急速昇温熱処理による微細加工 Pt/Fe 積層ドットの L1の規則合金化

L10 ordering of microfabricated Pt/Fe stacked dots by rapid thermal annealing

苗木俊樹 a) †・三吉啓介 a)・吉川大貴 b)・塚本新 b)
 a)日本大学大学院理工学研究科,千葉県船橋市習志野台 7・24・1(〒) 274・8501
 b)日本大学理工学部,千葉県船橋市習志野台 7・24・1(〒) 274・8501

T. Naeki^{a)}[†], K. Miyoshi^{a)}, H. Yoshikawa^{b)}, A. Tsukamoto^{b)}

^{a)} Graduate School of Science and Technology, Nihon University., 7-24-1, Narashinodai, Funabashi, Chiba 274-8501, Japan
 ^{b)} College of Science and Technology, Nihon University., 7-24-1, Narashinodai, Funabashi, Chiba 274-8501, Japan

Bit patterned media is a possible candidate for developing next-generation ultra-high-density data storage, therefore, the importance of shape, of techniques for fabricating magnetically monodisperse dots, and of research on materials that have high uniaxial magnetocrystalline anisotropy energy such as L_{10} -FePt is increasing. Furthermore, although the magnetic characterization of each isolated patterned dot is a crucial matter, there is a fundamental difficulty in measuring infinitesimal magnetic moments. On the basis of the idea of estimating the magnetic properties of a single dot by measuring several hundred million monodisperse dots, we investigated a process for fabricating monodisperse FePt dots and a magnetization process. In this report, we propose a novel fabrication procedure that consists of a combination of pre-patterning Pt/Fe film and post-annealing with rapid thermal annealing. Pt/Fe dots with a pitch of 100 nm and thickness of 3.75 nm were pre-patterned by using an electron beam lithography technique and rapidly heated up to 800°C, which lead to a lower dispersal of dots that was promoted by a hard-magnetic property. Under a Fe-rich composition condition for Fe₆₀Pt₄₀, 90% of the FePt dots showed a coercive force of over 15 kOe.

Key words: Bit patterned media, Electron beam lithography, Rapid thermal annealing, $L1_0$ -FePt, Monodisperse nanoparticles.

1. はじめに

磁気記録媒体の記録密度の到達目標は2022年に4Tbit / inch², 2025 年には 10 Tbit / inch² とされており¹⁾,現在垂直磁気記録方 式2から,熱アシスト磁気記録方式3やマイクロ波アシスト磁気 記録方式⁴, ビットパターンドメディア (Bit Patterned Media: BPM) 5-8 といった新たな記録方式・技術の研究が行われている. BPM は1 ドットの磁性微粒子に1 ビットの情報記録を担わせる 記録媒体方式なため、高いS/N比を得ることが可能であり、1ドッ ト内では単磁区構造を形成する. そのため 1 ビットが十個程度の 微粒子群で構成される従来のグラニュラー媒体と比べ,高い面記 録密度の達成を可能とし、熱安定性が優れた記録媒体となること が期待されている. ただし, BPM では全ビットに同等の記録特性 が求められ、反転磁界分散やキュリー温度分散を低減する必要が あり⁹, 作製難易度が非常に高い.10 Tbit/inch²を超える BPM の 作製には数ナノメートルスケールの磁性粒子を規則的に配列する 技術が要求されると共に, 熱擾乱に耐える媒体用材料の開発が求 められる 9.

L10型 FePt 規則合金は高い結晶磁気異方性エネルギー(K₄:6.6 -10×10⁷ erg/cm³)を有し¹⁰,かつ化学的に安定である.L1o-FePt 粒子を用いた BPM の研究を進める上で、1 ビットを担う磁性体の 磁気記録特性の重要性がこれまで以上に高まることから、単体で 存在する 1 ドットの磁気特性を詳細に検討することも重要である. これまでに異常ホール効果を用いた数十ナノメートルサイズの単 一の FePt ドットの磁化反転特性測定の報告があり¹¹⁾、単体のナ ノ粒子の特性を明らかにする研究も進められている^{12,13)}.実際の 試料構成で作製した対象に対し単一粒子の磁気モーメントを測定 する際、直径5 nm の L1o-FePt 粒子では約7×10⁻¹⁷ emu の微小量 を検出することが必要となる.これは、現行の超伝導量子干渉素 子式振動試料型磁力計(SQUID-VSM)を用いた磁化測定に おいて必要となる最小磁気モーメント総量10⁸ emuに比べはるか に小さい.そこで、同等の特性の粒子群を数億個程度作製し、 SQUID-VSM を用いて磁性粒子を評価することで単一ドットの磁 気特性を見積もるという着想に基づき、本論文では数億個の単分 散 L10-FePt 磁性微粒子群の作製と磁化過程につき検討を行った.

2. 微細加工技術と急速昇温熱処理法を組み合わせたプロ セスによる単分散 /10-FePt 粒子群形成法の検討

高密度 BPM 作製を目指し、5 Tdot/inch²級のビットパターン媒 体等の研究が行われている 14). これら先行研究の多くは良質な L10-FePt 垂直磁化膜を作製し、エッチング処理にて微小ドット状 に加工するトップダウン法である. Llo-FePt 連続膜の微細加工処 理により生じるドット内部の微細構造欠陥は磁気異方性の低下や 反転磁界分散を増大させるとの報告もある 14),15). そこで本検討で は、微細加工処理により生じる結晶構造へのダメージを避けるた めに FePt 薄膜材料自体を微細加工・パターン化した後に熱処理を 行いL10規則合金化する手法を検討した. さらに、今回熱処理には 加熱時間が非常に短い急速昇温熱処理法を用いた. 我々はこれま でにPt/Fe連続薄膜に数秒間の急速昇温熱処理 (Rapid Thermal Annealing: RTA) を施すことによる, 40 kOe 以上の保磁力(H) を有する離散化した FePt 粒子群の形成を報告している. この熱処 理法では特殊な配向誘導用下地層や単結晶基板を用いずに, 熱酸 化Si基板上へ(001)優先配向した粒子群が作製可能である16-19. Fig. 1 に熱酸化 Si 基板上 Pt/Fe 連続膜の RTA 処理により 作製した FePt 微粒子群の一例として透過型電子顕微鏡に



Fig. 1 TEM planar view of FePt particles fabricated by RTA, average diameter (D_a), standard deviation of D_a (*StD*), relative *StD* (*RSD*), and histogram of particle diameter.

よる観察像と粒径毎の粒子数ヒストグラムおよび、平均粒 径 (Average Diameter : D_a), 粒径標準偏差 (Standard Deviation : *StD*), 相対粒径偏差 (Relative Standard Deviation : *RSD*)を示す¹⁶. D_a が 22.4 nm に対し*RSD*は 22.9%と粒径分散が大きく、微細加工していない連続膜を初期構 造とし RTA 処理により作製した粒子群は形状や体積、磁気特性の 分散が大きいことが課題であり、粒子サイズや形成位置の制御は 困難である. ナノスケールの磁性体ではその形状が実効的磁気異 方性に大きく寄与することも考えられ、粒子の体積や形状を揃え た粒子群を作製することが重要である.

本論文では、磁性ドットパターン作製方法として微細加工によ る微細構造欠陥の発生と、連続膜からの RTA による形成粒子形 状・体積の大きな分散という 2 つの課題点を解消することを目的 とし、まず、Pt/Fe 連続薄膜から均一体積の Pt/Fe ドットパターン を作製し、その後 RTA により規則合金化を促進する工程を実施し た.またこれらの磁性ドットの L10規則合金化に向けた RTA 条件、 磁気特性、形状分散につき検討を行った.

電子線描画法を用いた単分散 Pt/Fe ドットパターンの 作製工程

電子線描画法は電子線レジストに対して直接電子線を照射しパ ターンを形成する手法であり、数ナノメートルサイズのパターン を極めて高い精度で作製可能である. そのため電子線描画法に着 目し、単分散な Pt/Fe ドットパターンの作製を試みた. Fig. 2 に作 製工程の概要を示す. 基板洗浄として熱酸化 Si 基板をアセトン で 5 min. イソプロピルアルコールで 5 min. 超音波洗浄し, 170 ℃の高温槽で 10 min. 熱処理し, 乾燥させた. (a) レジスト塗 布:熱酸化 Si 基板上に anisol 液で希釈したポジ型レジスト剤 (ZEP520A: ZEP - A = 1:5) を滴下し, 500 rpm で 5 sec., 6000 rpm で 60 sec. スピンコートを行い 170°Cの高温槽で 10 min. 間 の熱処理により溶媒を蒸発し、厚さ35 nm のレジスト膜を形成し た.(b) 電子線描画:電子線描画装置を用い,加速電圧 50 kV,電流 値 100 pA, ドーズ量 140 µC / cm²にて一辺 50 nm の正方形パタ ーンを描画した. 描画後, (c) 現像: 室温下にて現像液 ZED - N50 に 60 sec. 浸し、マスクパターンを作製した. (d) 成膜: DC マグネ トロンスパッタ法により L10型 FePt のストイキオメトリとなる FePtの組成比 (Fe 原子数: Pt 原子数 = 50:50) を意図し Pt (2.11 nm) / Fe (1.64 nm) を積層した. 成膜は Ar 流量 35 sccm, Ar ガス



Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process. (a) Resist coat, (b) electron beam exposure, (c) developing exposed mask, (d) deposition of Pt/Fe by DC magnetron sputter, (e) Lift-off, and (f) RTA performed for Pt/Fe dots.



Fig. 3 SEM planar view of Pt/Fe dots fabricated by Liftoff method, average diameter (D_a), standard deviation of D_a (*StD*), and relative *StD* (*RSD*).

 圧 2×10⁻¹ Pa に設定した. その後, (e) リフトオフ:剥離液
 ZDMAC に浸すことでレジストを除去し,孤立した Pt/Fe (総膜厚 3.75 nm) ドットピッチ 100 nm の配列パターンを作製した.

Fig. 3 にリフトオフ後の Pt/Fe ドットパターンの走査型電子顕 微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)を用いて観察した表 面像を示す. Daは 64 nm, StDは 2.9 nm であり, RSD が 4.4%の Pt/Fe ドットパターンの形成を確認した.本検討に際し,作製ドッ ト数は磁化測定で用いる SQUID-VSM の最小感度 10⁸ emu に対 し 100 倍の磁気モーメント量となることを目指し, 1.6 mm 四方の 領域に 2 億 5600 万個とした.また上記 (a)~(e)の条件にて作製 することにより, 1.6 mm 四方の種々の領域において全面にわたり 同等のパターンが形成していることを確認した.

急速昇温熱処理法による微細加工 Pt/Fe ドットの L1。 合金化

第3項で述べたドットパターンに対する RTA 条件を検討する 上で,まず Pt/Fe 連続膜にて検討した RTA 条件について述べる. 我々がこれまで報告した RTA 法は真空雰囲気中にて,集光した赤 外線ランプ光を照射し試料を急速加熱する手法であり,光照射に よる加熱時間にて到達温度の制御を行っている.120~150°C / sec. の加熱速度で熱処理を施す際,膜厚 3.75 nm の Pt/Fe 連続薄膜は, 加熱を開始し約 2~3 sec. 間に連続膜から分離を開始し島状の粒 形態をとる.同加熱時間域にて低規則化度のL10型 FePt 合金が形 成可能である.総加熱時間が約3~5 sec. の条件にて,比較的孤立 したナノスケールの球状の粒子群が得られる時間領域がある.ま た、粒子サイズの減少とともに熱酸化 Si 基板へ埋没する現象を断 面 TEM 観察により確認し、報告している 17. ただし、高規則化度 の L10型 FePt 合金の形成には約5 sec. 以上の加熱時間を要する. 一方,約5~6 sec. の加熱行為に伴い,試料温度は約800 ℃と高温 になり、複数の粒子同士が結合し、比較的大きな粒へと粒形状が変 化する²⁰⁾. したがって RTA を用いて連続膜を粒子化する際, 連続 膜の分離過程や粒同士の結合が粒径分散の主因となる. RTA は短 時間の加熱処理だけでPt/Fe連続膜から高規則化度のL10型FePt ナノ粒子群を形成可能であるが、粒子サイズと結晶化を独立に最 適化できないことも課題であった. 以上述べたように RTA の加熱 時間,到達温度は粒子形状や結晶の規則化への寄与が大きく,規則 合金化を促す重要な要素である.

Pt/Fe ドットパターンの L10 規則合金化に向け, RTA の加熱時 間(theating)と到達温度(Tmax)に着目し、第3項に示す工程により Pt/Fe ドットパターンを作製した. 試料 (a) には $t_{\text{heating}} = 3.6$ sec. $T_{\text{max}} = 450^{\circ}$ C, 試料 (b) には $t_{\text{heating}} = 5.1$ sec. $T_{\text{max}} = 630^{\circ}$ C, 試料 (c) には theating = 6.7 sec. T_{max} = 800°C の RTA を施し、粒子形状・ 磁気特性につき評価を行った. Fig. 4 に熱処理前および, 熱処理後 (a), (b), (c) の各試料, それぞれの表面 SEM 像および, Da, StD, RSD を示す. Fig. 5 には原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) により観察した FePt ドットパターンのライ ンスキャン結果を示す. 測定には先端曲率半径が 10 nm のカンチ レバーを用いた.また,Fig.6にSEM・AFMにより観察した形状 像から得た統計データに基づき,熱処理前後にて粒子体積が保存 されるとの仮定のもと作製した平均的粒子形状モデルを示す. RTA 後のドット形状は、Tmax の増大とともにディスク形状から球 形状に変化することが明らかとなった.また、いずれの条件におい ても FePt ドット群に大きな配列の乱れは生じず, RTA 前の初期 配置を保存し、RSDが4%程度であることを確認した.連続膜から 粒子化した場合 (Fig. 1), RSD が 22.9% であるのと比較し 16,5分 の1程度にまで減少しており、微細加工を用いることで、大幅に粒 径分散を低減可能であることを示した. Fig. 7 に SQUID-VSM に より室温下 (300K) にて膜面垂直方向, 膜面面内方向に±70 kOe の範囲で磁場を印加し測定した磁化曲線を示す. いずれの微細ド ットパターン試料に対しても、磁化過程・形状の比較検討に十分な 総磁気モーメント量 (~10⁶ emu) にて磁化曲線が測定可能である ことを確認した.以下試料毎の特徴を述べる. 試料 (a) は RTA 後 もドットの形状はほとんど変化せず, Da が約 62.5 nm, 高さ約 5.0 nm のディスク形状であり、磁化曲線は軟磁性を示した. また Fig. 7 (a) - 2 に示す±10 kOe 印加磁場範囲の磁化曲線より、作製した ドット群は面内磁気異方性を示すことがわかる. 試料 (b) は RTA 後 FePt ドットの Daが 42%減少し、高さ方向に 270% 増大した. 形 状像より得た寸法から楕円球形状と近似し、熱処理前の体積から 熱酸化 Si 層に埋没した割合を算出した結果は 30%程度である. さ らに Heが5kOe となり、著しい Heの増大を確認した. また膜面垂 直方向磁場印加時の M./M. (M.: 残留磁化, M.: 飽和磁化) は 0.66



Fig. 4 SEM planar view of FePt dots before annealing (Lift-off) and with annealing of (a) $T_{\text{heating}} = 3.6$ sec. and $T_{\text{max}} = 450^{\circ}$ C, (b) $T_{\text{heating}} = 5.1$ sec. and $T_{\text{max}} = 630^{\circ}$ C, and (c) $T_{\text{heating}} = 6.7$ sec. and $T_{\text{max}} = 800^{\circ}$ C.



Fig. 5 Line scan profile of AFM imaging along FePt dot array for various annealing conditions (a)–(c).



Fig. 6 Average shape models of FePt dot estimated from SEM and AFM images.



Fig. 7 In-plane and out-of-plane magnetization curves of FePt dots measured at 300 K for various annealing conditions (a)-(c).

を示した.以上より試料 (b) の FePt ドット群は低規則化度の L10 型 FePt 規則相の形成初期段階であると言える. 今回最も高い温度 $T_{max} = 800$ °Cまで加熱した試料 (c) において, D_a は 60%減少し, 26.7 nm にまで収縮し,高さ方向に 300%増大する最も大きな形状 変化が生じた.ドットは球形状に近づき 67%程度熱酸化 Si 層に埋 没していることが算出できる.試料 (c) の磁化曲線より H_a は 16 kOe にまで増大し,膜面垂直方向磁場印加時の M_c / M_a は 0.66 で あり,試料 (b) と同等の値を示した.よって T_{max} の増大により,高 い規則化度の L10型 FePt 合金の形成が促進したと言える.以上よ り,微細加工した後に RTA を施すことで, RSD が 4%程度と分散 が小さい粒子群を形成可能であることを明らかとした.また高温 に達する RTA 条件 ($t_{heating} = 6.7 \, \text{sec.}, T_{max} = 800$ °C) においてもド ット配列に乱れを生じることなく,規則合金化は最も促進され, H_a が 16 kOe の硬磁気特性を示した.

硬磁気特性を示した試料 (c) においても磁化曲線には比較的広 い磁化遷移領域(印加磁場 0~30 kOe)が見られ、各磁性ドット の磁化反転磁界に分散を生じているものと考えられる. パターン 化した磁性ドットは磁気的に独立しており、SQUID-VSM を用い たマクロ計測で得られる磁化曲線は各粒子の単純な合計で示され るため、各粒子に着目した磁気特性分散の起源を検討するのは困 難である. そこで局所領域の磁気像を観察することで, 各粒子の磁 気特性分散の要因を検討した.比較的硬磁気特性を示した試料 (c) の粒子群に対し、磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscope: MFM)を用い局所的な領域の磁気像観察を行った. 観察試料は基 板面に対し膜面垂直方向に磁場を70kOe印加した後, 無磁場印加 環境下にて MFM により粒子群の残留磁化の磁気像を観察した. Fig. 8 (a) に粒子群の形状像と残留磁化の磁気像を示す. Fig. 8 (b) に形状像と磁気像の同位置におけるラインスキャン結果を示す. Fig, 8(a)の磁気像は主として2種類の濃淡領域で表され、粒子毎 で異なるコントラスト分布を生じていることから粒子毎で異なる 磁化状態であると言える. 単磁区化した磁性粒子の磁化容易軸が 膜面垂直方向に向いている際に観察される、濃部、淡部で表される パターンや、膜面面内方向を向いている際、両磁極が並んで観察さ れる、いわゆるバイドメインパターンも観察された. Fig. 8 (b) のラ



Fig. 8 AFM and MFM images and line scan profiles of those images along FePt dot array of sample (c). Magnetization was initialized at +70 kOe.

インスキャン結果より、コントラスト差や分布、形状像と位相像の 極値の位置のずれにより磁化の向きが推測でき、これは粒子毎で 様々である.このことから、磁化容易軸が様々な方位に配向した粒 子群であることが示唆される.これは Fig. 7 (c) のマクロ計測結果 が等方的な磁化曲線を示したこととも対応する.以上磁化反転磁 界分散の主因の1つとして各粒子の磁化容易軸分散であることが 示唆された.したがって各粒子の磁気特性を単分散化するために は、各粒子の磁化容易軸の配向方位の分散を低減することが課題 である.

5. FePt ドット群の磁化容易軸配向分散低減を目的とした FePt 組成比検討

第4項にて磁化反転磁界分散の主因の1つとして磁化容易軸分 散の存在が示唆されたことから、全粒子群の磁化容易軸を一方向 に揃えることが課題となった.

これまでに FesoPtso に対し,数 at. % Fe 過多の組成比となるよう積層した Pt/Fe 連続薄膜に RTA を施すことで,高保磁力化,規則度が向上するとともに,膜面垂直方向に(001)優先配向化が促進するとの知見を得ている¹⁰.そこで,Fe 過多の組成比にて Pt/Fe ドットを作製し RTA を施すことで,全粒子の磁化容易軸の膜面垂 直方向への配向化を試みた.

第3項に示す Fig. 2 の作製手順にて Pt/Fe (総膜厚:3.75 nm, 積 層組成比 Fe: Pt = x: 100 · x)を成膜し、ドットパターンを作製し た. 前述の知見 ¹⁰ より x=50, 55, 57, 60 at. %の Fe 過多となる積 層条件にて検討した. RTA は第4項にて比較的硬磁気特性を示し た試料 (c) $t_{heating}$ = 6.7 sec. T_{max} = 800°C と同条件にて行った. Fig. 9 に各積層組成比 (x=50, 55, 57, 60 at. %) にて作製した Pt/Fe ド ットに RTA を施した後の粒子群の表面 SEM 像および,算出した D_a , *StD*, *RSD* を示す. 粒子化はおおむね組成比に依存せず,各試 料において D_a は約 26 nm, *StD* は 1 nm, *RSD* は 4%程度の粒子 群が形成された. Fig. 10 に室温下にて膜面垂直方向及び膜面面内 方向に土70 kOe の範囲で磁場を印加し測定した磁化曲線を示す. なお,後述する方法にて可逆応答成分を補正し、非可逆応答成分の みを抽出したものである. Fe 組成比の増加とともに, H_a の増大傾 向が見られ, x=60 at. %にて最大の H_a (36 kOe) を得た. FePt ナ



D_a: 26.8 nm *RSD*: 4.1% *D_a*: 26.3 nm *RSD*: 3.4%

Fig. 9 SEM planar view of FePt dots for different composition ratios of $Fe_xPt_{100 \cdot x}$. (x = 50, 55, 57, 60 at. %) average diameter (D_a), and relative *StD* (*RSD*).

ノ粒子は保磁力と規則化度が単調な増加関係であることが示され ており²⁰,粒子群全体の規則化度向上が示唆される.また x=55at. %以上で $M_{\rm e}/M_{\rm s}$ が 0.9 と高い値を示し,磁気モーメント量で 90%以上の粒子が膜面垂直方向に配向した磁化状態が保持されて いると言える.これまで Pt/Fe 連続薄膜に RTA を施し作製した FePt 微粒子群では、本組成比検討範囲 (x=50,55,57,60 at. %) において印加磁場が 0 kOe 付近にて軟磁性を示す磁化成分が確認 されたが¹⁶⁹, Pt/Fe ドットに RTA を施し,作製した粒子群ではい ずれの組成比においても全体が硬磁気特性を示した.Fig.10 より 残留磁化量に関する膜面垂直および面内方向成分の比 ($M_{\rm r}$ $_{\perp}: M_{\rm fl}$) がそれぞれ x=50 では $M_{\rm r}$: $M_{\rm fl}$ = 1.0:1.0, x=55 で は $M_{\rm r}$: $M_{\rm fl}$ = 1.7:1.0 であったことから、今回検討した組成比で は、x=55 にて最もその割合が大きく、全磁化量の約4分の3が垂 直磁化成分を占める.

いずれの組成比で作製した試料においても磁化反転磁界に分散 を有する. 今回最も大きな Heと Meを得た x=60 at. %の試料を用 いて, 試料のマクロ磁化計測および, 各粒子の局所的な磁気像観察 の2種の実験から、粒子群の磁化反転磁界分散の要因を検討した. 膜面垂直および面内方向に磁場を印加し測定した磁化曲線を Fig. 11 (a) に示す. Fig. 11 (a) に示す磁化曲線より,磁化反転側 へ印加磁界を増大するにつれ,磁化値に大きな変化を生じ る範囲(例えば磁気ヒステリシスループの第2象限)にて, 一旦磁場を0kOeに戻す過程の磁化計測を行うことで主に 回転磁化に由来すると考えられる可逆応答成分の磁化率を 求め,全体から除くことで非可逆応答成分のみのヒステリ シス曲線を求めた結果を Fig.11 (b) に示す. また, MFM を 用いて残留磁化分布に由来する磁気像を観察した. 膜面垂 直方向に磁場を 70 kOe 印加した後, 無磁場印加環境下での 磁気像観察結果を Fig. 12 (a) に示す. また, Fig. 11 (b) の膜 面垂直方向の磁化特性において高い Hc, Mrを示すとともに,







Fig. 11 (a) In-plane and out-of-plane magnetization curves of FePt dots measured at 300 K for x = 60 at.%.
(b) Magnetic irreversible component of (a).



Fig. 12 AFM and MFM images and line scan profiles of those images along FePt dot array of of sample (x = 60 at. %). Magnetization was initialized at +70 kOe.

膜面垂直方向の残留磁化と膜面面内方向の残留磁化の比は Mr⊥: Mr//=1.7:1.0 である. よって, MFM 像より各粒子の濃 淡が揃っていることから、単磁区化していると仮定すると、 全ドットパターンの約3分の2が膜面垂直方向に磁化容易 軸を有し、磁化反転磁界が15kOe以上の特性を示したもの と言える. Fig. 12 (b) に形状像と磁気像の同位置のラインスキャ ン結果を重ねたグラフを示す. 前述の x=50 at. %にて作製した試 料の MFM 像 (Fig. 8 (a)) では主として 2 種類のコントラストの 濃淡領域が見られたが、x=60 at. %の試料では主として濃い領域 が確認された. x = 50 at. % の場合と比較し, 形状像の極大値と位 相像の極大値のそれぞれの位置の差はほぼ等しく, 各粒子に対応 する位置での位相値は、同等であることから、磁化の向きが揃って いるものと言える. 一方, 形状・位相像の極大値の位置ずれやコン トラストの差が高く生じている粒子も複数個確認でき、磁化容易 軸が膜面垂直方向から傾いた粒子も依然として存在することが示 されるが, Fig. 11 から示される程ではない. このことから試料中に 磁化容易軸を膜面面内方向に有する領域の存在が示唆されるが、 Fe 過多の組成比とすることで膜面垂直方向に向いた磁化状態が保 持される粒子を多く形成するとともに磁化容易軸の配向方位の分 散の低減が可能であることが示された.

さらに微細加工を用いて作製したドットパターン群の、磁化反 転特性の分散を評価した.最も反転磁界幅が小さいx=55 at.%の 試料の磁化測定結果から、2kOe の磁場変化ステップ ΔH 毎の磁化 変化量 ΔM 、飽和磁化 M。および総粒子数から、 ΔH 毎の磁化反転 粒子数 (Number of magnetization reversal particles : N_{mp})の見 積もりを行った.各粒子の磁気モーメントが等しいとの仮定のも と、粒径分散が4%程度と分散が小さいことから各粒子の体積も等 しいと仮定し、以下の式(1)より256,000,000 個のドットパターン からなる試料において、 ΔH 毎で磁化反転した粒子数を算出した.

$N_{\rm mrp} = (\Delta M / 2M_{\rm s}) \times 256,000,000.$ (1)

式(1)を用い, 膜面垂直方向の印加磁場に対する磁化曲線の非 可逆応答した成分から算出した磁化反転粒子数のヒストグラムを Fig. 13 に示す.また Table 1 に, 既報告である Fe 過多の組成比に



Fig. 13 Histogram of estimated number of reversed FePt dots for x = 55 at. % sample.

 Table 1 Comparison of shape and magnetic dispersion of FePt particles.

Initial structure of Pt/Fe before RTA	Continuous film	Microfabricated dots
D _a (nm)	22.4	26.4
StD(nm)	5.13	1.1
RSD(%)	22.9	4.2
Average H _{sw} (kOe)	46.7	28.3
$StD of H_{\!\! m sw}$ (kOe)	26.3	7.7
$RSD of H_{\!\! m sw} ({ m kOe})$	56.2	27.2

て Pt/Fe 連続膜へ RTA を施すことにより作製し, 膜面垂直方向に 高い磁気異方性が発現した粒子群の粒径および磁化反転磁界分散 と ¹⁶, 今回 x = 55 at. %で作製したドットパターン群の D_a, StD, RSD および平均磁化反転磁界 (Average H_{sw}) と磁化反転磁界偏 差 (StD of H_{sw}), 相対磁化反転磁界偏差 (RSD of H_{sw}) をヒストグ ラムより算出した結果を示す. 従来手法では、相対磁化反転磁界偏 差は 56.2%であり, 今回の手法を用いることで半分以下にまで減 少した. 微細加工の後 RTA 処理を施す作製法によって粒径分散だ けでなく磁化反転磁界分散も低減可能であることを明らかにした. また,自己組織化ポリマーを用いたパターンド媒体作製の 試みにおいて (ドット直径 8 nm, 保磁力 6 kOe のドットパ ターン) 磁化反転磁界分散が 21%との報告 ¹⁴⁾ もあり, 今 回作製した x=55 のパターンと同程度の磁化反転磁界分散 である.

6. まとめ

本論文では同等の特性の粒子群を数億個程度作製し、マクロ磁 化計測により1ドットに相当する磁気特性を見積もるという着想 に基づき、数億個の単分散 L10-FePt 磁性微粒子群作製につき検討 を行った.電子線リソグラフィ技術を用いて均一に Pt/Fe ドット を作製し、L10規則合金化に向けた RTA 条件、磁気特性、形状分散 につき検討を行った.微細加工により作製した Pt/Fe ドットパタ ーンに加熱時間 6.7 sec.で 800℃まで急速加熱する RTA を施すこ とで、粒径が 26.7 nm, RSDが 4.4%程度と分散が小さい粒子群を 形成した.微細加工を用いない連続膜から粒子化した場合の RSD と比較し5分の1程度にまで減少した.また熱処理時間の増加お よび、温度上昇に伴い Hc は16kOeにまで増大し、L10規則相の形 成が促進されていることを示した.しかしながら、MFM よる局所 計測により、磁化容易軸の配向方位に分散が有することが明らか となり、課題となった.

これに対し, Fe 過多の組成比にて Pt/Fe ドットを作製し RTA を 施すことで,全粒子の磁化容易軸の膜面垂直方向への配向化を試 みた. Fe 過多の各試料は D_a が約 26 nm, RSD が 4%程度の粒子 群が形成した.また Fe 組成比増加とともに,粒子群の H_c の増大傾 向が見られた. x = 60 at. % の粒子群は膜面垂直方向の残留磁化と 膜面面内方向の残留磁化の比が $M_{r_{\perp}}$: $M_{r/I} = 1.7:1$ であるため,全 ドットパターンの約 3 分の 2 が膜面垂直方向に磁化容易軸を有し, 90%の粒子が 15 kOe 以上の磁化反転磁界を示したものと言える. さらに MFM よる局所計測により,試料中に磁化容易軸を膜面面 内方向に有する領域の存在が示唆されるが, Fe 過多の組成比とす ることで膜面垂直方向に向いた磁化状態が保持される粒子を多く 形成するとともに磁化容易軸の配向方位の分散の低減が可能であ ることが示された.

従来手法で作製した試料と比較し、RTA 微細加工を用いること で、相対磁化反転磁界偏差は半分以下にまで減少した. 微細加工の 後RTA処理を施す作製法によって粒径分散だけでなく磁化反転磁 界分散も低減可能であることを明らかにした.

謝辞 本研究の一部は情報ストレージ研究推進機構の助成 および文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業 (S1311020)の助成により行った.

References

1) Road map of Advanced storage technology consortium (2016). 2) S. Iwasaki et al., IEEE Trans. Magn., MAG - 13, 1272 (1977). 3) M. H. Kryder et al., Proc. IEEE., 96, 1810 (2008). 4) J.G. Zhu et al., IEEE Trans. Magn., 44, 125 (2008). 5) R. L. White et al., IEEE Trans. Magn., 33, 990 (1997). 6) T. R. Albrecht, IEEE Trans. Magn., 51, 5 (2015). 7) S. Y. Chou et al., J. Appl. Phys., 76, 6673 (1994). 8) C. Vogler et al., Appl. Phys. Lett., 108, 102406 (2016). 9) D. Weller et al., IEEE. Trans. Magn., 36, 10 (2000). 10) R. M. H. New, et. al., J. Vac. Sci. Technol. B, 12, 3196 (1994).11) N. Kikuchi et al., Mag. Soc. Jpn., 17pC-10 (2002). 12) A. D. Kent et al., J. Appl. Phys., 76, 6656 (1998). 13) W. Wernsdorfer et al., J. Appl. Phys., 78, 7192 (1995). 14) A. Kikitsu et. al., IEEE Trans. Magn., 49, 693 (2013). 15) D. Wang et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 195008 (2008). 16) K. Miyoshi et al., Technical Meeting on "Magnetics", IEEE Japan, MAG - 18, 27 (2017). 17) Y. Itoh et al., Jpn. J.Appl. Phys., 43, 8040 (2004). 18) A. Itoh et al., J. Magn. Soc. Jpn., 36, 62 (2012). 19) A. Itoh. et al., 'IEICE technical report. Magnetic recording.", **105**, 13 (2005). 20) A. Itoh, et al., J.Magn. Soc. Jpn., 36, 62 (2012). 21) H. Sakuma, et al., J. Magn. Mat. 300, 284 (2006).

2018年10月15日受理,2018年11月30日再受理, 2019年1月9日採録