

L1₀-FePt 系ナノ構造磁性薄膜の低温形成と次世代超高密度化

研究代表者 豊橋技術科学大学電気・電子工学系 教授 井上光輝

キーワード：FePt 薄膜，急速熱処理，表面粗さ，基板材料

1. はじめに

CuAu I 型(L1₀)FePt 合金は、c 軸方向に Fe 原子と Pt 原子が層状に構成され、高い結晶磁気異方性を示す材料であり、耐食性にも優れていることから薄膜化することで次世代の磁気記録媒体への応用に向けて盛んに研究が行われている⁽¹⁾。一般に、スパッタリングなどの気相冷却法で薄膜を形成する場合、Fe 原子と Pt 原子がランダムに構成した準安定相である面心立方構造(fcc)構造をとり、高結晶磁気異方性を示さない。L1₀規則構造を得るためには一般に 500 °C 以上の高温での熱処理が必要とされる⁽²⁾。これは、基板材料の選択性、結晶粒の成長などの面から非常に都合が悪く、実用化に向けての大きな問題となっている。

近年、FePt 薄膜の L1₀ 構造への規則化温度を低減するために、Fe/Pt 多層膜⁽³⁾、高スパッタガス圧中での成膜⁽⁴⁾、下地層の導入⁽⁵⁾、第三元素の添加⁽⁶⁾などの研究が行われ、規則化開始温度を 100 °C 以上低減できることが報告されているが、これでもまだ低コストの軟ガラスや樹脂製の基板材料を用いるためには、十分に低い温度ではない。また、媒体ノイズ低減の観点から研究が進められている FePt-SiO₂ などの絶縁体との複合材料の場合、規則合金化にはさらに高い熱処理温度が必要であることが報告されており⁽⁷⁾、さらなる規則化温度低減へのブレイクスルーが望まれている。

そこで本研究は従来の規則化温度を低減する研究とは発想を変え、実効的に低温で L1₀ 規則合金化できる熱処理方法を構築することを目的とし、FePt、FePt-SiO₂ 薄膜の規則構造化に伴う磁気特性、結晶構造、表面状態を調査した。

2. 実験方法

FePt 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ装置(島津製作所製：HSR-551)を用い、 1×10^{-7} Torr 以下まで真空排気後、Fe ディスク上に Pt チップを均一に配置した複合ターゲットによって、Corning #7059 上に室温で成膜した。また、FePt-SiO₂ 薄膜は、FePt 複合ターゲットと SiO₂ ターゲットを用いて二元同時スパッタ法により成膜した⁽⁸⁾。成膜中の Ar ガス圧は、 8×10^{-3} Torr 一定とした。膜厚は 50 nm (FePt 薄膜)、100 nm (FePt-SiO₂ 薄膜)とした。成膜後の試料は、 5×10^{-6} Torr 以下まで真空排気後、急速熱処理装置を用いて様々な条件で熱処理を施した。急速熱処理装置の概観を図 1 に示す。水冷された Cu サンプルホルダー上にサンプル、グラッシーカーボンを乗せ、グラッシーカーボンに赤外線を照射し FePt 薄膜に熱を伝える間接熱処理構造になっている。温度はできるだけ精度よく測定するため、グラッシーカーボン上

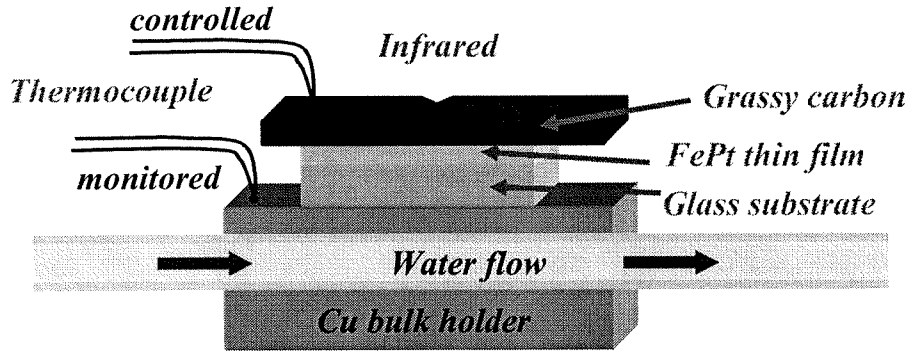


図1 急速熱処理装置

と Cu サンプルホルダー上の 2 点を同時計測した。通常の熱処理は SUS 製のサンプルホルダーを使用し、昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 30 min に固定して熱処理温度のみを変化させた。結晶構造、表面状態は X 線回折 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM) により調べた。試料の直流磁気特性評価には最大印加磁界 $H_m = \pm 26\text{ kOe}$ の試料振動型磁力計 (VSM) を用いた。各試料はエネルギー分散型分光器 (EDS) による組成分析の結果 $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$ 、 $(\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44})_{0.83}(\text{SiO}_2)_{0.17}$ であった。

3. 実験結果

3.1 通常の熱処理で形成した FePt、FePt-SiO₂ 薄膜

図 2 に通常の熱処理を施したときの FePt 薄膜の X 線回折結果を示す。FePt 薄膜においては $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の熱処理によって L_{10} -FePt(001)、(110)の回折線が現れ、規則合金化が確認された。また、規則合金化に伴って保磁力 H_c は 10 kOe 近くまで増加した(図 3)。同じように

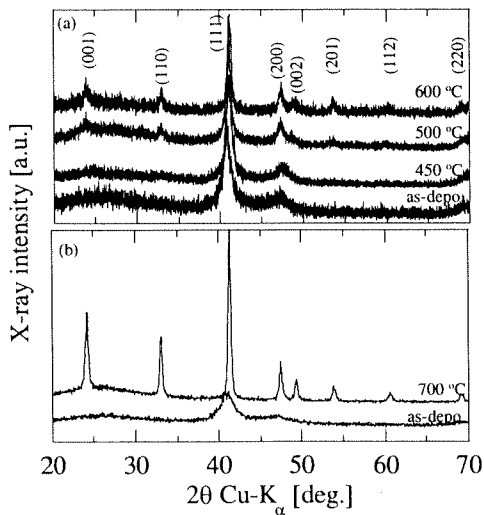


図2 熱処理温度を変化させたときの FePt、FePt-SiO₂ 薄膜の X 線回折結果

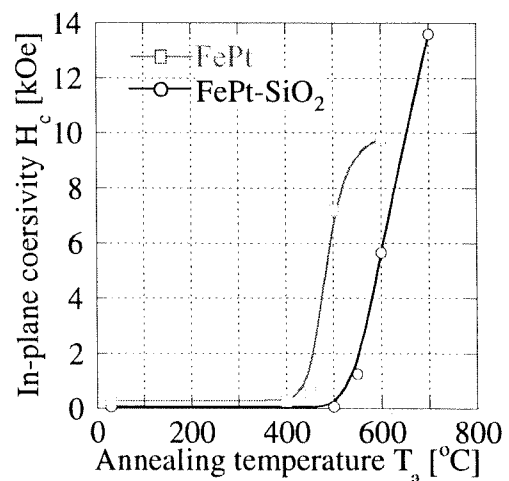


図3 通常の熱処理を施したときの面内保磁力の変化

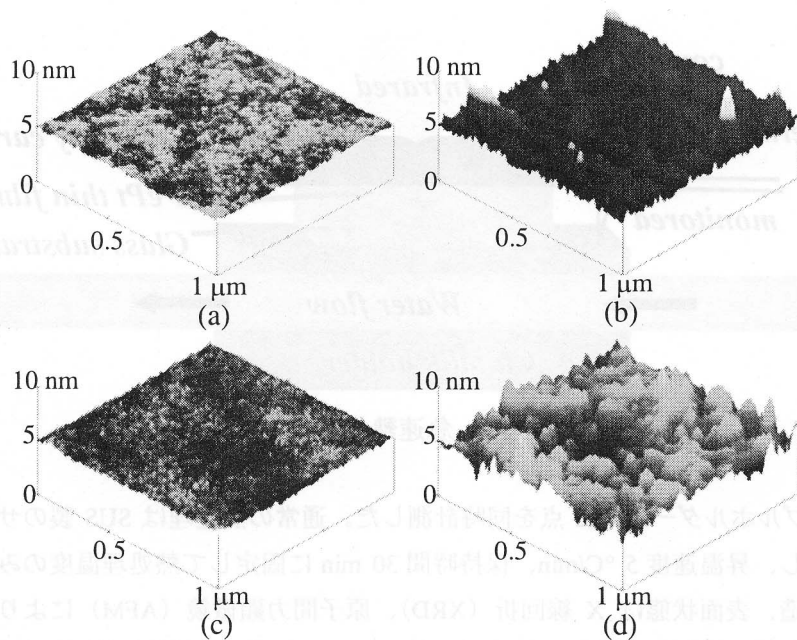


図4 熱処理前後における表面状態。FePt 薄膜 ((a) 成膜後の fcc 構造, (b) 熱処理後の L1₀ 化) と FePt-SiO₂ 薄膜 ((c) 成膜後の fcc 構造, (d) 熱処理後の L1₀ 化)。

FePt-SiO₂ 薄膜においても約 600 °C の熱処理で規則合金化し、700 °C の熱処理では 13 kOe を超える保磁力を示した。これらの結果は他の報告ともほぼ一致している^{(2),(7)}。図4に成膜後と熱処理後の表面状態を示す。成膜後においては非常に平坦であった FePt、FePt-SiO₂ 薄膜が、熱処理によって表面粗さが増加しているのがわかる。これは規則合金化に伴い原子拡散、結晶粒成長が起こったためと考えられる⁽⁹⁾。また、FePt-SiO₂ 薄膜は熱処理温度が FePt 薄膜よりも 100 °C 高いため結晶粒成長がより進行し、表面粗さが増加している。

3.2 急速熱処理で形成した L1₀-FePt、L1₀-FePt-SiO₂ 薄膜

急速熱処理装置で熱処理を施したときの FePt 薄膜の保磁力の変化と、その際の Cu サンプルホルダーの温度を図5に示す。熱処理条件は昇温速度 50, 100, 150 °C/sec、保持時間 30 sec とし、熱処理温度を変化させた。急速熱処理を行うと、通常の熱処理と比べ規則化温度が 200-300 °C 高くなることがわかった。これは、熱処理時間が極端に短いために、原子拡散を引き起こすために通常よりもさらに高い温度での熱処理が必要になったものと考えられる。実験結果からも、昇温速度を速くする(熱処理時間を短くする)と規則化温度はさらに高くなっている。最も速い昇温速度である 150 °C/sec の場合では 9 kOe の保磁力を得るために 870 °C での熱処理が必要であった。しかし、興味深い点として、このときのガラス基板の温度を間接的に示す Cu サンプルホルダーの温度は同図に示すように、いずれの条件においても 100 °C 以下に抑えることができていた。本実験で用いている Cornig#7059 の軟化点は約 840 °C であるが、軟化点を越えた熱処理でも変形を起こさなかった。このことから、

急速熱処理を施すことによって下地基板の温度を実効的に熱処理温度以下に抑えつつ FePt 薄膜を L1₀ 規則合金化できる可能性があることがわかった。現在、軟化点がさらに低い軟ガラスに基板を変えて同様の実験を試みている。

図 6 に成膜後(fcc 不規則構造)と急速熱処理後(L1₀ 規則構造)の FePt、FePt-SiO₂ 薄膜の表面状態を示す。図 4 に示した通常の熱処理の場合の表面状態と比べ、表面粗さが低減されていることがわかる。さらにこの現象は、昇温速度を速くするほど顕著に現れ、昇温速度 150 °C/sec において最も表面粗さが低減し、成膜後とほとんど変わらない状態であった。

次に、規則化温度がさらに高い FePt-SiO₂ 薄膜の規則合金化を試みた。図 7 に FePt-SiO₂ 薄膜の熱処理

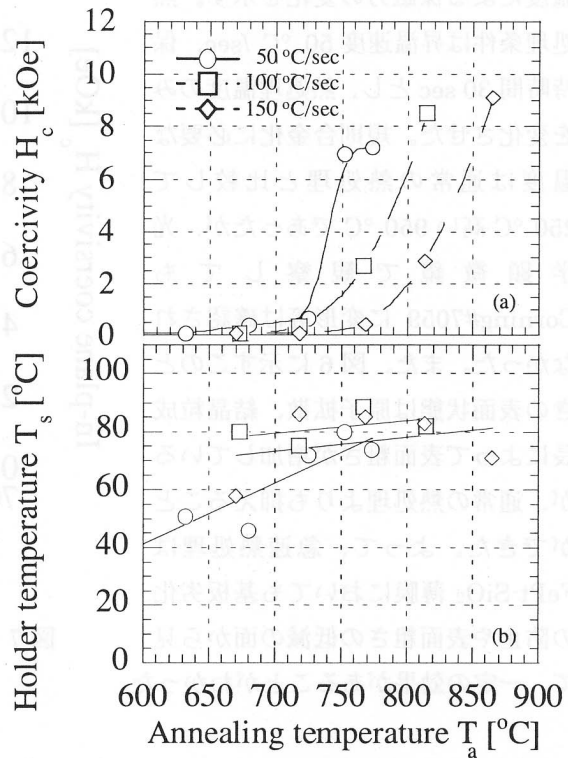


図 5 急速熱処理の効果

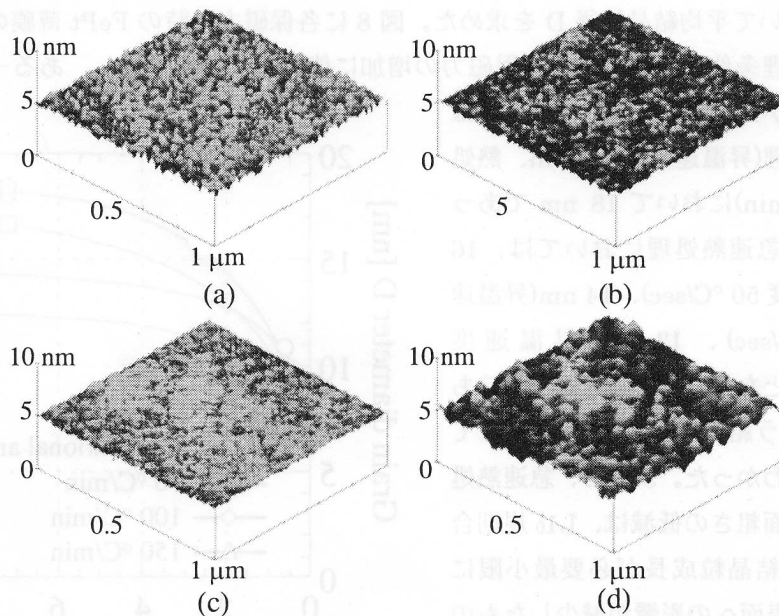


図 6 急速熱処理によって形成した L1₀-FePt 薄膜 (昇温速度(a) 50 °C/sec, (b) 100 °C/sec, (c) 150 °C/sec)、L1₀-FePt-SiO₂ 薄膜 (昇温速度(d) 50 °C/sec) の表面状態

温度による保磁力の変化を示す。熱処理条件は昇温速度 50 °C /sec、保持時間 30 sec とし、熱処理温度のみを変化させた。規則合金化に必要な温度は通常の熱処理と比較して 250 °C 高い 950 °C であったが、光学顕微鏡で観察しても Corning#7059 に変形等は確認されなかった。また、図 6 に示すこのときの表面状態は原子拡散、結晶粒成長によって表面粗さが増加しているが、通常の熱処理よりも抑えることができた。よって、急速熱処理は FePt-SiO₂ 薄膜においても基板劣化の防止や表面粗さの低減の面から見て、一定の効果があることがわかった。

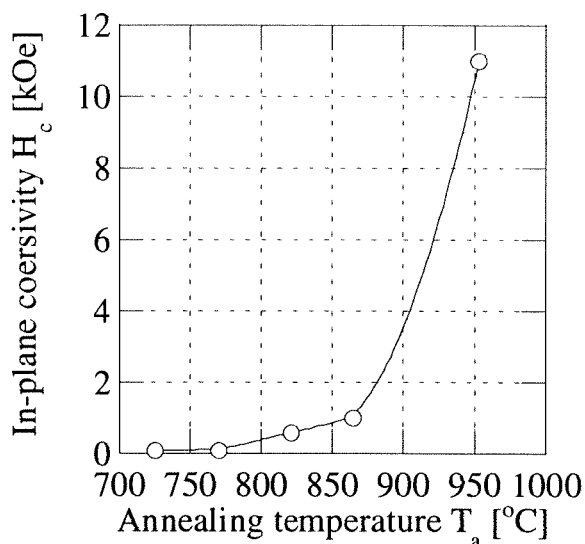


図 7 急速熱処理による面内保磁力の変化

3.3 結晶粒径の検討

以上の結果から推察すると、急速熱処理を施した FePt 薄膜は通常の熱処理と比較して結晶粒成長が抑制されていると考えられる。そこで、XRD の FePt(111)回折線から Scherrer の式⁽¹⁰⁾を用いて平均結晶粒径 D を求めた。図 8 に各保磁力の時の FePt 薄膜の結晶粒径の変化を熱処理条件ごとに示した。保磁力の増加に伴い結晶粒は増大し、ある一定の値で飽和する傾向が見られた。また、その値は通常の熱処理(昇温速度 5 °C/min、熱処理時間 30 min)において 18 nm であった。一方、急速熱処理においては、16 nm(昇温速度 50 °C/sec)、14 nm(昇温速度 100 °C/sec)、12 nm(昇温速度 150 °C/sec)となり、通常の熱処理よりも熱処理に伴う結晶粒成長を抑制されていることがわかった。よって、急速熱処理による表面粗さの低減は、L1₀ 規則合金化に伴う結晶粒成長が必要最小限に抑えられ、表面への影響が減少したものと考えられる。

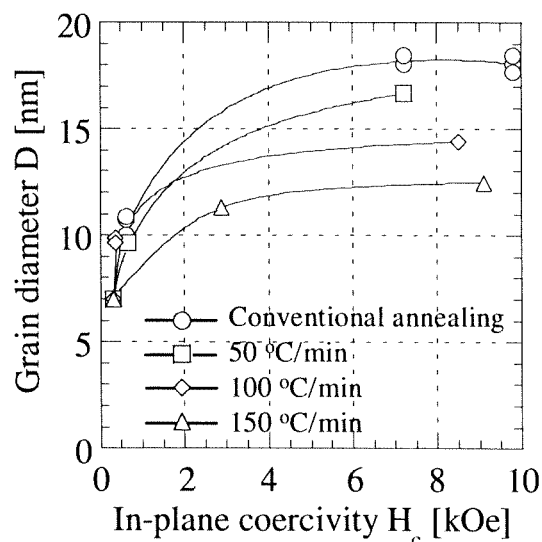


図 8 保磁力の増加に伴う結晶粒径の変化

4. まとめ

我々は、熱処理温度が実用化への大きな障壁となっている FePt 薄膜を、実効的に低温で規則合金化させる熱処理方法を構築することを目的として研究を行い、以下の結果を得ることができた。

1. 急速熱処理装置を用いることで、L1₀-FePt 薄膜を形成することができた。また、その際の基板温度はグラッシーカーボンの熱を薄膜に伝える間接熱処理方式にし、サンプルホルダーを水冷することによって実効的に熱処理温度以下に抑えることができ、基板の変形、劣化は確認されなかった。
2. 急速熱処理で形成した L1₀-FePt 薄膜は通常の熱処理と比較して表面粗さが低減できることがわかった。表面粗さが顕著に増大した FePt-SiO₂ 薄膜においてもある程度抑えることができた。また、昇温速度を速くして熱処理時間を短くするとその効果はより見られた。
3. FePt(111)回折線から Scherrer の式を用いて求めた平均結晶粒径 D は、表面粗さの低減に伴って減少した。これは、熱処理時間が極端に短いため、L1₀ 規則合金化に伴う結晶粒成長が必要最小限に抑えられたものと考えられる。

今後、我々も報告している既存の第三元素添加効果⁶⁾などの規則化温度低減方法を併用することで L1₀-FePt 薄膜を軟化点の低い基板でも形成できるよう実験を行っている。これらの結果は実用化に際して材料を問わず非常に有効な手段であると思われる。

さらに、この方法によって作製した L1₀-FePt、L1₀-FePt-SiO₂ 薄膜は、次世代の磁気記録媒体への応用が期待できる。

参考文献

- (1) 島田寛, 深道和明:「白金族磁性合金の高密度記録媒体および高機能磁気素子への応用」, までりあ, Vol.40, 3, pp. 247 (2001)
- (2) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices", *SCIENCE*, Vol.287, pp. 1989 (2000)
- (3) C. P. Luo and D. J. Sellmyer: "Magnetic Properties and Structure of Fe/Pt Thin Films", *IEEE Trans. Magn.*, Vol.31, pp. 2764 (1995)
- (4) T. Suzuki, K. Harada, N. Honda and K. Ohuchi: "Preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular magnetic recording media", *J. Magn. Mag. Mat.*, Vol.193, pp. 85 (1999).
- (5) Y-N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth: "Effects of Ag underlayers on the microstructure and magnetic properties of epitaxial FePt thin films", *J. Appl.Phys.*, Vol. 89, pp. 7068 (2001)
- (6) 高橋一摩, 西村一寛, 内田裕久, 井上光輝:「L1₀-FePt 系合金薄膜の形成温度の低減」, 電気学会マグネティックス研究会資料, Mag-03-2, pp.7 (2003)
- (7) C. P. Luo and D. J. Sellmyer: "Structural and magnetic properties of FePt:SiO₂ granular thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.75, pp. 3162 (1999)
- (8) 相牟田京平, E. Gan'shina, 西村一寛, 内田裕久, A. Granovski, 井上光輝:「FePt-SiO₂ グラニューラー薄膜の磁気抵抗効果と磁気光学効果」, 電気学会マグネティックス研究会資料, Mag-03-127, pp.1 (2003)
- (9) T. Saito, O. Kitakami and Y. Shimada: "Grain growth and L1₀ ordering in FePt-SiO₂ granular films", *J. Magn. Mag. Mat.* Vol. 239, pp.310 (2002)
- (10) 村松源太郎訳:「X線回折要論」, アグネ社, pp. 91(1980)