ストレージ用語辞典、日経 BP 社。

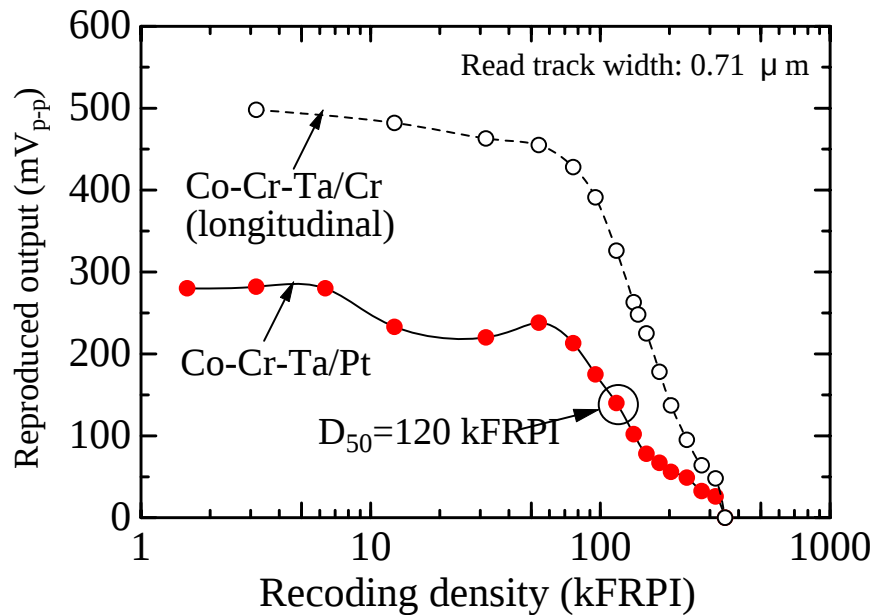


Fig. 4.19 Roll-off characteristics of Co-Cr-Ta/Pt perpendicular medium and Co-Cr-Ta/Cr longitudinal medium of linear recording density.

$D_{50}$  が小さい理由として、今回作製したディスクの Co-Cr-Ta 記録層が 100 nm と厚いため、磁性粒子のグレインサイズが大きく記録分解能を高められないためと考えられる。グレインサイズを微細化すればさらなる線記録密度の向上は望めるものと推測される。

線記録密度に対するノイズレベル特性は Fig. 4.20 のようになった。ここで求めたノイズは巢ペクトラムアナライザから記録信号を取り除いたものを積分したものである。Co-Cr-Ta/Pt 媒体のノイズレベルは、線記録密度が大きくなっていても顕著な増大は見られない。それに対して長手媒体は高記録密度になるほどノイズが増大していく対照的な結果となった。この違いは、垂直磁気記録媒体と長手磁気記録媒体におけるノイズのメカニズムによるところが大きい。長手記録媒体は記録ドメイン境界の遷移の伊豆が大きく特に記録密度が高くなるほど著しい。一方、垂直記録媒体は遷移ノイズが小さい特徴をもっている。こうしたノイズ成分の違いが高記録密度領域におけるノイズレベル特性の変化に反映されており、Co-Cr-Ta/Pt 垂直記録媒体は高記録密度領域においても低ノイズレベル特性を実現できることが見出すことができた。この低ノイズレ

ベル特性は媒体の信号対雑音比(S/N)を高めるのに有効である。

Co-Cr-Ta/Pt 媒体の線記録密度に対する S/N の変化を調べたところ Fig. 4.21 のようになった。Co-Cr-Ta/Pt 媒体の S/N は、長手媒体のものと比べると 250 kFRPI より高い記録密度になると大きさが逆転する。これは、高記録密度領域での長手媒体のノイズレベル特性は急激に増大し、信号レベルは減少するので S/N は悪化していくためといえる。Co-Cr-Ta/Pt 垂直媒体の場合、ノイズレベルの増大が比較的少ないため S/N に伸びが見られる。ノイズレベル特性同様、Co-Cr-Ta/Pt 垂直記録媒体は、高記録密度領域において高 S/N 特性を実現でき、高記録密度磁気記録媒体としての有用性を示せたものといえる。

以上より、今回作製した Co-Cr-Ta/Pt 垂直記録媒体は記録密度特性は芳しくないものの、高記録密度領域におけるノイズレベル特性に優れ、その結果として高 S/N が得られることが見出された。高記録密度領域におけるこれらの特性は、今後の高密度・低ノイズ媒体の開発において不可欠な要素を備えている。今後、記録層を薄くしてグレインサイズの小さい磁性粒子を有する記録媒体を開発すればさらなる記録密度の向上が期待できる。記録再生特性の評価より、Co-Cr-Ta/Pt 垂直記録媒体は高密度・低ノイズレベル媒体として有用である。

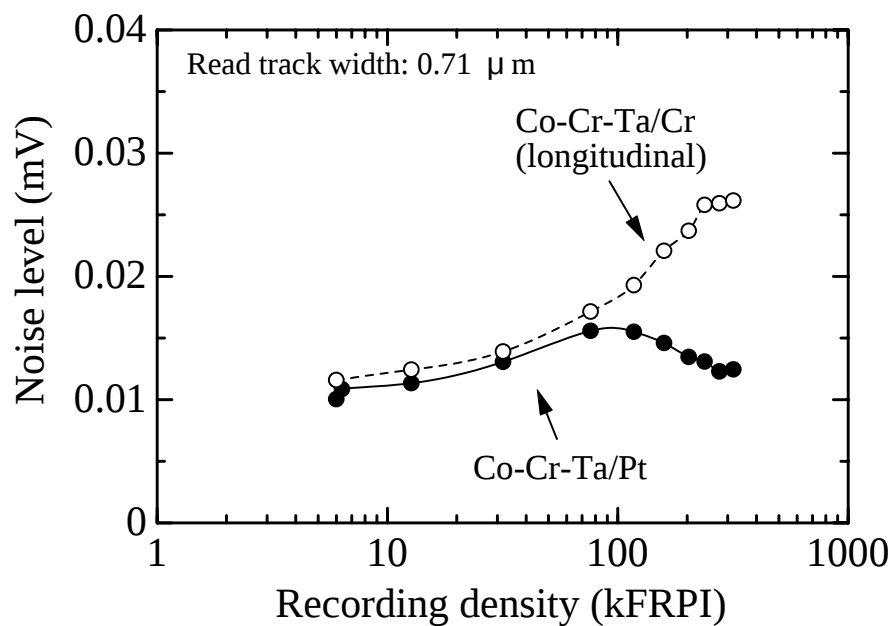


Fig. 4.20 Dependence of noise level on recording density for the Co-Cr-Ta/Pt perpendicular medium and Co-Cr-Ta/Cr longitudinal medium.

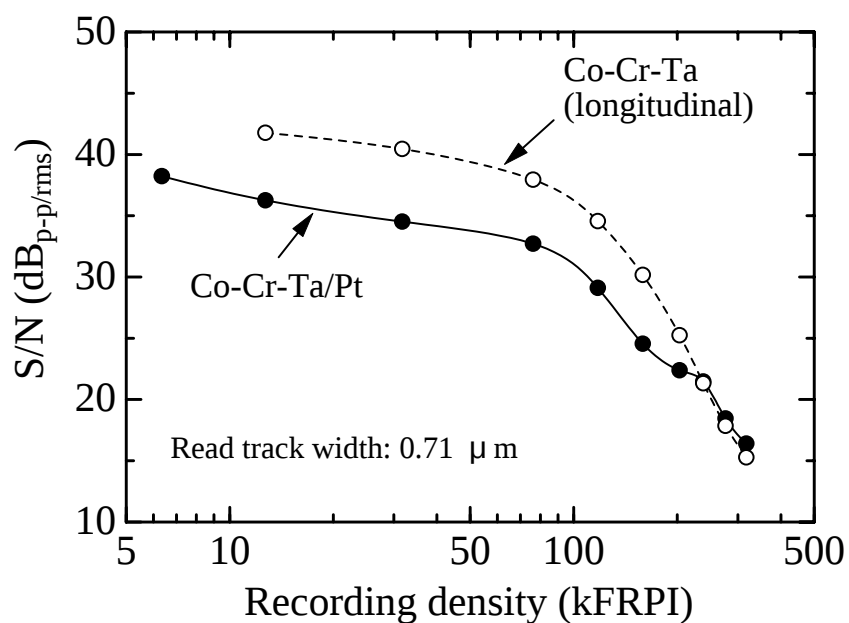


Fig. 4.21 Dependence of S/N on recording density for the Co-Cr-Ta/Pt perpendicular medium and Co-Cr-Ta/Cr longitudinal medium

## 4-5 まとめ

高密度・低ノイズレベル垂直磁気記録媒体用記録層の堆積の基礎研究として、Pt を新たに下地層として用いた Co-Cr-Ta/Pt 二層膜のおよびディスクを作成した。結晶性・磁気特性・記録再生を調べた結果、以下の有用な知見が得られた。

1. Pt は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に堆積すると f.c.c. (111)配向し、基板温度  $T_s$  が高いほど配向性が優れる性質をもつ。
2. Pt を下地層とした Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を作製したところ、 $T_s$  が高いほど Co-Cr-Ta の結晶成長が良好になった。これは、Pt の結晶成長が高  $T_s$  ほど良好になり、Co-Cr-Ta の結晶成長を促進しているためといえる。Co-Cr-Ta 単層膜では  $T_s$  が高くなるにつれ結晶成長が悪化するが、Pt を下地層に用いると対照的になる。
3. Co-Cr-Ta/Pt 二層膜における Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  は、 $T_s$  が高くなると減少した。これは  $T_s$  が高いほど結晶配向性が良好になることを示している。 $T_s$  が 250 において  $5^\circ$  と十分小さい値をもつ。非磁性 Co-Cr 下地層では  $T_s$  が 200 以上で  $\Delta \theta_{50}$  が上昇するのと対照的に、Pt 下地層の高  $T_s$  で配向性が優れる特性が記録層の配向性をたけめる酔う印となっている。
4.  $T_s$  が 250 、記録層厚  $\delta_{\text{Co}}$  が 100 nm のときの Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の垂直保磁力  $H_c$  は 2.7 kOe と高い値が得られた。Pt 下地層を用いることにより結晶配向性がよく、高  $H_c$  を有する Co-Cr-Ta 記録層が堆積できた。
5.  $T_s$  を 250 としたときの Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は、 $\delta_{\text{Co}}$  を小さくしていき薄層化していても  $\Delta \theta_{50}$  は一定値を保ち、30 nm において 2 kOe と高い  $H_c$  をもつ。このときの垂直角形比  $S$  は 0.6 を得た。Ti 下地層による二層膜では  $\delta_{\text{Co}}$  が 10 nm のとき  $H_c$  は 150 Oe 程度であるのに対して、Pt 下地層では 500 Oe であった。Pt 下地層は Ti よりも界面での格子整合性がよいため、従来の Ti 下地層膜よりも良質な強磁性記録層の形成ができる。
6. Pt 下地層厚  $\delta_{\text{Pt}}$  を薄くしていったときの二層膜の結晶性・磁気特性を調べたところ、 $\delta_{\text{Pt}}$  が 10 以上のときは  $\Delta \theta_{50}$  が小さく、 $H_c$  は高い値が得られた。しかし、それより

も小さくなると両者ともに悪化した。直接、基板上に Pt を堆積させる場合、 $\delta_{\text{Pt}}$  は 10 nm 程度が限界である。

7. Co-Cr-Ta/Pt 垂直記録ディスクを作製し、記録再生特性を調べた。その結果、線記録密度特性はあまり良好ではなく、線記録密度分解能  $D_{50}$  は 120 kFRPI と小さい。しかしながら、ノイズレベルは記録密度が高くなっても大きな増大が見られない。この低ノイズレベル特性は S/N に反映し、高密度領域でも S/N の急激な降下がなかった。これらは高記録密度媒体にとって好都合な特性であり、Pt 下地層を用いた垂直記録媒体は、高記録密度・低ノイズレベル特性の実現に有用である。

Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は、今までのような結晶配向性を犠牲にしてきた垂直記録膜に対して結晶性・磁気特性ともに優れている点が大い。また、Ti 下地層よりも良質な記録層をもつ超薄膜を堆積できる点も特筆できる結果といえるしかし、記録層のグレインサイズが大きいため記録分解能が乏しく、記録蜜銅の向上のためには結晶性のよい超薄 Pt 下地層を堆積するための新たな工夫が必要である見解も示された。今後、高密度・低ノイズレベル特性を得るための Pt 下地層媒体を作製するにあたり、さらなる高配向下地層の開発研究が重要である。

## 第5章 異常 Hall 効果による Co-Cr-Ta 記録層の磁化機構の解析

### 5-1 はじめに

現在、Co-Cr 系合金を用いた垂直磁気記録媒体の開発は記録層の高記録密度・低ノイズレベル特性を得るために記録層グレインを小さくしていくのが課題である。そのためには、Co-Cr 記録層をできるだけ薄くして 10 ~ 20 nm の超薄膜にする必要がある。将来的には、さらに薄くなることも予想される。

さて、こうした記録層の超薄膜化が進むと問題になってくるのが記録層の堆積初期段階に形成される初期成長層の占める割合の増大である。これは、基板あるいは下地層界面において結晶性の不良などの原因で垂直方向の磁気特性が貧弱で面内異方性の強い層が形成されるものである<sup>1</sup>。記録層を堆積する際にはこの初期成長層は少なからず形成されてしまう。記録層が十分厚い場合にはこの初期成長層はさほど考慮しなくてもかまわないが、超薄膜化にしていくにつれ、良質な磁性層を得るにはこの層の存在が無視できなくなってくる。断面の透過電子顕微鏡 (TEM) で観察すると断面像からその存在が明確にうかがえる<sup>2</sup>。表面平滑性に優れる対向ターゲット式スパッタ方で堆積しても、少なくとも 10 nm 程度は初期層の影響があるものといわれている。しかし、この初期成長層の形成メカニズムや面内異方性が強いなどの磁化機構については詳しい理解ができておらず、不分明のままとなっている。また、記録層厚が 100 nm 以上の場合では基板温度や結晶配向性から磁化機構のメカニズムが知られているが、10 nm オーダーの超薄膜における磁化反転メカニズムや微細磁性粒子の磁化状態に関する詳しい考察もされていない。その背景として、強磁性超薄膜の磁気特性

---

<sup>1</sup> C. Byun, E. M. Simpson, J. M. Sivertsen and J. H. Judy: IEEE Trans. Magn., MAG-21, 1453 (1985).

<sup>2</sup> Y. Matsuda, M. Suzuki, Y. Hirayama, Y. Honda and M. Futamoto: J. Mag. Soc. Jpn., 18, S1, 99 (1994).

を測定するための手段をもち得ていない現状が揚げられる。

強磁性薄膜の磁化ループをはじめとする磁気特性を測定する方法として、振動試料型磁力計 (VSM)、カーループトレサを用いるのが一般的である<sup>3</sup>。しかし、これらの測定法には超薄膜や磁化機構の解析をするのに問題点がある。VSM は、測定時の S/N が磁性層の堆積に比例するため、超薄膜になるほど S/N は減少し、測定感度が低下してしまう。また、得られる定量値は磁性層全体の体積平均となるため、部分的な磁化状態を知ることが不可能である。また、カーループトレサでは垂直方向の磁化を測定するのは便利であるが、表面近傍における磁化情報を測定するのみであり、レーザーの侵入深さ以下の超薄膜では基板表面にレーザーが到達してしまうため測定対象以外の影響が大きくなる。また、印加磁界角度を変えながらの測定や、個別に設定した磁化測定も困難である。このように、既存の測定手法では、超薄膜に適した磁化測定や磁化反転機構に関する情報を得る手がかりがない。今後の高密度磁気記録媒体の開発においては、強磁性超薄膜の磁化機構を調べる必要性はますます高まるのは必然的である。そのためには、何らかの磁性物理現象を用いた新たな磁化測定の手法を確立していかなければならない。

本章では、強磁性超薄膜の磁化機構を調べる測定手法として異常 Hall 効果を用いた超薄膜用磁化測定システムを導入した。異常 Hall 効果は電流磁気効果として古くから知られており、長所として異常 Hall 効果により誘起される出力は薄膜では膜厚に反比例する性質をもっている。したがって、超薄膜ほど信号出力の大きい磁化信号を得られるというものである。また、印加磁界角度を変えた測定が容易であるなど超薄膜における磁化気候を知る上で柔軟な測定ができる。異常 Hall 効果を用いた磁気記録分野での研究にはすでに Lodder らによる Co-Cr 磁性ビットを用いた物性評価がされているが<sup>4</sup>、磁気記録媒体における応用や詳細な研究は未だ未開拓のままである。

今回、異常 Hall 効果を用いて、Co-Cr、および Co-Cr-Ta 単層膜、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を対象に、磁化機構に関する詳細な測定を行った。得られた結果をもとに、単層膜、二層膜における磁化上体について評価・考察した。異常 Hall 効果の原理と測定方法、

---

<sup>3</sup> 近角 強磁性体の物理

<sup>4</sup> S. de Haan, C. Lodder and T. J. A. Popma: Jpn. J. Magn. Soc. Jpn., 15 Supplement, p. 349 (1991).

Co-Cr 強磁性試料についての磁化気候の変化について得られた結果をもとに考察をまとめた。

## 5-2 異常 Hall 効果概要

異常 Hall 効果は、電流 - 磁気効果として古くから知られている現象である。基本概念を説明するために強磁性薄膜試料を対象に説明する。いま、Fig. 5.1 に示すように、測定試料の面内方向に電流  $I$  を流し、膜面に対して垂直方向に磁界  $H$  を印加する。このとき、 $I$ ,  $H$  それぞれに対して垂直方向にホール電圧  $V$  が誘起され、次式のように表される。

$$V_H = \frac{R_0 I}{t} B \cos \alpha + \frac{\mu_0 R_s I}{t} M \cos \theta + \frac{k I}{t} M^2 \cos^2 \theta \sin 2\phi \quad (5.1).$$

ここで、 $t$  は試料の膜厚、 $R_0$  は正常ホール係数(normal Hall coefficient)、 $R_s$  は異常ホール係数(anomalous Hall coefficient)である。この  $V$  には、独立した3つの項があり、第1項を正常 Hall 効果、第2項を異常 Hall 効果、そして第3項を面内 Hall 効果とよぶ。各項の特徴は次のとおりである。

### ○ 正常 Hall 効果(normal Hall effect)

正常 Hall 効果は、一般に半導体分野において知られているホール効果で、資料中のキャリア電子がローレンツ力の影響により誘起されるものである。1879 年に Edwin Herbert Hall により発見された現象である。半導体においてはこの正常 Hall 電圧が支配的となり、上式の他の項は後述するように強磁性体特有のものであるため、無視できるほど小さい。本研究は対象が強磁性体であるため、正常 Hall 効果よりも他の2項が重要な意味をもっている。

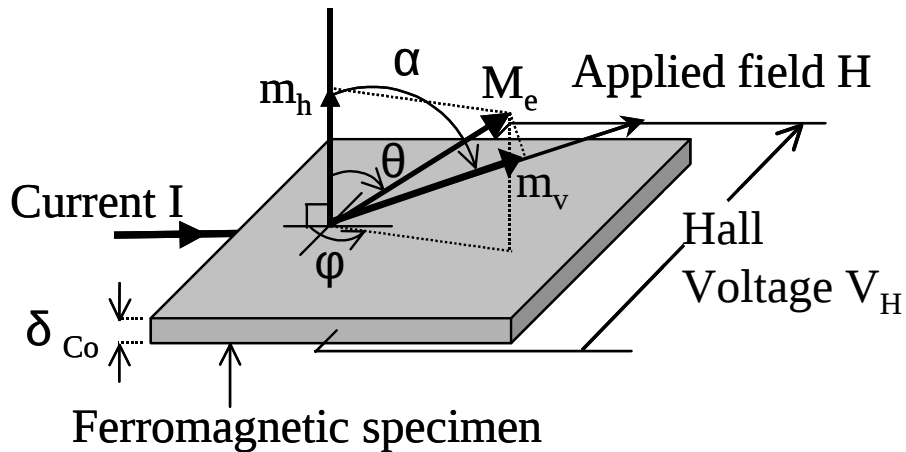


Fig. 5.1 Schematic of the anomalous Hall effect.

○ 異常 Hall 効果(anomalous Hall effect)

強磁性体特有の効果で、1893年にKundtにより報告されている<sup>5</sup>。これによると、異常 Hall 効果は、特に Fe、Co、Ni といった強磁性元素において大きく見られ、自発磁化が起因しているものといわれている。異常ホール効果は強磁性体において生じる特別な効果であるため、強磁性 Hall 効果とも呼ばれる。

異常 Hall 効果が誘起される気候についてはさまざまな研究がされている。たとえば、伝導電子のスピンと軌道の相互作用による考察や<sup>6, 7</sup>、伝導キャリアを d 電子と考え、スピン - 軌道相互作用と電界エネルギーを考慮したバンド計算から Fe において実験結果と一致することを報告している<sup>8</sup>。さらに、不純物または格子不秩序による不純物ポテンシャルによる伝導電子の散乱が異常 Hall 効果の起因とした検討や<sup>9</sup>、局在モデルから発展させたスピン - 軌道相互作用による説明などがある<sup>10</sup>。しかし、異常 Hall 効果を統一的に理解するのに十分な解明にはまだ不十分な点が多い。

<sup>5</sup> A. Kundt: Wied. Ann., 19, 257, (1893).

<sup>6</sup> J. Smit: Physica, Vol. 17, p. 612, 1951.

<sup>7</sup> V. Rudnitsky: J. E. T. P. USSR, Vol. 9, p. 262, 1939.

<sup>8</sup> R. Karplus and J. M. Luttinger: Phys. Rev., Vol. 95, p. 1154, 1954.

<sup>9</sup> J. Smit: Physica, Vol. 21, p. 877, 1955.

<sup>10</sup> J.Kondo: Progr. Theoret. Phys., Vol. 27, p. 772, 1962.

○ 面内 Hall 効果(planar Hall effect)

面内 Hall 効果は、電流と磁界および誘起電圧が同一平面上にある現象で、伝導キャリアとローレンツ力により誘起されるものではなく、強磁性体で生じる異方性磁気抵抗効果により誘起される成分である<sup>11</sup>。この異方性磁気抵抗効果(anisotropic magneto-resistance effect; AMR)は磁気抵抗効果(magneto-resistance; MR)の1つで、磁化方向と電流方向の成す角度によって電気抵抗が変化する現象で、比較的弱い磁界でも観測され、小型化が容易なことから、磁気抵抗効果を用いた磁界センシングデバイスとして応用されている。異方性磁気抵抗効果は強磁性体金属においては、電流と磁化方向が平行の時に抵抗が最大に、直交の時に最小になる。

異方性磁気抵抗効果を利用した MR ヘッドは、磁気記録媒体用高感度再生ヘッドとして広く用いられてきた。現在は再生感度がさらに優れた巨大磁気抵抗効果(giant magneto-resistance; GMR)を用いた GMR ヘッドが主流となっており、一線を退きつつある。

さて、試料に誘起される異常ホール電圧  $V$  はこれら 3 成分の合成によるものが検出される。ここで、これらの3項から異常 Hall 電圧  $V_H$  のみを取り出すことができる。正常 Hall 効果成分は室温で測定すれば無視できるほど小さくなり考慮しなくてすむ。さらに、面内 Hall 効果については  $H$  の膜面への斜影成分を電流方向あるいは電圧検出方向になるように印加し、磁化の面内成分がそれらの方向に存在するような磁界印加方向とすれば、0 となる、この結果、式の  $V$  は異常 Hall 電圧のみが残る。したがって、異常 Hall 電圧  $V_H$  は次式で表される。

$$V_H = \frac{\mu_0 R_s I}{t} M \cos \theta \quad (5.2).$$

ここで、 $t_f$  は試料の厚さ、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $R_s$  は異常 Hall 係数、 $M$  は磁化である。  
(1)式より、 $V_H$  は  $M$  の垂直成分の大きさに比例しているので、 $V_H$  を直接測定すれば試

---

<sup>11</sup> 応用物理学会編：「応用物理ハンドブック」, p. 649, 丸善, 1990.

料の垂直磁化成分を知ることができる。

異常 Hall 効果を用いた強磁性薄膜の磁気測定応用の利点は以下のものが挙げられる、

上式からもわかるように、 $V_H$  は試料の厚さ $t$ に反比例する。これは、測定試料が極薄膜ほど検知信号が大きくなることを意味している。VSM では膜厚が薄くなるほど測定が困難になるが、異常 Hall 効果による測定は原理上、超薄膜ほど交通号となる。

磁化の垂直成分を直接検出できる。VSM で測定される磁化成分は印加磁界に対する方向余弦のもので、垂直方向の磁化成分ではない。垂直磁化膜において膜面垂直の磁化状態を知る上では異常 Hall 効果による出力を得るほうが正確な出力を得られる。

H の印加角度を変えて測定可能である。半導体におけるホール電圧測定同様、比較的簡易な測定系で行えるため、試料を自由に角度変更できる利点をもっている。印加磁界角度を変えた磁化ループの測定をもとに、試料のじか機構が保磁力型あるいは時へ奇異同型であるといった検証が可能となる。

印加磁界角度を変えた磁化測定は記録媒体の記録磁化状態を知る上でも有用である。垂直記録膜にリングヘッドを用いて記録ビットを書き込む際、漏れ磁束が斜め成分を持っているため記録磁化は垂直になっていない。この磁化状態をしるには角度を変えた磁化測定が重要となり、こうした測定に異常 Hall 効果を用いるのは有用となる。

今回、これらの長所を生かし、異常 Hall 効果を用いた垂直記録膜の磁化機構の解析を試みた。

### 5-3 試料測定方法

垂直記録膜における異常 Hall 効果を用いた磁化測定として、Fig. 5.2 に示すようなシステムを構築した。検出感度を高めるために、膜面内への印加電流は 20 Hz, 1 mA の交流を用い、異常ホール電圧はロックインアンプにより検出した。測定用の試料には、薄膜電極として Cu を 100 nm 堆積させ、最後にリソグラフィとリフトオフ法を用いて加工処理した<sup>12</sup>。なお、Cu 堆積とリソグラフィ処理による電極加工は初期檀家では実施していたが、測定効率上効果的ではいため装着式の測定ホルダを用いて測定できるよう改良された。

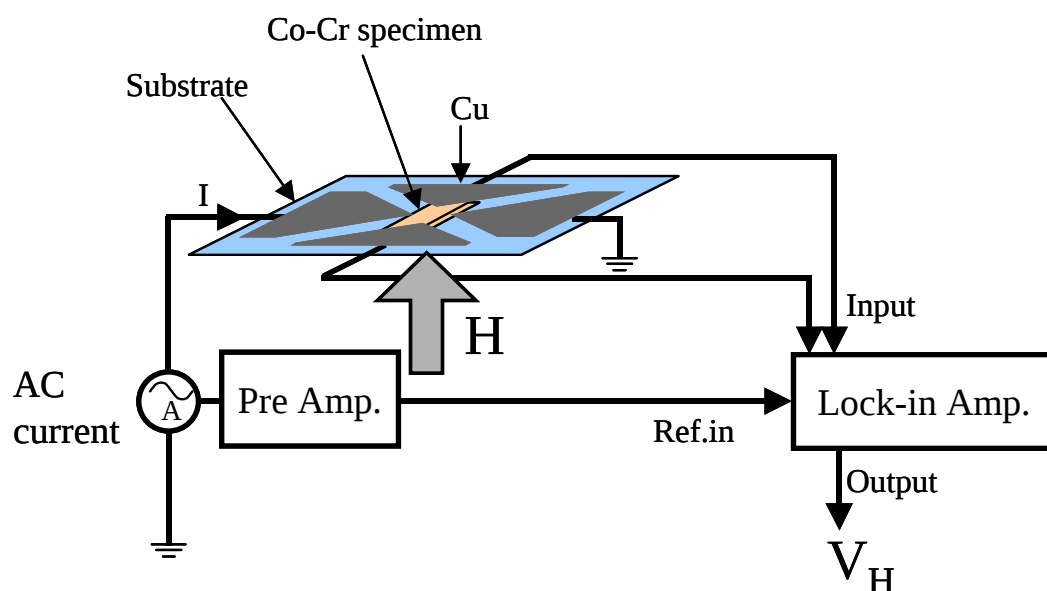


Fig. 5.2 Measurement system of the anomalous Hall voltage for ferromagnetic Co-Cr specimens.

<sup>12</sup> 測定系および試料の加工処理に関する詳細は、高山和久、平成 10 年度修士論文を参照されたい。

## 5-4 Co-Cr 単層膜を用いた異常 Hall 効果の測定

### 5-4-1 印加磁界角度依存性

測定試料として、 $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$  強磁性合金を用いた単層膜を Table 5.1 に示す条件で堆積した。Cu 電極の堆積条件もあわせて示す。

Table 5.1 Sputtering conditions.

|                                 |                                           |       |
|---------------------------------|-------------------------------------------|-------|
| Target                          | $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$ | Cu    |
| Substrate                       | $\text{SiO}_2/\text{Si}$                  |       |
| Background pressure [Torr]      | $3.0 \times 10^{-7}$                      |       |
| Ar gas pressure [mTorr]         | 0.2                                       | 0.8   |
| Sputtering power [W]            | 180 ~ 200                                 | 250   |
| Substrate temperature $T_s$ [ ] | R.T. ~ 300                                | R. T. |
| Thickness $\delta$ [nm]         | 8 ~ 130                                   | 100   |

異常 Hall 効果の基本測定として、まず印加磁界角度依存性を調べてみた。記録層厚  $\delta_{\text{Co}}$  を 25 nm、基板温度  $T_s$  を室温で堆積した  $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$  単層膜について、膜面垂直に対して印加磁界角度を変化させていったときの異常 Hall 電圧  $V_H$  - 印加磁界  $H$  ループの変化を Fig. 5.3 に示す。得られたループは VSM やカーループトレサで見られる M-H ループと同じ形となる。ただし、このループは、磁化の垂直成分( $M \cos \theta$ )を読み取っている点に注意されたい。

$V_H$  は磁界を膜面に垂直に印加したとき最大となる。これは、膜中の磁化は垂直成分が大きいことを意味し、典型的な Co-Cr 膜における垂直方向の M-H 特性と一致している。 $V_H$  は最大印加磁界の 10 kOe で最大値をとるが、これは  $V_H$  の正常ホール効果成分が  $H$  に比例して大きくなり、垂直磁化成分に比例した異常ホール効果成分が起因しているためである。このように、異常 Hall 降下を利用した印加磁界角度を変えながら  $V_H$  を測定すれば、垂直記録膜の磁化容易軸を簡単に調べられるところは磁化機構

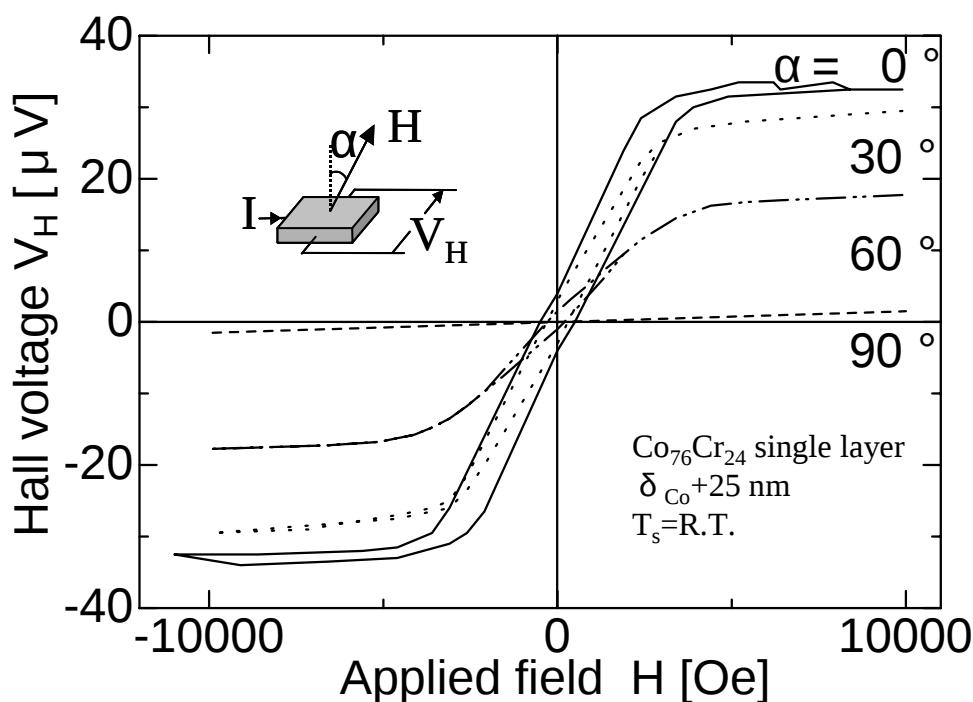


Fig. 5.3  $V_H$ - $H$  loops of  $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$  film on various  $\alpha$ .

を知る上でも有益であり、既存の測定系よりも優れている。

#### 5-4-2 記録層厚依存性

記録層厚の異なる試料について  $V_H$ - $H$  特性を調べるため、 $T_s$  を R.T. とし、 $\delta_{\text{Co}}$  が 25 nm、130 nm とした  $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$  膜を堆積し  $V_H$ - $H$  特性を測定したところ、Fig. 5.4 に示すようなループが得られた。両者を比較すると、 $\delta_{\text{Co}}$  が小さいほど飽和電圧値は高くなっており、超薄膜になるほど良好な  $V_H$ - $H$  ループが観察できるのがうかがえる。 $V_H$  は、 $\delta_{\text{Co}}$  値に反比例する。今回の結果はそれを反映しているものであり、強磁性超薄膜ほど大きな  $V_H$  を得られる点は異常 Hall 効果の長所が大きく表れているものといえる。これらの結果は、この方法が垂直磁気記録用超薄膜における磁化測定に適用できる可能性を示唆するものである。しかし、 $\delta_{\text{Co}}$  が小さくなるとキャリアの通過する面積も小さくなる

ため、電流密度に何らかの影響が生じるものと考えられる。したがって、電流密度と  $V_H$  の関係を詳細に調べておかなければ、超薄膜における  $V_H$  測定の正味の効果は明確にはならないものと考えられる。

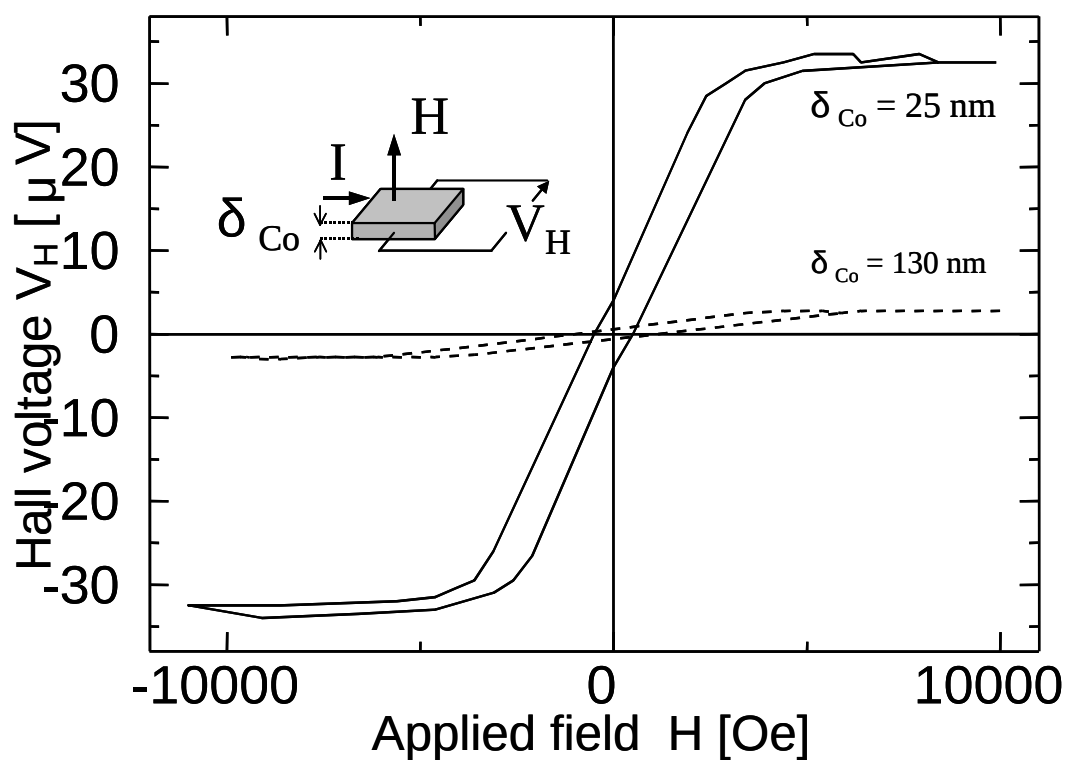


Fig. 5.4  $V_H$ - $H$  loops of  $Co_{76}Cr_{24}$  film on various  $\delta_{Co}$ .

## 5-5 Co-Cr 単層膜および Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の磁化過程の解析

### 5-5-1 測定方法ならびに評価方法

異常 Hall 電圧  $V_H$  を測定すれば強磁性超薄膜の磁化機構を知るのに有意義な知見が得られることがわかった。また、印加磁界角度を買えた磁化測定も容易である利点も生かし、より詳細な強磁性試料の磁化測定と解析を行った。

今回、Fig.5.5 に示すような斜めに印加磁界  $H$  をかけ、印加磁界角度を固定して  $H$  を変えていったときの有効磁化ベクトル  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を調べた<sup>13</sup>。ここで、 $m_h$  は異常 Hall 電圧の測定から得られる磁化の大きさ、 $m_v$  は VSM から得られる磁化の大きさである。磁化膜において、 $\mathbf{M}_e$  は膜面垂直に向いているとは限らない。また、VSM 測定では、 $H$  方向の磁化成分を測定しているため、試料が実際に磁化している方向の大きさを表しているものではない。 $\mathbf{M}_e$  を求める方法は VSM を用いた方法でも不可能ではないがサーチコイルも可変して測定しなければならないなど面倒な作業を強いられる<sup>14</sup>。しかし、この  $\mathbf{M}_e$  は、 $m_v$  と  $m_h$  を測定すれば次式で容易に求められる。

$$|\mathbf{M}_e| = \frac{m_h}{\cos \theta} \quad (5.3).$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\frac{m_v}{\cos \alpha} - \cos \alpha}{\sin \alpha} \quad (5.4).$$

印加磁界角度  $\alpha$  を固定し、 $H$  を変化させたときの  $\mathbf{M}_e$  を調べれば以下の情報が得られる。

斜め印加磁界の大きさから強磁性試料の容易軸における磁化状態の変化を知ることができる。たとえば、垂直磁化膜に対して面内方向に大きく傾けた  $H$  を大きくし

<sup>13</sup> 中川、佐藤、直江：日本応用磁気学会誌、23, S2, 59 (1999).

<sup>14</sup> B. M. Lairson, W. Liu, A. P. Payne, C. Baldwin and H. Hamilton; J. Appl. Phys., 77(12), 15, 6675 (1995).

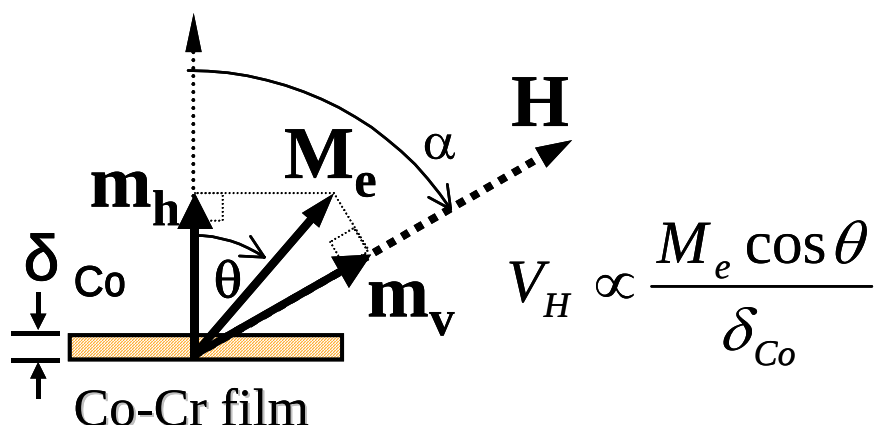


Fig. 5.5 Definition of applied field  $H$  and effective magnetization vector  $\mathbf{M}_e$ , which was determined from the magnetization of the anomalous Hall effect,  $m_h$  and that of VSM,  $m_v$ , respectively.

ていくと垂直異方性が小さければ小さい  $H$  で  $\mathbf{M}_e$  は残留磁化状態から印加磁界方向へ向いてしまう。垂直磁気異方性が大きければ、 $H$  を大きくしても試料の  $\mathbf{M}_e$  は  $H$  と同じ方向に向かず容易軸方向を保ちつづける。

配向性の異なる試料や、 $\delta_{Co}$  を買えた飼料の  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を重ね合わせれば、結晶磁気異方性の影響、あるいは初期成長層による磁気特性の劣化の割合を氷解する手がかりが得られる。

これらの点をふまえ、実際に Co-Cr 垂直磁化膜を対象に  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を求め、磁化機構の解析を試みた。

### 5.5.2 斜め印加磁界に対する磁化過程の解析

Co<sub>76</sub>Cr<sub>24</sub> 単層膜を用いて  $m_h$ 、 $m_v$  の測定データをもとに斜め印加磁界を変化させた有効磁化  $M_e$  の軌跡を求めた<sup>15</sup>。試料は、 $\delta_{Co}$  を 140 nm、 $T_s$  は 100 と 300 の二種類とした。すべての試料に対して印加磁界角度  $\alpha$  は 60 ° に設定した。Fig. 5.6 に二種類の試料において  $H$  を変化させたときの  $M_e$  の軌跡を示す。 $M_{ex}$ 、 $M_{ey}$  はそれぞれ  $M_e$  の面内方向成分、垂直方向成分を表す。また、 $M_e$  は最大印加磁界である 5 kOe のときのもので規格化してある。プロット点は、 $H$  を変化させていったときの  $m_h$  と  $m_v$  の測定データをもとに式で算出した  $M_e$  の規格化ベクトル値である。

$T_s$  の異なる試料の  $M_e$  は、残留磁化状態( $H=0$ )のときに違いが見られる。 $T_s$  が 100 のときの試料は 300 のものよりも  $M_{ey}$  の値が大きい。これは、 $H$  が 0 のときでも  $T_s$  が 100 で堆積した試料の方が垂直磁化成分を大きいことを示している。また、わずかながらではあるが、 $T_s$  が 300 の試料の方が  $H$  を大きくしていくにつれ  $M_e$  が  $H$  の方向に早く収束するようである。Co-Cr 膜の  $\Delta \theta_{50}$  は  $T_s$  が 100 ~ 150 付近で最小値となり、もっとも  $c$  軸配向性がよい。この結晶配向性が結晶磁気異方性を高め垂直磁化成分の大きい特性を有している。それに対して、 $T_s$  が 300 の試料では、 $\Delta \theta_{50}$  は測定不能となり結晶配向性が乱れている。したがって膜の垂直磁気異方性が弱くなり、その結果  $M_{ey}$  の減少や、 $M_e$  が高い  $H$  での印加磁界方向に収束するのが早くなるものと考えられる。

Co-Cr 単層膜で  $M_e$  の軌跡を解析できたので、前章で作製した Co<sub>77</sub>Cr<sub>20</sub>Ta<sub>3</sub> 単層膜と、Pt 下地層を用いた Co<sub>77</sub>Cr<sub>20</sub>Ta<sub>3</sub>/Pt 二層膜についても調べてみた。試料は  $T_s$  を 250 、 $\delta_{Co}$  は 30 nm、 $\delta_{Pt}$  は 30 nm のものを用いた。印加磁界角度  $\alpha$  は前回同様 60 ° で測定した。

---

<sup>15</sup> S. Nakagawa, A. Sato and M. Naoe: J. Appl. Phys., 87, 9, 5705 (2000).

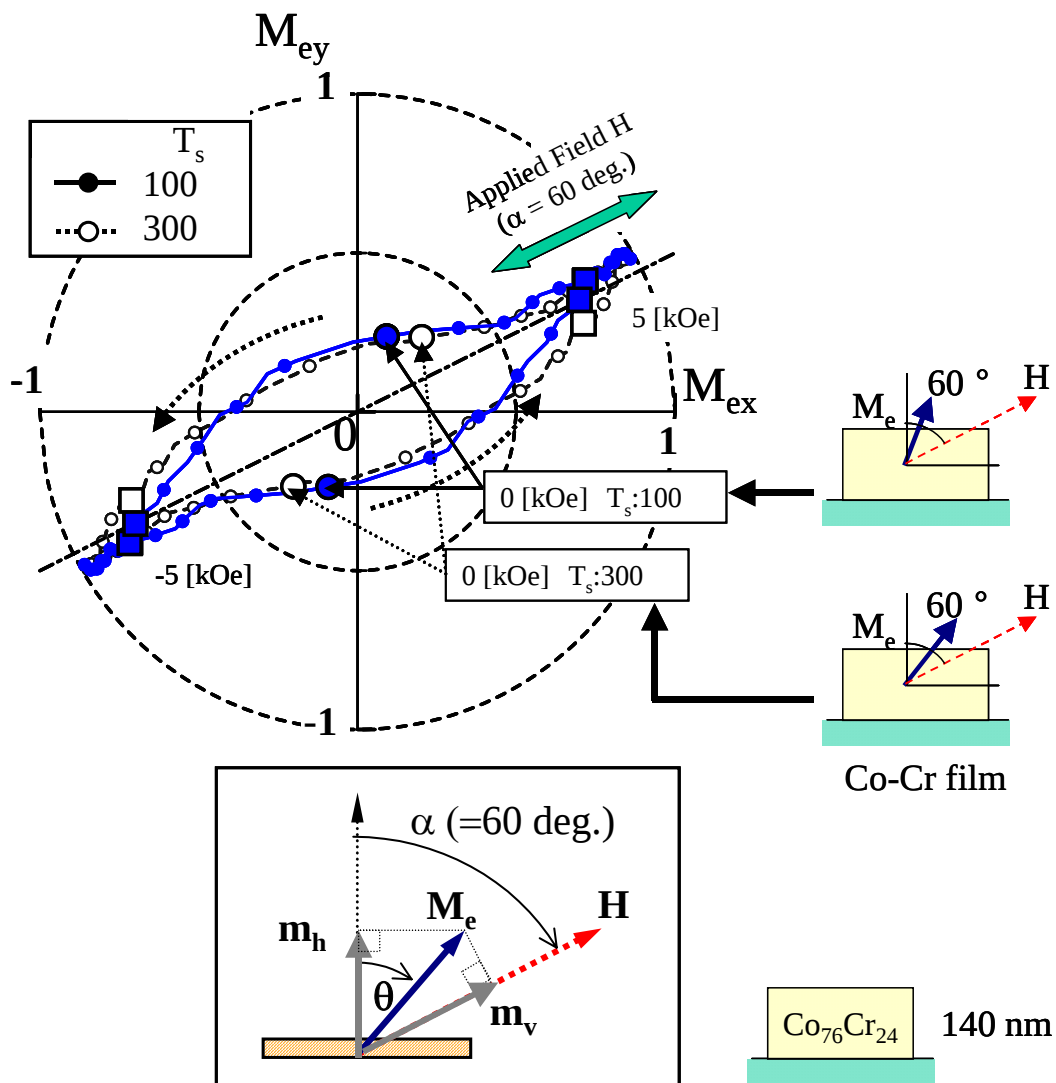


Fig. 5.6 Trajectory of normalized  $\mathbf{M}_e$  for 140-nm-thick  $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$  thin films deposited at  $T_s$  of 100 and 300 , respectively.

Co-Cr-Ta 単層膜における  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を図に示す。前述の Co-Cr 単層膜では、 $\delta_{\text{Co}}$  が 140 nm と厚いため、 $\mathbf{M}_e$  も大きく垂直磁化膜として十分な容易軸成分をもっていた。Co-Cr-Ta 単層膜は、 $\delta_{\text{Co}}$  が 30 nm と薄く、この厚さの試料では、 $H=0$  のとき垂直方向の磁化成分はなく、面内磁化成分が支配的となっている。また、 $H$  が高いとき  $\mathbf{M}_e$  は印加磁界方向を向くようになる。したがって、記録層厚の薄い Co-Cr-Ta 単層膜では垂直

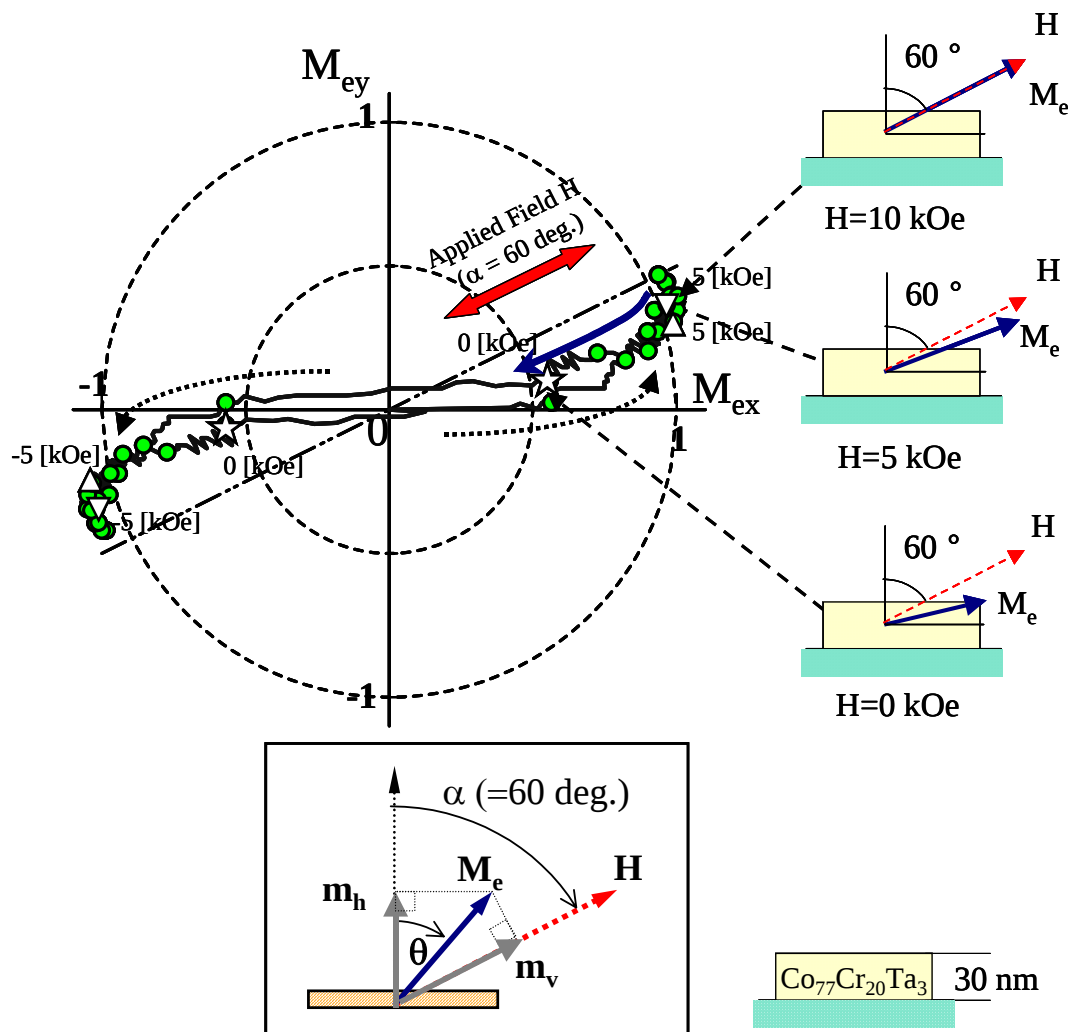


Fig. 5.7 Trajectory of normalized  $\mathbf{M}_e$  for 30-nm-thick  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  thin films deposited at  $T_s$  of 100 and 300 , respectively.

磁化成分は少なく、むしろ面内異方性の大きな磁化特性を有していることがわかる。基板上に直接 Co-Cr-Ta 層を堆積しても初期成長層の形成が大きい。この層は面内異方性が大きいため、超薄膜にすると垂直磁化成分を発揮できない原因となっている。測定に用いた Co-Cr-Ta 単層膜では、 $\delta_{\text{Co}}$  が 30 nm ではこの初期成長層の割合が大きく垂直磁化成分を有する強磁性結晶子の形成が不十分といえる。むしろ、面内異方性の大きい膜といってもよいほどである。

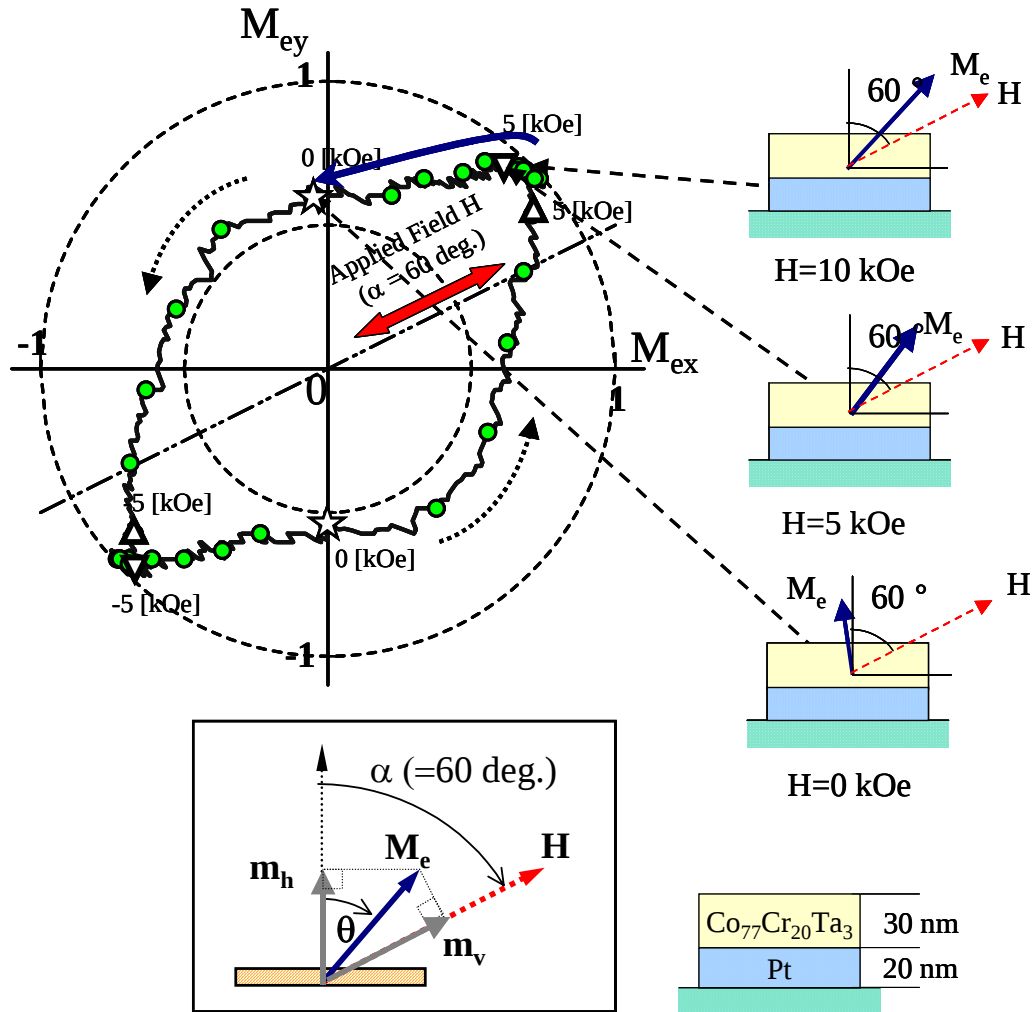


Fig. 5.8 Trajectory of normalized  $\mathbf{M}_e$  for  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Pt}$  bilayered film.

Pt 下地層上に Co-Cr-Ta 記録層を堆積した資料の  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を求めたところ、Fig. 5.8 のようになった。 $\delta_{\text{Co}}$  は Co-Cr-Ta 単層膜と同じ 30 nm である。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜では  $\mathbf{M}_e$  は  $H$  を最大にしても、印加磁界方向への完全な磁化反転は起こらず、むしろ垂直磁化成分が支配的となっている。また、残留磁化状態のときも  $M_{ey}$  が大きく、磁化は垂直方向に向いていることがわかる。Pt を下地層に用いることで Co-Cr-Ta 記録層は垂直磁化成分の大きい良質な強磁性結晶子を形成できているものといえる。

Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と Co-Cr-Ta 単層膜の  $T_s$  に対する  $\Delta \theta_{50}$  の変化を Fig. 5.9 に示す。前章にて結晶性の評価をしたところ、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は  $\delta_{Co}$  を小さくしても十分小さい値をもっており、配向性の高い超薄記録層が得られている。一方、単層膜では  $T_s$  が 150 以上になると急激に大きくなり、 $c$  軸配向性は悪化してしまう。直接基板に Co-Cr-Ta 層を堆積しても初期成長層の割合が多く、また配向性も悪いため垂直磁気異方性の大きな強磁性粒子は得られない。そのため、単層膜では垂直磁化成分の小さい膜となり、 $\delta_{Co}$  が小さくなるほど顕著になる。Co-Cr-Ta/二層膜では、Pt 下地層による結晶配向性の向上が記録層の初期成長層を軽減し、垂直磁化成分の大きな記録層を堆積できている。これが、 $M_{ey}$  の大きい軌跡を作る要因となっている。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $K_u$  も単層膜よりも大きい。したがって、Pt を下地層として用いれば  $\delta_{Co}$  が 30 nm でも垂直磁化成分の大きい記録層の堆積が可能となることが、 $M_e$  の軌跡からの解析により示された。

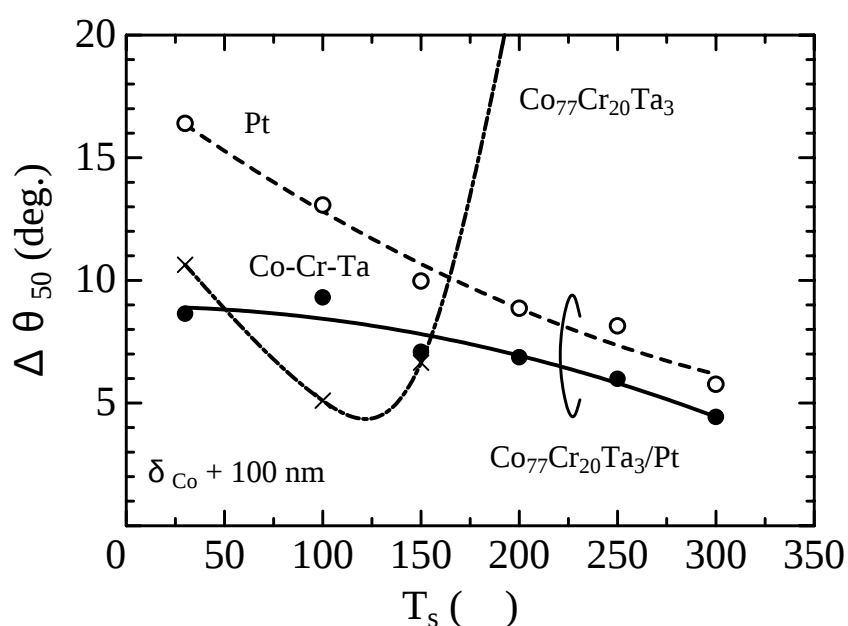


Fig. 5.9  $T_s$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films and Co-Cr-Ta single layers with  $\delta_{Co}$  of 100 nm.

以上のように、今回の VSM と異常 Hall 電圧から求めた有効磁化  $M_e$  の軌跡を調べる方法は、強磁性超薄膜の磁化方向の状態を調べるのに有用なツールとなりうる有意義な結果を示せたものといえる。今後、記録層の超薄膜化がよりいっそう促進されることはほぼ明確となりつつあり、このような開発段階において異常 Hall 効果を応用した磁化機構の解析手法はさらに応用・発展させる意義は大いにあるものといえる。

## 5-6 まとめ

強磁性超薄膜の磁化測定するために、異常 Hall 効果を用いた測定系の構築と解析を試みた。 $\text{Co}_{76}\text{Cr}_{24}$ 、 $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜と  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Pt}$  二層膜を測定試料として、異常 Hall 電圧と VSM の測定結果から有効磁化  $M_e$  の変化を調べ超薄膜記録層における興味深い知見が得られた。

本章で得られた成果は次のとおりである。

1. Co-Cr 単層膜を測定試料とし、異常 Hall 電圧  $V_H$  を測定したところ、印加磁界  $H$  に対する  $V_H$ - $H$  ループが得られた。印加磁界の角度を変えていくとループの大きさも変化し、試料の容易軸方向を調べることが可能である。
2. 記録層厚  $\delta_{\text{Co}}$  が小さい試料ほど、 $V_H$  の値は大きくなり信号出力の高い良好なループが得られた。これは  $V_H$  が  $\delta_{\text{Co}}$  に反比例する性質を反映したもので、超薄膜試料ほど垂直磁化成分を良好に測定できる結果を示している。今回、 $\delta_{\text{Co}}$  が 25 nm の Co-Cr 単層膜で  $V_H$ - $H$  ループが測定できた。
3.  $V_H$  測定から求めた垂直磁化成分  $m_h$  と、VSM から求めた印加磁界方向の磁化成分  $m_v$  をもとに、試料がもつ有効磁化ベクトル  $M_e$  の軌跡を調べた。 $\text{Co}_{74}\text{Cr}_{26}$  単層膜において印加磁界角度を  $60^\circ$  に固定し  $H$  を変化させていくと、基板温度  $T_s$  が 100 の試料は 300 のものよりも  $M_e$  の垂直成分が大きく、高  $H$  においても印加磁界方向よりも垂直方向に  $M_e$  が向いている。 $T_s$  が 100 のときの  $\Delta \theta_{50}$  は小さく、結晶配向性が良好なため、垂直異方性の大きいことが影響していると推測さ

れる。

4.  $\delta_{\text{Co}}$  を 30 nm とした薄層  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$  単層膜について  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を調べた。結果として、30 nm と記録層の薄い Co-Cr-Ta 単層膜では、 $H$  が最大するとき  $\mathbf{M}_e$  は印加磁界方向を向き、残留磁化状態でも  $\mathbf{M}_e$  は垂直磁化成分よりも面内成分のほうが大きい。すなわち、面内異方性の強い膜であるといえる。薄層 Co-Cr-Ta 単層膜では初期成長層の割合が大きく、垂直磁化を有する結晶層の成長が乏しいのが要因と考えられる。
5. Pt を下地層に用いて  $\delta_{\text{Co}}$  を 30 nm で堆積した  $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3/\text{Pt}$  二層膜について  $\mathbf{M}_e$  の軌跡を調べたところ、 $H$  が最大ときでも垂直磁化成分の大きな  $\mathbf{M}_e$  となり印加磁界方向には向かなかった。また、残留磁化状態でも  $\mathbf{M}_e$  は垂直磁化成分が大きい。単層膜と比較して、Pt 下地層上に Co-Cr-Ta 記録層を堆積すると初期成長層を軽減でき、垂直磁化を有する良質な結晶性の形成ができている点が大きく影響しているものといえる。Pt 下地層二層膜は、超薄記録層の垂直磁化成分を高めるのに有効であることがこの解析から見出された。

異常 Hall 効果を用いた強磁性薄膜の磁化測定は、超薄膜にとって有用な知見を得られるツールとなりうる。また、この効果を応用すれば、試料の特定の領域だけの磁化測定を行うことも可能である。これができるば、記録磁化領域における磁化状態の解析ができる。VSM による測定値は、試料全体の平均値であるため特定の場所だけの磁化を知るという手段はもち得ていない。磁気記録媒体の磁化機構解析で興味深い関心は、記録磁化中の磁化の挙動にある。また、今回は面内 Hall 効果を除外した測定を行ってきた。この効果も個別に同時測定できれば、たとえば裏打ち軟磁性層を有する垂直二層媒体における記録層と裏打ち層の磁化状態を調べるのに有効である。

こうした、垂直磁気記録媒体の開発研究において有用となる磁化情報を、異常 Hall 効果を用いて調べられれば今後の記録媒体の発展に大きく寄与できるであろう。今回の異常 Hall 効果による垂直磁気記録膜の磁化測定は、磁気記録媒体の磁化機構解析の測定手法として意義深い成果を得たものといえる。そして、異常 Hall 硬貨を用いた応用研究のための基礎データを構築できた点は大きいといえる。

## 第6章 Pt/Ti 複合下地層の開発と Co-Cr-Ta 記録層への応用

### 6-1 はじめに

Co-Cr 強磁性記録層の堆積に Pt を下地層に用いれば、結晶配向性に優れ、かつ高い垂直保磁力  $H_c$  が得られることがわかった。さらに、記録層を 30 nm まで薄くしていてもこれらの特性は保持でき、記録層の薄層化についての有用性も見出せた。記録媒体としても高記録密度領域での低ノイズレベル特性の実現は有意義な知見である。こうした長所をもつ反面、Pt 層厚を薄くしていき 10 nm 以下にまでしていくと c 軸配向性が急激に悪化し、記録層へ悪影響を及ぼし  $H_c$  も減少してしまう。

磁気記録媒体の記録密度を向上させるには、記録層中の強磁性グレインを微細化し、記録分解能を高める必要がある。グレインサイズを微細化するには記録層を超薄膜化してだけでなく、下地層のグレインサイズもできるだけ小さくしていかなければならない。そのためには、下地層をできるだけ薄くして下地層粒子の結晶成長を抑制し表面グレインサイズを小さくしなければならない。前章までは、下地層の配向性を十分引き出すために層厚を 20 nm に設定したが、実用上は厚い。二層媒体として用いるとすれば軟磁性裏打ち層と記録層との間の時期的スペーシングが大きく好ましくない。しかし、Pt 下地層の場合、単に薄くするだけでは下地層そのものの結晶配向性が悪くなるばかりで実用的ではない。このように、Pt 層は Co-Cr 記録層の結晶配向性や  $H_c$  を高められる機能性のよい下地層ではあるが、グレインサイズを考慮した堆積はまだ取り組んでいない。Pt のもつ下地層効果を保ちつつ、結晶性のよい超薄膜を得るためのさらなる改善を試みなければならない。

本章では、Co-Cr 記録層のグレインサイズ微細化を目指した Pt 下地層の超薄膜化の方法として、Pt/Ti 複合下地層の開発を試みた。また、記録層中の粒子成長を分断するため Pt を中間層として用いる取り組みを行った。表面 AFM プロファイルから記録層

の平均グレインサイズを求め、Pt/Ti 下地層、および Pt 中間層によるグレインサイズ微細化の効果や、結晶性・磁気特性の変化を調べた。また、下地層厚最適化として、Pt/Ti 下地層の薄層化による磁気特性の影響についても調べた。これらは、単層垂直磁気記録媒体だけでなく、二層垂直記録媒体としても有用な裏打ち層-記録層間の界面配向制御層の開発としての基礎研究となりうる。

こうした点をふまえ、前半では Pt 堆積前に Ti を導入する理由について説明し、Pt/Ti 下地層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の作製と、結晶性・磁気特性の評価を考察する。これらの結果を発展させ、Pt 中間層による Co-Cr-Ta/Pt 膜の多層化や下地層厚最適化の検討について述べる。

## 6-2 Pt/Ti 複合下地層の導入

高記録密度・低ノイズレベル特性をもつ Co-Cr 垂直磁気記録媒体を開発する上で必要な記録層の堆積条件は次のものがある。

c 軸配向性が優れていること。基板温度  $T_s$  が 200 ~ 300 °C において、c 軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  の値が小さいほど望ましい。

高い垂直保磁力  $H_c$  を有する強磁性結晶子の形成

記録層中のグレインサイズができるだけ小さくなるようにする。そのためには記録層厚  $\delta_{Co}$  が 10 ~ 20 nm の超薄膜化が必要となる。

超薄膜においても c 軸配向性と高い垂直保磁力の特性を兼ね備えなければならない。

今回、Pt を下地層に用いた Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は、c 軸配向性と高い垂直保磁力の問題を克服できた。次の段階は c 軸配向性の解決である。

記録層のグレインサイズを微細化するには、結晶粒の小さい下地層上に堆積するのが効果的である。その方法として、下地層を超薄膜化していくのが最も簡単であるが、そのときの下地層粒子は配向性が良好でなければならない。Pt 下地層厚を  $\delta_{Pt}$  とする

とき、前章で調べた Co-/Cr-Ta/Pt 二層膜に対する  $\Delta \theta_{50}$  と  $H_c$  の  $\delta_{Pt}$  依存性を Fig. 6.1 にまとめた。これを見ると、 $\delta_{Pt}$  が 10 nm 以下では Co-Cr-Ta の  $\Delta \theta_{50}$  が大きな値となり、 $H_c$  も著しく減少していくのがわかる。Pt 下地層を直接基板上に堆積した場合、結晶性の不良な層の形成が厚く、配向性のよい Pt 結晶子を得るためには  $\delta_{Pt}$  が少なくとも 7 ~ 10 nm 程度は必要であると示唆される。一方、記録媒体として実用的な  $H_c$  は 2 kOe はほしいところであるが、Co-/Cr-Ta/Pt 二層膜の  $H_c$  についても Fig. 6.1 に示すように  $\delta_{Co}$  が 50 nm 以下では 2 kOe を下回ってしまう。今後の記録密度の向上には  $\delta_{Co}$  が 30 nm 以下、できる限り 20 nm でも 2 kOe の  $H_c$  を実現したいところである。これらの現状から Pt を高密度記録用垂直磁気記録媒体の下地層として用いるためには結晶性のよい超薄膜を形成することが必要である。そのためには、直接 Pt 層を基板の上に堆積するのではなく、他の材料をバッファ層として堆積し、その上に膜を形成するのが有用である。すなわち Pt をシード層とした複合型の下地層にすることで一連の問題を克服

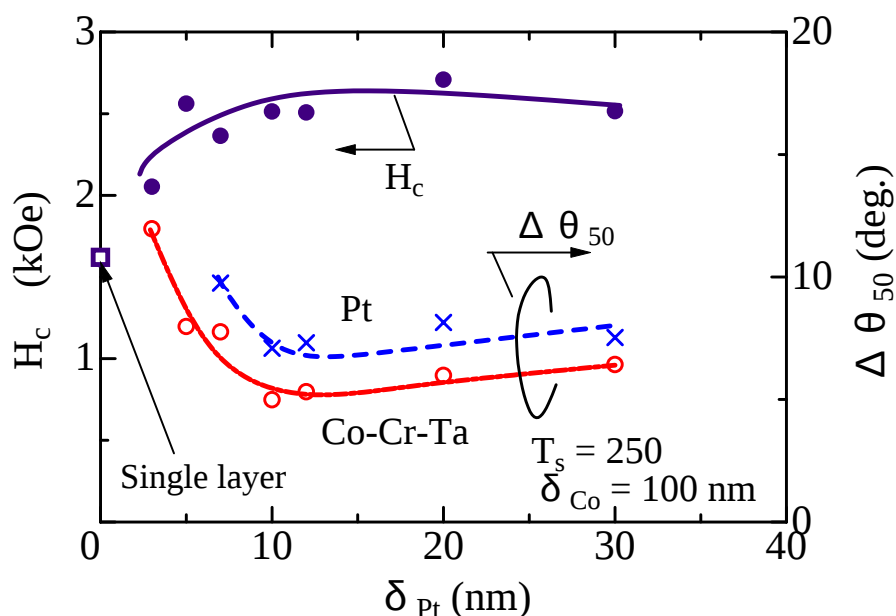


Fig. 6.1  $\delta_{Pt}$  dependences of  $H_c$  and  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt bilayered films with  $\delta_{Co}$  of 100 nm.

できるものと考えられる。

Pt 堆積に用いるバッファ層の候補として今回、Ti を採用した。Ti は、h.c.p.構造をもち、基板上に堆積すると膜面垂直方向に(002)面が配向する。h.c.p. Ti(002)と f.c.c. Pt(111)の界面における格子ミスフィットは-6 %とやや大きめであるが、界面における結晶構造が同じであるため Pt のバッファ層として用いるには都合がよい。したがって、Fig. 6.2 のような Ti 層上に Pt 超薄膜を堆積した Pt/Ti 複合下地層を用いて Co-Cr-Ta 記録層を堆積すれば、優れた結晶配向性と高  $H_c$  は保った状態で記録層のグレインサイズの微細化が期待できる。

Pt/Ti 複合下地層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜は Pt 下地層の効果を改善できるか興味深い。そこで、実際の試料を作製し結晶性、磁気特性をグレインサイズの変化も加味して評価・考察する。

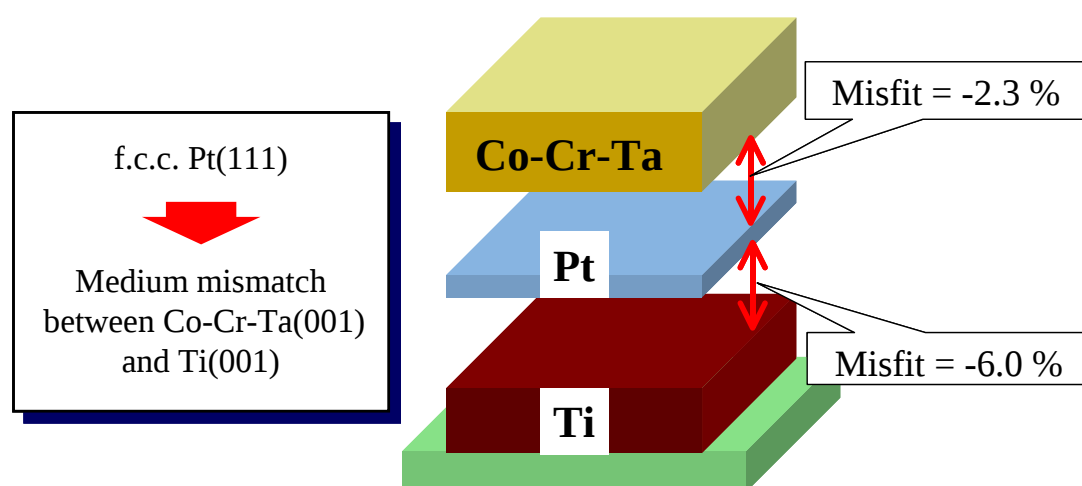


Fig. 6.2 Lattice mismatch among h.c.p. Ti(002), f.c.c. Pt(111) and h.c.p. Co-Cr-Ta(002) orientations.

## 6-3 Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価

### 6-3-1 試料作製条件

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の試料作製条件を表に示す。基板温度  $T_s$  は  $H_c$  が最高値となる 250 一定とし、下地層・記録層ともに同一の  $T_s$  を用いて堆積した。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の結晶性と磁気特性の評価には、Co-Cr-Ta/Pt と Co-Cr-Ta/Ti 二層膜を比較試料として用いた。

Table 6.1 Sputtering conditions.

|                                 | Recording layer                                   | Underlayer             |           |
|---------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|-----------|
| Target                          | Co <sub>77</sub> Cr <sub>20</sub> Ta <sub>3</sub> | Pt                     | Ti        |
| Substrate                       |                                                   | SiO <sub>2</sub> /Si   |           |
| Background pressure [Torr]      |                                                   | 5.0 × 10 <sup>-7</sup> |           |
| Ar gas pressure [mTorr]         |                                                   | 1.0                    |           |
| Sputtering power [W]            | 180 ~ 200                                         | 250                    | 160 ~ 180 |
| Substrate temperature $T_s$ [ ] |                                                   | 250                    |           |
| Thickness $\delta$ [nm]         | 10 ~ 100                                          | 2 ~ 5                  | 3 ~ 20    |

### 6-3-2 記録層厚依存性

記録層厚  $\delta_{Co}$  を 100 nm としたときの Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜および、Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜における記録層表面の AFM プロファイルを図 6.3 に示す。ここで、Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜における Pt 層厚  $\delta_{Pt}$  および Ti 層厚  $\delta_{Ti}$  はともに 20 nm である。平均グレインサイズを求めたところ、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜は他の二層膜よりも小さい。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜は、 $\delta_{Pt}$  が 5 nm と薄いため下地となる Pt 結晶子のグレインサイズが小さい。そのため、Co-Cr-Ta 記録層のグレインも小さくなっている。二層膜の下地層厚は  $\delta_{Pt}$ 、 $\delta_{Ti}$  いずれも 20 nm であり、三層膜の下地よりも厚い。この

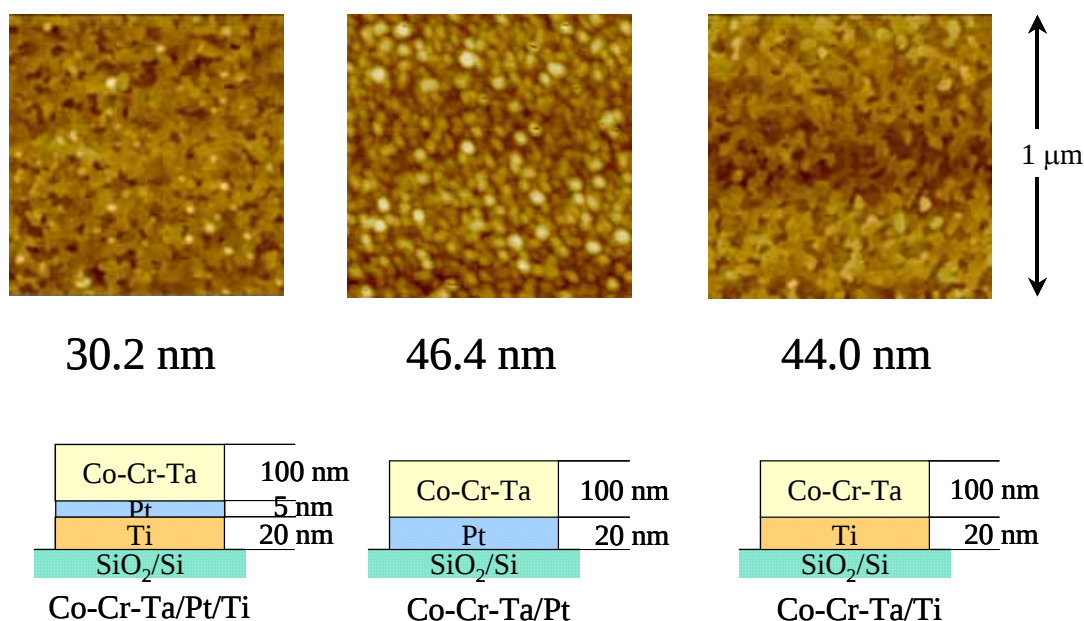


Fig. 6.3 AFM profiles of Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film with  $\delta_{\text{Co}}$  of 100 nm.

結果より、Pt シード層厚を薄くすれば記録層のグレインサイズを微細化できることがわかる。

Pt/Ti 下地層を用いたときの Co-Cr-Ta 結晶成長の効果を比較してみた。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜および、Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜の XRD ダイアグラムを Fig. 6.4 に示す。ここで、すべての試料について  $\delta_{\text{Co}}$  は 50 nm、 $\delta_{\text{Pt}}$  は 5 nm、 $\delta_{\text{Ti}}$  は 20 nm に設定した。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜は、 $\delta_{\text{Pt}}$  が小さいため Pt(111)の回折ピーク強度が極めて小さい。そのため、Co-Cr-Ta(の結晶成長が促進されず、Co-Cr-Ta(002)の回折ピークも小さい。Co-Cr-Ta/Ti 二層膜では、 $\delta_{\text{Ti}}$  を 20 nm 堆積すると Ti(002)のピークが見られ、Co-Cr-Ta の大きな回折ピークが生じている。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜についてみると、Ti の回折ピークは二層膜の  $\delta_{\text{Ti}}$  と同じ条件であるためほぼ同じ強度を示している。一方、Ti 下地層の上に堆積した Pt 層の f.c.c.(111)のピーク強度は Pt 二層膜よりもきわめて大きい、基板上に Pt を 5 nm 堆積しても結晶成長のよい下地層は得られないが、Ti をバッファ層として堆積すれば Pt はきわめて良好に結晶成長でき、(111)配

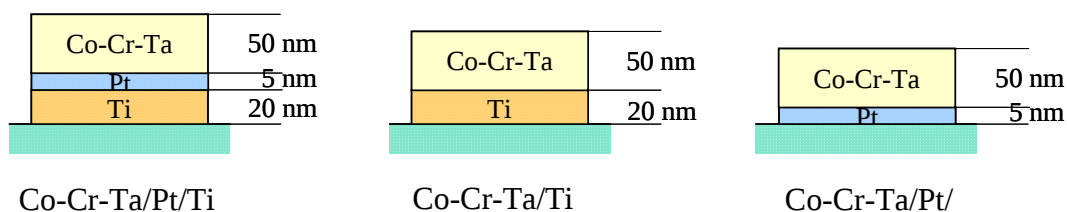
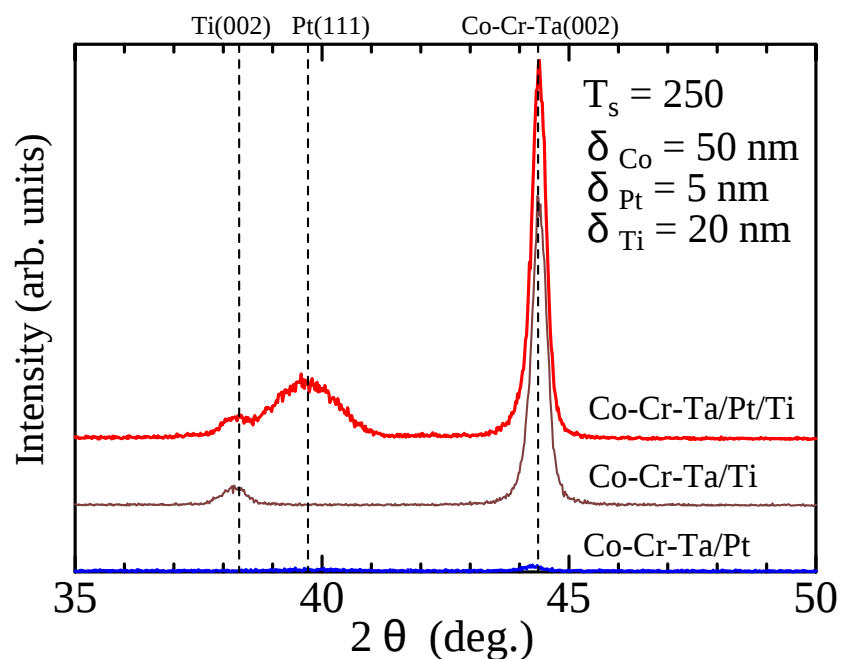


Fig. 6.4 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film with  $\delta_{\text{Co}}$  of 50 nm,  $\delta_{\text{Ti}}$  of 20 nm,  $\delta_{\text{Pt}}$  of 5 nm, respectively.

向性のよい Pt 超薄膜の堆積が可能であることがうかがえる。こうした良質な Pt 超薄膜が得られる要素として、Ti(002)と Pt(111)の界面での整合性が大きく寄与しているためといえる。この Pt の結晶成長促進が Co-Cr-Ta の成長に反映し、他の二層膜よりも大きな回折ピークが得られている。

同じ条件の Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜と、 $\delta_{\text{Pt}}$ と $\delta_{\text{Ti}}$ を 20 nm としたときの二層膜に対する XRD ダイアグラムの比較を Fig. 6.5 に示す。Co-Cr-Ta/Pt と Co-Cr-Ta/Ti 二層膜を比較すると、 $\delta_{\text{Pt}}$  および  $\delta_{\text{Ti}}$  はどちらも 20 nm であるにもかかわらず Pt 下地層のほう大き

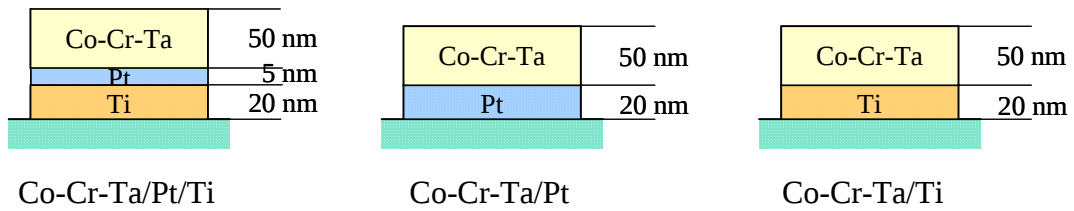
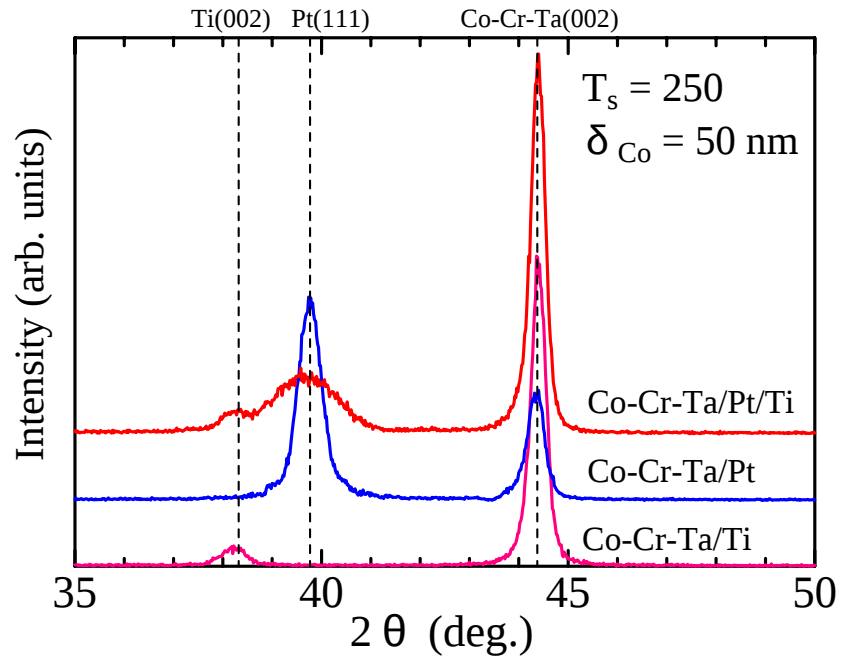


Fig. 6.5 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film.

な回折ピークが見られ結晶成長がよい。しかし、Co-Cr-Ta の回折ピークはTi 下地層による二層膜のほうが大きくなった。この原因として、Pt は結晶成長しやすいものの、Pt とTi では下地層厚に対する配向性に差異があるものと考えられる。特に、Pt は基板上に直接堆積した場合、結晶性の不良となる層の割合が多く、それが下地層の配向性に影響しているのかもしれない。

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の  $\Delta \theta_{50}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig. 6.6 に示す。Pt/Ti 複合下地層を用いると、Pt や Ti 下地層に比べ小さい  $\Delta \theta_{50}$  が得られた。 $\delta_{Co}$  がわずかに 10 nm と記録

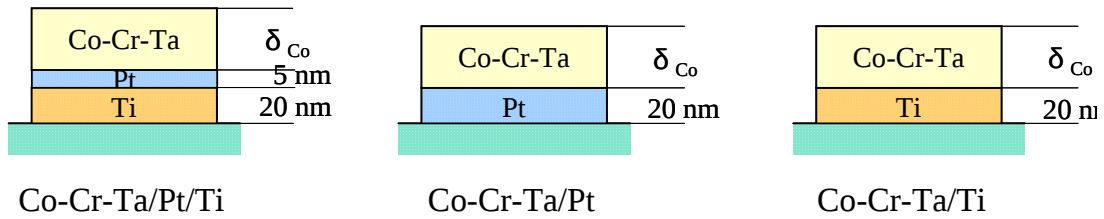
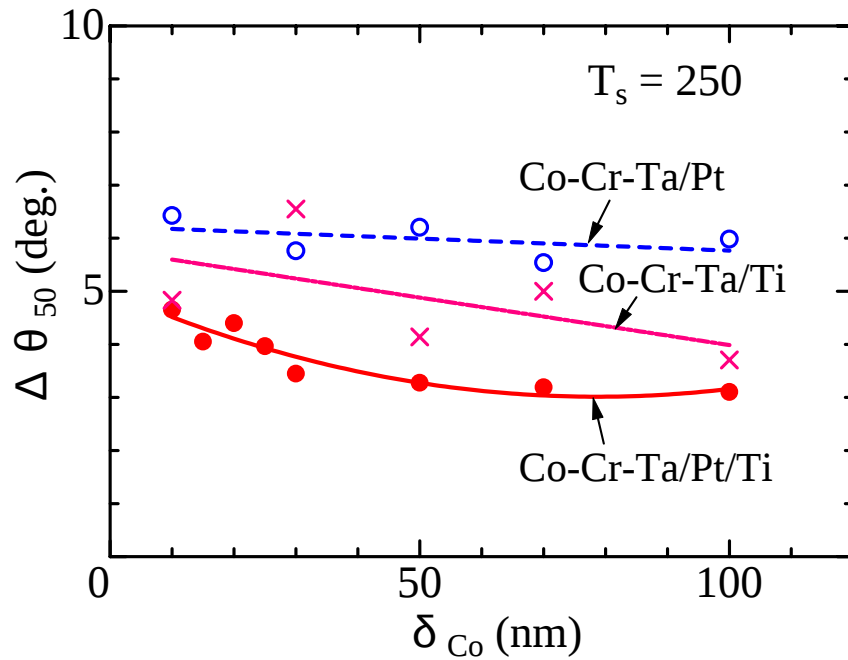


Fig. 6.6  $\delta_{Co}$  dependence of  $\Delta\theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film.

層が超薄膜であるにもかかわらず  $4.8^\circ$  が得られた点は特筆すべき点である。Pt を Ti の上に堆積すると、格子整合性がよく結晶性のよい Pt 超薄膜が得られるところが Co-Cr-Ta 記録層の配向性向上に大きく寄与しているものといえる。Pt/Ti 下地層は、Pt や Ti 単独ではなくこのように複合的に用いることで Co-Cr-Ta 超薄記録層の配向性改善に極めて有効な下地層となる。

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の  $H_c$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig. 6.7 に示す。Pt と Ti 二層膜の  $H_c$  は  $\delta_{Co}$  が 50 nm では 2.0 kOe と高いが、それ以下になると急激に減少し、 $\delta_{Co}$  が 30

nm のとき 1.5 kOe と小さくなってしまふ。それに対して、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の  $H_c$  は  $\delta_{Co}$  が 20 nm まで 2.0 kOe を維持し、10 nm の超薄膜でも  $H_c$  は 700 Oe と二層膜と比べて大きい値が得られた。この結果は、Pt/Ti 複合下地層を用いれば記録層を超薄膜化していても垂直方向に強磁性成分をもつ良質な磁性粒子を形成できることを示している。記録層のグレインサイズを微細化していく上で高  $H_c$  を有する強磁性超薄膜の堆積技術は重要である。 $\delta_{Co}$  が 20 nm で  $H_c$  は少なくとも 2.0 kOe 必要であると提言されている。こうした問題を克服できる有用な結果となった。

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の垂直角形比  $S_c$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig. 6.8 に示す。 $H_c$  が高められたため、 $S$  にもその効果が反映されている。Pt と Ti による二層膜では  $\delta_{Co}$  が 50 nm 以下で  $S$  が大きく減少していく。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜では  $\delta_{Co}$  が 20 nm まで 0.6 と大きい値を保ちつづけた。これは  $H_c$  が増大したことによる効果であるが、 $\delta_{Co}$  が超薄膜レベルに近い 20 nm にまで  $S$  を向上できたところは大きい。媒体の再生信号を得るには角形比が大きいことが望ましい。超薄膜レベルでの Pt/Ti 下地層による角形比の改善は記録媒体の性能を向上させるのに有益となる。今回考案した Pt・Ti 下地層を用いた Co-Cr-Ta 超薄膜記録層の堆積は、Co-Cr-Ta 合金よりも垂直磁気異方性の大きい Co-Cr-Pt-Ta 合金にすればさらなる  $H_c$  と  $S$  の増大は見込めるだけに、Pt/Ti 下地層の記録層に寄与する役割は大きいものといえる。

Pt/Ti 下地層は Pt 下地層による Co-Cr-Ta 記録層の結晶性・磁気特性を大幅に改善でき、 $\delta_{Co}$  が 20 nm でも配向性に優れ高  $H_c$  を有する記録層の堆積が可能であることを実証した。また、Pt の超薄膜化によりグレインサイズの微細化もできた。結晶性のよい Pt 超薄膜が得られた点が、こうした良質な強磁性粒子の形成におおきく貢献しているものといえる。また、Ti の下に Ti/Ti-Cr といった下地層が開発されているが、Ti の上にシード層として非磁性 Co-Cr が用いられているが、Ti の上にさらに配向制御用のシード層として Pt を用いた Pt/Ti/Ti-Cr といった下地層を試みても興味深い。Ti の下にバッファ層を堆積する技術はあるものの、Ti の上にさらに改良を加えた下地層の研究は少ない。こういった点からも、Pt/Ti 複合下地層は垂直磁気記録媒体の開発に貢献できる有用な知見である。

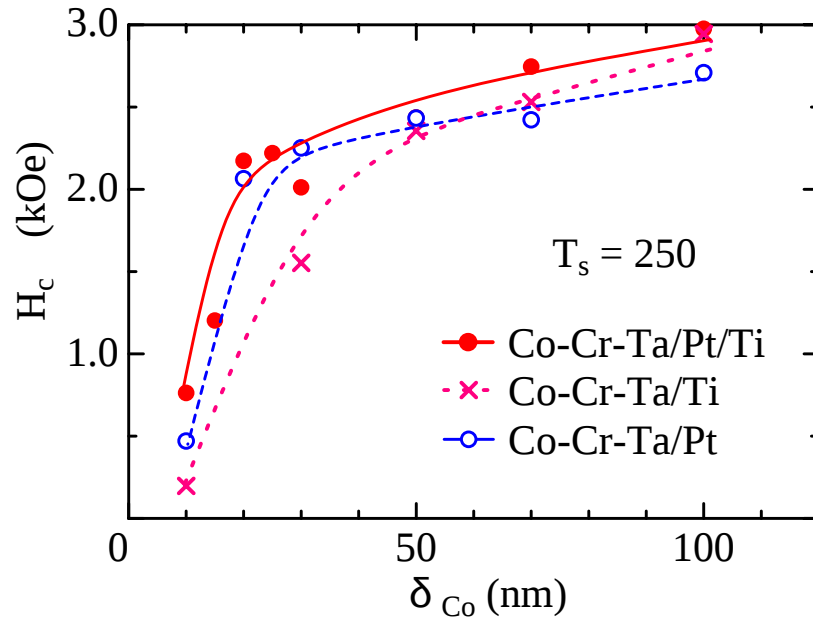


Fig. 6.7  $\delta_{Co}$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film.

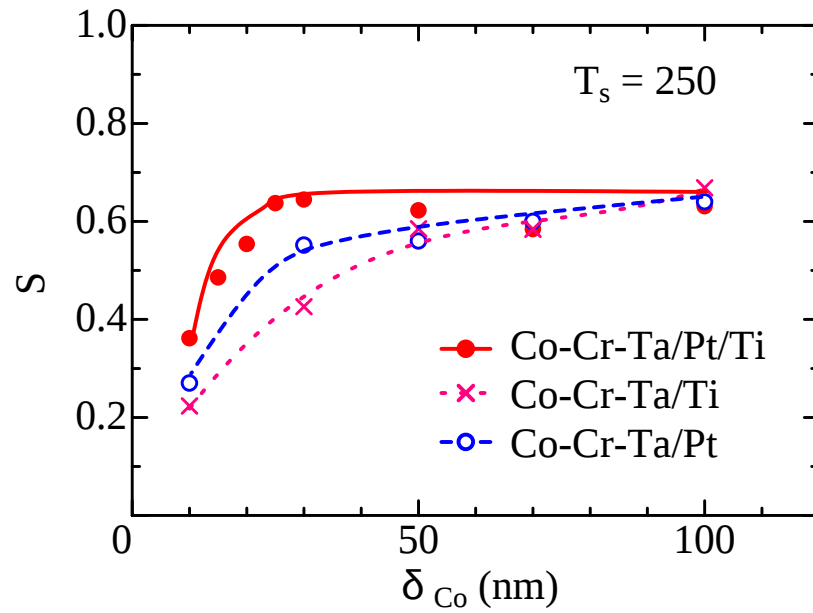


Fig. 6.8  $\delta_{Co}$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ti bilayered film.

## 6-4 Pt 中間層挿入による多層膜化

Pt/Ti 下地層上に堆積した o-Cr-Ta のグレインサイズは Pt 下地層二層膜よりも小さくできた。しかしながら、飛躍的な微細化とは言えずさらなる改善が必要である。これまでは下地層に着目したグレインサイズの微細化を試みてきたが、記録層そのものに手を加えなければならない。記録層の結晶成長を抑制できればグレインの成長そのものを抑えられる。今まで Pt を下地層や、シード層として利用し Co-Cr-Ta 記録層の血相製や磁気特性の改善に役立ててきた。この Pt の特徴を中間層に応用すれば結晶成長の分断だけでなく、中間層の上に堆積される記録層を初期成長層の影響が少ないまま形跡できることが見込まれる。そこで、Fig. 6.9 に示すような Pt を下地層だけでなく記録層に中間層として挿入した $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ti}$  多層膜構造を作り、Co-Cr-Ta の成長を分断する試みを行った。そして、Pt 中間層による多層膜化と Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜を比較しながら磁気特性とグレインサイズの変化について、製膜プロセスを追いながら調べてみた。

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜と比較した Pt 中間層挿入による $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ti}$  多層膜試料の構成を Fig. 6.10 に示す。Pt 中間層厚は 5 nm として記録層の中間に挿入した。Pt 中間層を挿入することにより、グレインサイズは減少し、Pt 中間層は Co-Cr-Ta 記録層の結晶成長を分断できるので、これがグレインサイズの微細化に大きく寄与している。

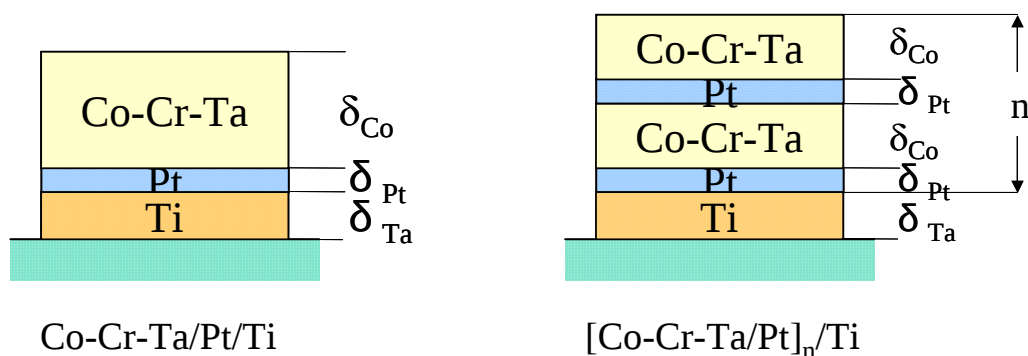


Fig. 6.9 Deposition of  $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ti}$  multilayered film.

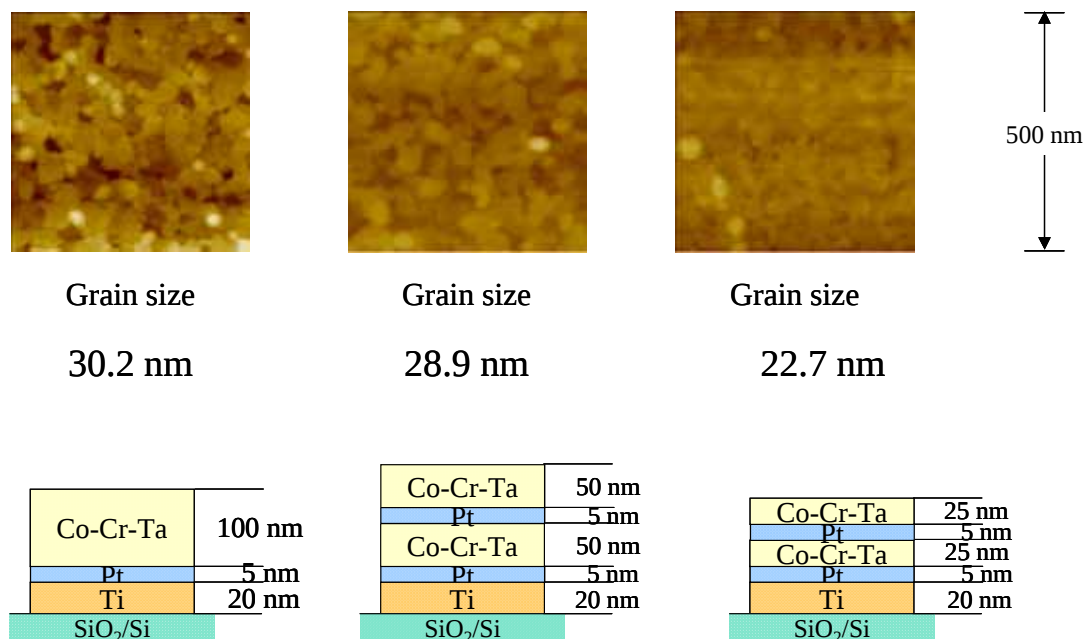


Fig. 6.10 AFM profiles of Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film and [Co-Cr-Ta/Pt]<sub>2</sub>/Ti multilayered films.

記録層厚  $\delta_{Co}$  を薄くしていけば膜厚方向の結晶成長も小さくなるため、 $\delta_{Co}$  を小さくしていくことでさらにグレインサイズが微細になっていくのがわかる。このように Pt 中間層を用いた多層膜はグレインサイズの微細化に有用である。

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜から [Co-Cr-Ta/Pt]<sub>n</sub>/Ti 多層膜構造にしていったときグレインサイズと  $H_c$  の変化を Fig. 6.11 に示す。Pt 中間層を挿入し、 $\delta_{Co}$  を小さくしていくにつれグレインサイズを小さくしていける。一方、 $H_c$  についてみると、グレインサイズは  $\delta_{Co}$  が 25 nm までは 2 kOe を保持できた。これは、Pt 中間層による多層膜は、 $H_c$  を減少させずにグレインサイズだけを微細化できる効果を示した結果である。しかし、 $\delta_{Co}$  を 15 nm、[Co-Cr-Ta/Pt] 周期数  $n$  を 3 とすると、グレインサイズは小さくなるものの  $H_c$  も急激に減少してしまう。Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の場合、 $\delta_{Co}$  が 20 nm までは  $H_c$  が 2 kOe を維持していたが、それ以下になると減少が大きい。今回の 3 周期構造多層膜は  $\delta_{Co}$

が 15 nm であり、Pt 中間層挿入によりその上に堆積される Co-Cr-Ta 層も初期成長層を形成する。そのため、多層膜では三層膜よりも初期成長層の多い分良質な磁性粒子が得られず結晶異方性による高い  $H_c$  が得られない。今回の多層膜構造では、 $\delta_{Co}$  が 20 ~ 25 nm が媒体性能に必要な 2 kOe の  $H_c$  を得るもっとも薄い記録層厚となる。

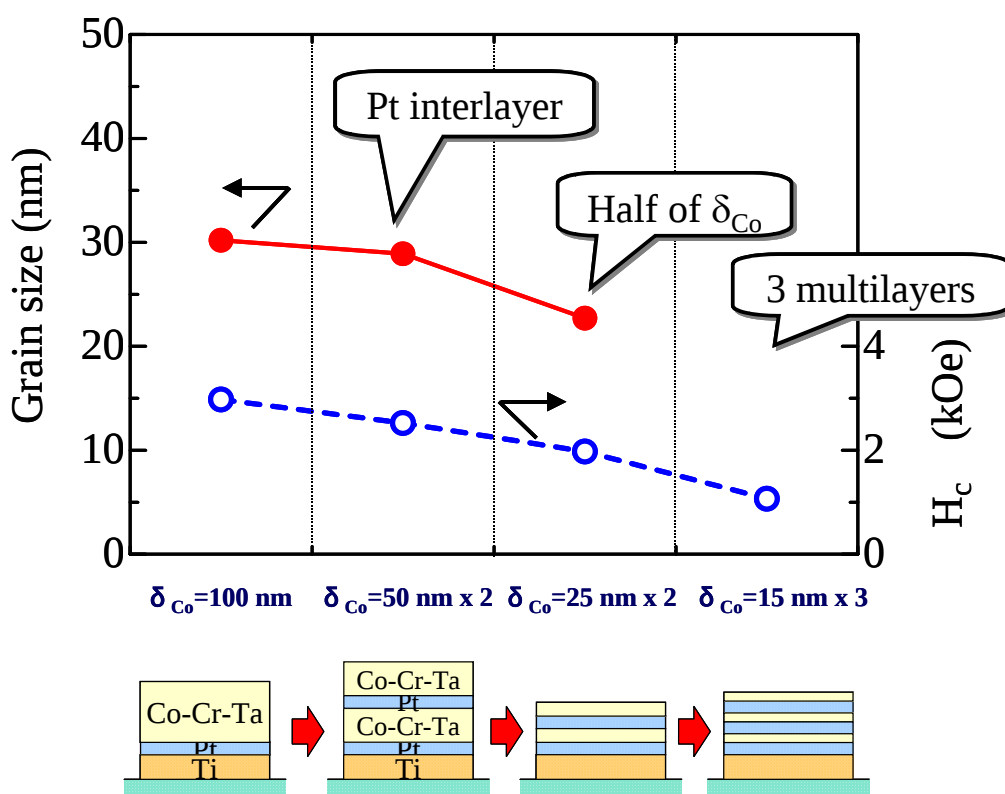


Fig. 6.11 Changes of Co-Cr-Ta grain size and  $H_c$  of Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered film and  $[Co-Cr-Ta/Pt]_n/Ti$  multilayered films with  $\delta_{Pt}$  of 5 nm and  $\delta_{Ti}$  of 20 nm.

## 6-5 まとめ

Pt 下地層の発展として Co-Cr 記録層のグレインサイズの微細化、ならびに結晶性、磁気特性を向上させる目的として、Pt/Ti 複合下地層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜を作製した。さらに Pt 中間層による[Co-Cr-Ta/Pt] $n$  多層膜を作製し、グレインサイズの更なる微細化の検討も試みた。本章で得られた結果は次のとおりである。

1. Pt 層厚  $\delta_{\text{Pt}}$  が 5 nm の Pt/Ti 下地層上の Co-Cr-Ta グレインは  $\delta_{\text{Pt}}$  が 20 の Co-Cr-Ta/Pt 二層膜のものよりも微細化できた。Pt を超薄膜化すれば、記録層のグレインサイズを微細化できることを示せた。
2. Pt/Ti 下地層上に堆積された Co-Cr-Ta 記録層層のグレインサイズは Ti をバッファ層としてその上に Pt を堆積させると、基板上に Pt を直接堆積したときよりもきわめて優れた結晶性のよい超薄膜が形成できた。
3. Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の  $\Delta \theta_{50}$  は、Pt 下地層、Ti 下地層による二層膜のものよりも小さく、結晶配向性を大幅に改善でた。特に、Co-Cr-Ta 記録層厚  $\delta_{\text{Co}}$  が 10 nm と超薄膜のときでも  $\Delta \theta_{50}$  は  $4.8^\circ$  と配向性がきわめてよい。Ti 上の Pt 超薄膜の両品結晶性が記録層界面でヘテロエピタキシャル成長を促進しているものと考えられる。
4. Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の垂直保磁力  $H_c$  は  $\delta_{\text{Co}}$  が 20 nm においても 2 kOe の高い値が得られた。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜では 50 nm 以下で  $H_c$  が 2 kOe を下回ることから、Pt/Ti 下地層は Co-Cr-Ta 記録層の超薄膜領域における  $H_c$  の改善できる有用な結果が得られた。この要因として、Pt 層の結晶成長が記録層の初期成長領域の減少に大きく貢献し、超薄膜でも良質な強磁性結晶子を形成しているものと考えられる。
5. 垂直角形比  $S$  も  $H_c$  の増大により  $\delta_{\text{Co}}$  が 20 nm まで 0.6 と高い値を得られた。Pt 下地層二層膜では  $S$  は  $\delta_{\text{Co}}$  が 50 nm 以下で減少していくが、Pt/Ti 下地層は  $S$  の改善にも大きく寄与している。

Pt/Ti 下地層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/T 三層膜は結晶性のよい Pt 超薄膜の形成が記録層の配向性と磁気特性を高めた大きな要因と考えられる。そして、Pt 下地層による Co-Cr-Ta/Pt 二層膜よりも超薄膜領域において優れた結晶配向性と高い  $H_c$  双方を有する記録層を堆積できる点が大きな成果といえる。

Pt/Ti 服装下地層は、単層垂直磁気記録媒体用のみならず、二層媒体における記録層と裏打ち層の間の中間層としても有用である。

## 第7章 Pt/Ta 下地層および中間層導入による Co-Cr-Ta 多層膜の作製

### 7-1 はじめに

Pt 下地層を用いた Co-Cr 強磁性記録層は結晶性・磁気特性ともに優れ、薄層化に有用であることが実証できた。グレインサイズの微細化のためには結晶成長がよく配向性のよい Pt 超薄膜が有効で、Ti をバッファ層とした Pt/Ti 複合下地層は Co-Cr-Ta 記録層のグレインサイズの微細化だけでなく結晶配向性をさらに高め、20 nm と超薄膜レベルに近い記録層厚でも垂直保磁力  $H_c$  が 2 kOe という高い値が得られた。Pt/Ti は単層垂直記録媒体用の配向制御下地層として有用であり、Pt/Ti 超薄下地層を用いれば裏打ち層-記録層間の配向制御中間層としても用いることができる。

さて、垂直記録媒体の実用化には、単磁極ヘッドと、裏打ち軟磁性層と記録層の組み合わせによる垂直二層媒体の構成が採用される。裏打ち軟磁性層の材料として、二層媒体開発当初はパーマロイ(Ni-Fe)合金が用いられてきた。Ni-Fe 合金は f.c.c.構造をもち、(111)配向をすれば Ti や Co-Cr 合金と整合性がよい。Pt/Ti 下地層を Ni-Fe 層の上に堆積しても配向性を保ったまま記録層間の中間層としての役割を果たせるものといえる。

しかし、裏打ち層も軟磁性特性を高める必要性が高まってきており、さらに薄層化も要求されている。現在、裏打ち層用の新材料探索も行われつつあり、結晶構造が f.c.c.あるいは h.c.p.以外の材料が採用される可能性もありうる。その場合、必ずしも配向制御中間層の結晶構造も h.c.p.が有用であるとは限らず Ti 以外の材料、特に他の結晶構造をもつ材料の検討も興味がある。

こうした点をふまえ、今回 Pt/Ti 下地層を二層膜媒体用配向制御中間層としての応用に着目し、Ti 以外のバッファ層の探索を検討した。その基礎研究として、b.c.c.構造を有する Ta を Pt 層堆積のためのバッファ層に採用した Pt/Ta 下地層の開発を試みた。

Ta は b.c.c. 構造をもつ。将来、b.c.c. 構造の裏打ち軟磁性層が開発された場合、Pt 層と裏打ち軟磁性層間のインターフェースを担う層として効果を発揮し、高記録密度垂直磁気記録媒体の実現に貢献できるものと期待できる。

本章では、Ta を用いた Co-Cr-Ta/Ta 二層膜、および Pt/Ta 下地層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の作製と、結晶性・磁気特性の評価・考察を中心にまとめた。Pt/Ti 下地層と同様に、多層膜化による記録層グレインサイズと  $H_c$  の変化についても調べた。最後に Pt/Ta 下地層の薄層化についても検討し、磁気特性の変化から裏打ち軟磁性と記録層間の配向制御層として実用性に着目した考察を行った。Ta を Co-Cr 記録層の下地層に用いた例はなく Ta 下地の基本特性を知るのは記録媒体開発にとって大いに意義のあるものといえる。

## 7-2 Pt/Ta 下地層導入と Co-Cr-Ta 記録層への役割

単層垂直記録媒体用下地層だけでなく、垂直二層媒体用中間層を意識した Co-Cr 記録層用下地層の開発として、今回 Ta に着目した。Ta は融点が 2996 とタングステンやレニウムに次ぐ高融点材料で、結晶構造は b.c.c. をもつ<sup>1</sup>。磁気記録媒体では、Co-Cr 合金における偏析や粒子の微細化促進に Ta が用いられている。Ta 自体を下地層にする例はないが、垂直記録用 Ba フェライト薄膜の下地層に Pt を用いる際、Ta を 1 at. % 添加した PtTa 下地層にすると、Ba フェライトの粒子が微細化し記録密度が向上する報告がされている。

Ta は前述のとおり b.c.c. 構造をもつため、基本的に f.c.c. や h.c.p. 構造をもつ材料との界面における格子整合は成り立たない。そのため、ヘテロエピタキシャル成長のような記録層の堆積は難しい。しかしながら、Co-Cr 合金や Pt を Ta 下地層の上に堆積させる試みは以下のような利点が期待できる。

Ta を基板のコーティング層として用いる。基板上に Pt や Co-Cr-Ta を直接堆積して

---

<sup>1</sup> 馬淵久夫 編：元素の事典、朝倉書店

も結晶性の不良な領域が多く Co-Cr 超薄記録層では初期成長領域の増大による強磁性粒子形成の劣化は深刻な問題である。対向ターゲット式スパッタ法で Ta 層を堆積すれば基板の汚れや不純物領域をコーティングでき、表面平滑性のよい下地層として利用できる。

Ta のもつ Co-Cr 偏析構造促進効果を下地層界面付近で行えれば有用である。たとえば、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜を堆積しアニール処理を施して下地層の Ta を記録層中に拡散させれば、偏析促進が期待でき  $H_c$  の向上が予想される。

Pt-Ta 層を用いた Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜も同様にアニール処理により Pt-Ta 界面において Ta が Pt 中に拡散できれば Ba フェライト用 Ta 添加による Pt-Ta 下地層と同じ Pt 粒子の微細化が実現できることが予想される。

垂直二層媒体として、Pt を Co-Cr 記録層用の下地に用いる場合、f.c.c.や h.c.p.構造以外の軟磁性裏打ち層が採用されるかもしれない。現在は Ni-Fe 合金が代表的であるが、他の材料を用いる必要性が指摘されている。今後、b.c.c.構造をもつ軟磁性裏打ち層が開発された場合、現行の Co-Cr 記録層の結晶性・磁気特性を発揮させるためには配向制御のための中間層が重要となり、b.c.c.構造をもつ材料は有望である。その候補として Ta を用いるのは興味深い。

これらのうち、特に について今後の垂直磁気記録媒体の開発において重要な位置付けになるものと考えられる。現在、Ni-Fe 合金をはじめ、Pt-Ta, Co-Zr-Ta 系アモルファス材料が裏打ち軟磁性層として用いられている。いずれの場合も、記録層の結晶性と磁気特性を保持できる最適な中間層が未だに見つけ出されていない。今回の Ta はこうした軟磁性裏打ち層と記録層との間の界面配向制御中間層としての基礎研究において調べるに十分意義のあるものと考えられる。Pt 下地層は Co-Cr 記録層の結晶配向性と磁気特性の向上を担う沿うとして機能し、Ta は裏打ち層との界面制御の機能を果たす Pt/Ta 中間層ができれば、垂直磁気記録媒体開発に多大な貢献ができる。

こうした観点から、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜と Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の作製と、結晶性・磁気特性について評価してみた。

## 7-3 Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の作製と結晶性・磁気特性の評価

### 7-3-1 試料作製条件

Ta 下地層を用いた垂直記録膜の試作として、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜と Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜を表に示す条件で堆積した。Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜や Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜と比較・評価するため、Ta 下地層厚  $\delta_{Ta}$  は他の下地層同様 20 nm に設定した。また、Ta 中間層挿入による $[Co-Cr-Ta/Ta]_n$  多層膜の作製も行った。

Table 7.1 Sputtering conditions.

|                                    | Recording layer      | Underlayer           |           |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| Target                             | $Co_{77}Cr_{20}Ta_3$ | Pt                   | Ta        |
| Substrate                          |                      | SiO <sub>2</sub> /Si |           |
| Background pressure [Torr]         |                      | $5.0 \times 10^{-7}$ |           |
| Ar gas pressure [mTorr]            |                      | 1.0                  |           |
| Sputtering power [W]               | 180 ~ 200            | 250                  | 160 ~ 180 |
| Substrate temperature $T_s$ [ °C ] |                      | 250                  |           |
| Thickness $\delta$ [nm]            | 10 ~ 100             | 2 ~ 5                | 3 ~ 20    |

### 7-3-2 基板温度依存性

$T_s$  を 250 °C、 $\delta_{Co}$  を 100 nm で堆積した Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜と、Co-Cr-Ta/Ta、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜について記録層の AFM プロファイルを観察したところ Fig. 7.1 に示すような観察象が得られた。それぞれの試料について表面平均グレインサイズを求めたところ、Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜は大きな差異はなく 46 ~ 47 nm であった。一方、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜では 41 nm と二層膜よりも小さい。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜では  $\delta_{Pt}$  が 5 nm と薄く、Pt 層のグレインサイズが小さいため記録層のグレインサイズが

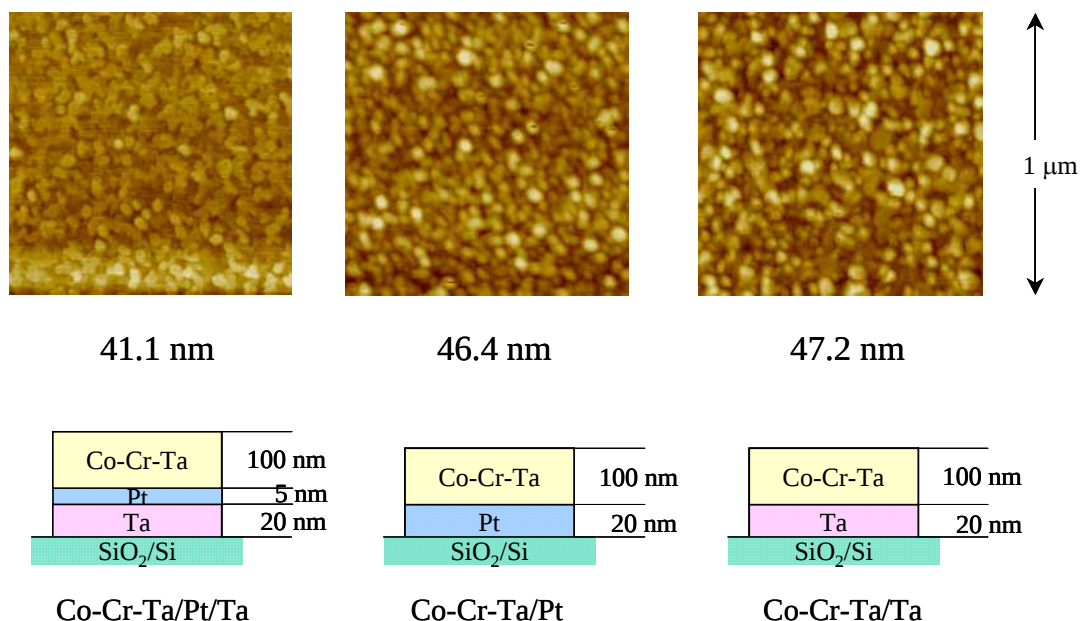


Fig. 7.1 AFM profiles of Co-Cr-Ta/Ta/Pt trilayered film, Co-Cr-Ta/Pt bilayered film and Co-Cr-Ta/Ta bilayered film with  $\delta_{Co}$  of 100 nm

微細化されているものと考えられる。この傾向は、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の場合と同じである。

$T_s$  を 250 °C、 $\delta_{Ta}$  を 20 nm、 $\delta_{Co}$  を 50 nm で堆積した Co-Cr-Ta/Ta 二層膜および Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の XRD ダイアグラムを Fig. 7.2 に示す。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜では Co-Cr-Ta(002) 回折ピークがわずかに出ている。 $\delta_{Co}$  が 50 nm のときの Co-Cr-Ta 単層膜では Co-Cr-Ta の回折ピークはほとんど表れない。Ta 下地層の上に Co-Cr-Ta 記録層を堆積させると、基板の汚れや付着残留ガスといった結晶成長をさせる上で望ましくない成分をコーティングでき、これが Co-Cr-Ta の成長を促しているものと考えられる。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜についてみて見ると、Ta をバッファ層として  $\delta_{Pt}$  が 5 nm の Pt を堆積すると、ブロードながらも Pt(111) 回折ピークが表れている。Pt(111) 配向がわずかに生じた分、Co-Cr-Ta の回折ピークが大きくなっており、Ta 下地層による二層膜よりも結晶成長がよいことがうかがえる。f.c.c. Pt(111) は b.c.c. Ta(202) 上においても成

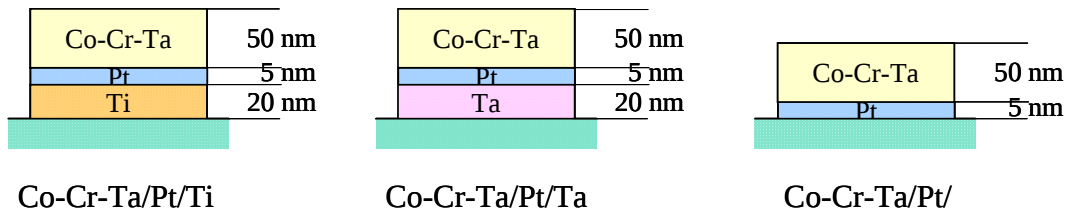
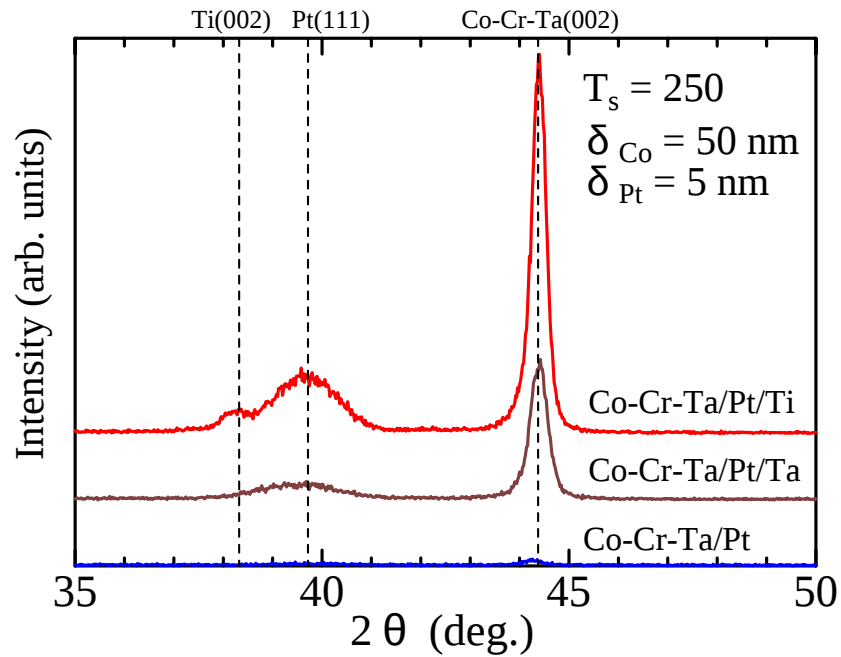


Fig. 7.3 XRD diagram of Co-Cr-Ta/Pt/Ti, Co-Cr-Ta/Pt/Ta and Co-Cr-Ta/Pt films with  $\delta_{\text{Co}}$  of 50 nm.

長でき、Co-Cr-Ta 記録層の成長促進ができることを示している。

$\delta_{\text{Pt}}$  を 5 nm、 $\delta_{\text{Co}}$  を 50 nm としたときの Co-Cr-Ta/Pt/Ta、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜と Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の XRD ダイアグラムの比較を Fig. 7.3 に示す。Ta 層上の Pt(111) 回折ピークは Ti の方が大きい。これは Ti(002)と Pt(111)の格子整合性がよいため Pt の成長を促進しているためである。それに対して Ta と Pt の間には結晶構造上に関連性がない。そのため、界面でのヘテロエピタキシャル成長はできず、そのため超薄膜レベルで良質な結晶成長は困難である。Pt(111)の成長は、Co-Cr-Ta(002)の成長に

反映しており、Pt/Ta 下地層は Pt/Ti と比べると Co-Cr-Ta の成長は小さい。しかしながら、b.c.c. Ta 層上でも Pt(111) の成長が確認できた点は成果として十分意義がある。Pt はスパッタ製膜すると応力ひずみにより膜面に対して f.c.c. 構造をとりやすい性質がある。これが Ta 上でも生じているためと考えられる。

Co-Cr-Ta/Ta 二層膜について、 $\Delta \theta_{50}$  の  $T_s$  依存性を調べたところ Fig. 7.4 のようになった。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜における Co-Cr-Ta(002) の  $\Delta \theta_{50}$  は、 $T_s$  が高くなるほど大きくなり、Co-Cr-Ta 単層膜と同じ傾向をもつ。 $\Delta \theta_{50}$  は Co-Cr-Ta 単層膜のものより小さいが、 $T_s$  が 200 以上で急激に上昇してしまう。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜のように  $T_s$  が高くなるほど  $\Delta \theta_{50}$  が小さくなるような特性は得られなかった。Pt 二層膜では、Pt(111) の  $T_s$  に対する配向性の変化が Co-Cr-Ta の配向性に反映していた。Ta 二層膜ではそうした下地層効果が見られない。むしろ  $\Delta \theta_{50}$  の  $T_s$  依存性は Co-Cr-Ta 単層膜の配向性を改善したような結果を示している。これらの考察から、Ta 下地層に直接 Co-Cr-Ta 記録層を堆積しても、Ta 下地層が Co-Cr-Ta の配向性を高めてはいるものの格子整合性や結晶構造による配向性の改善にはなっていないものと考えられる。Ta を高真空チャンバー内で堆積することで汚れや付着ガスの少ない良質な基板を構成し、その上に Co-Cr-Ta 単層膜が堆積しているものといえる。Ta は下地層として特長的な効果はもっておらず、二層膜としての有用性は少ないといえる。 $H_c$  についても同様に調べたところ、図に示すような結果となった。Ta を下地層に堆積することで、 $H_c$  を高められた。これは配向性の向上が大きく寄与しているものと考えられる。

Ta を Co-Cr-Ta の下地層に用いても Co-Cr-Ta 結晶構造による界面での Co-Cr-Ta 成長促進にはつながらないものの、基板コーティングによる効果としては十分備えている。また、Pt(111) を配向させることができるので、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜として Pt のバッファ層として用いるほうが賢明である。また、b.c.c. 構造の下地層で Pt(111) が成長できるので、b.c.c. 裏打ち層が開発されたとき Ta はその界面インターフェースとして機能を発揮できるであろう。

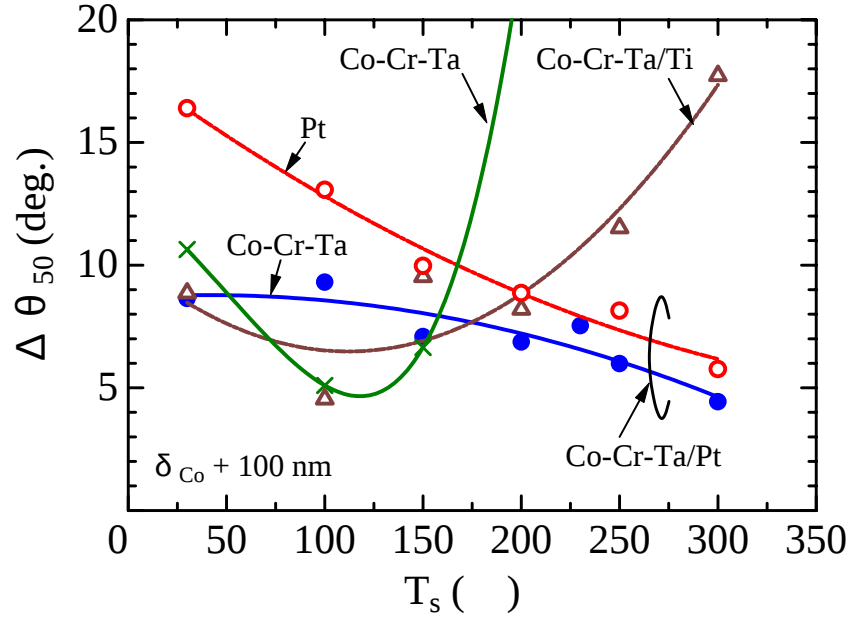


Fig. 7.4  $T_s$  dependence of  $\Delta \theta_{50}$  for Co-Cr-Ta/Ta, bilayered films, Co-Cr-Ta/Pt bilayered films and Co-Cr-Ta single layers with  $\delta_{Co}$  of 100 nm,  $\delta_{Ta}$  of 20 nm and  $\delta_{Pt}$  of 20 nm, respectively.

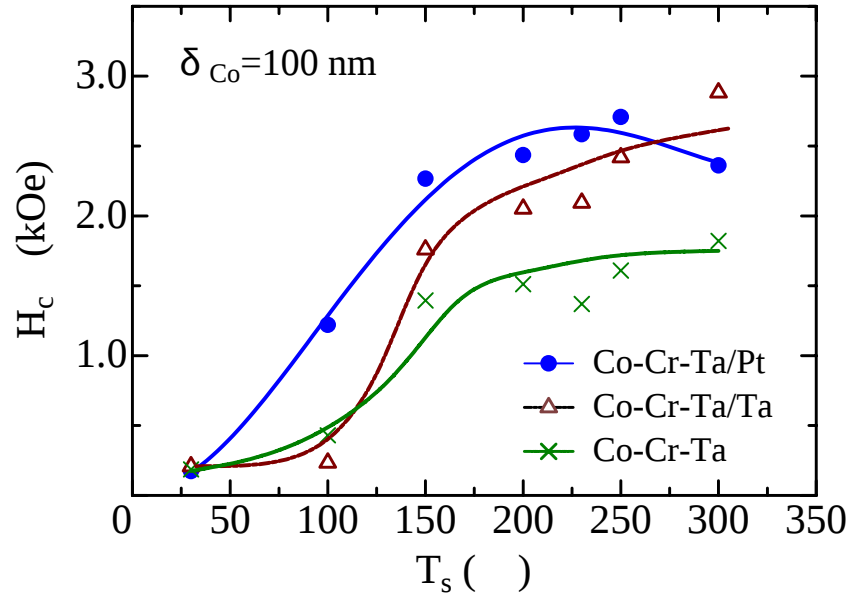


Fig. 7.5  $T_s$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Ta, bilayered films, Co-Cr-Ta/Pt bilayered films and Co-Cr-Ta single layers with  $\delta_{Co}$  of 100 nm,  $\delta_{Ta}$  of 20 nm and  $\delta_{Pt}$  of 20 nm, respectively.

### 7-3-3 記録層厚依存性

Ta 下地層と Pt 下地層の Co-Cr-Ta 記録層の成長における違いを調べるため、記録層厚  $\delta_{Co}$  に対する XRD 回折ピークの積分強度を求めた。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜と、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜の  $\delta_{Co}$  を変化させたときの積分強度特性を Fig. 7.6 に示す。ここで、積分強度は、Co-Cr-Ta \* 002) ピークの広がりをもとに台形測により積算したものである。Co-Cr-Ta 単層膜についても参考としてプロットしたが、ほとんど回折ピークは見られず二層膜のものと比較すると小さい値となった。Pt 下地層による Co-Cr-Ta/Pt 二層膜では、 $\delta_{Co}$  が小さい 10 nm から積分強度が表れており、 $\delta_{Co}$  が大きくなるにつれ単調に大きくなっている。Ta 下地層による Co-Cr-Ta/Ta 二層膜では、 $\delta_{Co}$  が 10 nm 付近から積分強度が得られ、 $\delta_{Co}$  が大きくなるとともに積分強度も単調増加していくのがわかる。しかしながら、 $\delta_{Co}$  が 0 から積分強度は生じていない。Pt 下地層では、 $\delta_{Co}$  が 10 nm 以下でも積分強度が得られることが推測できるが、Ta では見込めないところが両者の大きな違いである。積分強度が  $\delta_{Co}$  が 0 のときから単調増加しないのは、Co-Cr-Ta の堆積初期段階において結晶成長をしておらず回折ピーク強度が得られていないことを意味している。Ta 下地層の場合、 $\delta_{Co}$  が 10 nm 付近までは初期成長層が支配的となっており、良質な Co-Cr-Ta 結晶子が形成されていないものと考えられる。このような背景には、Ta と Co-Cr-Ta の間には結晶構造の類似性や、格子整合性といった要素を持ち合わせておらず、界面でのヘテロエピタキシャル成長が行われていないことを示唆している。Pt 下地層の場合は、f.c.c. Pt(111)と h.c.p. Co-Cr-Ta(002)の間の格子整合性がよく、 $\delta_{Co}$  が小さいときでも積分強度が生じており、堆積初期段階でも良質な Co-Cr-Ta 結晶子が得られているものといえる。Ta 下地層は、Pt 下地層と比べれば Co-Cr-Ta の結晶成長は良好ではないが、直接基板上に堆積した単層膜より下地層としての効果を発揮している。Ta は、記録層堆積時に基板コーティング層としての役割を担っており、付着物の少ない下地基板として Co-Cr-Ta 層の堆積に寄与しているものと考えられる。

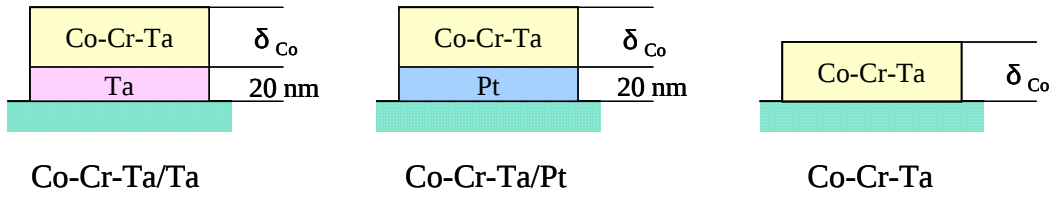
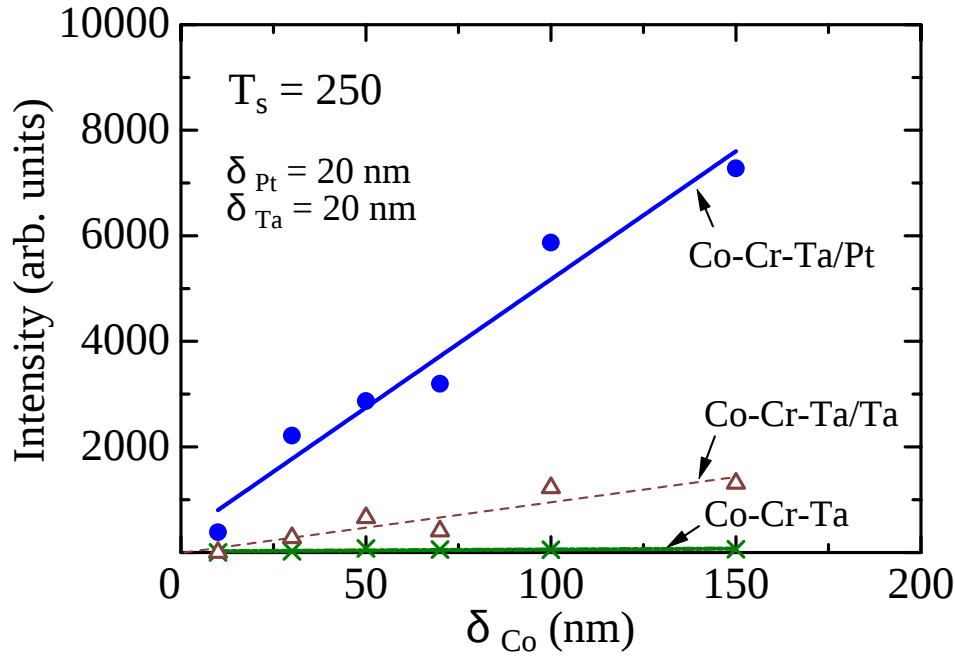


Fig. 7.6  $\delta_{Co}$  dependence of integral intensity of Co-Cr-Ta/Ta bilayered films, Co-Cr-Ta/Pt bilayered films and Co-Cr-Ta single layeres.

Co-Cr-Ta/Ta、Co-Cr-Ta/Pt、Co-Cr-Ta/Ti 二層膜について  $\Delta \theta_{50}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を調べたところ Fig. 7.7 のような結果が得られた。ここで、下地層厚  $\delta_{Ta}$ 、 $\delta_{Pt}$ 、 $\delta_{Ti}$  はいずれも 20 nm としてある。今回作製した Co-Cr-Ta/Ta 二層膜は、他の二層膜よりも  $\Delta \theta_{50}$  は大きな値となり、 $c$  軸配向性は劣るものとなった。さらに  $\delta_{Co}$  に対する  $\Delta \theta_{50}$  の変動も大きい。Ta は配向制御下地層としての効果はもち得ておらず、Ta 下地層単独だけで Co-Cr-Ta 記録層の結晶成長の向上や配向性を高めるのは困難であるといえる。しかし、基板上に  $T_s$  を 250 で直接堆積した Co-Cr-Ta 単層膜では、測定できないほど大

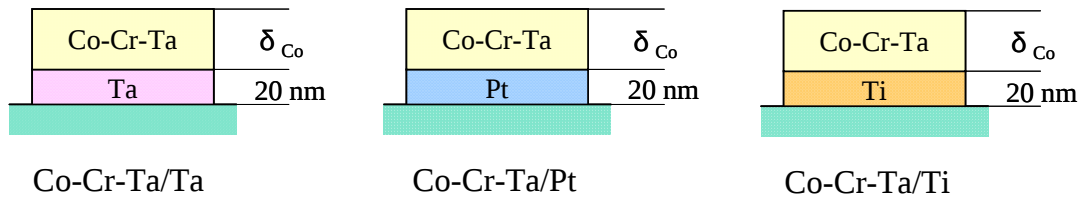
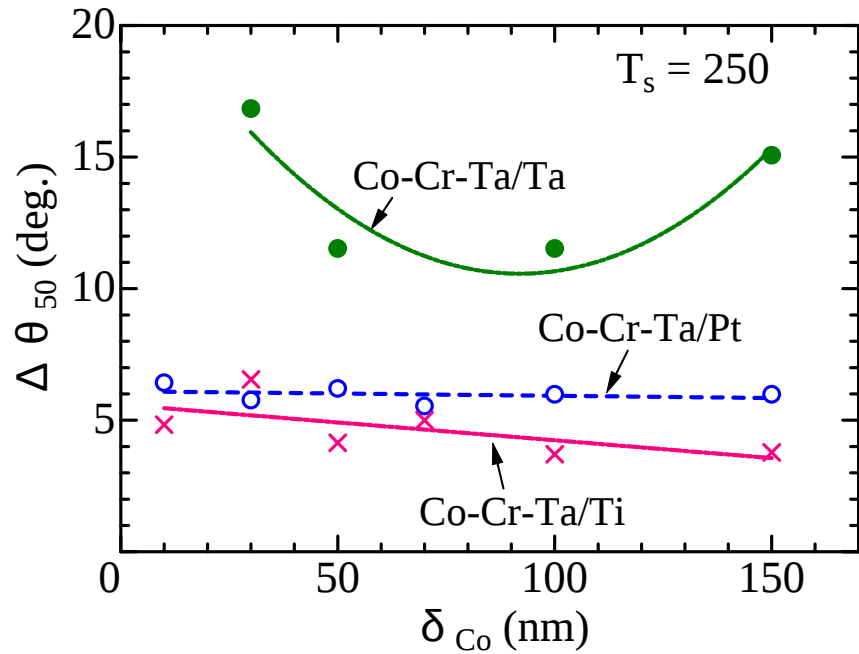


Fig. 7.7  $\delta_{Co}$  dependence of  $\Delta\theta_{50}$  of Co-Cr-Ta/Ta bilayered films, Co-Cr-Ta/Pt bilayered films and Co-Cr-Ta single layeres.

きな  $\Delta\theta_{50}$  値であったが、Ta 下地層上では大きい値ではあるものの測定できる程度の  $\Delta\theta_{50}$  値が得られている。この結果は、b.c.c.結晶上でもわずかながら Co-Cr-Ta 記録層の結晶成長を促進でき、配向性をもたせる効果をもっていることを意味する興味深いものである。b.c.c.下地層上で h.c.p.結晶が成長するのは、部分的に Co-Cr-Ta が書く生成しているのが要因であると考えられる。

Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜について  $\Delta\theta_{50}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig. 7.8 に示す。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜の  $\Delta\theta_{50}$  についてもあわせてプロットした。

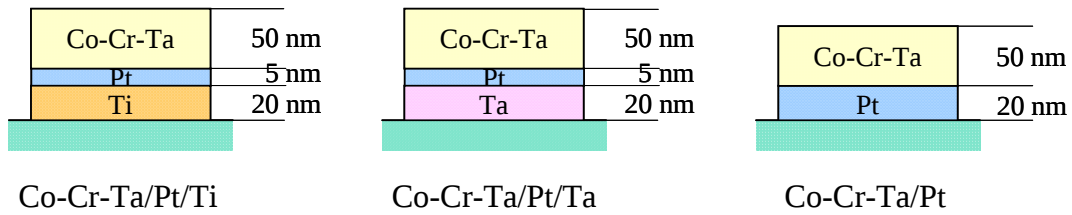
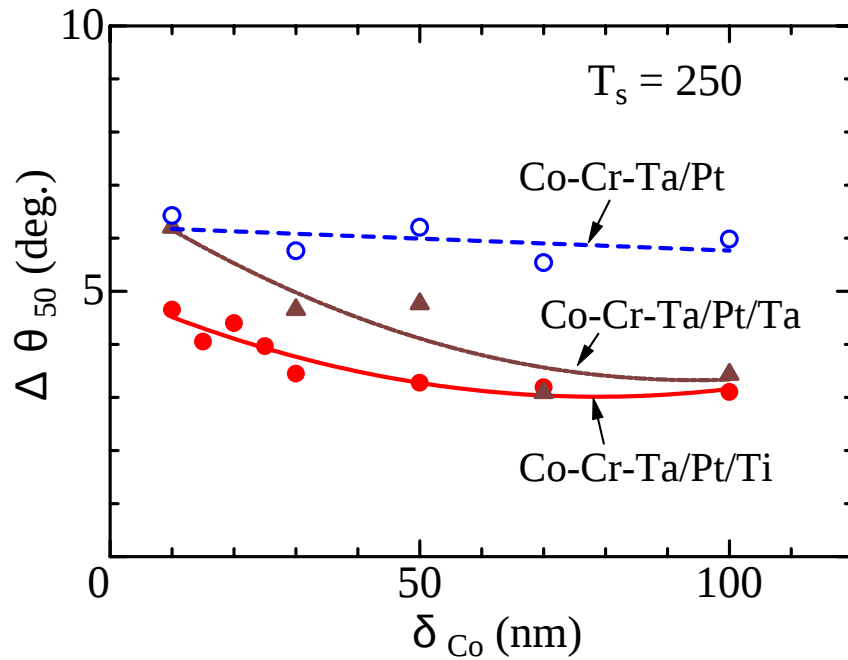


Fig. 7.8  $\delta_{Co}$  dependence of  $\Delta\theta_{50}$  of Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered films, Co-Cr-Ta/Pt trilayered films and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

Co-Cr-Ta/Ta 二層膜の  $\Delta\theta_{50}$  は他の試料と比べると大きい値を示しており、 $\delta_{Co}$  に対して変動も大きい。 $T_s$  が 250 で堆積した Co-Cr-Ta 単層膜では  $\Delta\theta_{50}$  は測定不能となり、結晶配向性の乱れた膜となっている。それに比べると、Ta 下地層上の Co-Cr-Ta 結晶子は配向性を有しているのがわかる。しかし、Pt 下地層と比較すると、 $\Delta\theta_{50}$  は大きく配向性は優れていない。一方、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の  $\Delta\theta_{50}$  は Pt や Ti 下地層二層膜のものと比べると小さい値となっている。これは XRD ダイアグラムからもわかるように Ta 下地層上においても Pt(111)の成長が確認できていることから、Pt(111)による

Co-Cr-Ta の配向性向上に起因しているものといえる。しかし、Pt の成長が Ti と比べると弱いため、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜よりも  $\Delta \theta_{50}$  は大きい。Pt/Ta 複合下地層は、Pt/Ti 下地層と比べれば Co-Cr-Ta 記録層の配向性を高める効果は劣るものの、二層膜によるものと比べれば改善は大きい。また、グレインサイズの微細化にも効果を発揮しており、有用性は高いものといえる。 $\delta_{Ta}$  を 20 nm、 $\delta_{Pt}$  を 5 nm のときの、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜における Co-Cr-Ta の結晶子サイズ  $\langle D \rangle_{Co}$  の  $\delta_{Co}$  依存性を Fig.7.9 に示す。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の  $\langle D \rangle_{Co}$  は、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜のものと比べるとやや小さい。

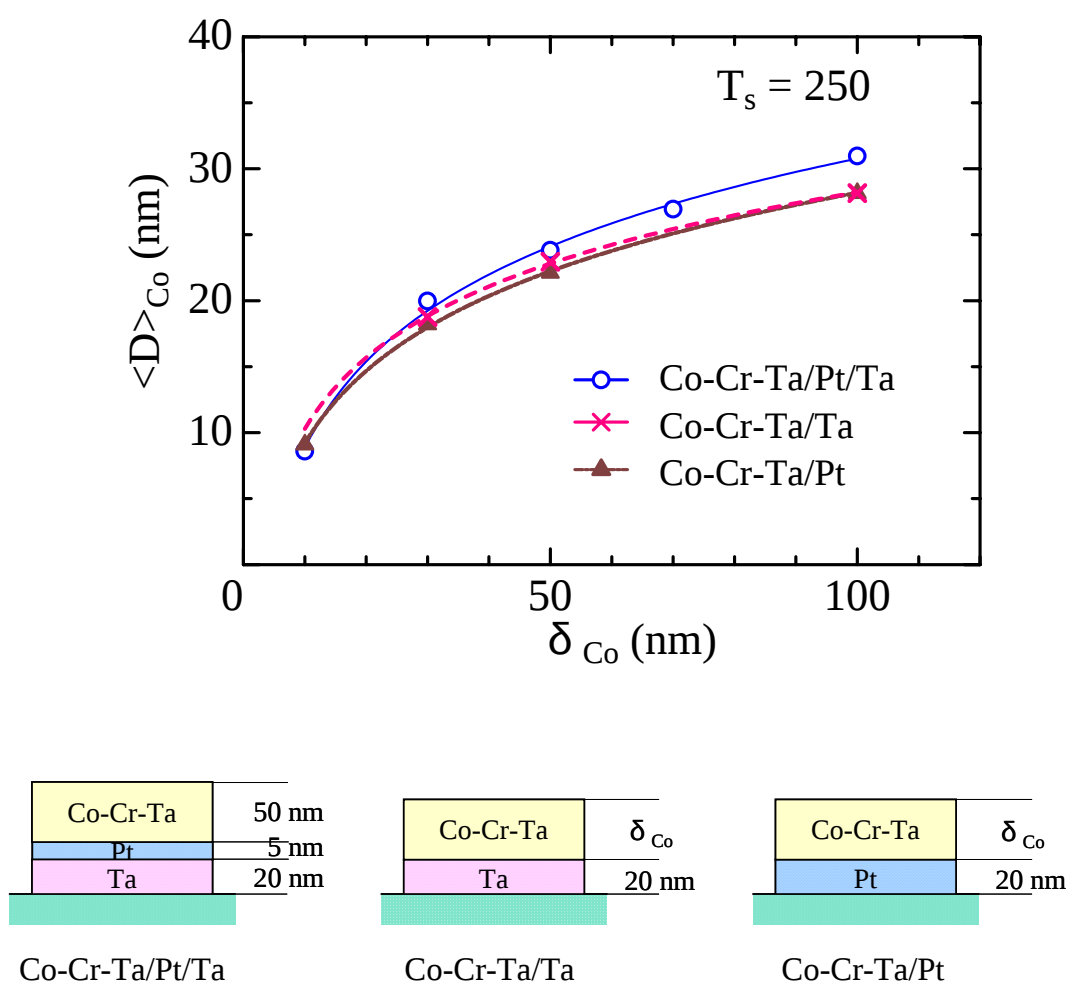


Fig. 7.9  $\delta_{Co}$  dependence of  $\langle D \rangle_{Co}$  of Co-Cr-Ta/Pt/Ta trlayered films, Co-Cr-Ta/Pt trlayered films and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

これは、下地層となっているPt層の $\delta_{\text{Pt}}$ が小さいため、Co-Cr-Ta 結晶子のグレインサイズが小さくそれが影響しているためと考えられる。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜による結晶子は膜厚方向に対しては大きな変化は見られないようである。

磁気特性について、 $\delta_{\text{Co}}$  が 100 nm のときの Co-Cr-Ta/Ta、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と Co-Cr-Ta 単層膜の規格化 M-H ループを Fig. 7.10 に示す。ここで、 $\delta_{\text{Ta}}$ と $\delta_{\text{Pt}}$ はともに 20 nm である。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜は Pt 二層膜と比べるとループの傾きが低い。Pt と Ta の容易軸に対する磁化ループの違いを調べるため、 $H_c$  近傍におけるループの傾きの $\delta_{\text{Co}}$ 依存性を求めたところ、Fig. 7.11 のようになった。Co-Cr-Ta/Pt 二層膜では、 $\delta_{\text{Co}}$ が小さくなるとM/Hの値が急激に上昇するが、Co-Cr-Ta/Ta二層膜ではそのような特異な現象は見られない。Co-Cr-Ta と Pt は、 $\delta_{\text{Co}}$ が小さくなると界面磁気異方性による磁化機構の変化が生じる兆候が見られるが、Co-Cr-TaとTaの間ではこうした要因は存

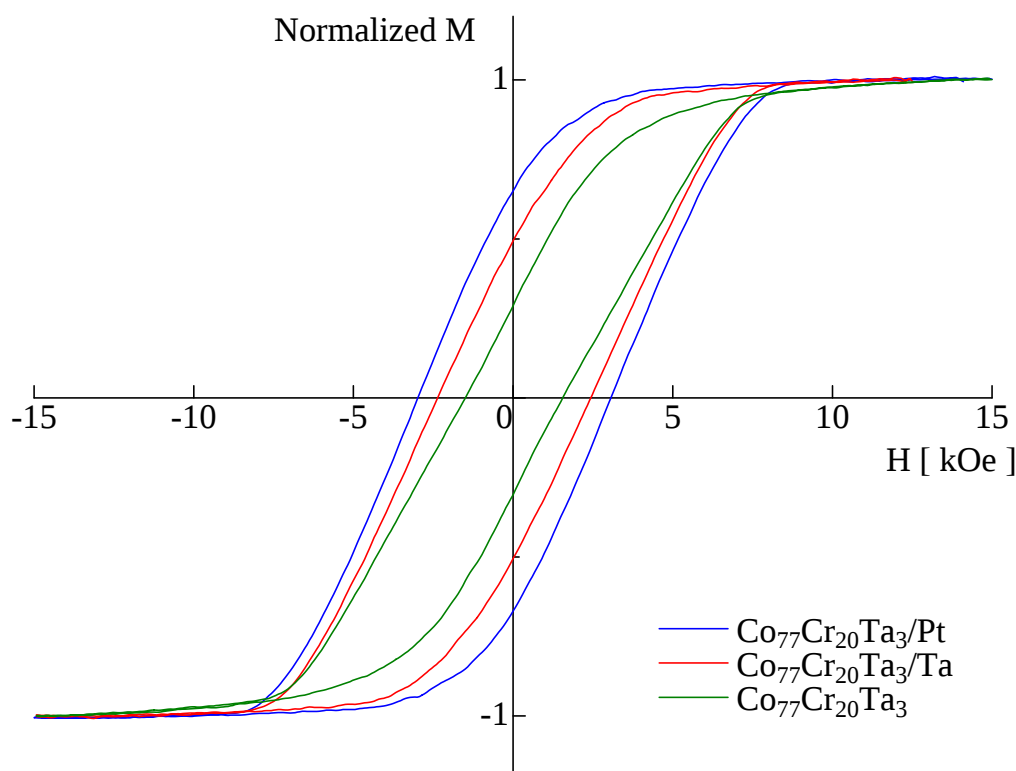


Fig. 7.10 M-H loops of Co-Cr-Ta/Ta, Co-Cr-Ta/Pt and Co-Cr-Ta films with  $\delta_{\text{Co}}=100$  nm,  $\delta_{\text{Pt}}=20$  nm and  $\delta_{\text{Ta}}=20$  nm, respectively.

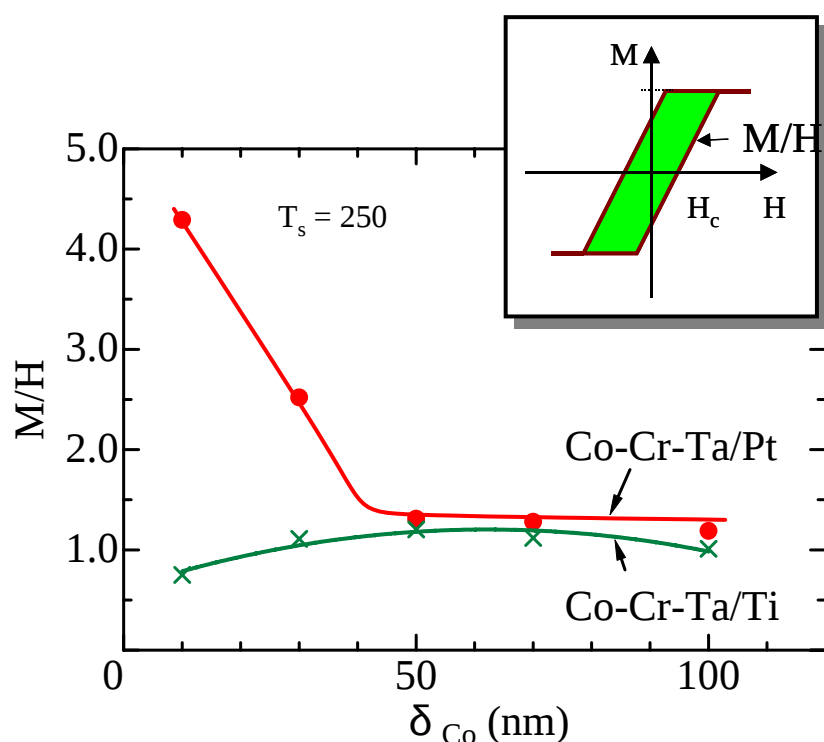


Fig. 7.11  $\delta_{Co}$  dependence of  $M/H$  for Co-Cr-Ta/Ta and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films.

在しない。そのため、磁化ループに変化は見られずしたがって交換結合の変化も生じない。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜では結晶異方性以外の磁気異方性を引き出すことはできないものと見受けられる。

Co-Cr-Ta/Ta 二層膜と Co-Cr-Ta/Pt 二層膜における  $H_c$  と  $S$  の  $\delta_{Co}$  依存性をそれぞれ Fig. 7.12 と Fig. 7.13 にそれぞれ示す。Co-Cr-Ta/Ta 二層膜と Co-Cr-Ta/Pt 二層膜とでは  $H_c$  の大きな違いは見られない。 $\delta_{Co}$  が 10 nm 程度の超薄膜になると Ta 二層膜では  $H_c$  の減少がやや大きくなる。これは、積分強度特性からもわかるように  $\delta_{Co}$  が 10 nm では得られておらず良質な強磁性粒子がこの  $\delta_{Co}$  では形成されていないためと考えられる。 $S$  についてみると、Ta 二層膜の  $S$  は Pt 二層膜よりも小さい。 $H_c$  の変化が同じで  $S$  に違いが見られる理由として、M-H ループの傾きにある。M-H ループおよび  $M/H$  の  $\delta_{Co}$  依存性から Ta 二層膜は  $\delta_{Co}$  が小さくなるほど Pt 二層膜との間に傾きの差が大きくなる。これが  $S$  の差異に反映しており、 $\delta_{Co}$  が 30 nm 以下で  $S$  の違いが顕著になっている。

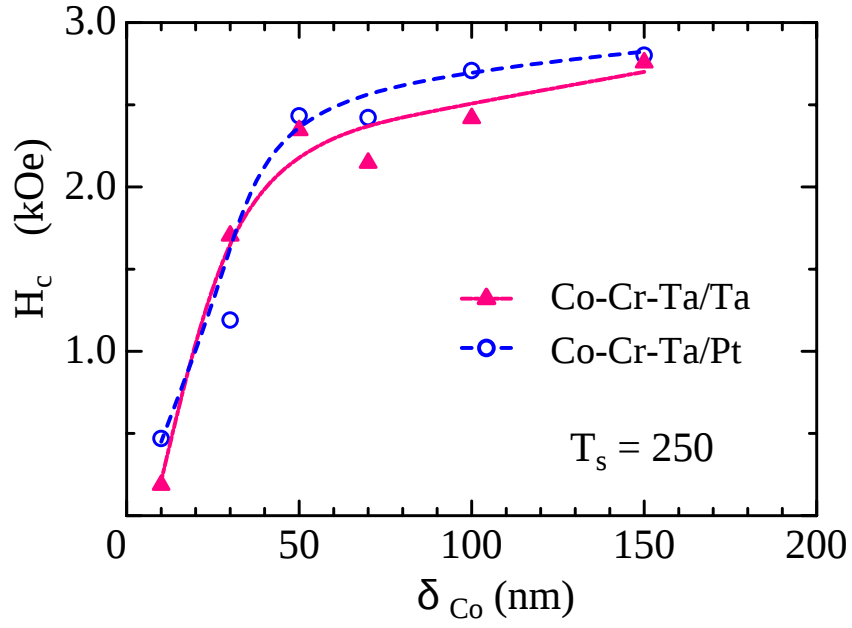


Fig. 7.12  $\delta_{Co}$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Ta bilayered films and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films with  $\delta_{Ta} = \delta_{Pt} = 20$  nm.

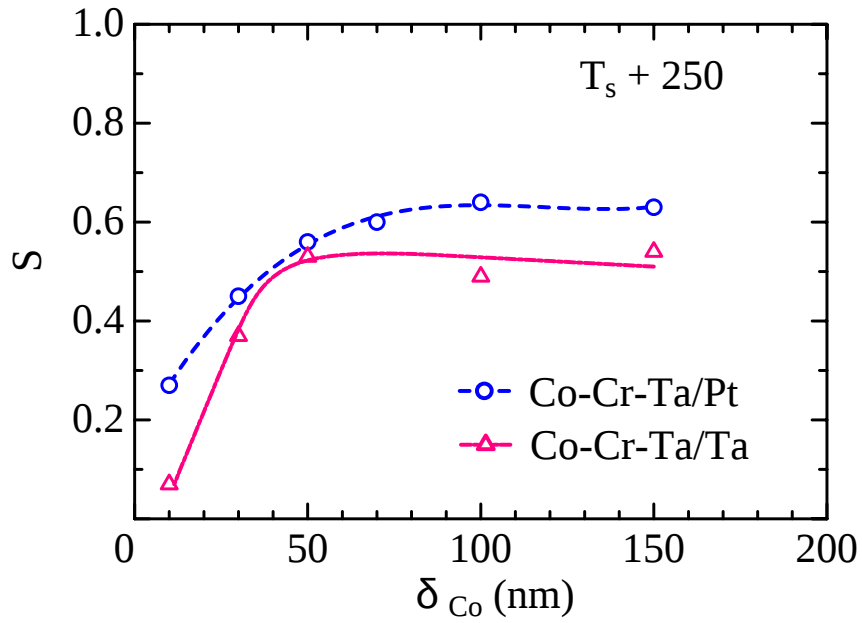


Fig. 7.13  $\delta_{Co}$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Ta bilayered films and Co-Cr-Ta/Pt bilayered films with  $\delta_{Ta} = \delta_{Pt} = 20$  nm.

Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の  $H_c$  と  $S$  を、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜、Co-Cr-Ta/Pt 二層膜と比較した結果を Fig. 7.14 と Fig. 7.15 にそれぞれ示す。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜では  $\delta_{Co}$  が 30 nm までは 2 kOe 以上の  $H_c$  をもつことがわかった。しかし、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜と比べると  $\delta_{Co}$  が 20 nm ではもはや  $H_c$  の減少が大きく超薄膜レベルでは高い  $H_c$  を得るのが困難である。Pt/Ti 下地層のように、Ti(002)と Pt(111)の海面整合性による配向性の向上が、Pt/Ta 下地層にはない。Pt/Ta はあくまでも Pt(111)が基板に直接堆積されるよりは向上しているだけにとどまっており、Pt の結晶成長を飛躍的に高めてはならず、したがって配向性も大きく改善されていない。これらの結果より Co-Cr-Ta/Pt/Ta の  $H_c$  は、Pt 二層膜よりは優れるが、Pt/Ti 複合下地層を用いた三層膜よりは劣るものとなった。Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の  $S$  もそれに反映して  $\delta_{Co}$  の小さい 30 nm まで 0.6 と高い値を保ちつづけた。しかし、Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜ほど、小さい  $\delta_{Co}$  で  $S$  を 0.6 まで維持できなかった。今後の 同様に  $S$  の  $\delta_{Co}$  依存性を図に示す。 $\delta_{Co}$  の小さい領域で  $H_c$  が増大したため高密度磁気記録媒体の開発に向けては、 $\delta_{Co}$  を 20 nm で磁気特性が急激に減少しない記録層にしたいところである。Pt/Ta 下地層はさらに何らかの形で記録層の垂直磁気異方性を高める工夫が必要であるといえる。

これらの結果から、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜は、Co-Cr-Ta 単層膜と比べると結晶配向性や磁気特性を改善できるが、Pt や Ti 下地層二層膜よりは劣るものとなった。また、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の結晶配向性、磁気特性は、Pt 下地層よりも改善できるが Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜のほうが優れた特性を示すことがわかった。しかし、b.c.c.構造をもつ Ta 層の上でも Pt(111)を配向でき、Co-Cr-Ta 記録層の結晶配向性や磁気特性を高められるので、たとえば記録層を垂直磁気異方性の大きい材料にするなど改善を試みれば打開策は見出せる。Pt/Ta 層は超薄記録層を堆積するための十分な下地層効果は備えており、二層膜媒体用の配向制御中間層としての役割も期待できるものと考えられる。

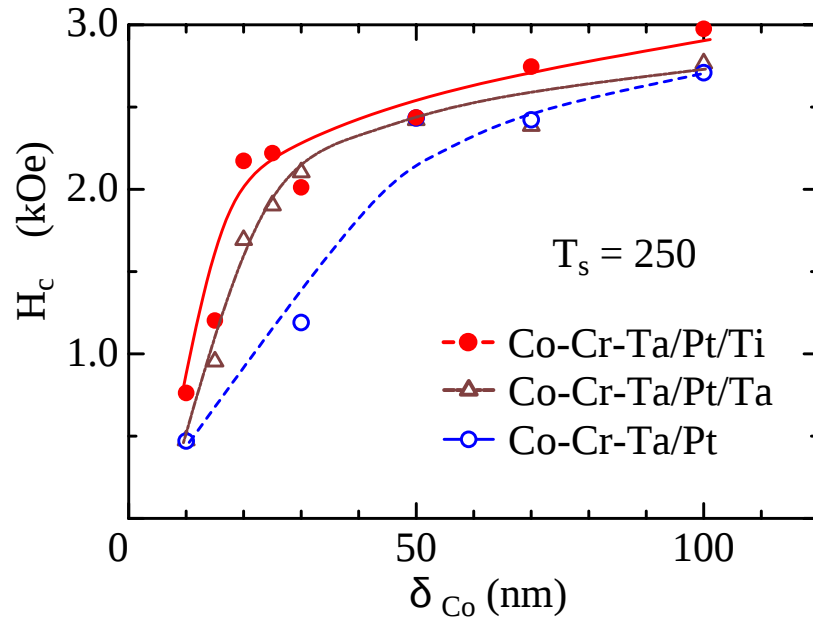


Fig. 7.14  $\delta_{Co}$  dependence of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered films and Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered films and Co-Cr-Ta/Ta bilayered films.

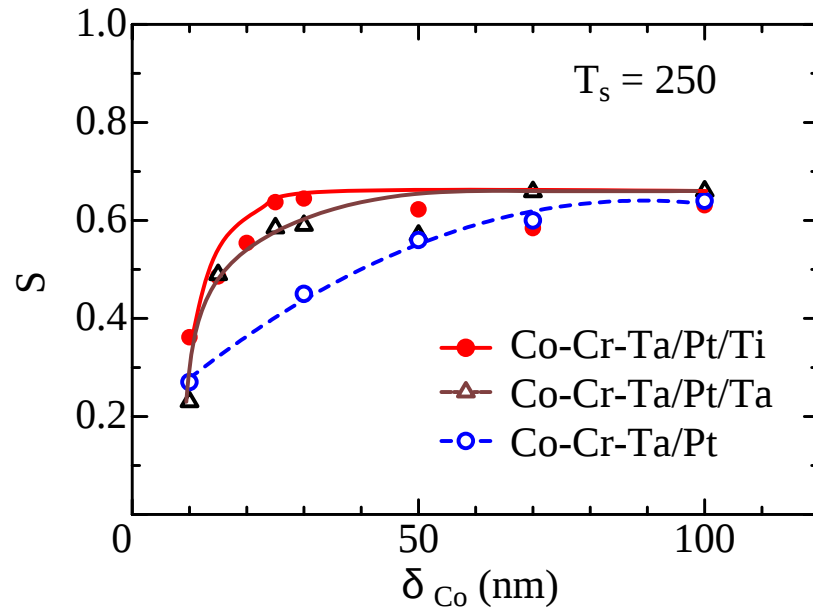


Fig. 7.15  $\delta_{Co}$  dependence of  $S$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered films and Co-Cr-Ta/Pt/Ti trilayered films and Co-Cr-Ta/Ta bilayered films.

## 7-4 Pt および Ta 中間層挿入による多層膜化

### 7-4-1 Pt 中間層による $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$ 多層膜の作製とグレインサイズの評価

Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜に Pt 中間層を挿入した $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ti}$  多層膜はグレインサイズの微細化に効果的であった。そこで、Pt/Ta 下地層を用いた三層膜でも Pt 中間層の効果調べてみた。

Pt 中間層挿入による多層膜試料の概略図を Fig. 7.16 に示す。 $\delta_{\text{Pt}}$  は 5 nm と 2 nm の二種類を用いた。Pt 中間層なしの三層膜試料と比較したグレインサイズおよび  $H_c$  の変化を調べた。

Fig. 7.17 に、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜と $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ti}$  多層膜の AFM プロファイルを示す。記録層表面の平均グレインサイズを求めたところ、Pt 中間層を挿入し、 $\delta_{\text{Co}}$  を薄くしていくにしたがって小さくなっていくのがわかる。 $\delta_{\text{Co}}$  が 15 nm の $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_3/\text{Ta}$  において、Co-Cr-Ta 層の表面グレインサイズは 19 nm と十分小さくできた。

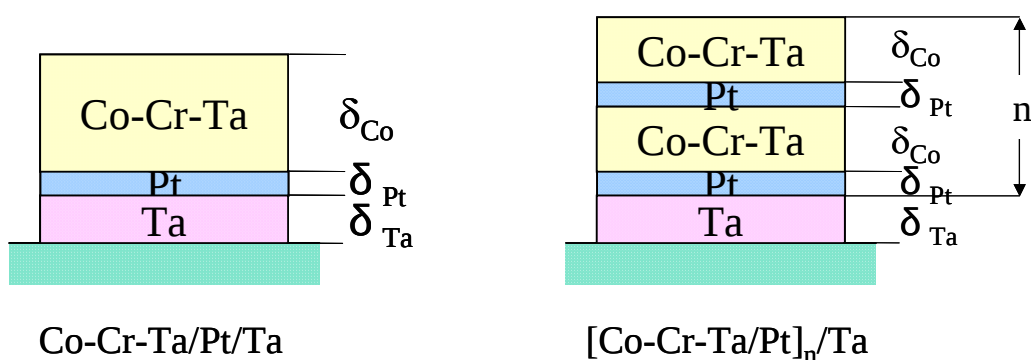
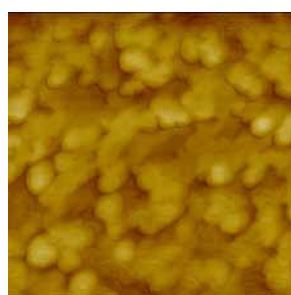
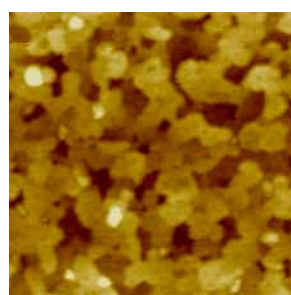


Fig. 7.16 Deposition of Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered film and  $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$  multilayered film.



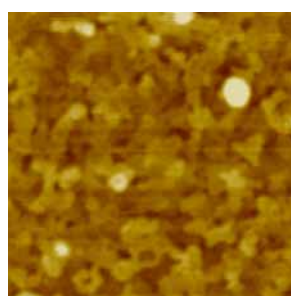
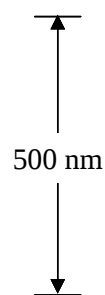
**Grain size**  
41.1 nm

|          |        |
|----------|--------|
| Co-Cr-Ta | 100 nm |
| Pt       | 5 nm   |
| Ta       | 20 nm  |



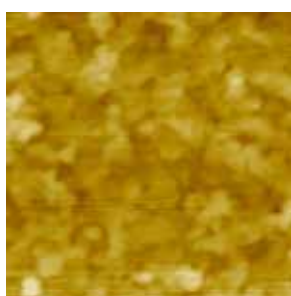
**Grain size**  
36.8 nm

|          |       |
|----------|-------|
| Co-Cr-Ta | 50 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Co-Cr-Ta | 50 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Ta       | 20 nm |



**Grain size**  
24.3 nm

|          |       |
|----------|-------|
| Co-Cr-Ta | 25 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Co-Cr-Ta | 25 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Ta       | 20 nm |



**Grain size**  
18.9 nm

|          |       |
|----------|-------|
| Co-Cr-Ta | 15 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Co-Cr-Ta | 15 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Co-Cr-Ta | 15 nm |
| Pt       | 5 nm  |
| Ta       | 20 nm |

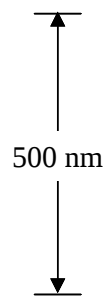


Fig. 7.17 AFM profiles of Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered film and  $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$  multilayered films.

Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜と $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$  多層膜のグレインサイズ分布をヒストグラムとして表したところ、Fig. 7.18 と Fig. 7.19 のような結果となった。三層膜から多層膜そして  $\delta_{\text{Co}}$  をほぼ同じ値にして周期数を増やしていった試料のグレインサイズは小さくな

っていき、平均グレインサイズの位置が左へシフトしていくのがわかる。また、分散も小さくなり多層化するほど均質な分布になっていった。[Co-Cr-Ta/Pt]<sub>n</sub>/Ti のときと同様、 $\delta_{Co}$  を小さくするにつれ、記録層の結晶成長が抑制されるためグレインサイズの成長の自由度も狭まる結果となる。そのため、分布の分散度も平均値に集中し、グレインサイズの均質化につながっているものといえる。

三層膜から Pt 挿入による多層膜、さらに  $\delta_{Co}$  を小さくして周期数を増やしていった一連のプロセスにおける、グレインサイズと  $H_c$  の変化を Fig. 7.20 に示す。グレインサイズは多層膜化し  $n$  を増やしていくにつれ減少していくが、 $H_c$  についてみると  $\delta_{Co}$  が 25 nm までは大きな減少がなく、ほぼ 2 kOe オーダーの一定値を保った。しかし、 $\delta_{Co}$  が 15 nm になると、 $H_c$  の減少が生じ、グレインサイズが小さくなったとはいえ 1 kOe となり実用的な特性とはいえない。 $\delta_{Co}$  が 15 nm では Co-Cr-Ta の初期成長領域の影響が大きく良質な磁性粒子を形成できないのが  $H_c$  減少の最大の理由である。結晶磁気異方性による磁気特性の向上には現在の環境では  $\delta_{Co}$  が 15 nm では困難である。極高真空レベルの排気環境があればさらなる向上が予想される。

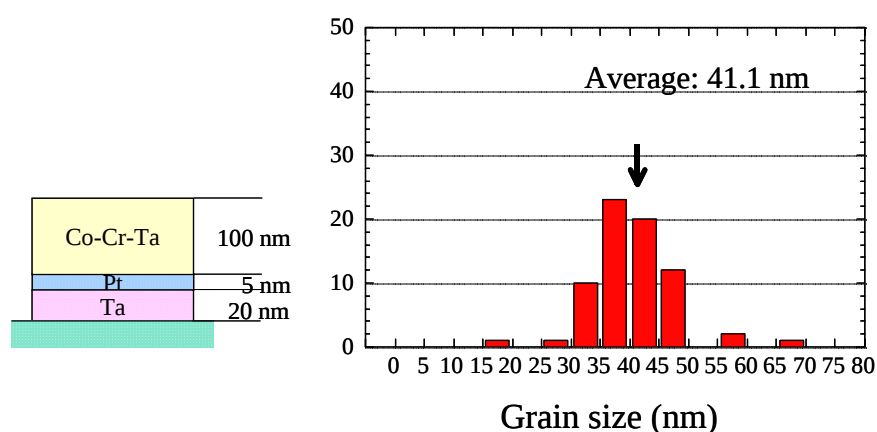


Fig. 7.18 Distribution of Co-Cr-Ta grains for Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered film.

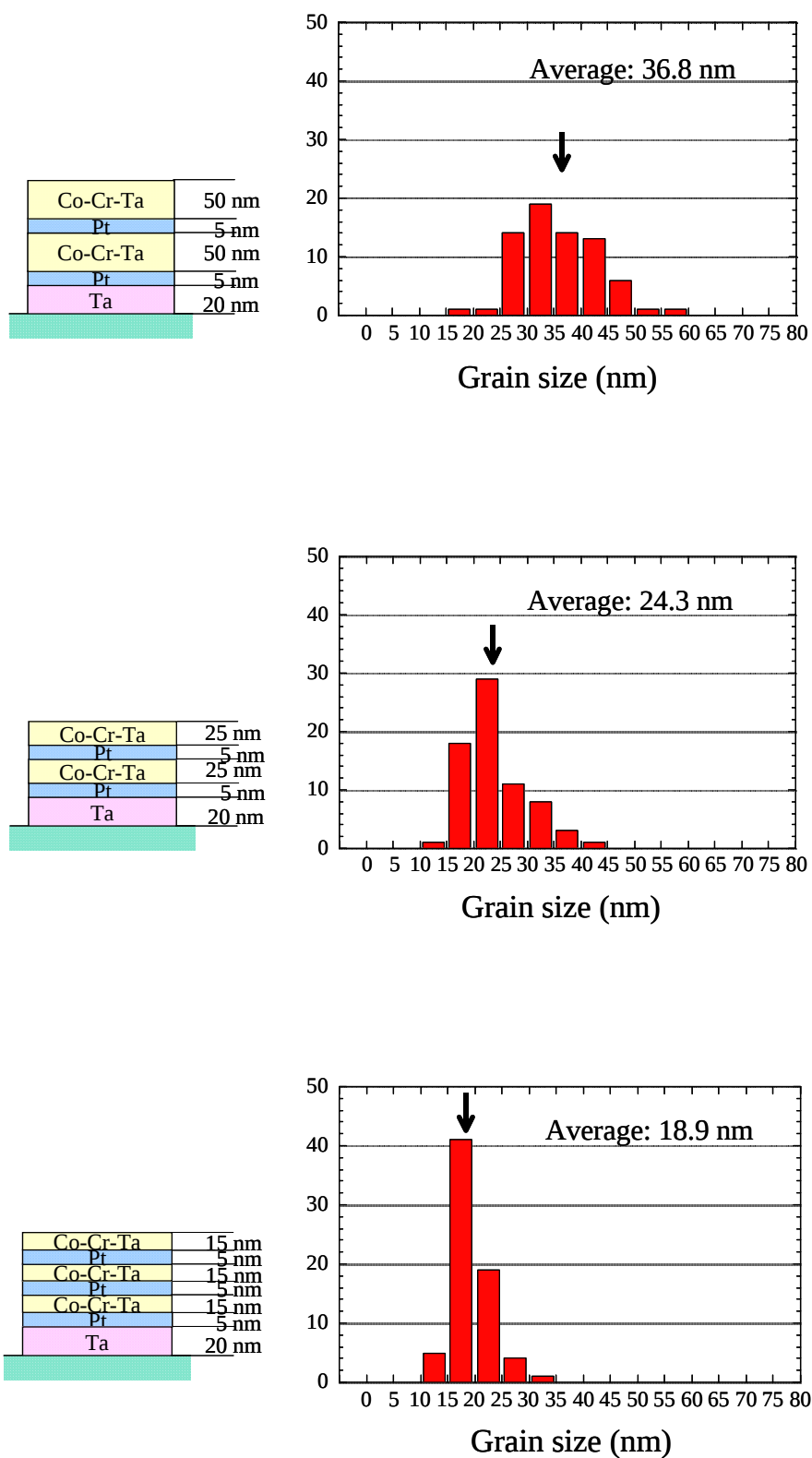


Fig. 7.19 Distribution of Co-Cr-Ta/Pt grains for  $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$  multilayered films.

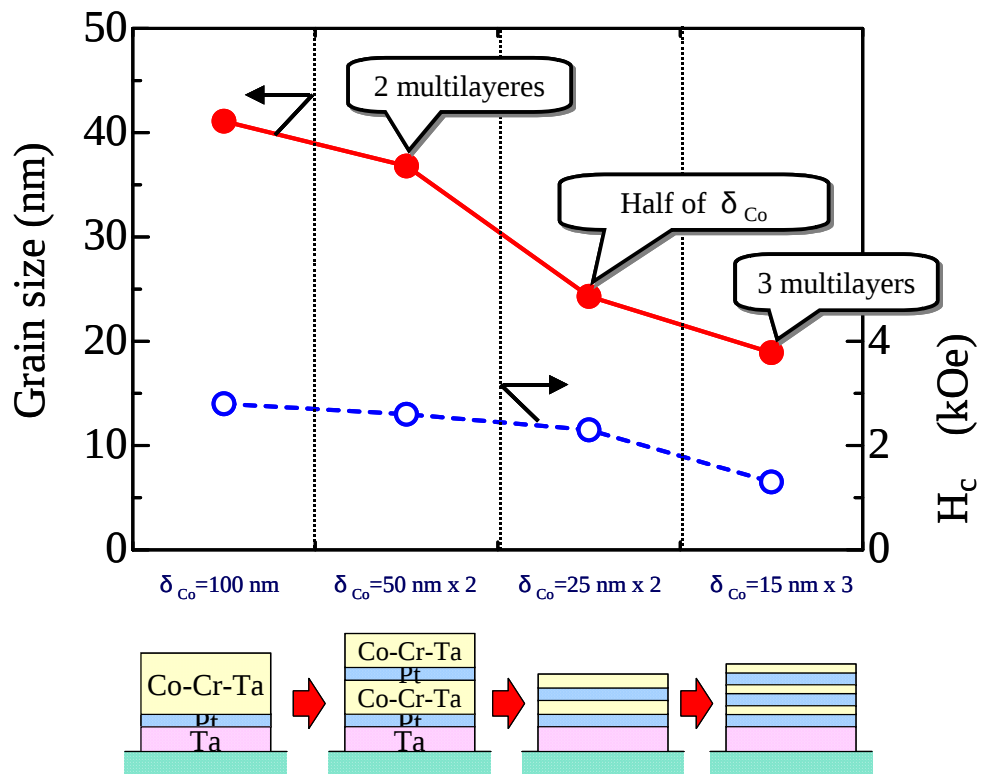


Fig. 7.20 Changes of grain size and  $H_c$  .

#### 7-4-2 Ta 中間層による[Co-Cr-Ta/Ta]<sub>n</sub> 多層膜の作製とグレインサイズの評価

Ta 二層膜でも  $H_c$  が生じることはすでに示された。そこで、Ta を中間層として多層膜化し  $H_c$  の変化を調べてみるのは興味がある。そこで、Pt 中間層による[Co-Cr-Ta/Pt]<sub>n</sub> と比較した[Co-Cr-Ta/Ta]<sub>n</sub> 多層膜の作製と  $H_c$  の変化を調べた。[Co-Cr-Ta/Ta]<sub>n</sub> 多層膜の概略を Fig. 7.21 に示す。基板上に堆積する Ta 下地層は 25 nm とした。これは Pt/Ta と同じ層厚にするために設定したものである。

Fig. 7.22 に[Co-Cr-Ta/Ta]<sub>n</sub> 多層膜と[Co-Cr-Ta/Pt]<sub>n</sub> 多層膜の  $H_c$  の変化を示す。[Co-Cr-Ta/Ta]<sub>n</sub> 多層膜の  $H_c$  は Pt 多層膜よりも小さく、 $\delta_{Co}$  が 15 nm では  $H_c$  垂直の減少は著しい。図に示すように Co-Cr-Ta/Ta 二層膜の  $H_c$  は Co-Cr-Ta/Pt 二層膜のもの比べて小さく、 $\delta_{Co}$  が小さいときほどその差が大きい。多層膜にすることで中間層と記録層の間に初期成長層が形成されてしまうため、Ta 中間層の場合、結晶が不良となる領域が Pt よりも多い。その結果、多層膜構造にすると  $H_c$  が大きく減少してしまう。Co-Cr-Ta/Ta を多層膜にしていっても、Pt 中間層よりも  $H_c$  は小さく、Pt 中間層のほうが優位性は高い。Co-Cr-Ta/Ta 多層膜化には他の手法で  $H_c$  を高める工夫が必要である。

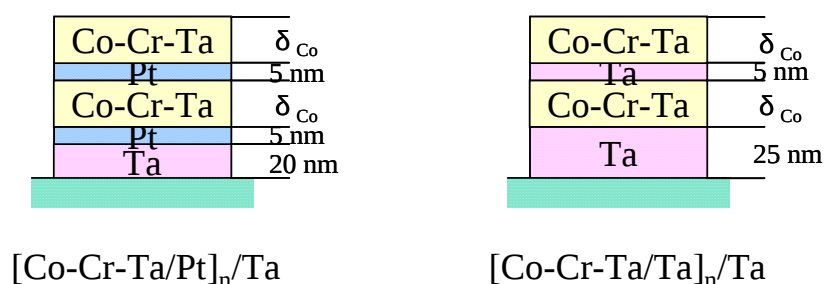


Fig. 7.21 Deposition of [Co-Cr-Ta/Ti]<sub>n</sub>/Ti multilayered film.

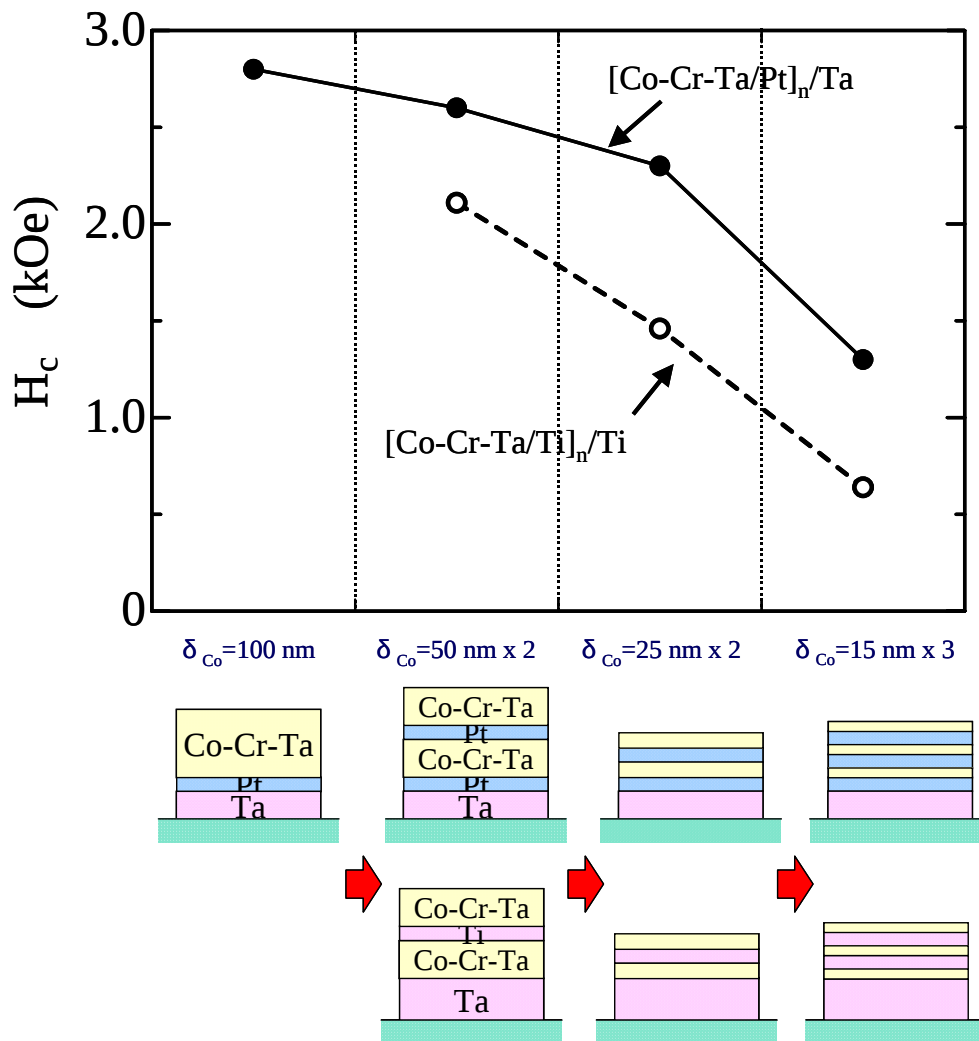


Fig. 7.22 Changes of  $H_c$  for  $[Co-Cr-Ta/Pt]_n/Ta$  multilayered films and  $[Co-Cr-Ta/Ta]_n/Ta$  multilayered films.

#### 7-4-3 下地層厚依存性

Pt/Ta 複合下地層を b.c.c. 構造の裏打ち軟磁性用配向制御層として用いるには  $t$  と Ta を超薄膜にしなければならない。そこで、下地層と Pt 中間層をより薄くした Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜と  $[Co-Cr-Ta/Pt]_n/Ta$  多層膜の作製を試み、Pt/Ta 下地層と Pt 中間層の最適化を調べた。

総記録層厚を 50 nm に固定して  $\delta_{Pt}$  を 5 nm から 2 nm に、そして  $\delta_{Ta}$  を 20 nm から

3 nm にしていったときの Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜と $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n\text{Ta}$  多層膜の  $H_c$  の変化を Fig. 7.23 に示す。三層膜のほうが  $H_c$  が高いのは、Pt 中間層を挿入することによりその上の Co-Cr-Ta 層に初期成長層が形成されてしまうため、その部分だけ良質な磁性層が失われてしまい、 $H_c$  を損失しているためである。三層膜、多層膜のどちらも  $\delta_{\text{Pt}}$ 、 $\delta_{\text{Ta}}$  を小さくしていても大きな減少は見られない。特に、 $\delta_{\text{Pt}}$ 、 $\delta_{\text{Ta}}$  をそれぞれ 2

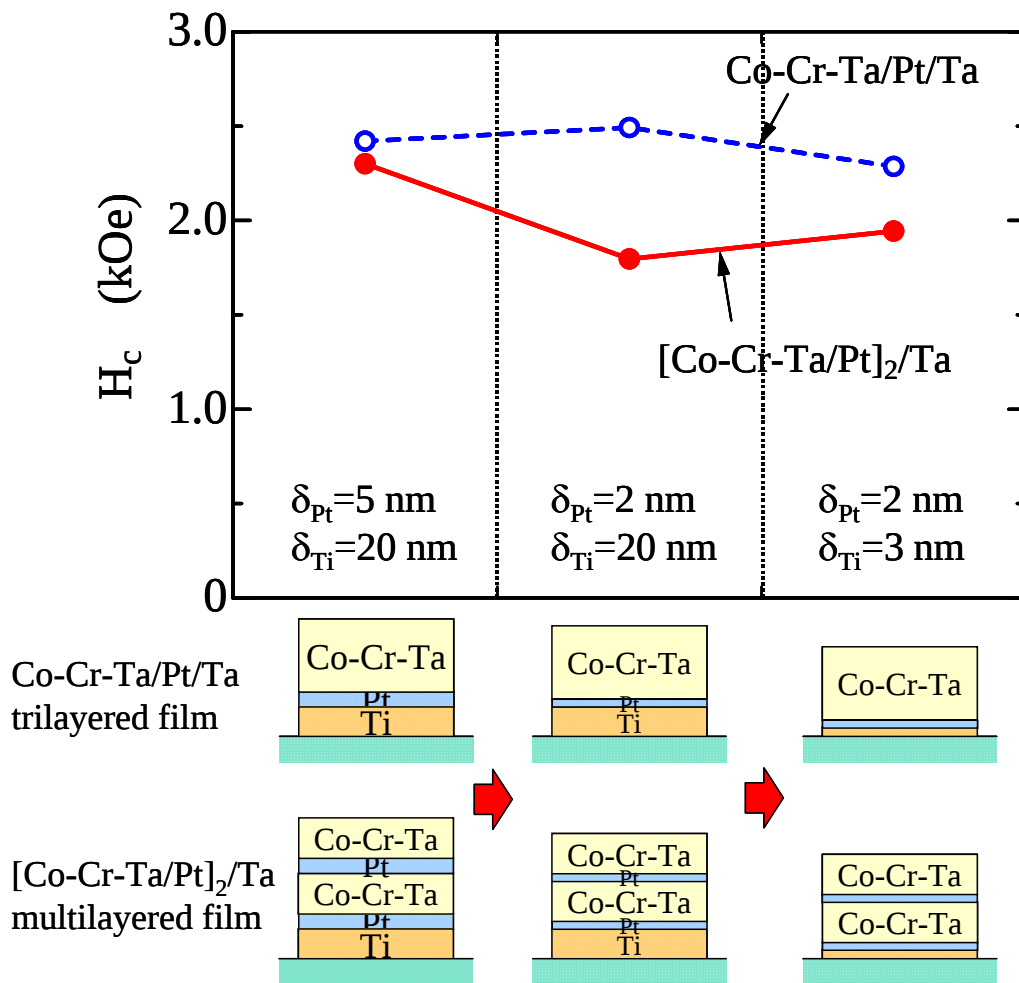


Fig. 7.22 Changes of  $H_c$  for Co-Cr-Ta/Pt/Ta trilayered films and  $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n\text{/Ta}$  multilayered films on various  $\delta_{\text{Pt}}$  and  $\delta_{\text{Ta}}$ .

nm と 3 nm の合計 5 nm と薄い総下地層厚にしても、 $H_c$  を得るには十分である。5 nm 程度になれば裏打ち層と記録層との間の磁気スペーシングも小さい。これより薄い Pt/Ta 層が望ましいがこれ以下になると  $H_c$  の減少が著しくなることも予想される。Pt は薄いバッファ層上でも十分 Co-Cr-Ta 記録層の  $H_c$  を高めるだけの役割を担っており、また Ta 上でも  $\delta_{Pt}$  が 2 nm でもその効果を発揮できる知見が得られた点は大い。これらの結果から単層垂直媒体用下地層としてだけでなく b.c.c. 構造の Ta 膜上にシード層として Pt 層を用いた Pt/Ta は、b.c.c. 構造型の軟磁性層の層間インターフェースに有用であるといえる。近い将来、この構造をもつ裏打ち軟磁性層が垂直二層媒体として開発されれば、この Pt/Ta 複合型の配向性魚層は大いに役立つであろう。

## 7-5 まとめ

Co-Cr 記録層用下地層として、b.c.c.構造をもつ Ta と Pt を組み合わせた Pt/Ta 複合下地層を考案した。今回、Co-Cr-Ta/Ta 二層膜、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜ならびに [Co-Cr-Ta/Ta] $n$  多層膜の堆積と、結晶性・磁気特性の評価をした。f.c.c. Pt と b.c.c. Ta という結晶構造の違いがあるにもかかわらず、興味深い知見が得られた。本性で得られた結果を以下にまとめる。

1. Ta をバッファ層としてその上に Pt 層厚  $\delta_{Pt}$  を 5 nm 堆積した Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜では、Pt(111)の回折ピークがブロードではあるが、わずかに生じた。Pt(111)配向が得られたことにより、Co-Cr-Ta(002)の回折ピークも大きくなり、記録層における結晶成長の促進が見られた。
2. Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜における記録層の結晶成長促進は、同じ  $\delta_{Pt}$  をもつ Co-Cr-Ta/Pt 二層膜よりも優れている。基板上に直接 Pt を堆積するよりも何らかの材料でコーティングをした後、Pt を堆積させるほうが Pt(111)配向を促進できることがわかった。
3. Pt(111)は b.c.c.構造の Ta 上でも配向することがわかった。Ta は b.c.c.構造をもつ裏打ち軟磁性層が開発されたとき、裏打ち層と記録層の中観想的な役割を担うのインターフェースとして適しているといえる。
4. Co-Cr-Ta/Ta 二層膜は基板温度  $T_s$  が高くなるほど  $\Delta\theta_{50}$  が高くなり、単層膜と同じような特性を持つ。Co-Cr-Ta と Ta の間には界面における整合性はないため、Ta Co-Cr-Ta 単層膜が堆積しただけにすぎない。 $\Delta\theta_{50}$  は Co-Cr-Ta 単層膜よりも優れており、Ta 二層膜のほうが基板上に堆積するよりは効果的である。
5. Co-Cr-Ta/Ta 二層膜の  $\Delta\theta_{50}$  は  $\delta_{Co}$  に対して変動が大きい。また Pt 二層膜よりも大きな値で、 $c$ 軸配向性はよくない。Ta 下地層は、Pt 下地層のような記録層との界面整合性はないため、顕著な配向性向上は生じない。
6. Co-Cr-Ta/Pt 三層膜では Pt/Ti 複合下地層と比べ  $\Delta\theta_{50}$  の  $\delta_{Co}$  依存性は劣るもの、Pt 下地層と比較すると優れている。Pt は基板上で堆積するよりも高真空環境内で

堆積されたバッファ層上に堆積するほうが結晶性のよい超薄が得られることから、Pt を用いた記録膜は Pt を中間にはさんだ三層膜構造のほうが配向性向上に効果的である。

7. Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜の垂直保磁力  $H_c$  は、 $\delta_{Co}$  が 30 nm で 2 kOe と高い値が得られ、垂直角形比  $S$  も 0.6 と良好であった。これは、Pt 二層膜よりも優れた特性である。しかし、 $\delta_{Co}$  が 30 nm 以下で  $H_c$  が急激に減少し Pt/Ti 下地層のように  $\delta_{Co}$  が 20 nm で 2 kOe を保持できなかった。
8. Co-Cr-Ta グ레인サイズを微細化する方法として Pt 中間層を挿入した  $[Co-Cr-Ta/Pt]_n/Ta$  多層膜は、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜よりもグレンサイズを微細化でき、分散を小さくできたため均質なサイズ分布となった。多層膜化によるグ레인サイズの微細化にもかかわらず、 $H_c$  は  $\delta_{Co}$  が 25 nm までは減少せず 2 kOe を保ちつづけた。しかし、 $\delta_{Co}$  を 15 nm では  $H_c$  が著しく減少し、実用的ではない苦なった。
9.  $[Co-Cr-Ta/Ta]_n$  多層膜は、 $\delta_{Co}$  を小さくし  $n$  を増やしていくと  $[Co-Cr-Ta/Pt]_n/Ta$  多層膜と比べ  $H_c$  の減少が大きい。Ta 中間層を挿入しても職成長領域が各周期で増大するため良質な磁性層の割合が減少し、 $H_c$  が減少してしまうものとかが得られる。Ta を用いた多層膜構造は記録層の磁気特性を劣化させるにすぎず、効果的ではなかった。
10. Pt/Ta 下地層厚の最適化として、 $\delta_{Pt}$  を 2 nm、 $\delta_{Ta}$  を 3 nm まで小さくした超薄下地層を用いてもその上に堆積された Co-Cr-Ta の  $H_c$  は  $\delta_{Co}$  が 50 nm と高い値を得た。Ta バッファ層を薄くしても Pt には  $H_c$  を減少する要因にはならなかった。この超薄 Pt/Ta 層は、裏打ち層と記録層の配向制御中間層として有用である。

Pt/Ta 複合下地層は現行の単層垂直記録媒体用下地層には不向きであるが、将来 b.c.c. 構造をもつ裏打ち層の登場で配向制御中間層として発揮できると期待される。垂直二層媒体開発の基礎研究のひとつとして、Pt/Ta 複合下地層は意義深い知見を得たものといえる。

## 第 8 章 将来展望

本研究では下地層の配向性を高める点に重点をおき、Co-Cr 系垂直磁気記録媒体用超薄記録層の作製を行ってきた。さらに、超薄膜レベルの強磁性試料を測定するため、異常 Hall 効果を用いて磁化成分の容易軸方向の変化を調べた。配向制御下地層の役割と強磁性超薄膜の磁化機構解析で得られた知見が、磁気記録分野において今後貢献できる役割、ならびに展望について以下にまとめる。

### 1. 垂直磁気記録媒体の高密度化と堆積プロセスの重要性

磁気記録媒体にとって開発上最も重要な位置付けをもっているのが、グレインサイズの微細化を実現することである。高い垂直保磁力  $H_c$  を保持しつつ 10 nm 程度の超薄膜を堆積するためには下地層の役割は大きい。本研究での非磁性 Co-Cr 合金は記録層との整合性をもっともよい材料であるが、配向性を高める手法が磁気特性を向上させるのに有用であることを見出している。これは、より綿密な薄膜作製プロセスの重要性を示唆している。言い換えれば、配向を高まるように丁寧な膜を作ることが高記録密度媒体にとって必要な技術となる。

### 2. 配向制御下地層による超薄記録層堆積の高記録密度特性実現の寄与

高記録密度垂直磁気記録媒体に必要な強磁性超薄膜を得るには、界面におけるヘテロエピタキシャル性の優れた下地層材料が有力な候補となる。今回導入した Pt は Ti よりも界面整合性がよい。特に Pt は Ti との複合下地層によりその効果を存分に発揮し、10 nm レベルの強磁性超薄膜の結晶性・磁気特性の改善とグレインサイズの微細化を促進できる。Ti と Ti-Cr 合金を複合させた下地層同様、複合下地層は灰硬度を高めるのに有用であり、今後の垂直磁気記録媒体には単層型下地層ではなく配向性を高める材料を複合させた下地層の技術が主流となるであろう。

### 3. 記録層のグレインサイズの微細化促進と中間層の役割

結晶磁気異方性を用いた垂直記録媒体では、下地層や記録層厚の薄層化だけでは物理的なグレインサイズの大幅な現象は限界がある。そのために、中間層を挿入する工夫がされている。今後もこのような手法で微細化技術は発展するが、初期成長層を形成しにくい材料を用いなければならない。垂直磁気記録媒体における記録層のグレインサイズは 10 nm 程度が要求されるようになった。本研究で用いた Pt は下地層だけでなく中間層でも有用であり  $H_c$  の現象も少ない。下地層と中間層を同一材料で利用できるのも工業生産上好ましい。

#### 4. 単層垂直媒体の二層垂直媒体への応用と下地層の役割

50 Gbits/in<sup>2</sup> 異常の線記録密度特性が垂直二層媒体で実証され、単磁極ヘッドと裏打ち軟磁性層を組み合わせた垂直磁気記録媒体の実用化が加速化してきている。これまで培われてきた裏打ち層をもたない単層垂直記録媒体の研究成果は今後、二層媒体に継承されるものと予測される。下地層も今後は裏打ち層と記録層間の配向制御中間層として 5 nm 以下の超薄膜化が要求される。単層媒体で用いられてきた下地層は記録層の配向制御を高めるだけでなく、裏打ち層との界面におけるインターフェースとしての役割が大きくなる。そういった意味でも今回の Pt/Ti 複合下地層は 5 nm でも  $H_c$  が 2 kOe を得られており、二層垂直媒体用の配向性御そうとして応用できる。また軟磁性特性の優れた裏打ち層の研究が高まりつつあり、たとえば b.c.c. 構造をもつものが提案されることも十分ありえる。Pt/Ta 複合下地層は、こうした状況に即対応できる配向性魚層の候補として有力となる。

#### 5. 人工格子多層膜による垂直磁気記録媒体の開発

磁気記録媒体でも、Co/Pt や Co/Pd<sup>5</sup>人工格子多層膜を応用する動きが高まっている。これは、Co-Cr 軽合金膜よりも 3 kOe 以上の高い  $H_c$  と垂直角形比  $S$  が得られる特徴を活用しようというものである。また、交換結合の強い M-H ループ特性も大きな  $S$  を得るのに有用とされている。ヘッドが高性能となり、3 kOe 程度の  $H_c$  をもつ媒体でも記録磁界を書き込めるようになり、こうした 5.人工格子多層膜の磁気記録媒体への応用できるか検討されている。5.人工格子多層膜の磁化機構は界面異方性が大き

な役割を持っているといわれている。Co-CrとPtを5.人工格子構造に堆積すれば界面異方性だけでなく偏析構造による磁気特性を発揮できる。長期的展望での新垂直磁気記録媒体として5.人工格子多層膜は検討の価値は高く、今回のPt下地層・中間層の研究はその基礎的知見としての大きな意義をもっている。

#### 6. 異常 Hall 効果による磁化機構解析と磁気デバイスへの応用

強磁性超薄膜の磁化状態をするのは、今後の高記録密度媒体の実現に欠かせない要素である。異常 Hall 効果によるホール電圧測定から調べられることがわかった。この測定方法は印加磁界を変化させて試料の容易軸方向の手がかりが得られるなど、多彩な測定の可能性を秘めている。また、垂直二層媒体の磁化状態の解析も今後は薦めていくべき課題となる。異常 Hall 効果は面内 Hall 効果と異常 Hall 効果を個別に測定できる。これを利用して、記録時の垂直二層媒体における記録層と磁化状態と裏打ち層の面内磁化状態を解析できることが期待できる。また、記録磁化の部分だけを測定するのも可能で、試料全体ではなく記録磁化状態だけに着目した解析手法にも応用できる。磁気記録媒体の磁化機構を知る研究は開拓段階にあり、異常 Hall 効果による磁化測定の期待は今後ますます高まるものと予想される。

## 第9章 結論

本研究は、高密度・低ノイズレベル特性を有する Co-Cr 系垂直記録媒体の開発を目指し、高い垂直保磁力かつ優れた結晶配向性を兼ね備えた強磁性超薄記録層を堆積するための配向制御制御下地層の研究に取り組んだ。さらに、異常 Hall 効果を用いた強磁性薄膜の磁化機構の解析を行った。非磁性 Co-Cr 合金下地層の基板温度最適化ならびに Pt 下地層と Ti、Ta を複合させた Pt/Ti、Pt/Ta 下地層導入による Co-Cr 記録層は c 軸配向性と高い垂直保磁力をもつ Co-Cr 超薄記録層の堆積できる成果が得られた。また、異常 Hall 効果を用いた Co-Cr 超薄膜の磁化状態を、印加磁界角度を変化させて磁化状態を解析できる手法が見出せた。以下に、本研究の成果をまとめる。

1. 非磁性 Co-Cr 合金を下地層とした ferro-Co-Cr-Ta/para-Co-Cr 二層膜を、下地層を結晶配向性が最良となる基板温度  $T_s$  で、記録層を  $H_c$  の最高値となる  $T_s$  で堆積する基板温度最適化は、従来の同一  $T_s$  で堆積するよりも結晶配向性の向上と  $H_c$  が増大できた。非磁性 Co-Cr の  $T_s$  を 150 ~ 200 とするのが最適値である下地層の結晶配向性を高めれば、記録層の c 軸配向性と  $H_c$  を高められることを示している。低ノイズレベル特性を得るのに有用な非磁性 Co-Cr 合金の堆積プロセスを改善する方法としてこの結果は有用である。
2. 高  $T_s$  で結晶配向性の優れた下地層として、新たに Pt を下地層とした Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を作製した。 $T_s$  を 250 で下地層と記録層を堆積すると、Pt の (111) の高い配向性を反映して記録層の結晶性を高めることができた。さらに高い  $H_c$  が得られ、記録層厚  $\delta_{Co}$  が 50 nm でも 2 kOe が得られた。記録層の c 軸分散角  $\Delta \theta_{50}$  も  $\delta_{Co}$  が小さくても変動が見られず、一定値となった。これは Pt(111)面と Co-Cr-Ta(002)の界面における整合性が良好である点が反映しているものといえる。
3. Co-Cr-Ta/Pt ディスクを作製したところ、高記録密度領域においてもノイズレベ

ルの増大を示さなかった。S/N 特性はこのノイズレベル特性を反映して線記録密度の高い領域でも急激な降下を生じなかった。この結果は、垂直磁気記録媒体を開発する上で重要な低ノイズ媒体を実現する上で Pt 下地王媒体の有用性が示された。

4. 異常 Hall 効果を用いた Co-Cr 超薄膜の垂直磁化成分を測定するシステムを構築した。従来の振動試料型磁力計 (VSM) では困難であった 10 nm オーダーの超薄膜でも大きな磁化ループ出力が得られ、膜厚が薄いものほどよい。また、カーループトレーサの欠点である印加磁界角度を変えた磁化特性の測定も容易に行えた。
5. 異常 Hall 電圧測定から得られる垂直磁化成分と、印加磁界角度を固定し、VSM から測定した印加磁界方向の磁化成分から、試料の有効磁化  $M_e$  の軌跡を調べた。記録層厚が 30 nm の Co-Cr-Ta 単層膜と同じ記録層厚をもつ Co-Cr-Ta/Pt 二層膜を対象に  $M_e$  の軌跡を求めた。単層膜では垂直磁化成分はほとんどなく、印加磁界を大きくすると  $M_e$  も同じ方向に向いてしまい、垂直方向に容易軸をもっていないことが示された。Pt 下地層二層膜では残留磁化状態でも  $M_e$  は大きな垂直磁化成分を持ち、大きな印開示貝をかけてもなお垂直磁化成分は保ちつづけた。Pt 下地層を用いれば 30 nm 程度の記録層厚でも垂直磁化成分の大きな Co-Cr-Ta 層を形成できることを示している。
6. Pt 超薄膜による記録層のグレイサイズ微細化を目的として、Ti をバッファ層とした Pt/Ti 複合下地層を考案した。20 nm の Ti 上に Pt を 5 nm 堆積した Co-Cr-Ta/Pt/Ti 三層膜は、Ti や Pt 二層膜よりも Co-Cr-Ta の結晶成長がよく、c 軸配向性、 $H_c$  を大幅に高められた。特に、記録層厚が 20 nm でも  $H_c$  が 2 kOe を得ており、Pt/Ti 複合化による配向性の向上が効果を発揮しているものといえる。また、Pt を中間層として挿入してもグレインサイズだけを微細化でき  $H_c$  を大きく損なわなかった。Pt/Ti 下地層と Pt 中間層による多層膜構造は高密度記録媒体に欠かせない高  $H_c$  と微細強磁性グレインの実現に大きな成果を示した。
7. 垂直二層媒体の裏打ち層と記録層との界面制御中間層として、b.c.c.構造をも

つ Ta を下地層とした Co-Cr-Ta/Ta 二層膜、Co-Cr-Ta/Pt/Ta 三層膜、および Pt 中間層による $[\text{Co-Cr-Ta/Pt}]_n/\text{Ta}$  多層膜を作製した。Co-Cr-Ta は単層膜と比べ Ta 下地層上で良好に結晶成長した。Pt/Ta 複合下地層でも Pt/Ti よりは劣るが Pt(111) 配向し、それが記録層の結晶成長を控除させた。b.c.c.構造の結晶構造でも記録層の堆積には対応でき、Pt 下地層を組み合わせ、Pt 中間層を挿入することで 30 nm 程度の記録層厚であれば  $H_c$  が 2 kOe を得ることがわかった。Pt/Ta 層を 5 nm にしても  $H_c$  の大きな減少は見られず、下地層だけでなく b.c.c.構造を有するような軟磁性裏打ち層の上に堆積し記録層との界面インターフェースとして有効な制御層としての利用が期待できる。二層膜媒体への応用として Pt/Ta 下地層の価値は高い。

本研究は、Co-Cr 記録層を 30 nm 以下でも配向性が優れ、垂直磁気記録媒体にとって必要な  $H_c$  値 2 kOe 以上を実現できる下地層の堆積方法と新ざし寮の開拓ができたところが大きな成果である。また、こうした強磁性超薄膜の磁化測定を次つげする基礎的知見を蓄積できたのも大きい。今後の高密度垂直磁気記録媒体の開発と実用化にあたってこれらの成果が貢献できれば意義の大きな基礎研究となるであろう。

## 謝辞

本研究は、平成 10 年 10 月より東京工業大学に研究生として在籍して以来、博士後期過程在学中に至るまでの研究成果をまとめたものであります。本研究を進めていくにあたり、指導教官としてご指導・ご助言を賜りました本学大学院理工学研究科電子物理工学専攻の中川茂樹助教授に心より感謝いたします。東京工業大学にて学ぶ機会を与えてくださいました本学直江正彦名誉教授におかれましては、研究活動の厳しい指導はもとより、研究者としてのあり方や日常生活面における愉しみや数多くの有意義なご助言を賜りました。言葉では言い切れないほどのご恩を賜り、ここに深く感謝する次第です。また、恩師である日本大学理工学部電子工学科山本寛教授には、東京工業大学で学びたい私の強い意志を貫き通していただき、ご支援いただけたことに厚くお礼申し上げます。

松下伸広助手には、実験の進め方から論文の執筆に至るまで手本となる数多くのものを教授していただきここに深謝いたします。金田久美子助手、鈴木千種補佐員、仕儀宏子補佐員には、研究活動や学会活動における事務処理をはじめ、たくさんのご支援を賜りましたことをこの場をお借りしてお礼する次第です。

本研究においては、直江・中川研究室の方々に大変お世話になりました。畠山大氏、宮崎暁氏には、初めて磁性薄膜の実験の指導を授かりましたことに感謝いたします。今田大祐氏、杉崎陽一氏、斎藤隆介氏、孔碩賢氏とは成膜実験および評価測定をはじめ、共に研究活動を進めていくにあたり多大なご尽力を賜りました。お礼の言葉ありません。本当にありがとうございました。異常 Hall 効果の測定、評価は、高山和久氏、佐々木一郎氏、酒巻直人氏のご尽力のもとに得られた成果であります。有意義な実験に敬意を表すとともに深謝いたします。記録再生評価におきましては、村社友宏氏にご協力いただきました。媒体性能の評価にご尽力いただきありがとうございました。トルク測定におきましては、船橋信彦氏に大変お世話になりました。磁気特性の詳細な評価が得られ有意義な知見が得られました。この場を借りて感謝いたします。

本学、阿部正紀教授、岩本光正教授、小長井誠教授、山田明助教授におかれまし

ては、本論文を審査いただきました。数多くの、ご助言、ご指摘を賜りありがとうございました。

本研究を進めていくにあたり、直江・中川研究室の先輩方、そしてともに生活を過ごしてきた諸氏にこの場をお借りして感謝いたします。

## 著者発表論文・口頭発表一覧

### 筆頭論文

1. 佐藤 厚、高山和久、酒巻直人、中川茂樹、直江正彦: Co-Cr 垂直磁化膜の異常ホール効果測定と磁気特性の評価; 日本応用磁気学会論文誌, 23, [4-2], pp.1181-1185 (1999).
2. Atsushi Sato, Masaru Hatakeyama, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe: Deposition of Paramagnetic  $\text{Co}_4\text{Cr}_2$  Seed Layer for Ferromagnetic  $\text{Co}_5\text{Cr}_1$  Recording Layer in High Density Perpendicular Media; IEEE Trans. Magn., 35, 5, pp.2742-2744 (1999).
3. 佐藤 厚、中川茂樹、直江正彦: Co-Cr 垂直記録媒体における非磁性シード層の基板温度最適化; 日本応用磁気学会論文誌, 24, [4-2], pp. 267-270 (2000).
4. Atsushi Sato, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe: Co-Cr-Ta/Pt bilayered films for perpendicular magnetic recording media; IEICE Trans. Electron.. E83-C, 9, pp.1462-1466 (2000).
5. Atsushi Sato, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe: Improvement of Crystallinity and Perpendicular Magnetic Characteristics of Ferro- $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{20}\text{Ta}_3$ /Para- $\text{Co}_{65}\text{Cr}_{35}$  Bilayered Films; IEEE Trans. Magn. (掲載予定)
6. Atsushi Sato, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe: Co-Cr-Ta Perpendicular Magnetic Recording Media Using Pt Seed Layer; IEEE Trans. Magn. (掲載予定)
7. 佐藤 厚、中川茂樹、直江正彦: Co-Cr-Ta/Pt/Ti 垂直記録膜の作製とPt中間層による微細粒子化; 日本応用磁気学会論文誌, 25, [4-2] (2000) 掲載予定
8. Atsushi Sato, Sok Hyun Kong, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe: Perpendicular Magnetic Recording Media Using Pt/Ti Underlayers and Pt Interlayers, J. Magn. Mag. Mat., (投稿中)

## 共著論文

1. Shigeki Nakagawa, Kazuhisa Takayama, Atsushi Sato and Masahiko Naoe: Study of Magnetization Reversal Mechanism of Very Thin Film with Perpendicular Magnetic Anisotropy by Means of the Anomalous Hall Effect; J. Appl. Phys., 85, [8], pp.4592-4594 (1999).

2. Shigeki Nakagawa, Kazuhisa Takayama, Atsushi Sato and Masahiko Naoe: Study of Perpendicular Magnetic Anisotropy in Ultra-Thin Co-Cr Films Evaluated by Anomalous Hall Effect; IEEE Trans. Magn., 35, 5, pp.2739-2741 (1999).

3. 中川茂樹、佐藤 厚、佐々木一郎、直江正彦: Pt 下地層上の超薄 Co-Cr 合金垂直磁化膜の特性改善; 日本応用磁気学会論文誌, 23, [S2], pp.59-62 (1999).

4. Shigeki Nakagawa, Atsushi Sato and Masahiko Naoe: Observation of Magnetization Reversal Mechanism in Co-Cr Films Using Anomalous Hall Effect; J. Appl. Phys., 87, 9, pp.5705-5707 (2000).