

ナノシリカ粒子をマスクとしたドライエッチング手法による 垂直磁化 FePt ナノドット形成の検討

飯田勝敬¹、月岡純¹、塚本新²、伊藤彰義²

(¹日本大学大学院理工学研究科、²日本大学理工学部)

Fabrication of perpendicular magnetized FePt nano-dot by dry etching with nano-silica particle mask.

K. Iida¹, J. Tsukioka¹, A. Tsukamoto², and A. Itoh²

(¹Graduate School of Nihon Univ, ²College of Science and Technology, Nihon Univ.)

はじめに 我々は超高密度記録媒体用孤立ナノ磁性体形成を目的としており、均質な連続膜状磁性体をエッチング加工することによる形成手法につき検討している。これまで、平均粒径 18 nm のシリカ粒子を用いて熱酸化 Si 基板上へ単層の自己集積化ナノシリカ粒子層 (Self-Assembled Silica nano Particles layer : SASP) を形成、エッチングマスクとして用いることで SASP のナノ凹凸構造を転写した基板形成が可能であることを報告している¹⁾。本報告では本手法を FePt 連続膜に応用することで孤立したナノ磁性ドット形成について検討。また、エッチング加工後の FePt 連続膜の磁気特性評価を行った。

実験方法 エッチング対象である FePt 連続膜は DC マグネトロンスパッタ法を用い FePt 多層膜を製膜後、赤外線ランプ真空炉により熱処理することで総膜厚 15 nm の (001) 優先配向した $L1_0$ -FePt 連続膜を作製した。多層膜構成として [Fe_{30.5}Pt_{69.5} (1.9 nm) / Fe (0.6 nm)]₆ / Sub²⁾、熱処理条件は平均昇温速度 100 °C / h、到達温度 400 °C である。連続膜上に平均粒径 7 nm のシリカ粒子を用いディップコート後に膜面垂直入射の Ar⁺ドライエッチングを行うことで、シリカ粒子をエッチングマスクとし孤立した FePt ナノドットの形成を図る。

実験結果 FePt 連続膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) にて評価した結果を Fig.1 に示す。中心線平均粗さ R_a が 0.28 nm の平坦性を有する。完全に孤立し AFM による評価が行えるよう、FePt 連続膜上でシリカ粒子が希薄となる条件にて形成した試料及びエッチング加工を施した結果を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した (Fig.2)。本試料は表面に占めるシリカ粒子の割合が約 4.8 % とわずかであるため、エッチング加工した際の磁化特性測定結果はほぼ FePt 連続膜のみがエッチングされた場合に近いと考えられる。Fig.3 は t_e (エッチング時間) がそれぞれ 0 s、10 s の試料を室温 (300 K) にて超高感度磁化計測 (SQUID-VSM) によるヒステリシスループである。 $t_e=0$ s では飽和磁化値が 12.6×10^{-5} emu となった。一方で $t_e=10$ s では 6.2×10^{-5} emu であり、 $t_e=0$ s に比べおよそ半分になっている。このことから FePt 連続膜が総膜厚の半分である 7.5 nm となるまでエッチングが進行したと考えられる。あわせて、磁気体積を半分にするまで減少しても保磁力 H_c は約 1 T から 0.8 T と同程度であることから本 FePt 連続膜がエッチング手法によるナノドット形成に利用可能な均質な特性を持つことを示した。また、Fig.2(a) $t_e=0$ s で見られていたシリカ粒子に相当するチャージアップを伴う明部が Fig.2(b) $t_e=10$ s では見られず、エッチングの進行によりシリカ粒子が消失したものと考えられる。そこで、マスク部の残留高さを評価するため $t_e=10$ s の試料を AFM にて観察した (Fig.4)。SEM では観察されなかったナノ凹凸が観察でき、それらの平均高低差は約 3.65 nm であった。以上より平均粒径 7 nm のシリカ粒子が局所的エッチングマスクとして機能し、ドライエッチング手法による FePt ナノドット形成の可能性を示した。

謝辞 本研究の一部は情報ストレージ研究推進機構及び文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (S1311020) の助成により行ったものである。

参考文献

- 1) A. Itoh, J. Yeh, and A. Tsukamoto, *55th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials*, CF - 13 pp. 188 - 189 (2010).
- 2) X J Mo, H Xiang, W Lu, Y P Zheng, G Q Li, H Saito, S Ishio, D M Jiang, X W Tan and Y Q Lin, *Journal of Physics: Conference Series*, 266, 012040 (2011).



Fig.1 AFM cross section profile of FePt continuous film.

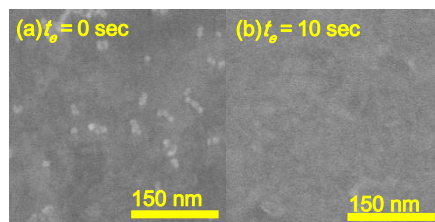


Fig.2 SEM images of silica particle on FePt continuous film. (a) $t_e = 0$ sec, (b) $t_e = 10$ sec

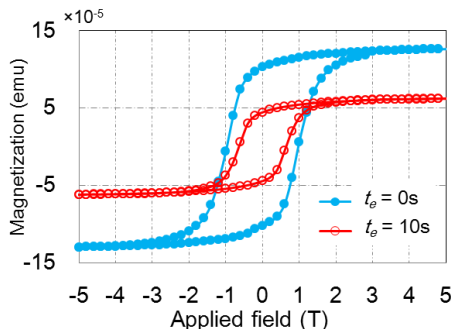


Fig.3 Out-plane hysteresis loops of FePt continuous film.



Fig.4 AFM cross section profile of silica particle on FePt continuous film ($t_e = 10$ s).

追加熱処理による $L1_0$ -FeCuPt 孤立微粒子の磁気特性向上の評価

月岡純¹, 塚本新², 伊藤彰義²

(¹ 日本大学大学院理工学研究科, ² 日本大学理工学部)

Improvement of Magnetic Properties of $L1_0$ -FeCuPt Isolated Grain by Additional Annealing

Jun Tsukioka¹, Arata Tsukamoto², Akiyoshi Itoh²

(¹ Graduate School of Nihon Univ., ² College of Science and Technology, Nihon Univ.)

1.はじめに 超高密度磁気記録媒体作製を研究目的とし、Fe/Cu/Pt 多層薄膜を急速昇温熱処理(Rapid Thermal Annealing: RTA)する事で、孤立微粒子化、 $L1_0$ 規則合金化、(001)優先配向化が可能である事¹⁾、また RTA に加え、粒子同士の結合を抑制する急速冷却処理(Rapid cooling process: RCP. 以下、急速昇降温熱処理)による $L1_0$ -FeCuPt 孤立粒子の作製と追加熱処理による孤立微粒子単結晶化について報告している²⁾。本報告では上記一連のプロセスに対し磁気特性評価を行い、特に追加熱処理過程での粒子内構造単結晶化による磁気特性の向上について検討を行った。

2.実験方法 DC マグネトロンスパッタ法により熱酸化 Si 基板上に Fe/Cu/Pt の順に成膜した(積層膜厚 3.75 nm、組成比 $Fe_{43}Cu_{14}Pt_{43}$)。成膜条件は到達真空度 $< 4.0 \times 10^{-5}$ Pa、成膜中 ArH(H:3 vol%) 圧 1.8×10^{-1} Pa である。成膜後、赤外線ランプ真空炉にて到達真空度 $< 8.0 \times 10^{-4}$ Pa のもと急速昇降温熱処理を行った。昇温速度は赤外線ランプ電力で制御し 150 °C/sec とした。予め定めた最高温度に達した後、N₂ ガスをチャンバーへ導入し初期冷却速度 ≈ -90 °C/sec の急速冷却を行い、次に単結晶化の為、真空中にて 600 °C、1 hour の追加熱処理を行った。

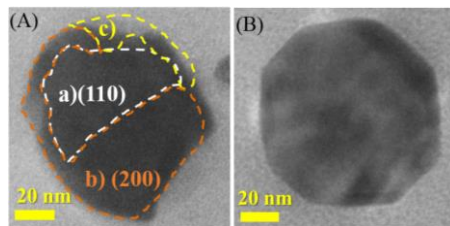


Fig.1 TEM image of single isolated grain. (A): RTA and RCP (pretreatment), (B): After additional annealing at 600 °C for 1 hour²⁾.

3.結果 急速昇降温熱処理により作製した孤立微粒子ならびに追加熱処理を施した孤立微粒子における TEM 像を Fig.1 に示す。ここで追加熱処理前後の詳細な結晶構造評価より単結晶化が確認されている²⁾。Fig.1(A)に示す追加熱処理前の孤立微粒子においては、a)領域の(001)優先配向 $L1_0$ 相とともに、A1 相、そして構造が明らかでない周辺金属領域が、追加熱処理により(001)優先配向した $L1_0$ 単結晶と(B)なった。

追加熱処理前後の各試料の磁化特性を Fig.2 に示す。膜面垂直方向に磁場を引加した場合、追加熱処理前においては、0 磁場近傍に観察される軟質磁性成分と ± 2 T 以上で飽和する硬質磁性成分が存在し、保持力 H_c 、残留磁化 M_s 、飽和磁化 M_s 、について、それぞれ $H_c=1.1$ T, $M_r=275$ emu/cc, $M_s=465$ emu/cc である。一方追加熱処理後では軟質磁性成分が消失し、 $H_c=2.6$ T, $M_r=903$ emu/cc, $M_s=915$ emu/cc となり、追加熱処理前と比較し H_c 、 M_s ともに増加した。さらに膜面内方向に磁場を印加した場合の磁化特性では、 ± 2 T 以下においてわずかに磁化ヒステリシスが見られるが ± 7 T でも飽和せず高い垂直磁気異方性の存在を示した。以上の結果より追加熱処理を施す事により高い垂直磁気異方性を有する $L1_0$ -FeCuPt 孤立微粒子が形成できた事を確認した。さらに、同様の RTA、RCP プロセスにより作製した $Fe_{56.2}Pt_{43.8}$ 孤立微粒子の磁気特性との比較から、Cu 添加効果による H_c 、 M の減少も見られた。

追加熱処理による磁気特性向上の要因として、結晶構造評価より確認されている微粒子周辺部に存在した A1 構造に相当する領域や異相に相当する結晶構造が、追加熱処理により (001)優先配向 $L1_0$ 結晶部を結晶成長核とし単結晶化した為に磁気特性が向上したと考える。

4.謝辞 本研究の一部は、情報ストレージ研究推進機構及び文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (S1311020) の助成により行った。

5.参考文献

- 1) Y. Itoh, T. Aoyagi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh and T. Katayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 12, 8040(2004).
- 2) J. Tsukioka, T. Ubana, A. Tsukamoto, and A. Itoh: *J. Magn. Soc. Jpn.*, 38, 143-146(2014).
- 3) T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase and J. Akiyama: *Appl. Phys. Lett.*, 80, 12, 2147(2002).
- 4) Dusti A. Gilbert, Liang-Wang, Timothy J. Klemmer, Jan-Ulrich Thiele: *Appl. Phys. Lett.*, 102,132406 (2013).

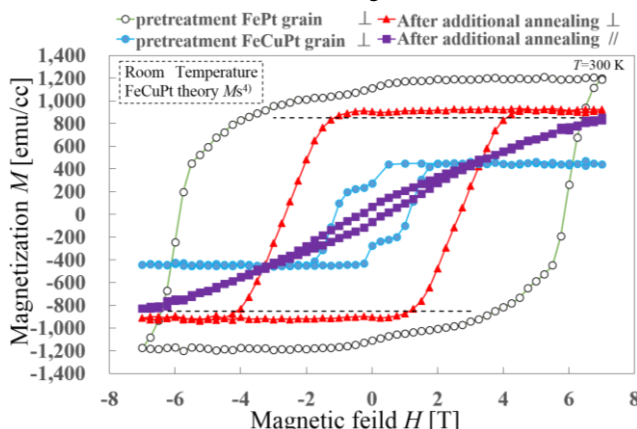


Fig.2 Magnetization curves of FePt / FeCuPt grains, Additional annealing condition is 600 °C for 1 hour.

急速昇降温熱処理形成 FeCuPt 孤立微粒子の 多段階粒子形成による表面被覆率・粒子数密度増大の検討

小笠原亜紀¹, 月岡純¹, 加藤真実², 塚本新²

(¹日本大学大学院理工学研究科, ²日本大学理工学部)

Increase of Surface Coverage and Areal Density of Isolated FeCuPt Grain

by Multistep particle formation with Rapid thermal Annealing and Rapid Cooling process

Aki Ogasawara¹, Jun Tsukioka¹, Makoto Kato², and Arata Tsukamoto²

(¹Graduate School of Nihon Univ. ²College of Science and Technology, Nihon Univ.)

はじめに

超高密度磁気記録媒体の作製を目指しており、これまで平坦な熱酸化 Si 基板上に FeCuPt 多層膜成膜後、急速昇降温熱処理(RTA : Rapid Thermal Annealing)および急速冷却処理(RCP : Rapid Thermal Annealing)を行うことで膜面に対し c 軸が垂直配向した $L1_0$ -FeCuPt 孤立微粒子が形成可能であることを報告している^{1),2)}。しかしながら膜表面に占める磁性体領域の表面被覆率が 20% と疎であることが課題であったため、本報告では粒子形成時の初期積層厚、粒子形成手順の変更による表面被覆率、粒子数密度増大の検討を行った。

実験方法

DC マグネトロンスパッタ法により熱酸化 Si 基板上に sub/Fe/Cu/Pt の順に組成比 $Fe_{43}Cu_{14}Pt_{43}$ の多層膜を初期積層厚 t_s (1.25 nm, 2.5 nm, 3.75 nm) で成膜した。成膜後、赤外線ランプ真空炉にて急速昇降温熱処理を行った。熱処理方法は赤外線ランプの電力制御により室温から 2.9~5.3 s で到達温度 460~600 °C に達し、目標温度到達後、窒素投入により初期冷却速度 -33~-68 °C/s で急速冷却を行った。成膜・熱処理後、同一基板上にて成膜、熱処理プロセスを繰り返し粒子形成する多段階粒子形成を行った。

結果

TABLE. I に各種成膜、熱処理プロセスで作製した粒子形態、磁気特性、結晶構造を示す。Fig.1 に各作製試料の膜面垂直方向の M-H 特性を示す。 $t_s=3.75$ nm については単結晶化のため 600 °C, 1 h の追加熱処理を行った。Fig.1 (a) から膜面に対し垂直磁気異方性を有する $H_c=2.6$ T の磁性粒子が得られることが確認できる。一方、平均粒径の減少、粒子数密度増大が課題であり、 t_s を減少し改善を目指した。 $t_s=2.5$ nm にすることで粒子微細化、粒子数密度増大が達成でき、さらに追加熱処理なしで $t_s=3.75$ nm 時と同等の磁気特性を示した。しかし上記(a), (b)ではいずれも表面被覆率が 20% 付近と低い値を示したため多段階粒子形成による改善を試みた。改善方法として、まず粒子の高密度化のためさらに t_s を減少し $t_s=1.25$ nm にて粒子を形成し高密度微粒子核形成を行う。その後磁気体積増大のため成膜、熱処理プロセスを繰り返し、核成長により高粒子数密度を保ちつつ表面被覆率が 40% を超える粒子が形成可能となった。

謝辞

本研究の一部は情報ストレージ研究推進機構、文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業(S0311020)の助成により行ったものである。

参考文献

- 1) Y. Itoh, T. Aoyagi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh and T. Katayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 12, 8040(2004).
- 2) A. Itoh, A. Tsukamoto, S. Okame and K. Mizusawa: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **36**, 62-65(2012).

TABLE. I summary of particle form, crystal structure and magnetic characteristic on various way of deposition (a)formed particle with additional annealing($t_s=3.75$) (b) formed particle($t_s=2.5$) (c) first time to formed particle ($t_s=1.25$) (d) second time to formed particle($t_s=1.25$)

		(a)	(b)	(c)	(d)
particle shape	average grain diameter [nm]	53.4	21.5	7.79	10.4
	particle number density [T particle/inch ²]	0.07	0.35	3.4	3.2
	surface coverage [%]	23	20	25	43
crystal structure	$L1_0$ -FeCuPt(001), (002) diffraction peak	○	○	-	-
magnetic structure	coercive force H_c [T]	2.6	3.1	-	1.5
	saturation magnetization M_s [emu/cc]	915	740	-	260

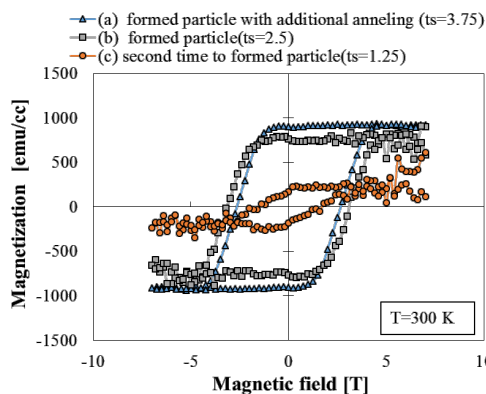


Fig.1 M-H loops comparing the magnetic property on various way of deposition

室温作製原子層積層スパッタ堆積 Co/Pt 膜の磁気特性

本多 直樹, 土屋垂穂, 内田裕久
(東北工大)

Magnetic properties of atomic layer stacking Co/Pt films sputter deposited at room temperature

N. Honda, T. Tsuchiya, H. Uchida
(Tohoku Inst. Tech.)

はじめに

次世代高密度記録媒体には $1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 以上の大きな磁気異方性と 800 emu/cm^3 程度以上の高飽和磁化 M_s を持つことも必要である。L1₁ CoPt 規則合金はこれらの条件を満たす。しかし、高磁気異方性を得るためには、250 °C 以上での作製が必要である¹⁾。我々はコリメータを用いた Co/Pt 膜の原子層積層スパッタ堆積により、室温作製で高 M_s 、高異方性磁界 H_k ($M_s = 870 \text{ emu/cm}^3$, $H_k = 15 \text{ kOe}$) の垂直異方性膜を得た²⁾。ここでは、原子層積層膜と単純な Co/Pt 積層膜との違いを調べた。

積層膜の作製

三元マグネトロンスパッタ装置を用いて試料膜を作製した。直径 14 mm、高さ 10 mm の円筒型コリメータを用いた。スパッタ Ar 圧力はより大きな M_s が得られた 0.8 Pa とした。

150 °C で加熱ガス出しを行った後、室温で製膜した。Ta と Pt をそれぞれ 10 nm ずつ形成した下地膜上に、基板ホルダーを回転させて Co と Pt の同時スパッタリングにより積層膜を作製した。Co と Pt の各層が基板 1 回転当たり必要な原子層分になるようターゲット電力と回転速度を調整した。

磁気特性

Fig. 1 に Co と Pt を 1 原子層ずつ積層して作製した薄膜(膜厚 30 nm) の垂直および面内方向の M-H ループを示す。 M_s は 1100 emu/cm^3 と大きく、また、面内方向ループの飽和磁界から見積もられる垂直 H_k も反磁界を含んで 8 kOe と大きな値が得られた。Fig. 2 は Co と Pt をそれぞれ 3 原子層ずつ積層した膜の M-H ループを示す。 H_k は 5 kOe 程度の垂直異方性膜であるが、 M_s は大きく低下し、ほぼ Co の単純希釈値である³⁾。Fig. 3 はさらに、Co と Pt を 1:3 の原子層比とした場合の試料の M-H ループを示す。 H_k も小さくなっているが、 M_s はやはり単純希釈程度に低下している。したがって、原子層積層膜では大きな M_s と H_k が同時に得られていることより、L1₁ の規則化が明瞭には見られない²⁾ものの、規則合金的な磁気特性となっているといえる。

参考文献

1) H. Sato, T. Shimatsu, Y. Okazaki, H. Muraoka, H. Aoi, S. Okamoto, and O. Kitakami, J. Appl. Phys., vol. 103, pp. 07E114-07E114-3, 2008. 2) T. Tsuchiya, N. Honda, S. Saito, H. Uchida, and K. Yamakawa, Intermag 2014 Digest Book, ES-14, pp. 1937-1938, Dresden, 2014. To appear in IEEE Trans. Magn. 3) Z. Zhang, P. E. Wigen, S. S. P. Parkin, J. Appl. Phys., vol. 69, p. 5649, 1991.

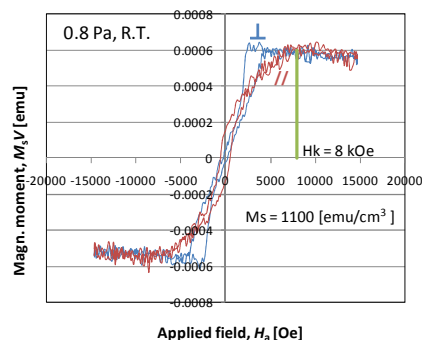


Fig. 1 Perpendicular and in-plane M-H loops for a Co/Pt stacked film deposited with 1/1 atomic layer using a collimator.

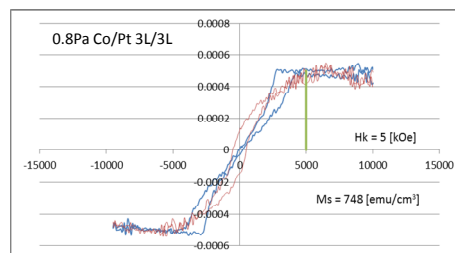


Fig. 2 Perpendicular and in-plane M-H loops for a Co/Pt stacked film deposited with 3/3 atomic layers.

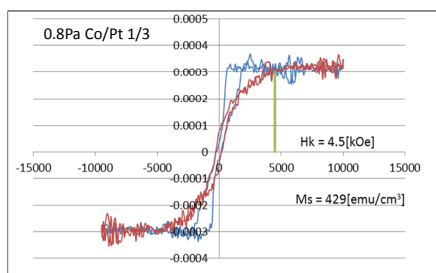


Fig. 3 Perpendicular and in-plane M-H loops for a Co/Pt stacked film deposited with 1/3 atomic layers.

CoPt-WO₃ グラニューラ媒体の磁気特性及び微細組織へのポストアニールの効果○タム キム コング^{a)}, 日向 慎太郎^{b,c)}, 斉藤 伸^{b)}, 高橋 研^{b)}(^{a)}田中貴金属工業株式会社, ^{b)}東北大学, ^{c)}日本学術振興会特別研究員)Post-annealing effect on magnetic properties and microstructures of CoPt-WO₃ granular media○Kim Kong Tham^{a)}, Shintaro Hinata^{b,c)}, Shin Saito^{b)}, and Migaku Takahashi^{b)}(^{a)}TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K., ^{b)}Tohoku University, ^{c)}JSPS research fellow)

はじめに 近年、マイクロ波アシスト磁気記録 (MAMR)¹⁾ はハードディスクが直面している trilemma 課題を打破する将来技術として注目されている。第一世代の MAMR 媒体には、現行グラニューラ媒体に用いられている CoPt 合金を高 K_u 化して用いることが提案されている²⁾。一般に CoPt 合金の高 K_u 化手法の一つとして、成膜中に Co と Pt の原子拡散を促進させる基板加熱成膜プロセスが知られている³⁾。しかしながら、このプロセスをグラニューラ媒体作製の際に適用すると、下地層の表面凹凸が平坦化する結果、層状析出組織上に球状のグラニューラ組織が形成されてしまい、コラム状組織が得られないことがわかった⁴⁾。そこで我々は、室温で成膜されたグラニューラ媒体のコラム状構造を維持しながら磁性結晶粒中の原子拡散を促進させる方法として、ポストアニール法に注目した。今回我々は、ポストアニールの効果が室温成膜後のグラニューラ組織に依存すると考え、様々な酸化物材料の CoPt-酸化物グラニューラ媒体をポストアニールし、その磁気特性及び微細組織を評価したので報告する。

実験結果 一例として Fig. 1 には、ポストアニール温度(T_a): 500°C及び室温の CoPt-WO₃ グラニューラ媒体の磁化曲線を示している。挿入図は各媒体の平面 TEM 像である。媒体の層構成は、Glass sub./ Ta (5 nm)/ Pt (6 nm)/ Ru (0.6 Pa, 10 nm)/ Ru (8 Pa, 10 nm)/ Co₆₀Cr₄₀-26 vol. % SiO₂ (2 nm)/ Co₈₀Pt₂₀-30 vol. % (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, WO₃) (8 Pa, 16 nm) とした。熱処理条件は到達真空度: 5×10^{-4} Pa、昇温及び降温速度: 200°C/時間とした。 T_a を室温から 500°Cに昇温させると、保磁力 (H_c) は 7.1 から 10.8 kOe に増大した。この際に、粒間交換結合の強度に関係する保磁力近傍の磁化勾配 $4\pi dM/dH$ は 1.6 程度であり、この媒体の粒間交換結合が低いことを示唆している。Fig. 2(a) には、種々の酸化物 X (X: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, WO₃) を添加したターゲットを用いて作製した CoPt-X グラニューラ媒体の H_c の T_a 依存性を示している。X= Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, WO₃ でのグラニューラ媒体の最大 H_c はそれぞれ 2.3, 5.7, 8.6, 10.8 kOe であった。今回検討した酸化物種の中では、WO₃ を用いた場合に H_c が最も高い値を示した。 T_a の変化に対する H_c の増大の原因を調べるために、WO₃ を用いた媒体の K_u^{grain} を測定した (Fig. 2(b))。ここでグラニューラ媒体中の磁性結晶粒の K_u^{grain} および M_s^{grain} は、媒体中に 30 vol. % の酸化物が含まれているものとし、結晶粒の体積が媒体全体の 70% であるとして導出した。 T_a を室温から 500°C まで昇温させると、 K_u^{grain} は 7.8×10^6 から 1.0×10^7 erg/cm³ まで増加した。更に T_a を上昇させると、 K_u^{grain} は 8.6×10^6 erg/cm³ に低下した。この K_u^{grain} の変化は H_c の変化にほぼ対応している。このグラニューラ媒体の熱揺らぎ耐性の指標 $\nu K_u^{\text{grain}}/kT$ を導出したところ約 200 であったことから、計測時間内での熱揺らぎによる影響は無視できる。 $H_k^{\text{grain}} = 2K_u^{\text{grain}}/M_s^{\text{grain}}$ であり、 M_s^{grain} が T_a の変化に対して 990 emu/cm³ のほぼ一定値であったことを考え併せると、 H_c の増大は H_k^{grain} の増大に起因することが示唆される。以上の結果を総括すると、CoPt-WO₃ グラニューラ媒体に対するポストアニールは、結晶粒のコラム状構造を維持しながら粒内の原子拡散を促進し、 10^7 erg/cm³ を超える高い K_u^{grain} を得るために有効な手法であるといえる。

参考文献 1) J. G. Zhu et al., *IEEE Tran. Magn.*, **44**, 125 (2008), 2) K. Yamada et al., digest of *The 24th Annual Magnetic Recording Conference*, E1 (2013), 3) e.g., Y. Yamada et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, 5094 (1999), 4) Kim Kong Tham et al., *J. Appl. Phys.*, **115**, 17B752 (2014).

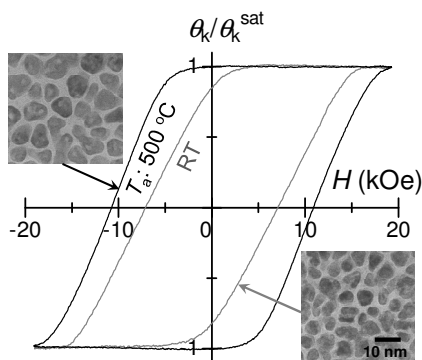


Fig.1 M - H loops of CoPt-WO₃ granular media at post annealing temperature (T_a) of 500 °C and room temperature. Insets show the in-plane TEM images for those granular media.

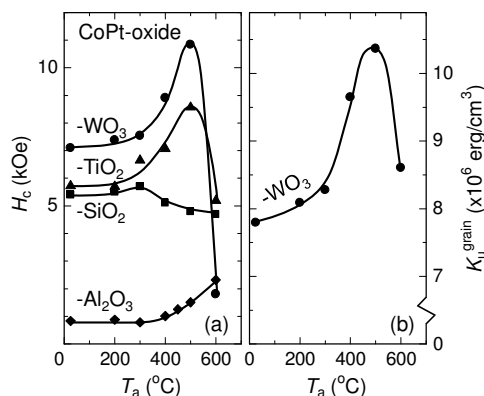


Fig.2 (a) H_c and (b) K_u^{grain} dependence of CoPt-X (X: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, WO₃) granular media on post annealing temperature (T_a).