

FePtCu 高密度 HDD 媒体材料

FePtCu Film for High-Density Magnetic Recording Medium

喜々津 哲 前田 知幸 秋山 純一

KIKITSU Akira

MAEDA Tomoyuki

AKIYAMA Jun-ichi

ハードディスクドライブ(HDD)媒体の高密度化に伴って熱揺らぎが問題となってきた。これを解決する媒体材料として、磁気異方性エネルギーの大きなFePt(鉄白金)規則合金が注目されている。しかし、FePtの実用化のためには、規則化温度を600℃から300℃に下げることが必要である。当社は、FePtにCu(銅)を添加することによって規則化温度が低下することを見出し、300℃の加熱で現行媒体よりも大きな磁気異方性エネルギーを得ることができた。詳細な実験と熱力学的解析により、規則化温度低減のメカニズムは、CuがFePt規則相のFeサイトに置換することによって、不規則相→規則相の転移の駆動力が増したためであることがわかった。

Thermal fluctuation has become a serious problem for high-density magnetic recording media. FePt ordered alloy, which has high magnetic anisotropy energy, has been attracting attention as a possible means of overcoming this problem. However, for this material to be used as a magnetic recording medium, it is necessary to reduce the ordering temperature from 600 °C to 300 °C. We have found that the addition of Cu to FePt reduces the ordering temperature. In fact, FePt thin film with higher anisotropy energy than that of conventional recording media can be produced by annealing at a temperature as low as 300 °C.

Precise experiments and an investigation of thermodynamics have revealed that the reduction of the ordering temperature is due to enhancement of the driving force of the disorder-order transformation. Cu dissolves into the FePt crystals and is placed at the Fe site of the ordered FePt phase.

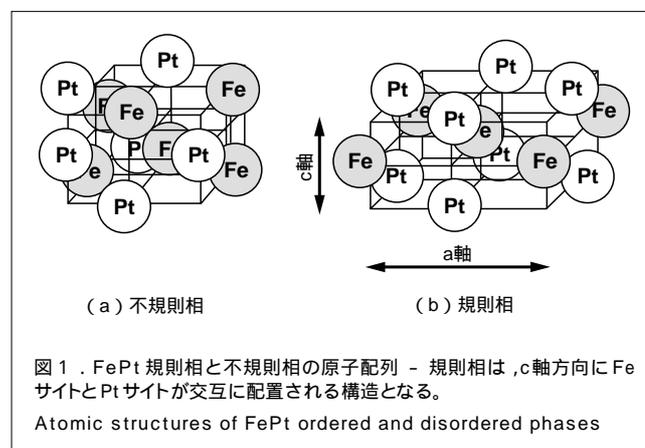
1 まえがき

近年のコンピュータの処理能力の進展に伴って、外部記憶装置であるHDDの記憶容量が飛躍的に増加している。磁気記録媒体の面密度に換算すると、年率100%という驚異的なトレンドである。磁気記録媒体は、微細な磁性結晶粒子から構成される磁性薄膜から成る。高密度化のためには、1ビットに費やす媒体面積を小さくしていく必要があり、それに比例して媒体を構成する磁性粒子の体積は小さくしなければならない。2002年の学会発表レベルでは、記録面密度は100 Gビット/in²(1平方インチ当たり100 Gビット)を超え、磁性粒子は直径8 nm、高さ10数nmのサイズになっている。

このような高密度化のための磁性粒子の微小化に伴って、磁気記録媒体では熱揺らぎ問題が深刻化してきている。磁性粒子の磁化の向きを一方に保つエネルギーは $K_u \times V$ (K_u :磁気異方性エネルギー密度、 V :磁性粒子の体積)で表されるが、この値が室温の熱揺らぎエネルギーに近くなると、磁化の向きが不安定になってしまう問題である。磁化が不安定ということは、記録した情報が室温で保存しているうちに消失してしまうことになる。

熱揺らぎ問題は K_u の大きな磁気記録媒体材料を使うことで回避することができる⁽¹⁾。FePt規則相は現在用いられて

いるCoCr(コバルトクロム)合金系に比べて10倍以上の K_u を持つことが知られており⁽²⁾、高 K_u の媒体材料の最有力候補である。しかし、HDD媒体の一般的な製造法であるスパッタリング法で作製すると、図1(a)に示すような、Fe原子とPt原子がランダムに並ぶ不規則相になってしまい大きな K_u が得られない。図1(b)のような構造に規則化させるためには600℃程度の熱処理が必要である⁽³⁾。したがって、FePtの実用化のためには、規則化温度を量産装置に適用できる300℃程度に下げることが最大の課題である。



われわれはFePtにCuを添加することで規則化が始まる温度が300℃以下になることを見出し⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾, FePtの実用化へ向けた大きな進展を得た。ここではその実験結果と規則化温度低減のメカニズムについて考察した結果を述べる。

2 規則化温度低減の実験結果

実験に供したFePtCu薄膜は、Fe₅₀Pt₅₀合金ターゲットとCuターゲットの二元同時スパッタによって作製した。実際のHDD媒体は複数の下地層、中間層、保護層から成る多層構造になっているが、規則温度低減効果の確認とそのメカニズム解明のために、ガラス基板の上にFePtCu膜を50nm堆積(たいせき)させただけの単純な構成とした。プロセス条件として、スパッタガス: Ar(アルゴン)、スパッタ圧力: 0.5Paを用いた。いずれもHDD媒体製造におけるごく一般的な条件である。成膜後、還元雰囲気中で300~700℃で1時間の熱処理を施した。

熱処理温度に対するFePtCu膜の保磁力(H_C)の変化を図2に示す。 H_C は磁化の向きを反転させるのに必要な磁界の強さで、磁気異方性エネルギー K_U に比例する磁気特性である。現行媒体で3~4kOeの大きさである。図2には比較のために添加元素がないもの、Ag(銀)を添加したものについても示してある。FePtCuの場合のみ、実用化の目安になる加熱温度300℃で5kOeの大きな H_C が得られているのがわかる。これは、規則化開始温度が下がったために300℃において既に規則化が進行していることを意味し、しかも K_U は現行HDD媒体よりも大きくなっていることを示す。

300℃での規則相の存在は、X線回折装置(XRD)の評価

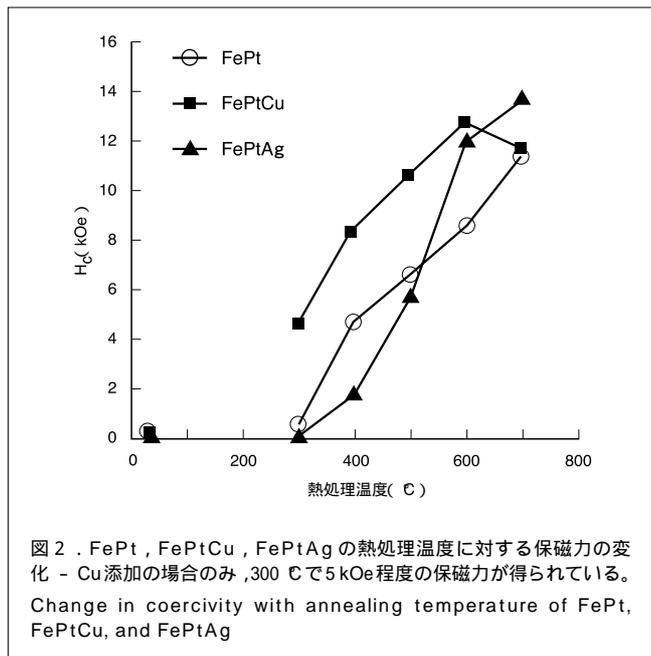


図2. FePt, FePtCu, FePtAgの熱処理温度に対する保磁力の変化 - Cu添加の場合のみ, 300℃で5kOe程度の保磁力が得られている。
Change in coercivity with annealing temperature of FePt, FePtCu, and FePtAg

結果において規則相特有のピークが得られることから確認している。

300℃熱処理時の H_C のCu添加量依存性を図3に示す。規則化温度はCu添加量に対して敏感に変化することがわかった。最適な添加量は15at.%前後である。Ag添加の試料では H_C はほとんど変化せず、いずれの添加量でも300℃で規則化が始まった形跡はない。

Cuを15at.%添加した場合のヒステリシスループ(磁界に対する磁化の変化)を図4に示す。実線は膜面内方向、破線は膜面に垂直な方向である。結晶配向制御は特に行っていないので磁気特性は等方的である。図2,3は面内方向の保

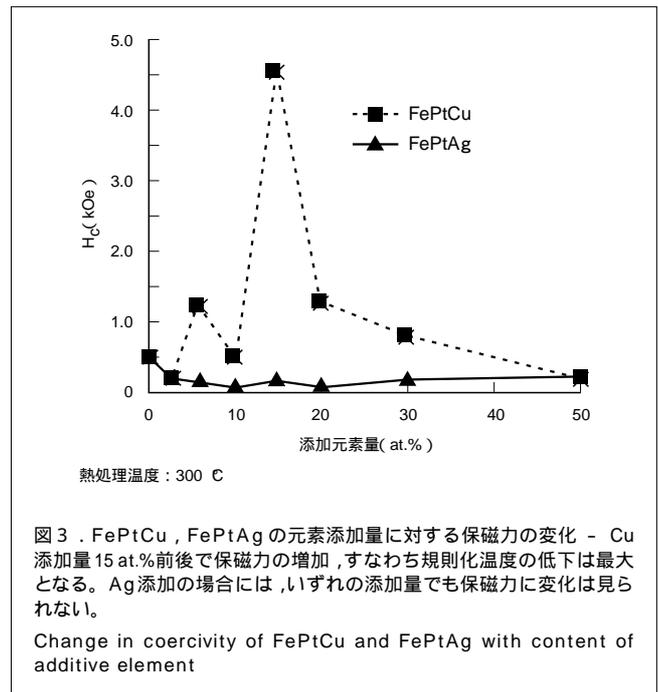


図3. FePtCu, FePtAgの元素添加量に対する保磁力の変化 - Cu添加量15at.%前後で保磁力の増加, すなわち規則化温度の低下は最大となる。Ag添加の場合には、いずれの添加量でも保磁力に変化は見られない。

Change in coercivity of FePtCu and FePtAg with content of additive element

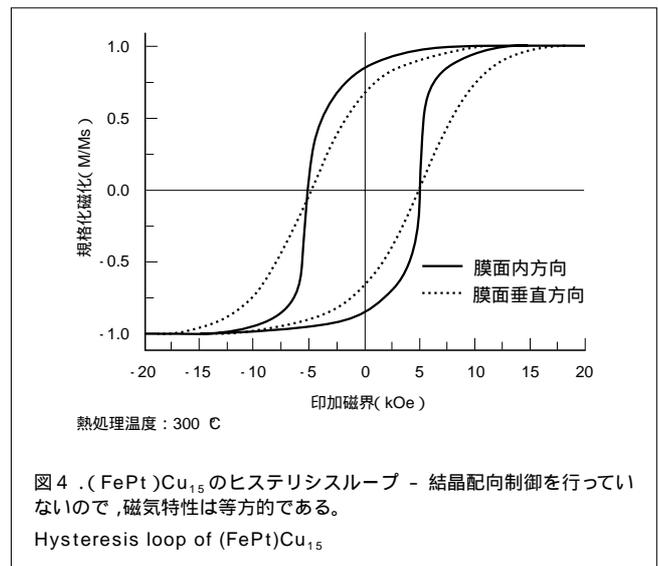


図4. (FePt)Cu₁₅のヒステリシスループ - 結晶配向制御を行っていないので、磁気特性は等方的である。
Hysteresis loop of (FePt)Cu₁₅

磁力の結果であるが、垂直方向でもほとんど同じである。FePt材料の K_u の大きさを反映して、ヒステリシスがなくなる磁界の大きさ(飽和磁界)が装置の限界値20 kOeに近い。したがって、磁化を十分に飽和できずに H_c を過小評価している可能性があることを注記しておく。

透過電子顕微鏡(TEM)で撮影した、300℃熱処理時の(FePt) Cu_{15} 膜の微細構造を図5に示す(平面像)。ランダムな結晶方位を反映して、粒子ごとに異なるコントラストが見える。結晶粒径は約18 nmである。結晶粒界は不明瞭(めいりょう)で、特に異種材料(Fe, Pt, Cuの単元素あるいはFePtと異なる合金相)が偏析しているようには見えない。HDD媒体に用いるには、結晶粒径を6 nm程度と更に小さくし、かつ結晶粒界を明確に形成する(粒界に異種材料を析出させる)必要がある。

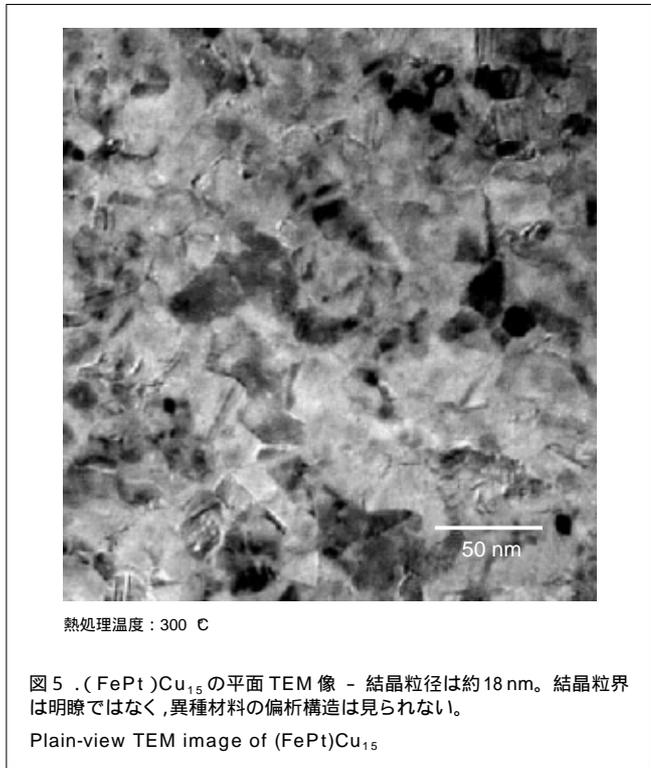
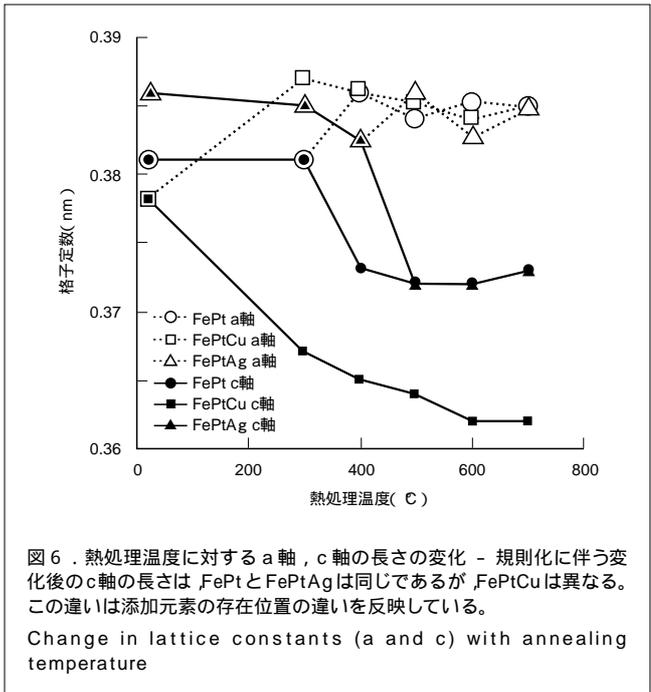


図5 (FePt) Cu_{15} の平面TEM像 - 結晶粒径は約18 nm。結晶粒界は明瞭ではなく、異種材料の偏析構造は見られない。
Plain-view TEM image of (FePt) Cu_{15}

3 規則化温度低減のメカニズム

3.1 Cu原子の固溶の有無

Cu添加効果のメカニズムを考える場合、まずCu原子がどのようにFePt薄膜中に存在するかが問題となる。XRD上ではCu単体の信号は得られておらず、また図5の平面TEM像でも目だった偏析構造が認められないことから、CuはFePtの結晶の中に入っている(固溶している)ことが考えられる。このことを確認するために、FePt規則相のXRDスペクトルのピークのずれ量を解析して、熱処理温度に対するa軸とc軸



(図1参照)の長さの変化を調べた。その結果を図6に示す。が添加なしのFePt、が(FePt) Cu_{15} 、が(FePt) Ag_{15} で、実線がc軸、破線がa軸である。

成膜直後に得られるFePt不規則相は等方的な面心立方構造なので、a軸とc軸は同じ長さである。これが規則化するとa軸方向に伸び、c軸方向に縮む。図6の添加なしのFePtを見てみると、400℃においてc軸が短くa軸が長く変化しており、ここで規則化が始まったことが示唆される。

Ag添加の場合には規則化が500℃で始まっているが、a軸、c軸の長さは添加なしの場合と同じである。すなわち、この温度でできているのは内部に異種元素を含まないFePt規則相ということになる。このことから、FePtが規則化する際にAgがそのまわりに析出して相分離しているものと思われる。この結果は、700℃で熱処理した試料のXRDスペクトルにおいて、Ag元素単体の信号が見える結果とも符合する。

問題のCu添加の場合であるが、300℃で規則化による変化が始まり、このときc軸はFePtよりも短くなっている。また、c軸の長さは熱処理温度とともに変化していることもわかる。これは、規則化が始まった時点でCu原子がFePt規則相の結晶中に入り、結晶格子がc軸方向に更に縮んだことを意味する。加熱温度によるc軸の長さの変化は、Cu原子の固溶量か配置場所が温度によって変化しているものと思われる。

規則化温度低減に対して逆の傾向を持つAg元素とCu元素において以上のような顕著な違いが認められたことから、規則化温度低減のメカニズムは、添加したCu原子がFePt規則相中に入る(固溶する)ことが強く関係しているものと推

測される。

3.2 熱力学的モデルによる考察⁽⁶⁾

図1(b)に示したように, FePt規則相はFeサイトとPtサイトとはっきりと分かれた結晶構造を持つ。したがって, 固溶したCu原子は, ランダムにこの中に入るのではなく, いずれかのサイトに優先的に入ることが想定される。そこで, データベースで上記の二元系の混合エンタルピーを調べてみたところ, Cu-FeとCu-Ptはそれぞれ正, 負の値をとることがわかった⁽⁷⁾。すなわち, CuはPtと混ざりやすくFeと混ざりにくい性質を持つ。

FePt規則相中でのCu原子の存在位置は, 全体のエネルギーがもっとも小さくなる場所である。系のエネルギーを変える要因はいくつか考えられるが, 上記のように混合エンタルピーの違いが大きいので, それが全体のエネルギーの違いを生み出す支配要因と考えてよい。したがって, 混合エンタルピーのみを考慮した半定量的な解析で安定状態を推定できる。そこで, 最近接原子のみを考慮する近似モデルを用いて, 種々の原子配置に対する自由エネルギー(ポテンシャルエネルギー)を計算してみた。

図1(b)からはわかりにくいですが, 原子配置の位置関係から, Fe原子にもっとも近い原子は同じサイトの隣のFe原子ではなく下のサイトのPt原子になる。したがって, 添加したCu原子はFeサイトに入る(置換する)方が自由エネルギーが下がりより安定になる。

そこで, CuがFeサイトに入るとして, 通常の規則化過程(不規則相 FePt規則相)と不規則相から(FeCu)-Pt規則相に相転移する場合とについて, 自由エネルギーの差(変化量)を計算してみた。その結果(FeCu)-Pt規則相へ転移する方がFePtだけが形成される場合よりもエネルギー変化が大きくなることがわかった。相転移現象は, 本質的に持っているエネルギー変化分に熱処理の温度のエネルギーを加えてやることで進行すると考えられるので(FeCu)-Ptの場合はエネルギー変化量が増えた分だけより低い温度で規則化を起こすことができるのである。別の言い方をすると, 二つの相の間のエネルギー差は相転移を引き起こす駆動力であるので, Cuの添加はFePtの不規則相規則相の相転移過程の駆動力を増やす効果があり, それが規則化温度の低減に寄与しているということになる。

4 あとがき

将来の高密度磁気記録媒体材料であるFePtにCuを添加することによって, 実用化の最大の課題であった規則化温度を下げるのができた。実用レベルの300℃の加熱で5kOeという大きい保磁力を得ることができた。

微細構造観察とX線回折実験から, 添加したCuはFePtと固溶していることがわかった。このことを基に熱力学モデルで考察した結果, 添加したCuはFePt規則相中のFeサイトに入り, そのことによって不規則相-規則相の転移の駆動力が増加し, 規則化温度が下がる, というメカニズムが明らかになった。

文献

- (1) Weller, D. et al. High Ku materials approach to 100 Gbits/in². IEEE Trans. Magn. 36, 2000, p.10 - 15.
- (2) Ivanov, O. A. et al. Determination of the anisotropy constant and saturation magnetization, and magnetic properties of powders of an iron-platinum alloy. Physics of Metal and Metallography. 35, 1973, p.81 - 85.
- (3) Coffey, K. R. et al. High anisotropy L₁₀ thin films for longitudinal recording. IEEE Trans. Magn. 31, 1995, p.2737 - 2739.
- (4) Maeda, T. et al. Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu. Appl. Phys. Lett. 80, 2002, p.2147 - 2149.
- (5) 前田知幸, ほか. Cu添加によるFePt規則合金の規則化温度低減. 日本応用磁気学会誌. 26, 2002, p.426 - 429.
- (6) Maeda, T. et al. Effect of added Cu on disorder-order transformation of L₁₀-FePt. IEEE Trans. Magn. to be published.
- (7) Hultgren, R. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio, American Society for Metals, 1973, p.1435.



喜々津 哲 KIKITSU Akira, D. Eng.

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー主任研究員, 工博。磁気記録媒体の研究・開発に従事。電気学会, 日本応用磁気学会会員。
Storage Materials & Devices Lab.



前田 知幸 MAEDA Tomoyuki

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー。磁気記録媒体の研究・開発に従事。応用物理学会, 日本応用磁気学会会員。
Storage Materials & Devices Lab.



秋山 純一 AKIYAMA Jun-ichi, D.Eng.

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー主任研究員, 工博。磁気ヘッドと磁気記録媒体の研究・開発に従事。映像情報メディア学会, 日本応用磁気学会会員。
Storage Materials & Devices Lab.