

イオン照射による Mn 系及び Cr 系規則合金膜
の磁性制御とビットパターン媒体への応用

大島 大輝

イオン照射による Mn 系及び Cr 系規則合金膜
の磁性制御とビットパターン媒体への応用

大島 大輝

名古屋大学

2014 年

目次

第1章 序論	1
§ 1.1 はじめに	1
§ 1.2 磁気記録媒体の問題点	3
§ 1.3 磁気記録における次世代技術	6
§ 1.4 ビットパターン媒体	9
§ 1.5 イオン照射による磁気特性制御	13
§ 1.6 Cr および Mn 系強磁性合金	18
§ 1.7 CrPt ₃ , MnAl, MnGa 薄膜の構造と磁性	22
§ 1.8 本研究の目的と概要	29
参考文献	31
第2章 実験方法	36
§ 2.1 実験方法の概要	36
§ 2.2 試料作製	36
§ 2.3 測定	48
参考文献	61

第3章 Cr系規則合金膜を用いたビットパターン構造の作製と評価	62
§ 3.1 CrPt ₃ 規則合金膜へのイオン照射	62
§ 3.2 イオン照射による CrPt ₃ 膜の電子構造変化	73
§ 3.3 イオン照射による CrPt ₃ 磁気パターン膜の作製と評価	76
§ 3.4 イオン照射 - 非照射境界の観察	86
§ 3.5 まとめ	95
参考文献	97
第4章 Mn系規則合金膜を用いたビットパターン構造の作製と評価	98
§ 4.1 MnAl, MnGa 規則合金膜の作製	98
§ 4.2 MnAl および MnGa 規則合金膜のへのイオン照射	110
§ 4.3 イオン照射による MnGa 膜の電子構造変化	119
§ 4.4 イオン照射による MnAl および MnGa 磁気パターン膜の作製	122
§ 4.5 MnGa ビットパターン膜の磁化反転特性	126
§ 4.6 まとめ	131
参考文献	134
第5章 総括	135
謝辞	139
論文リスト	140

第 1 章 序論

§ 1.1 はじめに

1980 年以降，情報通信技術が急速に発達したことにより，世界中で取り扱われる情報量が爆発的に増え続けている．特に近年では，インターネット上で音楽や動画が配信され，大容量のデータのやりとりが行われている．また，スマートフォンなどの普及により，場所を問わずデータの送受信が行われ，今後ますますその情報量は多くなるように思われる．IDC (International Data Corporation) の報告によれば，現在生成されている情報量は年間ゼタバイト (10^{21} バイト) もあるとされており，2020 年には年間 40 ゼタバイトに達すると予想されている¹⁾．したがって，大容量かつ高速に情報を記録できるストレージ技術の重要性がますます高まる．

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，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，USB メモリや SD カードに代表される半導体メモリが挙げられる．このような多様なストレージデバイスの中で，大容量で書き換え可能，かつ単位情報量あたりの価格が低いものが HDD である．そのため，HDD はパーソナルコンピュータ (PC) やデータ量の大きな映像情報の記録装置として広く用いられている．一方，半導体素子で構成されるソリッドステートドライブ (SSD) も近年，製品化されており，ノート PC やタブレット PC などに多く搭載されるようになってきている．今後は，膨大なデータをサーバに保存し，必要なときに引き出して使用するクラウドコンピューティングが主流になることが予想され，手元の PC では SSD が多く用いられ，データセンターなど大容量のデータのストレージには，より安価な HDD が利用されると考えられる．

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てきたが，その後，高密度化のため垂直記録方式が採用されている．現在，製品レベルでは 500 Gb/in^2 以上，研究レベルでは 1 Tb/in^2 に達しているが，さらに記録密度を向上させるための開発が進められてい

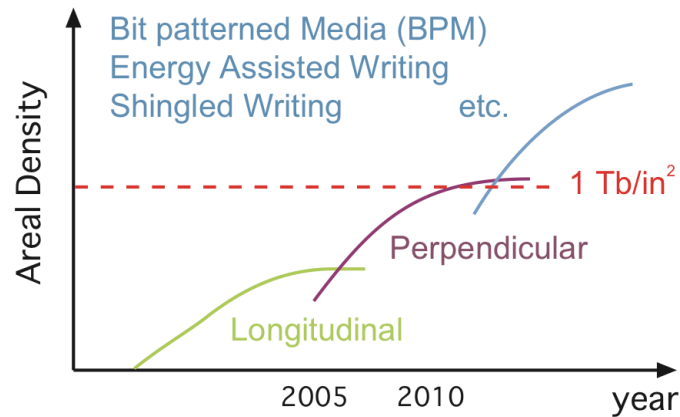


図 1-1 HDD の記録面密度の年次推移

る。1 Tb/in² 以上の記録面密度を得るには、現状の垂直記録技術の延長戦上では難しいと言われており、新技術の導入が必要になると考えられている。

磁気記録では、“0”と“1”の情報をビットの磁化の向きによって記録を行う。図 1-2 に面内磁気記録方式の模式図を示す。面内記録方式では、ビットの磁化がディスクの円周方向に向くように設計されている。書き込みは図に示すようにヘッドからの漏れ磁界を用いて行われ^{2),3)}、読み込みにはヘッドに取り付けられた巨大磁気抵抗（GMR）素子が用いられる。この GMR 効果は、磁性層 / 非磁性層の積層膜において現れる電流磁気効果であり、非磁性層を介して隣接する磁性層の磁化の相対角度により素子の抵抗が変化する現象である。この効果は Fert ら⁴⁾と Grünberg ら⁵⁾によって 1988 年頃に独立に発見されているが、1990 年代末には HDD の読み出しヘッドに利用されて HDD の記録密度を飛躍的に上昇させている。HDD の記録密度は 2000 年代半ばまでは順調に増加してきたが、面内磁気記録方式の場合には記録密度が高くなるにつれてヘッドのギャップを狭くする必要があり、その結果、十分な記録磁界を確保できず、狭ギャップ化の限界が見えてきた。そこで、1975 年に東北大学の岩崎氏により提唱された垂直磁気記録方式⁶⁾の研究開発が 2000 年前後から加速し、2005 年頃から実用化された。図 1-3 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、記録層に対して垂直に磁界を印加して媒体を垂直に磁化させることで記録する。ヘッドの主磁極から発生する磁束はほぼ記録ビットを通り、記録層下部の透磁率の大きな軟磁性層を通して補助磁極に戻るため、大きな磁界、大きな磁界勾配で記録ができるという特徴がある。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揃えることが難しいのに対し、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やすいため、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。しかしながら、この方式を用いても 1

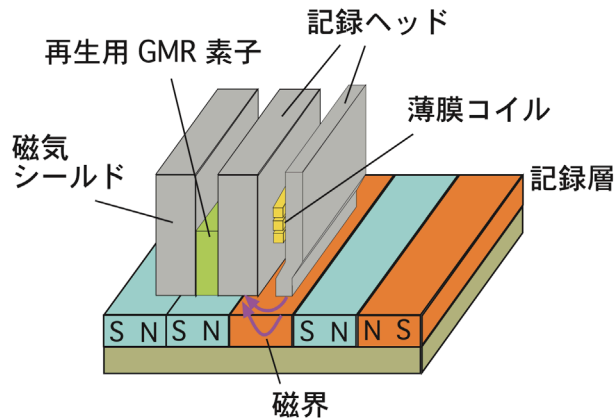


図 1-2 面内磁気記録方式の模式図

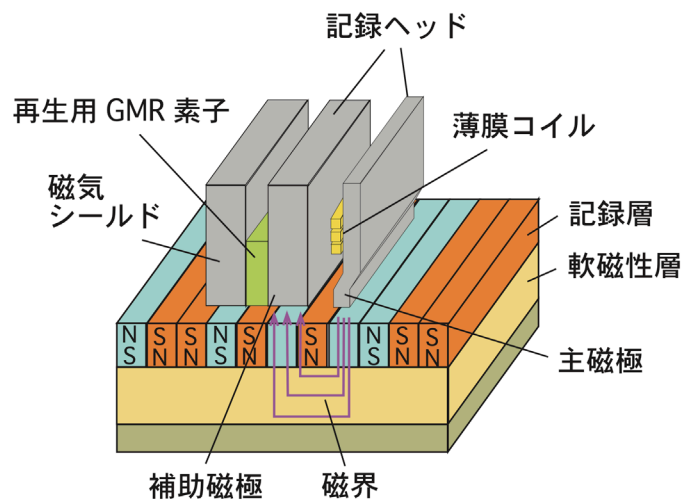


図 1-3 垂直磁気記録方式の模式図

Tb/in² 以上の記録面密度となると、熱エネルギーによる記録磁化の揺らぎのために記録の保持が難しくなると考えられている。

§ 1.2 磁気記録媒体の問題点

1.2.1 磁気記録のトリレンマ

現在の磁気記録媒体は、図 1-4 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る微粒子媒体となっている。ここで、図は面内磁気記録を上から見た様子を表しているが、微粒子媒体を利用する点は垂直磁気記録でも同様である。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、磁性微粒子ではビットの境界面に凹凸が生じ、媒体ノイズの原因となる。このため、高密度化にはビット内の構成粒子数を一定に保った

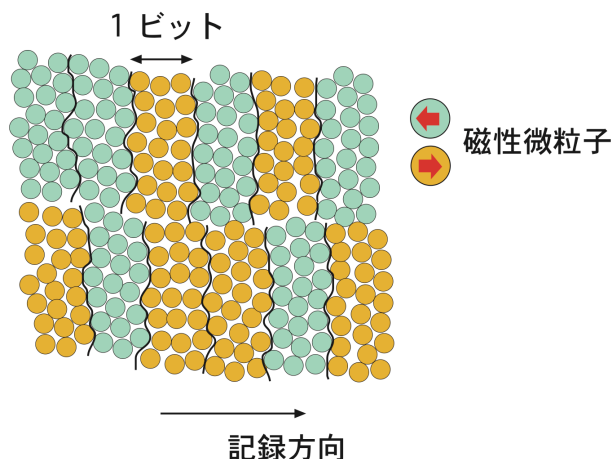


図 1-4 微粒子媒体の模式図

ままビットを小さくする必要がある。つまり、磁性微粒子のサイズを小さくする必要がある。例えば、 1 Tb/in^2 の記録密度では 1 ビットの大きさが $40 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ 程度となる。20 個の磁性微粒子で構成すると仮定した場合、平均粒径は約 5 nm となってしまう。磁性微粒子のサイズが小さくなると、1 粒子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することができないため熱活性によって磁化が反転してしまう。すなわち、長時間記録を保つことができなくなる。これは磁気記録における超常磁性限界と呼ばれる現象で、後で詳しく述べる。磁気異方性エネルギーを大きくすることで超常磁性を防ぐことができるが、そ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ふ。発生させることのできる磁界は磁気ヘッドに用いられる材料の飽和磁化で決まるため、磁気異方性を大きくすることにも限度がある。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つて、これらを同時に満足することが非常に難しい状況となっている。

1.2.2 超常磁性限界

一般的に、磁性体内部では静磁エネルギーを小さくするために磁区が形成される。しかし、磁性体の寸法が小さくなると磁壁をつくることができなくなり、その磁性体は単磁区構造をとるようになる。単磁区構造となっている微粒子内ではすべての原子の磁気モーメントは交換相互作用により一方向に揃っているため (図 1-5 (a))、それらを合わせて単一の giant spin を仮定することができる (図 1-5 (b))。磁気異方性を有する場合には単磁区粒子の磁化方向は絶対零度において特定の方向に完全に固定されるが、有限温度では熱エネルギーにより磁化方向は熱振動するようにな

る。磁気異方性エネルギーが熱エネルギーよりも十分に大きい場合には、磁性微粒子の磁化方向は磁化容易軸にほぼ固定され、磁化反転させるためにはある有限の磁界の印加が必要になる。一方、熱エネルギーが磁気異方性エネルギーと同程度かそれ以上となると、磁化方向は絶えず熱活性され、無磁場においても磁化が特定方向を向かなくなる（図 1-5 (c)）。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に似ていることから、超常磁性 (superparamagnetism) と呼ばれる。なお、単磁区構造をとる磁性微粒子内の個々の原子磁気モーメントは、有限温度においてもキュリー温度以下であるならば、強い交換相互作用のために平行に揃っており、個々の原子磁気モーメントが揃っていない常磁性とは区別される。

磁性微粒子に一軸磁気異方性が存在するとき、熱活性により磁化が反転する平均時間すなわち緩和時間 τ は次式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{K_u V}{3/2 k_B T}\right) \quad (1-1)$$

ここで、 K_u は一軸磁気異方性定数、 V は粒子の体積、 k_B はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} [J/K])、 T は絶対温度である。 f_0 は固有周波数であり、物質によって異なる（一般に $10^9 - 10^{10}$ [s⁻¹] 程度である¹²⁾）。磁気異方性エネルギー $K_u V$ が磁化反転に対するエネルギー障壁となるため、磁性粒子のサイズが大きくなれば熱活性による磁化反転時間は非常に長くなり、磁化反転の確率は無視することができる。磁気記録媒体においては、一般に $K_u V / k_B T$ が 60 程度必要であるとされているが、このときの緩和時間を式 (1-1) により求めると 7~8 年となり、データは十分長い期間保存されることになる。しかし、現在は微粒子化が進み、粒子体積 V が小さくなっているため、 $K_u V / k_B T$ が 60 を保てないことが問題になりつつある。したがって、熱安定性を確保するためには大きな K_u を持つ磁性材料が必要となる。しかし、先に述べたように K_u を大きくすることは書き込み磁界の増加に

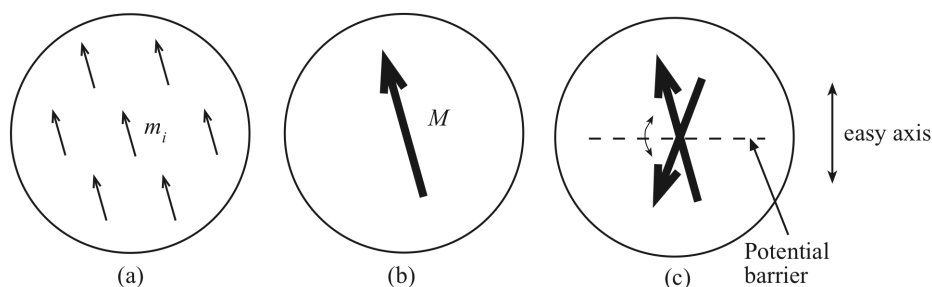


図 1-5 超常磁性の概念

つながることから、単純に K_u を大きくすることはできない。そこで、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技術^{7), 8)}
- ビットパターン媒体^{9), 10)}
- 瓦記録¹¹⁾

などがある。

§ 1.3 磁気記録における次世代技術

1.3.1 エネルギーアシスト磁気記録

エネルギーアシスト磁気記録とは、記録を行う際、外部から何らかのエネルギーを与えることで磁化反転のエネルギー障壁を小さくした後、磁界を加えて記録を行う方式である。媒体にはヘッド磁界のみで記録することができないような高い K_u を持つ材料を使用することができるため、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、熱エネルギーによるもの⁷⁾とマイクロ波⁸⁾によるものの2つが提案されている。熱アシスト磁気記録 (TAMR または HAMR (Thermally or Heat Assisted Magnetic Recording)) とは、書き込みの際にレーザー光により局所的に媒体を加熱し、一時的に媒体の保磁力を下げ書き込みを行う記録方式である⁷⁾。記録層に用いる磁性材料には非常に大きな垂直磁気異方性を有している $L1_0$ 相の FePt が有力視されている。適度な温度上昇により反転磁界を十分低下させる必要があるため、FePt に第 3 元素を添加してキュリー温度を制御する試みも行われている。熱アシスト磁気記録を実用化するための最も大きな課題は、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、記録位置に対して加熱位置を正確に合わせる必要がある。また、高密度に記録を行うためには微小領域に熱を加える機構が必須であり、数十 nm 径の微小光スポットを実現しなければならない。これには近接場光が利用される。磁気ヘッド端部に近接場光素子 (NTF : Near Field Transducer)¹³⁾ を配置することで媒体表面に微小スポットを照射する方式が考案され、現在、いくつかの NTF が試作・検討されている^{14), 15)}。TAMR 方式では、媒体を加熱するため、媒体表面の潤滑膜も加熱に耐える必要がある。また、加熱・冷却時間を 1 ns 以下と短くするためにヒートシンク層の適切な設計が必要となる。

熱によるアシストに対して、マイクロ波により磁化反転をアシストする方式も考えられてい

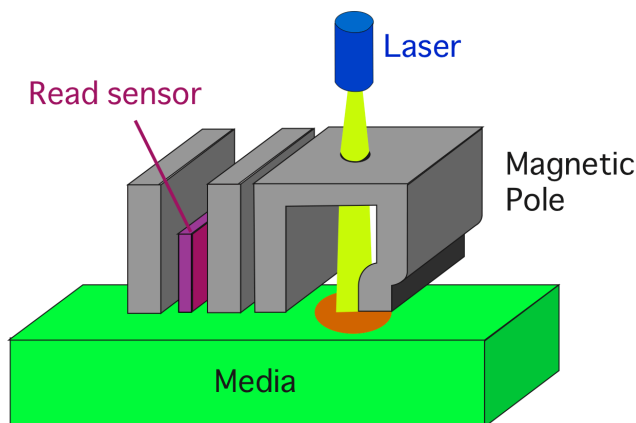


図 1-6 熱アシスト磁気記録の概念図

る。これはマイクロ波アシスト磁気記録（Microwave Assisted Magnetic Recording）と呼ばれるもので、マイクロ波の照射によって、媒体の磁化に歳差運動を誘起して、反転磁界を低下させる手法である⁸⁾。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、磁界を加えると磁気モーメントにトルクが働くことで、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、このときの歳差運動周波数は数十 GHz 程度のマイクロ波領域となる。記録する際にその周波数のマイクロ波を照射することでそのエネルギーが媒体に吸収されて、磁気モーメント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。磁化の運動を記述する LLG（Landau-Lifshitz-Gilbert）方程式のシミュレーションにより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示され¹⁶⁾、実験的にも、マイクロ波を照射することで Co/Pt 多層膜の保磁力やナノサイズの Co/Pt ドットの反転磁界が減少することが報告されている^{17), 18)}。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ためである^{8), 19)}。磁気ヘッドの磁極間にスピントルク発振器（STO : Spin Torque Oscillator）が組み込まれたマイクロ波アシスト磁気記録方式の概略図を図 1-7 に示す。STO は GMR, TMR（トンネル磁気抵抗効果）素子と同様な多層構造をしているため従来の技術で作製でき、ヘッドに容易に組み込むことが可能である。STO は GMR や TMR と同様に多層膜で構成される。STO では、参照層（Reference layer）からスピン偏極した電子が垂直磁化層（Layer with perpendicular anisotropy）に隣接した磁界発生層（FGL : Field Generation Layer）に注入されると磁界発生層の磁化に歳差運動が誘起される。この誘起された歳差運動はスピン偏極電流によるスピントルクと磁化緩和が釣り合うところで維持され、発振状態となる。この歳差運動に伴い磁界発生

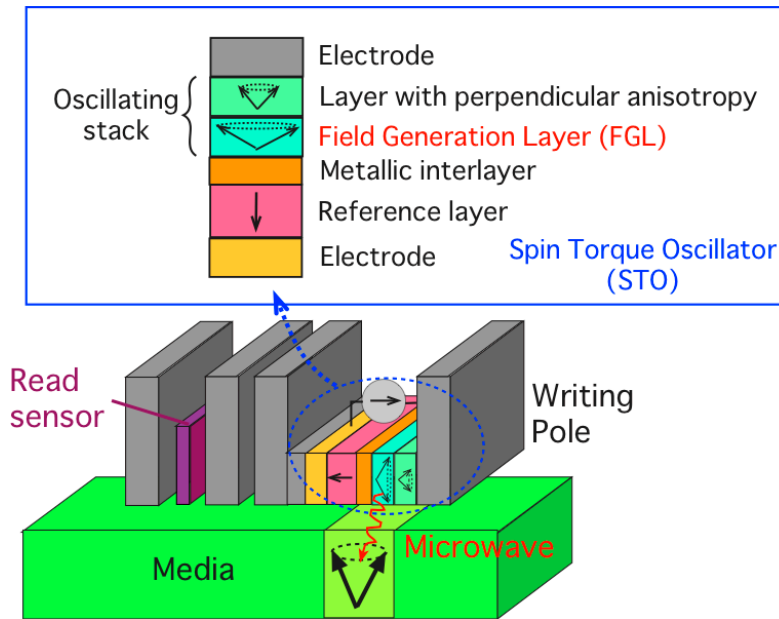


図 1-7 マイクロ波アシスト磁気記録の概念図

層の端部に磁極が生じるため、数 GHz 程度の交流磁界を発生させることが可能となる。しかし、通電可能な電流で十分大きい交流磁界を発生させること、記録ヘッドからの磁界下で STO を安定に発振させる必要があること、媒体の異方性磁界分散によって共鳴周波数が分散することなど、課題は多い。

1.3.2 瓦記録

記録密度が上昇するにつれて、1 ビットのサイズは小さくなるため、記録ヘッドの主磁極のサイズは必然的に小さくなる。しかしながら、一般に主磁極のサイズが小さくなると、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。この発生磁界と磁界勾配の低下を回避する手法として瓦記録方式(SWR : Shingled Weiting Recording)が Roger Woodらにより提案されている¹¹⁾。これは、主磁極を微小化せずにサイズの大きな主磁極を用い、トラック幅方向、トラック方向ともに主磁極の一方の端に生じる強い磁界と高い磁界勾配を利用する方式である。そのため、当然ながら記録領域は大きくなってしまいが、図 1-8 に示すようにトラック幅方向に重ねて記録を行うことで高密度化を達成する。SWR はヘッド主磁極が大きいため複数トラックおよびビットが同時に重ね書きされ、トラックごとの記録の消去ができないという欠点があるが、微細なヘッドを用いることなく高磁界強度と高磁界勾配の両立が可能である。したがって、現状の媒体をほとんどそのまま

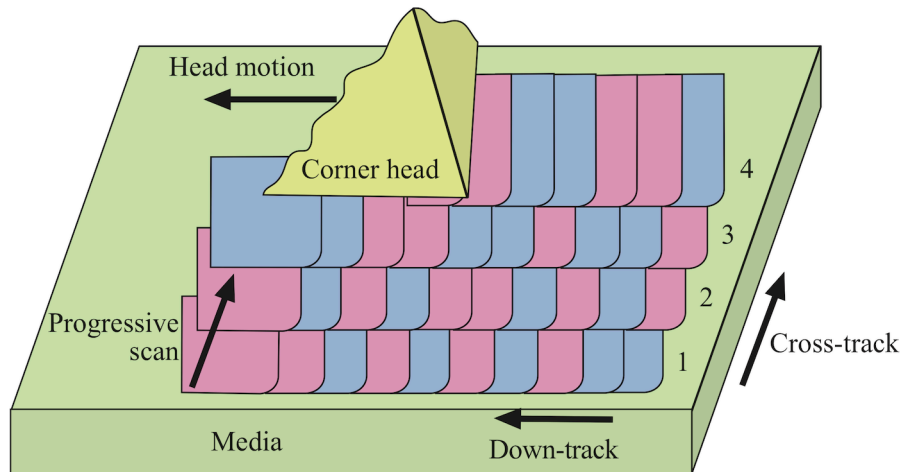


図 1-8 瓦磁気記録の概念図

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。また、エネルギーアシスト記録やビットパターン媒体と併せることで、さらに高密度な記録ができると考えられている。しかし、上述のように重ね書きのための記録パフォーマンスの低下が懸念され、ソフト的にこれを改善することが期待される。

さらに、瓦記録は、二次元記録と組み合わせることで 10 Tb/in^2 以上の記録密度を実現できる可能性がある¹¹⁾。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信号を高 S/N で弁別するための複雑な信号処理が必要となることから高転送レートが実現可能かなど、システム面での課題も多い。

§ 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の1つとして、本研究で取り上げたビットパターン媒体 (BPM : Bit Patterned Media) を用いる方法がある¹⁰⁾。ビットパターン媒体を用いた磁気記録では、磁性薄膜を人工的に規則正しく配列した微小パターンをもつ媒体を使用し、1つのドットに対し1ビットの記録を行う。図 1-9 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、前述のように磁性微粒子の集合体で構成されており、微粒子のサイズを小さくするにつれて熱擾乱によって記録を保てないことが問題となっている。一方、ビットパターン媒体では、微細加工で形成された1つのドット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っており、1ビットが数十個の微粒子で構成される微粒子媒体と比べて磁氣的に結合した最小領域を大きくでき、熱安定

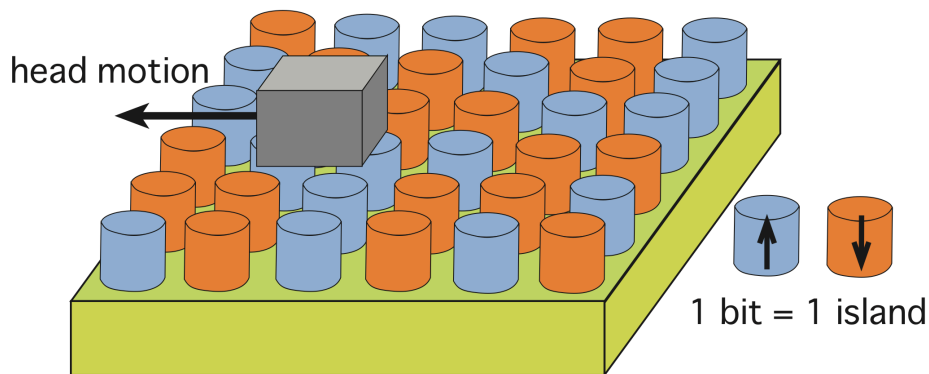


図 1-9 ビットパターン媒体の概略図

性が改善される。また、微細加工によりビット境界が明確に定義されるため、ビット遷移ノイズが低減される。以上により、従来の磁気記録媒体よりも高い記録密度が達成できると考えられている。ビットパターン媒体を実用化するために求められる条件²⁰⁾⁻²²⁾として、以下が挙げられる。

- 安価に大量生産が可能
- 垂直磁化媒体であること
- 媒体表面平坦性 < 1 nm
- ビット位置ばらつき < 10 %
- ビットの磁気特性ばらつき（反転磁界分布） < 10 %

ビットサイズが小さくなるにつれてビットからの漏洩磁界は小さくなり、十分な読み出し信号を得るために媒体表面からの磁気ヘッドの浮上量を小さくする必要がある。現行の HDD においても、ヘッドの浮上量は 10 nm を切っているが、浮上量は今後ますます小さくなるため、媒体表面の凹凸を小さくしなければならない。さらに、ビットパターン媒体は微粒子媒体とは異なり、ビットの位置を正確に制御しなければならない。また、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 S/N を悪くするのに対し、ビットパターン媒体では、ビットの磁気特性ばらつきが直接記録誤りにつながる。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抑える必要がある。以上に加え、最も重要な条件は上記の特性を満足する媒体を低コストかつ大量に作製しなければならないということである。

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行われている。しかし、電子線による直接描画はディスク 1 枚描画するのに膨大な時間がかかるため、実用的な工程では大量生産に向くナノインプリントなどの方法が用いられる。

また、ナノインプリントによりトラックに沿って溝を形成し、そこに自己組織化膜を埋め込む手法（GSA：Guided Self-Assembly）も検討されている²³⁾。いずれにしても、短時間でディスク全体にパターンを形成する手法が必要になる。ここで、一般的なビットパターン媒体の作製手順を図1-10に示す。まず、基板上に磁性薄膜を成膜した後、何らかの方法でマスクを形成する。次に、エッチングにより磁性膜にパターンを転写し、レジストマスクを除去する。最後に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が作製される。様々な研究事例が報告されているが、指摘されている問題点としては、表面の凹凸が大きくなってしまふこと、エッチング時にビット境界に再付着物がつくことによりビットの磁気特性のばらつきが大きくなることなどが挙げられる。さらに、現行媒体に比べ工程数が多く高コストであること、平坦化プロセスのために低歩留りであることも大きな問題である。また、これとは別に、あらかじめ基板をパターンニングした後に磁性膜を堆積させることでビットパターンを形成するプレパターン媒体も考えられて

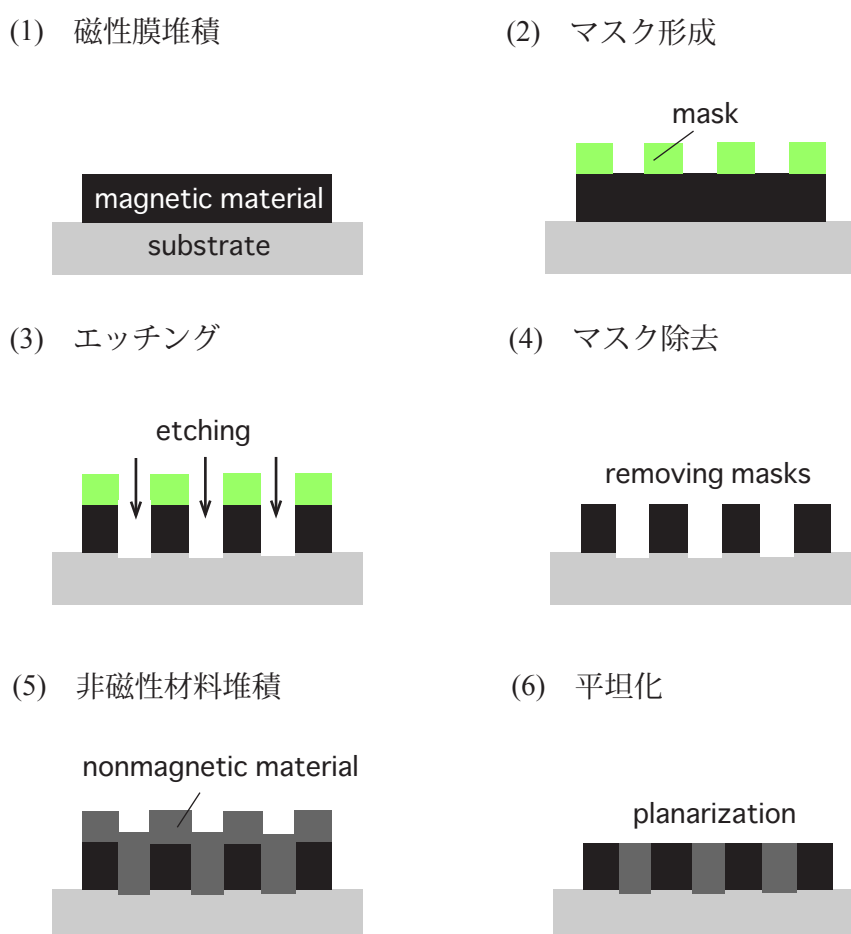
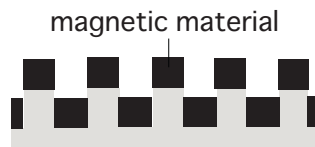


図 1-10 ビットパターン媒体の作製手順

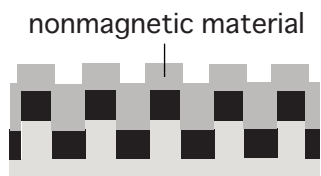
(1) パターン形成



(2) 磁性膜堆積



(3) 非磁性材料堆積



(4) 平坦化

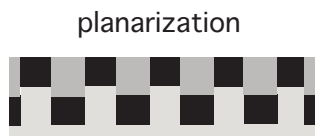


図 1-11 プレパターン媒体の作製手順

いる。その作製工程を図 1-11 に示す。何らかの手法でパターンの形成を行い、磁性膜、非磁性膜の順に堆積し、最後に平坦化を行う。通常のビットパターン媒体と違うのは、磁性薄膜に対してエッチングのプロセスが入らず、ビットの磁気特性のばらつきを低く抑えられることである。しかし、この手法の最大の欠点はビット以外の部分にも強磁性の領域が存在しているために読み取りの際にエラーを引き起こすという点にあり、このままでは媒体として使用することは難しい。

1.4.2 イオン照射型ビットパターン媒体

媒体にイオンを照射して、媒体の磁気特性を局所的に変化させることでビットパターン媒体を作製する方法が提案されている²⁴⁾。その作製方法を図 1-12 に示す。磁性薄膜を堆積させ、マスクを形成するところまでは同じであるが、この方法では、エッチングにより磁性薄膜を削るのではなく、膜中にイオンを注入することで磁気特性の制御を試みる。エッチングを行わないため、非磁性材料で溝埋めをする必要がなく、イオン照射後にマスクを除去すれば、平坦化のプロセスを経ることなく非常に平坦な表面が得られる。エッチング時の再付着物がないためにビットの磁気特性のばらつきが少なくなることも期待される。また、工程数も少ない。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させることは簡単ではなく、照射領域を介した記録ビット間の磁気的結合が高密度化を阻害する。次節では、イオン照射により磁気特性を試みた研究事例およびパターンニングを行った研究事例を紹介する。

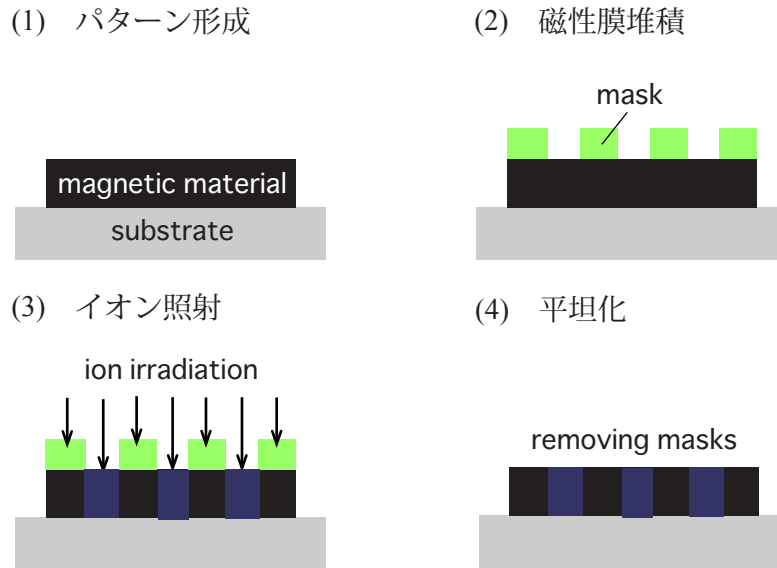


図 1-12 イオン照射型ビットパターン媒体の作製手順

§ 1.5 イオン照射による磁気特性制御

イオン照射による磁気特性制御の試みは Chappert らによって 1998 年に最初に行われた²⁴⁾。彼らは図 1-13 に示すように Co / Pt 多層膜 (10.2 nm) に対し 30 keV の He⁺ イオンを照射すると多層膜の磁化曲線が変化することを報告している。イオンを照射する前には 1 kOe 程度あった保磁力が、 10^{16} ions/cm² のイオンを照射した後にほぼゼロになっており、膜面垂直方向に飽和させるのに必要な磁界も大きくなっている。このことから、イオン照射により垂直磁気異方性が低下していることがわかる。その後もいくつかのイオン種を用いて Co / Pt 多層膜に対するイオン照射の実験が行われ、パターンニングも報告されている²⁵⁾⁻²⁷⁾。また、垂直磁化膜として Co / Pt 多層膜と同様によく用いられる Co / Pd 多層膜に対してもイオン照射による磁気特性の制御及びパターンニングの実験が行われ^{28),29)}、イオン照射による磁気異方性の変化が確認されている。

一般に、Co / Pt や Co / Pd などの磁性層 / 非磁性層からなる人工格子の垂直磁気異方性は現象論的に次式で表せる。

$$K_{eff} \cdot t_M = 2K_s + K_v \cdot t_M \quad (1-2)$$

K_{eff} : 磁性層単位体積あたりの実効垂直磁気異方性定数

K_s : 単位面積あたりの界面磁気異方性定数

K_v : 磁性層単位体積あたりの実効的な体積磁気異方性定数

t_M : 磁性層厚さ

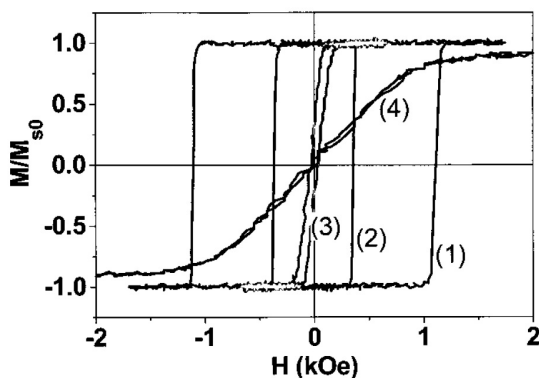


図 1-13 30 keV He⁺ イオン照射による Co / Pt 多層膜 (10.2 nm) の磁化曲線の変化²⁴⁾

- (1) は照射前のサンプル, (2) は 2×10^{15} , (3) は 6×10^{15} ,
 (4) は 1×10^{16} ions/cm² 照射後の膜面直方向の磁化曲線

ここで, K_{eff} は反磁界エネルギーによる異方性を含んだ多層膜の実効的な異方性で, 実際の測定から得られる値である. 一般の磁性薄膜では, 反磁界のために体積磁気異方性 K_v が負となるために垂直磁化膜とならないが, 磁性層の厚さが薄くなって, K_s が支配的になると大きな垂直磁気異方性が得られることがある. Co / Pt や Co / Pd 多層膜は界面磁気異方性により, 大きな垂直磁気異方性を示す代表的な材料である.

Co / Pt や Co / Pd に対し, イオン照射を行うと界面で原子が相互にミキシングするため多層膜構造が崩れることが X 線回折により確認されている²⁸⁾. 多層構造が崩れると界面垂直磁気異方性 K_s が小さくなり, 反磁界に打ち勝てなくなるため, 多層膜の垂直磁気異方性 K_{eff} は負になる. しかし, イオン照射による Co / Pt や Co / Pd 多層膜の磁気異方性の消失後も, その飽和磁化はほとんど減少しない. したがって, Co / Pt や Co / Pd に対してイオンを照射し, ビットのパターンを作製すると, ビットの部分は垂直磁化となり, それ以外のスペース部分は面内磁化となる. 図 1-14 にイオン照射により作製した Co / Pd ビットパターン膜 (35 nm) の磁化曲線を示す²⁹⁾. パターンされていない膜では, 磁界がゼロのときに大きな残留磁化を示す垂直磁化膜となっているのに対し, パターン化した膜では, スペースのサイズが大きくなるにつれて垂直方向の残留磁化がほとんど消失していることがわかる. これはビットの磁化が, 面内方向を向いているスペース領域の磁化との交換結合により安定的に垂直方向を向いていることができなくなるためであると考えられる. このため, イオン照射により磁気異方性を変化させるだけでは, 高密度の記録媒体を作製することはできないと考えられる.

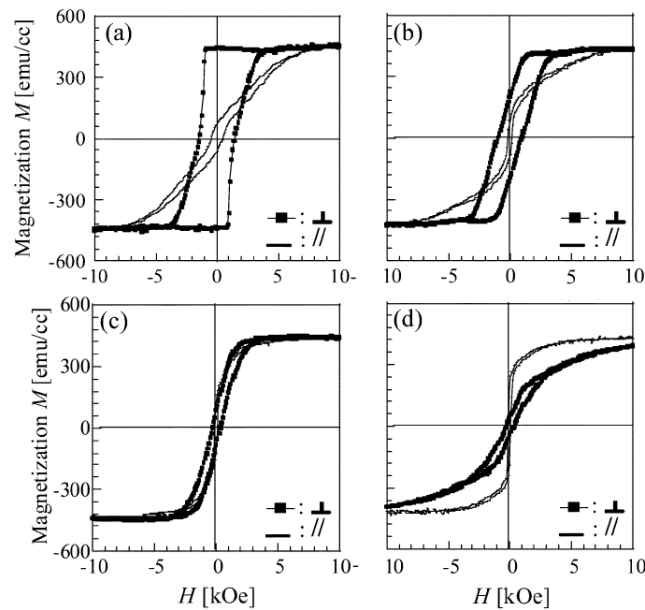


図 1-14 22 keV Ga⁺ イオン照射により作製した Co / Pd ビットパターン膜 (35 nm) の磁化曲線²⁹⁾

(a) はパターンニング前, (b)-(d) はパターン膜の磁化曲線

ビットサイズは 200 nm で, スペースは (b) 50 nm, (c) 100 nm, (d) 200 nm

Co / Pd 多層膜及び CoCrPt に対し, B⁺, N₂⁺, O₂⁺, F⁺, Ne⁺, Ar⁺ の軽元素イオン種を用いてイオン照射を行った報告がある³⁰⁾. 10¹⁶ ions/cm² 程度の照射により, 飽和磁化の減少が見られ, 特に N₂⁺, O₂⁺ において顕著である. この報告では, この飽和磁化の減少は, イオン注入による不純物の混入と格子間隔が広がったことによるキュリー温度の低下によるものであると説明されている. 図 1-15 に Co / Pd (5 nm) の飽和磁化の N⁺ イオン照射量依存性を, 図 1-16 に格子間隔と飽和磁化の変化をプロットしたものを示す. 図からイオン照射量が増加するにつれて飽和磁化はゼロへと近づき, それに伴い格子間隔が変化していることがわかる. キュリー温度は, 強磁性体中の各原子の磁気モーメントがランダムな方向を向く常磁性体へと遷移する温度であり, スピンとスピンの交換相互作用の大きさに依存する. スピン S_i とスピン S_j の交換相互作用は

$$w_{ij} = -2JS_i \cdot S_j \quad (1-3)$$

で表される. ここで, J は交換積分である. この J が正であればスピンは平行に揃いやすく強磁性が発現するが, J が小さければ熱エネルギーによってスピンの平行配列が乱されやすく, キュリー温度は低くなる. 交換相互作用は近接する強磁性原子間に働く効果であるが, N などの不純物が

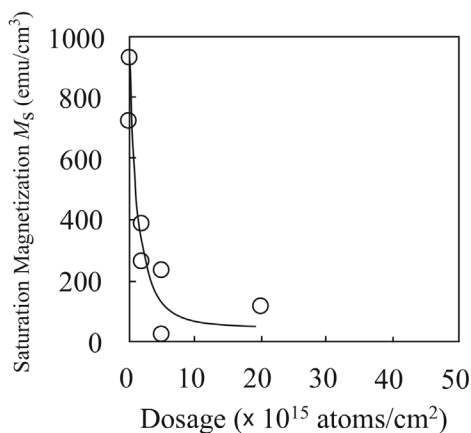


図 1-15 Co/Pd 多層膜 (5 nm) の飽和磁化の N^+ イオン照射量依存性³⁰⁾

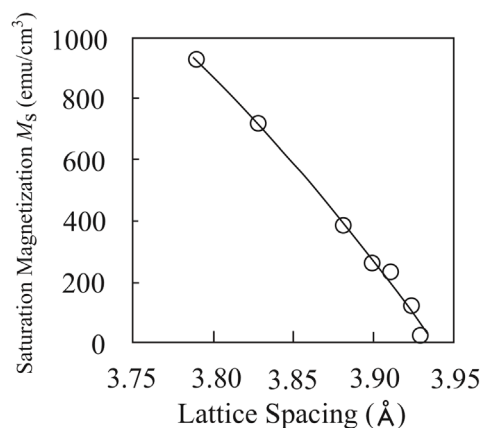


図 1-16 Co/Pd 多層膜の格子間隔と飽和磁化の関係³⁰⁾

混入すると J の値は平均的に下がるためキュリー温度は低下すると考えられる。また、交換相互作用は、再隣接原子間程度の非常に狭い範囲に及ぼす作用であるため、格子間隔が大きくなることで交換エネルギーの減少をもたらすとも考えられる。Co/Pd 多層膜に N^+ イオンを照射することによりビットパターンを作製した報告がなされている^{30),31)}。図 1-17 は作製された Co/Pd (5 nm) ビットパターン媒体 (BPM) の磁気力顕微鏡像およびビットを交互に磁化させたときのヘッドの読み取り信号を示している³¹⁾。パターンの磁気力顕微鏡像を見ると、60 nm ピッチのパターンにおいても明瞭な磁気コントラストが得られている。これは、スペース領域の飽和磁化がほぼ消失しているためと考えられる。Ga⁺ イオンを照射した場合には 10^{15} ions/cm² の照射量で数 nm エッチングされているが²⁹⁾、 N^+ イオン照射により作製されたパターンの表面は非常に平坦であり、そのため明瞭な読み取り信号が確認できている。これより、Ga⁺ イオンよりも軽い N^+ イオンの照射では、表面はほとんど削られていないことがわかる。

Hinoue らは、CoCrPt 媒体に N^+ イオンを照射することにより、トラック間を分離するディスクリートトラック媒体 (DTM : Discrete Track Media) を作製し、その特性を評価している³²⁾。図 1-18 は照射領域と非照射領域の飽和磁化の差と信号の振幅もしくは信号雑音比との関係を示している。イオン照射により形成された低飽和磁化領域と非照射の記録領域の飽和磁化の差が大きいほど、信号の振幅が増大し、ノイズが小さくなることがわかる。これは、トラック間のみをイオン照射により磁気的に分離する目的においても十分な非磁性化が求められることを示しており、この結果は、BPM においてはビット間をほぼ完全に非磁性化しなければ実用化は難しいことを示唆して

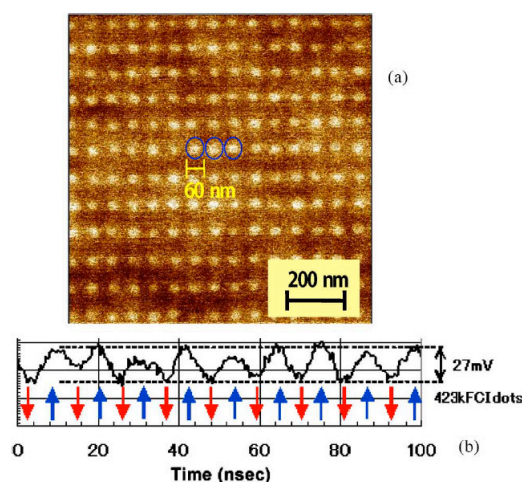


図 1-17 イオン照射により作製した Co/Pd (5 nm) BPM (60 nm ピッチ) の
(a) 磁気力顕微鏡像および (b) ヘッドの読み取り信号³¹⁾

いる。

以上のことから、イオン照射型ビットパターン媒体の材料には、イオン照射により完全に非磁性化できる材料が望ましいと考えられる。そのような材料として、Hellwig らは CrPt₃ 規則合金膜を用いることを提案している³³⁾。Fe, Co, Ni などの強磁性原子を含まない CrPt₃ 合金は、L1₂ 規則相のときのみ強磁性を示す材料である。上述したようにイオン照射は原子のミキシングを引き起こすが、彼らは実際に L1₂ 規則相の CrPt₃ 規則合金膜 (25 nm) に対し、700 keV の N⁺ イオン照射を行い、 6×10^{15} ions/cm² 以上の照射量で完全に非磁性化されることを報告している。結晶構造解析の結果からイオン照射により CrPt₃ は L1₂ 規則相から A1 不規則相へと変化していることが示されている。興味深いのは、非晶質へと変化するのではなく、fcc の構造を保ったまま L1₂ 相の規則的な配列から Cr と Pt の原子がランダムに配位する A1 不規則相へと変化していることである。これらの結果から、イオン照射により強磁性と非磁性の領域を有するビットパターンが作製可能と予想される。しかし、この実験で用いられた N⁺ イオンは 700 kV で加速されているため、イオンの侵入長がかなり深くなってしまふ。これはパターンを作製する際に用いるマスクを十分厚くしなければならないことを意味する。よって、この N⁺ イオンの照射条件は高密度な媒体を作製するには適していない。

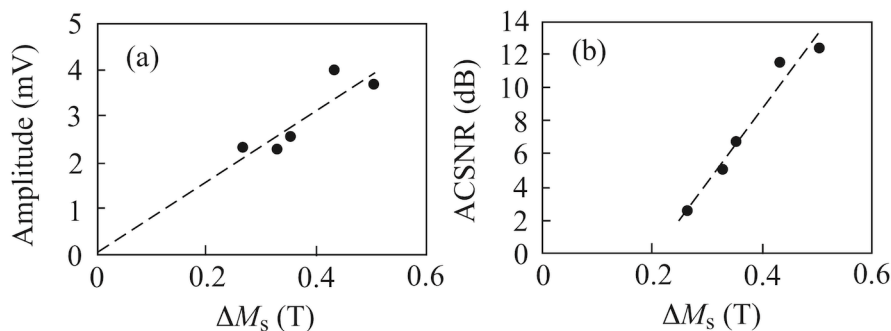


図 1-18 イオン照射により作製した DTM における，イオン照射による飽和磁化減少量と
(a) 読み取り信号の振幅および (b) 信号雑音比との関係³²⁾

§ 1.6 Cr および Mn 系強磁性合金

前節のように，単体で強磁性を示す Fe, Ni, Co やそれらを含む合金や多層膜をイオン照射により非磁性化させることは容易ではなく，イオン照射による磁性制御に適した材料の開発が望まれる．ここでは，そのような材料の候補として Cr および Mn を含む合金について述べる．3d 遷移金属の Cr と Mn は単体では反強磁性を示すが，他の元素と合金をつくと強磁性を示すことがある．これは，金属 Mn (Cr) のように，Mn (Cr) 原子間の距離が小さい場合には，Mn (Cr) 原子間の交換相互作用が負になり反強磁性が安定になるのに対し，合金をつくることなどにより Mn (Cr) 原子間距離が広げられた場合には，Mn (Cr) 原子間の交換相互作用が正になり強磁性が安定になるためであると考えられている．一般に強磁性を示す Cr および Mn 系合金は、それらの原子が結晶中で規則的に配列した規則合金に限られ、Cr 系合金では、CrPt₃、CrGe₂ (Cr₁₁Ge₁₉) が、Mn 系合金では、MnAl、MnGa、MnPt₃、MnBi が強磁性を示す。

(a) CrPt₃

CrPt₃ 合金は図 1-19 に示すような Cu₃Au 型規則構造 (L₁₂ 構造) のときに強磁性を示す^{34), 35)}。Cr が 22 ~ 40 at. % の比較的広い範囲で Cu₃Au 構造を保ち、キュリー温度は 320 K (Cr 22 at. %) から 990 K (Cr 40 at. %) と、組成により大きく変化する³⁶⁾。また、化学量論組成付近で飽和磁化が最大値、240 emu/cc となる³⁶⁾。CrPt₃ 規則合金は、S. J. Pickart らの中性子回折実験により $\mu_{Cr} = 2.33 \mu_B$ 、 $\mu_{Pt} = -0.27 \mu_B$ の磁気モーメントを持ち³⁷⁾、Cr と Pt の磁気モーメントが反平行に結合するフェリ磁性体であることが明らかにされている。

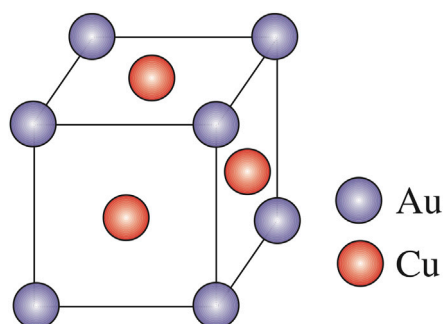


図 1-19 Cu_3Au 規則構造 (L_{12} 相) の模式図

(b) CrGe_2 ($\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$)

Cr-Ge 合金系では、 Cr_3Ge_2 や $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ などの相があるが、これらは常磁性を示し、 CrGe_2 ($\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$) のみが強磁性を示すとされている^{38)~40)}。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ は図 1-20 に示すような $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 型で非常に複雑な構造をしている。 Cr が 37 ~ 50 at. % の範囲において、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の磁化率を測定するとキュリーワイス則に従うことが報告されており、キュリー温度は 91 K とされている⁴⁰⁾。この材料は低温でのみ強磁性で、室温では常磁性となるために実用的ではなく、研究報告はわずかである。

(c) MnAl

MnAl 合金は図 1-21 に示す CuAu 型正方晶 (L_{10} 構造) をとるときのみ強磁性を示す⁴¹⁾。 CuAu 型の MnAl (τ 相と呼ばれる) は準安定相であり、 Mn が 48 ~ 54 at. % と非常に狭い範囲でのみ得られる。飽和磁化は約 500 emu/cc、キュリー温度は約 650 K である⁴¹⁾。中性子回折の結果から、 Mn の磁気モーメントは $1.94 \mu_B$ と見積もられている⁴²⁾。磁化容易軸は c 軸方向で、一軸結晶磁気異方性定数は約 1×10^7 erg/cc と非常に大きいことから^{43), 44)}、永久磁石材料として注目された。 $\tau\text{-MnAl}$ は準安定相であるため生成されにくく、高温から徐冷する、もしくは急冷した後に適当な温度で焼き鈍しするといった方法で作製される^{41), 45)}。第三元素として C を添加することで τ 相を安定化させる検討も行われている⁴⁶⁾。最近では、レアメタルの資源戦略の観点から、希土類金属を含まない永久磁石として再び注目され、研究開発が行われている⁴⁷⁾。

(d) MnGa

MnGa 合金系には Mn が 50 ~ 70 at. % の範囲で強磁性を示す相がいくつか存在する。主な強磁性相である CuAu 型構造のものは、 Mn 68 at. % までの広い組成範囲で生成され、 η 相 (Mn 56 at. %)

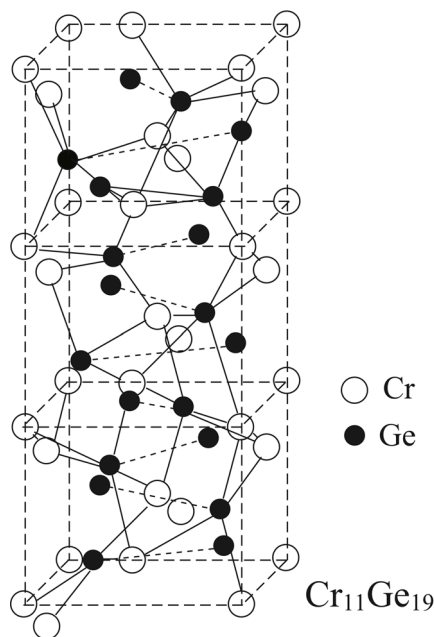


図 1-20 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の結晶構造 ($\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 型) ⁴⁰⁾

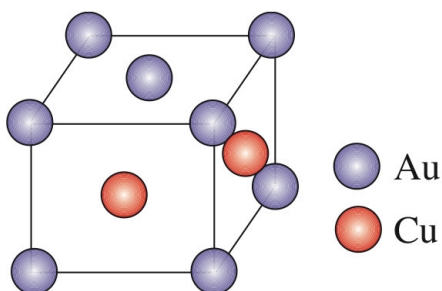


図 1-21 CuAu 規則構造 (L_{10} 相) の模式図

や ϵ' 相 (または δ 相, Mn 66 at. %) などと呼ばれている ⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾. この構造の MnGa 合金は, 磁化容易軸が c 軸方向にあり, 10^7 erg/cc 程度の大きな一軸結晶磁気異方性を示す. 飽和磁化は Mn の組成によって変化し, Mn の組成が多くなるにつれて 530 emu/cc (Mn 55 at. %) から 230 emu/cc (Mn 66 at. %) へと減少する. これは, 過剰な Mn が Ga サイトに入り Mn サイトの磁気モーメントと反平行に結合するためと考えられる. また, Mn 70 at. % 付近には六方晶の $D0_{19}$ 型 ⁵¹⁾ や $D0_{22}$ 型 ⁵²⁾ という相が知られている. $D0_{19}$ 型の MnGa の飽和磁化は 10 ~ 20 emu/cc 程度 ($0.02 \mu_B/\text{Mn}$ 相当) と非常に小さいが, $D0_{22}$ 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, キュリー温度は約 800 K, 磁化容易軸は c 軸方向となる.

(e) MnPt₃

MnPt₃ は CrPt₃ のように図 1-19 に示す Cu₃Au 型立方晶構造のときに強磁性を示す。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、2 つの原子磁気モーメントは強磁性的に配列していることが確認されている^{53), 54)}。飽和磁化は 80 K で 620 emu/cc, キュリー温度は 370 K である。MnPt₃ 規則合金の薄膜は大きな磁気光学効果を示し、室温で -1° 以上の大きな磁気光学極 Kerr 回転角を示すことが知られている⁵⁵⁾。なお、MnPt₃ 規則合金は立方晶系の Cu₃Au 構造であるため、一軸磁気異方性を誘導して垂直磁化膜を得ることはできない。

(f) MnBi

MnBi は図 1-22 に示すような NiAs 型の結晶構造のときに強磁性を示す⁵⁶⁾。飽和磁化は 600 emu/cc, キュリー温度は 630 K である⁵⁷⁾。*c* 軸方向に磁化容易軸を有しており、その一軸磁気異方性定数は 9×10^6 erg/cc と大きい⁵⁸⁾。また、MnBi の磁気光学効果は大きく、磁気光学極 Kerr 回転角は最大で -1.8° と報告されている⁵⁹⁾。これは、スピン軌道相互作用の大きい Bi と Mn の電子状態が強く混成しているためであると考えられている⁵⁹⁾。真空蒸着法により作製された Mn / Bi 二層膜を熱処理することにより、*c* 軸が膜面垂直方向に配向した垂直磁化膜が得られることから、MnBi 薄膜を磁気記録、特に光磁気記録に利用することが検討された⁶⁰⁾。最近では、MnAl と同様に永久磁石材料としての研究も行われている⁶¹⁾。

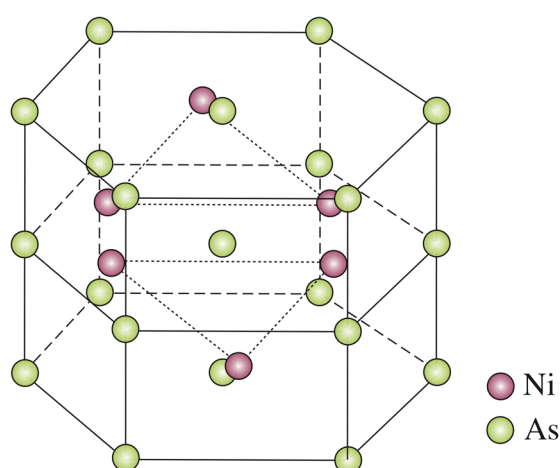


図 1-22 NiAs 構造の模式図

以上のように、Cr および Mn 系の合金で強磁性になるとともに薄膜化したときに垂直磁化膜となるものは少なく、イオン照射型ビットパターン媒体となり得る材料の候補はわずかしかない。一方、Fe, Co, Ni などを含むものであっても酸化物であれば結晶構造変化などにより磁性を制御できる可能性もあるが、ここでは合金に限ることとし、その中でも CrPt₃, MnAl, MnGa に焦点を絞り研究を行うことにする。次節では、これらの薄膜の作製についての研究例を紹介する。

§ 1.7 CrPt₃, MnAl, および MnGa 薄膜の構造と磁性

1.7.1 CrPt₃ 規則合金膜

L1₂ 型の CrPt₃ は立方晶系の結晶構造をとり、その対称性から一軸性の磁気異方性を持たないため、垂直記録媒体としての用途には不向きであると考えられる。しかし、Cho らは、スパッタ成膜した Cr / Pt 多層膜を真空中において 800 °C の熱処理を行うことにより CrPt₃ 規則合金膜を作製し、磁気光学極 Kerr 回転角が最大で 0.65 ° 得られることを報告している⁶²⁾。また、Leonhardt らはほぼ同時期に、Cr / Pt 多層膜を Ar 雰囲気中において 750 ~ 850 °C での熱処理を行うことにより CrPt₃ 規則合金膜を作製し、CrPt₃ 膜が (111) 配向し、図 1-23 の TEM 像に示すように面内無配向の多結晶膜であるにもかかわらず、最大で $K_u = 8 \times 10^6$ erg/cc の大きな垂直磁気異方性を示すことを報告している⁶³⁾。その後、MgO (100) 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法により成膜された CrPt₃ (100) 膜が垂直磁気異方性を持たないのに対して、Al₂O₃ (0001) 基板上に MBE 成膜された CrPt₃ (111) 膜が垂直磁気異方性を持つことが示された⁶⁴⁾。この (111) 膜の垂直磁気異方性に関して最近、Oppeneer らは、理論計算により Cr 3d 軌道と Pt 5d 軌道の混成により CrPt₃ (111) 方向が磁化容易軸になりうることを報告している⁶⁵⁾。一方、Kato らは、L1₂ 構造の CrPt₃ および MnPt₃ を Al₂O₃ (001c), MgO (111), および石英ガラス基板上に堆積させ、その構造と磁気異方性の関係を調べている⁶⁶⁾。(111) 膜の膜面垂直方向と面内方向の格子定数を X 線回折により求め、格子歪みと磁気異方性の関係をプロットしたものが図 1-24 である。規則相を得るための熱処理後に残留する格子歪みが基板材料に大きく依存しているのは、基板によって熱膨張係数が大きく異なっているためである。図からわかるように CrPt₃ 膜では、歪みの増加とともに垂直磁気異方性が顕著に増加しており、この結果は、磁歪の逆効果によって磁気異方性が誘導されていることを強く示唆している。

立方晶の強磁性体に内部応力 σ が加わっており、その張力の方向余弦を $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$ 、自発磁化の方向余弦を $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ とすると、そのときの内部エネルギー、すなわち磁気弾性エネルギー

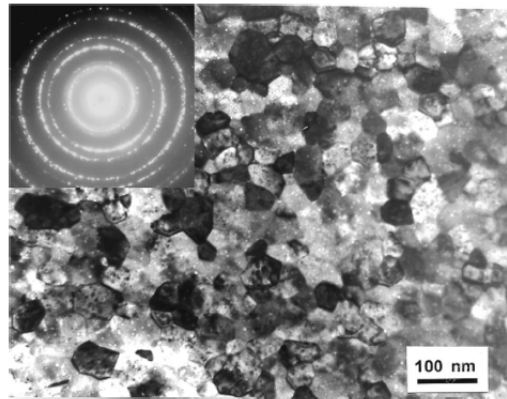


図 1-23 CrPt₃ 規則合金膜の TEM 像
および電子回折図形⁶³⁾

E_{magel} は

$$E_{magel} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\left(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2 - \frac{1}{3}\right) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1) \quad (1-4)$$

で表される。ここで、 λ_{100} と λ_{111} は $[1\ 0\ 0]$ 、 $[1\ 1\ 1]$ 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磁性体の伸びを表す。薄膜の場合には、膜面内方向に一樣な内部応力が蓄えられ、この場合には、膜面内に二軸性の応力 σ 、もしくは、膜面垂直方向に一軸応力 $-\sigma$ があるものとする。上に挙げた CrPt₃ 多結晶膜では、膜面垂直方向が $[1\ 1\ 1]$ 方向となる (111) 配向膜であるので、 $\sigma = -\sigma$ 、 $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3) = (1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$ とすると、(1-4) 式は

$$E_{magel} = \lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1) \quad (1-5)$$

のようになる。例えば、 $[1\ 1\ 1]$ 軸と自発磁化の間の角度を θ とし、自発磁化を $[1\ 1\ 1]$ と $[-1\ 1\ 0]$ を含む面内で回転させたときの磁気弾性エネルギーは

$$E_{magel} = -\frac{3}{2}\lambda_{111}\sigma\sin^2\theta \quad (1-6)$$

となる。このとき、 σ が正で、 λ_{111} が負であるならば、膜面垂直の $[1\ 1\ 1]$ 方向に垂直磁気異方性が誘起されることになる。実験的には、薄い基板上的 CrPt₃ 膜を歪ませたときのトルク測定から、磁歪定数は $\lambda_{100} = -16 \times 10^{-5}$ 、 $\lambda_{111} = -4 \times 10^{-5}$ と求められており⁶⁶⁾、求められた磁歪定数から磁気異方性定数の値を見積もると、それぞれの基板の上に成膜された CrPt₃ の磁気異方性定数とほぼ一致することが示されている。一方、同様の構造を持つ MnPt₃ でも磁歪定数の見積もりを行うと、磁歪定

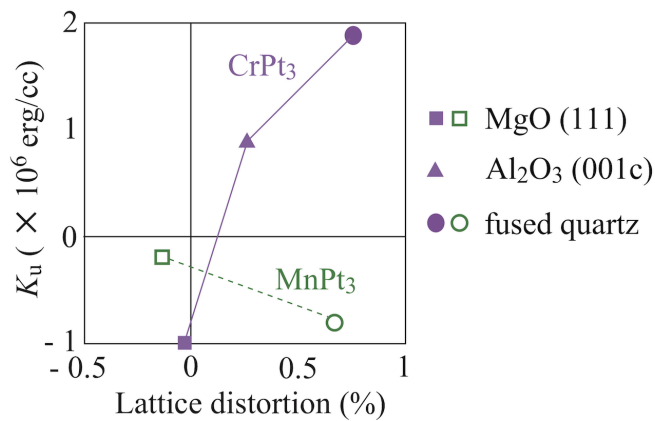


図 1-24 CrPt₃ 規則合金膜格子歪み
と一軸磁気異方性の関係⁶⁶⁾

数 λ_{100} , λ_{111} は正になり，垂直磁気異方性定数は負になることから，これらの合金の垂直磁気異方性には歪みが関与していることがわかる。

1.7.2 MnGa 規則合金膜

L1₀ や D0₂₂ 相の MnGa は c 軸方向に大きな一軸磁気異方性を有しており， c 軸配向させることで大きな垂直磁気異方性を示す。そのため，磁気光学やスピントロニクスへの応用を目的に MnGa 規則合金薄膜の研究が盛んに行われている。1990 年代前半には，MBE 法による MnGa 薄膜の作製が行われている^{67), 68)}。図 1-25 は MBE 法により GaAs 基板上に作製した MnGa 薄膜 (30 nm) の磁気光学 Kerr ループを示している。光源に用いた赤色レーザー (波長 820 nm) の波長における Kerr 回転角は約 0.1° の値を示している。この Kerr ループにおいては角形比 (残留磁化 / 飽和磁化) もほぼ 1 であり，保磁力も 6 kOe 以上と大きいため，大きな垂直磁気異方性を有していることがうかがえる。2006 年には，スピントロニクスへの応用のため，MnGa から GaAs へのスピン注入実験が行われている⁶⁹⁾。図 1-26 は GaAs 上に成長させた MnGa 膜の磁化ループと放出されたエレクトロルミネッセンスの円偏光度の磁界依存性を示している。放出される光の円偏光の向きは注入されたスピンの向きに依存するため，MnGa の磁化状態の変化に伴い放出される光の円偏光の向きが変化している。したがって，この結果は GaAs 中に MnGa 膜から偏極スピン電子が注入されたこと

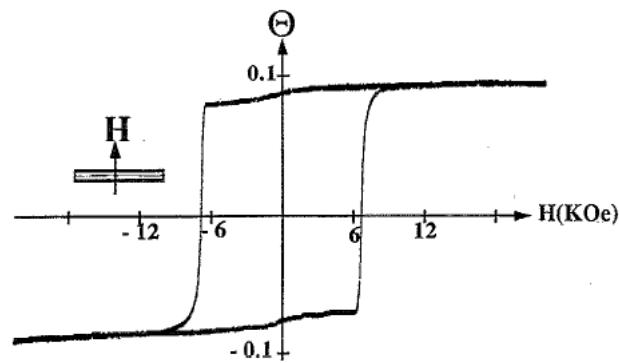


図 1-25 MBE 法により作製した MnGa 規則合金膜の磁気光学 Kerr ループ⁶⁷⁾

を示している。

最近では、スピン注入磁気ランダムアクセスメモリの記録層として MnGa を用いることが検討されている。ギガビット級のスピン注入磁気ランダムアクセスメモリにおいては、熱安定性を確保するために記録層には高い垂直磁気異方性が必要であるが、同時に反転電流密度は低減しなければならない。熱安定性の確保のためには、1.2 節で述べたように大きな磁気異方性が必須である。一方、反転電流密度は

$$J_{c0} \propto \frac{\alpha M_s t}{\eta} \quad (1-7)$$

と表され、ギルバートのダンピング定数 α 、飽和磁化 M_s 、記録層の膜厚 t に比例し、スピン注入効率 η に反比例する⁷⁰⁾。したがって、低い M_s 、小さな α 、高いスピン偏極率 (η に関係する) を持つ材料が望ましい。上述のように c 軸配向した $L1_0$ もしくは $D0_{22}$ 相の MnGa は高い垂直磁気異方性を持つが、同じく大きな垂直磁気異方性を持つ $L1_0$ -FePt などと比べると小さな飽和磁化を持つため、スピン注入磁気ランダムアクセスメモリの記録層材料として適している。そのため、Mizukami らにより、MnGa 膜の磁気特性や構造が詳細に調べられている⁷¹⁾⁻⁷⁵⁾。図 1-27 は Mn の組成を変化させたときの MnGa の飽和磁化と垂直磁気異方性の変化をしているが、Mn の組成を変化させることで連続的に飽和磁化を変えることができる。それに対して、垂直磁気異方性は組成にほとんど依存していない。また、熱処理温度に対する依存性については、400 °C 以上の熱処理で飽和磁化、規則度がともに最大となる傾向が報告されている。理論計算では、 $D0_{22}$ -MnGa を用いたトンネル磁気抵抗効果は 600 % と大きいことが示されているが⁷⁷⁾、実験的には、スピン偏極率が約 58 % と比較的高いにもかかわらず^{78),79)}、 $D0_{22}$ -MnGa / MgO / CoFe のトンネル接合においてト

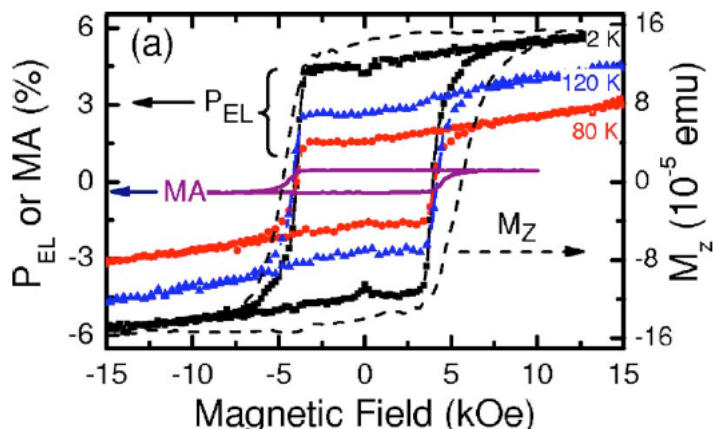


図 1-26 GaAs 上に成長させた MnGa 膜の磁化ループ (M_z)

およびエレクトロルミネッセンス (P_{EL}) の円偏光度の磁界依存性⁶⁹⁾

MA (Magneto-Absorption) は磁気吸収を示す。

ンネル磁気抵抗変化は 10 K で 22 % 程度しか得られていない^{77), 80)}。この構造の断面 TEM 像である図 1-28 を見ると⁷⁷⁾, MnGa (001) 上に MgO (001) 面がエピタキシャル成長しているものの, その界面は不鮮明であることが確認でき, MnGa / MgO 界面に多数の転位が存在しているものと思われる。また, この TEM 像から界面において MnGa の格子が 10 % 広がっていることが確認されており, これらがコヒーレントトンネリングを妨げ, 磁気抵抗効果の低下を招いていると考えられている。

1.7.3 MnAl 規則合金膜

$L1_0$ 相の MnAl は $L1_0$ や $D0_{22}$ 相の MnGa と同様に c 軸方向に大きな一軸磁気異方性を示し, (001) 配向させた $L1_0$ -MnAl 膜は垂直磁化膜となる。1990 年代には, 強磁性体 / 半導体接合の研究が行われたが, 強磁性体としては垂直磁化膜のほうがデバイスの特性として有利であるため, 半導体である GaAs 上に (001) 配向した $L1_0$ -MnAl を作製する研究が行われた^{81), 82)}。図 1-29 に GaAs 基板上に成長させた $L1_0$ -MnAl 膜の磁化曲線を示す。GaAs は $L1_0$ -MnAl と 2 % しか格子ミスマッチがないために, 大きな垂直磁気異方性が誘導されたものと考えられる。最近では, スピントロニクス材料や磁気記録媒体材料としての研究が盛んに行われている^{83), 84)}。MnGa のところでも述べたようにスピン注入磁化反転においては, 熱安定性と反転電流密度軽減のため高い垂直磁気異方性, 低い飽和磁化, 低いダンピング定数を持つ材料が求められている。MnGa 同様, MnAl においても高効率なスピン注入磁化反転を可能とする材料として注目されている。Hosoda らは, トンネル磁気抵抗素子への応用を目的にスパッタリング法によって MnAl 膜を作製している⁸⁵⁾。作製された

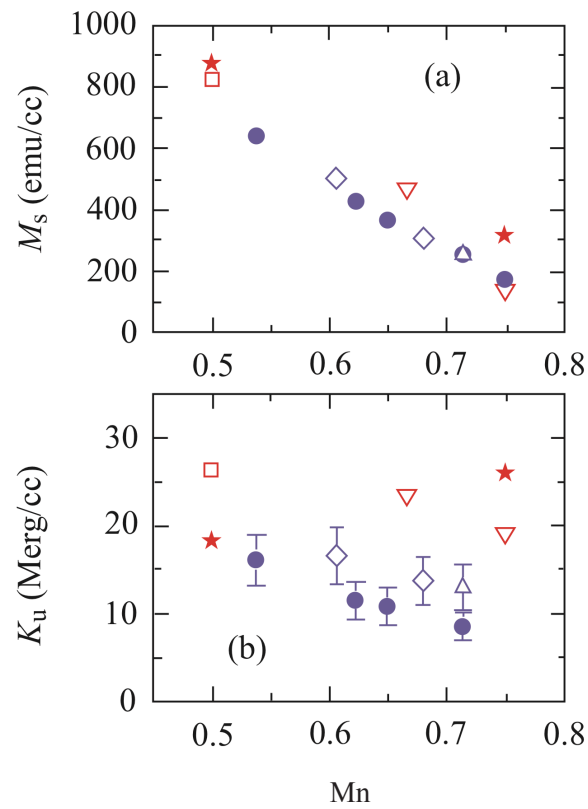


図 1-27 MnGa 膜の (a) 飽和磁化および (b) 垂直磁気異方性の Mn 組成依存性^{71), 74), 75), 76), 79)}

- Cr 層上の MnGa (30 nm), ▲ Cr 層上の MnGa (100 nm)⁷¹⁾
- ★ Cr 層上の MnGa (30 nm)⁷⁴⁾ ◇ MgO 基板上的 MnGa (100 nm)⁷⁵⁾
- 計算値⁷⁶⁾ ▽ MgO 基板上的 Mn_2Ga (66 nm) および Mn_3Ga (60 nm)⁷⁹⁾

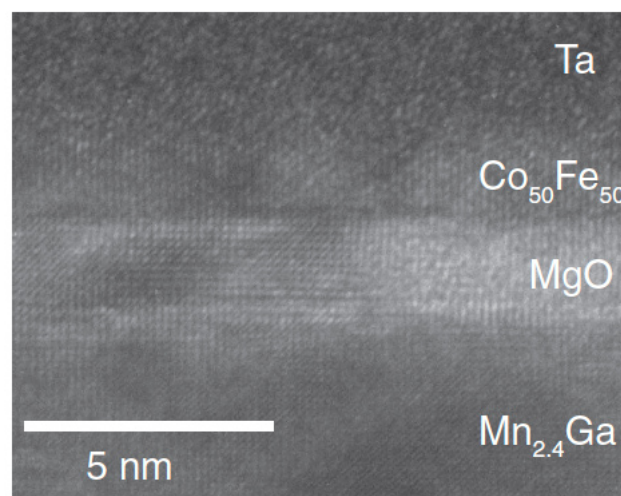


図 1-28 MnGa/MgO/CoFe トンネルジャンクションの TEM 像⁷⁷⁾

MnAl 膜は飽和磁化，一軸磁気異方性ともにバルクに近い値を有しており⁸⁵⁾，この条件で作製した MnAl (5 nm) / CoFe / MgO / CoFe の構造のトンネル素子において，トンネル磁気抵抗効果が観測されている⁸⁶⁾．この構造では，面内磁化になりやすい CoFe が隣接しているにもかかわらず MnAl / CoFe 側は垂直磁化となっており，5 nm という非常に薄い MnAl 膜においても十分大きい垂直磁気異方性を示していることがわかる．また，図 1-30 に，Nie らによって分子線エピタキシー (MBE) 法により GaAs 基板上に作製された MnAl 膜 (11 nm) の磁化曲線を示す．飽和磁化は 350 emu/cc とバルク値と比べて若干小さいものの，面内方向の磁化ループから見積もられる異方性磁界は約 60 kOe と非常に大きく，垂直磁気異方性は 10^7 erg/cc のオーダーと計算される．このときの表面の粗さは 1 nm 以下であり，良好な平坦性が得られている⁸⁷⁾．以上のように，最近の研究では，非常に薄い MnAl 膜においても平坦かつ磁気特性のよい膜が得られるようになっている．

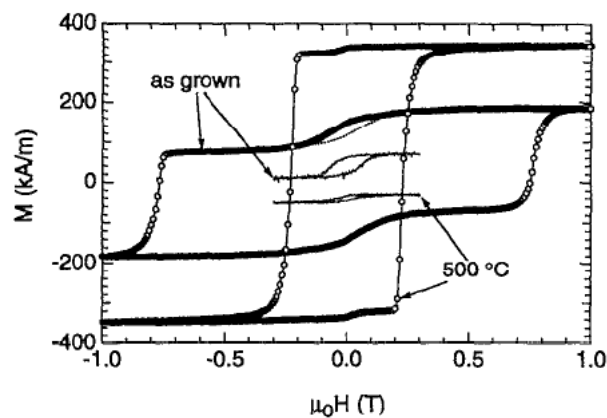


図 1-29 GaAs 基板上に成長させた $L1_0$ -MnAl 膜 (100 nm) の磁化曲線⁸²⁾

○ は膜面垂直方向，実線は膜面内方向に磁界を印加した場合の磁化曲線で成膜後および 500 °C で熱処理したものが示されている．

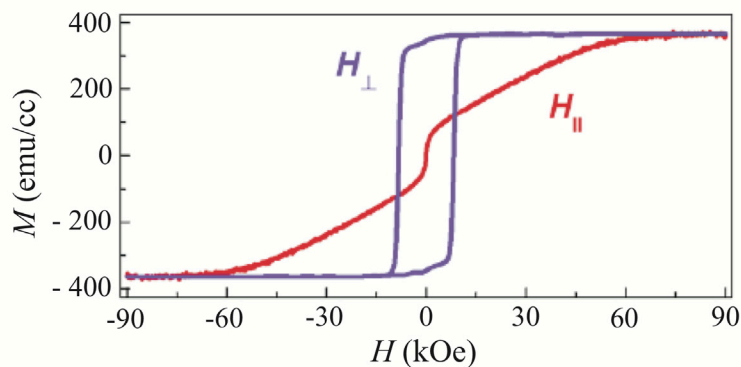


図 1-30 GaAs 基板上に MBE 成長させた $L1_0$ -MnAl 膜 (11 nm) の磁化曲線⁸⁷⁾

§ 1.8 本研究の目的と概要

磁気記録における次世代技術としてビットパターン媒体が盛んに研究されていることを述べた。ビットパターン媒体の実現のためには、ディスクを低コストで大量に作製する手法の開発が必要であるが、イオン照射による作製法はその有力な候補である。しかし、一般的に用いられる Fe や Co を含む材料では、イオン照射による非磁性化が難しく、イオン照射のみで非磁性のスペーシング領域と強磁性の記録領域を作製することは容易ではない。筆者の所属するグループではこれまでに、 $L1_2$ 規則相を有する CrPt_3 合金膜に対し微量の Kr^+ イオンを照射すると、 CrPt_3 が A1 不規則相へと変化し非磁性となること、 Kr^+ イオン照射により非常に平坦な磁気パターンを作製できることを示してきた^{88), 89)}。本研究では、 CrPt_3 膜を用いたイオン照射型ビットパターン媒体についてさらに詳細な検討を行うとともに、 CrPt_3 と同様に、規則相のときに強磁性及び大きな垂直磁気異方性を示す材料である MnAl, MnGa 膜を用いたイオン照射型ビットパターン媒体についての検討も行った。具体的には、以下の課題について研究を行った。

- (1) CrPt_3 , MnAl および MnGa 規則合金膜に対してイオン照射したときの照射量に対する構造の変化とそれに伴う磁気特性、電子構造の変化を調べ、磁性が消失する機構を明らかにする。
- (2) イオン照射による磁気パターン作製のプロセス条件を明らかにする。
- (3) イオン照射により作製した磁気パターンの規則 - 不規則遷移幅を評価し、どこまで微細なパターンが形成可能かを明らかにする。
- (4) 作製したビットパターン媒体の磁化反転過程を調べ、パターンの磁気特性を評価するとともに、ビットパターン媒体への応用に必要な条件を明らかにする。

これらを検討することでイオン照射による超高密度ビットパターン媒体の実現可能性を示す。本研究で得られる成果は、ビットパターン媒体だけではなく、微小磁気パターンを低コストかつ大量に生産できる新たな手法の提案につながるものとして期待される。

第2章以降の本論文の概要は以下のとおりである。

第2章では、まず、薄膜の作製に用いた各種装置について説明し、パターンの作製手順や条件について述べる。また、磁気特性や構造解析に用いた測定原理および測定装置について説明する。

第3章では、まず、過去に筆者の所属するグループで行った研究について紹介し、 Kr^+ イオン照射による CrPt_3 規則合金膜の磁気特性、磁気構造、結晶構造などの変化を調べ、非磁性化とそのメカニズムを検証した結果を紹介する。次に、イオン照射に伴う CrPt_3 膜の電子構造変化について述

べる。その後、過去の研究結果よりもさらに微細なパターンの作製を行い、微細磁気パターンを作製するプロセス条件を明らかにする。また、磁気ビットパターンの磁化過程を詳細に調べることで、ビット間に働く磁氣的結合やイオン照射によるダメージの影響を調べ、記録媒体として機能するかを検討する。さらに、イオン照射によってできた規則 - 不規則遷移領域を観察しその遷移幅を測定することで、形成される磁性 - 非磁性遷移幅を測定する。これにより、イオン照射型のビットパターンの限界記録密度を推定し、イオン照射を利用した超高密度ビットパターン媒体の実現可能性について考察を加える。

第 4 章では、まず、 MnAl 、 MnGa 規則合金膜の作製条件について検討し、次に、作製した膜に対しイオン照射を行って磁気特性、結晶構造、電子構造などのイオン照射量依存性を調べる。その後、 CrPt_3 と同様にパターンの作製を行い、表面形状と磁区構造を観察し、どこまで微細な磁気パターンが作製できるかを検証する。また、ビットパターンの磁化過程を調べることで、ビット間の磁氣的結合の有無、イオン照射によるビットへのダメージ、反転磁界分布の評価を行い、超高密度ビットパターン媒体への応用の可能性を検討する。

第 5 章では、本研究の総括を行う。

第 1 章 参考文献

- 1) *IDC iView*, "Big Data, Bigger Digital Shadows, and Biggest Growth in the Far East" December 2012
- 2) 近藤 聰伸 著：強磁性体の物理（下）（裳華房，1984）
- 3) 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）
- 4) M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 2472 (1988)
- 5) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 4828 (1989)
- 6) S. Iwasaki and Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 13, p. 1272 (1977)
- 7) T. W. McDaniel and W. A. Challener, *Trans. Magn. Soc. Japan*, vol. 2, p. 316 (2002)
- 8) J. -G. Zhu, X. Zhu, and Y. Tang, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, p. 125 (2008)
- 9) I. Nakatani, T. Takahashi, M. Hijikata, T. Kobayashi, K. Ozawa, and H. Hanaoka, Japanese Patent 888 363 (1989)
- 10) R. L. White, R. M. H. New, and R. F. W. Pease, *IEEE Trans. Magn.* vol. 33, p. 990 (1997)
- 11) R. Wood, M. Williams, A. Kavcic, and J. Miles, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, p. 917 (2009)
- 12) L. Néel : *Compat. Rend.*, vol. 228, p. 664 (1947) ; W. F. Brown : *J. Appl. Phys.*, vol. 20, 130S (1959) : “磁性の理論”，第 3 卷，pp. 223（講談社，1982）
- 13) 川西健次，近藤聰伸，櫻井良文：磁気工学ハンドブック，p. 53 (1998)
- 14) R. Ikkawi, N. Amos, A. Lavrenov, A. Krichevsky, D. Teweldebrhan, S. Ghosh, A. A. Balandin, D. Litvinov, and S. Khizroev, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 3, p. 44 (2008)
- 15) 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, *Nat. Photonics*, vol. 3, pp. 220 – 224 (2009)
- 16) M. Igarashi, Y. Suzuki, H. Miyamoto, Y. Maruyama, and Y. Shiroishi, *Intermag Conf.*, 2008, Paper AE-11
- 17) S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Shimatsu, and H. Aoi, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 07B748 (2011)
- 18) S. Okamoto, N. Kikuchi, M. Furuta, O. Kitakami, and T. Shimatsu, *Appl. Phys. Exp.*, vol. 5, 093005 (2012)
- 19) X. Chu and J. -G. Zhu, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, p. 2670 (2006)
- 20) A. Kikitsu, Y. Kamata, M. Sakurai, and K. Naito, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, p. 3685 (2007)
- 21) B. D. Terris and T. Thomson, *J. Appl. Phys.*, vol. 38, R199 (2005)
- 22) B. D. Terris, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, p. 512 (2009)

- 23) J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, and E L. Thomas, *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 2505 (2006)
- 24) C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois, *Science*, vol. 280, pp. 1919 (1998)
- 25) B. D. Terris, L. Folks, D. Weller, J. E. E. Baglin, and A. J. Kellock, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 403 (1999)
- 26) J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J.-P. Jamet, P. Meyer, O. Kaitasov, S. Lemerle, V. Mathet, F. Rousseaux, and H. Launois, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 198 – 199, p. 191 (1999)
- 27) R. Hyndman, P. Warin, J. Gierak, J. Ferré, J. N. Chapman, J. P. Jamet, V. Mathet, and C. Chappert, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, p. 3843 (2001)
- 28) E. Suharyadi, S. Natume, T. Kato, S. Tsunashima, and S. Iwata, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, p. 3595 (2005)
- 29) E. Suharyadi, T. kato, S. Tsunashima, and S. Iwata, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, p. 2972 (2006)
- 30) K. Sato, A. Ajan, N. Aoyama, T. Tanaka, Y. Miyaguchi, K. Tsumagari, T. Morita, T. Nishihashi, A. Tanaka, and T. Uzumaki, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 123910 (2010)
- 31) A. Ajan, K. Sato, N. Aoyama, T. Tanaka, Y. Miyaguchi, K. Tsumagari, T. Morita, T. Nishihashi, A. Tanaka, and T. Uzumaki, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 46, p. 2020 (2010)
- 32) T. Hinoue, K. Ito, Y. Hirayama, T. Ono, and H. Inaba, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 07B907 (2011)
- 33) O. Hellwig, D. Weller, A. J. Kellock, J. E. E. Baglin, and E. E. Fullerton, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1151 (2001)
- 34) M. J. Besnus and A. J. P. Meyer, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 55, p. 521 (1973)
- 35) M. J. Besnus and A. J. P. Meyer, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 58, p. 533 (1973)
- 36) T. Goto, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 43, p. 1848 (1977)
- 37) S. J. Pickart and R. Nathans, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, p. 1203 (1963)
- 38) T. Sato and M. Sakata, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 52, p. 1807 (1983)
- 39) M. Kolenda, J. Leciejewicz, and A. Szytula, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 57, K107 (1973)
- 40) M. Kolenda, J. Stoch, and A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 20, p. 99 (1980)
- 41) H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 13, p. 1444 (1958)
- 42) P. B. Braun and J. A. Goedkoop, *Acta Cryst.*, vol. 16, p. 737 (1963)
- 43) A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg, and K. J. de Vos, *J. Appl. Phys.*, vol. 31, S75 (1960)
- 44) M. Sugihara and I. Tsuboya, *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 2, p. 373 (1963)

- 45) N. Makino, Y. Kimura, and M. Suzuki, *Trans. Japan Inst. Mat. Mater.*, vol. 6, p. 53 (1965)
- 46) M. A. Uimin, A. E. Ermakov, O. B. Andreeva, E. I. Teitel, and V. M. Gundyrev, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 88, p. 587 (1985)
- 47) R. Skomski, P. Manchanda, P. kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, and D. J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, p. 3215 (2013)
- 48) M. Hasegawa and I. Tsuboya, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 20, p. 464 (1965)
- 49) T. A. Bither and W. H. Cloud, *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1501 (1965)
- 50) I. Tsuboya and M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 20, p. 170 (1965)
- 51) I. Tsuboya and M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 18, p. 1096 (1963)
- 52) E. Krén and G. Kádár, *Sol. Stat. Commun.*, vol. 8, p. 1653 (1970)
- 53) B. Antonini, F. Lucari, F. Menzinger, and A. Paoletti, *Phys. Rev.*, vol. 187, p. 611 (1969)
- 54) S. Pickart and R. Nathans, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. 1336 (1962)
- 55) T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 140 – 144, p. 713 (1995)
- 56) P. C. Guillaud, *J. Phys. Rad.*, vol. 12, p. 223 (1951)
- 57) D. Chen, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 3625 (1971)
- 58) H. J. Williams, R. C. Sherwood, and O. L. Boothby, *J. Appl. Phys.*, vol. 28, p. 445 (1957)
- 59) P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Y. Perlov, *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 1099 (1996)
- 60) H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster, and E. M. Kelley, *J. Appl. Phys.*, vol. 28, p. 1181 (1957)
- 61) D. T. Zhang, S. Cao, M. Yue, W. Q. Liu, J. X. Zhang, and Y. Qiang, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 07A722 (2011)
- 62) J. Cho, M. Park, H. Kim, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 3149 (1999)
- 63) T. D. Leonhardt, Y. Chen, M. Rao, D. E. Laughlin, D. N. Larnbeth, and M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 4307 (1999)
- 64) M. Maret, M. Albrecht, J. Köhler, R. Poinot, C. Ulhaq-Bouillet, J.M. Tonnerre, J.F. Berar, E. Bucher, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 218, p. 151 (2000)
- 65) P. M. Oppeneer, I. Galanakis, A. Grechnev, O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 240, p. 371 (2002)
- 66) T. Kato, H. Ito, K. Sugihara, S. Tsunashima, S. Iwata, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272 – 276, p. 778 (2004)

- 67) K. M. Krishnan, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, pp. 2365 – 2367 (1992)
- 68) M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, and V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, p. 1565 (1993)
- 69) C. Adelman, J. L. Hilton, B. D. Schultz, S. McKernan, C. J. Palmstrom, X. Lou, H.-S. Chiang, and P. A. Crowell, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, 112511 (2006)
- 70) J. Z. Sun, *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 570 (2000)
- 71) F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, 122503 (2009)
- 72) F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *J. Phys: Conf. Series*, vol. 266, 012112 (2011)
- 73) F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *J. Phys.: Conf. Series*, vol. 200, 062037 (2010)
- 74) S. Mizukami, T. Kubota, F. Wu, X. Zhang, T. Miyazaki, H. Naganuma, M. Oogane, A. Sakuma, and Y. Ando, *Phys. Rev. B*, vol. 85, 014416 (2012)
- 75) S. Mizukami, F. Wu, A. Sakuma, J. Walowski, D. Watanabe, T. Kubota, X. Zhang, H. Naganuma, m. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, 117201 (2011)
- 76) A. Sakuma, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 187, p. 105 (1998)
- 77) T. Kubota, Y. Miura, D. Watanabe, S. Mizukami, F. Wu, H. Naganuma, X. Zhang, M. Oogane, M. Shirai, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Exp.*, vol. 4, 043002 (2011)
- 78) H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, vol. 83, 020405(R) (2011)
- 79) H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, and J. M. D. Coey, *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 248, p. 2338 (2011)
- 80) T. Kubota, S. Mizukami, D. Watanebe, F. Wu, X. Zhang, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, 013915 (2011)
- 81) T. Sands, J. P. Harbison, M. L. Leadbeater, S. J. Allen Jr., G. W. Hull, R. Ramesh, and V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, p. 2609 (1990)
- 82) W. V. Roy, J. De Boeck, H. Bender, C. Bruynseraede, A. V. Esch and G. Borghs, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 398 (1995)

- 83) C. Y. Duan, X. P. Qiu, B. Ma, Z. Z. Zhang, and Q. Y. Jin, *Mater. Sci. Engi. B*, vol. 162, p. 185 (2009)
- 84) Y. Cui, W. Yin, W. Chen, and S. A. Wolf, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, 103909 (2011)
- 85) M. Hosoda, M. Oogane, M. Kubota, T. Kubota, H. Saruyama, S. Iihama, H. Naganuma, Y. Ando, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 07A324 (2012)
- 86) H. Saruyama, M. Oogane, Y. Kurimoto, H. Naganuma, and Y. Ando, *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 52, 063003 (2013)
- 87) S. H. Nie, L. J. Zhu, J. Lu, D. Pan, H. L. Wang, X. Z. Yu, J. X. Xiao, and J. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, 152405 (2013)
- 88) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, S. Tsunashima, S. Iwata, K. Matsumoto, T. Morikawa, and K. Ozaki, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, 07C117 (2009)
- 89) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, and S. Tsunashima, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, 053908 (2009)

第2章 実験方法

§ 2.1 実験方法の概要

この章では、実験方法について述べる。本研究で使用した薄膜は主にスパッタリング法により、一部の膜は分子線エピタキシー (MBE) 法により作製した。成膜後には、必要に応じて真空中で熱処理を施している。次に、作製した薄膜に対しイオン注入装置を使用し、 Kr^+ イオン照射を行い、照射量ごとに結晶構造と磁気特性を調べた。パターン作製については、磁性薄膜上にレジストを塗布した後、電子ビーム (EB) 露光装置によりレジストパターンを形成し、 Kr^+ イオンを一様に照射することで作製した。レジストパターンを薬液または酸素プラズマアッシングにより除去し、その表面構造や磁区構造を観察した。このようにして作製したパターンの断面を集束イオンビーム (FIB) 装置によって切り出し、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察することにより、イオン照射によって形成されたビット - スペース間の遷移幅の評価を行った。また、作製したパターンの磁化反転挙動は、磁界を印加した後の磁区構造を観察することで、もしくは、上記の方法でパターン加工を全面に施したサンプルの磁気特性を測定することで評価した。以上の実験において、磁気特性は交番磁界型磁力計 (AGM) およびトルク磁力計により評価を行い、膜の結晶構造は $\text{Cu K}\alpha$ 線源の X 線回折装置により評価した。膜表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM)、膜の磁区構造は磁気力顕微鏡 (MFM) により評価した。さらに、イオン照射による磁性膜の電子構造の変化を調べるため、磁気円二色性 (MCD) 実験を行った。

§ 2.2 試料作製

2.2.1 基板洗浄

成膜前には次のように基板の洗浄を行った。本研究で用いた基板は2種類で、E&M Corporation製の熱酸化膜付きシリコン基板 (熱酸化膜 500 nm) およびタテホ化学工業製の MgO (100) 基板である。熱酸化膜付きシリコン基板ではイソプロピルアルコール (IPA) を、 MgO 基板ではアセトンそれぞれ使用し、10分間超音波洗浄を行っている。

2.2.2 スパッタリング法による成膜

成膜は主に RF3 元マグネトロンスパッタリング装置（島津製作所 HSR-522）もしくは 8 元マグネトロンスパッタリング装置を用いて行った。それぞれの装置の概略図を図 2-1, 図 2-2 に示す。チャンバー内はターボ分子ポンプにより真空中に排気され、加熱脱ガス（ベーキング）後には、3 元スパッタ装置では 10^{-5} Pa 台の、8 元スパッタ装置では 10^{-7} Pa 以下の非常に高い到達真空度が得られる。成膜時には、スパッタチャンバー内に Ar ガスを導入し、スパッタターゲットに高周波（RF）電圧を印加して放電を起こす。Ar 原子が電離して Ar^+ になると、 Ar^+ は数百 eV のエネルギーを持ってターゲットに衝突し、それにより弾き出された原子は途中何度か Ar 原子と衝突を繰り返しながら、最終的に数 eV から数十 eV のエネルギーを持って基板に到達する。また、金属原子と同時に弾き出された電子は、ターゲット下に配置されている磁石の磁力線に捕らえられサイクロトロン運動を行う。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される。スパッタリング法は、原料の使用効率が高いこと、堆積速度が安定で膜厚の制御が容易であること、複雑な組成の合金などの成膜に適していることなどから、工業的に広く利用されている薄膜作製法である¹⁾。

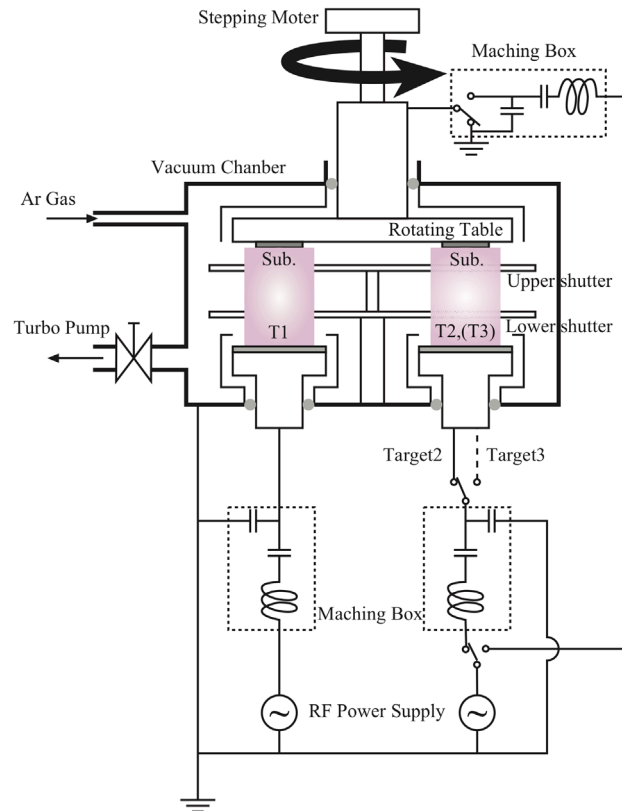


図 2-1 RF3 元マグネトロンスパッタ装置の概略図

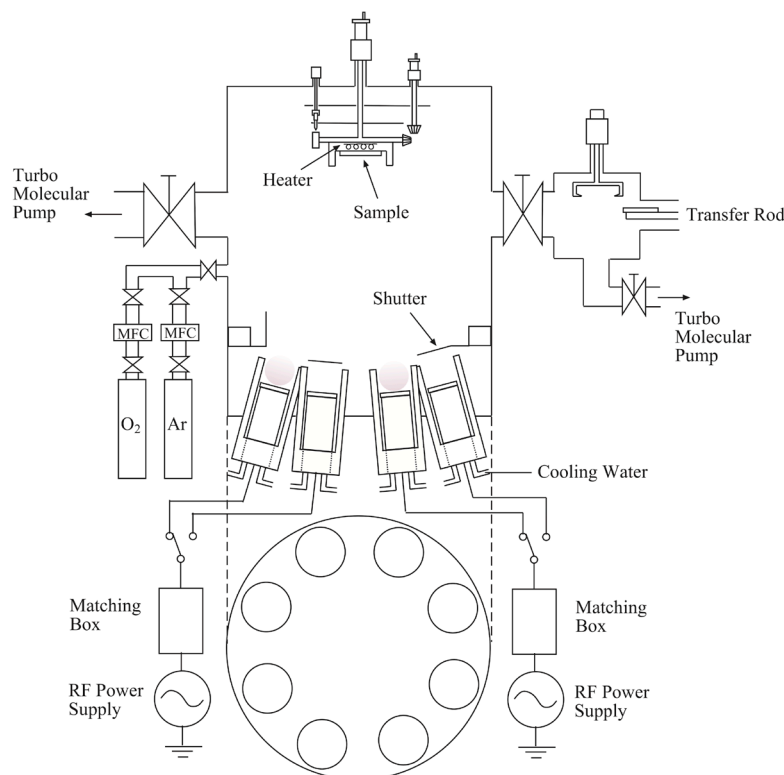


図 2-2 RF8 元マグネトロンスパッタ装置の概略図

試料作製の際には次のように、まず、堆積速度（スパッタレート）をあらかじめ求めた。それぞれの材料を所定のスパッタ電力でガラス基板上に一定時間（20分程度）堆積させ、その膜厚を触針式段差計（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堆積速度を求めた。この値から、所望の膜厚を得るのに必要なスパッタ時間を計算した。

成膜前には基板表面をスパッタすることで基板表面のクリーニングを行っている。3元スパッタ装置では、Ar ガスを導入し基板側に電圧を印加することで基板表面のスパッタを行っている（逆スパッタ）。このときの条件は Ar 圧 4 Pa, RF 電力 100 W で時間は3分間である。8元スパッタ装置では、Ar を少量導入してチャンバ内の圧力を 2×10^{-4} Pa 程度に保ち、イオン銃（LK TECHNOLOGIES 製 NGI3000-SE）を用いて5分間基板のスパッタを行っている。その後、MgO 単結晶基板では、清浄で結晶性のよい基板表面を得るために 600 °C で 10 分間熱処理を行った。

8元スパッタ装置では、基板ホルダーにヒーター線が内蔵されており、基板温度を上げたまま成膜することができる。一般に、基板温度を上げながら成膜を行うと基板に堆積した原子にエネルギーが付与され配向膜を作製する際に有効である。しかし、結晶粒が大きく成長しやすく表面の凹凸が大きくなってしまふことがあるため、適切な温度での成膜が求められる。

2.2.3 分子線エピタキシー (MBE : Molecular Beam Epitaxy) 法による成膜

一部の薄膜については、MBE 装置 (RHEED 付超高真空排気装置, ANELVA EVP-22966) により作製した。MBE 装置は、図 2-3 に示すように、超高真空チャンバー (蒸着室)、真空排気装置、分子線源、基板ホルダーおよび反射高速電子回折 (RHEED) システムから構成されている。真空チャンバーはステンレス鋼 (SUS304) 製で、必要に応じて加熱脱ガス (ベーキング) を行うことができ、イオンポンプ (400 L/s 超高真空ノーブルポンプ) とチタンサブリーメーションポンプを併用して排気することで $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa と非常に高い真空度が得られる。試料作製時には、シュラウドに液体窒素を注入することでチャンバー内壁を冷却し、内壁での分子の反射や基板から再蒸発した分子の飛び込みを極力防ぐようにしているため、不純物の混入がほとんどない薄膜が作製できる。分子線は、E 型電子銃 (3 kW 4 元, ANELVA 980-7401) により、るつぼ中の原料に電子線を照射して局所的に加熱蒸発させることで得られる。電子線が照射された部分のみを蒸発させることができるため、高融点金属を蒸発させることも可能である。電子線の照射位置はスイープコイルによって変えることができる。チャンバー内は 10^{-7} Pa 程度の高真空に保たれているため、るつぼから飛び出した分子はチャンバー内の残留気体分子と衝突することなくビーム状のまま基板に到達する。また、飛び出した分子のエネルギーは蒸発温度程度であるので、基板には 0.1 eV のオーダーのエネルギーを持った分子が到達する。この値は、前述したスパッタリング法と比べ 1 桁程度小さな値である。さらに、 10^{-7} Pa 程度の真空度での成膜のため、堆積速度を 0.01 nm/s まで遅くすることが可能であることから、MBE 法はエピタキシャル膜や単結晶膜の成膜に適した手法といえる。蒸着速度は水晶式膜厚センサーを用いて蒸着制御器 (Inficon 社 XTC/2 及び IC/5) により制御している。膜厚センサーで検出された堆積速度を蒸着制御器により電子銃用電源へフィードバックさせることで蒸着速度を一定に保った。この蒸着速度の制御は 2 種類の材料に対して独立に行うことができ、組成の異なる 2 元系合金を再現性良く作製することができる。成膜中には、RHEED を用いることで膜の成長中の表面構造 (結晶構造や平坦性など) を確認することができる。また、基板ホルダーに組み込まれたヒーターにより基板を加熱することができ、室温から 1000 °C 程度までの基板温度で成膜が可能である。

成膜前には、基板交換室でイオン銃 (Omicron 社製 ISE 10) を用いて基板スパッタを行った後、基板を 300 °C に加熱して脱ガス処理を行っている。基板スパッタは Ar ガス圧力およびビーム電流をそれぞれ、 4×10^{-4} Pa, 20 μ A とし、5 分間行った。

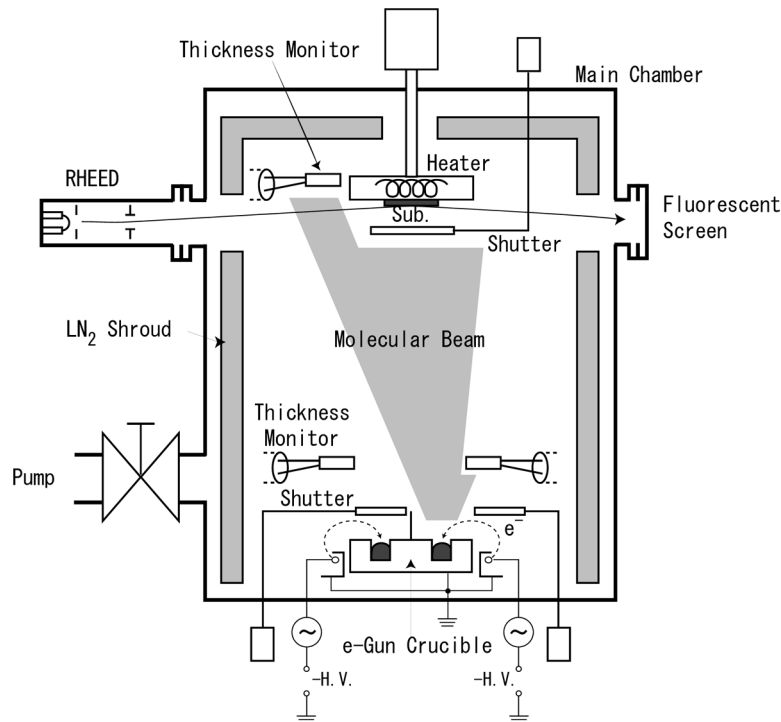


図 2-3 分子線エピタキシー装置の概略図

2.2.4 レジストパターン作製

本研究では、300 nm から 80 nm ピッチの微細なパターンを形成するため電子ビーム描画装置 (JEOL JBX-6000FS) を用いた。レジストパターンの作製は

- (A) サンプル洗浄
- (B) HMDS プライマ塗布
- (C) ZEP レジスト塗布
- (D) 電子ビーム露光
- (E) 現像

の手順で行った。以下に各工程について詳しく述べる。

(A) サンプル洗浄

サンプルサイズは 10 mm × 10 mm 以上とし、レジストを塗布する前にアセトンと IPA によりそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。洗浄後、N₂ ブローで IPA を乾燥させ、さらに 120 °C に熱したホットプレート上で 2 分間乾燥させた。

(B) 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ることがあるため、レジストを塗布する前には、Rohm&Haas 製の HMDS（ヘキサメチルジシラザン）プライマを塗布している。HMDS プライマを膜上に数滴垂らし、スピナーで基板を回転させた。その条件は、

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

である。スピナーで塗布した後、電気炉内で 75 °C、15 分間乾燥させた。

(C) ZEP レジスト塗布

レジスト液はポジ型の日本ゼオン製 ZEP520A（粘性 11 mPa・s）を用いた。ここで、レジスト厚を薄くするために、ZEP : Anisol = 1 : 2 となるようにレジスト液の希釈を行っている。この液を膜上に数滴垂らし、スピナーを用いて塗布した。その条件は、

500 rpm×5sec → (slope 5 sec) → 5000 rpm×30 sec → (slope 5 sec) → END

である。スピナーで塗布した後、電気炉内で 170 °C、30 分間プリベイクを行い、レジストを硬化させた。レジスト厚は、ZEP520A 原液の場合には 400 nm となるのに対して、1 : 2 に希釈したものは約 70 nm となっている。

(D) 電子ビーム露光

露光は電子ビーム露光装置（JEOL JBX-6000FS）により行い、ビーム電流は 100 pA とした。1 つのサンプル上に、ピッチサイズや電子ビームのドーズ量を変化させた複数のパターンを作製することにより、特定のピッチサイズに対して必ず最適なドーズ条件が存在するようにした。また、単一のピッチサイズで大面積（3 mm × 3 mm 以上）に露光する場合には、このようにして得られた最適のドーズ量で露光を行った。なお、ZEP520A の基準ドーズ量は 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。

(E) 現像

電子ビームで描画した後、現像を行うことで露光された部分が溶け出しレジストパターンが形成される。恒温槽中で現像液のキシレンを 25 °C に保ち、サンプルをキシレン中で 40 秒間弱攪拌した。その後、IPA 中で 30 秒間弱攪拌しリンスを行った。IPA は N₂ ブローで乾燥させた。なお、現像後のポストベイクは行っていない。

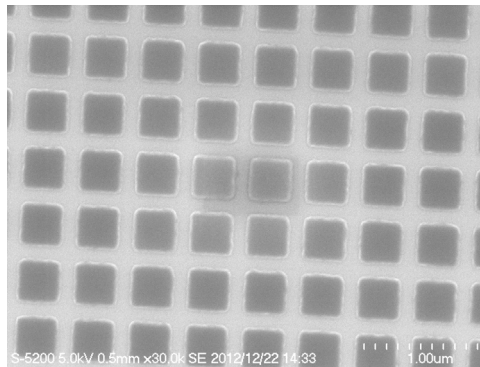


図2-4 EB露光により作製したレジストビットパターンのSEM像
(例として500 nmピッチのパターンを示す)

以上の工程に経ることによってレジストパターンを作製した。例として、図2-4に作製したパターンの走査電子顕微鏡像を示す。レジストパターンはピッチサイズ80 nm，ビットサイズ40～50 nmのものまで作製することができたが，それ以下のサイズになると，現像時にレジスト形状が崩れてしまい，パターンの形成が困難であった。本研究で作製した磁気パターンの最小サイズはこのレジストパターンの最小サイズと一致している。

ここで，使用した電子ビーム露光装置(JBX-6000FS)について述べる。図2-5にその概略図を示す。ZrO/W エミッタから放出され，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される。次に，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された後，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している。ビーム走査は一筆書きで行われるため，ビームジャンプや場所移動などでビームを遮断する必要があるときは，ブランキングを利用する。レーザー干渉測定器から偏向アンプに信号を送り偏向器にフィードバックさせることでビームの正確な位置制御を行っている。

2.2.5 イオン照射

イオン照射はイオン注入装置（日新電機，NH-20SR-WMH）により行った。装置の概略図を図2-6に示す。装置はイオン源，質量分析器，ビーム加速器，ターゲットチャンバーから構成されている。イオン源内に導入されたガスはフィラメントから放出される熱電子により電離され，元素

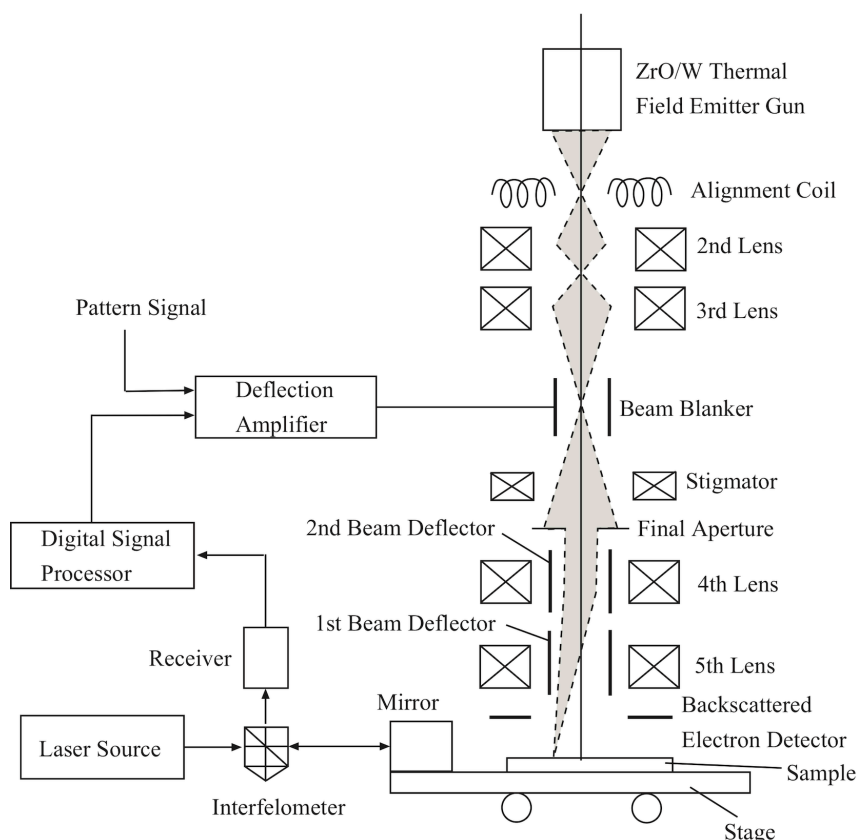


図 2-5 電子ビーム露光装置の概略図

イオンが生成される。生成された正イオンは引出電圧により引き出されるが、引き出されたイオンビームには多種のイオンが含まれるため、質量分析器により目的のイオン種のみが取り出される。取り出されたイオンビームは加速器により目的のエネルギーまで加速され、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れ、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される。なお、ここで H スイープ電極でイオンビームを 7° 偏向させ、中性のビームを取り除いている。イオンの入射角はサンプルホルダで決まり、通常 7° となっているが、場合によっては、サンプルホルダを換えることでイオンが膜面に対し垂直（入射角 0° ）に入射するようにした。

本研究では、Kr ガスを使用し、 Kr^+ イオンを照射した。ガス導入中のイオン源の圧力は 2×10^{-5} Torr 程度、加速電圧は 30 keV である。本研究で用いた条件では、ビーム電流密度は $0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で、 $1 \times 10^{14} \text{ions}/\text{cm}^2$ 照射するのにかかる時間は約 2 分間である。

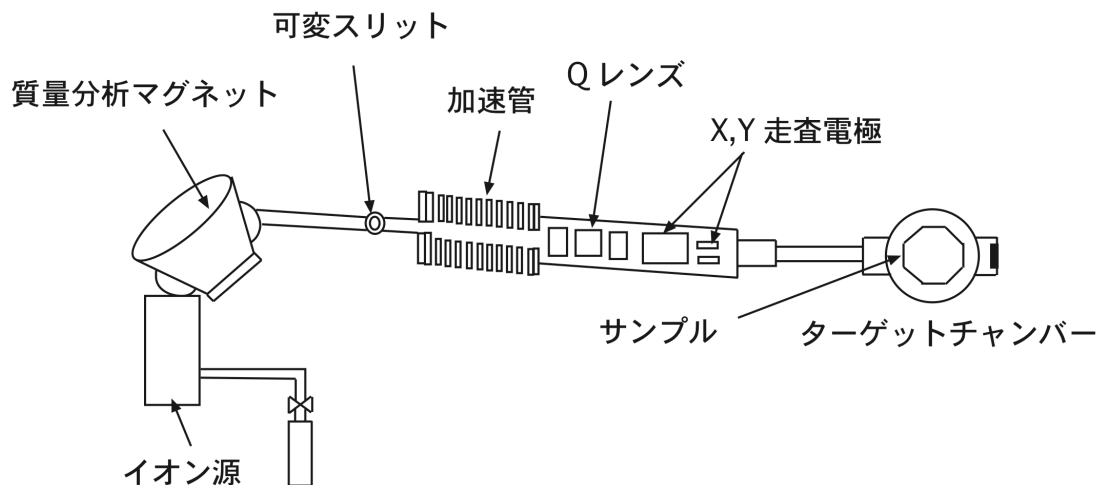


図 2-6 イオン注入装置の概略図

2.2.6 レジスト除去

レジストの除去は、薬液もしくは酸素プラズマアッシングにより行った。

薬液による剥離は、日本ゼオン製 ZDMAC を用いて超音波洗浄器中の水温を 70 °C に保ちながら超音波洗浄することで行った。この ZDMAC による超音波洗浄は 2 回に分け、それぞれ 20 分間行っている。最後に IPA を用いて室温で 5 分間超音波洗浄を行った。

酸素プラズマアッシングは反応性イオンエッチング装置（サムコ製 RIE-10N）内で行った。装置の概略図を図 2-7 に示す。サンプルは 2 枚の平行平板電極間に置かれ、チャンバー内は 10^{-5} Torr 台まで真空に引かれる。その後、ガスを導入し基板側電極に高周波電源による電圧を印加することでプラズマを発生させる。その際、基板側の電極に自己バイアスがかかり、イオンは電極方向に加速され、あるエネルギーを持って基板に到達する。そのため、異方的なエッチングが可能である。本研究では、酸素プラズマを生成してアッシングによるレジスト除去を、酸素圧力 30 mTorr、投入電力 50 W、100 秒間の条件で行った。このときのエッチングレートは 280 nm/min である。

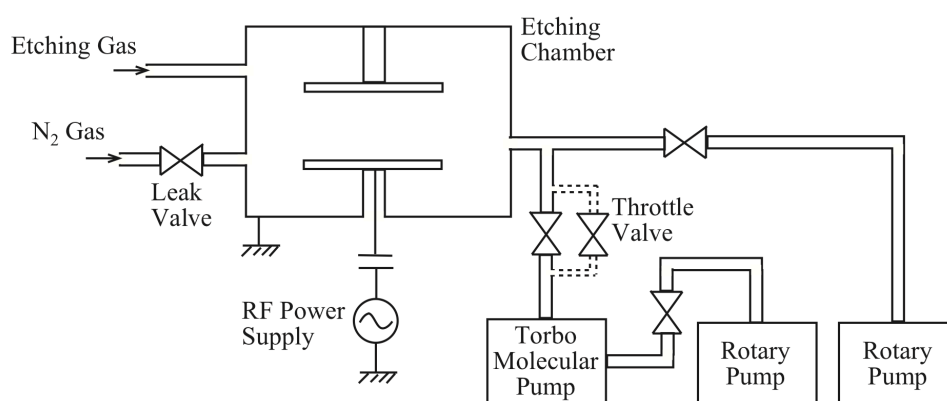


図 2-7 反応性イオンエッチング装置の概略図

2.2.7 断面 TEM 観察用試料の作製

イオン照射により作製した CrPt₃ パターン膜の断面を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察するために集束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) 装置を用いてサンプルを加工した。加工の手順を図 2-8 (a) ~ (h) に示す。ここでは、パターン作製後にレジストを剥離せず、レジストパターンの上から FIB 加工時の保護膜として Al をスパッタ堆積した (図 (b))。さらに FIB 装置内でイオンアシスト蒸着によって C を堆積した (図 (c))。まず最初に、スポット径の大きい Ga⁺ イオンビームを使って目的の部分の両側を粗く削り、徐々にスポット径を小さくして厚さが 1 μm 程度になるまで削っている (図 (d))。この後、基板を 60° 傾け目的部分の下をイオンビームで打ち抜き (図 (e))、再び厚さが 100 nm 以下になるまで薄くした。厚さが十分薄くなったら、断面試料の片側を完全に削りとり (図 (f))、もう片方を僅かに残し削り取る (図 (g))。このような状態にした後、サンプルを FIB 装置から取り出し、先を細く加工したガラス棒を近づけて静電気により断面観察試料の採取を行った (図 (h))。

FIB 装置 (JEOL 製 JEM-9310FIB) では、イオンビームを試料表面上で 10 nm ~ 100 nm のスポット径に集束させ加工を行うことができる。その概略図を図 2-9 に示す。タングステンの針状エミッタに供給される液体金属から引出電極によりイオンが電界放出され、ビームを形成する。高い分解能を得るためにはイオン源が鋭く尖っている方が有利であり、液体金属イオン源が使われている。通常、FIB では Ga イオン源が使われているが、これは Ga イオンには、イオンの質量が大きく高いスパッタレートが確保できる、融点が約 30 °C と室温に近いため常温で動作可能、タングステンとの濡れ性がよい、といった長所があるためである。引き出されたイオンビームは初段集束

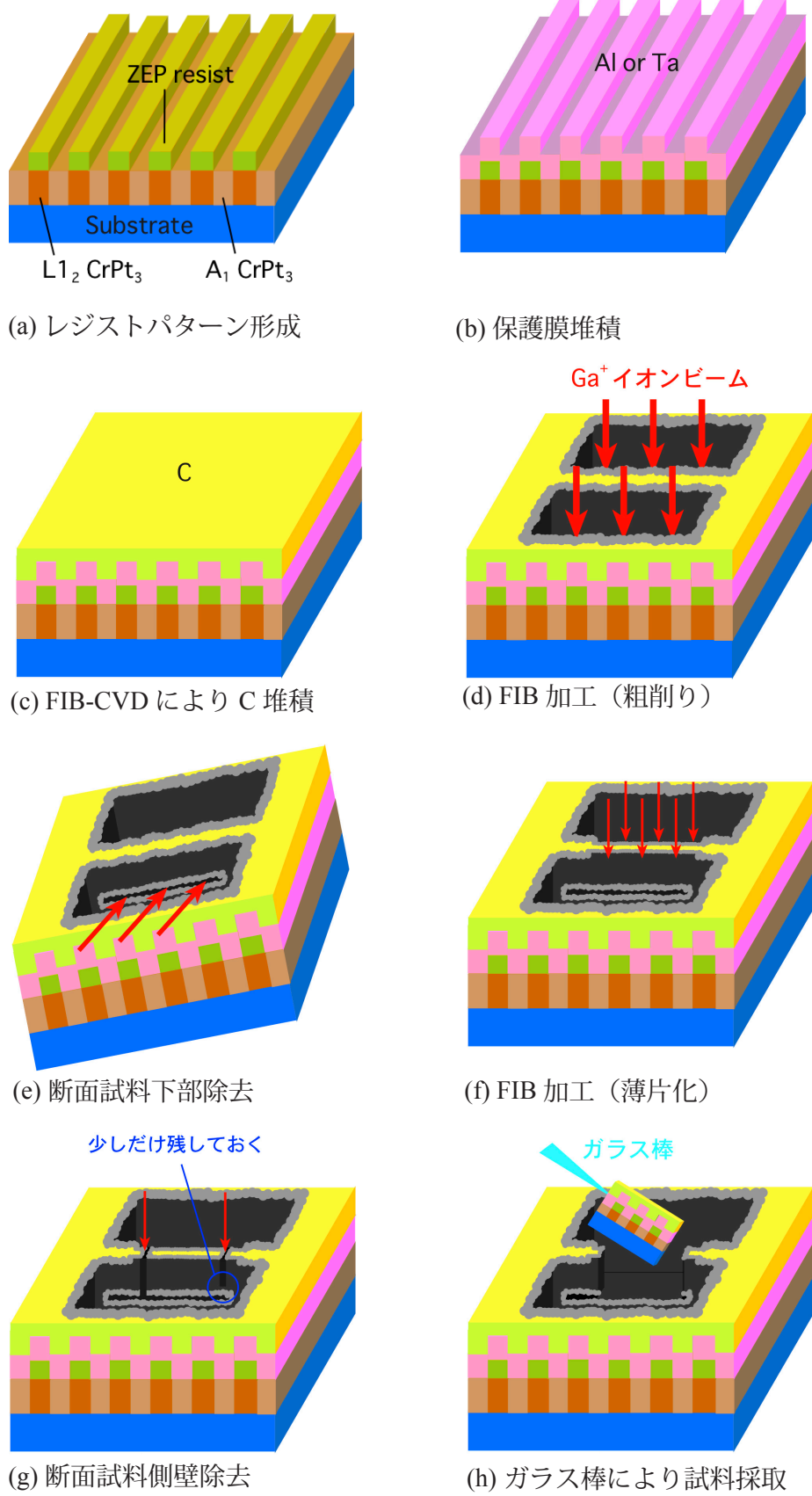


図 2-8 断面観察用試料の作製手順

レンズで集束され、対物アパーチャでリミッティングされた後、偏向器を通して対物レンズで再度試料上に集束される。集束されたビームは偏向器によって偏向させることで任意の場所を削ることができる。また、削ると同時に発生する2次電子を検出することで表面を観察することが可能である。さらに、試料表面に有機ガスを吹き付けながらイオンビームを走査することで化学変化を引き起こし任意の場所に膜を堆積させることもできる。これはFIB-CVD（FIB-Chemical Vapor Deposition）と呼ばれ、本研究ではCを堆積させるのに使用した。

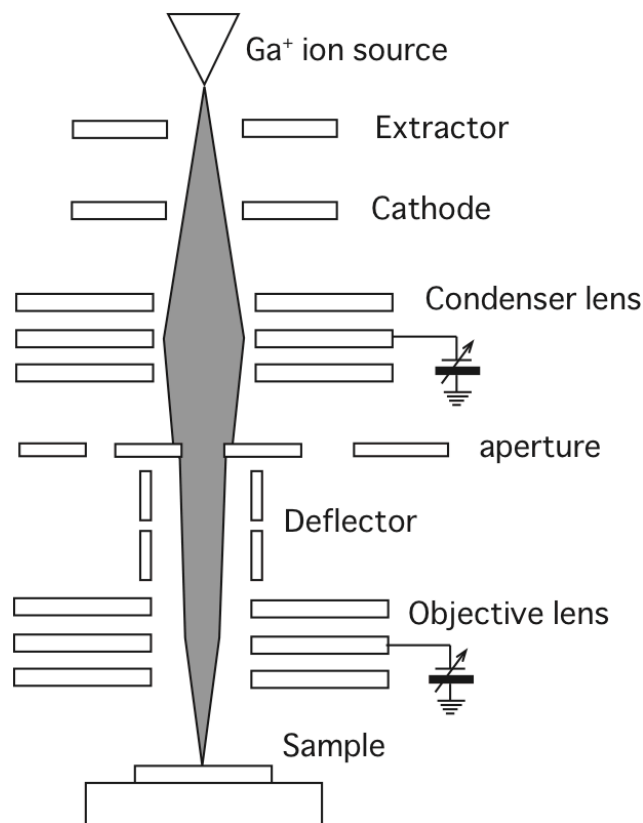


図 2-9 集束イオンビーム装置の概略図

§ 2.3 測定

2.3.1 交番磁界勾配型磁力計 (AGM : Alternating Gradient field Magnetometer) ^{2), 3)}

試料の磁化曲線は 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。装置の概略図を図 2-10 に示す。外部磁界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、圧電素子の出力信号は、コイルへの入力信号と同一周波数となるので、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付近にすることで試料の振動振幅が 10 倍以上になり、 S/N が向上する。この装置では、最大印加磁界 22 kOe、測定周波数 100 ~ 1000 Hz、感度 10^{-8} emu となっている。試料の大きさは最大で 3 mm × 3 mm であり、試料の向きを変えることで膜面直方向及び面内方向の測定を行うことができる。なお、磁化曲線の反磁界補正の係数は同一試料では、垂直、面内方向で同一の値とした。

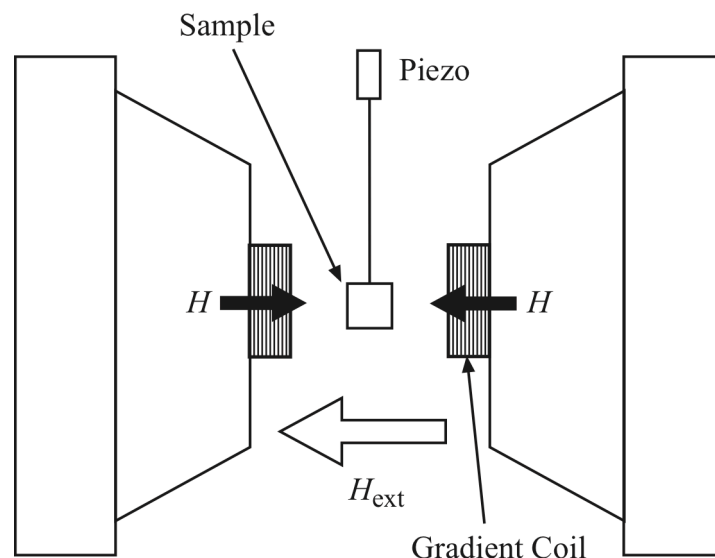


図 2-10 交番磁界勾配型磁力計の概略図

2.3.2 トルク磁力計

磁気異方性の測定には東英工業製トルク磁力計 TRT-2 型を用いた。図 2-11 に概略図を示す。試料を電磁石のギャップ間にホルダーごと細い金属線で吊るし、試料の磁化が飽和するまで磁界を印加する。試料の磁化方向は強制的に外部磁界方向に固定されるが、磁化の方向が試料の磁化容易方向と異なるとき、容易方向を外部磁界方向に近づけるように試料は回転しようとする。この回転力（トルク）を弾性糸のねじれにより測定する。実際の測定装置では、図 2-12 に示すように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フィードバック電流を流す。このときの電流値から試料にかかるトルクを求めている。電磁石を回転することによって外部磁界の方向を変え、トルクの大きさを磁界の角度に対してプロットする^{4),5)}。

一軸磁気異方性を持つ試料に対して磁界を印加したときの全エネルギーは

$$E = K_{eff} \sin^2 \theta - MH \cos(\varphi - \theta) \quad (2-1)$$

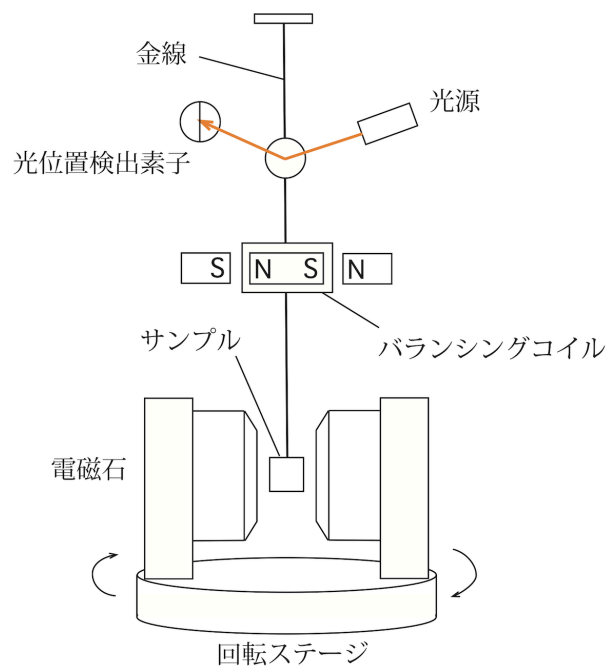


図 2-11 トルク磁力計の概略図

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

$$T(\varphi) = -\frac{\partial E}{\partial \varphi} \quad (2-2)$$

で表される。磁界が十分大きく、 $\theta = \varphi$ と近似できるとき、トルク $T(\varphi)$ は

$$T(\varphi) = -K_{eff} \sin 2\varphi \quad (2-3)$$

と簡単に表される。図 2-12 に典型的な一軸磁気異方性を持つ磁性材料のトルク曲線を示している。実効磁気異方性 K_{eff} は、トルク曲線の peak to peak から見積もった。本研究で測定時に加えた磁界は最大 15 kOe であったが、本研究で用いた磁性薄膜は、大きな磁気異方性をもつ一方、飽和磁化があまり大きくないために自発磁化が磁界方向を完全に向かずトルク曲線に高次成分が現れている。このような場合でも磁化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、一軸磁気異方性定数 K_u は、 K_{eff} に反磁界エネルギー $2\pi M_s^2$ を加えることで算出した^{4),6)}。

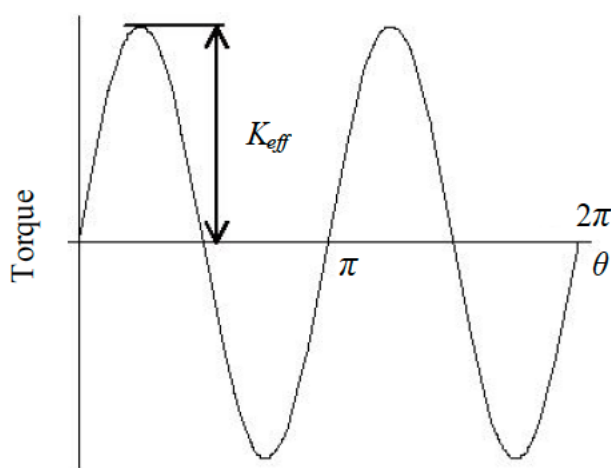


図 2-12 代表的な一軸磁気異方性を持つ磁性材料のトルク曲線

2.3.3 原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) ⁷⁾

表面形状は Bruker 製 Nanoscope IV Dimension3100 を用いて観察した。AFM の概略図を図 2-13 に示す。AFM は探針 tip と試料に働く力を検出することで表面形状を観察する装置で、走査型トンネル顕微鏡 (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。^{8),9)}

測定方式には数種類あるが、そのうちの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。たわみが生じると上下のフォトダイオードに出力差が生じ、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

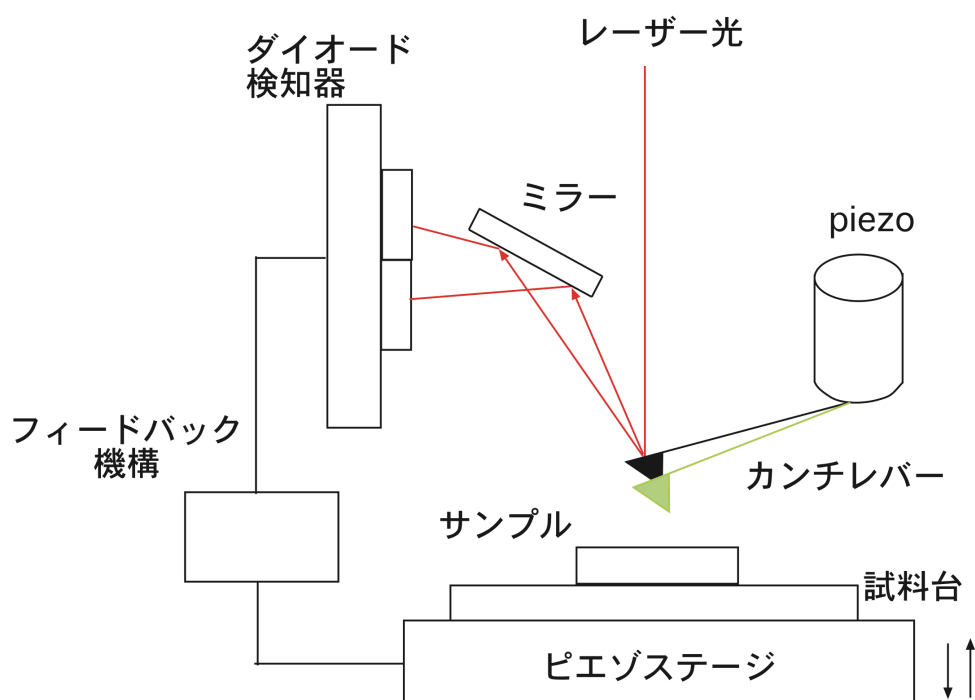


図 2-13 原子間力顕微鏡の概略図

号が試料の表面状態（凹凸の様子）を表す2次元画像として出力される。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に tip の摩耗が激しく、また、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圧電素子によりカンチレバーを振動させ、その振動を光テコにより検出する。tip が表面に近づくと振幅が小さくなるため、カンチレバーの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。また、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もノンコンタクトモードの方が高い分解能を持つ。

本研究では用いた Bruker 製 Nanoscope IV Dimension3100 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。測定はタッピングモードを使用し、全て大気中で行った。

2.3.4 磁気力顕微鏡（MFM : Magnetic Force Microscope）¹⁰⁾

図2-14にMFMの測定原理を示す。MFM測定では、磁極間に作用する静磁気相互作用を利用する。MFM探針はAFMで使われる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10～100nm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の原理に従い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とき、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、強制振動方程式は、

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz - \xi \frac{dz}{dt} + F + F_{ex} e^{i\omega t} \quad (2-4)$$

と表せる¹¹⁾。ここで、 $\xi dz/dt$ は抗力、 $F(z)$ は磁気力、 F_{ex} は与えた強制振動の振幅、 ω は強制振動の周波数である。このときの共振周波数 ω_0 は

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-5)$$

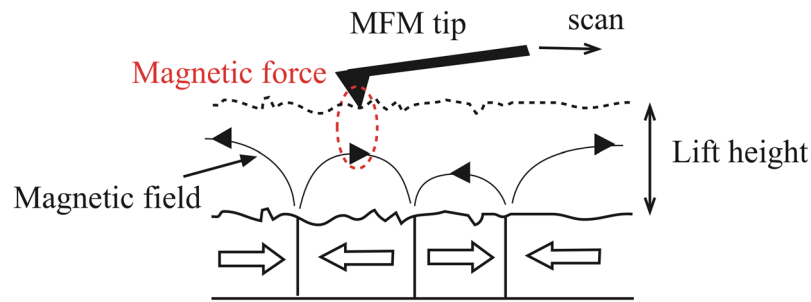


図 2-14 磁気力顕微鏡の概略図

となる。磁気力 F を

$$F(z) = F_0 + \frac{dF}{dz} z \quad (2-6)$$

とおくと、強制振動方程式は次のようになる。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \xi \frac{dz}{dt} + \left(k - \frac{dF}{dz} \right) z = F_{ex} e^{i\omega t} + F_0 \quad (2-7)$$

このとき、共振周波数は

$$\omega_0' = \sqrt{\frac{k - \frac{\partial F}{\partial z}}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m}} \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \right) \quad (2-8)$$

へと変化する。これより、力 F の z 方向の力勾配によって共振周波数が増減することがわかる。この共振周波数の変化を画像化することで磁気力顕微鏡、すなわち MFM 像を得る。面内磁化膜においては、磁極はほとんど磁区の境界（磁壁）にしか存在せず、その付近でのみコントラストのある像が得られる。それに対し、垂直磁化膜では、磁極が膜表面に迷路状などの形状で分布しているため明瞭な MFM 像を得やすいという特徴がある。

本研究では、成膜後の MFM 観察を行い未加工膜の磁区構造の観察を行った。また、作製した微細な磁気パターンのビット内の磁化状態を観察した。

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

成膜後の結晶構造の解析には XRD (RIGAKU 製 ATX-G) を使用し, X線源に Cu K α 線 (波長 $\lambda = 0.15148$ nm) を用いた. 各格子面は入射 X線の 10^{-3} から 10^{-5} だけを反射するが, 散乱能が小さいために回折に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情報も得られる¹²⁾.

図 2-15 に結晶格子面における散乱の様子を示す. \mathbf{k} と \mathbf{k}' はそれぞれ入射波と反射波の波数ベクトルを表しており, 弾性散乱の場合にはそれらの大きさは等しい. 散乱ベクトル \mathbf{Q} はこれらの差 ($\mathbf{k}' - \mathbf{k}$) として与えられる. 1つの格子面に X線が入射するとその X線はさまざまな方向に反射されるが, 他の格子面からの反射波との干渉により, 特定の方向でのみ反射波すなわち回折波が観察される. いま, 図のように格子面に対し θ の角度で X線が入射するとき, θ の方向で回折波を観測するとする. このとき, 1つの格子面とその隣の格子面からの反射波との光路差は $2d \sin\theta$ で表される. その光路差が X線のちょうど 1 波長分であるとすると, そのときの格子面間隔 d は

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2-9)$$

で表される. これを Bragg の回折条件という. したがって, XRD 測定により回折ピーク角度が分かれば格子面間隔が分かることになる. 正方晶系, 立方晶系, 六方晶系の結晶格子の面間隔は, 面指数を (h, k, l) として, それぞれ次式で与えられる.

$$\text{正方晶系:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (2-10)$$

$$\text{立方晶系:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-11)$$

$$\text{六方晶系:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (2-12)$$

X線回折は, 散乱ベクトル \mathbf{Q} が結晶の逆格子点に重なる場合に起きる. そのため, 入射波の角度を変化させるとともに検出器の方向を変化させることで, 複数の格子面からの回折を観測することが可能である. 本研究では, 散乱ベクトルが膜面直方向と膜面内方向の場合について測定を行った.

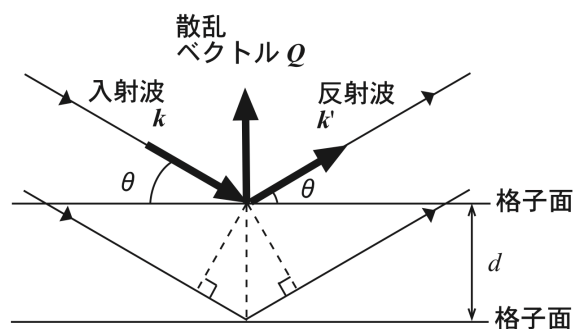


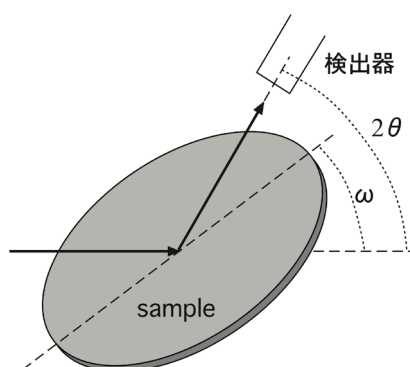
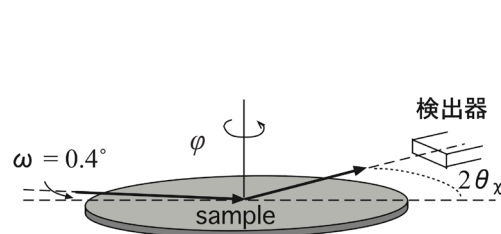
図 2-15 格子面における X 線の反射

(a) 膜面垂直方向

図 2-16 (a) に ω - 2θ スキャン測定の簡略図を示す。この測定では入射波 k と試料表面のなす角 ω と入射波 k と反射波 k' のなす角 2θ 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を反映した回折パターンが得られる。

(b) 膜面内方向

図 2-16 (b) に ϕ - $2\theta_x$ スキャン測定の簡略図を示す。この測定では、散乱ベクトル Q をほぼ膜面内方向に向けることにより膜面内方向の格子面についての情報を得ることができる。散乱ベクトル Q を膜面内方向に向けるために、X 線を表面すれすれ ($\omega = 0.4^\circ$, ω は入射波と試料表面のなす角) に入射するとともに、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 に起因する回折ピークを得ることができる。また、 $2\theta_x$ を回折ピークが観測できる角度に固定した状態で試料を回転させる ϕ スキャンでは、面内方向の結晶配向を調べることができる。

(a) ω - 2θ スキャン(b) ϕ - $2\theta_x$ スキャン図 2-16 (a) ω - 2θ スキャン, (b) ϕ - $2\theta_x$ スキャンの簡略図

2.3.6 規則度の算出

本研究で用いる規則合金は、規則化の割合によりその磁気特性が変化するという特徴を持つため、この規則化の割合を評価することは非常に重要である。ここでは、その割合を表すパラメータの1つである長距離規則度（以下、単に規則度）の算出方法について述べる。今、 α サイトと β サイトの2つの副格子からなる2元系の規則合金を考える。完全に規則化している場合には、 α サイトにA原子、 β サイトにB原子が入るとする。 α サイトにA原子、B原子が入っている割合をそれぞれ r_α 、 w_β 、 β サイトにA原子、B原子が入っている割合をそれぞれ w_α 、 r_β とすると、このとき規則度 S は、 $(r_\alpha + r_\beta)$ に比例するとして、

$$S = (r_\alpha + r_\beta) - 1 = r_\alpha - w_\beta = r_\beta - w_\alpha \quad (2-13)$$

と定義される¹³⁾。完全に規則化していれば、 $r_\alpha = 1$ 、 $r_\beta = 1$ となり $S = 1$ となることがわかる。

ここで、X線回折におけるピークの積分強度について考える。積分強度は、

$$I \propto |F_{hkl}|^2 (LP)(A) \quad (2-14)$$

のように表せる。 LP はローレンツ偏光因子、 A は吸収因子であり、それぞれ

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (2-15)$$

$$A = \int_0^t \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin\theta}\right) dz = \frac{1}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) \right] \quad (2-16)$$

と表される。 θ は結晶面に対する入射X線の角度、 t はサンプルの膜厚、 μ は線吸収係数である。ローレンツ偏光因子は幾何学的な条件から導かれるものであり、ここでは単結晶の場合を想定した。結晶構造因子 F_{hkl} は、面指数を (h, k, l) として一般に次式で表される。

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp\left[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\right] \quad (2-17)$$

f は原子散乱因子であり、 n は単位格子内のすべての原子位置 (x_n, y_n, z_n) についての和を取ることを意味する。L1₂相(Cu₃Au構造)の場合、単位格子中には4つの原子が存在し、 α サイトの位置を $(1/2, 1/2, 0)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$ 、 β サイトの位置を $(0, 0, 0)$ として、結晶構造因子は

$$F_{hkl} = (r_\alpha f_A + w_\alpha f_B) \left[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)} \right] + (r_\beta f_B + w_\beta f_A) \quad (2-18)$$

のように表される。ここで、 f_A 、 f_B はそれぞれA原子とB原子の原子散乱因子である。この値は、 h 、

k, l がすべて奇数もしくは偶数の場合と偶奇混合の場合とで異なり, c_A, c_B をそれぞれ A 原子と B 原子の組成比とすると,

$$\begin{aligned} F_{\text{fund}} &= 4(c_A f_A + c_B f_B) & h, k, l: \text{すべて偶数または奇数} \\ F_{\text{super}} &= S(f_A - f_B) & h, k, l: \text{偶数奇数混合} \end{aligned} \quad (2-19)$$

となる. また, $L1_0$ 相 (CuAu 構造) の場合には, α サイトの位置を $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, β サイトの位置を $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$ として,

$$\begin{aligned} F_{\text{fund}} &= 4(c_A f_A + c_B f_B) & h, k, l: \text{すべて偶数または奇数} \\ F_{\text{super}} &= 2S(f_A - f_B) & h + k = \text{偶数}, k + l = \text{奇数} \end{aligned} \quad (2-20)$$

と表される. したがって, 規則構造のときには F_{super} は 0 でない値を持ち, X 線回折において規則格子線のピークが現れ, その積分強度を計算することで規則度が得られる. しかし, その強度を正確に見積もることは難しいため, 実際には基本線と規則格子線の積分強度の比をとることで規則度を求めた. 得られた積分強度比の実験値 $(I_{\text{super}} / I_{\text{fund}})_{\text{exp}}$ より, 規則度は (2-14) 式を用いて,

$$S = \sqrt{\frac{(I_{\text{super}} / I_{\text{fund}})_{\text{exp}}}{(I_{\text{super}} / I_{\text{fund}})_{\text{cal}}}} = \sqrt{\left(\frac{I_{\text{super}}}{I_{\text{fund}}}\right)_{\text{exp}} \cdot \frac{|F_{\text{fund}}|^2 (LP)_{\text{fund}} (A)_{\text{fund}}}{|F_{\text{super}}|^2 (LP)_{\text{super}} (A)_{\text{super}}}} \quad (2-21)$$

と求められる.

2.3.7 透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope)

透過電子顕微鏡は試料を透過してきた電子を結像して観察する電子顕微鏡である. 本研究では加速電圧 1000 kV の Hitachi 製 H-1250ST を用いた. 図 2-17 に透過電子顕微鏡の光学系を示す. 電子銃から放出された電子は加速され, 収束レンズ, 収束絞りを通り試料を透過した後, 対物レンズ, 対物絞り, 制限視野絞り, 中間レンズ, 投影レンズを経て蛍光版もしくは CCD カメラに到達する. 対物絞りによって透過電子を結像させる明視野像が得られ, 散乱電子を結像させると暗視野像が得られる. また, 対物レンズの後焦点面に電子回折図形が形成されるが, 中間レンズの焦点距離を変化させ対物レンズの後焦点面に合わせれば電子回折図形像を得ることもできる. TEM ではこれらの像から試料の形状だけでなく, 格子欠陥の存在や結晶の配向方位などについて知ることができる. さらに, 電子線を照射した際に試料から発生する特性 X 線を用いたエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy), 電子のエネルギー損失分析を行う電子エネ

ルギー損失分光法（EELS : Electron Energy-Loss Spectroscopy）などから試料の元素組成や結合状態を局所的に調べることも可能である。

TEM 像のコントラストには主に散乱コントラスト，回折コントラスト，位相コントラストがある。試料に電子が当たると電子は散乱されるが，この散乱強度は物質の質量や膜厚により変化するため透過波に強度差がつきコントラストが得られる。これを散乱コントラストという。また，散乱された電子は Bragg 反射条件を満たす種々の方向へ回折波をつくる。特定の回折波以外を対物絞りによりストップさせれば見かけ上散乱（吸収）が起こったことになり強度差が生まれる。これを回折コントラストと呼ぶ。位相コントラストは，透過電子，回折電子が干渉し合って生まれるコントラストである。また，単原子周囲の静電ポテンシャルにより入射電子の位相が変化することによっても得られる。特に薄い試料では散乱コントラストや回折コントラストの影響が小さくなり位相コントラストが支配的となる。位相コントラストから得られる代表的なものには格

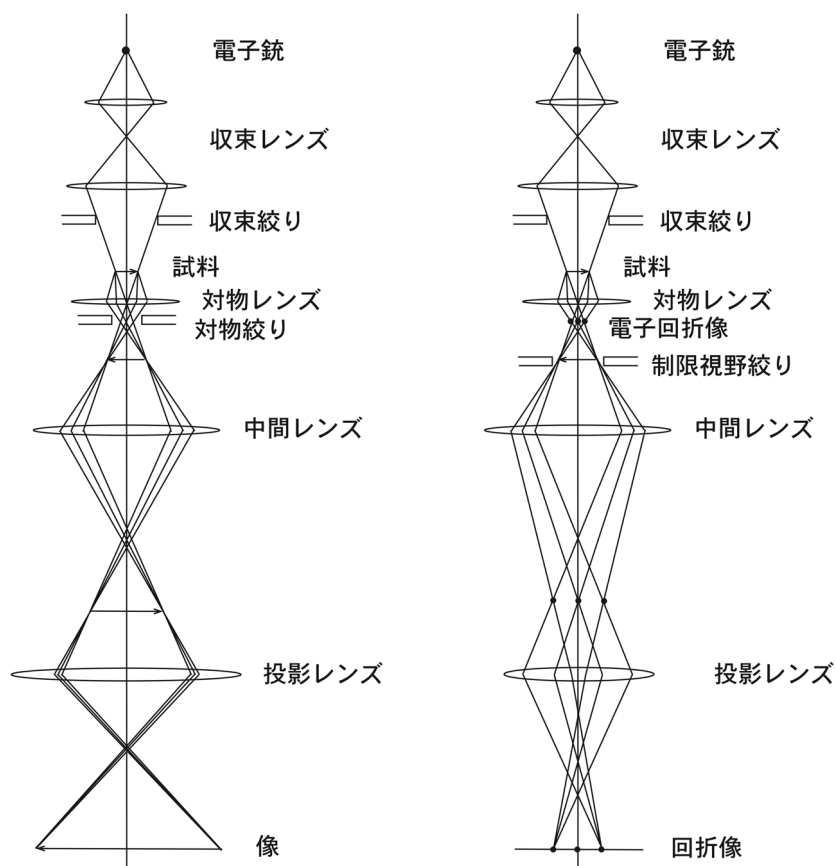


図 2-17 透過電子顕微鏡の光学系

(a) 実像, (b) 電子回折図形

子像がある。

本研究では、パターン断面の明視野像を観察した後、制限視野絞りにより膜のみに視野を限り電子回折図形を得た。その際、基板の回折スポット強度を減らすために僅かに試料を傾けた。このように得られた電子回折図形をもとに、膜の結晶構造に起因する特定の回折電子のみを透過させるように対物絞りを入れ結像することで暗視野像を得た。

2.3.8 磁気円二色性 (MCD : Magnetic Circular Dichroism)

磁性の起源は電子の持つスピン及び軌道角運動量であるが、光の特性においてこれらと相互作用するのは電子のスピンに相当する光の円偏光である。磁気円二色性 (MCD) とは強磁性材料の磁化状態に対し、右回りと左回りの円偏光に対して吸収量が異なる現象を指す。特に、内殻の $2p$ 軌道から磁性を担う $3d$ 軌道への励起が可能となる軟 X 線域の光を利用した MCD (XMCD) は磁性原子の電子状態を知るために有用である。 $2p$ 軌道はスピン軌道相互作用により $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の準位に分裂しており、これら $2p$ 軌道から $3d$ 軌道への励起確率は、円偏光の向きによってそれぞれ異なる。また、 $3d$ 遷移金属では、 $3d$ 軌道の多数、少数スピンに対する電子バンド構造は交換相互作用により図 2-18 のようにずれ、フェルミ準位より上の非占有状態密度がそれぞれ異なっている。その結果、特定の磁化方向に対して円偏光の向き (光スピン) に依存して吸収量が変わる。MCD では磁気光学総和則^{14), 15)}により、磁気モーメントに対する軌道角運動量 $\langle L_z \rangle$ とスピン角運動量 $\langle S_z \rangle$ の寄与を分離することが可能である。 $2p \rightarrow 3d$ の MCD の場合は、光スピンの向きが $3d$ 多数スピンと平行、反平行のときの吸収量をそれぞれ、 I^+ 、 I^- 、 $3d$ 軌道の正孔の数を n_h とすると、磁気

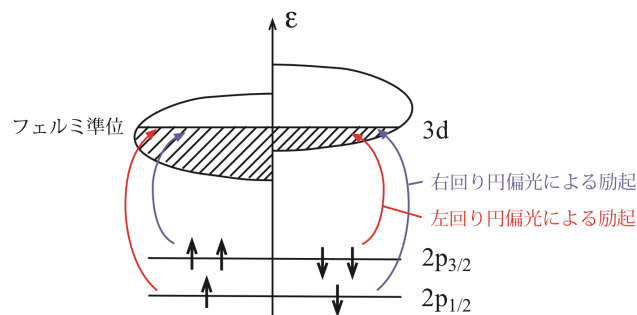


図 2-18 円偏光による $2p \rightarrow 3d$ 軌道への励起

光学総和則は次式のようになる.

$$\frac{\int (I^+ - I^-) d\varepsilon}{\int (I^+ + I^-) d\varepsilon} = \frac{3}{4} \frac{\langle L_z \rangle}{n_h} \quad (2-22)$$

$$\frac{\left[\int_{j=\frac{3}{2}} (I^+ - I^-) d\varepsilon - 2 \int_{j=\frac{1}{2}} (I^+ - I^-) d\varepsilon \right]}{\int (I^+ + I^-) d\varepsilon} = \frac{\langle S_z \rangle}{n_h} \quad (2-23)$$

ここで、磁気双極子オペレータは無視している. このように、MCD を用いると磁性原子の電子状態を知ることが可能となる.

測定する際には円偏光の高強度軟 X 線を必要とすることから、実際の実験は放射光を用いて行う必要がある. 本研究では、XMCDの実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL25SU で行った. 図 2-19 に BL25SU の光学系を示す. ツインヘリカルアンジュレータにより右回り、もしくは左回りの円偏光 X 線が生成され、マグネットの中心軸上を通りサンプルに照射される. Grating の角度を変化させることでサンプルに照射される X 線のエネルギーを変化させることができる. 吸収量は、X 線の照射により放出される電子を計測する全電子収量法 (TEY : Total Electron Yield) で測定した. このとき、2 次電子の脱出深さは数 nm であるため、XMCD は表面敏感であることに注意を要する. 印加磁界は ± 19 kOe とし、+ と - 磁場それぞれで X 線吸収スペクトルと MCD 信号を取得し、これらの差分をとることでバックグラウンドの補正を行った. なお、MCD スペクトル測定は twin helical undulator により X 線変更を 1 Hz で変調することで得ている. サンプルの角度は、 0° (膜面に対し X 線が垂直に入射) から 70° (膜面に対し X 線がほぼ平行に入射) まで変えることができ、磁化が膜面垂直、膜面内方向を向いているときの MCD スペクトルが測定可能である.

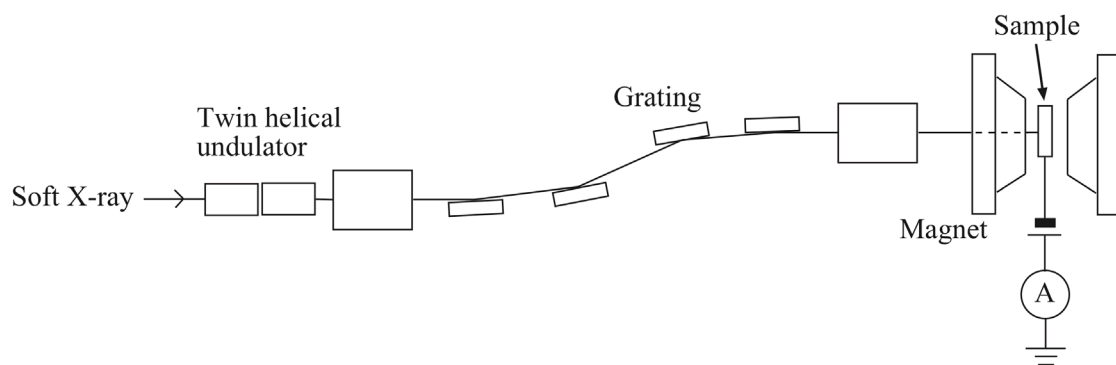


図 2-19 XMCD 実験に用いた光学系

第2章 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., vol. 73, p. 5608 (1993)
- 3) P. J. Flanders, J. Appl. vol. 63, p. 3940 (1988)
- 4) C. M. Williams, J. J. Krebs, F. J. Rachford, G. A. Prinz, and A. -Chaiken, J. Magn. Magn. Mat., vol. 110, p. 61 (1992)
- 5) 東英工業, www.toeikogyo.co.jp/sei-3.html#1
- 6) G. Aubert, J. Appl. Phys., vol. 39, p. 504 (1968)
- 7) G. Binnig, C. F. Quate and CH. Gerber, Phys. Rev. Lett., vol. 56, p. 930 (1986)
- 8) G. Binnig and H. Rohrer, Helv. Phys. Acta., vol. 55, p. 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, Appl. Phys. Lett., vol. 50, p. 1455 (1987)
- 11) 川西健次, 近角聰信, 櫻井良文 編: 磁気工学ハンドブック (朝倉書店, 1998)
- 12) 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)
- 13) B. E. Warren, X-RAY DIFFRACTION : Dover Publications, New York (1969)
- 14) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett., vol. 68, p. 1943 (1992)
- 15) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, Phys. Rev. Lett., vol. 70, p. 694 (1993)

第3章 Cr系規則合金膜を用いた ビットパターン構造の作製と評価

§ 3.1 CrPt₃ 規則合金膜へのイオン照射

これまでに筆者の所属する研究グループは、L1₂ 規則相の CrPt₃ 合金膜に対し Kr⁺ イオンを照射すると、CrPt₃ の相変化を引き起こし、CrPt₃ が非磁性化されることを示すとともに、Kr⁺ イオン照射により磁気パターンを作製できることを示している^{1), 2)}。本節では、まず、CrPt₃ 規則合金膜の作製とその構造、磁気特性およびイオン照射の効果について筆者が研究グループに加わる以前に得られていた結果をまとめる。次節以降に、本研究で行ったイオン照射による CrPt₃ 膜の電子状態変化、局所イオン照射により作製した CrPt₃ パターン膜の磁気特性評価、および透過電子顕微鏡により磁気パターンの断面構造を観察した結果を述べる。

実験に使用した CrPt₃ 規則合金膜は Cho らの報告と同様に Cr / Pt 多層膜を真空中で熱処理することで作製した。Cr/Pt 多層膜は、図 3-1 に示す構造を RF3 元マグネトロンスパッタ装置で作製した。成膜条件を表 3-1 に示す。Cr と Pt の比を 1 : 3 にするため 1 層あたりの膜厚をそれぞれ 0.4, 1.5 nm として熱酸化膜付 Si 基板上に交互に 10 層積層しており、全膜厚を 19 nm とした。この Cr/Pt

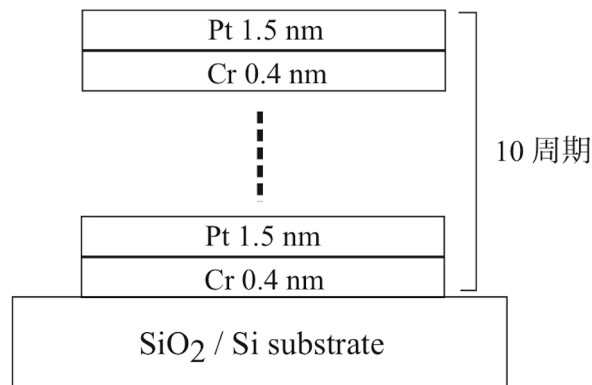


図 3-1 Cr/Pt 多層膜の膜構成

表 3-1 Cr/Pt 多層膜の成膜条件

到達真空度	$< 4 \times 10^5$ Pa
Ar ガス圧力	1.0 Pa
スパッタ電力 及び成膜レート	Cr : 40 W - 1.22 Å /sec Pt : 30 W - 1.40 Å /sec

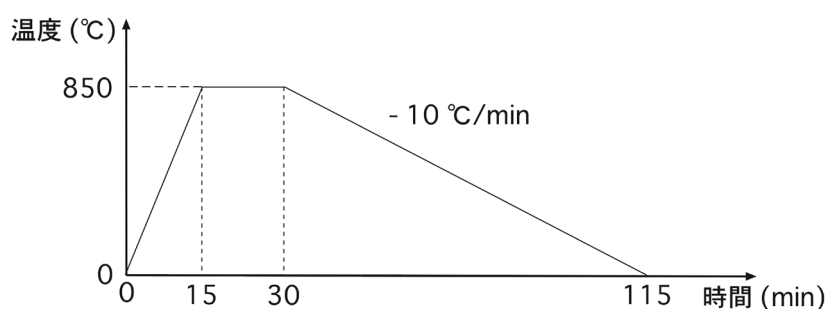


図 3-2 Cr/Pt 多層膜の熱処理条件

多層膜を真空中で熱処理することで $L1_2$ 規則相の $CrPt_3$ 合金膜を作製した。熱処理条件は図 3-2 に示すように、850 °C まで 15 min かけて昇温し、850 °C を 15 min 維持した後、 -10 °C / min の速度で降温した。図 3-3 に作製した $L1_2$ - $CrPt_3$ 膜の磁化曲線を示す。膜面直方向のループは大きく開いたヒステリシスを示しているのに対し、膜面内方向のループはほぼ直線になっており、典型的な垂直磁化膜の磁化曲線となっている。膜面垂直方向のループから飽和磁化 M_s および保磁力 H_c を読み取ると、 $M_s = 250$ emu/cc, $H_c = 8$ kOe 程度である。図 3-4 に $L1_2$ - $CrPt_3$ 膜のトルク曲線を示す。このトルク曲線から実効磁気異方性定数 K_{eff} を読み取ると $K_{eff} = 3.4 \times 10^6$ erg/cc となる。一軸磁気異方性 K_u は実効磁気異方性に反磁界エネルギーを加えた

$$K_u = K_{eff} + 2\pi M_s^2 \quad (3-1)$$

で表されるので、 $2\pi M_s^2 = 3.9 \times 10^5$ erg/cc を加えると $K_u = 3.8 \times 10^6$ erg/cc が得られる。しかしトルク曲線には回転ヒステリシスが現れており、印加した磁界により、磁化を困難方向に向けることができていない。そのため、得られた値は実際の値よりも小さいと考えられる。

一般的に一軸磁気異方性を持つ材料において磁化回転する場合の磁化曲線は図 3-5 のようになる。図中の角度は磁界方向と容易軸のなす角度を示している。困難軸方向 (90°) の磁化曲線は直

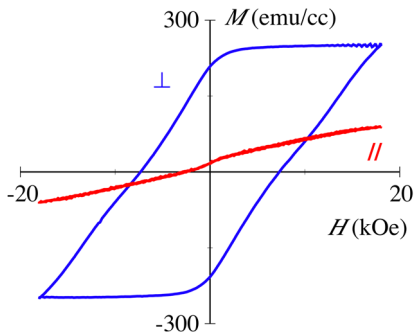


図 3-3 L1₂-CrPt₃ 膜の磁化曲線

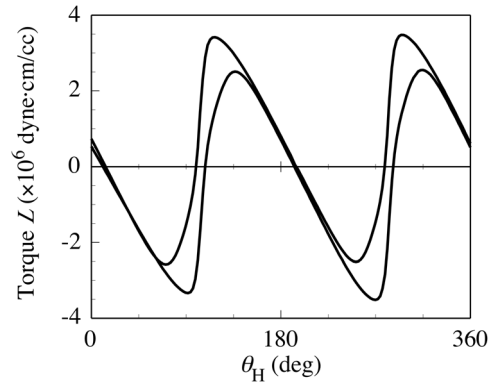


図 3-4 L1₂-CrPt₃ 膜のトルク曲線

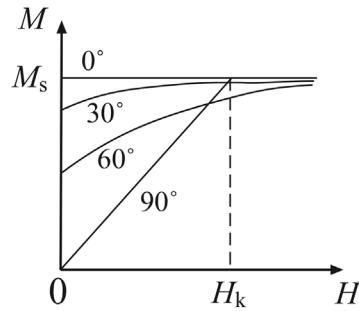


図 3-5 一軸磁気異方性を持つ磁性材料の磁化曲線

線となり，異方性磁界 H_k を印加すると飽和する．この異方性磁界 H_k は

$$H_k = \frac{2K_u}{M_s} \quad (3-2)$$

で表される．ここで成膜した L1₂-CrPt₃ 膜の場合，図 3-3 の膜面内方向の磁化ループから H_k は約 50 kOe と見積もられ，そこから K_u を求めると $K_u \sim 7 \times 10^6$ erg/cc となる．この値はトルク測定から得られた値 3.8×10^6 erg/cc よりも大幅に大きく，Leonhardt らの結果とほぼ等しい³⁾．

図 3-6 に L1₂-CrPt₃ 膜の X 線回折プロファイルを示す．図 (a) は膜面垂直方向の ω - 2θ スキャン，(b) は膜面内方向の φ - $2\theta_x$ スキャンの結果である．膜面垂直方向のプロファイルを見ると，CrPt₃ 111 と 222 のピークが大きく出ている．それに対し，膜面内方向のプロファイルを見ると，一部 200 のピークが出ているものの，(111) 面と直交する 110 や 211 などのピークが現れており，CrPt₃ 膜は (111) 配向していることがわかる．また，fcc 構造では出現しない 110, 211 のピークが見られることから，作製した CrPt₃ 膜は L1₂ 規則相を有していることがわかる．110 規則格子線および 220 基本線の積

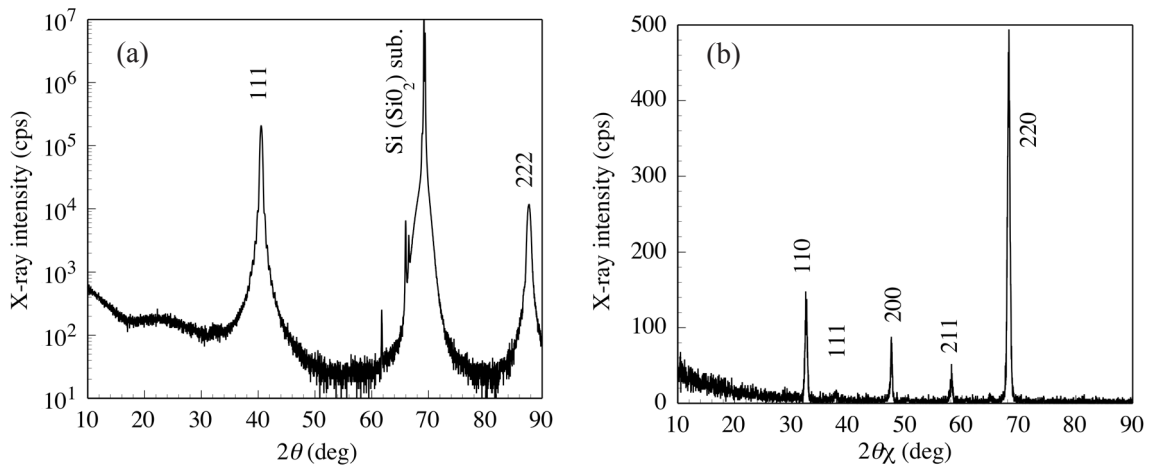


図 3-6 $L1_2$ -CrPt₃ 膜の X 線回折プロファイル

(a) 膜面垂直方向, (b) 膜面内方向

分強度比から (2-21) 式を用いると, 規則度は $S = 0.9$ と見積もられ, 作製した CrPt₃ 膜はほぼ完全に規則化していることがわかる. これは, 作製した CrPt₃ 膜の飽和磁化がバルク値とほぼ同等の値となっていることと整合している.

CrPt₃ 膜の垂直磁気異方性の起源が格子の歪みによると考えられることが Kato らによって実験的に示されていることを第 1 章で述べた. そこで, 作製した $L1_2$ -CrPt₃ 膜の歪みを次式を用いて求めた.

$$\varepsilon = \frac{a_i - a_p}{a_p} \quad (3-3)$$

ここで, a_p , a_i はそれぞれ膜面垂直, 膜面内方向の X 線回折プロファイルから求めた格子定数であり, 図 3-6 から $a_p = 3.85 \text{ \AA}$, $a_i = 3.89 \text{ \AA}$ と見積もられる. これより, 格子歪みは約 1% と計算でき, Kato らによる図 1-24 の結果⁴⁾ とほぼ一致する.

CrPt₃ 膜の磁気特性の制御のため, 作製した $L1_2$ -CrPt₃ 膜に対し 30 keV の Kr⁺ イオンを照射した. その照射量は $2 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ とし, イオンは膜面垂直方向から 7° 傾けた方向から入射した. 図 3-7 はイオン照射による磁化曲線の変化を示しているが, 照射量を増すとともに, M_s と H_c が共に減少していく様子が見られる. 一方, 面内方向の磁化曲線から見積もられる異方性磁界 H_k は照射量を増しても大きな変化はないように見える. 図 3-8 に磁化曲線から得られた M_s および H_c の Kr⁺ イオン照射量依存性を示す. M_s と H_c は, 照射量が増加するにつれて単調に減少して, 照射量 $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 以上で M_s , H_c ともに消失している. Co/Pd 多層膜に N⁺ イオンを照射した

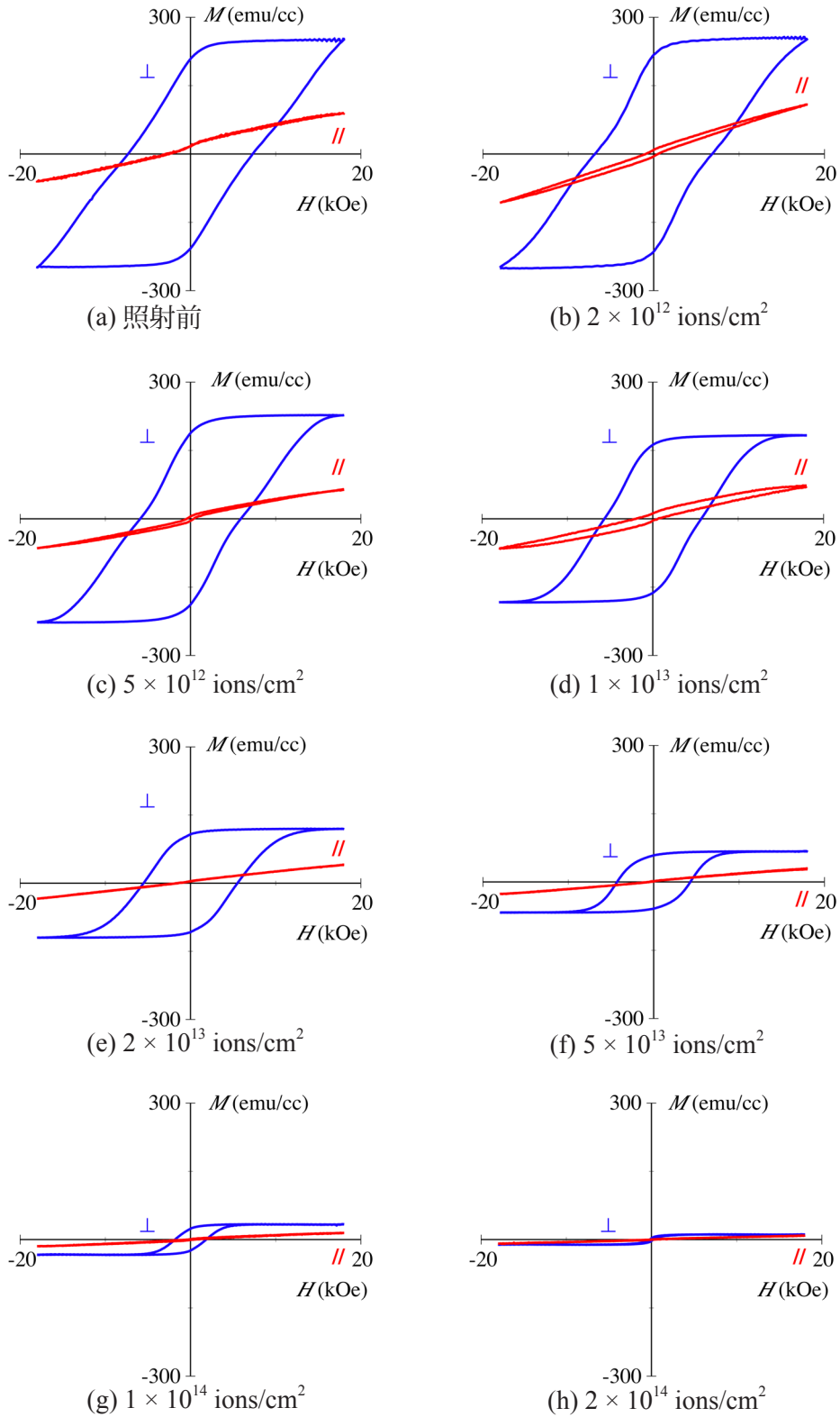


図 3-7 Kr^+ イオン照射量された CrPt_3 合金膜の磁化曲線

照射量はそれぞれ, (a) 0 (照射前), (b) 2×10^{12} , (c) 5×10^{12} , (d) 1×10^{13}
 (e) 2×10^{13} , (f) 5×10^{13} , (g) 1×10^{14} , (h) 2×10^{14} ions/cm²

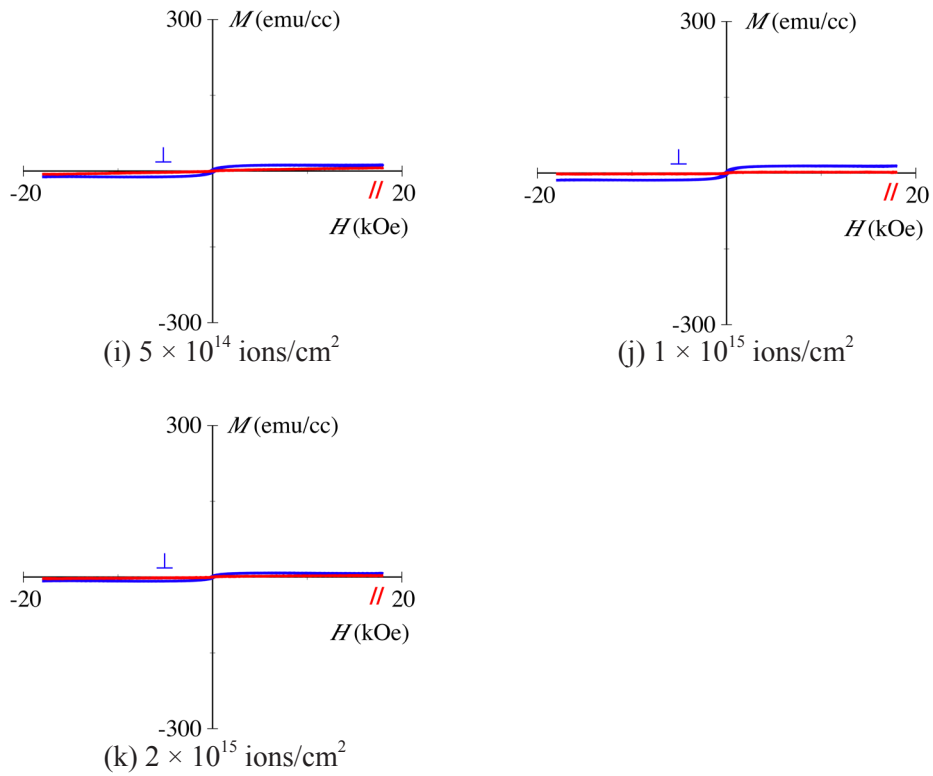


図 3-7 Kr⁺ イオン照射量された CrPt₃ 合金膜の磁化曲線

照射量はそれぞれ, (i) 5×10^{14} , (j) 1×10^{15} , (k) 2×10^{15} ions/cm²

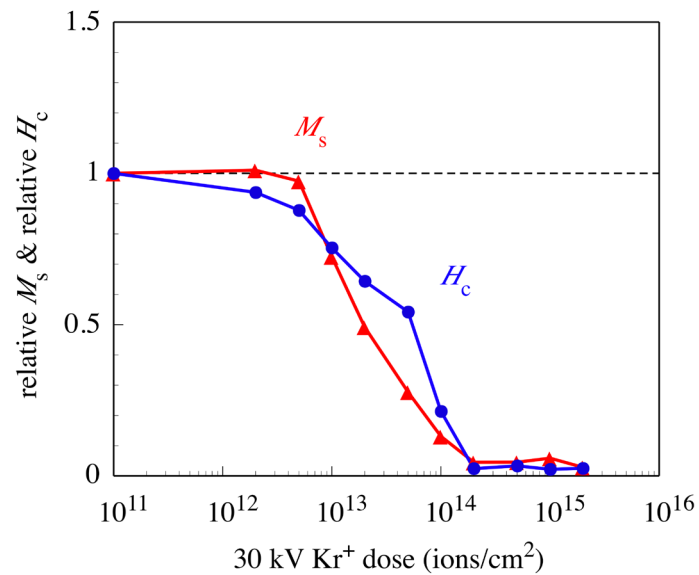


図 3-8 CrPt₃ 合金膜の飽和磁化 M_s および保磁力 H_c の Kr⁺ イオン照射量依存性²⁾

場合には、非磁性化させるのに必要な照射量は 10^{16} ions/cm² と報告されており^{5),6)}、ここで得られた結果よりも2桁多い値となっている。これは、Co/Pdを非磁性化させるためには組成を数割変化させる程度の照射量が必要になるためと考えられる。また、L₁₂-CrPt₃膜に700 keVのN⁺イオンを照射した場合にも、非磁性化に必要な照射量は $10^{15} \sim 10^{16}$ ions/cm² と報告されている⁷⁾。これは、700 keVのN⁺イオン照射の場合にはエネルギーが高く非弾性散乱が支配的になり、照射イオンは原子のミキシングにほとんど影響を与えないのに対し、30 keVのKr⁺イオン照射の場合には、弾性散乱が支配的で、ほとんどの照射イオンはCrPt₃の原子と何度も衝突し、原子ミキシングを引き起こしやすいためであると考えられる。

図3-9にKr⁺イオン照射によるトルク曲線の変化を示す。イオン照射量が増加するにつれてトルク曲線の振幅が小さくなっていく様子が見られる。トルク曲線のpeak to peakの値から K_{eff} を見積もり垂直磁気異方性定数 K_u を求めた。また、この K_{eff} と磁化曲線で得られた M_s の値から異方性磁界 H_k を $H_k = 2K_{\text{eff}}/M_s$ により求めた。 H_k は図3-7に示す面内方向の磁化曲線から見積もることも可能であるが、面内方向の磁化曲線はバックグラウンドや反磁性の補正の影響が大きいため、トルク曲線から求めた方が正確である。図3-10に K_u と H_k のKr⁺イオン照射量依存性を示す。トルク曲線の変化からわかるように垂直磁気異方性 K_u はイオン照射量とともに単調に減少しているのに対し、異方性磁界 H_k はイオン照射量に対して単調に減少していない。これは図3-7に示す面内の磁化曲線においても見られる傾向である。

図3-11はKr⁺イオン照射による結晶構造の変化をX線回折を用いて測定した結果を示している。左側は膜面直方向の ω - 2θ スキャン、右側は膜面内方向の ϕ - $2\theta_x$ スキャンの結果をそれぞれ示している。膜面直方向の結果を見ると、イオン照射量に対して、111, 222ピークの強度はほとんど変化せず、磁化が消失する 2×10^{14} ions/cm²においても111, 222ピークが明瞭に観察され、(111)配向を保っていることが分かる。一方、膜面内方向の結果では、照射前には110, 200, 211, 220のピークが見られるのに対して、照射量を増加させるにつれて220以外のピークが消滅している。220ピークが残っているのに対して、110や211などのピークが消失していることから、Kr⁺イオン照射によりCrPt₃の結晶構造はL₁₂規則構造からA1不規則構造へと変化していると考えられる。第1章で述べたように、CrPt₃はL₁₂規則相の場合に強磁性を示し、A1不規則相では非磁性を示す。したがって、Kr⁺イオン照射による M_s , H_c , K_u の減少はこの結晶構造の変化に伴うものであると考えられる。図3-12にこれらの結果から見積もられる規則度 S および格子歪み ε のKr⁺イオン照射量依存性を

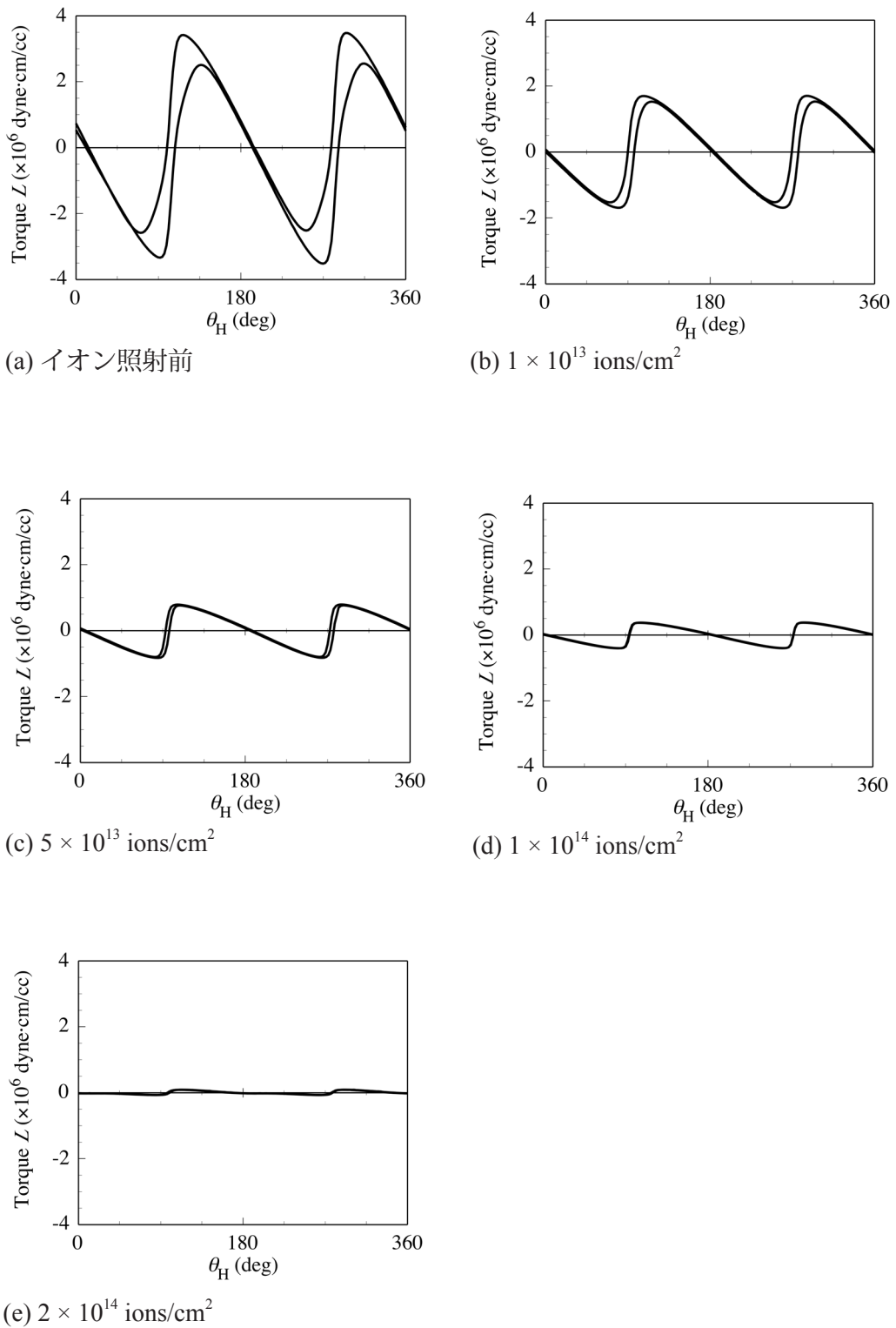


図 3-9 Kr⁺ イオン照射量された CrPt₃ 合金膜のトルク曲線

照射量はそれぞれ (a) 0 (イオン照射前), (b) 1×10^{13} , (c) 5×10^{13} ,
 (d) 1×10^{14} , (e) 2×10^{14} ions/cm²

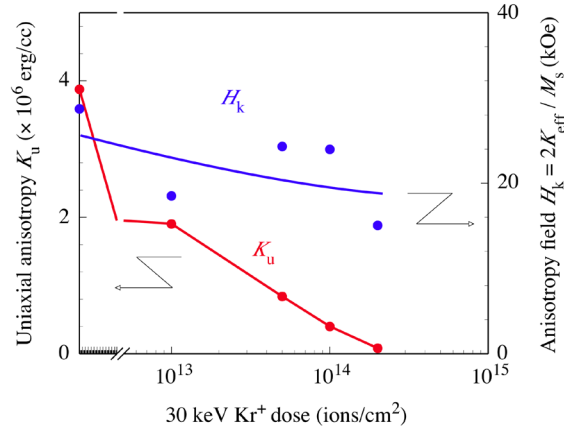


図 3-10 CrPt₃ 合金膜の垂直磁気異方性定数 K_u および異方性磁界 H_k の Kr^+ イオン照射量依存性²⁾

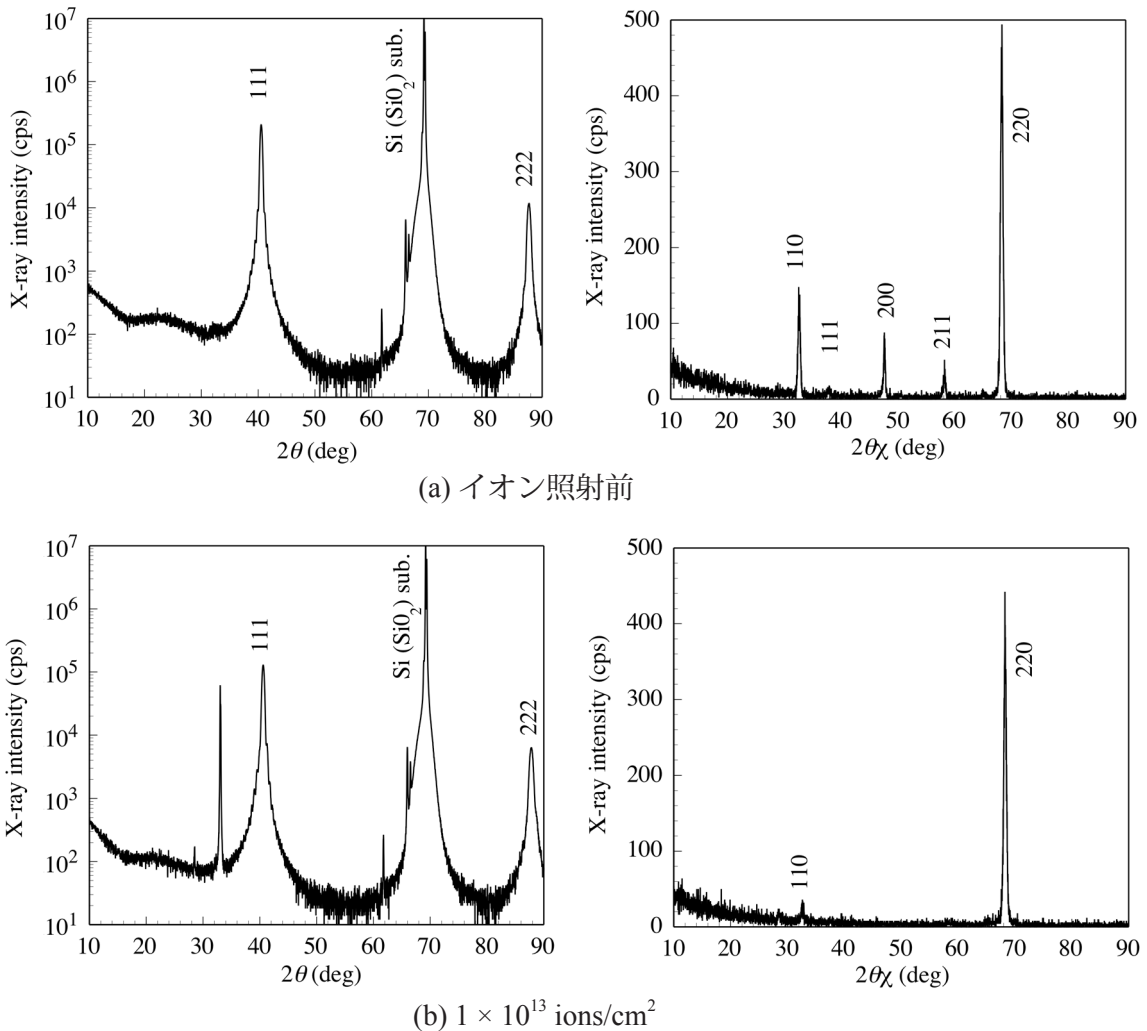
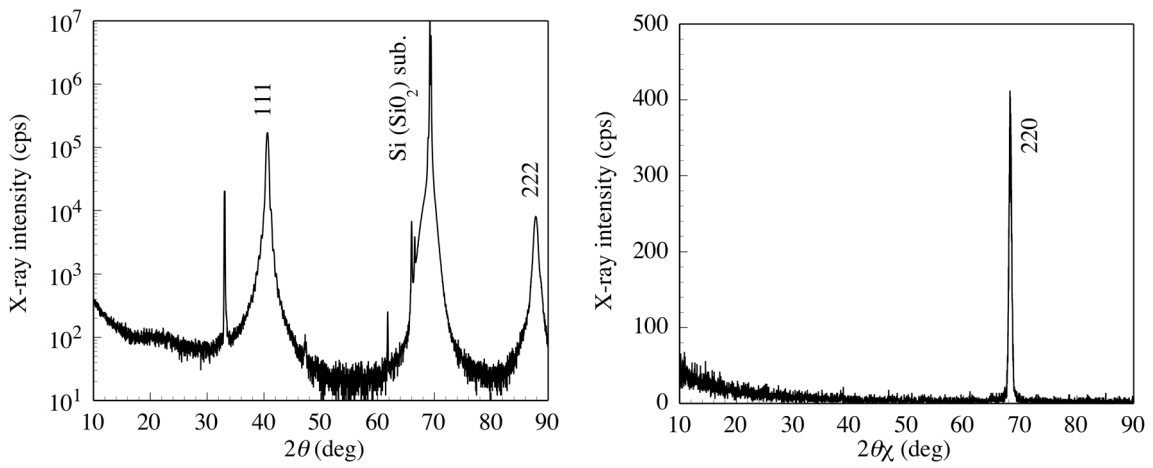


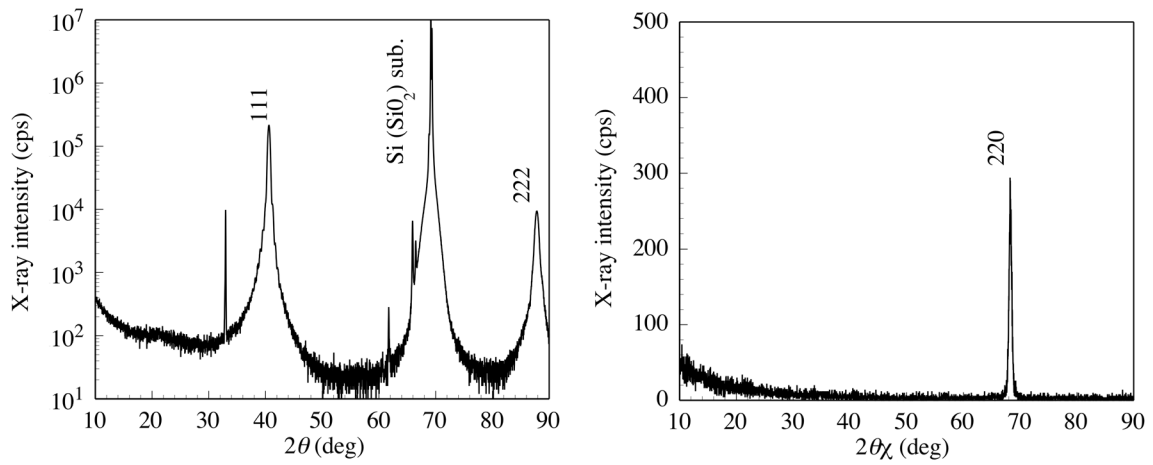
図 3-11 Kr^+ イオン照射量された CrPt₃ 合金膜の X 線回折プロファイル

左： ω - 2θ スキャン，右： ϕ - $2\theta_\chi$ スキャン

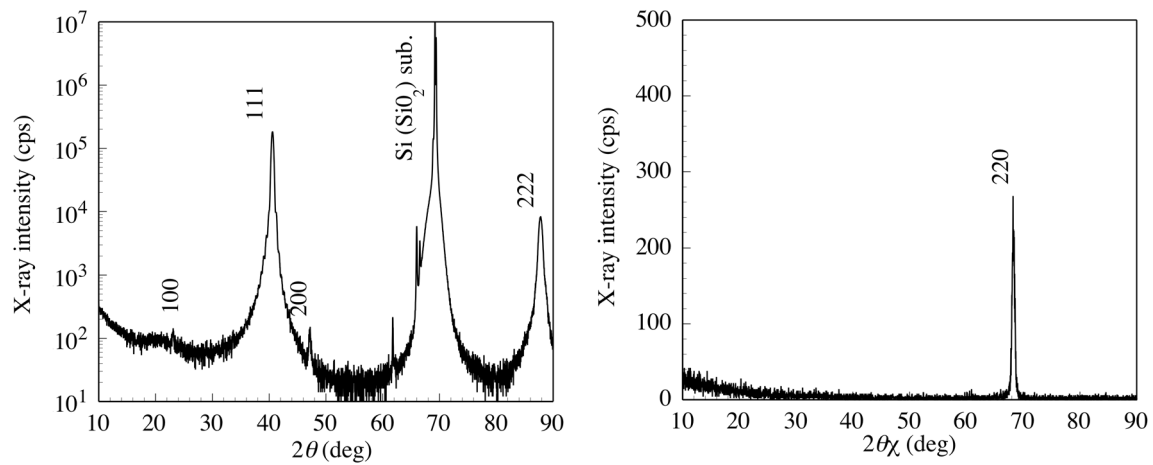
照射量はそれぞれ (a) 0 (イオン照射前)，(b) 1×10^{13} ，



(c) 5×10^{13} ions/cm²



(d) 1×10^{14} ions/cm²



(e) 2×10^{14} ions/cm²

図 3-11 Kr⁺ イオン照射量された CrPt₃ 合金膜の X 線回折プロファイル

左: ω-2θ スキャン, 右: φ-2θ_χ スキャン

照射量はそれぞれ (c) 5×10^{13} , (d) 1×10^{14} , (e) 2×10^{14} ions/cm²

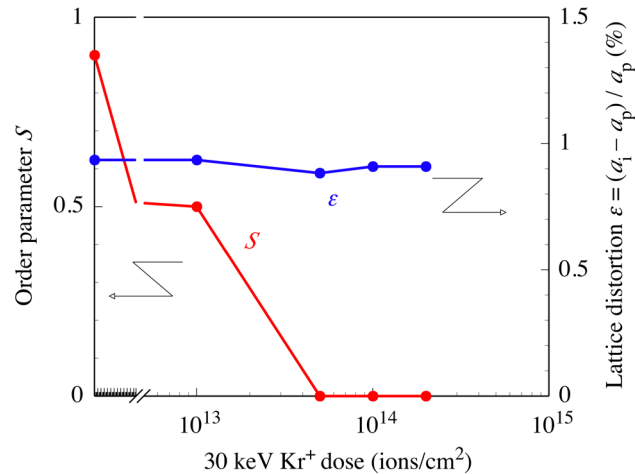


図 3-12 CrPt₃ 合金膜の規則度 S および格子歪み ε の Kr⁺ イオン照射量依存性

示す。規則度はイオン照射量が増加するにつれて M_s , H_c , K_u などと同様に単調に減少しているが、 M_s などが消失するドーズ量より低い 5×10^{13} ions/cm² の照射量でゼロとなっている。この規則度は膜面内方向の X 線回折プロファイルから求めているが、面内方向のスキャンでは膜面すれすれに X 線を入射させるために、X 線は膜厚方向には 10 nm ほどしか侵入しない。したがって、面内方向のスキャンでは 10 nm よりも深い領域の情報は得られていないと考えられる。イオン照射による影響は膜表面の方が大きいことが予想され、膜表面側の構造の方がより低い照射量で A1 相へ変化すると思われる。そのため、今回求めた規則度は膜全体の情報を反映していない可能性があり、磁気特性と規則度の関係を定量的に議論するのは難しい。

一方、図 3-11 より見積もられる面直および面内方向の格子定数 a_p , a_i の照射量依存性から格子歪み ε の照射量依存性を求め、その結果を図 3-12 に示している。図 3-12 から格子歪みはイオン照射量にかかわらず約 1% と一定になっていることがわかる。格子歪みが緩和がしていないことは、パターン化した際に非照射領域（ビット）の L1₂-CrPt₃ の歪みに影響を与えず、ビットの磁気異方性の低下を招かないことを示しており、CrPt₃ はイオン照射型ビットパターン媒体に適用可能であるといえる。

§ 3.2 イオン照射による CrPt₃ 膜の電子構造変化

本研究では、イオン照射による CrPt₃ 膜の電子構造の変化を調べるため、イオン照射前後の CrPt₃ 膜の XMCD 測定を行った結果を示す。図 3-13 (a) にイオン照射された CrPt₃ 膜における Cr の X 線吸収スペクトルを示す。磁界は膜面垂直方向に印加しており、CrPt₃ 膜の磁化は膜面垂直方向を向いている。図中の I^+ と I^- はそれぞれ光スピンの $3d$ 多数スピンの平行、反平行のときの X 線吸収スペクトルであり、 L_3 吸収端における $(I^+ + I^-) / 2$ の最大値が 1 となるように規格化している。Cr の L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$), L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$) 吸収端はそれぞれ、574, 584 eV であり、その付近で X 線の吸収量が増大していることがわかる。この図は磁化が膜面垂直方向を向いているときのものであるが、磁化が膜面内方向を向いている場合にもほぼ完全に同じ形状をしていることを確認している。図を見ると I^+ と I^- で強度に差があり、MCD 信号が得られていることがわかる。この I^+ と I^- の差はイオン照射量の増加とともに減少している。一方、 $(I^+ + I^-) / 2$ のスペクトルはイオン照射により変化していない。X 線吸収スペクトルから MCD 信号 ($I^+ - I^-$) を求めたものが図 3-13 (b) である。図中には、磁界を膜面垂直方向にかけたとき (perpendicular と呼ぶ) と、磁界を膜面垂直方向から 70° 傾けた方向 (parallel と呼ぶ) にかけたときのスペクトルがそれぞれ示されている。イオン照

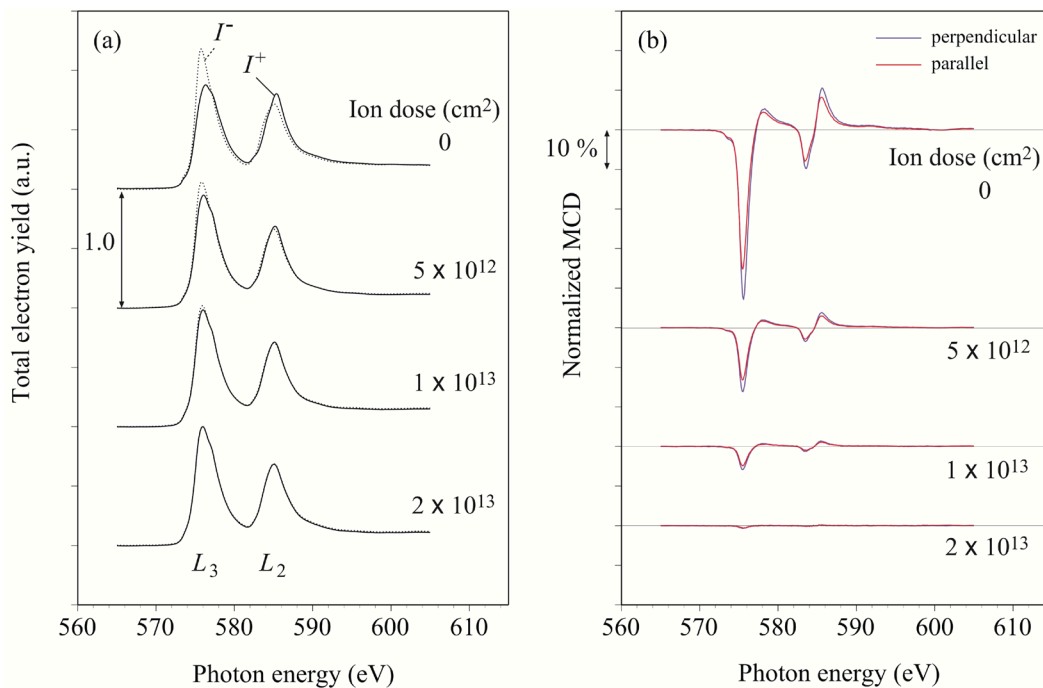


図 3-13 イオン照射後の CrPt₃ 合金膜の (a) X 線吸収スペクトル
及び (b) MCD スペクトル

射前の MCD スペクトルを見ると、 L_3 吸収端では 40 % を超える負の大きなピークが現れ、 L_2 吸収端では分散型のスペクトル形状が得られている。これらは結晶場中の Cr^{2+} および Cr^{3+} イオンの原子構造の計算の結果⁹⁾ や Kato らの実験結果¹⁰⁾ とよく一致している。perpendicular と parallel のスペクトルで若干違いが見られるが、これは面内方向に磁界をかけた場合に磁化が飽和していないためであり、 L_3 吸収端でのピークの強度を揃えるように補正すると、両者の形状に差はないことを確認している。図 3-8 に示したように、イオン照射量が多くなるにつれて飽和磁化は小さくなっているが、これとよく対応して、MCD スペクトルのピーク強度も徐々に小さくなっている。

表 3-2 CrPt_3 合金膜における Cr 原子の軌道角運動量 $\langle L_z \rangle$ 、スピン角運動量 $2\langle S_z \rangle$ 、 $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ 、及び補正後の $2\langle S_z \rangle$ 、 $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$

	Ion dose (ions/cm ²)	$\langle L_z \rangle$	$2\langle S_z \rangle$	Corrected $2\langle S_z \rangle$	$\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$	Corrected $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$
Perpendicular ($\theta = 0^\circ$)	0	0.213	0.792	1.34	0.270	0.159
	5×10^{12}	0.080	0.290	0.491	0.28	0.16
	1×10^{13}	0.029	0.109	0.185	0.27	0.16
	2×10^{13}	0.005	0.014	0.024	0.4	0.2
In-plane ($\theta = 70^\circ$)	0	0.173	0.610	1.03	0.283	0.167
	5×10^{12}	0.070	0.229	0.388	0.31	0.18
	1×10^{13}	0.023	0.086	0.15	0.27	0.16
	2×10^{13}	0.004	0.016	0.027	0.3	0.1

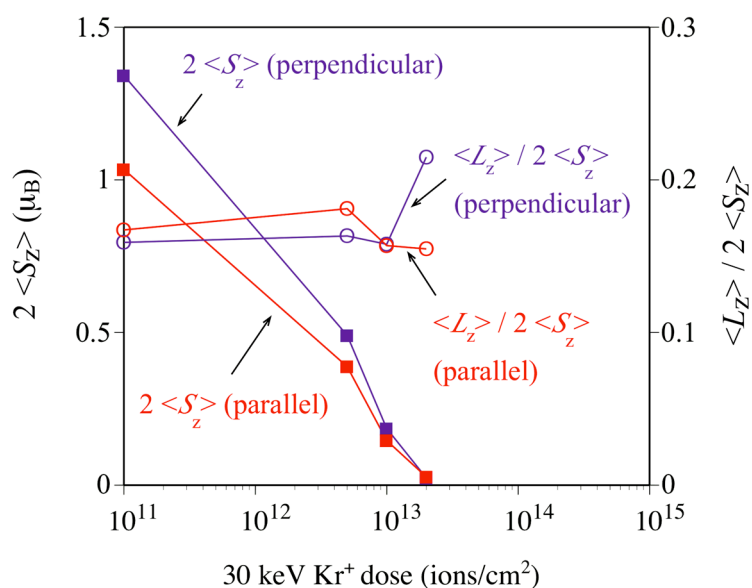


図 3-14 CrPt_3 合金膜の Cr の補正した $2\langle S_z \rangle$ 及び $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ のイオン照射量依存性

L_{12} -CrPt₃ 膜の磁気異方性は Cr 原子の磁気モーメントに対する軌道磁気モーメントの寄与の大きさよることが報告されている¹⁰⁾。そこで、MCD スペクトルから、(2-22)、(2-23) で表される磁気光学総和則により軌道磁気モーメント $\langle L_z \rangle$ 、スピン磁気モーメント $2\langle S_z \rangle$ 、および $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ を求めた。その値を表 3-2 に示す。表には補正した $2\langle S_z \rangle$ および $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ の値も載せている。この補正は L_2, L_3 吸収曲線の重なりにより $2\langle S_z \rangle$ の値が実際の値よりも小さく見積もられることによる。Teramura らは、Cr の X 線吸収スペクトルにおいて、図 3-13 (a) に示すように L_3 と L_2 吸収端のピークの重なりが大きく 2つの吸収端を分離し難いため、Cr の補正係数を見積もることは難しいとしているが¹¹⁾、ここでは Fe, Mn の補正係数¹¹⁾ の外挿値である 0.59 を用いた。また、ここでは主に、バックグラウンドの影響や外部磁界の不足の影響を受けにくい $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ の値に着目し議論を行う。図 3-14 に補正後の $2\langle S_z \rangle$ 及び $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ のイオン照射量依存性を示す。イオン照射量が増加するとともに $2\langle S_z \rangle$ の値が減少しており、これは、飽和磁化の減少に対応していると考えられる。イオン照射前における $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ の値を見ると、面直、面内はそれぞれ 0.16, 0.17 となっており、これは過去の報告とほぼ一致している¹⁰⁾。イオン照射後の CrPt₃ 膜における $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ の値を見ると、面直、面内共にイオン照射前と変わらずほぼ一定値をとっていることがわかる。このことから、イオン照射後においても CrPt₃ は局所的にイオン照射前と同じ電子状態を保っていると予想される。つまり、 L_{12} 規則相とイオン照射により壊された A1 相の領域が明確に分離したような構造が実現されていると考えられる。イオン照射による構造変化は膜表面側から起こると考えられ、磁化が完全に消失する以前の照射量においては、表面側が A1 不規則相、基板側が L_{12} 規則相となっているものと予想される。そのような構造が実現されていれば、パターンを作製した際に磁気異方性が存在する基板側領域と存在しない表面側領域がシャープに分かれることになり、高密度化に有利である可能性がある。しかし、 L_{12} と A1 相の中間状態における MCD スペクトルの情報は得られておらず、正確に議論するためには、今後、中間状態における MCD スペクトルとの比較が必要と思われる。

§ 3.3 イオン照射による CrPt₃ 磁気パターン膜の作製と評価

§ 3.1 では、L1₂-CrPt₃ 膜に対し Kr⁺ イオンを照射することで、CrPt₃ が L1₂ 規則相から A1 不規則相へと変化し、非磁性化するという過去に筆者の所属するグループで行った結果を述べた。本節では、Kr⁺ イオン照射により磁気パターンを作製し、その磁気特性の評価を行った本研究での検討結果を述べる。パターンは、L1₂-CrPt₃ 膜上に EB 露光によりレジストパターンを形成した後、Kr⁺ イオンを一様に照射することで作製した。このとき、レジストマスクに対し垂直に入射するように、イオンの入射角は 0° (膜面垂直方向) とした。照射量は CrPt₃ 膜を完全に非磁性化できる 2×10^{14} ions/cm² としている。Kr⁺ イオン照射後に膜上に残ったレジストは酸素プラズマアッシングにより除去した。また、アッシング後に L1₂-CrPt₃ 膜の構造変化や酸化などによって磁気特性に変化がないことを確認した。図 3-15 は、アッシングの前後の磁化曲線を示しているが、アッシングによる CrPt₃ 膜の磁気特性への影響はほとんど見られない。なお、ここで用いた試料には、レジストを塗布した後、電子線露光によるパターンニングとイオン照射は行わず、アッシングのみを行った。

図 3-16 はアッシング後の CrPt₃ ビットパターン膜の MFM および AFM 像を示している。パターンのピッチは 300 nm、スペース幅は 80 nm であり、(a) MFM、(b) AFM 像は同じ場所を取得したものである。図 (c) は AFM 中の線に沿ってとったラインプロファイルである。MFM 像をみると、ビットの領域において明暗の磁気コントラストが得られている。これは、ビット内で膜面に対して上向きと下向きの磁区を形成していることを示しており、イオン照射後においてもレジストに保護されたビット内の CrPt₃ は垂直磁化を保っていることが分かる。一方、Kr⁺ イオンが照射されたスペースの領域においては、その磁気コントラストが消失している。これは、§3.1 で述べたように、

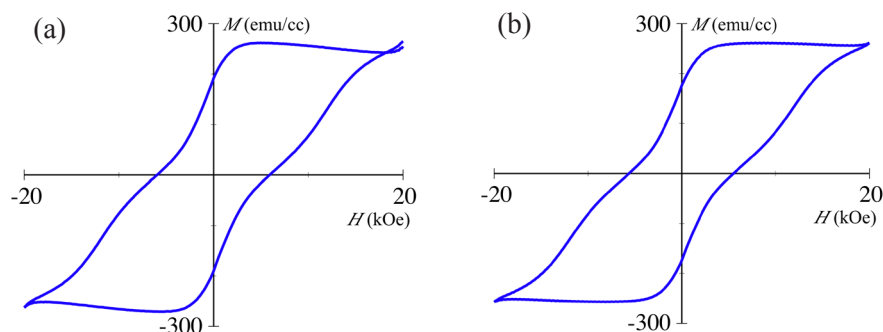


図 3-15 アッシング前後の L1₂-CrPt₃ 膜の膜面垂直方向の磁化曲線

(a) アッシング前, (b) 50 W, 100 秒間のアッシング後

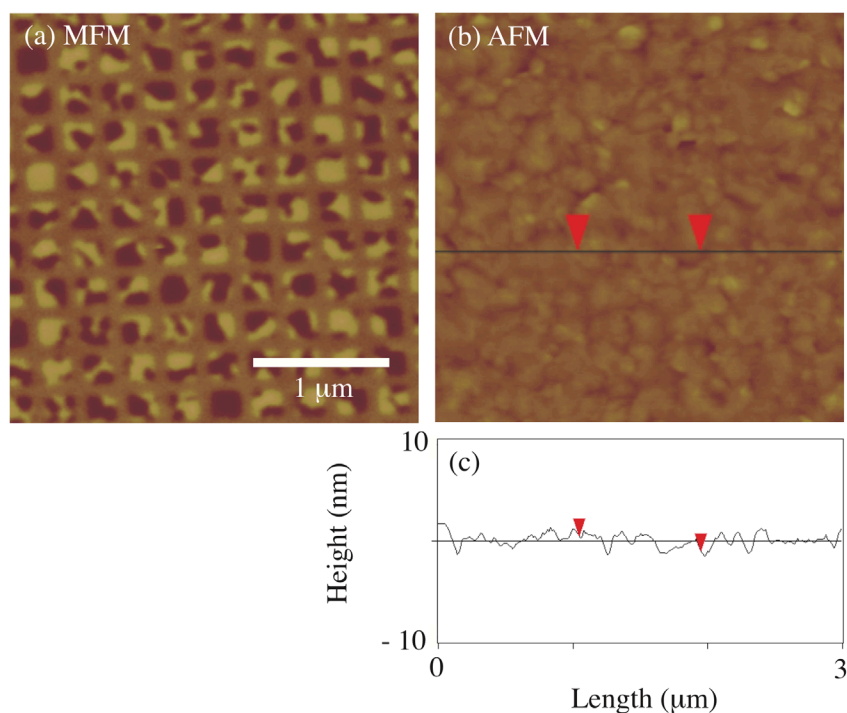


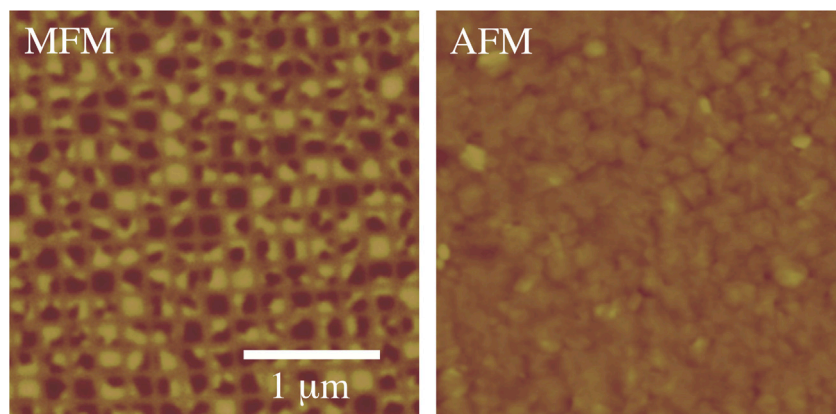
図 3-16 300 nm ピッチに加工した CrPt₃ ビットパターン膜

(a) MFM, (b) AFM, (c) (a) 中の線に沿って得られたラインプロファイル

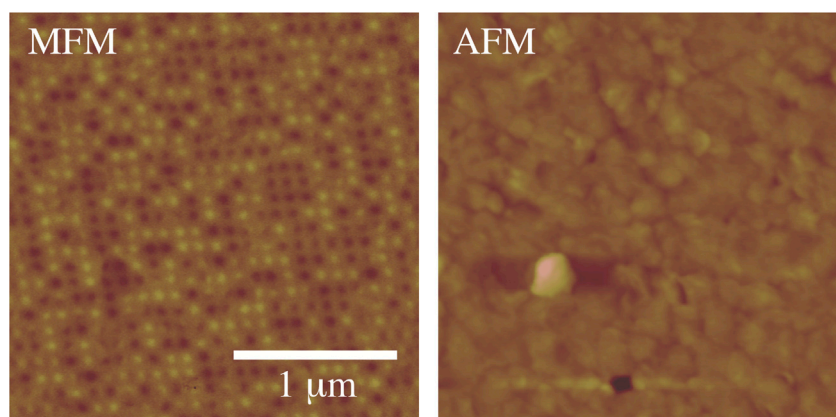
この照射領域中の CrPt₃ は L1₂ 規則相から A1 不規則相へと変化して非磁性となったためと考えられる。この MFM 像から、磁性領域のビットサイズは 220 nm と見積もられる。AFM 像には、この磁気パターン構造に対応する表面形状が観察されず、CrPt₃ の結晶粒を反映する表面凹凸のみが観察されている。ここでは示していないが、このような表面形状は未加工膜においても観察される。このことから、 2×10^{14} ions/cm² という微量の Kr⁺ イオン照射は表面形状にほとんど影響を与えないことがわかる。ラインプロファイルにおいても、表面は非常に平坦であることが確認でき、表面平均粗さは 0.45 nm となっている。一般的に、材料にイオンが照射されると、膜表面がスパッタされて削られたり、膜内にイオンが入ることにより欠陥が生じて膜が盛り上がりたりすることがある。しかし、本研究においてはそのような傾向は見られない。これは照射量が 10^{14} ions/cm² と少ないこと、希ガスである Kr を使用しているため膜中に残りにくいことがその理由であると考えられる。以上のように、CrPt₃ を用いることで、Kr⁺ イオン照射により非常に平坦な磁気パターンが作製できることを確認した。

図 3-17 に 200 nm, 100 nm, 80 nm ピッチで作製した CrPt₃ ビットパターン膜の MFM および AFM 像を示す。80 nm の微細なパターンにおいても明瞭な磁気コントラストが得られていることがわかる。パターンのピッチが 100 nm 以下になると、ビット内では単磁区構造をとっているように見える。これは、ビットの大きさが単磁区臨界サイズに近づいたためと考えられる。MFM 像からビットの大きさを見積もると、それぞれ 150 nm, 65 nm, 55 nm となる。また、300 nm ピッチの場合と同様にビット構造に対応する表面形状は観察されず、微細なパターンにおいても膜表面の平坦性が保たれていることがわかる。今回の実験では、レジストマスク形成における現像プロセス時にレジスト形状が崩れてしまい、80 nm ピッチよりも小さいサイズの磁気パターンは作製できなかったが、レジストパターンが形成できれば、より微細な磁気パターンを作製することは十分可能であると考えられる。

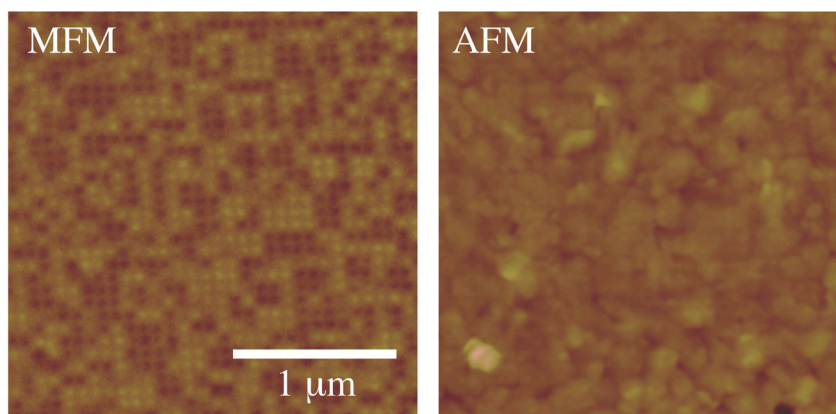
ビットパターンの磁化反転挙動を観察することは、ビットパターンの磁気特性を評価する上で重要である。そこで、MFM を用いてビットパターン膜の磁化反転過程を観察した。図 3-18 にピッチサイズ 300 nm (ビットサイズ 220 nm) の CrPt₃ ビットパターンの磁化反転の様子を示す。実験の手順としては、まず、膜面直方向に磁界を - 20 kOe かけて - 方向に飽和させた後、無磁場中で MFM により磁区構造を観察した (図 3-18 (a))。ごく一部反転磁区が見られるが、ほぼ飽和していることがわかる。この + 方向に反転しているわずかの部分は - 20 kOe の磁界でも - 方向に反転しなかった領域か、磁界を 0 に戻したときに + 方向に反転した領域であると考えられる。図 3-18 (a) の MFM 像を取得した後、+ 1 kOe の磁界をかけ、無磁場中で再び MFM 像を観察したものが図 3-18 (b) である。同様に、+ 2, + 3, ..., + 15 kOe とかけて MFM 像を取得したものが図 3-18 (b), (c), ..., (i) である。これらの MFM 像を見ると、- の方向にほぼ飽和した状態から + 方向に加える磁界を増すとともに徐々に磁化反転していく様子が見られる。この磁化反転はビット間をまたいで進行している様子はほとんど見られず、ビット間の磁氣的結合はほぼ切断されていると考えられる。図 3-19 にピッチサイズ 200 nm (ビットサイズ 150 nm)、図 3-20 にピッチサイズ 100 nm (ビットサイズ 65 nm)、図 3-21 にピッチサイズ 80 nm (ビットサイズ 55 nm) の場合の磁化反転の過程を示す。ピッチサイズが 100 nm のパターンまでは、それぞれのビットが独立に反転している様子が見られ、ビット間の磁氣的結合はほとんどないように思われる。しかし、ピッチサイズが 80 nm になると磁化反転がビットをまたいで起き、複数ビットがまとまって反転しているように見える。ピッチサイズ 80 nm は作製できた最小のサイズであり描画条件が厳しく、レジスト加工形状が理



(a) 200 nm ピッチ



(b) 100 nm ピッチ



(c) 80 nm ピッチ

図 3-17 CrPt₃ ビットパターン膜の MFM 像 (左側) および AFM 像 (右側)
 ピッチサイズはそれぞれ (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 80 nm

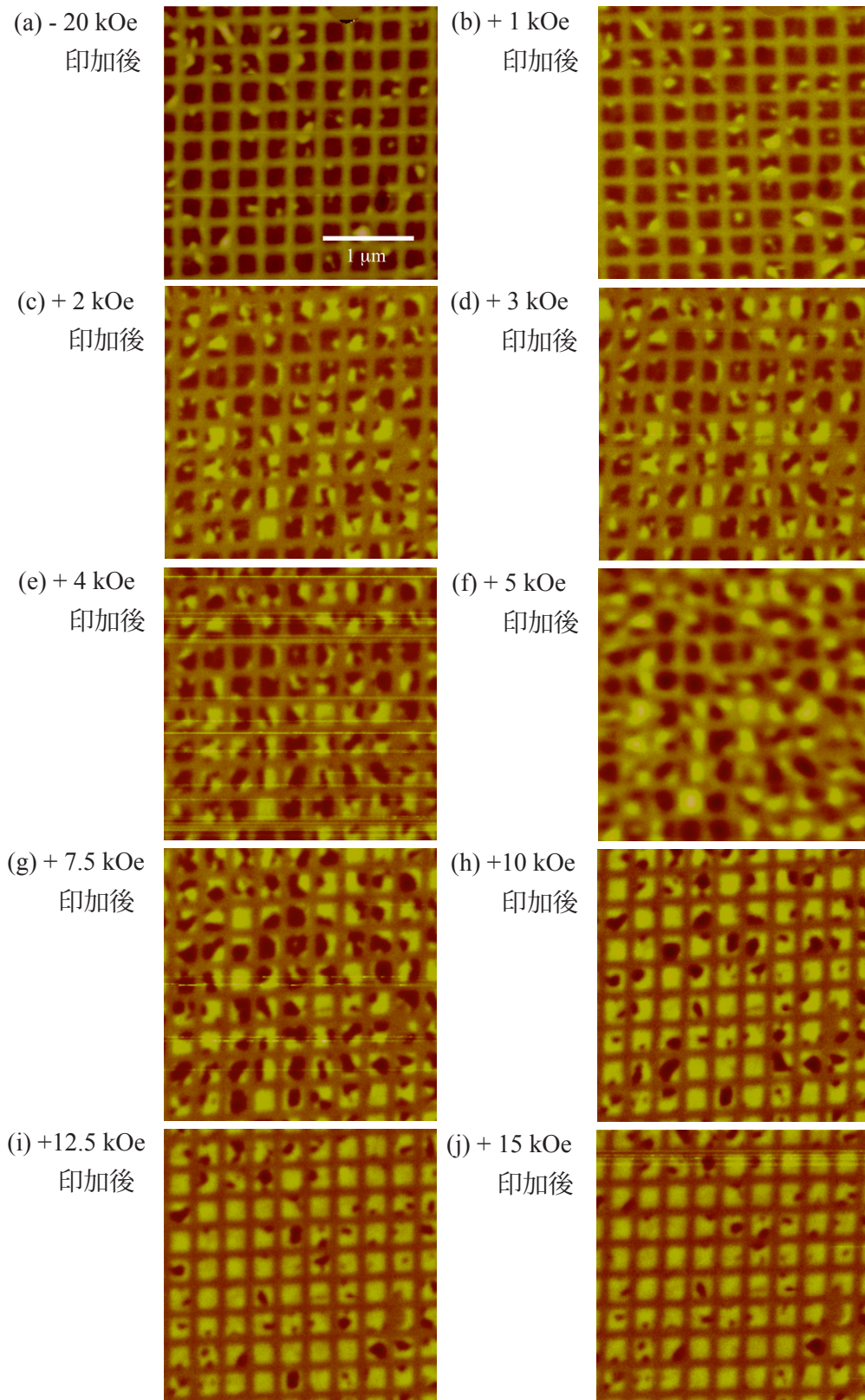


図 3-18 CrPt₃ ビットパターン膜の磁化反転過程における MFM 像

(ピッチサイズ：300 nm, ビットサイズ：220 nm)

それぞれの MFM 像は磁界 (a) -20, (b) +1, (c) +2, (d) +3, (e) +4, (f) +5, (g) +7.5, (h) +10, (i) + 12.5, (j) +15 kOe 印加後のもの

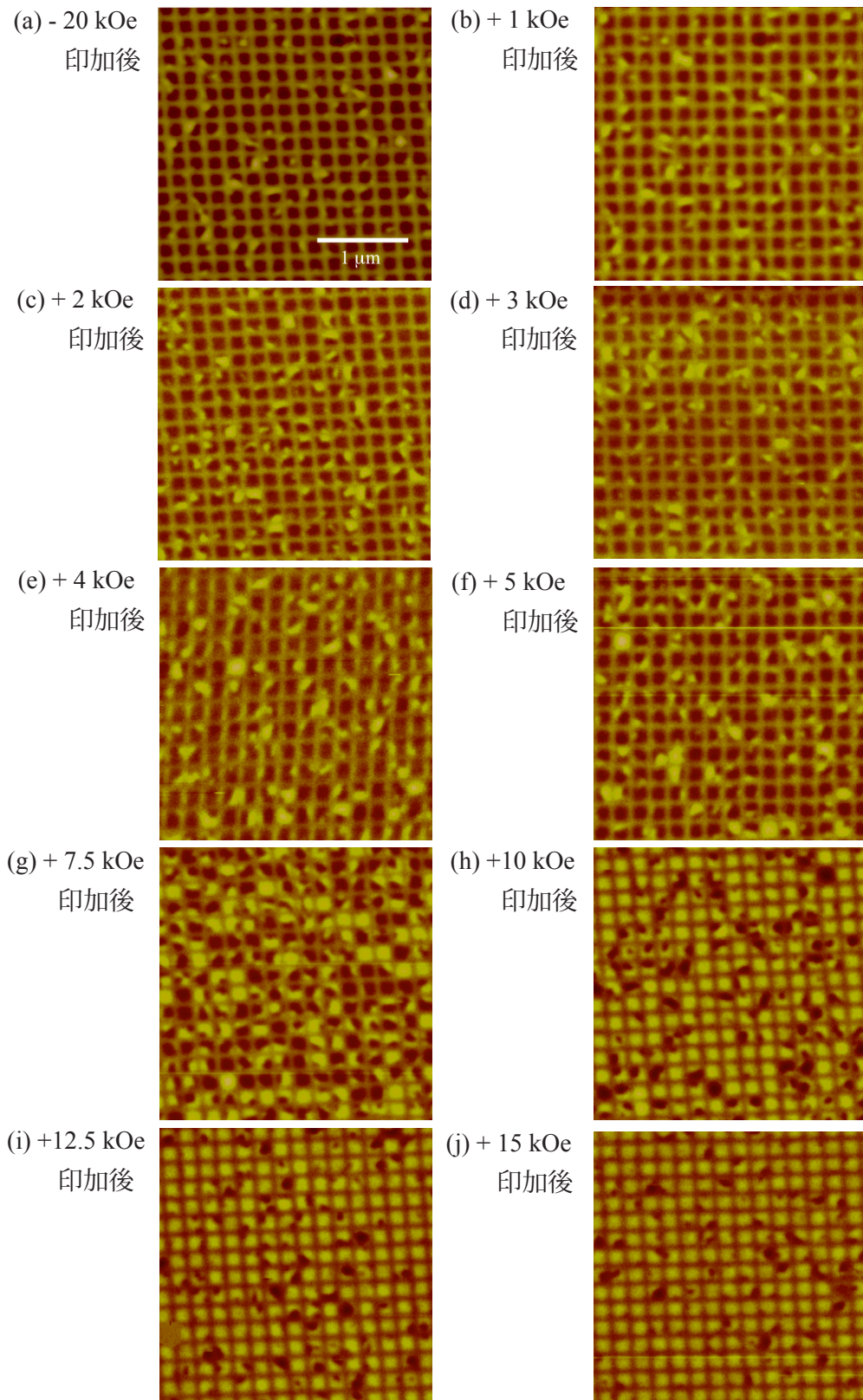


図 3-19 CrPt₃ ビットパターン膜の磁化反転過程における MFM 像

(ピッチサイズ：200 nm, ビットサイズ：150 nm)

それぞれの MFM 像は磁界 (a) -20, (b) +1, (c) +2, (d) +3, (e) +4, (f) +5, (g) +7.5, (h) +10, (i) +12.5, (j) +15 kOe 印加後のもの

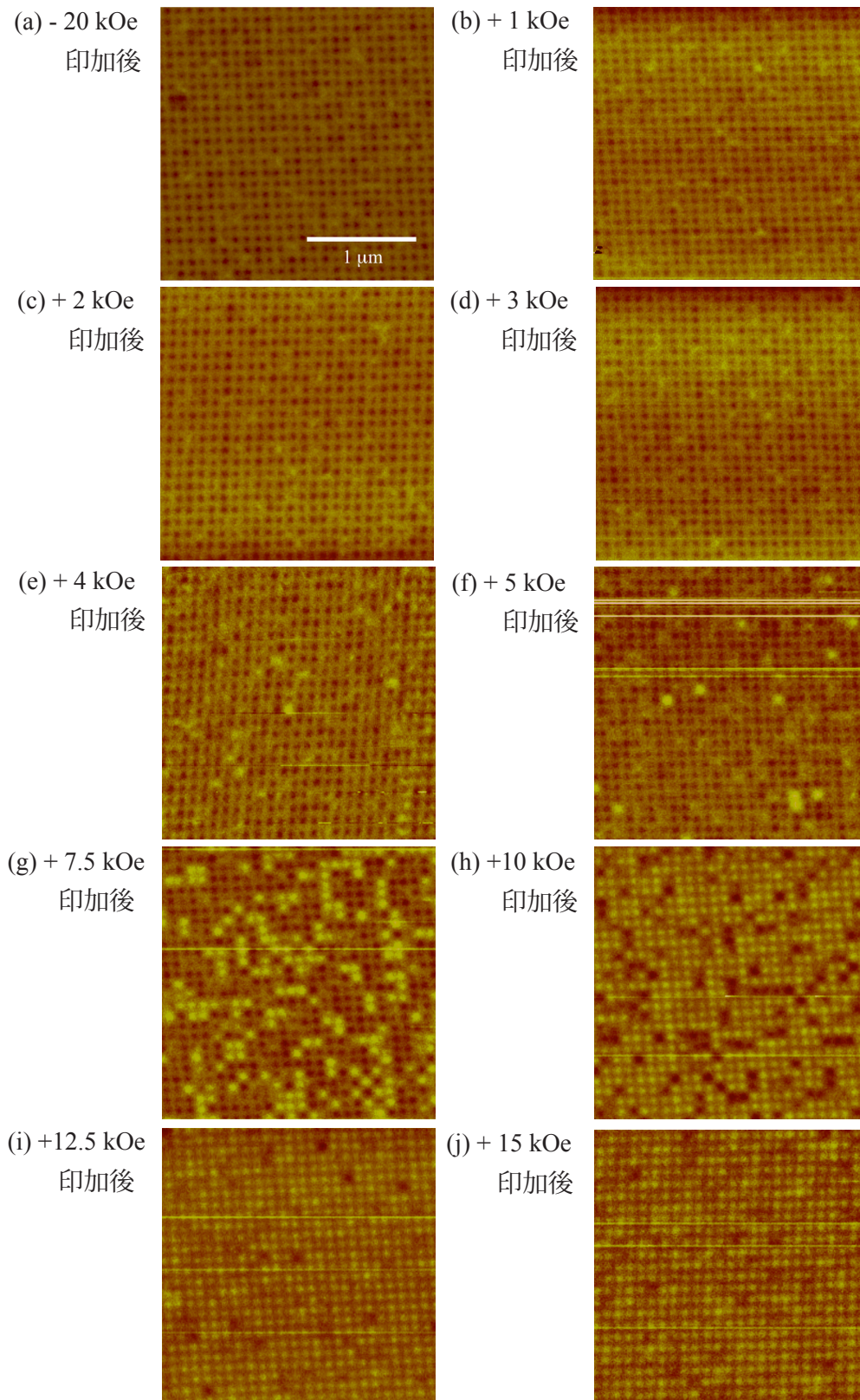


図 3-20 CrPt₃ ビットパターン膜の磁化反転過程における MFM 像

(ピッチサイズ：100 nm，ビットサイズ：65 nm)

それぞれの MFM 像は磁界 (a) -20, (b) +1, (c) +2, (d) +3, (e) +4, (f) +5, (g) +7.5, (h) +10, (i) + 12.5, (j) +15 kOe 印加後のもの

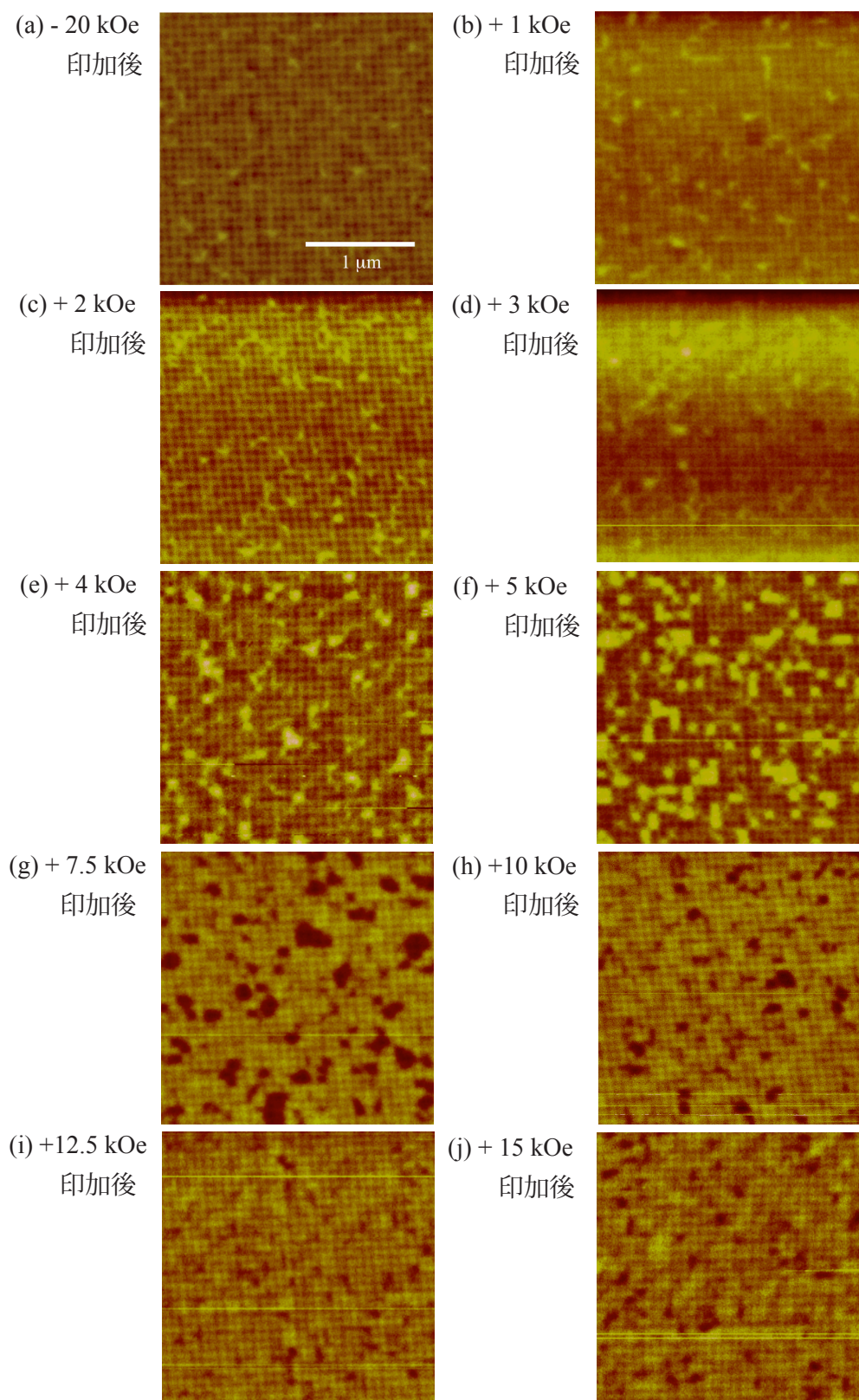


図 3-21 CrPt₃ ビットパターン膜の磁化反転過程における MFM 像

(ピッチサイズ：80 nm, ビットサイズ：55 nm)

それぞれの MFM 像は磁界 (a) -20, (b) +1, (c) +2, (d) +3, (e) +4, (f) +5, (g) +7.5, (h) +10, (i) + 12.5, (j) +15 kOe 印加後のもの

想的なものとは異なっていた可能性がある。

図3-22は、MFM像の+と-の磁区の面積比から相対的な磁化の値を算出し、磁化曲線として描いたものである。比較として加工前の $L1_2$ -CrPt₃膜の磁化曲線も示した。ビット全体の半分の面積の磁化が反転したときの磁界を平均反転磁界 H_{sw} をすると、ビットサイズが小さくなるにつれて H_{sw} が大きくなっていることがわかる。これは、磁化反転のモードが変化したためであると考えられる。未加工膜の保磁力は主に磁壁移動のため異方性磁界 H_k に比べかなり小さい値となるが、ビットのサイズが小さくなると磁壁移動が妨げられ、平均反転磁界が増加したと考えられる。一軸磁気異方性を有する単磁区粒子の反転磁界は H_k と同一であるが、今回作製したビットサイズ65 nmのパターン膜の H_{sw} は8 kOe程度と H_k (約50 kOe程度)と比べ小さい。この理由として65 nmというサイズが単磁区臨界サイズより大きいことおよびビット端部にダメージが存在することなどが考えられる。なお、ビットパターン膜において、ビット端部にダメージが入った場合、その影響により反転磁界がサイズの縮小に伴って減少することが報告されている¹²⁾。今回の実験においてはそのような傾向は見られておらず、イオン照射によるビット端部へのダメージは大きくない

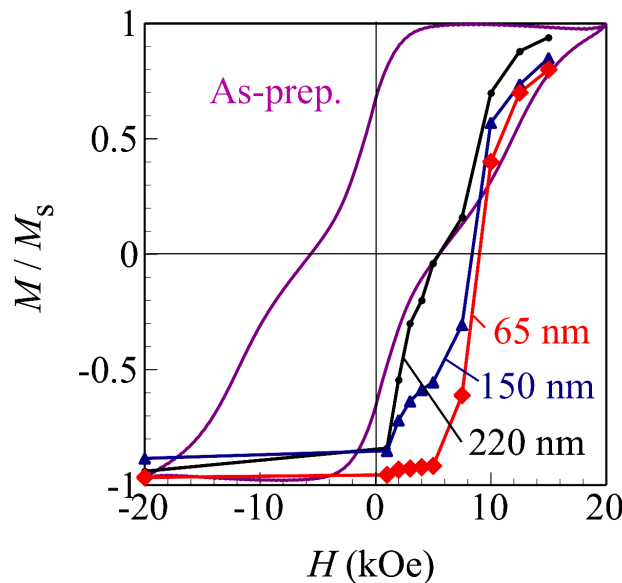


図3-22 CrPt₃ ビットパターン膜の磁化曲線

図中にパターン前，ビットサイズが220，150，65 nm
の場合の磁化曲線を示す

ものと考えている。また、この磁化反転曲線を誤差関数で近似しその標準偏差 ΔH_{sw} を求め、反転磁界分布(SFD) $\Delta H_{sw} / H_{sw}$ を求めた。図 3-23 に H_{sw} および SFD のビットサイズ依存性を示す。ビットサイズが 220 nm のときには SFD は 105 % と非常に大きいが、ビットサイズが 65 nm のときには SFD は 30 % まで小さくなっている。未加工膜の場合には磁壁移動による磁化反転が支配的と考えられるが、結晶粒界での磁壁のピンギングの効果も大きく、見かけの SFD は大きくなる。また、反転磁区からの静磁界により、残りの領域を反転させるのに必要な磁界が増加していることも SFD を大きくしている一因であると考えられる。それに対し、ビットサイズが小さくなるにつれて、磁壁移動が妨げられ、粒界での磁壁ピンギングなどの効果が見えなくなり、結晶配向分散や合金組成の不均一性による磁気特性のばらつきが SFD に影響を与えるようになる。したがって、膜本来の SFD は 30 % かそれ以下の値を持っていると思われる。BPM では SFD は 10 % 以下という条件が求められるが、今回得られた 30 % という値はまだ大きく、膜の特性の改善が求められる。

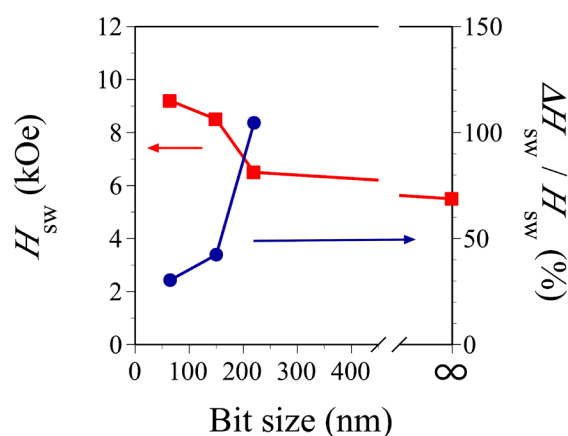


図 3-23 CrPt₃ ビットパターン膜における平均反転磁界 H_{sw} および反転磁界分布 $\Delta H_{sw} / H_{sw}$ のビットサイズ依存性

§ 3.4 イオン照射 - 非照射境界の観察

薄膜にイオンを打ち込むとイオンは膜中で散乱されるため、イオン照射でビットパターン膜を作製するとビット - スペース遷移領域が広がってしまう可能性がある。究極的には、この遷移領域の広がり記録面密度を決定することが予想されるため、遷移領域の幅を正確に評価することは重要な課題の1つであると思われる。しかし、MFMの分解能は数十 nm とあまり高くないため、遷移領域の観察には不向きである。本研究で用いている CrPt_3 は結晶構造と磁性が密接に関わっている材料である。そこで、分解能が高く、結晶構造が特定しやすい透過電子顕微鏡によるパターン断面の観察を試みた。

これまでに作製した $\text{L1}_2\text{-CrPt}_3$ 膜は面内無配向の膜であるため、結晶構造を観察するには面内方向も配向している試料を用意することが望ましい。そのため、MBE法により単結晶基板上にエピタキシャル成長した $\text{L1}_2\text{-CrPt}_3$ 膜の作製を試みた。図 3-24 に膜構成を、表 3-3 に成膜条件を示す。基板には MgO (001) 単結晶基板を用い、その上に Cr と Pt を同時蒸着することにより CrPt_3 を 20 nm 成膜した。 CrPt_3 成膜中は基板温度を 650°C に保ち、成膜直後に成長チャンバ内で 850°C 、5

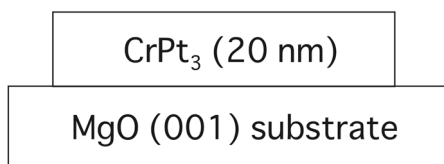


図 3-24 MBE 法により作製した CrPt_3 の膜構成

表 3-3 CrPt_3 膜の MBE 成膜条件

到達真空度	4×10^{-7} Pa
成膜中真空度	8×10^{-7} Pa
成膜中基板温度	650°C
堆積レート	Cr : $0.05 \text{ \AA}/\text{sec}$ Pt : $0.19 \text{ \AA}/\text{sec}$
成膜後熱処理	850°C 5 min

分間の熱処理を行った。図 3-25 に MgO 基板及び成膜後の CrPt₃ 膜の RHEED 像を示す。MgO 基板の RHEED 像はスポット状になっており、スポットがぼやけていることがわかる。これは、イオンエッチングによる基板表面クリーニングにおいて結晶構造が乱されたためと考えられる。それに対し、成膜直後の CrPt₃ の RHEED 像はストリーク状となっており、平坦かつ結晶性の良い表面が得られていることがわかる。CrPt₃ 成膜後には、[100], [110] 方向ともに MgO 基板の配向性を反映していることから、CrPt₃ 膜はエピタキシャル成長していることが確認される。ここで、CrPt₃ のストリークの間隔が MgO のスポット間隔と比べて広がっているのは、MgO の格子定数よりも CrPt₃ の格子定数が小さいためである。図 (e) に示される熱処理後の RHEED 像を見ると図 (c) で見られた基本線の上に規則格子線が存在しており、熱処理によって規則化されたことを示している。図 3-26 (a) に MBE 法で作製した L1₂-CrPt₃ 膜の X 線回折プロファイルを示す。CrPt₃ の 001 と 002

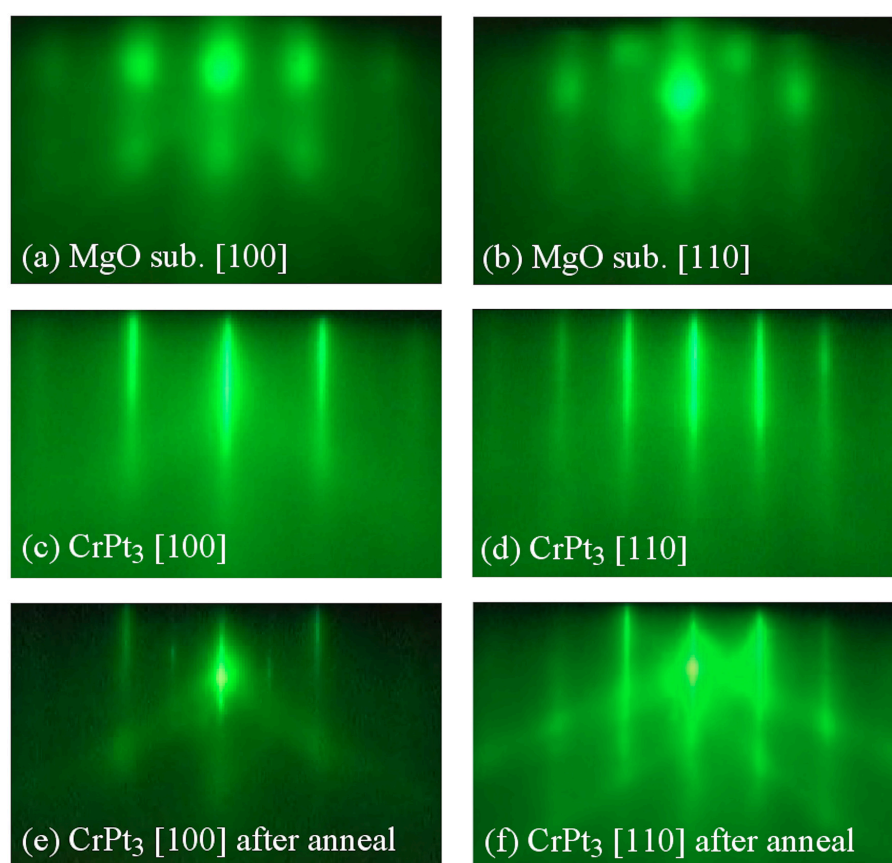


図 3-25 CrPt₃ 成膜中の RHEED 像. (a), (b) MgO 単結晶基板, (c), (d) 成膜直後の CrPt₃ 膜, (e), (f) 熱処理後の CrPt₃ 膜
(a), (c), (e) は [100] 方向, (b), (d), (f) は [110] 方向から電子線が入射したときの図

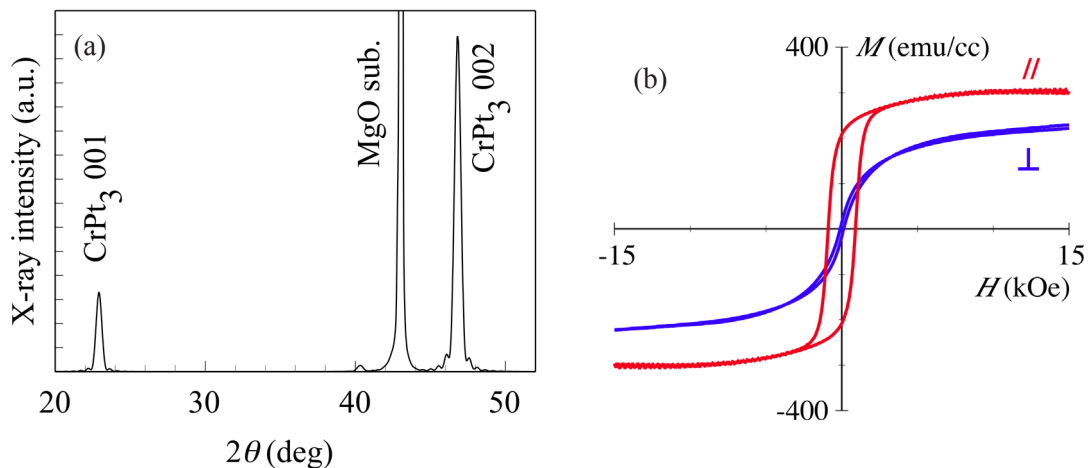


図 3-26 MBE 法により作製した CrPt₃ 膜の (a) X 線回折プロファイル及び (b) 磁化曲線

ピークが見られ、作製した CrPt₃ は (001) 配向していることがわかり、エピタキシャル成長が見られた RHEED の結果と符合する。001 及び 002 ピークの角度から格子定数は $a = 3.88 \text{ \AA}$ と求められ、この値はバルクの値にほぼ等しい。また、基本線の 002 ピークに対し、規則格子線である 001 ピークが得られていることから、作製した CrPt₃ は L₁₂ 相を有していることがわかる。001 と 002 ピークの積分強度比から規則度 S を見積ると $S = 0.9$ となり、ほぼ完全に規則化していることがわかる。図 3-26 (b) に L₁₂-CrPt₃ (001) 配向膜の磁化曲線を示す。面内の磁化曲線から飽和磁化 M_s を見積ると約 300 emu/cc となっており、バルクやスパッタリング法で作製した L₁₂-CrPt₃ 膜に近い値を示している。しかし磁化曲線を見ると、L₁₂-CrPt₃ (001) 膜は膜面内方向に磁界をかけたほうが早く飽和に達しており、面内磁化膜となっていることがわかる。これは、熱酸化膜付 Si 基板上にスパッタ成膜した L₁₂-CrPt₃ 膜の場合とは異なる結果である。熱酸化膜付 Si 基板上の L₁₂-CrPt₃ 膜には大きな垂直磁気異方性が誘導されている (図 3-4) のに対し、今回、MgO 基板上に成膜した CrPt₃ には垂直磁気異方性が誘導されていない。[111] 方向の磁歪定数 λ_{111} よりも [100] 方向の磁歪定数 λ_{100} の方が大きいにもかかわらず、このような結果となっているのは、前述したように MgO 基板上の CrPt₃ 膜に歪みがほとんど加わっていないためであると考えられる。この結果は、過去の報告と一致している⁴⁾。

図 3-27 に 30 keV の Kr⁺ イオン照射後の L₁₂-CrPt₃ (001) 膜の (a) X 線回折プロファイルと (b) 磁化曲線を示す。照射量は、スパッタによる CrPt₃ 多結晶膜において飽和磁化、保磁力が消失した $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ とした。X 線回折の結果を見ると、CrPt₃ 002 のピークは残っているのに対し、規則格

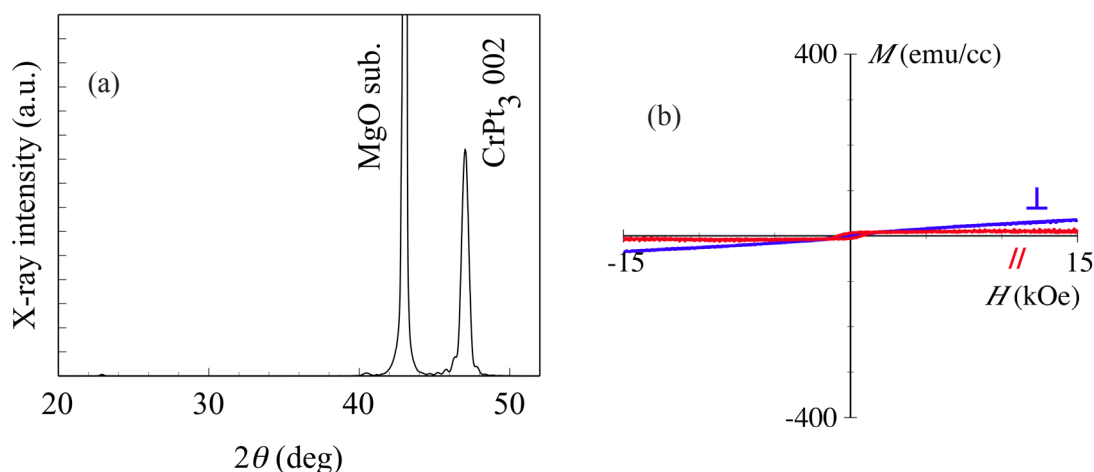


図 3-27 30 keV Kr^+ イオン 2×10^{14} ions/cm² 照射後の CrPt_3 (001) 配向膜

(a) X 線回折プロファイル, (b) 磁化曲線

子線である 001 ピークがほぼ完全に消失しており、イオン照射により $L1_2$ 規則相が A1 不規則相へと変化していることがわかる。磁化曲線においても、 CrPt_3 膜が A1 不規則相となったために飽和磁化、保磁力ともに消失している。これらの結果は前述の $L1_2$ - CrPt_3 多結晶膜の場合と同様である。したがって、 $L1_2$ - CrPt_3 (001) 膜は垂直磁気異方性を有してはいないものの、イオン照射により強磁性 - 非磁性 ($L1_2$ - A1) のパターンニングが可能であるといえる。

断面 TEM 観察用の試料作製のため、 $L1_2$ - CrPt_3 (001) 膜にパターンニングを行った。パターンは断面が観察しやすいようビットパターンではなく、ライン&スペースのパターンとした。図 3-28 に例として 400 nm ピッチのライン&スペースに加工した CrPt_3 多結晶膜の MFM 像を示す。ライン幅は MFM 像から約 80 nm と見積もられる。この図は磁区像の観察しやすい垂直磁化膜の CrPt_3 多結晶膜のものであるが、 CrPt_3 (001) エピタキシャル膜においても同様に強磁性 / 非磁性のパターンニングができるものと思われる。 $L1_2$ - CrPt_3 (001) 膜をこの図のようにイオン照射により磁氣的にパターンニングした後、レジストは剥離せず図 3-29 のように断面を切り出し (§2.2.7 参照)、TEM により断面の観察を行った。

図 3-30 に TEM を用いて観察した結果を示す。図 3-30 (a) は明視野像, (b) は制限視野電子回折図形, (c) は 100 回折点制限暗視野像, (d) は (c) 中の矢印の位置でとった明るさのラインプロファイルである。図 3-30 (a) において、下から順に MgO (001) 基板, CrPt_3 (001) 配向膜, ZEP520A レジスト (点線で囲まれた部分), Al, C (FIB 加工のための保護膜) となっている。 CrPt_3 層は原子量の大きな

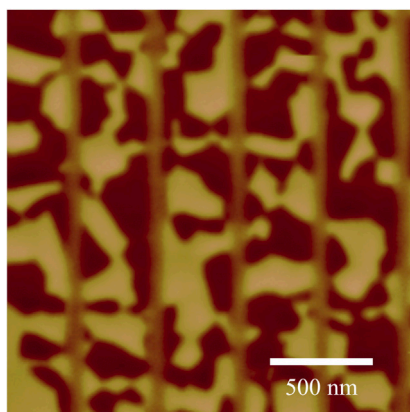


図 3-28 Kr^+ イオン照射により作製した 400 nm ピッチ CrPt_3 ライン & スペースパターン膜の MFM 像

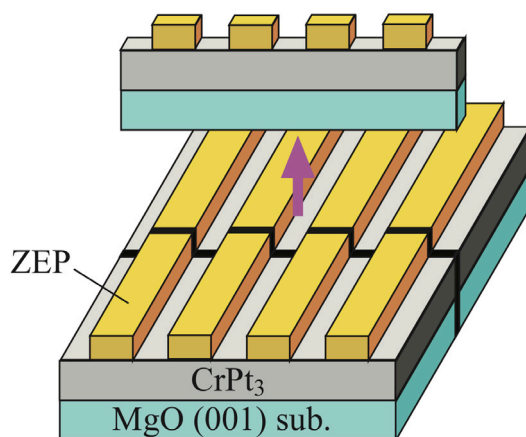


図 3-29 FIB による CrPt_3 ライン & スペースパターン膜の切り出し

Pt が 75 % を占め、電子線が散乱されやすいため暗くなっている。この CrPt_3 膜はレジストの存在する部分と存在しない部分で表面に凹凸は観察されず、これは前述した AFM 像の測定結果と一致している。したがって、 Kr^+ イオン照射は表面形状に影響を与えず、非常に平坦なパターンが作製可能であることを示している。

図 3-30 (b) は CrPt_3 膜を含むように制限視野絞りを入れて取得した電子回折図形である。このとき、 MgO 基板からの回折スポットの強度を小さくするために、断面試料をスポットが並んでいる方向を回転軸としてわずかに傾けた。図中の強い回折スポットは MgO 基板からのものであり、それらのすぐ脇に CrPt_3 の基本線である 200 や 400 のスポットが存在している。これより、 MgO (100)

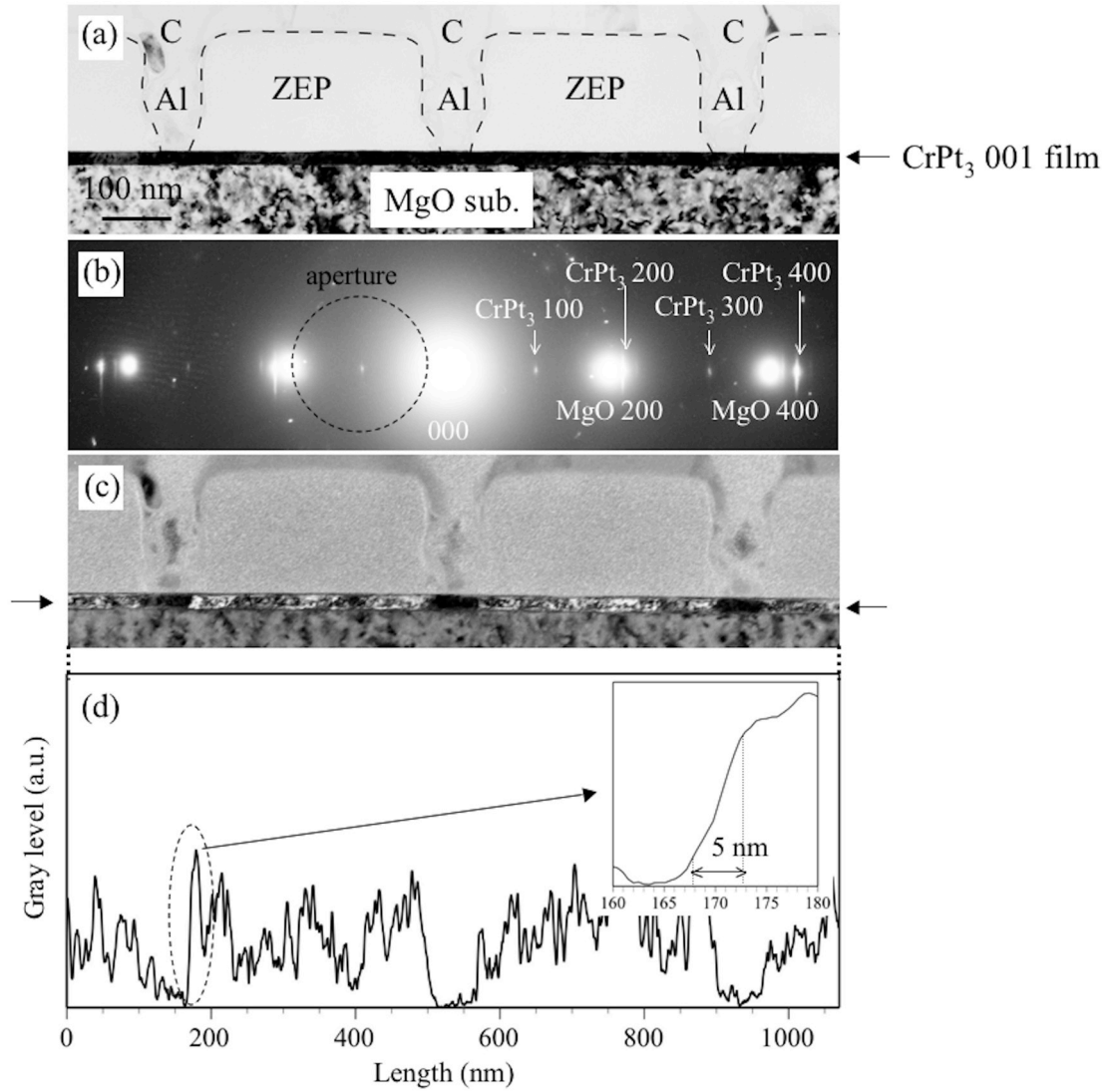


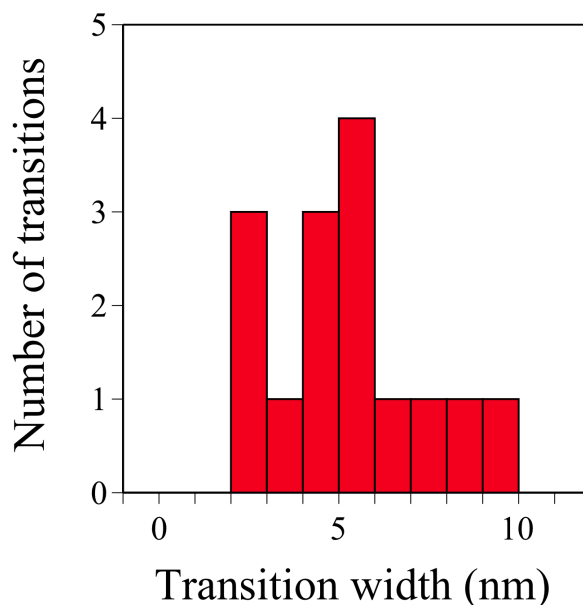
図 3-30 400 nm ライン & スペース CrPt₃ パターン膜の断面 TEM 観察
 (a) 明視野像, (b) 制限視野電子回折図形, (c) 100 回折点制限暗視野像
 (d) (c) 中の CrPt₃ 膜の沿って得られた明度のラインプロファイル

方向と膜面内の CrPt_3 (100) 方向は平行であることがわかり, CrPt_3 膜は MgO (001) 上にエピタキシャル成長していることがわかる. また, MgO 基板からの回折スポットの間に規則格子線を示す 100 や 300 のスポットが観察され, $\text{L}_{12}\text{-CrPt}_3$ の存在を示している. 他のスポットは多結晶 Al によるものである.

図 3-30 (c) は図 3-27 (b) 中の 100 のスポットを含むように対物絞り (点線で示されている) を入れて取得した暗視野像である. 100 の回折は規則相 $\text{L}_{12}\text{-CrPt}_3$ からのみ現れるので, 取得した暗視野像は規則化している部分のみ明るくなるはずである. 実際に暗視野像を見ると CrPt_3 層の部分において, レジスト下の領域では明るく, レジストのない領域では暗くなっていることがわかる. このように, 暗視野像の観察により L_{12} 相と Al 相の間にコントラストをつけることが可能である. しかし, 本来は $\text{L}_{12}\text{-CrPt}_3$ の領域のみが明るくなるはずであるが, 図では CrPt_3 以外の領域も明るくなってしまっている. これは図 3-28 (b) に点線の円で示すように絞りの大きさが十分小さくなく, 000 (ダイレクトビーム) や MgO 200 などの回折線を含んでいるためである.

図 3-30 (d) は図 3-30 (c) の CrPt_3 膜に沿って得られた明度のラインプロファイルである. 少々ノイズが目立つものの, L_{12} 規則相と Al 不規則相の部分に明らかに差があることがわかる. このラインプロファイルから L_{12} - Al 遷移幅を求めた. 図 3-30 (d) 中の図は左側のビットの左端を拡大したものであるが, この図から L_{12} と Al 相の明度のレベルを決め, その差の 10% から 90% の値を遷移幅と定義したところ, この部分の遷移幅を 5 nm と読み取ることができた. 図 3-31 は, 暗視野像で確認できたすべての遷移領域の幅をヒストグラム化したものを示している. ばらつきは大きい, 平均をとると遷移幅は 5 nm となり, かなり狭い遷移幅が実現できているものと思われる. この遷移幅や遷移幅ばらつきは, レジストマスクのエッジの立ち上がりのシャープさなどの影響によるところも大きいと考えられ, レジストマスクの形成プロセス次第でより遷移幅を小さくすることができる可能性がある.

最後に, TRIM (Transport of Ion in Matter) コード¹³⁾を用いたイオン注入のシミュレーション (SRIM 2008) の結果を示す. シミュレーションには表 3-4 にある種々のパラメータを用いた. イオン注入による CrPt_3 の原子移動を評価することは簡単ではないため, ここでは, イオンの軌跡に注目して議論する. また, イオン注入におけるチャネリングの影響は考慮していない. 図 3-32 (a) は CrPt_3 に 30 keV の Kr^+ イオンを照射したときのシミュレーション結果を示す. Kr^+ イオンは深さ方向に平均で 7.6 nm, 最高で約 20 nm と膜厚程度まで侵入し, それとともにイオンは面内方向にも広がっ

図 3-31 L₁₂-A1 遷移幅のヒストグラム

ている。この面内方向の広がり の平均値は 5 ~ 6 nm となっており、TEM 観察により求めた L₁₂-A1 遷移幅の平均値とほぼ一致する。遷移幅が 5 nm であるとする と、スペース幅は最小で 10 nm となる。これは、1 Tb/in² の記録密度においてアスペクト比を 1 としたときのピッチサイズである 25 nm よりも十分小さいことから、1 Tb/in² 程度の記録密度の達成が期待できる。

記録密度をより高めるためには、イオンの広がりを抑える必要があることは明らかである。これを達成するには低エネルギーかつ重いイオンを用いることが望ましい。図 3-32 (b) に 5 keV Kr⁺ イオンを、図 3-32 (c) にはさらに重い 5 keV Xe⁺ イオンを用いた場合のシミュレーション結果を示す。低エネルギーにした場合には膜深さ方向への侵入長が短くなるため、膜厚を薄くする必要があるが、イオンの面内方向の広がりが抑制される。面内方向の広がり は 5 keV Kr⁺ イオンの場合には平均で約 2 nm、5 keV Xe⁺ イオンの場合にはさらに小さく、1 ~ 2 nm となっている。この値から達成可能な記録密度を見積もると 5 Tb/in² 以上となり超高密度ビットパターン媒体が作製できる可能性があることがわかり、低エネルギーかつ重イオンの照射が高密度化に有効であると言える。しかし、低エネルギーイオン照射により非磁性化が可能であるかは未確認であり、非磁性化に必要な照射量 量 が変化 する可能性があるため、5 Tb/in² の記録密度を達成するためには、レジスト描画条件とともにイオン照射条件の最適化が求められる。また、本研究では注入イオンのチャネリングなどの効果は考慮しておらず、高密度化した際の影響は未知数であり、こちらも併せて検討が必要である。

表 3-4 シミュレーションに用いたパラメータ

注入イオン	質量		エネルギー		イオン注入角	
Kr	83.912 amu		30, 5 keV		0° (膜面垂直)	
Xe	131.904 amu		5 keV			
注入ターゲット	密度	組成元素	質量	組成比	Lattice Binding Energy	Surface Binding Energy
CrPt ₃ (アモルファス)	18.3 g/cc	Cr	51.996 amu	25 %	3 eV	4.12 eV
		Pt	195.08 amu	75 %	3 eV	5.86 eV

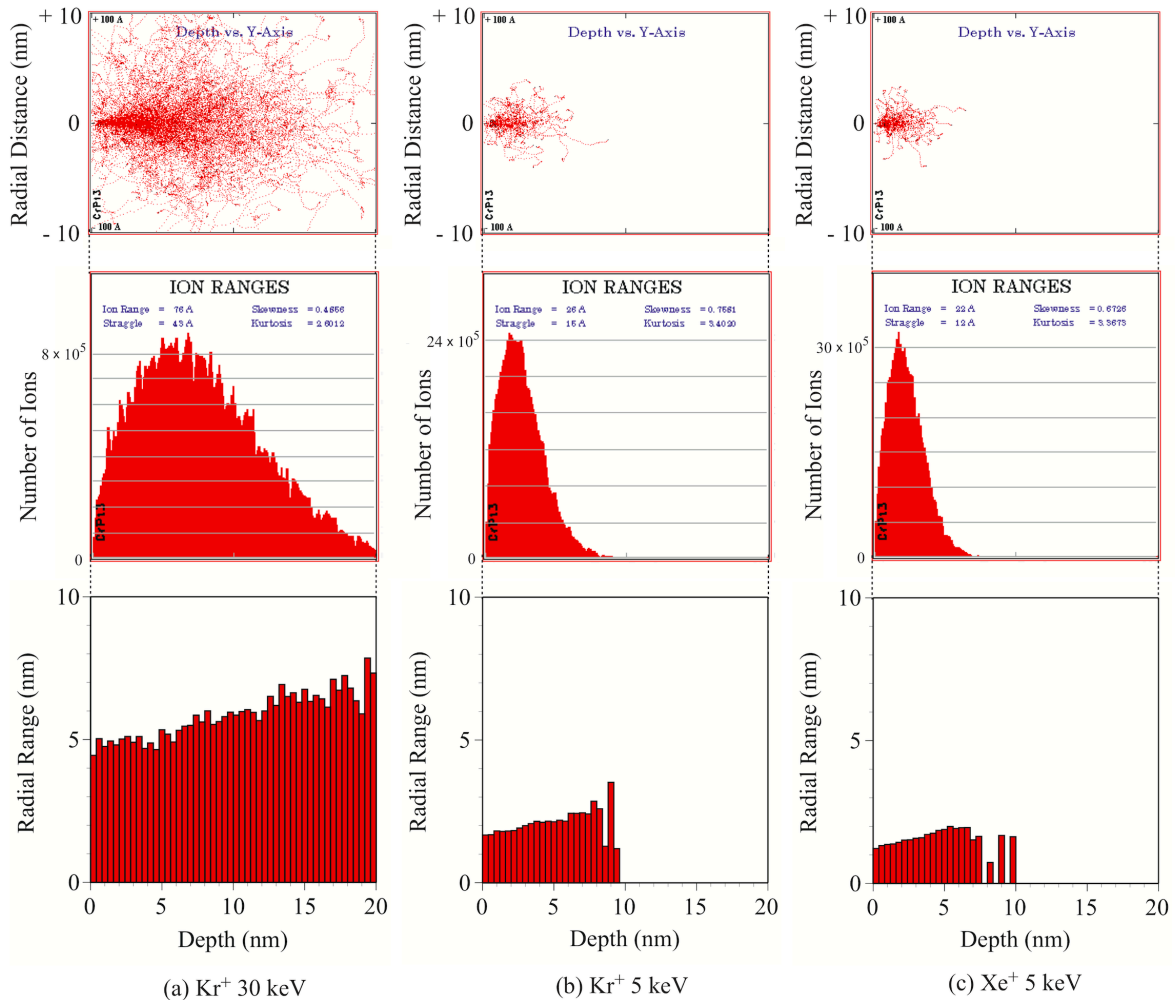


図 3-32 CrPt₃ 膜へのイオン注入のシミュレーション結果

(a) は Kr⁺ 30 keV, (b) は Kr⁺ 5 keV, (c) は Xe⁺ 5 keV の場合

上から順にイオンの軌跡, 侵入深さごとの残留イオン数,

侵入深さごとの注入イオンの面内方向の広がり (平均値) を表す

§ 3.5 まとめ

本章では、まず、イオン照射による CrPt₃ 膜の電子状態の変化を調べるため、XMCD 測定を行った。イオン照射量が増加するとともに、飽和磁化の減少に伴う MCD 強度の減少が見られるものの、スペクトル形状には変化が見られなかった。また、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比 $\langle L_z \rangle / 2 \langle S_z \rangle$ を求めると、 $\langle L_z \rangle / 2 \langle S_z \rangle$ はイオン照射量に依らずほぼ一定値をとることがわかった。これらの事実から、イオン照射後においても、CrPt₃ は局所的にイオン照射前と同じ電子構造を保っていると予想され、基板側の L1₂ 規則相領域と表面側の A1 不規則相領域の境界がシャープに分かれている可能性が示唆された。

次に、L1₂-CrPt₃ 膜 (19 nm) 上に電子ビーム露光によりレジストパターンを形成し、30 keV の Kr⁺ イオンを一様に照射することでビットパターン媒体の作製を試みた。照射量は、CrPt₃ が L1₂ 規則相から A1 不規則相へと変化し、完全に非磁性化される 2×10^{14} ions/cm² とした。Kr⁺ イオン照射で作製した CrPt₃ ビットパターン膜においては、ビットの部分では磁気コントラストを示すのに対し、スペースの部分ではコントラストが消失しており、Kr⁺ イオン照射により磁氣的にパターンニングができていることを確認した。特に、ビットサイズが 65 ~ 55 nm のパターンにおいては、ビット内の磁区はほぼ単磁区構造となっており、非常に微細なパターンが作製できたことを示している。また、イオン照射により作製した CrPt₃ ビットパターン膜の表面を観察したところ、磁気パターンに対応するような表面形状は認められず、非常に平坦な構造となっていることを確認した。このように Kr⁺ イオン照射により平坦かつ微細な CrPt₃ ビットパターン媒体が作製できることを示した。

作製したパターンの磁気特性を評価するため、磁界を印加した後の磁区構造を MFM により観察した。印加する磁界を増加させるとともに、ビットの磁化が反転していき、ビットサイズが 220 ~ 65 nm のパターンまでビットごとに独立した磁化反転が起こっている様子が見られた。MFM 像から磁化曲線を見積もると、ビットサイズが小さくなるとともに、平均反転磁界が増加し、反転磁界分布が減少する傾向が得られた。平均反転磁界が増加していくことから、ビット間の磁氣的結合は少なく、Kr⁺ イオン照射によるビット端へのダメージはわずかと考えられる。反転磁界分布は、ビットサイズを小さくするとともに 105 % (ビットサイズ: 220 nm) から 30 % (ビットサイズ: 65 nm) へと減少する傾向を示した。反転磁界分布は、ビットサイズが大きいパターンでは、結晶粒界での磁壁のピニングの効果を反映しているのに対し、ビットサイズが小さいパターンでは、

結晶配向分散などの局所的なばらつきを反映していると考えられ、この違いが、反転磁界分布が著しく減少した原因であると思われる。反転磁界分布はビットサイズが 65 nm の場合でも 30 % と大きく、ビットパターン媒体として使用するためには、膜自体の磁気特性の一様性の改善が求められる。

最後に、イオン照射によってできた強磁性 - 非磁性遷移領域を断面 TEM 観察により観察し、その遷移幅の評価を行った。暗視野像において、 $L1_2$ 規則相と A1 不規則相の間に明瞭なコントラストをつけることに成功し、そこから $L1_2$ -A1 遷移領域幅を見積もった。その結果、遷移幅は平均で 5 nm であるを見積もられ、これはイオン注入のシミュレーションにおけるイオンの面内方向の広がりとの平均値とほぼ一致した。このシミュレーションから、より低エネルギーかつ重い元素を用いることで 5 Tb/in² 以上の記録密度が達成できる可能性が示された。

以上の結果から、CrPt₃ 合金膜を用いることで超高密度イオン照射型ビットパターン媒体が作製できる可能性があると考えられる。しかし、現状では、 $L1_2$ 規則相の CrPt₃ 膜を得るには高い熱処理温度が必要であり、実用的とは言えない。この熱処理温度の低減は最も重要な課題であるが、その解決策として第 3 元素の添加や低温で規則化が可能な材料の利用が挙げられる。第 4 章では、 $L1_2$ -CrPt₃ 膜よりも低温で生成できる Mn 系の規則合金膜のビットパターン媒体への応用について検討する。

第 3 章 参考文献

- 1) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, S. Tsunashima, S. Iwata, K. Matsumoto, T. Morikawa, and K. Ozaki, J. Appl. Phys., vol. 106, 07C117 (2009)
- 2) T. Kato, S. Iwata, Y. Yamauchi, and S. Tsunashima, J. Appl. Phys., vol. 106, 053908 (2009)
- 3) J. Cho, M. Park, H. Kim, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima, J. Appl. Phys., vol. 86, p. 3149 (1999)
- 4) T. D. Leonhardt, Y. Chen, M. Rao, D. E. Laughlin, D. N. Larnbeth, and M. H. Kryder, J. Appl. Phys., vol. 85, p. 4307 (1999)
- 5) T. Kato, H. Ito, K. Sugihara, S. Tsunashima, S. Iwata, J. Magn. Magn. Mater., vol. 272 – 276, p. 778 (2004)
- 6) K. Sato, A. Ajan, N. Aoyama, T. Tanaka, Y. Miyaguchi, K. Tsumagari, T. Morita, T. Nishihashi, A. Tanaka, and T. Uzumaki, J. Appl. Phys., vol. 107, 123910 (2010)
- 7) A. Ajan, K. Sato, N. Aoyama, T. Tanaka, Y. Miyaguchi, K. Tsumagari, T. Morita, T. Nishihashi, A. Tanaka, and T. Uzumaki, IEEE Trans. Magn., vol. 46, p. 2020 (2010)
- 8) O. Hellwig, D. Weller, A. J. Kellock, J. E. E. Baglin, and E. E. Fullerton, Appl. Phys. Lett., vol. 79, p. 1151 (2001)
- 9) G. van der Laan and B. T. Thole, Phys. Rev. B, vol. 43, 13401 (1991)
- 10) T. Kato, K. Sugihara, H. Ito, A. Kobayashi, Y. Fujiwara, S. Iwata, and S. Tsunashima, Trans. Magn. Soc. Jpn., vol. 2, p. 98 (2002)
- 11) Y. Teramura, A. Tanaka, and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 65, p. 1053 (1996)
- 12) J. M. Shaw and S. E. Russek, Phys. Rev. B, vol. 78, 024414 (2008)
- 13) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, W. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, pergmon, New York, 1985

第4章 Mn系規則合金膜を用いた ビットパターン構造の作製と評価

§ 4.1 MnAl, MnGa 規則合金膜の作製

第3章ではCrPt₃膜へのイオン照射およびイオン照射型ビットパターン膜の作製を試み、CrPt₃はイオン照射によるビットパターン媒体の材料として非常に有力であることを示したが、L1₂規則相のCrPt₃を得るには800℃以上の高温での熱処理が必要である。実際の記録媒体では磁性薄膜の下に軟磁性層が必要となるが、高温の熱処理プロセスを経ることでアモルファス軟磁性層の結晶化や記録層との間で原子拡散が起これ、軟磁気特性が劣化してしまうことが問題となる。そのため、熱処理温度の低減は必須である。本章では、比較的低温で成膜できることが報告されているMnAlとMnGa規則合金膜に着目し、イオン照射型ビットパターン媒体への応用を検討する。本研究で用いる30 keVのKr⁺イオンは15~20 nm程度までしか侵入しないため、膜厚はそれ以上厚くすることはできない。しかし、MnAl^{1),2)}やMnGa^{3),4)}における薄膜の研究については、§1.7.2および§1.7.3で紹介したように、20 nm以下の膜厚において磁気特性の良い膜の報告は多くはない²⁾。ここでは、まず初めに、イオン照射型ビットパターン媒体に利用可能な15 nm程度の磁気特性の良い薄膜を成膜する条件を調べた。

本章で作製したMnAlおよびMnGa膜の膜構成を図4-1に、成膜条件を表4-1に示す。成膜はRFマグネトロンスパッタリングを用いて行った。L1₀-MnAlおよびL1₀-MnGaはc軸方向に強い一軸磁気異方性を有しており、垂直磁化膜を得るためにはc軸配向させなければならない。そのため、基板にはMgO(001)単結晶基板を用いた。基板温度100℃以下のMgO(001)基板の上にCrを20 nm成膜した後、Cr(001)の結晶性を向上させるため600℃の熱処理を1時間行った⁵⁾。このCr下地層はMgOとMnAlおよびMnGaの格子ミスマッチを緩和するために挿入した。その後MnAlに関

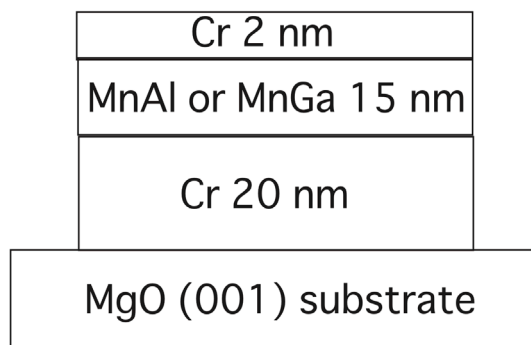


図 4-1 MnAl および MnGa 合金膜の膜構成

表 4-1 MnGa および MnAl 膜の成膜条件

到達真空度	$< 1 \times 10^{-7}$ Pa	
Ar ガス圧	0.4 Pa	
スパッタ電力 & 成膜レート	Cr : 120 W - 0.39 Å/sec	
	MnGa co-sputter	MnGa : 70 W - 0.32 Å/sec
		Mn : 20 W - 0.047 Å/sec
	MnAl co-sputter	Mn : 50 W - 0.21 Å/sec
Al : 107 W - 0.29 Å/sec		

しては、基板を所定の温度 T_s に保ち Mn と Al を同時スパッタすることで MnAl を 15 nm 成膜した。一方、MnGa に関しては、100 °C 以下まで基板温度を下げた後、MnGa および Mn を同時成膜することで MnGa を 15 nm 成膜し、その後は、他研究⁴⁾を参考に 400 °C で 30 分間熱処理を行った。どちらの膜も最後に、基板温度 100 °C 以下で、保護層の Cr を 2 nm 成膜した。

図 4-2 は基板温度 T_s をパラメータとした MnAl 膜の膜面垂直方向の X 線回折プロファイルを示している。 2θ が 64 ° 付近に bcc-Cr の 002 ピークが明瞭に現れており、下地の Cr は MgO 上に (001) 配向していることがわかる。 2θ が 25 ~ 27 ° 付近と 52 ~ 54 ° 付近にはそれぞれ $L1_0$ -MnAl の 001 と 002 ピークが現れており、MnAl は $L1_0$ 規則相となって (001) 配向していることがわかる。 001 と 002 ピークの積分強度比から規則度 S を求めると全ての膜で $S = 0.9$ という値が得られた。しかし、ピーク位置は基板温度とともに変化している。低温側では、図中の点線で示したバルクの値よりも高角側へとシフトしており、 T_s が 450 °C を超えたあたりからバルクの値に近づいている。ピークが高角側へシフトしていることは、 c 軸が短くなっていることを示しており、これに伴って a 軸

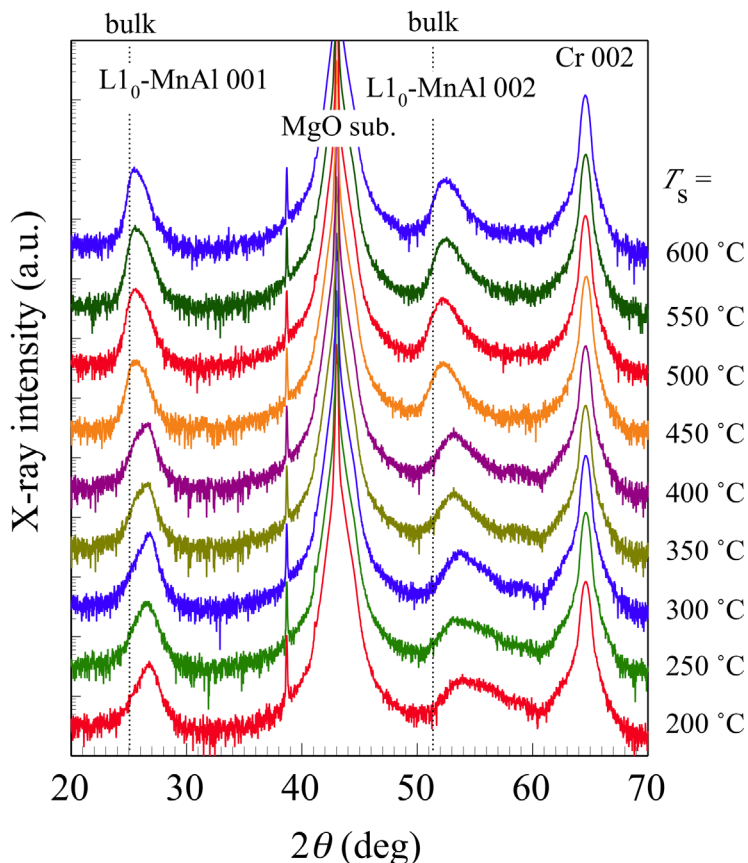


図 4-2 基板温度 $T_s = 200 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の X 線回折プロファイル

は伸びていると予想される。この a 軸の伸びは下地の Cr との格子ミスマッチによるもので、基板温度が上がると格子の歪みが緩和されて格子定数がバルクの値に近づいていると考えられる。

図 4-3 に T_s を変化させたときの MnAl 膜の磁化曲線を示す。全ての試料において、垂直方向は保磁力が大きくヒステリシスを示しているのに対して、面内方向はほぼ直線になっており、作製した MnAl 膜は全て垂直磁化膜となっていることがわかる。これは、図 4-2 に示したように全ての MnAl 膜で $L1_0$ -MnAl が c 軸配向しているためと考えられる。基板温度を上げるとともに、飽和磁化 M_s は 110 から 450 emu/cc まで増加し、600 $^\circ\text{C}$ ではバルク値⁶⁾に達している。また、残留磁化を M_r とし、 M_r / M_s で定義される角形比は 0.50 から 0.91 まで上昇し、磁気特性が向上している。図 4-4 は T_s を変化させたときの MnAl 膜のトルク曲線を示している。MnAl 膜は、大きな磁気異方性をもつ一方、飽和磁化が小さいため、トルク曲線の測定時に磁化が十分磁界方向を向いていない。そのためトルク曲線の形は正弦波からずれ、ヒステリシスが生じている。この傾向は低温側でより顕著である。 T_s が高くなるにつれてトルク曲線の peak to peak の値は大きくなっており、膜の垂

直磁気異方性が大きくなっていることがわかる。実効的な垂直磁気異方性定数 K_{eff} をトルク曲線の peak to peak の値から見積もり、 $K_u = K_{\text{eff}} + 2\pi M_s^2$ により垂直磁気異方性 K_u を見積もったところ、 K_u は $T_s = 600^\circ\text{C}$ において $4.6 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ に達した。図 4-5 は M_s および K_u の T_s 依存性をまとめたものである。 M_s と K_u は T_s が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で単調に増加した後、 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の間でともにほぼ一定値をとるが、 T_s が 450°C を超えると両者とも再び上昇している。 450°C は格子の歪みが緩和され始める温度であるが、Mn 系合金ではその磁性が Mn-Mn 間距離により変化しやすいため、格子がバルクの値に近づくことで M_s 、 K_u もバルクの値に近づいたものと考えられる。

図 4-6 は $T_s = 200 \sim 600^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の AFM 像および MFM 像を、図 4-7 は AFM 像から得られた表面平均粗さ R_a の T_s 依存性を示している。図 4-6 の AFM 像を見ると、 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 以下の低温側ではほとんど凹凸が見られず非常に平坦な膜が得られているが、 T_s が上昇するにつれて島状に成長し、表面粗さが大きくなっている様子が見られる。図 4-7 に示すように R_a の値は、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ 付近から上昇し始めており、この傾向は図 4-5 に示す M_s 、 K_u の変化と非常によく似ている。X 線回折の結果と併せて考えると、 T_s が高くなると MnAl 膜は島状に成長するようになって格子歪みが緩和され、MnAl 膜の格子定数はバルク値に近くなると考えられる。また、MFM 像を見ると、低温では M_s が小さいために大きな磁区が現れているのに対し、 T_s が高くなり M_s が大きくなってくると磁区構造が細かくなっていることがわかる。 T_s が高くなるほど MFM のコントラストが大きくなることも M_s の T_s 依存性によく対応している。

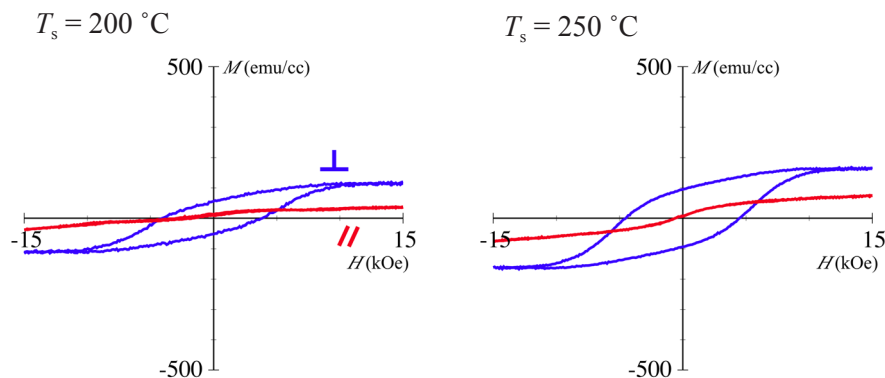


図 4-3 基板温度 $T_s = 200 \sim 600^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の磁化曲線の変化

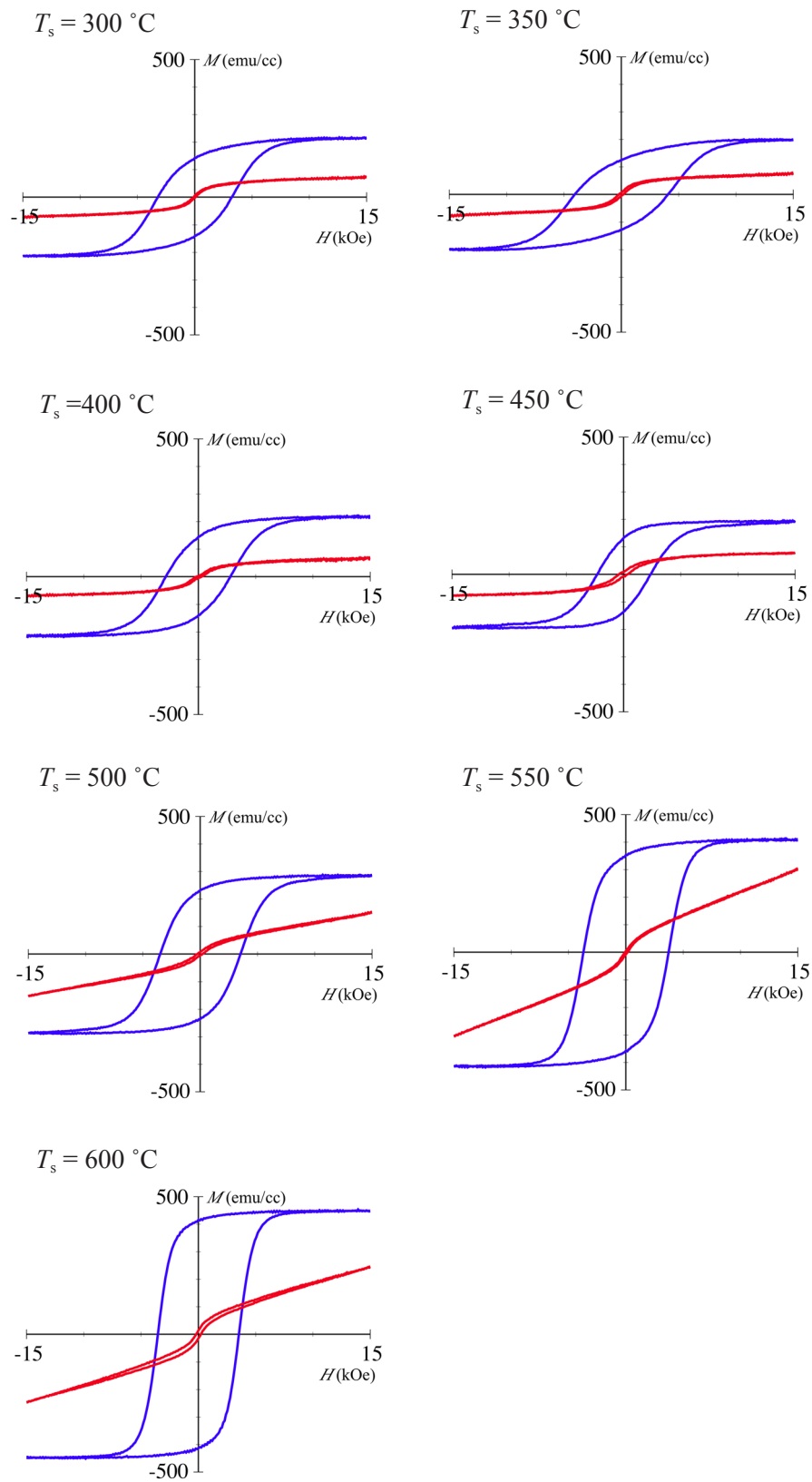


図 4-3 基板温度 $T_s=200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の磁化曲線の変化

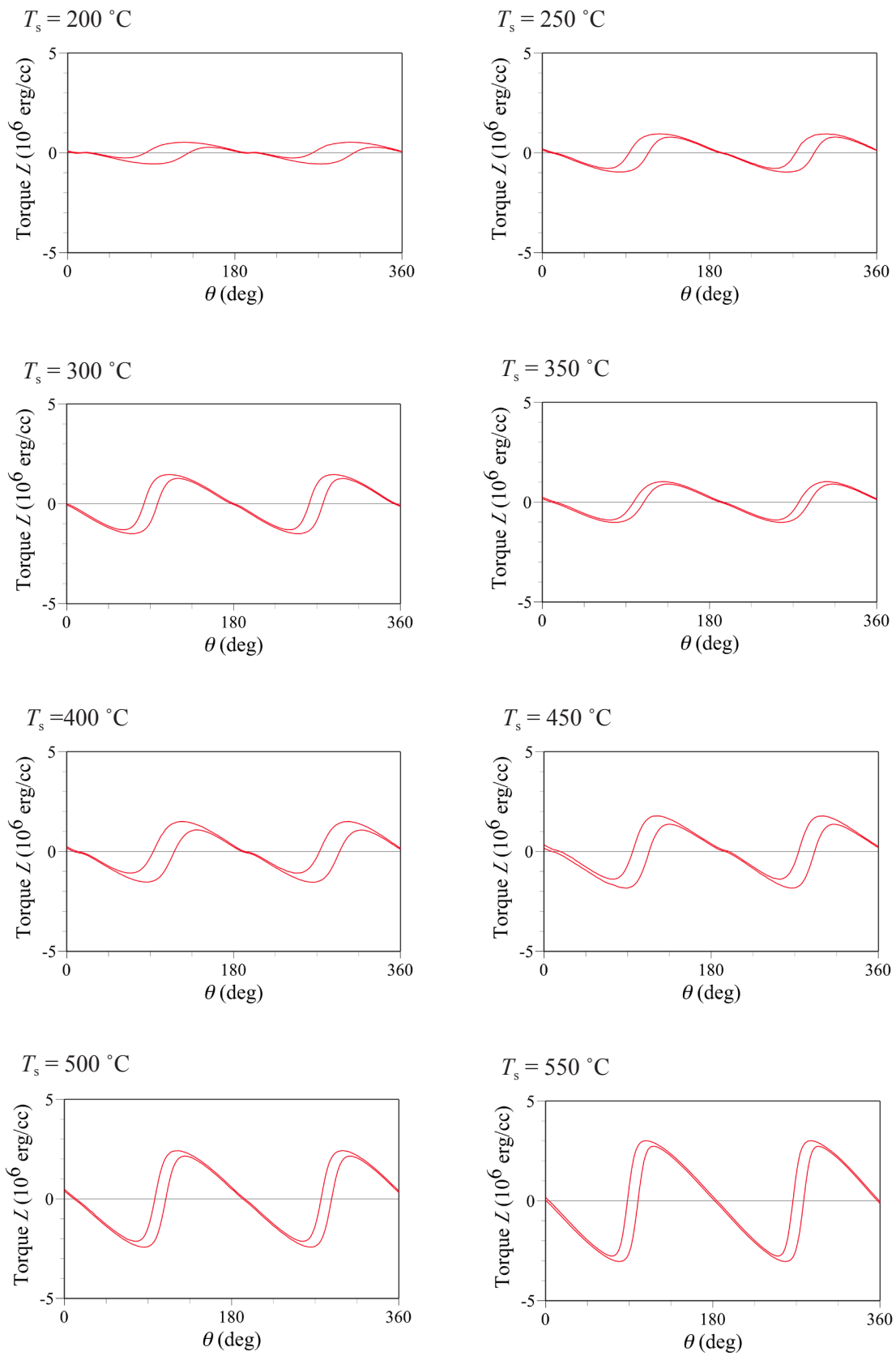


図 4-4 基板温度 $T_s = 200 \sim 600$ °C で成膜した MnAl 膜のトルク曲線の変化

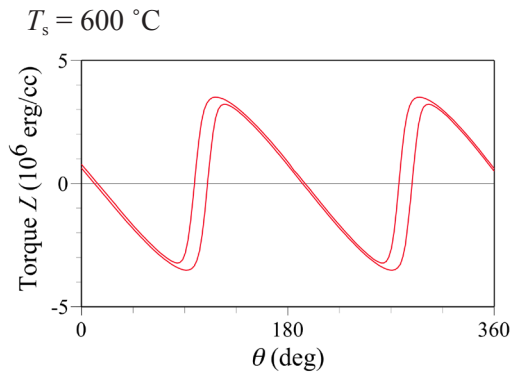


図 4-4 基板温度 $T_s = 200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜のトルク曲線の変化

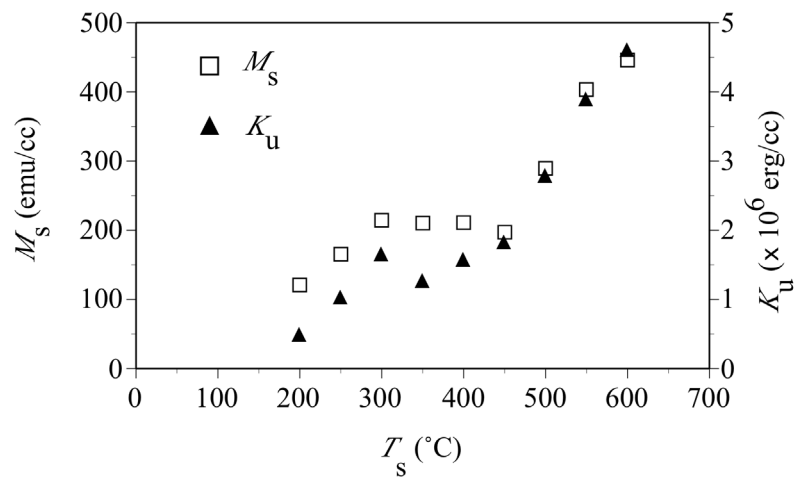


図 4-5 MnAl 膜の飽和磁化 M_s と垂直磁気異方性 K_u の基板温度 T_s 依存性

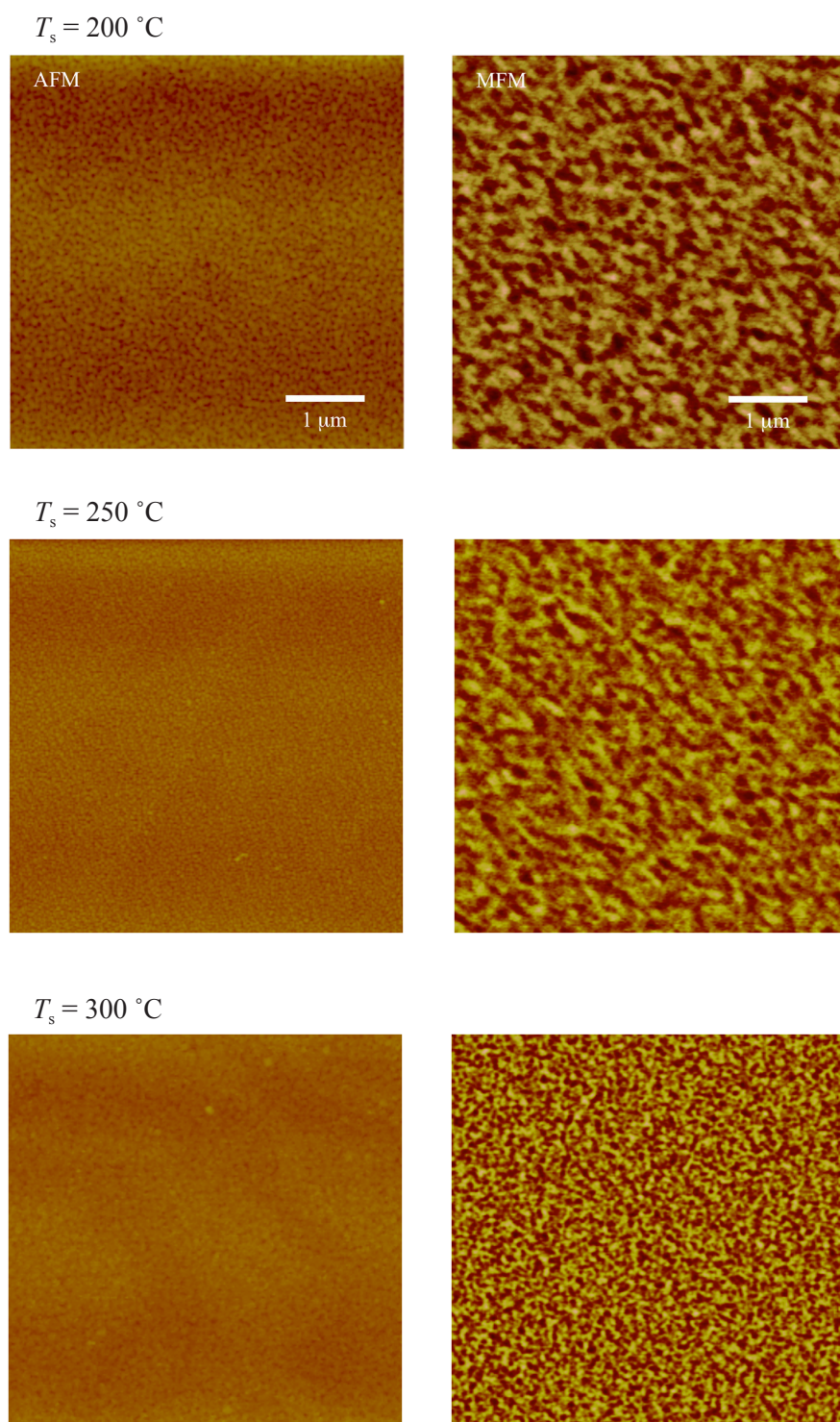


図 4-6 基板温度 $T_s = 200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の AFM 像 (左) と MFM 像 (右)

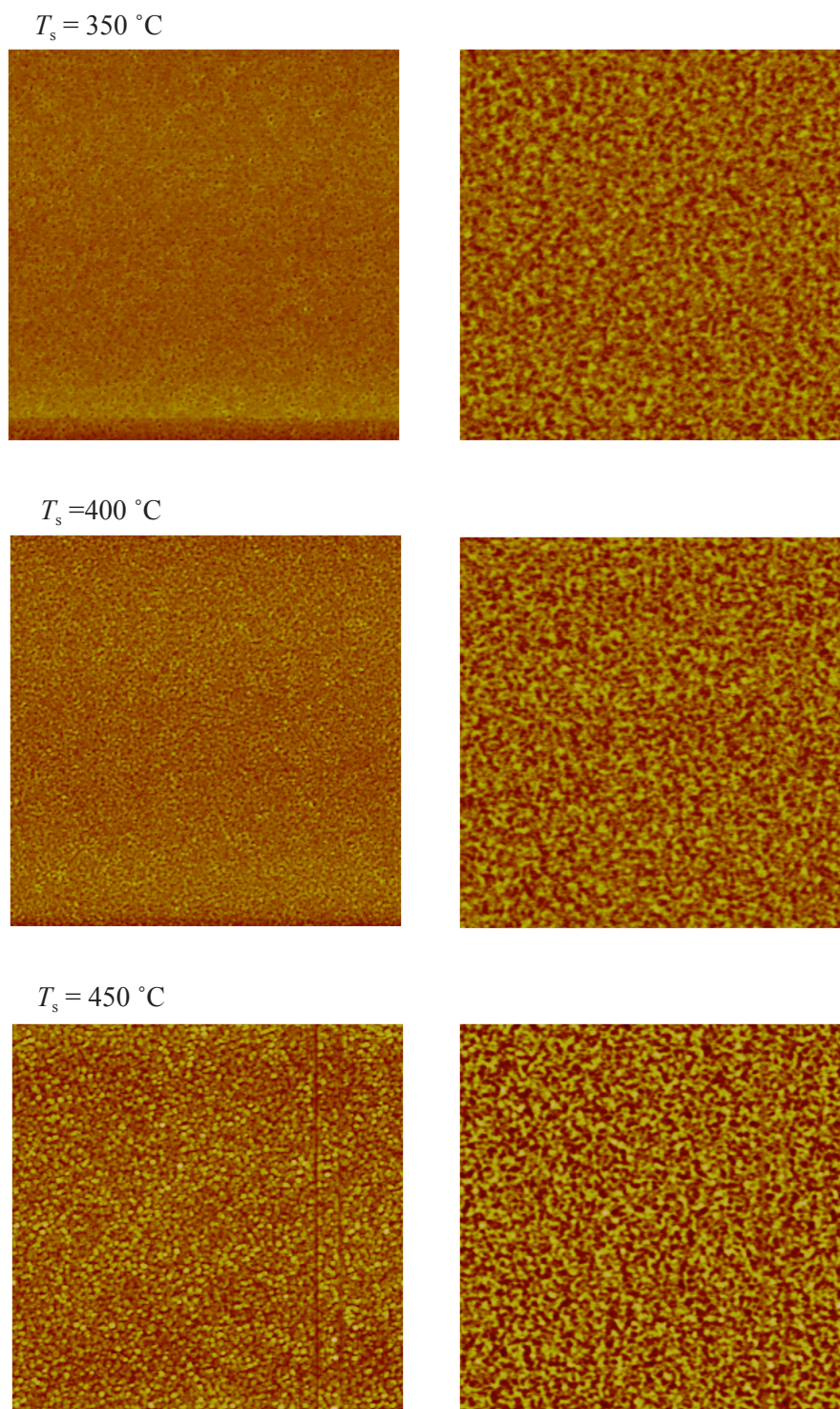


図4-6 基板温度 $T_s = 200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の AFM 像 (左) と MFM 像 (右)

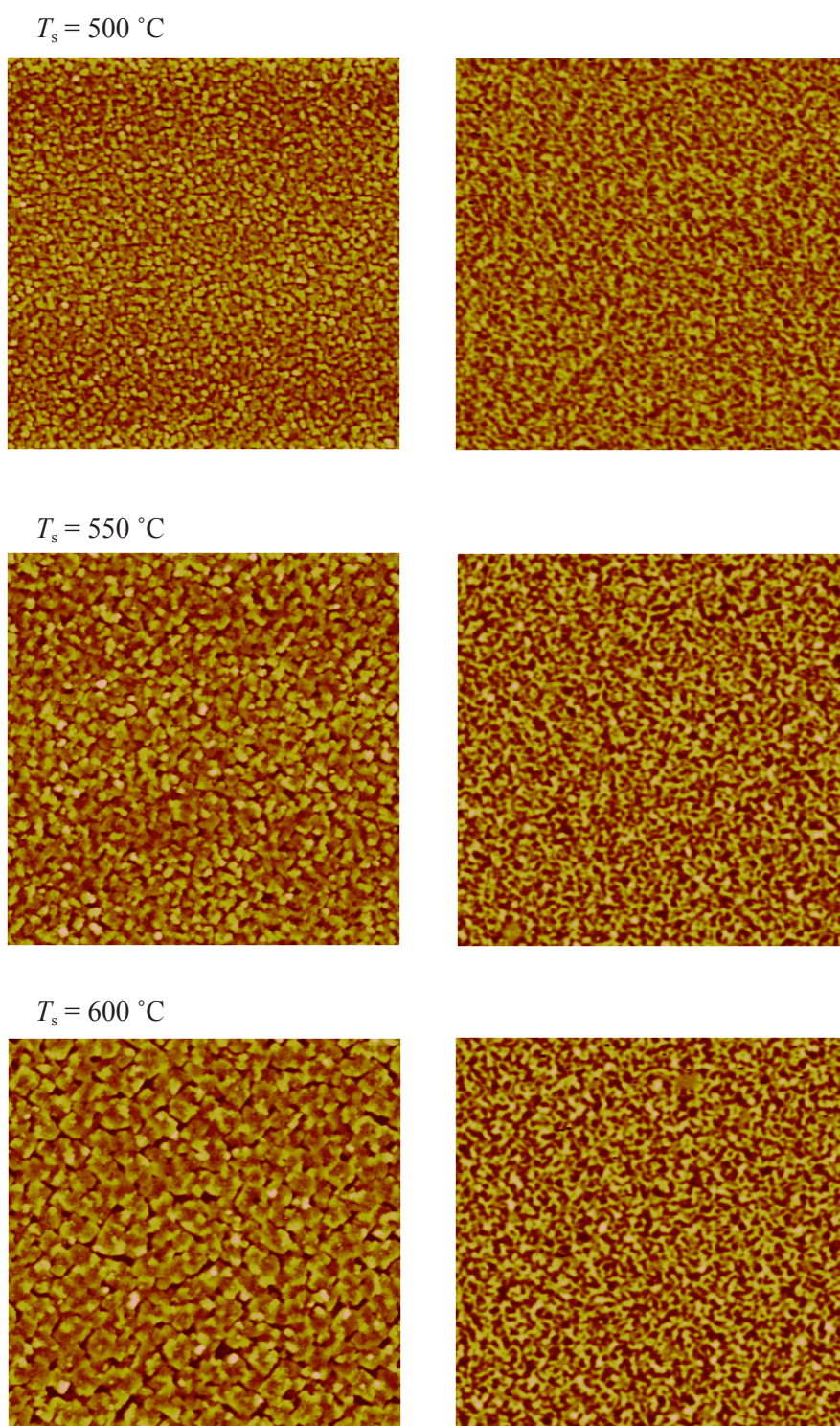


図 4-6 基板温度 $T_s = 200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した MnAl 膜の AFM 像 (左) と MFM 像 (右)

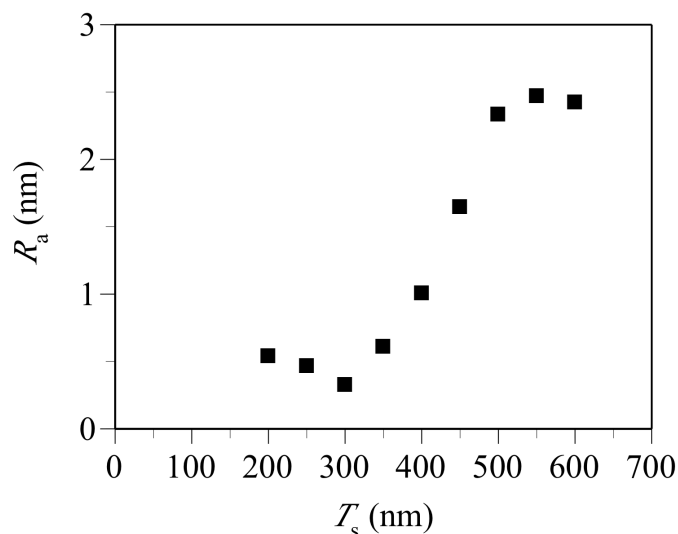


図 4-7 MnAl 膜の表面平均粗さ R_a の基板温度 T_s 依存性

次にスパッタ成膜後に 400 °C で熱処理することによって作製した MnGa 膜の結果について示す。図 4-8 は作製した MnGa 膜の膜面垂直方向の X 線回折プロファイルを示している。MnAl 膜と同様に (001) 配向した Cr 下地上に成長した MnGa の 001 と 002 ピークが明瞭に観察されることから、MnGa は $L1_0$ 相に規則化して (001) 配向していることがわかる。001 と 002 ピークの積分強度比から規則度 S を見積もると $S=1$ となり、ほぼ完全に規則化していることが確認された。001 と 002 ピークから格子定数 c を見積もると、 $c = 3.64 \text{ \AA}$ となり、バルクの値 $c = 3.69 \text{ \AA}$ よりもわずかに小さくなっている⁷⁾。これは Cr と MnGa の格子ミスマッチにより MnGa の a 軸が若干伸びて、 c 軸が短くなっていることを示している可能性がある。図 4-9 に作製した MnGa 膜の (a) 磁化曲線および (b) トルク曲線を示す。MnAl と同様に大きな垂直磁気異方性を示しており、角形比がほぼ 1 となる良好な磁気特性が得られている。磁化曲線から M_s は 450 emu/cc と見積もられ、これはバルクの値よりもわずかに小さい。トルク曲線から見積もった K_u の値は、 $K_u = 5.4 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ となり、大きな垂直磁気異方性を有している。なお、磁化曲線で膜面内方向に磁化が飽和する磁界（異方性磁界） H_k から見積もると K_u は $K_u \sim 7 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ となる。図 4-10 に MnGa 膜の (a) AFM 像、(b) MFM 像および (c) (a) 中の線に沿って得られたラインプロファイルを示す。表面構造を見ると、微小な穴のような構造が多数見られ、図 4-10 (c) に示すラインプロファイルよりその深さは 1 nm 程度であり、十分平坦な膜ができていることがわかる。AFM 像から表面平均粗さ R_a は 0.2 nm と見積もられ、ハー

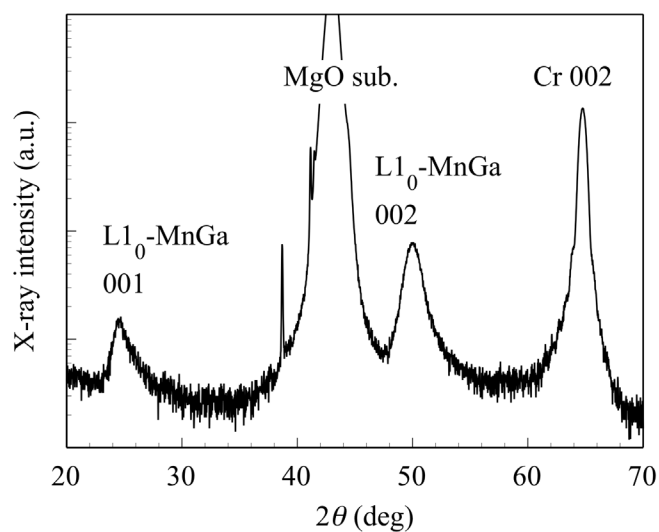


図 4-8 MnGa 膜の膜面直方向の X 線回折プロファイル

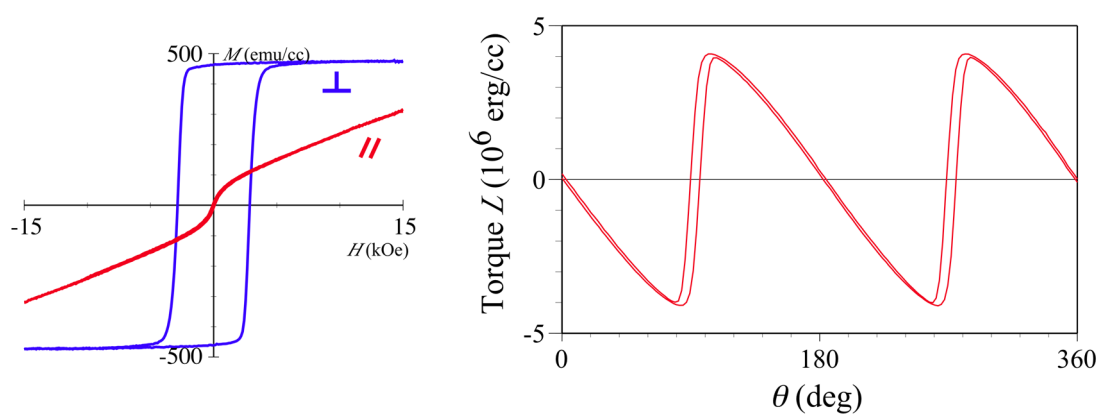


図 4-9 MnGa 膜の (a) 磁化曲線および (b) トルク曲線

ドディスク媒体応用において十分小さな値であるといえる。MFM 像においても明瞭な磁気コントラストが得られ、垂直磁化膜となっていることが確認される。

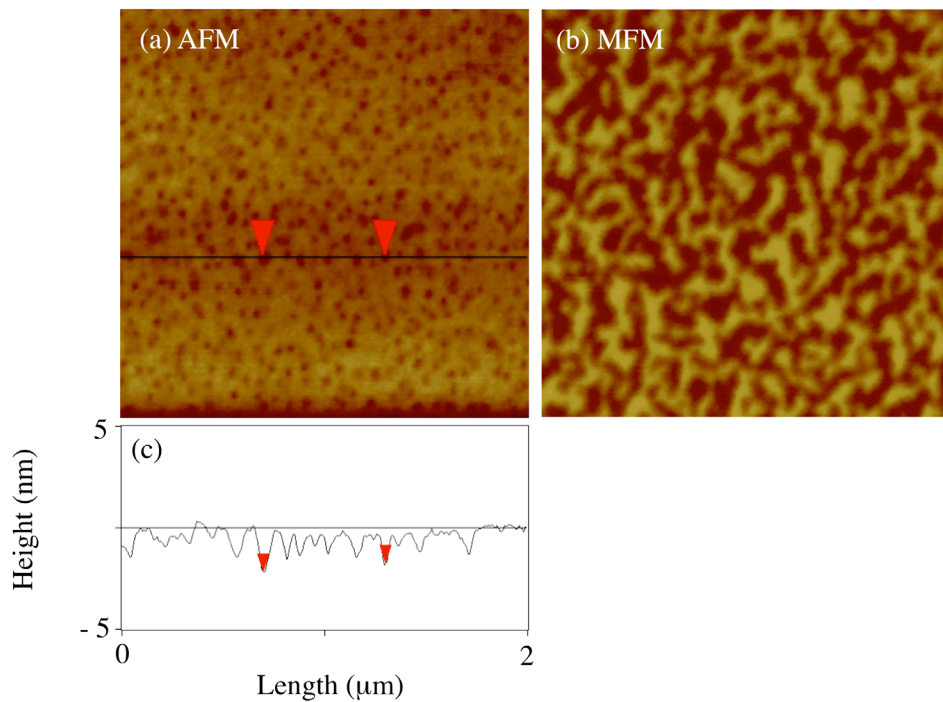


図 4-10 MnGa 膜の (a) AFM 像, (b) MFM 像
(c) (a) 中の線に沿って得られたラインプロファイル

§ 4.2 MnAl および MnGa 規則合金膜へのイオン照射

CrPt₃ 膜と同様, 磁気特性の制御を行うため L1₀-MnAl および MnGa 膜に対して 30 keV の Kr⁺ イオン照射を行った. イオンは膜面垂直方向から 7° 傾けた方向から入射した. まず, L1₀-MnAl 膜に対する結果を示す. イオン照射には最も M_s, K_u が大きかった基板温度 T_s = 600 °C で作製した L1₀-MnAl 膜を使用した. 図 4-11 は Kr⁺ イオン照射による MnAl 膜の磁化曲線の変化を示している. 照射量が多くなるとともに, 飽和磁化は単調に減少しているが, 保磁力は照射量が 1 × 10¹³ ions/cm² まではほぼ一定を保った後, 急激に減少している. これは CrPt₃ の場合とは異なった傾向である. 図 4-12 に Kr⁺ イオン照射による MnAl 膜のトルク曲線の変化を示す. 照射量が増えるにつれてトルク曲線の振幅は単調に減少しており, 垂直磁気異方性 K_u が低下していることがわかる.

図 4-13 は Kr⁺ イオン照射による結晶構造の変化を X 線回折を用いて測定した結果を示している. 照射前に観察される 001 と 002 のピークは, 磁性がほぼ消失する Kr⁺ イオン 1 × 10¹⁴ ions/cm² 照射後には, ほぼ完全に消失している. これは, CrPt₃ の場合と同様, イオン照射により L1₀ 規則相が

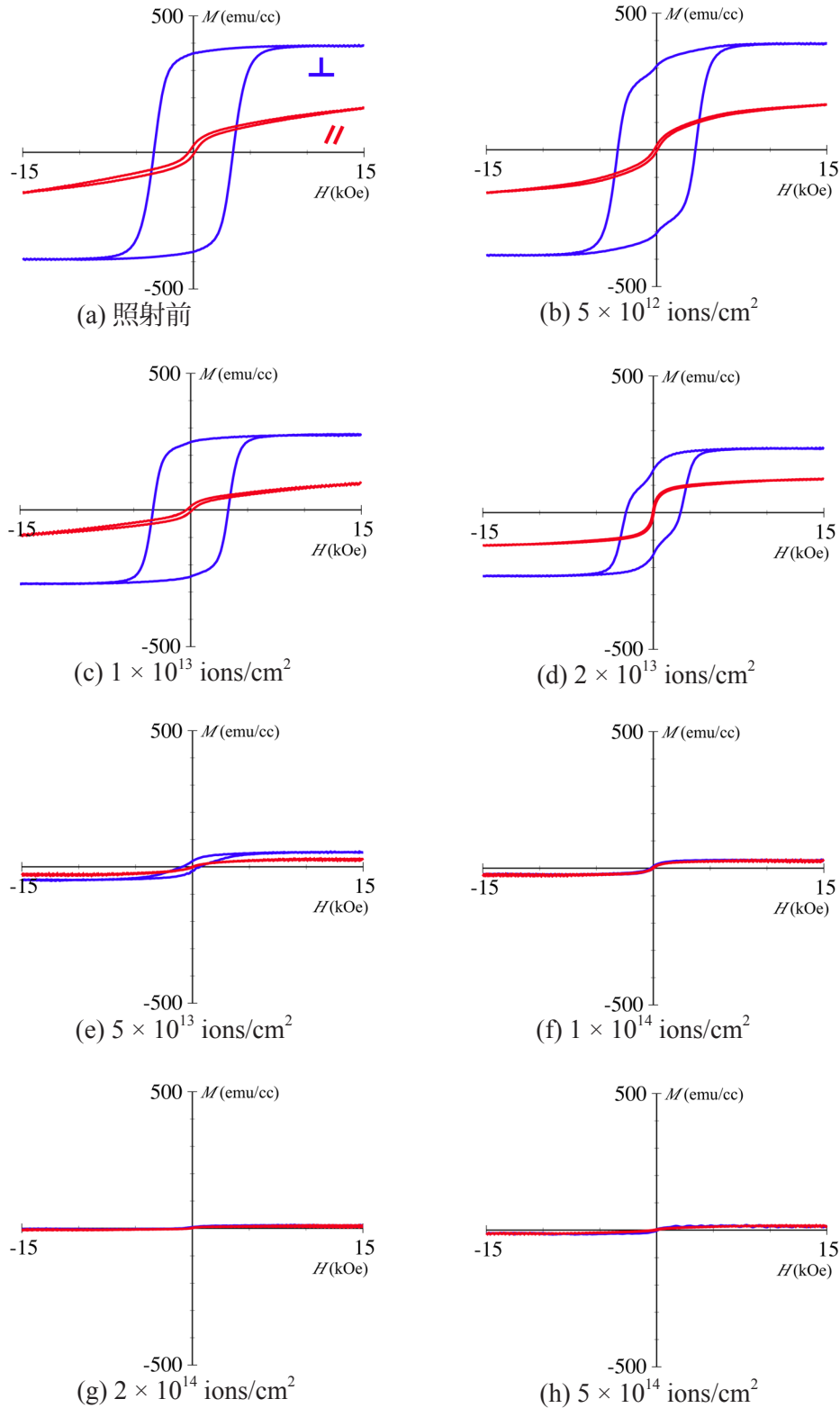


図 4-11 Kr⁺ イオン照射後の MnAl 合金膜の磁化曲線

照射量はそれぞれ (a) 0 (照射前), (b) 5×10^{12} , (c) 1×10^{13} , (d) 2×10^{13} ,
 (e) 5×10^{13} , (f) 1×10^{14} , (g) 2×10^{14} , (h) 5×10^{14} ions/cm²

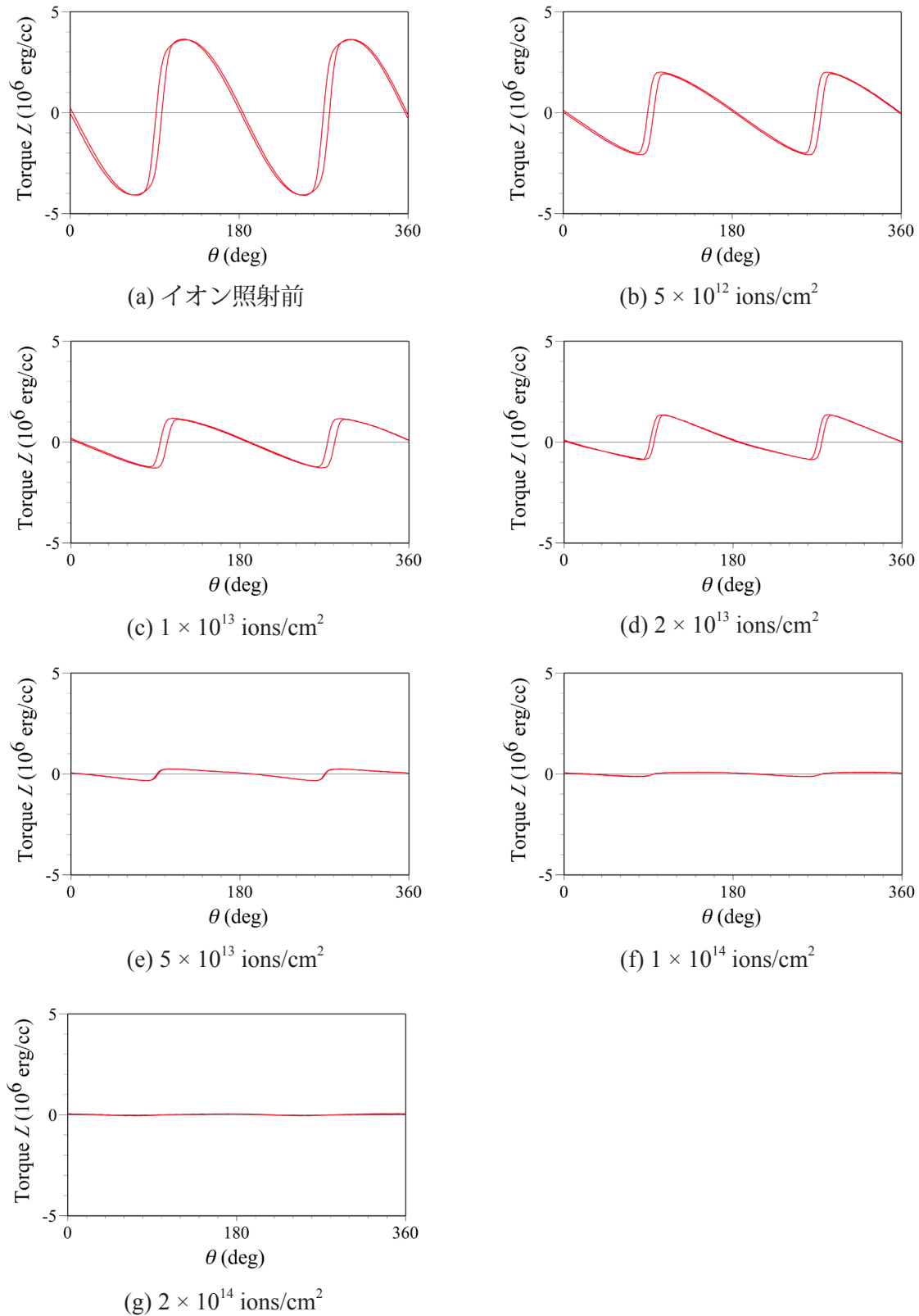


図4-12 Kr⁺イオン照射後のMnAl合金膜のトルク曲線

照射量はそれぞれ (a) 0 (照射前), (b) 5×10^{12} , (c) 1×10^{13} , (d) 2×10^{13} ,
 (e) 5×10^{13} , (f) 1×10^{14} , (g) 2×10^{14} ions/cm²

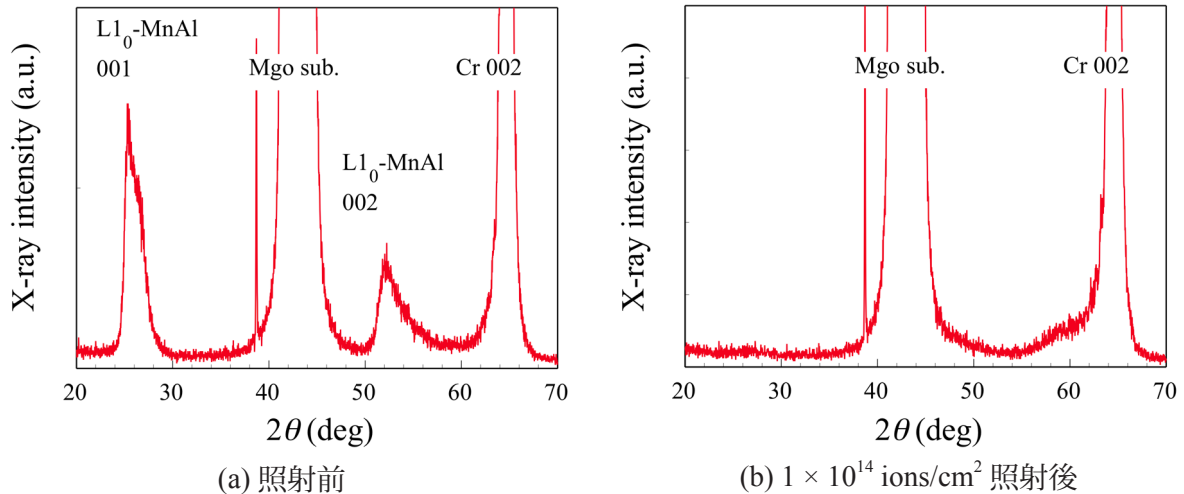


図 4-13 Kr^+ イオン照射前後の MnAl 膜の X 線回折プロファイル

(a) 照射前, (b) 1×10^{14} ions/cm² 照射後

壊れ A1 不規則相へと変化したためと考えられる. 図 4-13 (b) には 002 ピークは見られないが, これは, イオン照射により A1 構造となった際にピーク位置が MgO 基板側にシフトし, 元々のピーク強度が低いこともあり, バックグラウンドに隠れてしまったためと思われる. ただし, MnAl と Cr が合金を形成している可能性や MnAl がアモルファス構造化している可能性もあり, さらに詳細な検討が必要である. いずれにしても, Kr^+ イオン照射により強磁性を示す $L1_0$ 規則相が壊れていることから, Kr^+ イオン照射による MnAl 膜の非磁性化は可能であり, MnAl 膜はイオン照射型のビットパターン媒体へ応用できるものと思われる.

次に $L1_0$ -MnGa 膜へ Kr^+ イオンを照射した結果を示す. 図 4-14 は Kr^+ イオン照射による MnGa 膜の磁化曲線の変化を, 図 4-15 はトルク曲線の変化を示している. 磁化曲線の変化を見ると, 照射量が増えるとともに, 飽和磁化 M_s は単調に減少する一方, 保磁力 H_c は 1×10^{13} ions/cm² まではわずかに増え, その後急激に減少しており, MnAl 膜と似た傾向を示している. トルク曲線の変化を見ると, 照射量が増えるとともにトルク曲線の振幅が単調に減少し, 垂直磁気異方性 K_u が低下している. 図 4-16 は Kr^+ イオン照射による結晶構造変化を X 線回折により測定した結果を示している. 照射量が増えるとともに, MnGa 001 ピークは徐々に小さくなり, 照射量 3.5×10^{13} ions/cm² で見えなくなっている. 一方, 002 ピークは徐々に低角側にシフトしている. これは $L1_0$ 規則相が壊れ A1 不規則相へと変化していることを示している. $L1_0$ -MnGa は a 軸方向に比べ c 軸方向の格子定数が短くなっているが, A1-MnGa (fcc MnGa) になると, a, b, c 軸全て等方的になる. $L1_0$ -

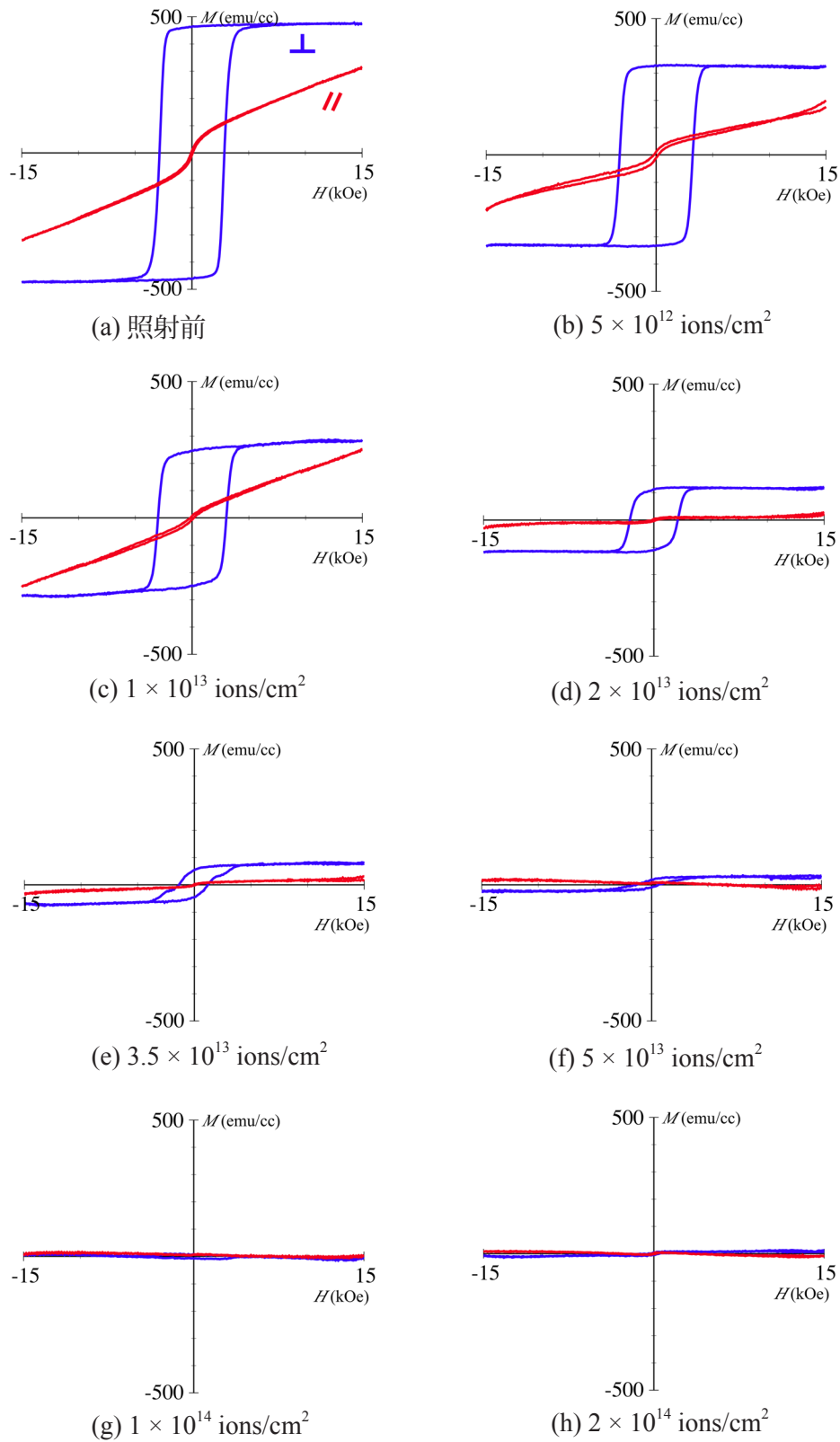


図 4-14 Kr⁺ イオン照射後の MnGa 合金膜の磁化曲線

照射量はそれぞれ (a) 0 (照射前), (b) 5×10^{12} , (c) 1×10^{13} , (d) 2×10^{13} , (e) 3.5×10^{13} , (f) 5×10^{13} , (g) 1×10^{14} , (h) 2×10^{14} ions/cm²

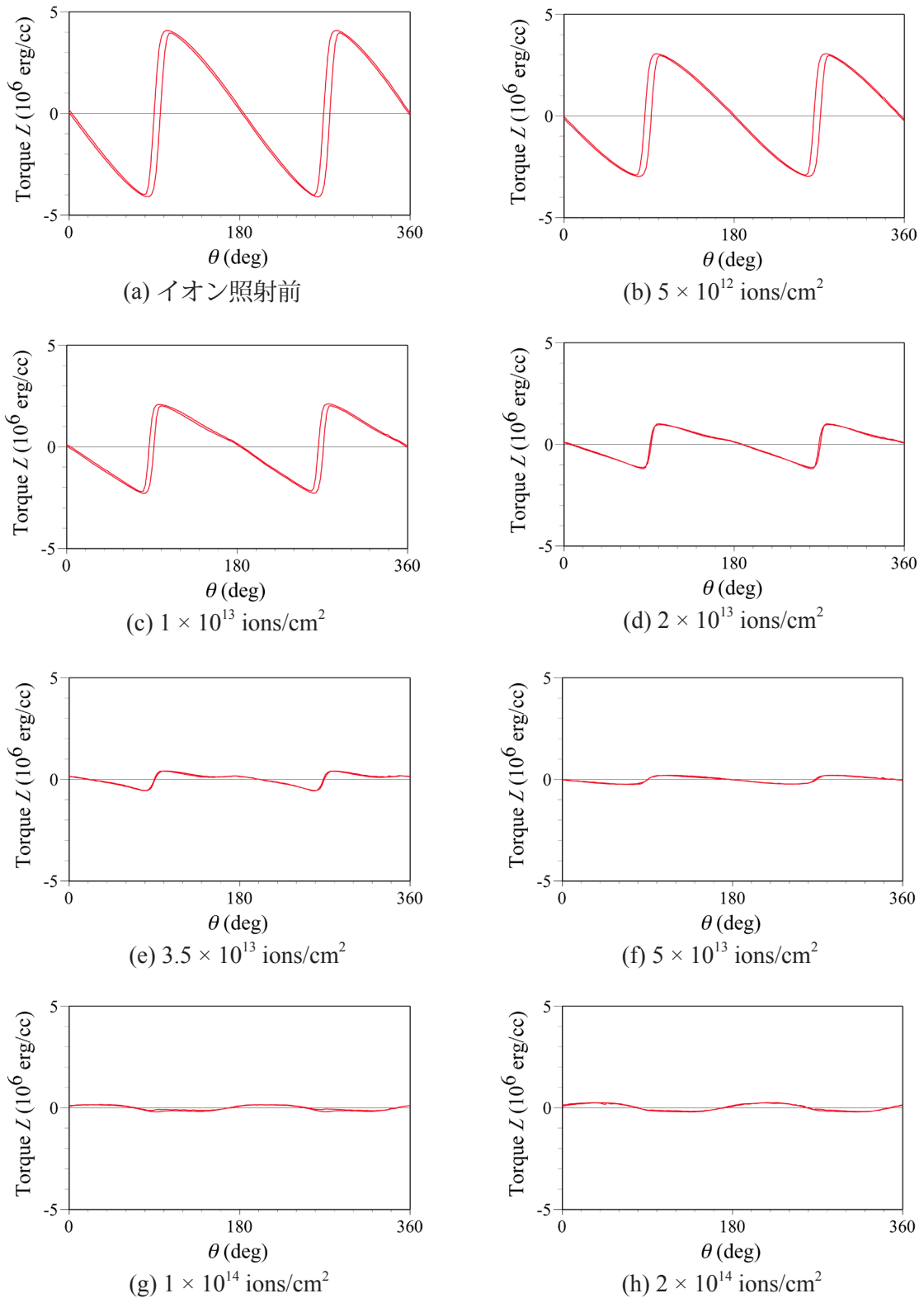


図 4-15 Kr^+ イオン照射後の MnGa 合金膜のトルク曲線

照射量はそれぞれ (a) 0 (照射前), (b) 5×10^{12} , (c) 1×10^{13} , (d) 2×10^{13} ,
 (e) 3.5×10^{13} , (f) 5×10^{13} , (g) 1×10^{14} , (h) 2×10^{14} ions/cm²

MnGa の格子定数を $a = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 3.69 \text{ \AA}$ とし単位格子の体積を一定と仮定して A1-MnGa の格子定数 a を求めると, $a = 3.81 \text{ \AA}$ となる. これらの値を用いて $L1_0$ -MnGa 002 と A1-MnGa 002 のピーク位置を計算すると, それぞれ $2\theta = 49.40^\circ$, 47.74° となり, A1 不規則化に伴う 002 ピークのシフト量をほぼ説明することができる. この $L1_0$ 規則相から A1 不規則相への相変化が MnGa の非磁性化の原因であると考えられる. また, 照射量の多いところでは MnGa 002 と Cr 002 ピークの間に新たなピークが現れるようになり, 002 ピークが大幅に減少していることから, 一部, MnGa と保護膜 Cr が合金化している可能性もある. 同様の傾向は MnAl にも見られる.

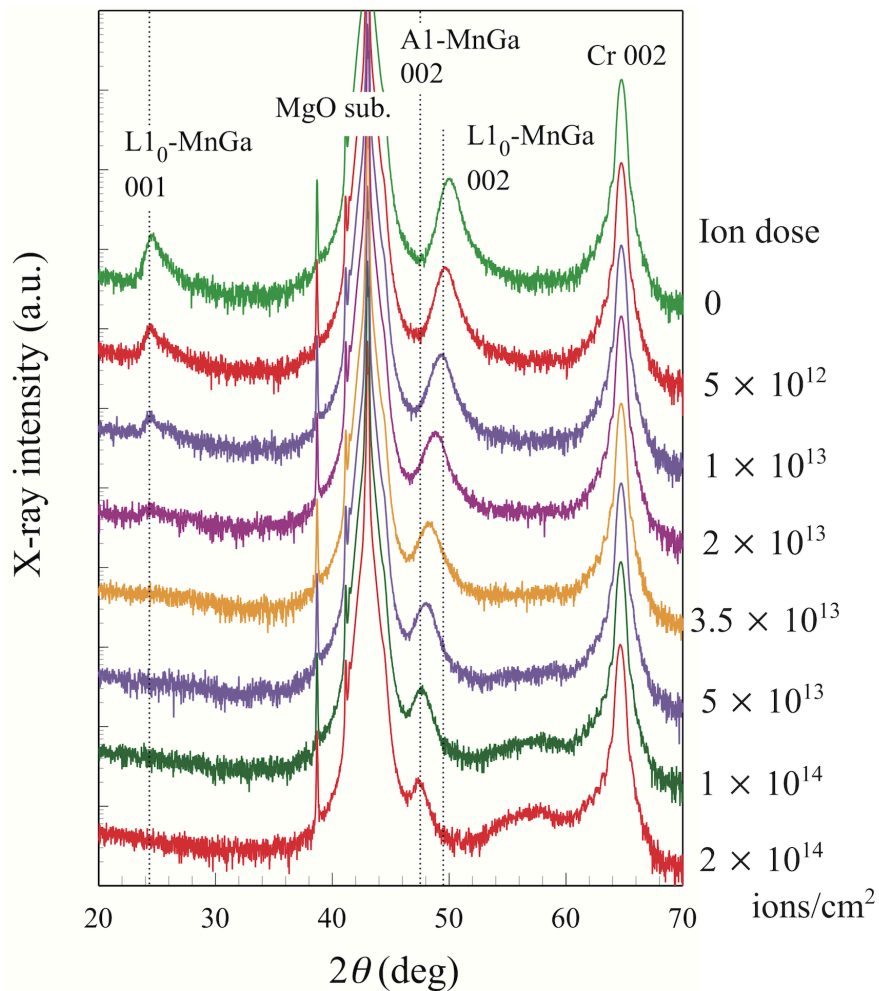


図 4-16 Kr^+ イオン照射前後の MnGa 膜の X 線回折プロファイル
点線はバルクの値を示している.

図4-17は(a) MnAl, (b) MnGa, および(c) CrPt₃膜の M_s , H_c , K_u の Kr^+ イオン照射量依存性をまとめたものである。飽和磁化 M_s , 保磁力 H_c , 垂直磁気異方性 K_u の値はそれぞれ照射前の値を1として規格化した。MnAlとMnGa膜についての結果を比較すると、いくつか相違点が見られる。 H_c に関しては照射量が 1×10^{13} ions/cm²を超えると急激に減少しており、似た傾向を示しているものの、MnAlでは照射量が 1×10^{13} ions/cm²まではほぼ一定であるのに対し、MnGaでは H_c の増加が見られる。これには磁壁のピンングが関係している可能性がある。 1×10^{13} ions/cm²という照射量は $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ の領域にイオン1個が入射される程度の量であり、照射位置のばらつきを考えると一様に非磁性化されているとは考えにくい。そのため、膜面内には磁壁をピン止めする非磁性の領域がランダムに点在することになり、磁壁の移動が妨げられる。特に照射前のMnGaの磁化曲線における磁化反転は急峻で、磁壁移動による磁化反転がスムーズに行われていると思われる。そのため、イオン照射によるピンングの効果が大きく現れ、保磁力が増加したと考えられる。一方、MnAlでは照射前の磁化曲線における磁化反転はMnGaほどスムーズに行われておらず、元々の膜内にピンングサイトを多く含んでいるものと思われる。したがって、相対的にイオン照射によるピンングの効果は小さく、保磁力に変化が見られなかったものと考えられる。CrPt₃に関しては、磁化曲線を見る限りでは、非常に多くのピンングサイトを含むか、もしくは微粒子膜のように磁化回転に近い磁化反転プロセスとなっている。そのため、イオン照射によるピンングの効果は見えず、保磁力は単調に減少しているものと考えられる。

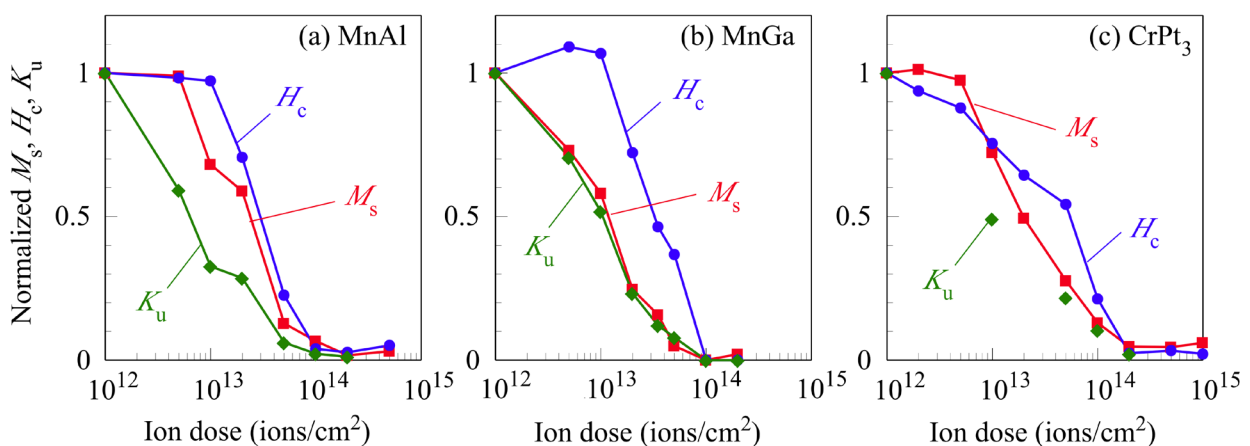


図4-17 飽和磁化 M_s , 保磁力 H_c , 垂直磁気異方性 K_u の Kr^+ イオン照射量依存性

(a) MnAl, (b) MnGa, (c) CrPt₃膜

次に M_s , K_u について考える. 多くの強磁性体材料では, K_u は M_s の2乗から3乗に比例することが知られており^{8),9)}, MnAl では図4-17 (a) に示すようにそのような傾向を示していることがわかる. 一方, MnGa, CrPt₃ では K_u は M_s に比例している様子が見られる (図4-17 (b) および (c)). この違いは以下のように考えられる. MnAl の場合には, Mn, Al とともに質量が小さいためイオンが侵入しやすく, 図4-18 (a) に示すように膜の深さ方向に対し一様に不規則化が進む可能性がある. それに対し, MnGa および CrPt₃ では, MnAl よりも質量が大きいためイオンが侵入しにくく, 図4-18 (b) のように表面から Al 不規則相が形成されていると考えられる. その結果 L1₀-MnGa もしくは L1₂-CrPt₃ 膜の体積 V がイオン照射によって単純に小さくなることと等価であると考えられるため, K_u ($K_u V$) は M_s ($M_s V$) に比例して変化している可能性があると言える. しかし, 完全に非磁性化される照射量は $\sim 10^{14}$ ions/cm² とほぼ変わらない理由も含め, 規則相が壊されるプロセスをナノ領域で検証する実験が今後必要である.

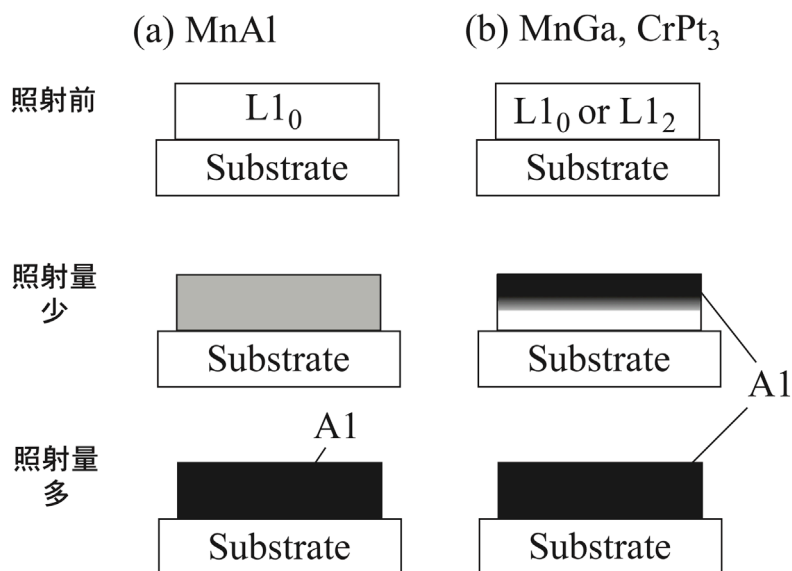


図4-18 イオン照射による非磁性化プロセスの模式図

(a) MnAl 膜, (b) MnGa, CrPt₃ 膜の場合

§ 4.3 イオン照射による MnGa 膜の電子構造変化

CrPt₃ 膜と同様に MnGa 膜においても、イオン照射による電子構造の変化を調べるため XMCD 測定を行った。まず、イオン照射前の MnGa 膜について述べる。図 4-19 にイオン照射前の MnGa 膜中の Mn の (a) X 線吸収スペクトル及び (b) MCD スペクトルを示す。図 (a) 中の I^+ と I^- はそれぞれ光スピンの $3d$ 多数スピンと平行、反平行のときの X 線吸収スペクトルを示しており、 L_3 吸収端において $(I^+ + I^-) / 2$ の最大値が 1 となるように規格化している。また、磁界を膜面垂直方向に印加した場合の角度を 0° (perpendicular と呼ぶ) とし、図 (a), (b) 中には膜面垂直方向から 0° , 25° , 50° , 70° (70° の場合を parallel と呼ぶ) 傾けた方向に印加したときのスペクトルを示している。図 4-19 (a) の X 線吸収スペクトルを見ると、Mn の L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$), L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$) 吸収端はそれぞれ、639, 650 eV であり、その付近で X 線の吸収量が増大している。角度を変化させたときのスペクトル形状を比較すると、違いはほとんど見られないが、 $(I^+ - I^-)$ より求めた図 4-19 (b) の MCD スペクトルを見ると、スペクトル形状は磁界印加角度を変えると明らかに変化している。 0° (perpendicular) のスペクトルでは、図中の点線の位置に多重項を示すようなピークが現れているが、磁界を膜面内方向に傾けていくにつれて、徐々にそれらのピークが消失していく様子が見られる。これらの違いは磁化方向により電子バンド構造が変化することを示唆していると考えられる。

ここで、図 4-19 (a), (b) の X 線吸収および MCD スペクトルから (2-22), (2-23) で表される磁気光学総和則により軌道磁気モーメント $\langle L_z \rangle$ 、スピン磁気モーメント $2\langle S_z \rangle$ を求めた。ただし、 L_2 , L_3 吸収曲線の重なりにより $2\langle S_z \rangle$ の値が小さく見積もられるため、補正係数を 0.78 とし⁹⁾、その分の補正を行っている。図 4-20 に $2\langle S_z \rangle$ およびバックグラウンドや印加磁界不足の影響を受けにくい $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ の角度依存性を示す。図より、 $2\langle S_z \rangle$ は磁界印加角度の上昇によりわずかに減少している。これは、MnGa 膜の大きな垂直磁気異方性のためであり、磁界印加角度が膜面内方向に近づくとつれ、測定中の最大印加磁界 19 kOe で飽和しづらくなるためと考えられる。一方、磁化飽和の影響を受けにくい $\langle L_z \rangle / 2\langle S_z \rangle$ は、印加磁界角度に依らず一定となっており、その値も 0.001 程度と非常に小さい。したがって、磁化方向による $\langle L_z \rangle$ の飽和値の変化はほとんどなく、その値は $0.001 \mu_B$ 以下と推定される。Bruno は磁気異方性定数 K が、磁化容易軸方向と困難軸方向に磁化したときの軌道磁気モーメントの差 ΔL に比例するという以下の式を導いている¹¹⁾。

$$K = \frac{\xi}{2} \Delta L \quad (4-1)$$

ここで、 ξ はスピン軌道相互作用を表している。今回得られた結果においては、磁化方向が膜面垂直方向を向いたときと膜面内方向を向いたときで $\langle L_z \rangle$ に有意な差は認められず、その絶対値も非常に小さいため、式 (4-1) で説明するには ξ は非常に大きくとる必要がある。すなわち、Bruno のモデルでは、今回の $L1_0$ -MnGa の磁気異方性を説明できないと考えられる。MnGa の大きな磁気異方性の原因として、今のところ図 4-19 (b) で見られた MCD スペクトル形状の異方性が考えられる。MCD スペクトルの形状に変化が見られるほど電子状態が異方的であれば MnGa の大きな磁気異方性を説明できる可能性がある。MnGa の磁気異方性と MCD スペクトルの異方性を定量的に説明するためには、MnGa のバンド計算など、理論的検討を進める必要があると考えられる。

次に、イオン照射された MnGa 膜において、磁気異方性と相関があると考えられるスペクトル形状のイオン照射量依存性を議論する。図 4-21 にイオン照射された MnGa 膜中の Mn の (a) X 線吸収スペクトル及び (b) MCD スペクトルを示す。図 (a) 中の I^+ 及び I^- は図 4-19 (a) で定義されたとおりで、それぞれ規格化されている。イオン照射量が増加しても、perpendicular と parallel の X 線吸収スペクトル形状に大きな違いは見られないが、 $(I^+ - I^-)$ で表される図 4-21 (b) の MCD スペクトルを見ると、図 4-19 (b) で見たように perpendicular と parallel のスペクトル形状は明らかに異なっている。イオン照射前のスペクトルにおいて、perpendicular のスペクトルでは、図中の矢印の位置に多重項を示すピークが現れているのに対し、parallel のスペクトルでは、そのようなピークが現れていない。イオン照射後の MnGa 膜のスペクトルにおいても、perpendicular と parallel のスペクトル形状の違いはそのままで、イオン照射量が増加すると、MCD スペクトルの強度のみが変化している様子が見られる。この結果から、CrPt₃ の場合と同様に、MnGa はイオン照射後においても局所的にイオン照射前と同じ電子状態を保っていると予想される。前述したように、イオン照射による構造変化が膜表面側から起こると考えると、この結果を説明することができる。すなわち、膜表面側の A1 不規則相と基板側の $L1_0$ 規則相の境界がシャープに分かれていると期待される。しかし、その $L1_0$ と A1 の中間相における MCD スペクトルの情報はなく、磁気異方性の起源も含め、さらに詳細に調べる必要があると考えられる。

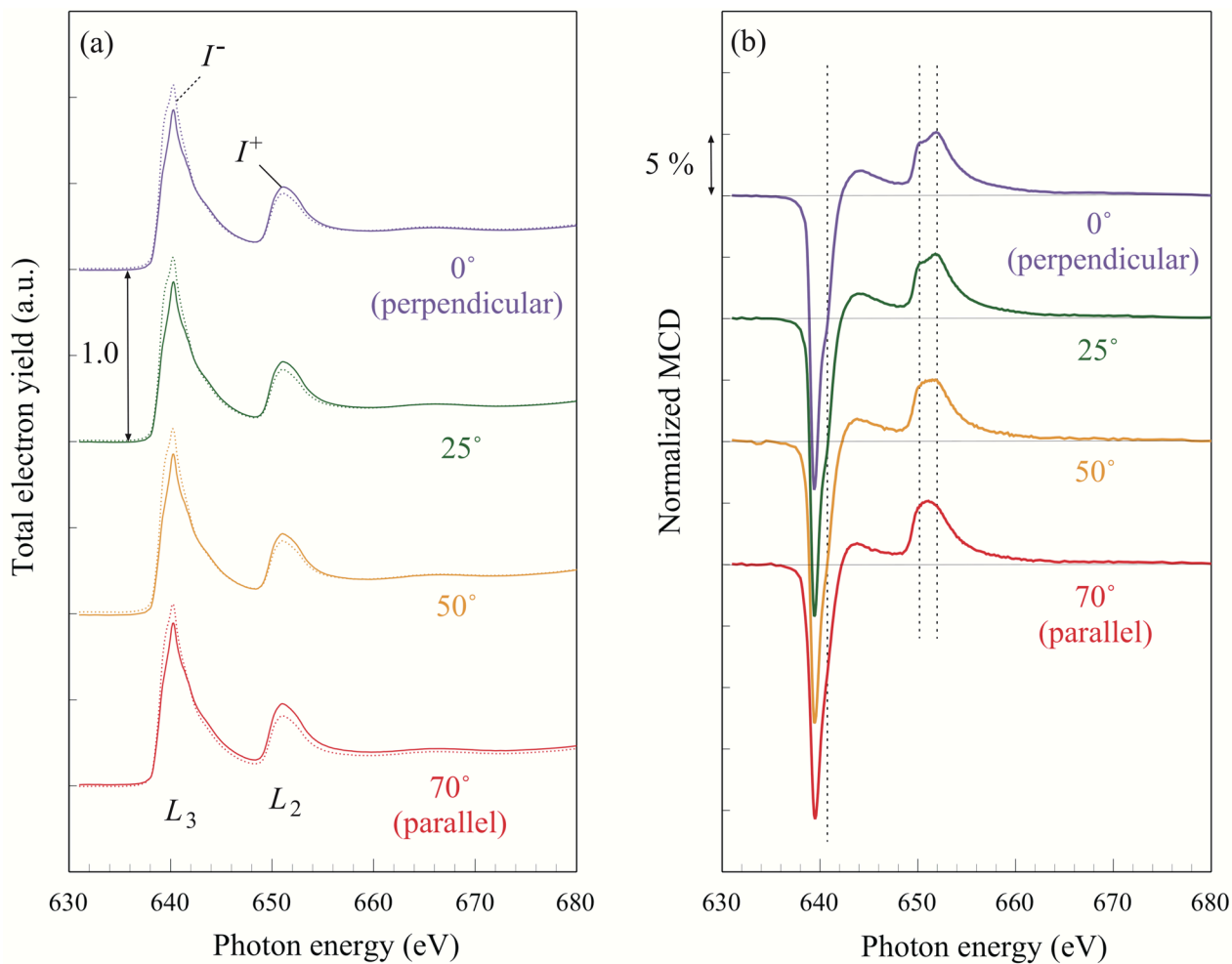


図 4-19 イオン照射前の MnGa 合金膜の (a) X 線吸収スペクトル
及び (b) MCD スペクトルの磁界印加角度依存性

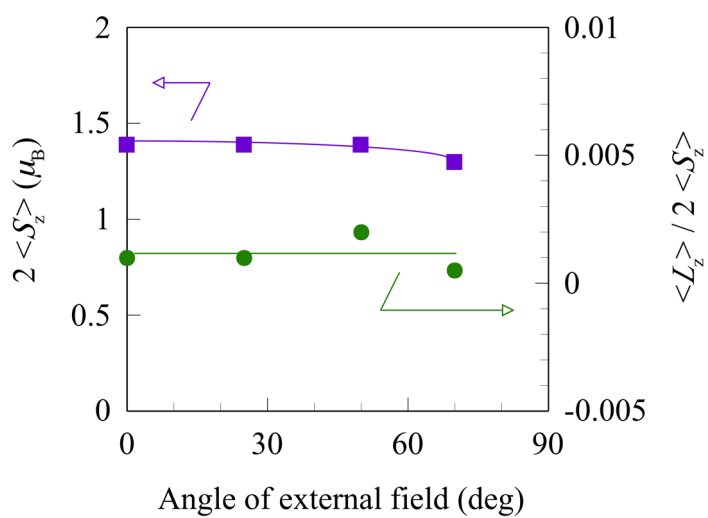


図 4-20 イオン照射前の MnGa 合金膜の $2 \langle S_z \rangle$ および $\langle L_z \rangle / 2 \langle S_z \rangle$
の磁界印加角度依存性

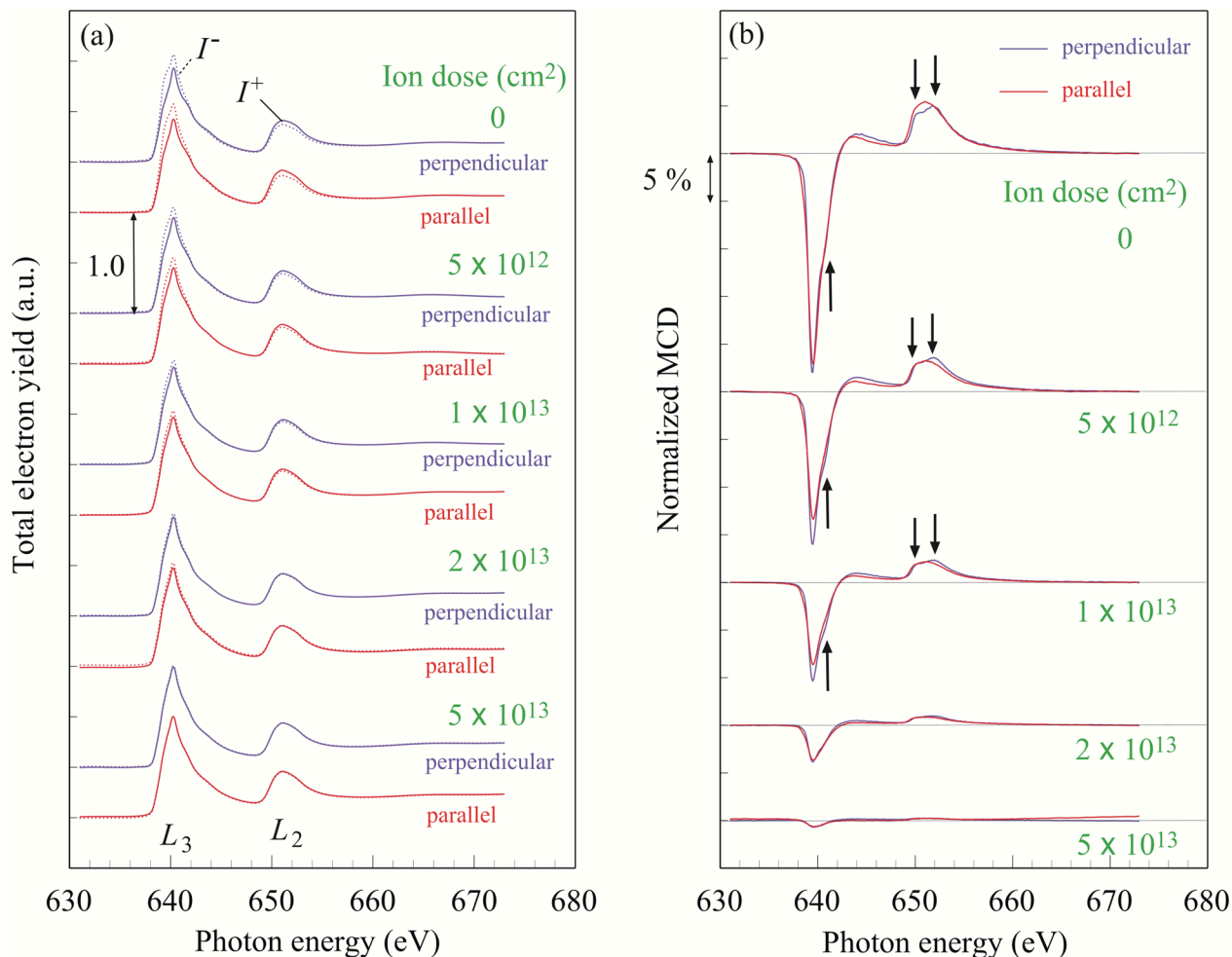


図 4-21 イオン照射後の MnGa 合金膜の (a) X 線吸収スペクトル
及び (b) MCD スペクトル

§ 4.4 イオン照射による MnAl および MnGa 磁気パターン膜の作製

前節では、 L_{10} -MnAl および L_{10} -MnGa に対し Kr^+ イオン照射を行ったとき、非磁性化のされ方に違いがあるものの、ともに 10^{14} ions/cm² 程度の照射で L_{10} 規則相が壊れ、非磁性化されることを示した。本節では、CrPt₃ と同様に Kr^+ イオン照射により磁気パターンの作製を行った。照射量は完全に非磁性化される 1×10^{14} ions/cm² とした。また、パターン作製の際には、イオンは膜面に対し垂直方向から入射するようにした。

図 4-22 は、電子ビーム露光、イオン照射、アッシングというプロセスで作製した MnGa ビットパターン膜の AFM 像および MFM 像を示している。パターンのピッチサイズは 300 nm であり、AFM 像と MFM 像は同じ場所を取得している。MFM 像を見ると、ビットの領域において磁気コン

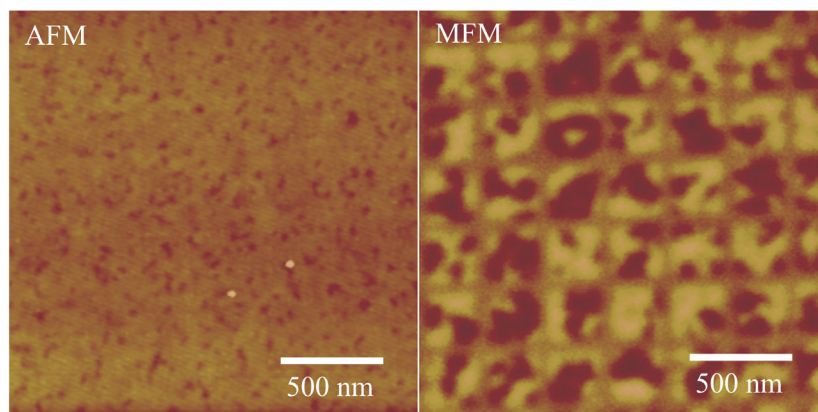
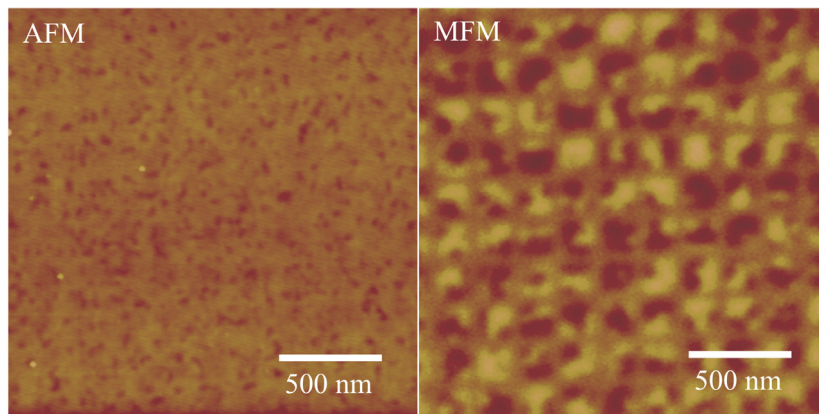


図 4-22 Kr^+ イオン照射により作製した 300 nm ピッチ
MnGa ビットパターン膜の AFM 像および MFM 像

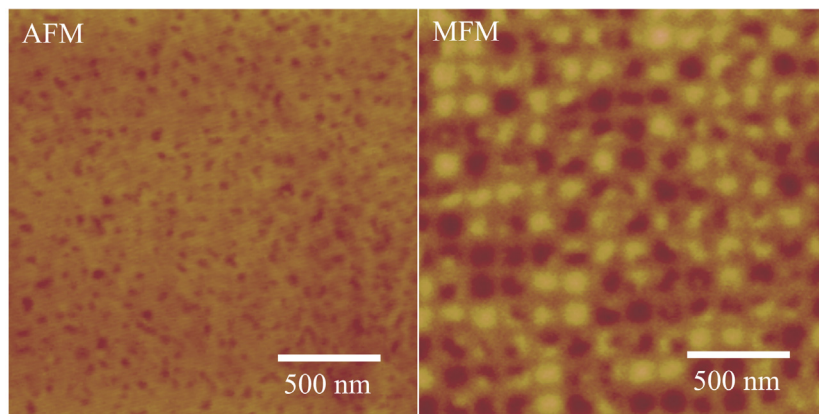
トラストが得られている。この領域はイオン照射中にレジストで保護されていたため MnGa は $L1_0$ 規則相を保っていると考えられる。一方、 Kr^+ イオンが照射されるスペースの領域では磁気コントラストが消失しており、この領域の MnGa は $L1_0$ 規則相から A1 不規則相へと相変化し、非磁性化していることがわかる。AFM 像には、MFM 像で見られるビットパターンに対応する表面形状は観察されず、図 4-10 (a) に示した成膜後の MnGa 膜表面と比べてほとんど変化していない。したがって、 Kr^+ イオン照射は膜表面形状に影響を与えていないと考えられる。以上の傾向は CrPt_3 ビットパターン膜と同様であり、MnGa 膜においても平坦な磁気パターンが作製できることを示している。なお、MFM 像から見積もったビットサイズは 230 nm である。

図 4-23 は 200 nm, 150 nm, 100 nm, 80 nm ピッチで作製した MnGa ビットパターン膜の AFM 像および MFM 像を示している。パターンサイズを小さくしていき、ピッチサイズが 80 nm になっても明瞭な磁気コントラストが得られており、微細なパターンの作製ができていることがわかる。ピッチサイズが 100 nm 以下になるとほぼ全てのビットは単磁区構造をとっているが、一部のビットでは多磁区になっているように見える。MFM 像から見積もったビットサイズは、それぞれ 130 nm, 100 nm, 70 nm, 50 nm である。また、AFM 像から、300 nm ピッチの場合と同様に平坦なパターンが作製できていることがわかる。これ以下のサイズは CrPt_3 の場合と同様にレジストパターンが形成できず、ビットパターン膜を作製できなかった。

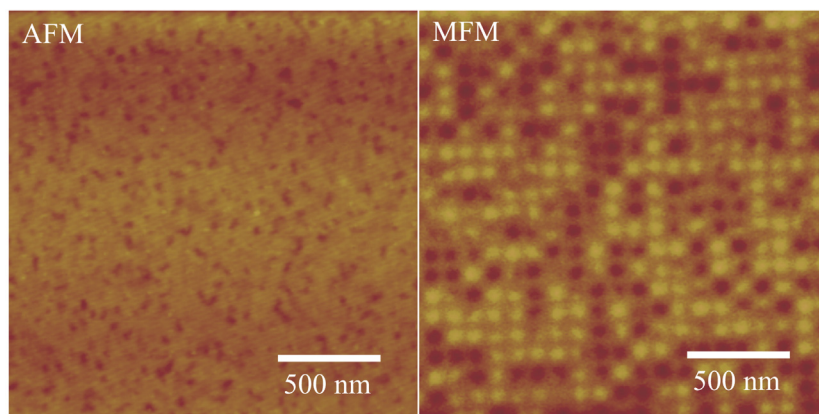
図 4-24 は、電子ビーム露光、イオン照射、剥離液 ZDMAC によりレジストを剥離した後の MnAl ビットパターン膜の AFM 像および MFM 像を示している。ビットサイズは (a) 1000 nm, (b)



(a) ピッチサイズ 200 nm

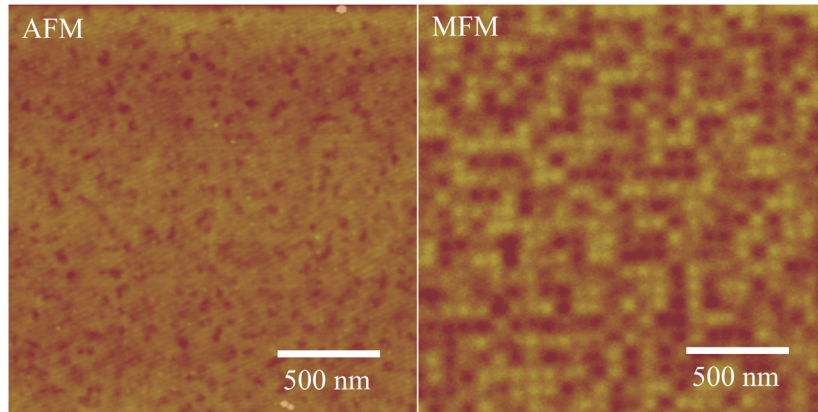


(b) ピッチサイズ 150 nm



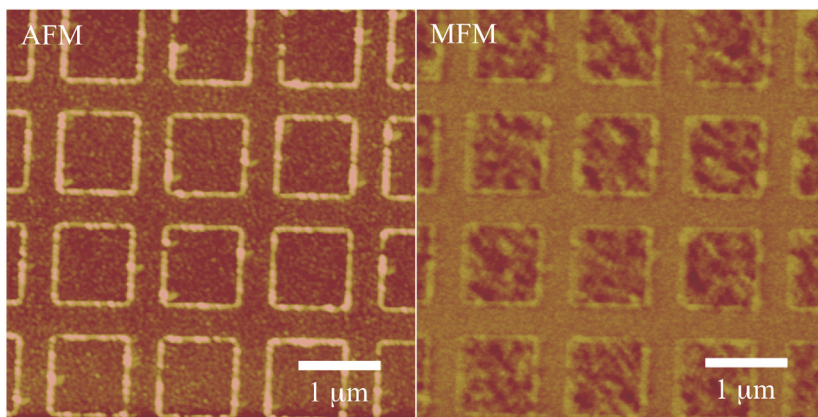
(c) ピッチサイズ 100 nm

図 4-23 Kr^+ イオン照射により作製した
MnGa ビットパターン膜の AFM 像 (左) および MFM 像 (右)
ピッチサイズはそれぞれ (a) 200, (b) 150, (c) 100 nm

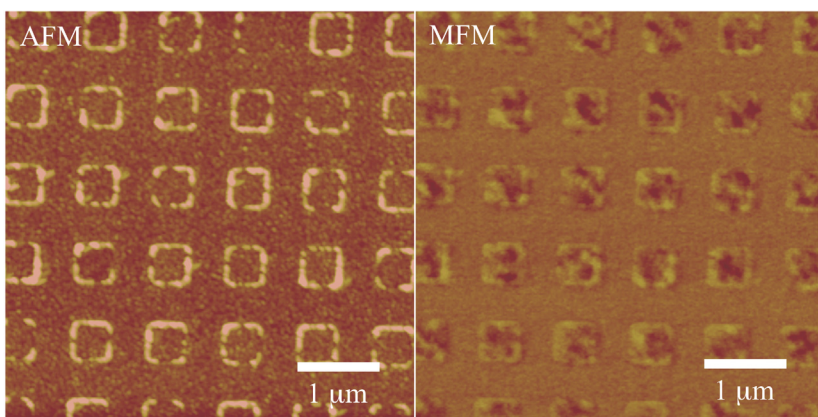


(d) ピッチサイズ 80 nm

図 4-23 Kr^+ イオン照射により作製した
MnGa ビットパターン膜の AFM 像 (左) および MFM 像 (右)
ピッチサイズは (d) 80 nm



(a) ビットサイズ 1000 nm



(b) ビットサイズ 500 nm

図 4-24 Kr^+ イオン照射により作製した
MnAl ビットパターン膜の AFM 像 (左) および MFM 像 (右)
ビットサイズはそれぞれ (a) 1000, (b) 500 nm

500 nm である。パターニングに用いた MnAl は基板の平坦性を考え基板温度 $T_s = 400^\circ\text{C}$ で作製したものを使用した。AFM 像を見ると、薬液によって剥離したためにレジストが部分的に残っている。特に、イオンが当たった部分はレジストが変質して剥離し難くなっているが、ビットの中央部分のレジストはほぼ完全に剥離されている。このビット中央部とスペース部の高さを比べると段差はほとんどなく、MnAl 膜においてもイオン照射により平坦性が劣化していないことを示している。MFM 像においてビット内では磁気コントラストが生じているのに対し、スペースの部分には磁気コントラストがなく、磁氣的にパターンができていることがわかる。しかし、その磁気コントラストはあまり明瞭ではない。これは MnAl 膜作製時の基板温度が低く、十分大きい飽和磁化が得られていないためと考えられる。図 4-3 に示すように基板温度を高くすれば磁気特性は改善されるが、その表面平坦性は図 4-6 に示すように劣化する。以上のように MnAl はイオン照射により非磁性化が可能であり、イオン照射型ビットパターン媒体に用いる材料の候補となり得るが、今のところ、磁気特性と表面平坦性の両立が課題である。なお、最近ではそれらを兼ね備えた MnAl 薄膜も一部報告されており^{1),2)}、今後の研究が期待される。

§ 4.5 MnGa ビットパターン膜の磁化反転特性

本節では、 Kr^+ イオン照射により作製した MnGa ビットパターン膜の磁化反転特性について述べる。MnGa ビットパターン膜の磁化反転特性は、 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の領域全体にビットパターンを作製し、そのビットパターン膜の磁化曲線を AGM を用いて測定することで評価した。図 4-25 に作製した MnGa ビットパターン膜の磁化曲線を示す。ここでは、それぞれの膜の飽和磁化を 1 として規格化しており、ビットサイズは加工ピッチサイズに対する飽和磁化の減少率から見積もった。得られたビットサイズは、図 4-23 に示す MFM 像から見積もったサイズとも矛盾しなかった。このビットパターン膜の磁化反転特性を評価するため、図 4-25 の磁化反転曲線を誤差関数でフィッティングし、ビットの半分が反転する磁界である平均反転磁界 H_{sw} および標準偏差 ΔH_{sw} を求めた。誤差関数 $\text{erf}(x)$ には次式を用いた。

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad x = \frac{H - H_{\text{sw}}}{\sqrt{2\Delta H_{\text{sw}}^2}} \quad (4-2)$$

フィッティングの結果を図 4-26 に示す。また、そこから求めた H_{sw} および反転磁界分布 (SFD) $\sigma = \Delta H_{\text{sw}} / H_{\text{sw}}$ のビットサイズ依存性を図 4-27 に示す。ここで未加工膜の H_{sw} は保磁力の値とした。

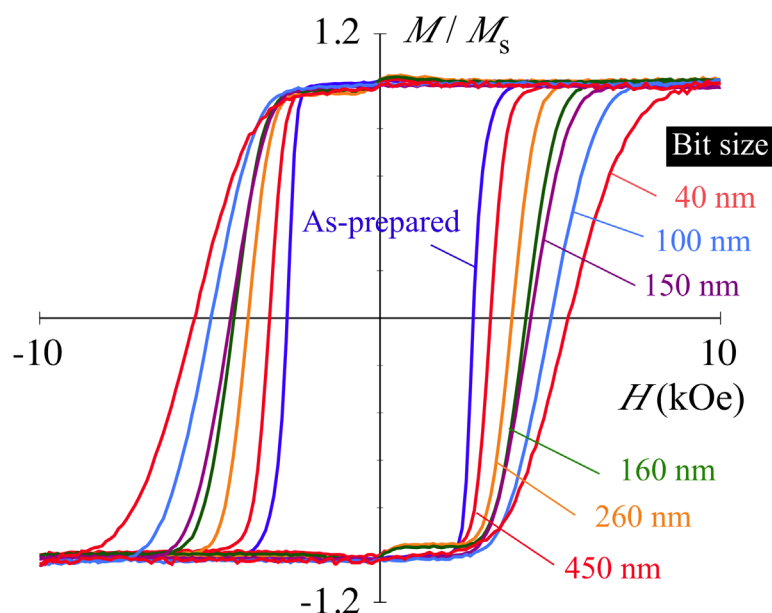


図 4-25 Kr^+ イオン照射により作製した MnGa ビットパターン膜の磁化曲線
それぞれの膜の飽和磁化を 1 として規格化している

図 4-26 を見ると、式 (4-2) でよくフィッティングできており、ビットの反転磁界の分布はガウス分布に従っていることがわかる。図 4-27 に示すように、ビットサイズが小さくなるにつれて H_{sw} は大きくなっているが、これは磁化反転のモードが変化しているためと考えられる。図 4-23 に示すようにビット（ピッチ）サイズ 100 (150) nm 以上のパターンは多磁区構造をとり、磁化反転過程は磁壁移動が主となり、一方、70 (100) nm 以下のパターンは単磁区構造をとり、磁化反転は磁化回転によると考えられる。一般的に、磁壁移動よりも磁化回転の方が、磁化反転に必要な磁界が大きいので、ビットサイズ減少に伴い反転磁界が増大していると考えられる。物理エッチングにより作製されたビットパターン膜では、加工時に入るビット端ダメージにより反転磁界が減少することがあるが¹²⁾、今回作製したパターンではそのような傾向は見られず、 CrPt_3 の場合と同様、イオン照射によるダメージの影響は少ないものと考えられる。

一方、 CrPt_3 の場合と違い、ビットサイズが小さくなるにつれて、SFD は大きくなっている。SFD の起源としては、異方性分散などの合金の不均一性、磁気ドット間の静磁結合が挙げられ、さらに、ドット形状やドット間距離のばらつきなど加工精度によるものも考えられる。異方性分散を大きくする主要因は結晶配向分散である。図 4-28 は図 4-8 の (a) Cr 002 および (b) MnGa 002 ピークの位置で得られたロッキングカーブを示している。結晶配向分散をロッキングカーブの半

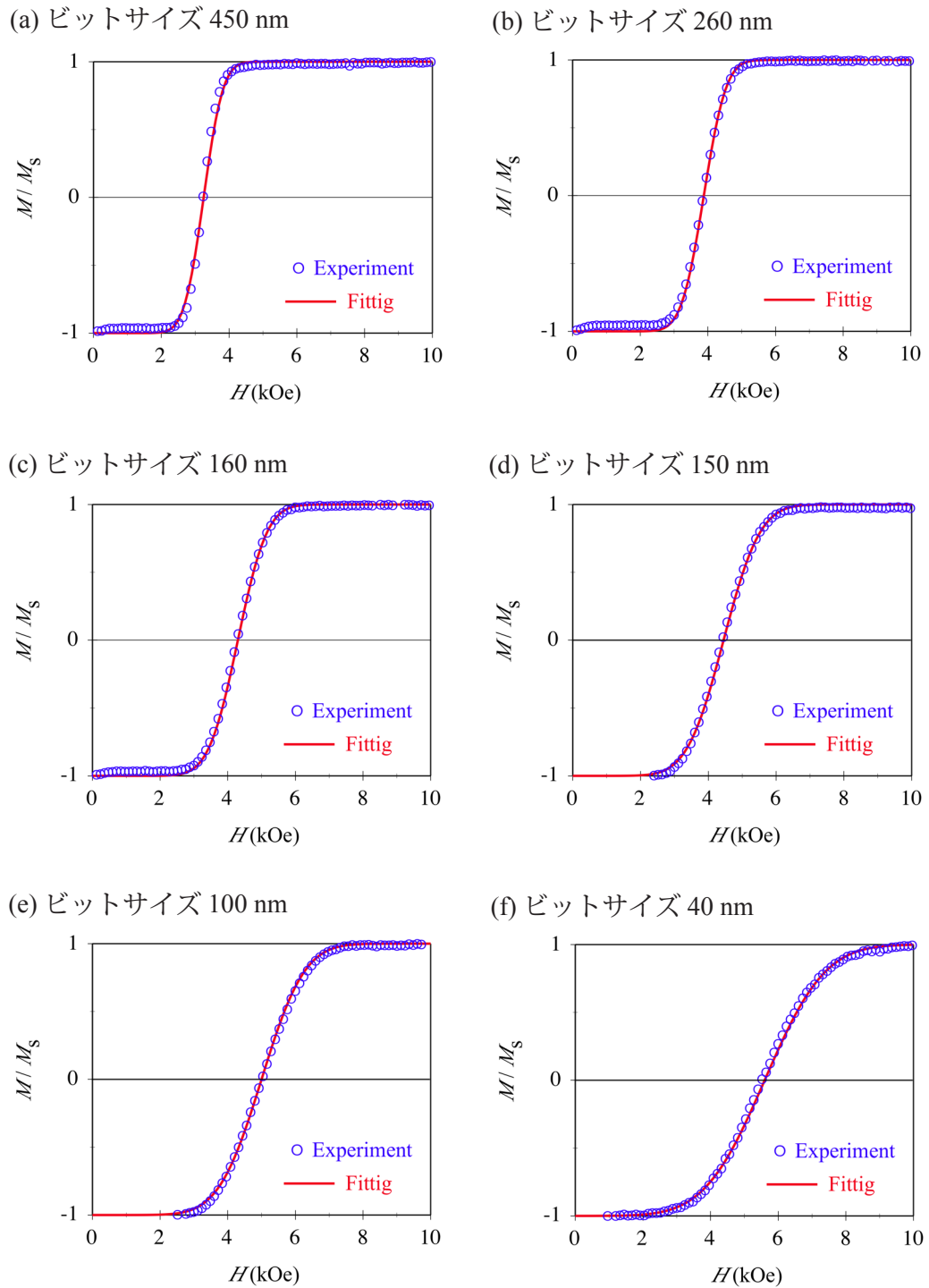


図 4-26 誤差関数による MnGa ビットパターン膜の磁化曲線のフィッティング

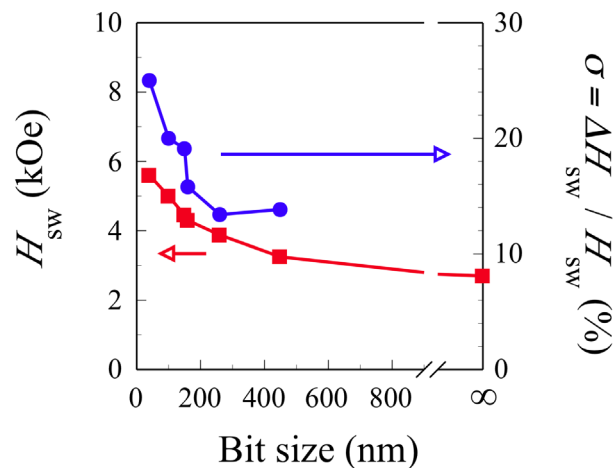


図 4-27 MnGa ビットパターン膜における平均反転磁界 H_{sw} および反転磁界分布 $\Delta H_{sw} / H_{sw}$ のビットサイズ依存性

値全幅で見積もると、Cr 下地層の配向分散は MgO 単結晶の結晶性を反映し、 0.8° と非常に狭いものに対して、その上の MnGa 層の配向分散は 4° と大きくなっていることがわかる。これは、Cr と MnGa の格子ミスマッチが 1 つの原因であると考えられる。 c 軸の傾きによりビットの反転磁界が減少することが報告されており¹³⁾、 c 軸の傾きのばらつきは SFD を大きくすると考えられるため、結晶配向分散を抑えることが SFD を抑えるのに重要である。図 4-27 を見ると、ビット（ピッチ）サイズが 160 (300) から 150 (200) nm と変化するところで SFD が大きく変化していることがわかる。そこで、ビット間の静磁結合の影響を簡単に見積もった。図 4-29 のように周りのビットがすべて同じ方向に磁化されている場合に中心のビットにかかる浮遊磁界の大きさを計算した結果を図 4-30 に示す。今回作製したパターンは、ビット / スペースのサイズ比が一定とはなっていないため、浮遊磁界は急峻な変化をしているが、この変化は SFD のサイズ依存性と良く似ている。しかし、実際のパターンでは、周囲のビットはランダムに磁化されており、いま見積もった値よりも浮遊磁界は小さく、静磁結合だけでは、SFD の増加量を説明することができないと考えられる。SFD が増加している原因の 1 つには磁気ドット形状や位置のばらつきが考えられる¹⁴⁾。図 4-31 はマスクに用いた (a) 300 nm ピッチおよび (b) 80 nm ピッチのレジストパターンの走査電子顕微鏡像を示している。ピッチサイズが 80 nm のパターンはピッチサイズ 300 nm のものに比べ、位置や形状が明らかにばらついていることがわかる。ビットサイズ 40 nm (ピッチサイズ 80 nm) のパターンは作製できる最小のサイズであり、そのレジストパターンの形状やサイズのばらつきが大きく

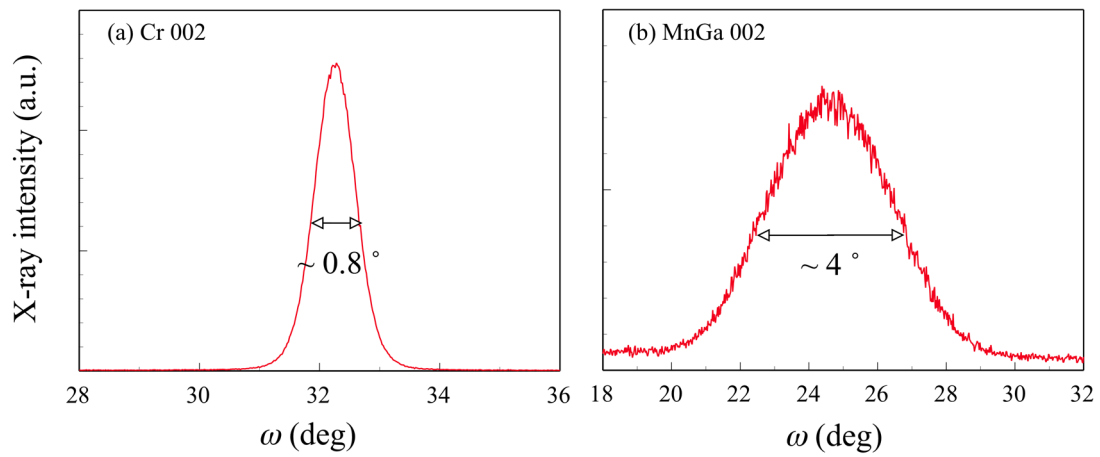


図 4-28 未加工 MnGa 膜の (a) Cr 002, (b) MnGa 002 ピークのロックンクカーブ

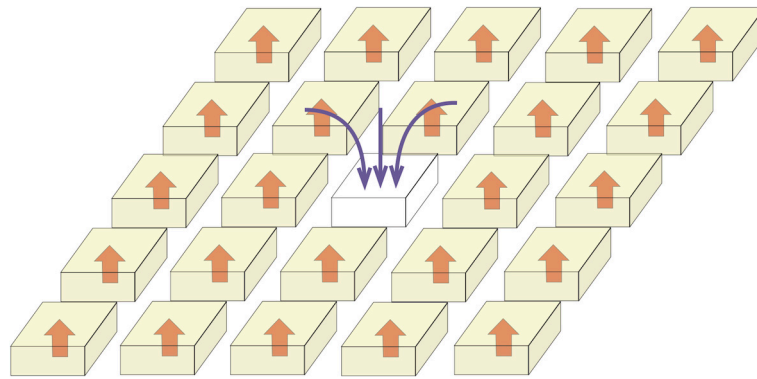


図 4-29 磁界計算のモデル

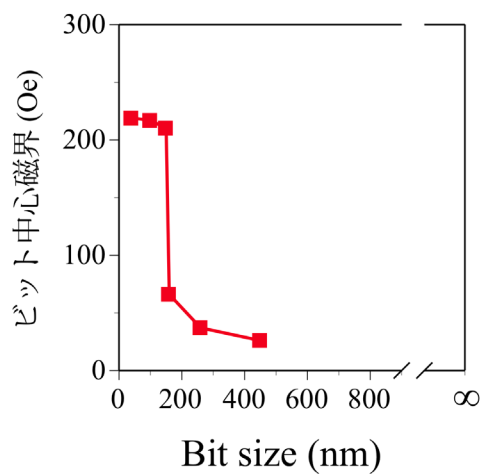


図 4-30 浮遊磁界のビットサイズ依存性

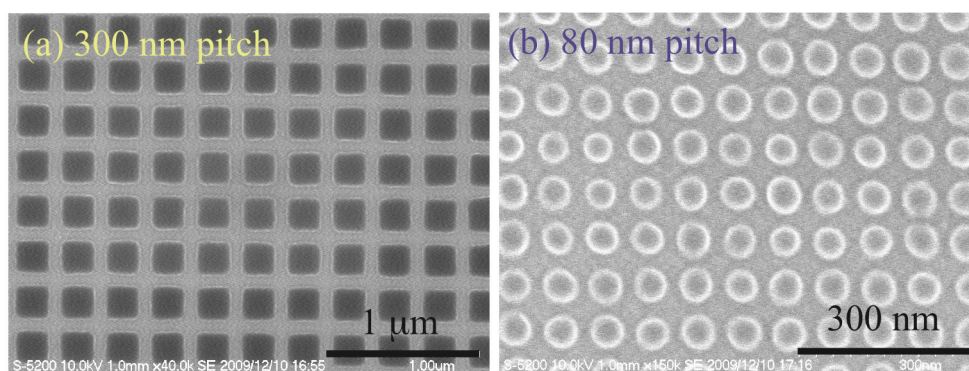


図 4-31 マスクに用いたレジストパターンの走査電子顕微鏡像
ピッチサイズは (a) 300 nm, (b) 80 nm

なったものと考えられる。これらのばらつきが SFD を大きくした主要因の 1 つであると考えている。

以上、考えられる要因を列挙したが、ビットパターン媒体への応用には、それぞれの影響を最小限にする必要がある。現状では、MnGa 膜の結晶配向は 4° とまだまだ大きく、これを 1° 以下とすることが 1 つの目標となる。また、ビット情報を読み取る問題も含め、加工サイズと位置のばらつきも 10 % 以下が望ましいと思われる。

§ 4.6 まとめ

前章では、 Kr^+ イオン照射により CrPt_3 ビットパターン膜を作製し、 CrPt_3 がイオン照射型ビットパターン媒体に用いる有力な材料であることを示したが、 $\text{L1}_2\text{-CrPt}_3$ を得るには 800°C 以上の高温での熱処理が必要であり、実用的ではない。本章では、比較的低温での作製が報告されている $\text{L1}_0\text{-MnGa}$, $\text{L1}_0\text{-MnAl}$ 膜に着目し、イオン照射による磁気特性制御およびビットパターン膜の作製を試みた。

まず、マグネトロンスパッタリング法により作製した $\text{L1}_0\text{-MnAl}$ および $\text{L1}_0\text{-MnGa}$ 膜に対し、30 keV の Kr^+ イオン照射を行った。イオン照射により、 L1_0 規則相の MnAl および MnGa は Al 不規則相へと変化し、 CrPt_3 と同様に非磁性化することができた。しかし、飽和磁化、保磁力、磁気異方性の照射量依存性には、違いが見られた。保磁力は、 CrPt_3 の場合と違い、 1×10^{13} ions/cm² の照射量までは一定もしくは少し上昇した後、急激に減少した。これは、膜の構造の違いを反映しており、磁壁のピンングサイトを多く含まない MnGa および MnAl 膜の場合には、イオン照射に

よるピニングサイト増加の効果が顕著に現れ、元々多く含む CrPt₃ 膜の場合には、その効果の影響が相対的に少ないためであると考えられる。一方、飽和磁化と磁気異方性に関しては、MnAl 膜の場合には、イオン照射量に対する磁気異方性の減少率は飽和磁化の減少率よりも高いの対して、MnGa および CrPt₃ 膜の場合には、両者とも同程度の割合で減少する様子が見られた。この理由は定かではないが、MnAl 膜では非磁性化が膜厚方向に一様に進行しているのに対し、MnGa および CrPt₃ 膜では膜表面側から順次、非磁性化が進行することを示唆している。いずれにしても、MnAl, MnGa 膜共に 1×10^{14} ions/cm² 以上の照射量で飽和磁化、保磁力、磁気異方性全てが消失し、完全に非磁性化できることを明らかにした。

イオン照射に伴う電子構造の変化を調べるため、イオン照射前およびイオン照射後の MnGa 膜の MCD 測定を行った。イオン照射前の MnGa 膜において、印加磁界を膜面垂直方向から膜面内方向に傾けていくと、MCD スペクトルの形状に変化が見られ、この変化が磁気異方性に関係しているものと思われる。しかし、軌道磁気モーメントの磁化方向依存性はほとんどなく、磁気異方性は、磁化が膜面垂直方向を向いたときと膜面内方向を向いたときの軌道磁気モーメントの差に比例するという Bruno のモデルでは、L₁₀-MnGa 膜の磁気異方性を説明することができない。一方で、イオン照射後の MnGa 膜においては MCD スペクトルの強度自体は非磁性化に伴い減少するものの、膜面垂直と膜面内のスペクトル形状の違いはそのまま変化しないことが確認された。この結果から、MnGa はイオン照射後においても局所的にイオン照射前と同じ電子状態を保っていると予想され、膜表面側の A1 不規則相と基板側の L₁₀ 規則相の境界はある程度シャープであると推測される。

次に、L₁₀-MnAl 膜及び L₁₀-MnGa 膜上に電子ビーム露光によりレジストパターンを形成し、30 keV の Kr⁺ イオンを一様に照射することでビットパターン媒体の作製を試みた。照射量は、完全に非磁性化した 1×10^{14} ions/cm² とした。作製したパターンを磁気力顕微鏡により観察したところ、ビットの部分では磁気コントラストを示すのに対し、イオンが照射されたスペースの部分では磁気コントラストが消失しており、Kr⁺ イオン照射により磁氣的にパターンニングできることを確認した。MnAl 膜では、ビットサイズ 500 nm まで、MnGa 膜では、ビットサイズ 40 nm のものまで作製できており、MnGa 膜において非常に微細なパターンの作製に成功した。また、パターン加工に伴う表面形状の変化は見られず、イオン照射により非常に平坦なパターンが作製できることが示された。

作製した MnGa ビットパターン膜の磁気特性を評価するため、3 mm × 3 mm の領域全体をパター

ン加工した MnGa 膜の磁化曲線を測定した。ビットパターンの平均反転磁界を見積もったところ、ビットサイズが小さくなるとともに平均反転磁界は増大した。これは、ビットサイズの減少に伴い磁化反転のモードが磁壁移動から磁化回転へと変化したためと考えられる。また、パターン加工後に反転磁界の減少が見られないことから、イオン照射によるビット端へのダメージの影響やビット間の磁氣的結合は少ないものと考えられる。反転磁界分布においても、ビットサイズが小さくなるとともに増大する結果となった。この原因には、結晶配向分散による異方性分散、ビット間の静磁結合、ドット形状や位置のばらつきなどが考えられる。今回作製した MnGa 膜の配向分散は 4° とまだまだ大きく、結晶配向性を良くすることで反転磁界分布を下げることができると期待される。また、ドット形状や位置のばらつきも加工精度の向上により抑制可能と考えられる。

以上により、MnAl および MnGa 膜を用いたイオン照射型ビットパターン媒体の実現可能性を示した。特に、MnGa 膜は 400°C と実用化可能な温度で作製でき、また、ビット（ピッチ）サイズ 40 (80) nm の微細なパターンの作製にも成功した。MnAl 膜においても大きな垂直磁気異方性を維持しつつ、表面平坦性の改善ができればビットパターンへの応用は十分可能であると思われる。

第 4 章 参考文献

- 1) M. Hosoda, M. Oogane, M. Kubota, T. Kubota, H. Saruyama, S. Iihama, H. Naganuma, Y. Ando, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 07A324 (2012)
- 2) S. H. Nie, L. J. Zhu, J. Lu, D. Pan, H. L. Wang, X. Z. Yu, J. X. Xiao, and J. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, 152405 (2013)
- 3) F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, 122503 (2009)
- 4) F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, *J. Phys.: Conf. Series*, vol. 200, 062037 (2010)
- 5) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, p.6535 (2005)
- 6) H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 13, p. 1444 (1958)
- 7) T. A. Bither and W. H. Cloud, *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1501 (1965)
- 8) W. J. Carr, Jr., *Phys. Rev.*, vol. 109, p. 1971 (1958)
- 9) S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, and Y. Shimada, *Phys. Rev. B*, vol. 66, 024413 (2002)
- 10) Y. Teramura, A. Tanaka, and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 65, p. 1053 (1996)
- 11) P. Bruno, *Phys. Rev. B*, vol. 39, p.865 (1989)
- 12) J. M. Shaw and S. E. Russek, *Phys. Rev. B*, vol. 78, 024414 (2008)
- 13) J. Lee, C. Brombacher, J. Fidler, B. Dymerska, D. Suess, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, 062505 (2011)
- 14) B. Pfau, C. M. Günther, E. Guehrs, T. Hauet, H. Yang, L. Vinh, X. Xu, D. Yaney, R. Rick, S. Eisebitt, and O. Hellwig, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, 062502 (2011)

第5章 総括

磁気記録媒体の記録密度は年々向上し続けているが、今後もいっそうの高密度化が求められている。現在の微粒子媒体においては、高密度化するためには微粒子径を小さくし、ビット境界の遷移ノイズをできるだけ小さくする必要がある。ノイズ低減のための微粒子径の微細化は磁化方位の熱安定性を低下させ、記録情報が保てないという問題を引き起こす。熱安定性の確保には材料の磁気異方性の向上が求められるが、磁気異方性の向上は記録に必要な磁界の増大を招くため、無制限に上げることはできない。この S/N の確保、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ためには新しい技術の導入が必要となる。その次世代の技術として、ビットパターン媒体、エネルギーアシスト磁気記録などが候補に挙げられており、これらを用いることで現在直面している記録密度の限界を打破するための研究開発が世界的に行われている。また、将来的には複数の技術を組み合わせることでさらなる高密度化が図られると考えられる。

次世代技術の1つであるビットパターン媒体においては、微細加工によりビットを定義することで遷移ノイズを低減するとともに記録情報の熱安定性を確保することが可能となる。ビットパターン媒体では、低コスト、高歩留りの媒体作製プロセスの開発が大きな課題であるが、一般的な物理エッチングを伴う作製方法では工程数が多く、平坦化プロセスも必要となり、この課題を解決するのは容易ではない。一方、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ることで磁気的なパターンニングを行う手法が提案されているが、一般的な磁性材料では非磁性化させることは簡単ではない。イオン照射によりビットパターン媒体の作製を行うためには、大きな垂直磁気異方性を持つとともに、低ドーズのイオン照射により非磁性化が可能な材料の開発が求められる。そのような材料として Cr 系および Mn 系規則合金である CrPt₃, MnAl, MnGa が挙げられる。これらの薄膜では、結晶配向を制御することで大きな垂直磁気異方性を誘導することができ、また、規則構造のときには強磁性、それ以外の構造のときには非磁性を示し、その結晶構造により磁性の有無が決められるという興味深い特性を持っている。そのため、これら規則合

金に対しイオンを照射し、構造を変化させることでその磁性を制御できる可能性がある。本研究では、まず CrPt₃ 規則合金膜に対しイオン照射を試みた。その後、実際にイオン照射による磁氣的パターンニングを行い、その特性の評価を行った。次に、CrPt₃ よりも低温プロセスで成膜できる MnAl および MnGa 規則合金膜を作製し、同様の実験を行った。以上により、これらの合金を用いた超高密度イオン照射型ビットパターン媒体の実現可能性について詳細な検討を行った。

第1章では、現在の磁気記録媒体における高密度化の課題、および次世代技術について述べた後、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。次にビットパターンの作製方法、イオン照射による磁気特性制御の現状について述べ、本研究で扱う Cr 系および Mn 系強磁性合金について解説した。最後に、本研究の目的および内容を説明した。

第2章では、スパッタ法および MBE 法を利用した CrPt₃, MnAl, MnGa 膜の成膜方法、電子線描画によるレジストパターンの形成と Kr⁺ イオン照射による磁気パターン形成などについて述べた。また、作製した試料の磁気特性、表面および磁区構造、結晶構造、断面構造の評価法についての詳しい解説を行った。

第3章では、Cr 系規則合金である L1₂-CrPt₃ に対する実験結果を示した。初めに、筆者の所属する研究グループで過去に行われたイオン照射実験の結果を紹介した。過去の研究から、L1₂-CrPt₃ 膜に対し 30 keV の Kr⁺ イオンを照射すると、L1₂ 規則相の CrPt₃ は A1 不規則相へと変化し、非磁性化することが明らかにされているが、そのときの電子構造の変化を調べるために、本研究では、XMCD 測定を行った。イオン照射後においても、MCD スペクトルの形状は変化せず、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比も変化しないことから、CrPt₃ は局所的にイオン照射前と同じ電子構造を保っていると考えられる。次に、ビットパターン膜を作製し、その磁気特性の評価を行った。L1₂-CrPt₃ 膜上に電子ビーム露光により形成したレジストパターンをマスクとして、一様にイオンを照射することで微細磁気パターンの作製を行った。イオン照射後においてもパターン膜の表面は非常に平坦であり、ピッチサイズが 80 nm の微細なパターンまで明瞭な磁気コントラストを示した。これ以下のサイズは、マスクに使用したレジストパターンが形成できなかったため作製できていないが、マスク形成ができればさらに微細な構造の作製が可能であると考えられる。また、ビットパターン膜の磁化反転挙動を磁気力顕微鏡で観察することにより、ビットの磁気特性の評価を行った。ビットサイズが小さくなるとともに平均反転磁界が増加する傾向にあることから、イオン照射によるダメージの影響は少なく、ビット間の磁氣的結合も小さいと考えられる。

反転磁界分布は、ビットサイズが小さくなるとともに減少して未加工膜自体の分布に近づくような傾向が見られ、ビットサイズが 65 nm のときには反転磁界分布が約 30 % まで低下した。ビットパターン媒体に必要とされる 10 % 以下という値には程遠いが、未加工膜の特性を改善することにより、この値を下げるのが可能であると考えられる。最後に、パターン断面を透過電子顕微鏡により観察することで、イオン照射により形成された強磁性 - 非磁性 ($L1_2$ -A1) 遷移幅を評価した。その結果、遷移幅は平均で約 5 nm と狭いことがわかった。TRIM コードを用いたシミュレーションによれば照射イオンを 5 keV Xe^+ イオンとすることで、遷移幅を約 1 nm 程度まで狭められる可能性がある。1 nm の遷移幅は 5 Tb/in² 以上という超高記録密度に相当し、イオン照射により超高密度ビットパターン媒体が作製できる可能性が示された。

第4章では、Mn系規則合金である $L1_0$ -MnAl, $L1_0$ -MnGa に対する実験結果を示した。マグネトロンスパッタリング法により成膜した $L1_0$ -MnAl 膜および $L1_0$ -MnGa 膜に対し 30 keV Kr^+ イオンを照射したところ、MnAl, MnGa は $L1_0$ 規則相から A1 不規則相へと変化することで非磁性化した。飽和磁化、保磁力、磁気異方性の照射量依存性には違いが見られた。保磁力は、 $CrPt_3$ の場合とは異なり、 1×10^{13} ions/cm² の照射量までは一定もしくは少し上昇した後、急激に減少した。この違いは、照射前の膜の構造の違いを反映し、磁壁ピンングサイトの相対的な影響の差によるものと考えられる。一方、飽和磁化と磁気異方性に関しては、MnAl 膜の場合には、磁気異方性が飽和磁化の 2~3 乗の割合で減少するのに対して、MnGa および $CrPt_3$ 膜の場合には、両者とも同程度の割合で減少する様子が見られた。この理由は、MnAl 膜では、非磁性化が膜厚方向に一様に進行しているのに対し、MnGa, $CrPt_3$ 膜では、膜表面側から非磁性化が進行するためと推測できる。合金膜ごとに磁気特性の照射量依存性に違いは見られるものの、MnAl および MnGa 膜の飽和磁化、保磁力、磁気異方性は 1×10^{14} ions/cm² 以上の照射量で全て消失し、完全に非磁性化されることを明らかにした。また、イオン照射後の MnGa 膜の MCD 測定を行うことでイオン照射に伴う電子状態の変化を調べた。磁化方向を面内から垂直に変えたときの軌道磁気モーメントの変化からは $L1_0$ -MnGa 膜の大きな垂直磁気異方性を説明することはできなかったが、イオン照射前に見られた、磁化方向に依存する MCD スペクトル形状の異方性が、イオン照射後にも見られるという結果を得た。この結果から、イオン照射により形成された膜表面側の A1 不規則相と基板側の $L1_0$ 規則相の境界はある程度シャープであることが示唆された。イオン照射による非磁性化が確認できたため、MnAl および MnGa 磁気パターン膜の作製を試みた。イオン照射により、表面平坦性を損なうこ

となくパターンニングでき、MnAl膜においては、ビットサイズ500 nmまで、MnGa膜においては、ビットサイズ40 nmまでのビットパターン作製に成功した。作製したMnGaビットパターン膜の磁気特性を評価するため、さまざまなビットサイズのビットパターン膜の磁化反転過程を測定し、平均反転磁界および反転磁界分布を見積もったところ、ビットサイズが小さくなるとともに、両者とも大きくなる傾向が得られた。平均反転磁界の上昇は、磁化反転のモードが変化したためであり、イオン照射による磁気ビットへのダメージが少なく、ビット間の磁氣的結合が小さいことも寄与していると考えられる。反転磁界分布の上昇には種々の要因が考えられ、その要因には、MnGa膜の結晶配向分散による異方性分散、ビット間の静磁結合、ドット形状や位置のばらつきなどが挙げられる。成膜技術による結晶配向分散の抑制や、加工精度の向上によるドット形状や位置のばらつきの抑制などにより、反転磁界分布を小さくできるものと期待される。

以上、Cr系およびMn系規則合金膜を利用したイオン照射型ビットパターン媒体の実現可能性について論じた。しかし、ビットパターン媒体に求められるのは1 Tb/in²以上の記録密度であり、ピッチサイズにすると25 nmと、本研究で作製できた最小サイズである80 nmよりも小さく、さらに微細なレジストパターンの形成技術の開発や磁気特性の評価技術の確立が必要となる。それに伴い、平坦性の向上、結晶構造や磁気特性の一様性の改善などが必要であることも上で述べたとおりである。また、本研究では単結晶基板上に作製したMnGa、MnAl膜を用いているが、実用化のためにはガラス基板の上に作製しなければならず、配向制御された質の高い磁性薄膜をガラス基板上に形成する技術が必要となる。イオン照射型に限らず、ビットパターン媒体の実現のためにはクリアしなければならない課題はまだ多く、今後の研究の発展が期待される。

謝辞

本研究の遂行及び学位論文の作成にあたり，終始懇切な御指導，御鞭撻を頂きました名古屋大学エコトピア科学研究所 岩田聡 教授に心から感謝し，厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり，多くの御助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 宮崎誠一 教授，ならびに東北大学国際高等研究機構学際科学フロンティア研究所 島津武仁 教授に心から深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

研究全般にわたり，終始熱心な御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 准教授に心から深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，有益な御助言を頂きました名古屋大学 綱島滋 名誉教授に心から深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

実験装置の保守等で日頃から御世話になりました名古屋大学大学院工学研究科技術職員 熊沢正幸 氏，ならびに透過電子顕微鏡による観察実験を支援して頂いた名古屋大学エコトピア科学研究所 荒井重勇 特任教授に心から深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

XMCD 実験で御世話になりました三重大学大学院工学研究科 藤原裕司 准教授，ならびに公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 中村哲也 氏，小谷佳範 氏に心から深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は，日本学術振興会外国人特別研究員 Edi Suharyadi 氏 (現 Assistant professor of Universitas Gadjah Mada)，名古屋大学大学院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))，名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 谷本昌大 氏と共同で行ったものであり，この場を借りて感謝致します。

研究生活を共にした岩田研究室の皆様にも心から感謝致します。

最後に，日頃から支えて頂いた家族に対し心から感謝し，謝辞と致します。

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. Fabrication of L12-CrPt3 Alloy Films Using Rapid Thermal Annealing for Planar Bit Patterned Media</p>	<p>IEEE Transactions on Magnetism, vol. 46 (2010), pp. 1671-1674</p>	<p>T. Kato, <u>D. Oshima</u>, Y. Yamauchi, S. Iwata, and S. Tsunashima</p>
<p>②. Switching field distribution of planar-patterned CrPt3 nanodots fabricated by ion irradiation</p>	<p>Journal of applied physics, vol. 109 (2011), 07B771</p>	<p>E. Suharyadi, <u>D. Oshima</u>, T. Kato, and S. Iwata</p>
<p>③. Observation of ferri-nonmagnetic boundary in CrPt3 line-and-space patterned media using a dark-field transmission electron microscope</p>	<p>Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 324 (2012), pp. 1617-1621</p>	<p><u>D. Oshima</u>, Edi Suharyadi, T. Kato, S. Iwata</p>
<p>④. Control of Magnetic Properties of MnGa films by Kr+ Ion Irradiation for Application to Bit Patterned Media</p>	<p>IEEE Transactions on Magnetism, vol. 49 (2013), pp. 3608-3611</p>	<p><u>D. Oshima</u>, T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima</p>

2. 国際会議

題目	公開の方法及び時期	著者
1. MFM study of ion-irradiation patterned CrPt3 ordered alloy films	Magnetics and Optics Research International Symposium for New Storage Technology 2009, Awaji Island, Japan, Tup-03-36 (2009)	<u>D. Oshima</u> , Y. Yamauchi, T. Kato, S. Tsunashima, and S. Iwata
2. Switching field distribution of planar-patterned CrPt3 nanodots fabricated by ion irradiation	55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Atlanta, USA, AR-01 (2010)	<u>D. Oshima</u> , E. Suharyadi,, T. Kato, and S. Iwata
3. Control of magnetic properties of MnAl films by Kr+ ion irradiation for planar bit patterned media	IEEE International Magnetics Conference 2012, Vancouver, Canada, BT-12 (2012)	<u>D. Oshima</u> , T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
4. Control of magnetic properties of MnGa films by Kr+ ion irradiation	International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies 2012, Nara, Japan 4aA-3 (2012)	<u>D. Oshima</u> , T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
5. Control of magnetic properties of MnGa films by Kr+ ion irradiation for planar bit patterned media	12 th Joint MMM/Intermag Conference, Chicago, USA, AV-09 (2013)	<u>D. Oshima</u> , T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
6. Switching field distribution measurement of ion beam patterned MnGa film	International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications 2013, Taichung, Taiwan, EA-08 (2013)	<u>D. Oshima</u> , T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima
7. Switching field distribution of bit patterned MnGa films fabricated by ion irradiation	58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Denver, USA, CT-12 (2013)	<u>D. Oshima</u> , T. Kato, S. Iwata, and S. Tsunashima