

コラム状微細組織を有する L1₀ FePt グラニューラ媒体用 粒界拡散を利用した網目状隆起下地層の提案

Proposal of network-shaped upheaval structure using grain boundary diffusion in underlayer for L1₀ FePt-based granular media with columnar nanostructure

清水章弘[†]・日向慎太郎・徐晨・斉藤伸

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

A. Shimizu[†], S. Hinata, S. Jo, and S. Saito

Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.,
6-6-05, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

In this study, we analyzed the surface morphology for the samples with thermal insulation layer (fcc(002)-MgO) / orientation control layer (bcc(002)-CrMn) / orientation inducing layer (amorphous CoW, NiTa, CrTi), especially focusing on atomic diffusion during the high-temperature process used to create the samples. Furthermore, we proposed a new design to realize a granular medium with the columnar nanostructure. Observation of the surface morphology of the MgO layer revealed that only when CrMn was used, a topological surface structure like a network (inverse opal structure) with a period of 10 · 20 nm and a height of about 2 nm was formed. Regarding this structure, 1) a CrMn grain boundary existed below where an upheaval structure was formed on the surface, 2) the elements constituting the amorphous layer exist in the grain boundary of the CrMn layer. These results suggest that the network-shaped upheaval structure on the surface of the MgO layer is brought by boundary diffusion of the elements constituting the amorphous layer from the amorphous layer into grain boundaries of the CrMn layer. Based on the above results, we have newly proposed a schematic model of HAMR media. First, to form isolated nuclei, a pure-FePt island-like layer with L1₀ ordered structure is deposited on the network-shaped upheaval structure of the MgO layer. Next, to realize a columnar nanostructure, a two-phase precipitated FePt-oxide layer is sputtered.

Key words: HAMR media, columnar nanostructure, MgO layer, grain boundary diffusion

1. はじめに

磁気記録媒体は 2025 年までに 10 Tbit/in² もの高記録密度化が求められており¹⁾, これを実現する次世代の記録方式として熱アシスト磁気記録 (Heat Assisted Magnetic Recording, HAMR) が注目されている。HAMR では記録時に熱を与えて磁化反転させるため, グラニューラ磁性層中の孤立磁性結晶粒のキュリー温度および反転磁界の分散を抑制することが求められている²⁾。この課題を解決するためには, FePt 磁性結晶粒の規則度を向上させること³⁾ や規則化した磁性結晶粒の *c* 軸の角度分散を抑制することが不可欠である。このうち *c* 軸の角度分散に注目すると, FePt 磁性結晶粒は下地上にヘテロエピタキシャル成長するため, 下地層から磁性層に至る積層構成が極めて重要である。現状検討されている HAMR 媒体の一般的な積層構成は, 基板側から, 配向を誘導するためのアモルファス層 (Texture inducing layer, TIL), ヘテロエピタキシャル成長を誘導するための (002) 配向体心立方晶 (bcc)-Cr 基シード層 (Seed layer, SL), 記録時の断熱も担う (002) 配向面心立方晶 (fcc)-MgO 層, そしてグラニューラ磁性層である。したがって MgO 層および Cr 基 bcc 層における (002) 結晶軸の配向分散^{4,5)} ならびにこれらの層の粒界での非ヘテロエピタキシャル成長の抑制が求められることとなる⁶⁻¹¹⁾。一方で現行実用化されている CoPt-酸化物グラニューラ型垂直磁気記録媒体では, 隣接磁性結晶粒同士の接触を防ぐた

め, *c* 面配向 Ru 下地層の表面に凹凸構造を付与して磁性結晶粒の初期核形成サイトを規制し, 粒界に非磁性酸化物を析出させている¹²⁻¹⁴⁾。磁性結晶粒のヘテロエピタキシャル成長を促進しつつ磁氣的孤立化した柱状結晶の集合組織を形成するためには, 下地層の結晶配向, 結晶粒界, 表面形態が極めて重要な役割を担っている。

以上を踏まえ本研究では, 一般的な積層構成の HAMR 媒体用の下地のヘテロエピタキシャル成長の実状を調査する必要があると考え, 下地層の結晶配向, 表面形態, 組成分布を詳細に評価した。

2. 実験方法

試料は量産で用いられるインラインスパッタ装置とほぼ同型機であるキャノンアネルバ製 C3010 (7 チャンバ構成, 片面成膜) で作製した。試料の層構成は MgO(Ar ガス圧 4.0 Pa, 膜厚 5 nm)/SL(bcc-Cr₈₀Mn₂₀) (0.6 Pa, 30 nm)/TIL(アモルファス-Co₆₀W₄₀, Ni₆₀Ta₄₀, Cr₅₀Ti₅₀) (0.6 Pa, 50 nm)/基板とした。ここで組成比は原子パーセントで示した。なお以下ではアモルファス層を a-と略記し, 特に断らない限りは a-TIL として CoW を用いている。MgO は RF マグネトロンスパッタリング法, SL および TIL は DC マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。基板には厚さ 0.8 mm の 2.5 インチ耐熱ガラスディスクを用いた。Fig. 1 に縦軸に基板温度, 横軸に時間をとった試料作製フローを示す。

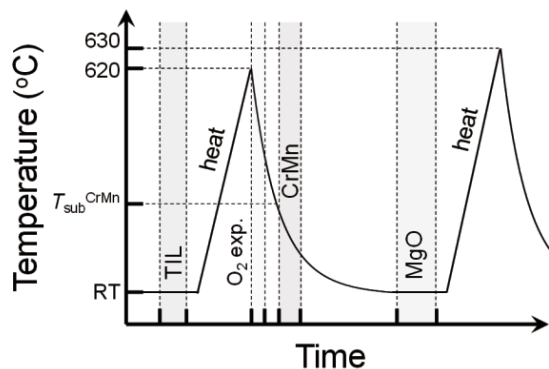


Fig. 1 Process flow of MgO/CrMn/TiL films.

配向制御のため TiL の成膜後 620 °C へ加熱し、その後 20 ラングミュア相当の酸素暴露を施し¹⁵⁾、 $T_{\text{sub}}^{\text{CrMn}}$ (25 – 305 °C) から SL を成膜した。その後室温に冷め切ってから MgO 層を成膜した後、試料に 630 °C への加熱を行った。最後の加熱は磁性層の成膜直前の加熱を想定したものである。結晶構造は Cu K α 線を用いた Out-of-plane および In-plane X 線回折 (XRD) ならびに透過電子顕微鏡 (TEM)、表面形態は原子間力顕微鏡 (AFM)、各層の組成分布は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) の高角環状検出器による暗視野法 (HAADF) ならびにエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) をそれぞれ用いて解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 アモルファス TiL および bcc-CrMn が MgO 層の表面形態に及ぼす影響

まず試料の形成相と結晶配向を確認した。Fig. 2 に MgO/ CrMn/ CoW 薄膜の (a) Out-of-plane および (b) In-plane XRD プロファイルを示す。参考のため上部には fcc-MgO および bcc-Cr の粉末回折プロファイルも示した。Out-of-plane プロファイルでは 42.8°, 64.7° 近辺に、In-plane プロファイルでは 43.0°, 44.2°, 62.5°, 64.4° 近辺に回折線が観測されている。

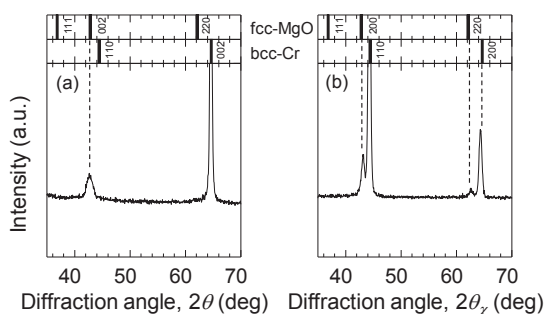


Fig. 2 (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD profiles for MgO/CrMn/CoW film. Upper profiles show powder diffraction patterns of fcc-MgO and bcc-Cr, respectively.

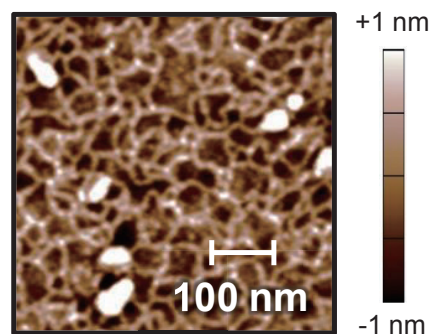


Fig. 3 AFM topography image of MgO/CrMn/CoW film at $T_{\text{sub}}^{\text{CrMn}}$ of 305 °C.

粉末回折プロファイルを参照するとこれらの回折線は、Out-of-plane では MgO (002), CrMn (002), In-plane では MgO (200), CrMn (110) および (200) からの回折線であることがわかる。したがって本試料では、bcc-CrMn が (002) 配向した上層に fcc-MgO 層が (002) 配向していることが確認できる。

次に MgO 層の表面形態を観察した。Fig. 3 に CrMn の成膜温度を 305 °C とした場合の MgO/ CrMn/ CoW 薄膜の 500 nm × 500 nm 視野の AFM 像を示す。一瞥して特徴的な 2 つの表面構造が存在していることが確認できる。1 つは視野内に散見される高さ 3 nm、幅数 10 nm の突起構造であり、もう 1 つは試料全体にわたって観測される高さ 2 nm、間隔 10–20 nm の網目状隆起構造である。後者に注目し作製条件を様々に変化させたところ、CrMn 層の成膜温度と強い相関があることがわかった。Fig. 4 には CrMn 成膜開始温度 ($T_{\text{sub}}^{\text{CrMn}}$) を (a) 350 °C, (b) 305 °C, (c) 200 °C, (d) 25 °C としたときの MgO 層表面形態を示す。網目状隆起構造の平均網目寸法はそれぞれ、60, 48, 30, 15 nm であった。このように MgO 層表面の網目状隆起構造は CrMn 層の構造と相関があることが強く示唆される。

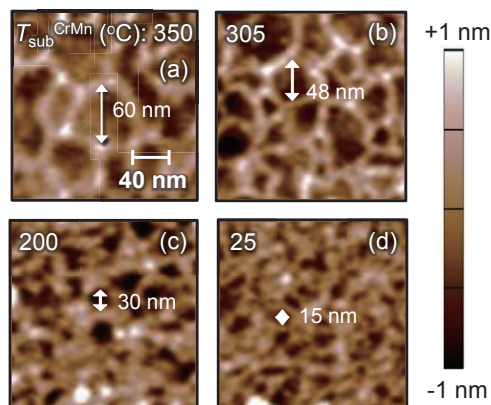


Fig. 4 AFM topography images of MgO/CrMn/CoW film at $T_{\text{sub}}^{\text{CrMn}}$ (°C) of (a) 350, (b) 305, (c) 200, and (d) 25, respectively.

網目状隆起構造の形成要因を調べるため、断面 TEM 分析を用いて隆起構造付近の膜厚方向構造解析を行った。Fig. 5 に CrMn の成膜温度为 305°C とした場合の MgO/ CrMn/ CoW 薄膜の断面 TEM 像を示す。MgO 層表面の隆起構造は AFM 像中に見られた網目状隆起構造の寸法と対応している。隆起部位の下部には CrMn 層に筋状にコントラストが異なる部位が存在していることがわかる。また、MgO 層においては隆起部直下で (002) 格子縞が不明瞭となっていることがわかる (白丸囲い部)。次に同様の視野の STEM-HAADF 像を Fig. 6 (a) に、Co, W, Mn の特性 X 線による EDX 像をそれぞれ (b), (c), (d) に示す。なお図中の K, L はそれぞれ K 線, L 線からの特性 X 線を用いて評価したことを意味する。HAADF 像によると CrMn 層において白いコントラスト部分が膜厚方向に筋状に観測されている。EDX 像によると、HAADF 像の白い部位に対応して Co, W が存在していることがわかる。この Co と W は CrMn 層の最上部にも層状に存在していることが確認できる。一方、筋状部位の直上の MgO 層および a-TIL 層との界面付近には Mn が存在していることも確認された。Fig. 5 および Fig. 6 より、MgO 層表面の網目状隆起部位は、CrMn 層内に膜厚方向筋状に見られる部位と対応していることから CrMn 層の結晶粒界であると考えられ、TIL を構成する元素である Co と W が CrMn 粒界を拡散していることが示唆される。

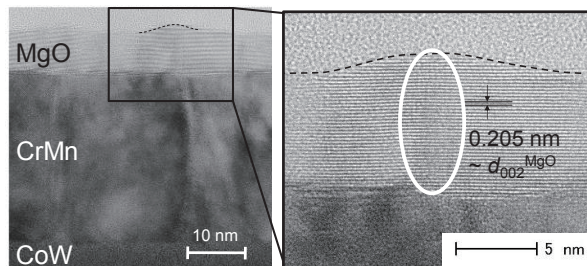


Fig. 5 Cross-sectional TEM images of MgO/CrMn/CoW film.

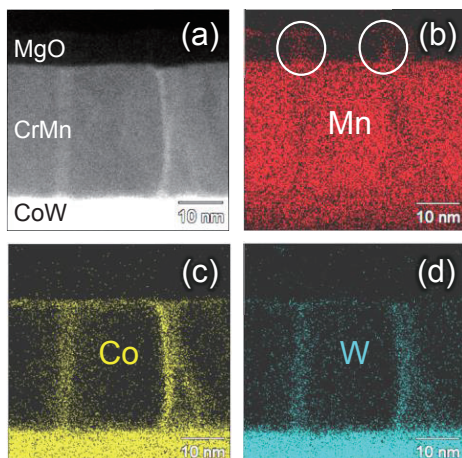


Fig. 6 (a) Cross sectional STEM-HAADF image and (b), (c), (d) STEM-EDX images by mapping of characteristic X-ray intensity of Mn K line, Co K line, and W L line.

また Mn に関しては、a-TIL 層とは相互拡散、MgO 層へは粒界拡散 (白丸囲い部) していることが示唆される。TEM 試料には電子線の入射方向に 10 nm 程度の試料厚があることを考慮すると、Fig. 5 の MgO 層隆起部直下において結晶格子が不明瞭に観測されていた結果は、TEM 像の奥行方向に (002) 配向結晶部と拡散した Mn が存在するアモルファス粒界部が重畳していること示唆している。すなわち MgO 層における隆起部直下では、Mg, O, Mn 原子が混在するアモルファス粒界が形成されていると考えられる。

CrMn 層の結晶粒界での MgO 層の表面隆起ならびにアモルファス層構成元素の CrMn 層粒界への拡散に注目し、これが Co, W に特有の現象なのか確かめるため、他の a-TIL 材料について同様の解析を行った。Fig. 7 には TIL として (a) CoW, (b) NiTa, (c) CrTi 層を用い、CrMn の成膜温度为それぞれ 305°C, 190°C, 300°C とした場合の MgO 層表面の 500 nm × 500 nm 視野の AFM 像を、Fig. 8 (a), (b), (c) にはそれらの一部を拡大して 200 nm × 200 nm 視野とした AFM 像を示す。(a) CoW と比較して不明瞭ではあるものの、TIL として (b) NiTa, (c) CrTi を用いた場合でも MgO 層表面には網目状隆起構造が観測されていることがわかる。

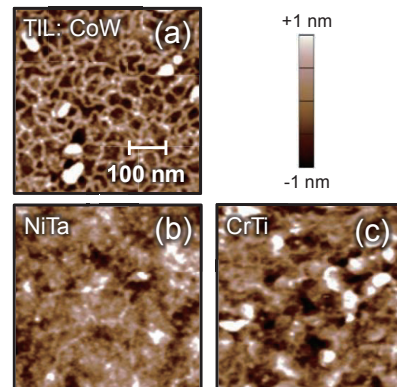


Fig. 7 AFM topography images of (a) MgO/CrMn/CoW film, (b) MgO/CrMn/NiTa film, and (c) MgO/CrMn/CrTi film.

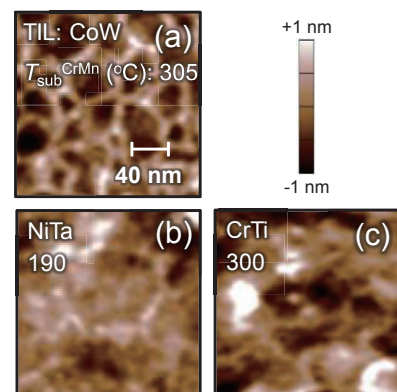


Fig. 8 Enlarged AFM topography images of (a) MgO/CrMn/CoW film, (b) MgO/CrMn/NiTa film, and (c) MgO/CrMn/CrTi film.

Fig. 9, Fig. 10 には Fig. 7, Fig. 8 に示した試料の断面 TEM 像と STEM による EDX 像を示す。Fig. 10 の EDX 像については、上段が Mn, 下段が TIL を構成する元素である (a) W, (b) Ta, (c) Ti である。a-TIL として NiTa, CrTi を用いた場合でも、隆起構造下部の CrMn 層に筋状にコントラストが異なる部位が観測され、その部位に TIL 構成元素の存在が確認された。また隆起構造直下における粒界構造も CoW 下地層を用いた場合と同様に観測された。したがって CrMn 層の結晶粒界部位での MgO 層の表面隆起、ならびにアモルファス層構成元素の CrMn 層粒界への拡散は、Co や W をアモルファス材料として用いた場合の特有の現象ではなく、他のアモルファス材料でも生じる現象であることがわかる。

Fig. 10 によると、CrMn の表層部にアモルファス構成元素が層上に存在していることも確認できる。この形成起源について知見を得るため、MgO 層を成膜しない試料についての断面 TEM 像を Fig. 11 (a) に、CrMn 層の表面部分を拡大したものを (b) にそれぞれ示す。Fig. 10 (a) より CrMn 層表面には電子密度の低い層が観測され、(b) よりその層の厚みは 2 nm であることが判明した。さらにこの試料について、Fig. 12 (a) に STEM-HAADF 像を、(b) に O についての EDX 像を示す。

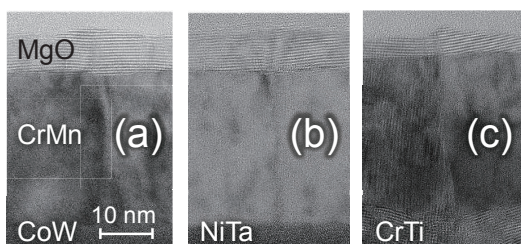


Fig. 9 Cross-sectional TEM images of (a) MgO/CrMn/CoW film, (b) MgO/CrMn/NiTa film, and (c) MgO/CrMn/CrTi film.

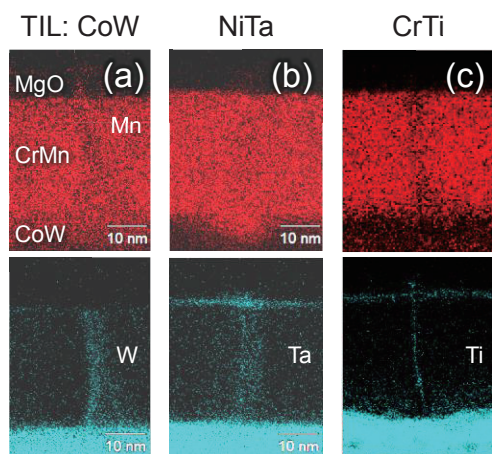


Fig. 10 Cross-sectional STEM-EDX images by mapping of characteristic X-ray intensity of (upper) Mn K line, (lower) W L line, Ta L line, and Ti K line for MgO/CrMn/TIL [(a) CoW, (b) NiTa, (c) CrTi] films, respectively.

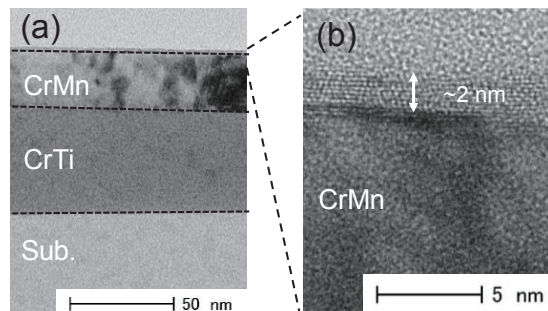


Fig. 11 (a) Cross-sectional TEM image and (b) enlarged image around film surface for CrMn/CrTi film.

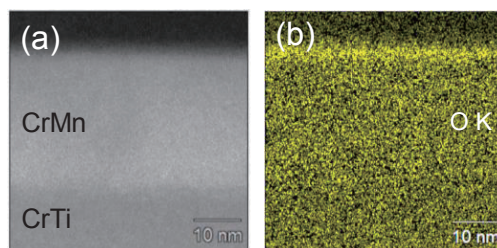


Fig. 12 (a) STEM-HAADF image and (b) STEM-EDX map of O of CrMn/CrTi film.

(a), (b) の対応により、CrMn 層表面において O が層状に存在していることがわかる。これらの結果からアモルファス層構成元素は CrMn 成膜時の加熱によって CrMn 粒界を拡散し、さらに酸化物として CrMn 表層を覆う性質があることが示唆される。

3.2 MgO 層表面における網目状隆起構造の形成起源

以上の結果から網目状隆起構造の形成起源を考察する。Fig. 13 に TIL 構成元素の粒界拡散ならびに網目状隆起構造の形成模式図を示す。まず bcc-CrMn 層の加熱成膜時にアモルファス層構成元素が CrMn 表層に極薄酸化層を形成するために CrMn 層の粒界を拡散する。酸素は加熱時に脱離により極僅かに発生してしまう不純物ガス (H_2O 等) から供給されているのではないかと推察している。さらにその上に MgO 層を成膜すると CrMn 粒界部からさらにアモルファス層構成元素や Mn が拡散し、MgO 層表面が隆起する。

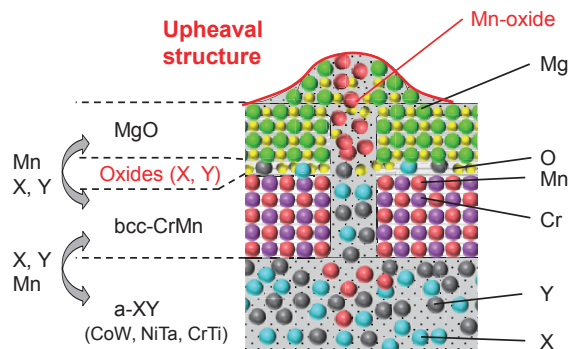


Fig. 13 Schematic of grain boundary diffusion of amorphous elements and network-shaped upheaval structure.

CrMn 結晶粒の粒界全てでこの現象が生じるため、全体としては網目状に隆起した構造が形成されるものと考えられる。なお MgO 層の結晶配向については、成膜時に bcc-CrMn 層層に形成される極薄酸化層がヘテロエピタキシャル成長を阻害し c 軸配向性を乱している可能性がある。

4. 網目状隆起下地層を活用した コラム状孤立化グラニューラ媒体の提案

これまでの知見をもとに L1₀ FePt 結晶粒を柱状孤立化グラニューラ組織に成長させる HAMR 媒体形成法を考察する。CoPt-酸化層グラニューラ型垂直磁気記録媒体では粒界が凹んだ下地層の上に磁性グラニューラ層を成膜している。一方で今回の検討では、粒界が隆起した下地層が形成されていることが興味深い。この点に注目して下地層表面形態を孤立化組織形成に活用することを念頭に考察する。

まず隣合う磁性結晶粒との接触の抑制については、初期核発生サイト間の距離を適度に離すことが重要である。そこで本研究で見出した網目状隆起構造を活用することを着想した。これは、L1₀ FePt 結晶粒は MgO (002) 層上にヘテロエピタキシャル成長しやすいという事実を鑑みると、Mg, O, Mn 原子が共存するアモルファス部分と MgO (002) 配向部分とが共存する下地上では、スパッタ成膜の極初期段階の液滴 FePt エンブリオが MgO 層の (002) 配向部分において安定初期核を形成するものという推察に基づく。次に柱状成長については、現行の垂直磁気記録媒体で得た知見から、金属-酸化層を2相析出させることで実現を試みる。すなわち結晶部と粒界部の表面凹凸が現行媒体の下地と逆転していても、FePt 島状初期核を形成できれば、凹凸形状を反転できるため、現行媒体磁性層のコラム状グラ

ニューラ化の材料知見を踏襲できると考えた。この考えに基づくと、酸化層には可能な限り低融点の材料を用いた方が分離性がよいと考えられる¹⁶⁾。以上の着想をまとめて、Fig. 14 に新たに提案する HAMR 用柱状孤立化グラニューラ媒体の積層構成の模式図を示す。

下層から網目状隆起 MgO 下地上に、規則化しやすい純 FePt 島状初期核層、FePt-酸化層グラニューラ層を積層することを想定した。網目寸法すなわち bcc-Cr 基合金粒径のシングルナノメートルへの微細化、FePt-酸化層グラニューラ層中の磁性結晶粒の規則度の向上が残される課題であり、今後取り組みたい。

5. まとめ

HAMR 媒体用下地を想定して、MgO/SL(bcc-Cr₈₀Mn₂₀)/TIL(a-Co₆₀W₄₀, Ni₆₀Ta₄₀, Cr₅₀Ti₅₀) / glass sub. の層構成からなる試料を作製し、結晶配向、表面形態、組成分布を詳細に解析した。その結果、(002)面配向 MgO 層表面に(002)面配向 CrMn 結晶粒の粒径に相当する網目状隆起構造が形成されることを見出した。これは CrMn 層の成膜時にアモルファス TIL 層構成元素が CrMn 結晶粒の粒界を拡散しており、その上に MgO 層を成膜すると CrMn 粒界部からアモルファス層構成元素や Mn が MgO 層へと拡散することによりもたらされることが考えられる。このような下地層の表面凹凸を活かせば、積層構成を FePt-酸化層グラニューラ層/ 純 FePt 島状初期核層/ 網目状隆起下地層とすることにより HAMR 用柱状孤立化グラニューラ媒体の実現を期待できる。

謝辞 本研究の一部は情報ストレージ研究推進機構 (ASRC) の助成によって実施された。

References

- 1) Roadmap of advanced storage technology consortium (2016).
- 2) A. Chernyshov et al.: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17D111 (2015).
- 3) J. S. Chen et al.: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07B702 (2009).
- 4) S.-J. Jeon et al.: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17A924 (2015).
- 5) S.-J. Jeon et al.: *Korean Mag. Soc.*, **21**, 35 (2016).
- 6) S. Wicht et al.: *J. Appl. Phys.*, **114**, 063906 (2013).
- 7) W. B. Cui et al.: *Solid State Comm.*, **182**, 17 (2014).
- 8) H. Ho et al.: *J. Appl. Phys.*, **116**, 193510 (2014).
- 9) Th. Speliots et al.: *Appl. Surf. Sci.*, **337**, 118 (2015).
- 10) J. Wang, et al.: *Acta Mat.*, **91**, 41 (2015).
- 11) B. S. D. Ch. S. Varapasad et al.: *AIP Advances*, **7**, 056503 (2017).
- 12) R. Mukai, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3169 (2005).
- 13) S. Yonemura, et al.: *J. Magn. Magn. Mat.*, **320**, 3053 (2008).
- 14) S. Saito, et al.: *Magnetics Jpn. (Magune)*, **7**, 5 (2012).
- 15) S. Yoshimura.: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 5 (2000).
- 16) R. Kushibiki, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **53**, 3200404 (2017).

2018年10月15日受理, 2019年1月25日採録

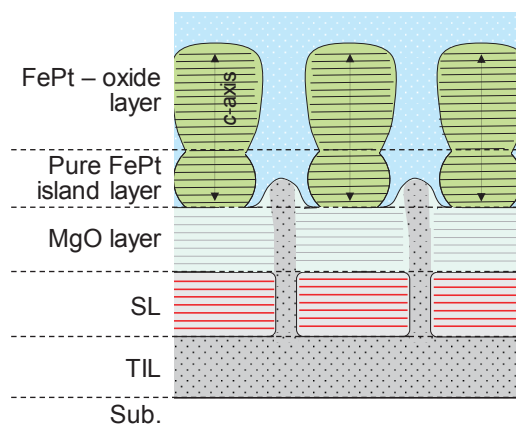


Fig. 14 Schematic of proposed structure of HAMR media for L1₀ FePt-based granular media with columnar nanostructure using network-shaped upheaval