

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-140562

(P2009-140562A)

(43) 公開日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G 1 1 B 5/64 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/64	5 D 0 0 6
<b>G 1 1 B 5/65 (2006.01)</b>	G 1 1 B 5/65	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-315435 (P2007-315435)	(71) 出願人	503116280
(22) 出願日	平成19年12月6日 (2007.12.6)		ヒタチグローバルストレージテクノロジー ズネザーランドビービー オランダ国 アムステルダム 1076 エイズィ パルナスストレーン ロカテリ ケード 1
		(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100102576 弁理士 渡辺 敏章
		(72) 発明者	荒木 亮子 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 垂直磁気記録媒体及び磁気記憶装置

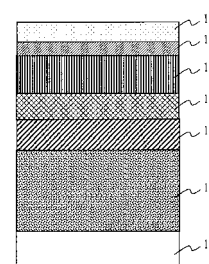
(57) 【要約】

【課題】媒体 S / N を向上させた垂直磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】磁性層の記録層結晶粒の a 軸及び c 軸の結晶方位が共に等しい隣接する粒子の面積を合計して得られる記録層結晶粒クラスタ面積の平均値を、平均粒径で規格化した規格化結晶粒クラスタサイズ  $D_n$  が  $1 < D_n < 9$  を満たすように制御された磁性層を記録媒体の記録磁性層に適用する。

【選択図】 図 3

図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に、軟磁性層と、下地層と、柱状構造を有した結晶粒から構成される非磁性中間層と、柱状構造の磁性結晶粒が粒界層で分離された構造を有する磁性記録層とが形成された垂直磁気記録媒体において、

前記磁性記録層に含まれる磁性結晶粒は、a 軸及び c 軸の結晶方位が共に等しい隣接する磁性結晶粒の面積を合計して得られた記録層結晶粒クラスタ面積の平均値を前記磁性結晶粒の面積の平均値で除して得られた規格化結晶粒クラスタサイズ  $D_n$  が 1 以上 1.9 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記規格化結晶粒クラスタサイズ  $D_n$  が 1 以上 1.7 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記磁性記録層の平均結晶粒径が前記非磁性中間層の平均結晶粒径以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 4】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記磁性結晶粒は基板面に略垂直な磁化容易軸を有することを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記磁性結晶粒と非磁性中間層を構成する結晶粒は六方稠密構造を有し、互いに接していることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 6】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記磁性結晶粒は CoCrPt 合金もしくは CoCrPt を主成分とする合金からなることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 7】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、前記非磁性中間層を構成する結晶粒は、Ru もしくは Ru を主成分とする合金であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載の磁気記録媒体において、媒体記録密度が  $250 \text{ Gb/in}^2$  以上を有することを特徴とする磁気記録媒体。

## 【請求項 9】

磁気記録媒体と、前記磁気記録媒体を駆動する媒体駆動部と、前記磁気記録媒体に対して記録再生動作を行う磁気ヘッドと、前記磁気ヘッドを前記磁気記録媒体の所望位置に位置決めするアクチュエータとを備え、

前記磁気記録媒体は、基板上に、軟磁性層と、下地層と、柱状構造を有した結晶粒から構成される非磁性中間層と、柱状構造の磁性結晶粒が粒界層で分離された構造を有する磁性記録層とが形成され、前記磁性記録層に含まれる磁性結晶粒は、a 軸及び c 軸の結晶方位が共に等しい隣接する磁性結晶粒の面積を合計して得られた記録層結晶粒クラスタ面積の平均値を前記磁性結晶粒の面積の平均値で除して得られた規格化結晶粒クラスタサイズ  $D_n$  が 1 以上 1.9 以下であることを特徴とする磁気記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、磁気記録媒体及び磁気記憶装置に関し、特に、略柱状構造の磁性結晶粒と粒界層からなる磁性記録層を有した垂直磁気記録媒体及びその媒体を組み込んだ磁気記憶装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在のハードディスク装置に用いられている記録方式の多くは、基板面内方向に磁化を向けて記録する面内磁気記録方式である。ハードディスク装置の小型化、大容量化を実現

10

20

30

40

50

する、より高い記録密度のハードディスク装置を実現するために、基板垂直方向に磁化を向ける垂直磁気記録方式が活発に検討されている。垂直磁気記録に用いられる記録媒体は、略基板垂直方向に磁化容易軸を有し、記録を保持する磁性記録層と、磁気ヘッドの磁界を効率よく利用するための軟磁性層などから構成される。

#### 【0003】

垂直記録方式では、記録された磁化領域（記録ビット）の境界部分（磁化遷移領域）で磁化が互いに反平行方向となるため面内磁気記録方式に比べて磁氣的に安定化し、また、磁化遷移領域での反磁界が小さいため、媒体ノイズが低減される。この記録を実現するための記録層粒子としては面内磁気記録方式にも用いられていたCoCrPt系やCoCrTa系の合金が使用され、磁性記録層粒子の周囲にはCr系の酸化物が析出して粒界を構成し、媒体ノイズを低減する一端を担ってきた。しかし、垂直記録層に面内記録方式に用いられていたCoCrPt系やCoCrTa系合金を用いても、Crの偏析が少ないため媒体ノイズを下げるのが難しかった。そのために、酸化物や窒化物を添加し、磁性層粒子の周囲に粒界を形成させて分離させた磁気記録媒体が提案されている。

#### 【0004】

媒体ノイズを低減するための媒体微細構造に関する対策は、磁性結晶粒の粒径を微細化又は均一化すること、及び隣接する結晶粒間の交換相互作用を小さくすることなどが挙げられる。なぜなら、磁化反転の単位は磁性記録層を構成する結晶粒1個もしくはこれらが複数結合したものであるため、磁化遷移領域の幅は、この磁化反転単位の大きさに強く依存するためである。

#### 【0005】

垂直磁気記録媒体に用いられる記録層の結晶粒径を微細化して媒体ノイズを低減するために、特開2006-331582号公報には、基板直上の金属下地層上にCu, Ag, Auの元素を成膜し、磁性記録粒子径を微細化する技術が開示されている。また、特開2005-216362号公報には、記録層磁性粒子の形状を多層積層とし、かつ成膜初期の粒径より成膜終期の粒径の方が小さい円錐台類似とすることで、粒径を微細化する技術が開示されている。

#### 【0006】

一方、結晶粒の間の相互作用を小さくするために、磁性結晶粒の周囲（粒界）を非磁性層で取り囲んだ、いわゆるグラニューラ構造の磁気記録媒体が提案されている。たとえば、特開2002-358615号公報には、粒子間の平均離間距離を1.0nm以上とするグラニューラ構造の磁気記録媒体が開示されている。用いられる粒界層としては、酸化物、窒化物、フッ化物、炭化物などが例示されている。また、特開2005-190517号公報にはRu中間層の下部にCu層をスパッタし、磁性記録粒子を孤立化させる技術が開示されている。

#### 【0007】

【特許文献1】特開2006-331582号公報

【特許文献2】特開2005-216362号公報

【特許文献3】特開2002-358615号公報

【特許文献4】特開2005-190517号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

垂直磁気記録媒体における高記録密度を実現するためには、媒体ノイズの低減や媒体S/Nの向上が必要であり、そのためには、記録磁性粒径の微細化や磁性粒子の分離を進める必要がある。記録磁性層の粒径を微細化するためには、記録磁性層の成膜時のガス圧や基板温度、記録磁性層への添加物により、また記録磁性粒子の分離のためには非磁性粒界を形成する非磁性層の添加割合を増やすことで対応可能であることが知られている。

#### 【0009】

ところが、記録磁性粒の微細化や非磁性層の添加割合を増やすだけでは粒子の結晶配向までは制御できず、記録磁性粒子間の均一な分離、すなわち粒間相互作用への制御性が低いという現象が見られた。

#### 【0010】

そこで、発明者らが透過電子顕微鏡を用いて磁性層粒子の内部の結晶構造を格子縞を用いて詳細に調査した結果、a軸方位がいくつかの隣接粒子で同じ方位を向いている領域と隣接粒子で別々の向きに向いている領域とが混在していることが明らかとなった。また、粒界幅の測定の結果、同じ結晶方位の隣接粒子間に形成される粒界の幅は、異なった結晶方位を持つ隣接粒子間に形成される粒界の幅よりも狭くなっていることが明らかになった。この結果から、結晶方位が揃っている領域すなわち結晶粒クラスタが形成されている領域は粒子間相互作用が低減できない領域となり、このような微細構造を持った磁気記録媒体は粒子間相互作用の低減が十分ではなく、高い媒体S/NやBit E R (bit error rate) の優れた磁気記録媒体は得られない。

10

#### 【0011】

本発明の目的は、記録層粒子の結晶方位を制御し、粒子の分離が促進されたグラニュラ構造を有する垂直磁気記録媒体、さらには磁気記録特性の向上した磁気記録媒体を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明の目的は、隣接する磁性層粒子の結晶方位が一方向に揃わないように適切に制御されたグラニュラ構造を有する磁気記録媒体を形成することによって達成される。すなわち、磁性結晶粒の結晶方位配向の指標として、記録磁性層の結晶粒のa軸及びc軸の結晶方位が共に等しい隣接する粒子の面積を合計して得られる面積を記録層内で平均し、得られた値を結晶粒クラスタと定義し、この平均面積を、磁性結晶粒の平均面積で除した値(規格化結晶粒クラスタサイズと定義する)を用いる。

20

#### 【0013】

本発明による媒体は、規格化結晶粒クラスタサイズ $D_n$ が $1 \leq D_n \leq 1.9$ であり、さらに適切に制御するためには $1 \leq D_n \leq 1.7$ となることが好ましい。なお、ここで定義される結晶粒クラスタは、一般的に用いられるクラスタすなわち記録時に磁氣的に同じ挙動を示すエリアとは異なり、隣接する磁性粒子の結晶方位が同方向であるエリアを指す。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、下地層粒子の結晶方位と磁性記録層粒子の結晶粒方位が適切な関係に制御され、結晶粒クラスタ形成が抑制されることにより、磁性結晶粒間の交換結合が抑制された磁気記録媒体を提供できる。したがって、媒体ノイズの低減を行うことができるため、高いS/Nを有した磁気記録媒体を提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

図1、図2を用いて、発明者らが得た知見を元に、記録磁性層結晶粒と非磁性中間層、及び下地層の関係について説明する。記録磁性層粒子と非磁性中間層及び非磁性中間層と下地層はエピタキシャル成長しているため、常に直下に成膜される層の成膜状態や結晶配向によって結晶配向が支配される。図1に示すように、下地層の粒径や結晶配向などがさまざまな方法により制御されていると、その上に成膜される非磁性中間層粒子と下地層粒子とが1対1に対応し、また結晶配向も制御されて成膜される。したがって、記録磁性層粒子が成膜されたときに、粒径と結晶配向とが制御されて形成されるようになる。また、ただ記録磁性層粒子のみの粒径を小さくするように制御しても、図1のように非磁性中間層の粒子が制御されていなければ、同一の非磁性中間層上に形成された記録磁性粒子の結晶方位は一致してしまう。またさらに、図2の左側に示した粒子のように、同一の下地層上に非磁性中間層粒子が形成されると、この非磁性中間層粒子の結晶方位は一致するため、上に形成される記録磁性層粒子の結晶方位も一致する。このために、同一の非磁性中間

40

50

層粒子の上に複数個形成された記録磁性粒子はもちろん、別の中間層粒子上に形成された記録磁性粒子まで結晶方位が揃った結晶粒クラスタと定義される領域が形成され、その周囲に形成される粒界幅は非常に狭くなってしまうことを発明者らは見出した。すなわち、結晶粒クラスタが形成されないためには、記録磁性粒径の微細化とともに、記録磁性粒子の結晶方位が個々に異なる向きに配向することが必要であることが明らかとなった。さらにこのような結晶粒クラスタが形成されると、媒体 S / N の低下や Bit E R の劣化を引き起こす原因となることを発明者らは発見した。本発明は、このような知見をもとに完成されたものである。

#### 【0016】

以下、図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

10

#### 【0017】

図3に、本発明の磁気記録媒体の構成例を示す。ディスク状基板11上に、軟磁性層12、下地層13、非磁性中間層14、垂直磁気異方性を有する磁性記録層15、保護層16、潤滑層17が形成される。これらの層は、ディスク状基板の両面に形成される。前記各層のうち軟磁性層12、下地層13、中間層14、磁性記録層15は、たとえば、マグネトロンスパッタ装置を用いて形成することができる。保護層16はイオンビーム法やCVD法などによって形成することができ、潤滑層17は、ディッピング法などによって形成することができる。また、真空蒸着法、ECRスパッタ法、CVD法、スピンコート法など他の手段によってそれぞれの層を形成してもよい。

#### 【0018】

20

基板には、NiPメッキしたAl系の合金基板、強化ガラス基板、結晶化ガラス基板、セラミックス基板などの表面が平滑なさまざまな基板を用いることができる。その他、非磁性であり、表面の平坦性に優れ、300程度の加熱に対して、磁化したり変形したりしない材質で形成されている基板であれば同様に用いることができる。基板表面には、平均粗さ3nm以下の凹凸となるように研磨を施したり、ディスク円周方向にテクスチャと呼ばれる微細溝を形成したりしてもよい。

#### 【0019】

軟磁性層には、保磁力の小さな軟磁気特性を示す材料が用いられ、たとえば、CoTaZr, CoFeB, FeTaC, FeAlSi, FeCoN, NiFeなどの合金を用いることができる。その他、軟磁気特性を示し、飽和磁束密度が1T以上の材質であれば同様に用いることができる。また、軟磁性層は、その磁化の方向をディスク半径方向に揃えるため、磁区制御層を合わせて備えてもよい。たとえば、FeMn, IrMn, MnPt, CrMnPtなどの反強磁性材料を軟磁性層の下部、中間部、上部などに挿入し、加熱後、ディスク半径方向の磁場を印加した状態で冷却することで、軟磁性層の磁化方向を固定したり、軟磁性層を1nm程度の複数の非磁性層をはさんで多層とすることにより、各層間を反強磁性結合させて、磁化方向を固定し、再生ノイズを抑制することもできる。軟磁性層は、主に磁気ヘッドからの磁界を通して磁気ヘッドに戻す磁気ヘッド役割の一部を担っている。したがって、磁気ヘッドからの磁束を磁気飽和を起こすことなく通すことができる厚さであればよく、軟磁性層の厚みは20~200nmの範囲が好ましい。軟磁性層と基板との密着性を向上したり、基板と軟磁性層の化学反応や元素拡散を抑制するため、軟磁性層と基板の間にCr, NiTa, NiTaZr, CrTi, CrTiTa, TiAlなどの非磁性層を挿入することができる。その他、上記目的を達成する非磁性層であれば同様に用いることができる。さらに、記録ヘッドからの磁束が確保できれば、軟磁性層を省略することも可能である。

30

40

#### 【0020】

下地層は、その上部の中間層及び記録層の結晶配向及び結晶粒径を制御する役割や軟磁性層と中間層との混合を防ぐ役割を担う。結晶配向と結晶粒径を制御する下地層の膜厚、構成、材料は、上記効果が得られる範囲で設定することができる。また、下地層は複数の層から構成することもできる。たとえば、第1下地層として、MgOなどの酸化物層やTa, Ni, Tiなどの金属層、NiTa, CrTi, NiCrなどの合金層を2~10nm

50

m形成する。その上に、第2下地層として中間層の結晶粒径及び隣接粒子間でばらつきのある結晶配向を制御できる粒子成長の核となるPdなどを2nm以下の極薄い膜厚で成膜し、島状膜を形成してもよい。このとき、基板を加熱して配向を制御してもよい。また、第2下地層を形成する代わりに、第1下地層の表面を加熱処理するなどしても同様の効果が得られ、第2下地層の代用とすることもできる。

#### 【0021】

またその後、第3下地層として、fcc構造を持つNi系などの合金や、hcp構造を持つTi系の合金にSi, Ti, Al, Taなどの酸化物や窒化物を添加したものをを用いて1~6nm形成し、中間層の格子定数と下地層の格子定数を合わせる役割を持つ層を形成する。この膜厚によって、結晶配向の劣化を抑制し、結晶粒径まで制御することができる。その上にRuなどの中間層を形成すると、前記形成された島状膜を核として粒子成長し、[001]配向したhcp構造の多結晶膜が形成できる。成膜する際に-150Vから-300Vまでの負のバイアス電圧を印加する。結晶粒径及び結晶配向は、下地層成膜時の基板温度、スパッタガス圧、スパッタガスへの酸素添加、成膜レート、膜厚さらには島形状の核の密度などによって容易に制御できる。下地層の全膜厚の合計は2nm以上15nm以下とすることが好ましい。2nmよりも薄いと中間層の結晶化度及び結晶配向性が不十分となり、磁性記録層の結晶配向度が低下し、軟磁性層の分離具合が不十分となる。また、15nmよりも厚いと磁気ヘッドから軟磁性層までの距離が離れすぎてしまい、強い磁気ヘッド磁界が磁性記録層に印加できないことを要因とするオーバーライト特性の低下や、媒体保磁力を高くすることができないことを要因とする記録磁化の熱安定性の低下を招くためである。

#### 【0022】

中間層は、略柱状構造を有した結晶粒からなる非磁性材料で構成される。磁性記録層に使われる材料の結晶配向を制御するために用いられ、hcp構造もしくはfcc構造であることが好ましく、その優先配向方向は[001]である。用いられる材料は、たとえばRu及びその合金、CoCr及びその合金、Ti及びその合金、Rh及びその合金などであり、合金とするために添加される元素は、Ru, Cr, B, V, Zr, Mo, Wなどである。合金とすることで格子定数を変化させ、上部に形成する磁性記録層との格子整合を高めることができる。また、たとえば中間層を多層化し、Ru表面成膜時に合金酸化物を添加したり表面酸化処理などにより、中間層の表面に凹凸を付けることで、記録層の磁性層と非磁性層の分離を促進させることも可能である。またこのときの中間層の平均粒径は2nm以上14nm以下であることが好ましい。これは中間層上に成膜される記録層粒子の大きさを制御するため、2nm未満もしくは14nmより大きい粒径の場合はいずれも媒体ノイズの原因になることが考えられる。したがって中間層粒子の平均粒径は、記録層粒子の平均粒径と等しいかもしくはそれより大きいことが好ましい。また中間層の全膜厚は2nm以上20nm以下であることが好ましい。これは2nm以下であると、上に形成される磁性記録層粒子の分離が不十分であり、20nm以上であると、磁気ヘッドと軟磁性層との距離が広がり記録分解能が低下してしまうためである。

#### 【0023】

磁性記録層は、略柱状構造を有した大きな磁気異方性を有した磁性結晶粒を有し、その結晶粒の粒界が非磁性層で充填された、容易磁化方向が膜面に対して垂直方向を向くグラニュラ構造をもつもので構成される。磁性結晶粒にはhcp構造を有したCoCrPt合金、及びそれにSi, Ti, B, Ru, Ta, Cuなどを少なくとも一種類添加したものをを用いる。磁性結晶粒は下地結晶粒と略エピタキシャル関係をもち、結晶配向は[001]である。磁性結晶粒の平均結晶粒径は2nm以上12nm以下であることが好ましい。2nmより小さいと、熱安定性が低下し、記録磁化の減衰が顕著になるためである。一方、12nm以上であると、媒体ノイズが著しく増加し好ましくない。磁性結晶粒の粒界には、Si, Ti, Ta, Al, Mg, Cr, Zrなどの酸化物又は窒化物が用いられる。この磁性結晶粒を形成する材料とその粒界の非磁性層を形成する材料とをたとえば、マグネトロンスパッタ成膜装置を用いて同時にスパッタすることで、グラニュラ構造を持つ磁

性記録層を形成することが出来る。このときにスパッタArガス圧、Arガスに含まれる酸素量、投入電力などを制御することで、粒径を制御することができる。このとき使用する成膜装置は、たとえばCoCrPt合金のスパッタターゲットとSi酸化物のスパッタターゲットを回転させながら交互にスパッタする成膜装置、CoCrPt合金とSi酸化物を混合したスパッタターゲットを用いて同時にスパッタする成膜装置のどちらを使用してもよい。また磁性記録層を成膜する際に、-150Vから-300Vの範囲の負のバイアス電圧を印加してもよい。150Vより絶対値が小さい負のバイアス電圧では、磁性結晶粒の結晶配向制御が不十分であり、300Vより絶対値の大きい負のバイアス電圧では結晶配向の制御性が飽和してしまうからである。

#### 【0024】

磁性記録層結晶粒径の大きさは、下層の非磁性中間層結晶粒径と同等もしくはそれ以下であることが好ましい。これは磁性結晶粒の結晶配向を各粒子ごとに制御することが必要なためである。磁性記録層結晶粒径が下層の非磁性中間層の結晶粒径よりも大きくなると、結晶配向が粒内で乱れ、媒体ノイズが抑制されないからである。磁性記録層に含まれる粒界の非磁性層たとえばSi酸化物の体積比率は、10%以上30%以下であることが好ましい。非磁性層の体積比が10%以下であると、磁性記録層周囲に形成される粒界の幅が十分でなく、粒間相互作用の効果が強くなり媒体ノイズが抑制されない。また非磁性層の体積比が30%以上であると、保磁力の低下が起こるためである。基板垂直方向に計測した磁性記録層の保磁力は、400kA/m以上であることが好ましい。400kA/m以下では記録磁化の時間的減衰が大きくなってしまいうからである。磁性記録層の膜厚は、5nm以上25nm以下とすることが好ましい。5nmより薄くなると保磁力の低下や熱安定性の低下が顕著になるためである。また、25nmより厚くなると磁気ヘッドと軟磁性層の距離が遠くなり、ヘッド磁界勾配が小さくなって記録分解能の低下を招いたり、ヘッド磁界強度が小さくなってオーバーライト特性の低下を招くためである。また、記録層はCoCrPt系合金などを用いて複数の層で構成することもできる。

#### 【0025】

保護層は、カーボンの主成分とする膜を用いることができる。その他、硬度が高く磁性記録層の腐食などを保護できれば同様に用いることが可能である。保護層の膜厚は、1nm以上5nm以下であることが好ましい。1nm以下ではヘッドが媒体表面に衝突したときの保護には不十分であり、5nm以上では磁気ヘッドと媒体間の距離が広がるために記録分解能が低下してしまうためである。

#### 【0026】

潤滑層は、パーフルオロアルキルポリエーテルなどのフッ素系高分子オイルなどを用いることができる。

#### 【0027】

次に、磁性記録層の結晶粒径の測定方法について述べる。結晶粒径の測定は、透過電子顕微鏡を用いた観察及び市販の粒子解析ソフトを用いた画像解析によるものである。始めに、磁気記録媒体の試料をディスクカッターを用いて2mm角に切り出す。得られた小片をグラインダーを用いて研磨し、一部が記録層と保護膜のみになった薄膜を作成する。この薄片を透過電子顕微鏡を用いて観察し、高分解明視野像を撮影する。明視野像とは、回折した電子線を電子顕微鏡の対物絞りで遮り、回折していない電子線のみを用いて形成した像である。たとえばグラニュラ構造である磁性記録層の明視野像においては、結晶粒の部分は回折強度が強いためコントラストが暗くなり、粒界部分は回折強度が弱いため明るいコントラストの部分として観察される。図4(a)に点線で示すように、画像解析ソフトを用いて粒界の中央部分、すなわちコントラストの明るい部分の中心に線を引いて、粒子と粒界とが含まれた領域の面積をピクセル数として測定する。得られたデータを実スケールに換算して面積を求め、この面積と等しい面積の円の直径を算出し、得られた値を粒径とする。200個以上の粒子について測定し、平均結晶粒径を得る。

#### 【0028】

また、前記測定方法のほか、各粒子ごとに隣接間粒子同士の重心間距離を測定すること

で平均結晶粒径を算出しても同等の値が求められる。この方法を以下に説明する。グラニューラ構造である磁性記録層の明視野像においては、結晶粒の部分は回折強度が強いためコントラストが暗い部分として、また粒界部分は回折強度が弱いため明るいコントラストの部分として観察される。図4(b)に示すように、画像解析ソフトを用いてそれぞれの磁気記録粒子面積から重心位置を特定し、隣接する粒子同士における重心間距離(点線で示した線分長さ)をすべて測定する。ここで、隣接する粒子とは、2個の粒子の重心間に引いた線上に他の粒子が存在しない粒子同士のことである。1個の粒子に対して隣接する粒子は複数存在する。隣接する粒子において、すべての重心間距離の値を算術平均する。この測定を200個以上の粒子について行ない、それぞれ得られた粒径を算術平均し平均粒径を得る。

10

#### 【0029】

次に、磁性記録層の結晶方位解析の方法について述べる。結晶方位解析においても同様に透過電子顕微鏡を用いた観察及び市販の粒子解析ソフトを用い、画像を解析する。始めに、磁気記録媒体の試料をディスクカッターを用いて2mm角に切り出す。得られた小片をグラインダを用いて研磨し、その後Arガスを用いたシニング装置を用いてさらに研磨を続け、一部が記録層と保護膜のみになった薄膜を作成する。この薄片を透過電子顕微鏡を用いて観察し、結晶格子像を撮影する。ここで結晶格子像とは、透過電子顕微鏡観察において回折した電子線と回折していない電子線の干渉から得られる像であり、結晶粒子内に結晶格子面に対応する縞模様が観察される像のことで、図5に示した。この縞模様の方向と間隔は、基板垂直方向の結晶面の方向と間隔に一致する。

20

#### 【0030】

磁性記録層にhcp構造を有した略六角柱状のCoCrPt合金を用いた場合、c軸が膜面に対して垂直に成長しているため、格子像にはa面の格子面が直接観察でき、a面の整列している方向すなわちa軸方位を解析することで、a軸方位を特定することができる。図6に模式的に示した粒子の縞模様はa軸の格子面を示し、この格子面に直交する方位がa軸方位となる。またa面が観察しにくい粒子においては、画像ソフトを用いてFFT解析を行いa軸方位解析を行う。200個以上の粒子についてa軸方位を調査する。得られたa軸方位を隣接する粒子同士で比較し、相対角度を測定する。図6(a)に示したように、2個以上の隣接する粒子においてそれぞれのa軸結晶方位が成す角度が0度以上1度未満である場合、それらの粒子をまとめて同じ結晶粒クラスタと定義し、図6(b)に示されたように、a軸結晶方位がそれぞれの粒子で別方位を向いているときには、結晶粒クラスタは形成されないと定義する。解析した結晶粒クラスタを構成する粒子の面積をすべて足し合わせて結晶粒クラスタの面積とし、各結晶粒クラスタごとの面積を求め、平均値を算出する。得られた結晶粒クラスタ面積の平均値を、磁性結晶粒の面積の平均値で除した値を規格化結晶粒クラスタサイズDnと定義する。

30

#### 【0031】

#### 【数1】

$$Dn = \frac{\text{結晶粒クラスタサイズ}}{\text{結晶粒平均面積}}$$

40

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、実施例に基づき本発明を説明する。

#### 【0033】

第1の磁気記録媒体を、次のようにして作製した。DCスパッタリング装置を用いて、洗浄した強化ガラス基板の上に、基板との密着性を向上させるためにNi-37.5at.%Ta-1.0at.%Zr膜を30nm成膜した。次に、Fe-34at.%Co-1.0at.%Ta-5at.%Zr膜を100nm成膜し、軟磁性層を形成した。スパッタガスはArを用い、総ガ

50

ス圧を 0.7 Pa として成膜した。次に、第 1 下地層として Ni - 37.5 at.% Ta 膜を 2 nm 形成した後、表面を酸化処理し、中間層粒子の粒径を制御する核を形成した。その上に、第 2 下地層 Ni - 6 at.% W 層を 7 nm 成膜した。スパッタガスは Ar を用い、総ガス圧を 0.7 Pa として成膜した。次に、Ru 膜を DC マグネトロンスパッタ法により、二層に分けて形成した。基板温度は室温として、下層 9 nm は成膜レート 2 nm/s で形成し、スパッタガスには Ar を用い、総ガス圧 0.7 Pa とした。上層 8 nm は成膜レート 1 nm/s で形成し、スパッタガスには Ar ガスを用い、総ガス圧を 5 Pa とした。

【0034】

次に、Co - 17 at.% Cr - 18 at.% Pt と SiO<sub>2</sub> が体積比率で 80 : 20 となるように下層磁性記録層を形成した。Co - 17 at.% Cr - 18 at.% Pt は DC マグネトロンスパッタ法により、SiO<sub>2</sub> は RF マグネトロンスパッタ法により同時放電させて成膜した。スパッタガスに Ar を用い、圧力を 4.0 Pa の条件でスパッタ成膜した。膜厚は 13.5 nm とした。また成膜時に負のバイアス電圧 (-200 V) を印加した。CoCrPt 及び Ru のスパッタリングターゲットは、回転するホルダに搭載されており、ディスク基板上にターゲットが来たときにスパッタが行われるようになっている。基板温度は室温とした。その後、上層磁性記録層として、Co - 12 at.% Cr - 14 at.% Pt - 10 at.% B を 5.5 nm 形成して磁性記録層を形成した。このときの Ar スパッタガス圧は 4.0 Pa、スパッタガスに含まれる酸素量は 0.5 % とした。その上に、保護膜としてカーボン を 5 nm 形成した。

【0035】

第 2 の磁気記録媒体を、次のようにして作製した。軟磁性層まで第 1 の磁気記録媒体と全く等しい条件で形成した後、第 1 下地層として Ni - 37.5 at.% Ta 膜を 2 nm 形成し、表面を酸化処理した。その上に第 2 下地層 Ni - 6 at.% W 層を 1 nm 成膜し、中間層粒子の粒径を制御する核を形成した。その後、第 3 下地層として、Ni - 6 at.% W と SiO<sub>2</sub> を体積比率 95 : 5 として下地層を形成した。膜厚は 6 nm とした。次に、Ru 膜を、DC マグネトロンスパッタ法により、基板温度は室温として成膜した。下層 7 nm は成膜レート 2 nm/s で形成し、スパッタガスには Ar を用い、総ガス圧 0.7 Pa とした。上層 7 nm は成膜レート 1 nm/s で形成し、スパッタガスには Ar ガスを用い、総ガス圧を 5 Pa とした。

【0036】

次に、Co - 17 at.% Cr - 18 at.% Pt と SiO<sub>2</sub> が体積比率で 80 : 20 となるようにして、下層磁性記録層を形成した。Co - 17 at.% Cr - 18 at.% Pt は DC マグネトロンスパッタ法により、SiO<sub>2</sub> は RF マグネトロンスパッタ法により同時放電させて成膜した。スパッタガスに Ar を用い、圧力を 4.0 Pa の条件でスパッタ成膜した。膜厚は 15 nm とした。また成膜時に負のバイアス電圧 (-200 V) を印加した。CoCrPt 及び Ru のスパッタリングターゲットは、回転するホルダに搭載されており、ディスク基板上にターゲットが来たときにスパッタが行われるようになっている。基板温度は室温とした。その後、上層磁性記録層として、Co - 23 at.% Cr - 10 at.% Pt を 4 nm 形成し、磁性記録層を形成した。このときの Ar スパッタガス圧は 4.0 Pa、スパッタガスに含まれる酸素量は 0.5 % とした。保護膜としてカーボン を 5 nm 形成した。

【0037】

第 3 の磁気記録媒体を、次のようにして作製した。軟磁性層まで第 1 の磁気記録媒体と全く等しい条件で形成した後、第 1 下地層として Cr - 50 at.% Ti 膜を 3 nm 形成し、表面を酸化処理して中間層粒子の粒径を制御する核を形成した。その上に第 2 下地層 Ni - 6 at.% W 層を 1 nm 成膜し、その後、第 3 下地層として、Ni - 6 at.% W と SiO<sub>2</sub> が体積比率 95 : 5 となるように下地層を形成した。膜厚は 6 nm とした。スパッタガスは Ar を用い、総ガス圧を 0.7 Pa として成膜した。Ru 膜から上は第 2 の磁気記録媒体と同一条件で成膜した。

【0038】

10

20

30

40

50

第4の磁気記録媒体を、次のようにして作製した。軟磁性層まで第1の磁気記録媒体と全く等しい条件で形成した後、第1下地層としてTi膜を3nm成膜し、第2下地層としてCr-50at.%Ti膜を3nm成膜した後、表面を酸化処理した。第3下地層として、Ni-6at.%WとSiO<sub>2</sub>を体積比率95:5として下地層を形成した。膜厚は3nmとした。スパッタガスはArを用い、総ガス圧を0.7Paとして成膜した。次に、Ru膜を、DCマグネトロンスパッタ法により、基板温度は室温として成膜した。下層7nmは成膜レート2nm/sで形成し、スパッタガスにはArを用い、総ガス圧0.7Paとした。上層7nmはRu-10%Ti合金ターゲットを用い、成膜レート1nm/sで形成し、スパッタガスはArと酸素の混合ガスを用い、総ガス圧6.5Pa、酸素濃度を1%として成膜した。その後、第1の磁性記録層と同様に成膜し、その後、上層磁性記録層として、Co-23at.%Cr-10at.%Ptを4nm形成した。このときのArスパッタガス圧は4.0Pa、スパッタガスに含まれる酸素量は0.5%とした。保護膜としてカーボンを5nm形成した。

10

20

30

40

50

#### 【0039】

比較例の媒体として、第5の磁気記録媒体を、次のようにして作製した。アルカリ洗浄した結晶化ガラス基板に、Ni-37.5at.%Taを室温で10nm形成した。次に、Co-10at.%Ta-5at.%Zr膜を100nm成膜して軟磁性層を形成した後、第1下地層としてTi膜を10nm形成し、第2下地層Cu層を1nm成膜した。その後、第3下地層として、Ni-6at.%W層を8nm形成した。中間層は、実施例の第4の媒体と同じ構成で成膜した。記録層は2層構成とし、下層にはCo-17at.%Cr-18at.%PtとSiO<sub>2</sub>が体積比率で80:20となるように膜厚14nm形成し、上層にはCo-23at.%Cr-10at.%Ptを4nm形成して磁性記録層を形成した。このときのArスパッタガス圧は4.0Pa、スパッタガスに含まれる酸素量は0.5%とした。また、下層記録層スパッタ時に負のバイアスを-200V印加した。保護層はカーボンを5nm形成した。

#### 【0040】

比較例の第6の磁気記録媒体として、第3下地層をNi-8at.%Fe膜を用いて8nm成膜したこと以外は比較例の第5の磁気記録媒体と全く同一条件で成膜した。

#### 【0041】

実施例の第1～第4の磁気記録媒体及び比較例の第5、第6の磁気記録媒体において、CoCrPtとSiO<sub>2</sub>からなるグラニュラ膜（磁性記録層）の透過電子顕微鏡による平面明視野像及び格子像の詳細な解析から、磁性結晶粒の平均粒径及び規格化結晶粒クラスタサイズを測定し、規格化結晶粒クラスタサイズを求めた。その結果、第1の磁気記録媒体では、磁性記録層の平均粒径は7.7nm、規格化結晶粒クラスタサイズは1.2であった。第2の磁気記録媒体では、磁性記録層の平均粒径は7.7nm、規格化結晶粒クラスタサイズは1.4であった。またこのとき第1及び第2の磁気記録媒体の非磁性中間層の平均粒径はどちらも10.0nmであった。第3の磁気記録媒体について同様に測定したところ、磁性記録層の平均粒径は7.6nm、規格化結晶粒クラスタサイズは1.7であった。またこのときの非磁性中間層の平均粒径は10.0nmであった。第4の磁気記録媒体について同様に測定したところ、磁性記録層の平均粒径は7.6nm、規格化結晶粒クラスタサイズは1.9であった。またこのときの非磁性中間層の平均粒径は10.1nmであった。

#### 【0042】

第1から第4の磁気記録媒体においては磁性結晶粒の平均粒径にあまり差はないが、規格化結晶粒クラスタサイズが大きく変化した。さらに、これらの媒体の断面を透過電子顕微鏡によって観察したところ、明視野像及び回折像からいずれの媒体も磁性層から構成される略柱状構造の結晶粒子と非磁性中間層を構成する結晶粒が六方稠密構造を有し、互いに接していることが確認できた。このとき磁性層及び非磁性中間層の結晶粒において、磁性層結晶粒径の大きさの方が非磁性中間層結晶粒径の大きさと比較して同等もしくは小さくなっていることが確認できた。

## 【0043】

比較例の第5の磁気記録媒体においては、磁性記録層の平均粒径は8.5nm、規格化結晶粒クラスタサイズは2.0、またこのときの非磁性中間層の平均粒径は11.5nmであった。比較例の第6の磁気記録媒体においては、磁性記録層の平均粒径は7.1nm、規格化結晶粒クラスタサイズは2.7であった。実施例の4種類の媒体と平均粒径にあまり差はないが、規格化結晶粒クラスタサイズが大きく変化した。第5と第6の媒体の断面を透過電子顕微鏡で観察したところ、明視野像及び回折像からいずれの媒体も磁性層から構成される略柱状構造の結晶粒子と非磁性中間層を構成する結晶粒が六方稠密構造を有し、互いに接していることが確認できた。このとき磁性層及び非磁性中間層の結晶粒において、磁性層結晶粒径の大きさの方が非磁性中間層結晶粒径の大きさと比較して同等もしくは小さくなっていることが確認できた。

10

## 【0044】

次に、これらの実施例第1～第4及び比較例第5、第6の磁気記録媒体に有機系の潤滑層を塗布し、記録トラック幅200nmの単磁極ヘッドと再生トラック幅140nmのトンネル磁気抵抗効果素子を備えた磁気ヘッドと用いた、スピンド装置により、記録再生特性評価及び記録密度の評価を行った。

## 【0045】

その結果、図7に示したように、媒体S/Nにおいて、第1の磁気記録媒体では24.8dB、第2の磁気記録媒体では24.9dB、第3の磁気記録媒体では25.2dBと測定されたが、第4の磁気記録媒体では23.6dBと測定され、約1.6dBの低下が見られた。また比較例第5の磁気記録媒体では22.1dB、比較例第6の磁気記録媒体では20.3dBと測定され、実施例の媒体と比較して、約5dBも低下している。これは、規格化結晶粒クラスタサイズの値が増加したこと、すなわち、結晶方位の等しい領域が増加したことでこのクラスタ内での粒子間相互作用が強く働いたため、媒体ノイズが増加し、媒体S/Nの低下を引き起こしたものと考えることができる。すなわち、記録層粒子の平均粒径を減少させるだけでなく、結晶粒方位を粒子ごとに異なるように制御することも必要であることが分かり、そのためには規格化結晶粒クラスタサイズDnの範囲は1以上1.9以下であることが必要であることが明らかとなった。さらに好ましい規格化結晶粒クラスタサイズDnの範囲は1.7以下であった。

20

また垂直記録媒体がこの範囲にあることで、媒体S/Nの低下を防ぐことができることが明らかとなった。

30

## 【0046】

また、記録トラック幅100nmの単磁極ヘッドと再生トラック幅80nmのトンネル磁気抵抗効果素子を有した磁気ヘッドで1MBPIの線記録密度でBitER (BitER:  $10^8$  ビットのデータを読み出したときの(誤りビット数)/(読み出しビット数))を測定した。その結果、図8に示したように、実施例第1と第2の磁気記録媒体では $10^{-4.6}$ 、第3の磁気記録媒体では $10^{-4.7}$ 、第4の磁気記録媒体では $10^{-4.4}$ と測定された。規格化結晶粒クラスタサイズの値が大きい比較例第5の磁気記録媒体では $10^{-3.1}$ 、比較例第6の磁気記録媒体では $10^{-2.9}$ と測定された。規格化結晶クラスタの値が1.9より大きくなるとBitERの値が急激に悪化していくことが分かる。このように、再生時のビットエラーレートの点からも、規格化結晶粒クラスタサイズDnの範囲は1以上1.9以下であることが必要であり、好ましくは1.7以下であることが示された。

40

## 【0047】

これまでの説明から明らかなように、結晶粒クラスタが微細構造だけでなく、磁気的な特性においても影響を与えていることが考えられる。以上の結果から、結晶粒クラスタ形成を抑制し、規格化結晶粒クラスタサイズを制御することでより高いS/N及びBitERの向上を有した媒体を得ることが出来、規格化結晶粒クラスタサイズDnの範囲は1以上1.9以下とする必要があるのである。また、規格化結晶粒クラスタサイズDnは1.7以下であると、より好ましい。

## 【0048】

50

図9は、磁気記憶装置の模式図である。図9(a)は平面模式図、図9(b)は断面模式図である。磁気記録媒体20は上記実施例1～4の垂直磁気記録媒体で構成され、磁気記憶装置は、この磁気記録媒体を駆動する媒体駆動部21、記録部と再生部を備える磁気ヘッド22、磁気ヘッドを磁気記録媒体に対して相対運動させるアクチュエータ23、磁気ヘッドへの信号の入出力を行うための信号処理系24、及び信号制御を行う回路基板25を有する。本発明の媒体を用いることにより、大容量の磁気記憶装置が得られる。例えば、実施例第1の媒体記録密度は $299\text{Gb/in}^2$ 、第2の磁気記録媒体では $260\text{Gb/in}^2$ 、第3の磁気記録媒体では $285\text{Gb/in}^2$ 、第4の磁気記録媒体では $270\text{Gb/in}^2$ 、また第5の磁気記録媒体では $220\text{Gb/in}^2$ と測定され、実施例1～4の媒体は全て $250\text{Gb/in}^2$ 以上を満たす。

10

#### 【0049】

以上説明したように、下地層粒子の結晶粒径だけでなく下地層の結晶方位や中間層の格子定数との関係を適切に制御することで、結晶粒クラスタ形成が抑制され、規格化結晶粒クラスタサイズ $D_n$ を $1 < D_n < 1.9$ を満たす、磁性結晶粒間の交換結合が抑制された、高い媒体 $S/N$ を有する磁気記録媒体を得ることができた。さらにより高い媒体 $S/N$ を有するためには、 $1 < D_n < 1.7$ を満たすことが必要であることを見出した。

#### 【0050】

また、上記実施例で用いた各層の構成元素、組成は、たとえば記録層のCoCrPt合金の飽和磁化の大きさや保磁力を調整するために組成比を変化させてもよく、この場合でも、磁性結晶粒径と中間層、下地結晶粒径の大きさの関係と、規格化結晶粒クラスタサイズの値の関係は同様に成り立つものである。また、たとえば、基板の種類、軟磁性層の種類や構成などを変えても、磁性記録層や非磁性中間層や下地層の微細構造に与える影響はほとんど無く、磁性記録層粒子の平均粒径や結晶配向と規格化結晶粒クラスタサイズとの関係になんら影響を与えるものではない。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0051】

【図1】下地層、中間層と、磁性記録層の結晶粒と粒界の関係を示す断面模式図。

【図2】下地層、中間層と、磁性記録層の結晶粒と粒界の関係を示す断面模式図。

【図3】磁気記録媒体の層構成の一例を示す図。

【図4】平均粒径測定方法を示す図。

30

【図5】透過電子顕微鏡を用いて磁気記録媒体をディスク平面方向から観察した結晶格子像を示す図。

【図6】クラスタを構成する粒子(a)と構成しない粒子(b)の結晶格子の図。

【図7】媒体 $S/N$ の値と規格化結晶粒クラスタサイズとの関係を示す図。

【図8】BitERの値と規格化結晶粒クラスタサイズとの関係を示す図。

【図9】磁気記憶装置の断面模式図。

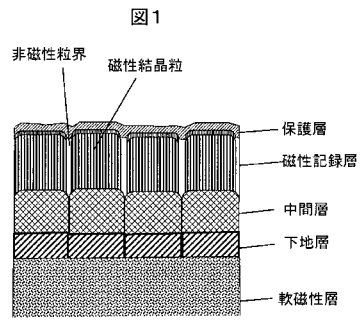
#### 【符号の説明】

#### 【0052】

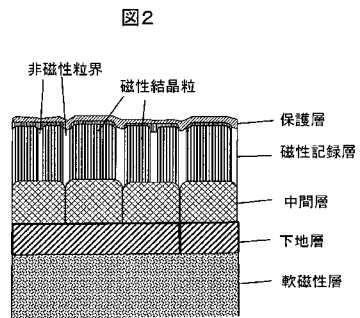
11：基板、12：軟磁性層、13：下地層、14：非磁性中間層、15：磁性記録層、16：保護層、17：潤滑層、20：垂直磁気記録媒体、21：媒体駆動部、22：磁気ヘッド、23：アクチュエータ、24：信号処理系、25：回路基板

40

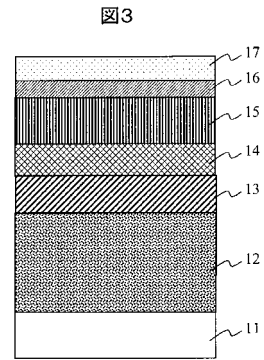
【 図 1 】



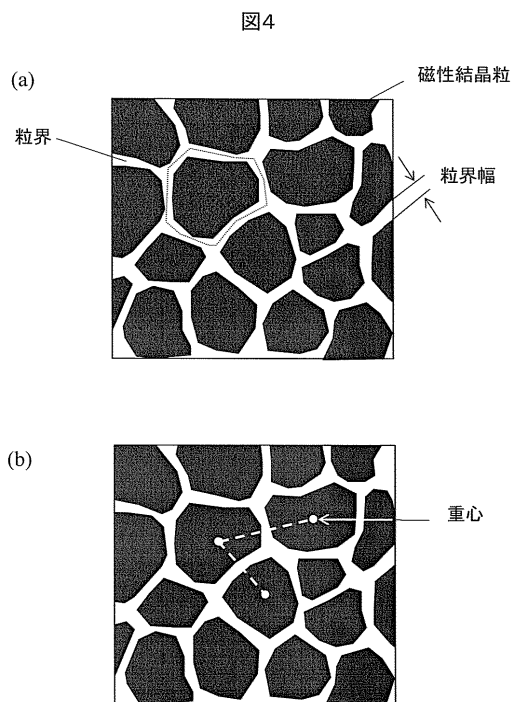
【 図 2 】



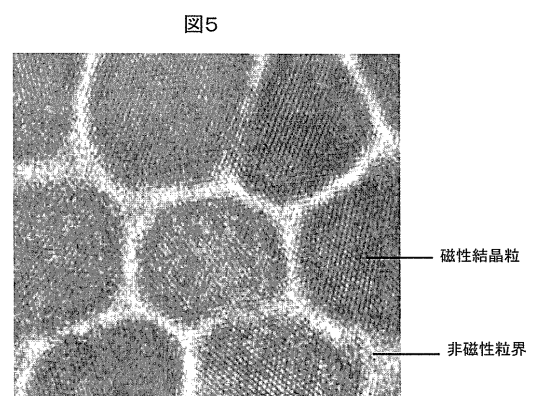
【 図 3 】



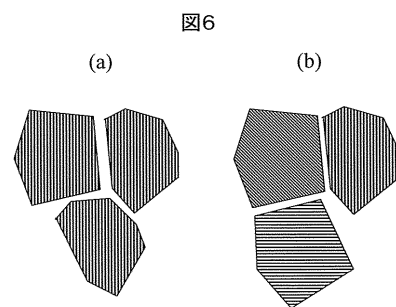
【 図 4 】



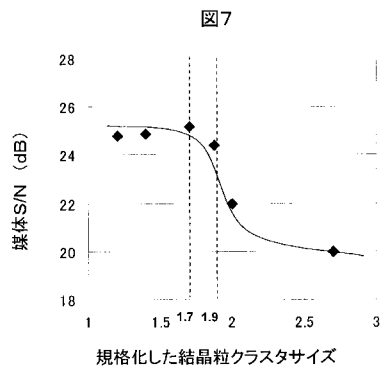
【 図 5 】



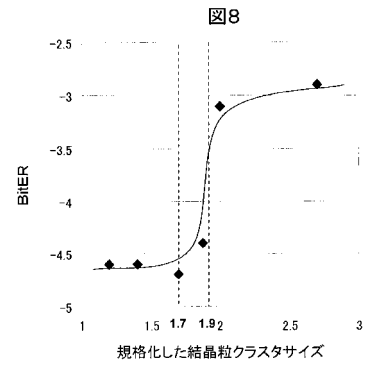
【 図 6 】



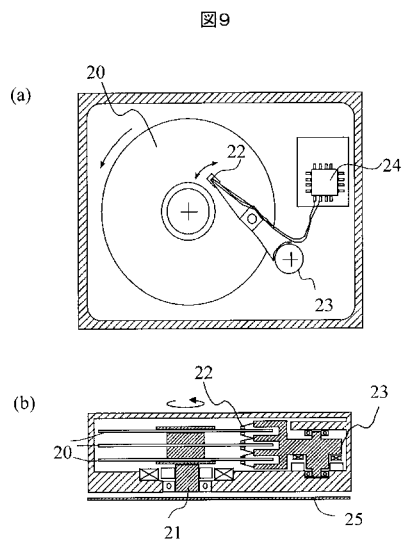
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 由夫

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

Fターム(参考) 5D006 BB02 BB06 BB07 BB09