

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：51201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560387

研究課題名(和文)原子層組成変調型積層欠陥フリーCoPt基スパッタ膜の柱状グラニュラ組織の実現

研究課題名(英文) Achieve the columnar CoPt-based alloy-oxide granular films with perfect hcp and compositional modulated atomic layers by sputtering

研究代表者

佐々木 晋五 (SASAKI, Shingo)

一関工業高等専門学校・准教授

研究者番号：80225870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：CoPt-酸化物グラニュラ膜の高一軸結晶磁気異方性エネルギー(Ku)化のため、積層欠陥の排除と原子層組成変調構造を導入したCoPt-酸化物グラニュラ膜の検討を行った。CoPt合金の高Ku化については、CoPt合金のPtの一部をRhに置換することや原子層組成変調構造を導入したCo80Pt20合金によって、Kuは最大約10倍に増大した。CoPt-酸化物グラニュラ膜の作製プロセス技術については、プロセス中の不純物ガス(H<sub>2</sub>Oなど)、成膜ガス圧と膜組成の関係を明らかにした。さらには、酸素組成をO/Si=2に調整可能な新しいタイプのスパッタリング・ターゲットの開発も行った。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant (Ku) of CoPt-oxide granular film by sputtering, the columnar CoPt-oxide granular films with perfect hcp and compositional modulated atomic layers were investigated. About the increasing Ku of CoPt alloy, the maximum Ku value reached around 10 times larger by Pt atoms in the Co50Pt50 films were replaced by Rh atoms and Co80Pt20 films with perfect hcp and compositional modulated atomic layers. About the process technology to formed CoPt-oxide granular film, we revealed the impurity gases (H<sub>2</sub>O and so on) and the relation between film composition and the Ar gas pressure in sputtering. Furthermore, we developed the new type sputtering target, the oxygen composition in the granular film could be adjusted to be O/Si= 2.

研究分野：工学

キーワード：磁性材料 薄膜材料 グラニュラ構造 薄膜作製プロセス スパッタリング

## 1. 研究開始当初の背景

現在実用化されている垂直磁気記録 HD 媒体は、記録層/非磁性中間層/軟磁性裏打ち層といった機能の異なる 3 層の積層により構成される。記録層は、 $\text{SiO}_2$  を代表とした酸化物を粒界に析出させた  $c$  面配向 CoPt 基コラム状磁性結晶粒の集合組織 (グラニューラ組織) からなる。グラニューラ組織とは、酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  など) などの非磁性粒界を伴った柱状成長した磁性結晶粒の集合組織を指す。媒体のグラニューラ組織と  $100 \text{ Gb/in}^2$  級媒体の 1 ビットのサイズ ( $100 \text{ nm} \times 32 \text{ nm}$ ) を比較してみると、磁性結晶粒の平均粒径は  $9 \text{ nm}$  程度、粒界幅が  $1 \text{ nm}$  程度であるから、トラック方向には磁性結晶粒は僅か 3 個程度しか無い。このような状況下では、媒体ノイズの原因となるビット間の遷移線の乱れは、既に結晶粒の輪郭形状により規定されており、これを平滑化するために結晶粒径の微細化は必須である。一般に磁性結晶粒が一斉磁化反転する場合、反転の活性化ポテンシャルは  $K_u V$  ( $K_u$ : 一軸結晶磁気異方性エネルギー、 $V$ : 磁性結晶粒の体積) で表され、微細化に伴う磁性結晶粒の体積減少は、熱揺らぎ耐性の劣化をもたらすことが知られている。これに唯一抗う方法が  $K_u$  の高い材料を磁性結晶粒に用いることである。したがって本分野の材料開発は、如何にして イ) 個々の磁性結晶粒をコラム状成長させてグラニューラ組織を作り込むか、ロ) 限られた材料群の中で高い  $K_u$  を発現させるか、しかも、ハ) 安定したプロセスによりイ)、ロ) を同時に実現するかということにかかっている。現状では、適切な材料が見出されていない。

各項目の材料・プロセスの課題と問題点について詳述する。

イ) に関しては、高  $K_u$  材料を実現する原子拡散促進のための加熱プロセス後に、所望の 2 相析出組織を得ることが技術課題である。現行の HD では、 $4 \text{ Pa}$  程度の高ガス圧下での室温成膜により図 2 に示したグラニューラ組織が得られている [1]。この材料に対し一例として高基板温度成膜プロセスを適用すると、磁性結晶粒は下地 Ru 層上に全面的に濡れ、その上部に  $\text{SiO}_2$  酸化物が析出してしまい、 $8 \text{ nm}$  以上に膜厚を厚くすると酸化物上に磁性結晶粒が球形かつ結晶軸無配向で析出してしまふことがわかった (研究代表者の予備検討)。粒界に酸化物を伴った磁性結晶粒のコラム状成長組織を形成するためには工夫が必要である。

ロ) に関しては、六方晶の  $c$  面配向 Co 基合金相の原子配置に高い秩序性を具備させることが必要である。研究分担者は、実験室設置規模の X 線回折装置による積層欠陥の定量評価法を確立し、平均価電子数 9 付近の原子稠密面配向した遷移金属合金薄膜には、hcp 型の原子積層-A-B-A-B-と fcc 型の原子積層-A-B-C-A-B-C-との安定性が拮抗し、積層欠陥が極めて導入されやすいことを指摘す

るとともに [2]、Co 基六方晶不規則合金薄膜への積層欠陥の形成が  $K_u$  を著しく低下させることを定量的に明らかにしている [3]。一方 CoPt 合金では、高基板温度成膜において  $K_u$  の高い規則相 (3:1 の六方晶 ( $\text{D0}_{19}$ ), 1:1 の面心立方晶 ( $\text{L1}_2$ )) が形成されることが報告されている。これらの規則相の存在について研究代表者と分担者は、「作製プロセス条件が極めて限定的 ( $1 \text{ \AA/sec}$  以下の低成膜速度、 $2\text{-}4 \text{ Pa}$  程度の Ar ガス圧) であり、形成された試料でも規則度が低いこと」、「積層欠陥が導入されやすい材料系で安定な規則相の存在は考えづらいこと」、「スパッタ膜の急冷過程で 4 層周期以上の原子積層構造の長距離秩序は発現しづらいこと」の 3 点から懐疑的である; 積層欠陥が形成される効果に加え、不規則原子層の積層よりも Pt リッチ層/プア層の交互積層の方が若干安定である効果 (原子層組成変調構造) が重畳した現象であろうと考えている。上記見解の検証とそれに基づいた新たな積層欠陥フリーかつ原子層組成変調材料の探索に極めて興味を持たれる。

ハ) に関して、研究代表者は高ガス圧プロセスの本質を見極める必要があると考えている。前述のイ)、ロ) の項で記載したように、本材料研究では、グラニューラ組織および原子層組成変調構造の形成といった機能導出のために高ガス圧プロセスが活用されている。一方で予備検討によると、高ガス圧成膜で形成される薄膜の酸素濃度は高い [1]。酸素の発生源 (mass No. 18 の  $\text{H}_2\text{O}$  からの解離であれば水分の発生源) や上記機能の導出に及ぼす酸素の役割について、明確化することが材料開発指針に直結する。単なる酸化だけでは無いと考えられる。

[1] 佐々木晋五 他, 日本磁気学会誌, **33**, 362 (2009).

[2] 齊藤伸 他, 信学技法, MR2010-15, 2010-7, 17 (2010).

[3] S. Saito et al., *J. Appl. Phys.*, **105**, 07B718 (2009).

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ハードディスク (HD) 用垂直磁気記録媒体の高記録密度化のために新たなグラニューラ材料を開発することである。本研究では実用材料である CoPt 系合金に注目し、六方晶の  $c$  面配向合金相の原子配置に高い秩序性を具備させるため、完全六方晶積層化と Pt 濃度の原子層毎の組成変調構造を実現する。同時に、柱状グラニューラ組織を得るためのプロセスと材料の開発を行う。最終的には、非磁性粒界を伴った  $10^7 \text{ erg/cm}^3$  台の高い一軸結晶磁気異方性エネルギーを有するシングル nm 磁性結晶粒の集合組織からなるグラニューラ材料を得ることを目指している。

## 3. 研究の方法

本研究では HD 記録層への応用を念頭に、高

$K_u$ なCoPt基磁性結晶粒からなるグラニューラ薄膜材料の開発を行う。成膜プロセスと材料開発の2本柱で研究を遂行する。まず、酸化物グラニューラ膜成膜の高ガス圧プロセスの本質を捉えるべく不純物ガス分析を行う。CoPt合金の高 $K_u$ 化は、完全六方晶積層化と、Pt濃度の原子層毎の組成変調構造の実現により高 $K_u$ 材料を見出す。また、グラニューラ膜の成膜方法の検討・開発を行う。最終的にはこれらの知見を総合し、非磁性粒界を伴った $10^7 \text{ erg/cm}^3$ 台の高 $K_u$ シングルnm磁性結晶粒の集合組織からなるグラニューラ材の実現を目指す。本研究課題の目的を達成するため、以下の研究項目を遂行する。

(1) 高ガス圧プロセスにおける不純物ガスの定量評価

(2) CoPt合金薄膜中の積層欠陥の排除と原子層組成変調構造の導入による高 $K_u$ 化

(3) 柱状成長結晶粒からなるCoPt合金-SiO<sub>2</sub>グラニューラ組織の実現

なお、(1)の不純物ガスの定量評価は、成膜チャンパーにインプロセスで分析できる四重極型質量分析計を取付けて行った(図1)。

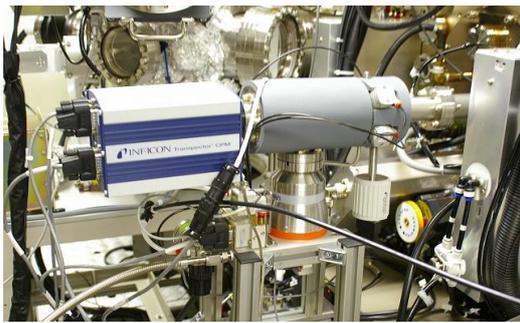


図1. チャンパーに取り付けた四重極型質量分析計。

#### 4. 研究成果

(1) 高ガス圧プロセスにおける不純物ガスの定量評価

金属-酸化物グラニューラ膜作製プロセスの高ガス圧成膜時の不純物ガスの分析とその効果の検討を行った。その結果、以下のことがわかった。(1-1)4Paより高いスパッタガス圧で作製した膜は酸素組成が過剰であり、過剰酸素の供給源としてプロセス中のH<sub>2</sub>O不純物ガスのプラズマ中での解離の可能性が考えられる(図2, 図3)。(1-2)高ガス圧成膜を積極的に利用することによって酸化物量を増量できる。さらに成果として、(1-2)を応用して、グラニューラ型記録層の成長初期部に高ガス圧成膜層を1nm挿入することによって磁気的交換結合を大幅に抑制できた(図4)。

(2) CoPt合金薄膜中の積層欠陥の排除と原子層組成変調構造の導入による高 $K_u$ 化

CoPt合金薄膜の高 $K_u$ 化の検討を行った結果、以下のことがわかった。(2-1)Coスパッタ薄膜の高 $K_u$ 化の手法として基盤加熱成膜が有効であり、積層欠陥を排除し完全六方

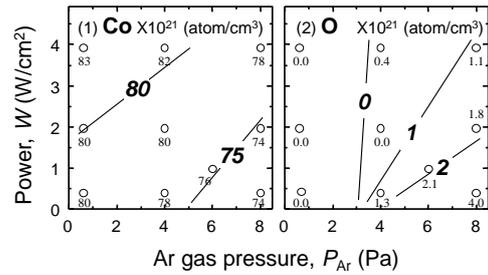


図2. 様々な条件で作製したCoスパッタ薄膜のCoと酸素Oの原子密度。スパッタガス圧( $P_{Ar}$ )4Pa以上では、膜中に酸素Oが確認された。

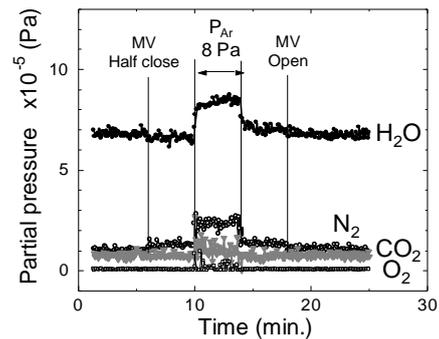


図3. チャンパーにプロセスガスであるArガスを導入したときの不純物ガス分析結果。ガス導入と同期してH<sub>2</sub>Oの増減が見られる。

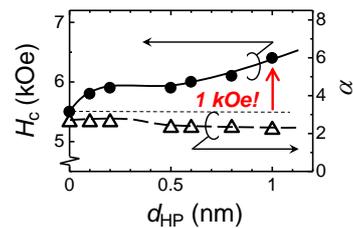
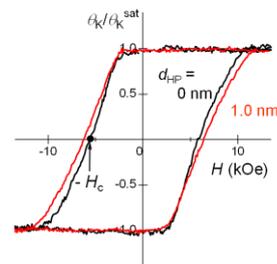


図4. CoPtCr-SiO<sub>2</sub>垂直磁気記録媒体のグラニューラ膜成長初期部への高ガス圧成膜層(膜厚 $d_{HP}$ )挿入したときの磁化曲線(上段)と挿入膜厚 $d_{HP}$ と保磁力( $H_c$ ),  $\alpha$ の変化(下段)。わずか高ガス圧成膜層薄膜1nm挿入ただけで $H_c$ が1kOeと大きく増大した。

晶化してバルクの $K_u$ に匹敵する高い値が得られた。(2-2)CoPt合金薄膜中のPtの一部をRhに置換することによって積層欠陥を排除し10倍も高い $K_u$ 値が得られた。(2-3)Co-Pt合金薄膜におけるPt元素を第3元素置換による積層欠陥の抑制指針が得ら

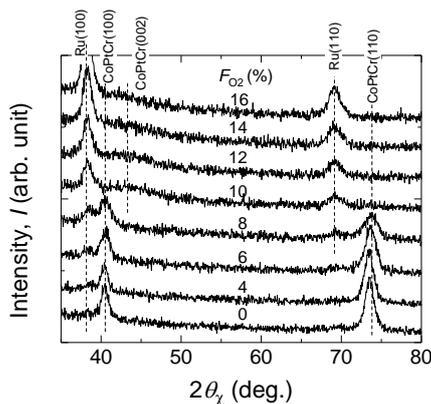


図5. CoPtCrSi溶解ターゲットによる酸素リアクティブスパッタリング(酸素流量比:  $F_{O_2}$  (%))で作製した膜のX線回折パターン.  $F_{O_2}$ が10%以上ではCoPtCrの回折線が認められないのは酸化により配向が乱れるためである. 膜組成分析の結果では、 $F_{O_2} = 8-10\%$ の試料がO/Si濃度比2である.

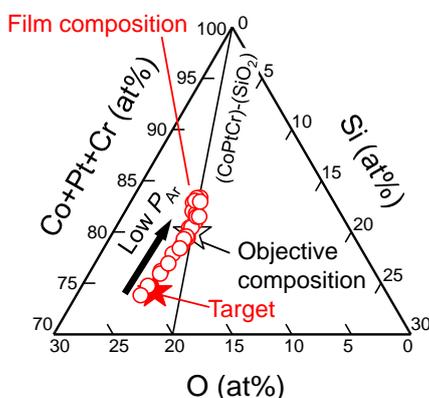


図6. Co-Pt-Cr-CoSi-CoO焼結ターゲットによりスパッタガス圧( $P_A$ )を変えたときのCoPtCr-SiO<sub>2</sub>膜の膜組成. 従来の焼結ターゲットでは、低ガス圧成膜において酸素組成がプアとなる問題がある. 酸素量を調整可能な新タイプのターゲットにより低スパッタガス圧(0.6Pa)で目標膜組成のグラニューラ膜が作製できた.

れた。(2-4) Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>合金スパッタ膜において超格子線が観測された。m-D0<sub>19</sub>型 Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>の規則相が形成されていることが考えられる。(2-5) Co<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>合金スパッタ膜の原子積層構造を電子顕微鏡による HAADF 観察を行った結果、膜厚方向に Pt リッチ層/プア層の交互積層(原子層組成変調構造)が形成されていることがわかった。以上の結果より、高  $K_u$  化に関して、原子層組成変調構造の形成要因とその促進方法の知見が得られた。

(3) 柱状成長結晶粒からなる CoPt 基合金-SiO<sub>2</sub> グラニューラ組織の実現

CoPt 基合金-SiO<sub>2</sub> グラニューラ膜の良好な柱状成長の実現に対し、断面 TEM 観察および柱状成長臨界膜厚を指標として評価検討し、作製条件および組成の依存性を明らかにした。また、グラニューラ膜成膜方法の手法として、次の2つの取組みを行った。①溶解ターゲットによるリアクティブスパッタリングを検討し(図5)、成膜および作製された薄

膜の解決すべき問題点を明らかにした。②酸素組成を制御できるスパッタリングターゲットである新しいタイプの組替えターゲットを開発した(図6)。以上の成果より、高  $K_u$  な CoPt 基合金-SiO<sub>2</sub> グラニューラ組織の実現に向けて大きく前進した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

① S. Saito, N. Nozawa, S. Hinata, M. Takahashi, K. Shibuya, K. Hoshino, and S. Awaya, "Compositional modulated atomic layer stacking and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of CoPt alloy sputtered films with close-packed plane orientation.", *Journal of Applied Physics*, Vol. 117, 2015, 17C753-1-17C753-4, 査読有 DOI: 10.1063/1.4918760

② S. Sasaki, S. Saito, and M. Takahashi, "Co-Pt-Cr-CoSi-CoO Sintered Target for Low Ar-gas-pressure Deposition of CoPtCr-SiO<sub>2</sub> Granular Film with Stoichiometric SiO<sub>2</sub> Phase.", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 49, 2013, 5603-5609, 査読有 DOI: 10.1109/TMAG.2013.2274050

③ 佐々木晋五、齊藤 伸、高橋 研、「グラニューラ型垂直磁気記録媒体における磁気的交換結合の抑制-記録層成長初期部への高ガス圧成膜層の挿入-」、*日本磁気学会誌 Journal of the Vacuum Society of Japan*, 56 巻、2013 年、377-381、査読有 DOI: 10.3131/jvsj2.56.377

④ N. Nozawa, S. Saito, S. Hinata and M. Takahashi, "Effect of Co Replacement with Fe on Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy in Disordered hcp CoPtRh Alloy Films.", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 49, 2013, 3596-3599, 査読有 DOI: 10.1109/TMAG.2013.2246833

⑤ N. Nozawa, S. Saito, T. Kimura, K. Shibuya, K. Hoshino, S. Hinata, and M. Takahashi, "Atomic layer stacking structure and negative uniaxial magnetocrystalline anisotropy for Co<sub>100-x</sub>Ir<sub>x</sub> sputtered films.", *Journal of the Magnetics Society of Japan*, Vol. 37, 2013, 183-189, 査読有 DOI: 10.3379/msjmag.1305R005

⑥ N. Nozawa, S. Saito, S. Hinata, and M. Takahashi, "Large uniaxial magnetocrystalline anisotropy for Co50Pt50 disordered alloy films with hexagonal-close-packed stacking structure by substituting Pt with Rh.", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 46 2013, 172001-1-172001-4, 査読有 DOI: 10.1088/0022-3727/46/17/172001

[学会発表] (計7件)

① 齊藤伸、野沢直樹、日向慎太郎、高橋研、澁谷一成、星野和哉、栗屋聡、「稠密面配向 CoPt 合金スパッタ薄膜の原子積層構造および一軸結晶磁気異方性(II)」, 第38回日本磁気学会学術講演会, 2014年9月3日, 慶應大

学, 横浜

② 齊藤伸, 野沢直樹, 日向慎太郎, 高橋研, 「稠密面配向 CoPt 合金スパッタ薄膜の原子積層構造および一軸結晶磁気異方性 (I)」, 第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2014 年 9 月 3 日, 慶應大学, 横浜

③ 佐々木晋五, 日向慎太郎, 齊藤伸, 高橋研, Kim Kong Tham, 「CoPtCrSi ターゲットのリアクティブスパッタリングによる CoPtCr-SiO<sub>2</sub> グラニューラー膜の作製」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 2013 年 9 月 6 日, 北海道大学, 札幌

④ 齊藤伸, 野沢直樹, 日向慎太郎, 高橋研, 「Pt の Rh 置換による Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> 不規則合金薄膜の六方原子積層化と一軸結晶磁気異方性の増大」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 2013 年 9 月 4 日, 北海道大学, 札幌

⑤ 日向慎太郎, 齊藤伸, 野沢直樹, 星野和哉, 澁谷一成, 高橋研, 佐橋政司, 「規則線を有する合金スパッタ薄膜の原子層間組成変調構造—STEM-HAADF 法による直接観察—」, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 2013 年 9 月 4 日, 北海道大学, 札幌

⑥ N. Nozawa, S. Saito, S. Hinata, and M. Takahashi, “Uniaxial magnetocrystalline anisotropy for hcp Co-Pt disordered alloy films by reducing the stacking faults with adding third element based on valence electron engineering.”, 12th Joint MMM-INTERMAG Conference, 2013 年 1 月 15 日、アメリカ・シカゴ

⑦ S. Sasaki, S. Ishibashi, S. Saito and M. Takahashi, “Impurity gas analysis in the sputtering process under high Ar gas Pressure.”, 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies, 2012 年 10 月 2 日、奈良

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0177426>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 晋五 (SASAKI, Shingo)

一関工業高等専門学校・准教授

研究者番号: 80225870

### (2) 研究分担者

齊藤 伸 (SAITO, Shin)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50344700

### (3) 連携研究者

なし