

**Kr<sup>+</sup>**イオン照射による **MnBi** および **MnBiCu** 薄  
膜の磁気特性制御とそのビットパターン媒体へ  
の応用

徐倩茜

名古屋大学

2013 年

# 目次

第 1 章 序論.....	1
§1.1 はじめに.....	1
§1.2 超常磁性.....	5
§1.3 磁気記録媒体における次世代技術.....	7
1.3.1 エネルギーアシスト記録.....	7
1.3.2 瓦記録と二次元記録.....	9
§1.4 ビットパターン媒体.....	10
1.4.1 ビットパターン媒体.....	10
1.4.2 イオン照射型ビットパターン媒体.....	13
§1.5 垂直磁気異方性.....	14
1.5.1 結晶磁気異方性と一軸異方性.....	14
1.5.2 磁気弾性異方性.....	17
1.5.3 界面磁気異方性（多層膜における磁気異方性）.....	18
§1.6 イオン照射による磁気特性制御.....	20
1.6.1 Co/Pd 多層膜への Ga <sup>+</sup> イオン照射.....	20
1.6.2 CrPt <sub>3</sub> 規則合金膜への Kr <sup>+</sup> イオン照射.....	22
§1.7 Mn 系合金膜の垂直異方性.....	28
1.7.1 各種の Mn 系合金.....	28
1.7.2 MnBi(-Cu)膜の構造と磁気特性.....	32
§1.8 本研究の目的と概要.....	38

<b>第2章 実験方法</b> .....	<b>47</b>
§2.1 実験方法の概要.....	47
§2.2 試料作製.....	49
2.2.1 MnBi と MnBiCu 薄膜の作製.....	49
2.2.2 イオン照射型ビットパターン膜の作製.....	51
§2.3 使用実験装置.....	55
2.3.1 RF3 元マグネトロンスパッタ装置.....	55
2.3.2 交番磁界勾配型磁力計 (AGM) .....	57
2.3.3 トルク磁力計.....	58
2.3.4 原子間磁力顕微鏡 (AFM) .....	60
2.3.5 磁気力顕微鏡 (MFM) .....	61
2.3.6 イオン注入装置.....	63
2.3.7 電子ビーム (EB) 露光装置.....	64
2.3.8 X線回折装置 (XRD) .....	65
2.3.9 走査型電子顕微鏡 (SEM) .....	68
2.3.10 電子マイクロアナライザー (EPMA).....	70
<b>第3章 MnBi 薄膜の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御</b> .....	<b>73</b>
§3.1 序.....	73
§3.2 スパッタ成膜した MnBi 薄膜の構造と磁気特性.....	74
3.2.1 MnBi 薄膜のスパッタ条件および熱処理条件の検討.....	74
3.2.2 MnBi 薄膜の磁気異方性.....	78
3.2.3 MnBi 薄膜の結晶構造.....	80
3.2.4 MnBi 薄膜の表面形状と磁区構造.....	81

§3.3	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBi 薄膜の磁気特性変化.....	84
3.3.1	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBi 薄膜の磁気特性変化.....	84
3.3.2	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBi 薄膜の磁気異方性変化.....	86
3.3.3	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBi 薄膜の結晶構造変化.....	89
3.3.4	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBi 薄膜の表面形状と磁区構造変化.....	91
§3.4	まとめ.....	95
<b>第 4 章 MnBiCu 薄膜の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御.....</b>		<b>98</b>
§4.1	序.....	98
§4.2	スパッタ成膜した MnBiCu 薄膜の構造と磁気特性.....	99
4.2.1	MnBiCu 薄膜の組成および熱処理条件の検討.....	99
4.2.2	MnBiCu 薄膜の磁気異方性.....	106
4.2.3	MnBiCu 薄膜の結晶構造.....	107
4.2.4	MnBiCu 薄膜の表面形状と磁区構造.....	108
§4.3	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性変化.....	110
4.3.1	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性変化.....	110
4.3.2	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気異方性変化.....	112
4.3.3	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu 薄膜の結晶構造変化.....	115
4.3.4	Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu 薄膜の表面形状と磁区構造変化...	118
§4.4	まとめ.....	121
<b>第 5 章 イオン照射パターン膜の磁区構造とその磁化反転過程.....</b>		<b>123</b>
§5.1	序.....	123
§5.2	Kr <sup>+</sup> イオン照射によるビットパターンの作製.....	124



§5.3 MnBiCu ビットパターン膜の磁化反転過程の観察.....	139
§5.4 まとめ.....	147
第6章 総括.....	149
謝辞.....	153
論文と発表リスト.....	154

# 第1章 序論

## §1.1 はじめに

情報化社会の発展に伴い、我々が扱う情報量は年々増え続け、パソコン (PC) などの情報通信機器の発展には目覚ましいものがある。近年では、PC の動作速度向上により、ソフトも高性能化、複雑化され、インターネット上でも音楽や動画が配信されるなど大容量のデータがやりとりされるようになってきた。また、スマートフォンに代表される携帯機器も高機能・多機能化され、動画などのコンテンツも高画質の物が求められるようになってきた。現在、このように多種多様なデータが生成されており、その総量は年間ゼタバイト ( $10^{21}$  バイト) もあると言われている。そのため、大容量かつ高速に記録ができるストレージデバイスが必要とされる。

現在の主なストレージデバイスには、CD や DVD, ブルーレイディスク (BD) などの光記録, USB メモリや SD カードメモリなどの半導体メモリ, ミニディスク (MD) や光磁気ディスク (MO) などの光磁気記録, 磁気テープ, フロッピーディスク (FD), ハードディスクドライブ (HDD) などの磁気記録が挙げられる。このような多様なストレージデバイスの中でも大容量, 書き換え可能, 単位情報量あたりの価格が低いものがハードディスクドライブである。そのためハードディスクドライブは PC のみならず, ビデオなど映像情報の記憶装置としても広く, 用いられている。半導体素子により構成されているソリッドステートドライブ (SSD) も製品化されているが, ビット単価が HDD の 10 倍程度と高い。膨大なデータを蓄えるデータセンターにおいては読み出し速度では SSD に劣るものの大容量・安価な HDD が今後も主要な役割を担う。

近年データセンターの消費電力の削減が課題となっているが, HDD の消費する割合はその約 20% と比較的大きい。数 Tbit/inch<sup>2</sup> (以降 bit/in<sup>2</sup> と表記) 以上の記録面密度を実現できれば, データセンター内の HDD の数が減少したり, HDD のサイズを小さくすることで冷却

装置の負荷が軽減できるなど、データセンター内の消費電力の削減が見込まれる。

図 1-1 に HDD の記録面密度の年次推移を示す。2005 年頃までは面内記録方式が用いられたが、後述のように高密度化のため垂直磁気記録方式が採用された。現在、製品レベルでは 500 Gb/in<sup>2</sup>，研究レベルでは 1 Tb/in<sup>2</sup> に達しており，今後 1 Tb/in<sup>2</sup> 以上の記録密度を実現するための技術開発が進められている。1 Tb/in<sup>2</sup> 以上の密度は現在の垂直磁気記録方式では達成することが困難であり，ビットパターン媒体や熱，マイクロ波といったエネルギーアシスト磁化反転などの技術が必要になると考えられている。

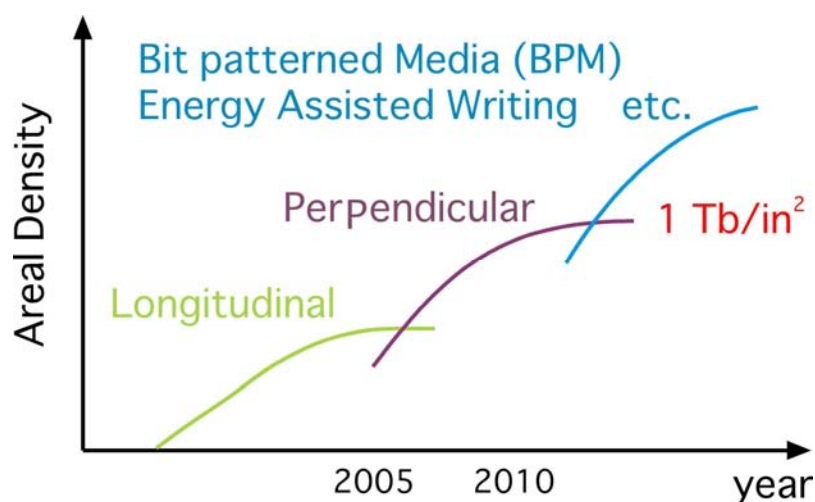


図 1-1 HDD の記録面密度の年次推移

記録には，0，1 の 2 進数が用いられており，磁気記録ではこの 0，1 を磁化の向きによって区別している。正確に言えば磁化の向きが反転したときに 0，1 が入れ替える仕組みを用いている。磁気記録の開発の頭初より磁気記録媒体には面内磁気記録方式が用いられてきた。面内磁気記録の模式図を図 1-2 (a) に示す。記録を保持する磁性膜の磁化容易軸が水平方向（面内方向）を向くように設計されており，書き込みはヘッドからの漏れ磁界により行われる<sup>1), 2)</sup>。この方式は長らく使用され続けてきたが，この面内磁気記録方式では，記録密度を高めるために，記録ヘッドギャップを短くする必要がある。このため，ビットサイズが小さくなってくると十分大きなヘッド磁界，磁界勾配で記録をすることができな

くなるという問題があった。そこで、1975年に東北大学の岩崎氏により提唱された、磁性膜に対して垂直に磁化する媒体を利用する垂直磁気記録方式<sup>3)</sup>が開発され、2005年頃から実用化された。図1-2(b)に垂直磁気記録方式の模式図を示す。垂直磁気記録方式では、記録層下部に軟磁性層を配置することで大きなヘッド磁界、磁界勾配を媒体に加えることができるという利点がある。また、面内磁気記録方式では媒体の一軸磁気異方性をヘッド進行方向にそろえることが難しいに対し、垂直磁気記録方式では、膜法線方向の一軸磁気異方性の異方性分散を小さくした高密度化に有利な媒体を開発しやすいという利点がある。しかし、この方式でも  $1 \text{ Tb/in}^2$  以上の記録面密度となってくると、熱エネルギーによる記録磁化の揺らぎのために記録が保持が難しくなると考えられている。

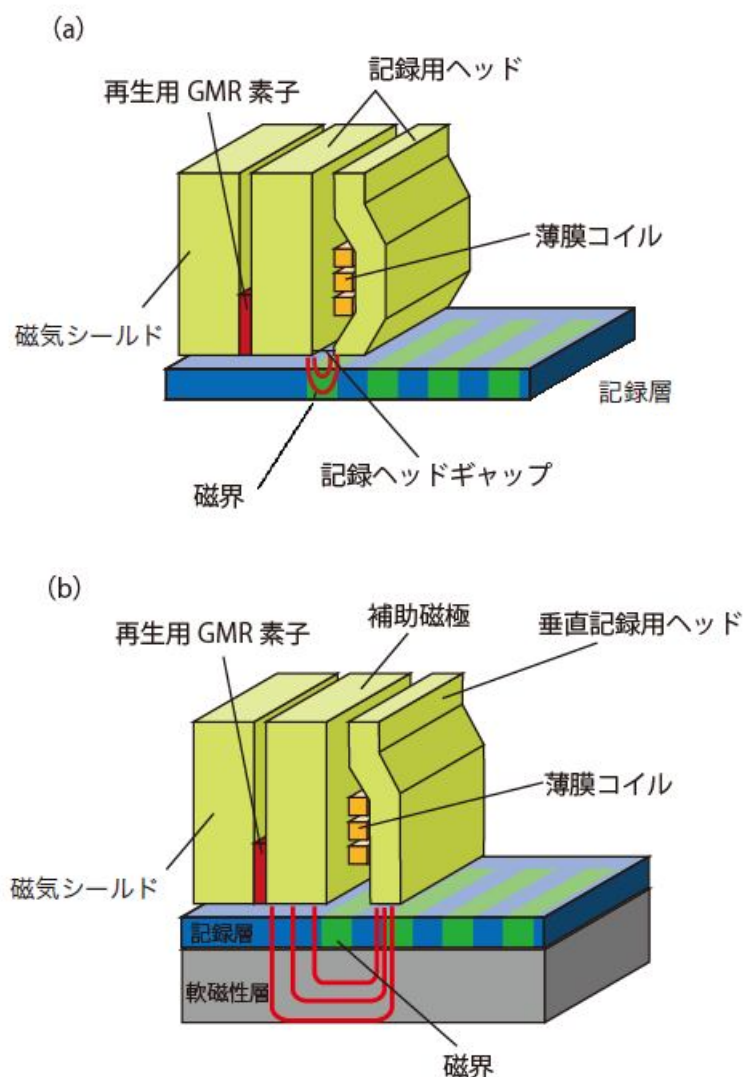


図 1-2 (a) 面内記録方式, (b) 垂直記録方式の模式図<sup>4)</sup>

現在の磁気記録媒体は、図 1-3 に示すように 1 つの記録ビットが数十個の磁性微粒子で構成されており、微粒子間の磁氣的結合を十分小さくすることでシャープな磁化方向遷移を可能としている。一方、磁性微粒子はビットの境界面の凹凸を生み、媒体ノイズを引き起こす。この媒体ノイズを低減しつつ高密度化するためには、ビット内の構成粒子数を保ったままビットを小さくしなければならない。つまり、高密度化には磁性微粒子のサイズを小さくする必要がある。例えば、 $1 \text{ Tb/in}^2$  の記録密度では 1 ビットの大きさは  $40 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$  となる。約 20 個の結晶粒で 1 ビットを構成する場合、平均粒子径 5 nm 程度と微細になる。磁性微粒子のサイズが小さくなると磁性微粒子 1 つあたりの磁気異方性エネルギーが低下し熱エネルギーに対して十分な大きさを確保できず熱活性によって磁化が反転してしまう。これにより記録が保たれず、記録された情報が消失してしまうという問題が生じる。これを磁気記録における超常磁性限界と呼び、後で詳しく述べる。磁気異方性エネルギーを大きくすれば超常磁性を防ぐことができるが、この場合は反転に必要な書き込み磁界が大きくなってしまう。磁気ヘッドが発生する磁界には限度があり、磁気異方性を大きくするのにも限界がある。以上のように微粒子化による低ノイズ化、熱揺らぎの低減、書き込み磁界の低減の 3 つの問題がトリレンマとなって 3 つを同時に満足することは難しい。この問題を解決するために検討されている技術として

- ・エネルギーアシスト記録<sup>5),6)</sup>
- ・ビットパターン媒体<sup>7),8)</sup>
- ・瓦記録<sup>9)</sup>

などが挙げられる。本研究はビットパターン媒体に関するものであるが、まず 1.2 節では現在問題となっている超常磁性について、1.3 節で次世代技術について簡単に説明した後、1.4 節からビットパターン媒体について詳しく述べていく。

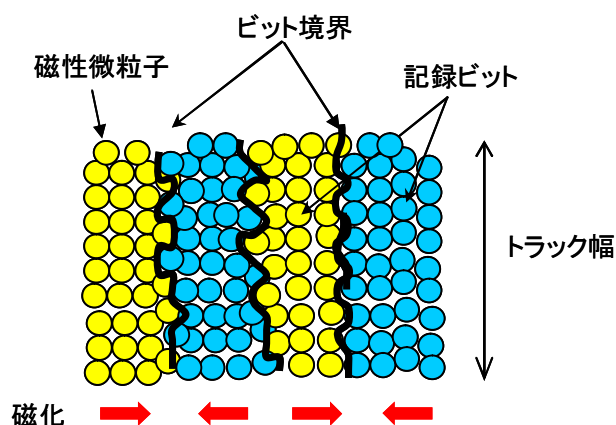


図 1-3 微粒子媒体の模式

## §1.2 超常磁性限界

磁性体の寸法が微細化されると粒子内の磁化方向が単一方向となる単磁区構造が現れる。単磁区構造になると個々の微粒子内の原子の磁気モーメントは交換相互作用により同一方向に揃っているため (図 1-4 (a)), その合計として1つの *giant spin* を仮定できる (図 1-4 (b)). 絶対零度での単磁区粒子の磁化方向は磁気異方性により特定方向に固定されるが, 有限温度では熱エネルギーにより熱振動している。磁気異方性エネルギーが熱エネルギーに比べて十分大きい場合, 磁性微粒子の磁化方向は磁化容易軸方向となり, 磁化反転には一般に有限の大きさの磁界が必要となる。一方, 熱エネルギーが磁気異方性エネルギーと同程度以上となると, 磁化方向は熱的に絶えず活性化され, ゼロ磁場においても磁化が特定方向を向かなくなる。この状態は, 原子磁気モーメントが熱的に活性化されている常磁性と似ていることから, 超常磁性 (*superparamagnetic state*) と呼ばれる。なお, 単磁区構造の粒子内の原子磁気モーメントは, 有限温度においても強い交換相互作用のため平行に揃っていることから, 個々の原子磁気モーメントがバラバラの方向を向く常磁性とは区別される。温度の上昇に伴い熱励起が磁化の方向を揃えているエネルギー障壁 (磁気異方性エネルギー

一) を突破できるようになると、磁化は回転できるようになり、磁化の方向が反転し、磁化情報が消失する (図 1-4 (c)).

磁化を特定方向に向かせようとする磁気異方性エネルギーの存在下で、熱活性が磁化反転させるのに必要な平均時間は次の緩和時間  $\tau$  で与えられる.

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{K_u V}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

ここで  $K_u$  は磁気異方性定数,  $V$  は粒子の体積 (磁化反転時の磁気異方性エネルギー  $K_u V$  は磁化反転に対するエネルギー障壁を表す),  $k_B$  はボルツマン定数 (Boltzmann constant,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  [J/K]),  $T$  は絶対温度である.  $f_0$  は磁化反転に関係した固有周波数で、物質によって異なる (典型的には  $10^9$ – $10^{10}$  [s<sup>-1</sup>] 程度である<sup>10)</sup>). バルクや大きな磁性微粒子では  $\tau$  は十分長く磁化が反転する確率は無視することができる. 磁気記録において、データ保存の目安として考えられている 10 年間ビット情報が保持されるためには、一般に  $K_u V / k_B T > 60$  程度なければならないとされている. 粒径  $d$  が小さくなると、記録される粒子の体積  $V$  はほぼ  $d^3$  に比例して小さくなる. 微粒子のサイズを微小化すれば当然  $V$  は小さくなるので、 $K_u V / k_B T$  の値を維持するには  $K_u$  の大きな磁性材料を用いる必要がある.

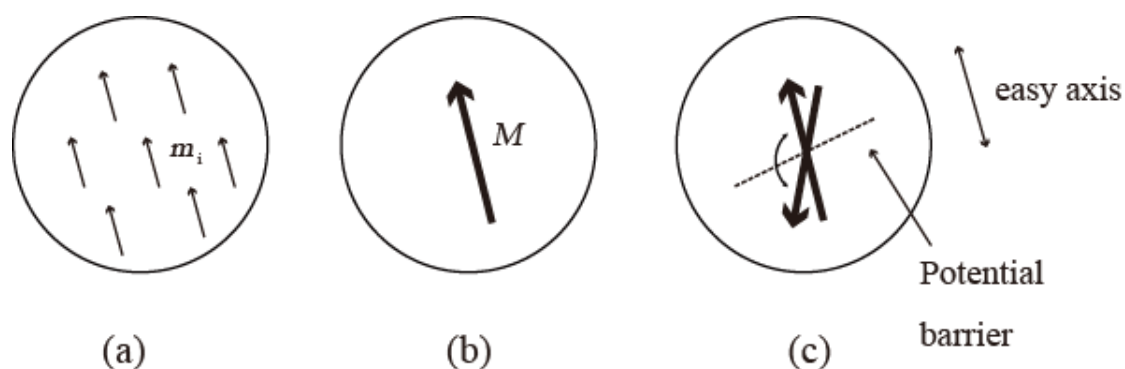


図 1-4 超常磁性の概念<sup>2)</sup>.

(a) 個々の atomic moment  $m_i$ , (b) 低温での超常磁性  $M = Sm_i$

(c) 高温では  $M$  は熱エネルギーにより揺らぐ

## §1.3 磁気記録媒体における次世代技術

### 1.3.1 エネルギーアシスト記録

エネルギーアシスト記録は、記録を行う際に通常の記録磁界に加え、外部から何らかのエネルギーにより媒体の磁化反転磁界を低下させて記録を行う方式である。そのため媒体にはヘッド磁界のみで記録できないような高い  $K_u$  をもつ材料を使用することができ、前述の超常磁性限界を回避することができる。エネルギーアシストの方法としては、現在、熱エネルギー<sup>5)</sup>によるものとマイクロ波<sup>6)</sup>によるものの2つが考えられている。熱アシスト磁気記録 (TAMR (Thermally Assisted Magnetic Recording) 又は HAMR (Heat Assisted Magnetic Recording)) は、書き込みの際、レーザー光を用いて局所的に媒体を加熱し、一時的に媒体の保磁力  $H_c$  を下げて書き込みを行う記録方式である<sup>5)</sup>。図 1-5 に熱アシスト磁気記録の概略図を示す。記録層に用いる磁性媒体は、適度な温度上昇より反転磁界が十分低下する必要がある。TAMR の実用化に向けた最も大きな課題は、磁気ヘッドの設計にあるとされている。磁気ヘッドに熱源を搭載し、記録磁場と加熱位置を正確に合わせる必要がある。さらに、高密度な記録を行うために微小な熱源が必要で、数 10 nm 径の微小光スポットを発生する必要がある。一般的に近接場光が利用される。磁気ヘッド端部に近接場光素子 (NFT: Near Field Transducer)<sup>11)</sup>を配置することで微小スポット径が得られることが報告され、現在、種々の NFT が提案・検討されている<sup>12), 13)</sup>。また、TAMR 方式では、媒体を加熱することから媒体表面の潤滑膜もこれに耐える必要がある。なお、媒体の加熱や冷却に要する時間に関しては、加熱スポットが数十 nm 以下の場合、十分な放熱機構があれば加熱スポットの昇温・冷却時間は 1 ns 以下となり問題ないと考えられている。



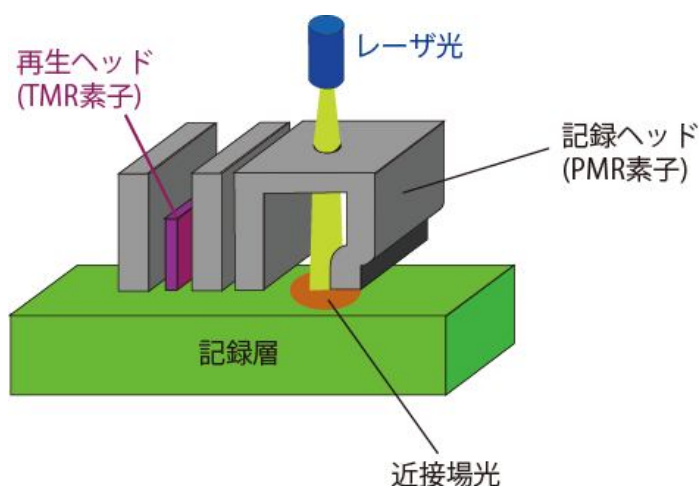
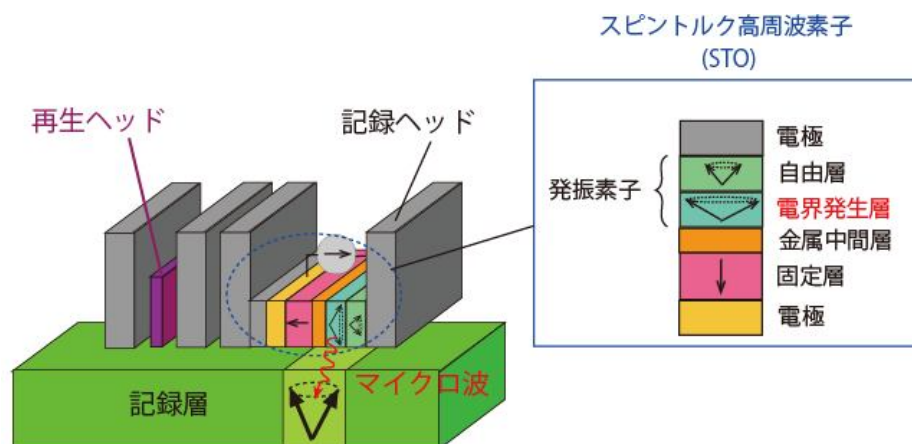


図 1-5 熱アシスト磁気記録の概略図

一方、マイクロ波アシスト磁気記録 (MAMR: Microwave Assisted Magnetic Recording) では、マイクロ波を照射し、媒体の磁化歳差運動を誘起して、磁化反転磁界を低下させる<sup>6)</sup>。磁性体の磁気モーメントは電子の角運動量を源としており、磁界によりこれを回転させるトルクが加わると、磁気モーメントは、歳差運動をしながら磁界方向を向くが、この歳差運動周波数は数十 GHz 程度のマイクロ波の領域である。よって、記録する際にその周波数のマイクロ波を照射すれば、そのエネルギーを吸収し、磁化の歳差運動が誘起され（磁気共鳴）、磁化反転を助長することができると考えられている。磁化運動方程式である LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) 方程式のシミュレーションによればマイクロ波を照射すると、媒体の保磁力が数分の一になることが明らかになっている<sup>14)</sup>。マイクロ波アシスト磁気記録が注目されるようになったのは、微小なマイクロ波源を磁気ヘッドに組み込んだ構造が提案されたことによる<sup>6), 15)</sup> (図 1-6)。図 1-6 にマイクロ波アシスト磁気記録方式の概略図を示す。微小マイクロ波源としては、スピントルク高周波素子 (STO: Spin Torque Oscillator) が有力視されている<sup>12)</sup>。STO は GMR, TMR (トンネル磁気抵抗効果) 素子と同様の技術で作製できるため従来のヘッドに容易に組み込むことが可能である。しかし、記録ヘッドからの強磁場下で STO を安定に発振させる必要があることや、媒体の異方性磁界分散による共鳴周波数分散の制御など、様々なパラメータを適切に設計することが課題とされている。

図 1-6 マイクロ波アシスト磁気記録の概略図<sup>15)</sup>

### 1.3.2 瓦記録

磁気記録において記録密度の上昇に伴い、記録ヘッドの主磁極サイズは小さくする必要がある。しかしながら、一般に主磁極サイズの縮小は発生できる最大磁界および記録磁界付近での磁界勾配を低下させる。この密度上昇に伴う磁気ヘッド発生磁界、磁界勾配の減少を回避する手法として瓦記録方式 (SWR: Shingled Writing Recording)が提案されている<sup>9)</sup>。これは、主磁極を微細化する代わりに、サイズの大きな主磁極を用いるもので、ヘッド主磁極の片側のみであればトラック幅方向、トラック方向ともに高い磁界勾配と強い磁界を両立できることを利用する方式である。瓦記録方式の概略図を図 1-7 に示す。SWR は、2008 年に Roger Wood らにより提案され、その名のとおり瓦のように重ねて記録を行うものである。SWR はヘッド主磁極が大きいため複数トラックが同時に重ね書きされる欠点があるが、高磁界強度、高磁界勾配の両立が可能であり、非常に微小な記録ビットを形成することができる。また、現状の媒体をほとんどそのまま用いることができ、現在の技術の延長線上

で開発することができると考えられる。課題としては、上述の重ね書きのための記録パフォーマンスの低下であり、ソフト的にこれを改善することが重要となる。

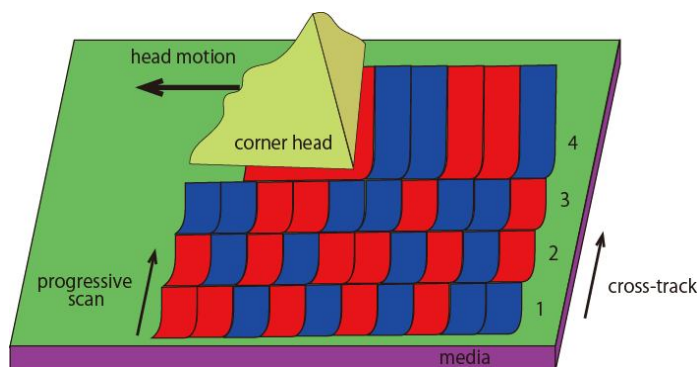


図 1 - 7. 瓦記録<sup>9)</sup>

瓦記録は、二次元記録と組み合わせることで  $10 \text{ Tbit/in}^2$  以上の記録密度を実現できる可能性がある<sup>9)</sup>。二次元記録とは隣接トラック間に干渉があることを想定し記録再生を行う方式であるが、読み出しヘッドに入ってくる複数の信号を高  $S/N$  で弁別できるかや、複雑な信号処理が必要となるため高転送レートが実現可能かなど、システム面での課題が多い。

## §1.4 ビットパターン媒体

### 1.4.1 ビットパターン媒体

磁気記録の記録密度を高める方式として本研究で取り上げるビットパターン媒体 (BPM: Bit Patterned Media)<sup>8)</sup>の利用がある。ビットパターン媒体を用いた記録では、磁性薄膜を人工的に規則正しい微小パターンに加工して、1つのパターンに1ビットを書き込む

方式を採用する。図 1-8 にビットパターン媒体の概略図を示す。従来の磁気記録媒体は前述したとおり、磁性微粒子の集合体で構成されており、記録密度を高めていくと微粒子径を小さくしなければならぬ記録されたデータの安定性を確保できなくなる熱揺らぎという物性的な限界に直面する。ビットパターン媒体では、微細加工で形成された1つのパターン内の磁気モーメントは、磁氣的に結合して単磁区構造をとるので、1ビットが20前後の微粒子からなる従来の媒体より、実効的な体積  $V$  が大きくなり、熱安定性が改善される。また、微細加工によりビット境界が定義されることより、ビット遷移ノイズの低減される。そのため、従来の記録媒体よりも高い記録密度を達成できると考えられる。ビットパターン媒体に求められる性能<sup>16)-18)</sup>を列挙すると、

- ・ 安価に大量生産可能であること
- ・ 垂直磁化媒体であること
- ・ 媒体表面平坦性  $< 1 \text{ nm}$
- ・ ビット位置ばらつき  $< 10 \%$
- ・ ビットごとの磁気特性のばらつき（反転磁界分布） $< 10 \%$

である。ビットサイズが小さくなるにつれて、十分な信号強度を得るためにディスクからの磁気ヘッドの浮上量も小さくする必要があり、ヘッドの安定浮上のためには媒体表面凹凸を小さくする必要がある。また、ビットパターン媒体は微粒子媒体とは異なり、ビットの位置ばらつきを小さくする必要がある。現行の微粒子媒体では、粒子ごとの磁気特性のばらつきは再生信号振幅に影響を与えるが、ビットパターン媒体では、ビットの磁気特性のばらつきが直接再生誤りにつながる。このため微粒子媒体に比べ、ビットの磁気特性ばらつきを低くおさえる必要がある。さらに最も重要な点は上記の特性を満足する媒体を低コストで大量に作製する必要があるということである。

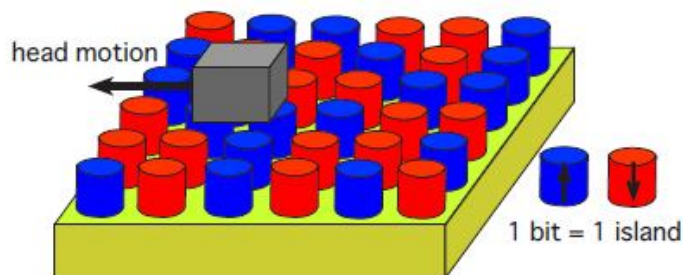


図 1-8 ビットパターン媒体の概略図

BPM を作製するためのレジストパターン形成方法としては、研究レベルでは電子線描画法による直接描画が用いられている。しかし、実際の生産を考慮すると、ナノインプリントなど大量生産に向けた手法を用いる必要がある。また、トラックをナノインプリントにより加工し、そこに自己組織化膜を埋め込む手法 (GSA: Guided Self-Assembly)<sup>19)</sup>も検討されている。ここで、一般的なビットパターン媒体の作製方法を図 1-9 に示す。まず、基板上に磁性連続薄膜を成膜し、レジストマスク形成後にエッチングによりビット状に加工する。その後ビット間を非磁性材料で埋めて平坦化することでビットパターン媒体を作製する。様々な研究事例が報告されているが問題点として、表面の凹凸が大きいこと、エッチング時の再付着物によりビットの磁気特性のばらつきが大きくなることが挙げられる。さらに、最も大きな問題は現行媒体に比べ工程数が多く、低歩留まり、高コストとなることである。これらの問題を解決し、なおかつより簡便に作製できる手法としてイオン照射によるビットパターン形成が提案されている。

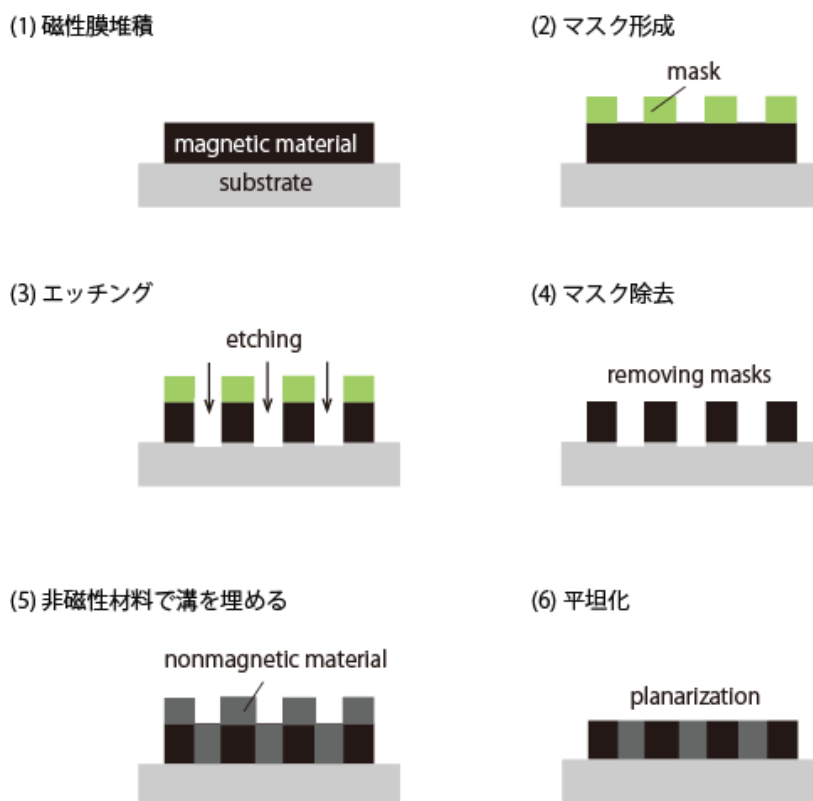


図 1-9 ビットパターン媒体の作製方法

## 1.4.2 イオン照射型ビットパターン媒体

媒体にイオン照射をすることで媒体の磁気異方性を局所的に制御するビットパターン媒体が提案されている<sup>20)</sup>。その作製方法を図 1-10 に示す。この方法ではエッチングで磁性材料を削る方法とは異なり、イオン照射により媒体の磁気特性を局所的に制御してパターン化する。このためエッチング加工で必要となる溝埋め工程なしで、表面平坦性に優れたビットパターン媒体を作製することが可能となる。また、エッチング再付着物による磁気特性ばらつきの影響もない。しかしながら、一般にイオン照射だけでは照射領域を非磁性化することが困難であり、照射領域を介した記録ビット間の磁氣的結合が高密度化に重大

な支障をきたす。これまで Co/Pt<sup>20)-23)</sup>, Co/Pd<sup>24), 25)</sup> 多層膜へのイオン照射によるビットパターン作製の報告例がある。Co/Pt, Co/Pd 多層膜はイオン照射により磁化容易軸が面直方向から面内方向へと変化するが、パターン化した際に面内磁化領域を介したビット間の磁氣的結合が切れないという問題点がある<sup>25)</sup>。これは高密度化のためビット間距離を短くすると各ビットを独立に磁化反転させることが難しくなることを意味する。このことから高密度なイオン照射型ビットパターン媒体を実現するためには、イオン照射により非磁性化が可能で磁気記録に必要な高い垂直磁気異方性を持つ材料が必要であると考えられる。

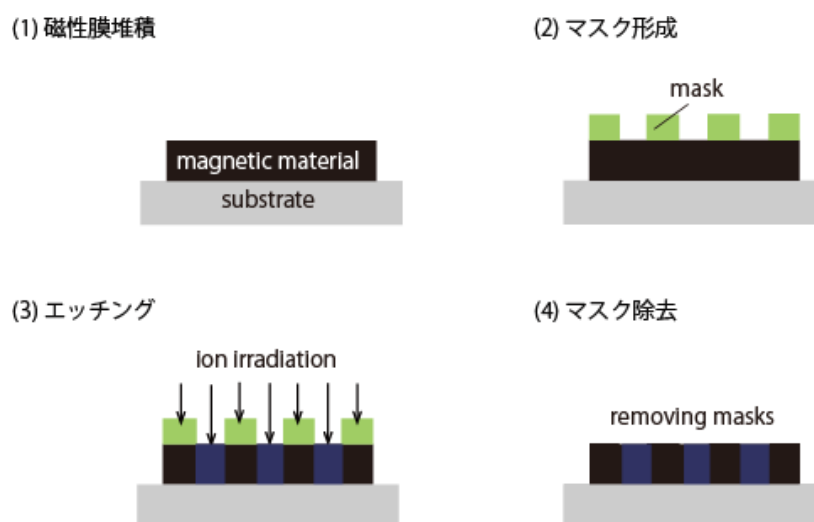


図 1 - 10 イオン照射型ビットパターン媒体の作製方法

## §1.5 垂直磁気異方性

### 1.5.1 結晶磁気異方性と一軸磁気異方性

結晶磁気異方性とは強磁性体の自発磁化が、特定の結晶軸方向に向きやすくなる性質の

ことを言う。これは結晶内で自発磁化のとり方向により、内部エネルギーが変化するため、最も低エネルギー（安定）になる方向を磁化容易方向、逆に高エネルギー（不安定）になる方向を磁化困難方向と呼ぶ。

最も単純な磁気異方性は一軸磁気異方性である。例えばコバルトは六方最密格子をとる強磁性体であるが、その磁化容易軸は  $c$  軸方向であり、自発磁化がその方向を向いているとき内部エネルギーが最も低くなる。内部エネルギーは自発磁化が  $c$  軸となす角  $\theta$  および  $a$  軸との方位角  $\varphi$  の関数として、

$$E_a = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + K_{u3} \sin^6 \theta + K_{u4} \sin^6 \theta \cos 6\varphi + \dots \quad (1.2)$$

と表せる。これは

$$\begin{aligned} E_a = & \frac{1}{2} K_{u1} (1 - \cos 2\theta) + \frac{1}{8} K_{u2} (3 - 4 \cos 2\theta + \cos 4\theta) \\ & + \frac{1}{32} K_{u3} (10 - 15 \cos 2\theta + 6 \cos 4\theta - \cos 6\theta) \\ & + \frac{1}{32} K_{u4} (10 - 15 \cos 2\theta + 6 \cos 4\theta - \cos 6\theta) \cos 6\varphi \end{aligned} \quad (1.3)$$

という  $\cos n \theta$  ( $n = 2, 4, 6, \dots$ ) という形に書き表すことができる。なお、自発磁化の方向に依存する内部エネルギー  $E_a$  を磁気異方性エネルギーと呼び、式に現れる係数  $K_{u1}$ ,  $K_{u2}$ ,  $\dots$  を一軸磁気異方性定数という。一般に次数の低い一軸磁気異方性が大きな値を示すため、高次項を無視した最も簡単な近似として、以下の式がよく用いられる

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad \text{又は} \quad E_a = -\frac{1}{2} K_u \cos 2\theta \quad (1.4)$$

上述したように、結晶磁気異方性は結晶構造の対称性を反映する。例えば、立方晶系に属する Fe (図 1-11) の結晶磁気異方性エネルギーは、自発磁化の方向余弦を  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  とすると、



$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (1.5)$$

で表せる<sup>1)</sup>.  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  は立方磁気異方性定数と呼ばれる. 自発磁化を(100) 面内で $\langle 100 \rangle$  方向から  $\theta$  だけ回転させたとき,  $K_3$  以降を無視すると結晶磁気異方性エネルギーは,

$$E_a = \frac{K_1}{8} (1 - \cos 4\theta) \quad (1.6)$$

となり,  $K_1$  の項のみが寄与する 4 回対称の異方性を生ずる. また式 (1.5) から, 立方晶系の結晶磁気異方性は方向余弦の 4 次以上の項からなるため, 一軸異方性は生じないことがわかる.

有限な大きさの磁性体が一方向に磁化すると, 磁化方向に対して磁性体の両端に磁極が生じ, 磁化方向とは逆向きの磁界 (反磁界) が発生する. 磁性体はこの反磁界が小さくなる方向に磁化しやすい性質を持ち, これは形状磁気異方性と呼ばれる. 特に薄膜では, 磁化が膜面垂直方向に向くと磁極間の距離が近いため反磁界が大きくなり, 磁化が膜面内方向に向くと磁極間距離が遠くなるため反磁界は小さくなる. このことから, 薄膜では磁化が膜面垂直方向を向くよりも膜面内方向に向く方が静磁エネルギーが小さく, 磁化は一般的に膜面内方向を向きやすい.

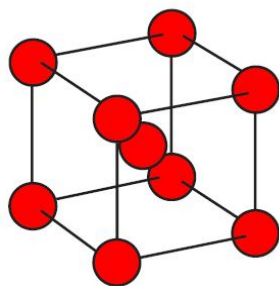


図 1-11 Fe の構造(bcc 構造)

## 1.5.2 磁気弾性異方性

強磁性体は一般的に磁化にともなって結晶が変形するが、これを磁歪と呼ぶ。反対に、強磁性体を歪ませることで磁気異方性を誘導することができる。これを磁歪の逆効果と呼び、これによる異方性を磁気弾性異方性と呼ぶ。磁性膜が内部応力により歪むことで磁性膜には磁気弾性異方性が付与される。

今、立方晶の磁性体に内部応力  $\sigma$  が加わっているとする。そのときの内部エネルギー（磁気弾性エネルギー）を、その張力の方向余弦を  $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  とし、自発磁化の方向余弦を  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  として表すと

$$E_{magel} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\left(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2 - \frac{1}{3}\right) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1) \quad (1.7)$$

で与えられる。ここで、 $\lambda_{100}$ 、 $\lambda_{111}$  は[100]、[111]方向の磁歪定数であり、それぞれの方向に磁化したときの伸びを表す。

今、簡単のためにアモルファスのような等方性の磁気歪みを考えた場合、 $\lambda_s = \lambda_{100} = \lambda_{111}$  であり内部応力として張力が加わっているときの磁気弾性エネルギーは

$$E_{magel} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma(\alpha_1\gamma_1 + \alpha_2\gamma_2 + \alpha_3\gamma_3)^2 = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta \quad (1.8)$$

となる。 $\theta$  は応力  $\sigma$  と自発磁化  $M$  のなす角度である。

薄膜では一般に膜面内方向に一様な内部応力が蓄えられる。この場合は膜面内に二軸性の応力  $\sigma$  があるか、膜面垂直に一軸応力  $-\sigma$  があるものと考えることができ、磁気弾性エネルギーは

$$E_{magel} = -\frac{3}{2}\lambda_s(-\sigma)\cos^2\theta = \frac{3}{2}\lambda_s\cos^2\theta \quad (1.9)$$

となる。このときの  $\theta$  は膜法線方向と自発磁化のなす角となる。これより、 $\sigma$  が圧縮力で  $\lambda_s$

が正, または $\sigma$ が張力で $\lambda_s$ が負のときに磁性薄膜に垂直磁気異方性が誘起されることになる. 以上より, 薄膜に内部応力が加わるとき, 垂直磁気異方性が付与される場合があることがわかる.

### 1.5.3 界面磁気異方性 (多層膜における磁気異方性)

多層膜の界面磁気異方性の原因については, 具体的な機構は完全には分かっていないが, 界面における原子配列の低対称性からくる結晶磁気界面異方性 (図 1-12(a)) と, 界面での格子ミスフィットから生じる磁気歪みの効果による磁気弾性界面異方性 (図 1-12(b)) が考えられる.

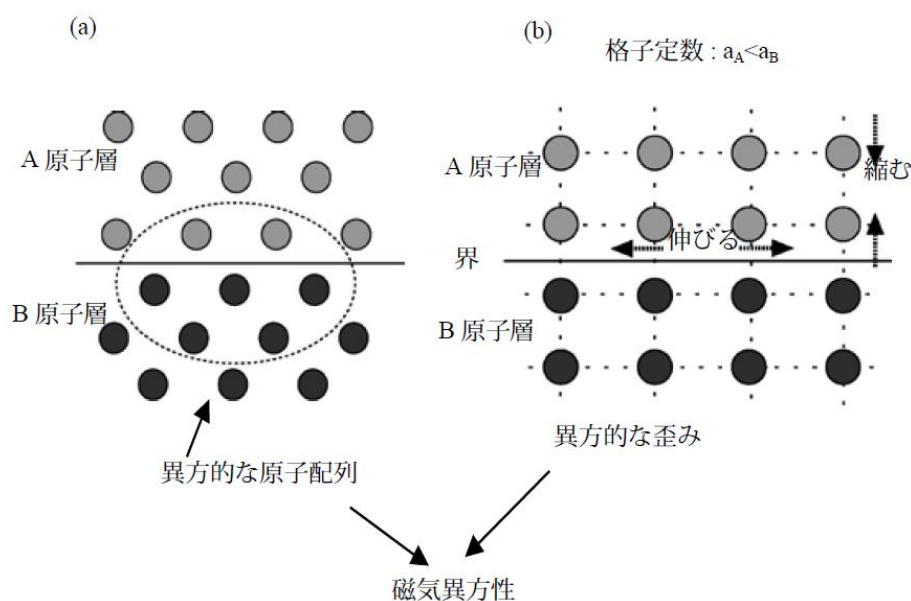


図 1-12 (a) 結晶磁気界面異方性, (b) 磁気弾性界面異方性のモデル

結晶磁気界面異方性は, 現象論的には磁性原子間に疑似双極子相互作用を仮定し, それが異種原子界面で界面法線方向と面内で異なることにより生じると考えることができる.

しかし、実際の界面では、異なる原子が近接することによって電子状態がバルク状態とは異なるなど、現象論だけでは十分実験結果を説明できない場合がある。現在では第一原理によるバンド計算により表面・界面磁気異方性を求める研究も進んでいる。

磁気弾性界面異方性は立方格子が正方晶などに歪むことで、立方対称の時には打ち消されていた双極子相互作用の効果が現れることで生じる磁気異方性で、磁歪の逆効果と等価である。

磁性体薄膜では一般に形状磁気異方性の影響が大きく、膜面内方向が磁化容易方向になりやすいことを述べた。しかし、Pd/Fe<sup>26)</sup>、Pd/Co<sup>26)-28)</sup>、Pt/Co<sup>28)</sup>などの貴金属 / 3d 遷移金属の多層膜では、磁性層を薄くしていくと、膜面垂直方向を磁化容易軸とする垂直磁化膜となることが報告されている。磁性層/非磁性層からなる人工格子の1磁性層あたりの垂直磁気異方性は、現象論的に体積効果と表面（界面）効果に分離することができ、次式のよう表わされる。

$$K_{eff} \cdot t_M = 2K_s + K_v \cdot t_M \quad (1.10)$$

$K_{eff}$ : 磁性層単位体積あたりの実効垂直磁気異方性エネルギー

$K_s$ : 界面単位面積当たりの界面磁気異方性エネルギー

$K_v$ : 磁性層単位体積当たりの実効的な体積磁気異方性エネルギー

$t_M$ : 磁性層の厚さ

ここで、 $K_{eff}$ は反磁界エネルギーを含む実効的な異方性で、磁力計などによって実際に観測される値である。 $K_s$ は界面に生じる異方性を表しており、磁性層界面が上下2つあることを考慮して $2K_s$ となっている。 $K_v$ は磁性層の結晶磁気異方性や形状磁気異方性からなるものである。磁性層が厚くなれば $K_s$ はほとんど無視されるが、 $K_s$ がある程度大きく、磁性層が薄くなると $K_s$ が支配的となる。 $K_s$ が膜法線方向を容易軸とする異方性を示す。Pt/CoなどではCo層の薄いところで垂直磁化膜が得られる。

## §1.6 イオン照射による磁気特性制御

### 1.6.1 Co/Pd 多層膜への Ga<sup>+</sup>イオン照射

大きな垂直磁気異方性をもつ Co/Pd 多層膜に対し Ga<sup>+</sup>イオンの照射を行った研究<sup>24)</sup>が報告されている。これは集束イオンビーム (FIB) を用いて局所的にイオンを照射したものである。図 1-13 に 22keV の Ga<sup>+</sup>イオンを照射したときの Co/Pd 多層膜の磁化曲線の変化を示す。5 × 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup> の照射で保磁力が消失し、磁化容易軸が面直から面内に変化している。Co/Pt に関しても同様の変化が報告されている<sup>22), 23)</sup>。Co/Pd 多層膜の垂直磁気異方性は界面磁気異方性によるものであり、この垂直磁気異方性の低下は、Ga<sup>+</sup>イオンによって多層膜の多層構造が崩れ、Co と Pd の界面拡散が誘発されたためであると考えられている。

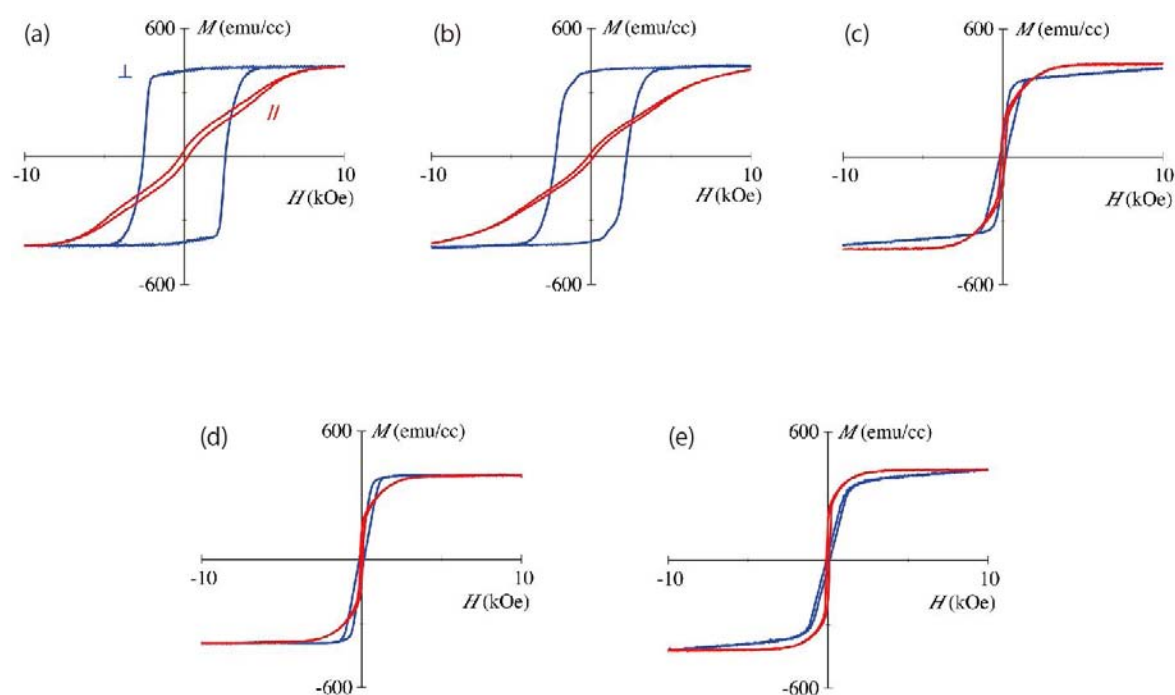


図 1-13 [Co (0.4 nm) / Pd (1.35 nm)]<sub>12</sub> 多層膜へ Ga<sup>+</sup>イオンを照射した時の磁化曲線<sup>29)</sup>。

(a) イオン照射前 (b) 5 × 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup> (c) 5 × 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>

(d) 1 × 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> (e) 5 × 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>

イオン照射によるエッチング量の評価を AFM により行った報告例を図 1-14 に示す<sup>29)</sup>。

図 1-14 (上図) のように  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  の領域に異なるドーズ量で  $\text{Ga}^+$  イオン照射を行い、その表面形状を AFM により測定している (下図)。AFM 像中の黒線で示した部分のラインプロファイルが図 1-14 下右図である。照射量の増加によりエッチング量が増加しているが、イオン照射により膜面内方向が完全に容易方向となる  $2 \times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$  程度の照射量では表面は  $2\text{ nm}$  程度しかエッチングされていないことがわかる。

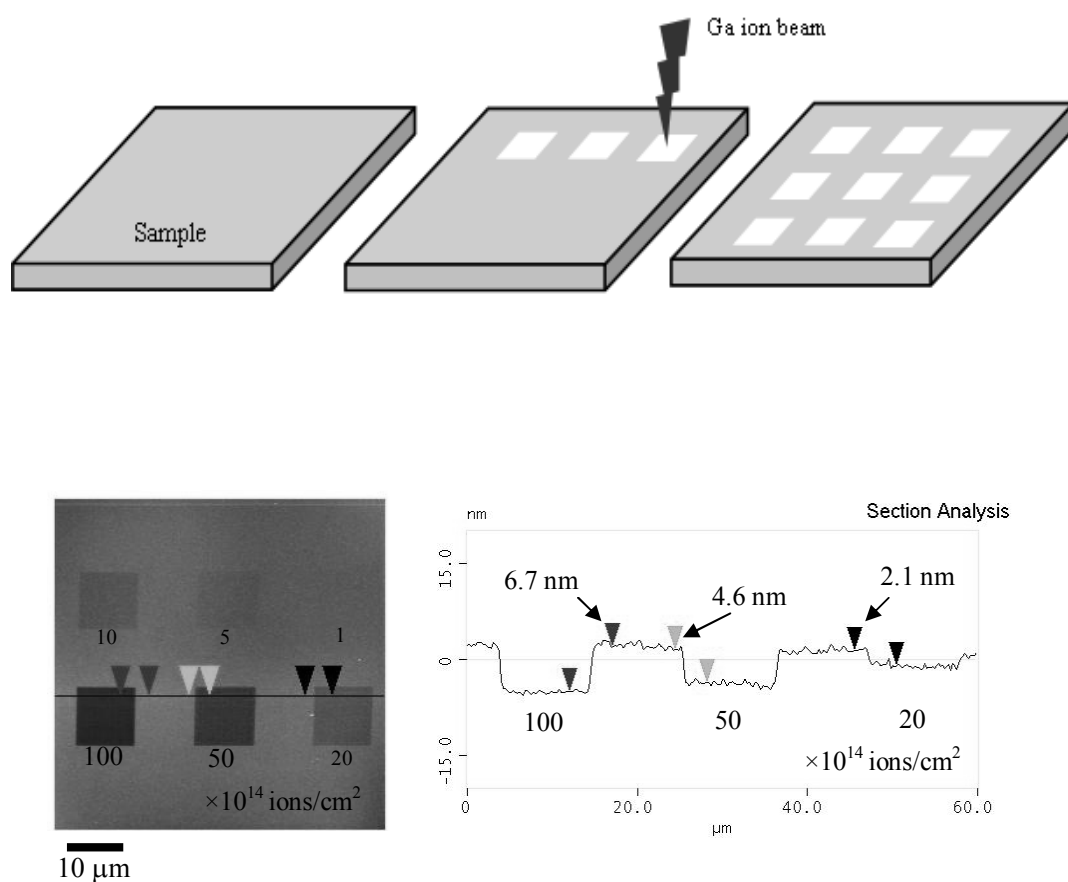


図 1-14 (上) 集束イオンビーム (FIB) を用いて  $\text{Ga}^+$  イオン照射プロセス。

(下)  $\text{Ga}^+$  イオンを Co/Pd 多層膜に照射した場合のエッチング量<sup>29)</sup>。

E. SuharyadiによるCo/Pd多層膜とFIBによるGa<sup>+</sup>イオンの局所照射により作製したパターンメディアの磁化曲線を図1-15に示す<sup>29)</sup>。ビット間のスペース(照射領域)を100 nm, ビットサイズを(a) 400 nm, (b) 300 nm, (c) 200 nmと変化させた場合の磁化曲線である。図から分かる通りビット間の磁氣的結合が切れなためビットサイズを小さくすると面内膜へと変化するというデメリットが生じている。

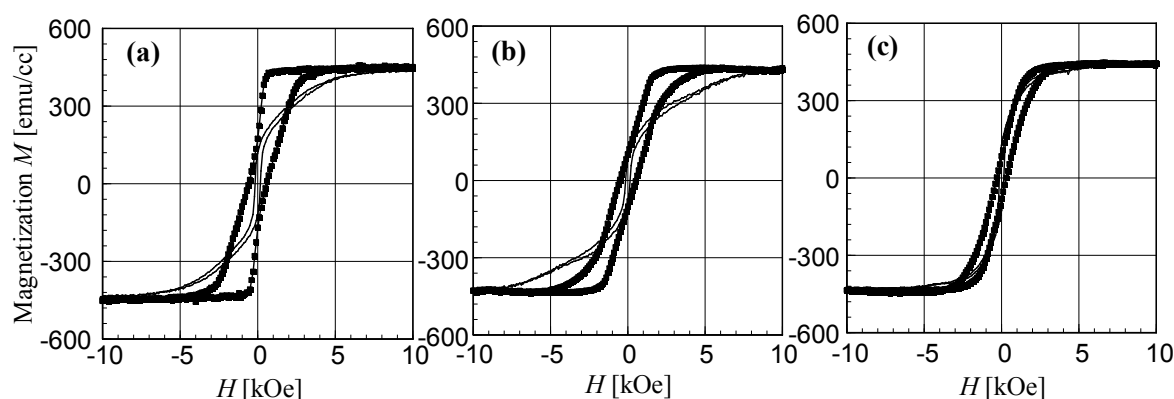


図1-15 イオン照射型Co/Pdパターン膜の磁化曲線。

[Co (0.4 nm) / Pd (1.35 nm)]<sub>20</sub> 多層膜に  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> のGa<sup>+</sup>イオン照射し, スペースを100 nm, ビットサイズを(a) 400 nm, (b) 300 nm, (c) 200 nmとした場合。

太線は面直方向, 細線は膜面内方向<sup>29)</sup>。

## 1.6.2 CrPt<sub>3</sub>規則合金膜へのKr<sup>+</sup>イオン照射

### (1) CrPt<sub>3</sub>規則合金膜の特徴

CrPt<sub>3</sub>合金は図1-16に示すようなA1不規則のときに常磁性を示すが, 熱処理により図1-17に示すようなL<sub>12</sub>規則相のとなり, フェリ磁性を示す<sup>30)</sup>。キュリー温度は組成比によ

り変化し,  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  (83 at. % Pt)  $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (52 at. % Pt) の値をとり, 飽和磁化は化学量論的組成である  $\text{Cr}_{25}\text{Pt}_{75}$  のとき最大  $240\text{ emu/cc}$  程度である<sup>31)</sup>. また, 石英ガラス基板上の  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜は  $5 \times 10^6\text{ erg/cc}$  程度の大きな垂直磁気異方性を持ち<sup>32), 33)</sup>, これは磁歪の逆効果によることが明らかにされている<sup>34)</sup>. 図 1-18 は成膜する基板材料を変えることで  $\text{CrPt}_3$  と  $\text{MnPt}_3$  膜の格子歪みを変化させ, 垂直磁気異方性と格子歪みの関係を調べた結果を示しているが,  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜については, 歪みが大きくなるにつれて垂直磁気異方性が増大していることがわかる.

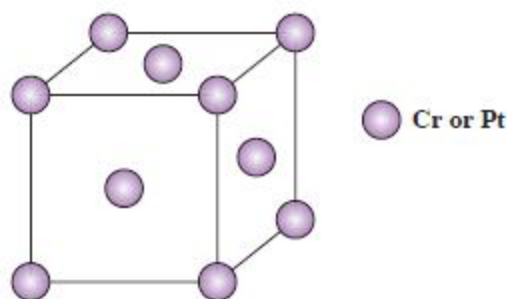


図 1-16  $\text{CrPt}_3$  A1 不規則相の結晶構造

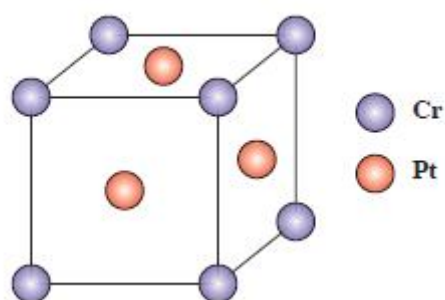


図 1-17  $\text{CrPt}_3$  L1<sub>2</sub> 規則相の結晶構造<sup>30)</sup>



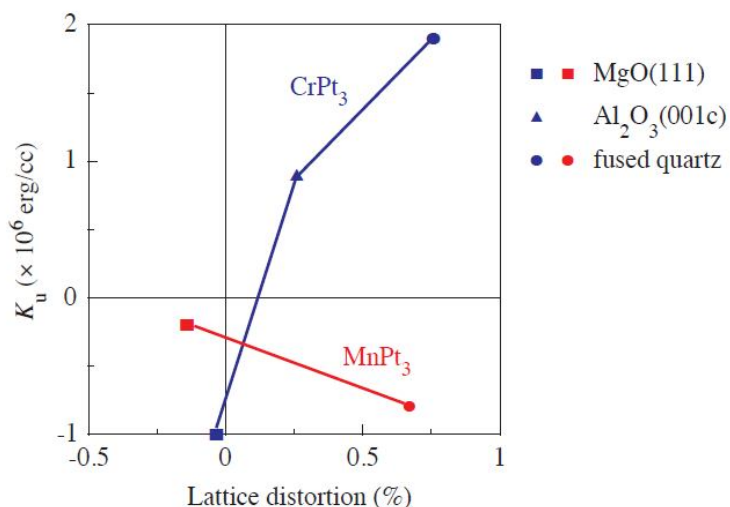


図 1-18 MnPt<sub>3</sub> と CrPt<sub>3</sub> における格子歪みと磁気異方性の関係<sup>34)</sup>

## (2) Kr<sup>+</sup>イオン照射による CrPt<sub>3</sub> 膜のパターン化

前述したように CrPt<sub>3</sub> 膜，規則化するとフェリ磁性となり，垂直磁化膜が得られるが，不規則では非磁性であることから，イオン照射によって規則構造を破壊することでビットパターンを作成する試みが名古屋大学において行われている．スパッタリング法を用いて熱酸化膜付き Si 基板上に Cr/Pt 多層膜を作製し，真空中で 850°C で 15 分間熱処理することで作製した L1<sub>2</sub> 相の CrPt<sub>3</sub> 規則合金膜 (19 nm) に対して 30 keV で加速された Kr<sup>+</sup>イオンを照射した際の磁化ループの変化を図 1-19 に示す．Kr<sup>+</sup>イオン照射前の CrPt<sub>3</sub> / Si(SiO<sub>2</sub>) sub. は飽和磁化  $M_s = 240 \text{ emu/cc}$ ，保磁力  $H_c = 8 \text{ kOe}$  程度で大きな垂直磁気異方性を示している．イオン照射量を増加していくと磁化，保磁力ともにと単調に減少し，照射量  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  以上になると磁化，保磁力ともにほぼ 0 となり非磁性化している．

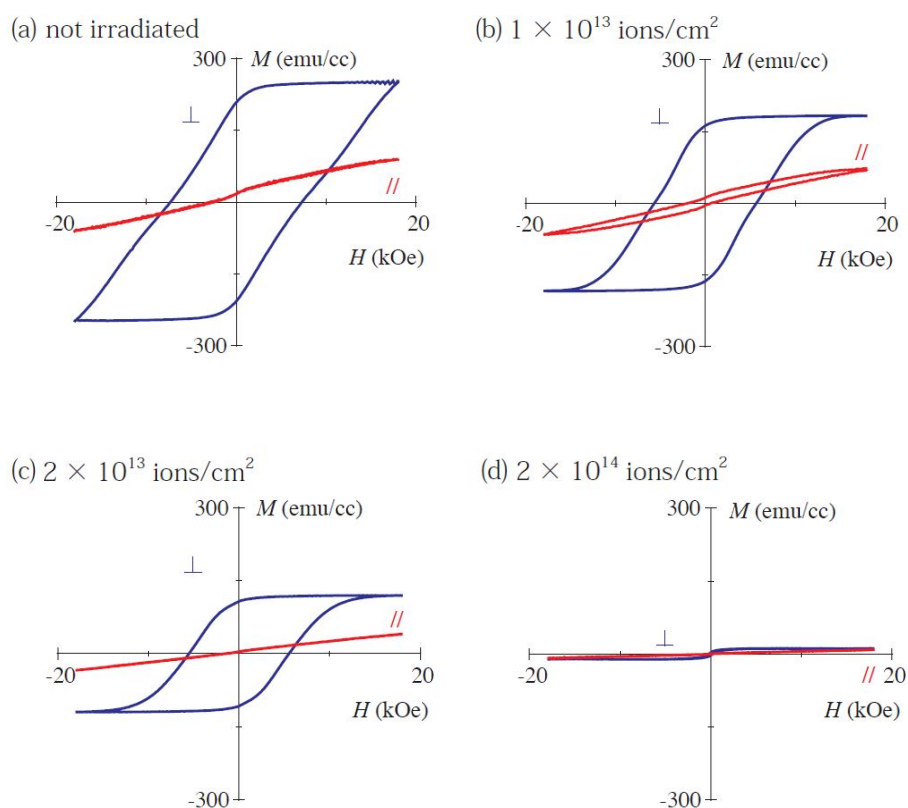


図 1-19  $\text{Kr}^+$ イオン照射時の  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜の磁化曲線<sup>35)</sup>

$\text{Kr}^+$ イオン照射前と、 $\text{Kr}^+$ イオンを  $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  照射した  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜の面内方向、面直方向の結晶構造を X 線回折を用いて測定した結果をそれぞれ図 1-20, 1-21 に示す。面直方向のプロファイルには、強い (111) ピークが、面内方向には、(220) ピークが観察されることから、この膜は強く (111) 配向していることが分かる。面内方向に対するプロファイル (図 1-20) を見ると、規則構造に由来する (110) ピークがイオン照射により消失しているのに対して、(220) ピークは消失していないことがわかる。これは結晶構造が  $L1_2$  型の規則相から A1 型の不規則相へと変化したことを示しており、その相変化に伴って  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜の磁化が消失したものと考えられる。それに対して、面直方向に対するプロファイル (図 1-21) を見てみると、照射前後で (111) ピークの強度はほとんど変化しておらず、シリコン基板上の  $\text{CrPt}_3$  規則合金膜は強い (111) 配向を保ったままである。(111) ピーク位置から計算される格子間隔も照射前後で  $\alpha_p = 3.85 \text{ \AA}$  と変化はなく、イオン照射による格子

歪みの緩和はほとんど見られない。CrPt<sub>3</sub>規則合金膜の磁気異方性は、前述したように格子歪みに起因しているため、イオン照射によって格子歪みが緩和すると磁気異方性に大きな影響を及ぼす。しかし、この実験結果はイオン照射に格子歪みが増加しないことを示していることから、局所的イオン照射により、シャープな境界をもつ微細パターンが形成できる可能性を示している<sup>35)</sup>。

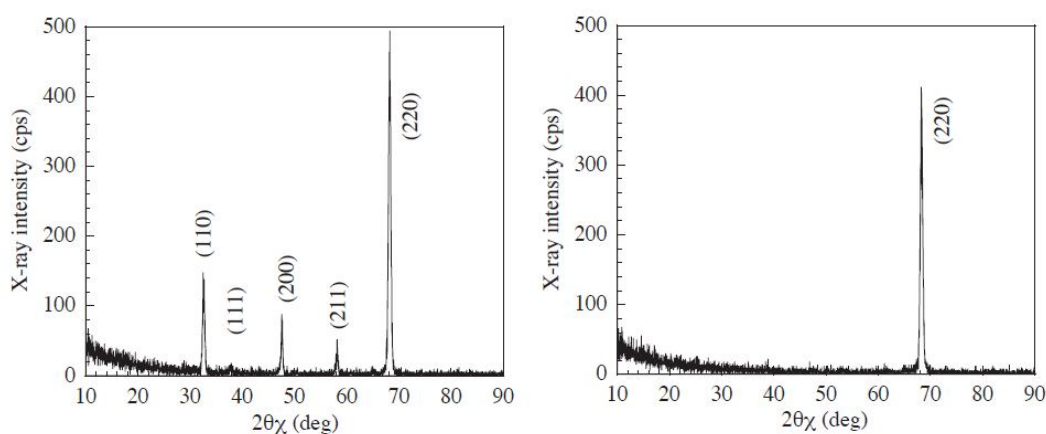


図 1-20 Kr<sup>+</sup>イオン照射前後での CrPt<sub>3</sub>合金膜の X 線回折プロファイル(面内測定)<sup>35)</sup>  
照射前 (左), Kr<sup>+</sup>イオン  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後 (右)

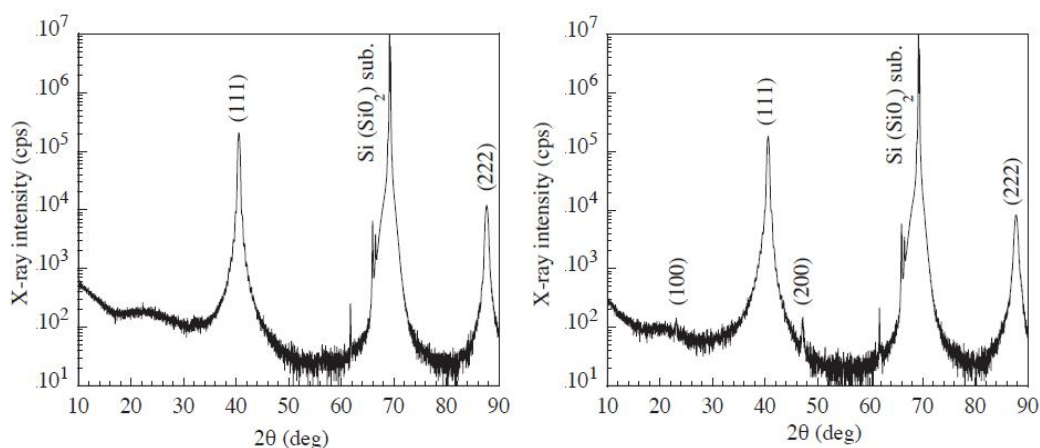


図 1-21 Kr<sup>+</sup>イオン照射前後での CrPt<sub>3</sub>合金膜の X 線回折プロファイル (面直測定)<sup>35)</sup>  
照射前 (左), Kr<sup>+</sup>イオン  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後 (右)

図1-22 は $\text{Kr}^+$ イオン照射により作製した $\text{CrPt}_3$ のビットパターン構造のMFM像である。パターンの作製方法については第2章で述べる手法と同様、 $\text{CrPt}_3$ 膜上にレジストパターンを形成後にイオン照射するというものである。レジストで覆われていた部分（ビット）は $\text{Kr}^+$ イオンが照射されないため $\text{CrPt}_3$ の結晶構造は $\text{L1}_2$ 相を維持し、磁気的なコントラストがMFM像で観察される。一方、 $\text{Kr}^+$ イオン照射された部分は、 $\text{CrPt}_3$ の結晶構造が $\text{A1}$ 相へと変化して非磁性となったため磁気コントラストが消失している。このように、 $\text{CrPt}_3$ 規則合金を用いることで $\text{Kr}^+$ イオンを照射するだけで微細な磁気パターンを形成することができる。しかし、 $\text{CrPt}_3$ 規則合金膜の作製には $850^\circ\text{C}$ という高温での熱処理が必要であり、磁気記録媒体への実用性に欠ける。したがって、イオン照射により強磁性を常磁性に遷移させることができ、かつ低温の熱処理で作製可能な材料の探索が必要である。

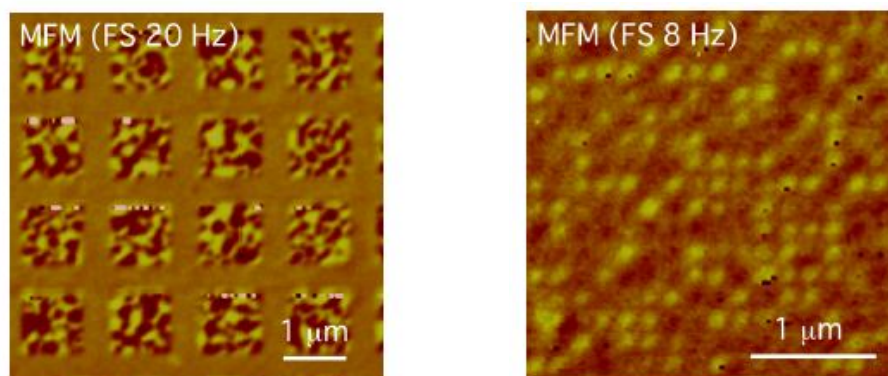


図 1-22  $\text{Kr}^+$  イオン照射により作製した $\text{CrPt}_3$  パターン膜のMFM像<sup>35)</sup>

ビットサイズはそれぞれ $1\ \mu\text{m}$  (左),  $90\ \text{nm}$  (右)

## §1.7 Mn 系合金・化合物の特徴

イオン照射型のビットパターン媒体を開発する上で CrPt<sub>3</sub> 規則合金膜は 1.6.2 節で述べたように、850°C という高温での熱処理が必要であり、実用性に欠ける。本研究では、この弱点を克服でき、イオン照射型ビットパターン媒体に適する材料として Mn 系合金に着目した。3d 遷移金属の Cr と Mn は、単体では反強磁性を示すが、他の元素と結びつくと強磁性を示すことがある。これは、金属 Mn では Mn 原子間距離が短く、Mn 原子間の交換相互作用が負になり、反強磁性が安定となるが、他元素との合金化などにより Mn-Mn 間の平均原子間距離が増加すると、Mn 原子間に正の交換相互作用が働き強磁性が安定となることがあるためと解釈されている。一般に強磁性を示す Mn 合金は、Mn 原子が結晶中で規則的に配列しており、例えば MnBi, MnAl, MnGa, MnPt<sub>3</sub>, MnAu<sub>4</sub> などがある。1.7.1 節で各種 Mn 合金について述べる。本研究では MnBi, MnBiCu を用いており、1.7.2, 1.7.3 節でそれぞれ MnBi, MnBiCu について説明する。

### 1.7.1 各種 Mn 系合金

#### (1) MnAl 合金

MnAl 合金は図 1-23 に示すような CuAu 型正方晶 (L1<sub>0</sub> 型,  $a = 3.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.58 \text{ \AA}$ ) となる場合、強磁性を示す<sup>36)</sup>。CuAu 型の MnAl ( $\tau$  相) は、図 1-24 の平衡状態図に示すように準安定相であり、狭い組成範囲 (Mn 組成 48~54%) またバルクでは特殊な熱処理によってのみ得られる。磁化容易軸は  $c$  軸方向で、一軸結晶異方性定数は約  $1 \times 10^7 \text{ erg/cc}$  と非常に大きいことから磁石材料として注目された<sup>37)</sup>。また、飽和磁化  $M_s$  は約  $500 \text{ emu/cc}$ , キュリ

一温度は約 380°C である<sup>37)</sup>。バルクで  $\tau$  相の MnAl 合金を得るには高温 (900°C 程度) からの制御冷却 (30°C/sec 程度) などの方法を用いる必要があるが、薄膜では比較的低いプロセス温度 (400 °C 以下) で  $\tau$  相の MnAl 膜が作製できることが報告されている<sup>38), 39)</sup>。

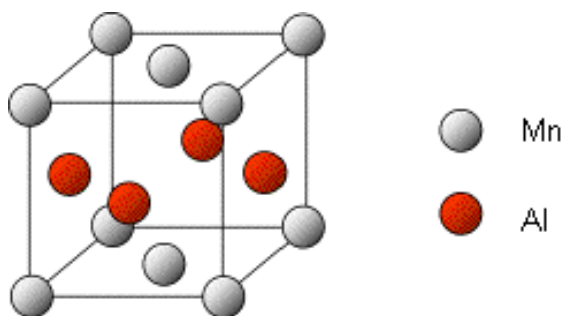


図 1-23 L1<sub>0</sub> 型 MnAl 合金の結晶構造

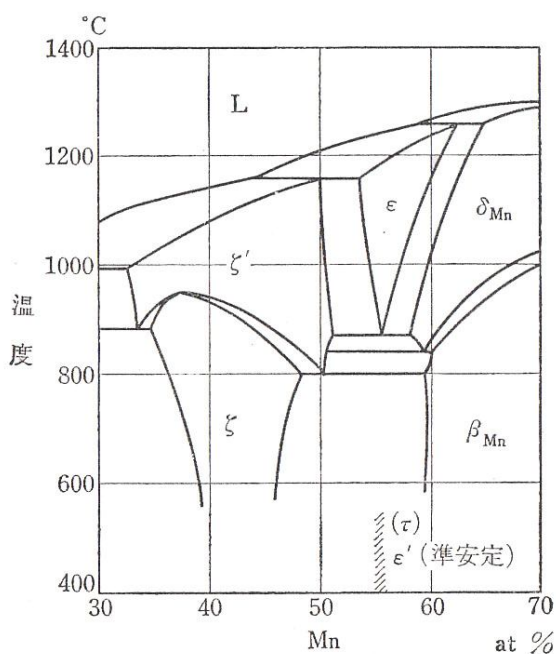


図 1-24 Mn-Al 系の状態図<sup>40)</sup> (一部分)

## (2) MnGa 合金

Tsuboya らは Mn 組成 50-70at.% で CuAu 型正方晶構造を持つ低温相が強い強磁性を示すことを報告している<sup>43), 44)</sup>. この相のキュリー温度は 600 K, 0 K での飽和磁化は 530 emu/cc である<sup>44)</sup>. 薄膜では GaAs 上および MgO 上のエピタキシャル MnGa などの報告<sup>41), 42)</sup> があり,  $c$  軸方向を容易軸とする大きな結晶磁気異方性を示す. この強磁性相は 68 at.% Mn までの広い組成領域を持ち,  $\eta$  相 (56 at.% Mn)<sup>44)</sup> 及び  $\varepsilon'$  相<sup>43)</sup> (または  $\delta$  相<sup>45)</sup>) (66 at.% Mn) などと呼ばれているが, これらは全て同じ CuAu 構造を持つ. また, Mn-rich の組成領域では Mn 70 at.% 付近に六方晶の DO<sub>19</sub> 型<sup>46)</sup> や正方晶の DO<sub>22</sub> 型<sup>47)</sup> という相が知られている. DO<sub>19</sub> 型の MnGa の飽和磁化は 2 emu/g (0.02  $\mu_B$ /Mn 相当) と非常に小さいが, DO<sub>22</sub> 型は 2.8  $\mu_B$  と -1.6  $\mu_B$  の 2 つの Mn サイトからなるフェリ磁性体であり, Curie 温度は約 800 K, 磁化容易軸は  $c$  軸方向となる. DO<sub>22</sub> 型 MnGa の薄膜は Mizukami<sup>42)</sup> らにより報告されており,  $10^7$  erg/cc 台の大きな磁気異方性を示す.

## (3) MnPt<sub>3</sub> 合金

MnPt<sub>3</sub> 規則相の結晶は Cu<sub>3</sub>Au 型立方晶構造を持ち, 強磁性を示す<sup>48)</sup>. 中性子回折により Mn, Pt の磁気モーメントはそれぞれ 3.6  $\mu_B$ , 0.2  $\mu_B$  であり強磁性的に配列している. 飽和磁化は 80 K で 620 emu/cc で, Curie 温度は 370 [K] である<sup>49)</sup>. MnPt<sub>3</sub> については Buschow らがバルク材料で Kerr 回転角を調べ, 633 および 830 nm いずれにおいても 0 deg と報告している<sup>50)</sup>. これに対して, 図 1-25 に示すように Kato らが MnPt<sub>3</sub> 規則合金は室温で -1.18 deg の Kerr 回転角を示し, 非常に大きな磁気光学効果を示す材料であることを明らかにしている<sup>51), 52)</sup>. MnPt<sub>3</sub> 規則合金は, 立方晶系の Cu<sub>3</sub>Au 構造であるため, 立方対称な結晶磁気異方性を示し, 大きな垂直磁気異方性は報告されていない.

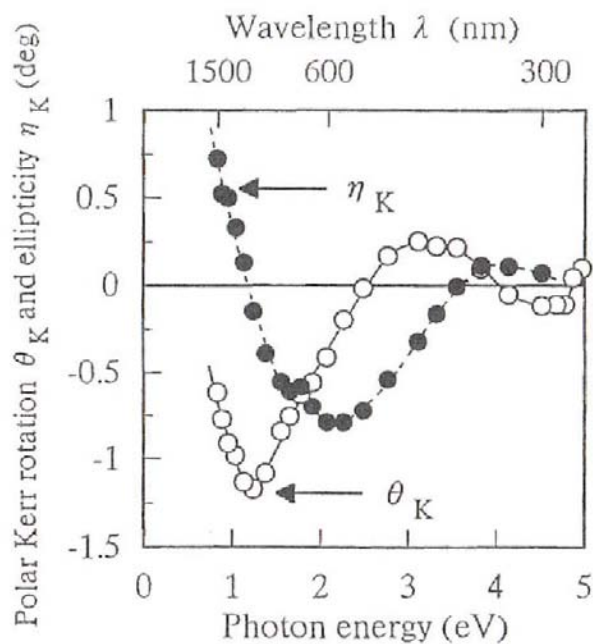
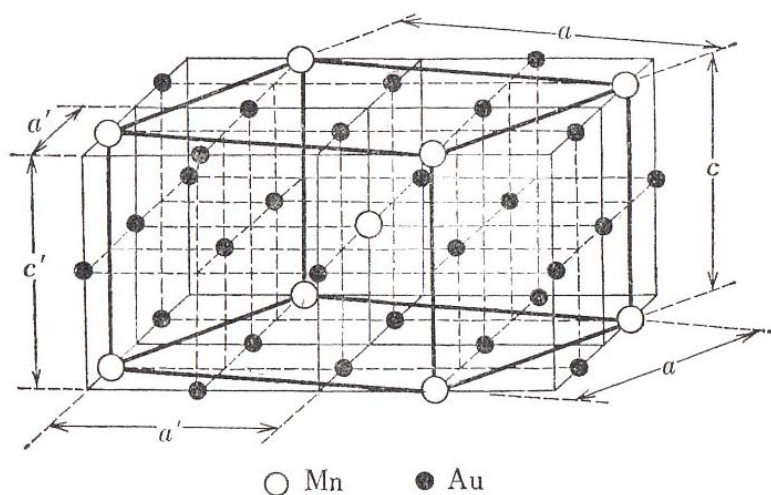


図 1-25  $\text{MnPt}_3$  規則合金膜の Kerr スペクトル<sup>53)</sup>

#### (4) $\text{MnAu}_4$ 合金

$\text{MnAu}_4$  規則合金は図 1-26 に示すような  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  型構造で、格子定数  $a = b = 6.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.02 \text{ \AA}$  の bct 系の構造をとる。単位胞は Mn 原子が 2 個、Au 原子が 8 個から構成される。Mn 原子は体心正方格子上に配位している<sup>54)</sup>。 $\text{MnAu}_4$  の結晶構造は熱処理の温度条件に強く依存し<sup>54), 56)</sup>、それに伴い磁気特性も大きく変化する。室温における飽和磁化  $150 \text{ emu/cc}$ 、Curie 温度は  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  程度と報告されている<sup>57)</sup>。



図 1-26 MnAu<sub>4</sub> の結晶構造<sup>55)</sup>

## 1.7.2 MnBi(-Cu)膜の構造と磁気特性

### (1) MnBi膜

MnBi結晶は、図1-27に示すような六方晶 NiAs 型結晶構造で<sup>58)</sup>、 $c$ 軸を磁化容易軸とする大きな一軸磁気異方性をもっている。室温での一軸異方性の大きさは、 $9 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  程度で<sup>59)</sup>、薄膜の反磁界エネルギー、 $2\pi M_s^2 = 2.3 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  より大きく、膜法線方向を $c$ 軸とする配向膜とすることで、膜法線方向を容易軸とする垂直磁化膜を得ることができる。

MnBiのキュリー温度は $360^\circ\text{C}$  程度である。1957年にWilliamsら<sup>60)</sup>は、真空蒸着法で作製されたMnBi薄膜が、 $c$ 軸が膜面に垂直に配向した垂直磁化膜となることを報告している。MnBi薄膜は、化合物から直接蒸着しても単一相の膜を得ることは困難であり、MnとBiを別々に蒸着し、その後アニールする方法がとられる。その場合、Bi, Mnの順に蒸着した後、熱処理すると $c$ 軸配向した膜が得られる<sup>59)</sup>。

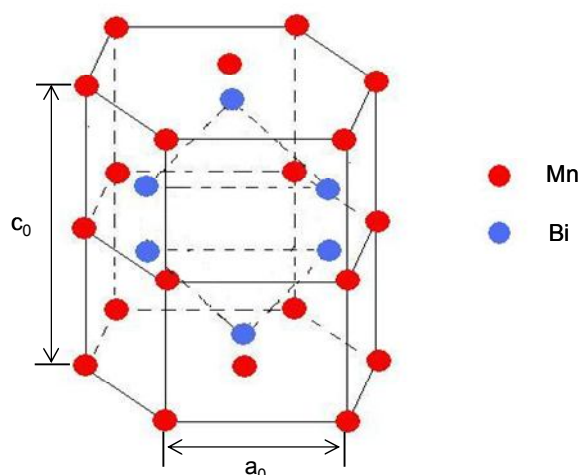


図 1-27 MnBiの結晶構造

MnBiは結晶学的に2つの相をもっており、昇温過程において355 °Cから360 °Cの間で低温相 (*LTP*: low temperature phase) から高温相 (*HTP*: high temperature phase) に変態する。低温相は六方晶NiAs型構造であるが、高温相はMn原子が格子間位置に入った斜方晶構造となる。キュリー温度は355 °C ~ 360 °Cであり、MnBi *LTP* ⇌ *HTP*の相変態温度に近い。なお、変態点以上の温度から室温まで急冷することにより、高温相構造を室温で保持することができる。これを急冷高温相 (quenched *HTP*, *QHTP*) と呼び、キュリー点180°Cのフェリ磁性体である<sup>61), 62)</sup>。この*LTP*と*QHTP*の結晶構造、格子定数、キュリー温度、飽和磁化を表1-1にまとめる<sup>63)</sup>。

表1-1 *LTP*と*QHTP*の結晶構造、格子定数、キュリー温度、飽和磁化<sup>63), 64)</sup>

Crystallographic phase	Crystallographic structure	$c_0$ at 20 °C <sup>a</sup> (nm)	$a_0$ at 20 °C <sup>a</sup> (nm)	Curie temp. (°C)	Saturation magnetization at 20 °C (T)
<i>LTP</i>	NiAs	0.6126	0.4290	360	0.754
<i>QHTP</i>	Distorted NiAs	0.597	0.434	180	0.553

MnBi薄膜の磁化曲線は図1-28 に示すように、垂直磁化膜特有の形状を示し、保磁力 $H_c$ や反転磁界 $H_n$ は図1-29(a) のように膜厚 $h$ に依存して変化する。この結果は、(a) 膜厚の増加に伴い結晶粒間の応力が増大し、粒界に逆磁区が発生しやすいこと、(b) 保磁力が膜厚の増加に伴い減少すること( 図1-29 (b)), 特に粒界における保磁力が減少すること、(c) 発生した逆磁区の磁壁に働く反磁界が膜厚増加とともに増大することなどに起因すると考えられている。

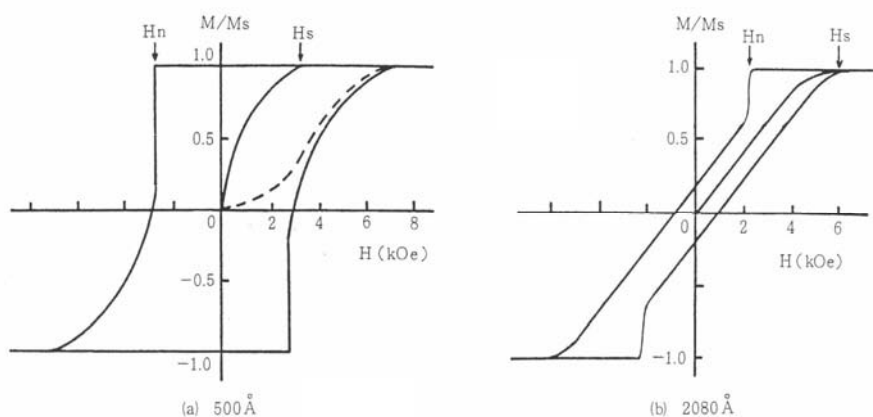


図 1-28 MnBi薄膜の磁化曲線の膜厚依存性<sup>65)</sup>

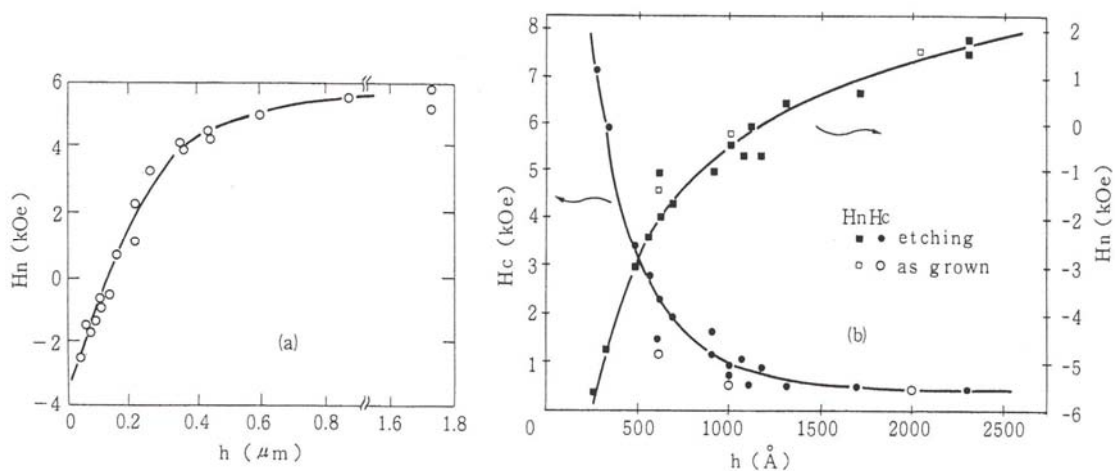


図 1-29 MnBi薄膜の反磁界光学特性  $H_n$ と保磁力の膜厚依存性<sup>65)</sup>

MnBiの磁気光学カー回転角は図1-30<sup>66)</sup>に示すように、波長370 nmで約1.5度、700 nmで1.8度と発表されている。高温相の磁気光学性能は低温相に比べてかなり小さい<sup>66)</sup>。また、OppeneerらはMnBiのKerrスペクトルを第一原理によるバンド計算により求め、MnBiの大きな磁気光学効果は、スピン軌道相互作用を大きいBiと、Mnの電子状態が強く混成していることより生じると主張している<sup>67)</sup>。

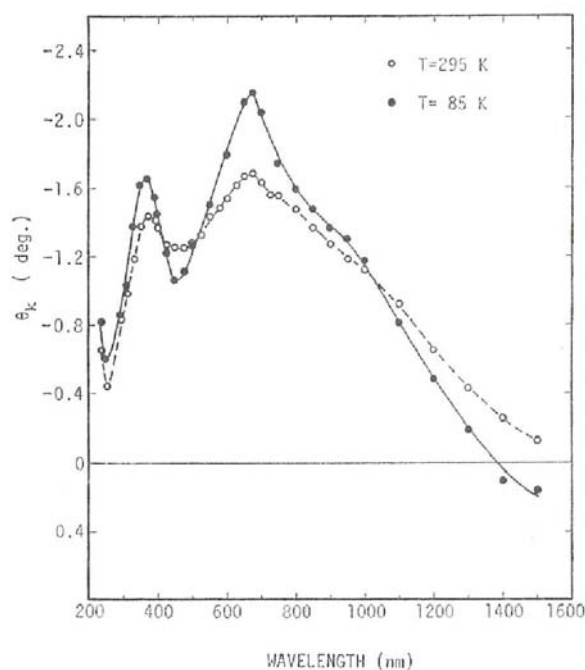


図 1-30 MnBi薄膜の光学特性<sup>66)</sup>

## (2) MnBiCu膜

MnBiにCuを1～5%程度添加した場合、図1-31のNiAs型構造のMnサイトをCuで置換する構造となると考えられているが<sup>68)</sup>、一様な膜が得られたという報告はない。一方、Mn-Cu-Bi系ではよりBi含有量の少ない $\text{Mn}_3\text{Cu}_4\text{Bi}_4$ 相が知られている。この結晶構造は図1-31に示す立方晶の $\text{Mn}_5\text{X}_2\text{Bi}_4$ 型構造である。fcc構造の四面体位置にMnかCuが配位しているが、MnとCuの散乱係数の値が非常に近いので、X線回折によりCuの位置を実験的に特定することは

できない<sup>70)</sup>. このような構造を持つとき, MnBiCu (111) 配向膜の磁化容易軸は膜面に垂直である<sup>69), 71)</sup>.

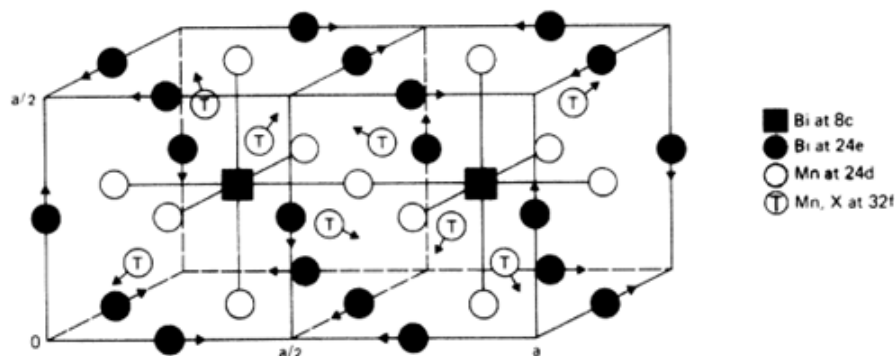


図 1-31 MnBiCuの結晶構造<sup>70)</sup>

Katsuiらは,  $\text{Mn}_3\text{Cu}_4\text{Bi}_4$  相に組成に近いMnBiCu薄膜(35 nm) において, 図1-32に示すように膜法線方向を容易軸とする磁化曲線が得られることを報告している<sup>69)</sup>. 磁気異方性定数は  $K_u = 2 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  であり, 異方性磁界に換算すると,  $H_k = 2K_u/M_s = 10 \text{ kOe}$  で反磁界  $4\pi M_s = 4 \text{ kOe}$  より大きい. 立方晶であるMnBiCu膜が大きな垂直磁気異方性を示す理由は磁歪の逆効果であると考えられている<sup>69), 71)</sup>. 図1-33にMnBiCu薄膜のX線回折プロファイルを示す<sup>69)</sup>. 非常に大きい222ピークの外, 弱い511ピークや440ピークを示す.

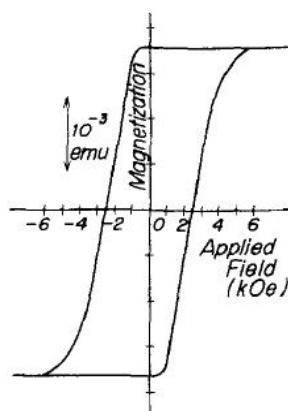


図 1-32 MnBiCuの膜法線方向の磁化曲線<sup>69)</sup>

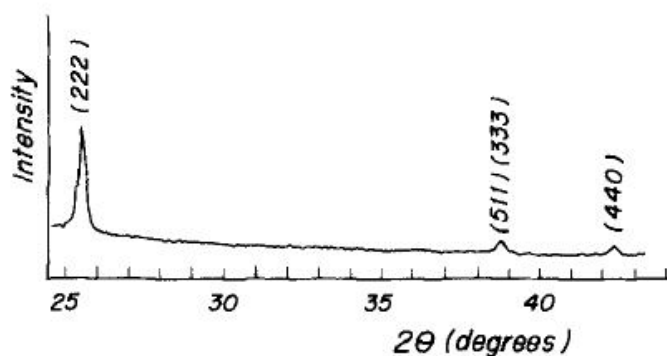


図 1-33 MnBiCu薄膜のX線回折プロファイル<sup>69)</sup>

MnBiCu 膜(30 nm) の保磁力および 波長6328 Åの光波長におけるファラデー回転角の温度依存性を図1-35に示す. キュリー温度は180 °Cであることがわかる.

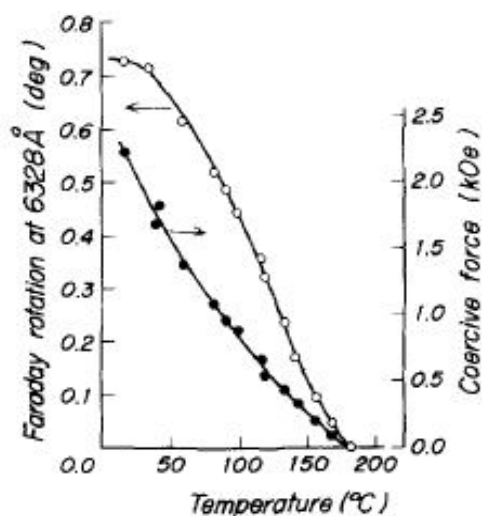


図 1-35 MnBiCu膜(30 nm) ファラデー回転角および保磁力の温度依存性<sup>69)</sup>

MnBiCu膜がMnBi膜に比べて有利な点は, (a) Curie温度付近においても相転移の問題がないこと, (b) 化学的に安定であることが挙げられる. Katsuiの報告によれば, SiO膜をコーティングしたMnBi膜を湿度90%, 50 °Cの雰囲気中に24時間放置すると, 酸化により表面状態が著しく変化するが, MnBiCuはSiO膜をコーティングしなくても金属顕微鏡で観察する

範囲内でほとんど変化しない。さらに、スパッタリング法で成膜する場合、MnBiはBi, Mnの順に成膜しなければ垂直磁化膜を得ることはできないが、MnBiCuの成膜順は磁気特性に大きな影響を与えないことから、スパッタリング法によって安定して一様な膜を成膜できる可能性がある<sup>71)</sup>。

## §1.8 本研究の目的と概要

これまで筆者の所属するグループでは、表面平坦性に優れ、低コストのビットパターン媒体作製法として、高エネルギーイオン照射により媒体の磁性を変化させるイオン照射方法を提案してきた。イオン照射型のビットパターン媒体には大きな垂直磁気異方性をもつとともに低ドーズのイオン照射により強磁性-非磁性遷移が可能な材料が必要であり、これまでにCrPt<sub>3</sub>規則合金を用いることで、超高密度のイオン照射型ビットパターン実現の可能性が示されている<sup>72)</sup>。しかし、CrPt<sub>3</sub>規則合金はその生成に高温での熱処理が必要となることが実用化への妨げとなっている。本研究では、CrPt<sub>3</sub>規則合金に代わる高密度イオン照射型パターン媒体の候補として比較的低温の熱処理で作製できるMnBiおよびMnBiCu薄膜に注目し、以下のことを目的として研究を行った。

- (1) 磁気記録媒体に必要となる10-20 nm程度のMnBiおよびMnBiCu薄膜の成膜プロセスを開発する。
- (2) これらの薄膜へのKr<sup>+</sup>イオン照射することでその磁気特性制御を行う。
- (3) Kr<sup>+</sup>イオン照射により磁氣的にパターンニングされたMnBi, MnBiCu薄膜を作製する。
- (4) 作製されたビットパターン薄膜の磁化反転過程を調べる。

これらの検討によりMnBi系薄膜をビットパターン媒体へ実用化する可能性を示すことができるものと考えられる。本研究で検討するイオン照射法は物理的加工をともしない新たな磁気パターン作製法と考えることができる。イオン照射法では、イオン種、照射エネ

ルギー等を選択することで加工深さ制御も可能であり、物理加工のような2次元加工だけでなく、3次元磁気パターン作成も可能となると考えられる。本研究で得られる知見は、このような新規ナノ磁性材料開発に重要な基盤となることが期待される。

以下、第2章において、MnBi, MnBiCu薄膜の作製方法として用いたRF3元マグネトロンスパッタ装置の原理について概説し、その成膜条件などを示す。また、膜構造や磁気特性を評価するために用いた測定装置と測定原理について述べた。さらに、パターン膜作製手法や測定原理、条件なども示した。研究結果については第3章以下にまとめた。

第3章では、MnBi薄膜の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御について検討を行った。まず、MnBi薄膜を作製するための熱処理条件を明らかにするため、最適な熱処理温度を調べた。次に、磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造について検討を行った。最後に、イオン照射によるMnBi薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造の変化について検討を行った。

第4章では、MnBiCu薄膜の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御について検討を行った。まず、MnBi薄膜と同様に、MnBiCu薄膜を作製するために、最適な熱処理温度、組成を調べた。次に、MnBiCu薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造について検討を行った。最後に、イオン照射によるMnBiCu薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造の変化について検討を行った。

第5章では、イオン照射パターン膜の磁区構造とその磁化反転過程について検討を行った。まず、MnBiCu薄膜を用いたイオン照射型ビットパターン媒体を試作し、その表面形状、磁区構造について検討を行った。次に、ビットパターンを形成したMnBiCu膜の磁区構造について検討を行った。最後に、MnBiCuビットパターン膜の磁化反転過程の評価を行った。

第6章では、研究結果の総括を行った。



## 参考文献

- 1) 近藤 聰信 著 : 強磁性体の物理 (下) (裳華房, 1984)
- 2) 飯田 修一 他 編 : 磁気工学講座3 硬質磁性材料, 第2章 (丸善, 1976)
- 3) S. Iwasaki and Y. Nakamura.: "An analysis for the magnetization mode for high density magnetic recording", IEEE Trans. Magn., vol. 13, pp. 1272-1277 (1977).  
S. Iwasaki.: "Perpendicular Magnetic Recording", IEEE Trans. Magn., vol. 16, pp. 71-76 (1980).
- 4) TDK Techno Magazine, <http://www.tdk.co.jp/techmag/knowledge/200603/index.htm>.
- 5) T. W. McDaniel and W A. Challener.: "Issues in the Design of Media for Hybrid Recording", Trans. Magn. Soc. Japan, vol. 2, pp. 316-321 (2002).
- 6) J. -G. Zhu, X. Zhu, and Y. Tang.: "Microwave Assisted Magnetic Recording", IEEE Trans. Magn., vol. 44, pp. 125-131 (2008).
- 7) I. Nakatani, T. Takahashi, M. Hijikata, T. Kobayashi, K. Ozawa, and H. Hanaoka, Japanese Patent 888 363 (1989).
- 8) R. L. White, R. M. H. New, and R. F. W. Pease.: "Patterned media : A Viable Route to 50 Gbit/in<sup>2</sup> and Up for Magnetic Recording?", IEEE Trans. Magn., vol. 33, pp. 990-995 (1997).
- 9) R. Wood, M. Williams, A. Kavcic, and J. Miles.: "The Feasibility of Magnetic Recording at 10 Terabits Per Square Inch on Conventional Media", IEEE Trans. Magn. vol. 45, pp. 917-923 (2009).
- 10) L. Néel : Compat. Rend., 228, 664 (1947) ; W. F. Brown : J. Appl. Phys., 20, 130S (1959) ; "磁性の理論", 第3巻, pp. 223 (講談社, 1982)
- 11) 川西健次, 近角聰信, 櫻井良文 : 磁気工学ハンドブック, pp53-54, (1998)
- 12) R. Ikkawi, N. Amos, A. Lavrenov, A. Krichevsky, D. Teweldebrhan, S. Ghosh, A. A. Balandin, D. Litvinov, S. Khizroev, "Near-Field Optical Transducer for Heat-Assisted Magnetic

- Recording for Beyond-10-Tbit/in<sup>2</sup> Densities", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 3, 44–54 (2008).
- 13) W. A. Challener, C. Peng, A. V. Itagi, D. Karns, W. Peng, Y. Peng, X. Yang, X. Zhu, Y.-T. Gokekemeijer, N. J. Hsia, G. Ju, R. E. Rottmayer, M. A. Seigler, and E. C. Gage, "Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer", *Nat. Photonics* 3, 220–224 (2009).
  - 14) M. Igarashi, Y. Suzuki, H. Miyamoto, Y. Maruyama, and Y. Shiroishi, "LLG simulation of microwave assisted switching in isolate particle", in *Intermag Conf.*, 2008, Paper AE-11.
  - 15) X. Chu and J. -G. Zhu.: "Bias-field-free microwave oscillator driven by perpendicularly polarized spin current", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, pp. 2670-2672 (2006).
  - 16) A. Kikitsu, Y. Kamata, M. Sakurai, and K. Naito.: "Recent Progress of Patterned Media", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, pp. 3685-3688 (2007).
  - 17) B. D. Terris and T. Thomson.: "Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media", *J. Appl. D: Appl. Phys.*, vol. 38, R199-R222 (2005).
  - 18) B. D. Terris.: "Fabrication challenges for patterned recording media", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 512- 517 (2009).
  - 19) J. Y. Cheng et al., "Pattern registration between spherical block-copolymer domains and topographical templates", *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 5, p. 597, (2006).
  - 20) C. Chappert, H. Bernas, J. Ferre, V. Kottler, J. -P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois.: "Planar Patterned Magnetic Media Obtained by Ion Irradiation", *Science* 280, pp. 1919-1922 (1998).
  - 21) B. D. Terris, L. Folks, D. Weller, J. E. E. Baglin, J. Kellock, H. Rothuizen, and P. Vettiger.: "Ion-beam patterning of magnetic films using stencil masks", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 403-405 (1999).
  - 22) J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J. -P. Jamet, P. Meyer, O. Kaitasov, S. Lemerle, V. Mathet, F.

- Rousseaux, and H. Lauois.: "Irradiation induced effects on magnetic properties of Pt/Co/Pt ultrathin films", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 198-199, pp. 191-193 (1999).
- 23) R. Hyndman, P. Warin, J. Gierak, J. Ferré, J. N. Chapman, J. -P. Jamet, V. Mathet, and C. Chappert.: "Modification of Co/Pt multilayers by Gallium Irradiation - Part 1: The effect on structural and magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 3843-3849 (2001).
- 24) E. Suharyadi, S. Natsume, T. Kato, S. Tsunashima, and S. Iwata.: "Microstructures and magnetic properties of the FIB irradiated Co-Pd multilayer films", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, pp. 3595-3597 (2005).
- 25) E. Suharyadi, T. Kato, S. Tsunashima, and S. Iwata.: "Magnetic Properties of Patterned Co/Pd Nanostructures by E-Beam Lithography and Ga Ion Irradiation", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, pp. 2972-2974 (2006).
- 26) F. J. A. den Broeder and H. C. Donkersloot.: "Magnetic properties and structure of Pd/Co and Pd/Fe multilayers", *J. Appl. Phys.*, vol. 61, pp. 4317-4319 (1987).
- 27) H. J. G. Draaisma, F. J. A. den Broeder, and W. J. M. de Jonge.: "Perpendicular anisotropy in Pd/Co multilayers", *J. Appl. Phys.*, vol. 63, pp. 3479-3481 (1988).
- 28) P. F. Carcia.: "Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures", *J. Appl. Phys.* vol. 63, pp. 5066-5073 (1988).
- 29) Edi Suharyadi, 名古屋大学博士学位論文 (2006).
- 30) M. J. Besnus and A. J. P. Meyer.: "Order states and magnetic states of CrPt<sub>3</sub>", *Phys. Stat. Sol.* (b), vol. 55, pp. 521-525 (1973).
- 31) S. J. Pickart and R. Nathans.: "Neutron Diffraction Investigation of Pt - Based Alloys of the First Transition Series", *J. Appl. Pyhs.*, vol. 34, pp. 1203-1204 (1963).
- 32) J. Cho, M. Park, H. -S. Kim, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima.: "Large Kerr rotation in ordered CrPt<sub>3</sub> films", *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 3149-3151 (1999).
- 33) T. D. Leonhardt, Y. Chen, M. Rao, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth, and M. H. Kryder.: "CrPt<sub>3</sub>

- thin film media for perpendicular or magneto-optical recording", *J. Appl. Phys.*, vol. 85, pp. 4307-4309 (1999).
- 34) T. Kato, H. Ito, K. Sugihara, S. Tsunashima, and S. Iwata.: "Magnetic anisotropy of MBE grown  $\text{MnPt}_3$  and  $\text{CrPt}_3$  ordered alloy films", *J. Magn. Magn. Mater.*, vols. 272-276, pp. 778-779 (2004).
- 35) 山内幸大, 名古屋大学修士学位論文 (2009).
- 36) Hiroshi Kono.: "On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System", *J. Phys. Soc. (Japan)* 13, 1444-1451 (1958).
- 37) N. I. Vlasova, G. S. Kandaurova, Ya. S. Shur, and N. N. Bykhanova, *Phys. Met. Metall.*, 51, 1 (1981).
- 38) 狄国慶, 名古屋大学博士学位論文 (1992).
- 39) T. Sands, J. P. Harbison, M. L. Leadbeater, S. J. Allen, G. W. Hull, R. Ramesh, and V. G. Keramidas.: "Epitaxial ferromagnetic  $\tau$  -  $\text{MnAl}$  films on  $\text{GaAs}$ ", *Appl. Phys. Lett.* 57, 2609-2611 (1990).
- 40) A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg and K. J. de Vos.: "New Material for Pennant Magnets on a Base of Mn and Al", *J. Appl. Phys.*, 31, 75S (1960).
- 41) M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, and V. G. Keramidas.: "Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin  $\text{MnGa}$  films with perpendicular magnetization on  $\text{GaAs}$ ", *Appl. Phys. Lett.* 62, 1565-1568 (1993).
- 42) S. Mizukami, T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando,.: "Composition dependence of magnetic properties in perpendicularly magnetized epitaxial thin films of Mn-Ga alloys", *Phys. Rev. B* 85, 014416 (2012).
- 43) I. Tsuboya and M. Sugihara.: "Magnetic Properties of Mn-Ga Alloys with a High Coercive Force", *J. Phys. Soc. Japan* 20 (1965) 170.
- 44) M. Hasegawa and M. Sugihara.: "Magnetic Properties of  $\eta$  Phase in Mn-Ga System", *J. Phys.*

- soc. Japan, 20, 465 (1965).
- 45) Tom A. Bither and William H. Cloud.: "Magnetic Tetragonal  $\delta$  Phase in the MnGa Binary", J. Appl. Phys. 36, 1501-1502 (1965).
- 46) I. Tsuboya and M. Sugihara.: "Magnetic Properties of  $\zeta$  Phase in Mn-Ga System", J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 143.
- 47) E. Krén, G. Kádár.: "Neutron diffraction study of  $Mn_3Ga$ ", Solid State Commun. 8, 1653-1655 (1970).
- 48) 中川康昭：磁性体ハンドブック，近角聡信，大田恵造，安達健五，津屋昇，石川義和（編），p.371（朝倉書店，東京，1975）
- 49) M. Auwärter and A. Kussmann.: "Uber ferromagnetische platin-mangan-legierungen", Ann. Physik 7, 169-172 (1950).
- 50) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. 38, 1 (1983).
- 51) T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama.: "Magneto-Optical Effect in  $MnPt_3$  Alloy Films", J. Magn. & Magn. Mat., Vol. 140-144, pp. 713-714, (1995).
- 52) S. Iwata, T. Kato, M. Kokuryu, and S. Tsunashima. J. Magn. Soc. Jpn. 20 (Suppl. S1), 427 (1996).
- 53) 加藤剛志，岩田聡，綱島滋，山内晋，日本応用磁気学会誌 Vol. 19, No. 2, 1995.
- 54) D. Watanabe.: "Study on the Ordered Alloys of Gold-Manganese System by Electron Diffraction. II.  $Au_4Mn$ ", J. Phys. Soc. Japan. 15, 1251-1257 (1960).
- 55) 中川康昭：磁性体ハンドブック，近角聡信，大田恵造，安達健五，津屋昇，石川義和（編），p.377（朝倉書店，東京，1975）
- 56) T. Tsuboi, T. Nakajima and H. Takaki.: "Estimation of Pressure Effect on the Curie Temperature for Gold-Manganese Alloy and Mn-Zn Ferrite", J. Phys. Soc. Japan, 19, 768 (1964).
- 57) T. Hirone, T. Kaneko and K. Kondo.: "The Change of Curie Temperature of Ordered  $Au_4Mn$  and of Indium Heusler Alloy by Hydrostatic Pressure", J. Phys. Soc. Japan 18, 65-69 (1963).

- 58) Guillaud, C.: "Les points de transformation des composés définis MnAs, MnBi en relation avec un mécanisme probable d'antiferromagnétisme", *J. Phys. Radium*. 12, 223-227 (1951).
- 59) H.J. Williams, R.C. Sherwood, and Boothby, O.L.: "Magnetostriction and magnetic anisotropy of MnBi, " *J. Appl. Phys.*, 28, pp. 445-447, 1957.
- 60) H.J. Williams, R.C. Sherwood, F.G. Foster, and E.M. Kelley, "Magnetic Writing on Thin Films of MnBi, " *J. Appl. Phys.* 28, 1181-1184 (1957).
- 61) Heikes, R. R.: "Magnetic Transformation in MnBi", *Phys Rev*, vol. 99, pp. 446-447 (1955).
- 62) Roberts, B.W., "Neutron Diffraction Study of the Structures and Magnetic Properties of Manganese Bismuthide", *Phys. Rev.*, 104: 607-616 (1956).
- 63) D. Chen.: "Preparation and Stability of MnBi Thin Films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 9, pp. 3625-3629 (1971).
- 64) A. F. Andresen, W. Hälg, P. Fischer, and E. Stoll.: "The Magnetic and Crystallographic Properties of MnBi Studied by Neutron Diffraction", *Acta. Chem. Scand.* 21, 1543 (1967).
- 65) 本多茂男, 楠田哲三: MnBi 薄膜の磁気ヒステリシスとその温度特性, 電子通信学会論文誌, 57-C : 226-227, 1974.
- 66) 狄国慶, 岩田聡, 綱島滋, 山内晋, 日本応用磁気学会誌 Vol. 16, No. 2, 1992.
- 67) P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Y. Perlov.: "First-principles study of the giant magneto-optical Kerr effect in MnBi and related compounds", *J. Appl. Phys.* 80, 1099 (1996).
- 68) H Göbel, E. Wolfgang, and H. Harms.: "Properties of MnBi Compounds Partially Substituted with Cu, Zn, Ti, Sb, and Te) 11. Stability and Magneto optic Properties of Thin Films", *phys. stat. sol. (a)* 35, 89 (1976).
- 69) A. Katsui, "Magnetic and magneto optic properties of ferromagnetic MnCuBi thin films", *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3609.
- 70) J. C. Suits, G. B. Street, Kenneth Lee, and J. B. Goodenough, "Crystallography, magnetism, and

band structure of  $Mn_5Ni_2Bi_4$ -type compounds", *Phys. Rev. B* 10, 120–127 (1974).

71) H. Terui, "Preparation of Ferromagnetic MnCuBi Thin Films by an rf-Sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 15, pp. 2151 (1976).

72) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, S. Tsunashima, K. Matsumoto, T. Morikawa, and K. Ozaki: "Planar patterned media fabricated by ion irradiation into CrPt3 ordered alloy films", *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07C117.

## 第2章 実験方法

### §2.1 実験方法の概要

まず、実験方法の概要について説明する。図 2-1 に実験の流れを示す。表 2-1 に使用した装置の一覧を示す。Mn/Bi および(Mn-Cu)/Bi 多層膜の作製には RF3 元マグネトロンスパッタ装置を用いた。その後、真空アニール装置を用いて 300 °C から 450 °C 程度の温度で熱処理を行うことで MnBi および MnBiCu 薄膜を作製した。作製した薄膜に  $Kr^+$  イオン照射を行い、その構造と磁気特性の変化を評価した。磁気特性は最大印加磁場 20 kOe の交番磁界勾配型磁力計 (AGM) および最大印加磁場 15 kOe のトルク磁力計により評価した。膜構造は Cu  $K_\alpha$  線源の X 線回折装置 (XRD) により評価した。膜表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) により、磁区構造は磁気力顕微鏡 (MFM) によりそれぞれ評価した。膜組成は電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) により評価した。ビットパターン膜は電子ビーム (EB) 露光により MnBiCu 薄膜上に形成した ZEP520A レジストパターンをマスクとし、30 keV の  $Kr^+$  イオンを一様に照射し、その後レジストを剥離することで作製した。なお、後述のように MnBi 薄膜は一様性、表面平坦性の問題を解決できず、ビットパターン膜の検討は行っていない。作製したレジストパターンの観察には走査電子顕微鏡 (SEM) を、ビットパターン媒体の磁化反転特性の測定には MFM を用いた。2.2 節では試料の作製方法について、2.3 節では使用装置や測定原理などについて述べる。



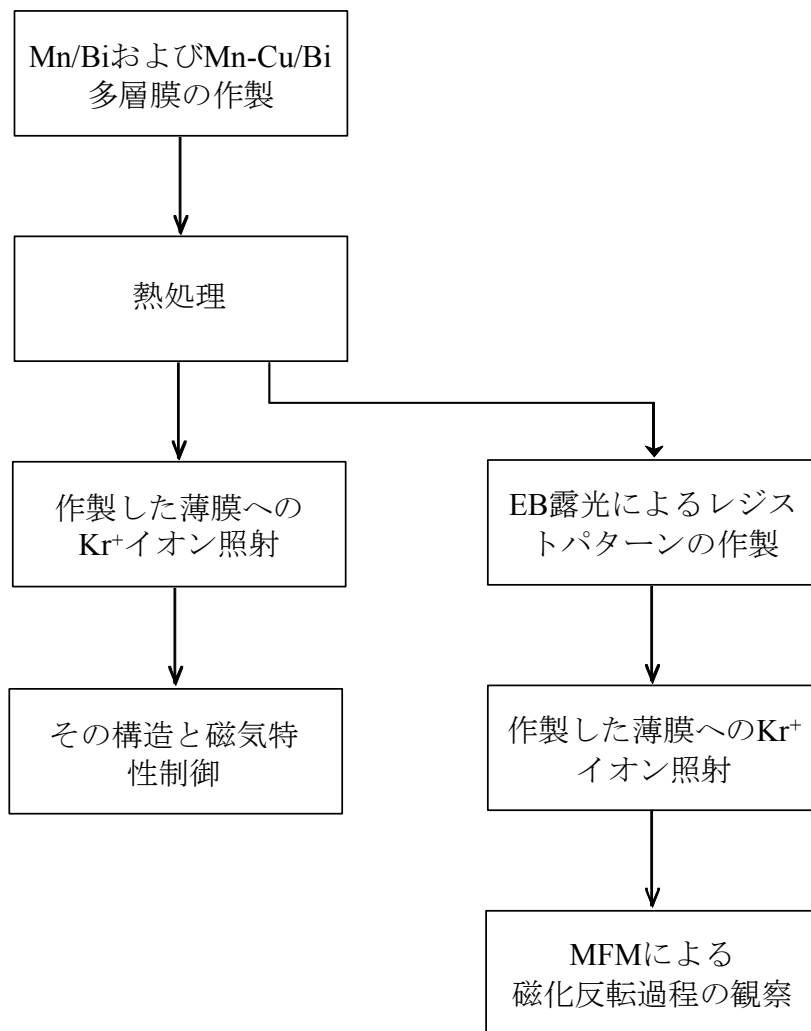


図 2-1 実験の流れ

表 2-1 実験装置一覧

試料作製	RF3 元マグネトロンスパッタ装置
ビットパターン膜の作製	電子ビーム (EB) 露光装置
熱処理 (アニール)	真空アニール装置
イオン照射	イオン注入装置
磁気特性	交番磁界勾配型磁力計 (AGM) トルク磁力計
表面形状	原子間力顕微鏡 (AFM) 走査電子顕微鏡 (SEM)
磁区構造	磁気力顕微鏡 (MFM)
構造解析	X線回折装置 (XRD)
膜組成	電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

## §2.2 試料作製

### 2.2.1 MnBi と MnBiCu 薄膜の作製

MnBi, MnBiCu 薄膜は Mn/Bi, Mn-Cu/Bi 多層膜を熱処理することで作製した。多層膜の作製には RF3 元マグネトロンスパッタ装置 (島津製作所 HSR-522) を用いた。表 2-2 にスパッタ装置の成膜条件を示す。基板は熱酸化膜付きシリコン基板 (Si(SiO<sub>2</sub>)), 熱酸化膜の

膜厚 500 nm) を用いた。縦 25 mm × 横 25 mm の大きさに切り出した基板を、イソプロピルアルコール (IPA) にて 15 分の超音波洗浄を行った。その後スパッタリング装置内へセットし、成膜前には逆スパッタを Ar 圧 30mTorr, 投入電力 100W で 3 分間行った。多層膜は  $\text{SiO}_2(5 \text{ nm}) / [\text{Mn}(t_{\text{Mn}} \text{ nm}) / \text{Bi}(t_{\text{Bi}} \text{ nm})]_3 / \text{SiO}_2(500 \text{ nm}) / \text{Si}$  又は  $\text{SiO}_2(5 \text{ nm}) / [\text{Mn-Cu}(t_{\text{Mn-Cu}} \text{ nm}) / \text{Bi}(t_{\text{Bi}} \text{ nm})]_3 / \text{SiO}_2(500 \text{ nm}) / \text{Si}$  基板という構成で成膜し、 $t_{\text{Mn(-Cu)}} + t_{\text{Bi}} = 5 \text{ nm}$  (全膜厚 15 nm) とした。Mn-Cu 層の成膜は 4 inch Mn ターゲット上に Cu チップ (5 mm × 5 mm) を置いた複合ターゲットを用いて行った。Mn(-Cu) と Bi の組成は  $t_{\text{Mn(-Cu)}}$  と  $t_{\text{Bi}}$  を変化させることで調整した。

表 2-2 成膜条件

成膜装置	RF3 元マグネトロンスパッタ装置
到達真空度	$3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下
スパッタガス	Ar 1.0 Pa
投入電力	Mn (Cuチップ有, 無ともに) : 30W Bi : 10W SiO <sub>2</sub> : 100W
スパッタレート	Mn : 1.22 Å /sec Mn-Cu : 1.67 Å /sec (Cuチップ 20枚のとき) Bi : 1.4 Å /sec SiO <sub>2</sub> : 2.74 Å /sec

成膜後、表 2-3 に示す条件で真空中熱処理を行うことによって MnBi, MnBiCu 合金薄膜を作製した。サンプルは熱電対の位置から距離 2 cm の範囲内に配置し、熱処理は 300 °C ~ 450 °C までの間で行った。温度は熱電対からの信号をもとに PID 制御され、図 2-2 に示す

ような温度プロファイルを用いて実験した。昇温は室温から 15 min で目的温度に到達するよう一定速度で上昇させ、30 min 間その温度を維持し、降温は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の割合で徐冷するようにした。

表 2-3 Mn(-Cu)/Bi 多層膜の熱処理条件

到達真空度	$2 \times 10^{-5}$ Pa 以下
熱処理温度	$300^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$
熱処理時間	30 min

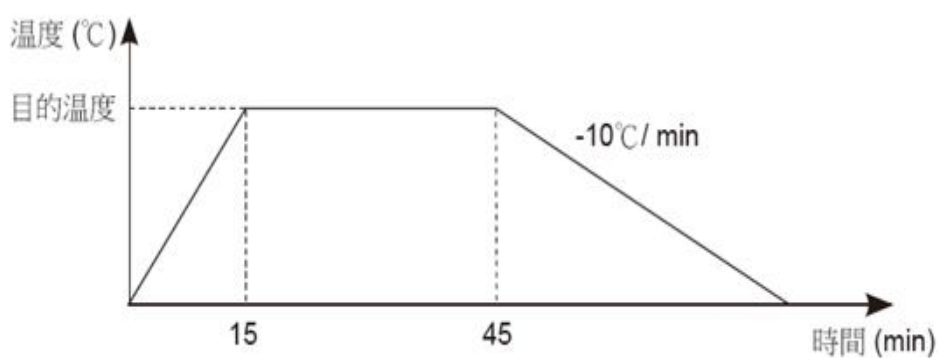


図 2-2 熱処理の温度制御

### 2.2.2 イオン照射型ビットパターン膜の作製

まず、電子ビーム露光により MnBiCu 薄膜上にビットパターン状のレジストを形成した。

その工程は

- (1) MnBiCu 薄膜洗浄
- (2) HMDS プライマ塗布
- (3) ZEP レジスト塗布
- (4) 電子ビーム (EB) 露光
- (5) 現像

である。以下に各工程の詳しい手順を示す。

### (1) 基板洗浄

MnBiCu 薄膜は 10 mm × 10 mm 程度の大きさに切り出し、レジスト塗布する前にアセトン (特級) と IPA (イソプロピルアルコール特級) でそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。洗浄後、N<sub>2</sub> ブローで IPA を乾燥させ、170 °C に熱したホットプレート上でさらに 2 分間乾燥させた。

### (2) HMDS プライマ塗布

膜上に直接レジストを塗布すると表面張力でレジストが弾かれてしまい、均一に塗布できない場合があるため、レジストを塗布前に HMDS プライマを塗布した。Rohm & Haas 製 HDMS (ヘキサメチルジシラン) プライマを膜上 1, 2 滴垂らし、スピncerコーターによって基板を回転させた。そのときの回転条件は

500 rpm × 5sec → (slope 5 sec) → 4000 rpm × 30 sec → (slope 5 sec) → END

である。スピncerコーターで塗布した後、電気炉内で 75 °C, 15 分間乾燥させた。

### (3) ZEP レジスト塗布

レジスト液には日本ゼオン製 ZEP520A を用い、ZEP : Anisol = 1 : 1 で希釈した。これを膜上に数滴垂らしスピncerコーターを用いて塗布した。そのときの条件は

500 rpm × 5sec → (slope 5 sec) → 3000 rpm × 30 sec → (slope 5 sec) → END

である。塗布後、170 °C に保たれた電気炉内で 30 分間プリバークを行い、レジストを硬化させた。

#### (4) 電子ビーム (EB) 露光

電子ビーム露光装置 (JEOL JBX-6000FS) によってビットパターンを描画した。このとき用いた露光プログラムを巻末の付録に示す。ビーム電流は 100 pA とした。図 2-3 に示すようにビットサイズ  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  場合のパターンは、ピッチサイズを  $1.04\ \mu\text{m}$  から  $1.4\ \mu\text{m}$  まで変化させて、23 個  $\times$  23 個の繰り返しパターンを  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  の面積内に作製した。また、最適なドーズ量を調べるために、ドーズ量を  $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  から  $180\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  まで変化させた。図中の SH1 から SH7 の領域のドーズ量は SH1 =  $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH2 =  $80\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH3 =  $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH4 =  $120\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH5 =  $140\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH6 =  $160\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , SH7 =  $180\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  である。

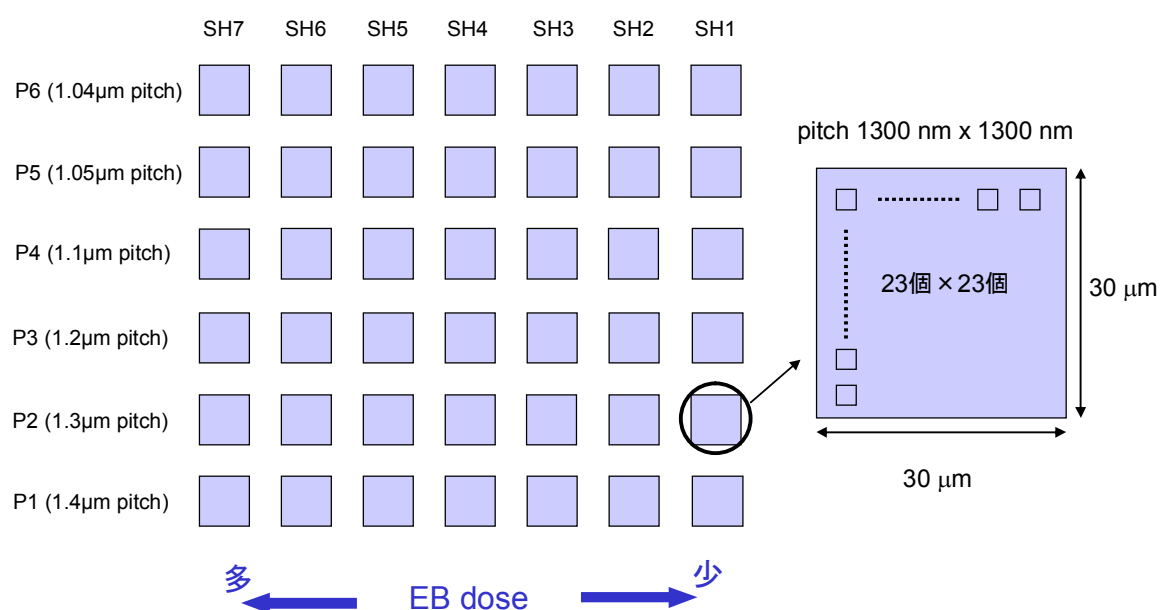


図 2-3 ビットパターンの模式図，ビットサイズは  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  の場合。

## (5) 現像

電子ビームで描画した後，現像することによってレジストパターンが形成される．現像にはキシレン特級を用い，基板をキシレン中に浸して40秒間弱攪拌する．その後，IPA中で30秒間弱攪拌しリンスする．IPAはN<sub>2</sub>ブローを用いて除去する．

以上の工程を経て，レジストパターンが完成する．例として，図2-4にピッチサイズ240 nm (ビットサイズ200 nm × 200 nm) のビットレジストパターンのSEM像を示す．

このようなレジストパターンをマスクとしてMnBiCu薄膜に対し一様にイオン照射した．イオン照射にはイオン注入装置（日新電機 NH-20SR-WMH）を用い，イオン種にはKr<sup>+</sup>イオンを用いた．このとき，エネルギーは30 keVとし，ビーム電流は0.18 μA/cm<sup>2</sup>とした．

レジストの剥離は薬液により行った．日本ゼオン製ZDMACを用いて超音波洗浄器中の水温を65～70°Cに保ちながら超音波洗浄することで行った．この剥離は2回に分けて行い，それぞれ20分間行った．最後にIPAを用いて室温で5分間リンスを行った．

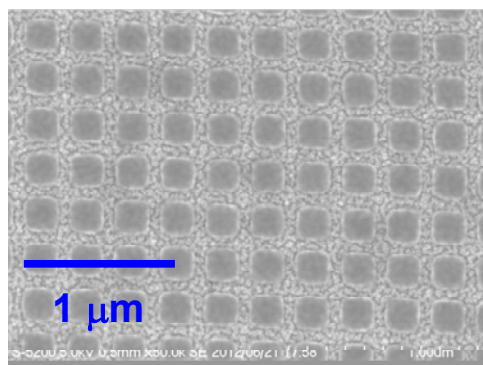


図2-4 ピッチサイズ(240 nm × 240 nm)，ビットサイズ (200 nm × 200 nm) のビットレジストパターンのSEM像

## §2.3 使用実験装置

### 2.3.1 RF 3 元マグネトロンスパッタ装置

RF3 元マグネトロンスパッタ装置（島津製作所 HSR-522）の概略図を図 2-5 に示す。

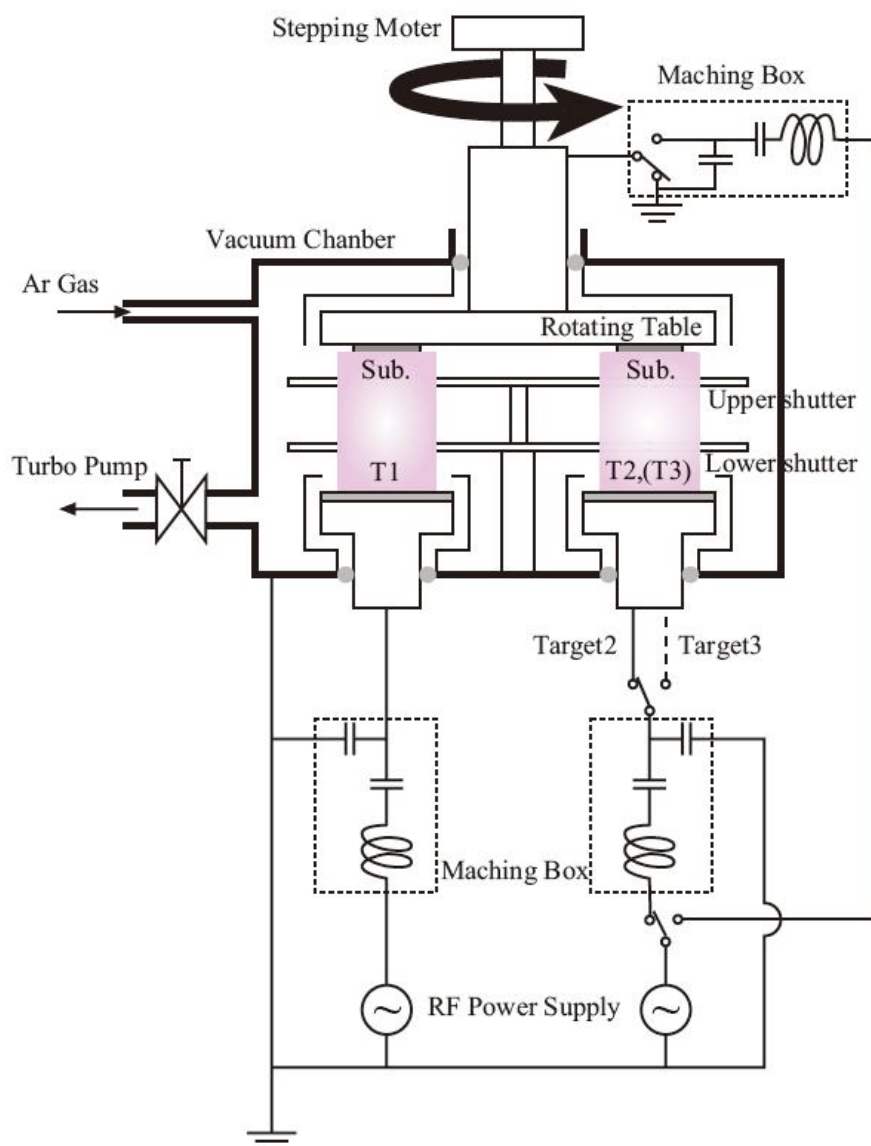


図 2-5 RF3 元マグネトロンスパッタ装置の概略図



ターゲット上には半円状の磁力線ができる。ターボポンプにより  $10^{-6}$  Torr 台まで真空引きした後、液体窒素トラップに液体窒素を投入することで  $2 \times 10^{-7}$  Torr 程度の真空度が得られる。その後スパッタチャンバー内に Ar ガスを注入し、電力を投入して放電させる。電源には高周波(RF: Radio Frequency) 電源を用いる。放電を開始すると Ar 原子は電離して  $\text{Ar}^+$  となり、ターゲット側に引きつけられる。この時  $\text{Ar}^+$  は数 100 eV のエネルギーを持ってターゲットに衝突し、ターゲット原子を弾き出す。弾き出された原子も数 eV から数 10 eV のエネルギーを持って基板に到達する。また、金属原子が弾き出される時に電子も弾き出され、その電子は図 2-6 に示すようなターゲットの裏側に配置した磁石（中心の磁石を外側の磁石が取り囲んだ構造）により生じる半円状の磁力線に捕捉されてサイクロトロン運動をする。これにより、低圧力下でも高密度のプラズマが安定して生成できる。スパッタリング法は、原料の使用効率が高いこと、堆積速度が安定であり膜厚の制御が容易であること、複雑な組成の合金などの薄膜化に適していることなどから、工業的に実用性が高い薄膜作製法である<sup>1)</sup>。

試料作製の際には堆積速度（スパッタレート）をあらかじめ求めた。各材料を所定のスパッタ電力でガラス基板上に 20 分堆積させ、その膜厚を膜厚段差計（Tencor Instruments 社製 Alfa Step iQ）で測定し、得られた膜厚を堆積時間で割ることで求めた。これを元に所望の膜厚を得るのに必要な堆積時間を算出し、試料の作製を行った。

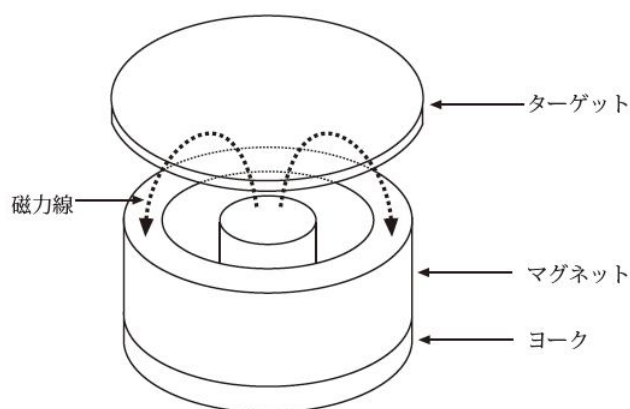


図 2-6 ターゲットとマグネットの配置

### 2.3.2 交番磁界勾配型磁力計 (AGM: Alternating Gradient field Magnetometer)<sup>2), 3)</sup>

試料の磁化曲線は米 Princeton Measurements 社製の交番磁界勾配型磁力計(Princeton AGM 2900) を用いて測定した. 装置の略図を図 2-7 に示す. 外部磁界  $H_{\text{ext}}$  により磁化された試料は交番磁界発生用コイルからの磁界勾配 (最大 15 Oe/mm) により並進力を受ける. この並進力はサンプルホルダの上端に取り付けられた圧電 (piezo) 素子により電圧に変換される. 磁界勾配は交流で変調され, piezo からの出力信号はコイルへの入力信号と同一周波数となる. これを lock-in 検出することで S/N の向上が図られている. また, 入力周波数を機械的共振周波数に合わせることで試料の振動振幅を 10 倍以上にし, S/N の向上が可能である. 本研究に用いた装置は最大印加磁界 22 kOe, 測定周波数 100 ~ 1000Hz, 感度  $1 \times 10^{-8}$  emu である. 試料の大きさは 3 mm  $\times$  3 mm であり, 膜面垂直方向及び面内方向の測定を行った. なお, 磁化曲線の反磁界補正の係数は同一試料では面内, 面直方向で同一とした.

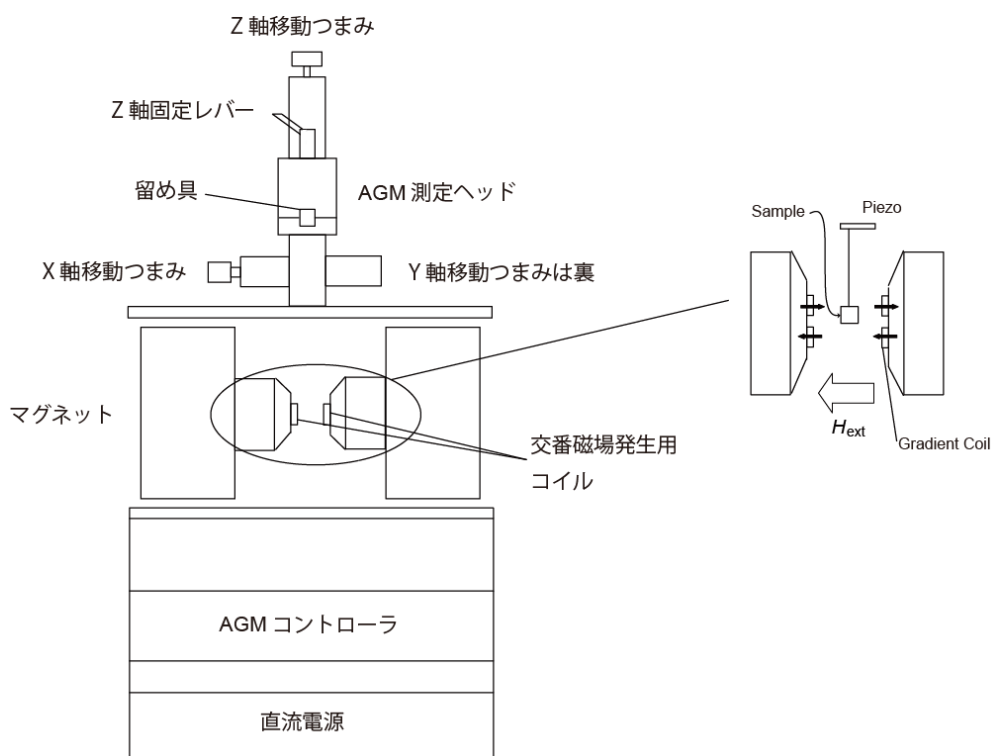


図 2-7 交番磁界勾配型磁力計の概略図

### 2.3.3 トルク磁力計 (Torque magnetometer)

磁気異方性の測定にはトルク磁力計（東英工業，TRT-2型）を用いた．図2-8に概略図を示す．試料をホルダーごと電磁石のギャップ間に細い金属線で吊るし，飽和に至るまで試料を磁化する．試料内部の磁化  $M$  の方向は強制的に外部磁界  $H$  の方向に固定されているので， $M$  の方向が内部の磁化容易方向と異なるならば，容易方向を外部磁界方向に近づけようとして試料は回転し始める．この回転力（トルク）を弾性糸のねじれにより測定する．実際のトルク計では，図2-8に示すように円柱部の上部にあるミラーを用い，光テコの原理で，試料のトルクを打ち消すようにミラーと一体になったバランシングコイルに電流を流す．バランスする時の電流値から試料にかかるトルクを求めることができる．電磁石を回すことによって印加磁界  $H$  の方向を変え，トルクの大さを電磁石の回転角に対してプロットする<sup>4),5)</sup>．

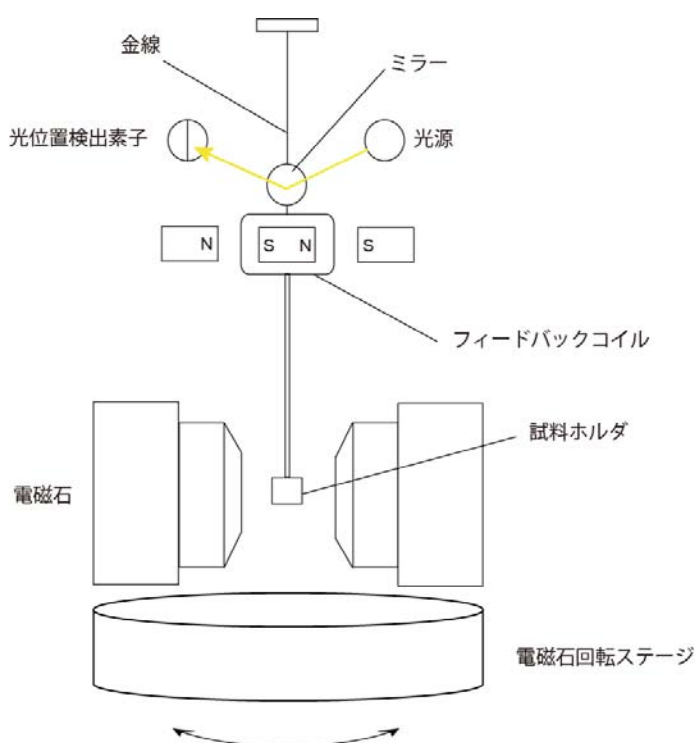


図2-8 トルク磁力計の概略図

一軸異方性をもつ試料に対して磁界を印加したときの全エネルギーは,

$$E = K_{eff} \sin^2 \theta - MH \cos(\varphi - \theta) \quad (2.1)$$

で表される. ここで,  $M$ は飽和磁化,  $H$ は印加磁界,  $\theta$ ,  $\varphi$ はそれぞれ  $M$ ,  $H$ と磁化容易軸との角度である. 印加磁界方向が  $\varphi$  のときのトルク  $T(\varphi)$ は

$$T(\varphi) = -\frac{\partial E(\varphi)}{\partial \varphi} \quad (2.2)$$

で表される. もし磁界が十分大きく,  $\theta \doteq \varphi$  と近似できるとき, トルク  $T(\theta)$ は

$$T(\theta) = -K_{eff} \sin 2\theta \quad (2.3)$$

と簡単に表せる. 図 2-9 には代表的な一軸異方性を持つ磁気材料のトルク曲線を示している. 実効磁気異方性  $K_{eff}$ を見積もるために, トルク曲線の peak to peak を用いた. 本研究でトルク曲線測定時にかけた磁界は最大の 15 kOe (1.2 MA/m)であったが, 対象とする MnBi, MnBiCu 薄膜は大きな磁気異方性を有しているため, 自発磁化が磁界方向を完全に向いてはおらずトルク曲線に高次成分が現れる. そのような場合でも磁化  $M$ が困難方向を通過できる程の磁界が印加されていれば  $K_{eff}$ はトルク曲線の peak to peak から見積もることができる. なお, 垂直異方性定数  $K_u$ は,  $K_{eff}$ に反磁界エネルギー  $-2\pi M_s^2$ を加えることで見積もった<sup>4),6)</sup>.

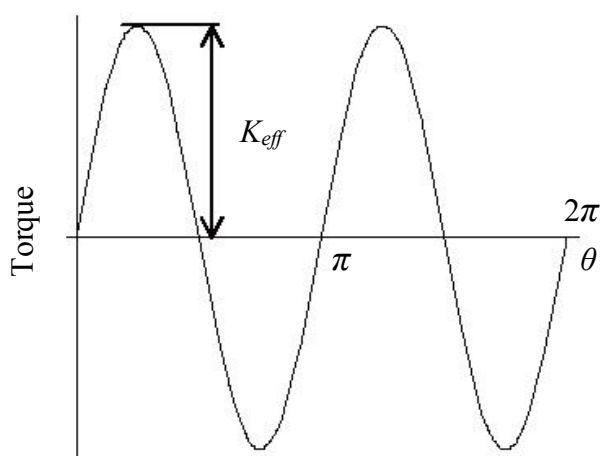


図 2-9 代表的な一軸異方性を持つ磁気材料のトルク曲線

### 2.3.4 原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)

AFM<sup>7)</sup> は図 2-10 に示すように探針 tip と試料に働く力を光により検出することで表面形状を観察する装置である。STM (Scanning Tunneling Microscope) のようにトンネル電流を用いないために絶縁物の測定も可能であるという特徴を持つ。AFM は探針であるカンチレバー、そのたわみを検出する変位センサー、試料を 3 次元方向に高精度に移動させるための走査素子(ピエゾ素子)、電子回路、画像処理系、防振装置から構成されている<sup>8),9)</sup>。

測定方式にはいくつかあり、コンタクトモードでは tip が試料表面に接触したときに生じる「たわみ」を検出する。このたわみを一定にするようにフィードバックをかけることで表面形状を得ることができる。たわみの検出は光テコ方式で行われる。カンチレバー上にはレーザーを反射しやすい材料がコーティングされており、反射したレーザーは 4 分割フォトダイオードにて受光される。たわみにより上下のフォトダイオードの出力差が生じる。この出力差がなくなるようにカンチレバーもしくは試料を上下させながら、試料をスキャンする。このときの制御信号が試料の表面状態（凹凸の様子）として観察される。一般にコンタクトモードでは試料表面をなぞりながら走査するため摩擦力により tip の摩耗が激しい、もしくは試料にダメージを与えるなどの問題がある。これに対し、tip を共振させて表面を叩きながら走査するタッピングモードでは、tip 摩耗や試料へのダメージを軽減することができる。タッピングモードにおいてはカンチレバー付近に搭載された圧電素子によりカンチレバーを振動させる。その振動は光テコにより検出される。tip が表面に近づくと振幅が小さくなるため、カンチレバー振幅を一定に保つようにフィードバックスキャンすることで表面形状を得る。以上、試料表面に接触しながら走査する方法を説明してきたが、試料表面に触れずに測定するノンコンタクトモードもある。ノンコンタクトモードでは試料表面原子と tip 先端の原子との間に生じる原子間力を検出する方法である(ダイナミック力測定方式)。一般的に、コンタクトモードよりノンコンタクトモードの方が高い分解能を持つ。本研究では、水平方向 0.1 nm、垂直方向 0.01 nm の分解能を有している Bruker 製 Nanoscope IV Dimension3100 を用いた。なお、測定は全て大気中で行った。

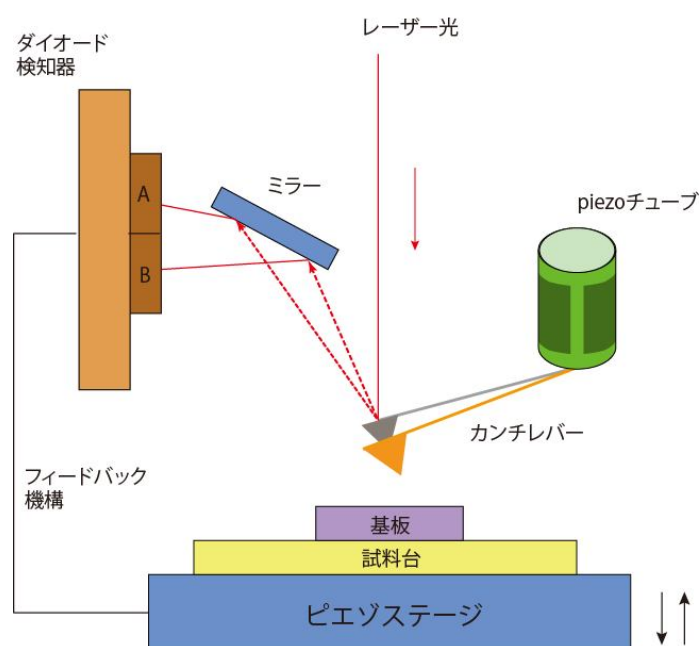


図 2-10 原子間力顕微鏡の測定原理

### 2.3.5 磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscope)

図 2-11 に MFM<sup>10)</sup> の原理を示す。MFM 測定では、磁極間に作用する静磁気相互作用を利用している。MFM 探針は AFM で使われるようなシリコン製のカンチレバー先端に、スパッタ成膜により数 10 ~ 100 nm 程度の厚みの磁性膜をコートした構造となっており、それを磁化して用いる。磁化した MFM 探針と試料から漏れ出る磁界との相互作用を画像化したものが MFM 像である。まず、AFM により表面形状を測定した後、表面から一定の高さを保ってスキャンする。カンチレバーが共振周波数で振動している場合、磁化した tip が漏れ磁界を感じると共振周波数が変化する。この変化を光テコにより検出する。カンチレバーのばね定数を  $k$ 、質量を  $m$  とすると共振周波数は  $\omega_0$  近似的に

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.4)$$

となる。カンチレバーに働く磁気力  $F$  は試料表面磁極からの距離  $z$  によって変化するのでばね定数が,

$$k' = \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.5)$$

だけ変化したと考えることができる。これより有効ばね定数  $k_{eff}$  は

$$k_{eff} = k - k' \quad (2.6)$$

と表すことができ、この  $k_{eff}$  を(2.4) 式に代入すると  $\omega_0$  は近似的に

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m} \left( 1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \right)} \quad (2.7)$$

となる。以上より、力  $F$  の  $z$  方向の力勾配によって共振周波数が変化することがわかる。探針を走査し、この共振周波数変化を画像化することで磁気力勾配像、すなわち MFM 像が得られる。

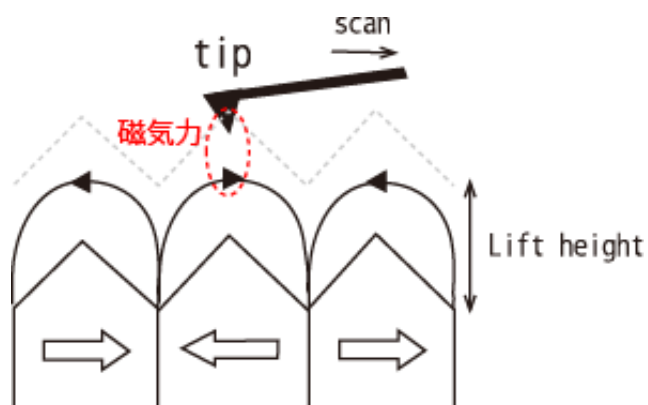


図 2-11 磁気力顕微鏡の測定原理

## 2.3.6 イオン注入装置

イオン注入装置（日新電機，NH-20SR-WMH）の概要図を図2-12に示す。目的とする元素のイオンを発生させるイオン源，必要なイオンだけを取り出す質量分析器，イオンを電氣的に加速する加速器，対象物であるターゲットを固定するチャンバーから構成される。イオン源内で発生した正イオンは，引出電圧によってイオンビームとして引き出される。このとき引き出されたイオンビームの中にはイオン注入に不必要なイオンも多種含まれている。そこで，質量分析マグネットによりイオンビームを偏向させ，必要なイオンだけを分析スリットを通過させる。分析スリットを通過したイオンビームは，加速管で必要とされるエネルギー（加速エネルギー）まで加速される。そうして加速されたビームをQレンズ電極でターゲット上に焦点を結ぶように収束させ，V，H（垂直，水平）スイープ電極でウェハに均一に注入されるように走査する。なおここで，Hスイープ電極でイオンビームを $7^\circ$ 偏向させ，中性のビームを取り除いている。

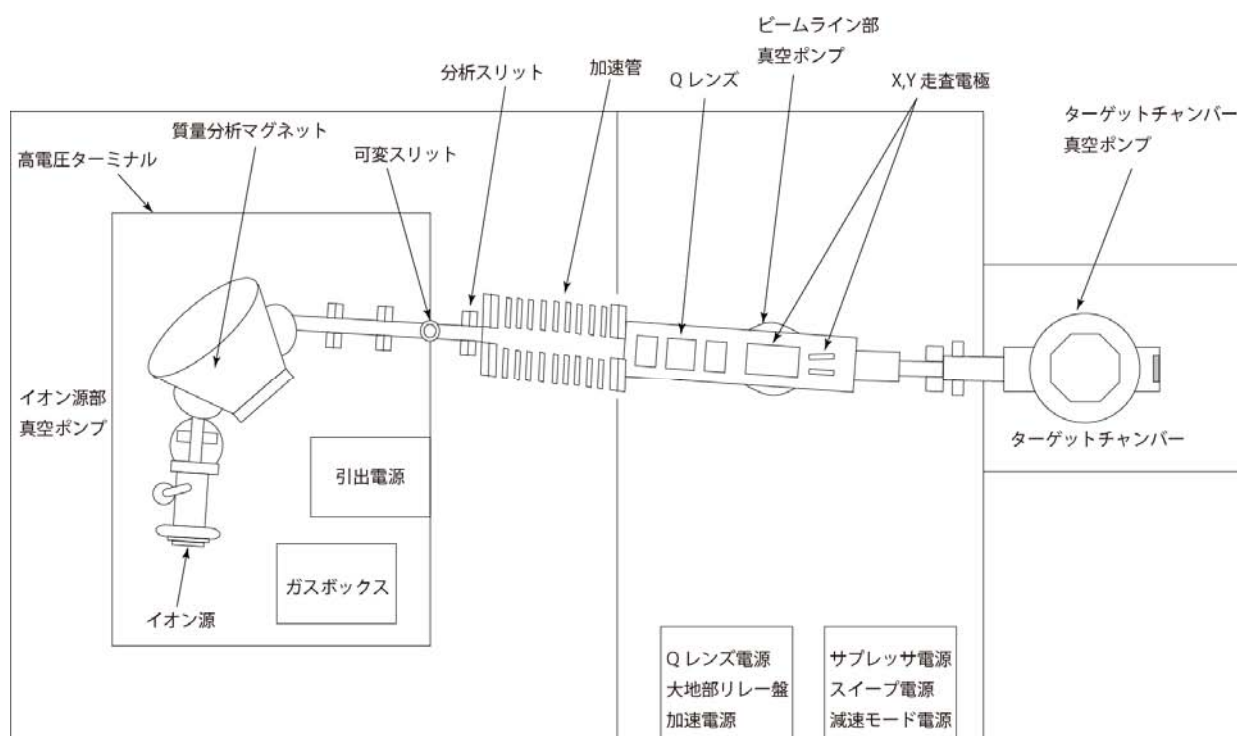


図2-12 イオン注入装置の概要図



## 2.3.7 電子ビーム(EB) 露光装置

本研究では、EB (Electron Beam) 露光装置 (JBX-6000FS) を用いた。その位置制御系と光学系の概要を図 2-13 に示す。ZrO/W エミッタからの 50 kV に加速された電子ビームはアライメントコイルによってビーム軸補正、第 2, 第 3 レンズでクロスオーバー縮小されスティグメータにより非点補正した後、アパーチャにより絞られる。パターンに応じて第 4, 第 5 レンズのどちらかを使用し、サンプル表面に結像させる。最小ビーム径は 5 nm で、第 2, 第 3 レンズの励磁電流を変えることでビーム電流を調節することが可能である。ビーム走査は一筆書きで行われるため、ビームジャンプや材料移動などでビームを遮断する必要性が生じたときは、ブランキングを利用する。レーザー干渉測長器から偏向アンプに信号を送りディフレクタにフィードバックさせることで材料の正確な位置制御を行っている。

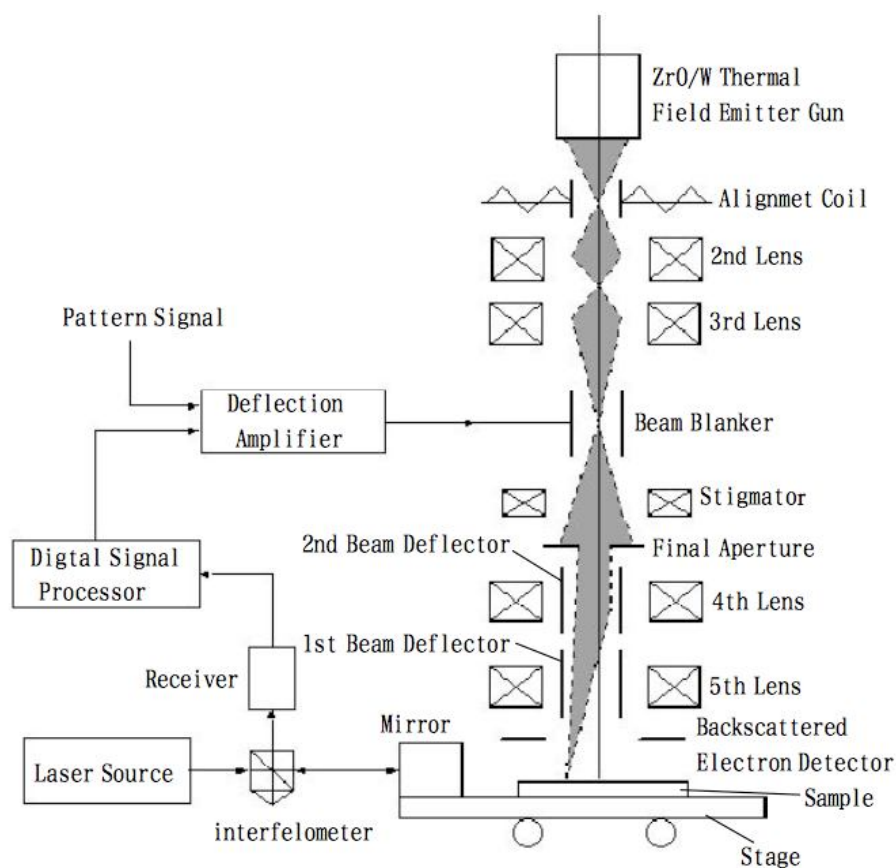


図 2-13 EB 露光装置の位置制御系と光学系の概要図

### 2.3.8 X線回折装置 (XRD: X-Ray Diffractometer)

成膜後の結晶構造の解析には, XRD を用いた. 本研究では線源に  $\text{Cu } K_{\alpha}$  (波長  $\lambda = 0.15148$  [nm]) を用いた RIGAKU 製 ATX-G を使用した. X線は電子線に比べて波長が長く, 各原子面は入射 X線の  $10^{-3}$  から  $10^{-5}$  だけを反射し, 散乱能が小さいために回折は非常に多くの格子面が関与し, 厚さが 100 nm 程度の薄膜であれば膜全体および基板からの構造の情報も得られることになる<sup>11)</sup>.

本研究では, 一般的な膜面垂直方向の  $\theta$ - $2\theta$  スキャンに加えて, 膜面内方向の  $\varphi$ - $2\theta_x$  スキャンと  $\varphi$  スキャンの測定も行った. 図 2-14 は XRD 測定における薄膜に含まれる結晶面と, 入射波, 反射波および散乱ベクトルの位置関係を示している.  $k$  および  $k'$  はそれぞれ入射波, 反射波の波数ベクトルであり, 弾性散乱の場合その大きさは等しいと考えられる. 散乱ベクトル  $Q$  はこれらの差 ( $k' - k$ ) として与えられ, XRD 測定においてはこのベクトルに直交する結晶面からの回折が観測される. 実際の測定は X線の入射角  $\omega$  と, 入射波と反射波のなす角  $2\theta$  を変化させることで行った. 以下にそれぞれの測定方法の違いを説明する.

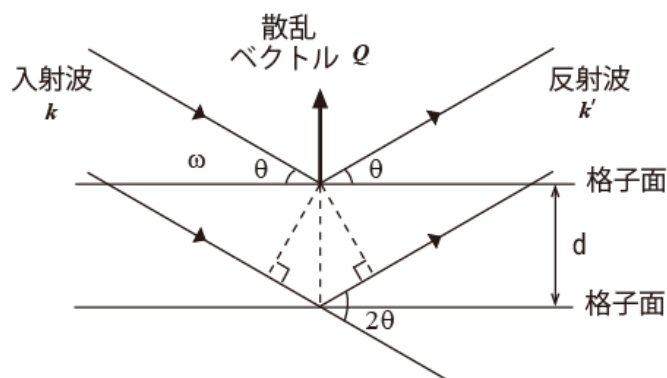


図 2-14 Bragg の回折条件

(a)  $\theta$ - $2\theta$  スキャン

図 2-15 (a) は  $\theta$ - $2\theta$  スキャンの測定の簡略図である。入射波  $k$  と試料表面のなす角  $\omega$  と、入射波  $k$  と反射波  $k'$  のなす角  $2\theta$  の比が常に 1 : 2 に保たれながら測定が行われる。つまり散乱ベクトル  $Q$  が常に試料表面に対して垂直方向を向いた状態で測定が行われ、膜面垂直方向の周期構造がわかる。1 つの格子面からの反射波とその隣の格子面からの反射波との光路差は図 2-17 より  $2d \sin \theta$  で表される。その光路差が X 線のちょうど 1 波長分だとすると、そのときの格子面間隔  $d$  は

$$d = \frac{\lambda}{\sin \theta} = \frac{2\pi}{Q} \quad (2.8)$$

で表される<sup>12)</sup>。これを Bragg の回折条件という。XRD 測定により回折ピーク角度が分かれば格子面間隔がわかることになる。

また、結晶格子の面間隔は面指数を  $(h, k, l)$  として、正方晶系、立方晶系、六方晶系の場合にそれぞれ以下のようになる。

$$\text{正方晶系：} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (2.9)$$

$$\text{立方晶系：} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

$$\text{六方晶系：} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (2.11)$$

(b)  $\varphi$ - $2\theta_x$  スキャン,  $\varphi$  スキャン

図 2-15 (b) に  $\varphi$ - $2\theta_x$  スキャンの簡略図を示す. 上記 (a) の測定では膜面垂直方向の格子面間隔が導出できるのに対し,  $\varphi$ - $2\theta_x$  スキャン,  $\varphi$  スキャンでは散乱ベクトル  $Q$  を膜面内方向に向けることにより膜面内方向の格子面間隔を求めることができる. 散乱ベクトル  $Q$  を膜面内方向に向けるために, X線を膜表面すれすれに ( $\omega = 0.4^\circ$ ) 入射するとともに, 入射方向から膜面内  $2\theta_x$  の方位において, 回折線を膜面すれすれの方向から観測する. このとき膜面内方向の格子面間隔  $d$  に起因した回折ピークを得ることができる. 一方,  $\varphi$  スキャンの場合には, 回折ピークが観測できる角度にを固定した状態で, 試料を回転させることで膜面内方向の結晶配向を調べる.

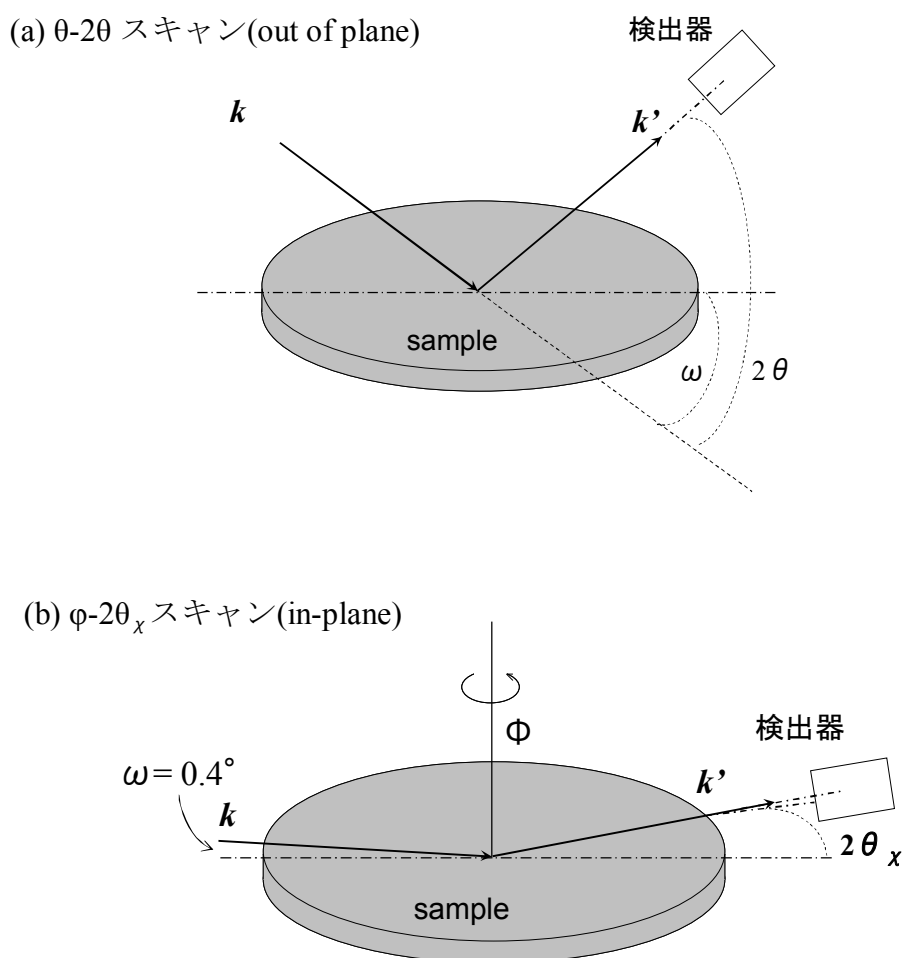


図 2-15 (a)  $\theta$ - $2\theta$  スキャン, (b)  $\varphi$ - $2\theta_x$  スキャンの簡略図

X線回折による散乱強度は、結晶が理想的に完全で無限に大きく、かつ使用するX線が完全に平行で単色である場合、Braggの回折条件<sup>13)</sup>を満たす $2\theta$ でのみ有限の値を持ち、それ以外は0になる。しかし、実際はそのような状況はありえず、一般的に結晶は不完全で小さな結晶粒から成るので、散乱強度は図2-16のようにある広がりをもつ。この広がりから平均の結晶粒径の大きさ $D$  [Å] はScherrerの式<sup>14)</sup>といわれる次式によって求めることができる。

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.12)$$

ここで、 $\lambda$  [Å] はX線の波長、 $B$  [rad] は回折ピークの半値全幅、 $\theta_B$  [degree] はBraggの回折条件を満たす角度である。

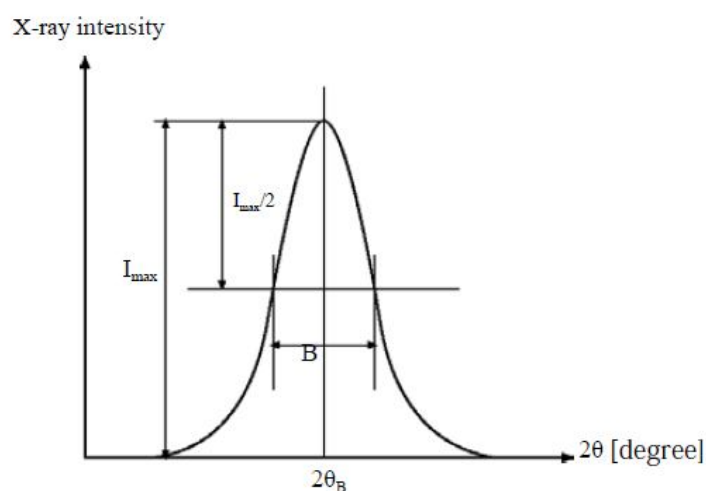


図 2-16 実際の XRD 回折パターン

### 2.3.9 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電界や磁界により、加速収束させた電子ビームを試料表

面で走査し、放出された二次電子（反射電子など）の輝度信号像を得る顕微鏡である。次に動作原理概略について説明する。SEMの構成模式図は図2-17である。電子銃により発生した電子ビームは、数段の収束レンズにより細く絞られ、走査型スキャンコイルの磁界により偏向させられて、最終的な電子プローブを得る。このプローブを試料表面で走査させる。プローブ径は、電界放出型電子銃 (field emission gun) で0.5～2 nmである。試料表面上を走査する電子ビームが試料を構成する原子との相互作用により種々の信号を生ずる。一般に最もよく使用される信号は、主に二次電子と反射電子である。二次電子は2～5eVのエネルギーを有する。二次電子は検出器に印加された正の加速電圧により検出器に導かれる。また反射電子は自らのエネルギーにより、検出器に入る。

半導体では電子ビームによって半導体内に誘起された電子ビーム誘起電流 (Electron Beam Induced Current: EBIC) や試料吸収電流を用いた像を得ることもできる。また分析型のSEMでは特性X線などを利用することもできる。

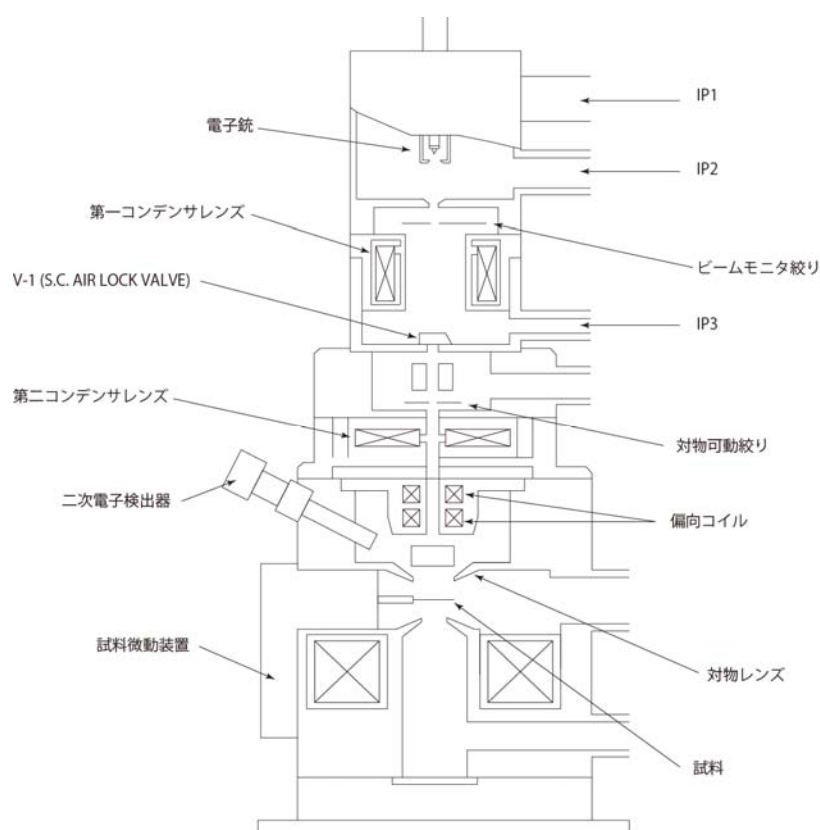


図2-17 走査型電子顕微鏡 (SEM) の構成模式図

### 2.3.10 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) は電子線を試料に照射し、発生する特性X線を面間隔の異なる数種類の分光結晶によって分光し、元素組成を調べる分析装置である<sup>15)</sup>。図2-18に示すように、電子線を試料に照射した場合、試料からはX線、電子、光子などが放射される。EPMAにおける組成分析では主に特性X線を用いる。そのX線検出器にはエネルギー分散型 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) と波長分散型 (WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) の2種類が存在する。図2-19は、それぞれの分光器を備えたEPMAの断面模式図である。

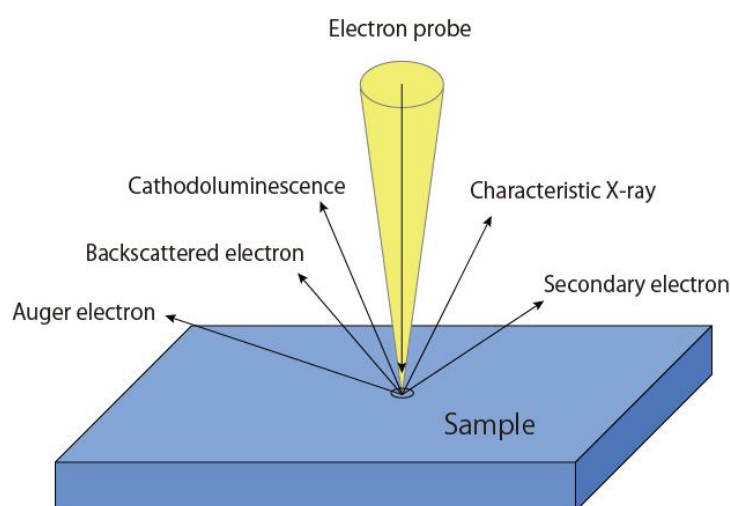


図2-18 電子線を照射したとき得られた信号<sup>16)</sup>

EDSは試料から発生した特性X線を直接半導体検出器で検出し、それを電気信号に変えて分光分析する手法である。検出できる信号の総量に限度があるため微量成分に対する相対的な感度は低い。しかし、小さな分析電流でも検出ができるので電子線照射による熱のダメージを受けやすい試料には有利とされている。

WDSはBraggの回折条件を利用しており、試料の測定面、分光結晶、検出器がローランド円と呼ばれる円の円周上に配置されている。分光結晶の選択によってBeからUまでの全ての元素についての分析が可能である。また、波長分解能がよいので微量成分に対する検出感度もEDSに比べて1桁程度優れているのが特長である。

本研究では、EPMAより薄膜の組成を分析した。EPMAによる組成分析は一般にZAFと呼ばれる補正法が用いられる。ZAF法では各元素に一つずつの標準試料の特性X線強度を測定し、未知試料の特性X線強度と比較する。ZAFとは原子番号効果(Z)、吸収効果(A)、蛍光励起効果(F)を表し、それぞれ特性X線強度に変化を与え、標準試料に対する相対強度比に“ずれ”をもたらす要素である。これらの要素について分析条件ごとに係数を求めて補正することで試料組成を算出した。

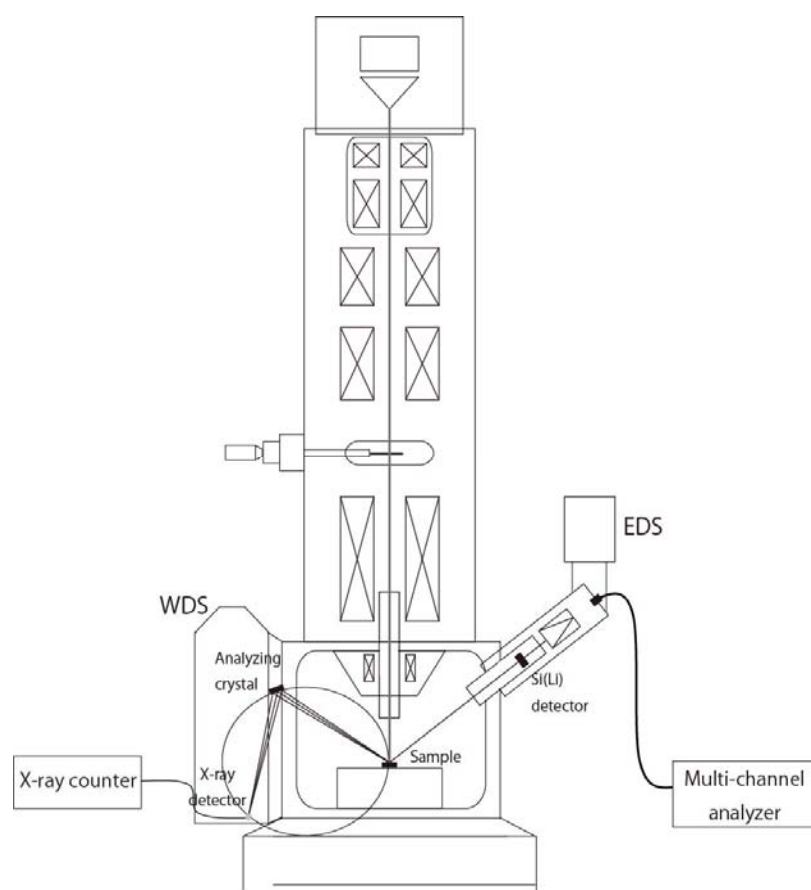


図 2-19 EDS, WDS 分光器を備えた EPMA の断面模式図



## 参考文献

- 1) 和佐清孝, 早川 茂 著 : スパッタ技術 (共立出版, 1988)
- 2) AGM K.O'Grady, V.G.Lewis and D.P.E.Dickson,: J. Appl. Phys. 73, (1993) 5608.
- 3) P.J.Flanders: J. Appl. 63 (1988) 3940.
- 4) M. Williams, et al., J. Magn. Magn. Mat., 110, p. 61 (1992).
- 5) 東英工業, [www.toeikogyo.co.jp/sei-3.html#1](http://www.toeikogyo.co.jp/sei-3.html#1)
- 6) G. Aubert: J. Appl. Phys., 39, p. 504 (1968)
- 7) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber.: " Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986).
- 8) G. Binnig and H. Rohrer.: "Scanning tunneling microscopy.", Helv. Phys. Acta., 55, 726, (1982).
- 9) E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz. Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip, Springer (2004).
- 10) Y. Martin, H. K. Wickramasinghe.: "Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution", Appl. Phys. Lett., 50, 1455 (1987).
- 11) 小川 智哉, 高須 新一郎, 坂部 知平 編 : 結晶評価技術ハンドブック (朝倉書店, 1993)
- 12) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons Inc., New York, (1986).
- 13) Bragg, W. L., James, R. W. & Bosanquet, C. H. (1921a). Phil. Mag., 41, 309.  
Bragg, W. L., James, R. W. & Bosanquet, C. H. (1921b). Phil. Mag., 42, 1.
- 14) Scherrer, P. (1918). Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 26 September, p. 98-100.
- 15) 日本表面科学会編 : 電子プローブマイクロアナライザー (丸善, 1998)
- 16) 笠田洋文 : 鳥取大学工学部技術部報告, Vol.1 (2002), 35.

## 第3章 MnBi 薄膜の磁気特性とイオン照射による 磁気特性制御

### §3.1 序

これまでに大きな垂直磁気異方性を有する CrPt<sub>3</sub> 規則合金膜に Kr<sup>+</sup>イオンを照射することで、表面平坦性に優れたイオン照射型パターン媒体が作製できることが報告されていた<sup>1,2)</sup>。しかし、CrPt<sub>3</sub> 膜にはその規則化温度が高い(850°C) という実用上致命的な問題がある。本章では、CrPt<sub>3</sub> 膜に代わる高密度イオン照射型パターン媒体の候補として MnBi 薄膜について検討した結果を述べる。MnBi は NiAs 型構造を取ることで強磁性を示し、NiAs 型構造の *c* 軸方向に強い結晶磁気異方性 ( $9 \times 10^6$  erg/cc) を示す<sup>3)</sup>。NiAs 型 MnBi 薄膜は 300 °C 程度の低温プロセスで得られることが知られており、CrPt<sub>3</sub> と同様、低ドーズのイオン照射により非磁性化が可能であれば、超高密度イオン照射型パターン媒体の実用化に道を拓くと考えられる。MnBi は室温で 1 deg を超える Kerr 回転角を有し、大きな結晶磁気異方性を示すことから 1970 年代から光磁気記録材料としての多くの研究が行われたが<sup>4)-8)</sup>、この頃の膜厚は数 100 nm 程度であり、現在の磁気記録媒体として必要な 10-20 nm 程度の膜厚の研究例はほとんどない。そこで、低温で作製可能で大きな垂直磁気異方性を有し、イオン照射型ビットパターン媒体に適用できる材料の模索という観点から 10-20 nm 程度の膜厚の MnBi 薄膜を作製し、そのイオン照射による構造と磁気特性の変化を調べることにした。

まず、MnBi 薄膜を作製するための熱処理条件を明らかにするため、3.2 節で、最適な熱処理温度を調べた。また磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造についても検討を行った。3.3 節では、イオン照射による MnBi 薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造の変化について検討を行った。

## §3.2 スパッタ成膜した MnBi 薄膜の構造と磁気特性

### 3.2.1 MnBi 薄膜のスパッタ条件および熱処理条件の検討

MnBi 膜成膜のため、まず RF マグネトロンスパッタにより、図 3-1 に示すように熱酸化膜付き Si 基板上に Bi, Mn の順番に 3 回積層し、その後保護膜として SiO<sub>2</sub> を付けた。スパッタは 1.0 Pa の Ar 圧中で行い、積層構造は SiO<sub>2</sub> (5 nm) / [Mn ( $t_{\text{Mn}}$  nm) / Bi ( $t_{\text{Bi}}$  nm)]<sub>3</sub> / Si (SiO<sub>2</sub>) sub. (500 nm),  $t_{\text{Mn}} + t_{\text{Bi}} = 5$  nm (全膜厚 15 nm) とした。Mn と Bi の組成は  $t_{\text{Mn}}$  と  $t_{\text{Bi}}$  を変化させることで調整し、Mn 44 at.% から 58 at.% の範囲で変化させた。スパッタ成膜後、真空アニール装置に試料を移し、 $2 \times 10^{-5}$  Pa 以下の真空中で熱処理することによって MnBi 薄膜を作製した。

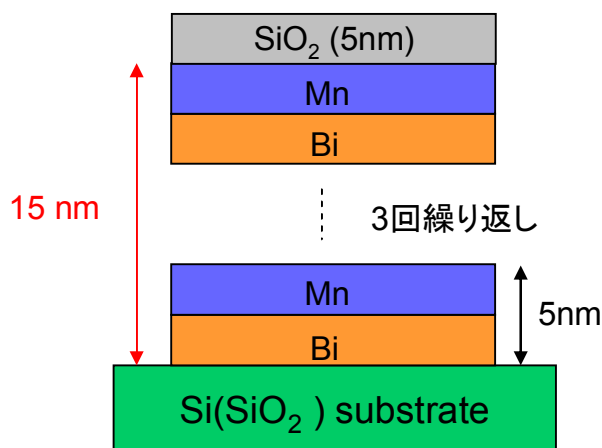


図 3-1 MnBi 薄膜の膜構成

SiO<sub>2</sub> (5 nm) / [Mn (2.60 nm) / Bi (2.40 nm)]<sub>3</sub> / Si (SiO<sub>2</sub>) sub. を所定の温度で熱処理した試料の磁化曲線を図3-2に示す。アニール温度は300°C ~ 450°Cで、アニール時間は30 minである。作製されたMn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub>薄膜の飽和磁化、保磁力は、350 °Cときに最大となり、それぞれ180

emu/cc, 10.3 kOeであった。350 °C以上では飽和磁化, 保磁力ともに急激に減少した。図3-2から得られた飽和磁化と保磁力のアニール温度依存性を図3-3にまとめる。前述のようにアニール温度350 °Cで最大の飽和磁化, 保磁力が得られておりNiAs型のMnBi膜作製には350 °Cの熱処理が適切であると考えられる。

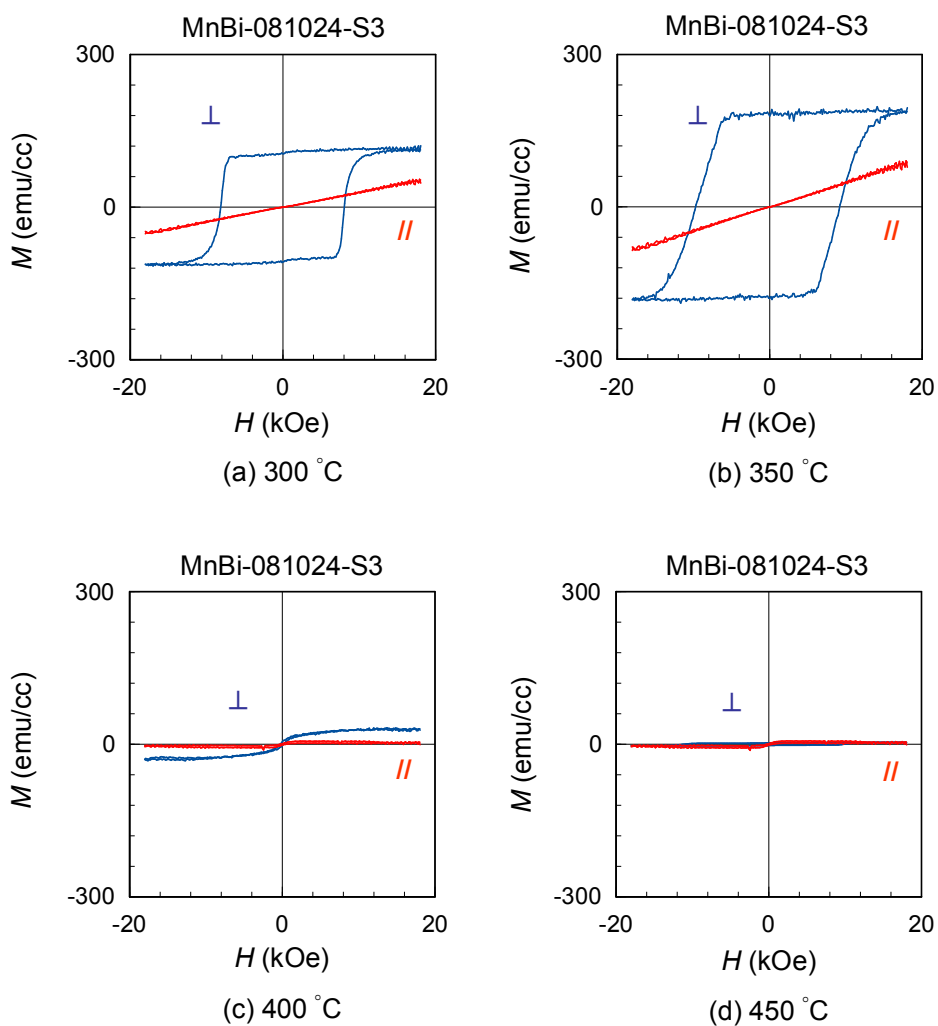


図 3-2 アニール温度を変化させた場合の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  薄膜の磁化曲線

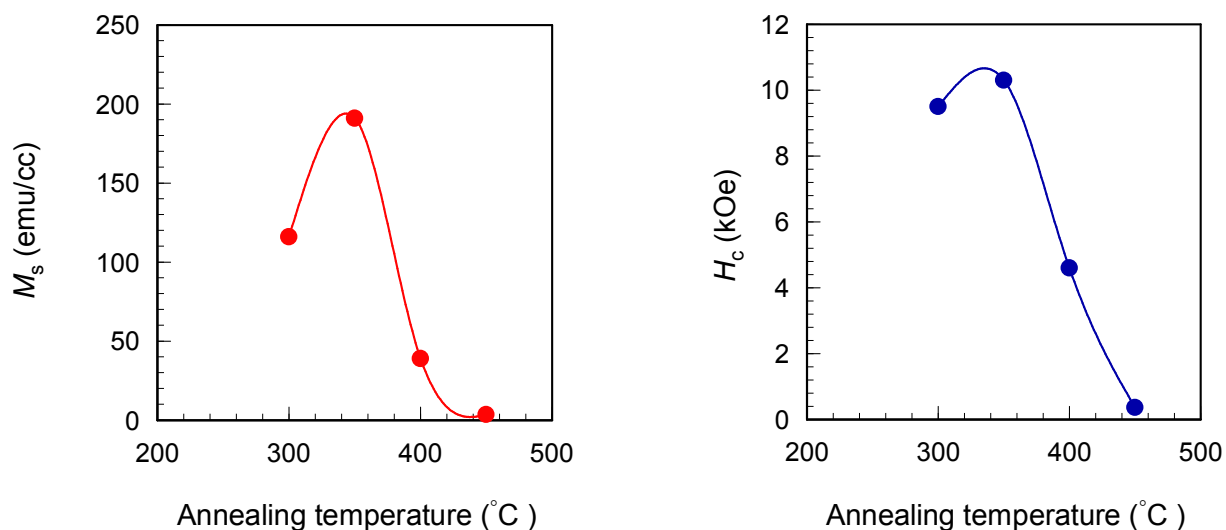


図 3-3 (左) 飽和磁化のアニール温度依存性 (右) 保磁力のアニール温度依存性

図 3-4 は熱処理温度 350°C と固定し  $Mn_xBi_{100-x}$  (15 nm) 薄膜の組成比を変化させたときの磁化曲線を示す。これらの磁化曲線から得た飽和磁化，保磁力の Mn 組成依存性を図 3-5 にまとめる。後に述べるように膜の均一性に問題があり，磁化，保磁力ともかなりばらついているものの，Mn 組成 50at.%付近で磁化，保磁力ともに大きな値を示している。磁化の値は大きいもので 180 emu/cc 程度とこれまで報告されている値（膜厚 150 nm において，610 emu/cc）の 1/3 程度である<sup>9)</sup>。この原因としては膜組成の不均一性や NiAs 型構造の  $c$  軸配向制御が不十分であることなどが考えられ，熱処理条件や，下地層材料などの最適化を行う必要があるものと考えられる。保磁力は最大で 10 kOe 程度得られており，磁化曲線から非常に大きな垂直磁気異方性を有していることが分かる。

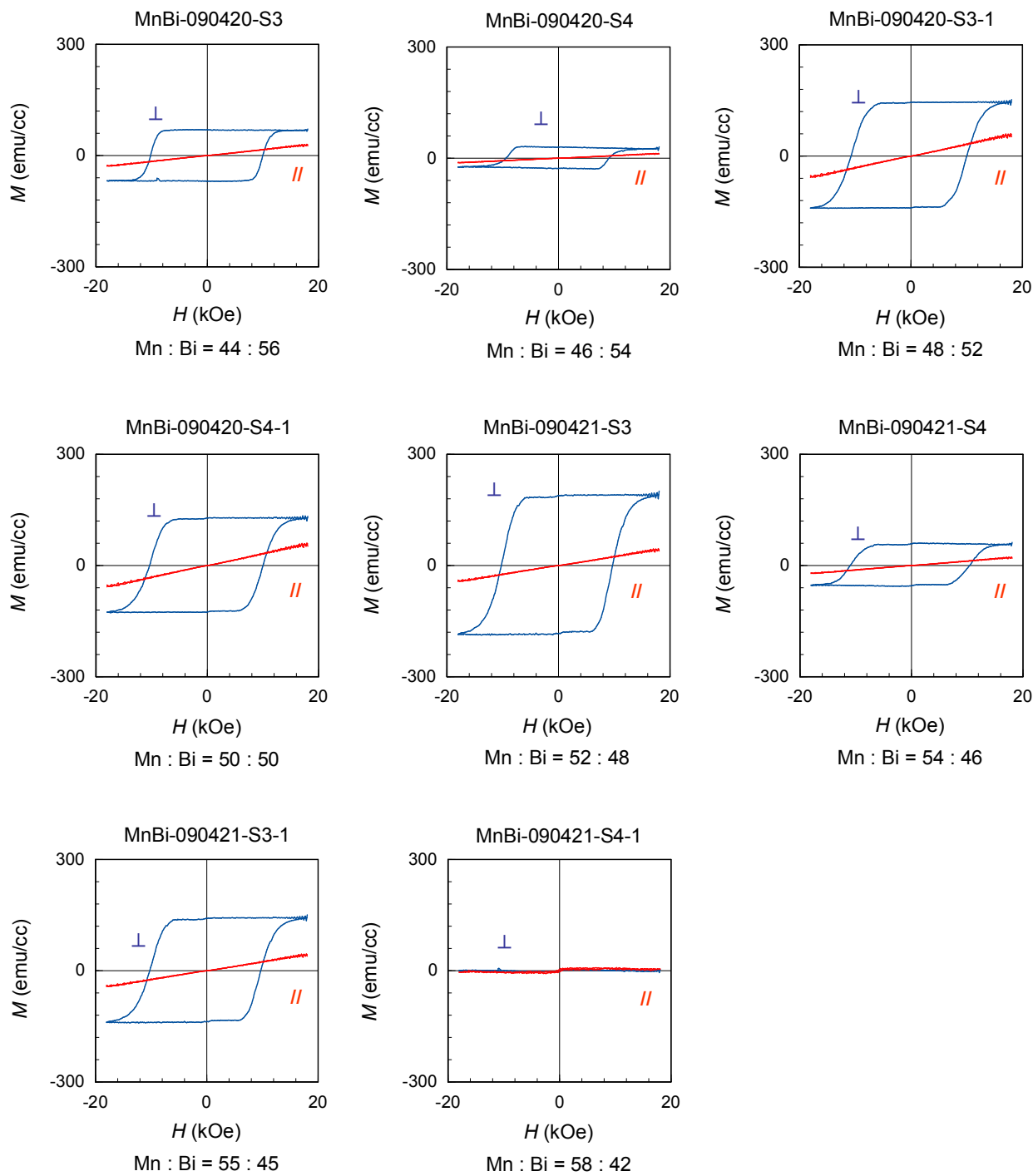


図 3-4 350 °C の熱処理を行った場合の MnBi 薄膜の磁化曲線

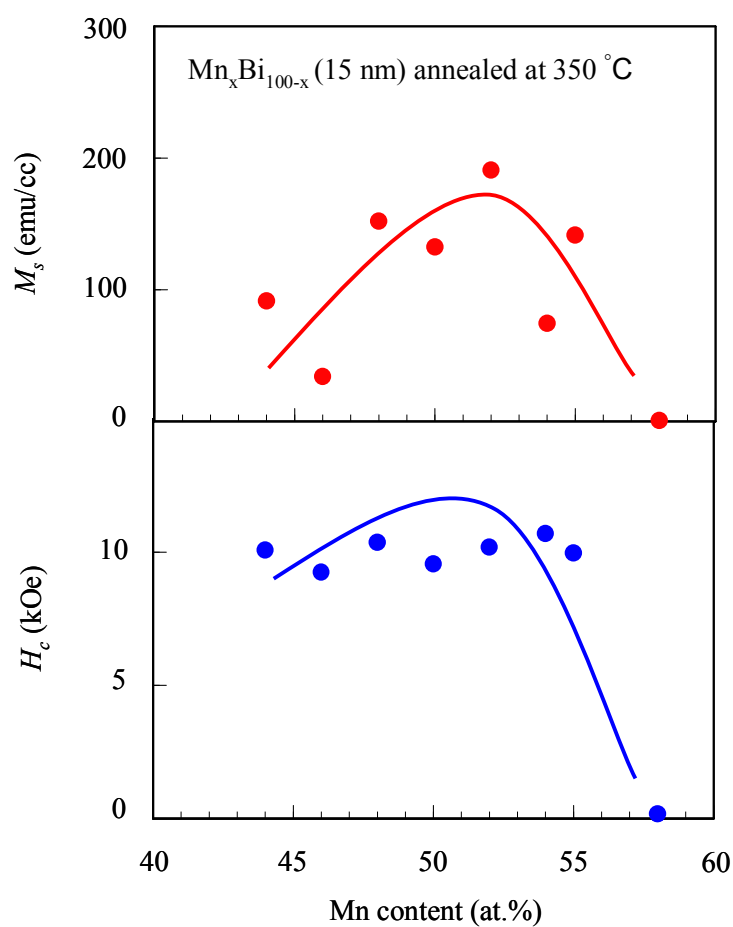


図 3-5 350 °C の熱処理より作製した  $Mn_xBi_{100-x}$  (15 nm) 薄膜  
の磁化, 保磁力の Mn 組成依存性

### 3.2.2 MnBi 薄膜の磁気異方性

室温で MnBi の結晶磁気異方性定数は  $9 \times 10^6$  erg/cc 程度であるという報告がある<sup>3)</sup>. 図 3-6 にトルク磁力計により室温で測定した膜面に垂直な面内のトルク曲線を示す. これは 350°C アニールを行った  $Mn_{52}Bi_{48}$  (15 nm) 薄膜のトルク曲線で, 膜法線方向に磁界を印加したとき  $\theta = 0^\circ$  としている.  $\theta$  の増加に対してトルクが正から負になるのがエネルギー極小を

意味するため、トルク曲線より膜法線方向が容易軸であることがわかる。トルク曲線の振幅(実効垂直異方性  $K_{eff}$ )は約  $1.3 \times 10^6$  erg/cc と見積もられる。これから  $Mn_{52}Bi_{48}$  (15 nm) 薄膜の磁気異方性定数  $K_u$  を見積もると、

$$\begin{aligned} K_u &= K_{eff} + 2\pi Ms^2 \\ &= 1.3 \times 10^6 \text{ erg/cc} + 2.3 \times 10^5 \text{ erg/cc} \\ &= 1.53 \times 10^6 \text{ erg/cc} \end{aligned}$$

となる。この値は MnBi 膜の文献値 ( $9 \times 10^6$  erg/cc) に比べ大幅に小さい<sup>3)</sup>。この原因として後述する膜組成の不均一性、 $c$  軸配向制御が不十分であることの他に、トルク曲線測定時の印加磁界 15kOe が小さく磁化を磁化困難軸に向かせることができず、実効垂直異方性の飽和値が正確に評価できていない等が考えられる。

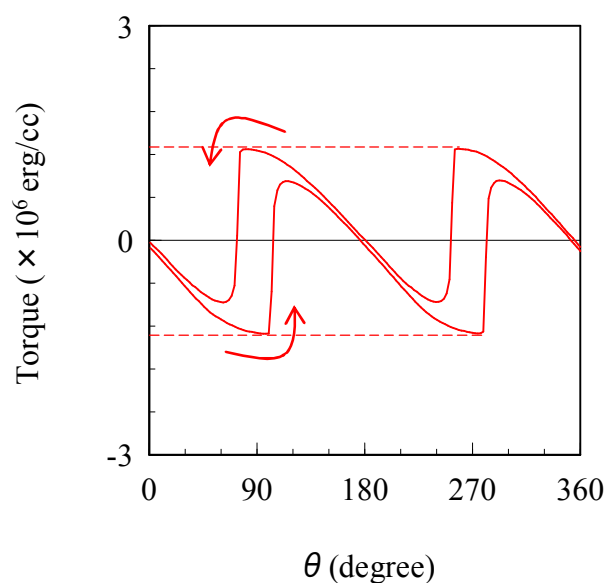


図 3-6 熱酸化膜付き Si 基板上の  $Mn_{52}Bi_{48}$  (15 nm) 薄膜のトルク曲線



### 3.2.3 MnBi 薄膜の結晶構造

図 3-7 に熱酸化膜付き Si 基板上的  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の X 線回折パターン ( $\theta$ -2 $\theta$  スキャン) を示している. 図 3-7 (a) はスパッタ成膜直後 (熱処理前) の Mn/Bi 多層膜の, 図 3-7 (b) は 350°C 熱処理後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の  $\theta$ -2 $\theta$  スキャン結果である.

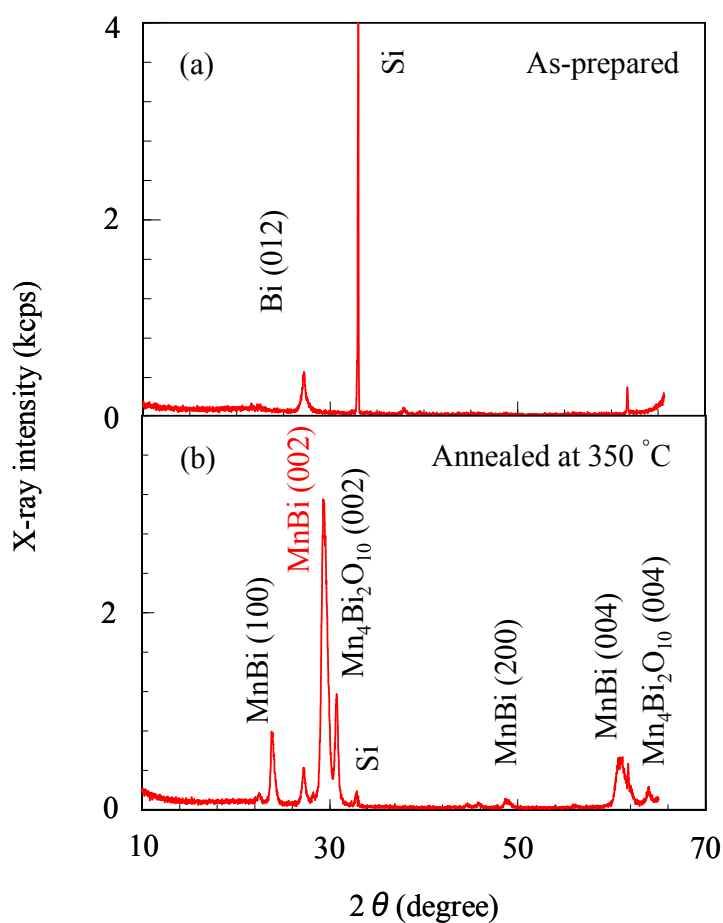


図 3-7 (a) は熱処理前の Mn / Bi 多層膜および (b) 350°C 熱処理後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の X 線回折パターン

熱処理前には、基板と Bi のピークのみ観察されているが、熱処理後は強い MnBi 002 ピークが観測されている。a 軸、c 軸の格子定数はそれぞれ  $a = 4.30 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.13 \text{ \AA}$  と見積もられ、NiAs 型の低温相 (*LTP*) MnBi<sup>10)</sup> の文献値 ( $a = 4.29 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.12 \text{ \AA}$ ) とおおむね一致している。しかし、MnBi のは急冷高温相 (*QHTP*) の格子定数は  $a = 4.34 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.97 \text{ \AA}$ <sup>10)</sup> と低温相と近く両者を分離することはできていない。MnBi 004 のピークは非常にブロードであり、*LTP* 相、*QHTP* 相のピークの間位置にピークがある。つまり、この MnBi ピークは *LTP* と *QHTP* MnBi 間のピークの重なりで構成されていると考えられる。作製した MnBi は c 軸優先配向しており、そのため大きな垂直磁気異方性が得られたと考えられる。なお、XRD パターンには酸化物 Mn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>11)</sup> のピークや残存 Bi のピークも見られる。これはアニール中に MnBi と隣接した SiO<sub>2</sub> 層中の酸素原子により MnBi が部分的に酸化するためではないかと考えられる。本研究の検討の範囲内では、MnBi 単一相を得るまでに至っていない。

### 3.2.4 MnBi 薄膜の表面形状と磁区構造

図 3-8 は (a) アニール前と (b) 真空中で 350°C アニールを行った MnBi 薄膜の光学顕微鏡写真である。アニール前の MnBi 薄膜の表面は一様な鏡面状であったが、アニール後では表面に色の異なる 2 種類の領域が見られた。これは組成の異なる領域であり、EPMA の分析により Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> および Mn<sub>56</sub>Bi<sub>44</sub> の 2 相になっていると考えられる。このような不均一性は膜の平均磁化を下げると思う。本研究ではイオン照射型磁気記録媒体への応用を考えているため、膜厚 15 nm と過去の報告<sup>9)</sup>に比べかなり薄くしている。このため均一性を十分確保できず、膜の平均磁化が過去のものに比べ小さくなったものと考えられる。

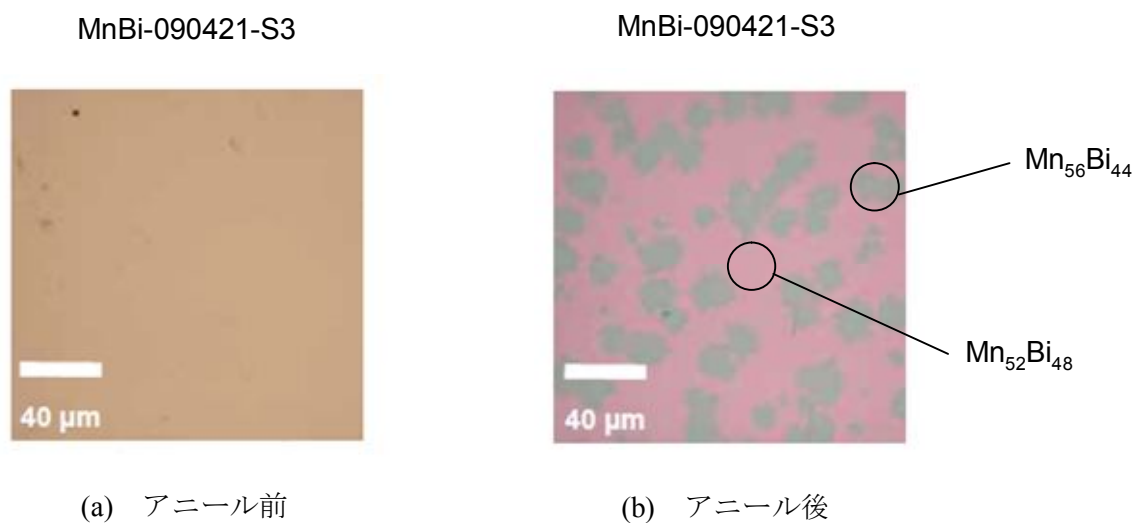


図 3-8 350°C アニール前後の MnBi 薄膜の光学顕微鏡像

図 3-9 は真空中で 350°C アニールを行った MnBi 薄膜の AFM 像と MFM 像である。光学顕微鏡で色の異なる領域間で膜表面の平坦性にほとんど差は見られない。一方、AFM 像には MnBi 薄膜の表面に直径 100 nm、高さ 50 nm 程度の高さの粒子状の凸部分が見られた。MFM 像には光学顕微鏡のコントラストと対応して磁気コントラストが得られる部分と得られない部分が見られた。このことから光学顕微鏡のコントラストは MnBi 薄膜の組成の不均一性を反映しているものと考えられる。また磁気コントラストが得られた部分からは大きな垂直磁気異方性を示す薄膜に特有の迷路状の磁区が観察される。

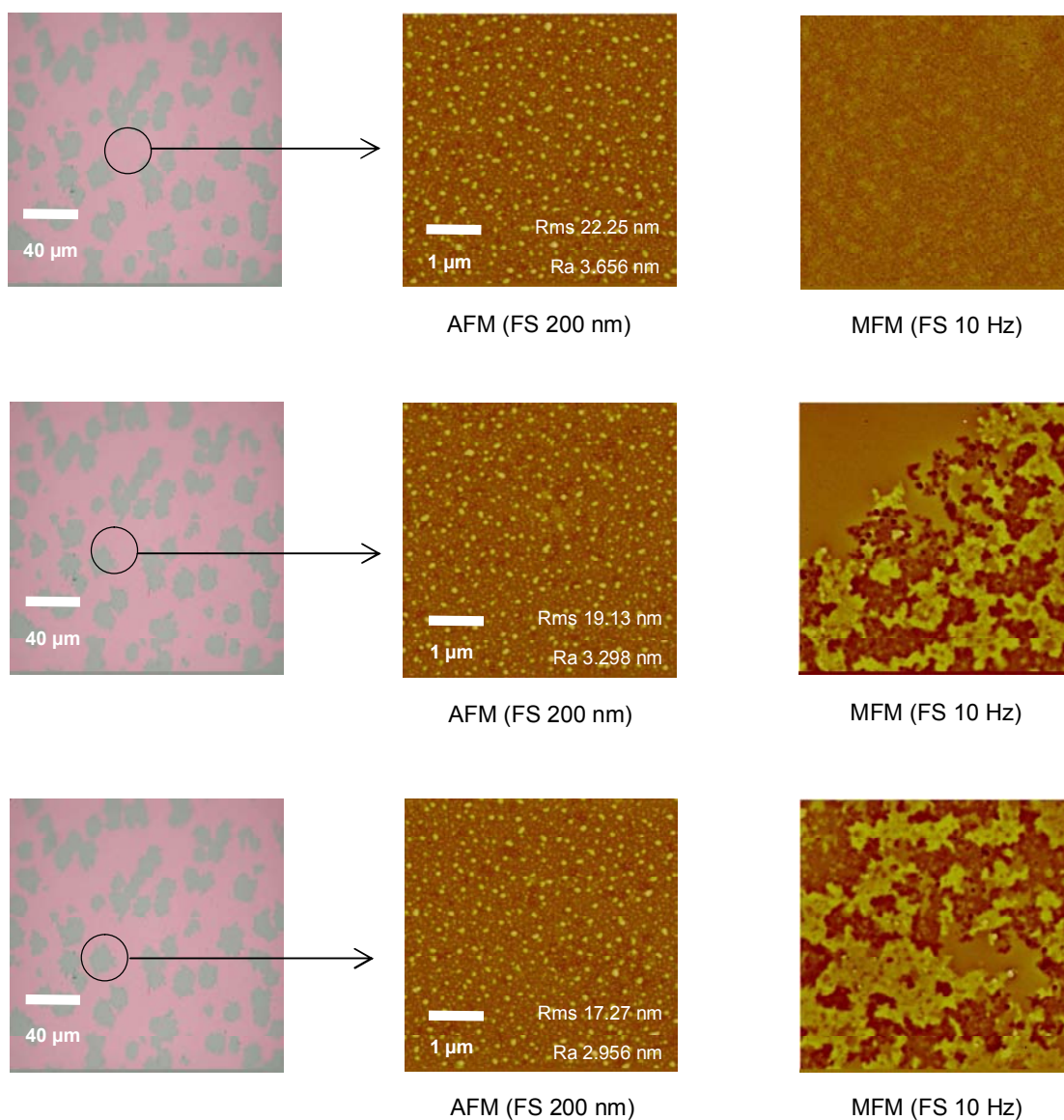


図 3-9 350°C アニールにより処理した後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の光学顕微鏡像 (左列), AFM 像 (中列, フルスケール 200 nm), MFM 像 (右列, フルスケール 10 Hz)

### §3.3 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBi 薄膜の特性変化

#### 3.3.1 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBi 薄膜の磁気特性変化

熱酸化膜付き Si 基板上に成膜した Mn/Bi 多層膜を真空中 350°C で 30 分間熱処理することで作製した SiO<sub>2</sub> (5 nm) / Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) / Si (SiO<sub>2</sub>) sub. 膜に 30 keV で加速された Kr<sup>+</sup>イオンを照射した. ここで照射量は  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> とした. 図 3-10 にイオン照射による磁化ループの変化を示す. Kr<sup>+</sup>イオン照射前の Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜は飽和磁化  $M_s = 191$  emu/cc, 保磁力  $H_c = 10.3$  kOe 程度を示し, 典型的な垂直磁化膜の磁化ループを示している. イオン照射に対して  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> までは磁化, 保磁力ともにほとんど変化がないが,  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射で M-H ループの形状が非対称となった. この非対称性は一種の一方異方性であり, これについてはトルク曲線の項で詳しく述べる.  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射を行うと若干磁化が減少し,  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で磁化が急減して  $M_s = 0$  となった.

図 3-11 は 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオン照射による SiO<sub>2</sub> (5 nm) / Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜の磁化  $M_s$ , 保磁力  $H_c$  の変化を示している. なお, 磁化, 保磁力ともにサンプルごとのばらつきがあるため, 照射前の磁化, 保磁力をあらかじめ測定しておき, 照射後の磁化, 保磁力を照射前の値で規格化した値で示している. 図 3-11 から  $M_s$ ,  $H_c$  ともに  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度まではほとんど変化がみられず, 照射量  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で急減し,  $M_s$ ,  $H_c$  ともにほぼ 0 となるという結果が得られた. イオン照射による磁気特性の変化は後述するが, MnBi の結晶構造の変化によると考えられる. なお, この照射量 ( $3.1$  ions/nm<sup>2</sup>) では膜は 0.2 nm 程度しかエッチングされていないと考えられ, MnBi 薄膜上の SiO<sub>2</sub> (5 nm) 保護膜厚が若干減少した程度と考えている. CrPt<sub>3</sub> 膜への Kr<sup>+</sup>イオン照射では CrPt<sub>3</sub> 膜の磁化, 保磁力は照射量の増大により徐々に減少し,  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で  $M_s$ ,  $H_c$  ともに消失した結果が得られている<sup>8)</sup>. 今回の MnBi 薄膜の磁化が 0 となるのに必要な照射量は CrPt<sub>3</sub> 膜の照射量と同程度であるが, 照射量に対する  $M_s$ ,  $H_c$  の変化は CrPt<sub>3</sub> 膜に比べ非常に急峻である.

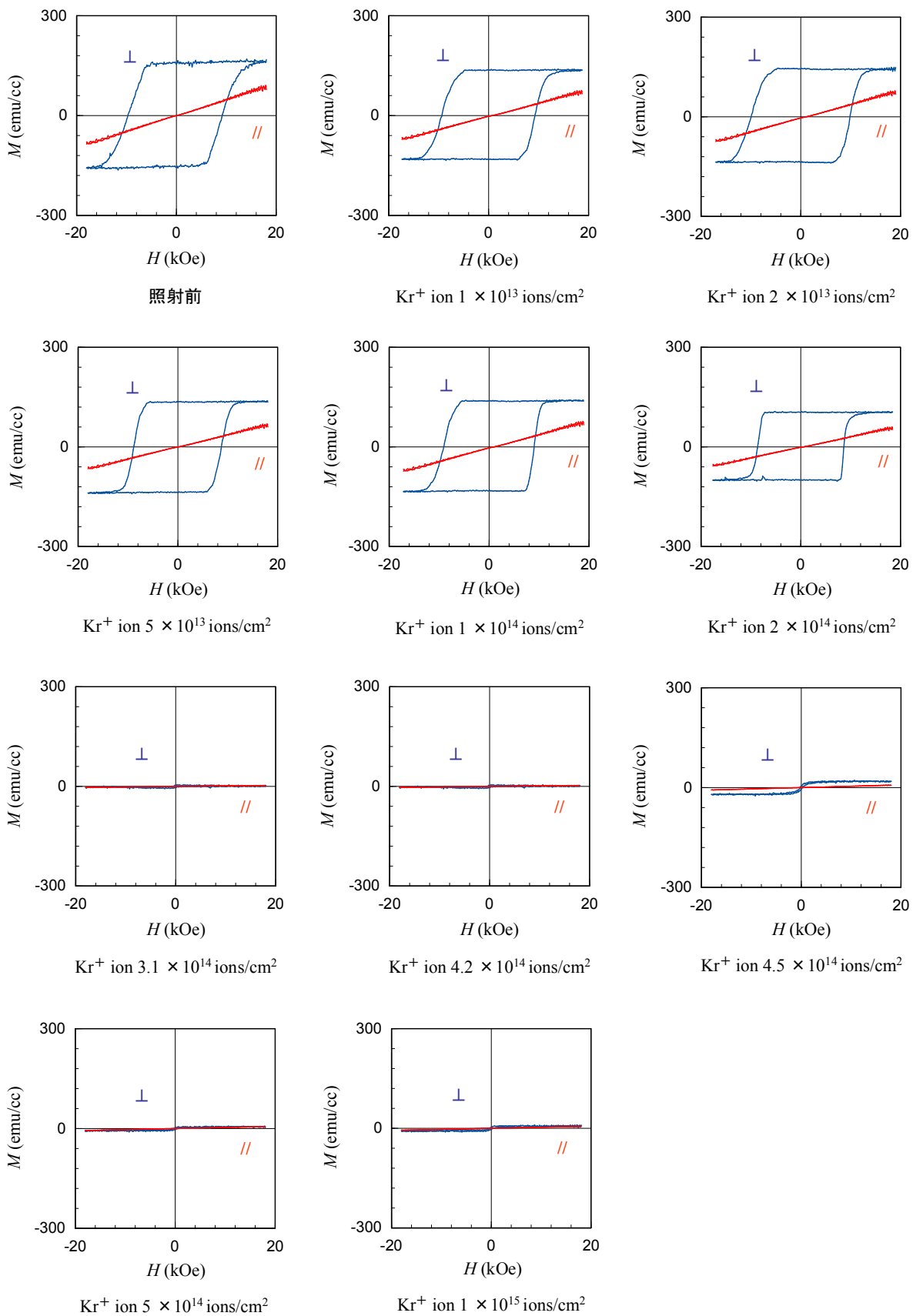


図 3-10  $\text{Kr}^+$ イオン照射を行った  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の磁化ループ

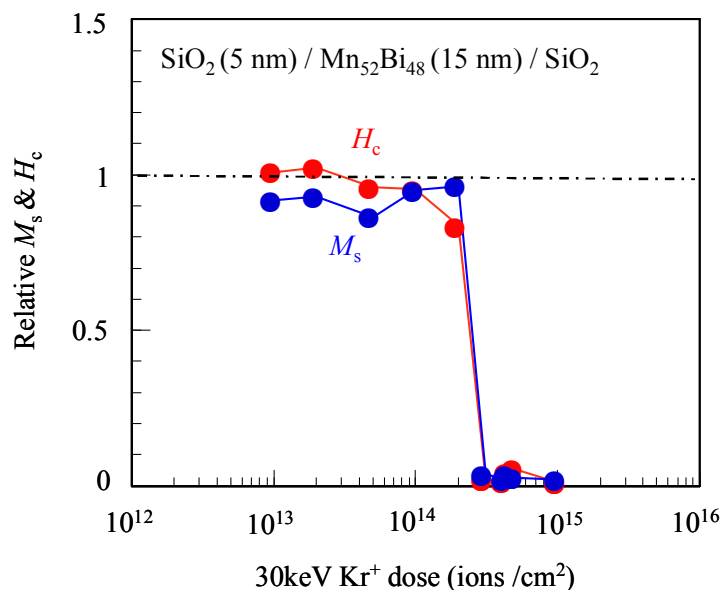


図 3-11 SiO<sub>2</sub> (5 nm) / Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜に 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオン照射した時の磁化  $M_s$ , 保磁力  $H_c$  の照射量依存性. 照射前の磁化, 保磁力で規格化した値を示している.

### 3.3.2 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBi 薄膜の磁気異方性変化

図 3-12 にトルク磁力計により室温で測定した膜面垂直方向のトルク曲線を示す. ここで  $\theta = 0^\circ$  が膜法線方向である. Kr<sup>+</sup>イオン照射を行っていない膜は  $\theta = 0^\circ, 180^\circ$  で  $\theta$  の増加に対して正から負に変化しており, 垂直磁化膜であることを示している (図 3-12 (a)). 3.2.3 節で述べたように照射前のトルク曲線の振幅は  $1.3 \times 10^6$  erg/cc 程度と MnBi 膜の過去の報告から期待される  $9 \times 10^6$  erg/cc<sup>3)</sup> に比べかなり小さい. なお,  $\theta$  を増加させるときと減少させるときのトルク曲線にヒステリシス (回転ヒステリシス) が現れている. これは一般的に試料の異方性磁界が測定磁界 ( $H = 15$  kOe) に対して大きい場合に見られる現象であり, トルク曲線の振幅から一軸異方性の飽和値は見積もることができていないと考えられる. Kr<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴って  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> まではループの振幅が徐々に小さくなっており, 一軸異方性が低下していることがわかる (図 3-12 (b) ~ (f)).

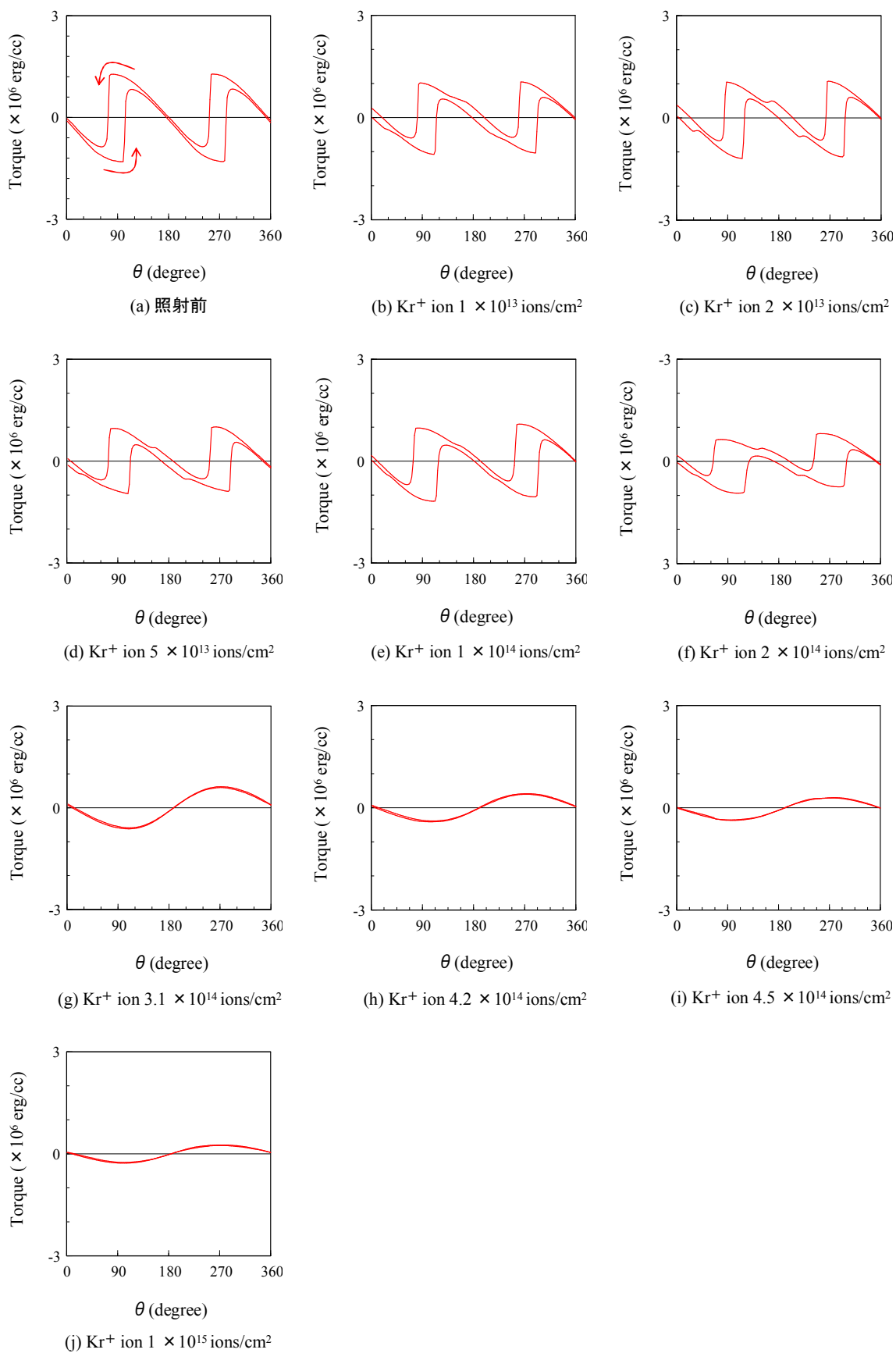


図 3-12  $\text{Kr}^+$ イオン照射を行った  $\text{SiO}_2$  (5 nm) /  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜のトルク曲線



さらにイオン照射量を増加し、 $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上ではトルク曲線が一軸対称性から一方向対称性に変化している。この一方向異方性はイオン照射量をさらに増すと減少するが、 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> においても有限の値を示している。図 3-13 は SiO<sub>2</sub> (5 nm) / Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜のトルク曲線を Fourier 分解することで得た一方向および一軸異方性成分の振幅（それぞれ、 $L_{1\theta}$ 、 $L_{2\theta}$ ）の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性を示している。図 3-13 のように照射前の  $L_{2\theta}$  は  $1 \times 10^6$  erg/cc 程度と照射前のトルク曲線の振幅と同程度である。 $L_{2\theta}$  はイオン照射量の増大により減少するが、逆に一方向異方性成分  $L_{1\theta}$  は増加し始める。この一方向異方性の増大は M-H ループの非対称な形状（図 3-10、 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>）と対応していると考えられる。照射量  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> では  $L_{1\theta}$  が急増し、トルク曲線には一方向異方性のみが観測されるようになる。これは  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後においても 15 kOe の磁界で磁化反転できない程度の強い磁気異方性を有する強磁性相が部分的に存在することを意味する。この一方向異方性成分は  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> においても消失していない。

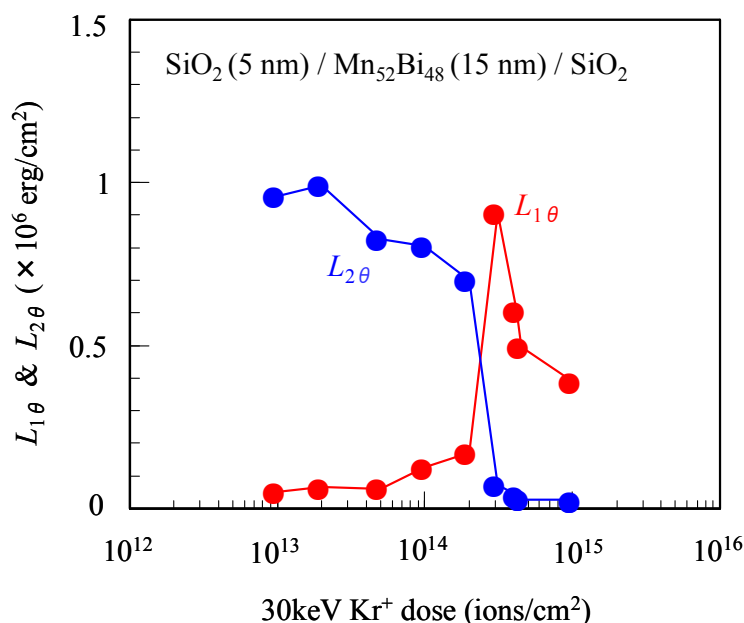


図 3-13 Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜のトルク曲線を Fourier 分解することで得た一方向および一軸異方性成分の振幅（それぞれ、 $L_{1\theta}$ 、 $L_{2\theta}$ ）の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性

### 3.3.3 $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBi 薄膜の結晶構造変化

$\text{Kr}^+$ イオン  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の XRD パターンを図 3-14 に示す. 照射量  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> までは, 熱処理後の MnBi 薄膜の XRD パターン(図 3-7(b)) に比べ目立った変化は見られないが, 照射量  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上では MnBi 002 ピーク強度の減少が認められる. これは  $\text{Kr}^+$ イオン照射により NiAs 型構造が崩されたことに対応すると考えられるが,  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> においても MnBi 002 ピークは完全には消失していない. これは  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> においてもトルク曲線の一方向異方性が消失していなかったことと関係があると考えられる. なお, 格子定数は照射前の  $a = 4.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.13 \text{ \AA}$  に対して, 照射後に  $a = 4.32 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.13 \text{ \AA}$  とほとんど変化がなかった. 図 3-15 に XRD パターンの MnBi 002 ピーク強度比のイオン照射量依存性,  $M_s$ ,  $H_c$  の照射量依存性 (図 3-11) とともに示す. NiAs 型 MnBi 002 ピーク強度は  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上のイオン照射により減少しているが, 飽和磁化が消失する  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> の  $\text{Kr}^+$ イオン照射をしてもピーク強度がゼロにならないことがわかった. これはこの照射量においても MnBi 相が残っていることを示している. トルク曲線においても  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後に, 一方向異方性が見られており, このことも MnBi 相が残存していることを支持している.

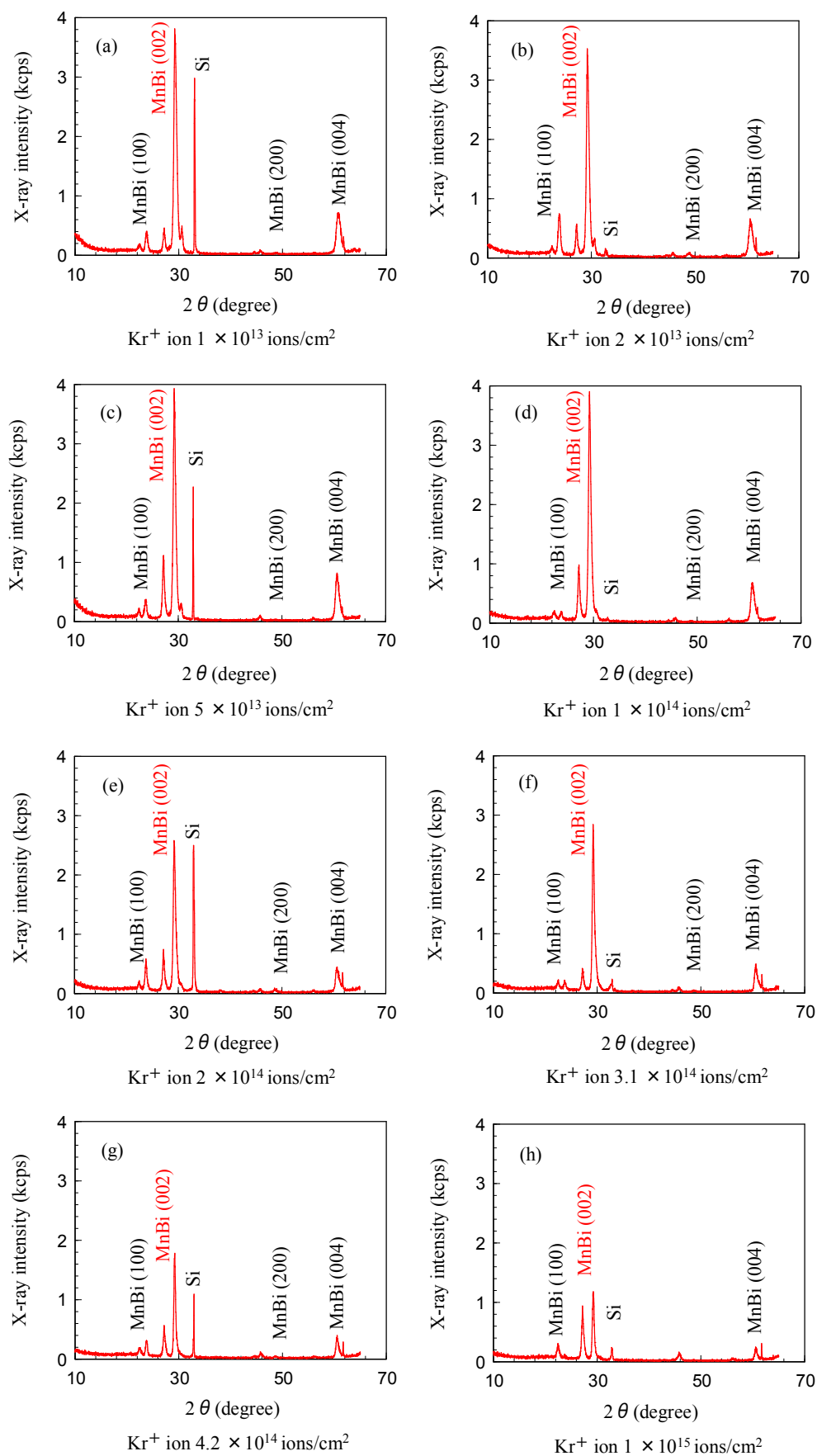


図 3-14  $\text{Kr}^+$ イオン照射後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の XRD パターン

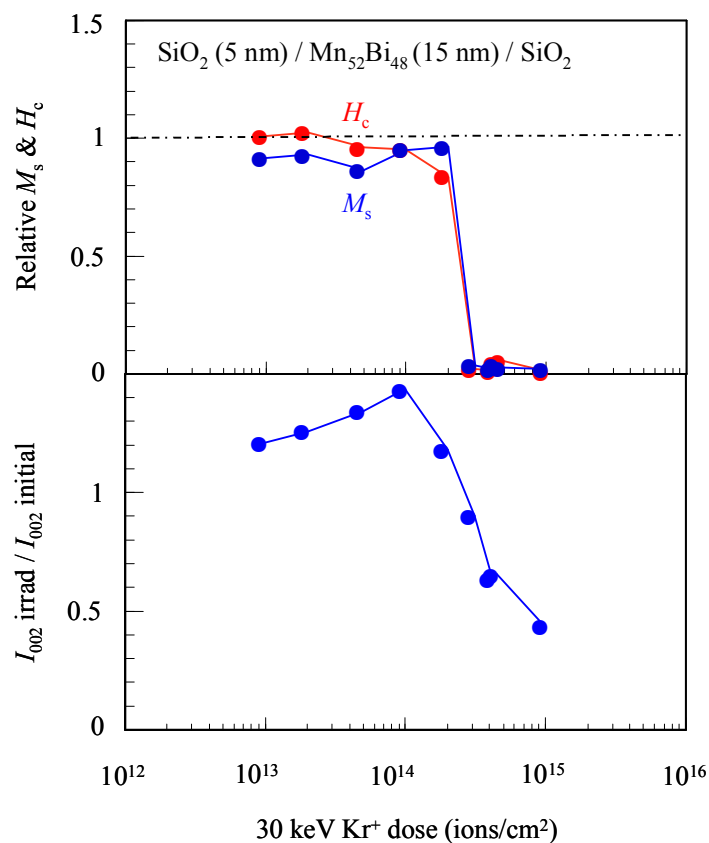


図 3-15 MnBi 002 ピーク強度比の  $\text{Kr}^+$  イオン照射量依存性

### 3.3.4 $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBi 薄膜の表面形状と磁区構造変化

図 3-16, 3-17 はそれぞれ  $3.1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  照射後の  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  (15 nm) 薄膜の AFM 像, MFM 像を示している. なお, 両図とも比較のため照射前の AFM, MFM 像をともに示している. AFM 像は照射前後ともに表面に大きさ約直径 100 nm, 高さ 50 nm 程度の粒子状の凸部が見られ, 照射による形状変化は見られていない. これは,  $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  程度のイオン照射では膜がほとんどエッチングされないことに対応している. 照射前の MFM 像には大きな垂直磁気異方性を反映した迷路状の磁区構造が見られている. また部分的に磁気コントラストを示さない領域もあり, 3.2 節でも述べたように膜の配向性や組成などの均一性に課題があることがわかる.  $\text{Kr}^+$  イオンを  $3.1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$  照射した

MnBi 薄膜の MFM 像では迷路状の磁気コントラストが大幅低下し、 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後には、この迷路状の磁気コントラストは完全に消失している。なお、 $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>、 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> とともに AFM 像の凸部に対応した位置から磁気コントラストが観測されている (図 3-16 (b), 図 3-17 (b))。これが磁気コントラストであることを確認するため探針の磁化の向きを逆方向にして MFM 像を取得した。その結果、図 3-16 (c), 図 3-17 (c) に示すように磁気コントラストは探針の磁化を反転することで反転し、この部分に強磁性相の MnBi 相が存在していることがわかる。なお、本試料はトルク曲線測定にも用いたため、磁化飽和後にイオン照射されている。このため照射後の凸部分の磁化が一方向に揃ったものと考えられる。

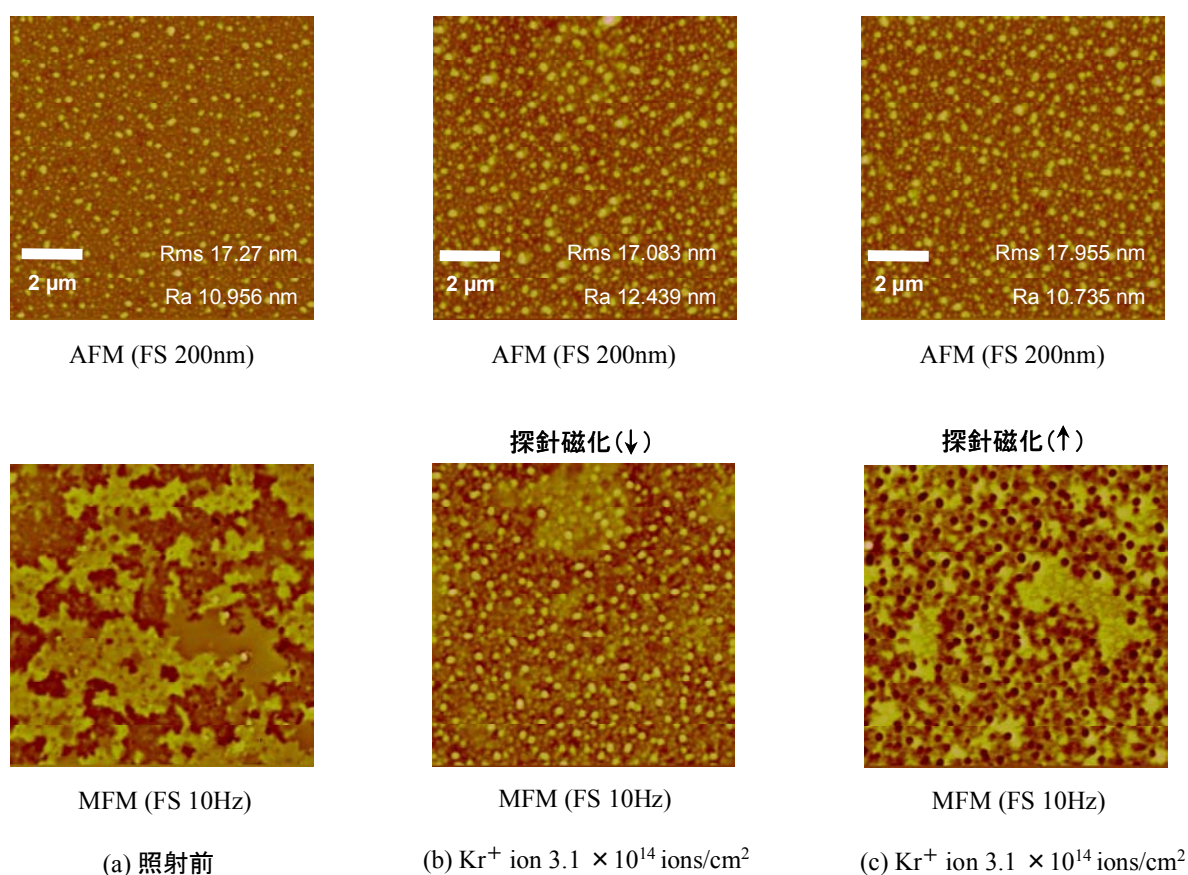


図 3-16 (a)イオン照射前および(b)  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後の Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> 薄膜の AFM 像 (上段, フルスケール 200 nm), MFM 像 (下段, フルスケール 10 Hz)  
(c) 探針磁化反転し(b)の試料について測定した AFM, MFM 像

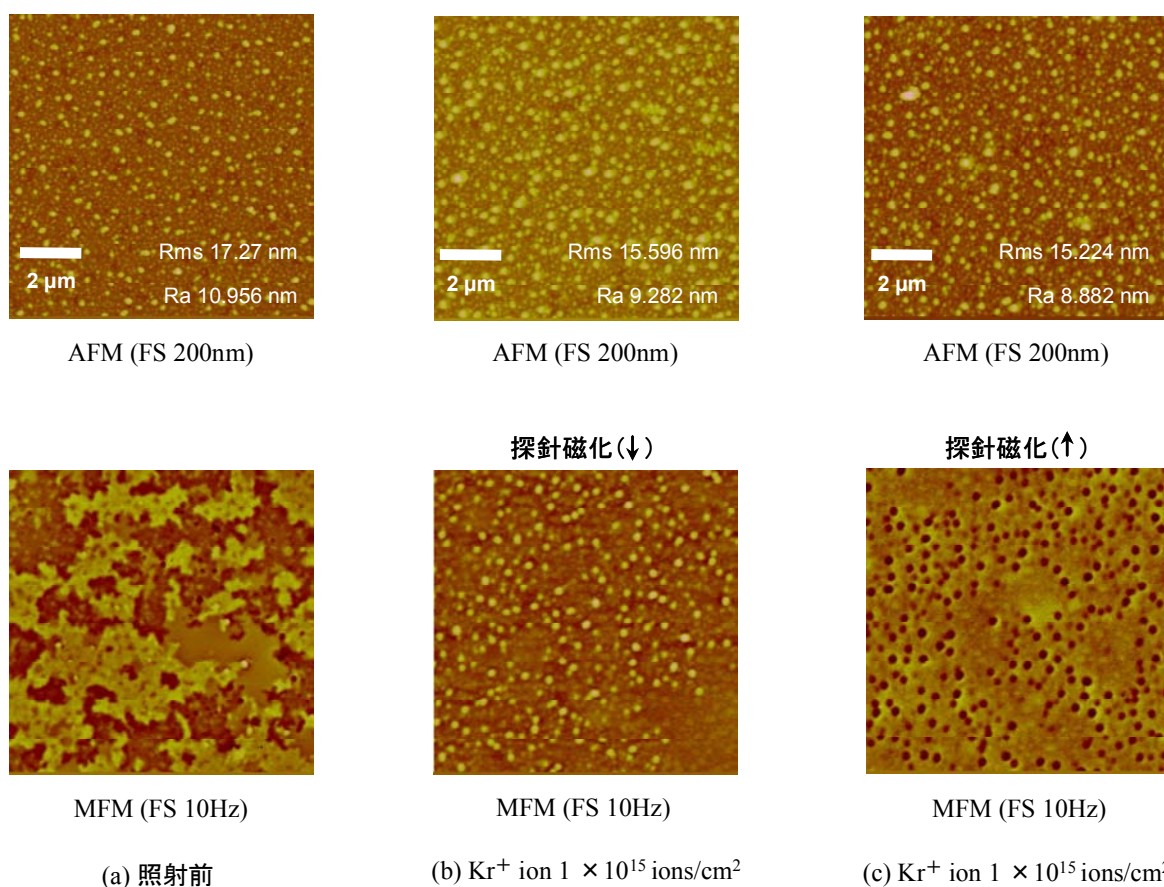


図 3-17 (a)イオン照射前および(b)  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射後の Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> 薄膜の AFM 像 (上段, フルスケール 200 nm), MFM 像 (下段, フルスケール 10 Hz) (c) 探針磁化反転し(b)の試料について測定した AFM, MFM 像

AFM および MFM 観察から推定されるイオン照射前後の MnBi 膜の断面構造の模式図を図 3-18 に示す. 今回作製した MnBi 膜には膜表面に 50 nm 程度の高さの凸部が存在している. なお, この凸部が強磁性相か否かは不明である. TRIM コードから 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを MnBi 膜へ照射した場合のイオン飛程は 20 nm 程度と見積もられ<sup>12)</sup>, これから Kr<sup>+</sup>イオン照射により膜表面から 20 nm 程度までの MnBi の NiAs 構造が崩され非磁性化すると考えられる. この表面から 20 nm の非磁性化を行っても, 凸部の下部にはイオン照射されない部分が残る, 図 3-18(b)のように強磁性の MnBi 孤立粒子が膜内に形成されると考えられ

る。照射前には MnBi 薄膜は連続膜となっており，磁化反転は磁壁移動により進行すると考えられる。このため，磁壁抗磁力程度の磁界を印加することで膜は磁化反転と考えられる。一方，イオン照射により MnBi 孤立粒子が形成されたとするとその保磁力は連続膜の場合に比べて非常に大きくなると予想され，電磁石で発生できる磁界では磁化反転できなくなると考えられる。この考えは， $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> においても XRD において NiAs 型の MnBi 相の残存が確認されたこと，およびトルク曲線が一軸異方性から一方向異方性に変化したこと，さらには  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で磁化反転が確認できなくなったことと矛盾しない。これらの結果から平坦性が良く，均一性の高い Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜を実現できれば， $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度の照射量で強磁性／非磁性遷移が可能になると予想される。

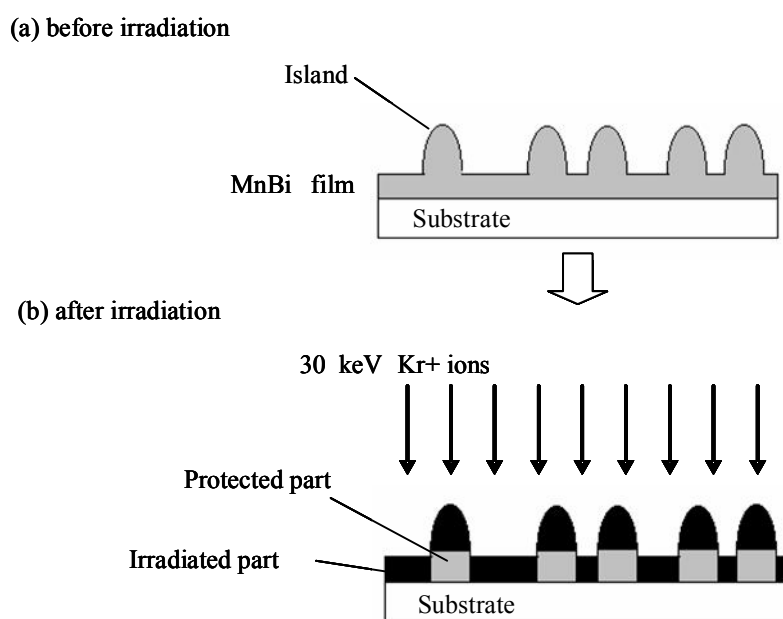


図 3-18 AFM および MFM 観察から推定されるイオン照射前後の MnBi 薄膜の断面構造の模式図。



### §3.4 まとめ

本章では、マグネトロンスパッタ法により作製した Mn/Bi 多層膜を 350°C という比較的低温で熱処理することにより SiO<sub>2</sub>(5 nm) / MnBi(15 nm) 薄膜を作製した。Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜は均一性に課題が残るものの *c* 軸優先配向した NiAs 型構造となり、膜法線方向の保磁力が 10 kOe 程度の大きな垂直磁気異方性を示した。

作製した Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜に 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを照射したところ、照射量  $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度で磁化、保磁力が消失した。一方、XRD による測定から、 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射においても NiAs 型の MnBi 相が存在すること、およびトルク曲線測定から一方向異方性が存在していることを確認した。MnBi 薄膜の AFM および MFM 像から、膜表面には高さ 50 nm 程度の凸部があり、イオン照射後においてもこの凸部に保護された MnBi が膜内に粒子状に存在していることが確認された。この粒子状の MnBi 相が磁氣的に孤立していると考えerことで、Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm) 薄膜の磁化、保磁力、トルク曲線振幅、結晶構造の Kr<sup>+</sup> イオン照射量依存性を説明することができた。

本章では表面平坦性に優れ均一性のよい MnBi 薄膜を得るには至っていないが、このような膜を得ることができれば、 $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度の低ドーズ照射により、強磁性／非磁性遷移が可能となるという結論に至った。



## 参考文献

- 1) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, S. Tsunashima, K. Matsumoto, T. Morikawa, and K. Ozaki.: "Planar patterned media fabricated by ion irradiation into CrPt<sub>3</sub> ordered alloy films", J. Appl. Phys., Vol. 105, No. 7, 07C117 (2009).
- 2) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, and S. Iwata.: "Modification of magnetic properties and structure of Kr<sup>+</sup> ion-irradiated CrPt<sub>3</sub> films for planar bit patterned media", J. Appl. Phys. **106** (2009) 053908.
- 3) H. J. Williams, R. C. Sherwood, and Boothby, O. L.: "Magnetostriction and magnetic anisotropy of MnBi," J. Appl. Phys., 28, pp. 445-447, 1957.
- 4) H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster, and E. M. Kelley.: "Magnetic Writing on Thin Films of MnBi", J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 10, pp. 1181-1184 (1957).
- 5) D. Chen, J. F. Ready, and E. Bernai. G.: "MnBi Thin Films: Physical Properties and Memory Applications", J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, pp. 3916-3927 (1968).
- 6) R. L. Aagard, F. M. Schmit, W. Walters, and D. Chen.: "Experimental evaluation of an MnBi optical memory system", IEEE Trans. Magnetics MAG-7, 380 (1971).
- 7) B. Tsujiyama, S. Yoshii and K. Nishiguchi.: "Magneto optic Disk Utilizing MnBi Thin Films", IEEE Trans., MAG-8, 3, pp. 603-605 (1972).
- 8) D. Chen and R. L. Aagard.: "MnBi Films: High-Temperature Phase Properties and Curie-Point Writing Characteristics", J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 6, pp. 2530-2534 (1970).
- 9) G. Q. Di, S. Oikawa, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama.: "Kerr Rotation of Quenched High-Temperature-Phase MnBi Film ", Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L783.
- 10) A. F. Andresen, W. Hälg, P. Fischer, and E. Stoll.: "The Magnetic and Crystallographic Properties of MnBi Studied by Neutron Diffraction", Acta. Chem. Scand. 21, 1543 (1967).

- 11) N. Niizeki, M. Wachi, Z. Kristallallogr.: "The crystal structures of  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ " 127 (1968) 173.
- 12) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, W. Littmark.: "The Stopping and Range of Ions in Matter" (Pergmon, New York, 1985).

## 第4章 MnBiCu 薄膜の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御

### §4.1 序

前章では、スパッタ成膜と 350°C の熱処理により作成した MnBi (15 nm) 薄膜に 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを照射し、その構造と磁気特性の変化を調べた。MnBi 薄膜の磁化、保磁力は Kr<sup>+</sup>イオン照射量  $3.1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度で消失することがわかったが、組成の均一性や表面平坦性の問題のため、このままではイオン照射型ビットパターン媒体として用いることは難しい。この問題の他にも、MnBi は酸化や湿気に対する耐性が低いという欠点がある。

そこで本章では MnBi 薄膜に見られた弱点を克服し、イオン照射型ビットパターン媒体に応用できる可能性のある材料として MnBiCu<sup>1),2)</sup> に注目した。MnBiCu 膜は、MnBi 膜に比べて、Curie 温度付近での相転移の問題がなく、化学的にも安定であるという利点がある。MnBi 薄膜と同様に、MnBiCu 薄膜を作製するために、4.2 節で最適な熱処理温度、組成を調べた。次に、MnBiCu 薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造について検討を行った。4.3 節では、イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性、磁気異方性、結晶構造、表面形状と磁区構造の変化について検討を行った。

## §4.2 スパッタ成膜した MnBiCu 薄膜の構造と磁気特性

### 4.2.1 MnBiCu 薄膜の組成および熱処理条件の検討

図 4-1 に示すように熱酸化膜付き Si 基板上に Bi, Mn-Cu の順番に 3 回積層し, その後保護膜として SiO<sub>2</sub> を成膜した. ここで, Mn-Cu 層は, 直径 3 inch の Mn ターゲット上に 5 mm × 5 mm の Cu チップを 5 枚~25 枚ほど配置して成膜し, その組成は Cu チップの枚数で制御した. 多層膜の構成は, SiO<sub>2</sub> (5 nm) / [Mn ( $t_{\text{Mn-Cu}}$  nm) / Bi ( $t_{\text{Bi}}$  nm)]<sub>3</sub> / Si (SiO<sub>2</sub>) sub. (500 nm),  $t_{\text{Mn-Cu}} + t_{\text{Bi}} = 5$  nm (全膜厚 15 nm) とした. Mn-Cu と Bi の組成は  $t_{\text{Mn-Cu}}$  と  $t_{\text{Bi}}$  を変化させることで調整し, Mn-Cu 40 at.% から 92 at.% の範囲で変化させた. 成膜中の Ar 圧は 30 m Torr とした. 成膜後に  $2 \times 10^{-5}$  Pa 以下の真空中で熱処理することによって MnBiCu 薄膜を作製した.

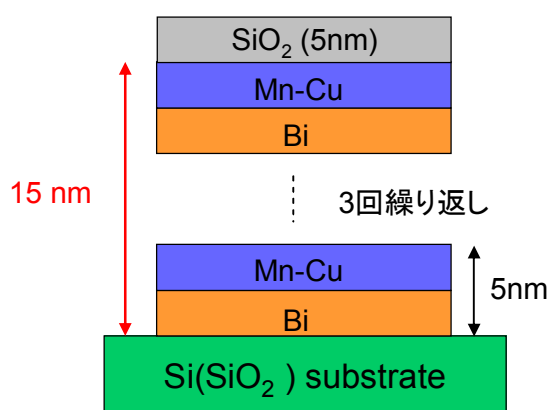


図 4-1 MnBiCu 薄膜の膜構成

図 4-2 に Mn ターゲット上に置いた Cu チップの配置を示している. Cu チップは 5 枚 ~ 20 枚配置した. まず Mn-Cu の単層膜を作製し, EPMA により組成分析を行った. その結果を図 4-3 に示す. Cu チップを増やすにつれ Cu 組成はほぼ線形に増加し, Cu チップを 5 枚, 10 枚, 15 枚, 20 枚, 25 枚配置したときそれぞれ Mn : Cu = 92 : 8, 88 : 12, 82 : 18, 72 : 28, 62 : 38 程度になっている.

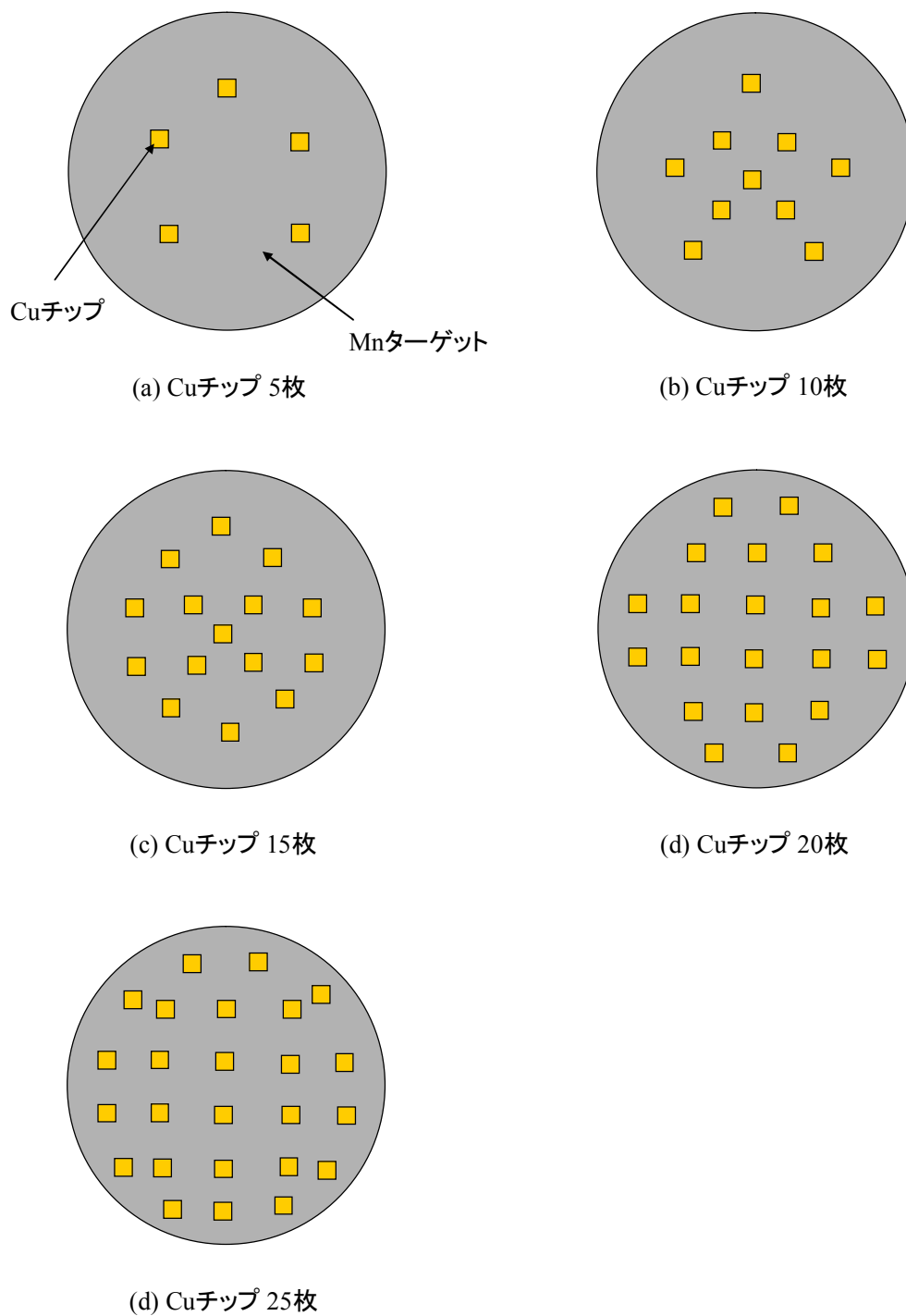


図 4-2 Mn ターゲット上の Cu チップの配置

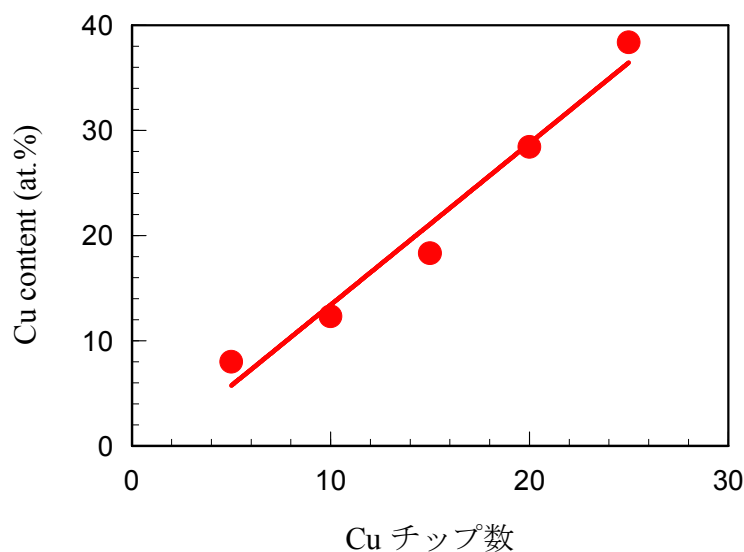


図 4-3 Cu チップ枚数ごとの Mn-Cu の組成比

この Cu チップの枚数と組成の関係より  $\text{Mn} : \text{Cu} = y : 100-y$  を決定し、Mn-Cu と Bi の層厚比を変化させて  $(\text{Mn}_y\text{Cu}_{100-y})_x\text{Bi}_{100-x}$  の  $x$  を 40 at.% から 92 at.% まで変化させた。アニール温度は MnBi 膜と同様に 350 °C とした。飽和磁化、面直方向の保磁力の組成比依存性をまとめたものをそれぞれ図 4-4 ~ 4-8 に示す。これらの図を比較すると、Cu チップを 20 枚配置したとき ( $\text{Mn} : \text{Cu} = 72 : 28$ ) において大きな飽和磁化と保磁力が安定して得られていることがわかる。図 4-7 において  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  付近の組成で飽和磁化  $M_s = 215 \text{ emu/cc}$  程度、保磁力  $H_c = 3.5 \text{ kOe}$  程度の値が得られ、大きな垂直磁気異方性を有しているものと考えられる。Katsui の報告した  $\text{Mn}_3\text{Bi}_4\text{Cu}_4$  (35 nm) の飽和磁化は 300 emu/cc であり、今回作製した  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  膜の磁化はその 2/3 程度<sup>1)</sup>であった。今回作製した  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  膜は膜厚が 15 nm と過去の報告例 (35 nm) より薄いので単純比較はできないものの、比較的大きな  $M_s$  が得られたと考えている。なお、本論文ではこの  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  をこれ以後 MnBiCu 膜と呼ぶこととする。

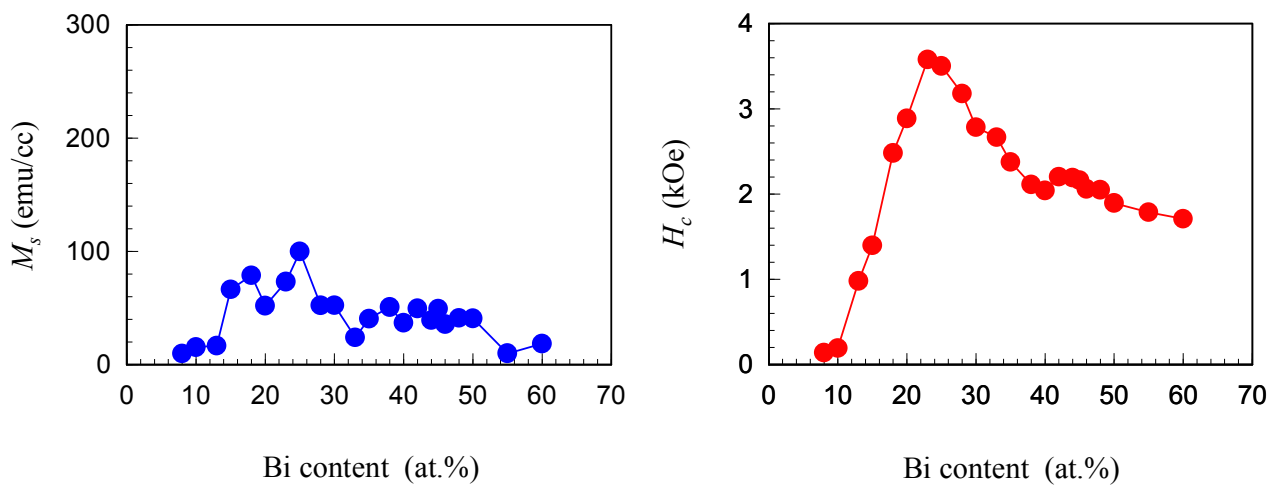


図 4-4  $(\text{Mn}_{92}\text{Cu}_8)_x\text{Bi}_{100-x}$  薄膜の磁化，保磁力の Bi の組成比依存性  
飽和磁化（左），保磁力（右）アニール温度は 350 °C

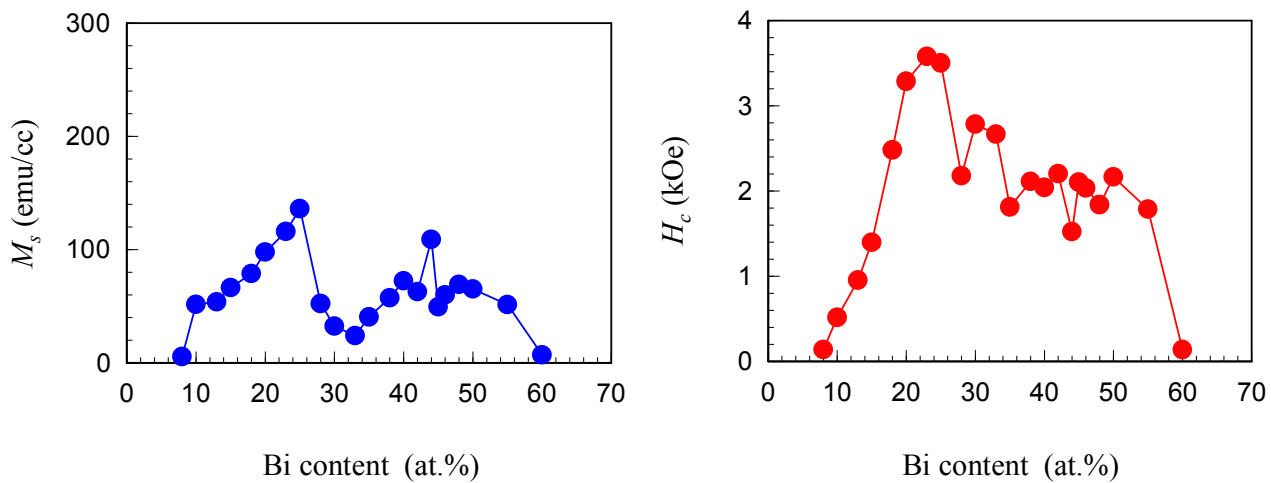


図 4-5  $(\text{Mn}_{88}\text{Cu}_{12})_x\text{Bi}_{100-x}$  薄膜の磁化，保磁力の Bi の組成比依存性  
飽和磁化（左），保磁力（右）アニール温度は 350 °C

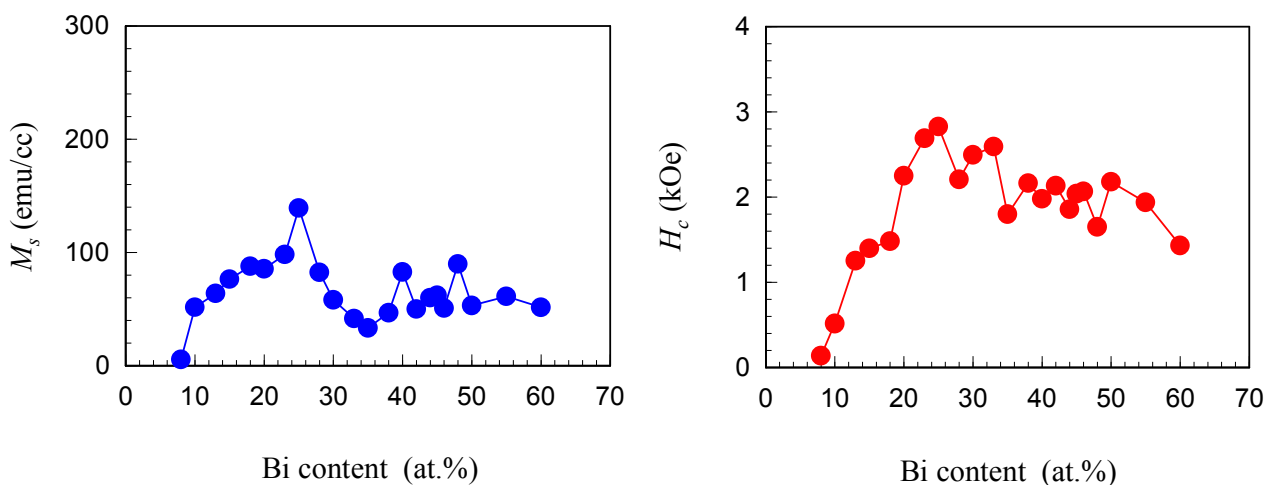


図 4-6  $(\text{Mn}_{82}\text{Cu}_{18})_x\text{Bi}_{100-x}$  薄膜の磁化，保磁力の Bi の組成比依存性  
飽和磁化（左），保磁力（右）アニール温度は  $350^\circ\text{C}$

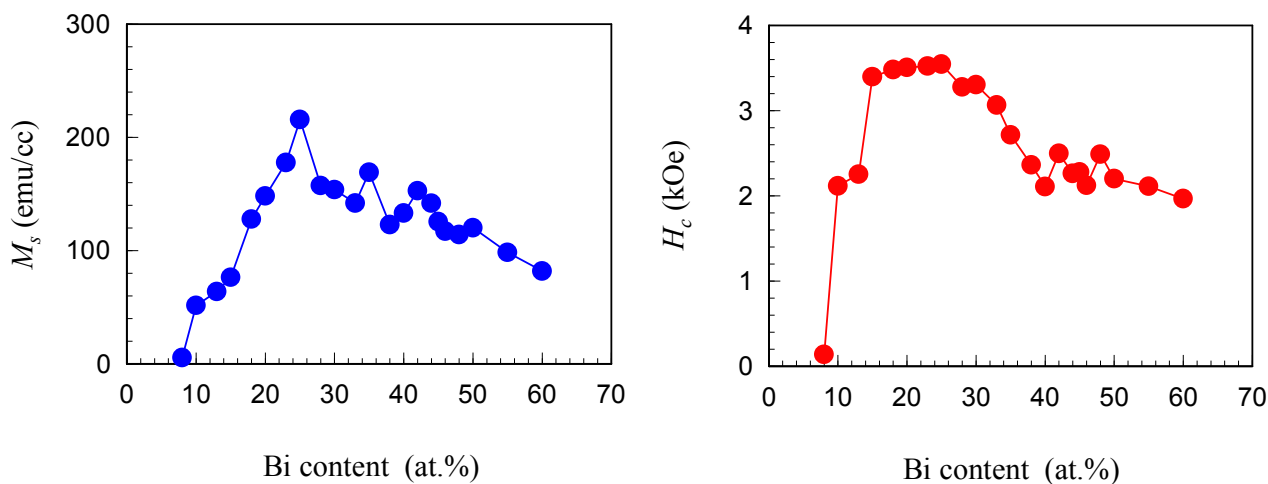


図 4-7  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_x\text{Bi}_{100-x}$  薄膜の磁化，保磁力の Bi の組成比依存性  
飽和磁化（左），保磁力（右）アニール温度は  $350^\circ\text{C}$



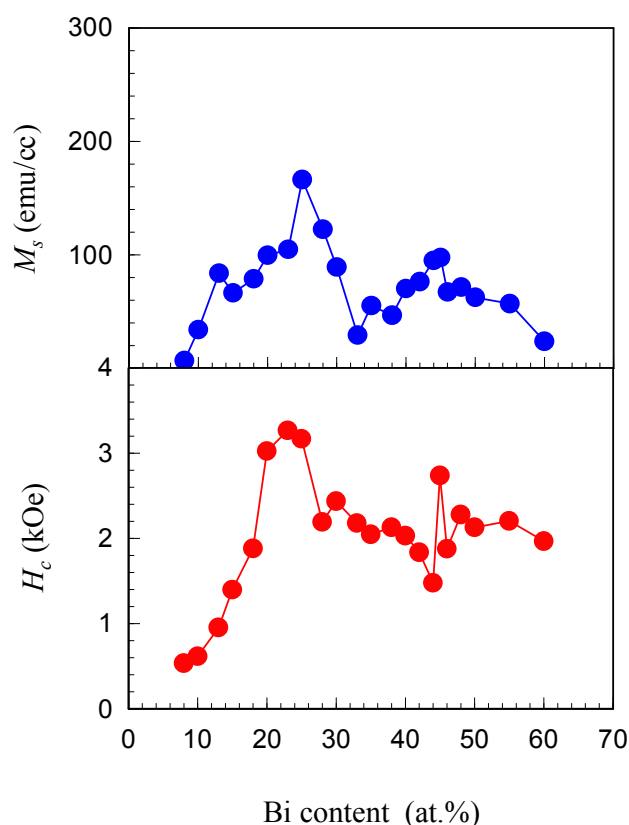


図 4-8  $(\text{Mn}_{62}\text{Cu}_{38})_x\text{Bi}_{100-x}$  薄膜の磁化，保磁力の Mn-Cu の組成比依存性  
飽和磁化（上），保磁力（下）アニール温度は  $350^\circ\text{C}$

続いて，組成比を  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  に固定して，飽和磁化と保磁力のアニール温度依存性を調べた．各温度で熱処理後の磁化曲線を図 4-10 に飽和磁化  $M_s$ ，保磁力  $H_c$  熱処理温度依存性を図 4-11 に示す．飽和磁化の熱処理温度依存性は穏やかであるものの約  $350^\circ\text{C}$  で最大値をとり，以降はアニール温度を増加させるにしたがって減少している．また，保磁力は  $400^\circ\text{C}$  付近を境に減少している．以上より，MnBiCu 薄膜の最適なアニール温度は  $350^\circ\text{C}$  程度であると言える．

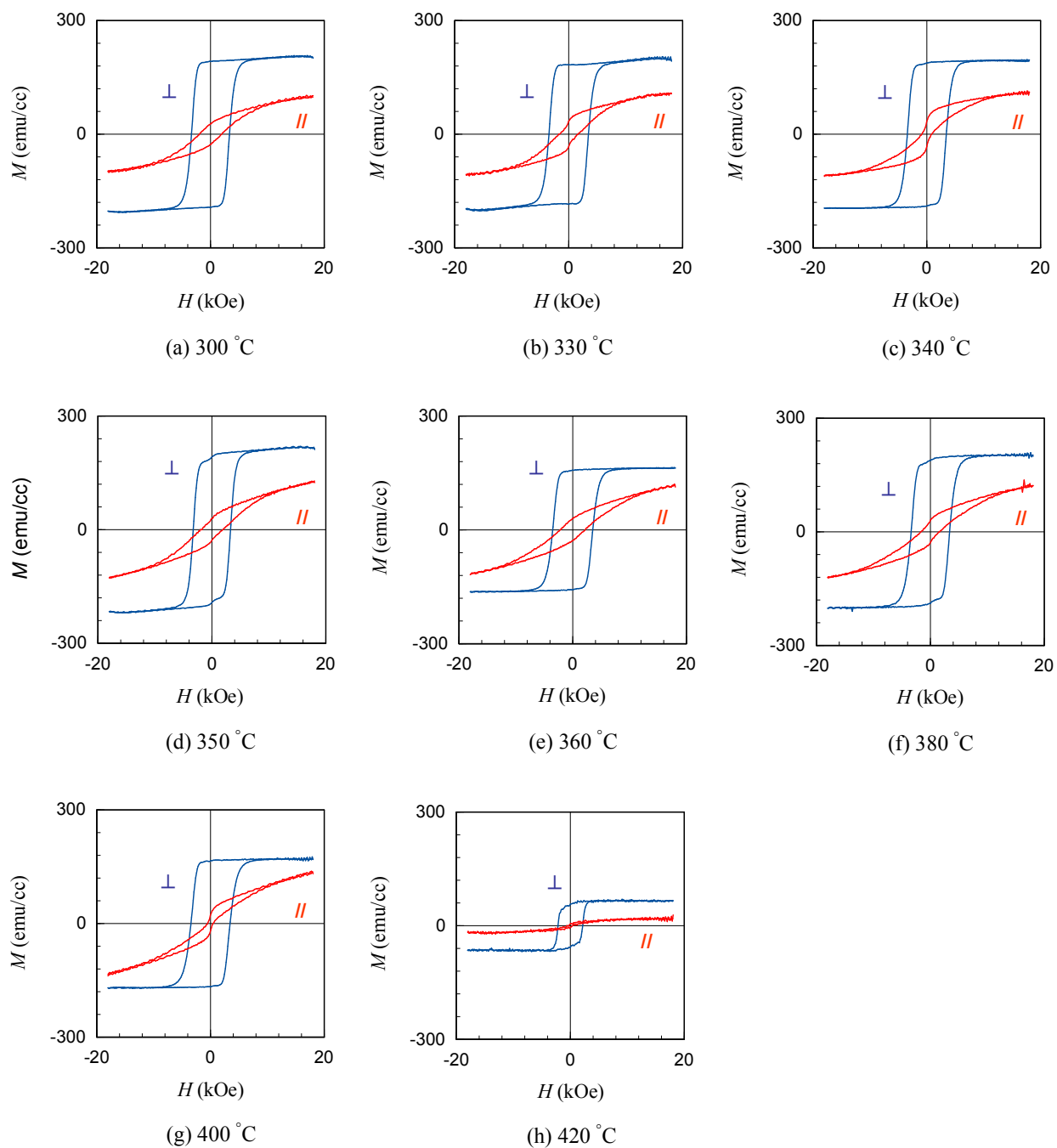


図 4-10 アニール温度を変化させた場合の MnBiCu 薄膜の磁化曲線

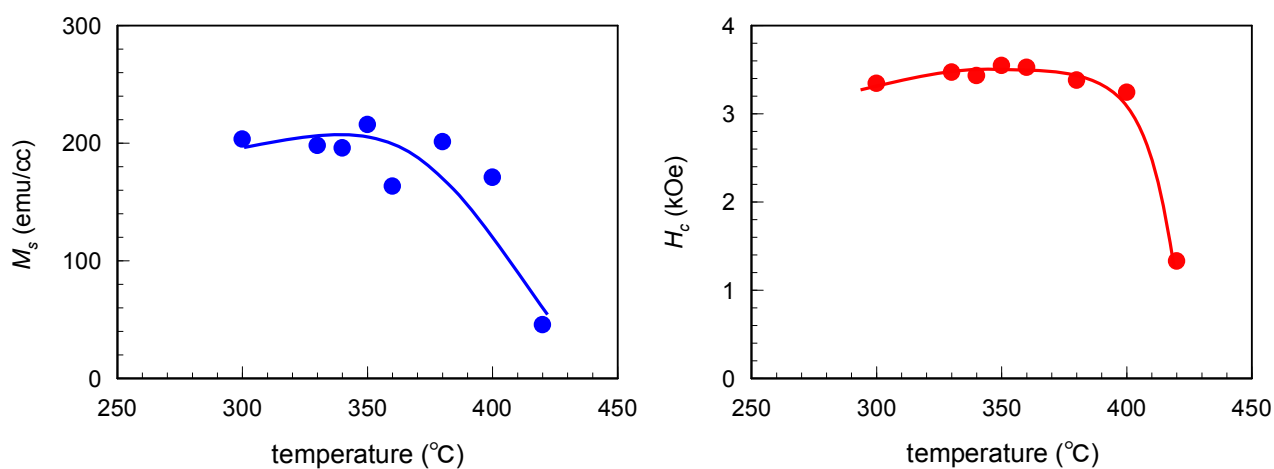


図 4-11 (左) 飽和磁化のアニール温度依存性 (右) 保磁力のアニール温度依存性

## 4.2.2 MnBiCu 薄膜の磁気異方性

図 4-12 にトルク磁力計により室温で測定した膜面に垂直方向のトルク曲線を示す。図に示すようにトルク曲線は典型的な垂直磁気化膜のループとなった。トルク曲線の振幅（実効垂直異方性  $K_{eff}$ ）は約  $1.0 \times 10^6$  erg/cc である。これから室温における垂直磁気異方性定数  $K_u$  を見積もると、

$$\begin{aligned}
 K_u &= K_{eff} + 2\pi Ms^2 \\
 &= 1.53 \times 10^6 \text{ erg/cc} + 2.7 \times 10^5 \text{ erg/cc} \\
 &= 1.8 \times 10^6 \text{ erg/cc}
 \end{aligned}$$

となる。室温で石英ガラス基板上に作製した  $\text{Mn}_3\text{Bi}_4\text{Cu}_4$  膜 (35 nm) の垂直磁気異方性定数は  $2 \times 10^6$  erg/cc 程度という報告があり<sup>1)</sup>、今回の  $K_u$  はこの値に近い。

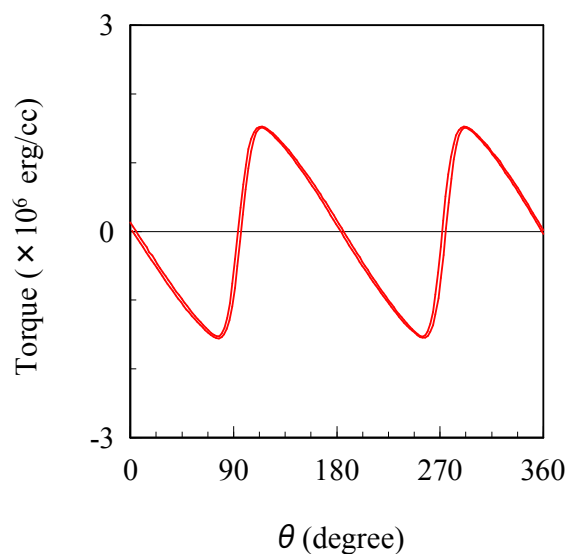


図 4-12 熱酸化膜付き Si 基板上の  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) 薄膜のトルク曲線

### 4.2.3 MnBiCu 薄膜の結晶構造

図 4-13 に  $350^\circ\text{C}$  で熱処理した熱酸化膜付き Si 基板上の  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) 薄膜の X 線回折プロファイルを示す。図 4-13 (a) は  $350^\circ\text{C}$  熱処理前の  $[\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28}$  (2.54 nm) / Bi (2.46 nm)]<sub>3</sub> 多層膜、図 4-13 (b) は  $350^\circ\text{C}$  熱処理後の  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) 薄膜の  $\theta$ -2 $\theta$  スキャンの結果である。XRD プロファイルを見ると、熱処理前では基板のピークのみ観察されているが、熱処理後は強い MnBiCu 222 ピークが観測されている。格子定数は  $a = 12.2 \text{ \AA}$  と見積もられる。1.7.2 節で述べたように、強磁性の  $\text{Mn}_3\text{Bi}_4\text{Cu}_4$  薄膜は立方晶の構造を持ち、強い 222 ピーク、弱い 440 や 511 のピークを示すという報告例がある<sup>3)</sup>。立方晶構造の  $\text{Mn}_3\text{Bi}_4\text{Cu}_4$  膜とほぼ同様のプロファイルが得られており、比較的広い組成範囲で立方晶構造が安定であると考えられる。

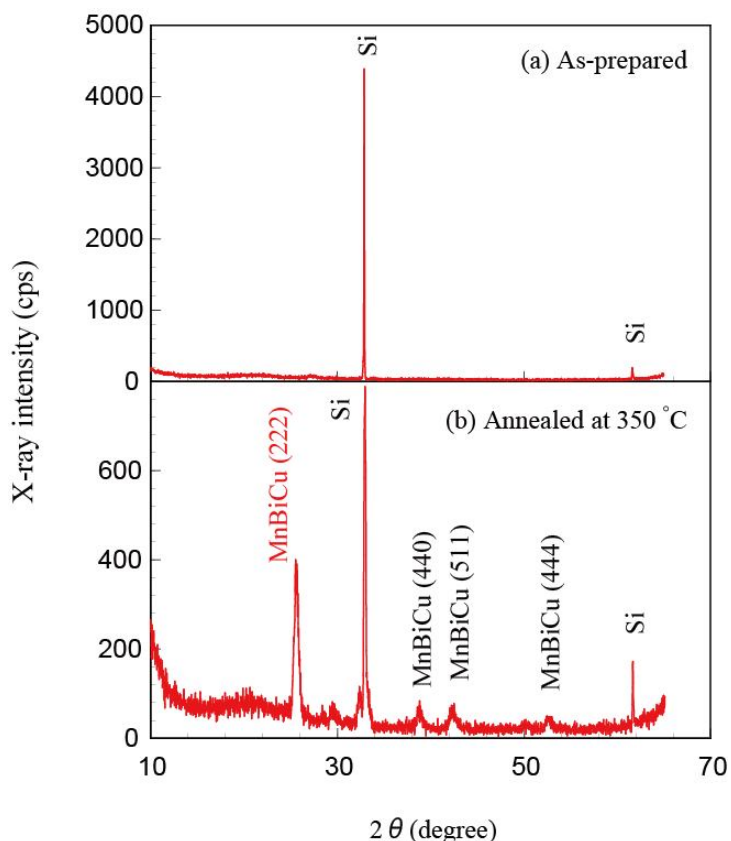


図 4-13 (a) は熱処理前の Mn-Cu / Bi 多層膜および (b) 350°C 熱処理後の  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) 薄膜の X 線回折パターン

#### 4.2.4 MnBiCu 薄膜の表面形状と磁区構造

図 4-14 に  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) 薄膜の AFM と MFM 像を示す。比較のために図 4-15 に  $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$  薄膜の AFM と MFM 像を示す。両者の AFM 像を見てみると、MnBi 薄膜の平均面粗さ  $R_a$  は 17.3 nm 程度であるのに対して MnBiCu 薄膜の  $R_a$  は 1.26 nm であり、Cu を添加することで表面の平坦性が大幅に改善されていることがわかる。また MFM 像を見ると、MnBi 薄膜は図中に丸で示したような、磁気コントラストが中間色で磁性をもたないか、あ

るいは垂直磁化膜になっていない領域がある。それに対して MnBiCu 薄膜はそのような領域がなく、磁氣的に均一な膜となっていることがわかる。ビットパターン膜として実用化するためには表面平坦性の更なる改善が必要であるが、イオン照射型ビットパターン構造を作製し、その基礎的特性を評価するという点においては十分な平坦性、均一性をもっていると考えられる。

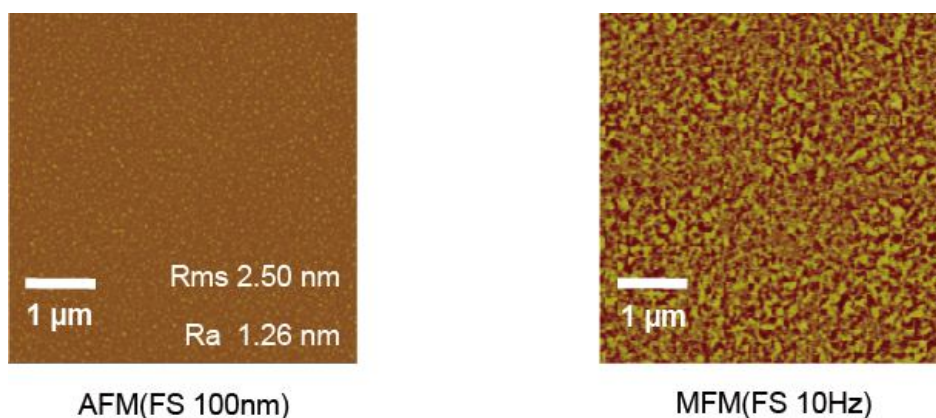


図 4-14 (Mn<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>)<sub>75</sub>Bi<sub>25</sub> (15 nm) 薄膜の AFM 像 (左), MFM 像 (右)

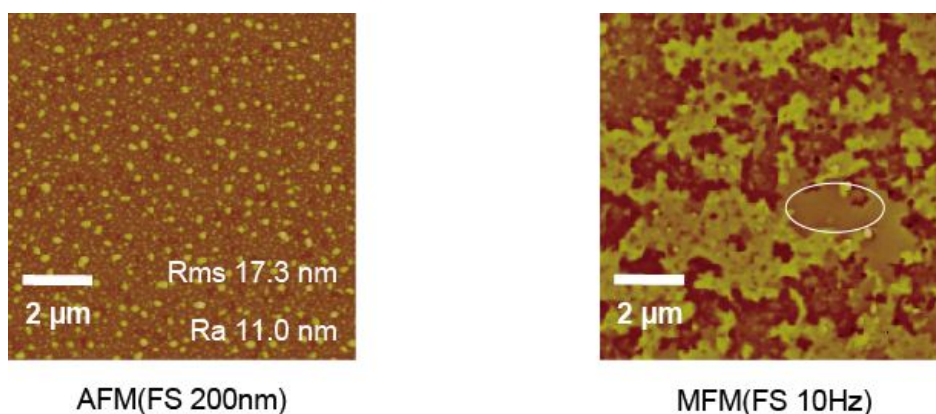


図 4-15 Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> 薄膜の AFM 像 (左), MFM 像 (右)

## §4.3 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性変化

### 4.3.1 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性変化

前節で述べた (Mn<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>)<sub>75</sub>Bi<sub>25</sub> (15 nm) 膜に 30 keV で加速された Kr<sup>+</sup>イオンを照射して磁気特性の変化を調べた。ここで照射量は  $2 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> とした。図 4-16 にイオン照射による磁化ループの変化を示す。Kr<sup>+</sup>イオン照射前の MnBiCu 薄膜は飽和磁化  $M_s = 197$  emu/cc, 保磁力  $H_c = 3.5$  kOe 程度を示し, 角型比 1 の垂直磁化膜の磁化ループを示している。イオン照射量  $2 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> までは磁化曲線に変化は見られないが  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上で保磁力  $H_c$  が減少してくることがわかる。更に  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上で磁化も減少しはじめ,  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上では強磁性的な磁化曲線を示さなくなった。図 4-17 に  $M_s$ ,  $H_c$  の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性をまとめたものを示す。Kr<sup>+</sup>イオンの照射量を増していくと  $M_s$ ,  $H_c$  共に単調に減少していく様子が見られ, 照射量が  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上になると  $M_s$ ,  $H_c$  共にほぼゼロとなった。このような  $M_s$ ,  $H_c$  の照射量依存性は過去に検討された CrPt<sub>3</sub> 膜<sup>4)</sup>と同様である。この結果より MnBiCu 薄膜を非磁性化するのに必要な照射量を  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> とした。

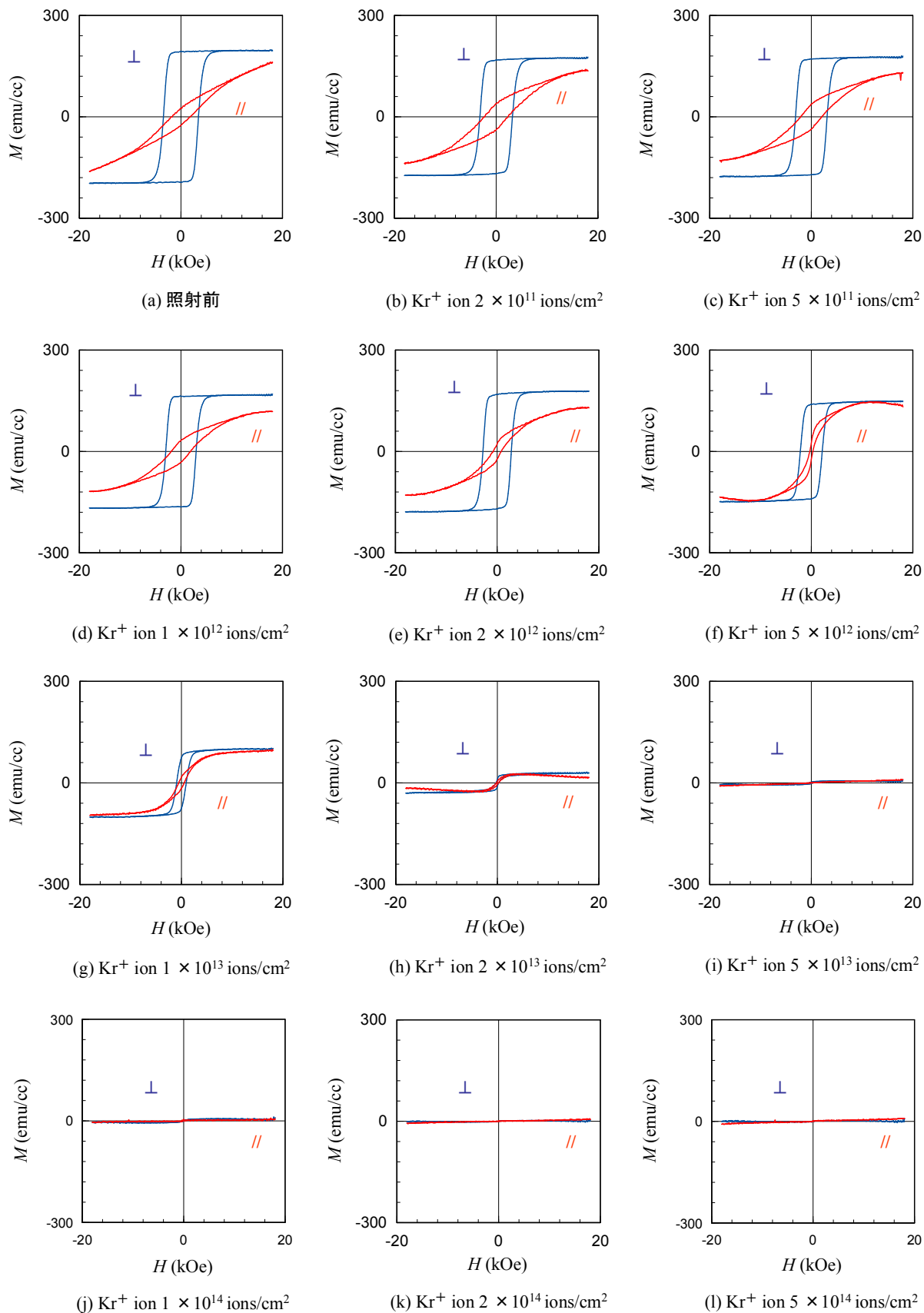


図 4-16 30 keV の  $\text{Kr}^+$  イオン照射による  $(\text{Mn}_{72}\text{Cu}_{28})_{75}\text{Bi}_{25}$  (15 nm) の磁化曲線の変化



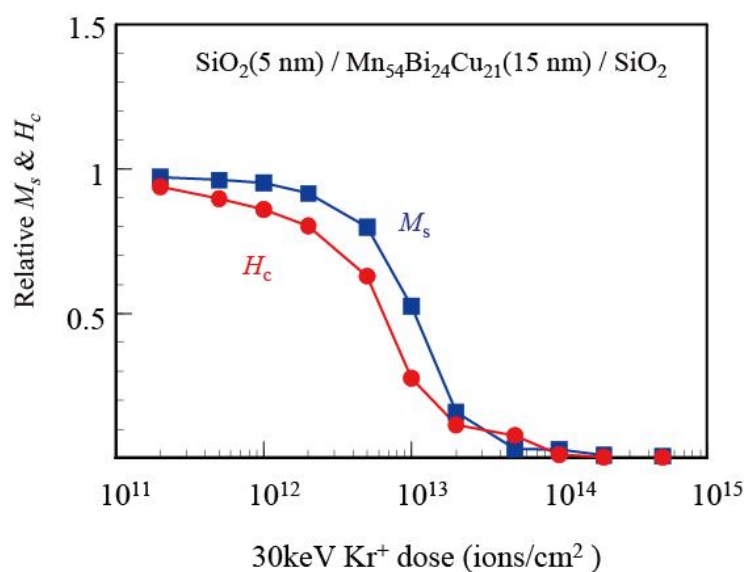


図 4-17 MnBiCu (15 nm) 薄膜の磁化，保磁力の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性

### 4.3.2 Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気異方性変化

図 4-18 にトルク磁力計により室温で測定した MnBiCu 膜の膜面垂直方向のトルク曲線の Kr<sup>+</sup>イオン照射による変化を示す．ここで磁界 (15 kOe) を膜法線方向に加えたときを  $\theta = 0^\circ$  としている．トルク曲線の符号から照射量  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 以下の試料においては膜法線方向を容易軸としていることがわかる．照射量を増やすにしたがってトルク曲線の振幅が小さくなっていることがわかる．これらの変化と飽和磁化  $M_s$  の変化から求めた磁気異方性定数  $K_u$  のイオン照射量依存性を図 4-19 (b) に示す． $K_u$  は，トルク曲線の振幅から見積もられる実効垂直異方性定数  $K_{eff}$  に形状異方性  $2\pi M_s^2$  を加えたものである．磁化，保磁力のイオン照射量依存性 (図 4-19(a)) は，ほぼ同じ変化を示し， $M_s$ ， $H_c$  が消失する  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射量で垂直磁気異方性も消失していることがわかる．

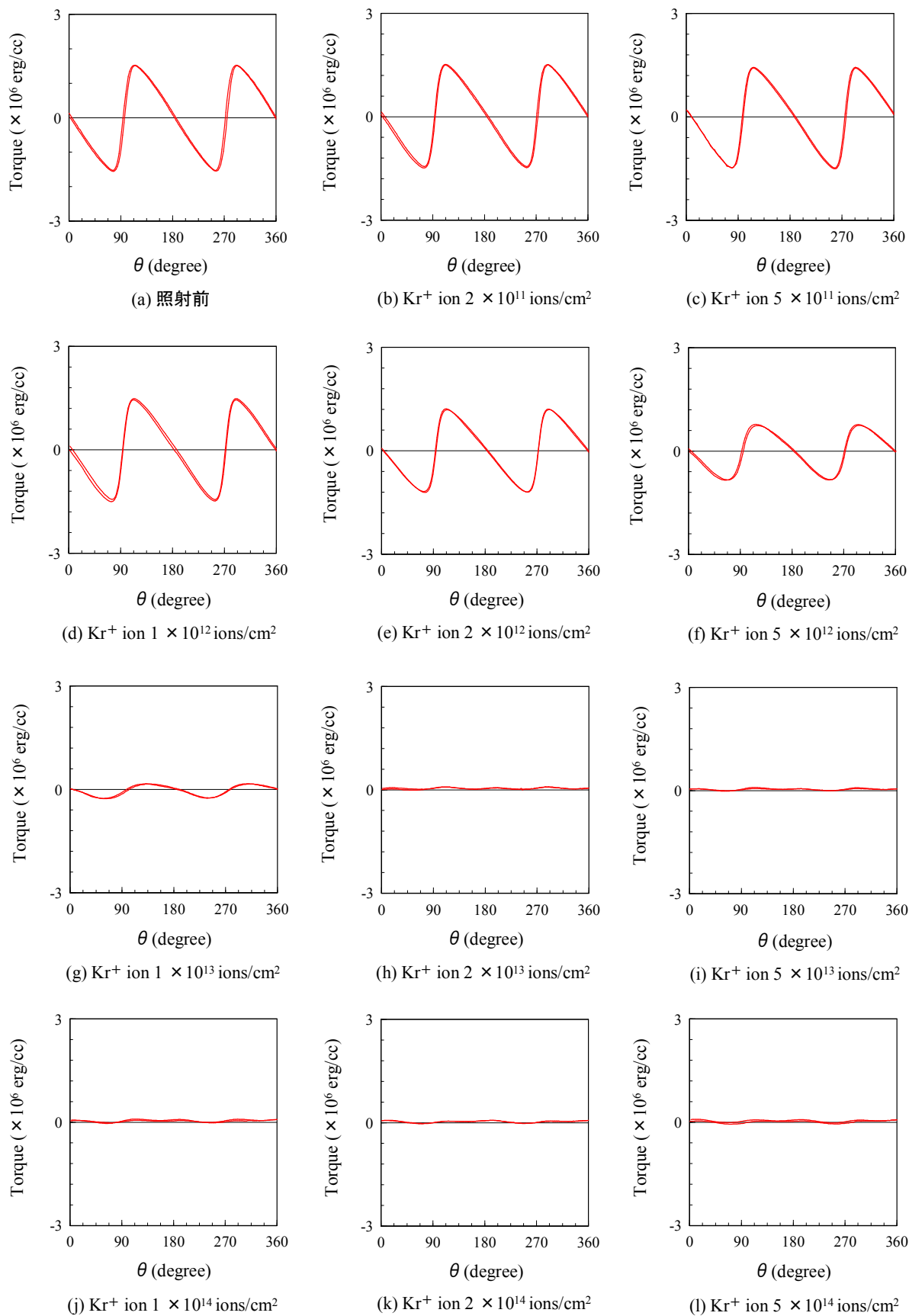


図 4-18 30keV  $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜のトルク曲線の変化

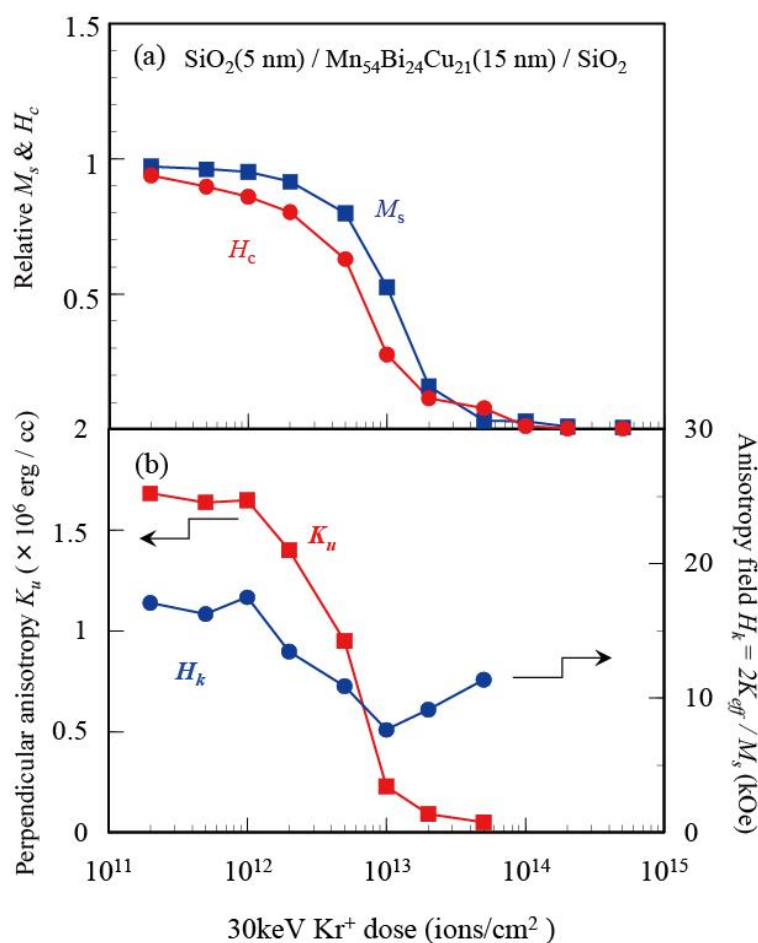


図 4-19 MnBiCu 薄膜へ 30 keV Kr<sup>+</sup>イオンを照射した際の(a)飽和磁化  $M_s$ , 保磁力  $H_c$  (照射前の値を 1 に規格化), (b)垂直磁気異方性定数  $K_u$ , 異方性磁界  $H_k$  の照射量依存性

図 4-19(b) は,  $Mn_{54}Cu_{25}Bi_{21}$  (15 nm) 薄膜の垂直磁気異方性定数  $K_u$  と異方性磁界  $H_k$  の照射量依存性を示している. ここで, 異方性磁界  $H_k$  は  $H_k = 2K_{eff} / M_s$  から算出した. なお,  $K_{eff}$  は実効垂直磁気異方性定数であり,  $K_{eff} = K_u - 2\pi M_s^2$  である. 飽和磁化  $M_s$ , 保磁力  $H_c$ , 異方性定数  $K_u$  の照射量依存性とは異なり, 異方性磁界  $H_k$  は照射量を増加してもそれほど減少せず,  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射においても 9 kOe 以上の値が得られている. これは  $K_{eff}$  の減少が  $M_s$  にほぼ比例していることを意味する. エッチング法によりビットパターン媒体を作製する場合, 再付着等によりビット周辺に磁化は存在するが異方性磁界の小さな領域

が生じて、これがビットごとの磁気特性のばらつきの原因になると考えられている。一方、イオン照射の場合、ビット周辺にダメージ領域が存在したとしても、この領域の  $H_k$  はビット内部の  $H_k$  と同程度であるため、各ビットの磁気特性への影響が小さくなるものと期待される。

### 4.3.3 $Kr^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の結晶構造変化

図 4-20 に  $Kr^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の結晶構造の変化を X 線回折を用いて測定した結果を示す。 $Kr^+$ イオン照射前は、強磁性の立方晶構造に起因する MnBiCu の 222 のピークや、511, 440 などのピークが見られる。今回の組成は  $Mn_{54}Bi_{25}Cu_{21}$  とこれまで報告されている  $Mn_3Bi_4Cu_4$  膜<sup>1)</sup>に比べ Mn リッチであるが XRD プロファイルは立方晶 MnCuBi 膜のものと同様であり、今回の薄膜も MnCuBi 膜と同様の構造をとっていると考えられる。これらのピーク強度は  $Kr^+$ イオンを照射に伴って減少し、磁化が消失する照射量  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> においてピークも消失していることがわかる。図 4-21 に MnBiCu 222 のピーク強度比（照射前の強度を 1 と規格化したもの）の  $Kr^+$ イオン照射量依存性を示す。比較のため示した飽和磁化、保磁力の  $Kr^+$ イオン照射量依存性（図上段）と比べると、 $M_s$ ,  $H_c$  値が急激に減少し始める  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 付近から MnBiCu 222 のピーク強度も減少しており、磁化、保磁力が消失する  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> で 222 ピーク強度もゼロになっていることがわかる。MnBiCu 222 ピークは主に Bi の規則的配列により生じていることから  $Kr^+$ イオン照射により Bi の規則配列がくずれ、強磁性から常磁性に遷移したものと考えられる。

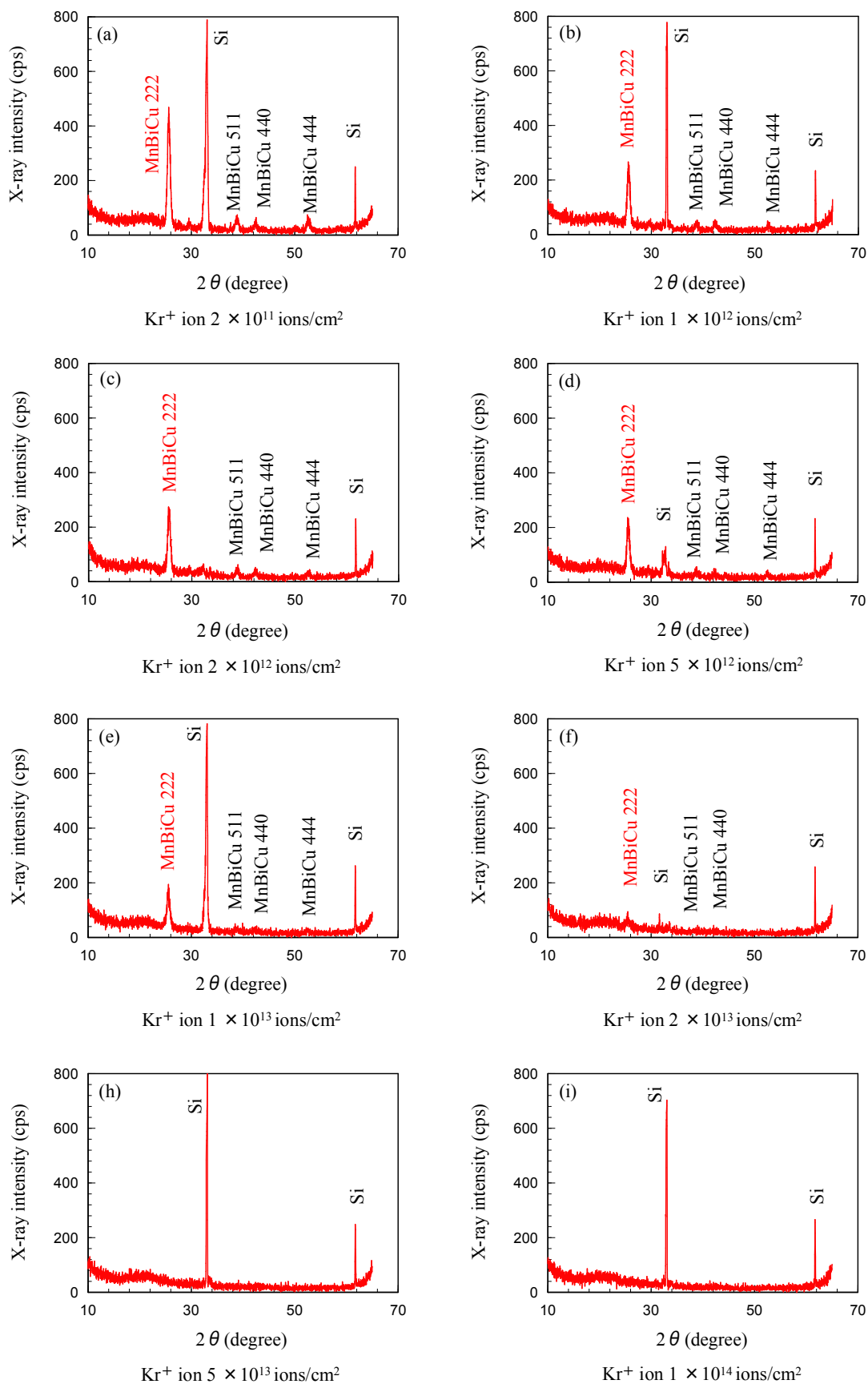


図 4-20 30 keV  $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBiCu 膜 (15 nm) の X 線回折プロファイルの変化

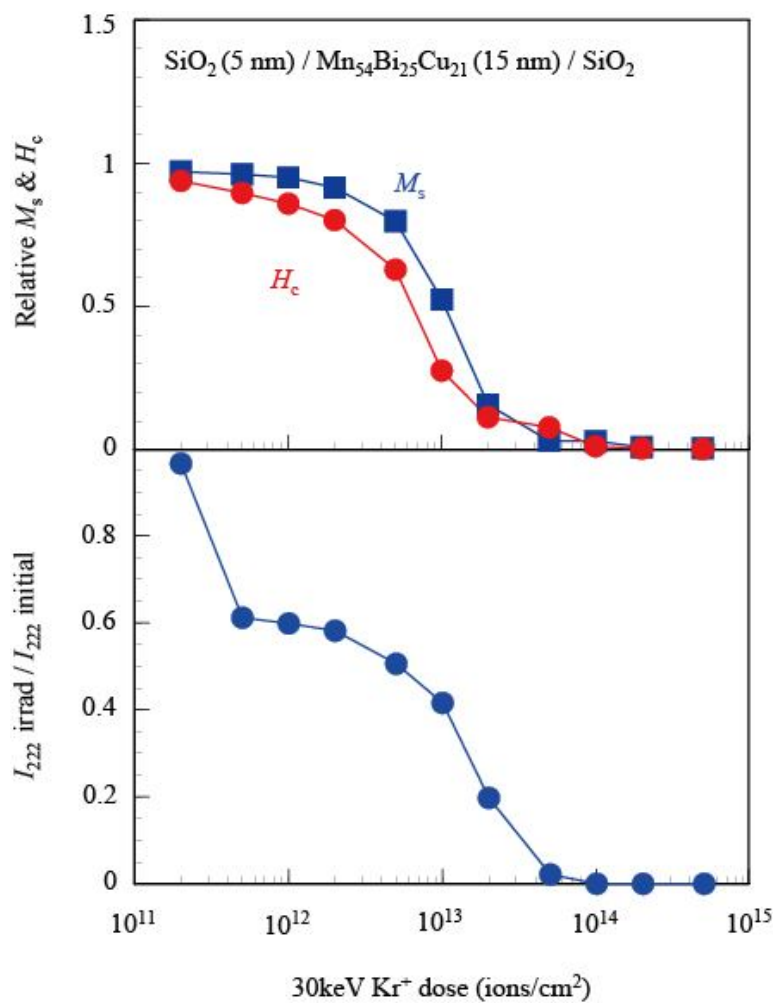


図 4-21 MnBiCu 222 ピーク強度比の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性 (下段).

比較のため M<sub>s</sub>, H<sub>c</sub> の Kr<sup>+</sup>イオン照射量依存性 (上段) も示す.

#### 4.3.4 $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の表面形状と磁区構造変化

図 4-22, 4-23 に 30 keV の  $\text{Kr}^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の AFM と MFM 像の変化を示す. イオン照射前 (図 4-22) の膜表面の平均面粗さ  $R_a$  の値は  $R_a = 1.79 \text{ nm}$  であり, 磁化が消失する  $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  イオン照射後も  $R_a = 1.79 \text{ nm}$  と変化していない. これは,  $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  程度の低ドーズのイオン照射では膜の表面形状はほとんど影響されないことを意味する. 図 4-23 の MFM 像では, 明暗のコントラストは膜法線方向に磁化が向いた磁区を示している. 照射前の磁区幅の平均値はおよそ 110 nm であり膜全体にほぼ一様な構造となっている. MnBi では磁気コントラストに不均一性が見られた (図 3-16 参照) が, MnBiCu 膜ではこのような不均一性はほとんど見られない. また, 照射量  $2 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$  から  $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  まではコントラストに大きな差は見られないが, 飽和磁化, 保磁力が大幅に減少する  $2 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  照射後においては磁気コントラストはほぼ消失している.

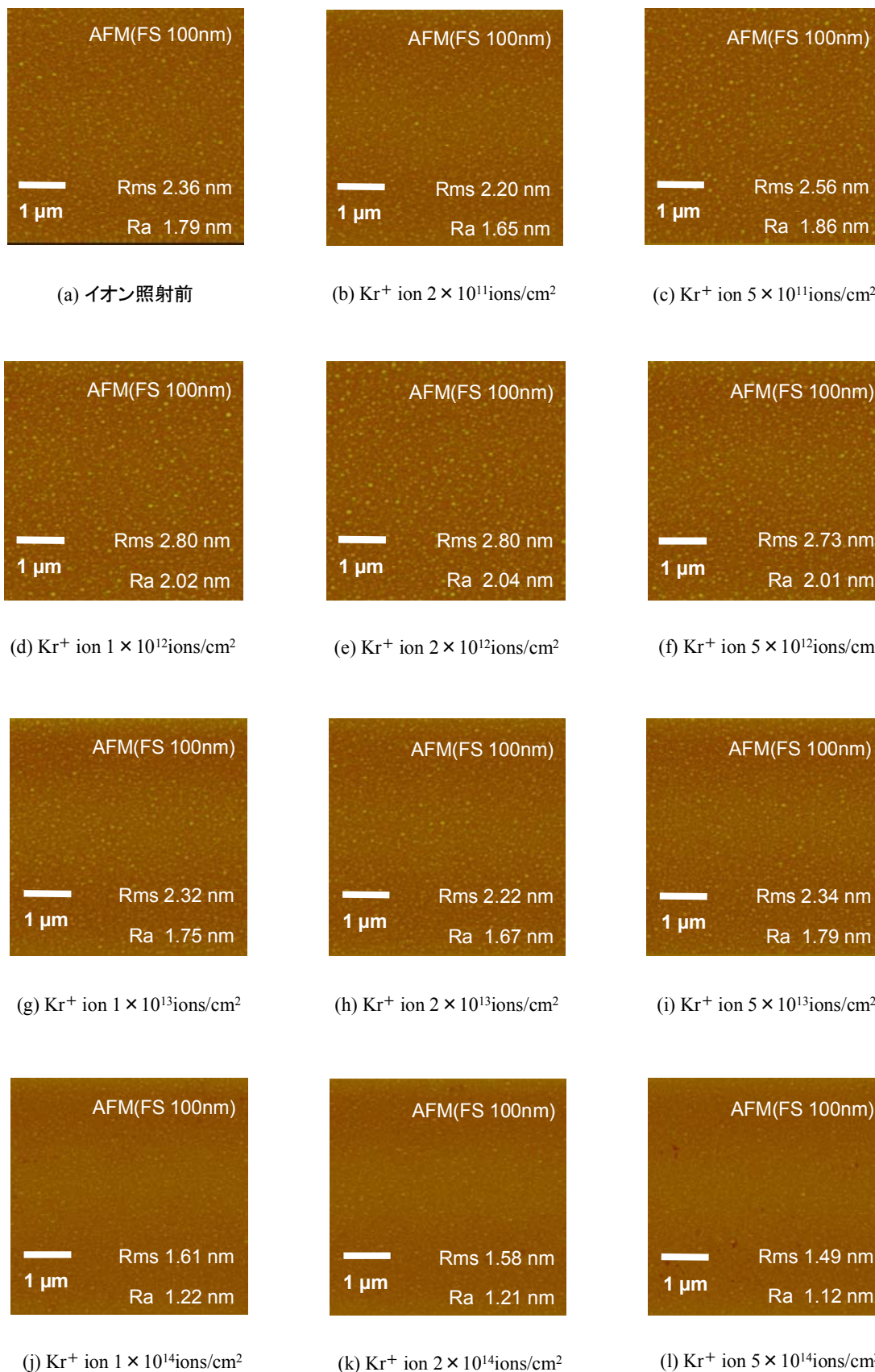


図 4-22 30 keV  $\text{Kr}^+$ イオン照射による量ごとの MnBiCu 薄膜 (15 nm) の AFM の変化



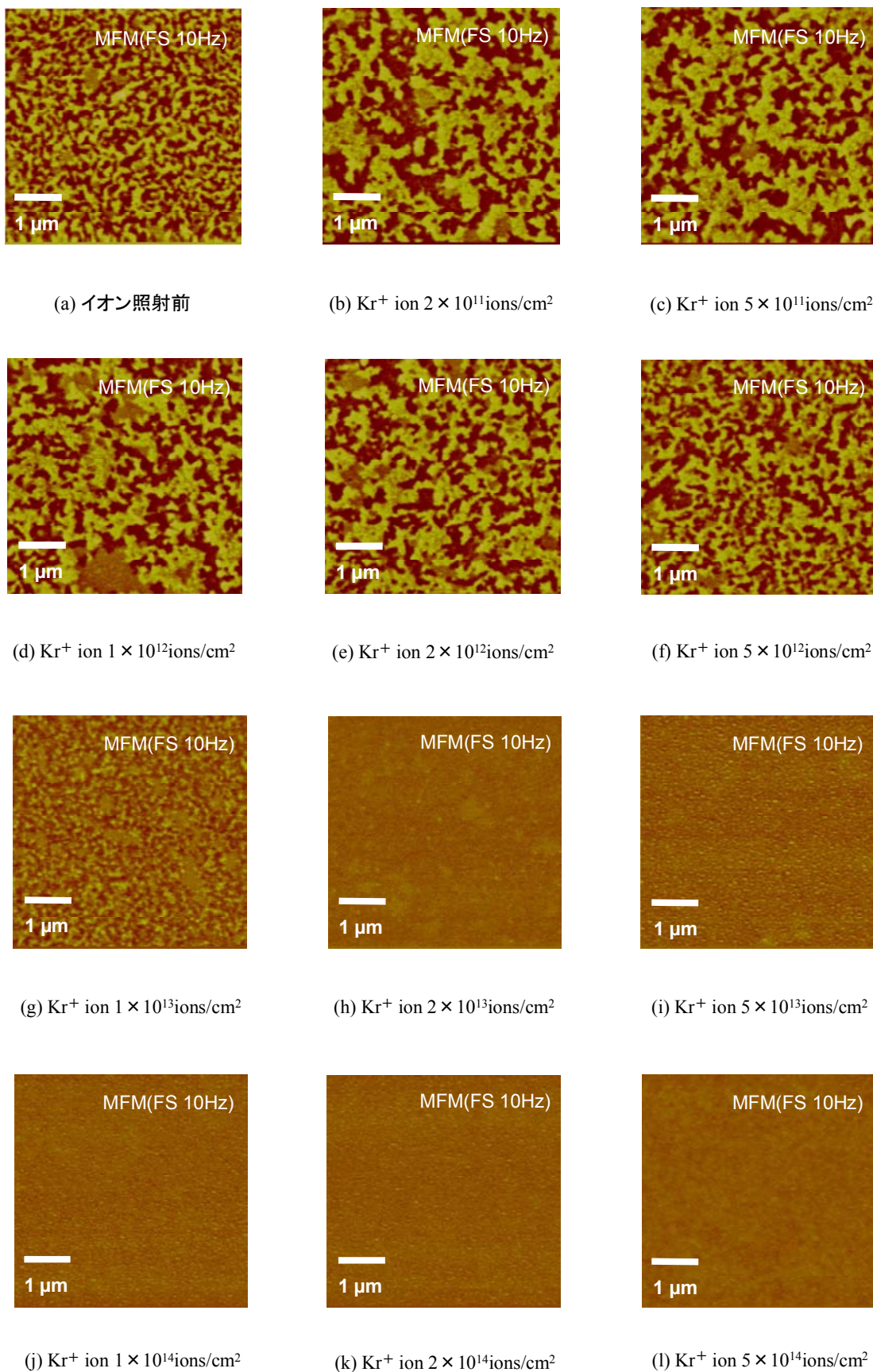


図 4-23 30 keV  $\text{Kr}^+$ イオン照射による量ごとの MnBiCu 薄膜 (15 nm) の MFM 像の変化

## §4.4 まとめ

本章では、MnBiCu 薄膜(15 nm) のスパッタ成膜とその磁気特性およびイオン照射による磁気特性制御について述べた。マグネトロンスパッタ法により作製した Mn-Cu/Bi 多層膜を 350°C で熱処理することで SiO<sub>2</sub>(5 nm)/MnBiCu(15 nm) 薄膜を作製した。作製した Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm) 薄膜は、飽和磁化が最大 215 emu/cc 程度、保磁力が 3.5 kOe 程度の値を示した。この Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm)薄膜の異方性をトルク磁力計を用いて評価したところ、室温で  $1.8 \times 10^6$  erg/cc 程度の高い垂直磁気異方性を持つことを確認した。

30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm) 薄膜に照射したところ、照射量  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度で保磁力が、 $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度で飽和磁化がそれぞれ減少し始め、 $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射で飽和磁化、保磁力ともに消失した。飽和磁化  $M_s$ 、保磁力  $H_c$ 、垂直磁気異方性定数  $K_{eff}$  の照射量依存性は照射量を増すとともに減少し、 $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> で全て 0 となるという同様の傾向を示したが、 $2K_{eff}/M_s$  により見積もった異方性磁界  $H_k$  は照射量を増加してもあまり減少せず、 $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射においても 9 kOe 以上の値を保持した。これは  $K_u$  の減少が  $M_s$  にほぼ比例していることを意味する。このことより、イオン照射型パターン媒体のビット周辺にダメージ領域が存在したとしても、この領域の  $H_k$  はビット内部の  $H_k$  と同程度であると考えられ、ビットの磁気特性にあまり影響を与えないことが期待される。照射前後の X 線回折プロファイルを調べたところ、照射前には MnBiCu 薄膜が強磁性を持つときに特徴的な立方晶系の 222 ピーク等が見られたが、照射後にはこれらのピークは消失した。この MnBiCu 222 ピークは図 1-31 のように Bi 原子が立方格子のサイトを占めることにより生じる。つまり、イオン照射によりこの Bi の規則的配列が変化し、強磁性から常磁性へと遷移したことが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) A. Katsui, "Magnetic and magneto optic properties of ferromagnetic MnCuBi thin films", J. Appl. Phys. 47 (1976) 3609.
- 2) K. Chida, B. Tsujiyama, A. Katsui, K. Egashira, "Magneto optical memory experiments on a rotating Mn-Cu-Bi disk medium", IEEE Transactions on Magnetics, vol. Mag-13, No. 3, pp. 982-988, (1977).
- 3) J. C. Suits, G. B. Street, Kenneth Lee, and J. B. Goodenough, "Crystallography, magnetism, and band structure of  $Mn_5Ni_2Bi_4$ -type compounds", Phys. Rev. B 10, pp. 120–127 (1974).
- 4) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, and S. Iwata, "Modification of magnetic properties and structure of  $Kr^+$  ion-irradiated  $CrPt_3$  films for planar bit patterned media", J. Appl. Phys., vol. 106, no. 5, 053908 (2009).

## 第5章 イオン照射パターン膜の磁区構造と その磁化反転過程

### §5.1 序

前章では、スパッタ成膜と 350°C の熱処理により作成した MnBiCu (15 nm) 薄膜に 30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを照射し、その構造と磁気特性の変化を調べた。イオン照射前の MnBiCu (15 nm) 薄膜の磁化は 215 emu/cc、保磁力は 3.5 kOe 程度であり、大きな垂直磁気異方性を示す膜が得られた。また、MnBiCu 薄膜の磁化、保磁力、磁気異方性は Kr<sup>+</sup>イオン照射量  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度で消失することが確認された。さらに、MnBiCu 膜の表面粗さ  $R_a$  は 1.79 nm 程度と第3章で述べた MnBi に比べかなり改善された、MnBiCu 膜の磁区像は一様な磁気コントラストを示すこと、この磁気コントラストがイオン照射により完全に消失することが分かった。磁気記録媒体への応用のためには  $R_a$  は 1 nm 以下が必要と考えられ、更なる平坦性の改善が必要であるが、イオン照射による MnBiCu 膜のパターン化を検討するには十分な膜質が得られている。

そこで本章では、MnBiCu 薄膜を用いたイオン照射型ビットパターン媒体を試作し、その表面形状、磁区構造について検討を行った。ついで、MnBiCu ビットパターン膜の磁界印加後の磁区構造からビットパターン膜の磁化反転過程の評価を行った。

## §5.2 Kr<sup>+</sup>イオン照射によるビットパターン作製

ビットパターン作製方法としては、2.2.2 節で述べたように MnBiCu 薄膜の上にレジストを塗布し、その後電子ビーム露光によりレジストパターンを形成した。図 5-1 ~ 図 5-8 に EB 露光によりさまざまなビットサイズ、ピッチサイズ、露光ドーズ量で作製したレジストパターンの SEM 像を示す。図 5-1 ~ 図 5-6 からわかるように、ビットサイズ 150 nm × 150 nm 以上のときはレジストと膜表面との間で明瞭なコントラストが見られ、レジストパターンはきれいに形成されていることがわかる。しかし、図 5-7, 図 5-8 のようにビットサイズが 100 nm × 100 nm を下回るとレジストと膜表面のコントラストが不明瞭となり、十分なレジスト膜厚が保たれていない可能性がある。ビットパターン膜作製にはレジストパターンがきれいに形成されている必要があるため、100 nm 以下のビットサイズについては MnBiCu 膜の平坦性およびレジストパターン作製条件を更に検討する必要があると考えられる。

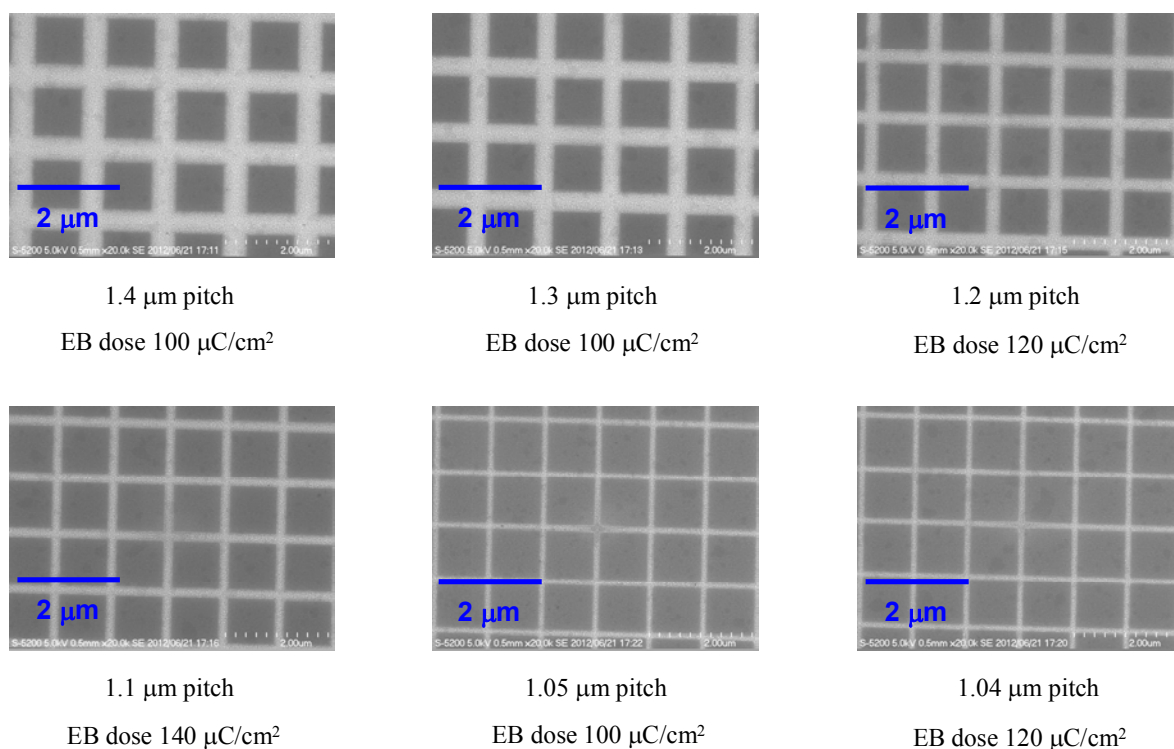
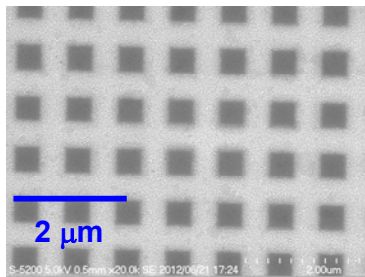
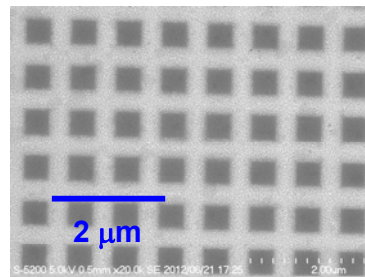


図 5-1 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

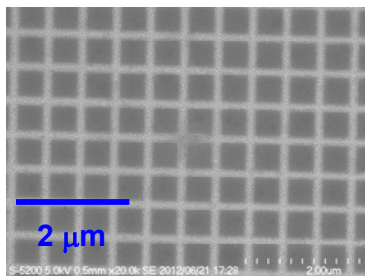
ビットサイズは 1 μm × 1 μm.



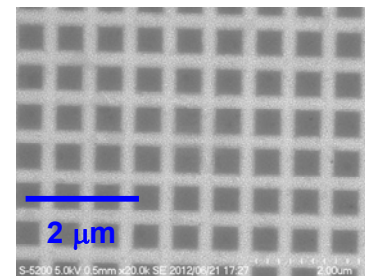
900 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



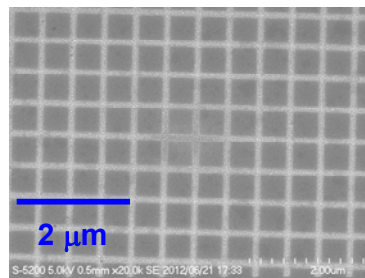
800 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



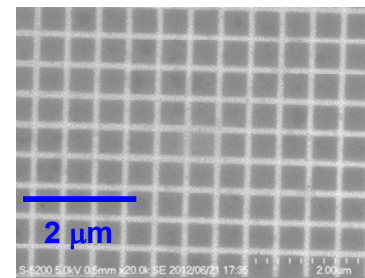
600 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



700 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



550 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

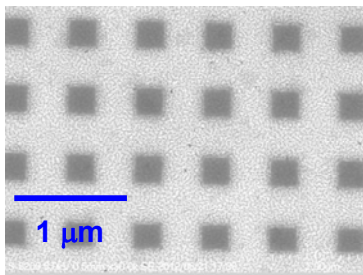


540 nm pitch  
EB dose 120  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

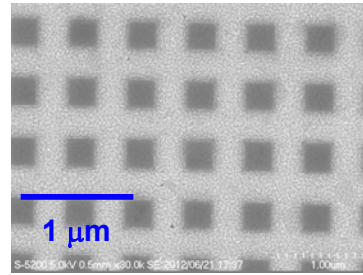
図 5-2 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

ビットサイズは 500 nm  $\times$  500 nm.

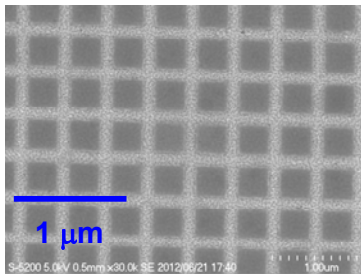




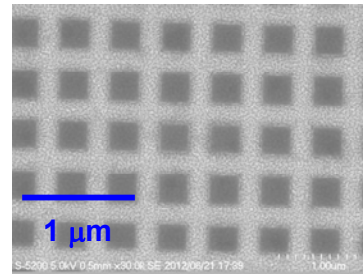
800 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



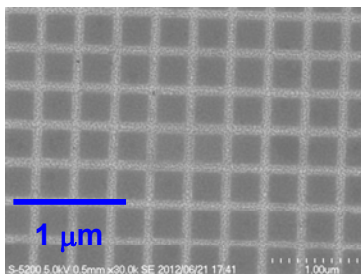
700 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



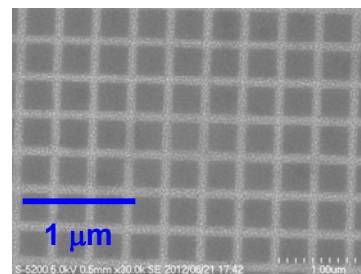
500 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



600 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



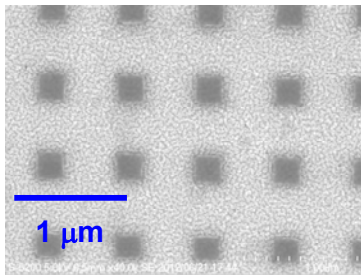
450 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



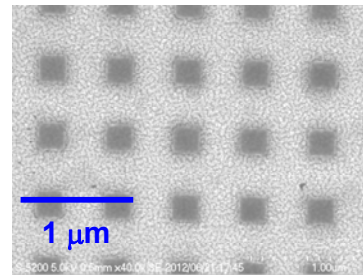
440 nm pitch  
EB dose 120  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

図 5-3 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

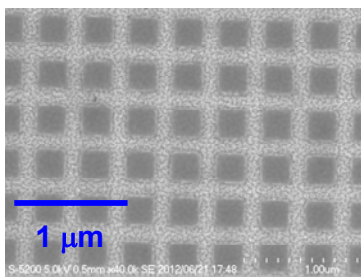
ビットサイズは 400 nm × 400 nm.



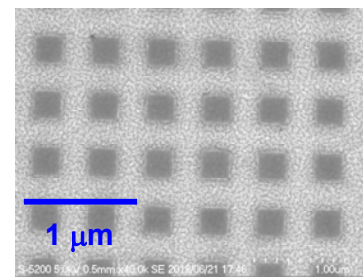
700 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



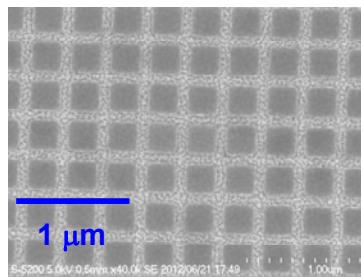
600 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



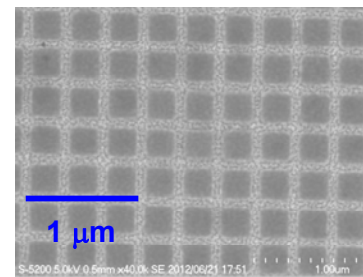
400 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



500 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



350 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

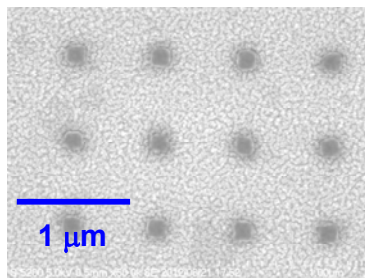


340 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

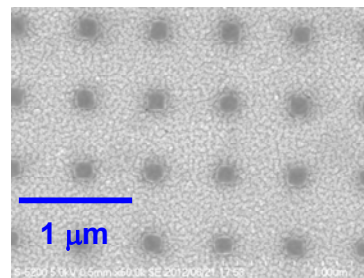
図 5-4 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

ビットサイズは 300 nm × 300 nm.

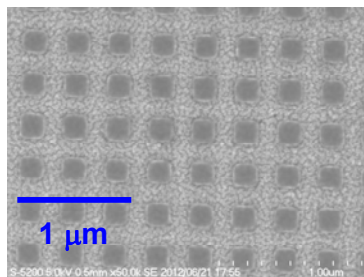




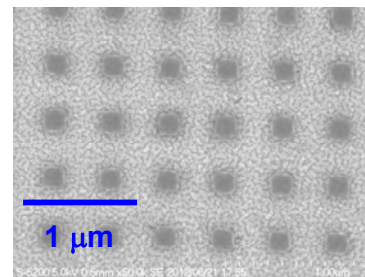
600 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



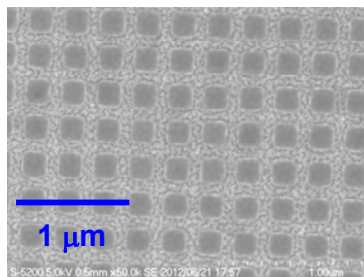
500 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



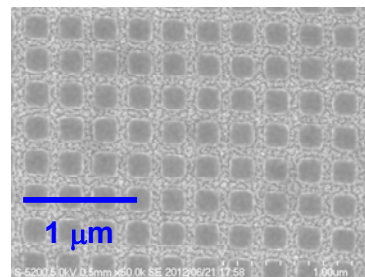
300 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



400 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



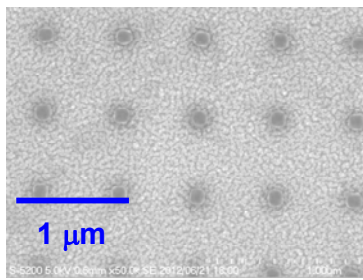
250 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



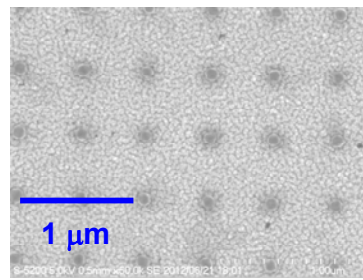
240 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

図 5-5 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

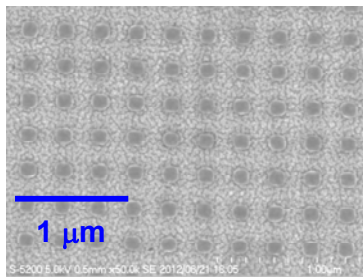
ビットサイズは 200 nm  $\times$  200 nm.



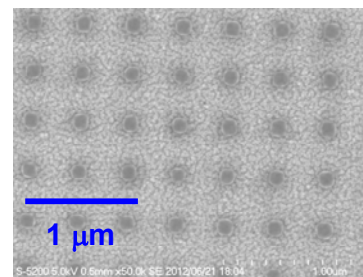
550 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



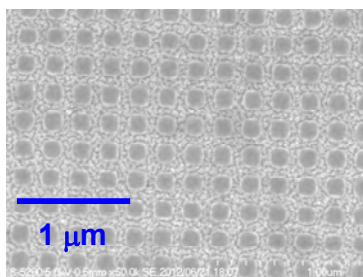
450 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



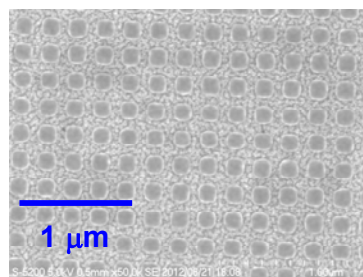
250 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



350 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



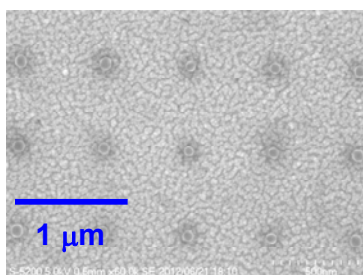
200 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



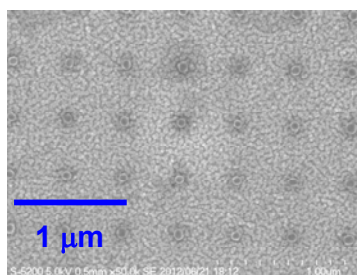
190 nm pitch  
EB dose 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

図 5-6 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

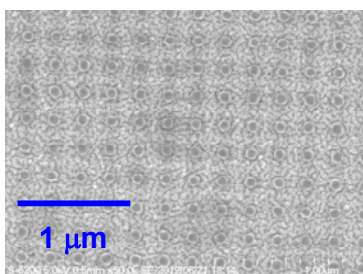
ビットサイズは 150 nm × 150 nm.



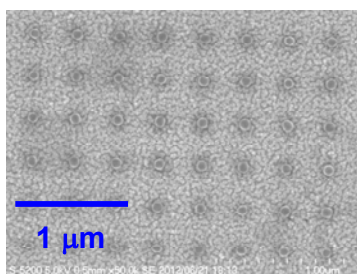
500 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



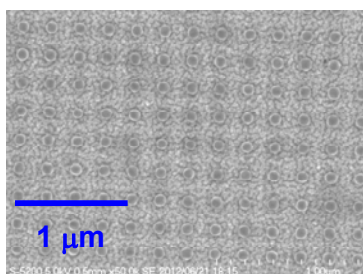
400 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



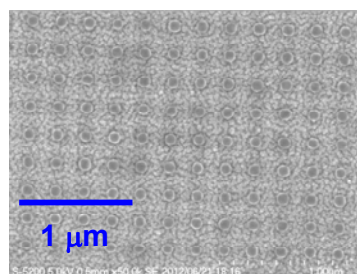
200 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



300 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



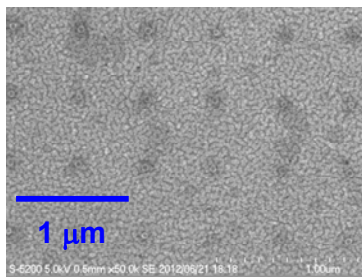
150 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



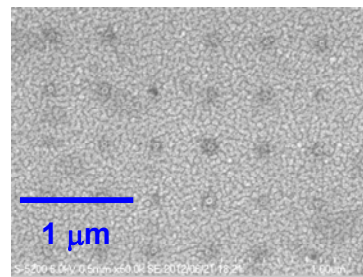
140 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

図 5-7 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

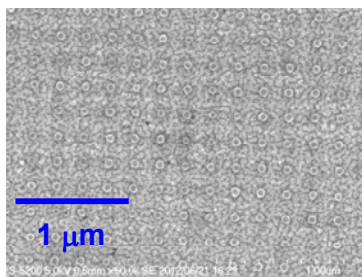
ビットサイズは 100 nm × 100 nm.



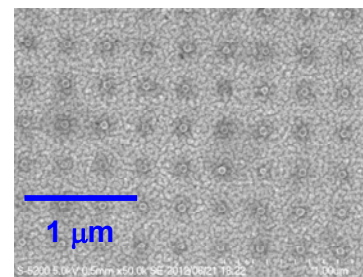
480 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



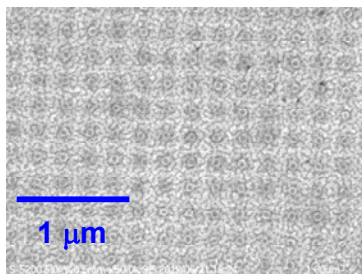
380 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



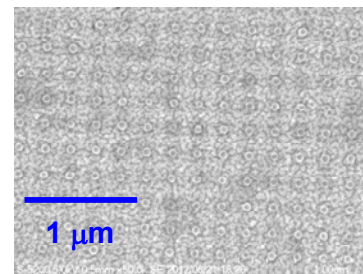
180 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



280 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



130 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



120 nm pitch  
EB dose 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

図 5-8 ビットパターン状レジストパターンの SEM 像

ビットサイズは 90 nm  $\times$  90 nm.

電子ビーム露光により MnBiCu (15 nm) 膜上に作製したレジストパターンをマスクとして 30 keV の  $\text{Kr}^+$  イオン照射した後、薬液でレジストを剥離した。図 5-9 ~ 図 5-14 にさまざまなビットサイズの MnBiCu ビットパターン膜の AFM および MFM 像を示す。ビットサイズはそれぞれ  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ,  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ ,  $400\ \text{nm} \times 400\ \text{nm}$ ,  $300\ \text{nm} \times 300\ \text{nm}$ ,  $200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm}$ ,  $150\ \text{nm} \times 150\ \text{nm}$  である。AFM 像において、ビットの端部にレジスト残渣が見られるが、それ以外の部分でイオン照射部と非照射部の高さを比べると照射部、非照射部で高低差は認められなかった。レジスト残渣が見られた理由は  $\text{Kr}^+$  イオン照射によってレジストが部分的に変質し、薬液による剥離が難しくなったためであると考えられる。パターン膜の作製に用いた  $5 \times 10^{13}\ \text{ions/cm}^2$  という照射量は非常に少なく、これによる膜エッチング量は 0.2 原子層分以下と見積もられ、AFM で観測できる段差は生じないと考えられる。MFM 像をみると、ビットの部分では磁気コントラストが生じているが、スペースの部分では磁気コントラストが消失している。MnBiCu のビット部分はレジストで覆われ  $\text{Kr}^+$  イオンが照射されていないため、強磁性相を維持しており、反対にスペース部分は  $\text{Kr}^+$  イオン照射されて MnBiCu の結晶構造が変化し、非磁性となっていることがわかる。ビットパターン構造はビットサイズ 150 nm まで確認できた。これ以下のサイズではビット部の磁気コントラストがほとんど確認できなかった。ビットサイズ 100 nm 以下ではイオン照射を遮蔽するのに十分な膜厚のレジストパターンが形成できず、このためイオン照射による磁気パターンが作製できなかったものと考えられる。MnBiCu 膜の平坦性およびレジストパターン作製条件の更なる検討により、より微細な MnBiCu ビットパターン膜が得られるものと考えられる。



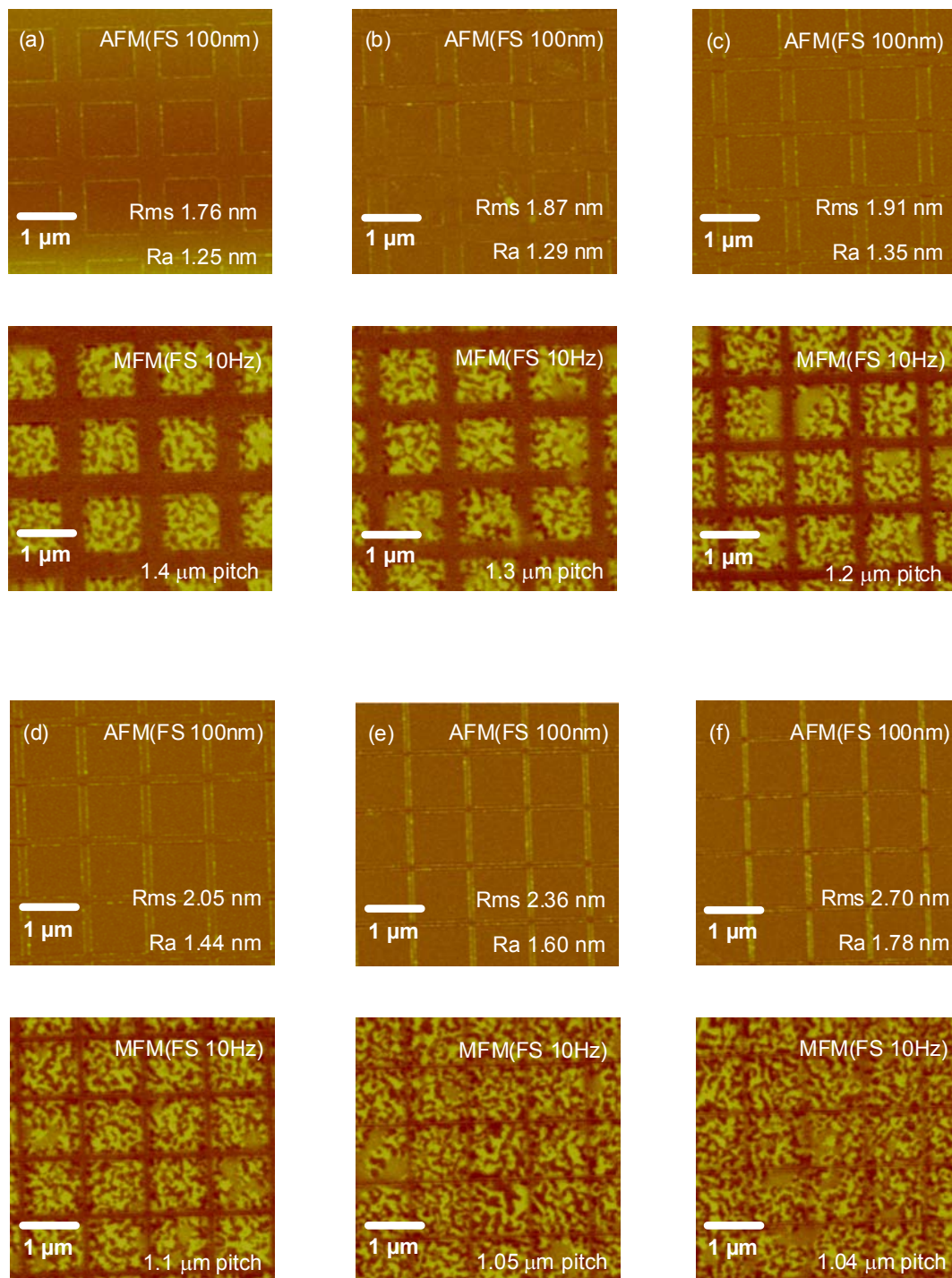


図 5-9 Kr<sup>+</sup>イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)

ビットサイズは 1 μm × 1 μm.

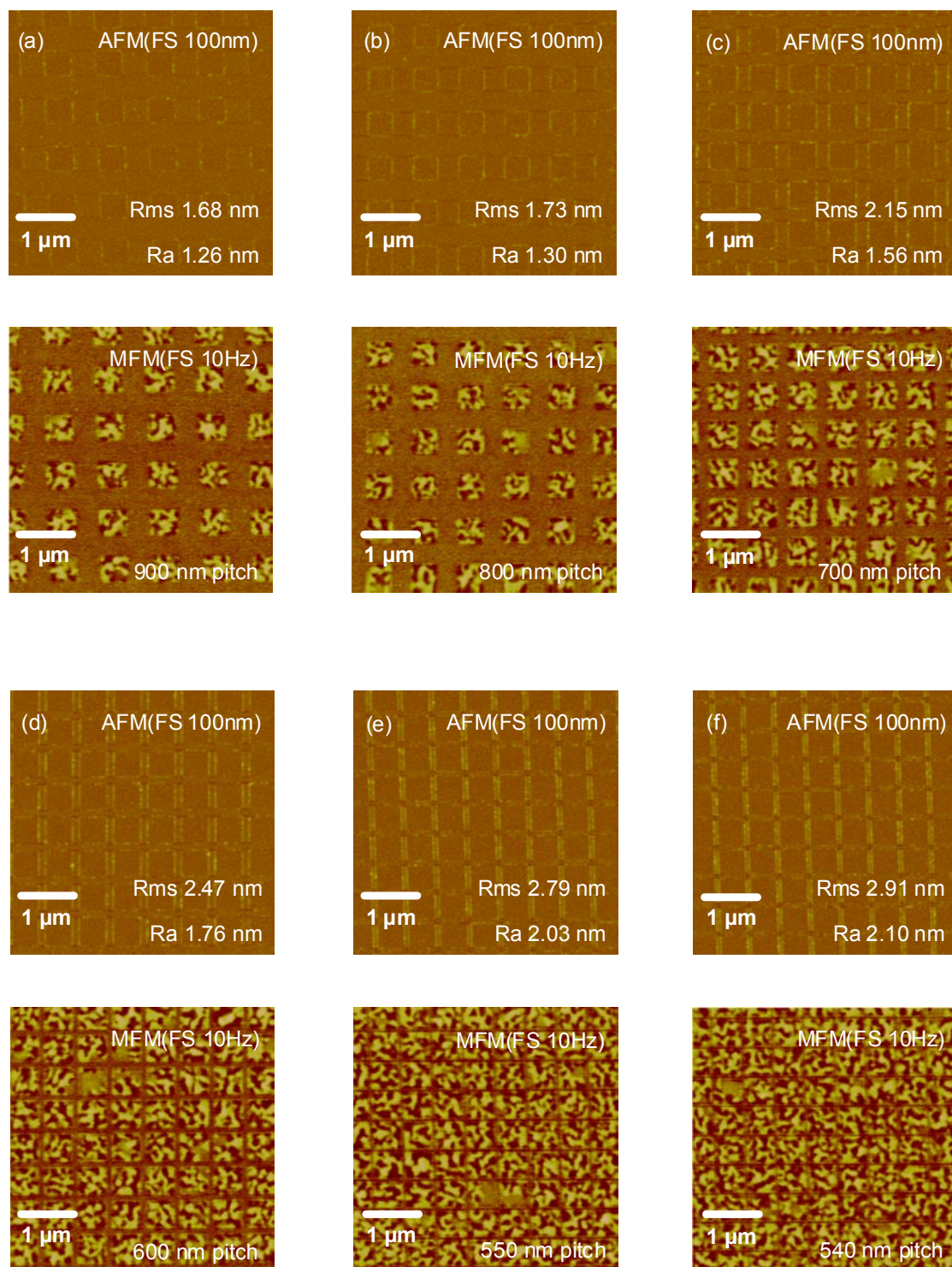


図 5-10  $\text{Kr}^+$ イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)

ビットサイズは  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ .



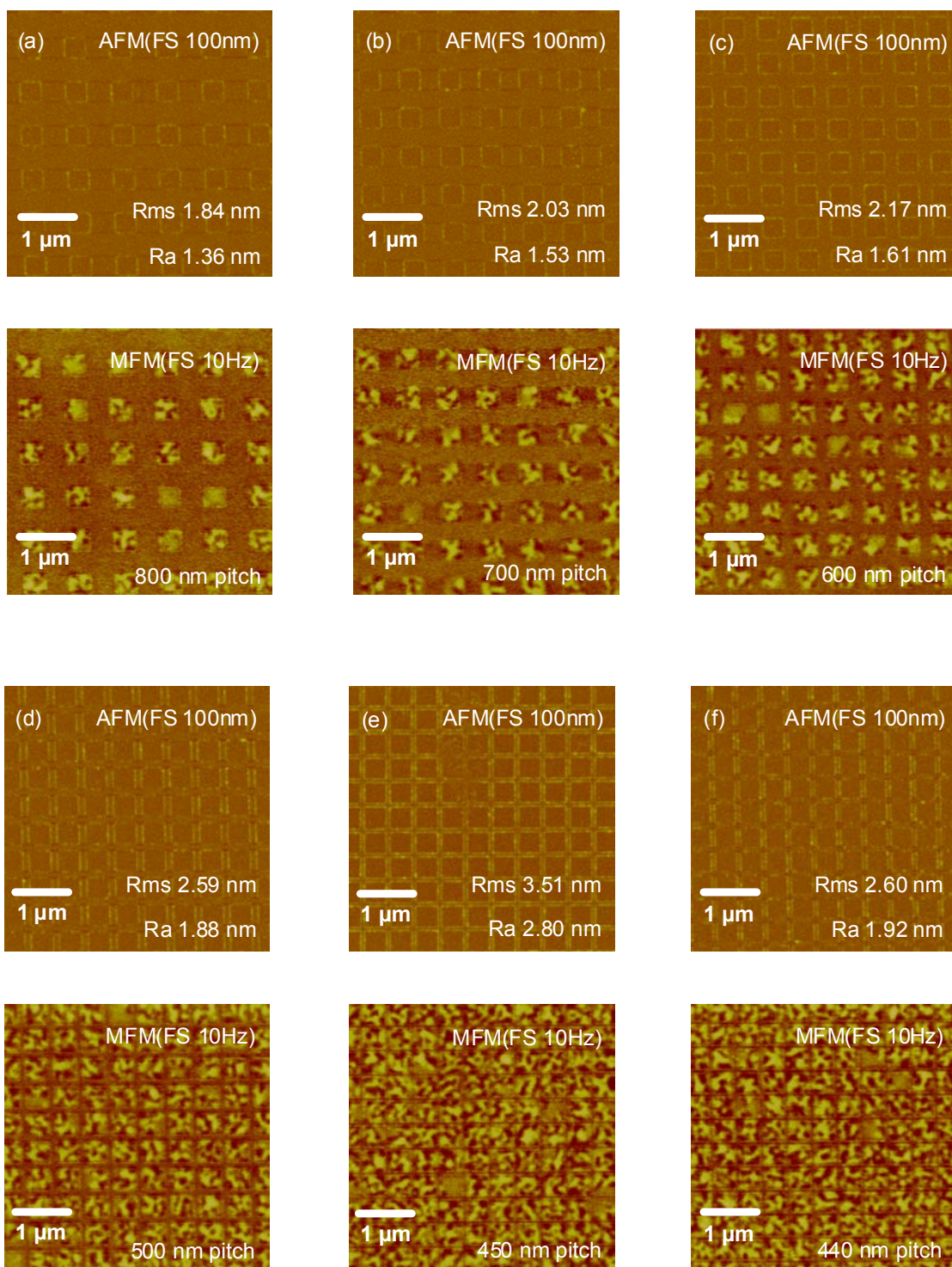


図 5-11  $\text{Kr}^+$ イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)

ビットサイズは  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ .



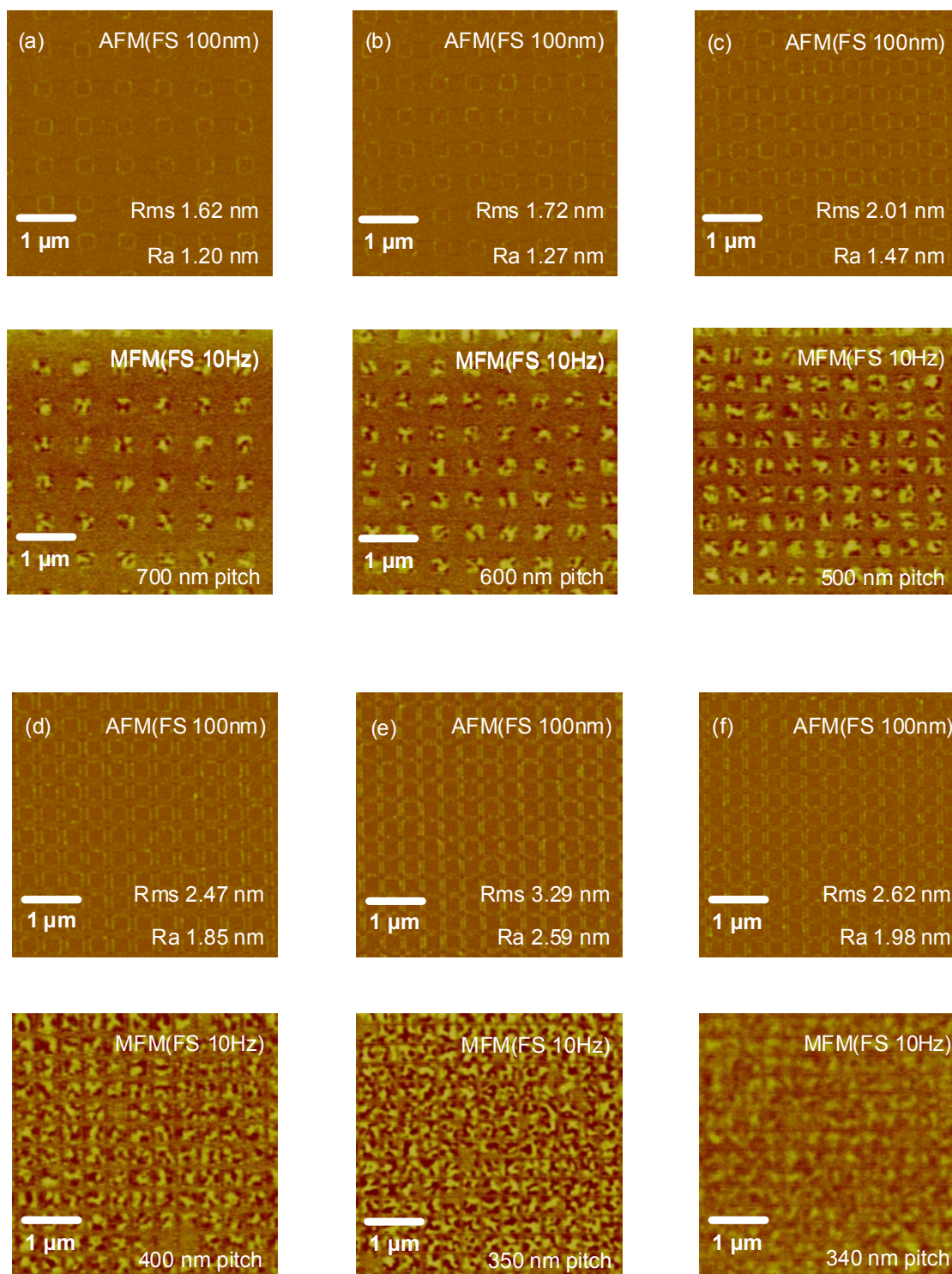


図 5-12 Kr<sup>+</sup>イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)

ビットサイズは 300 nm × 300 nm.

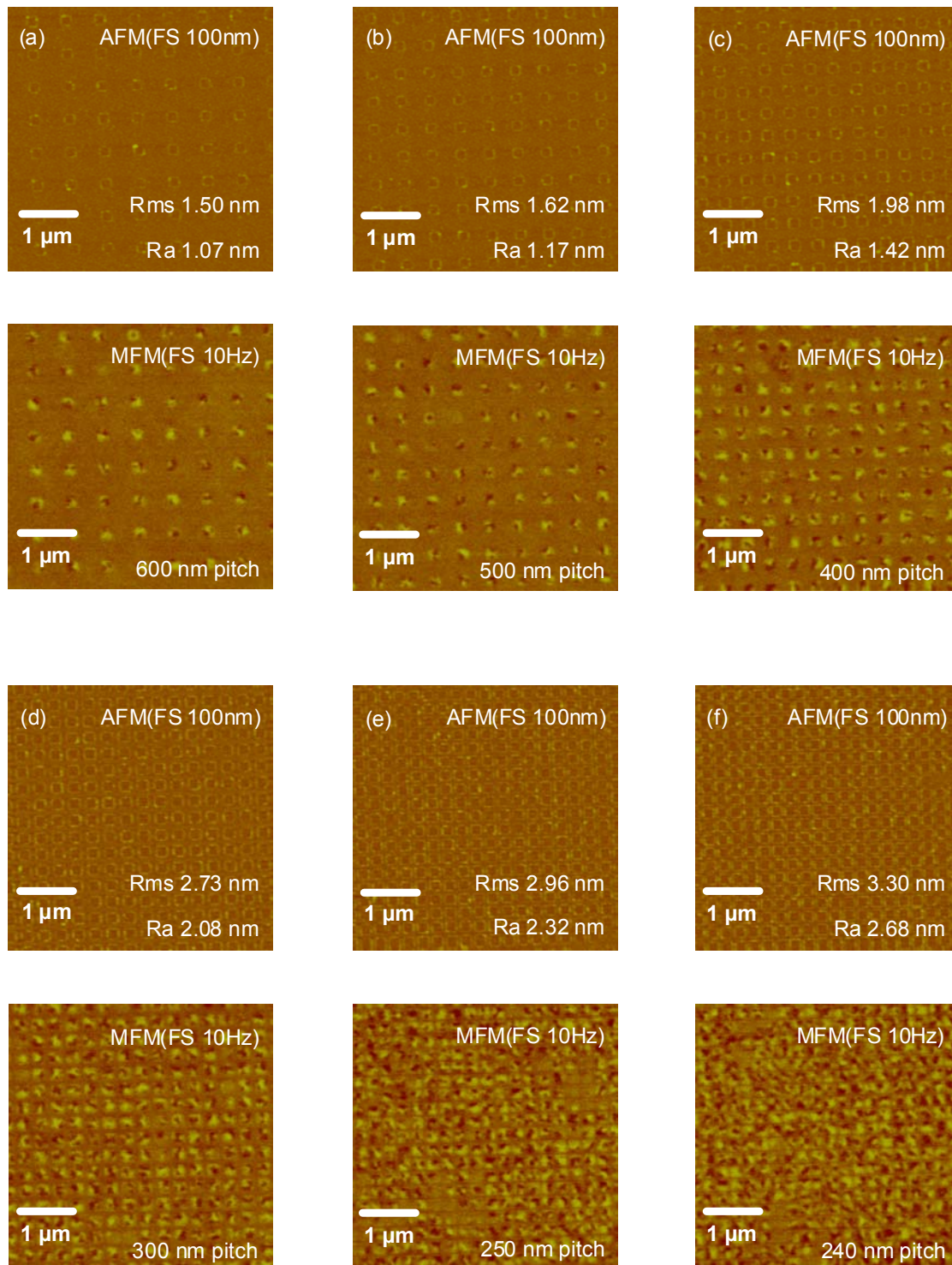


図 5-13 Kr<sup>+</sup>イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)

ビットサイズは 200 nm × 200 nm.



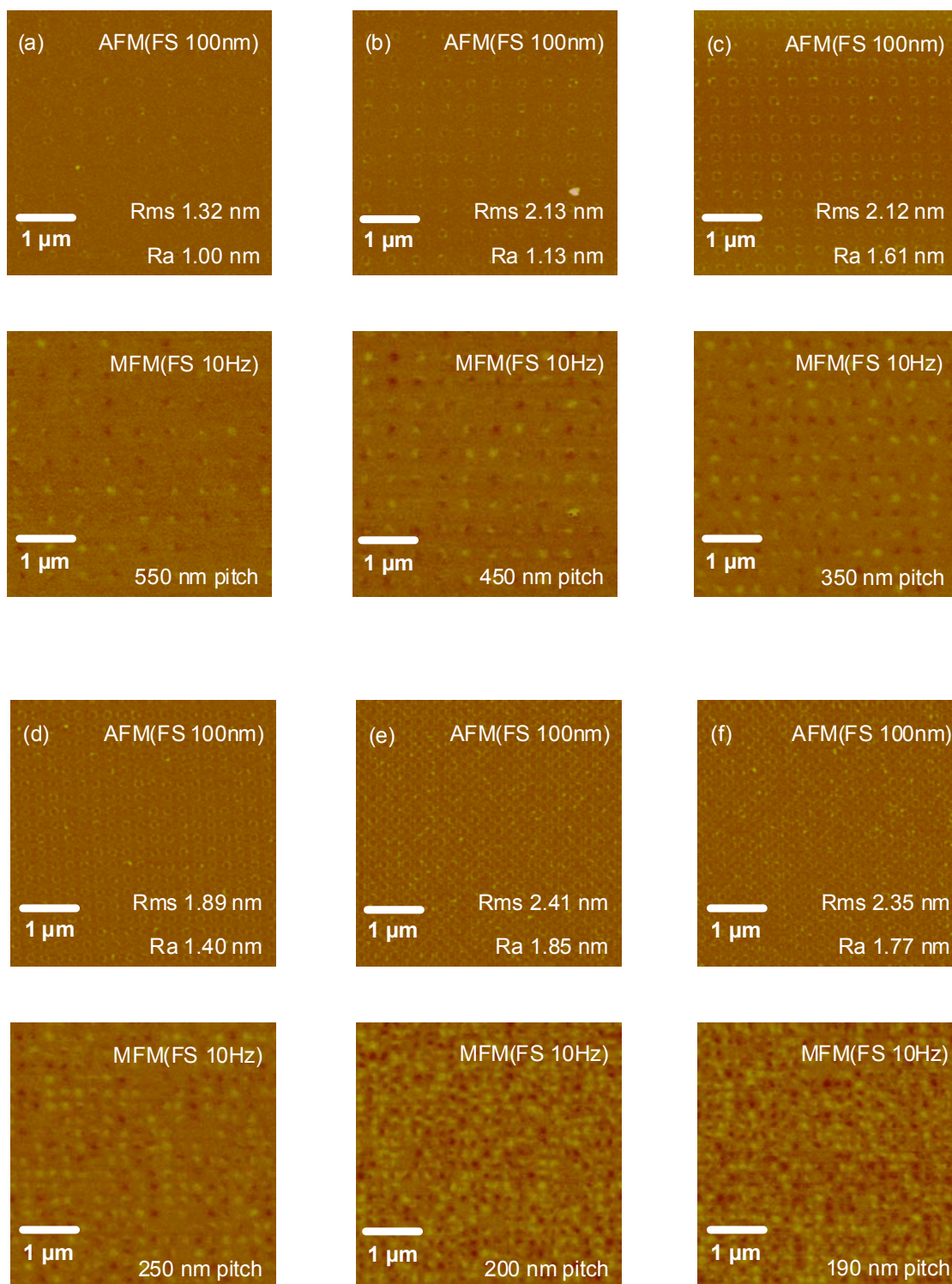


図 5-14  $\text{Kr}^+$ イオン照射 MnBiCu ビットパターン膜の AFM 像 (上), MFM 像 (下)  
 ビットサイズは  $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ .

本研究では、MnBiCu ビットパターン膜はビットサイズ 150 nm まで作製することができたが、このサイズにおいても多磁区構造となった (図 5-14 参照)。これは MnBiCu 膜の磁気異方性が大きく、単磁区臨界サイズが 150 nm 以下であるためと考えることができる。なお、一部のビットのコントラストがスペース部と同じとなっているが、これは MnBiCu の磁気特性に未だ不均一性が存在するためと考えられる。MnBi に Cu を添加することで膜の均一性は大幅に改善されたが、実用化のためには更なる成膜条件の検討が必要だと考えられる。

### §5.3 MnBiCu ビットパターン膜の磁化反転過程の観察

前節で示したように、パターン化したレジスト膜を通して  $Kr^+$  イオン照射することで MnBiCu ビットパターン膜が作製できることがわかった。ここでは、イオン照射により作製した MnBiCu ビットパターン膜の磁化反転過程を調べるために磁界印加後の MFM 像を観察した。観察は、

- (1) 膜面垂直方向に-20 kOe の磁界をかけ、パターンの磁化を一方向に飽和させる。
- (2) 膜面垂直方向に+1 kOe の磁界をかけた後、ゼロ磁界中で MFM 像を観察する。
- (3) 正方向の磁界強度を少しずつ増加させ、同様にゼロ磁界中で MFM 像を観察する。
- (4) ビットパターンが完全に反転するまで (3) の手順を繰り返し観察する。

という手順で行った。

図 5-15 はビットサイズ  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、ピッチサイズ  $1.2\ \mu\text{m} \times 1.2\ \mu\text{m}$ 、図 5-16 はビットサイズ  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ 、ピッチサイズ  $700\ \text{nm} \times 700\ \text{nm}$ 、図 5-17 はビットサイズ  $400\ \text{nm} \times 400\ \text{nm}$ 、ピッチサイズ  $600\ \text{nm} \times 600\ \text{nm}$ 、図 5-18 はビットサイズ  $300\ \text{nm} \times 300\ \text{nm}$ 、ピッチサイズ  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$  の MnBiCu パターン膜の磁界印加後の MFM 像である。印加した磁界は図中の右下に示している。図 5-15(a) -20 kOe の図に丸で示したような中間色のコントラストを持つ領域は、膜の磁気特性が均一になっておらず、垂直磁化膜になっていない部分と考えられる。それぞれの図において、磁界を加えるにしたがって徐々に明部のコントラストが暗部になり、ビット内の磁化が反転していく様子が観察できる。MFM 像からビットの磁化反転は、まず反転核が形成され、それが拡大していく核形成—磁壁移動型であることがわかる。磁界を増加していくと、+6.5 kOe 印加後には 9 割程度のビットが磁化反転している。なお、ビットの磁化反転核形成はほぼランダムな場所で起こっており、反転核の特定箇所（ビット端又は中心など）への偏りは見られない。この傾向はビットサイズ  $1\ \mu\text{m}$  から  $300\ \text{nm}$  においてほぼ同様であった。これは、今回作製した MnBiCu パターン膜のビットは互いに独立に磁化反転しており、ビット間の磁気的な結合がほとんどないことを意味する。

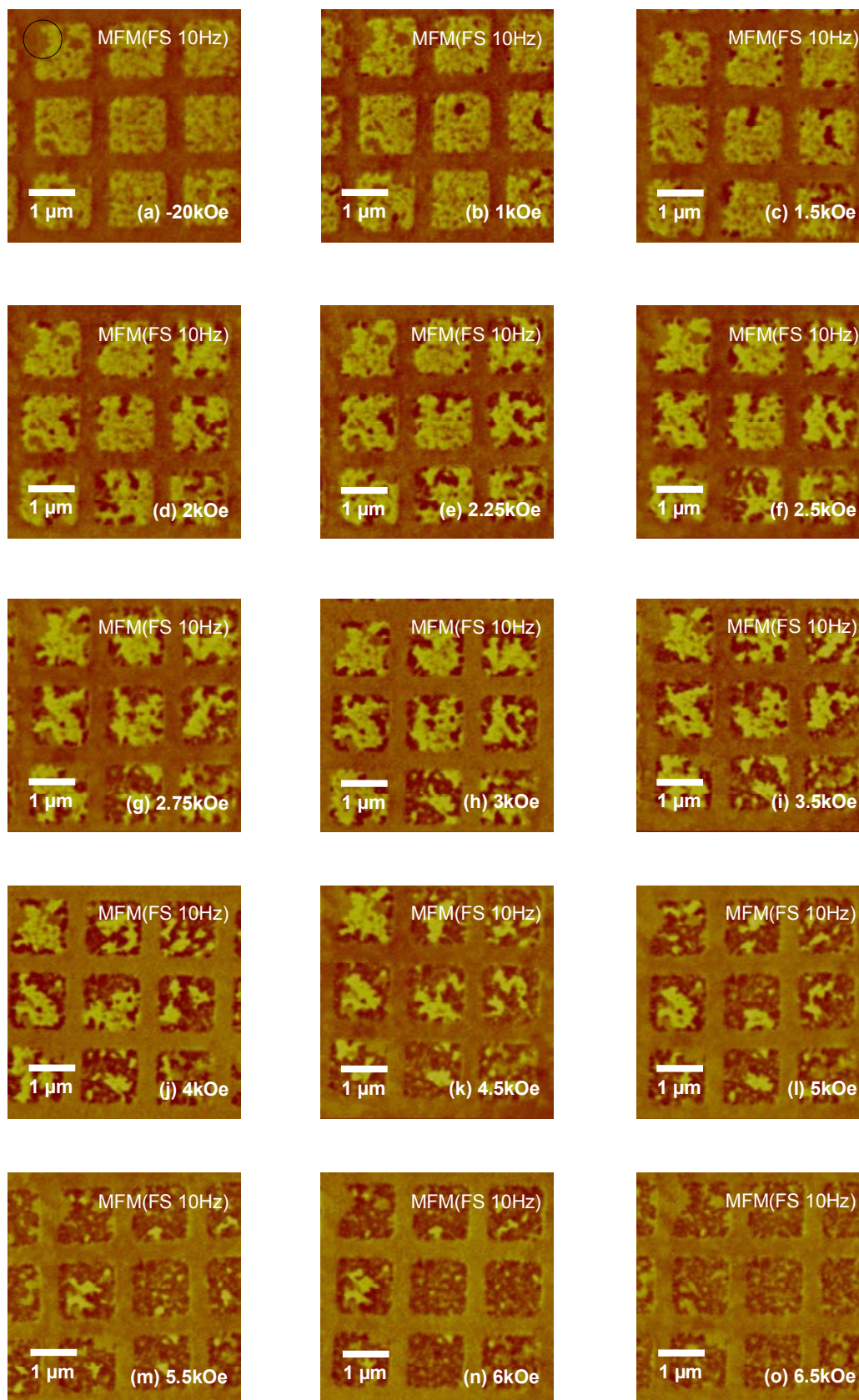


図 5-15 印加磁界ごとの MnBiCu ビットパターン膜の MFM 像

ビットサイズは  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , ピッチサイズは  $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$



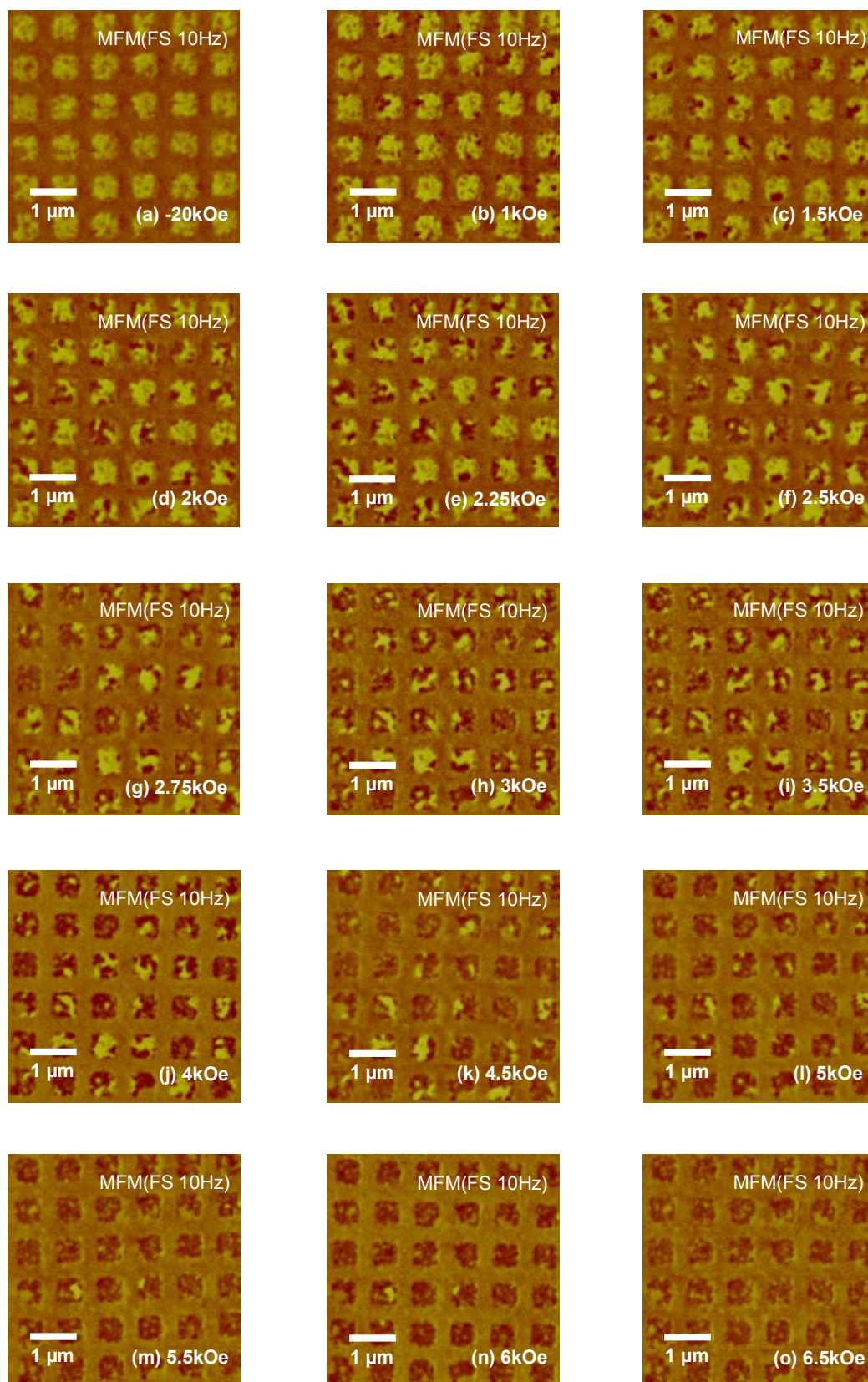


図 5-16 印加磁界ごとの MnBiCu ビットパターン膜の MFM 像  
ビットサイズは 500 nm × 500 nm, ピッチサイズは 700 nm × 700 nm

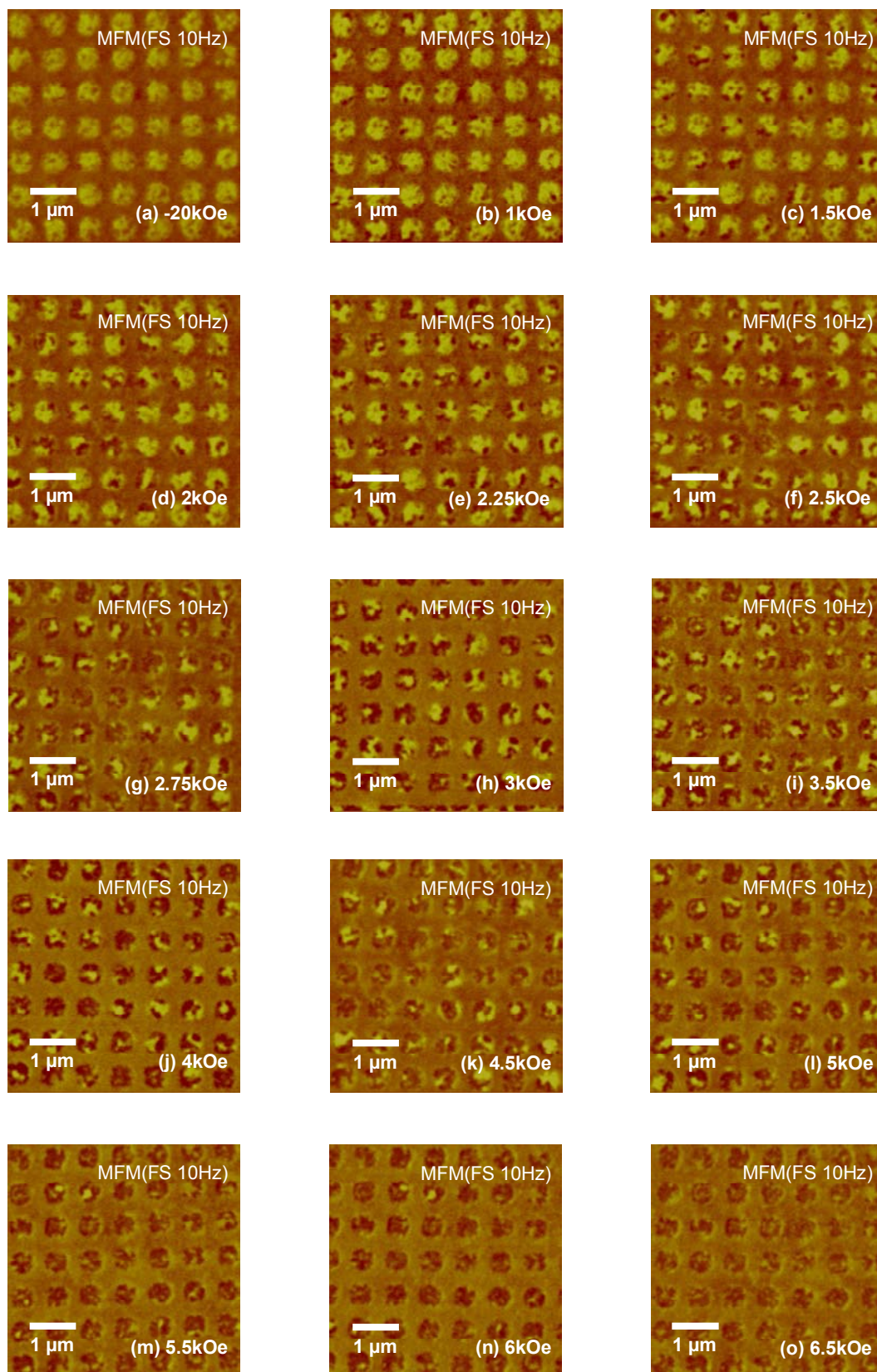


図 5-17 印加磁界ごとの MnBiCu ビットパターン膜の MFM 像  
ビットサイズは 400 nm × 400 nm, ピッチサイズは 600 nm × 600 nm



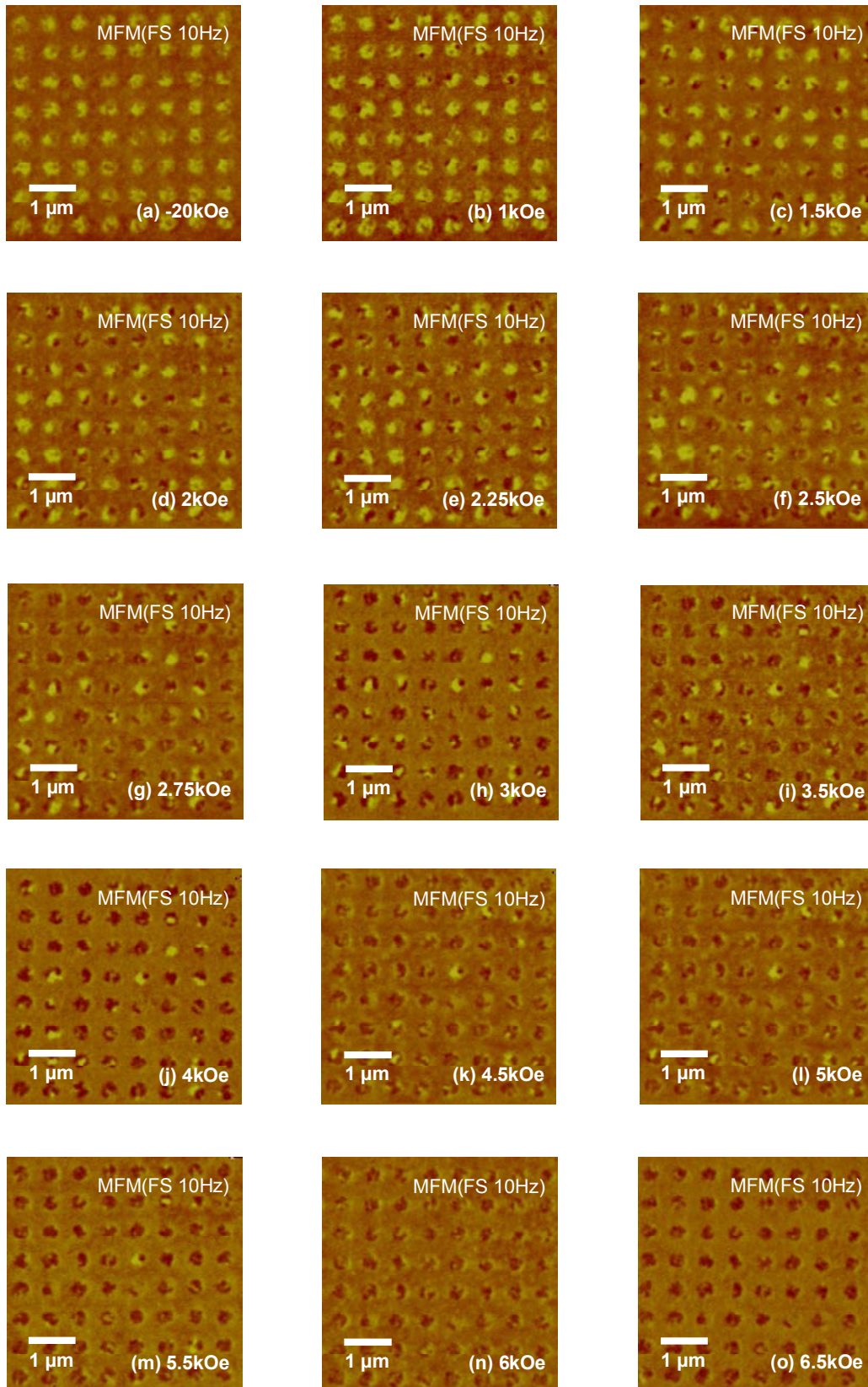


図 5-18 印加磁界ごとの MnBiCu ビットパターン膜の MFM 像  
ビットサイズは  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ , ピッチサイズは  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$

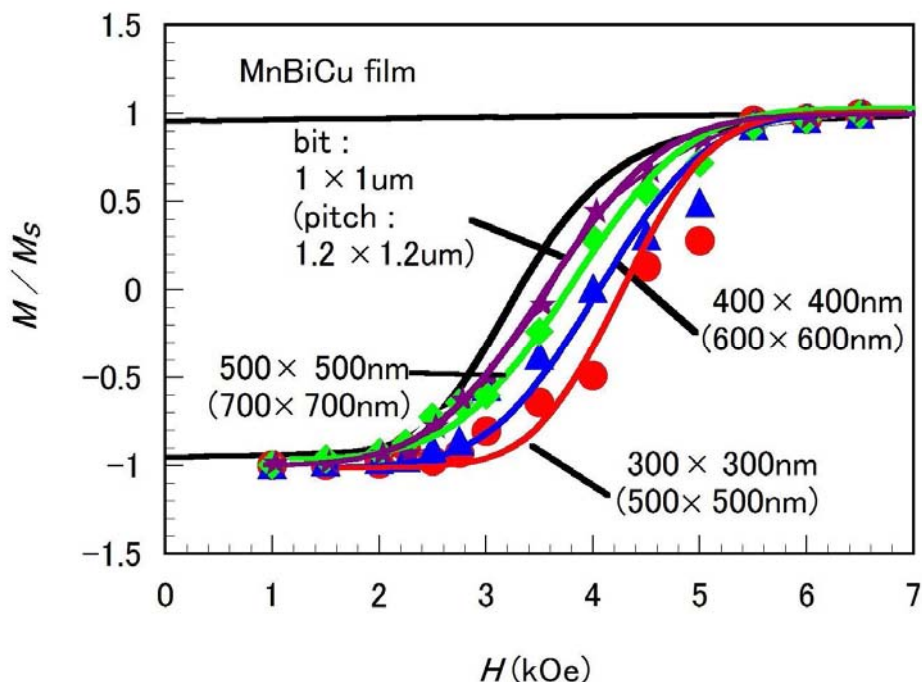


図 5-19 MFM 像における磁区の面積比から見積もったビットサイズごとの MnBiCu パターン膜の磁化曲線（実線）と加工前の磁化曲線（点線）

図 5-15 ~ 図 5-18 の磁界印加後の MFM 像から、MnBiCu パターン膜の磁化曲線を見積もった。図 5-19 はイオン照射により種々のサイズに加工した MnBiCu ビットパターン膜の磁化の磁界依存性すなわち磁化曲線を示している。磁化の値は相対値であり、MFM 像におけるビット内の明るいコントラスト部分の面積をビットの全面積で割ることで算出した。また、比較のため AGM で測定した加工前の MnBiCu 膜の磁化曲線のうち  $H = 0$  から 7 kOe まで磁界を増加させた部分の曲線を図 5-19 の黒の実線で示す。パターン膜の平均スイッチング磁界  $H_{sf}$  をビット面積の 50% が磁化反転する磁界と定義すると、 $H_{sf}$ （保磁力に相当）はビットサイズを 500 nm, 400 nm, 300 nm と縮小することで、3.8 kOe, 4.0 kOe, 4.4 kOe と増加している。パターン化することで平均のスイッチング磁界が増加する現象は物理的にイオンエッチングしたビットパターン膜でも得られている傾向<sup>1)</sup>である。また、過去に

検討されたイオン照射型の  $\text{CrPt}_3$  パターン膜<sup>2)</sup>においても確認されている。ビットサイズ減少による  $H_{sf}$  の増大はパターン化することで磁壁移動が防げられた結果と考えられ、イオン照射により作成した  $\text{MnBiCu}$  膜でもイオンエッチングしたものと同様にビット間の磁氣的結合のないパターンが作製できたと言える。ビットパターン膜が磁化反転するとき、反転開始から終了までの磁界の幅（10～90%の反転範囲） $\Delta H_{sf}$  を図 5-19 から見積もると、ビットサイズ 500 nm, 400 nm, 300 nm に対して、3.2 kOe, 3.15 kOe, 3.1 kOe とほとんど変化が見られなかった。ビットパターン膜において加工ダメージが存在すると、ビットサイズの減少に伴い、ビット反転磁界分布が増大し、 $\Delta H_{sf}/H_{sf}$  が増加することが懸念されるが、今回作製したイオン照射型ビットパターン膜ではそのような傾向は見られていない。イオン照射による加工では、物理エッチングによる加工で問題となるエッチング材料のビットへの再付着が生じないため、微細なビットパターン構造においても十分小さな  $\Delta H_{sf}/H_{sf}$  が実現できるものと考えられる。なお、今回作製したビットパターン膜の  $\Delta H_{sf}$  は 3 kOe 程度と、比較的大きな値を示している。これは、熱処理後の  $\text{MnBiCu}$  薄膜には、ピニングサイトが多数存在し、これがスムーズな磁壁移動を妨げているためと考えられる。今回の検討では、300 nm サイズにおいても多磁区構造を取っていたため、磁化反転は磁壁移動モードとなったが、100 nm 以下のパターンでは単磁区構造を取り、回転磁化モードで反転することが予想される。その場合の  $H_{sf}$  は、 $\text{MnBiCu}$  膜の異方性磁界の値である約 16 kOe 以上（図 4-19）まで上昇すると考えられるので、図 5-19 の  $H_{sf}$  より大幅に大きな値となると期待される。 $\text{MnBiCu}$  膜をビットパターン媒体として実用化する場合には、個々のビットの反転磁界分布が適切な範囲に収まっている必要があるが、本研究では、単磁区構造のビットパターンの磁化反転を観察することができなかつたため、この点については、今後の課題である。

## §5.4 まとめ

本章では, MnBiCu ビットパターン膜を作製し, その表面形状, 磁区構造, 磁化反転過程の評価を行った. 照射量は  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> と非常に少ないため, 照射による膜のエッチングは見られず, イオン照射と非照射領域の段差は確認されなかった. これは本手法が表面平坦性を損なうことなく, 磁気パターンを作成できる技術であることを示している. パターン膜の磁区像からイオン照射領域のみ磁気コントラストが消失し, 磁気的なパターンニングができることを MFM 像より確認した. 磁界印加後の MFM 像の明暗コントラストの面積比から見積もった磁化曲線から, 平均スイッチング磁界  $H_{sf}$  はビットサイズを 500 nm, 400 nm, 300 nm と減少することで, 3.8 kOe, 4.0 kOe, 4.4 kOe と増加した. これはパターン化することで磁壁移動が防げられた結果と解釈することができる. 一方, ビットパターン膜の磁化反転の開始から終了までの磁界の幅  $\Delta H_{sf}$  は, ビットサイズを減少させても 3 kOe 程度で変化はなく, 加工ダメージによるビットの磁気特性変化は見られないという結果を得た. 以上からイオン照射により作製した微細なビットパターン膜においても小さな  $\Delta H_{sf} / H_{sf}$  が実現できるものと考えられる. 本研究ではビットサイズ 300 nm までの結果を報告したが, 個々のビットの反転磁界分布を詳細に検討するためには, 更に微細なレジストパターンを形成する必要がある, 今後の課題である.

## 参考文献

- 1) K. Mitsuzuka, N. Kikuchi, T. Shimatsu, O. Kitakami, H. Aoi, H. Muraoka, and J. C. Lodder.: "Magnetization reversal and switching field of CoPt/Ru patterned films", J. Magn. Soc. Jpn., vol. 30, pp. 100-107 (2006).
- 2) E. Suharyadi, D. Oshima, T. Kato, and S. Iwata.: "Switching field distribution of planar-patterned CrPt<sub>3</sub> nanodots fabricated by ion irradiation", J. Appl. Phys., 109, 07B771 (2011).

## 第6章 総括

現在、磁気記録媒体には磁性微粒子の集合体のグラニューラー薄膜が利用されているが、その高密度化のためには微粒子径を小さくし、ビット境界での遷移ノイズを小さくする必要がある。一方、微粒子径の縮小は磁化方向の熱安定性を低下させて記録情報の消失を招く。熱安定性確保には磁性材料の磁気異方性の向上が必要となるが、これは記録磁界の増大につながる。この遷移ノイズ低減、熱安定性の確保、記録磁界の増大抑制という磁気記録のトリレンマを克服する次世代の超高密度記録媒体としてビットパターン媒体が有力視されている。これは、微細加工によりビットを定義することで低遷移ノイズと記録情報の熱安定性の両立を目指すもので、現行の磁気ヘッドを利用できることから、最も有効なトリレンマ克服法として世界的に研究されている。しかしながらビットパターン媒体では微細加工プロセスを伴うため、低コスト、かつ高歩留まりの媒体作製手法の開発が急務となっている。ビットパターン媒体の新しい作製方法として、一般的な物理的なエッチングを用いず、高エネルギーイオンを照射することで媒体の磁気特性を局所的に変化させ、パターン化する手法が提案されている。この方法では媒体の一部を物理的に除去せずに済むため、表面平坦性を確保するための埋め戻し工程が不要となるなどパターン媒体作製手法として優れた特長を有する。しかしながら、高密度なイオン照射型ビットパターン媒体を実現するためにはイオン照射によって磁性から非磁性への遷移が可能で、磁気記録媒体に必要な大きな垂直磁気異方性を有する材料が必要となる。このような材料候補はあまり多いとは言えないが、これまでに上記の特性を有する材料としてCrPt<sub>3</sub> 規則合金膜が取り上げられ、この材料を用いた高密度なイオン照射型ビットパターン媒体が検討されている。CrPt<sub>3</sub> 合金膜はL<sub>12</sub> 型の規則相ではフェリ磁性、A1型の不規則状態では非磁性を示す。また、SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したCrPt<sub>3</sub> 規則合金膜は大きな垂直磁気異方性を示す。そのため、CrPt<sub>3</sub> 規則合金膜にイオン照射を行うことにより、L<sub>12</sub> 相から不規則A1相へ相変化させて、垂直磁化膜から非磁性へ遷移させることができる。この特性を利用し、表面平坦性に優れたビット

パターン媒体が作製できることが報告されている。しかしながら、 $L1_2$ 相の $CrPt_3$ 生成には $850^\circ C$ 程度の熱処理が必要であり、実用的な磁気記録媒体への応用は難しい。本研究では、 $CrPt_3$ 膜に代わる高密度イオン照射型パターン媒体の候補として $MnBi$ および $MnBiCu$ 薄膜に注目した。 $MnBi$ は $NiAs$ 構造を取ることで強磁性を示し、 $NiAs$ 構造の $c$ 軸方向に強い結晶磁気異方性 ( $9 \times 10^6$  erg/cc) を示す。 $NiAs$ 型 $MnBi$ 膜は $350^\circ C$ 程度の低温プロセスで得られることが知られており、一般的なガラス基板の利用が可能となる。また $MnBi$ を光磁気記録媒体として応用する際に問題となった結晶相変化や化学的安定性を改善するために開発された $MnBiCu$ 薄膜は立方晶であるが、薄膜では垂直磁化膜となることが知られており、 $MnBiCu$ 膜も $MnBi$ と同程度の温度で生成可能である。このような低温生成可能な材料が $CrPt_3$ と同様にイオン照射により非磁性化が可能であれば、超高密度イオン照射型パターン媒体の実用化に道を拓くと考えられる。本研究では $Kr^+$ イオンを $MnBi$ ,  $MnBiCu$  薄膜に照射することでこれらの薄膜の磁気特性制御を試みた。またこれらの材料への $Kr^+$ イオン照射による磁気的パターンニングの条件を調べるとともに、パターン化した $MnBiCu$ 薄膜の磁化過程を検討した。

第1章では、現在の記録媒体とその高密度化の課題、および次世代技術について述べた。まず、エネルギーアシスト記録、瓦記録、ビットパターン媒体について紹介した後、本研究で対象とするイオン照射型のビットパターン媒体とその課題、および低温成長可能でイオン照射により非磁性化が可能と期待される  $Mn$  系合金膜の結晶構造と磁気特性について詳しく解説した。

第2章では、 $MnBi$ ,  $MnBiCu$  薄膜の成膜プロセス、イオン注入法、微細パターン形成プロセス、評価装置について述べた。

第3章では、 $MnBi$ 薄膜(15 nm)の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御について述べた。マグネトロンスパッタ法により作製した $[Mn(2.6\text{ nm}) / Bi(2.4\text{ nm})]_3$ 多層膜を $350^\circ C$ という比較的低温で熱処理することにより $SiO_2(5\text{ nm}) / Mn_{52}Bi_{48}(15\text{ nm})$  薄膜を作製した。

$Mn_{52}Bi_{48}(15\text{ nm})$ 薄膜は膜面内の均一性に課題が残るものの $c$ 軸優先配向した  $NiAs$ 型構造となり、大きな垂直磁気異方性ととも、 $10\text{ kOe}$ 程度の大きな保磁力を示した。作製した

Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm)薄膜に30 keVのKr<sup>+</sup>イオンを照射したところ、照射量 $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>程度で磁化、保磁力がほとんど消失した。一方、XRDおよびトルク磁力計による測定から、 $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>の照射においてもNiAs型のMnBi相が残存することおよびトルク曲線に一方向異方性が現れることを確認した。MnBi薄膜のAFM像およびMFM像を観察したところ、膜表面には直径約100 nm、高さ50 nm程度の凸部が点在しており、イオン照射後においてもこの凸部に守られたMnBi相が膜内に粒子状に残存していることが確認された。この粒子状のMnBi相が磁氣的に飽和した状態で孤立していると考ええることで、Mn<sub>52</sub>Bi<sub>48</sub> (15 nm)薄膜の磁化、保磁力、トルク曲線、結晶構造のKr<sup>+</sup>イオン照射量依存性を説明することができた。このように表面平坦性に問題があるため、イオン照射後もMnBi相が残存してしまったが、平坦性を改善ができれば、 $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>程度の低ドーズ照射により、強磁性/非磁性遷移が可能となると期待できる。

第4章では、MnBiCu 薄膜(15 nm)の磁気特性とイオン照射による磁気特性制御について述べた。マグネトロンスパッタ法により作製した Mn-Cu/Bi 多層膜を 350 °C という熱処理プロセスにより SiO<sub>2</sub>(5 nm)/MnBiCu (15 nm)薄膜を作製した。作製した Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm)薄膜は飽和磁化が最大で 215 emu/cc 程度、保磁力が 3.5 kOe 程度を示した。この Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm)薄膜の異方性をトルク磁力計を使用して評価したところ、室温で  $1.8 \times 10^6$  erg/cc 程度の高い垂直磁気異方性を持つことを確認した。30 keV の Kr<sup>+</sup>イオンを Mn<sub>54</sub>Cu<sub>25</sub>Bi<sub>21</sub> (15 nm)薄膜に  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> だけ照射することにより飽和磁化  $M_s$ 、保磁力  $H_c$ 、異方性定数  $K_u$  は全て消失することがわかった。 $M_s$ 、 $H_c$ 、 $K_u$  の照射量依存性とは異なり、異方性磁界  $H_k$  は照射量の増加に対してそれほど減少せず、 $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射においても 9 kOe 以上の値を示した。これはイオン照射によるパターン化の際、ビット境界にダメージ領域が存在してもビットの磁気特性のばらつきを増大させない可能性を示している。また、照射前後の X 線回折プロファイルを比べると、照射前には MnBiCu が強磁性を持つときに特徴的な立方晶系の 222 ピーク等が見られたのに対し、照射後はこれらのピークが消えたことから、イオン照射により Bi の規則的配列が変化し、強磁性から常磁性へと遷移したことが明らかとなった。



第5章では、実際に MnBiCu ビットパターン膜を作製し、その表面形状、磁区構造、磁化反転過程の評価を行った。磁化を消失させるための照射量は  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> と非常に少ないため、照射による膜のエッチングは AFM 像からも確認できなかった。一方、イオン照射領域では磁気コントラストが消失しており、エッチングに頼らずに磁氣的なパターンニングができることが確認された。これを利用することでイオン照射のみで平坦性に優れ、ビット間の磁氣的結合のない MnBiCu ビットパターン膜が作製できることが分かった。磁界印加後の MFM 像の明暗コントラストの面積比から求めたビットパターンの磁化曲線からパターン膜の平均スイッチング磁界  $H_{sf}$  を見積もった。 $H_{sf}$  はビットサイズを 500 nm, 400 nm, 300 nm と縮小することで、3.8 kOe, 4.0 kOe, 4.4 kOe と増加した。パターン化することで平均のスイッチング磁界が増加する現象は微細化により磁壁移動が防げられた結果と解釈される。ビットパターン膜の磁化反転の開始から終了までの磁界の幅  $\Delta H_{sf}$  は、ビットサイズを減少させても 3 kOe 程度で変化はなかった。これは、加工ダメージによるビットの磁気特性変化が観測されなかったことを意味し、イオン照射により作製した微細なビットパターン膜においても小さな  $\Delta H_{sf} / H_{sf}$  が実現できるものと考えられる。本論文ではビットサイズ 300 nm × 300 nm までの結果を報告したが、個々のビットの反転磁界分布を詳細に検討するためには、更に微細なレジストパターンを形成する必要がある。

以上、本研究においては、MnBiCu 薄膜を用いた超高密度ビットパターン媒体の可能性について議論した。MnBiCu 薄膜は従来の CrPt<sub>3</sub> 合金膜の熱処理温度が高すぎるという問題点を解決した上で、CrPt<sub>3</sub> 膜と同程度の低ドーズのイオン照射により非磁性化できることが明らかとなり、超高密度イオン照射型パターン媒体実現の可能性を示すことができた。なお、Cu を添加することで MnBi 膜の表面平坦性を改善できたものの、実用化ためには更なる表面平坦性の抑制が必要と考えられる。このためにより Cu 添加量の多い MnBiCu 膜の検討や急速熱処理法の適用などが必要と考えられる。また、イオン照射によるビットの磁気特性ばらつきについてもより詳細な検討が必要であり、今後の研究の発展が期待される。

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文の作成に当たり、終始懇切なご指導、御鞭撻を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 岩田聡教授に心から感謝し、厚く御礼申し上げます。時に応じて、厳しくご指導いただいたこと、またやさしく励ましてくださったことを通して、私自身の至らなさを実感することができたことは、今後の努力の糧になるものであります。本論文をまとめるにあたり、多くのご助言を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科 藤巻朗教授、日本大学理工学部 中川活二教授には深く感謝いたします。研究全般にわたり、ご指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 加藤剛志准教授に心より深く感謝し、厚く御礼申し上げます。本研究の遂行ならびに論文の作製にあたり、有益な御助言を頂きました名古屋大学 綱島滋名誉教授に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

実験装置の保守等でお世話になった名古屋大学全学技術センター 熊沢正幸氏、EPMAによる観察実験をしていただいた名古屋大学全学技術センター 安達幸夫氏、名古屋工業大学大型設備基盤センター 加藤昭実氏に心から感謝致します。

本研究に対して日ごろからご討論、いただいた名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 山内幸大氏（現 中部電力（株））、名古屋大学工学研究科量子工学専攻 神原龍太郎氏（現 J-Power（株））、大島大輝氏をはじめとする名古屋大学工学研究科量子工学専攻 岩田研究室の皆様心から感謝いたします。

最後に、これまで自分の思う道を進むことに対して、ありとあらゆる場面で私を温かく見守りそして辛抱強く支援してくださった両親に対しては深い感謝の意を表して謝辞と致します。それから私の日常生活をあたたく応援し、明るく励まし続けてくれたパートナー 張小青氏にも感謝いたします。

## 1. 学会誌等

論文題目	公開の方法及び時期	著者
<p>学術論文</p>		
<p>1. Control of magnetic properties of MnBi and MnBiCu thin films by Kr<sup>+</sup> ion irradiation</p>	<p>J. Appl. Phys., vol. 111, p. 07B906, 2012</p>	<p><u>Q. Xu</u>, R. Kanbara, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima</p>
<p>2. Bit patterned structure fabricated by Kr<sup>+</sup> ion irradiation onto MnBiCu films</p>	<p>IEEE Transactions on Magnetics, VOL.48, No.11, pp.3406-3409 (2012)</p>	<p><u>Q. Xu</u>, R. Kanbara, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima</p>
<p>技術報告</p>		
<p>3. Kr<sup>+</sup>イオン照射による MnBi 薄膜の構造変化と磁気特性制御</p>	<p>電子情報通信学会・磁気記録研究, 名古屋大, MR2009-62, pp. 21-26 (2010).</p>	<p>徐倩茜, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋</p>

## 2. 国際会議

題目	公開の方法及び時期	著者
1. Control of Magnetic Properties of MnBiCu Thin Films by Kr <sup>+</sup> Ion Irradiation	The 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, Arizona, USA, DQ-03 (2011)	<u>Q. Xu</u> , R. Kanbara, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
2. Bit patterned structure fabricated by Kr <sup>+</sup> ion irradiation onto MnBiCu films	IEEE International Magnetism Conference 2012, Vancouver, Canada, CS-03 (2012).	<u>Q. Xu</u> , R. Kanbara, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
3. Modification of Magnetic Properties of MnBi Films by Kr <sup>+</sup> Ion Irradiation	The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, Sendai, Japan, SG-06 (2010)	<u>S. Jyo</u> , R. Kanbara, T. Kato, S. Iwata, S. Tsunashima

### 3. 学会発表

題目	公開の方法及び時期	著者
1. $Kr^+$ イオン照射による MnBi 薄膜の磁気特性制御	第 33 回日本磁気学会学術講演会, 長崎大, 長崎, 12pB-12 (2009).	<u>徐倩茜</u> , 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
2. $Kr^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の構造変化と磁気特性制御	第 34 回日本磁気学会学術講演会, つくば国際会議場, 茨城, 7aA-9, p. 345 (2010).	<u>徐倩茜</u> , 神原龍太郎, 加藤剛志, 岩田聡
3. $Kr^+$ イオン照射による MnBi 薄膜の構造変化と磁気特性制御	電子情報通信学会・磁気記録研究会, 名古屋大, MR2009-62, (2010).	<u>徐倩茜</u> , 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
4. $Kr^+$ イオン照射による MnBiCu 薄膜の磁気特性制御	IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会, 名古屋大, (2011).	<u>徐倩茜</u> , 神原龍太郎, 加藤剛志, 岩田聡
5. $Kr^+$ イオン照射による MnBiCu 膜へのビットパターン構造の作製	第 35 回日本磁気学会学術講演会, 朱鷺メッセ (新潟コンベンションセンター), 新潟, 30aA-4, p. 330 (2011).	神原龍太郎, <u>徐倩茜</u> , 加藤剛志, 綱島滋, 岩田聡

### 3. 学会発表

題目	公開の方法及び時期	著者
6. Kr <sup>+</sup> イオン照射による MnBiCu ビットパターン膜の磁化反転の観察	IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会, 名古屋大, (2012).	神原龍太郎, 徐倩茜, 加藤剛志, 岩田聡
7. イオン照射による DTM、BPM の作製と今後の課題	IDEMA クォーターセミナー, 発明会館ホール, 東京 (2009).	加藤剛志, 大島大樹, 徐倩茜, 山内幸大, 岩田聡, 綱島滋