

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820109

研究課題名(和文) 熱アシスト記録用巨大一軸結晶磁気異方性を有するCoPtRhグラニューラ媒体の開発

研究課題名(英文) Development of CoPtRh granular media high uniaxial magnetocrystalline anisotropy for heat assisting magnetic recording

研究代表者

日向 慎太郎 (HINATA, Shintaro)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20633960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、次世代の超高密度磁気記録媒体用の記録層の材料開発にある。具体的には熱アシスト型記録方式に対応した巨大な一軸結晶磁気異方性(Ku)を有するCoPtRhがコラム状の柱状組織を形成したグラニューラ構造を有する媒体の実現を目指す。研究の結果、CoPtRhのKu増大のためには、CoPt基合金の平均化電子数を9以下としつつ300℃の基板加熱成膜を行うことが有効と判明した。また、グラニューラ構造の作製においては、低融点及び高融点の酸化物を混合させた複合酸化物を非磁性粒界として用いることで、Kuの低下を抑制しつつコラム状のグラニューラ組織を作製できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：A granular medium with columnar structure with huge-uniaxial-magnetocrystalline-anisotropy (Ku) CoPtRh was investigated for future thermally assisted recording system. As a result of the research, it was found that; 1) To obtain high-Ku CoPtRh based alloy, depositing CoPt based alloy with average valence electron number of 9 or less under substrate temperature of 300 °C. 2) To obtain granular medium with columnar structure, addition of composite material consist of low- and high-melting-point oxides, such as B2O3+TiO2 is effective to form a non-magnetic boundary.

研究分野：磁性薄膜

キーワード：熱アシスト磁気記録 一軸結晶磁気異方性 積層欠陥 グラニューラ構造 CoPtRh

1. 研究開始当初の背景

ハードディスクドライブ (HDD) の記録密度は、「垂直磁気記録方式 (Fig. 1)」の研究が実用化に向けて加速した 2000 年代前半に、年率 60-80 % の伸び率で増加した。しかしながら、2013 年現在においてはその増加傾向は頭打ちし始めている。この原因の一つとして、従来の情報書き込み方式の物理的限界が挙げられる。面内・垂直の両記録方式を問わず、超高密度 HDD 対応の磁気記録媒体では、結晶粒子間の磁気的な相互作用を断ち切った強磁性ナノ結晶粒子を、ディスク全面に整然と並べることが不可欠である。このとき、粒径の大きな強磁性結晶粒子は媒体ノイズの増大招くため、粒径の微細化が必須となる。さらに、微細化にともなう熱擾乱に抗するためには、磁性結晶粒の**一軸結晶磁気異方性 K_u** を増加させる必要があり、それにともない反転磁界 H_{sw} の増加 (20 kOe 以上) が生じる。一方、一般的なヘッドで発生可能な磁界は、コイルへの電流量およびヘッド寸法の制約により最大で約 10 kOe 程度であり、**書き込み磁界の不足が問題となっている。**

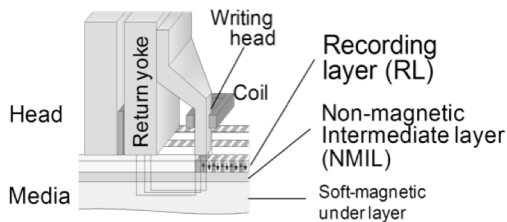


Fig.1 従来型の垂直磁気記録方式の概略図。記録ヘッドにより記録層 (RL) へ垂直に磁界を印加し情報の書き込みを行う。

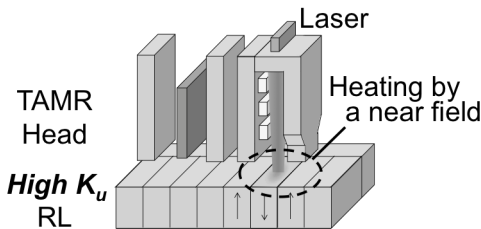


Fig.2 熱アシスト型記録方式の概略図。記録層 (RL) には高い一軸結晶磁気異方性 (K_u) を有する磁性結晶粒を使用し、レーザー加熱による温度上昇で書き込み磁界を低下させる。

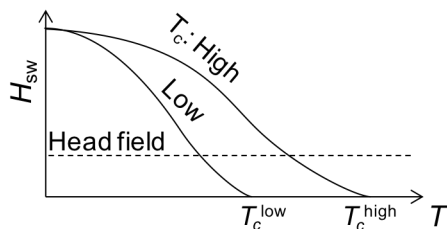


Fig.3 書き込み磁界 H_{sw} の温度依存性の概略図。低 T_c の媒体では、高 T_c の媒体と比較して低温で H_{sw} が書き込み磁界にまで減少する。

2. 研究の目的

上記問題を打破するには、**熱アシスト記録 (Thermally Assisted Magnetic Recording: TAMR)¹⁾に代表されるエネルギーアシストによる反転磁界の低減**が有効であると指摘されている。TAMR では記録ヘッドからの磁界に加えて**レーザー光により媒体を加熱することで H_{sw} の低減を図る (Fig. 2)**。この際、**加熱温度としては約 300 °C 程度が想定されており²⁾**、磁性結晶粒には消磁温度であるキュリー温度 T_c の制御が要求される。

現行媒体に使用されている **CoPt 系不規則合金**は、分極した Pt の軌道磁気モーメントおよび六方晶 (hcp: -A-B-A-原子積層) 構造に起因して高いスピン軌道相互作用を有する結果、**約 $1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ の高い K_u** を示す反面、 T_c が 1000 °C 前後と非常に高く、TAMR 媒体として適さない。そのため、CoPt 合金薄膜の高い K_u を維持しつつ低 T_c を実現できれば、成膜条件や結晶配向制御用下地材料についての現行 HDD の知見を将来技術にそのまま引き継げるため、**工業上も極めて有益である。** **T_c 低減**の方策としては、交換結合低減のために Co 薄膜中の**添加元素の割合を増加**させることが有効である。例として、CoPt 薄膜中の Pt の原子数割合を現行媒体で使用されている**約 16 at% から 50 at% へと増大させた場合、 T_c は約 1000 °C から 540 °C にまで大幅に減少する。**しかしながら、そのような Pt 高濃度組成の試料では、結晶異方性の低い面心立方 (fcc: -A-B-C-原子積層) 構造の安定性が増大し、hcp 原子積層構造中に**積層欠陥**が形成されるため、不規則合金系での**高 K_u 実現は困難**であると考えられてきた³⁾。本研究では、高 Pt 濃度の **Co₅₀Pt₅₀ 合金薄膜の hcp 原子積層の安定性を高め、 K_u を実現する作製プロセスの確立について取り組む。**

3. 研究の方法

申請研究では、熱アシスト型磁気記録方式に対応する媒体のため、**高 K_u かつ低 T_c** を実現する CoPt 合金薄膜の作製を目指す。まず CoPt 合金について、薄膜中に形成される**積層欠陥の低減 (平成 26 年度: CoPt 基合金薄膜の六方原子積層化)** および原子層組成変調構造の実現 (**平成 27 年度: CoPtRh 合金薄膜の原子層間組成分離構造の実現**) による高 K_u 化を図る。また、探索した合金材料および作製プロセスを実際の磁性結晶粒-酸化物グラニューラ薄膜へ適用する (**平成 28 年度: 高 K_u CoPtRh 合金薄膜のグラニューラ化**)。尚、各年度の研究内容は各々が垂直磁気記録方式に関わる材料開発の基礎知見となりうるため、成果は進捗の度合いに関わらず垂直磁気記録媒体の高密度化に貢献可能である。

【平成 26 年度: CoPt 不規則合金薄膜の六方原子積層化】

申請者はこれまでの研究において、原子稠密

面配向した合金薄膜では合金の平均価電子数を **10 から 8 へ低下させることにより、hcp 原子積層が安定化**することを明らかとしており、特に **CoRh** スパッタ合金薄膜においては、Rh 50at%ほどの組成で**ほぼ完全な hcp 原子積層化**が図られることを明らかとした⁴⁾。この知見を踏まえ、予備検討としてまず、Co₅₀Pt₅₀薄膜において平均価電子数を減少させて hcp 原子積層を安定化させることを意図して **Pt を Rh で置換した Co₅₀(Pt_{1-r}Rh_r)₅₀ 薄膜**に着目し、原子積層構造と一軸結晶磁気異方性について調べた。Fig. 6 は Co₅₀(Pt_{1-r}Rh_r)₅₀ 薄膜の (a) K_u , (b) 1 原子あたりの原子磁気モーメント m_{atom} , (c) 補正強度比の、Pt の Rh 置換率 r 依存性を示す。補正強度比は Co₅₀Pt₅₀ 薄膜 Rh 置換率が増加するにつれて増大し、Co₅₀Rh₅₀ 薄膜 ($r = 1$) では 0.25 を示しており、結晶粒が完全 hcp 原子積層構造をとっていることが分かる。 K_u は Co₅₀Pt₅₀ 薄膜の $1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ から Rh 置換率が増加するにつれて補正強度比同様に増大し、 $r=0.5$ で極大値 $9.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ を示した。**したがって、Co₅₀Pt₅₀ 組成の薄膜でも積層欠陥を排除し hcp 原子積層化を促進することにより、 10^7 erg/cm^3 に迫る巨大な K_u を発現させ得ることがわかる。**ここで、 K_u が極大を示した組成において $P_{\text{fcc}} =$ 約 1% の積層欠陥が残留しているため、その排除による**完全 hcp 積層化**を図る。**hcp 原子積層安定性の更なる増大手法**として、我々は**下地層の表面形態変化による制御法**についての知見を有しており、この方法を CoPtRh 薄膜へ適用する。この方法では、完全 hcp 積層する Ru 下地層の表面に凹凸を付与することで**傾斜面を形成**し、傾斜結晶面上で CoPtRh 合金薄膜を成長させることで、Co、Pt、Rh 各原子が Ru の膜面直方向の積層構造を反映して成長し、完全 hcp 積層が実現される (Fig. 7)。

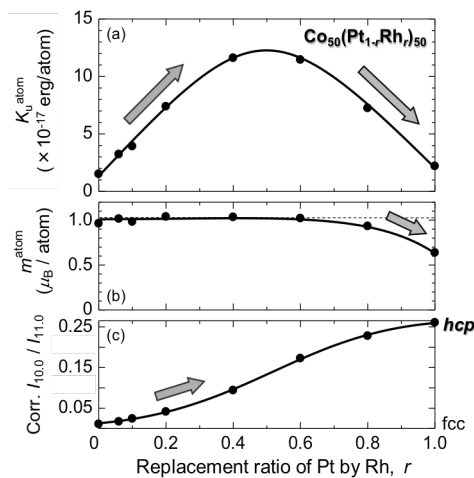


Fig. 6 Co₅₀(Pt_{100-r}Rh_r)₅₀ スパッタ薄膜における (a) K_u , (b) 1 原子あたりの原子磁気モーメント m_{atom} , (c) 補正強度比の、Pt の Rh 置換率 r 依存性。

実際に、先行実験により Co 薄膜について傾斜結晶面上エピタキシャル成長の効果を検討した結果では、**Ru 表面への傾斜付与により、fcc 原子積層の出現確率が約 10% から 1% 以下へと低下**し、ほぼ完全な hcp 積層化が実現されている⁵⁾。したがって **CoPtRh 薄膜の作製に上記手法を適用**することで、合金薄膜中に形成される**積層欠陥の更なる排除により、完全 hcp 積層構造の形成が期待**できる。

【平成 27 年度: CoPtRh 合金薄膜の原子間組成分離構造の実現】

CoPtRh 合金薄膜の K_u のさらなる増強のためには、スピン-軌道相互作用の効果的な発現のために、原子種毎にサイトが定まったケミカルオーダー構造、いわゆる規則相の形成が有効であると考えられる。CoPt 系においては、L1₀⁶⁾、L1₁ 構造⁷⁾ 等の、**Co 層と Pt 層とが交互に原子間組成分離した構造の実現により高 K_u 値が期待**できると示唆されている。このような構造をスパッタリングにより薄膜中に実現するためには、安定サイトへの原子拡散を促進させる目的で、**基板加熱プロセス**を適用することが有効である。六方晶の場合、最も単純な単位格子では単位胞中が 2 原子で構成されるため、**Co と Pt との比が 1:1 の合金組成では比較的安定に規則構造が形成**されることが期待され、更に **Pt を Rh で置換した 3 元系の CoPtRh 合金薄膜**においてはどのような原子積層構造が形成されるのか、極めて興味が持たれる。

【平成 28 年度: 高 K_u CoPtRh 合金薄膜のグラニューラ化】

上記高 K_u CoPtRh 合金薄膜を実媒体へ適用するために、**グラニューラ化 (Fig. 8) を試みる**。一般に、金属-酸化物のグラニューラ薄膜化は金属に対して**約 30 vol.% の酸化物を**

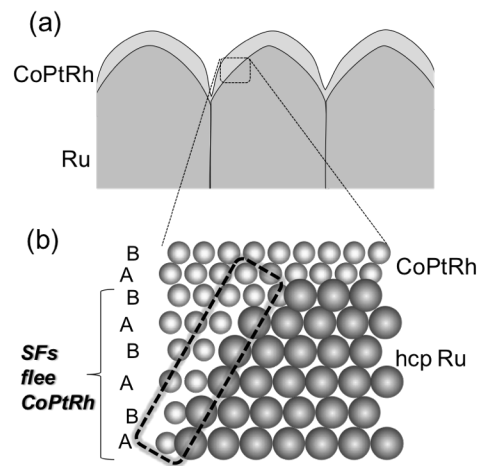


Fig. 7 完全 hcp 積層化手法のアイデア。Ru の傾斜結晶面上にエピタキシャル成長した CoPtRh 薄膜の結晶構造は、膜面直方向における Ru の完全な hcp 構造を反映してほぼ完全な hcp 原子積層構造をとると期待できる⁵⁾。

添加したターゲットを用いて室温でスパッタ成膜を行うことで実現可能と知られている。しかしながら、上記 CoPtRh 合金の原子層組成分離構造形成のため**基板加熱プロセス**を適用成膜する場合には、**グラニューラ組織の形成が著しく困難になる**ことが知られている¹⁰⁾。この問題は、基板加熱による表面原子拡散により**下地表面形態が平坦化**した結果、磁性層の酸化物析出サイトが消失することに起因すると考えられている。我々は近年、CoPtCrを用いたグラニューラ薄膜において、加熱前に下地 Ru 層上へ原子拡散防止用に**極薄の CoCr-SiO₂ 薄膜**を設けることで、**下地層の平坦化を抑制**し基板加熱プロセスにおいても**CoPtCr グラニューラ組織を形成可能となることを見出しており¹¹⁾**、この知見を CoPtRh グラニューラ薄膜へ適用する。

<引用文献>

- 1) J-G. Zhu, X. Zhu, and Y. Tang, *IEEE Trans. Magn.*, **44**, 125 (2008).
- 2) T. Yoshizawa, and N. Takahashi, *Tech. Rep of Fuji Elec.*, **82**, No 3, 171 (2009).
- 3) T. Yoshizawa, and N. Takahashi, *Tech. Rep of Fuji Elec.*, **82**, No 3, 171 (2009).
- 4) S. Saito et al, *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 3201205-1, (2014).
- 5) H. Sato, et al, *J. of Phys.*, **103**, 07E114 (2008).
- 6) 日向ほか, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 5aA-1 (2013).
- 7) 日向ほか, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 5aA-2 (2013).

4. 研究成果

平成 26 年度においては、Co 合金の積層欠陥がほぼ合金の平均化電子数、および基板温度の時間変化により支配的に定まることを明らかとした。その結果、例として CoPt 系を想定した場合、Pt 添加濃度約 40at.% 以内の平均化電子数が 9 前後となる組成域において、基板温度を約 300°C 一定に保ちながら成膜することで積層欠陥を約 1%未満にまで低減できることを明らかとした。また、予定を前倒して原子層組成変調構造についても評価を行なった。高角散乱環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) により原子層積層の蘇生コントラスト像の直接観察を行ったところ、蘇生偏重が乱れた箇所では積層欠陥が生じることが認められ、このことから原子層の蘇生偏重度合いと積層欠陥の導入度合いとの間には正の相関が存在することが考えられる。そのため原子層組成変調構造の実現には積層欠陥の低減が必須となることが明らかとなった。

平成 27 年度においては、グラニューラ化を図る際の問題点明確化のため、CoPt 合金に対し添加した酸化物種が CoPt 合金の原子層組成変調構造におよぼす影響について確認を行った。その結果、Si 系の酸化物種においては Si のわずか 5%程度の導入により CoPt の原子層

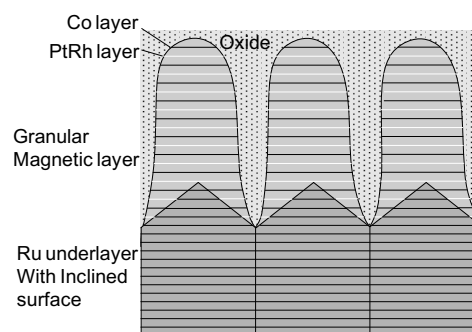


Fig. 7 完全 hcp 積層化手法のアイデア。Ru の傾斜結晶面上にエピタキシャル成長した CoPtRh 薄膜の結晶構造は、膜面直方向における Ru の完全な hcp 構造を反映してほぼ完全な hcp 原子積層構造をとると期待できる⁷⁾。

組成変調がほぼ消失したことから、著しく原子層組成変調を阻害することが判明した。

平成 28 年度においては、CoPt 基合金のグラニューラ化における酸化物種の影響について検討を行った。これは 27 年度の、CoPt 基合金に残存する酸化物構成元素種によって六方原子積層の阻害度合いが大きく異なるという結果を踏襲している。B₂O₃、TiO₂、SiO₂、ZrO₂ 等、種々酸化物を用いてグラニューラ膜を作製して構造と磁気特性を調査した結果、コラム状構造の形成度合いは酸化物の融点と強い負の相関を持つことが判明した。特に今回作製したグラニューラ膜の中では、最も融点の低い (~480°C) B₂O₃ を用いたグラニューラ膜では磁性結晶粒の結晶構造および磁気特性がほぼ CoPt 基合金薄膜と同様であり、酸化物添加による特性劣化を抑制できることが判明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① S. Hinata and S. Saito, "Variation of effective damping factor for CoPt-based alloy films with various atomic stacking structures", *AIP Advances*, **7**, 056519-1—056519-8, (2017), peer reviewed, DOI: 10.1063/1.4978638
- ② K. K. Tham, R. Kushibiki, S. Hinata, and S. Saito, "Effect of oxide boundary materials on magnetic properties for CoPt-based granular media", *IEICE Technical Report*, **116**, 11—16, (2016), non-peer reviewed
- ③ S.-J. Jeon, S. Hinata, and S. Saito, "Compositional dependence of Cr_{100-x}Ti_x texture-inducing layer underlying (002) textured bcc-Cr alloy seed layer for FePt-C based heat-assisted magnetic recording media", *IEICE Technical Report*, **116**, 5—9, (2016), non-peer reviewed
- ④ S. Hinata, D. Hasegawa, and S. Saito, "Characterization of CoPt-based granular media with intergranular magnetic

interaction by Q-band ferromagnetic resonance”, IEICE Technical Report, 116, 1—4, (2016), non-peer reviewed

- ⑤ S. Hinata, A. Yamane, and S. Saito, ”Effect of additional elements on compositional modulated atomic layered structure of hexagonal Co80Pt20 alloy films with superlattice diffraction”, AIP advances, 7, 056124 -1—056124 -9, (2016), peer reviewed, DOI: 10.1063/1.4944668
- ⑥ S. Saito, N. Nozawa, S. Hinata, M. Takahashi, K. Shibuya, K. Hoshino, and S. Awaya ”Metal- oxide buffer layer for maintaining topological bumpy surface underlayer of columnar CoPt-SiO2 granular media deposited at high substrate temperature”, IEEE Trans. Magn., 116, 17A923-1—17A923-4, (2015), peer reviewed, DOI: 10.1063/1.4918566
- ⑦ S. Saito, S. Hinata, and M. Takahashi, ”Evaluation of Atomic Layer stacking Structure and Curie Temperature of Magnetic Films for Thermally Assisted Recording Media”, IEEE Trans. Magn., 50, 32010205-1—32010205-5, (2014), peer reviewed, DOI: 10.1109/TMAG.2013.2285286

[学会発表] (計 8 件)

- ① S. Hinata, and S. Saito, ”Deposition Process and Surface Morphology of MgO Underlayer for FePt based HAMR”, ASTC Spring 2017 Research Review Meeting, 2017年3月15日-2017年3月16日、Santa Clara, California, USA
- ② S. Hinata, and S. Saito, ”Variation of effective damping factor for CoPt-based alloy films with various atomic stacking structure”, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2016年10月31日-2016年11月4日、New Orleans, Louisiana, USA
- ③ S. Hinata, and S. Saito, ”Ferromagnetic resonance for CoPt-based granular films with intergranular magnetic interaction”、International conference of the Asian Union of Magnetism Societies, 2016年8月1日-2016年8月5日、Tainan, Taiwan
- ④ S.-J. Jeon, K. Akahane, S. Hinata, and S. Saito, ” Curie temperature measurement of FePt film by infrared reflectivity”、International conference of the Asian Union of Magnetism Societies, 2016年8月1日-2016年8月5日、Tainan, Taiwan
- ⑤ タム キム コング、日向慎太郎、斉藤伸、” CoPt 基グラニューラ媒体の磁気特性に及ぼす粒界酸化物種の効果”、磁気記録・情報ストレージ研究会、2016年6月9日、電気通信研究所本館 (宮城・仙台)
- ⑥ S.-J. Jeon, S. Hinata, and S. Saito, ”

Compositional dependence of Cr100-xTix texture-inducing layer underlying (002) textured bcc-Cr alloy seed layer for fePt-C based heat-assisted magnetic recording media”、磁気記録・情報ストレージ研究会、2016年6月9日、電気通信研究所本館 (宮城・仙台)

- ⑦ 日向慎太郎、長谷川大二、斉藤伸、” 粒間交換結合を有するCoPt基グラニューラ媒体のQ-band共時性共鳴によるキャラクターゼーション”、磁気記録・情報ストレージ研究会、2016年6月9日、電気通信研究所本館 (宮城・仙台)
- ⑧ 日向慎太郎、山根明、斉藤伸 “六法晶Co80Pt20合金薄膜の原子層組成変調構造に及ぼす添加元素の効果(I)”、第37回日本磁気学会学術講演会、2015年9月11日、北海道大学 (北海道・札幌)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：
○取得状況 (計 0 件)
名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日向 慎太郎 (HINATA Shintaro)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20633960

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()