

機関番号：12608

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613003

研究課題名 (和文) ルテニウムフリーコバルト系垂直磁気記録媒体

研究課題名 (英文) Development of Ruthenium-free perpendicular magnetic recording media

研究代表者

史 蹟 (Ji Shi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70293123

研究成果の概要 (和文)：

本研究はハードディスクに使われている磁気記録媒体材料に関する研究である。現行の記録媒体を作製する際、磁性金属の成長及び物性を制御するために金属ルテニウムが使われている。ルテニウムは貴金属であり、資源枯渇加速係数が高いため、ルテニウムを使わない記録材料の開発が必要になる。本研究では窒化アルミを用い、磁性合金 CoPt と交互に成長させることによって CoPt の成長方位を制御し、さらに、熱処理を施すことにより、記録媒体に必要な特性、つまり垂直磁気異方性を持たせることができた。

研究成果の概要 (英文)：

This work is a study on magnetic recording materials used in hard disk drives. The fabrication of current recording media needs ruthenium as underlayers in order to control the growth and properties of the magnetic layers. However, ruthenium is a noble metal that is being rapidly consumed. Therefore, development of ruthenium-free recording media is necessary. In this work aluminum nitride has been used to control the growth and properties of CoPt layers, and perpendicular magnetic anisotropy, which is necessary for magnetic recording, has been successfully realized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：磁気異方性、垂直磁化、ルテニウム、CoPt、窒化アルミ、磁気弾性効果、界面磁気異方性

## 1. 研究開始当初の背景

現時点で記録媒体としての垂直磁化薄膜の作製に六方最密構造 (hcp) のコバルト合金の一軸異方性を利用している。つまり hcp 構造のコバルトおよびその合金は c 軸だけが磁化容易軸であり、薄膜を作製するときこ

の c 軸を基板と垂直に配向させ、膜面と垂直の方向を膜全体の磁化容易軸とする方法である。この方法では、薄膜の配向性を促進するために同じく hcp 構造のルテニウムアンダーレイヤーが使われている。しかし、ルテニウムは埋蔵量の極めて少ない金属の一つで

あり、その資源枯渇加速係数はPtをしのぎ、の高い水準になっている。資源とコスト面からそれに依存しない垂直磁気記録媒体の開発は必要になる。

われわれはこれまでスパッタ法により室温でガラス基板上にCo(Pt)と窒化アルミ(AlN)交互に堆積し、平坦な界面を持つCo(Pt)/AlN層状構造が得られた。作成したままの膜は面内磁気異方性を示すが、真空中である温度以上でアニールすると垂直磁気異方性に変わることが明らかになった。

AlとNは資源の豊かの元素であるため、本研究では以上の結果を踏まえ、AlNアンダーレイヤーを利用してCo合金層の配向や成長形態を制御し、さらに熱処理によってCo合金層の応力状態を制御し、垂直磁気異方性を持たせ、実用化のできる垂直磁気記録媒体の開発を目指している。

## 2. 研究の目的

(1)Co(Pt)/AlN層状構造の垂直磁気異方性の起源を明らかにする

Co/Ptのような金属/金属多層膜の垂直磁気異方性の起源に関して、界面磁気異方性と磁気弾性効果との二つの説があります。このような多層膜について、層間拡散が起こりやすく、熱処理による応力状態を制御することが困難であるため、磁気弾性効果の検証も困難であった。本研究の提案したCo(Pt)/AlN層状構造は熱安定性がよく、熱処理による金属層内の応力状態、界面状態の制御は期待できる。Co(Pt)/AlNは作製したままの状態でも強い面内異方性を持ち、アニールすると垂直磁気異方性に転換するので、界面異方性だけでは説明できず、応力状態などの影響も強く受けていると考えられる。したがって本研究ではCoPt/AlN層状構造の垂直磁気異方性の起源を明らかにするとともに、界面や応力状態の影響を解明する。

(2)磁性金属層の粒子化および粒子間非磁性相を導入

現在Co(Pt)/AlN層状構造の中Co(Pt)層が二次元的、連続的に成長している。記録媒体にするには、非磁性相を導入し、磁性粒子間に分布させ、磁性粒子間の磁氣的相互作用を切る必要がある。現状では主にSiO<sub>2</sub>などの酸化物が使われている。本研究では酸化物と窒化物2種類の非磁性相を磁性金属合金層に導入し、それらの磁性粒子の成長、および膜の磁気特性の影響について調べる。

(3)異方性エネルギーの高い六方晶Co合金層を成長させる

Co(Pt)/AlN層状構造について、多層ではなくAlN/Co(Pt)/AlNサンドイッチ構造でも垂直磁気異方性を示すことが確認できた。し

かし、現時点では問題が2つあります。一つは一軸垂直磁気異方性を維持するため、Co(Pt)合金層の厚さは4nm以下にする必要がある。もう一つはCo(Pt)合金層は面心立方構造(fcc)をとることになっている。この二つの問題から、Co(Pt)合金層を非磁性相で切るとき異方性エネルギーの低下が考えられる。これを解決するため、fccではなくて、hcpのCoの合金層をc軸配向に成長させ、異方性エネルギーを高めることを考えられる。また現在のCo(Pt)/AlN層状構造には、fcc構造のCo(Pt)層の(111)面とwurtzite構造のAlNのc面と平行して成長している。hcp構造のc面はfcc構造の(111)面と同じく最密面になっているので、実験条件の制御により、AlN上にCo合金層のc軸配向成長は十分可能である。具体的にCo合金層の組成、製膜圧力、製膜速度などの条件を制御して実現する予定である。

## 3. 研究の方法

【Co(Pt)/AlN層状構造の垂直磁気異方性起源の解明】

以前報告されたCo/Ptなど多層膜について、作製したままの膜は垂直磁気異方性を示す。今回われわれの提案したCo(Pt)/AlN層状構造は逆に作製したままでは面内異方性を示し、400°C前後でアニールするとはじめて垂直磁気異方性を示すことになる。この結果は垂直磁気異方性の起源は異なることを示唆している。本研究では以下の実験を通してCo(Pt)/AlN層状構造の垂直磁気異方性の起源を明らかにする。

(1)薄膜の作製：薄膜の作製は2対のターゲットの備えた対向陰極スパッタ装置を用い、AlN層とCo合金層を同一真空チャンバー内で、真空を破らず交互に作製する。1対のターゲットは基本的にCoで構成され、添加する元素(例えばPt, Cr, Si, Alなど)はCoターゲット表面にチップを置くことによって導入される。もう1対はAlで構成される。スパッタガスはArとN<sub>2</sub>の混合ガスで、Co側でCo合金層ができるが、Al側ではAlNが生成される。基板ホルダーはコンピューターコントロールで回転できるので、AlNとCo合金層を交互に製膜することができる。

(2)熱処理：(a)の段階でできた薄膜を真空中で熱処理し、それによって薄膜の応力状態や界面状態を制御し、垂直磁気異方性を実現させる。

(3)磁気測定：VSMを用い磁薄膜の面内、垂直の磁気測定を行い、垂直磁気異方性と薄膜作製条件の関係を明らかにする。

(4)構造解析：薄膜の組成を分析し、結晶構造、微細組織を解析する。なお、組成分析はX線光電子分光法を用い、結晶構造解析は、膜全体的にX線回折法、界面構造にX線反射

率法、膜内部局所的に電子線回折法を用い、組織の観察は透過電子顕微鏡を用いて行う。透過電子顕微鏡用の試料はすべて物性測定と同様な試料を用いる。

#### 【磁性金属層の粒子化】

Co(Pt)/AlN 層状構造中、磁性層の Co(Pt) 層は連続的に成長している。しかし、磁気記録媒体にするには粒子化にする必要があります。本研究では、磁性層の中に酸化物、窒化物の非磁性の相を導入、磁性金属層の粒子かを図る。特にこのような粒子化によって膜の垂直磁気異方性の影響について詳細に調べ、異方性エネルギー向上の対策を講じる。

#### 4. 研究成果

##### (1) Co(Pt)/AlN 層状構造の垂直磁気異方性

スパッタで作成した Co(Pt)/AlN 層状構造は作成したままの状態では磁化の容易軸が膜面内にあるが、300°C 以上の温度で熱処理すると垂直磁化になることがわかった。その起源について磁性層の中の応力が重要な役割を果たしていると考えられる。本研究では特別な X 線回折方法で、膜面と垂直な結晶面の面間隔を測定し、格子定数を算出し、それを普通の X 線回折法で得られた結果（膜面と平行な結晶面の面間隔から計算した結果）と比べた。その結果、300°C 以下でアニールした試料について磁性層に面内圧縮応力を存在し、400°C 以上でアニールと面内引張り応力に変わることが明らかになった（図 1）。この応力状態の変化するアニール温度は異方性エネルギーの面内から垂直へ変化するアニール温度と一致しているため、面内引張り応力は Co(Pt)/AlN 層状構造の垂直磁気異方性を誘起する要因の一つであることを明らかにした。

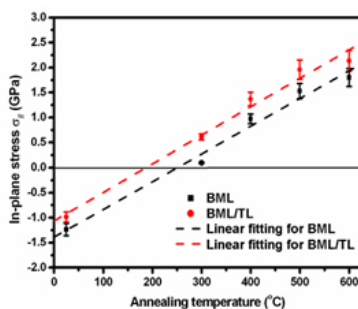


図 1 Co(Pt)/AlN 層状構造の面内応力  
(黒い線は表面層は AlN の多層膜の結果)

##### (2) CoPt 表面層の磁気特性

媒体への応用を考え、磁性層 Co(Pt) を表面層にして、層厚さ、アニール温度と磁気異方性の関係を調べた。結果表面磁性層の厚さは 2-5 nm では、400°C 以上でアニールすると垂直磁化になる。特に 600°C 付近でアニールすることによって比較的大きい異方性エネルギー

が得られる。さらに、最表面の CoPt の異方性エネルギーと保磁力が内部の CoPt 層より大きいことがわかった。しかも表面磁性層の保磁力は熱処理温度に強く依存し、500~600°C の範囲では、温度が高ければ保持力が大きい（図 2）。これは表面の CoPt 層と内部の CoPt 層と応力状態の違いによるものと考えている（図 1 の赤線は表面層の応力状態）。図 3 は表面層の TEM 写真である。

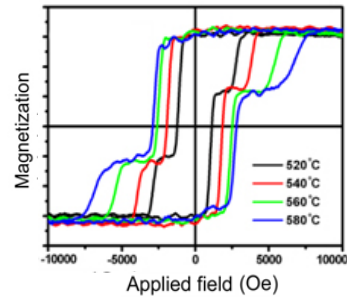


図 2. CoPt 表面層ある場合の磁化曲線  
(各温度で保持力の大きい部分は表面層に対応する)

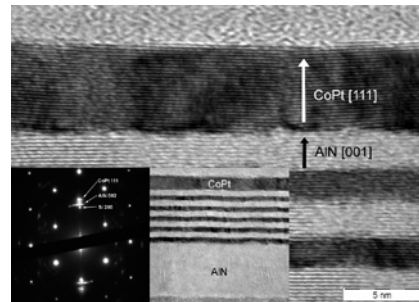


図 3. 表面層およびベースになる多層膜の電顕写真

##### (3) CoPt 層規則化変態の影響

CoPt 層は熱処理温度が 500°C までは fcc の構造をとり、600°C では規則化が起こり、fcc の L1<sub>0</sub> 構造になることがわかった。本研究で作成した CoPt 層は強い 1 1 1 配向であり、規則化が起こると L1<sub>0</sub> 構造の磁化容易軸は 0 0 1 方向になったにも関わらず、強い一軸垂直磁気異方性が維持されたままである。

厚さの影響について CoPt 磁性層の厚さは 2 nm でも規則化変態が起こることが明らかになった。ただし、規則度が低い。そのため界面応力効果が支配的であるため、垂直磁気異方性は維持できる。しかも、規則化によって垂直方向の保持力は 3000 Oe まで上がることがわかった。規則度は CoPt 磁性層厚さの増加とともに増加する。4 nm までは垂直磁気異方性が維持できるが、6 nm 以上になると、垂直方向と面内方向は同方的になった。これは L1<sub>0</sub> 構造の磁化容易軸 [001] 方向は垂直方向と膜面の間にある (55°) ことが原因であることが考えられる。また、規則化変態の温度

は 500 - 600°Cの間にあることが明らかになった。したがって、よい垂直磁気異方性薄膜を作製するために、CoPtの厚さは2-4 nm の範囲内であることが必要である。図4には規則度、保磁力と磁性層の厚さの関係を示している。

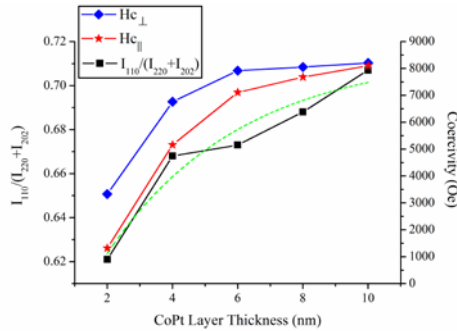


図4 規則度、保磁力と磁性層の厚さの関係

#### (4) CoPt-AIN グラニューラ膜の作製

記録媒体への応用を考え、磁性層に非磁性成分を導入する試みをした。つまり、CoPt磁性層にAINを導入し、CoPt-AIN コンポジット層にした。粒界にあるAINによってCoPt粒間の磁気相互作用を切ることを目的である。磁性層に導入するAINの量およびその後の熱処理の磁性層の異方性や保磁力などの特性への影響について調べた。具体的に周期の短い(1 nm)以下のCoPt/AIN多層膜を作製して、その後アニールによってCoPtとAINを凝集させ、グラニューラ組織を作製した。結果として、適切な周期と熱処理温度では、円盤状のCoPtがAINマトリックスの中に分散する組織が作製できた(図5)。しかも、このような薄膜連続層の多層膜と同じ、(111)配向し、垂直磁気異方性を示すことがわかった。

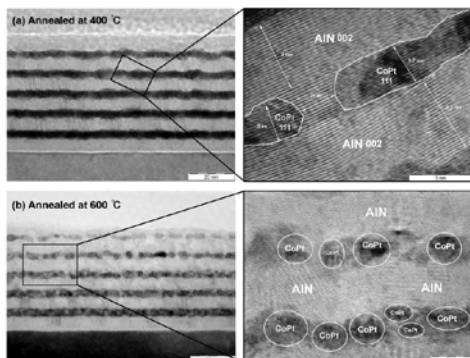


図5 CoPt-AIN グラニューラ膜の電顕写真

以上のことから、AINを使うことにより、CoPt合金層の成長方位と磁気異方性の制御ができ、ルテニウムを使わなくても高い垂直磁気

異方性を持つ薄膜の作製に成功した。さらにその垂直磁気異方性の起源についても解明した。

#### 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10件)

1. Youxing Yu, Ji Shi, and Yoshio Nakamura, Magnetic behavior of CoPt-AIN granular structure laminated with AlN layers, Journal of Applied Physics, 109, 07C103, 2011, 査読有
2. Takashi Harumoto, Shinji Muraishi, Ji Shi, and Nakamura Yoshio, Emergence of (001) preferred orientation in AlN film using ultra-thin intermediate Pt layer, Materials technology, 26, 32-34, 査読有
3. Takashi Harumoto, Shinji Muraishi, Ji Shi, and Nakamura Yoshio, Highly textured (111) Pt substrates for preferred orientation controlled AlN films, Materials Science Forum, 675-677, 1259-1262, 2011, 査読有
4. Jian Wang, Shinji Muraishi, Ji Shi, and Nakamura Yoshio, Antiferromagnetic layer thickness dependence of exchange bias in sputter-deposited Co/CoO/Co trilayer, Materials Science Forum, 675-677, 1263-1266, 2011, 査読有
5. Youxing Yu, Ji Shi, and Yoshio Nakamura, Enhancement of perpendicular coercivity for CoPt top layer in CoPt/AlN multilayer structure, Journal of Applied Physics, 108, 023912, 2010, 査読有
6. Youxing Yu, Ji Shi, and Yoshio Nakamura, Thickness-dependent perpendicular magnetic anisotropy of CoPt layer on CoPt/AlN multilayer, IEEE Trans. Magn., 46, p.1663-1666, 2010, 査読有
7. Xingzhi Ning, Xiaofang Liu, Ronghai Yu, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Room-temperature ferromagnetism in cobalt and aluminum codoping tin oxide diluted magnetic semiconductors, Materials Transactions, 51, 557-560, 2010, 査読有
8. Jian-jun Li, Wei-chang Hao, Huai-zhe Xu, Tian-min Wang, and Ji Shi, Enhancement of ferromagnetism in Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O films by lithium codoping, Journal of Applied Physics, 106, 063915, 2009, 査読有
9. Takashi Harumoto, Javed Iqbal, Xiaofang Liu, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Ronghai Yu, Effects of hydroxyls on the structural and room temperature ferromagnetic properties of Co doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles, Applied

- Physics A, 97,211,2009, 査読有
10. Y.X. Yu, Y. Hodumi, J. Shi and Y. Nakamura, Effects of AlN Layer Thickness on Magnetic Anisotropy and Transport Phenomena of CoPt/AlN Layered Structure, Vacuum, 84 , 158, 2009, 査読有

[学会発表] (計7件)

- 1) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, Magnetic behavior of CoPt-AlN granular structure laminated with AlN layers, 55<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism & Magnetic Material Science and Technology, November 14-18, 2010, Atlanta, USA
- 2) J. Shi and Y. Nakamura, Magnetoresistive effect in Co-Ti-O films with oxygen-concentration modulation, 7<sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, August 2-6, 2010, Cairns, Australia.
- 3) J. Wang, J. Shi and Y. Nakamura, Antiferromagnetic layer thickness dependence of exchange bias in sputter-deposited Co/CoO/Co trilayer, 7<sup>th</sup> International Forum on Advanced Materials, June 26-28, 2010, Dalian, China.
- 4) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, Thickness-dependent perpendicular magnetic anisotropy of CoPt layer on CoPt/AlN multilayer. 11<sup>th</sup> Joint MMM-Intermag Conference, Jan. 18-22, 2010, Washington, DC USA
- 5) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, Magnetic anisotropy of CoPt/AlN multilayered films. Symposium on development and evaluation of nano-composites and coming generation composite materials, 9-10 January 2009, Fukuoka, Japan.
- 6) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, Elastic strain induced magnetization antiparallel alignment in perpendicular anisotropic CoPt/AlN layered structure. Annual Meeting of Japan Institute of Metals, 15-17 September 2009, Kyoto, Japan.
- 7) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, AlN layer thickness influence on magnetic anisotropy of CoPt/AlN multilayer. Tsinghua Univ.-Tokyo Tech.-Xiamen Univ. Joint Symposium on Advanced Materials, 22-24 November 2009, Xiamen, China.
- 8) Y.X. Yu, J. Shi and Y. Nakamura, Effects of AlN layer thickness on magnetic anisotropy and transport phenomena of CoPt/AlN layered structure. 12th Joint Vacuum Conference/10th

European Vacuum Conference/7th Annual Meeting of the German Vacuum Society (JVC-12/EVC-10/AMDVG-7), 22-26 September 2008, Balatonalmadi, Lake Balaton, Hungary.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

史 蹟 (SHI JI)

東京工業大学・大学院理研究科・准教授  
研究者番号：70293123

### (2) 研究分担者

中村 吉男 (NAKAMURA YOSHIO)

東京工業大学・大学院理研究科・教授  
研究者番号：00164351