

FePt系磁気記録媒体とホイスラー合金磁気抵抗素子開発
を目指したナノ構造制御

城山 泰祐

2020年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科 博士論文

博士（工学）

FePt系磁気記録媒体とホイスラー合金磁気抵抗素子開発
を目指したナノ構造制御

城山 泰祐

物質・材料工学専攻

目次

第 1 章 序章	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究のテーマ①磁気記録媒体の高密度化に関する研究	2
1.2.1 現在の垂直磁気記録媒体	2
1.2.2 高密度化への問題点	3
1.2.3 熱アシスト方式と FePt 媒体	5
1.2.4 熱アシスト用高密度磁気記録媒体に求められる特性	9
1.2.5 これまでの $L1_0$ -FePt 磁気記録媒体関連研究と本研究の課題	10
1.2.6 本研究テーマ①の目標とアプローチ	13
1.3 本研究のテーマ②読み取り磁気ヘッドの高感度化に関する研究	14
1.3.1 現在の読み取り用磁気ヘッド	14
1.3.2 読み取り用磁気ヘッドの問題点と CPP-GMR 素子	16
1.3.3 磁気記録の高密度化に対して、読み取り磁気ヘッドに求められる特性	17
1.3.4 CPP-GMR の原理と高スピン分極材料	18
1.3.5 読み取りヘッド向け CPP-GMR 素子の先行研究と本研究の課題	19
1.3.6 本研究テーマ②の目標とアプローチ	20
1.4 本研究の目的と本論文の構成	20
第 2 章 実験方法	21
2.1 テーマ①磁気記録媒体作成と特性評価	21
2.1.1 FePt 磁性薄膜の作成	21
2.1.1.1 Glass/ a -NiTa/ pc -MgO 下地層試料作成	21
2.1.1.2 FePt-X (酸化物非磁性材料) 層製膜	22
2.1.1.3 FePt-C 層製膜	23
2.1.2 FePt 磁性薄膜の特性評価	24
2.1.2.1 FePt 磁性薄膜の磁気特性評価	24

2.1.2.2	X線回折	24
2.1.2.3	FePt 磁性薄膜の透過型電子顕微鏡解析	25
2.1.2.4	表面平坦性	26
2.2	テーマ②読み取り磁気ヘッド、CPP-GMR 積層膜および素子の作成と特性評価	26
2.2.1	CPP-GMR 積層膜の作成	26
2.2.1.1	MgO 単結晶基板前処理工程	26
2.2.1.2	CPP-GMR 積層膜作成	27
2.2.2	CPP-GMR 薄膜の特性評価	28
2.2.3	CPP-GMR 素子の特性評価	28
2.2.3.1	微細加工	28
2.2.3.2	磁気抵抗測定	30
第3章 本研究のテーマ①磁気記録媒体の高密度化に関する研究		31
3.1	本研究で目指す FePt グラニューラー膜の構造	31
3.2	スパッタリングによる微細構造制御	31
3.2.1	スパッタリングプロセスとは	32
3.2.2	スパッタリングによる構造制御	33
3.3	本研究で用いた FePt グラニューラー膜の微細構造制御に対するアプローチ	35
3.4	アプローチ (1)多結晶 MgO 下地の粒子径変更の FePt グラニューラーフィルム微細構造変化	35
3.4.1	本アプローチ (1)の背景	35
3.4.2	本研究のアプローチ (1)のねらい	37
3.4.3	実験方法：MgO の粒子径変更方法	38
3.4.4	実験結果	39
3.4.4.1	MgO 下地層の作成条件と物性	39
3.4.4.2	FePt-C グラニューラー膜への MgO 下地層粒子径の影響	42
3.4.4.3	NiTa/MgO 間への Cr 挿入による、MgO(001)下地の特性への影響	46
3.4.4.4	NiTa/MgO 間への Cr 挿入による、FePt-C グラニューラー膜特性への影響	49
3.4.5	本研究のアプローチ (1)に関する考察	53
3.4.5.1	FePt-C の粒子成長過程に関する考察	53

3.4.5.2	FePt-C グラニューラー膜微細構造と MgO(001)下地層粒界の働き	57
3.4.5.3	MgO の粒子径と FePt-C の配向性に関する考察	58
3.4.6	アプローチ (1) MgO 下地の粒子径変更からのアプローチに関する小括	60
3.5	アプローチ (2) 非磁性層材料変更による FePt グラニューラー膜の微細構造制御	60
3.5.1	本アプローチ (2) の背景	60
3.5.2	本研究のアプローチ (2)のねらい	61
3.5.3	実験結果	63
3.5.3.1	FePt- Nb ₂ O _{4.8} の検討結果	63
3.5.3.2	FePt-ZrO ₂ 、FePt-WO ₃ の検討結果	67
3.5.3.3	FePt--Al ₂ O ₃ の検討結果	70
3.5.3.4	FePt-Cr ₂ O ₃ の検討結果	72
3.5.4	本研究のアプローチ (2)に関する考察 : FePt-X、X の選択と微細構造形成プロセス	78
3.5.5	本アプローチ (2) 非磁性層材料変更による FePt グラニューラー膜の微細構造制御に関する小括	85
3.6	結言	86
第 4 章	本研究のテーマ②磁気記録媒体の高密度化に関する研究	88
4.1	CPP-GMR の繰り返し回数増に関するこれまでの研究	88
4.2	反強磁性層間交換結合	89
4.3	本研究の狙いと出力向上のコンセプト	90
4.4	強磁性層材料の選択	90
4.5	フィルム作成条件	93
4.5.1	CFAS/Ag/CFAS のアニール条件設定	93
4.5.2	Ag スペーサー層厚の設定	94
4.5.3	MgO/Cr/Ag 下地 層作成条件	94
4.6	結果	97
4.6.1	MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS) _N /Ag/Ru, N = 1-6、フィルムの特性	97
4.6.2	CPP-GMR 特性	99
4.7	考察	101
4.7.1	繰り返し回数増による効果	101

4.7.2 CPP-GMR 総膜厚と MR 比を考慮した先行技術との比較	102
4.7 結言	103
第 5 章 本研究の総括	104
参考文献	106

第1章 序章

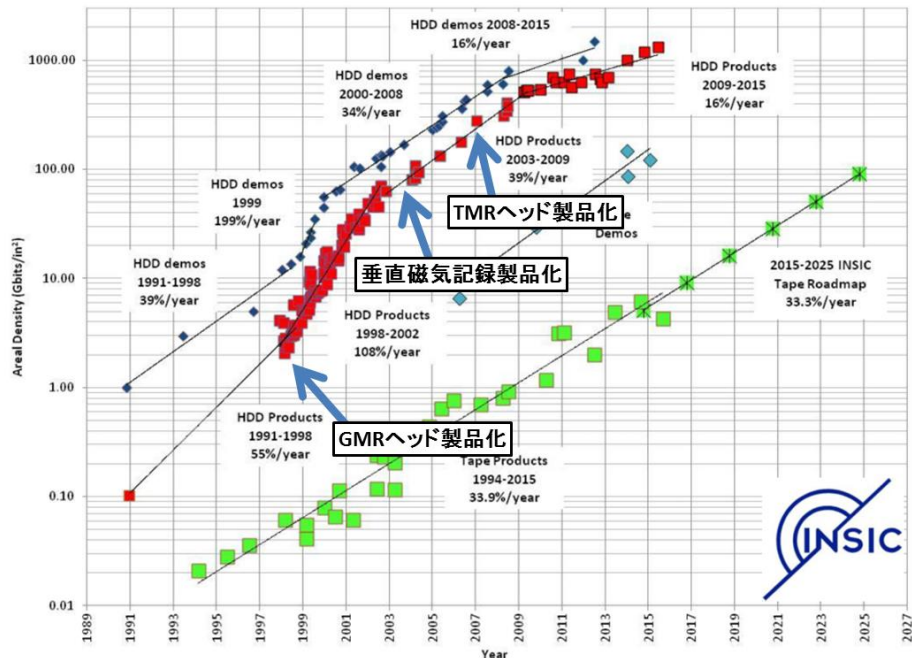
1.1 本研究の背景

デジタル機器の増加やネットワークシステムの進歩に伴い、デジタルデータの生成量は増加の一途を辿っている。IDC の試算によれば、2025 年時点でのデジタルデータの生成量は、2017 年のおよそ 10 倍の 140 Zbit (ゼタビット) になると予想されている[1]。さらに、今後 IoT 時代が本格的に到来すれば、センサーから生成されるデジタルデータが増加していくものと予想される。先のデジタルデータの多くが、クラウドを介してデータセンターに蓄えられることになる。また、近年ソリッドステートドライブ(SSD)の比率が徐々に増加しているが、2025 年時点においても HDD が最大容量であり 50%近くを占めると予想されている[1]。

このようなデジタルデータの利用環境の変化に伴って、デジタルデータセンターの省電力化、省スペース化、高速応答性を促進等が必要となり、結果として HDD の面記録密度のさらなる向上が強く求められている。

Areal Density Trends

Chart provided courtesy of the Information Storage Industry Consortium (INSIC)



©2016 Information Storage Industry Consortium - All Rights Reserved

図 1.1 近年の HDD の技術進歩[2]

図 1.1 に近年の HDD の技術進歩を示す[2]。これまでに、1998 年の GMR ヘッドが製品化、2007 年頃の TMR ヘッドが実用化といった磁気ヘッドに関する技術革新があり、それらが HDD の記録密度向上の一翼を担ってきた。一方で、記録媒体に関しては、現在主流である垂直磁気記録が 1997 年の岩崎俊一東北大学教授による提案[3]に端を発して 2004 年に製品化される、という大きな技術革新によって、2009 年頃までは年率 39%以上の大きな記録密度向上が実現されてきた。その結果、現在では市販製品レベルにおいて、面内記録密度が 1 Tbit/in² を超えるような高密度化が実現されている。しかし、2009 年以降は大きな技術革新に乏しく、その記録密度の年間向上率が年率 10%以下に鈍化してきている[2, 4]。

このような背景の下、4 Tbit/in² を超える垂直磁気記録密度の達成を最終目的、本研究開始時点（2013 年）での目標を 2 Tbit/in² 達成として、垂直磁気記録システムを構成する 2 つの主要材料である①磁気記録媒体の高密度化と、②読み取り磁気ヘッドの高感度化、に関して、材料技術やプロセス技術を用いた微細構造制御の側面から研究・検討を行うこととした。

1.2 本研究のテーマ①磁気記録媒体の高密度化に関する研究

1.2.1 現在の垂直磁気記録媒体

HDD に用いられている垂直磁気ディスクは、微細な磁性粒子がその表面に敷き詰められており、これらの磁性体粒子の磁化の向きによって情報を記録している。情報の読み出しには、その微小な磁性体粒子の磁場をセンサーを使って検知する。現在市販されている最も高密度である磁気ディスク (1 Tbit/in²程度と言われている) においては、CoCrPt-SiO₂グラニューラーフィルムを記録層のベースとした磁気ディスクが使用され[5-8 等]、20 個前後の磁性粒子が集まって一つのデータビット (1 bit) を形成しており、その磁性体粒子の大きさは直径 7~9 nm、高さ 9 nm 程度である (一例として、微細構造を図 1.2 [5]に示す)。

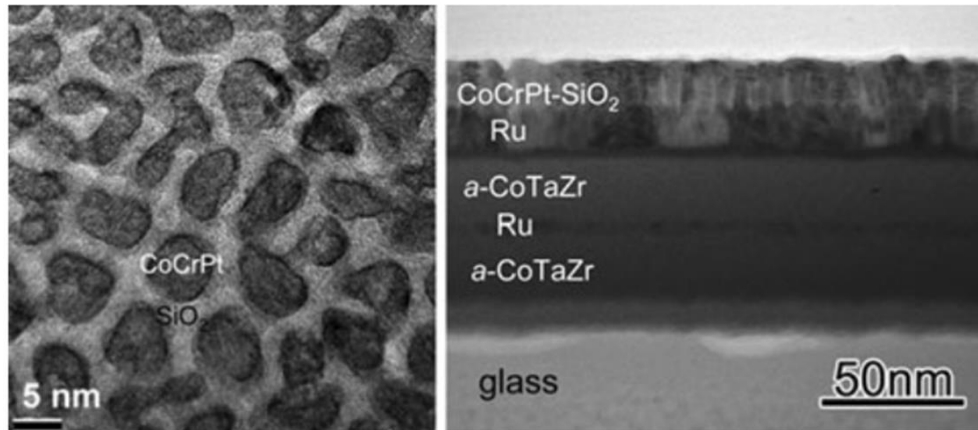


図 1.2 現行垂直磁気記録媒体の構造[5]

1.2.2 高密度化への問題点

記録密度が高くなるにつれて、媒体上で 1 bit が占める面積（ビットサイズ）は小さくなっていく。単純にビットサイズのみを小さくしたら、図 1.3 に示すように、1 bit 当たりの磁性粒子数が減少してしまう。ここで問題になるのが「出力／信号比（S/N 比）」の低下である。S/N 比は単位面積あたりの磁性粒子数に大きく依存する[9, 10]ため、高い S/N 比を得るためには、1 bit 当たりの磁性粒子数を増加させなければならない。即ち、磁性粒子径を小さくする必要が生じる。しかし、現在の直径 7~9 nm からさらなる小粒径化を行えば、「磁性粒子の熱揺らぎ」により磁気記録の長期熱安定性が確保出来なくなるという新たな問題が生じる。以上のように、「磁性粒子の微細化」と「記録の熱安定性」は相反する関係となる。

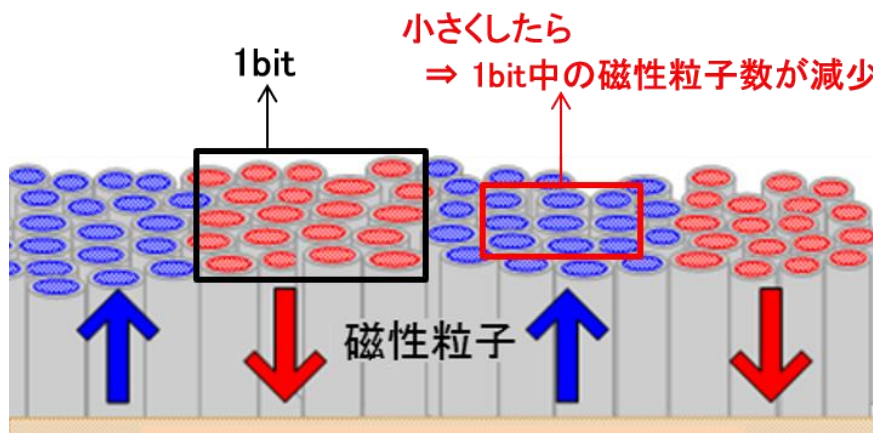


図 1.3 垂直磁気記録媒体の模式図

次に、「記録の熱安定性」向上について考える。磁性粒子による磁気情報の熱安定性を実用レベルで維持する為には、以下の式 (1.1) を満たす必要があるとされている[11, 12]。

$$K_u V / k_B T \geq 60 \quad (1.1)$$

ここで、 K_u は結晶磁気異方性定数、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。現行の垂直磁気記録媒体を用いて 2 Tbit/in² 以上という高記録密度を実現しようとした場合、磁性粒子径を 6 nm 以下 (高さ 9 nm) にまで微小化しなければならず[13]、式 (1.1) から計算すると、 K_u は 7.7×10^5 J/m³ 以上が必要となる。この K_u 値は現在利用されている媒体の磁性材料である CoCrPt では実現困難となるため、より高い K_u をもつ材料への変更が求められることになる。磁気記録媒体において、磁性粒子の保磁力 (H_c) は記録された磁化が反転せずに残る、即ち記録の消えにくさを意味するパラメータであり、 K_u とは式 (1.2) の関係がある。

$$H_c \propto 2 K_u / M_s \quad (1.2)$$

ここで、 M_s は飽和磁化である。高 K_u 材料を利用することは大きな H_c を示す材料を用いることとなり、情報の書き込み (磁性粒子の磁化反転) に大きな磁場が必要となり、磁気記録ヘッドに対する要求が厳しくなる。即ち、「記録の熱安定性」と「情報の容易な書き込み」は相反する関係にある。

さらに、「磁性粒子の微細化」を行うことで記録密度向上を達成しようとする場合、同時に磁気ヘッドの微細化が必要となり、磁気記録ヘッドに対する要求が厳しくなる、即ち「磁性粒子の微細化」と「情報の容易な書き込み」も相反する関係にある。

以上で述べたように、「磁性粒子の微細化」、「記録の熱安定性」、「情報の容易な書き込み」の3つは、図 1.4 のような関係となり、垂直磁気記録媒体高密度化のトリレンマとして知られている。高記録密度実現の為には、このトリレンマを乗り越えなければならない。

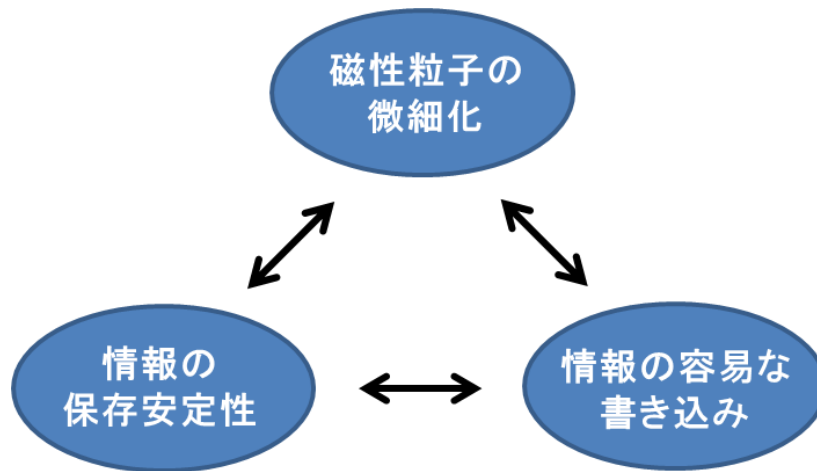


図 1.4 磁気記録のトリレンマ

1.2.3 熱アシスト方式と FePt 媒体

前節1.2.2で述べた通り、HDDの記録密度のさらなる向上を実現する為には、「磁気記録のトリレンマ」を乗り越える工夫が必要となってくるが、その一つが熱アシスト法（Heat Assisted Magnetic Recording, HAMR）である[14, 15]。図1.5にHAMRの模式図[5]を示す。HAMRではヘッドに搭載した近接場レーザーにより、書き込みの際に一時的に媒体をキュリー温度程度まで加熱する。反転磁界を低減させた高温の状態で書き込みを行うことで、 K_u が非常に高く熱安定性の高い媒体に対しての書き込みが可能になり、トリレンマを解決できるとされている。つまり、熱アシスト方式とは、高 K_u 磁性材料を利用することが可能な技術ということになる。

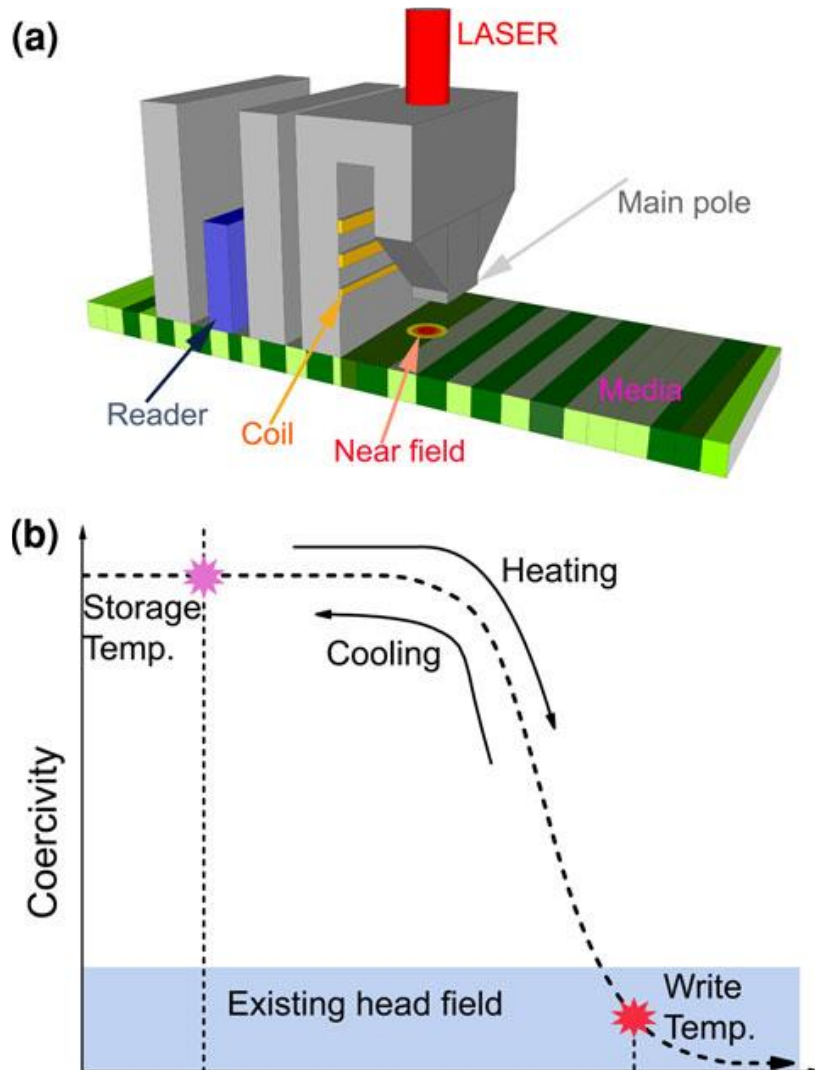


図1.5 HAMRの模式図、[5]より引用

表 1.1 に、高 K_u 磁性材料の代表的な磁気パラメータと、以下の式 (1.3) から計算される熱安定性を確保できる粒子径 (D_p) をまとめた。

$$D_p = (60k_B T / K_u)^{1/3} \quad T = 300\text{K} \quad (1.3)$$

これらの中で、 $L1_0$ -FePt は、室温での熱安定性を維持できる最小粒子径が 3.3 nm と非常に小さく、耐食性にも優れることから、FePt 薄膜の磁気特性[16-18 等]、FePt の $L1_0$ 規則化促進[19-25 等]、FePt グラニューラー媒体の磁性粒子微細化[18, 19, 26-35 等]、FePt の c 軸配向性向上[36 等]、等に関して盛んに研究されてきた。

表 1.1 高 K_u 磁性材料の代表的な磁気パラメータ[12]

材料	K_u (10^6 J/m ³)	M_s (10^3 A/m)	T_c (K)	D_p (nm)
CoCrPt	0.2	298	-	10.4
Co	0.45	1400	1404	8.0
FePt(L1 ₀)	6.6-10	1140	750	3.3-2.8
FePd(L1 ₀)	1.8	1100	760	5.0
CoPt(L1 ₀)	4.9	800	840	3.6
MnAl(L1 ₀)	1.7	560	650	5.1
Nd ₂ Fe ₁₄ B	4.6	1270	585	3.7
SmCo ₅	11-20	910	1000	2.7-2.2

T_c : キュリー温度

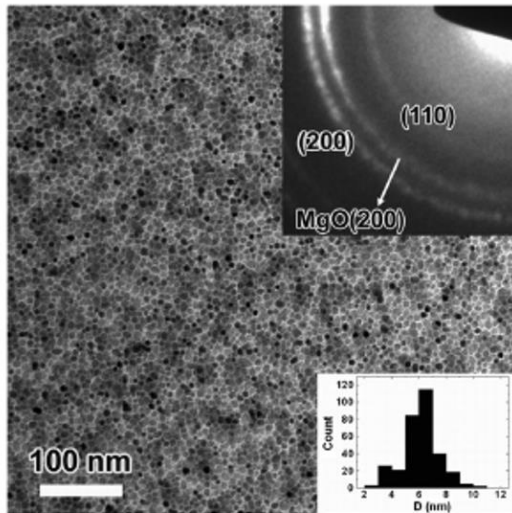


Fig. 2. TEM bright-field image, selected area electron diffraction (SAED) pattern, and grain-size distribution diagram of the FePtAg-C granular film.

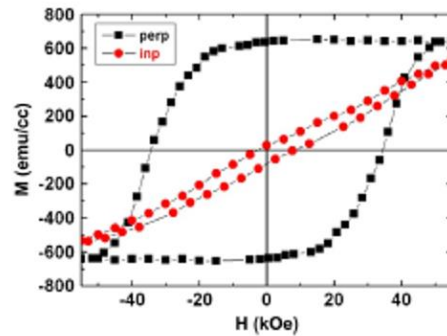


Fig. 6. Both perpendicular and in-plane M-H loops of the FePtAg-C granular film.

図 1.6 FePtAg-C グラニューラー膜の微細構造と磁気特性[34]

また、2010 年には、物質・材料研究機構の宝野らの研究グループが、量産適応可能であるガラス基材（熱酸化シリコン）を用いて、*pc*(多結晶)-MgO(001)/FePtAg-C グラニューラー膜をスパッタリングによって作成し、高い垂直保磁力（3.5 T）、微細磁性粒子（平均粒子径 6.2 nm、サイズ分散 ± 1.4 nm）、強い *c* 軸配向性を示す FePtAg-C グラニューラー薄膜（図 1.6）の作成に成功した[34]。さらにそれを利用して、550 Gbit/in² という発表当時世界最高密度での熱アシスト磁気記録を実証し

た[34,37]。これらの研究成果は、 Li_0 -FePt 媒体が熱アシスト方式用磁気記録媒体として有望であることを強く世に示すこととなった。

これらの多くの研究成果が背景にあり、2016年に Advanced Storage Technology Consortium (ASTC) から発表された HDD の技術ロードマップ（図 1.7）[38]においては、熱アシスト法が次世代磁気記録方式の最有力候補とされていた。本研究においても、2013 年開始当時に次世代 HDD 技術の最有力候補であった熱アシスト法への適用を目指し、FePt 媒体の高密度化と読み取りセンサーの高感度化に取り組むこととした。

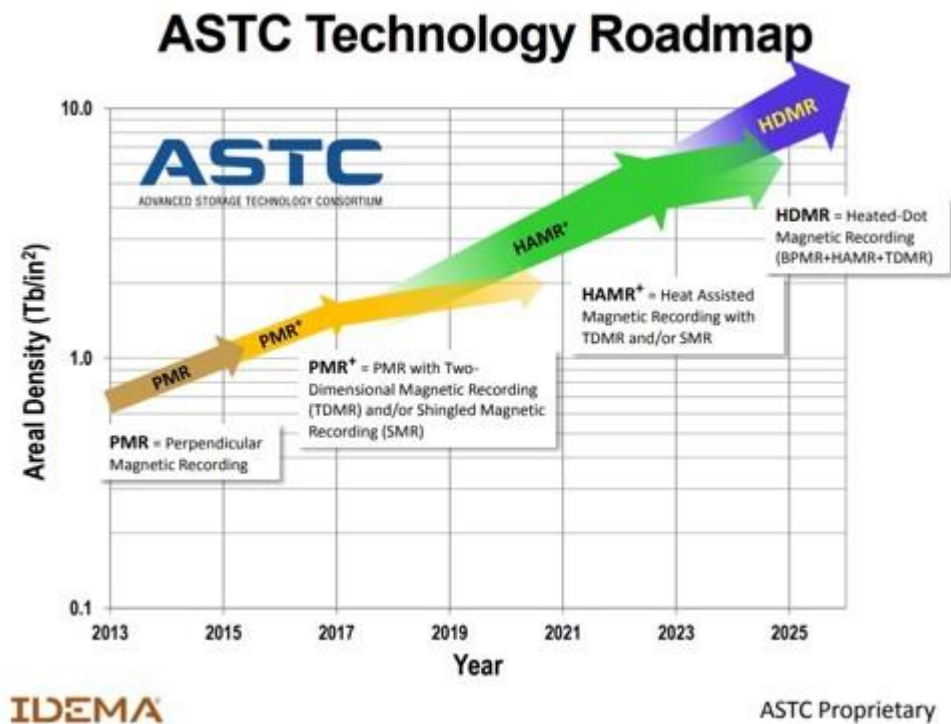


図1.7 HDDの技術ロードマップ（ASTC, 2016年 [38]）

しかし、 Li_0 -FePt 媒体を用いた熱アシスト法においては、記録の書き換えに必要な温度が高いことから、媒体の熱耐性が不足するという問題もあって実用化対応が遅れている。ここで、HDD 産業界の3大メーカーの一つである株式会社東芝が2018年に発表したロードマップを図 1.8 に示す。現在において、熱アシスト法が次世代高密度磁気記録の有力候補であることに変わりはないが、記録の書き換え時に熱ではなく高周波磁界を照射する方法、高周波磁場アシスト法（Microwave Assisted Magnetic Recording, MAMR）、も熱アシスト法と並んで有力候補の一つとされ、実用化に向けて研究開発が盛んに進められている。

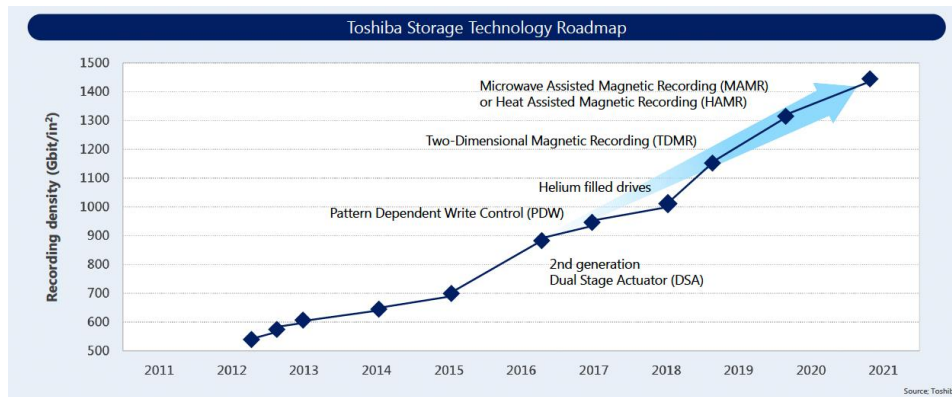


図1.8 HDDの技術ロードマップ（東芝, 2018年）

本研究で実施した FePt 磁気記録媒体の高密度化と読み取りセンサーの高感度化は、HAMR だけでなく MAMR に対しても同様に有効であり、将来の高密度磁気記録に貢献出来るものである。

1.2.4 熱アシスト用高密度磁気記録媒体に求められる特性

本項では、熱アシスト用高密度磁気記録媒体として、特に記録層に必要な特性を挙げて、以降の議論の指針とする。媒体に求められる特性は、ヘッド等の他の構成部品の特性や、読み込み速度等の使用条件により異なってくる為、議論が複雑になってくる。これまでに、要求特性を決めるための努力が数多くなされているが、それらを踏まえて高密度熱アシスト用記録媒体への要求特性としてまとめたものを、D. Weller らが報告[13]しているのを、それを引用することにする（表 1.2）。

当面の目標とする 2 Tbit/in² という高密度磁気記録を達成するためには、媒体の FePt 磁性粒子径は 6 nm 未満、異方性磁界 (H_k) が 8 T であることが求められる。保持力 (H_c) は H_k と比例関係にあり、8 T を超える H_k は、4 T 程度の H_c に相当する。また、本研究で利用した磁化測定装置の磁場範囲が ±7 T であることを考慮し、本論文中の今後の議論は H_c を使って行うこととする。

表1.2 HAMR用媒体に求められる性能[13]

Areal Density (Tb/in ²)	2	4
KTPI	700	1155
KBPI	2800	3464
BAR	4	3
thermal gradient @ writing (K/nm)	14	18
D _p center to center (nm)	7.0	5.1
D core (nm)	6.0	4.3
σ / mean grain diameter	0.1-0.15	0.1-0.15
M _s film (emu/cm ³) (300 K)	700	800
M _s core (emu/cm ³)	875	1000
K _u (erg/cm ³) (300 K)	3.50E+07	5.00E+07
H _K (kOe) (300 K)	80	100
σ _{HK} /H _K (%)	5.0-10.0	5.0-10.0
T _C (K)	<=750	700 - 750
σ _{Tc} /T _C (%)	2.0	2.0
σ _θ (deg)	2.0	0.8
media thickness (nm)	9	8.2
thickness / grain size ratio	1.29	1.60
SUL requirement	yes	yes
jitter (nm)	1.55	1.43
jitter / bit length (%)	17.1	19.5
grains / bit	6.7	6.2
grains / read width	4.0	3.7

1.2.5 これまでの *L1₀*-FePt 磁気記録媒体関連研究と本研究の課題

L1₀-FePtを媒体として利用する為には、高いc軸配向・ナノメートルオーダーの微粒子・低いサイズ分散を満たすグラニューラー薄膜をガラスなどの安価な基板上に作製する必要がある。

FePtの二元状態図(図1.9)[39]が示す通り、Fe組成が45-65 at.%で*L1₀*構造を示す。しかし、現在磁気記録媒体を生産しているスパッタ法などの気相急冷法で薄膜を作製すると、一般に高温相である不規則相が形成されてしまい、これを*K_u*の高い*L1₀*構造へ規則化させるためには、体拡散が起こる融点の半分以上の温度(FePtの場合は600℃)での熱処理が必要となってしまう[40]。そ

のような高温で熱処理をすると、粒子の成長と合体が起こってしまい、媒体に適用できるような微細構造が得られず[41]、このことが FePt 微粒子の応用にとっての大きな障害となっていた。

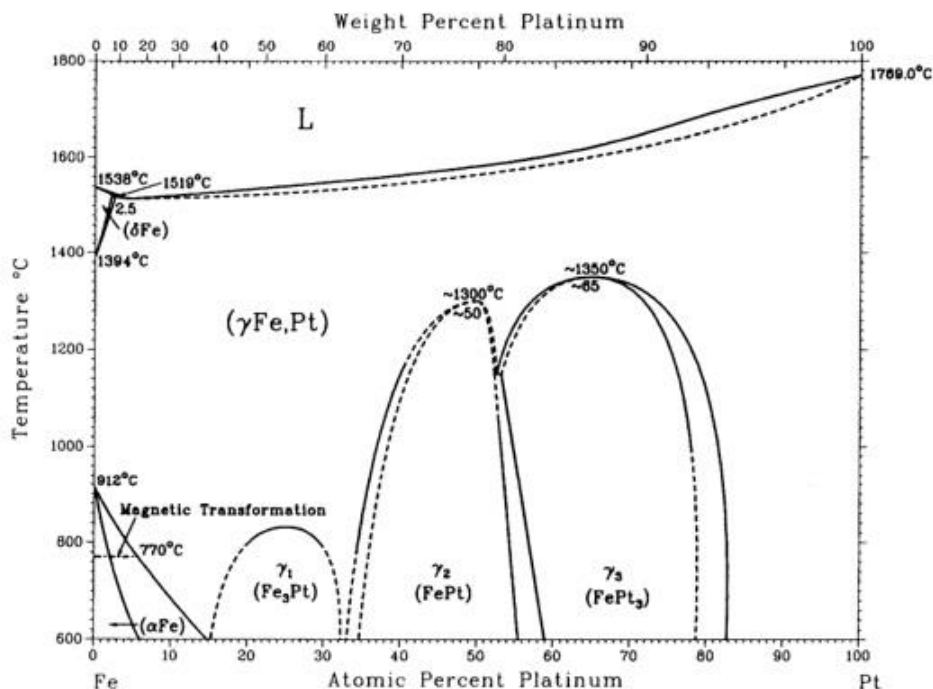


図1.9 FePt 2元状態図[39]

そこで、 $L1_0$ -FePt 規則相を用いて現実的な媒体構造を実現するために、HDD 量産適応可能なガラス基板の軟化温度 (600°C) よりも低温で $L1_0$ 規則化を実現することを目指した多くの研究が行われてきた。2000 年前後に行われたこれらの初期の研究の多くは連続膜でなされており、Ag、Cu などの第 3 元素の添加[42, 43]、高 Ar ガス圧成膜[44]、Fe/Pt 多層膜[45]などで約 300°C での規則化が可能であることが報告されているが、ナノグラニューラー薄膜に対して低温規則化を実現した例はなかった。例えば、Ag を FePt ナノ粒子に添加しても低温規則化の効果は得られないことが報告されている[28]。これは多結晶連続膜が再結晶を伴い不連続規則化反応で進行するのに対し[46]、ナノ粒子の規則化には空孔を媒介した体拡散が必要であるという規則化メカニズムの違いによる[40]。

その後 2000 年代頃から、微細粒子を持った FePt グラニューラー構造形成と同時に FePt 粒子の $L1_0$ 規則化を実現することを目指した研究が、様々な第 3 成分を添加するというアプローチから行われてきた。Al-O[47, 48]、 SiO_2 [19, 28, 49-52]、 ZrO_2 [19]、 MgO [49, 53]、 TiO_2 [50, 54]、B[55-57] 等、例を挙げればきりが無いが、図 1.6 に示した様に C を使用した際に、ナノメートルオーダーの微細な形状と $L1_0$ 規則化・高保持力発現を同時に成立させることに成功している[29-34]。C 以外の第 3 成分の中

では SiO_2 が良好であった[50, 52]が、E. Yang らの報告[52]によれば、図 1.10 に示す様に SiO_2 37vol% において、粒径がおよそ 20 nm、保磁力がおよそ 1.5 T (Ag 含有時) となっており、図 1.6 の C の場合 (粒径 6.2 nm、保磁力 3.7 T) と比較すると大きく劣る。さらなる粒径低減の為に SiO_2 量を増加すると保磁力が低下してしまい、添加量の制御だけでは改善できないことが示されている。また、B. Varaprasad 等の報告[50]による FePt-SiO₂ の粒子径と保磁力の値や関係も、上記の E. Yang らの報告[52]とほぼ同様である。

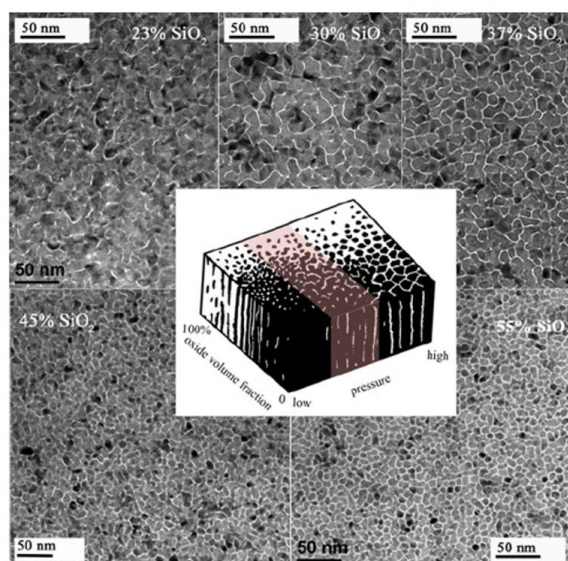


FIG. 4. (Color online) plan view TEM images of composite FePt-SiO_x thin films deposited on MgO/Ta underlayers at 410 °C with different oxide volume fractions in the film.

図1.10 FePt-SiO₂の微細構造と磁気特性[52]

ここまで述べてきた様に、2000 年代から本研究開始時の 2013 年頃までの研究において、第 3 成分に C を利用したものが微細 FePt 粒子と高保磁力を同時に得られるという観点から最も優れていた。しかし、MgO 下地上の FePt-C 膜グラニューラー膜にも大きな欠点があった。B. Varaprasad 等[50]によれば、FePt 磁性層の厚さが 6 nm を超えたところから、厚さ方向にも分離が起こり、記録層である FePt 規則層が 2 層になってしまう (図 1.11) ことである。上層の FePt 磁性粒子は MgO 下地による規則化及び c 軸配向性の寄与を受けることが出来ない為、厚さ方向への磁性粒子分離は望ましくない。

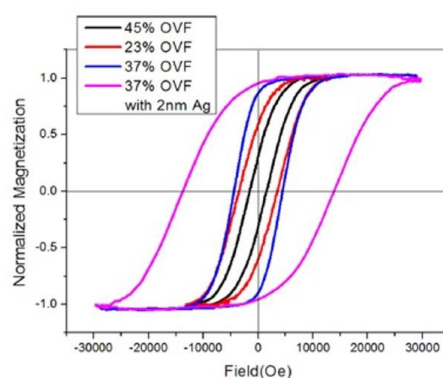


FIG. 6. (Color online) Out of plane hysteresis loops for 16 nm FePt-SiO_x thin films deposited at 410 °C on MgO/Ta underlayers.

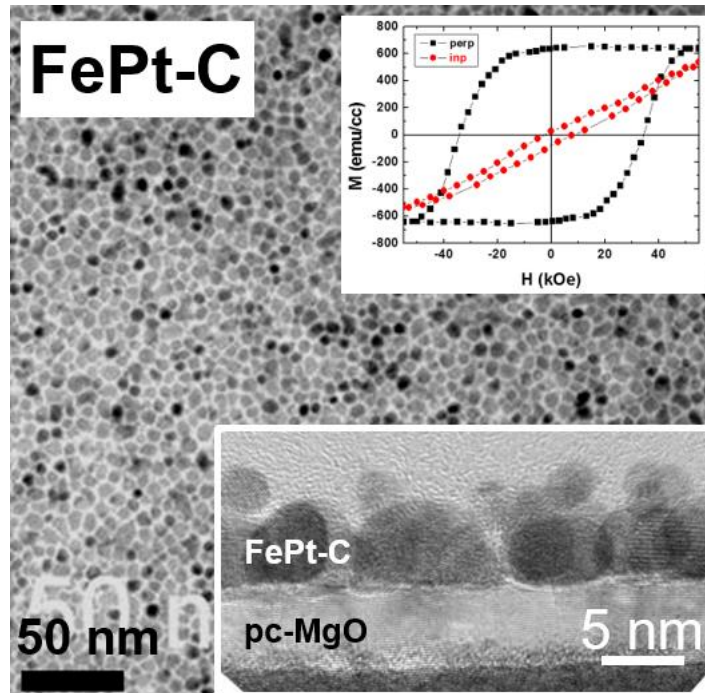


図1.11 FePt-Cの微細構造と磁気特性[50]

以上の先行研究に基づいて、2013年の本研究開始時における課題を、高密度磁気記録への適応可能なFePtグラニューラー膜の実現とした。

具体的な課題は、以下の3点を構造的、磁氣的に制御し、要求特性を満足することである。

- (1) FePt磁性粒子の空間的、磁氣的な孤立性
- (2) FePt磁性粒子の微細化
- (3) FePt粒子の高いc軸配向性と規則化

1.2.6 本研究テーマ①の目標とアプローチ

本研究では、2 Tbit/in²を超える次世代高密度磁気記録に適応可能なL1₀-FePtグラニューラーフィルムを提供することを当面の目標水準としており、材料技術とスパッタリングによるフィルム作成技術を用いて以下の特性を満足するFePtグラニューラー膜の作成を目指すことと、磁気記録層の設計指針に関する提案を行うことを目標とした。これまでの経緯から、理想の微細構造（粒子径と配向）と高保持力の両立が重要と考え、主な目標数値は表1.2に従って、以下の3点とした。

- (1) 微細な柱状孤立FePt磁性粒子：粒子径6 nm以下、アスペクト比1.3以上
- (2) 高いc軸配向性、 $M_{r//}/M_{r\perp} \leq 0.03$ （表1.2 $\sigma_0 = 2^\circ$ より）

産業界で利用されている方法で行うこととした。FePt 磁性薄膜の膜面に対して水平方向の残留磁化 ($M_{r//}$) を垂直方向の残留磁化 ($M_{r\perp}$) で除した数値。表 1.2 より、 $\sigma_0 = 2^\circ$ が要求されており、 $\sin 2^\circ = 0.034$ であることから上記目標数値とした。

(3) 室温における大きな保磁力 4.0 T 以上

これらを満足する FePt グラニューラー膜を実現するために、2 つのアプローチを試みることにした。一つは、下地である多結晶 MgO 膜の粒子径を変えて、粒界部分の存在によって FePt 粒子の面内方向への成長を抑制することを試みる。その際、多結晶 MgO 下地の特性が FePt 磁性粒子に与える影響を調査し、理想の多結晶 MgO 下地を提案することを目指す。もう一つは、熱力学的観点から第 3 成分である非磁性層を数種選択し、同条件で媒体を作成して微細構造観察を行うことでグラニューラー膜形成メカニズムを考察するとともに、非磁性層選択に関する指針を提案する。これらのアプローチについての詳細は、後の第 3 章で論ずることとする。

1.3 本研究のテーマ②読み取り磁気ヘッドの高感度化に関する研究

1.3.1 現在の読み取り用磁気ヘッド

HDD では、図 1.12 のように、磁気記録媒体記録層からの漏れ磁界を、磁気センサーである読み取り用磁気ヘッドで検出して電気信号に変えることで記録情報の読み出しを行っている。現在の読み取り磁気ヘッドには、微小な磁界信号から高い出力を得ることが可能な、CoFeB/MgO/CoFeB における強磁性トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction, MTJ) [58, 59] を利用したセンサが用いられている[60]。

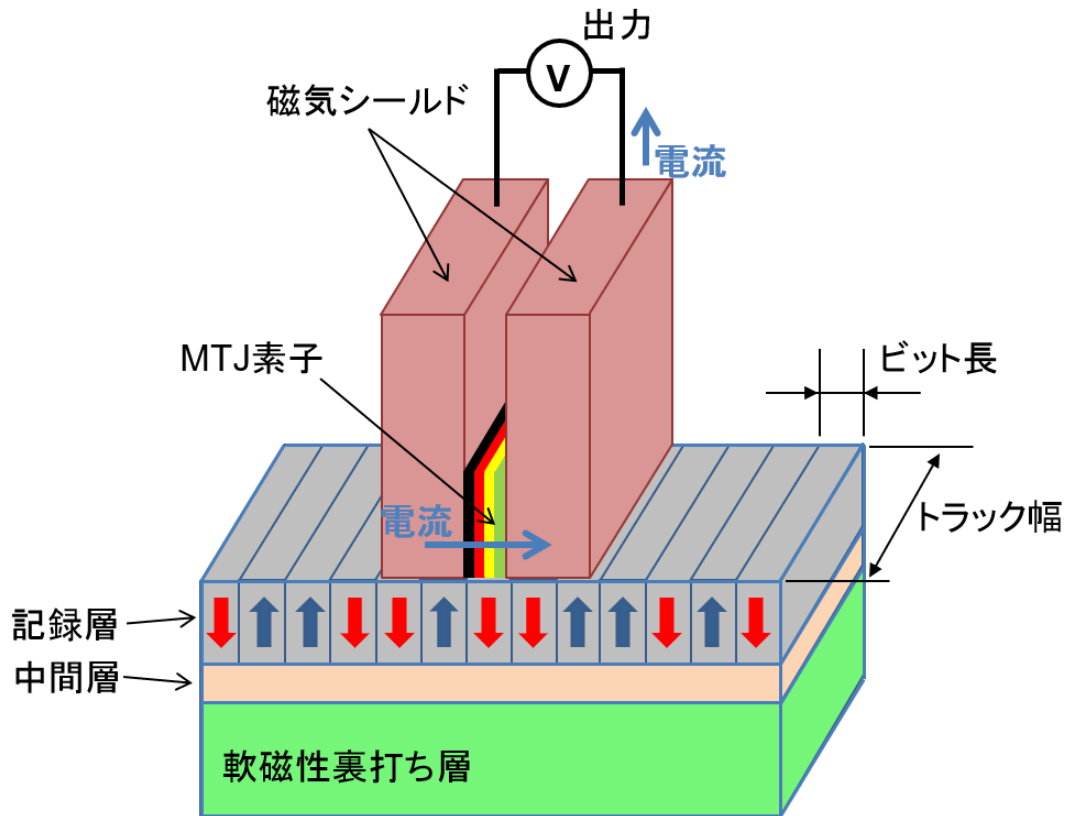


図 1.12 読み取りヘッドの模式図

強磁性トンネル接合とは、図 1.13 に示す様な 2 つの強磁性層間にナノメートルオーダーの非磁性層（絶縁障壁層）を挟んだ 3 層構造を持つ素子である。このような素子に対し薄膜面直方向に電流を流した場合、その電気抵抗が 2 つの強磁性層の相対角度に依存して変化する、いわゆるトンネル磁気抵抗効果（図 1.13）を示すものである。このとき、電気抵抗の変化量、即ち出力の大きさを示す指標として、一般的に磁気抵抗比 (MR 比) が次の式 (1.4) によって定義される。

$$MR \text{ 比} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100 (\%) \quad (1.4)$$

ここで、 R_{AP} 及び R_P は 2 つの強磁性層の磁化の相対角度が 0° と 180° 、つまり平行状態 (Parallel, P) と反平行状態 (Anti-parallel, AP) の抵抗値である。産業技術研究所の H. Maehara 等によれば、MgO を絶縁障壁として利用し、170% の高い MR 比を実現している[61]。

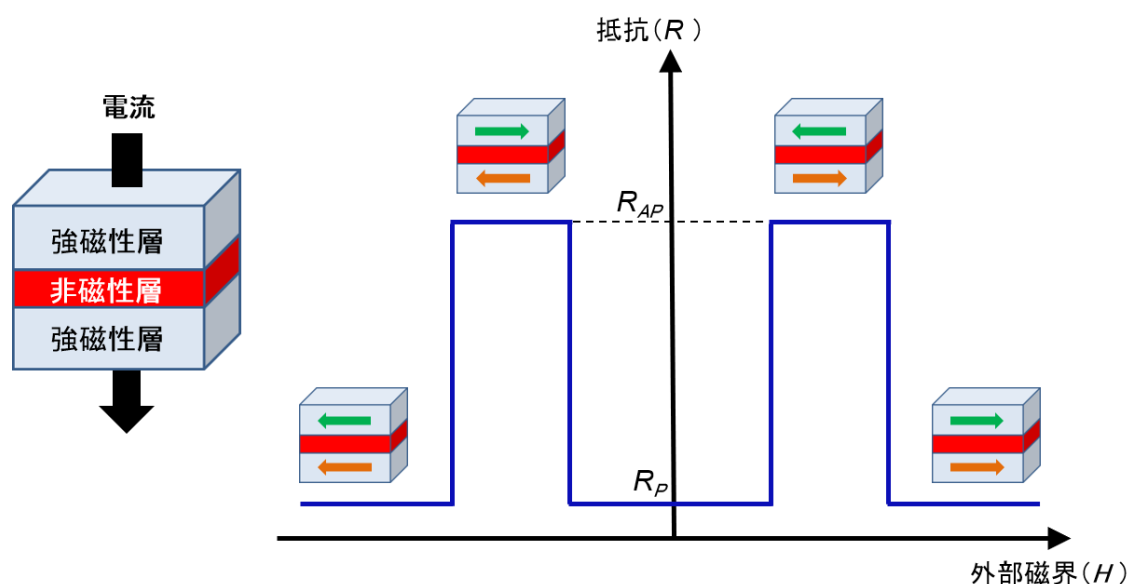


図 1.13 トンネル磁気抵抗効果（非磁性層＝絶縁障壁層）と面直通電型巨大磁気抵抗効果（非磁性層＝金属材料）

1.3.2 読み取り用磁気ヘッドの問題点と CPP-GMR 素子

磁気記録層のさらなる高密度化が実現されれば、読み取り磁気ヘッドにもさらなる微小領域における漏れ磁界をより高速で検出することが要求されるようになる。しかし、強磁性トンネル接合は絶縁障壁を含む為に素子抵抗が大きい為、素子のさらなる微細化に伴って素子抵抗が大きくなりすぎる。その結果、読み取り信号以外のノイズが増え S/N 比の低減を引き起こすという課題がある。

一方、強磁性トンネル接合の絶縁障壁層を非磁性金属材料に置き換えた構造である、面直通電型巨大磁気抵抗効果 (Current Perpendicular to Plane Giant Magnetoresistance, CPP-GMR) 素子は、トンネル磁気抵抗効果と同様に、2つの強磁性層の相対角度で電気抵抗が変化する巨大磁気抵抗効果 [62, 63]を示す。また、CPP-GMR は素子抵抗が小さいことから、高速応答及び素子の微細化に対して有望であると考えられており [64]、精力的に研究が行われている。強磁性層にホイスラー合金を用いることで、比較的大きな出力が得られることが多数報告されている [65-74 等]が、実用化にはさらなる高感度化等の特性改善が不可欠である。

1.3.3 磁気記録の高密度化に対して、読み取り磁気ヘッドに求められる特性

高密度磁気記録に対応するために、読み取り磁気ヘッド用の磁気センサーに要求される特性は、主に以下3点となる。

- (1) 高磁気抵抗出力
- (2) 低い素子抵抗 x 面積 (RA)

図 1.14 に高岸らによって提案された[75]、記録密度 2 Tbit/in² の読み取り磁気ヘッドに求められる出力 (MR 比) と RA 値の関係を示している。青色斜線部分の特性が 2 Tbit/in² に求められる特性である。RA が小さい場合には、出力となる電圧値が小さくなる為、より高い出力が求められる。また、RA が大きい場合には、抵抗ノイズが大きくなる為、より高い出力が求められる。

- (3) 高い再生分解能

2 Tbit/in² という高密度磁気記録を実現しようとした場合、磁気記録媒体だけでなく、読み取りヘッドにも磁気センサーの幅 (図 1.10 中、2つの磁気シールドの間隔) が 20 nm 以下という微細化が必要となる[75]。しかし、一般に MTJ や CPP-GMR には、センサーの高感度化を実現できるスピントラップ構造[76] (図 1.15) が用いられ、反強磁性層厚は典型的に 7 nm 程度である[77]ことから、強磁性層/非磁性層/強磁性層の3層構造には総厚 13 nm 以下という極薄膜が必要である。

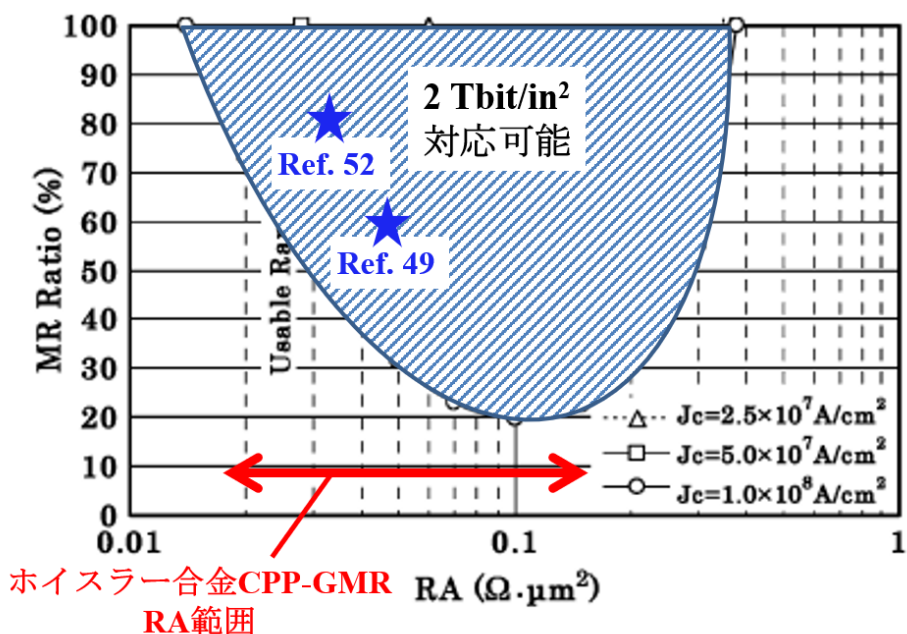


図 1.14 トンネル磁気抵抗効果 (非磁性層 = 絶縁障壁層) と面直通電型巨大磁気抵抗効果 (非磁性層 = 金属材料) に求められる出力[75]

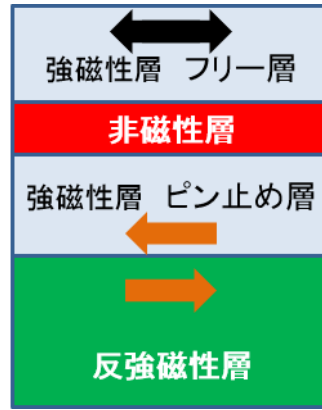


図 1.15 スピンバルブ構造[76]

1.3.4 CPP-GMR の原理と高スピン分極材料

CPP-GMR は図 13 に示した 3 層構造またはその繰り返し構造における、強磁性層スピンの向きによる電子散乱の違いによる磁気抵抗効果である[78, 79]。スピン依存の電子散乱には 2 種類があり、強磁性層中での散乱（バルク散乱）と強磁性層と非磁性層スペーサー層の界面での散乱（界面散乱）の両方が CPP-GMR の出力に影響する。CPP-GMR の出力の大きさを示す値として、MR 比が使われる場合が多いが、MR 比は 3 層構造素子のスピンによる電気抵抗の差を、系全体の電気抵抗で除した値であり、本質的にはスピンによる影響が直接的に表される抵抗変化値と素子面積の積 (ΔRA) がその性能を示す指標となる。

Valet-Fert のモデル[80]によれば、CPP-GMR の出力の指標となる ΔRA は以下式 (1.5) で近似される。

$$\Delta RA \sim 2 \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} \rho_F t_F + 2 \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} AR_{F/N} \quad (1.5)$$

ここで、 ρ_F は強磁性層の抵抗率、 t_F は強磁性層の膜厚、 $AR_{F/N}$ は強磁性/非磁性界面での抵抗×面積の積である。また、 β 、 γ は、 ρ_{\uparrow} と ρ_{\downarrow} をそれぞれ強磁性体のアップスピンとダウンスピン電子の抵抗率、 $R_{F/N}^{\uparrow}$ と $R_{F/N}^{\downarrow}$ をそれぞれ強磁性/非磁性界面のアップスピンおよびダウンスピンの界面抵抗とした場合、以下式で表されるものである。

$$\beta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$$

$$\gamma = \frac{AR_{F/N}^{\uparrow} - AR_{F/N}^{\downarrow}}{AR_{F/N}^{\uparrow} + AR_{F/N}^{\downarrow}}$$

式 (1.5) から ΔRA は強磁性層の膜厚の増加とともに増加することがわかる。しかし、実際の ΔRA は、膜厚が数 10 nm 以内で飽和してそれ以上は大きくならない。それは、強磁性体中でのスピン緩和によるもので、スピン拡散長という指標を使って議論される。Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})/Ag/

Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})の強磁性層厚を変更した研究[67]によれば、強磁性層厚が 8 nm 程度までは急峻に ΔRA が増加するが、それ以上厚くしてもほとんど変化はない。また、式 (1.5) から分かるように、CPP-GMR の出力 (ΔRA) を大きくしたい場合、 β 及び γ 、即ち強磁性体中および界面のスピンの非対称性を大きくすれば良いことになる。以前から MTJ で用いられていた CoFe を含めて、高いスピン非対称性を示す材料の例を表 1.3 に示す。

表 1.3 強磁性材料のスピンの非対称性

磁性材料	スピンの非対称性 (β)	文献
CoFe	0.7	[81]
Co ₂ Fe(Al _{0.5} Si _{0.5})	0.6	[82]
Co ₂ Mn(Ga _{0.5} Ge _{0.5})	0.74	[83]
Co ₂ Fe(Ga _{0.5} Ge _{0.5})	0.75	[84]

1.3.5 読み取りヘッド向け CPP-GMR 素子の先行研究と本研究の課題

従来から MTJ で利用されている強磁性材料 CoFe を利用して CPP-GMR を作成した場合、その素子抵抗が小さすぎるという問題があった。そこで、CoFe に第 3 成分を加えて抵抗率を上げるとともに、CPP-GMR の出力を上げていく試みがなされてきた。その結果、2005 年ごろから Co ベースの L_2I 規則構造を持つホイスラー合金が注目され、鋭意研究されている。最近では、材料開発の側面から MR 比が 60% を超えるような結果が、Co₂(Fe_{0.4}Mn_{0.6})Si[49] や Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})[52] を用いた系で実現されている。それらの結果を図 1.14 中にプロットした。これらの研究成果は、高岸らが示した 2 Tbit/in² を実現可能な範囲に入っているが、強磁性層/非磁性層/強磁性層の 3 層の総厚が、前者で 32 nm、後方で 25 nm と、要求される 20 nm を大きく超えてしまっている。1.3.2 節でも述べたが、通常のスピンバルブ構造の場合には、片側の強磁性層をピン止めする為に 7 nm 厚程度の反強磁性層が必要となる為、膜厚への要求はさらに厳しいものとなる。

また、強磁性層/非磁性層/強磁性層の 3 層構造の CPP-GMR では、上記の出力を大きく超えるような研究成果は報告されておらず、当面の目標である 2 Tbit/in²、さらには最終目的である 4 Tbit/in² の実現を目指した高感度化は、材料選択の側面からだけでは非常に困難であると言える。

以上の状況に基づいて、本研究の課題を CPP-GMR 素子の高出力化と総膜厚低減を同時に行う素子デザインの提案とした。

1.3.6 本研究テーマ②の目標とアプローチ

本研究では、材料選択の側面ではなく、素子（フィルム積層）構造からのアプローチを行うこととした。具体的には、ホイスラー合金を用い、強磁性層／非磁性層／強磁性層の繰り返し回数を増やす、さらに各層の厚さを従来の研究で用いている厚さよりも薄くして行うこととした。アプローチの詳細については、第4章で述べることとする。

1.4 本研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は、4 Tbit/in² を超える垂直磁気記録密度の達成を最終目的として、垂直磁気記録システムを構成する2つの主要材料である①磁気記録媒体の高密度化と、②読み取り磁気ヘッドの高感度化、に関して材料技術やプロセス技術を用いた微細構造制御の側面から研究・検討を行うことである。

さらに、磁性薄膜構造や膜の成長過程を明らかにし、膜構造を制御する手法の確立を図り、高密度磁気記録媒体と高感度 CPP-GMR 読み取りセンサーの開発指針を提案することにある。

本論文の構成は本章も含め全5章から構成される。第1章は序章であり、本研究の背景、目的と目標を述べる。第2章では実験方法の概略を述べる。第3章では本研究のアプローチや考察を行う上で重要となるスパッタリング製膜技術に関して述べた後、次世代高密度磁気記録として有望である熱アシスト磁気記録向けの FePt 磁気記録媒体の高密度化のアプローチについて論じ、実験結果と考察を述べる。第4章で読み取りセンサーに関する、本研究でのアプローチと実験結果、考察を述べる。最後に第5章で本研究を総括する。

第2章 実験方法

本研究は、①磁気記録媒体の高密度化と、②読み取り磁気ヘッドの高感度化、の2つのテーマに関して実施した。両テーマは共に磁性薄膜を研究対象としており、本研究においても製膜には実際に市販製品製造に利用されている超高真空マグネトロンスパッタリングを用いた。装置や条件はそれぞれの層や部材ごとに異なる。また、良好な膜作成のための条件検討も実施しており、それぞれの詳細は第3章、第4章の結果の中で述べる。

2.1 テーマ①磁気記録媒体作成と特性評価

本研究では、超高真空マグネトロンスパッタリングを用いて製膜し、X線回折、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いて構造解析を行った。また、表面平坦性計測は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用い、磁気特性は超伝導量子干渉振動試料型磁力計計 SQUID-VSM (Superconducting Quantum Interface Device-Vibrating Sample Magnetometer) を用いて評価した。

2.1.1 FePt 磁性薄膜の作成

膜構成は、Glass/amorphous(*a*)-Ni₆₀Ta₄₀(NiTa)/(Cr)/polycrystalline(*pc*)-MgO/FePt-X、Xは非磁性材料である。

2.1.1.1 Glass/*a*-NiTa/*pc*-MgO 下地層試料作製

エイコーエンジニアリング株式会社製 (model ES-350) を用いて行った。成膜前のチャンバー真空度を 1.0×10^{-7} Pa 以下とし、Ar ガス雰囲気下、平坦性の良いガラスディスク (HOYA 株式会社製、N105) 上に順次製膜した。典型的なスパッタ製膜条件は表 2.1 に示す。

表 2.1 Glass/*a*-NiTa/*pc*-MgO 下地層の製膜条件

製膜順	材料 (スパッタリング ターゲット)	膜厚 (nm)	スパッタ製膜条件 電源出力 / Ar ガス圧 (Pa) / 基板温度 / 製膜速度(nm/sec)
1	NiTa	100	DC 20W / 0.67 / 室温 / 0.035
2	Cr	15	DC 20W / 0.93 / 200°C / 0.04, 製膜後 600°Cx30min 加熱
3	MgO	5	RF 100W / 1.3 / 室温 / 0.009

Cr 成膜は 200°Cで行いその後 600°Cで 30 分加熱した。その後室温まで冷却した後、MgO の成膜を行った。Cr 層を 200°Cで製膜した理由は、NiTa 上に 001 配向させることが可能[85]であることが知られていることによる。

2.1.1.2 FePt-X (酸化物非磁性材料) 層製膜

強磁性体薄膜低圧成膜装置(ULVAC 社製、MPS シリーズ)、7 元同時成膜装置を用いた。成膜前のチャンバー真空度を 1.0×10^{-6} Pa 以下とし、先に作成した MgO 下地上に FePt-X 膜を、基板温度 550°Cにて、Fe(DC 10W)、Pt(DC 5W)、非磁性層材料(X)の 3 元同時スパッタによって製膜した。その様子を図 2.1 に示す。

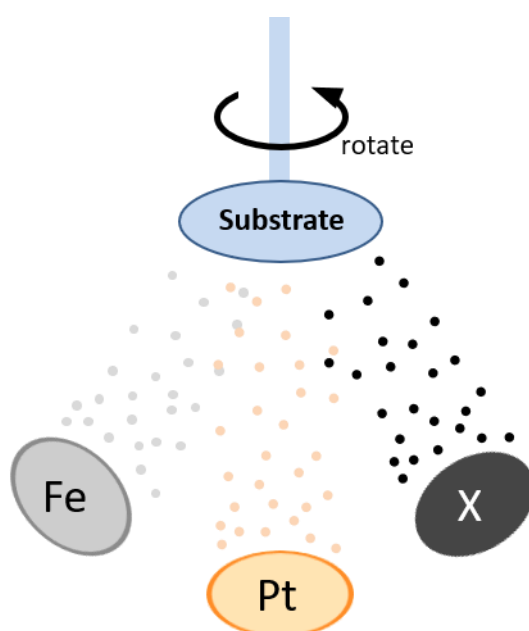


図 2.1 3 元同時スパッタ

酸化物非磁性層材料、 $\text{Nb}_2\text{O}_{4.8}$ 、 ZrO_2 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 (スパッタターゲット組成)の 5 つを使用した。一般に金属元素は複数の酸化数をとることが可能であるが、本実験では最も安定で一般的な酸化数の金属酸化物を採用することとした。Nb の酸化物については、最も安定な酸化物 Nb_2O_5 を狙ってスパッタリングターゲットが制作されたが、分析による実組成は $\text{Nb}_2\text{O}_{4.8}$ であった。

Fe と Pt の元素比は、スパッタ電源出力値によって制御した。Pt(DC 5W)に対して、Fe(DC 9, 10, 11, 12W)とした FePt 膜をそれぞれ作成し、それらの中で保磁力が最大となる Fe(DC 10W)を選択した。Fe, Pt それぞれのスパッタ製膜速度から計算した組成は $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}(\text{at.}\%)$ であった。

FePt と X の体積比は、Fe、Pt 及び X のスパッタ速度の比を利用することで制御した。具体的には、Fe と Pt のスパッタ製膜条件を一定として、X のスパッタ製膜速度を、予め求めておいたスパッタ電源出力とスパッタ成膜速度の関係を用いて X の電源出力を変更することによって制御した。表 2.2 に作成した FePt-X 膜の非磁性層材料体積分率と X の成膜条件を示す。

表 2.2 FePt-X 膜の非磁性層材料体積分率と X の成膜条件（電源出力）

X 体積分率 スパッタ成膜速度(nm/sec)	10% 0.0089	20% 0.0020	30% 0.0034	40% 0.0053	50% 0.0060
Nb ₂ O _{4.8} の電源出力(RF)	8W	14W	20W	26W	33W
ZrO ₂ の電源出力(RF)	6W	13W	22W	33W	47W
WO ₃ の電源出力(RF)	7W	15W	22W	30W	40W
Al ₂ O ₃ の電源出力(RF)	35W	56W	77W	100W	129W
Cr ₂ O ₃ の電源出力(RF)	22W	39W	56W	80W	119W

FePt-X の成膜は、基板温度が 550°C に達してから 30 分後に行った。基板を 550°C に設定した理由は、MgO の結晶性及び 001 配向性が向上すること [86]、MgO 表面に付着した水分や Mg(OH)₂ を除去出来るとされていること [87, 88]、FePt 粒子の *AI* から *LI*₀ への規則化が進行すること、及びガラスディスクの耐熱温度が 600°C 程度であり 550°C では変形しないこと、である。

2.1.1.3 FePt-C 層製膜

FePt-C 層製膜には、前節 2.1.1.2 と同様に強磁性体薄膜低圧成膜装置（ULVAC 社製、MPS シリーズ）を用いた。0.48 Pa の Ar ガス雰囲気下、基板温度 550°C にて、Fe(DC 10W)、Pt(DC 5W)、C(DC 140W) の 3 元同時スパッタによって製膜した。図 2.2 に示すように、本研究では、FePt-C 層は (FePt-C(C 40vol.%, 0.22 nm)/FePt(0.13 nm))₂₈ の多層構造スパッタによって 10 nm 厚で作成した。このように C 濃度比の異なる膜を複数積み重ねる方法によって FePt 粒子の柱状成長を促進することが Varaprasad らによって提案されており [89]、本研究ではそれを利用した。

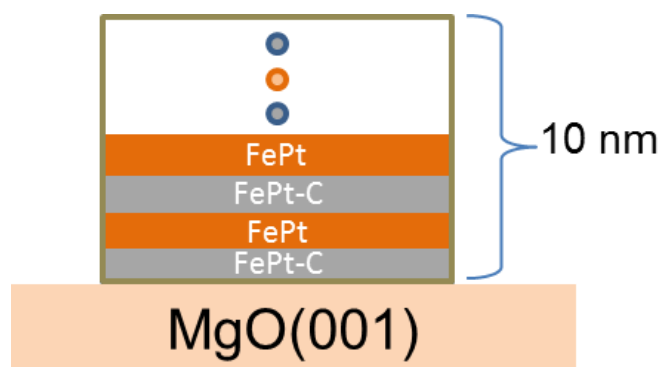


図 2.2 FePt-C 成膜条件

2.1.2 FePt 磁性薄膜の特性評価

2.1.2.1 FePt 磁性薄膜の磁気特性評価

SQUID-VSM(Quantum Design 社製 Model MPM3)を用いた。試料は、4 mm x 4 mm の大きさのものを用いた。試料ホルダーに試料を固定し、最大印加磁場 7 T にて測定した。FePt 粒子の c 軸配向性は、面直方向の残留磁化($M_{r\perp}$)と面内方向の残留磁化($M_{r\parallel}$)の比($M_{r\parallel}/M_{r\perp}$)を用いて評価した。この残留磁化の比は、HDD 産業界で用いられているものであり、垂直磁気記録の読み取り時に外部磁場ゼロにおける残留磁化を読み取ることに由来している。即ち、面内の残留磁化はノイズの原因となることを意味している。また、残留磁化($M_{r\parallel}$)の比($M_{r\parallel}/M_{r\perp}$)による配向性は、X 線回折ピーク FePt(001)のロッキングカーブの半値幅から得られる配向性の傾向と一致していることを確認している。

2.1.2.2 X 線回折

薄膜試料の X 線回折法には、Rigaku 社製 SmartLab を用いた。結晶構造解析に Cu- $K\alpha$ 線による 2θ - θ スキャン及び 2θ - ω を、配向性評価に ω スキャンを行った。

図 2.3 の様に、 2θ を固定して ω だけを変化させて回折測定を行う。このような測定は通常、ロッキングカーブ測定と呼ばれ、測定された回折ピークの幅が面方位の揺らぎの度合に比例し[90等]、多結晶薄膜における結晶子の一軸性 配向分布の解析に広く使用され、その測定ピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) が配向の度合を表す尺度として使用されている[91]。

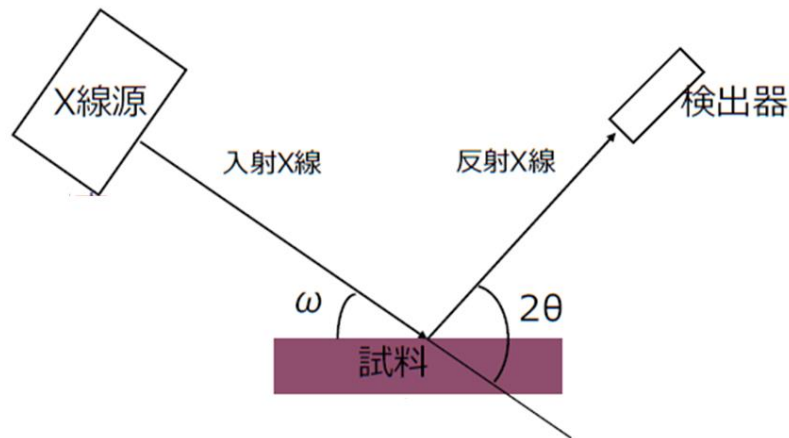


図 2.3 ω スキャン

2.1.2.3 FePt 磁性薄膜の透過型電子顕微鏡解析

微細構造観察には TEM を用いた。通常の観察には FEI 社製 Tecnai F30 を使い、元素分布観察は FEI 社製 Titan G2 60-300 を用いたエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS) を用いて行った。面内及び断面観察用試料作製は機械研磨を用いて行った。以下にその方法を述べる。

(面内観察用)

薄膜試料を適当な大きさに切断し、ディスク上に観察膜面を下にしてワックスで固定する。その後ディスクグラインダ(Gatan 社製、Model 623)を用いて SiC 研磨紙を用い、#320 から徐々に番手を上げながら #2400 までを利用しておよそ 30 μm 程度まで研磨する。

(断面観察用)

薄膜試料を適当な大きさに切断した試料を 2 枚用意し、観察面同士を重ね合わせてエポキシ樹脂で接着硬化する。接着硬化したものをディスクにワックスで固定し片側を平坦化した後、ディスクから剥がし、平坦化した面をディスクにワックスで固定する。その後、面内観察用試料と同様におよそ 30 μm 程度まで研磨する。

機械研磨後の試料を Mo 製メッシュにエポキシ樹脂で接着し、Ar イオン研磨装置(面内観察用試料：Fischione 社製 Model 3000、断面観察用試料：Gatan 社製 PIPS 691)を用いて試料に穴があくまで研磨した。面内観察用試料は、0.5 kV、0.5 mA で試料角度 10° に傾斜して片側から研磨した、また、断面観察用試料は、5 keV、30 μA で試料角度 30° に傾斜して両面から資料を研磨した。穴の付近の 30 nm 厚程度の極薄部分を利用して、TEM 観察を行った。

2.1.2.4 表面平坦性

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて行った。

2.2 テーマ②読み取り磁気ヘッド、CPP-GMR 積層膜および素子の作成と特性評価

積層膜の作成は超高真空マグネトロンスパッタリングを用いて実施した。積層膜の評価は、X線回折、TEM を用いて構造解析を、また、AFM を用いて表面平坦性を、振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)を用いて磁気特性の計測を行った。

フォトリソグラフィープロセスを用いた微細加工にて素子を作成し、磁気抵抗効果の測定は、4端子法を用いて、後で 2.2.3.2 節で記す。

2.2.1 CPP-GMR 積層膜の作成

本研究で検討した強磁性層材料は 2 種、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG)と $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ (CFAS)、でありそれぞれの膜構成は、

$\text{MgO}(001)/\text{Cr}/\text{Ag}/\text{CFGG}/\text{Ag}/\text{CFGG}/\text{Ag}/\text{Ru}$

$\text{MgO}(001)/\text{Cr}/\text{Ag}/(\text{CFAS}/\text{Ag})_N/\text{CFAS}/\text{Ag}/\text{Ru}$, $N = 1-6$

強磁性材料の選択は第 4 章で詳しく述べるが、まず最初により高感度が見込める CFGG で開始したが、本研究のコンセプトに適応できないと判断し、CFAS に変更することとした。

2.2.1.1 MgO 単結晶基板前処理工程

本研究では CFAS の(001)エピタキシャル成長膜を作成する為、 $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板（フルウチ化学社製・両面研磨)を用いた。 MgO 基板は潮解性が高く基板表面に $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 等の不純物を生じやすいことが知られている[92]が、下記洗浄手順[93]と 600°C 程度の加熱[87, 88]によって除去され、良好なエピタキシャル成長膜が得られている。本研究ではその手法に従った。

(MgO 基板洗浄方法)

- (1) アセトンによる超音波洗浄：10分 (基板表面の油分子、水分の除去)
- (2) エタノールによる超音波洗浄：10分 (表面に残留するアセトンの除去)
- (3) 超純水中による超音波洗浄：1分 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等の不純物を溶解)
- (4) 超高真空中での 600°C 加熱処理、温度と時間の検討は第 4 章で述べる

2.2.1.2 CPP-GMR 積層膜作成

エイコーエンジニアリング株式会社製スパッタ装置を用い、成膜前のチャンバー真空度 1.0×10^{-7} Pa 以下とし、Ar ガス雰囲気下で製膜した。磁性薄膜中への Ar 混入を最小限にする目的で、Ar ガス圧は安定的なプラズマ作成が可能な下限に設定した。上述したように洗浄した MgO(001)単結晶基板上に、CPP-GMR(CFGG)積層膜と CPP-GMR(CFAS)積層膜をそれぞれ表 2.3 と表 2.4 に示す手順で作成した。

表 2.3 CPP-GMR 積層膜 (CFGG) の順序と製膜条件

製膜順	材料 (スパッタリングターゲット)	膜厚 (nm)	スパッタ製膜条件 電源出力 / Ar ガス圧 (Pa) / 基板温度 / 製膜速度(nm/sec) / その他
1	Cr	10	RF 30W / 0.40 / 室温 / 0.020
2	Ag	100	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11 / 成膜後 400°C30 分真空中で加熱
3	CFGG	8	DC 10W / 0.97 / 室温 / 0.045
4	Ag	1.8-4.8	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11
5	CFGG	4	DC 10W / 0.97 / 室温 / 0.045
6	Ag	5	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11 / 成膜後 450°C30 分真空中で加熱
7	Ru	3	DC 20W / 0.93 / 室温 / 0.067

表 2.4 CPP-GMR 積層膜 (CFAS) の順序と製膜条件

製膜順	材料 (スパッタリングターゲット)	膜厚 (nm)	スパッタ製膜条件 電源出力 / Ar ガス圧 (Pa) / 基板温度 / 製膜速度(nm/sec) / その他
1	Cr	10	RF 30W / 0.40 / 室温 / 0.020
2	Ag	100	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11 / 成膜後 400°C30 分真空中で加熱
3	CFAS	3.5	DC 10W / 0.40 / 室温 / 0.050
4	Ag	2.1	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11
3→4 を所定回数繰り返す			
5	CFAS	3.5	DC 10W / 0.40 / 室温 / 0.050
6	Ag	5	RF 30W / 0.67 / 室温 / 0.11 / 成膜後 450°C30 分真空中で加熱
7	Ru	8	DC 20W / 0.93 / 室温 / 0.067

2.2.2 CPP-GMR 薄膜の特性評価

X線回折、TEM観察はFePt磁性薄膜と同様の方法で行った。CPP-GMR積層膜の磁気測定は、VSM（Lakeshore Cryotronics, Inc社製）を用いて実施した。強磁性層（CFAS）の組成は、東レリサーチセンターに依頼し、ICP（Inductively coupled plasma）発光分析法によって測定した。

表 2.5 に、強磁性材料のスパッタリングターゲット組成と、スパッタ製膜後の膜組成を示す。

表 2.5 強磁性層の組成

スパッタリングターゲット組成(at.%)	膜組成(at.%)
$C_{45.2}F_{22.6}Ga_{14.2}Ge_{18.0}$	$C_{47.2}F_{25.9}Ga_{13.5}Ge_{13.4}$
$C_{50}F_{25}A_{12.5}S_{12.5}$	$C_{50.8}F_{25.6}A_{12.5}S_{11.1}$

2.2.3 CPP-GMR 素子の特性評価

2.2.3.1 微細加工

成膜した CPP-GMR 積層膜の磁気抵抗曲線を測定するため、フォトリソグラフィプロセスによる微細加工を行い四端子素子を作製した。素子作製プロセスの全体図について図 2.4 に示す。

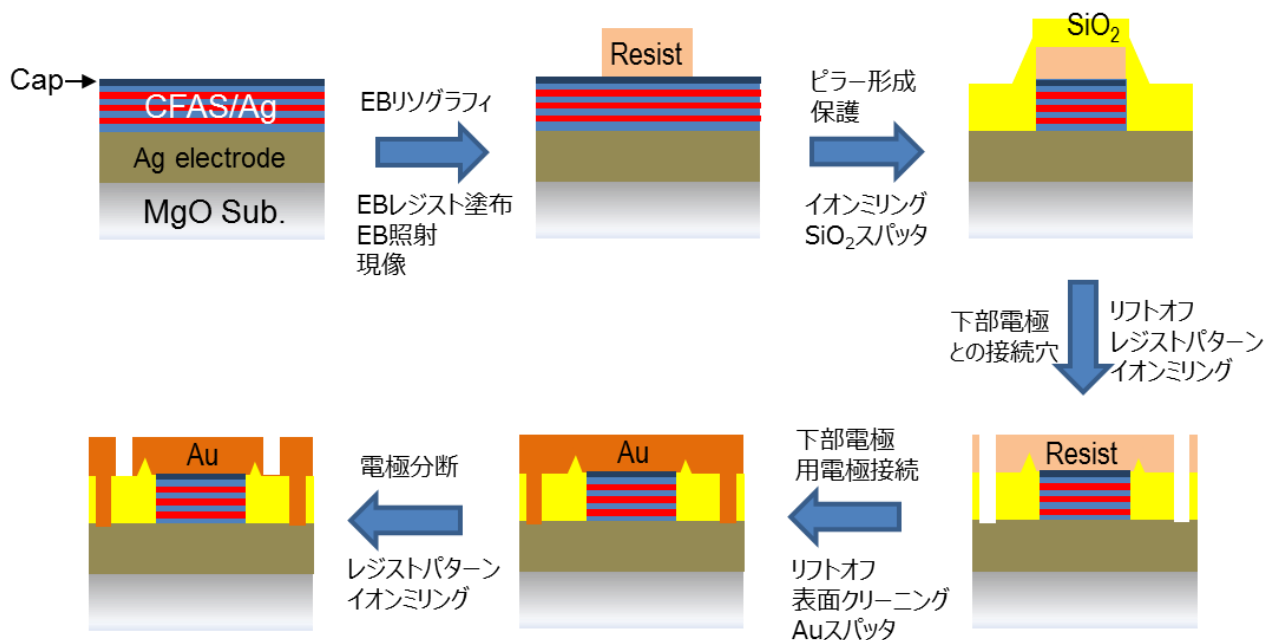


図 2.4 素子作成プロセスの全体図

図 2.4 は 1 素子についてであるが、実際には 10 mm x 10 mm サイズの積層膜 1 枚あたり、楕円形状の素子（長径 310 nm, 短径 170 nm）を合計 20 個作成した。EB リソグラフィー用レジストにマイクロレジストテクノロジー社製 ma-N2403、フォトリソグラフィー用にポジネガ反転レジスト、AZ エレクトロニックマテリアルズ社製 AZ5214E を用いた。各工程について以下に説明する。

(フォトリソグラフィー)

- (1) 密着向上材HMDS (Hexamethyldisilazane) 塗布：スピコート、3500 rpm, 45秒
- (2) プレバーク：90°C, 3分
- (3) ポジネガ反転レジスト (AZ エレクトロニックマテリアルズ社製、AZ5214E) 塗布：スピコート、3500 rpm, 45秒
- (4) プレバーク：90°C, 1分
- (5) 露光：g 線水銀ランプ、 $\sim 300 \text{ mJ/cm}^2$
- (6) 現像：TMAH (Tetramethylammoniumhydroxide) , 2.38%, 90秒
- (7) Ar イオンミリング：イオンミリング装置(伯東/NS 製)

主な仕様

- ・到達真空度 $< 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
- ・Comonwelth 社製 10 cm イオンソース
- ・エンドポイントディテクター (Heiden 社製)

(EB リソグラフィー)

- (1) 密着向上材HMDS塗布：スピコート、3500 rpm, 45秒
- (2) プレバーク：90°C, 3分
- (3) レジスト (マイクロレジストテクノロジー社製、ma-N2403) 塗布：スピコート、3500 rpm, 45秒
- (4) プレバーク：90°C、2分
- (5) チャージアップ防止材 (エスペーサー、昭和電工社製) 塗布：スピコート、3500 rpm, 45秒
- (6) 電子ビーム露光：エリオニクス社製 ELS7500EX 電子線描画装置を使用
描画形状：楕円（長径240 nm, 短径120 nm）
- (7) 現像：TMAH (マイクロレジストテクノロジー社製、ma-D525) , 80秒
- (8) Ar イオンミリング

2.2.3.2 磁気抵抗測定

CPP-GMR 素子の磁気抵抗(MR)曲線は、図 2.5 に示すような、4 端子法によって測定した。測定電流は 0.01-1 mA の範囲内で一定の値を使用した。図 2.6 に示す素子形状と外部印加向きを示す。

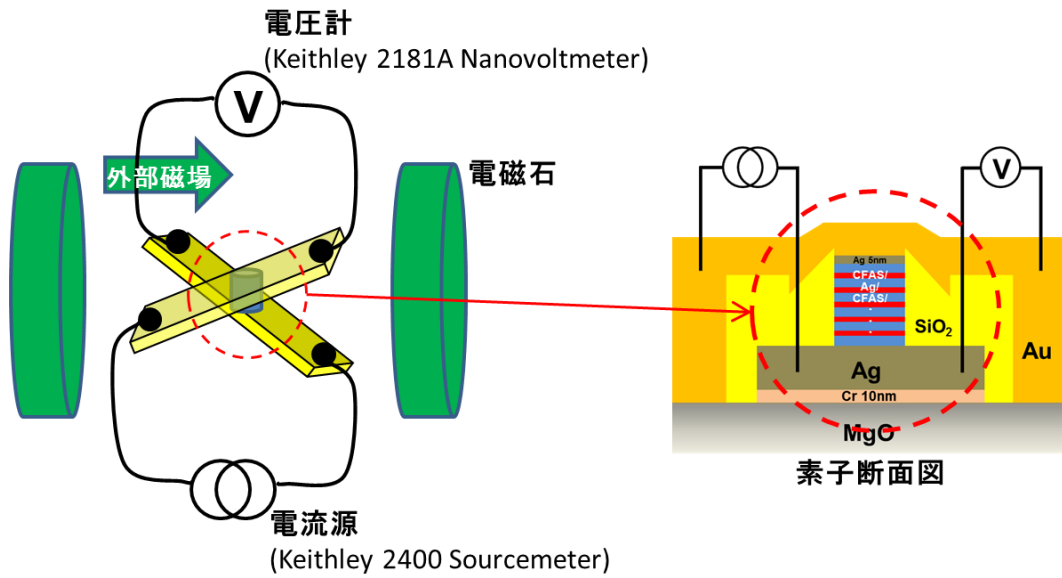


図 2.5 磁気抵抗測定概略図

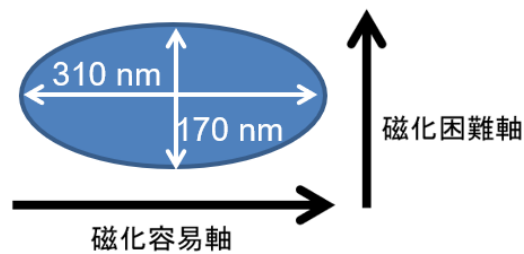


図 2.6 素子形状と外部磁場印加向き

第3章 本研究のテーマ①磁気記録媒体の高密度化に関する研究

3.1 本研究で目指す FePt グラニューラー膜の構造

1.2.6節で述べた本研究の目標項目と数値は以下の通りである。

- (1) 微細な柱状孤立 FePt 磁性粒子：粒子径 6 nm 以下、アスペクト比 1.3 以上
- (2) 高い c 軸配向性、 $M_{r\parallel}/M_{r\perp} \leq 0.03$
- (3) 室温における大きな保磁力 4.0 T 以上

ここでは、実際に検討する膜構成（図3.1）について述べる。平坦性の良い耐熱ガラス基板（650°Cまで対応可能）を用い、膜構成は下層から順（製膜順）に、Glass/*a*-Ni₆₀Ta₄₀(NiTa)/*pc*-MgO(001)/FePt-X、Xは非磁性層材料、である。軟磁性裏打ち層として*a*-Ni₆₀Ta₄₀を利用した。また、平滑性の良い*a*-NiTa上には、L1₀-FePt粒子へのc軸配向性付与が可能である001配向*pc*-MgO膜を形成できることが知られている[50,72]。

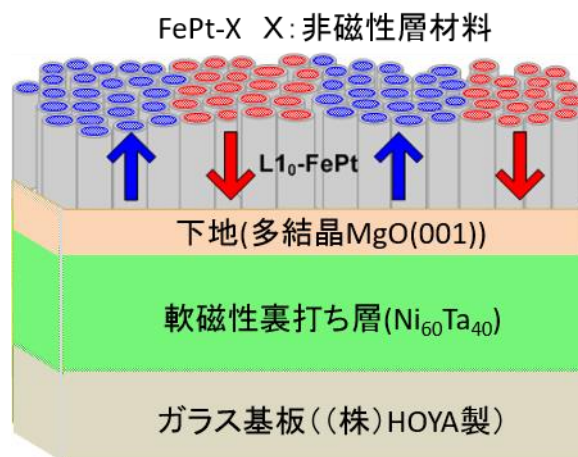


図3.1 本研究におけるFePt-X膜構成

3.2 スパッタリングによる微細構造制御

本研究では、微細構造制御を行うことで次世代磁気記録材料向け磁性薄膜の特性改善を図ることに主眼を置いている。また、実際に産業界においてHDD磁気記録媒体や読み取りセンサー素子用磁性薄膜作成に利用されている手法であるスパッタリングプロセスを用いて、特性改善の道筋を示すことで、本研究の成果が世の中に貢献できると考えている。そこで、本研究におけるアプローチの理解や結果の考察に必要不可欠であるスパッタリングプロセスについて、ここで詳細に説明する。

3.2.1 スパッタリングプロセスとは

薄膜形成方法の一つであるスパッタリング法は、広く工業製品の製造に利用されている。スパッタリングによる薄膜成長過程は、核発生過程、核成長過程、薄膜成長過程に分けて考えることが出来る[95, 96]。図 3.2 にスパッタリングの初期過程である核形成過程を示す。成長順に、

- (a) スパッタリングターゲットから発生した原子・原子集合体（粒子）が基板と衝突し一部が吸着する、
- (b) 吸着粒子は基板面上を表面拡散し、原子（粒子）同士の衝突・合体を起こして多量体形成する、
- (c) 多量体はさらなる衝突・合体を繰り返して原子数がある臨界値を超えると安定核になる、
- (d) 安定核はさらに成長を続ける、そして最終的に連続膜となる、

という過程で成長する。安定核同士の間隔が安定核の表面拡散長よりも長い場合、新しい安定核が形成される。安定核同士の間隔が、表面拡散長よりも短くなった時点で、新たな核形成は起こらなくなり、数密度は飽和する。即ち、初期核の数密度は速度論に支配されている。

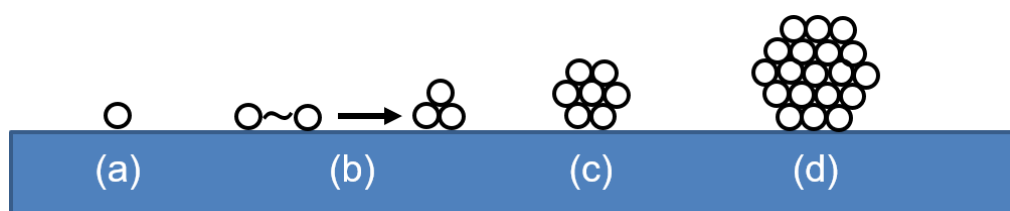


図3.2 スパッタリングによる核形成過程

しかし、表面拡散長の範囲内で形成された核の形状については、熱力学的平衡論で考えることが出来る。即ち、基板表面とスパッタ粒子・核の表面エネルギーの差によって接触角が決まり、その形状も決まってくる。固体表面上のスパッタ核は、固体表面上の液滴と同様に考えることが出来、接触した場合にぬれという現象が生じる[96-98]。図3.3に示す様に、スパッタ核と基板の境界のなす角 (θ) は接触角と名付けられ、ぬれ性をあらわす指標として広く用いられる。(a) $\theta = 0^\circ$ の場合は完全にぬれる状態で、スパッタ核は基板表面に拡がる。(b) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の場合は、核は凸レンズの形状になる。(c) $90^\circ < \theta < 180^\circ$ の場合は核はさらに盛り上がった形状になる。(d) $\theta = 180^\circ$ の場合は全くぬれない場合で、スパッタ核は基板表面を転がる。この接触角は、スパッタ核に働く重力と固体の表面張力及びスパッタ核－固体表面間の界面張力等が釣り合うことによって決定さ

れる。即ち、固体基板上的スパッタ核の形状は、熱力学的平行論に基づいて決まることとなる。

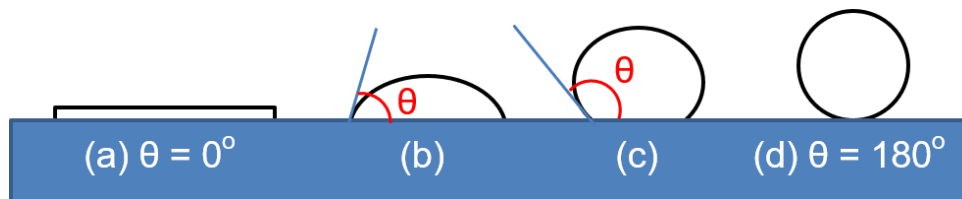


図3.3 スパッタ核のぬれと形状

3.2.2 スパッタリングによる構造制御

このように、初期核の密度と粒径は速度論に支配されるのに対し、表面拡散長の範囲内で合体融合した粒子の形状については、熱力学的平行論で考えることが出来る。しかし、粒子がアモルファスではなく結晶である場合には、界面エネルギーは結晶依存性を持つため、その整合性などを考慮に入れる必要がある。

スパッタ薄膜の微細構造については、これまで多く研究されているが、J. A. Thornton のモデルが有名である[99, 100]。図 3.4 に Thornton のモデル概念図を示す。

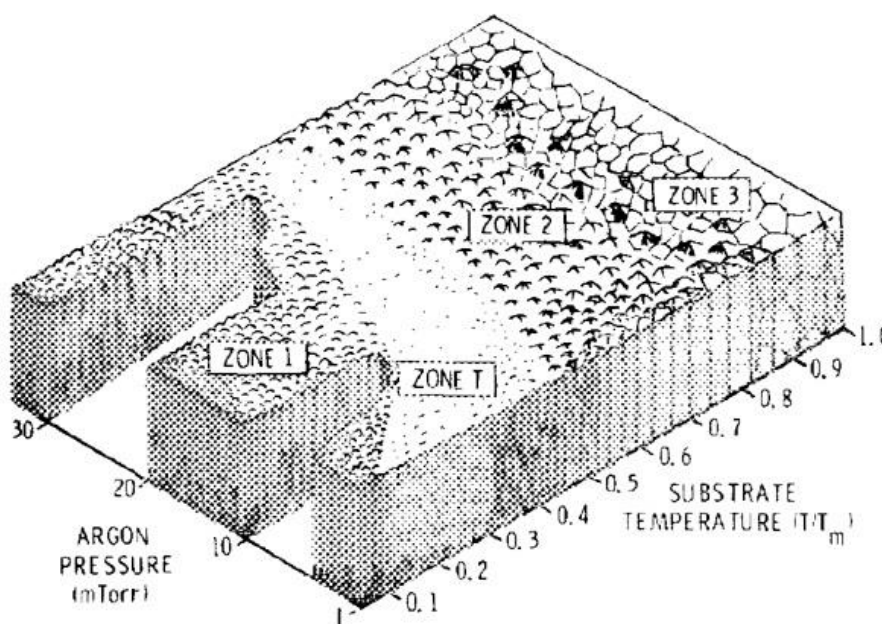


FIG. 2. Microstructure zone diagram for metal films deposited by magnetron sputtering. T is the substrate temperature and T_m is the coating material melting point. From Ref. 3.

図 3.4 Thornton のモデル概念図、[99]より引用

Thornton の薄膜構造の概念図は、スパッタガス圧力と成膜温度と微細構造との関係を示したものである。スパッタによる製膜は一般に過飽和状態で行われるため、臨界核サイズが小さく核発生速度は速い。その為核間隔が小さく、粒子の小さい Zone 1 に示す構造が基本となる。製膜温度が低い時 (T/T_m が小さい時、 (T は基板温度、 T_m は薄膜材料の融点)) には、スパッタ粒子の移動範囲が狭くなり、粒子径が小さくなることを意味している。また、ガス圧が高くなる場合においても、スパッタ粒子の運動エネルギーが低下する為にスパッタ粒子の移動範囲が狭くなり、粒子の微細化が起こることが、CoCr の研究によって示されている[101]。

一方、薄膜成長過程での結晶構造の重要な因子である配向性については、A. van der Drift のモデル[102]と、C. V. Thompson のモデル[103, 104]がある。A. van der Drift のモデルは、基板上にランダムな結晶配向をもつ核が発生した場合に、膜の成長に伴い成長速度の最も速い結晶方位をもつ成長膜表面が、それ以外の成長膜表面を覆い、結果として最終的な結晶配向性が決まるというものである。C. V. Thompson のモデルは、結晶成長は表面エネルギーと歪みエネルギーが最小になるように成長する為、両者の結晶面の異方性が最終的な配向を決定するという考え方である。即ち、膜厚が薄いときには表面エネルギーが最小の面に配向するが、膜厚の増加に伴いひずみエネルギーの寄与が増大するため、ひずみエネルギーが最小の面に配向することになる。実際に、 α -NiTa 上に pc -MgO 薄膜を作成した場合、最も表面エネルギーの低い(100)面が表面に現れることになる[104]。即ち、001 配向した pc -MgO 膜を形成できることとなる。

以上をまとめると、スパッタリングプロセスを利用した薄膜の微細構造制御は、

- (1) スパッタプロセス条件である、ガス圧や温度によるスパッタ粒子の移動速度制御に起因するもの
 - (2) スパッタ粒子材料と基板材料に起因するぬれ性コントロール
- によって可能となることが分かる。

3.3 本研究で用いた FePt グラニューラー膜の微細構造制御に対するアプローチ

本研究では以下 2 つの検討を実施した。

- (1) スパッタリングプロセスと膜構成変更によって *pc*-MgO 下地の粒子径を制御し、FePt-C グラニューラー薄膜中の FePt 磁性粒子の微細化を図った。MgO 粒子径制御は、前節 3.2.2 で述べた考え方を用いて行った。
- (2) FePt グラニューラー膜に使用する非磁性層材料 X を変更することで、FePt-X グラニューラー膜中の FePt 磁性粒子の微細化を図った。コンセプトは後の 3.5 節で述べるが、非磁性層 X 相と FePt 相の相分離性能の程度を、熱力学的視点から推測することで X として数種の金属酸化物を選択し、実験を行った。

3.4 アプローチ (1) 多結晶 MgO 下地の粒子径変更の FePt グラニューラーフィルム微細構造変化

3.4.1 本アプローチ (1) の背景

現在市販されている CoCrPt-SiO₂ グラニューラー媒体では、下地層である Ru 層の粒子径と形状を制御することと、非磁性層材料を選択することによって、Ru 下地と CoCrPt 磁性粒子の 1 対 1 の粒子形成を実現し、磁性粒子の微細構造制御を行っている[105-107 等]。

また、高密度磁気記録媒体向け FePt グラニューラー膜の検討には、一般に MgO 下地が利用される。理由は、格子整合性が良く (図 3.5)、(001)MgO//(001)FePt の関係で、エピタキシャル成長が可能なことにある。さらに、MgO の格子定数は 0.422 であり、FePt の *A1* 構造 (格子定数 0.378) よりも *L1₀* 構造 (格子定数 0.385) に近いことから (図 3.6)、FePt の *L1₀* 規則化にも寄与していると考えられている。

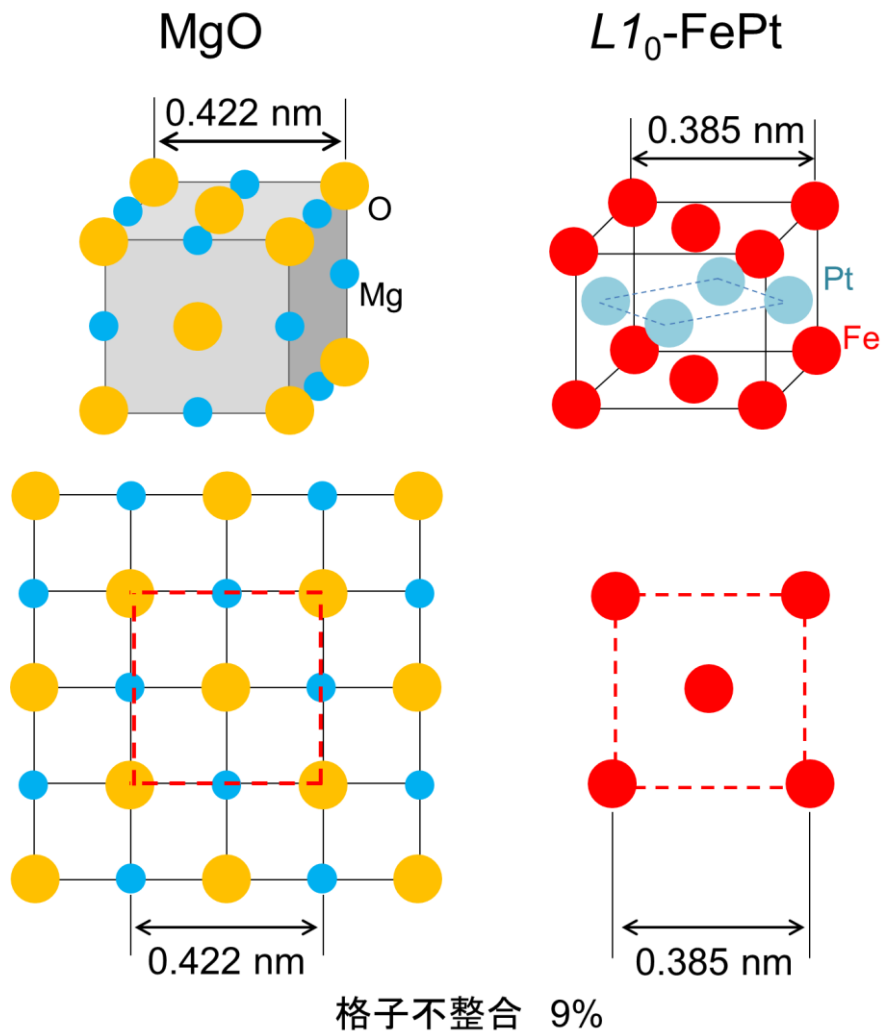


図 3.5 MgO と $L1_0$ -FePt の格子整合性

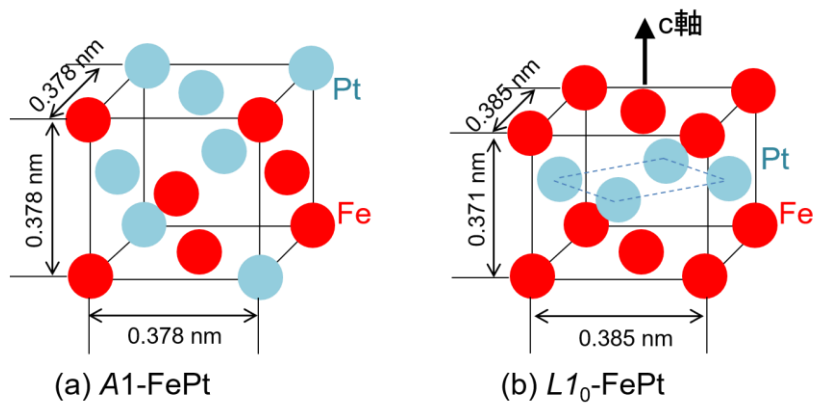


図 3.6 FePt の結晶格子、(a) A1 構造、(b) $L1_0$ 構造

即ち、MgO 表面の特性（配向性、平坦性等）が、FePt 磁性粒子の特性（配向性、規則度、磁気特性等）に影響を及ぼすことになり、微細構造制御によってその影響をコントロールすることで、より理想的な FePt グラニューラー膜を実現できると期待された。

3.4.2. 本研究のアプローチ (1)のねらい

FePt グラニューラー膜を利用した高密度磁気記録実現には、FePt 磁性粒子の面内密度向上が必要不可欠となるが、FePt 粒子の面内方向への粒子成長を抑制することが可能であれば、柱状成長が促進され、理想的な FePt グラニューラー膜の微細構造実現が期待できる。図 3.7 に示す様に、MgO の粒子径を小さくすることで、FePt-X の粒子系を小さくすることが本検討のねらいである。

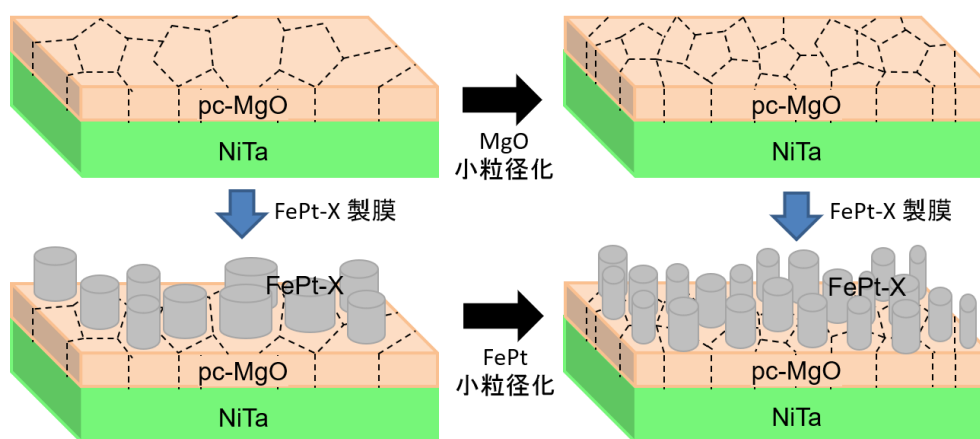


図 3.7 MgO 小粒径化のねらい

MgO 下地の FePt 磁性粒子への影響に関しては、配向性に関する記述を除けば報告例はほとんどなく、粒子径制御メカニズムに関する系統的な研究報告は未だない。しかし、スパッタ核/膜成長過程を考慮すれば、粒子の成長が面内方向においてのみ抑制できる可能性があることが分かる。

一般に熔融金属と酸化物はぬれ性が悪く[97, 98]、酸化物表面の物性が熔融金属に与える影響は小さい。しかし、MgO(100)は、FePt(100)との格子整合性が良く（格子不整合 9%）、エピタキシャル成長が可能であることを考えると、他の金属よりはぬれ性が良く、下地である MgO の表面がスパッタ粒子である FePt 微粒子に与える影響は少なからずあると予想出来る。実際に MgO(001)表面上にスパッタ製膜で形成した FePt 粒子が、(001)MgO/(001)FePt、[110]MgO/[100]FePt の関係で成長することが報告[108, 109]されており、中でも[100]MgO への FePt 粒子成長が優先している（図

3.8) ことから、結晶格子の状態がぬれ性に関与、あるいはぬれ広がる向きにも影響を与えていると考えることができる。

したがって、MgO 表面において結晶状態が変化する地点である粒界部分においては、FePt 粒子の成長が抑制されることが十分起こりうると考えられる。即ち、MgO 粒子の径を小さくすることで、FePt 粒子径を小さくすること、が本検討のねらいである。

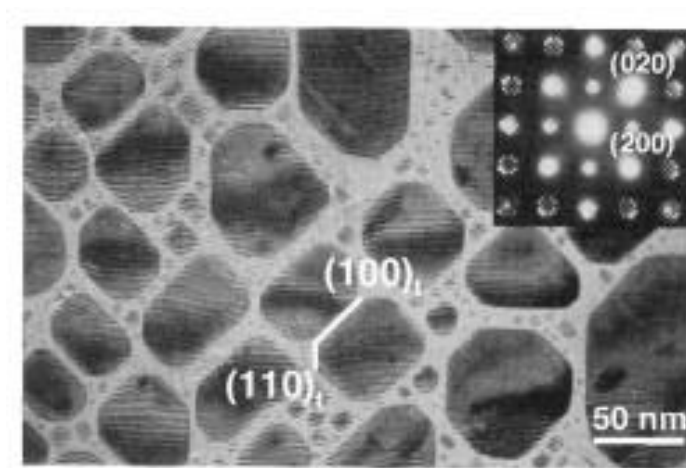


図 3.8 単結晶 MgO(001)基板上の FePt 粒子[109]

3.4.3. 実験方法：MgO の粒子径変更方法

スパッタ製膜 *pc*-MgO(001)下地層の粒径制御は、スパッタガス圧の変更と、NiTa 層と MgO 層の間に Cr 層を挿入するという 2つの方法によって実施した。前者は、3.2.2 で述べた J. A. Thornton のモデルと同様に、ガス圧の増加によりスパッタ粒子の移動距離が減少することで粒子径が小さくなるという考え方。後者は、*a*-NiTa 上においては酸化物である MgO よりも金属である Cr の方がよりぬれ広がり易く、さらに MgO スパッタ粒子は *a*-NiTa 表面よりも格子整合性の良い Cr(001)上でぬれ広がりが速くなることが期待され、結果的に Cr 層挿入によって MgO 粒子径が大きくなるという考え方。実際に、図 3.9 に示す様に、Cr は 200°C 程度で *a*-NiTa 上にスパッタすると 001 配向しながら成長し[110]、Cr(001)上には MgO(001)の形成が可能であることが報告されている[111]。加えて、Cr 層は成膜後のアニールにより結晶性と表面平滑性が向上する[112, 113]ことから、MgO(001)の *c* 軸配向性を改善、さらには FePt 粒子の *c* 軸配向性の改善をもたらすと期待できる。

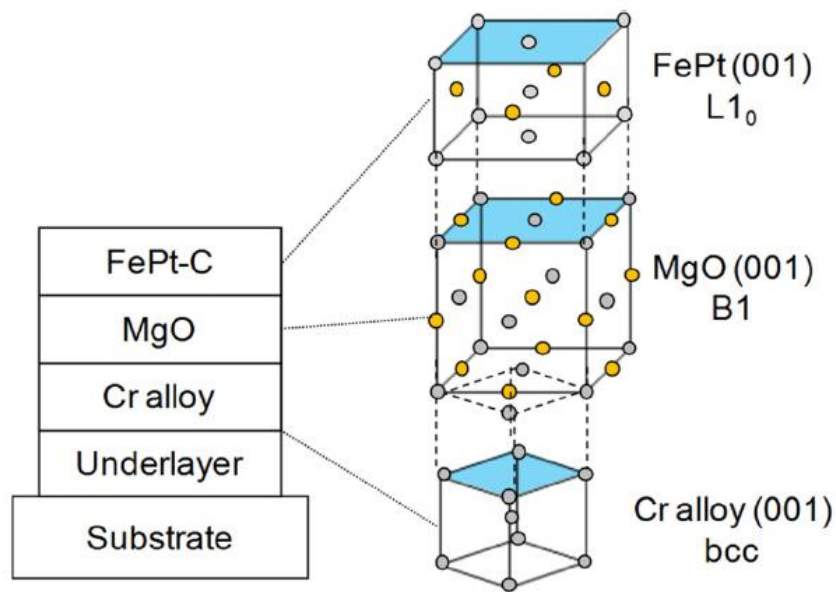


FIG. 1. Proposed stacking structure of the FePt-based thermally assisted recording media. Cr alloy layer is used for controlling the MgO orientation and heat conductivity.

図 3.9 Cr(001)/MgO(001)/FePt(001)のエピタキシャル成長[111]

3.4.4. 実験結果

3.4.4.1 MgO 下地層の作成条件と物性

MgO 成膜時の Ar ガス圧を 0.67- 5.2 Pa の範囲で変更し、Glass/*a*-NiTa(100 nm)/*pc*-MgO(10 nm) のスパッタ成膜を行った。それらの MgO 膜の(a) XRD 回折と (b)MgO(002)回折ピークのロッキングカーブを図 3.10 に示す。XRD 回折は MgO(002)回折ピークのみを示し、全ての成膜条件において MgO 膜は 001 配向していることがわかる。また、図 3.10(b)に示すようなロッキングカーブの半値幅を比較することで *pc*-MgO(001)の *c* 軸配向性の優劣を判定した。

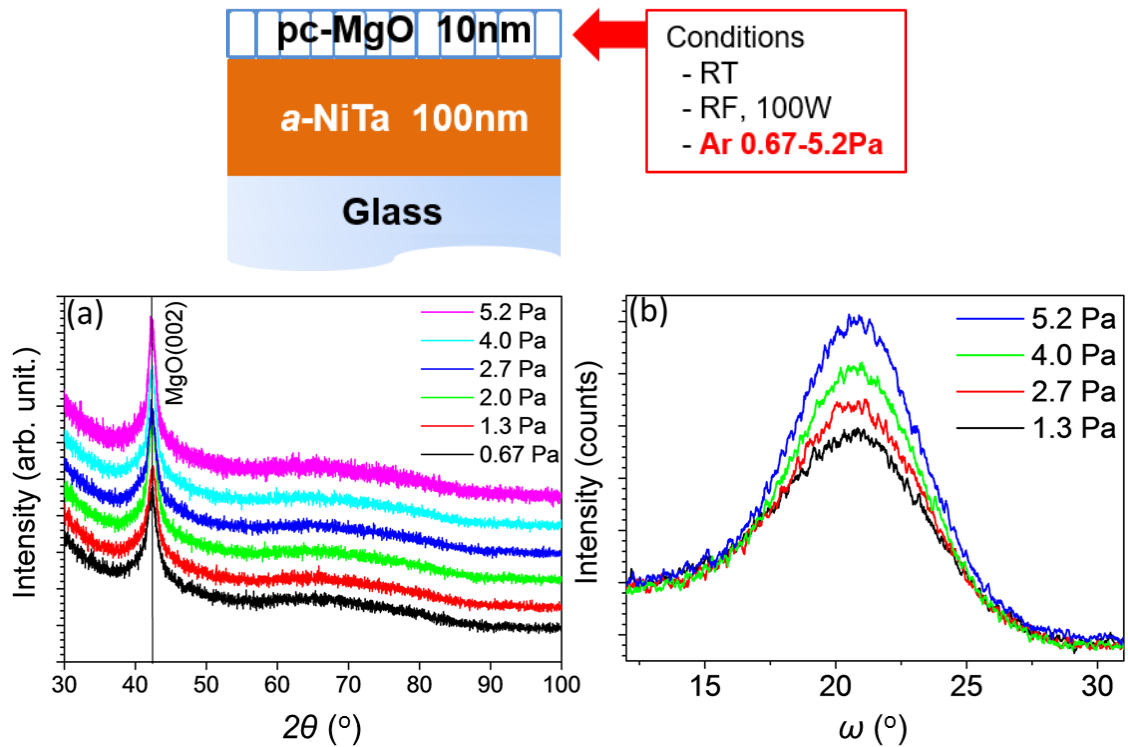


図 3.10 Glass/*a*-NiTa(100 nm)/*pc*-MgO(10 nm)の(a) XRD 回折と (b)MgO(002)回折ピークのロッキングカーブ、スパッタ成膜時の Ar ガス圧は 0.67- 5.2 Pa

さらに、Ar ガス圧 4.0 Pa において、電源出力を RF50, 75 W と変えた MgO 膜を同様に作成した。表 3.1 に MgO スパッタ条件と、成膜速度および MgO(002)回折ピークのロッキングカーブ半値幅をまとめた。図 3.11 に(a)成膜速度と MgO(002)半値幅、(b)Ar ガス圧と半値幅の関係を示す。Ar ガス圧の上昇に伴って成膜速度は低下しているが、このことは Ar ガスがスパッタ粒子の基板への到達を阻害するために生じる現象である。そして Ar ガス圧の上昇及びスパッタ成膜速度の低下に伴って MgO(001)の c 軸配向性が向上しており、このことは、Ar ガス圧が高いと基板到達時にスパッタ粒子がもつ運動エネルギーが小さく、配向した MgO 表面に衝突してダメージを与える影響が小さいことが一つの要因である可能性を示唆している。

表 3.1 MgO のスパッタ条件と成膜速度、および MgO(002)回折ピークのロックングカーブ半値幅

Ar ガス圧 (Pa)	RF 電源電圧 (W)	成膜速度(nm / min)	MgO(002)のロックングカーブ半値幅 (°)
0.67	100	0.630	6.67
1.3	100	0.556	6.43
2.0	100	0.459	6.16
2.7	100	0.444	6.16
4.0	100	0.373	5.95
5.2	100	0.345	5.73
4.0	75	0.255	5.57
4.0	50	0.096	5.39

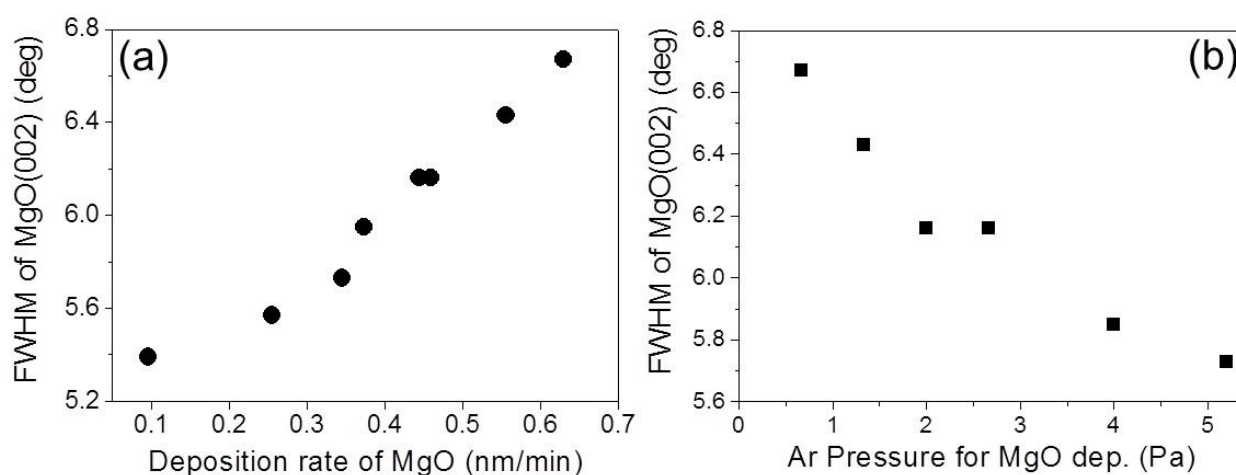


図 3.11 (a)スパッタ成膜速度と MgO(002)のロックングカーブ半値幅、(b)Ar ガス圧と MgO(002)のロックングカーブ半値幅の関係

図 3.12 に Glass/a-NiTa/pc-MgO の面内及び断面微細構造と面内 TEM 像から算出した粒子径を示す。ここで、pc-MgO 成膜時の Ar ガス圧は(a)0.67, (b)4.0, (c)5.2 Pa である。MgO 製膜時の Ar ガス圧上昇、即ち製膜速度減少に伴い、MgO の粒子径が低下することが実証された。この結果は、3.4.3 節で述べた Thompson のモデルに従った本検討のねらい通り、Ar ガス圧の上昇によって基板に到達したスパッタ粒子のエネルギーが小さく移動範囲が狭くなり、粒子径が小さくなったためと考えられる。

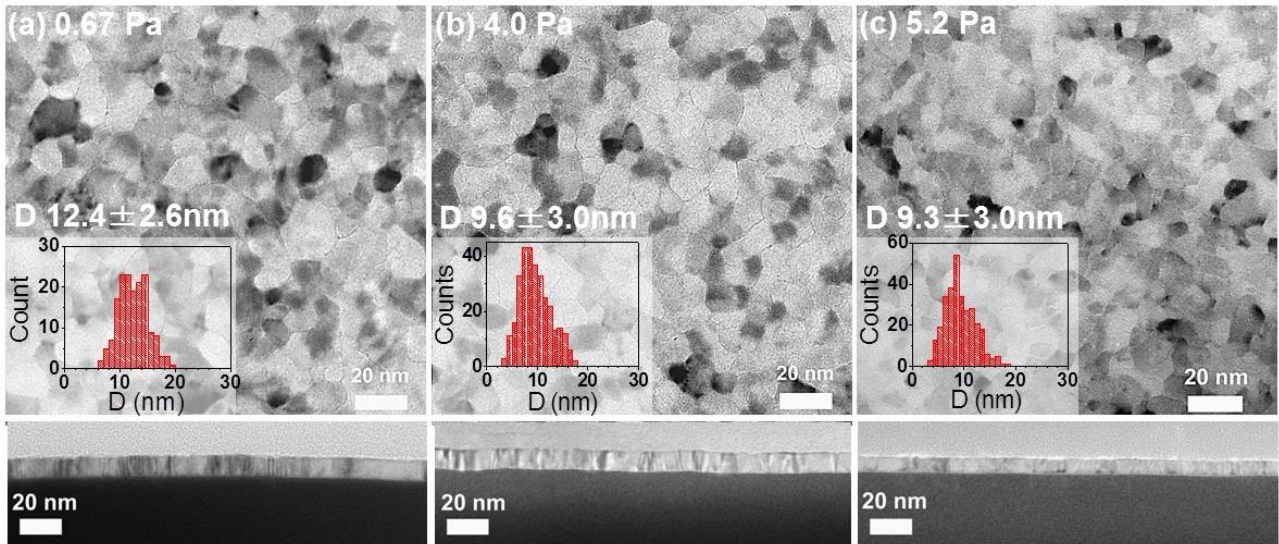


図 3.12 Glass/a-NiTa/MgO の面内及び断面微細構造、成膜時 Ar ガス圧(a)0.67, (b)4.0,(c)5.2 Pa

3.4.4.2 FePt-C グラニューラー膜への *pc*-MgO 下地層粒子径の影響

pc-MgO(001)下地層の粒子径が FePt-C グラニューラー膜の特性に及ぼす影響を調べる為、3.4.4.1 節で述べた様に作成した 4 種の MgO 下地 (Glass/a-NiTa/MgO(Ar 0.67, 2.0, 4.0, 5.2 Pa)) 上に、FePt-C グラニューラー膜を、2.1.1.3 節で示した方法 (FePt-C(40vol.%, 0.22 nm)/FePt(0.13 nm))₃₄ の多層スパッタ) によって製膜した。それらの X 線回折を図 3.13 に示す。X 線回折から、これらすべての膜において FePt 粒子は $L1_0$ 規則化しており、FePt(111)の回折ピーク強度が小さく高い *c* 軸配向性が実現出来ていることがわかる。図 3.14 には、それらの磁化特性、さらに磁化特性から得られた保磁力と MgO 下地製膜時 Ar ガス圧の関係を図 3.14(e)に、と FePt-C 層の *c* 軸配向性($M_{r//}/M_{r\perp}$)と MgO 製膜時 Ar ガス圧の関係を図 3.14(f)に示す。さらに、TEM による面内及び断面微細構造を図 3.15 に示す。Glass/a-NiTa/*pc*-MgO(Ar 4.0, 5.2 Pa)/FePt-C(12 nm)については、面内 TEM 像から算出した平均粒子径も図 3.15 内に示す。図 3.14 の磁化曲線において、すべての FePt-C 膜で 3.5 T を超える垂直保磁力を示しており、当面目標とする 4 T まであと少しのところまで到達している。

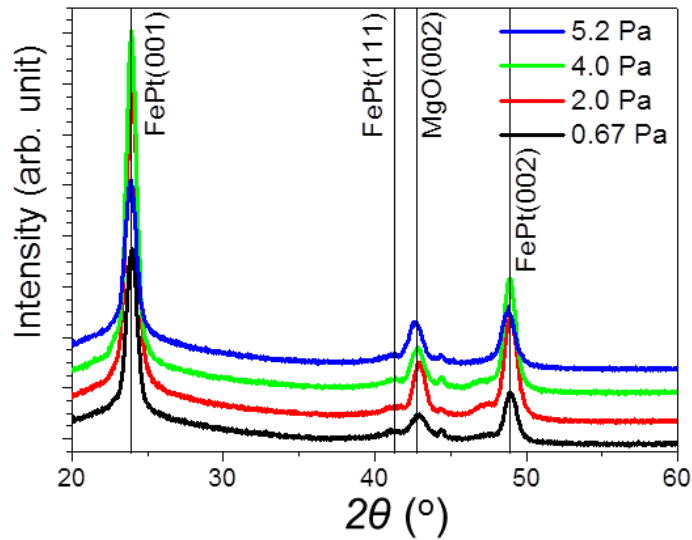
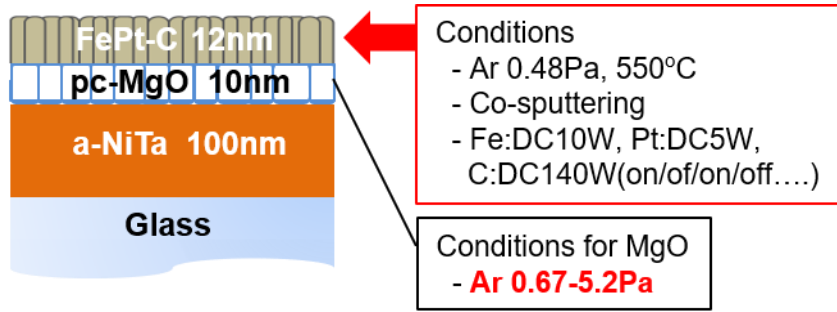


図 3.13 Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 0.67, 2.0, 4.0, 5.2Pa)/FePt-C(12nm)の X 線回折

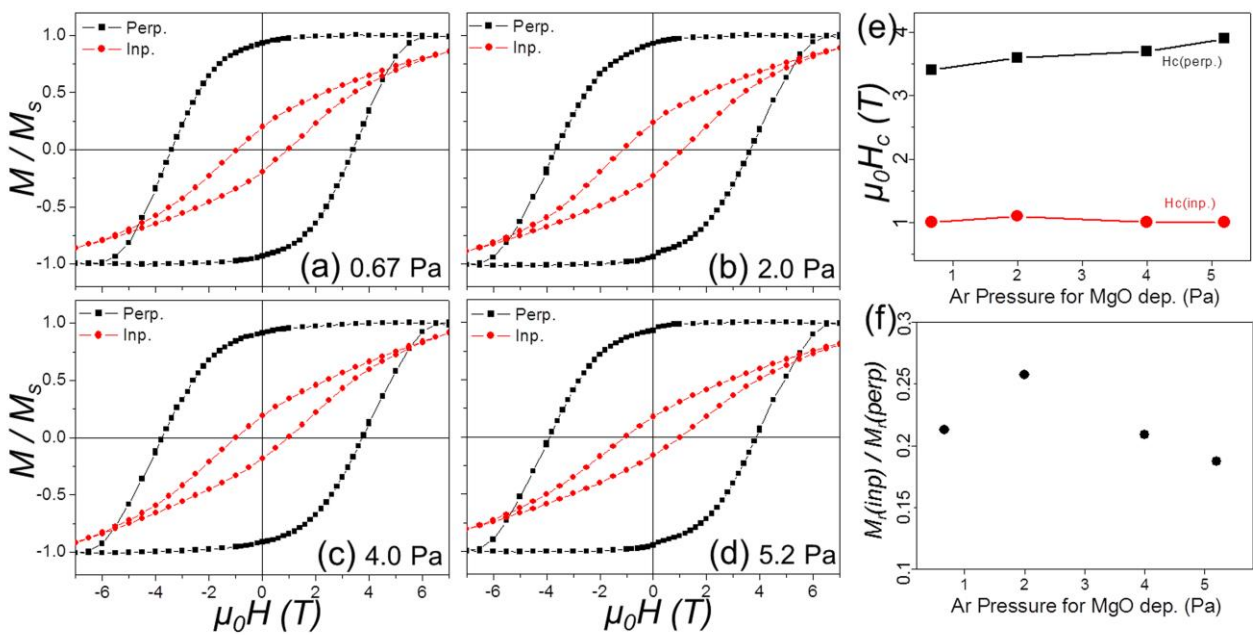


図 3.14 Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar (a)0.67, (b)2.0, (c)4.0, (d)5.2 Pa)/FePt-C(12 nm)の磁化曲線と、FePt-C層の(e)保磁力、(f) c 軸配向性($M_{r\parallel}/M_{r\perp}$)と MgO 製膜時 Ar ガス圧の関係

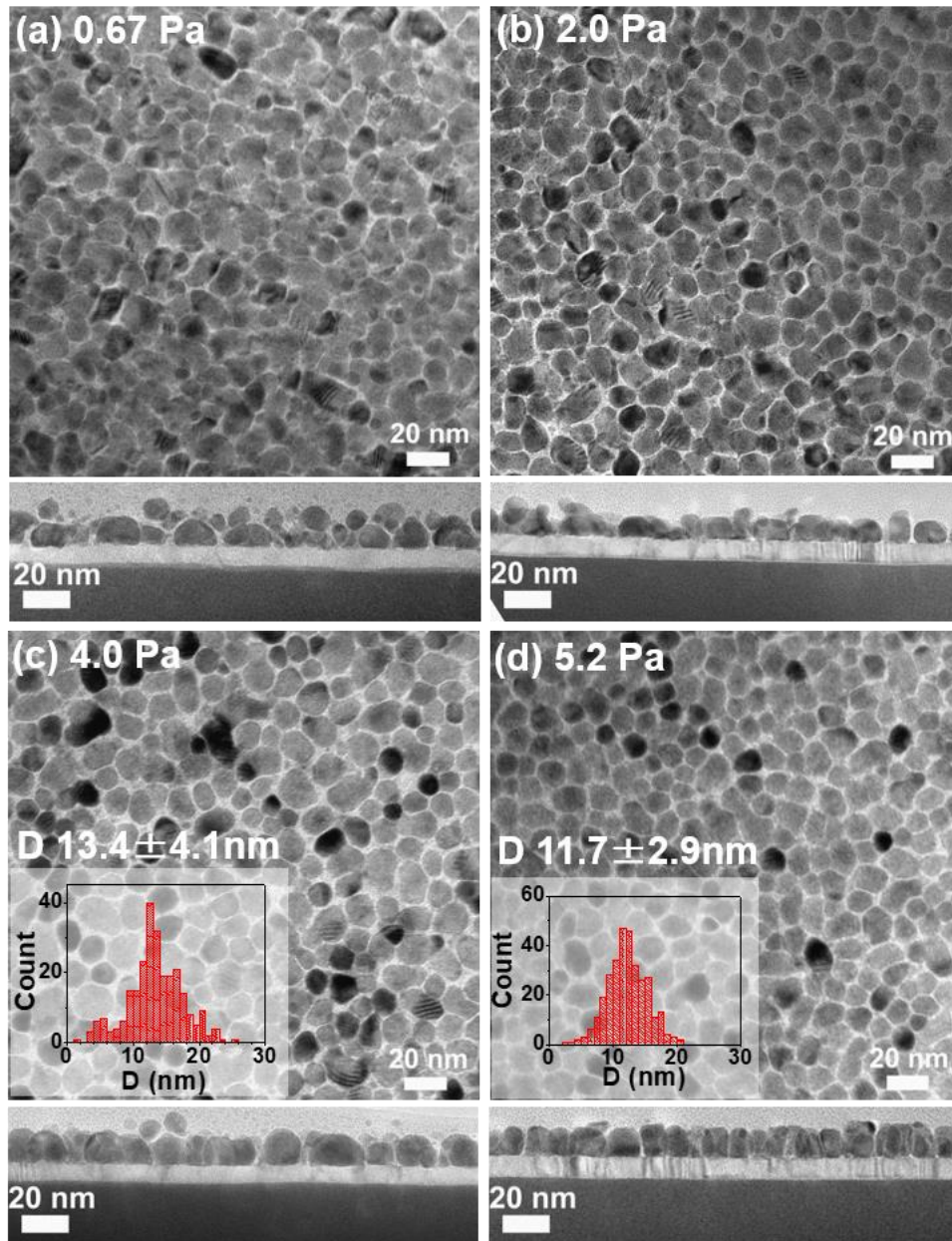


図 3.15 Glass/*a*-NiTa/*pc*-MgO(Ar (a)0.67, (b)2.0, (c)4.0, (d)5.2 Pa)/FePt-C(12 nm)の面内及び断面微細構造

図 3.14(f)と図 3.15 から、MgO 下地層の差が FePt-C に及ぼす影響として、以下の現象を見出すことが出来る。

- (1) 面内及び断面 TEM 像 3.15(a)から(d)を比較すると、低ガス圧スパッタ *pc*-MgO 下地上の FePt-C グラニューラー膜においては、FePt 粒子の成長が面内方向に広がり安く、面直方向に分離してしまっているのに対し、高ガス圧スパッタ *pc*-MgO 下地上の FePt-C グラニューラー膜においては、FePt 粒子の面内方向への成長が抑制されると共に面直方向への分離が無くなり、理想的な柱状成長になっていることがわかる。即ち、下地層である *pc*-MgO の粒子径の微細化に伴い、FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子がより面内方向でのみ微細化していることがわかる。
- (2) 図 3.14(f)が示す様に、FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子の *c* 軸配向性 ($M_{r//}/M_{r\perp}$ の値) は、MgO 下地製膜スパッタガス圧が 0.67 から 2.0 Pa で低下 (増加) し、その後 5.2Pa まで向上 (減少) している。図 3.11(b)が示す様に、MgO(001)の *c* 軸配向性は、スパッタガス圧上昇により向上していくことから、エピタキシャル成長すると考えられる FePt 粒子の *c* 軸配向性も同様にスパッタガス圧の上昇に伴いより向上するものと考えていたが、ガス圧 0.67Pa で作成した MgO 上の結果だけがそれとは異なり、想定を超えた比較的良好な配向性を示した。この原因は、後の 3.4.5.3 節の MgO の粒子径と FePt-C の配向性に関する考察で議論することとする。

図 3.16 に Glass/*a*-NiTa/*pc*-MgO(Ar 4.0 Pa, 50W)の(a)面内及び断面 TEM 像、その上に形成した/FePt-C(12 nm)の(b)面内及び断面微細構造と(c)磁化曲線、面内 TEM 像に粒子径計算結果を示す。MgO の配向性が最も高く、ロッキングカーブの半値幅が最小 (表 3.1) である MgO(Ar 4.0 Pa, 50W)上の FePt-C の *c* 軸配向性が最も高く、 $M_{r//}/M_{r\perp}$ が 0.16 となり、最小の値をとっていることがわかる。ガス圧 0.67Pa で作成した MgO 下地上の FePt-C 膜の配向性のみが、予想とは異なる結果になった。

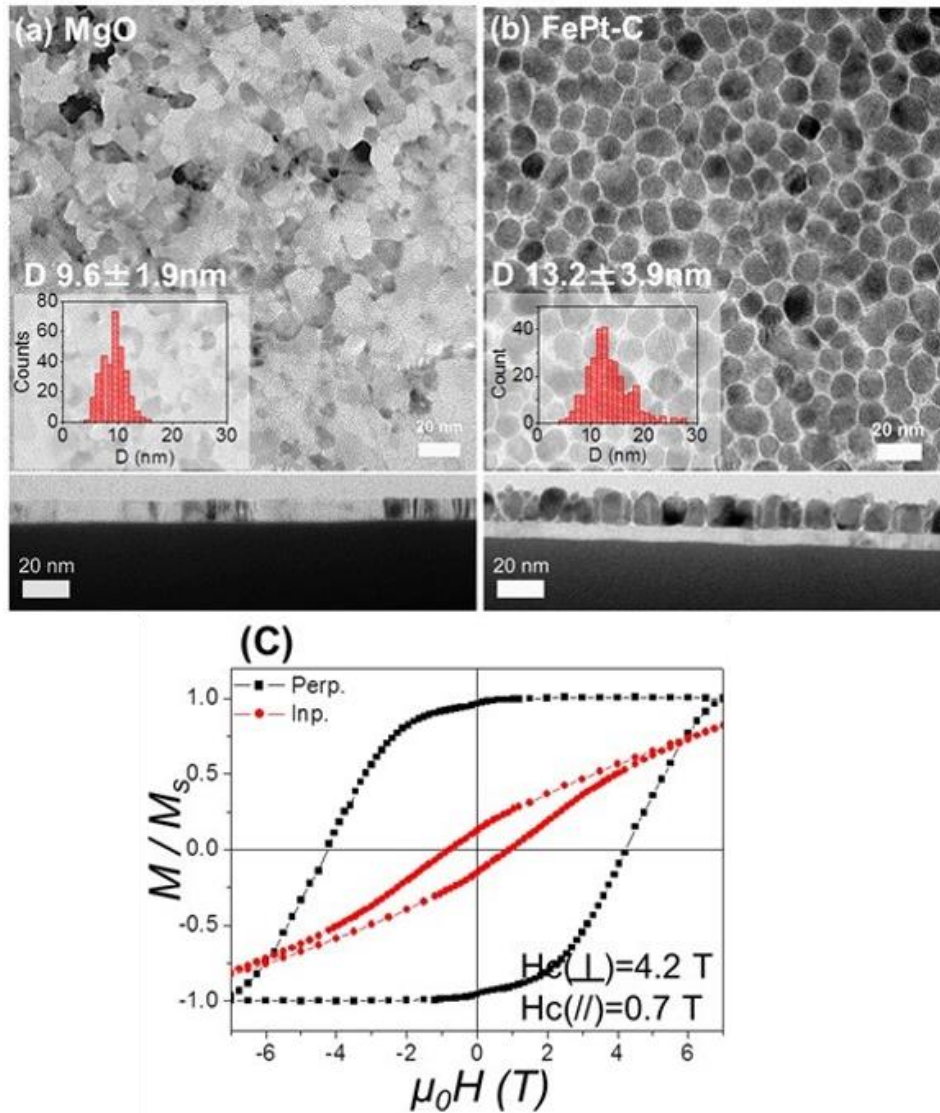


図 3.16 Glass/*a*-NiTa/*pc*-MgO(Ar 4.0 Pa, 50W)の(a)面内及び断面 TEM 像、その上に形成した/FePt-C(12 nm)の(b)面内及び断面微細構造と(c)磁化曲線、面内 TEM 像に粒子径計算結果を含む

3.4.4.3 NiTa/MgO 間への Cr 挿入による、MgO(001)下地の特性への影響

MgO 成膜時の Ar ガス圧を 5.2 Pa とし、Glass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(10 nm)/ *pc*-MgO(10 nm) のスパッタ成膜を行った。図 3.17 に X 線回折と MgO(002)回折ピークのロッキングカーブを示す。製膜後に 600°Cでのアニールを行うことで Cr(002)の回折ピークが大幅に大きくなり、さらに Cr の 001 配向性が大きく改善されることが分かった。しかし、Cr 未挿入の膜と比較すると、MgO(001)の配向性は低下してしまった。図 3.18 に MgO 表面の AFM 像を示す。先の報告[112, 113]にもある様に、Cr 層製膜後のアニール実施によって Cr 層の結晶性と平坦性が向上し、結果として MgO の配向性が向上したと考えられる。

図 3.19 に面内 TEM 像と、TEM 像から算出した MgO の粒子径を示す。MgO 粒子径は、Cr 層挿入により 3 倍程度に大きくなった。MgO とのぬれ性が *a*-NiTa よりも良いと考えられる *pc*-Cr 層を中間層として用いたことで、MgO スパッタ初期におけるスパッタ粒子運動範囲が広がったためと推測できる。

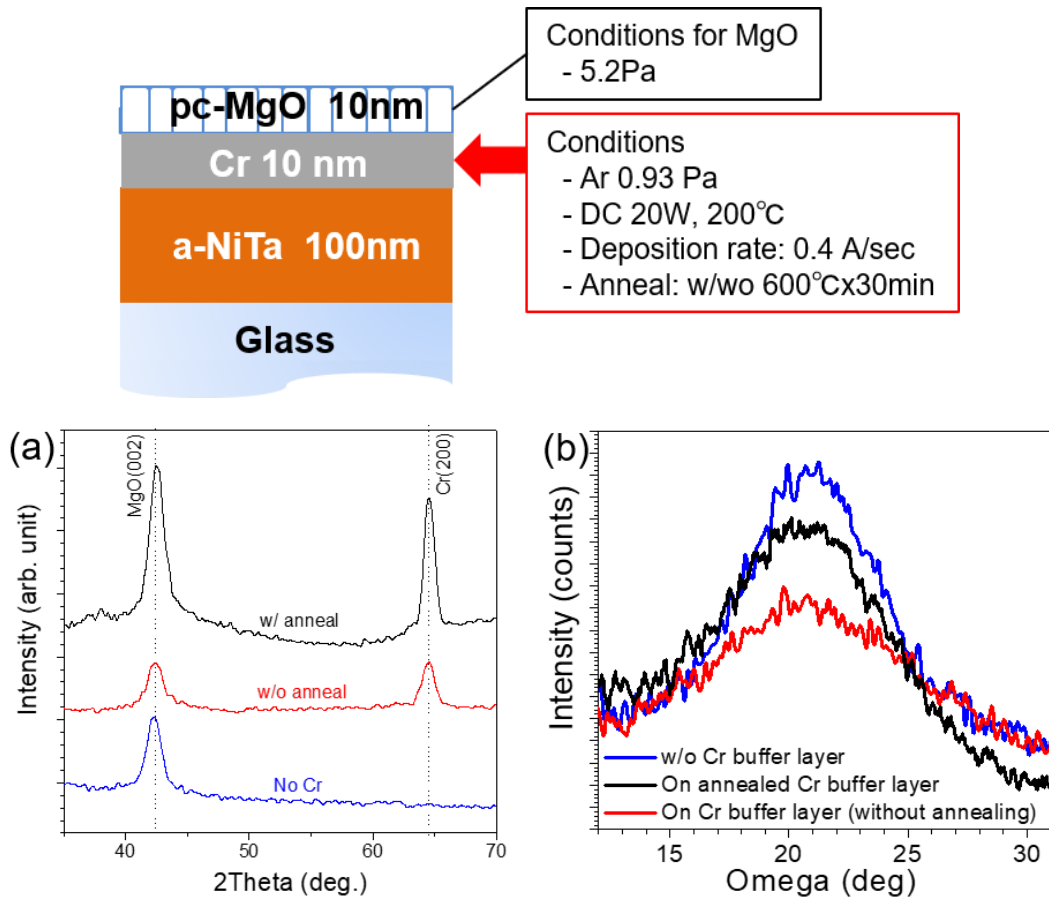


図 3.17 Glass/*a*-NiTa/Cr/MgO の X 線回折

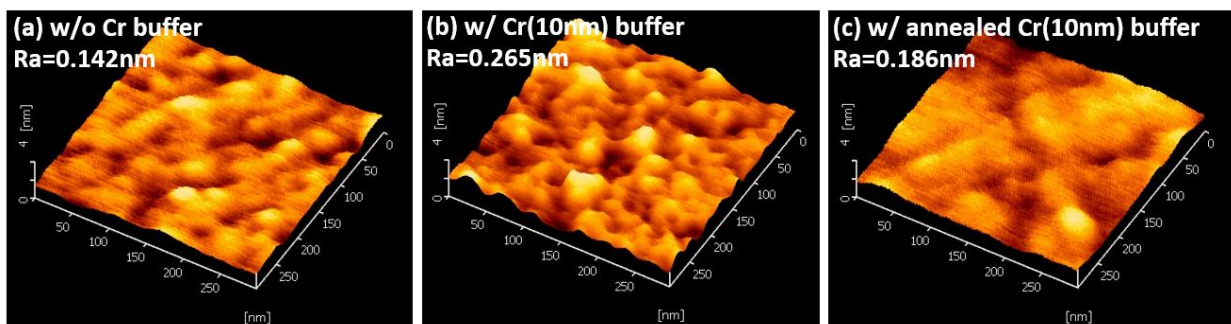


図 3.18 MgO 表面の AFM 像

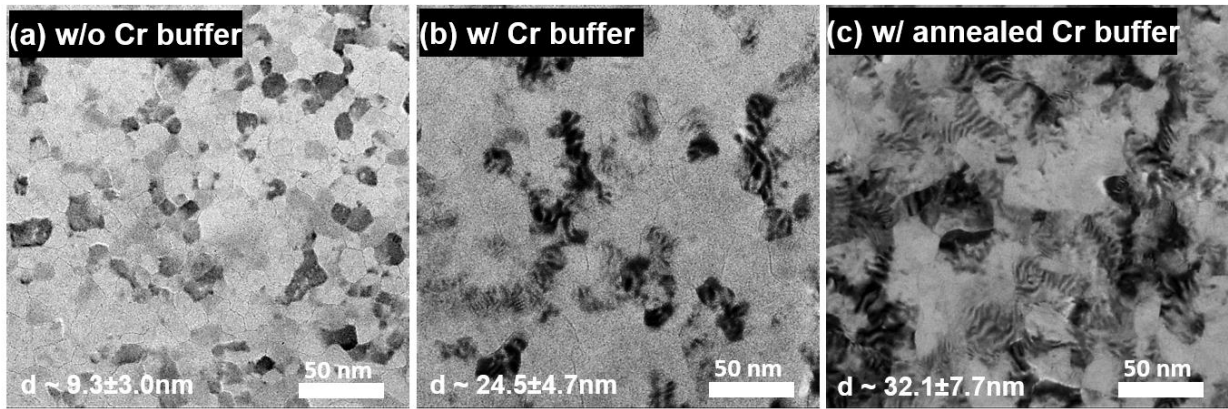


図 3.19 Glass/a-NiTa/Cr/pc-MgO の微細構造

アニールした Cr 層を挿入することで、*pc*-MgO(001)膜の粒子径が大きくなることが分かった。さらに Cr 層厚の最適化を目的として、Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0-20 nm, 600°C x 30min)/*pc*-MgO(10 nm)の作成を行った。図 3.20 に、Glass/a-NiTa/Cr/ *pc*-MgO の MgO(002)回折ピークのロッキングカーブ(a)と、Cr 層の厚さと MgO(001)配向性（ロッキングカーブの半値幅）、MgO の表面平滑性（算術平均粗さ R_a 、AFM 分析による）を示す。Cr 層厚の増加に伴い、MgO(001)の配向性は向上したが、表面平滑性は悪化した。また、Cr 未挿入の MgO 膜の特性が本評価では最良であった。3.4.3 節で述べた Cr 層導入の予想効果のうち、MgO 粒子径増大には成功したが、MgO(001)の配向性改善は叶わなかった。

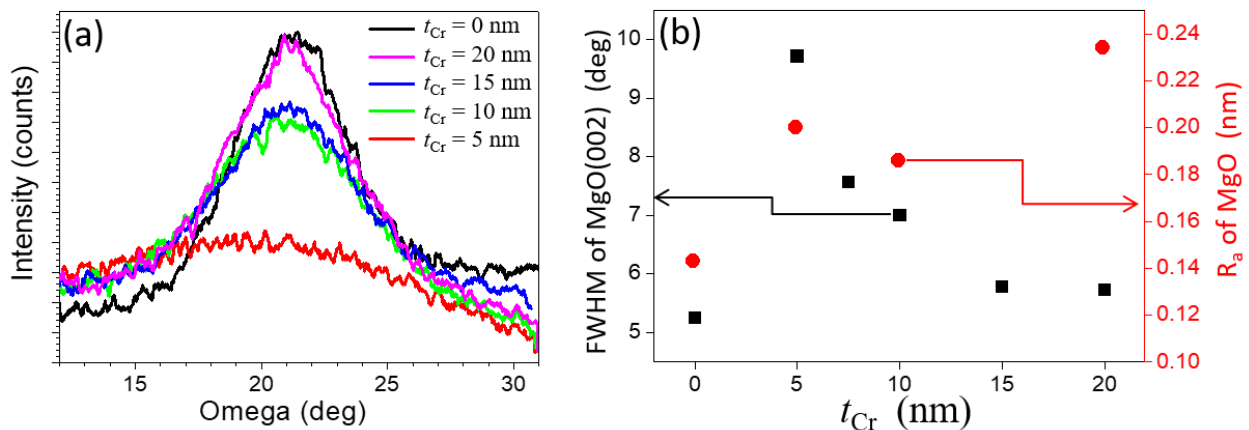


図 3.20 Glass/a-NiTa/Cr/ *pc*-MgO、MgO(002)のロッキングカーブ(a)と Cr 層の厚さと MgO(002)回折ピークのロッキングカーブ半値幅、MgO の表面平滑性 (R_a)

3.4.4.4 NiTa/MgO間へのCr挿入による、FePt-Cグラニューラー膜特性への影響

まず、Cr層アニールの効果を確認する目的で、Glass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(10 nm, 600°C x 30min)/MgO(10 nm)上にFePt-Cグラニューラー膜を、2.1.1.3節で示した方法((FePt-C(40vol.%, 0.22 nm)/FePt(0.13 nm))₂₈の多層スパッタ)によって形成した。それらのX線回折を図3.21に示す。X線回折から、Cr層の有無やCr層アニールの有無にかかわらず、これらすべての膜においてFePt粒子は $L1_0$ 規則化しており、FePt(111)の回折ピーク強度が非常に小さく高いc軸配向性が実現出来ていることがわかる。図3.22にはそれらの磁化特性を示す、さらにその磁化曲線から得られた保磁力とc軸配向性($M_{r//}/M_{r\perp}$)を表3.2にまとめた。Cr層無しとCr層(アニール実施)挿入にて、当面の目標となる4Tという大きな垂直保磁力を達成することが出来た。また、Cr層(アニール実施)挿入によって、FePt粒子のc軸配向性が大幅に改善した。しかし図3.20で示す様に、Cr層挿入によってMgOのc軸配向性(ロッキングカーブ半値幅)が悪化(増加)したにも関わらず、FePt粒子のc軸配向性が向上するという結果が得られた。この理由については、3.4.5.3節のMgOの粒子径とFePt-Cの配向性に関する考察で議論することとする。図3.23にGlass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(0, 10 nm)/*pc*-MgO(10 nm)/FePt-Cの面内および断面微細構造を示す。Cr層の有無や、Cr層アニールの有無によって、配向性や磁化特性に大きな影響がみられたが、微細構造は類似のものとなった。

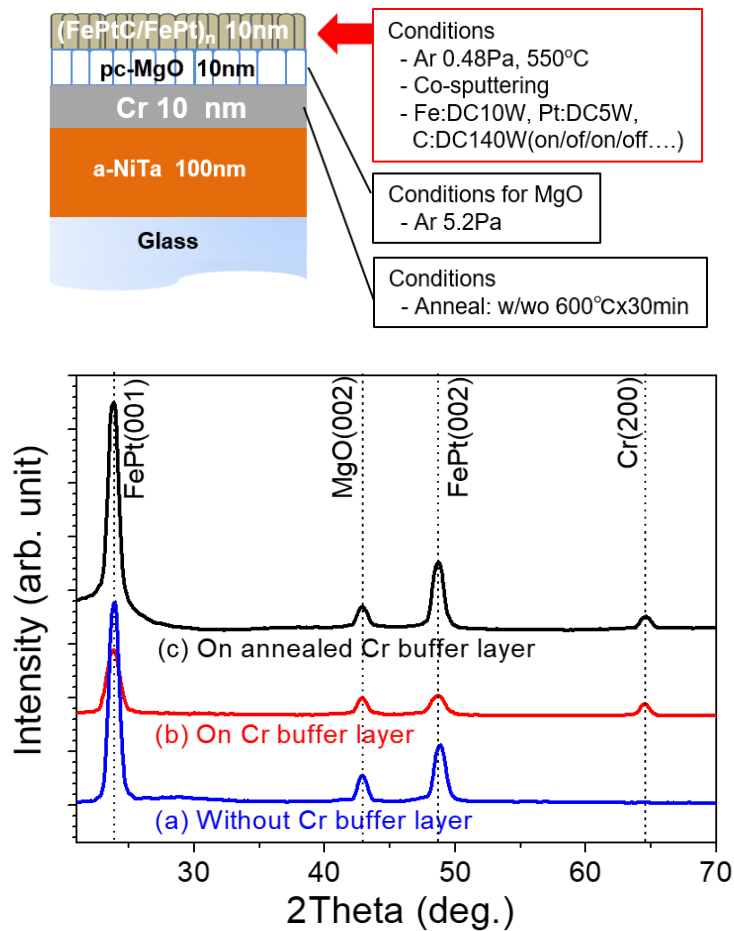


図 3.21 Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0, 10 nm)/MgO(10 nm)/FePt-C の X 線回折

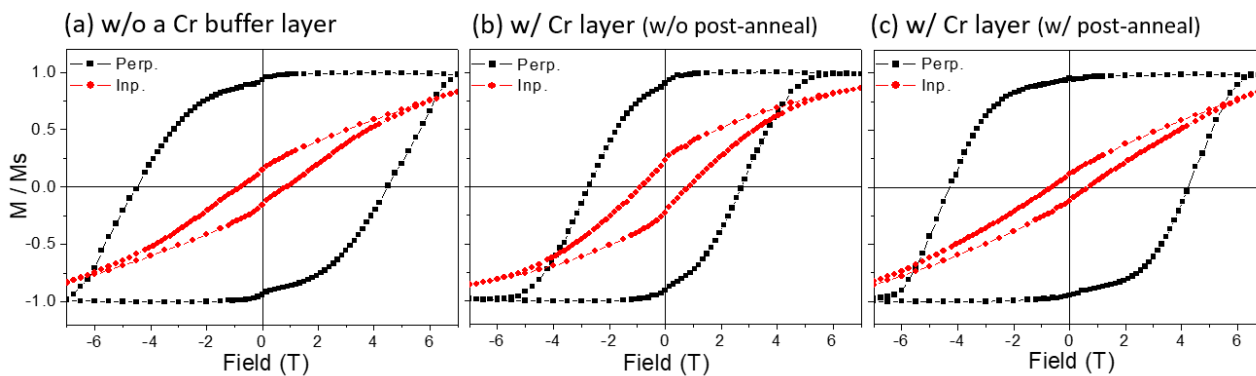


図 3.22 Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0, 10 nm)/pc-MgO(10 nm)/FePt-C 磁化曲線

表 3.2 Glass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(0, 10 nm)/*pc*-MgO(10 nm)/FePt-C の保磁力と *c* 軸配向性

	$\mu_0 H_c$ (<i>perp</i>) (T)	$\mu_0 H_c$ (<i>perp</i>) (T)	M_r (<i>inp</i>)/ M_r (<i>perp</i>)
(a) w/o Cr layer	4.5	0.89	0.171
(b) w/ Cr layer (w/o post-anneal)	2.7	0.92	0.252
(b) w/ Cr layer (w/ post-anneal)	4.3	0.65	0.128

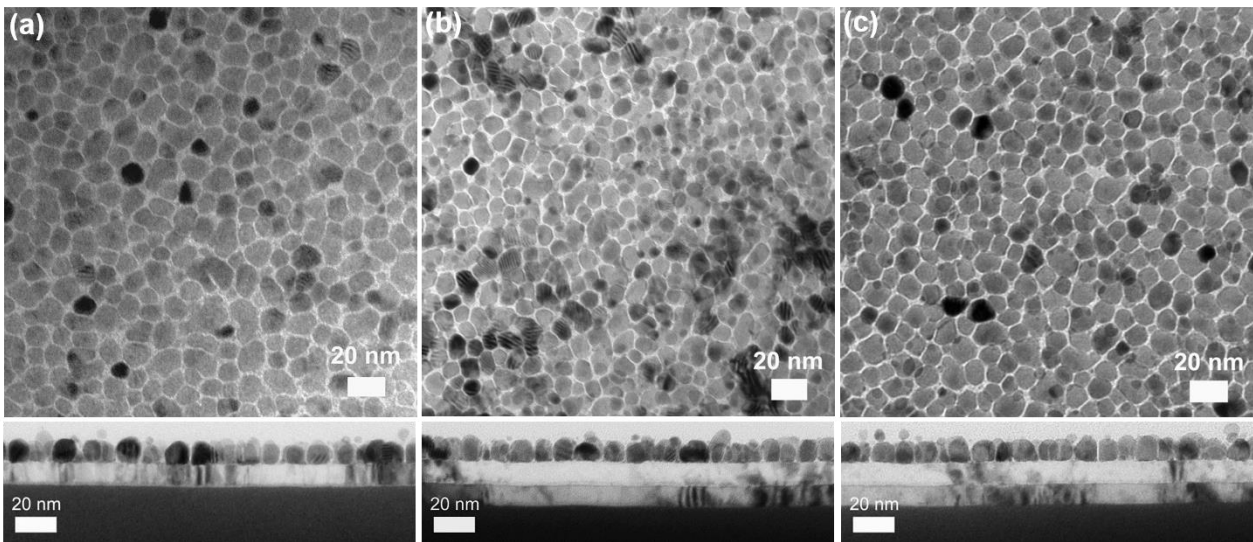


図 3.23 Glass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(0, 10 nm)/*pc*-MgO(10 nm)/FePt-C の面内および断面微細構造、(a) Cr 層無し、(b) Cr 10 nm, アニール無し、(c) Cr 10 nm, 600°C アニール

つづいて、Cr 厚変更による、FePt-C グラニューラー膜の特性変化を調査した。Glass/*a*-NiTa(100 nm)/Cr(10, 15, 20 nm, 600°C x 30min)/*pc*-MgO(10 nm)上に FePt-C グラニューラー膜を、2.1.1.3 節で示した方法 ((FePt-C(40vol.%, 0.22 nm)/FePt(0.13 nm))₂₈ の多層スパッタ)によって形成した。それらの X 線回折を図 3.24 に示す。

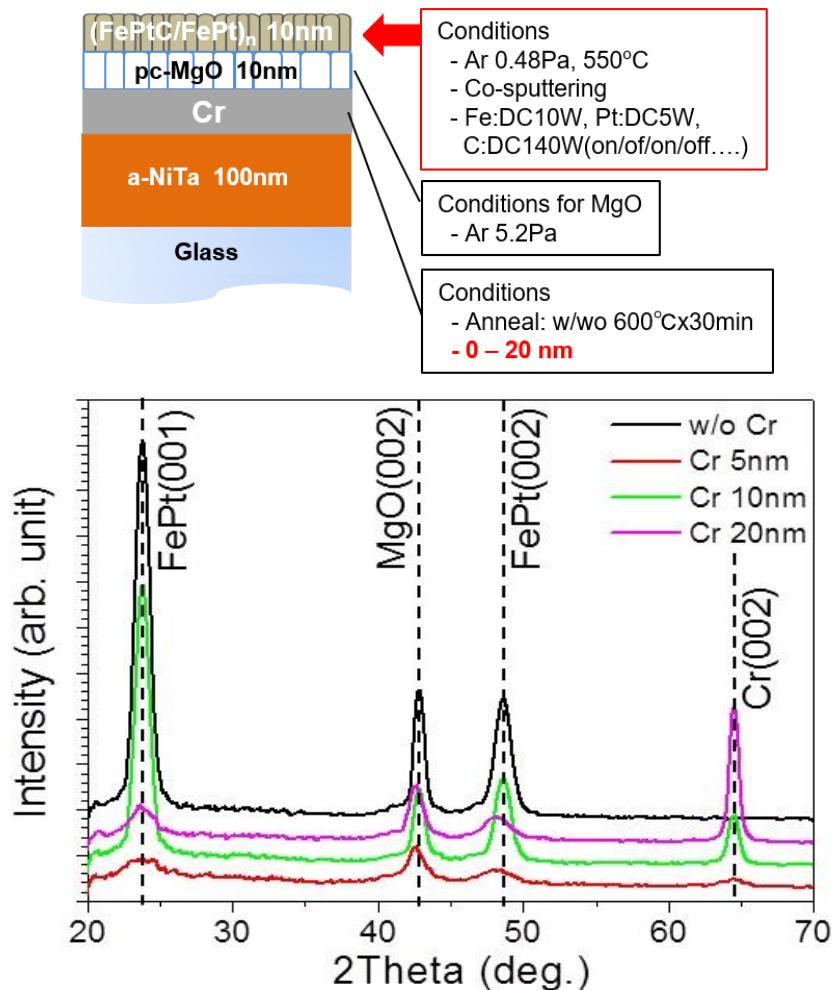


図 3.24 Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0 - 20 nm)/pc-MgO(10 nm)/FePt-C の X 線回折

図 3.24 の X 線回折によると、Cr 層厚が 5 nm と 20 nm において、FePt 粒子の $L1_0$ 規則化および配向性は低くなった。Cr 厚 5 nm の場合は図 3.20 に示した様に、Cr/MgO 下地の結晶性及び配向性が悪いことが原因と考えられる。また、Cr 厚 20 nm の場合は、図 3.20 に示した様に、MgO 表面の平滑性が悪いことが原因であると考えられる。

図 3.25 に Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0 - 20 nm)/pc-MgO(10 nm)/FePt-C の断面微細構造と、Cr 層厚と FePt-C の面内保磁力および FePt 粒子の c 軸配向性の関係を示す。Cr 厚が 15 nm において、垂直保磁力が最も大きく、さらに c 軸配向性が高い最良の結果を示した。Cr 層を挿入したフィルムサンプルの中では、MgO の配向性が高く、MgO 表面の平滑性が良好である Cr 15 nm が最適であることに矛盾はないと考えられる。しかし、ロックンクカーブ半値幅による MgO 配向性が最も良好であり、表面平滑性も最良である Cr 層なしの MgO 下地上に形成した FePt-C グラニューラー膜よりも、MgO 下地の配向性と平滑性が共に劣る Cr 15 nm 挿入 MgO 下地上に形成した FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子配向性が優れており、これらの FePt 粒子の粒子形状に大きな差が確認できない (図

3.25) ことは、FePt 粒子の配向性を大きく左右する因子が MgO 膜の配向性以外にも存在することを示唆している。このことは、後の 3.4.5.3 節の MgO の粒子径と FePt-C の配向性に関する考察で議論する。

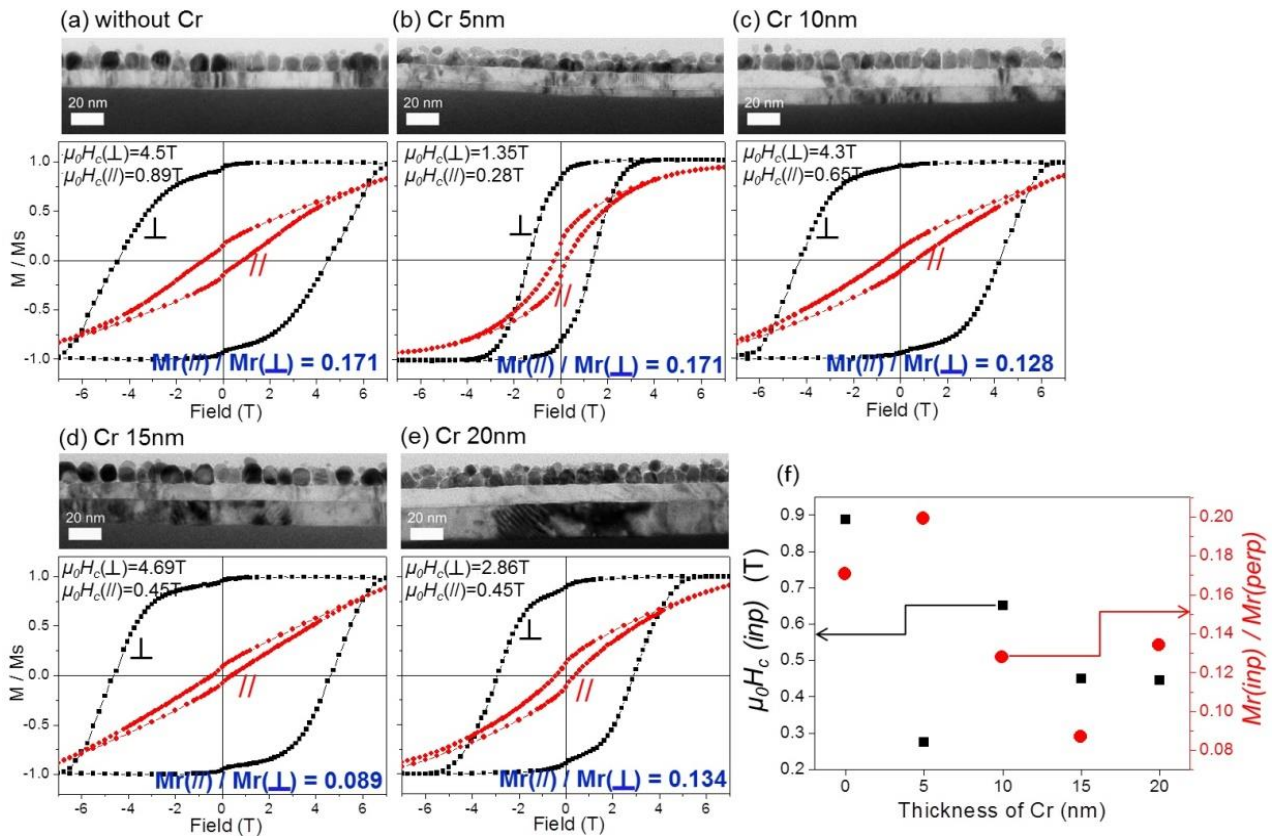


図 3.25 Glass/a-NiTa(100 nm)/Cr(0 - 20 nm)/pc-MgO(10 nm)/FePt-C の断面微細構造と磁気特性 (a-e)、Cr 層厚と FePt-C の面内保磁力および FePt 粒子の c 軸配向性の関係 (f)

3.4.5 本研究のアプローチ (1)に関する考察

3.4.5.1 FePt-C の粒子成長過程に関する考察

3.4.4 節の結果から、MgO 下地の製膜条件が FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子径や c 軸配向性に大きく影響していることが分かった。その一因として pc-MgO(001)の粒子径や配向性が考えられる。しかしそれを理解するためには、下地の違いが粒子成長過程にどのように関わっているのか、さらなる詳細な調査を行う必要があると考えた。そこで、pc-MgO 下地層として製膜時 Ar ガス圧 0.67 と 5.2 Pa の 2 種を選び、FePt-C の膜厚を 1, 3, 5, 12 nm と段階的に変えてそれぞれ成膜しその微細構造の比較を行うことで、FePt-C 層の成長過程を調査し、pc-MgO 下地層が FePt-C 膜特性にどのよう

に影響を及ぼすかを明らかにすることを試みた。FePt-C の製膜方法は、3.4.4.2 節と同様に、2.1.1.3 節で示した方法、(FePt-C(40vol.%, 0.22 nm)/FePt(0.13 nm))_N の多層スパッタを用いた。

図 3.26 に Glass/a-NiTa/pc-MgO/FePt-C の面内及び断面微細構造を示す。ここで、MgO 製膜時 Ar ガス圧と FePt-C 膜厚は、(a)0.67 Pa, 1 nm, (b)0.67 Pa, 3 nm, (c)0.67 Pa, 5 nm, (d)0.67 Pa, 12 nm, (e)5.2 Pa, 1 nm, (f)5.2 Pa, 3 nm, (g)5.2 Pa, 5 nm, (h)5.2 Pa, 12 nm である。面内 TEM 像より算出した FePt-C 膜の FePt 平均粒子径も図 3.26 内に示す。

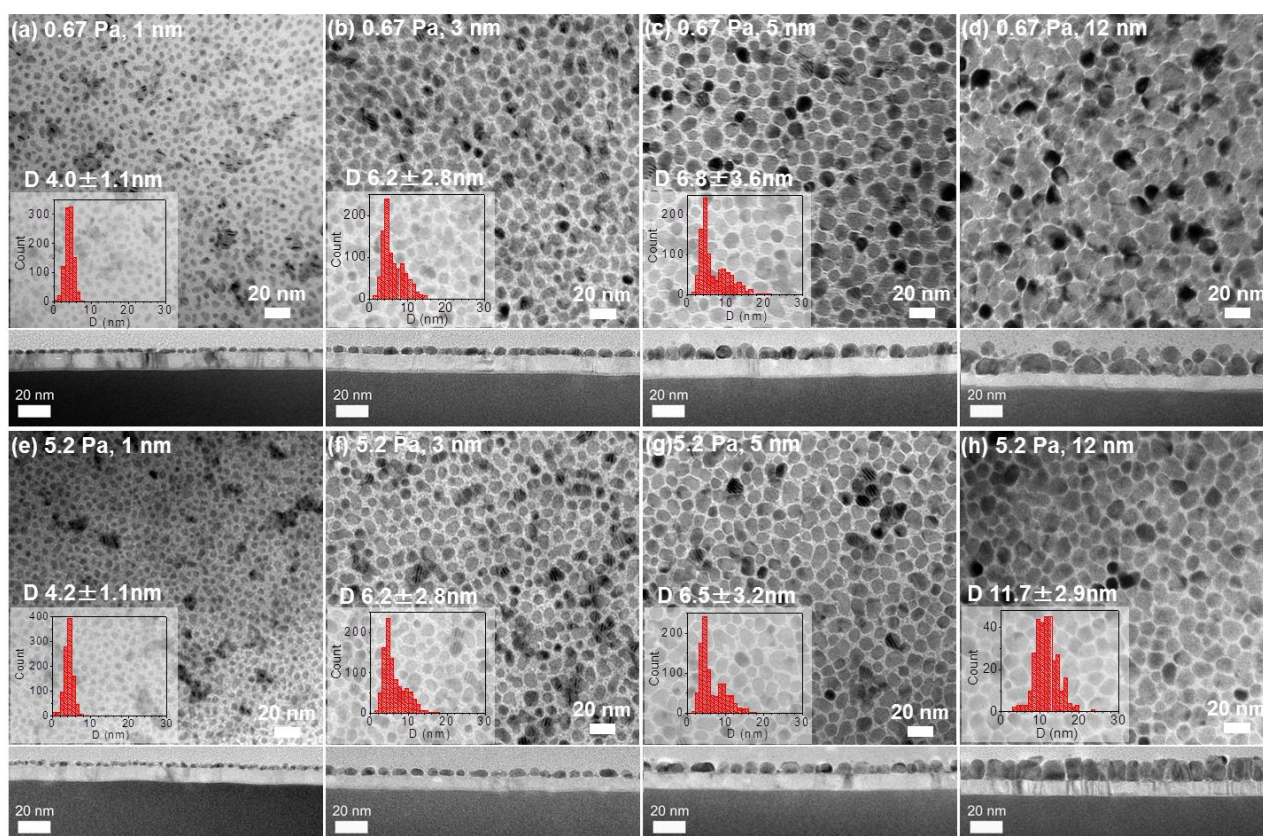


図 3.26 Glass/a-NiTa/pc-MgO/FePt-C の面内及び断面微細構造、MgO 製膜時 Ar ガス圧と FePt-C 膜厚は、(a)0.67 Pa, 1 nm, (b)0.67 Pa, 3 nm, (c)0.67 Pa, 5 nm, (d)0.67 Pa, 12 nm, (e)5.2 Pa, 1 nm, (f)5.2 Pa, 3 nm, (g)5.2 Pa, 5 nm, (h)5.2 Pa, 12 nm

さらに、この面内 TEM 像から FePt 粒子数密度を算出した。図 3.27 に Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 0.67, 5.2 Pa)/FePt-C(1, 3, 5, 12 nm)膜の FePt-C 粒子数密度、平均粒子径と FePt-C 層厚の関係を示す。ここで、図 3.27 中の実線は粒子数密度、点線は平均粒子径の変化を示す。FePt-C 層厚の増加に伴い粒子径が単調に増加したが、粒子数密度は FePt-C 層厚が 1 から 5 nm においては MgO 下地によらず 13-14 T 個/in² で一定であり、12 nm 厚になると MgO(Ar 0.67 Pa)上では 3.0 T 個/in²、MgO(Ar 5.2

Pa)上では 4.3 T 個/in² と大きく低下した。FePt 粒子が合体粗粒化し粒子数密度が低下したことを示している。Weller らの計算[13]では 2 Tb/in²の磁気記録密度には 1 bit に 6 粒子数を必要とする、即ち本研究の当面の目標である 2 Tbit/in²の磁気記録密度達成には粒子数密度 12 T 個/in²が必要となる。本検討の初期核数密度 13-14 T 個/in²は粒子数密度 12 T 個/in²を満足しているが、FePt-C が 12 nm 厚の場合には粒子数密度が 12 T 個/in²値のおよそ 1/4 となってしまった。この FePt-C 膜厚による FePt 粒子径と粒子数密度の変化から、次の FePt-C 膜成長過程を提案し、その模式図を図 4.32 中に示す。

- Step 1: FePt 核形成と粒子成長 (粒子数密度~ 14 T 個/in²、粒子径 ~ 4 nm)
- Step 2: FePt 粒子の合体と粗粒化 (粒子数密度~ 4 T 個/in²、粒子径 ~ 10 nm)
- Step 3: 低ガス圧製膜 MgO 下地上ではさらに次の step があり、第 2 層の FePt 粒子形成

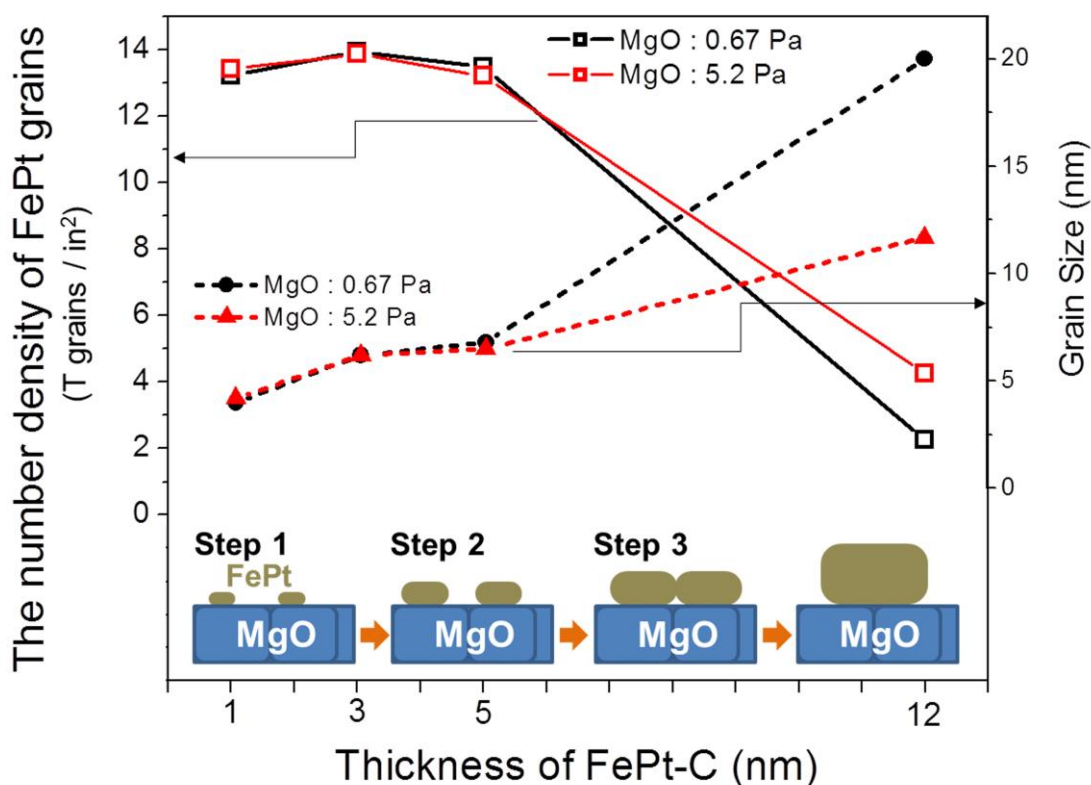


図 3.27 Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 0.67, 5.2 Pa)/FePt-C(1, 3, 5, 12 nm)膜の FePt-C 粒子密度、粒子径と、FePt-C 層厚の関係

図 3.28 に Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 5.2 Pa)/FePt-C(5 nm)膜の TEM による面内及び断面微細構造を示す。面内方向へ接触、合体している粒子を赤線で囲んだ。FePt-C 厚が 5 nm 未満の場合、FePt 粒

子の接触、合体はほぼ起こらず、FePt 粒子数密度は一定である。このことは図 3.27 中の模式図にも示した通りである。面内方向への FePt 粒子成長に伴って MgO と FePt 粒子の接触面積は増大していき、FePt-C 厚が 5 nm 以上となると、隣接する FePt 粒子に接触、合体が起こるようになる。その際、FePt 粒子間にあった C が FePt 粒子側面や粒子上へと追いやられ、その C の上にさらに FePt 粒子が形成されることで厚さ方向に 2 層分離した構造となる。2 層目の FePt 粒子は MgO(001) 下地による配向性制御を受けることが出来ず、ランダムに配向することとなる。

また、MgO(Ar 0.67 Pa)/FePt-C 膜の FePt 粒子の 2 層構造が、FePt-C 厚 5 nm 付近を境に形成されることは、Varaprasad らの 6 nm 以上で FePt-C が 2 層構造となる[50]ことと合致している。

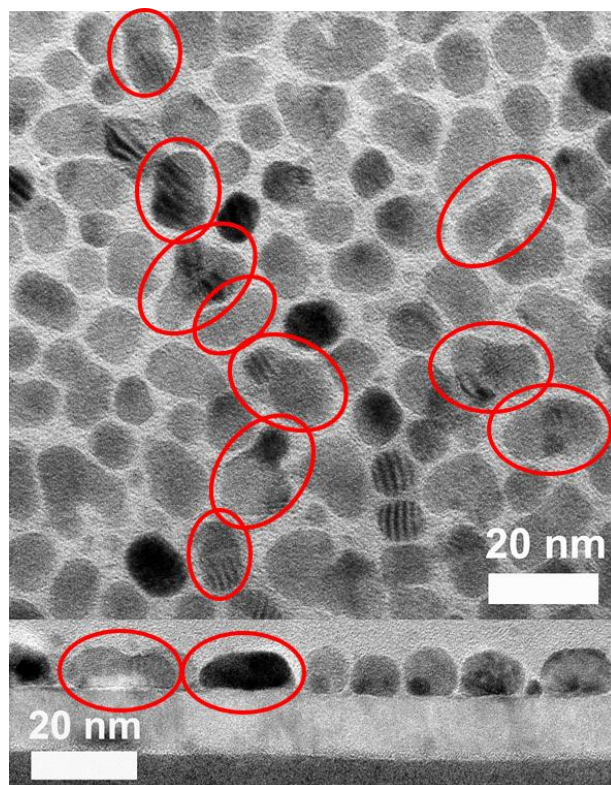


図 3.28 Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 5.2 Pa)/FePt-C(5 nm)膜の TEM による面内及び断面微細構造

3.4.5.2 FePt-C グラニューラー膜微細構造と MgO(001)下地層粒界の働き

MgO(Ar 0.67 Pa)と MgO(Ar 5.2 Pa)上の FePt-C(12 nm)膜の微細構造の違いを理解する為、FePt-C層と MgO層の関係をより詳細に調査した。図 3.29 に Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 0.67 Pa)/FePt-C(1 nm)膜の TEM による面内微細構造を示す。ここで、図 3.29 (a)は MgO 表面に焦点を合わせた場合、(b)は FePt 粒子に焦点を合わせた場合であり、(a)の粒界を(b)上に赤点線で示した。さらに(c)は MgO 粒界と FePt 粒子の位置関係の模式図を示した。(b)中黄色矢印で示した FePt 粒子は MgO 粒界に沿って位置し、赤色矢印で示した FePt 粒子は MgO 粒界を跨いで位置しており、それらの数の比は(c)に示した通り 10/1 であった。ほとんどの FePt 粒子が一つの MgO 粒子の内部もしくは粒界に沿って形成されていることがわかった。

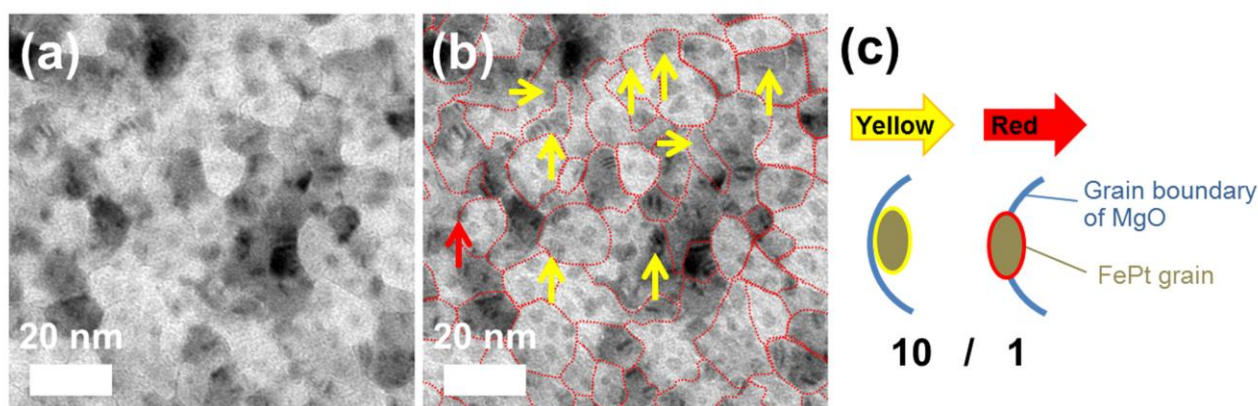


図 3.29 Glass/a-NiTa/pc-MgO(Ar 0.67 Pa)/FePt-C(1 nm)膜の TEM による面内微細構造、(a)MgO 表面に焦点を合わせたもの、(b)FePt 粒子に焦点を合わせたもの、(c)MgO 粒界と FePt 粒子の位置関係模式図

図 3.30 に MgO(001)と FePt-C(12 nm)の粒子数密度と MgO スパッタ製膜時の Ar ガス圧の関係を示す。Ar ガス圧上昇に伴い、MgO と FePt-C の粒子数密度が共に上昇していき、正の相関関係にあることがわかる。これらのことから、MgO の粒界が FePt 粒子の面内方向への成長をピン止めしていることが考えられる。

このように考えると、MgO(Ar 5.2 Pa)上の FePt-C は、MgO(Ar 0.67 Pa)上のそれと比較して、MgO 粒界が多く存在することによって FePt 粒子の面内方向への成長が妨げられ、12 nm 厚の粒子合体粗粒化の程度が抑えられ、粒子数密度の低下も抑えられていると考えられる。つまり、高ガス圧下製膜 MgO 下地においては、MgO の粒径が小さくなることで、FePt 粒子の面内成長が抑制され、結果として、柱状成長が促進されることになったと結論できる。

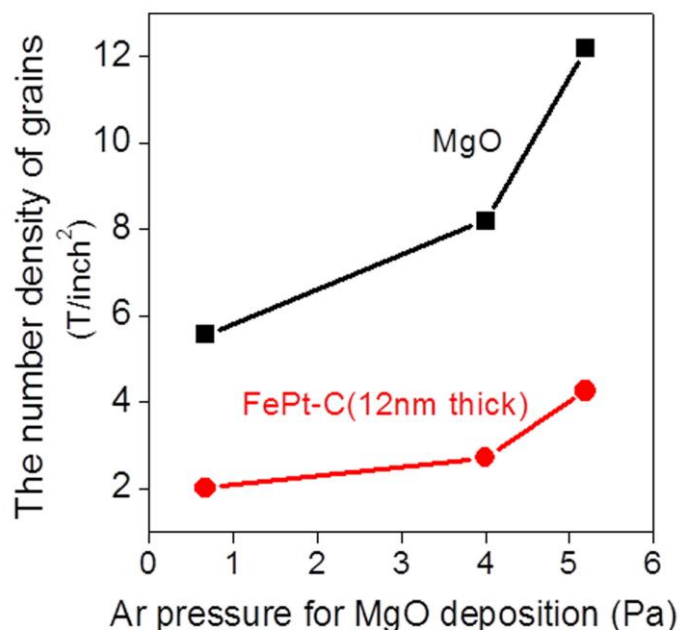


図 3.30 MgO(001)と FePt-C(12 nm)の粒子数密度と MgO スパッタ製膜時の Ar ガス圧の関係

3.4.5.3 MgO の粒子径と FePt-C の配向性に関する考察

3.4.4 節の結果から、MgO 下地の製膜条件が FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子径だけでなく、*c* 軸配向性に大きく影響していることが分かった。その主要因の一つとして *pc*-MgO(001)の配向性が考えられるが、3.4.4 節で述べた様に、MgO(001)の配向性では説明が出来ない良好な FePt 粒子の配向性を示したケースが 2 つあった。

ケース 1：一つ目は、低ガス圧(0.67 MPa)で製膜した MgO 下地上の FePt の配向性がより高い配向性を示した MgO(2.0MPa にて製膜)上の FePt の配向性よりも良好だったこと。

ケース 2：Cr 層を挿入した場合に、MgO の配向性が低いにもかかわらず、Cr 層を挿入していない場合と比べて FePt の配向性がより高くなったこと。

これら 2 つに共通することは、MgO の粒子径が大きい時に、FePt の配向性が良くなったという点である。このことは、次のように説明することが可能である。FePt 粒子の配向性は、基本的に MgO 表面の配向性によって決まるが、結晶の向きがランダムになっている MgO 粒界部分に FePt 核が形成された場合、その FePt の配向性は一様にはならない。MgO の粒子径が大きい場合は、粒

界部分の割合が低くなり、必然的に MgO 粒界上に形成する FePt 核の割合も低下する、従ってランダムな FePt 粒子割合が低下することとなり、FePt の配向性が高くなる。

表 3.3 に本研究で作成した MgO(001)下地と、その上に形成した FePt-C グラニューラー膜の特性をまとめる。さらに、図 3.31(a)に MgO(001)の配向性と FePt-C の配向性、(b)に MgO(001)の粒子径と FePt-C の配向性の関係を示す。図 31(a)の赤枠内、青枠内のみを注目すると、同程度の粒子径においては、MgO の配向性と FePt の配向性に正の相関関係があると言える。しかし、図 3.31(b)も考慮すると、FePt 粒子の配向性は MgO の粒子径サイズにより大きく影響を受け、粒子径増により FePt 配向性が向上すると結論づけられる。粒子径が無限大である単結晶 MgO 上の FePt-C グラニューラー膜の FePt 粒子 c 軸配向性はおよそ 0.3 であり、目標とする 0.3 以下を実現するためには、MgO 粒界による配向性悪化を防ぐだけでなく、他の改善手法の導入が必要であると考えられる。

表 3.3 MgO 下地の特性と FePt-C グラニューラー膜の特性

Sample No.	Conditions		FWHM of Rocking curves for MgO(002)	Grain size of MgO	$M_{r//} / M_{r\perp}$ of FePt-C
	Cr layer	depo. Rate of MgO			
		nm / min.	/ deg.	/nm	
1	w/o	0.63	6.67	12.4	0.213
2	w/o	0.46	6.16	10.0	0.257
3	w/o	0.37	5.85	9.6	0.209
4	w/o	0.35	5.73	9.3	0.187
5	w/o	0.096	5.39	9.6	0.161
6	10-nm thick	0.35	8.80	32.1	0.128
7	15-nm thick	0.35	5.80	36.0	0.088
8	Single crystal	-	0.11	-	0.037

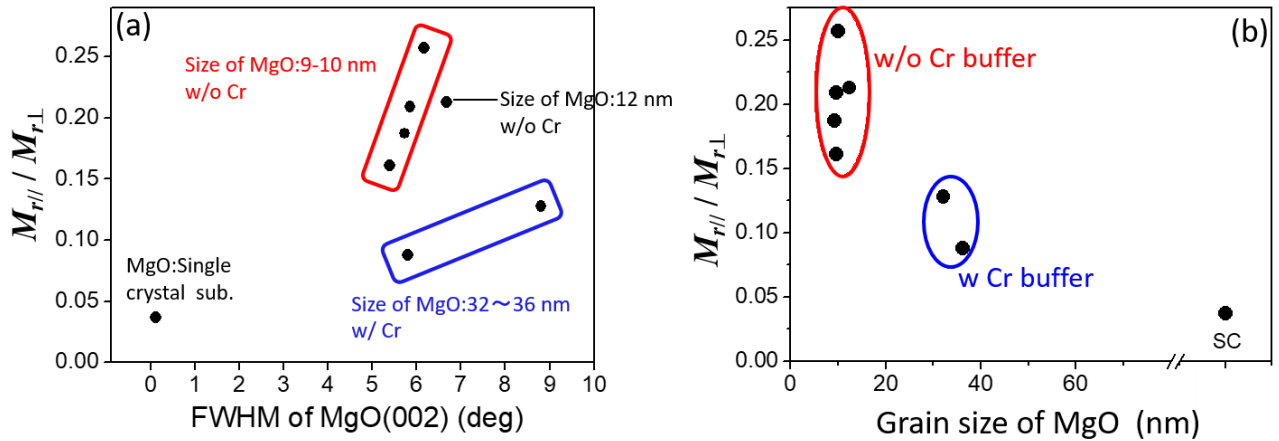


図 3.31 (a)MgO(001)の配向性と FePt-C の配向性、(b) MgO(001)の粒子径と FePt-C の配向性の関係

3.4.6 アプローチ (1) MgO 下地の粒子径変更からのアプローチに関する小括

MgO の粒子径が FePt-C グラニューラー膜の特性に与える影響を調査した。その結果、MgO 小粒子化によって、FePt 粒子の柱状成長促進及び高密度化が可能であることが分かったが、粒界の影響によると考えられる配向性の悪化を伴う結果となった。超高密度磁気記録媒体実現の為には、ノイズ低減のための配向性向上も重要であるため、MgO 下地の粒子径は可能な限り大きくするべきと考える。しかし本研究によれば、粒子径最大である単結晶 MgO 基板を使用した場合においても、FePt 粒子の配向性は 4 Tbit/in² の要求数値 ($M_{r||}/M_{r\perp} \leq 0.03$) を満足することは困難であり、対策を考える必要があることが分かった。そして、FePt 粒子径微細化は他の方法、例えば非磁性層材料からのアプローチ等、によって行うべきである。

また、MgO 多結晶基板上にスパッタ製膜した FePt-C 膜の FePt 粒子成長過程を調査・解析した。14 T 個/in² の粒子密度が既に達成されており、面内の粒子合体を阻止することが出来れば、当面の目標となる 2 Tbit/in² の記録密度実現が可能であると考えられる。しかし最終目的である 4 Tbit/in² 達成には、FePt グラニューラー膜のスパッタ製膜初期の粒子密度増大が必須となることが分かった。

3.5 アプローチ (2) 非磁性層材料変更による FePt グラニューラー膜の微細構造制御

3.5.1 本アプローチ (2) の背景

FePt-X グラニューラー膜は、FePt と非磁性層材料 X の相分離を利用した自己組織化によって形成される。そして、FePt-X グラニューラー膜向け非磁性材料として、様々な酸化物がこれまでに検討されてきたことは 1.2.5 節で述べたが、系統的に基準をもって酸化物を選択した研究例はない。Varaprasad らの報告[50]によれば、非磁性層にカーボンを用いた場合、非常に微細な FePt 粒子が得

られる一方で、厚さ 6 nm 以上になると厚さ方向にも相分離を起こし、FePt 粒子の柱状成長が困難であることが見出されている（図 1.11）。また、非磁性層に SiO₂ や TiO₂ といった酸化物を用いた場合には、柱状成長となるが面内に粒子が結合してしまった迷路状の形状となってしまう、孤立磁性粒子形成が難しくなる（図 1.10）。

図 3.32 に本研究で用いた製膜装置を利用した Varaprasad 等による先行研究[50]で、非磁性層材料に C と TiO₂ を使用した FePt グラニューラー膜の微細構造と磁気特性を示す。これらの微細構造を比較すると、C では FePt との分離性能が高すぎ、TiO₂ では分離性能が低すぎると考えることが出来、C と TiO₂ の中間程度の相分離性能を実現できれば、理想的な FePt グラニューラーフィルムを作成できる可能性があると考えた。

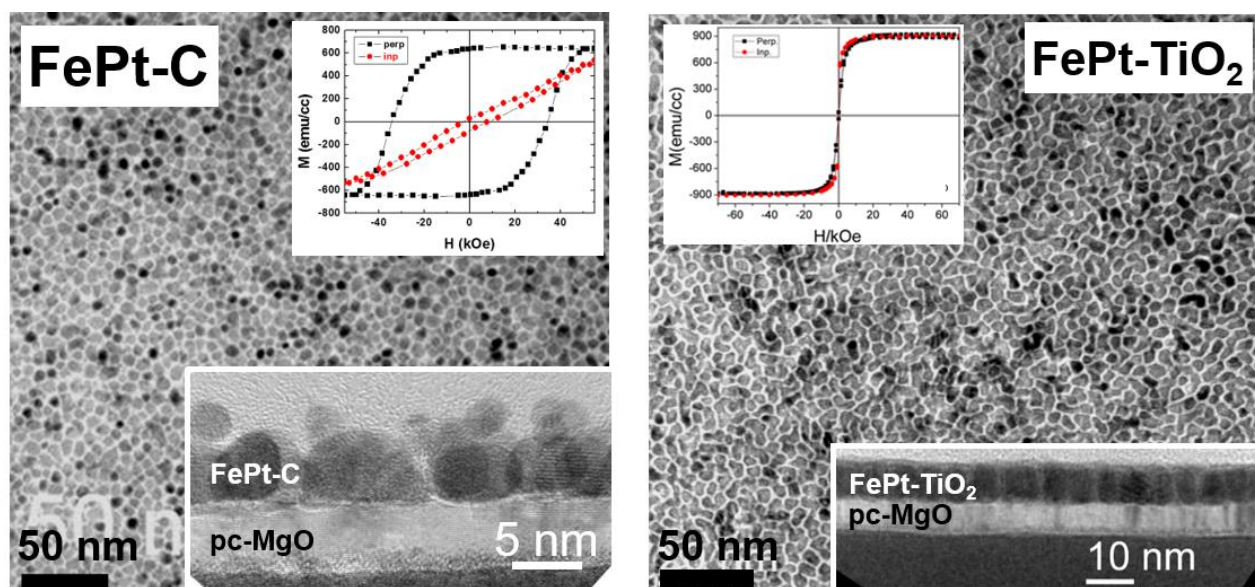


図3.32 FePt-C, FePt-TiO₂の微細構造と磁気特性[50]

3.5.2 本研究のアプローチ (2)のねらい

FePt-X グラニューラー膜の膜形成過程においては、核形成から粒子成長及び合体等の 3.4.5.1 節で述べたプロセスに加えて、FePt 相と非磁性マトリックス X 相の相分離が同時に進行する。そして最終的な FePt-X グラニューラー膜の微細構造は、最終的に熱力学的に安定なものとなる。

非磁性層材料には、基本的に FePt とは固溶しない金属酸化物 X を用いた。即ち、熱平衡状態において fcc-FePt の中に微量の X が固溶している状態を考えることとし、その 2 元状態図モデルを図 3.33 に示す。本モデルにおいて、X の溶解度は X の化学ポテンシャルから状態図曲線に引いた接線との交点となり、X の化学ポテンシャルが下がれば溶解度も下がる、即ち相分離が進むことと

なる。fcc-X と X の化学ポテンシャルの差を見積もること出来れば、相分離性能を指標と出来ることとなるが、fcc-X は存在せず値の見積もりが困難である。そこで、Gas 相を基準とするで、X のポテンシャルエネルギーとの差、即ち凝集エネルギーを指標として用いることとした。

2元状態図

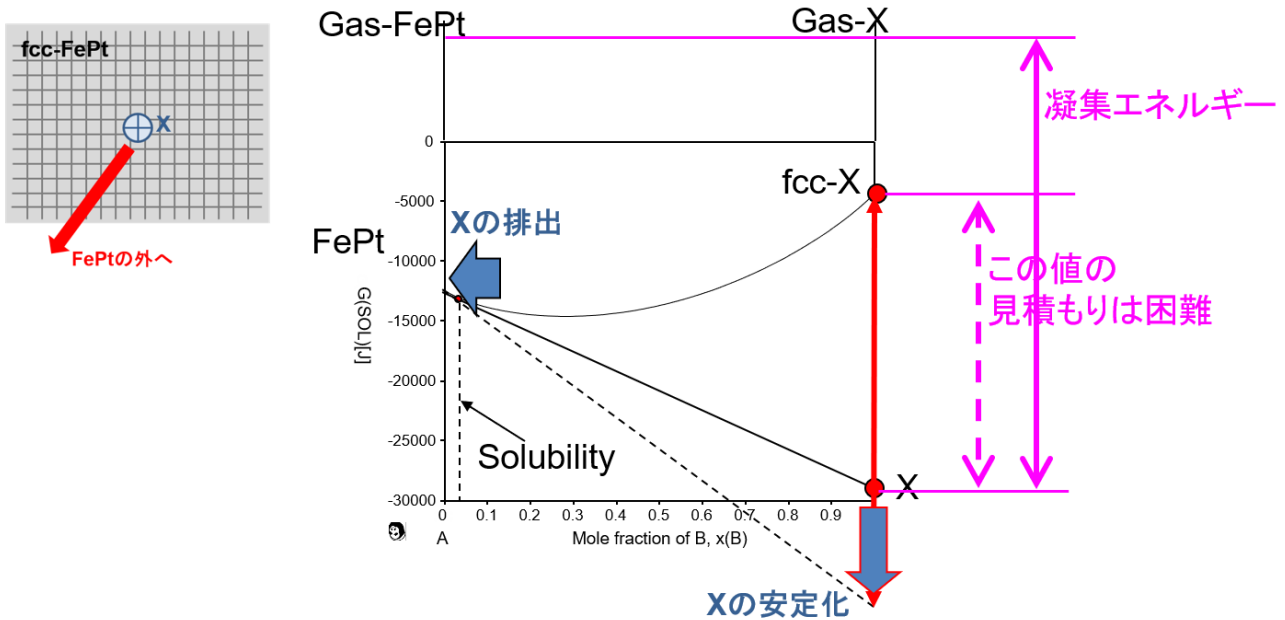


図 3.33 fcc-FePt と X の 2 元状態図

また、相分離した後には微小な粒径を保つためには、FePt 粒子と非磁性層との間の界面エネルギーが小さいことが必要である。界面エネルギーが大きいと、合体粗粒化が進行してしまう。ここで、界面エネルギーは FePt 粒子、非磁性層材料それぞれの未結合末端電子対の存在により増大し、さらに未結合電子対の不安定性は、その物質の凝集エネルギーと正の相関関係にあるとされる[114]ことから、界面エネルギーの程度についても凝集エネルギーを指標と出来ると考えた。

以上により、相分離性能の程度を凝集エネルギーを指標として適用することとした。図 3.34 に酸化物の凝集エネルギーの値[115]を、C(Graphite, カーボン)と SiO₂, TiO₂のそれと共に示す。

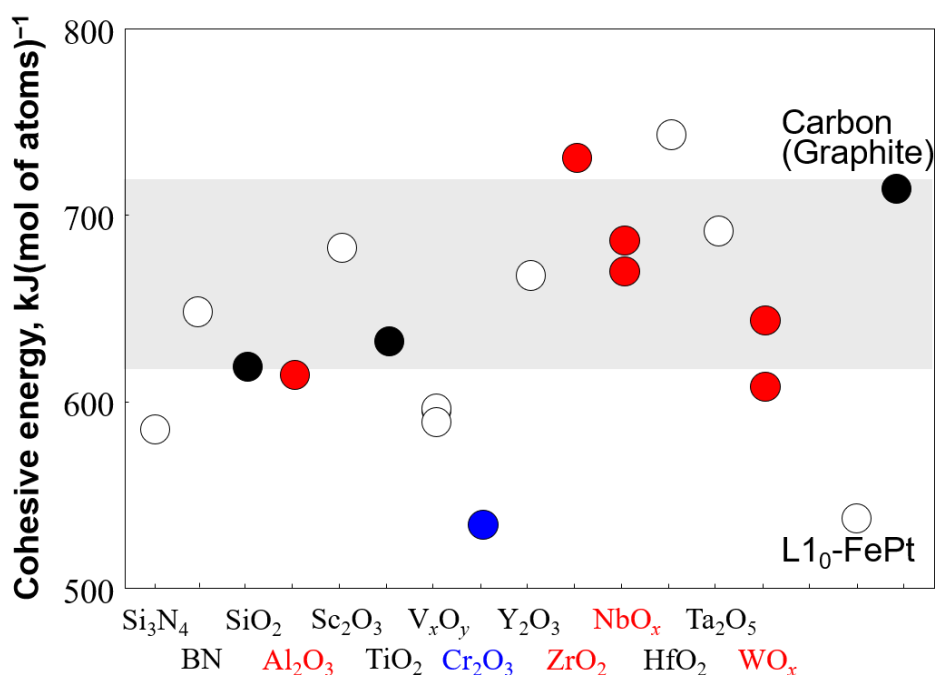


図 3.34 金属酸化物の凝集エネルギー

本研究では、凝集エネルギーが C と SiO₂, TiO₂ の間にある W、Nb、Zr および Al の酸化物を選択した。それらを非磁性層 X として利用し、FePt-X グラニューラー膜を作成しそれを評価分析することで、どのような非磁性層材料が適しているのかを明らかにするとともに、FePt 粒子形成プロセスを明らかにすることを目指した。

3.5.3 実験結果

3.5.3.1 FePt-Nb₂O_{4.8} の検討結果

FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, NbO 体積分率 10-50%) の X 線解析結果を図 3.35 に示す。Nb₂O_{4.8} 0% のフィルムサンプルでは、FePt(001), (002) そして MgO(001) の回折ピークのみが明瞭に観測されており、FePt が多結晶 MgO(001) 下地上に 001 配向していることがわかる。また、L1₀-FePt の超格子反射である(001)の回折ピークが観測されることから、FePt は L1₀ 相へ規則化していることがわかる。Nb₂O_{4.8} 10% のサンプルにおいては、0% と比較して FePt(001) 及び(002) の回折ピーク強度が大きく、成膜中の FePt 相と Nb₂O_{4.8} 相への相分離による原子の再配列に起因する、FePt の A1 もしくは L1₀ 相への変態が促進されていることが推測される。しかし、Nb₂O_{4.8} 体積分率が 20% 以上になると、

FePt(001)と(002)の回折ピーク強度は大きく低下する。後で述べるが、FePt粒子中へのNb元素の溶解が、FePt粒子の規則度低下をもたらしているものと考えられる(図 3.37)。

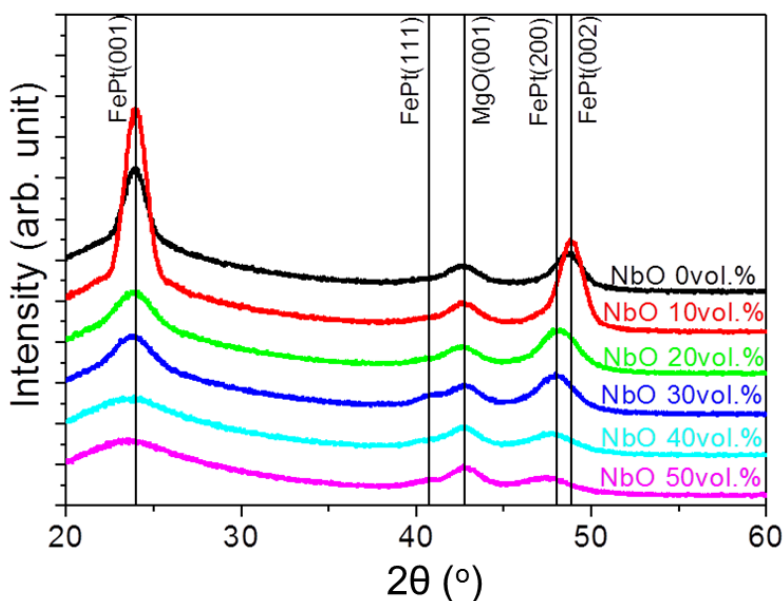


図 3.35 FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, NbO 体積分率 0-50%)の X 線回折結果

これらの膜の面内及び断面の TEM による微細構造を図 3.36 に示す。Nb₂O_{4.8} 体積分率は(a) 0、(b) 20、(c) 30、(d) 50%である。Nb₂O_{4.8} の体積分率増加に伴い FePt 粒子が微細化していくことがわかる。しかし、その形状は迷路状につながったものであり、垂直磁気記録媒体に求められる孤立した磁性粒子という条件を満たすことができない。

FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, Nb₂O_{4.8} 体積分率 0-50%)の磁化曲線を図 3.37 に示す。Nb₂O_{4.8} の体積分率の増加に伴い、保磁力が大幅に低下している。これは、X 線回折からも明らかな様に、規則度の低下によるものと考えることが出来る。

規則度の低下の原因を調査する為、FePt- Nb₂O_{4.8} グラニューラー膜の元素分布分析を行った。FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, Nb₂O_{4.8} 体積分率 50%)の EDS による元素マッピングを図 3.38 に示す。(a)は HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning TEM) 像、(b)、(c)および(d)はそれぞれ Pt、Fe、Nb の元素分布を示す。Nb 元素にはコントラストが無く、膜全体に分布しており、FePt 粒子への固溶が示唆される結果となった。このことが、FePt 粒子の規則化を阻害しているものと考えられる。

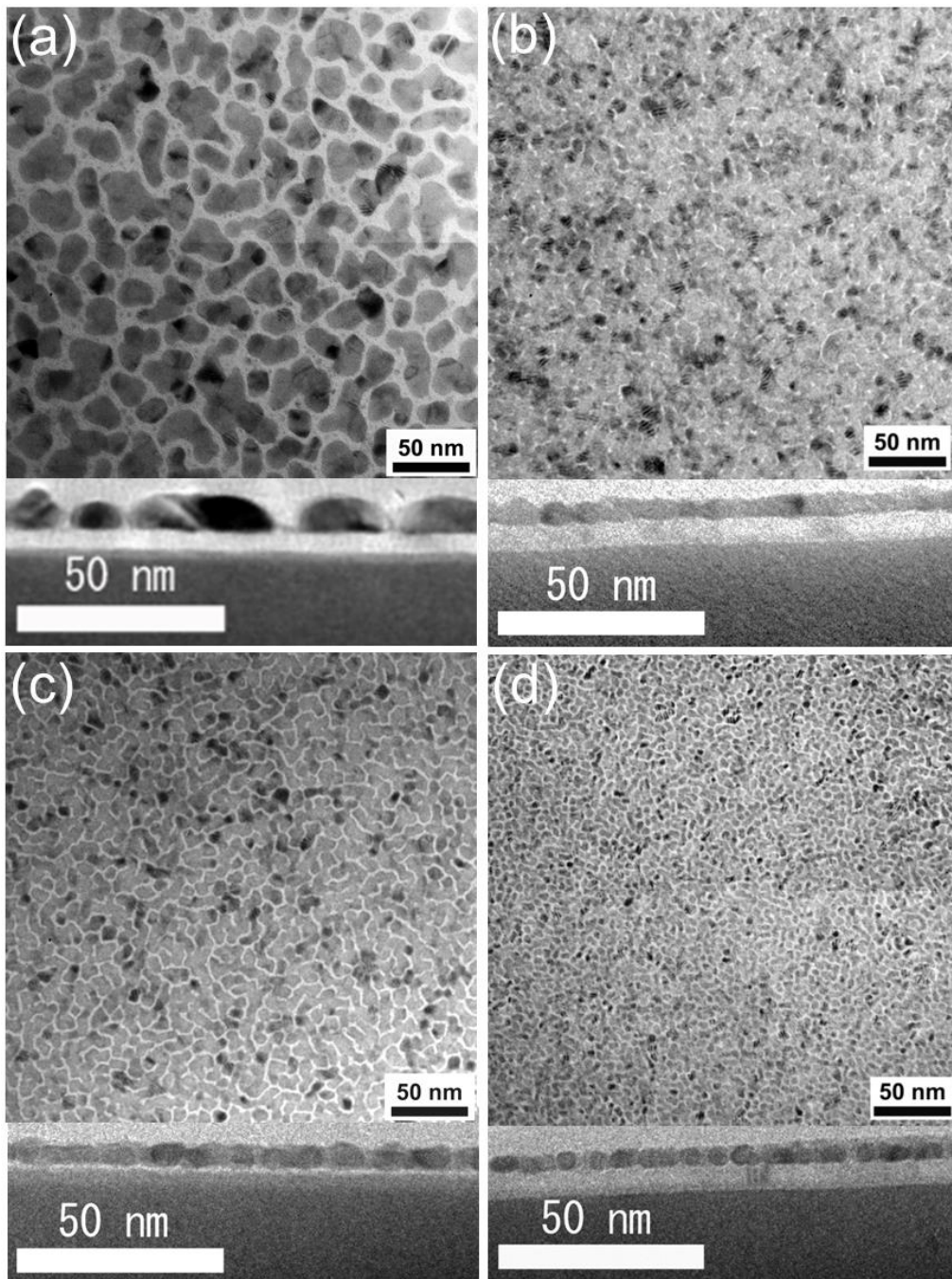


図 3.36 FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm), Nb₂O_{4.8} 体積分率(a) 0, (b) 20, (c) 30, (d) 50%の微細構造

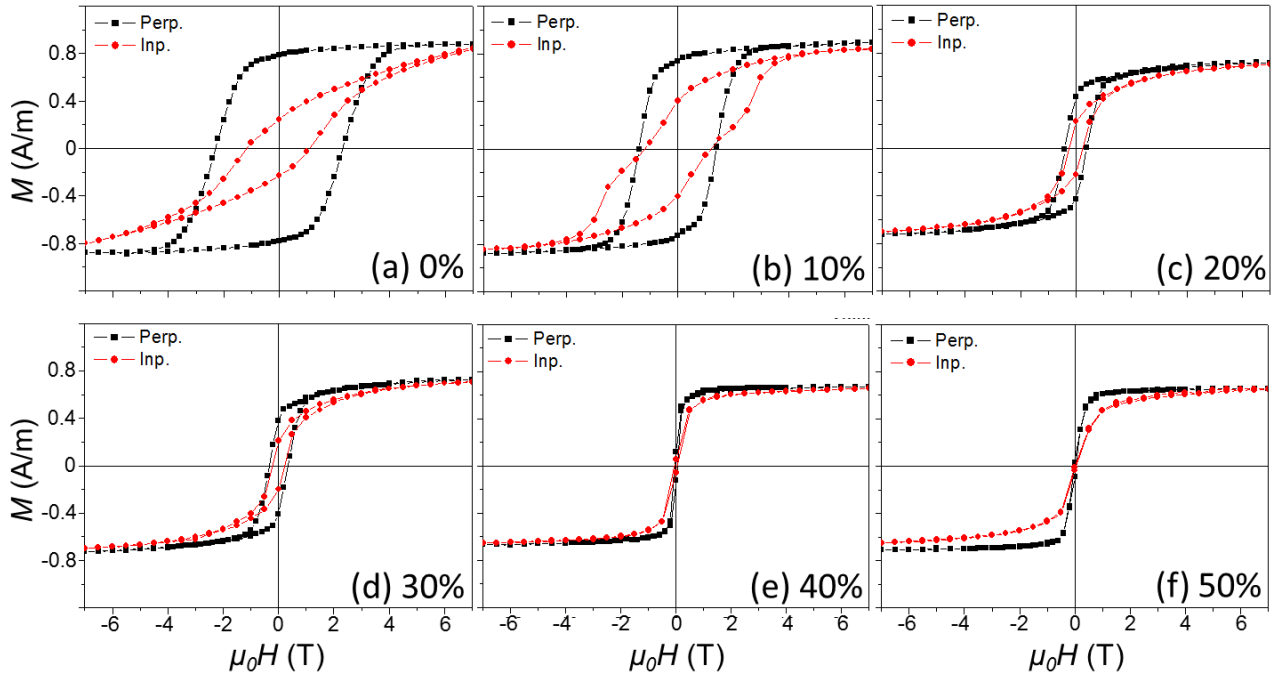


図 3.37 FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, Nb₂O_{4.8} 体積分率 10-50%)の磁化特性

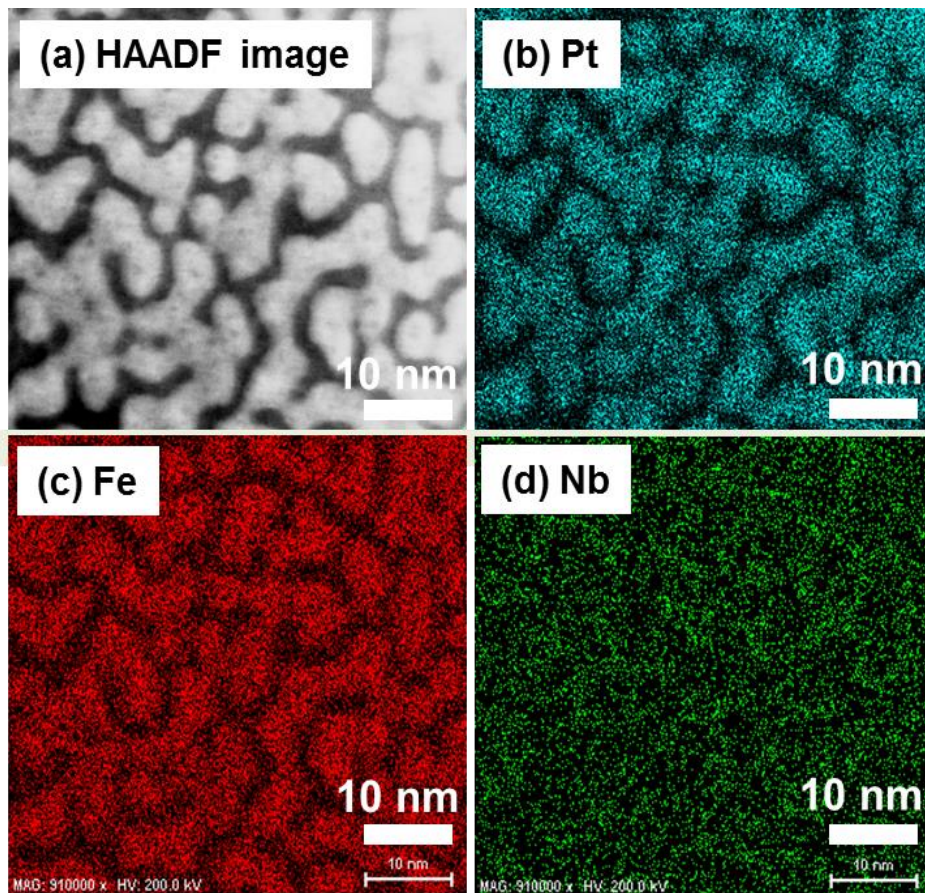


図 3.38 FePt-Nb₂O_{4.8} (6 nm, NbO 体積分率 50%)の元素マッピング

3.5.3.2 FePt-ZrO₂、FePt-WO₃の検討結果

FePt-ZrO₂とFePt-WO₃(6 nm, X体積分率 10-50%)の評価を、FePt-Nb₂O_{4.8}(6 nm, NbO体積分率 10-50%)と同様に行った。結果は概ね Nb₂O_{4.8}と同様のものとなった。FePt-ZrO₂とFePt-WO₃(6 nm, X体積分率 10-50%)のX線解析結果を図3.39と図3.40に示す。非磁性材料ZrO₂やWO₃の増量に伴い、FePt(001)、(002)の回折ピーク強度が減少し、*A1*および*L1₀*規則相のFePtが減少していくことがわかった。FePt粒子中へのZr及びW元素の溶融が、FePt粒子の規則度低下をもたらしているものと考えられる。

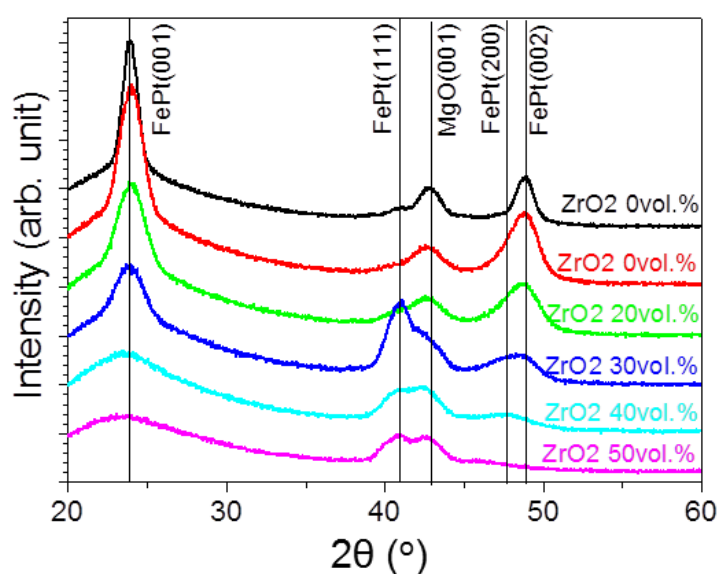


図 3.39 FePt-ZrO₂(6 nm, ZrO₂体積分率 0-50%)のX線回折結果

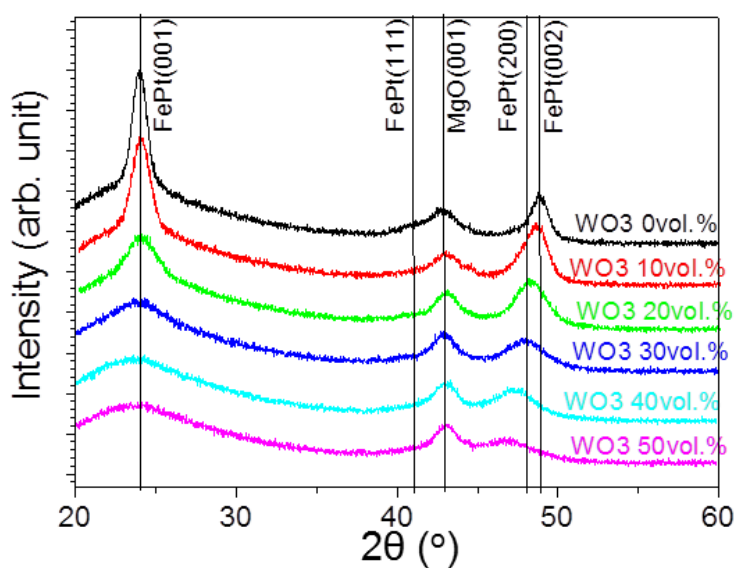


図 3.40 FePt-WO₃(6 nm, WO₃体積分率 0-50%)のX線回折結果

これらの膜の面内及び断面の TEM による微細構造を図 3.41 に示す。ここで、 ZrO_2 体積分率は (a)30%、(b)50%、 WO_3 体積分率は (c) 30、(d) 50%である。酸化物の体積分率増加に伴い、FePt 粒子が微細化していくことがわかる。しかし、その形状は迷路状につながったものであり、垂直磁気記録媒体に求められる孤立した磁性粒子という条件を満足できない。

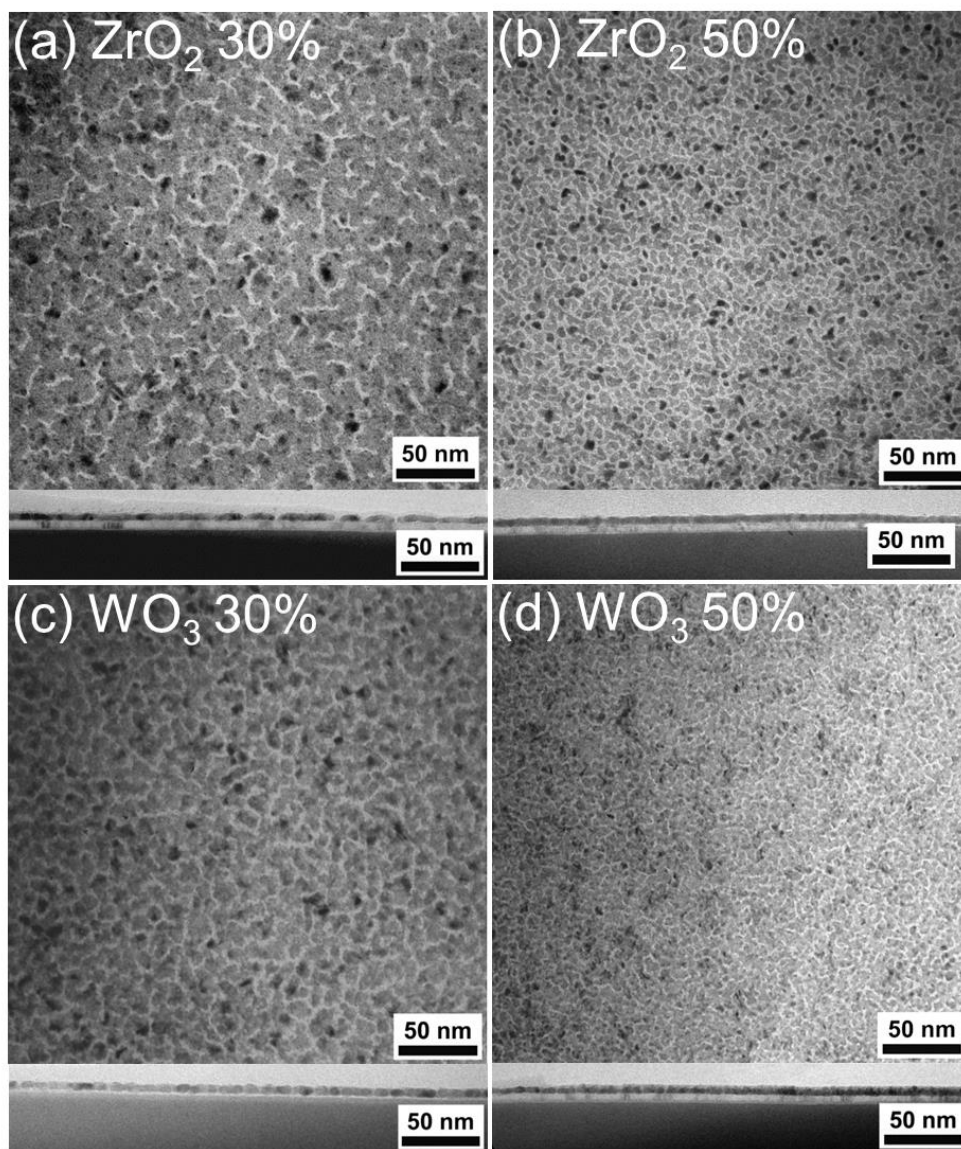


図 3.41 FePt-ZrO₂(6 nm), ZrO₂ 体積分率(a)30, (b) 50%、FePt-WO₃(6 nm), WO₃ 体積分率(c)30, (d) 50%の微細構造

FePt-ZrO₂ と FePt-WO₃(6 nm, X 体積分率 0-50%)の磁化曲線を、それぞれ図 3.42、図 3.43 に示す。FePt-ZrO₂ と FePt-WO₃ 共に、酸化物体積分率の増加に伴い、保磁力が大幅に低下している。これは、X 線回折からも明らかな様に、規則度の低下によるものと考えることが出来る。

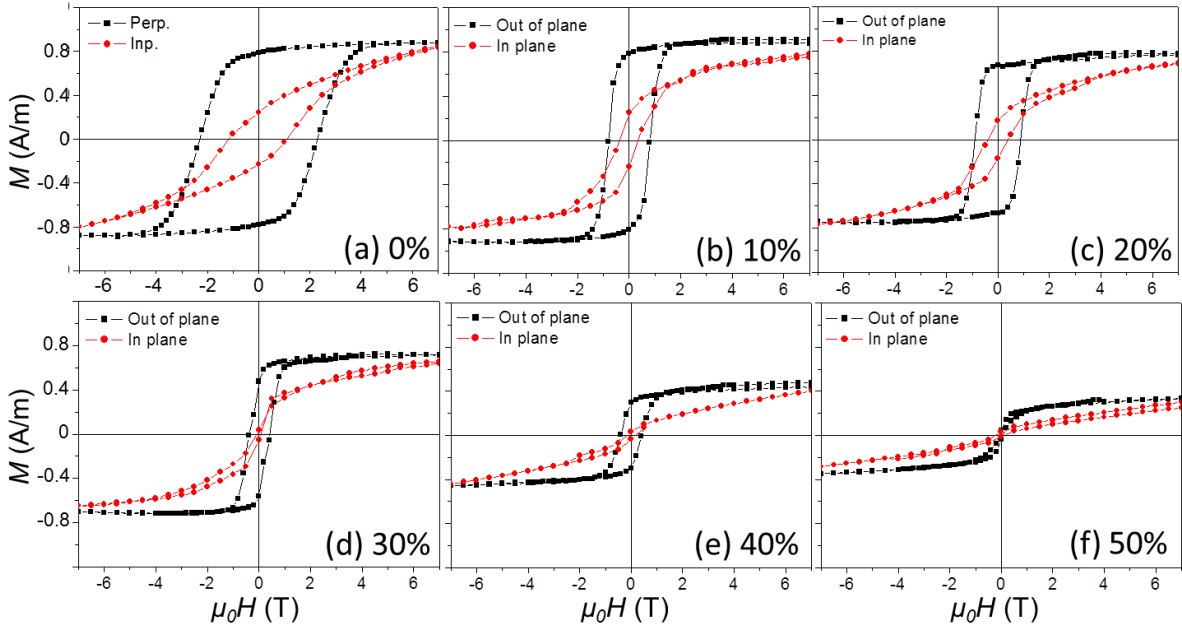


図 3.42 FePt-ZrO₂(6 nm, ZrO₂体積分率 10-50%)の磁化特性

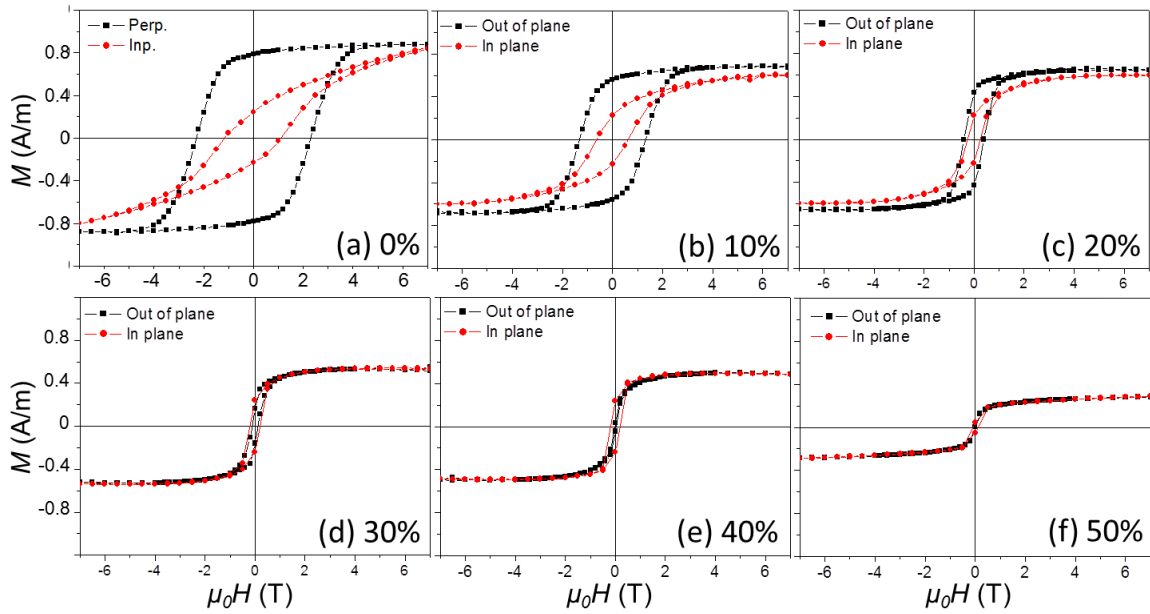


図 3.43 FePt-WO₃(6 nm, WO₃体積分率 10-50%)の磁化特性

FePt-WO₃(6 nm, WO₃体積分率 50%)のEDSによる元素マッピングを図3.44に示す。(a)はHAADF-STEM像、(b)、(c)および(d)はそれぞれ Fe、Pt、W の元素分布を示す。W 元素にはコントラストが無く膜全体に分布しており、FePt 粒子への固溶が示唆される結果となった。このことが、FePt 粒子の規則化を阻害しているものと考えられる。

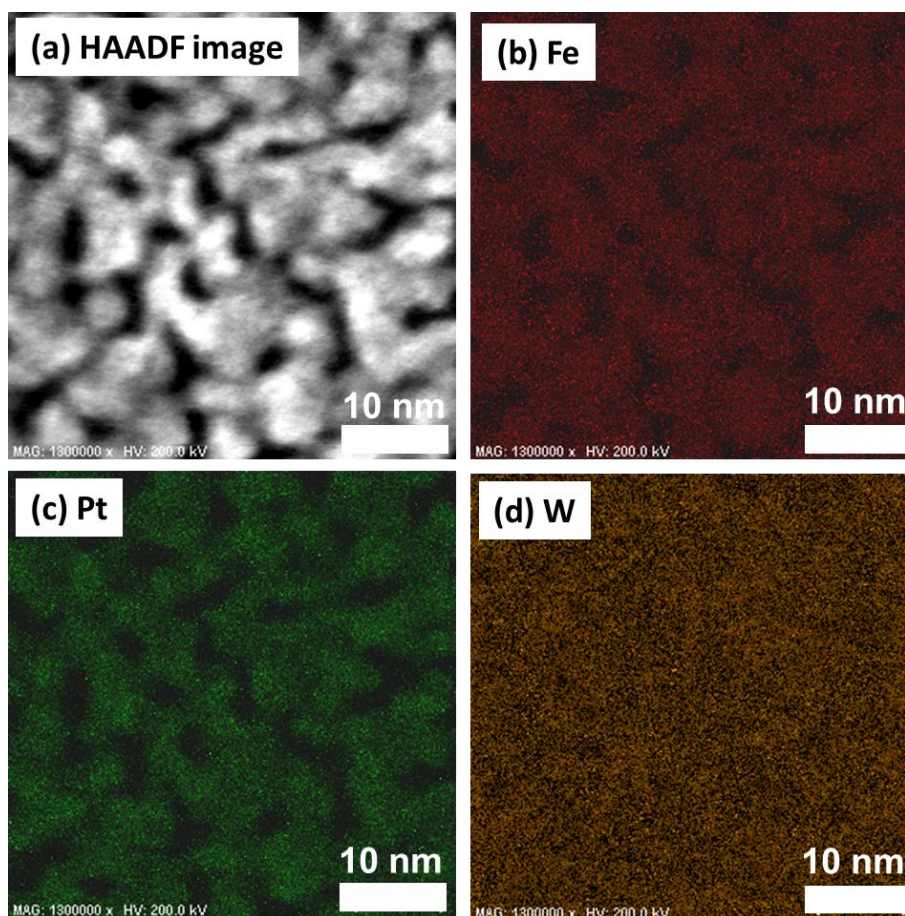


図 3.44 FePt-WO₃(6 nm, WO₃ 体積分率 50%)の元素マッピング

3.5.3.3 FePt-Al₂O₃の検討結果

FePt-Al₂O₃(6 nm, Al₂O₃ 体積分率 10-50%)の評価を、FePt-Nb₂O_{4.8}、FePt-ZrO₂、FePt-WO₃と同様の方法で行った。FePt-Al₂O₃(6 nm, X 体積分率 10-50%)のX線解析結果を図 3.45 に示す。非磁性材料 Al₂O₃の増量に伴い、FePt(001)、(002)の回折ピーク強度が減少し、AI および L1₀規則相の FePt が減少していくことがわかった。概ねこれまでの酸化物 3 種と同様の結果となった。

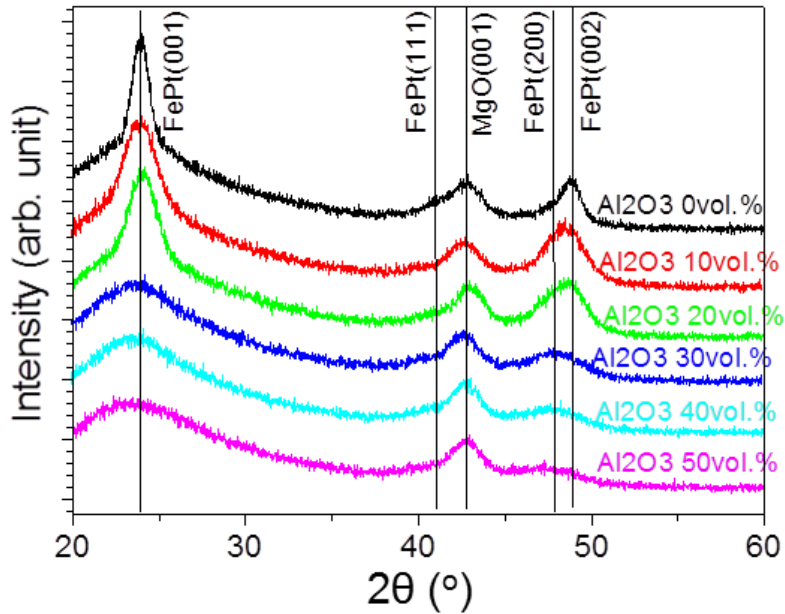


図 3.45 FePt-Al₂O₃(6 nm, Al₂O₃ 体積分率 0-50%)の X 線回折結果

これらの膜の面内及び断面の TEM による微細構造を図 3.46 に示す。ここで、Al₂O₃ 体積分率 (a)20%、(b)30%、(c)50%である。これまでの 3 種の酸化物と同様に Al₂O₃ の体積分率増加に伴い FePt 粒子が微細化していくことがわかる。面内形状は他と先の 3 種の酸化物と同様に迷路状形状であった。しかし、断面形状は先の 3 種とは大きく異なり、2 層に分裂していた。この理由については、現時点では分かっていない。

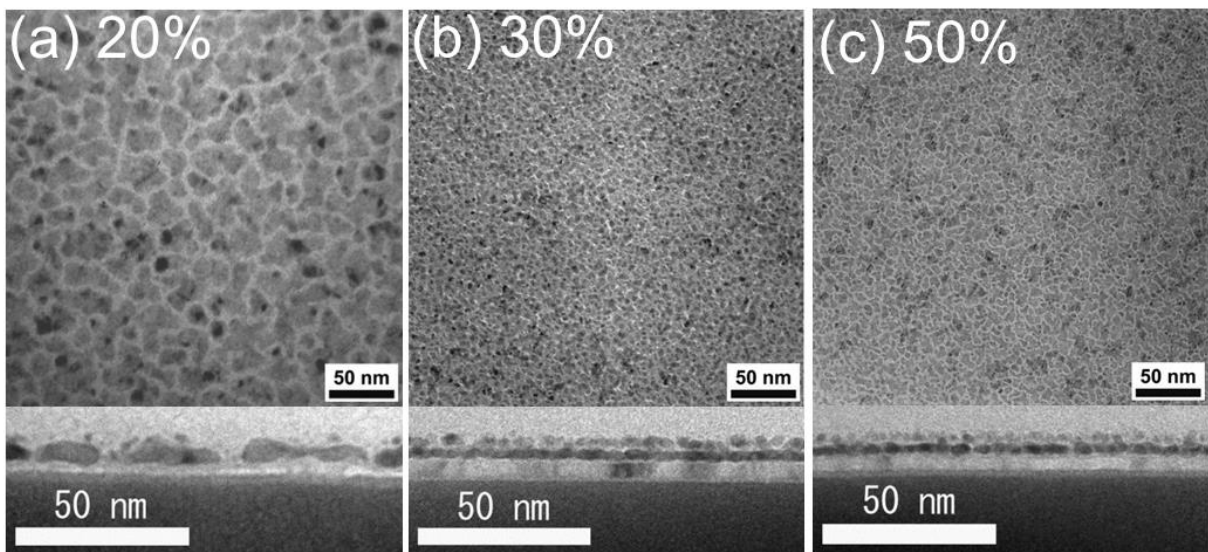


図 3.46 FePt-Al₂O₃(6 nm), Al₂O₃ 体積分率(a)20, (b) 30, (c) 50%の微細構造

FePt-Al₂O₃(6 nm, Al₂O₃体積分率 0-50%)の磁化曲線を図 3.47 に示す。先の 3 種の酸化物と同様に、酸化物の体積分率増加に伴い保磁力が大幅に低下している。これも、X 線回折からも明らかな様に、規則度の低下によるものと考えることが出来る。

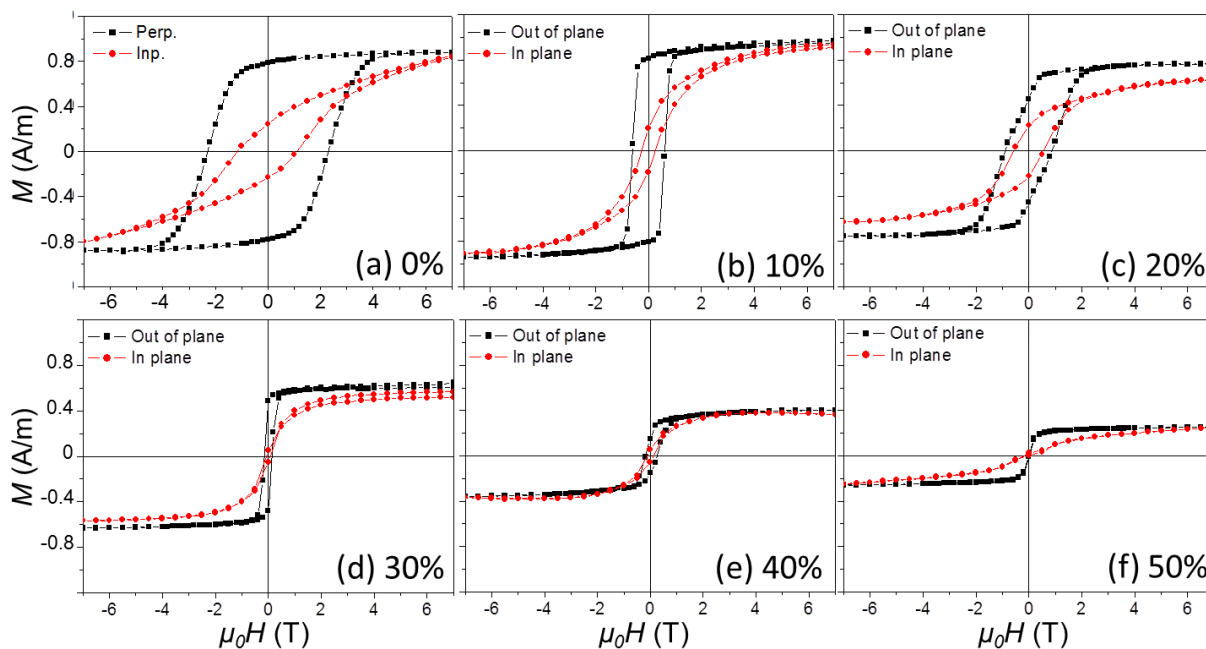


図 3.47 FePt-Al₂O₃(6 nm, Al₂O₃体積分率 10-50%)の磁化特性

3.5.3.4 FePt-Cr₂O₃の検討結果

先の 4 種の酸化物、Nb, Zr, W, Al の酸化物において、FePt 粒子への酸化物由来金属元素の固溶が原因と推測される規則度の低下、さらにそれによって引き起こされる保磁力の大幅な低下が見られた。EDS 分析結果と共に、Fe と金属元素 4 種 (Nb, Zr, W, Al) の混合エンタルピーがいずれも負の値[116]をとり、Fe との化合物を形成しやすいと推測されることも、FePt 粒子中への金属元素の固溶が規則化を妨げていることを支持している。Fe ではなく FePt との混合エンタルピーを考える方がより好ましいが、FePt や Pt との混合エンタルピーのデータが無いこと、また、スパッタリング膜成長中に FePt 粒子中に固溶しやすいかどうかを考えると、Fe との化合物を形成しやすいかどうかを考えると類似であると推測できることから、Fe との混合エンタルピーを考えると有意義であると思われた。

FePt の $L1_0$ 規則化促進の為には、FePt と固溶しない元素で構成される酸化物が好ましいと考え、Fe との混合エンタルピーが正の値[116]である Cr₂O₃の検討を追加で行うこととした。FePt-Cr₂O₃膜

の評価は先の4種の酸化物と同様に行った。FePt-Cr₂O₃(8nm, Cr₂O₃体積分率 0-50%)のX線解析結果を図3.48に示す。酸化物体積分率30%で先の4つの酸化物と比較すると、Cr₂O₃ではFePt(001)とFePt(002)の回折ピーク強度が強くなった。酸化物体積分率増加に対する規則度低下の程度が、低くなっている結果になった。

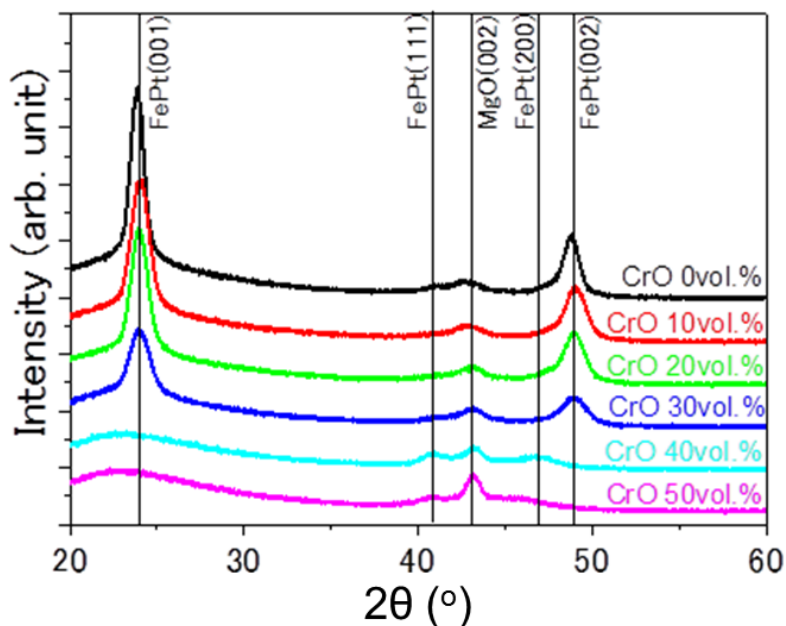


図 3.48 FePt-Cr₂O₃(8 nm, Cr₂O₃体積分率 0-50%)のX線回折結果

FePt-Cr₂O₃(8 nm)膜の面内及び断面のTEMによる微細構造を図3.49に示す。ここで、Cr₂O₃体積分率(a)10%、(b)20%、(c)30、(d)40%である。Cr₂O₃の体積分率増加に伴い粒子が微細化していくことがわかる。さらに注目すべき点は、微細な柱状孤立 FePt 磁性粒子形状となっていることである。FePt-Cr₂O₃(8nm, Cr₂O₃体積分率 40%)の面内 TEM 像から算出した FePt 平均粒子径は 3.9 ± 1.5 nm と、D. Weller らによる要求粒子径[13]によれば、記録密度 4 Tbit/in² という超高密度化が可能な水準を実現出来たことになる。

FePt-Cr₂O₃(8 nm, Cr₂O₃体積分率 0-40%)の磁化曲線と、FePt-X (X=ZrO₂, Nb₂O_{4.8}, WO₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, C)のX体積分立と垂直保磁力の関係を図3.50に示す。FePt-Cr₂O₃も先の4種の酸化物と同様に、酸化物の体積分率の増加に伴い、保磁力が大幅に低下している。しかし、その低下の程度は小さく、体積分率30%においてはも保磁力 0.9 T という比較的高い数値を示した。

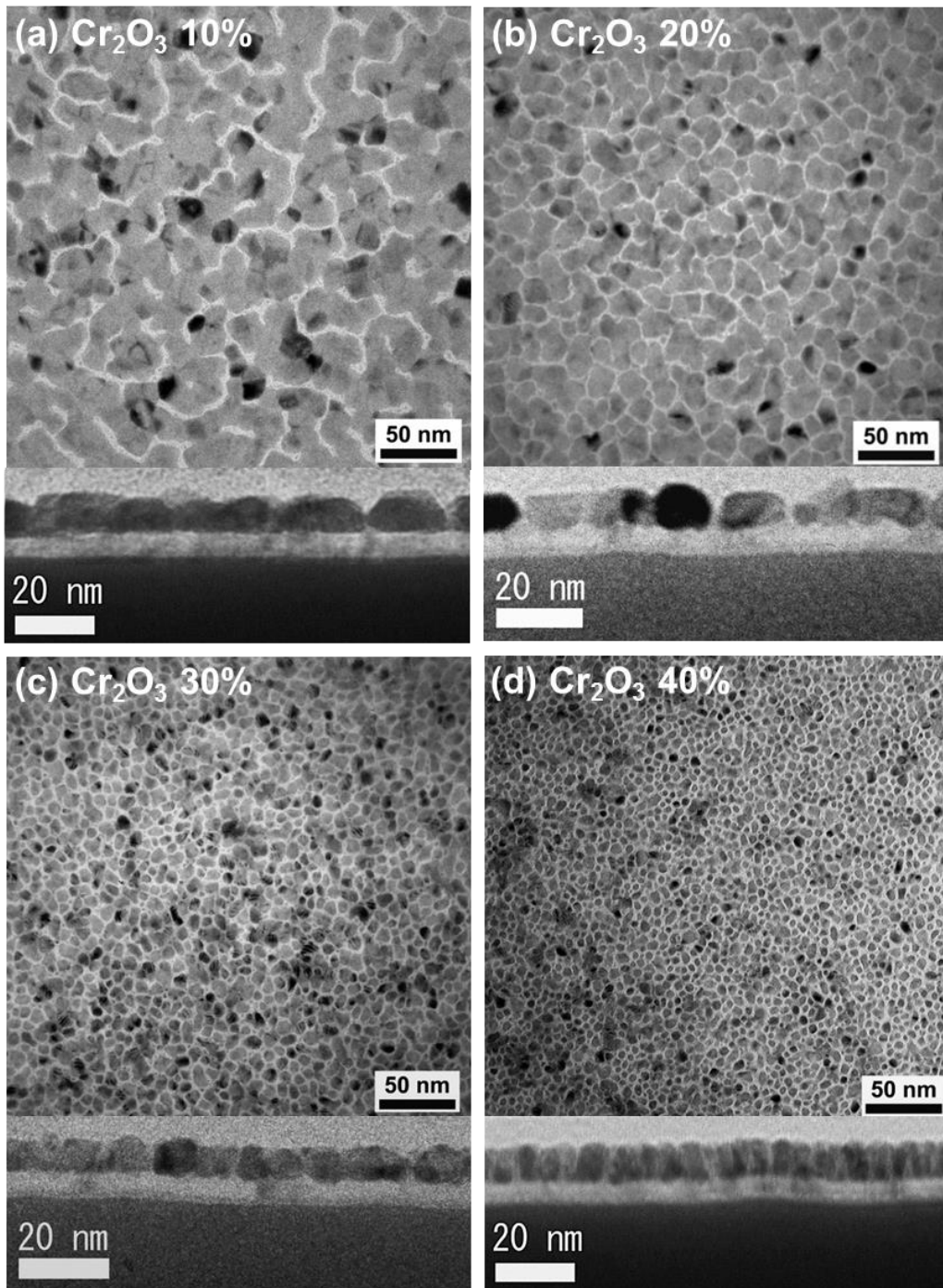


図 3.49 FePt- Cr_2O_3 (8 nm), Cr_2O_3 体積分率(a)10, (b)20, (c)30, (d)40%の微細構造

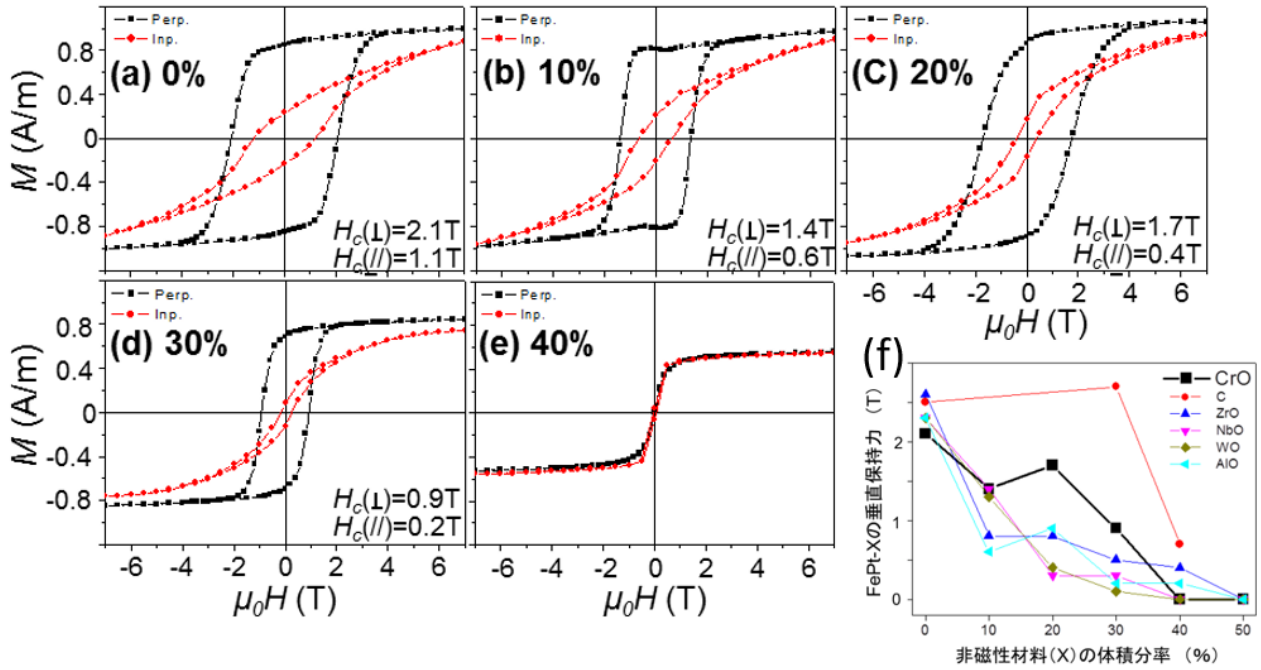


図 3.50 FePt-Cr₂O₃(8 nm, Cr₂O₃ 体積分率 0-40%)の磁化曲線と、非磁性層材料の体積分立と FePt-X の垂直保磁力

FePt-Cr₂O₃(8 nm, Cr₂O₃ 体積分率 40%)の EDS による元素マッピングを図 3.51 に示す。(a)は HAADF-STEM 像、(b)、(c)および(d)はそれぞれ Fe、Cr、Pt の元素分布を示す。Nb や W と異なり、Cr が FePt 粒子部分と逆のコントラストになり、FePt 粒子への非磁性層材料の固溶を防ぐことが出来たことを示している。Fe との混合エンタルピーが正である化合物を選ぶことで、狙い通り相分離を促進し、体積分率が高い場合においても比較的高い $L1_0$ 規則度を保つことが出来た。Cr₂O₃ 体積分率が 40% の場合において、 $L1_0$ 規則度が大幅に低下してしまった理由は、粒子の体積が小さいことで原子配列が不規則になり易い表面の割合が高くなったと考えられる。そこで、次に FePt-Cr₂O₃(Cr₂O₃ 体積分率 40%)の膜厚を 8 nm から 10 nm へと厚くすることで、表面の割合が減少することによる規則度の向上を試みた。

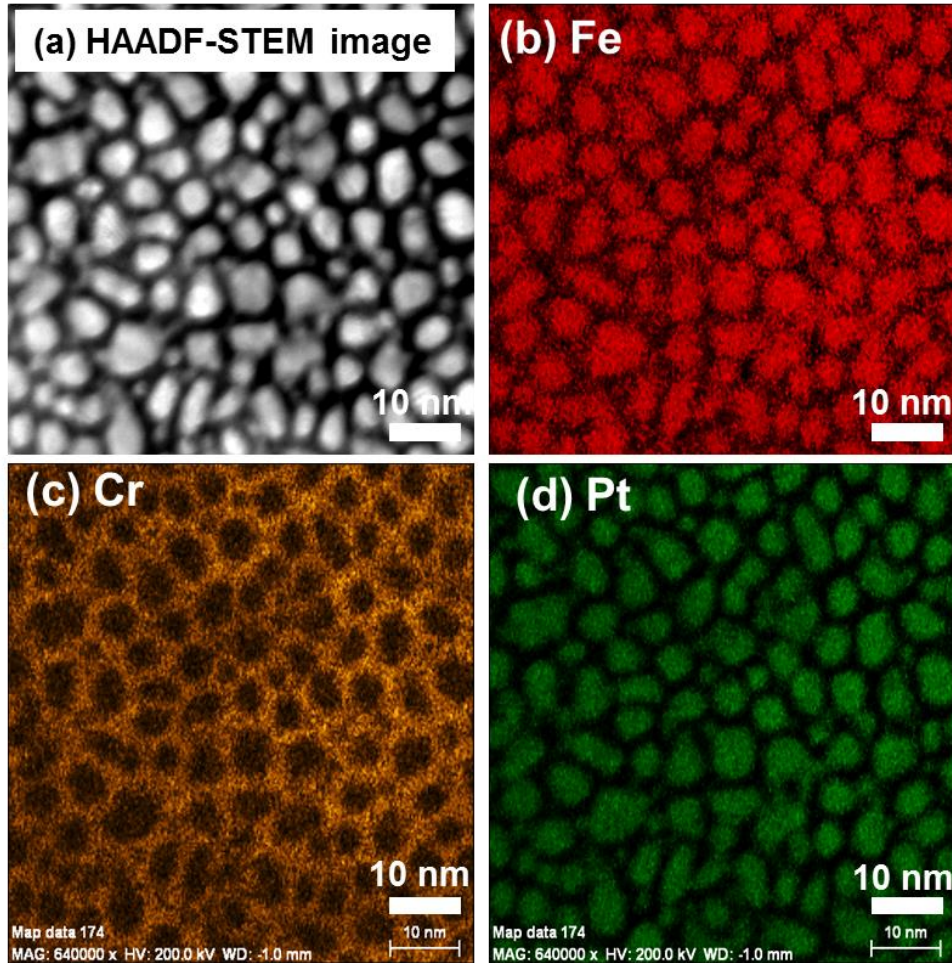


図 3.51 FePt-Cr₂O₃(8 nm, Cr₂O₃ 体積分率 40%)の元素マッピング

図 3.52 に FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%)膜の(a)X 線回折、(b)磁化曲線、(c)面内及び(d)断面の TEM による微細構造を示す。また、(d)面内 TEM 像内に粒径分布のヒストグラムを共に示す。8 nm 厚体積分率 40%膜と比較して、X 線回折の FePt(001)と FePt(002)の回折ピーク強度が大幅に増し、磁化曲線の保磁力も 0 T→1 T と大きく向上したが、目標数値 4 T には及ばなかった。また、X 線回折では FePt(111)や FePt(200)の回折ピーク強度が比較的大きく、磁化曲線からは面内保磁力がおおよそ 0.5 T となっており、FePt t-Cr₂O₃ 膜の c 軸配向性が低いことを示している。配向性が低い原因を探るため、HAADF-STEM によりさらに高倍率で断面観察を行った。その結果と模式図を図 3.53 に示す。FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%)膜では、FePt 粒子が柱状成長しているものの、図 3.52(b)の模式図に示した様に MgO との接触面積は狭く、MgO(001)表面からのエピタキシャル成長の向きが安定していないことが考えられる。

そこで、次に MgO と FePt 粒子の接触面積を広くする目的で、MgO 下地と FePt-Cr₂O₃ 膜の間に 0.4 nm の FePt 層を挿入することとした。挿入した FePt 層が 0.3 nm の場合は効果が無く、0.5 nm 以上の場合は粒子径の大幅増となった為に 0.4 nm とした。

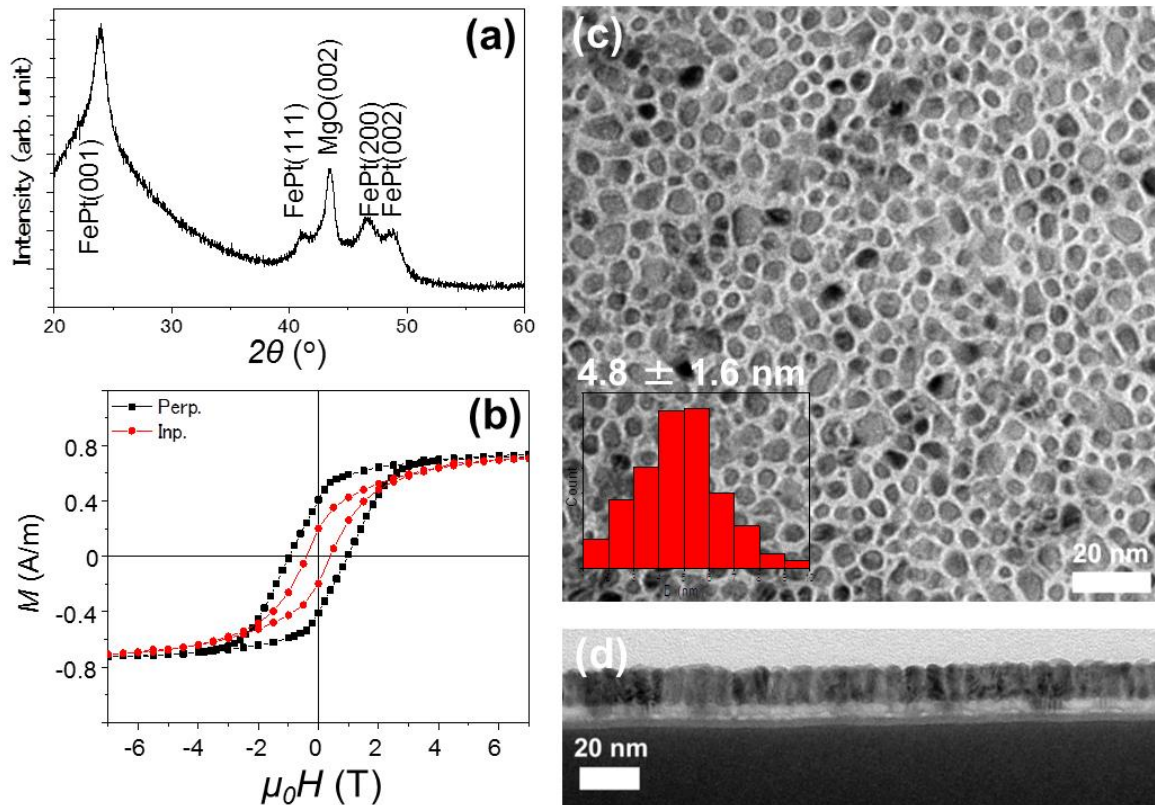


図 3.52 FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%)膜の(a)X 線回折、(b)磁化曲線、(c)面内及び(d)断面の TEM による明視野像

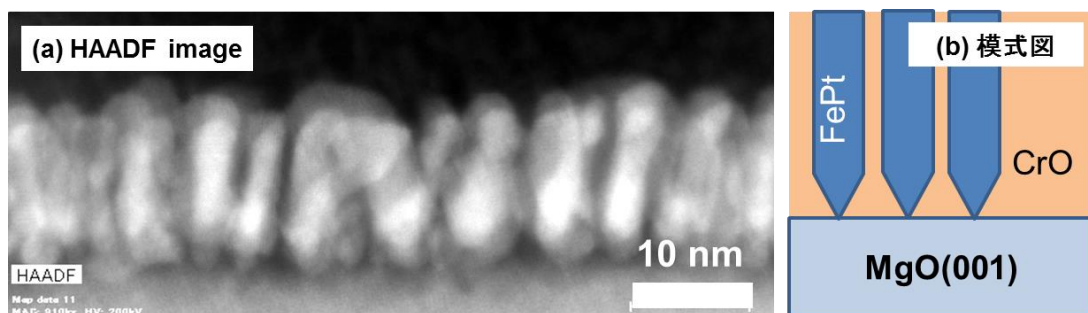


図 3.53 FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%)膜の(a)断面 HAADF 像と(b)模式図

図 3.54 に MgO/FePt(0.4 nm)/FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%)膜の(a)X 線回折、(b)磁化曲線、(c)面内及び(d)断面の TEM による明視野像を示す。FePt(0.4 nm)層挿入前(図 3.52)と比較すると、X 線回折の FePt(111)、FePt(200)回折ピーク強度が大幅に減少し、狙い通り FePt 粒子の c 軸配向性

が大きく改善したことを示している。また、磁化曲線では垂直保磁力が 1 T から 2 T へとの大幅に改善したが、目標である 4 T まではまだ差が大きい。FePt スパッタ時に核が成長してしまったことから、粒子径が大きくなってしまったが、目標とする記録密度 2 Tbit/in² 実現に向けた 6 nm 径アスペクト比 1.3 はほぼ達成することが出来た。ただし、面内保磁力が 0.5 T とまだ大きく、要求される高い c 軸配向性の確保には至らなかった。MgO/FePt-Cr₂O₃ 膜において、微小粒子径と高い c 軸配向性が相反する性能となってしまい、ここでこれ以上の改善を断念するに至った。

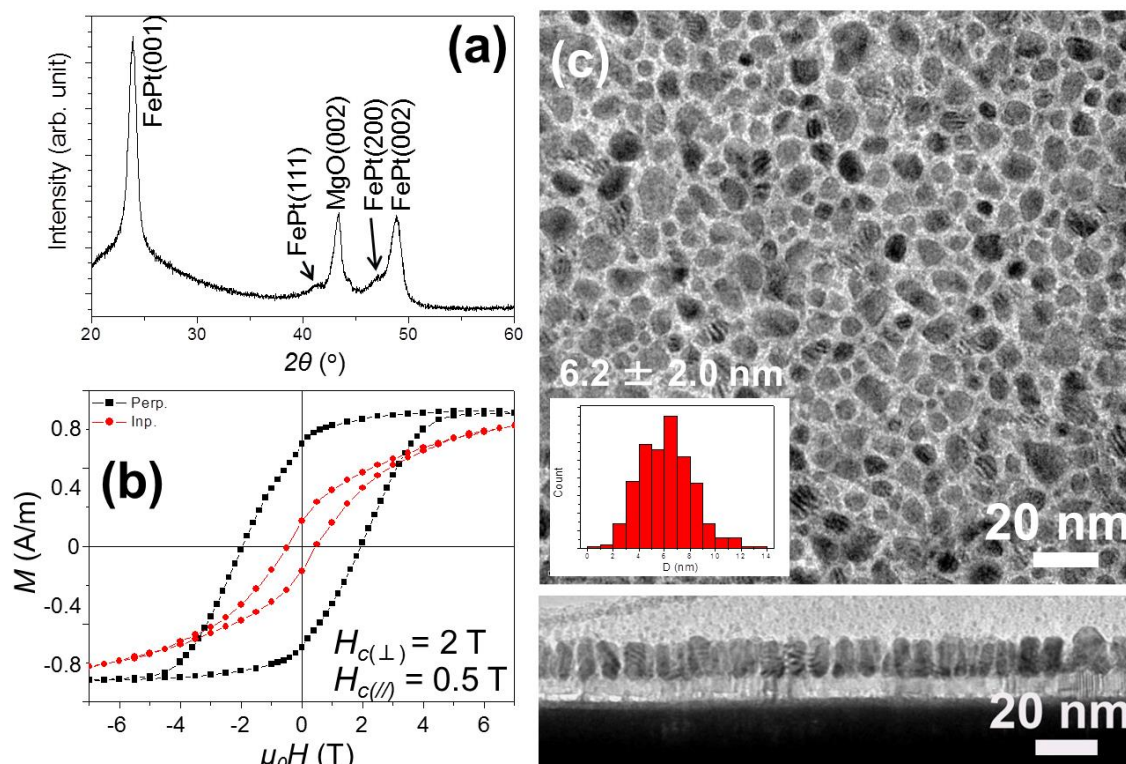


図 3.54 MgO/FePt(0.4 nm)/FePt-Cr₂O₃(10 nm、Cr₂O₃ 体積分率 40%) 膜の (a) X 線回折、(b) 磁化曲線、(c) 面内及び (d) 断面の TEM による微細構造

3.5.4 本研究のアプローチ (2) に関する考察：FePt-X、X の選択と微細構造形成プロセス

本検討の酸化物 5 種は全て FePt と相分離し、体積分率増加に伴い構造は微細化していった。検討した 5 種の酸化物と、先行研究である SiO₂, TiO₂, C を含めて、FePt-X 膜微細構造の状態を下記表 3.4 にまとめた。また、それらの非磁性層を用いた FePt-X(40 or 50%) の微細構造を示し (図 3.55) 比較した。非磁性層材料として凝集エネルギーの低い Al₂O₃ を用いた場合、凝集エネルギーの高い C と同様に厚さ方向にも分離した。また、凝集エネルギーが最も低い Cr₂O₃ を使用した場合に、面内方向の相分離性能が最も高い結果となったように、本研究で非磁性層材料の指針として用いた凝集エネルギーと FePt-X の微細構造の間に相関関係を得ることは出来なかった。FePt と非磁性層

材料の相分離は当然重要な因子であるが、微細構造決定の因子としては、MgO 表面との「ぬれ」がより重要であると考えられる。

表 3.4 非磁性層材料 X と FePt-X 膜微細構造の関係

非磁性層材料	面内構造	断面構造
Nb ₂ O ₅	迷路状	柱状
ZrO ₂	迷路状	柱状
WO ₃	迷路状	柱状
Al ₂ O ₃	迷路状	2層分離
Cr ₂ O ₃	独立微細粒子	柱状
SiO ₂	迷路状	柱状
TiO ₂	迷路状	柱状
C	独立微細粒子	2層分離

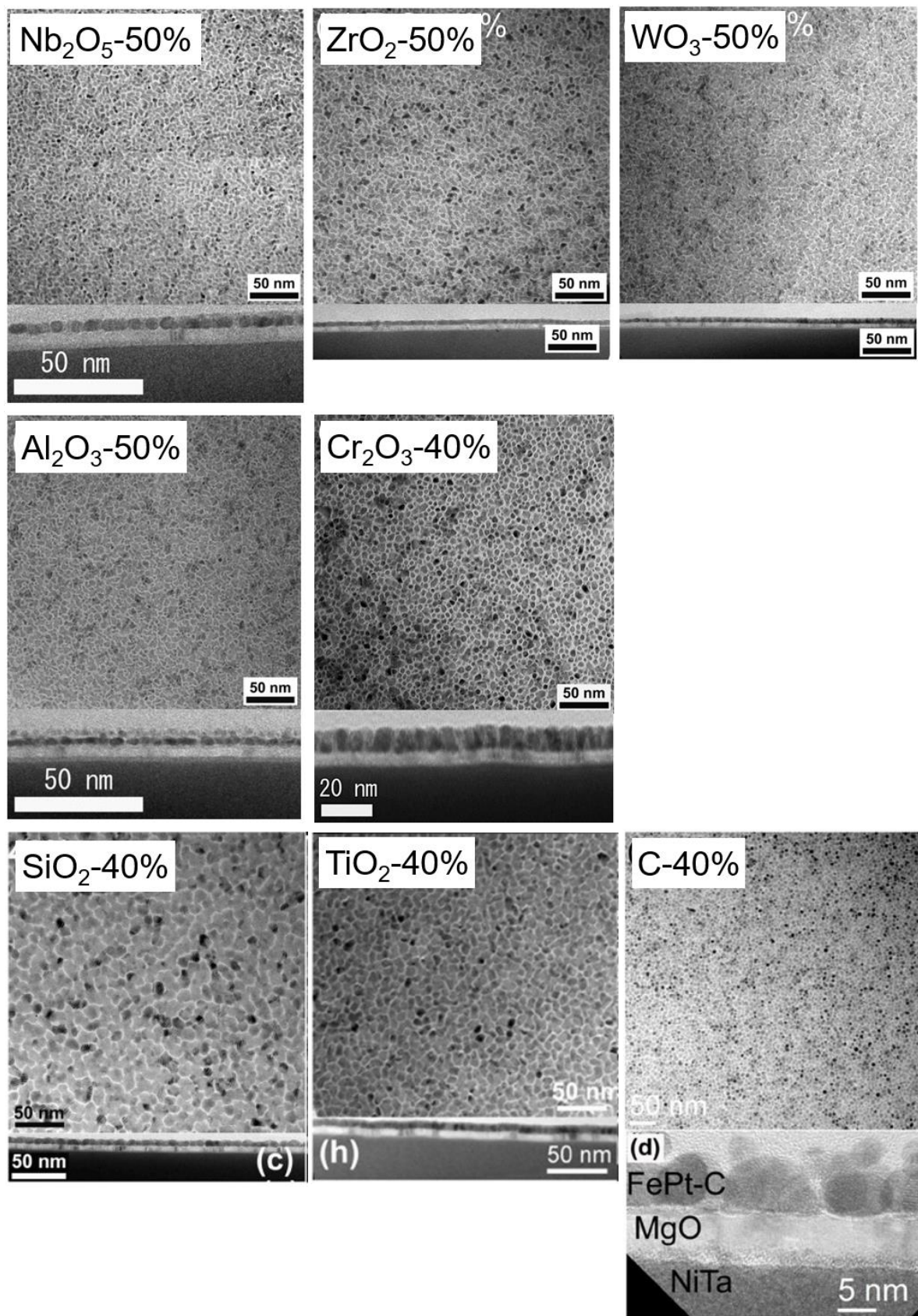


図 3.55 FePt-X(40 or 50%)の微細構造、SiO₂-40%、TiO₂-40%、C-40%は[50]より引用

3.2節と3.5.2節で述べた様に、FePt-Xのスパッタプロセスにおいては、核形成から成長、薄膜化と、FePt相とX相への相分離が同時に起こっている。粒子径や粒子数密度、核の大きさはそのスパッタ初期のぬれの程度により大きな影響を受けることが予想され、「ぬれ」が良ければ粒子は大きくなり、「ぬれ」が悪ければ基板表面との接触面積が小さく、水面に浮いた油滴のように他の成分等によって動かされることも考えられる。また、スパッタ製膜したFePt粒子の「ぬれ」が下地により大きな影響を受け、接触角が変わるという報告が3件[117-119]あり、2件[117, 118]は、TiNのNの一部をOで置換することで、表面エネルギーが変わり、FePt粒子のぬれが変わるというものである。もう1件、Varaprasad等によれば[119]、FePt粒子の接触角が、MgO下地 (LI_0 -FePtとの格子不整合9%)上よりも $Mg_{0.2}Ti_{0.8}O$ 下地 (LI_0 -FePtとの格子不整合8%)上でより小さくなり、即ち「ぬれ」易くなり、FePt粒子の面内への成長が促進される(図3.56)とするものである。格子整合性が「ぬれ」に大きく影響する可能性を示している。

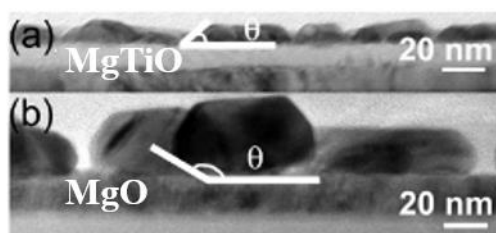


FIG. 2. Cross sectional TEM images of FePt films (6 nm) grown on (a) glass/a-NiTa (60 nm)/Cr (10 nm)/MTO (10 nm) and (b) glass/a-NiTa (60 nm)/MgO (10 nm) underlayers at 600 °C.



FIG. 9. Cross sectional TEM images of FePt granular films with 30 vol.% of C grown on (a) glass/a-NiTa (60 nm)/Cr (10 nm)/MTO (10 nm) and (b) glass/a-NiTa (60 nm)/MgO (10 nm) underlayers.

図 3.56 MgO 下地、 $Mg_{0.2}Ti_{0.8}O$ 下地上の FePt 粒子のぬれ性[119]

そこで、表 3.4 と図 3.54 示すような微細構造の差が生じた原因を、MgO(001)下地表面と FePt 粒子および非磁性層材料 X との「ぬれ」性の観点から考察した。本研究結果から、それぞれの FePt-X グラニューラー膜中の X や FePt 粒子のぬれを数値化する為、面内 TEM 像から、一定面積内の独立 FePt 粒子の数を図 3.57 に示す様につながったものを 1 つとして数え、FePt 粒子数密度を計算した。さらに、図 3.58 にその粒子数密度を金属(M)イオン半径[120]に対してプロットした。

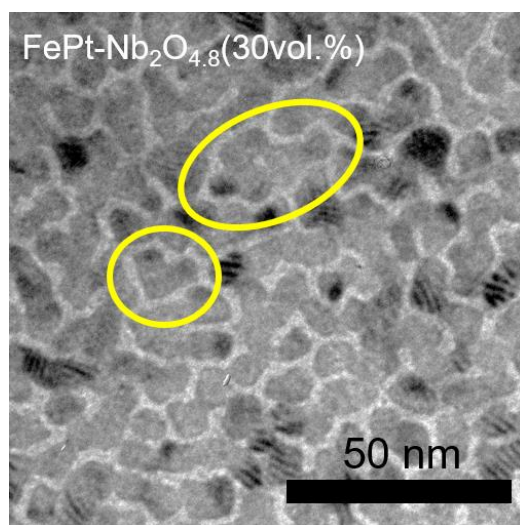


図 3.57 FePt 1 粒子の数え方

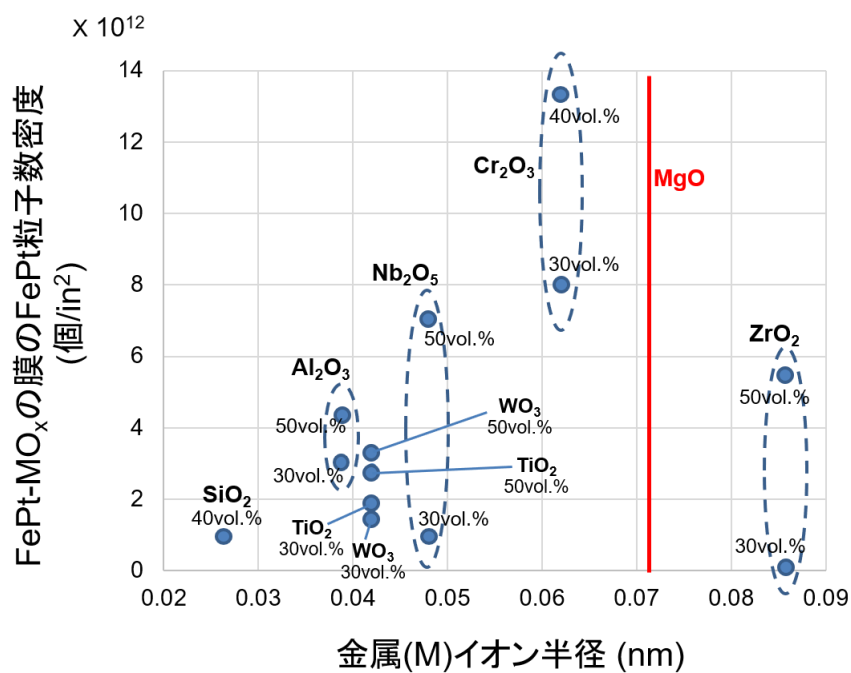


図 3.58 FePt-MO_x の粒子密度と M イオン半径の関係

非磁性材料 X に用いた金属のイオン半径と下地である Mg のその差が小さい程、即ち図 3.58 中の赤線に近い程、粒子密度が大きくなる傾向を得ることが出来た。この傾向は、以下 3 点より無理なく説明が可能である。

- (1) 一般に固体酸化物はイオン性を有しており、特にその表面ではイオン性は顕著である[121, 122]。Verwey によれば[123]、結晶表面にはアニオンが露出しているとされており、これは、

一般にアニオン(酸素イオン)はカチオン(金属イオン)よりもイオン半径が大きいことに起因する。本節で検討した X はすべて酸化物であり、その M-O の間隔が MgO の Mg-O の間隔と近い程ぬれ性が良くなることが推測できる。

- (2) 本研究で使用したすべての X は基本的には FePt と分離する。FePt と X は FePt-X 膜のスパッタ初期段階の形成された核が成長する過程において、それぞれの面内方向にぬれ広がる速度に従って MgO との接触面積が決まる。即ち、MgO と X とのぬれが速い場合、FePt 核を取り囲む様に X のぬれが進行することで、FePt 粒子の面内方向への成長が抑制される。
- (3) 最もイオン半径が Mg と近く、粒子数密度が高い Cr の場合、FePt-Cr₂O₃ グラニューラー膜の断面微細構造 (図 3.53) が示す通り、MgO と FePt 粒子の接触面積がとても狭くなっている。

以上のことから、FePt-X グラニューラー膜形成過程として、次の 2 つのモデルを提案する。これらのモデルによって、FePt-X の微細構造を無理なく説明することが出来る。

モデル 1 : Cr₂O₃ モデル : 濡れ性 FePt \ll X

Cr₂O₃ と下地層 MgO(001)との「ぬれ」が非常に良い。表 3.5 に示す様に、Cr と Mg のイオン半径、金属-酸素原子間距離は共に非常に近い数値であり、格子整合性良く MgO 表面と接触することが可能と考えられる。

スパッタ初期において、非磁性層 Cr₂O₃ がよりぬれ広がることとなり、FePt 粒子と MgO 表面の接触面積率が低くなる。製膜の進行に伴い、Cr₂O₃ の体積分立に従った面内面積比率となる。結果として図 3.59 のように製膜が進むと考えられる。

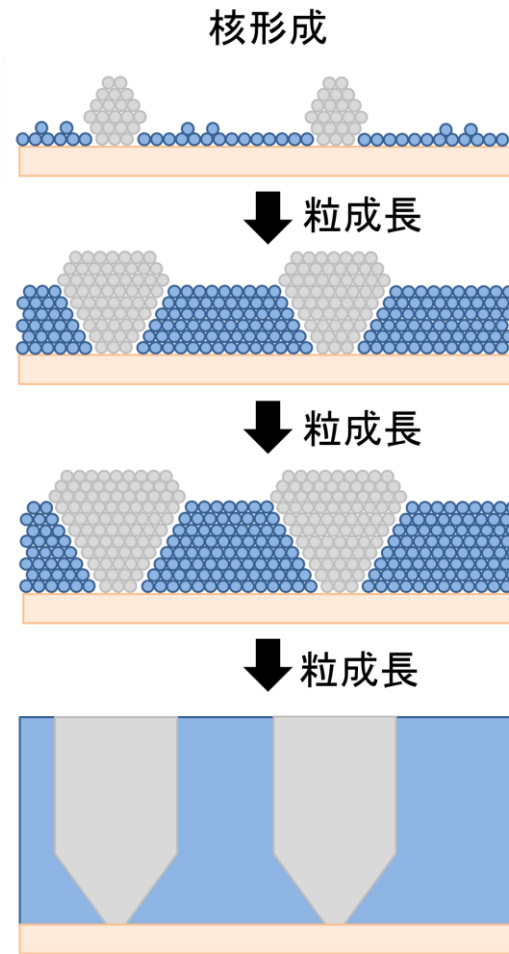


図 3.59 Cr_2O_3 モデルの概略図

モデル 2：迷路状モデル($\text{Nb}_2\text{O}_{4.8}$, ZrO_2 , WO_3 , SiO_2 , TiO_2)：濡れ性 $\text{FePt} = \text{X}$

Xがイオン性金属酸化物であり、Mg-OとM-O原子間距離がCrほど近くないもの。MgO上にぬれ広がるが、その速度はFePtの面内方向への成長を大きく妨げる程には早くないもの。このモデルではFePtとXは同じように振る舞い、それぞれの核の位置から成長していく為、最終的に迷路状となる。スパッタ初期にFePtと酸化物それぞれの核が形成され、それが成長することで迷路状形状となる。図3.60に概略図を示す。

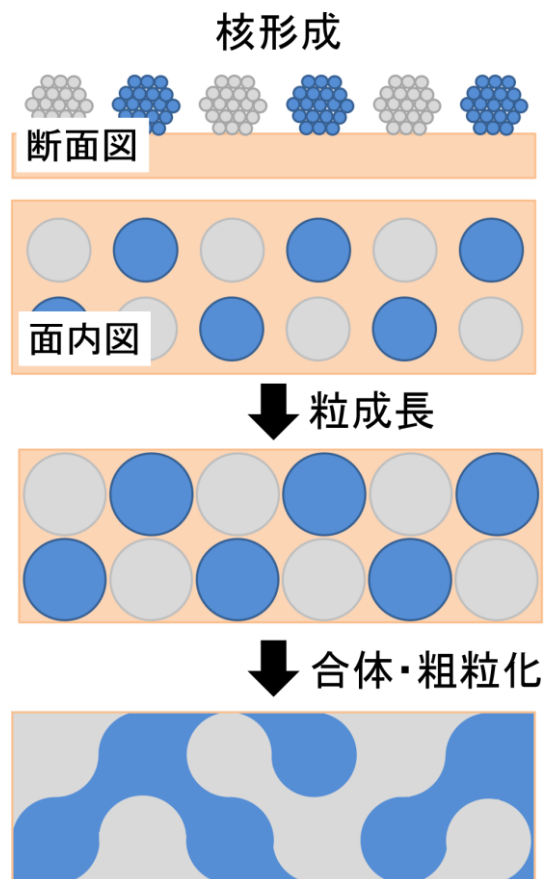


図 3.60 迷路状モデルの概略図

3.5.5 本アプローチ (2) 非磁性層材料変更による FePt グラニューラー膜の微細構造制御に関する小括

5 種の金属酸化物を非磁性材料 X として、FePt-X グラニューラーフィルムを評価・分析した。酸化物の体積分立増に伴い FePt 粒子は微細化するが、酸化物由来の金属元素が FePt 粒子内に固溶することで、垂直保磁力や規則度が低下していく結果となった。Fe と化合物を形成しにくい Cr を用いることで、FePt への金属元素の固溶を防ぐことが出来、さらに理想的な面内粒子形状を得ることに成功した。しかし FePt-Cr₂O₃ においては、原理的に FePt 粒子と MgO との接触面積を大きくすることが出来ないため、FePt 粒子の配向性を改善することが困難であり、4 T を超える様な保磁力や高い c 軸配向性を付与することが難しいと考えられる。最終的に金属酸化物単独での非磁性材料 X では目標達成は困難であるとの結論に至った。

凝集エネルギーを指針として X を選択したが、得られた FePt-X グラニューラー膜の微細構造と凝集エネルギーに関連性を見出すことが出来なかった。しかし、Mg と X のイオン半径が近い程 MgO と X のぬれ性が良いと推測し、M イオン半径と FePt 粒子のぬれ広がりプロットすることで、層

間関係を得ることに成功した。Mg とイオン半径の近い M を利用した場合、スパッタ製膜初期の X のぬれが FePt よりも速くなることで FePt 粒子を孤立させることが出来、結果的に面内粒子径を小さくすることにつながることを見出すことに成功した。

これらのことから、目標とする FePt-X グラニューラー膜の微細な柱状粒子形成と理想の磁気特性を両立するためには、非磁性層材料として C をベースとして磁気特性を確保し、微量成分として金属酸化物を用いてぬれ性の制御に利用することで、目的の高密度磁気記録媒体の実現を目指す方向が好ましいと考える。

3.6 結言

本研究にて得られた結果を当面の目標数値（記録密度 2 Tbit/in²）と比較すると以下となる。

- ・目標 (1) 微細な柱状孤立 FePt 磁性粒子：粒子径 6 nm 以下、アスペクト比 1.3 以上

結果：磁気特性等の性能を同時に満足できる小粒径化手法は確立できなかった。

- FePt-Cr₂O₃ でおおよそ 4 nm を達成したが、高い配向性改善は困難

- MgO の粒子径減により、FePt 粒子の小径化と柱状成長を促進出来るが、配向性の悪化を伴う

- ・目標 (2) 高い c 軸配向性、 $M_{r//}/M_{r\perp} \leq 0.03$

結果：現時点において達成は困難なレベルであることが分かった。

- Cr 層利用/MgO 粒子径 36nm にて、 $M_r(\perp)/M_r(\parallel)=0.09$ が最良であった。

- 単結晶 MgO 基板を利用した場合でも $M_r(\perp)/M_r(\parallel)=0.03$ 程度であり、さらなる改善には新たな配向手法が必要である。

- ・目標 (3) 室温における大きな保磁力 4.0 T 以上

結果：非磁性層に C を利用と MgO 粒子径増大による配向性改善にて 4.0 T は実現できた。

- 非磁性層を酸化物とした場合、最大で 2 T。4 T の達成は困難と考えられる。

また、本研究にて得られた微細構造と磁気特性の関係から、媒体設計の基本指針として、以下の3つを提案する。

- ① MgO 下地層は可能な限り大きな粒径が好ましい。
- ② FePt-X の非磁性材料 X は C をベースとする。
- ③ X の微量成分として、磁気特性に影響の無い範囲で金属酸化物を添加することで MgO 下地とのぬれ性を制御し、理想の微細構造を実現する。

第4章 本研究のテーマ②読み取り磁気ヘッドの高感度化に関する研究

4.1 CPP-GMR の繰り返し回数増に関するこれまでの研究

1.3.5 節で述べた様に、ホイスラー合金を強磁性層に利用した CPP-GMR 素子が、次世代高密度磁気記録用読み取りヘッドとして有望であるとして、最近 15 年程の間、盛んにその高出力化が検討されている。多くの強磁性材料[65-74]や非磁性スペーサー材料[71, 72, 124-128]からのアプローチが行われてきたが、その出力 (MR 比) は、現時点で 70% 程度が上限であり、頭打ちの様相を見せ始めている。

一方で、Valet と Fert による理論計算[80]や多くの実験[129, 130 等]によって、CPP-GMR の強磁性層/非磁性層の繰り返し回数を増やすことで出力が向上することが示されている。Diény 等の計算[131]によれば、 $NiFe(Cu/NiFe)_N$, ($N=1-4$) システムにおいて、隣り合う強磁性層の磁化を反平行にした場合に CPP-GMR 出力である ΔRA が最大になることを報告している。また、Wen 等は $NiMnSb/(Ag/NiMnSb)_N$ システム[132]と $Co_2Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/(AgMg/Co_2Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si)_N$ システム[133]において、 N を 1 から 2 にすることで CPP-GMR 出力が大幅に向上することを報告している。しかし、同時に N を 3 にした場合に CPP-GMR 出力が低下してしまったことも報告しており、層数増に伴い強磁性層の欠陥が増している可能性を理由として挙げている。しかし、ホイスラー合金を用いた CPP-GMR での繰り返し層数増による出力向上が本当に実現可能なことなのか、想定通りに出力向上しなかった場合の原因は何なのかについて、詳細に報告している例はない。

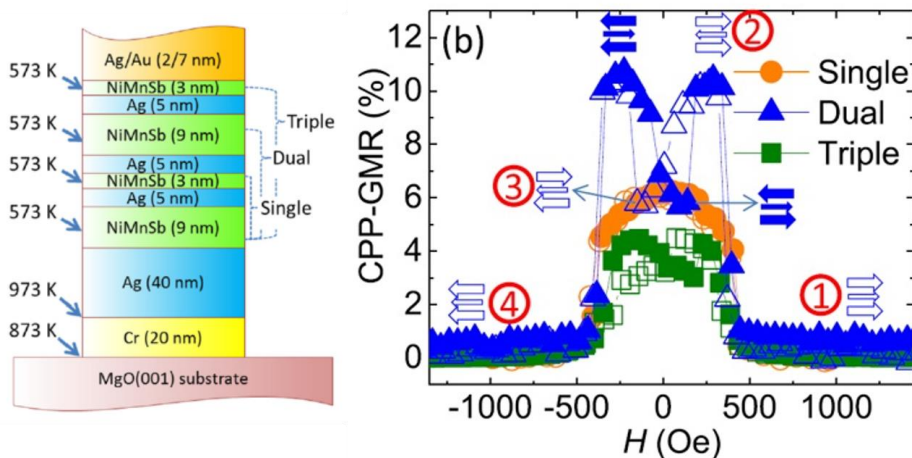


図 4.1 CPP-GMR 繰り返し数増[132]

4.2 反強磁性層間交換結合

1990年に、図4.2に示すような、非磁性層膜厚の増加に伴いMR比の大きさが振動を繰り返すことがS. S. P. Parkinらによって発見された[134]。この現象はすべての磁気抵抗効果を示す材料において観測されるものであり、強磁性層間の交換結合エネルギーの振動によるものと考えられている。ホイスラー合金を用いたCPP-GMRにおいては、中谷等がCFAS/Agシステムにてこの現象を報告している[135]。加えて、反強磁性層間交換結合を示す2層の磁化は外部磁場に対して連動して動く(図4.3)ため、スピバルブ構造を用いなくても素子抵抗値が外部磁場に対して連続的に変化する[77, 135]。即ち、ピン止め層が不要となることで、総厚を薄くすることが可能となることも提案している。

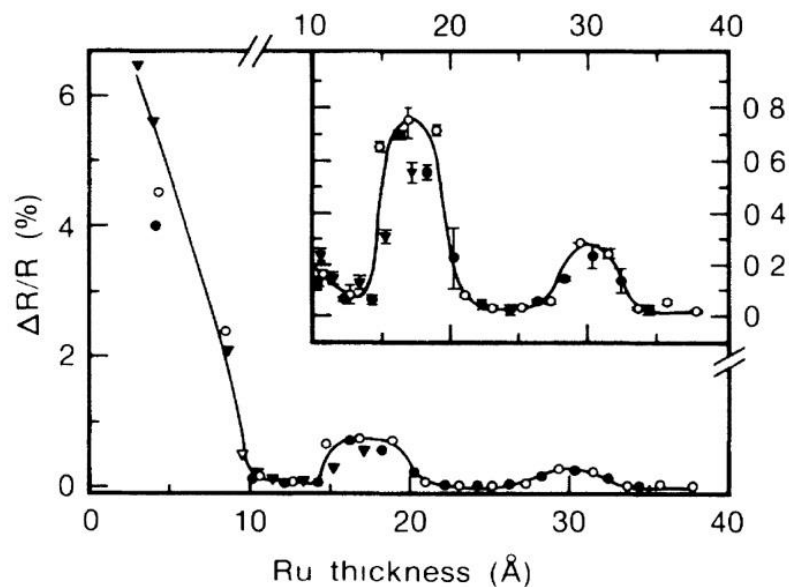


図4.2 Co/RuシステムのMR比のRuスペーサー膜厚依存性[134]

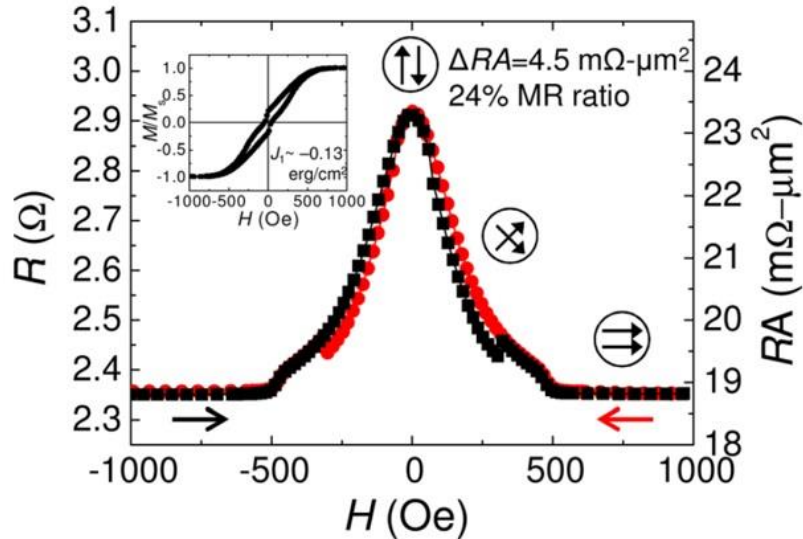


図 4.3 反強磁性層間交換結合を示す CFAS/Ag/CFAS の素子抵抗変化[135]

4.3 本研究の狙いと出力向上のコンセプト

そこで、既知の材料技術を用いて CPP-GMR の膜構成の工夫を行うことによって出力向上を図り、将来の超高密度磁気記録用読み出しセンサー設計指針の提案を行うことを本研究の目標とした。同時に、現在高密度磁気記録向けとして問題となっている積層膜総厚の薄膜化に対する解決策を提示することを試みた。そこで、素子設計を以下のコンセプトでは行った。

- ・ 高出力を目指す為、強磁性層にホイスラー合金を用いる。
- ・ 繰り返し層数増を行い、出力向上を図る。
- ・ 反強磁性層間交換結合を利用する。
 - 3層以上の強磁性層を持つ積層膜において反平行状態を実現する為
 - 総厚を薄くする為、反強磁性層間交換結合を利用する。

4.4 強磁性層材料の選択

本研究で用いた膜構造、MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru、を図 4.4 に示す。強磁性層にホイスラー合金で、反強磁性層間交換結合についての実績がある Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})(CFAS)を用いた。

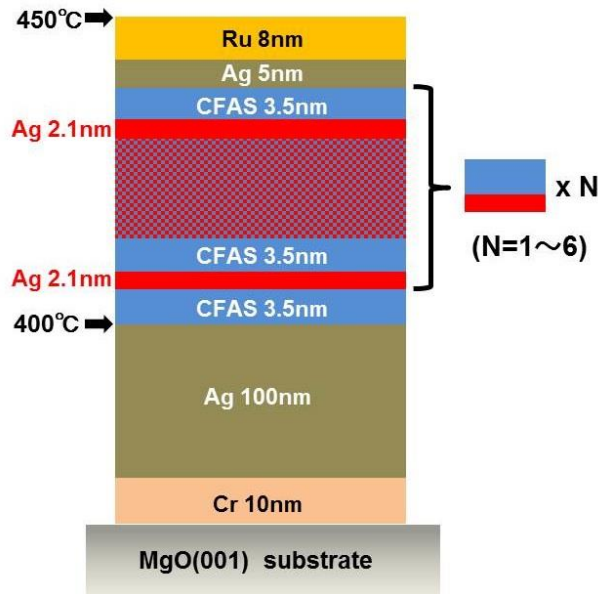


図 4.4 本研究で用いた膜構成

ホイスラー合金選定時に、CFAS よりもスピン非対称性が高く（表 1.3）、高 MR 比が報告されている $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})(\text{CFGG})/\text{Ag}$ システム[136]を検討したが、反強磁性層間交換結合を示す積層膜を得ることが出来なかった。図 4.5 に、 $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Ag}/\text{CFGG}(8)/\text{Ag}(2)/\text{CFGG}(4)/\text{Ag}/\text{Ru}$ フィルムの XRD 回折(a)と磁化曲線(b)を示す。

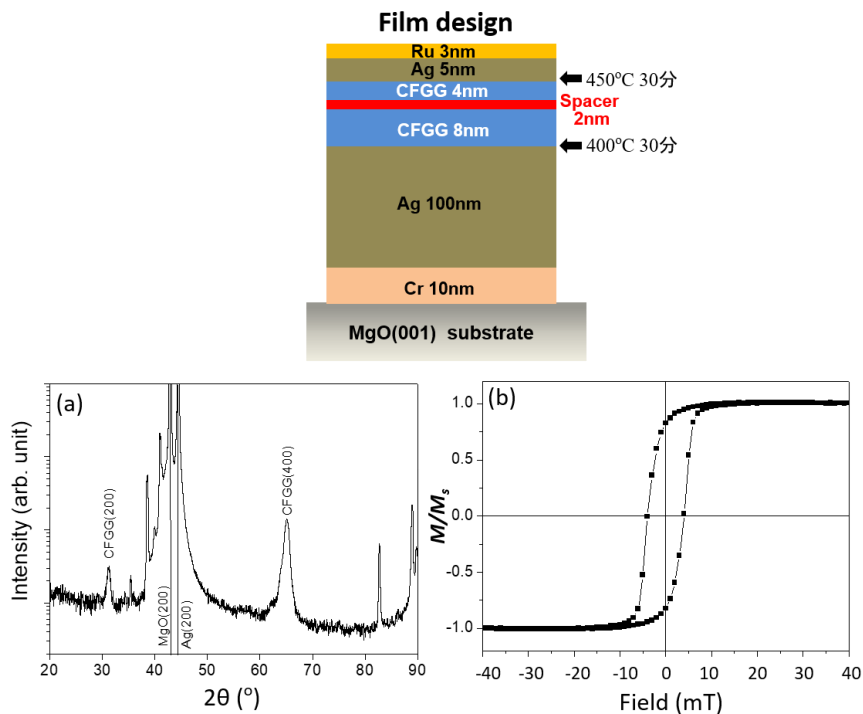


図 4.5 $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Ag}/\text{CFGG}(8)/\text{Ag}(2)/\text{CFGG}(4)/\text{Ag}/\text{Ru}$ フィルムの XRD 回折(a)と磁化曲線(b)

図 4.5(a)の XRD 回折から、Ag(200), CFGG(200)の回折ピークが観測されており、MgO(100)単結晶基板からエピタキシャル成長していることが確認出来る。また、スペーサー層の厚さを 1.6 nm から 4.0 nm まで変化させたが、図 4.5(b)の 2 nm の場合と変化はなく、2つの強磁性層が反強磁性層間交換結合した場合に磁化が打ち消されることによって観測される残留磁化が小さくなってくる現象は観察出来なかった。その理由を確認する為、フィルムの TEM 観察と EDS 分析を行った (図 4.6) 。Ag スペーサー層とその上の CFGG 層が不連続となってしまう。2つの強磁性層が独立でなくなってしまうっており、交換結合が得られないのは当然の結果である。CFGG 層の厚さの変更やアニール温度変更を検討したが、アニールによる膜の不連続化を解決することが出来なかった。ここには示さないが、CFGG 層のアニール前はスパッタ時の設計層構造は保持されていた。

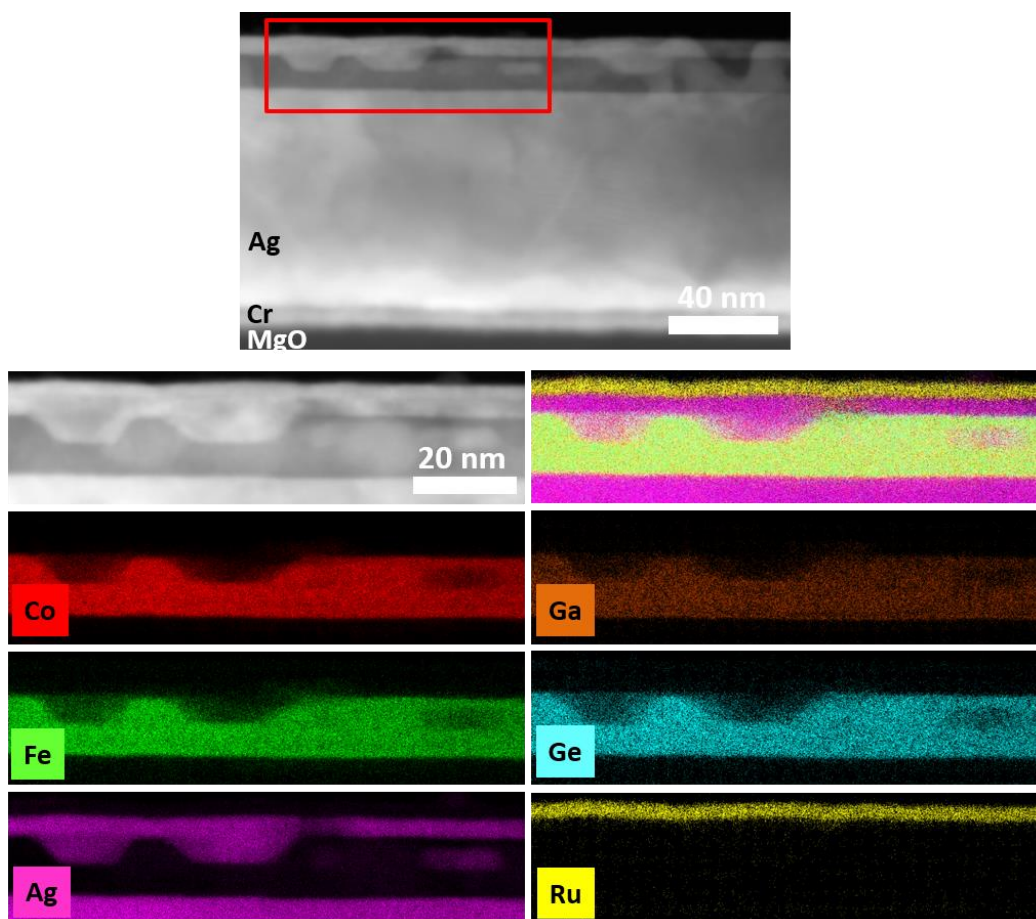


図 4.6 MgO/Cr/Ag/CFGG(8)/Ag(2)/CFGG(4)/Ag/Ru フィルムの断面 HAADF-STEM 像と EDX 解析結果

そこで、既に反強磁性層間交換結合の実績がある CFAS/Ag システムを用いることとした。CFAS/Ag 繰り返し回数 (N) は、1 から 6 まで実施した。

4.5 フィルム作成条件

最終的なフィルム作成条件は 2.2.1.2 節で述べた通りであるが、交換エネルギーが最大になるフィルムのアニール条件と Ag 膜厚の設定、安定的に反強磁性相関交換結合を示すフィルム作成のための下地品質管理を含めた条件設定を行った。層間交換結合がスペーサー膜厚に対してセンシティブであり、高度に表面平滑性を管理する必要があった。それらの条件設定について本節内で説明する。

4.5.1 CFAS/Ag/CFAS のアニール条件設定

CFAS/Ag/CFAS のアニール条件決定のため、図 4.7 に示すフィルムを作成しアニール温度を 300-500°C の範囲で 30 分間行い、磁化特性評価を実施した。先行研究である中谷等の報告[135]に従い、2 nm 付近に反強磁性層間交換結合エネルギーのピークがあるとして、スペーサー膜厚を 2 nm で実施した。図 4.7 の磁化曲線が示す様に、アニール温度 300°C においては残留磁化が飽和磁化とほぼ同じ、即ち強磁性挙動を示す。400, 450°C と上げていくと、外部磁場 0 で残留磁化の飽和磁化に対する割合が低下して 0 に近づき、反強磁性的に結合していることが分かる。さらに 500°C とすると、残留磁化が若干増加した。そこで、アニール温度は 450°C に決定した。

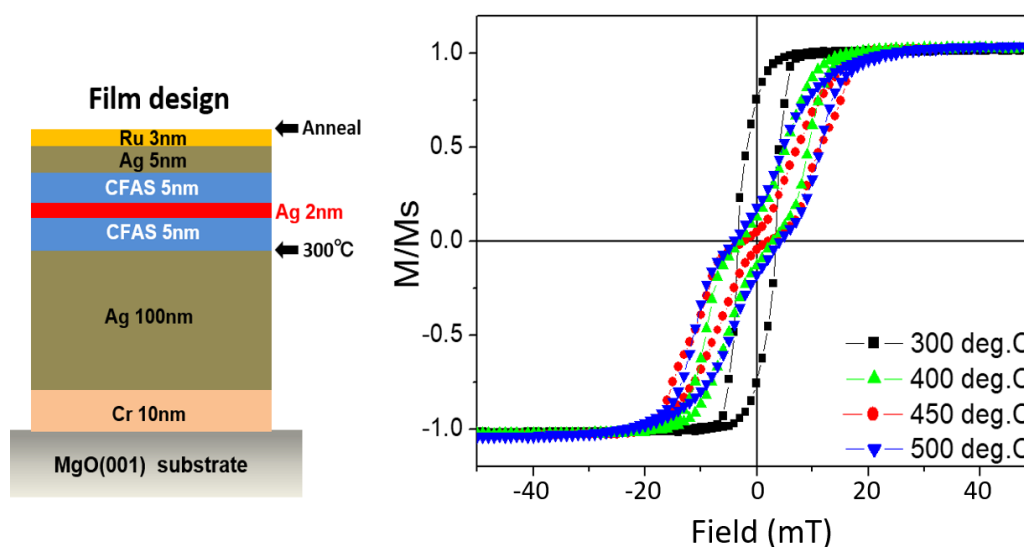


図 4.7 アニール温度の影響

4.5.2 Ag スペーサー層厚の設定

1.7-2.3 nm の間で Ag スペーサー膜の厚さを変えてフィルムを作成した後、450°C で 30 分加熱し磁化測定を行った。図 4.8(a)CFAS/Ag (1.9, 2.1, 5. nm)/CFAS の磁化曲線を、図 4.8(b)Ag 厚と残留磁化(M_r/M_s)の関係を示す。Ag 厚 5.0 nm では残留磁化が飽和磁化とほぼ同じ、即ち強磁性挙動を示す。そこから Ag 厚を薄くして 2.1 nm とすると、外部磁場 0 で残留磁化の飽和磁化に対する割合はおよそ 0.05 となり、反強磁性的に結合していることが分かる。さらに薄くして 1.9 nm とすると残留磁化の割合が 0.16 へと増加しており、反強磁性結合が少し弱くなっていることが分かる。このように、Ag スペーサー厚に対して残留磁化をプロットすると (図 4.8(b))、反強磁性結合が最も強い極小値を見出すことが出来る。その値を Ag 膜厚として設定した。本検討では、 2.1 ± 0.1 nm で管理することとした。

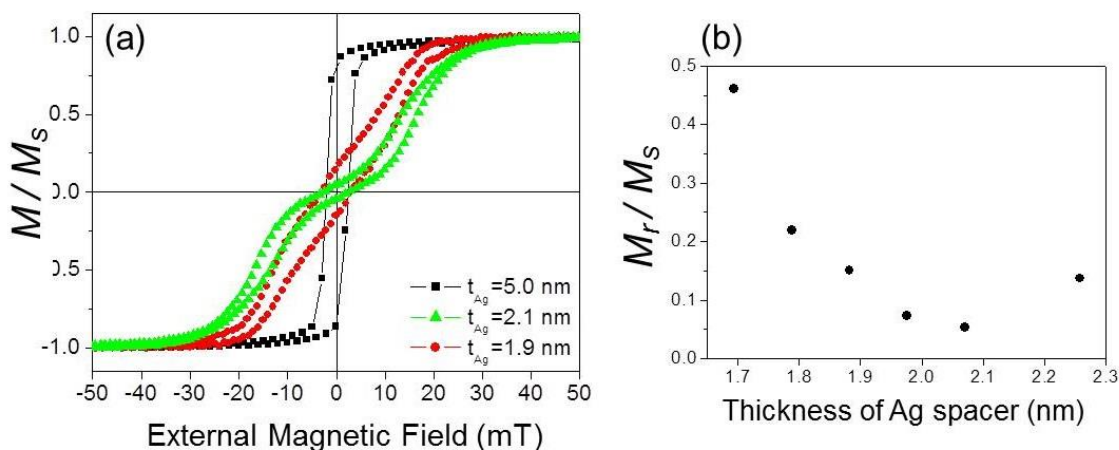


図 4.8 (a)CFAS/Ag (1.9, 2.1, 5. nm)/CFAS の磁化曲線、(b)Ag 厚と残留磁化(M_r/M_s)の関係

4.5.3 MgO/Cr/Ag 下地層作成条件

2.2.1.1 節で説明したフィルム作成条件 (MgO アニール条件は 600°C 30 分) を用いて、前節に記した様に Ag スペーサー層厚を 2.1 nm に設定することで、反強磁性層間交換結合を示す MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru, $N = 1-6$, を得ることが出来た。しかし図 4.9 に示す様に、Cr/Ag はエピタキシャル成長し、CFAS(002)の回折ピークが同様に観測されているにも関わらず、反強磁性層間交換結合の強さがサンプル毎に異なり、再現性が悪くなることが頻繁にあった。フィルム作成条件の中で何が重要であるのかを調査し、再現性良く反強磁性層間交換結合を得る為に、MgO 前処理条件から順に調査した。

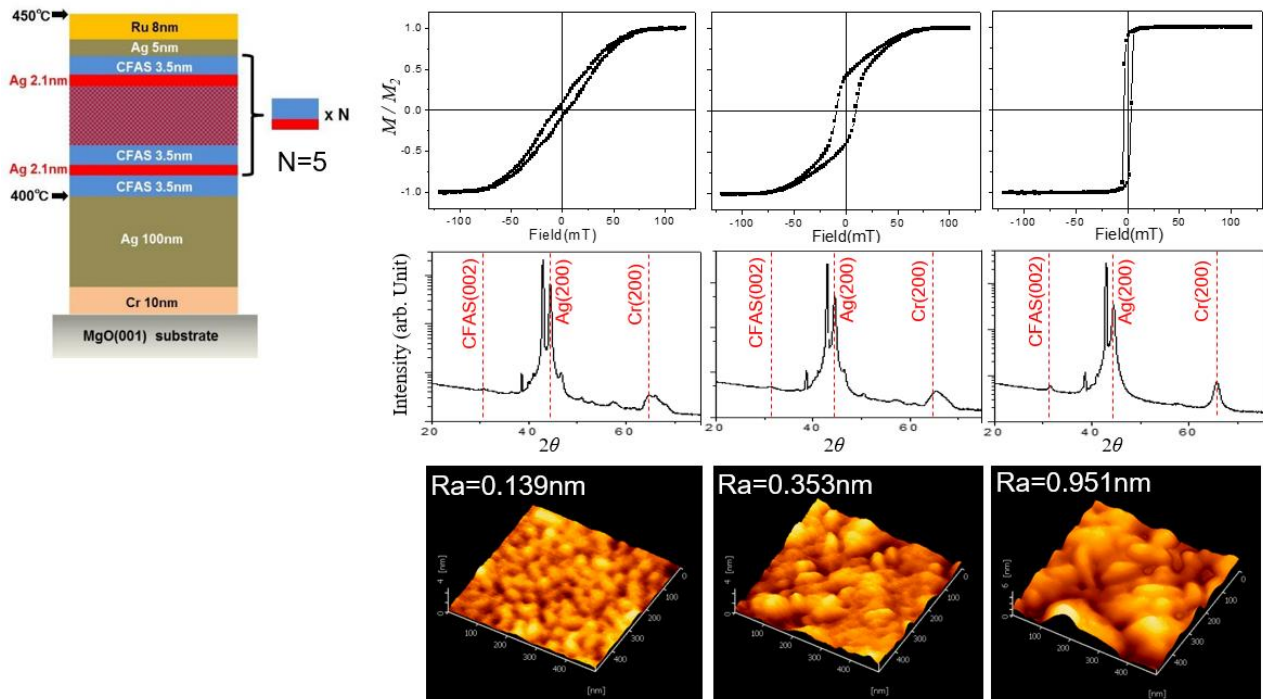


図 4.9 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)₅/Ag/Ru の磁化曲線、X線回折、Ru 表面の平坦性

MgO の加熱条件を変更し、Cr/Ag 層の結晶性と平坦性がどう変わるかを調査した。結果を図 4.10 に示す。MgO 基板加熱条件は 300-630°C、30 または 60 分とした。また、Ag 表面は容易に汚染される為、保護膜として Ru を最表面に製膜した。図 4.10 中の X 線回折強度数値は、600°C 60 分加熱の積分強度を用いて規格化した。図 4.10(a) に示す様に、アニール温度を高くする、あるいはアニール時間を長くすることで大幅に Cr の結晶性が向上し、600°C 程度で飽和した。図 4.10(c) に示す様に、Cr の結晶性と Ag の結晶性は正の相関関係があることを確認した。図 4.10(b) に示す様に、Ag 表面の平滑性もまた Cr/Ag の結晶性、さらに言えば、MgO のアニール条件の影響を大きく受けることが明白となった。

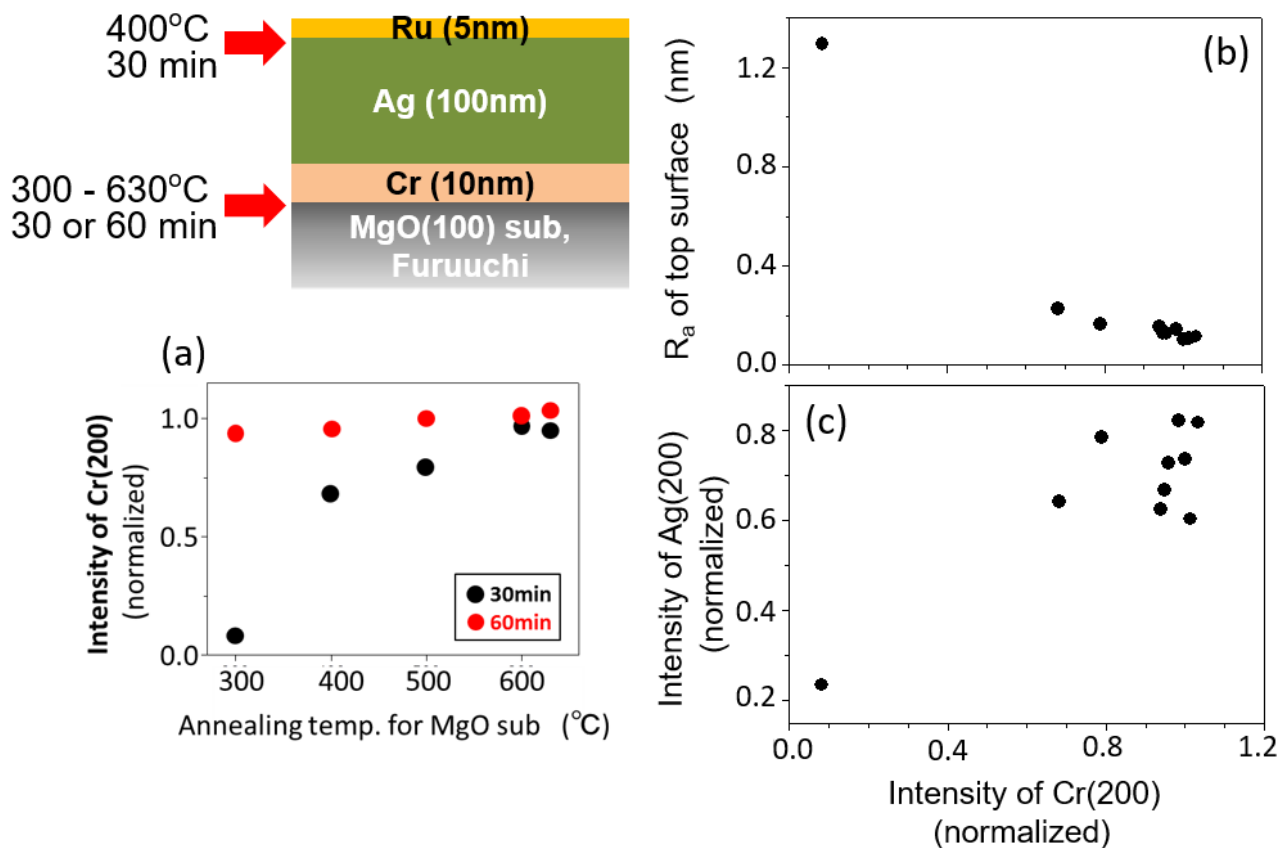


図 4.10 MgO/Cr/Ag/Ru 膜の、(a) MgO アニール条件と X 線回折の Cr(200) ピーク強度、Cr(200) ピーク強度と (b) Ru 表面の平滑性および (c) X 線回折の Ag(200) ピーク強度

Cr/Ag の特性の差が、反強磁性層間交換結合にどの程度の影響を及ぼすのかを、 $N = 5$ の積層膜を利用して調査した。4.4.1 節で述べた様に、反強磁性層間交換結合が強くなると M_r が小さくなることを利用し、Cr 層の結晶性と磁化曲線から算出した M_r/M_s の関係をまとめた。図 4.11 に示す様に、Cr の結晶性があるレベル、ここでは 0.77 程度、を超えたところから反強磁性層間交換結合を示すフィルムが得られることが分かった。図 4.10(a) から、MgO アニール条件は、30 分では不足であることが分かった。また、先に述べた通り、600°C 30 分で作成していても層間交換結合が得られないことがあることを考慮すれば、MgO のアニール条件は 600°C 60min が適当であると判断した。さらに、MgO 単結晶基板の品質ばらつきも考えあわせて、標準条件を 600°C 120 分アニールとした。この条件を採用してから、反強磁性層間交換結合が得られないケースは大幅に減少した。

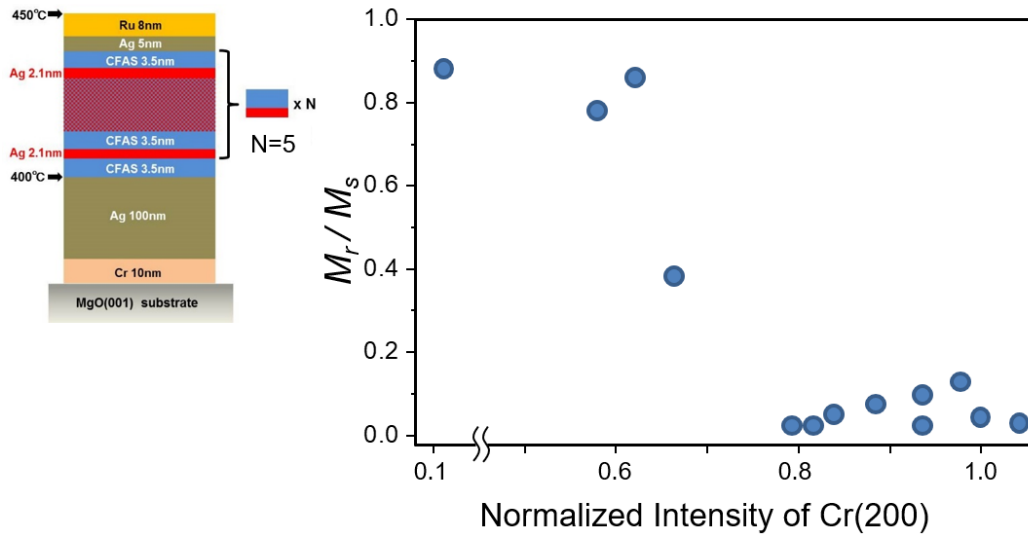


図 4.11 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)₅/Ag/Ru 膜の、Cr 膜の結晶性と反強磁性層間交換結合の関係

4.6 結果

4.6.1 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru, N = 1-6、フィルムの特性

作成したフィルムの X 線回折結果を図 4.12 に示す。すべてのフィルムにおいて、Cr(002), Ag(002), CFAS(002), CFAS(004)の回折ピークが観測されており、Cr, Ag, CFAS は 001 方向にエピタキシャル成長していることが分かる。また、CFAS(111)ピークが観測されなかったことから、これらは B2 構造をもつと考えられる。

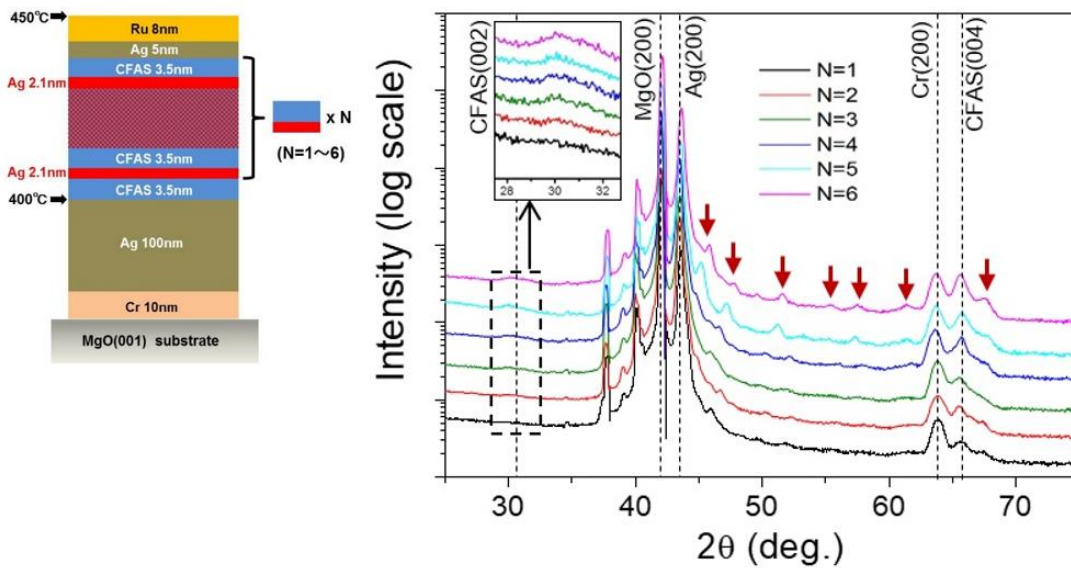


図 4.12 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru, N = 1-6, の X 線回折

図 4.13 に CFAS/(Ag/CFAS)₅ の微細構造、HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM)像を示す。図 13(b)のイメージから、CFAS/Ag 界面の算術平均粗さ(R_a)を求めたところ、0.13 nm となった。この値は、CFAS/(Ag/CFAS)₅ の反強磁性層間交換結合が得られた膜の最表面 (Ru キャンプ上) の AFM による R_a、0.139 nm (図 4.9) と同等であり、また、図 4.10(b)に示した Cr/Ag 上の表面粗さ R_a、0.11-0.22 nm の範囲にも入っており、CFAS/Ag 層がエピタキシャル成長中に平滑性を維持していることを示していると考えている。

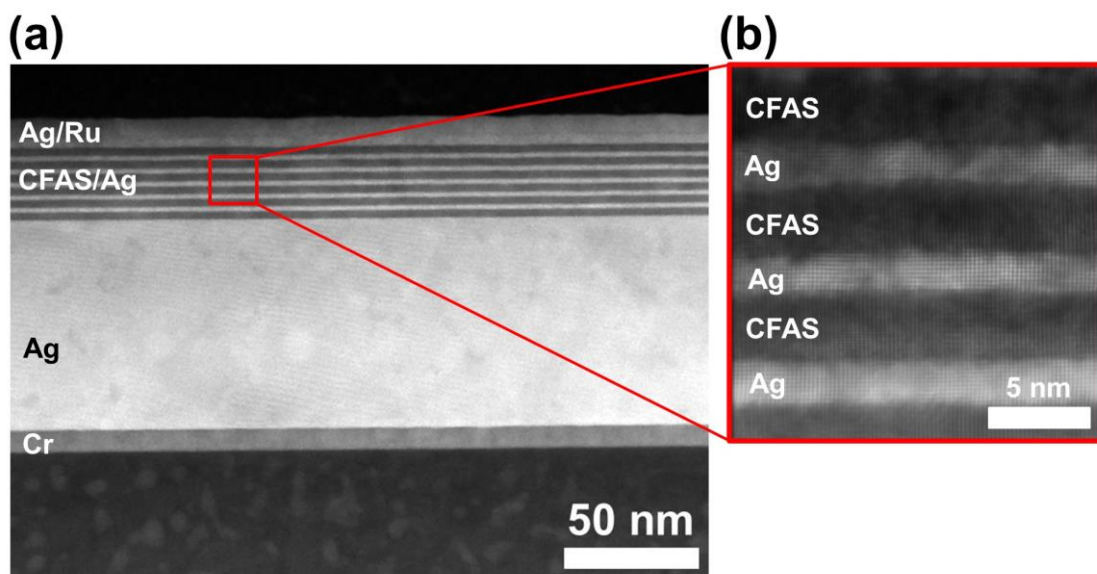


図 4.13 CFAS/(Ag/CFAS)₅ の STEM-HAADF 像

作成した MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru, $N = 1-6$, の磁化曲線を図 4.14 に示す。図 4.14(b)に、繰り返し回数 N と飽和磁化の関係、(c)に N と残留磁化の関係を、また(d)と(e)にそれぞれ反強磁性層間交換結合による磁化安定化の模式図を示す。飽和磁界は $N=1$ で 35 mT であり、 $N = 2-6$ で 70 mT と $N = 1$ の 2 倍の値となっている。これは、(d)と(e)に示す様に、 N が 2 以上の場合には、上下 2 層とそれぞれ層間交換結合する為、飽和磁界が 2 倍となっていることを示している。(c)の残留磁化は、CFAS 層数が偶数の場合 (N が奇数) に 0 となり、CFAS 層数が奇数の場合には、3 層ならば $1/3$, 5 層ならば $1/5$, 7 層ならば $1/7$ となった。これは、各層の磁化が反強磁性層間交換結合によって反平行状態になっていることを示している。

このようにして、目的の繰り返し構造を持つフィルムの作成に成功した。

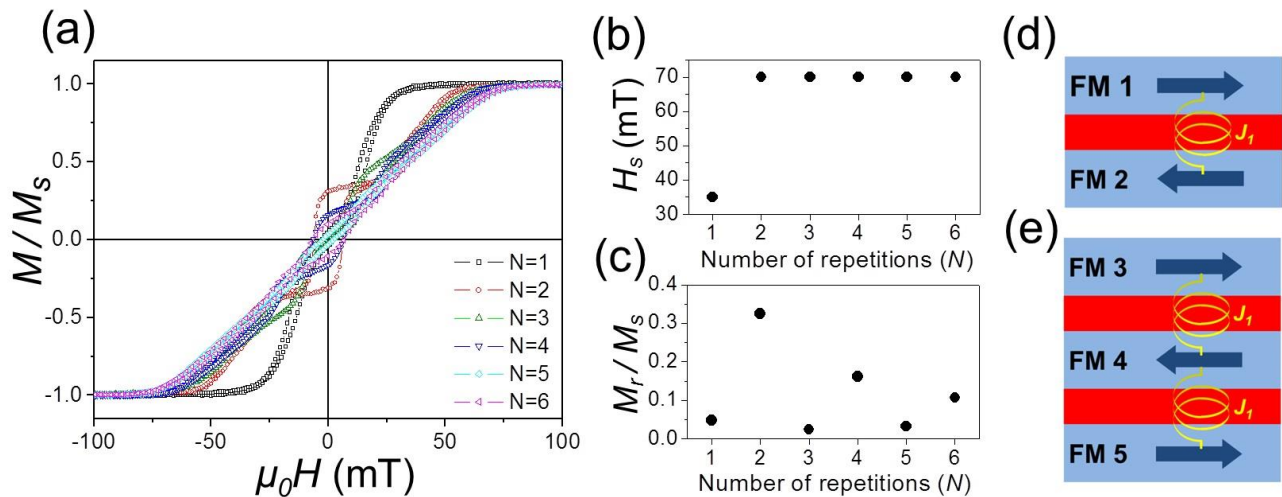


図 4.14 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS) $_N$ /Ag/Ru, $N = 1-6$, の磁化曲線

4.6.2 CPP-GMR 特性

図 4.15 に MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS) $_N$ /Ag/Ru, $N = 1-6$ の CPP-GMR 曲線（外部磁場と素子抵抗の関係）、外部磁場を素子の磁化容易軸方向に印加したものを上段に、困難軸方向に印加したものを下段に示す。すべてにおいて、外部磁場 0 で抵抗値が最大となった。また、 $N=5$ を除いて、容易軸方向への印加と困難軸方向への印加で最大の素子抵抗が同じ値となり、素子においても反平行状態となっていることを示していることが示唆される。 $N = 5$ の場合にのみ容易軸方向印加の素子抵抗が、困難軸方向印加のそれよりも小さく、外部磁場 0 において反平行状態になっていないことが示唆される。このことは、マイクロマグネティックシミュレーションにおいても支持されている。シミュレーションは $N = 4$ と 5 について実施され、その結果を図 4.16 に示す。 $N = 5$, 容易軸方向への印加の場合のみ、中間の 3 層目と 4 層目が反平行になっていない。

$N = 1-6$ のすべてにおいて、外部磁場を困難軸方向に印加することで、直線的な抵抗変化が得られスピナル構造を不要にできる可能性を示すことが出来た。

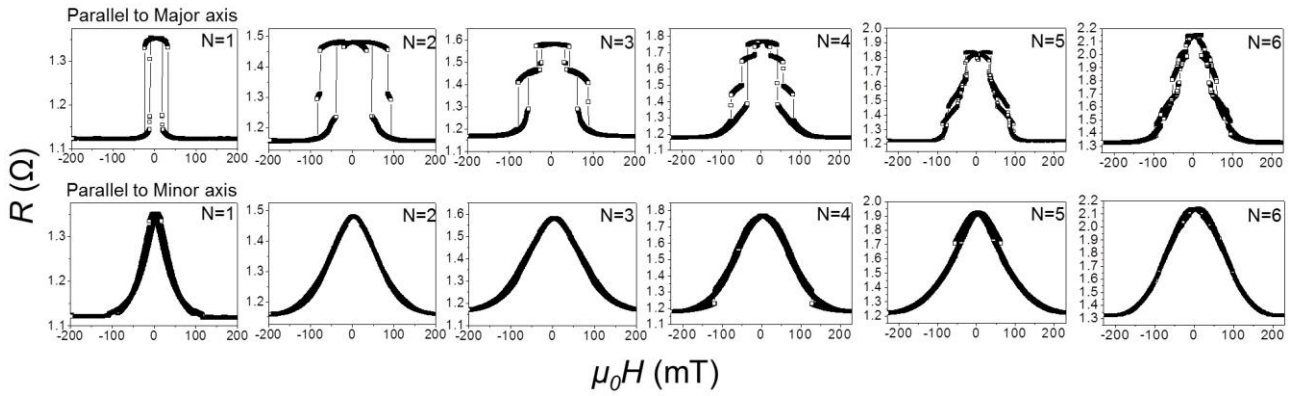


図 4.15 MgO/Cr/Ag/CFAS/(Ag/CFAS)_N/Ag/Ru, $N = 1-6$ の CPP-GMR 曲線

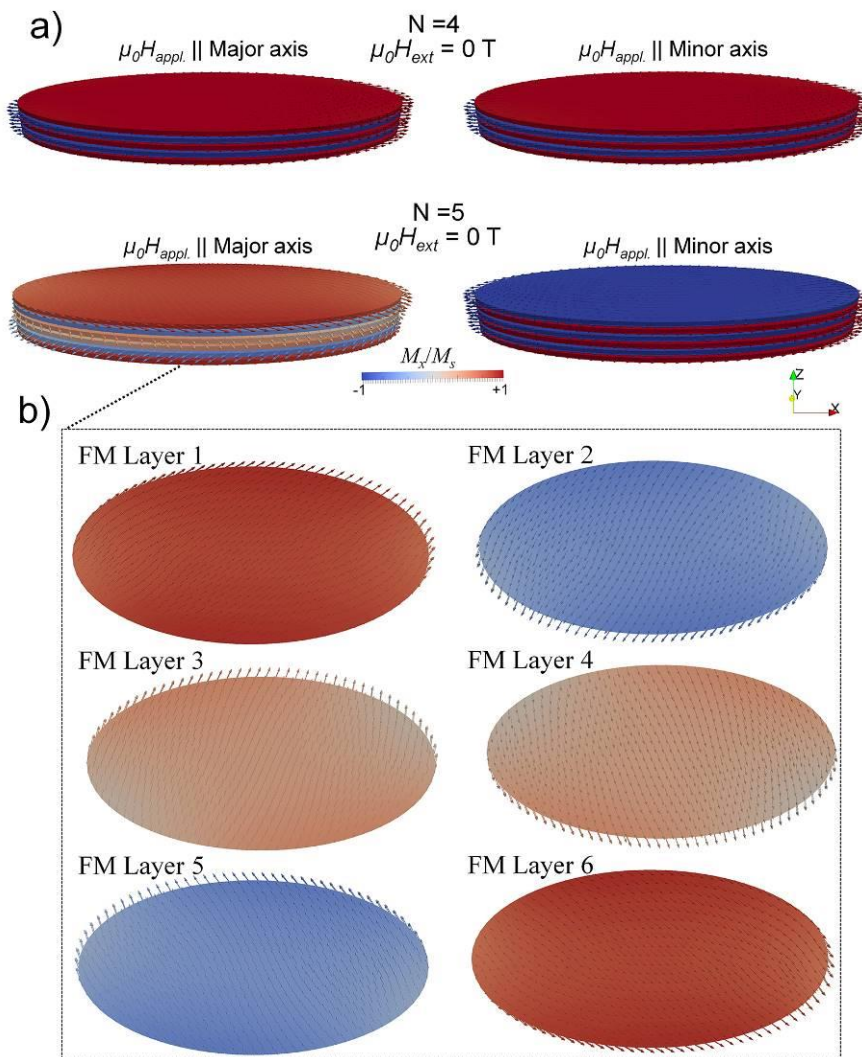


図 4.16 (a) CFAS(3.5)/[Ag(2.1)/CFAS(3.5)]_N, $N = 4, 5$ のマイクロマグネティックシミュレーション(素子サイズ 160 nm×320 nm、外部磁場 0, 300 mT), (b) $N = 5$, 外部磁場 0 の各層の磁化状態

4.7 考察

4.7.1 繰り返し回数増による効果

繰り返し回数 N と RA_{min} 及び ΔRA の関係を図 4.17 に示す。ここで、 RA_{min} と ΔRA は、10 個以上の素子から得られた結果の平均値を使用した。 N の増加によって RA_{min} 及び ΔRA はほぼ直線的に増加した。この近似直線は、

$$RA_{min} = 36 + 2.8N \text{ (}\mu\Omega \mu\text{m}^2\text{)}$$

$$\Delta RA = 4.3 + 3.2N \text{ (}\mu\Omega \mu\text{m}^2\text{)}$$

となる。これは、CFAS(3.5)/(Ag(2.1)/CFAS(3.5)) $_N$ 膜構造を、

CFAS(1.75)/(CFAS(1.75)/(Ag(2.1)/CFAS(1.75)) $_{N+1}$ /CFAS(1.75)) のように表現すると分かりやすい。

CFAS(1.75)/Ag(2.1)/CFAS(1.75) 3 層構造を 1 ユニットとすると、1 ユニット分の RA_{min} は、2.8

$\text{m}\Omega \mu\text{m}^2$ となる。この値は、CFAS($97 \mu\Omega \text{cm}$) と Ag($1.9 \mu\Omega \text{cm}$) である材料の抵抗率から計算される

$\sim 3 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ と矛盾がない値となっている。また、 $N = 0$ の RA_{min} 値、 $36 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ は、CFAS(1.75) 2 層

分と Ru キャップ分を含む測定系由来の数値の和に相当すると考えられる。また、

CFAS(1.75)/Ag(2.1)/CFAS(1.75) 1 ユニット分の ΔRA 、 $3.2 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ は、先の報告[135]による

CFAS(4)/Ag(2)/CFAS(4)の ΔRA は $4.5 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ と同等の数値と考えられる。

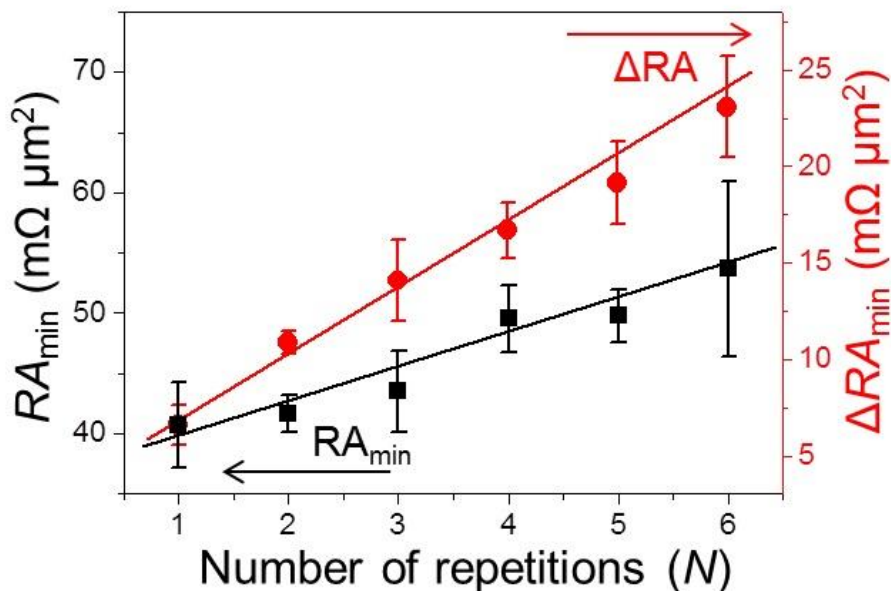


図 4.17 繰り返し回数 N と RA 及び ΔRA の関係

以上の様に、膜作成条件を注意深く設定し反強磁性層間交換結合を利用することで、過去の研究成果と矛盾の無い出力であり、さらに繰り返し回数増に伴う直線的な出力向上が実現可能であることを示すことが出来た。

繰り返し数 N と MR 比の関係を図 4.15 に示す。また、 RA_{min} 及び ΔRA 近似式から計算したものを図中赤線で示す。繰り返し層数 N の増加に伴う MR 比の向上がみられるが、計算上、30 層まで層数を増やしても MR 比は 83% 程度にとどまることになる。

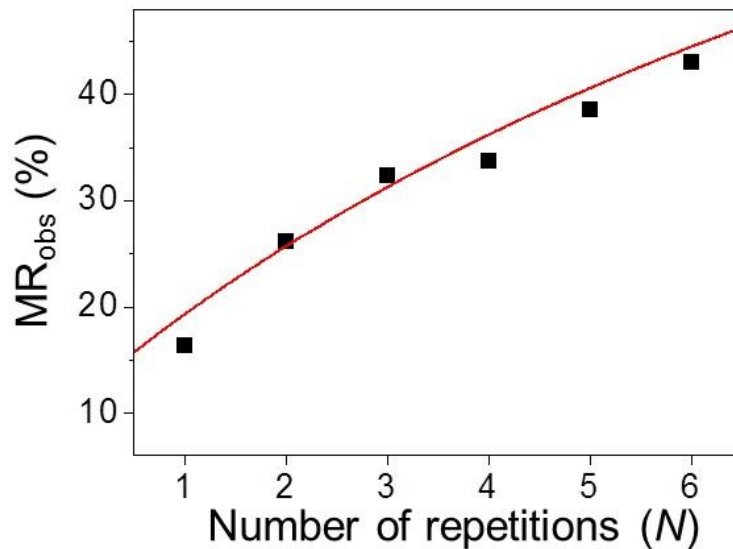


図 4.18 繰り返し回数と MR 比の関係

4.7.2 CPP-GMR 総膜厚と MR 比を考慮した先行技術との比較

本研究で達成した出力を、高岸等の読み取りヘッドへの要求特性のグラフ上にプロットしたものを図 4.19 に示す。

$N = 3$ で CFAS/Ag 総厚 20.3 nm で MR 比 33%

$N = 6$ で CFAS/Ag 総厚 37.1 nm で MR 比 43%

過去の研究結果と比較して MR 比は大きくはないが、 $N = 3$ においては 2 Tbit/in^2 への対応可能な総厚 20 nm という微細化を実現して、さらに MR 比も要求特性を満たすものとなっており、本コンセプトが有効であることを十分に示すことが出来た。しかし、 4 Tbit/in^2 への対応という最終目的から考えると、まだまだ不十分であると言わざるを得ない。しかし、Li らの報告にある、CFGG/Ag システム（基本 3 層構造、総厚 32 nm で、 MR 比 60% 程度）の様な高出力が期待できるシステムを利用出来れば、 MR 比は CFAS/Ag システム（基本 3 層構造、総厚 2 nm で、 MR 比 25%）の 2 倍以上

に向上出来ることが期待される。ただし、先の 4.4 節で述べた通り CFGG/Ag の界面は制御が難しい。MR 特性を低下させることなく、界面制御が可能となれば、本研究の方式に利用出来ると考えられる。

ホイスラー合金の変更等で狙うことが可能

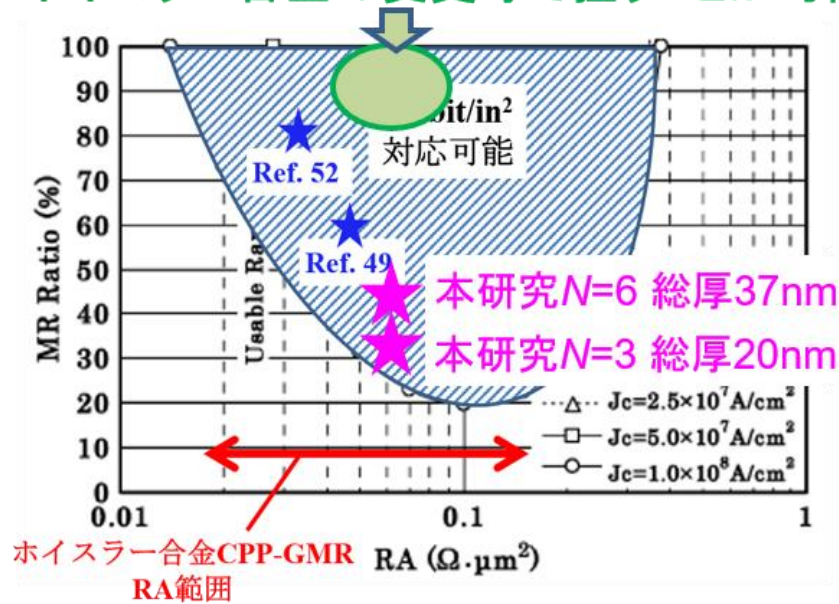


図 4.19 過去の研究結果と本研究結果の比較、[75]より引用した図に本研究成果をプロット

4.7 結言

ホイスラー合金を用いた CPP-GMR において、強磁性層／非磁性層の繰り返し回数を増やすことが、層数に従った MR 出力向上をもたらすこと実験的に証明できた。また、反強磁性層間交換結合を利用することで、層数増においても各強磁性層が連動しながら外部磁場に対して応答することで直線的な出力変化を示すことが判明し、スピントラップ構造からの脱却による微細化が可能であることも実証できた。本コンセプトが次世代 HDD 向け読み取りヘッド用 CPP-GMR 素子構造として有用であることを示すことが出来たと考えている。

また、さらなる繰り返し層数増による MR 比向上も可能ではあるが、総厚増を伴うことから好ましくなく、磁性材料変更による出力増を図ることが望まれる。

第5章 本研究の総括

デジタルデータの生成量が指数関数的な伸びを示しており、それを記録保存するためのデバイスであるハードディスクドライブへの高密度化への要求は高まり続けている。一方で現在の垂直磁気記録は、原理的な限界を迎えており、記録用磁性粒子の微細化と高 K_u 材料への変更、読み取り書き込み寸法の微細化、読み取り書き込みの高速化、といった要求に対する革新的な材料・システム開発が必要となっている。

このような背景の元、本研究では 4 Tbit/in^2 を超える次世代超高密度磁気記録向けの技術開発を目指して研究開発を行った。第1章では、本研究の背景である、現在の磁気記録媒体および読み取りヘッドに関する問題点を挙げ、現在記録媒体向けで有望とされ、鋭意研究が進められてい FePt グラニューラー媒体の研究状況と本研究の目標を述べた。また、読み取り磁気センサーの現在の問題点と研究活動について述べ、本研究の目標となる特性値を提案した。

第2章では、本研究で用いた装置や、試料の作成方法を含めた実験方法について述べた。

第3章では、はじめに本研究全般を通して試料作製に利用し、かつ微細構造の理解や制御に必要であるスパッタリングプロセスの詳細について述べた後、FePt 磁気記録媒体の FePt 磁性粒子微細化、配向性改善、保磁力向上を目標とした本研究でのアプローチ方法と、実験結果及び考察を述べた。FePt グラニューラー膜に用いる非磁性層材料の選択肢は広がったが、磁気特性と微細粒子構造の両立が可能な候補として C が最有力であり、微細構造をより高度に制御する方法として酸化物の微量添加を提案した。また、FePt グラニューラー膜の配向性は、下地である MgO の特性によって大きな影響を受け、特に粒子径の微細化に伴い配向性が悪化することを明示することが出来た。現時点においては、理論的に最大の結晶粒径である単結晶 MgO 基板を利用しても、配向性が目標値に及ばないことから、新たなアイデアが必要であることを述べた。FePt 粒子密度は、スパッタ初期段階では 2 Tbit/in^2 を満足できる程度となっていることを示すことが出来たが、粒子成長に伴い合体粗粒化が進行し粒子密度が 2 Tbit/in^2 を満足できない程度へと低下してしまうことが分かった。非磁性層に C を用い、MgO 下地の良好なものを採用することで、大きな保磁力 4 T 以上を得ることが出来た。本章では、FePt グラニューラーフィルムの目標特性すべてを満たすことはできなかったが、微細構造制御に関する設計指針を示すことに成功した。この指針は、産業界においても有用であると考えられる。

第4章では、次世代高磁気記録密度対応の読み取り磁気ヘッドとして現在有望であるスピン分極率の高いホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子の高出力化を目指し、強磁性層数増と反強磁性層

間交換結合を、高度な製膜プロセス制御によって実現し、**CPP-GMR** 素子の出力が層数増に伴って増加することを初めて実験的に証明することに成功した。加えて反強磁性層間交換結合によって、3つ以上の強磁性層の磁化が連動して回転することで、連続的な出力変化を与え、スピバルブ構造が不要になり微細化実現の選択肢となりうることを示すことに成功した。しかし、得られた出力は、目標数値にはまだまだ及ばず、材料サイドからの出力向上とのコラボレーションが有効であると考えられる。具体的には、**CFGG**等の高スピン分極ホイスラー合金の利用と、スペーサー層薄膜化の為の界面制御が課題であることを示すことができた。今後ますますの研究開発による発展が望まれる。

参考文献

第1章

- 1) “Data Age 2025: The Evolution of Data to Life-Critical Don’t Focus on Big Data; Focus on the Data That’s Big”, 2017 IDC. www.idc.com
- 2) “Areal Density Trends”, 2016 information Storage Industry Consortium
- 3) S. Iwasaki and Y. Nakamura, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-13, No. 5, pp. 1272-1277 (1977).
- 4) R. E. Fontana, Jr. and G. M. Decad, AIP Advances 8, 056506 (2018).
- 5) B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y.K. Takahashi and K. Hono, JOM, Vol. 65, No. 7, 853 (2013).
- 6) 東芝レビュー, Vol. 63, No. 11, 76 (2013).
- 7) D. Weller, O. Mosendz, G. Parker, S. Pisana and T. S. Santos, Phys. Status Solidi A 210, 1245–1260 (2013).
- 8) T. Uzumaki, FUJITSU. 56, 4, 286 (2005).
- 9) J. C. Mallinson, IEEE Trans. Magn., Vol. MAG-10, No. 2, 368 (1974).
- 10) S. N. Piramanayagam, J. Appl. Phys., 102, 011301 (2007).
- 11) S. H. Charap, Pu-Ling Lu and Y. He, IEEE Trans. Magn., Vol. 33, No. 1, 978 (1997).
- 12) D. Weller and A. Moser, IEEE Trans. Magn., Vol. 35, No. 6, 4423 (1999).
- 13) D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, E. Champion, B. Stipe, X. Wang, T. Klemmer, G. Ju and A. Ajan, IEEE Trans. Magn., Vol. 50, No. 1, 3100108 (2014).
- 14) M. Kryder, E. C. Gage, T. W. McDaniel, W. A. Challener, R. E. Rottmayer, G. Ju, Y.-T. Hsia and M. F. Erden, Proc. IEEE, 96, 1810 (2008).
- 15) A. Q. Wu, Y. Kubota, T. Klemmer, T. Rausch, C. Peng, Y. Peng, D. Karns, X. Zhu, Y. Ding, E. K. C. Chang, Y. Zhao, H. Zhu, K. Gao, J-U. Thiele, M. Seigler, G. Ju, and E. Gage, IEEE Trans. Magn., 49, 779 (2013).
- 16) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, K. Hono, G. Q. Li and S. Ishio, J. Magn. Magn. Mater., 266, 171 (2003).
- 17) T. Shima, T. Seki, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono, J. Magn. Magn. Mater., 272-276, e557 (2004).
- 18) A. Perumal, Y. K. Takahashi, T. O. Seki and K. Hono, Appl. Phys. Lett., 92, 132508 (2008).
- 19) 関智孔, 2008年度筑波大学博士論文

- 20) 東芝レビュー, Vol. 57, No. 9, 54 (2002).
- 21) Y. F. Xu, J. S. Chen and J. P. Wang, Appl. Phys. Lett., 80, 3325 (2002).
- 22) Y. K. Takahashi, K. Hono, T. Shima and K. Takanashi, J. Magn. Magn. Mater., 267, 248 (2003).
- 23) N. Murayama, S. Soeya, Y. Takahashi and M. Futamoto, J. Magn. Magn. Mater., 320, 3057 (2008).
- 24) B. Lim, J. Chen, J. Hu, Y. Lim, B. Liu, G. Chow and G. Ju, J. Appl. Phys., 103, 07E143 (2008).
- 25) B. Wang and K. Barmak, J. Appl. Phys., 11107B718 (2012).
- 26) T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett., 80, 288 (2002).
- 27) W. K. Shen, J. H. Judy and J. P. Wang, J. Appl. Phys., 97, 10H301 (2005).
- 28) T. O. Seki, Y. K. Takahashi and K. Hono, J. Appl. Phys., 103, 023910 (2008).
- 29) A. Perumal, Y. K. Takahashi and K. Hono, Appl. Phys. Express, 1, 01301 (2008).
- 30) A. Perumal, Y. K. Takahashi and K. Hono, J. Appl. Phys., 105, 07B732 (2009).
- 31) A. Perumal, Y. K. Takahashi and K. Hono, J. Appl. Phys., 105, 07A304 (2009).
- 32) L. Zhang, Y. K. Takahas, A. Perumal and K. Hono, J. Magn. Magn. Mater., 322, 2658 (2010).
- 33) L. Zhang, Y. K. Takahashi, K. Hono, B. C. Stipe, J.-Y. Juang and M. Grobis, J. Appl. Phys., 109, 07B703 (2011).
- 34) L. Zhang, Y. K. Takahashi, K. Hono, B. C. Stipe, J.-Y. Juang, M. Grobis, IEEE Trans. Magn. 47, No. 10, 4062 (2011).
- 35) S. D. Granz, K. Barmak and M. H. Kryder, J. Appl. Phys., 111, 07B709 (2012).
- 36) Y. Ding, J. Chen, B. Lim, J. Hu, B. Liu and G. Ju, Appl. Phys. Lett., 93, 032506 (2008).
- 37) 2010年8月2日, 独立行政法人物質・材料研究機構プレスリリース.
- 38) The International Disk Drive Equipment and Materials Association, ASTC Technology Road Map (2016).
- 39) Phase diagram for binary alloys, H. Okamoto, 371 (1995).
- 40) 高橋有紀子, L. Zhang, A. Perumal, 宝野和博, 信学技法, 37 (2010).
- 41) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono, Appl. Phys. Lett., 76, 3971 (2000).
- 42) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma and K. Hono, J. Magn. Magn. Mater., 246, 259 (2002).
- 43) C. Chen, O. Kitakami, S. Okamoto and Y. Shimada, Appl. Phys. Lett., 76, 3218 (2000).
- 44) T. Suzuki, K. Harada, N. Honda and K. Ouchi, J. Magn. Magn. Mater., 193, 85 (1999).
- 45) C. P. Luo and D. J. Sellmyer, IEEE Trans. Magn., 31, 2764 (1995).
- 46) Y. K. Takahashi and K. Hono, Scripta Mater. 53, 403 (2005).

- 47) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3971 (2000).
- 48) J. Bai, Z. Yang, F. Fei, M. Matsumoto and A. Morisaka, *J. Magn. Magn. Mater.*, 257, 132 (2003).
- 49) E. Yang and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.*, 104, 023904 (2008).
- 50) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, M. Chen, Y. K. Takahashi and K. Hono, *IEEE Trans. Magn.*, 49, 718 (2013).
- 51) A. Sun, J. Hsu, P. Kuo and H. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 3071 (2008).
- 52) E. Yang, H. Ho, D. E. Laughlin and J. Zhu, *J. Appl. Phys.*, 111, 07B720 (2012).
- 53) Z. Zhang, K. Kang and T. Suzuki, *IEEE Trans. Magn.*, 40, 2455 (2004).
- 54) Y. ding, J. Chen, B. Lim, J. Hu, B. Lui and G. Ju, *J. Appl. Phys.*, 93, 032506 (2008).
- 55) Y. Lee, B. Lee, C. Lee, B. Koo and Y. Shimada, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310, e918 (2007).
- 56) S. D. Granz, K. Barmak and M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.*, 111, 07B709 (2012).
- 57) J. L. Tsai, J. C. Huang, H. W. Tai, W. C. Tsai and Y. C. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 329, 6 (2013).
- 58) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S. H. Yang, *Nat. Mater.*, 3, 862 (2004).
- 59) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nat. Mater.*, 3, 868 (2004).
- 60) D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 092502 (2005).
- 61) H. Maehara, K. Nishimura, Y. Nagamine, K. Tsunekawa, T. Seki, H. Kubota, A. Fukushima, K. Yakushiji, K. Ando and S. Yuasa, *App. Phys. Express*, 4, 033002 (2011).
- 62) J. Bass and W. P. Pratt Jr., *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 183201 (2007).
- 63) 今村裕志, *金属*, 77, 982 (2007).
- 64) 岩崎仁志, *金属*, 77, 959 (2007).
- 65) K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 88, 222504 (2006).
- 66) T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* 2, 63003 (2009).
- 67) T. M. Nakatani, T. Furubayashi and K. Hono, *J. Appl. Phys.* 109, 07B724 (2011).
- 68) Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* 101, 252408 (2012).
- 69) H. Narisawa, T. Kubota and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* 8, 063008 (2015).

- 70) Z. Diao, M. Chapline, Y. Zheng, C. Kaiser, A. Ghosh Roy, C. J. Chien, C. Shang, Y. Ding, C. Yang, D. Marui, Q. Leng, M. Pakala, M. Oogane and Y. ando, *J. Magn. Magn. Mater.* 356, 73 (2014).
- 71) T. Kubota, Y. Ina, M. Tsujikawa, S. Morikawa, H. Narisawa, Z. Wen, M. Shirai and K. Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 014004 (2017).
- 72) Y. Du, T. Furubayashi, T. T. Sasaki, Y. Sakuraba, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 107, 112405 (2015).
- 73) J. W. Jung, Y. Sakuraba, T. Sasaki, Y. Miura, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 108, 102408 (2016).
- 74) J. Chen, J. Liu, Y. Sakuraba, H. Sukegawa, S. Li and K. Hono, *APL Mater.* 4, 56104 (2016).
- 75) M. Takagishi, K. Yamada, H. Iwasaki, H. N. Fuke and S. Hashimoto, *IEEE Trans. Magn.* 46, 2086 (2010).
- 76) S. S. P. Parkin, Z. G. Li and David J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2710 (1991).
- 77) 中谷友也、高橋有紀子、古林孝夫、宝野和博、まてりあ、第52巻 第3号、99 (2013).
- 78) J. Bass and W. P. Pratt Jr, *J. Phys. Condens. Matter.*, 19, 183201 (2007).
- 79) 今村裕志, *金属*, 77, 982 (2007).
- 80) T. Valet and A. Fert, *Phys. Rev. B*, 48, 7099 (1993).
- 81) J. Bass and W. P. Pratt Jr, *J. Magn. Magn. Mater.*, 200, 274 (1999).
- 82) T. M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y. K. Takahashi, K. Inomata and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, 102, 033916 (2007).
- 83) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Applied physics express*, 3, 023002 (2010).
- 84) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Srinivasan, Y. K. Takahashi, M. Hayashi, A. Rajanikanth and K. Hono, *Acta Materialia* 60, 6257 (2012).

第2章

- 85) S. Yoshimura, M. Takano, Y. Takeda, H. Asano, M. Matsui, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310, 1978 (2007).
- 86) M. L. Yan, X. Z. Li, L. Gao, S. H. Liou, D. J. Sellmyer, R. J. M. van de Veerdonk, K. W. Wierman, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3222 (2003).
- 87) Y. Park, J. Kim, D. Nomoto, M. Machida, H. Yoshikawa, S. Ueda, E. Ikenaga and K. Kobayashi, 文部科学省 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト SPring-8 研究成果報告書, SSPH18-74, 44 (2006).

- 88) 柳内克昭、Journal of Surface Analysis Vol. 1, No. 3, 395 (1995).
- 89) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, J. Wang, T. Shiroyama, Y. K. Takahashi and K. Hono, IEEE Trans. Magn., 51, 3200904 (2015).
- 90) 田淵雅夫、応用物理学会結晶工学分科会結晶工学スクールテキスト第8版(2006年).
- 91) 虎谷秀穂、日比野寿、井田隆、桑野範之、セラミックス基盤工学研究センター年報、Vol.2, 31-38 (2002).
- 92) D. K. Aswal, K. P. Muthe, S. Tawde, S. Chodhury, N. Bagkar, A. Singh, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, J. Crystal Growth, 236, 661 (2002).
- 93) Y. Du, 2016年度筑波大学博士論文

第3章

- 94) A. Q. Wu, Y. Kubota, T. Klemmer, T. Rausch, C. Peng, Y. Peng, D. Karns, X. Zhu, Y. Ding, E. K. C. Chang, Y. Zhao, H. Zhu, K. Gao, J-U. Thiele, M. Seigler, G. Ju, and E. Gage, IEEE Trans. Magn., 49, 779 (2013).
- 95) 薄膜ハンドブック (第2版)、オーム社、日本学術振興会, 2008.
- 96) 薄膜工学 (第2版)、丸善出版、日本学術振興会, 2011.
- 97) 小原嗣朗、日本金属学会会報、第14巻、581 (1975.)
- 98) むれ技術ハンドブック、テクノシステム
- 99) J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., A4(6), 3059(1986).
- 100) J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 1, No. 4, 666(1974).
- 101) 本田直樹、有明順、原田紀子、大内一弘、岩崎俊一、日本応用磁気学会誌 Vol. 17, No. S2, 237(1993).
- 102) A. van der Drift, Philips Res. Repts. 22, 267(1967).
- 103) R. Carel, C. V. Thompson and H. J. Frost, Acta. Mater., 44, 2479(1996).
- 104) C. V. Thompson and R. Carel, J. Mech. Phys. Solids, 44, 657(1996).
- 105) 島津武仁、垂直磁気記録の最新技術、148(2007).
- 106) 竹野入俊司、酒井泰志、渡辺貞行、富士時報 Vol. 77, No. 8, 121(2004).
- 107) R. Mukai, T. Uzumaki, and A. Tanaka, IEEE Trans. Magn., 41, 3169(2005).
- 108) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono, Appl. Phys. Lett., 85, No. 13, 2571(2004).
- 109) 嶋敏之、高梨弘毅、まてりあ、42巻 第6号、481(2003).

- 110) S. Yoshimura, M. Takano, Y. Takeda, H. Asano, M. Matsui, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310, 1978(2007).
- 111) H. Yakabe, S. Hinata, S. Saito, M. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 115, 17B743(2014).
- 112) J. Okabayashi, H. Sukegawa, Z. Wen, K. Inomata and S. Mitani, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 102402 (2013).
- 113) J. Okabayashi, J. W. Koo, H. Sukegawa, S. Mitani, Y. Takagi and T. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 122408 (2014).
- 114) W. C. Johnson and J.M. Blakely, *Interfacial Segregation. Materials*, Park, OH, USA: ASM, 1979.
- 115) 新版 高沸点化合物物性便覧 (上)、アレクセーエフ 他、モスクワ冶金出版社、1986年。
- 116) Hultgren, R. et al. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*
- 117) H. Li, K. Dong, Y. Peng, G. Ju, G. M. Chow and J. S. Chen, *Appl. Phys. Express*, 6, 075502 (2013).
- 118) J. Y. Deng, K. F. Dong, Y. G. Peng, G. P. Ju, J. F. Hu, G. M. Chowa and J. S. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.*, 417, 203 (2016).
- 119) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, Antony Ajan and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, 113, 203907 (2013).
- 120) Y. Q. Jia, *J. Solid State Chem.*, 95, 84 (1991).
- 121) 野城清, 萩野和己, *Netsu Bussei*, 5[1], 31 (1991).
- 122) 福味幸平, 北村直之, 平野竜彦, 幸塚広光, 西井準治, *Ne Glass*, Vol. 24 No. 4, 3 (2009).
- 123) E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. Chim.*, 65, 521 (1946).

第4章

- 124) K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 222504 (2006).
- 125) T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* 2, 63003 (2009).
- 126) T. M. Nakatani, T. Furubayashi and K. Hono, *J. Appl. Phys.* 109, 07B724 (2011).
- 127) Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* 101, 252408 (2012).
- 128) H. Narisawa, T. Kubota and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* 8, 063008 (2015).
- 129) S. F. Lee, W. P. Pratt, Jr., R. Loloee, P. A. Schroeder and J. Bass, *Physical Rev. B*, Vol. 46, Number 1, 548 (1992).
- 130) D. Bozec, M. A. Howson, B. J. Hicky, S. Shats and N. Wisner, *J. Appl. Phys.*, 87, 4834 (2000).

- 131) N. Strelkov, A. Vedyayev and B. Dieny, *J. Appl. Phys.*, 94, 3278 (2003).
- 132) Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.*, 108, 232406 (2016).
- 133) Z. Wen, T. Kubota, Y. Ina and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.*, 110, 102401 (2017).
- 134) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, *Physical Review Letters*, Vol. 64, No. 19, 2304 (1990).
- 135) T. M. Nakatani, S. Mitani, T. Furubayashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 182505 (2011).
- 136) S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 042405 (2013).

本論文に関する発表論文

著者が筆頭

1. “Microstructure and Magnetic Properties of FePt-MO_x Granular Films”

T. Shiroyama, T. Abe, Y.K. Takahashi, and K. Hono, IEEE Trans. Magn. 49. 3616 (2013).

2. “Microstructure and magnetic properties of FePt-Cr₂O₃ films”

T. Shiroyama, Varaprasad, B.S.D.C.S., Y. K. Takahashi, K. Hono, IEEE Trans. Magn. 50. 6971612 (2014).

3. “Influence of MgO underlayers on the structure and magnetic properties of FePt-C nanogranular films for heat-assisted magnetic recording media”

T. Shiroyama, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y.K. Takahashi and K. Hono, AIP Advances 6, 105105 (2016).

4. “Improved (001)-texture of FePt-C for heat-assisted magnetic recording media by insertion of Cr buffer layer”

T. Shiroyama, J. Wang, A. Felicia, Y.K. Takahashi, K. Hono, J. Magn. Magn. Mater. 432 (2017) 129–134.

5. “High magnetic field sensitivity in anti-ferromagnetically coupled 001-epitaxial [Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})/Ag]_N multilayers”

T. Shiroyama, Y. Sakuraba, T. Nakatani, H. Sepehri-Amin, J. W. Jung and K. Hono, J. Appl. Phys., 124, 163910(2018).

その他 4件

1. “Microstructure and magnetic properties of FePt-TiC-C granular thin films for perpendicular recording”
W.B. Cui, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y.K. Takahashi, T. Shiroyama, K. Hono, Sol. Sta. Commun. 182, 17-21 (2014).
2. “Columnar Structure in FePt-C Granular Media for Heat-Assisted Magnetic Recording”
B. S. D. Ch. S. Varaprasad, J. Wang, T. Shiroyama, Y. K. Takahashi, and K. Hono, IEEE Trans. Magn. 51, 3200904 (2015).
3. “Effect of MgO underlayer misorientation on the texture and magnetic property of FePt-C granular film”
J. Wang, S. Hata, Y.K. Takahashi, H. Sepehri-Amin, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, T. Shiroyama, T. Schrefl, K. Hono, Acta Mater. 91, 41 - 49 (2015).
4. “Structure Optimization of FePt-C Nanogranular Films for Heat-Assisted Magnetic Recording Media”
H. Pandey, J. Wang, T. Shiroyama, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, H. Sepehri-Amin, Y. K. Takahashi, A. Perumal, K. Hono, IEEE Trans. Magn. 52, 3200108 (2016).

本論文に関する発表論文および口頭発表

1. “Microstructure and Magnetic Properties of FePt-MO_x Granular Films”

T. Shiroyama, T. Abe, B. Varaprasad, M. Chen, W.B.Cui, Y.K. Takahashi and K. Hono(NIMS)

BB-03, 12th Joint MMM-Intermag Conference, Jan. 14-18, 2013, Chicago, Illinois, USA

2. “FePt-Cr₂O₃ の微細構造と磁気特性”

城山泰祐, Varaprasad.B.S.D.Ch.S., M.Chen, W.B.Cui, 高橋有紀子, 宝野和博 (物質材料研究機構)

5aA-8, 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 2013 年 9 月 3-6 日, 北海道大学工学部

3. “Microstructure and magnetic properties of FePt-Cr₂O₃ films”

T. Shiroyama, B. S. D. Ch. S.Varaprasad, Y.K. Takahashi and K. Hono(NIMS)

BB-recording media, IEEE International Magnetic Conference, May 4-8, 2014, Dresden, Germany

4. “多結晶 MgO 下地層による FePt-C の微細構造制御”

城山泰祐, Varaprasad, B. S. D. Ch. S., 高橋有紀子, 宝野和博 (物質材料研究機構)

2pA-3, 第 38 回日本磁気学会学術講演会, 2014 年 9 月 2-5 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス

5. “The influence of MgO seed layer on the microstructure and magnetic properties of FePt-C HAMR media”

T. Shiroyama, B. S. D. Ch. S.Varaprasad, Y.K. Takahashi and K. Hono(NIMS)

AC-05, 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, Nov. 3-7, 2014, Honolulu, Hawaii

6. “FePt-C の微細構造に対する多結晶 MgO 下地層の影響”

城山泰祐, Varaprasad.B.S.D.Ch.S., 王建, 高橋有紀子, 宝野和博 (物質材料研究機構)

講演番号 404, 日本金属学会 第 156 回春季講演大会, 2015 年 3 月 18-20 日, 東京大学駒場 I キャンパス

7. “Cr シード層による MgO/FePt-C の配向性改善”

城山泰祐, Varaprasad, B. S. D. Ch. S., J. Wang, A. Felicia, 高橋有紀子, 宝野和博 (物質材料研究機構)

10aD-9, 第 39 回日本磁気学会学術講演会, 2015 年 9 月 8-11 日, 名古屋大学 東山キャンパス

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたりまして、収支懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました物質・材料研究機構理事／フェロー、筑波大学 宝野和弘 教授に心から深く感謝を申し上げます。

本論文の審査にあたりまして、物質・材料研究機構／筑波大学 三谷誠司 教授、筑波大学 柳原英人 教授、黒田眞司 教授にはご多忙にもかかわらず多くの有益なご助言とご指導をいただきました。謹んでここに深く感謝申し上げます。

物質・材料研究機構、磁気記録材料グループリーダー 高橋有紀子博士、磁性材料グループリーダー 桜庭裕弥博士には、本研究全般において終始温かいご指導と多くの激励を賜りました。また、磁性材料解析グループリーダー 大久保忠勝博士には、試料分析全般にわたり親切丁寧なご指導と貴重なご助言をいただきました。磁性材料グループ主任研究員 中谷友也博士には、磁気センサー関連研究において、多大なご指導とご助言をいただきました。心より厚く御礼申し上げます。物質・材料研究機構、構造材料研究拠点、設計・創造分野 計算構造材料設計グループ主幹研究員 阿部太一博士には、熱力学的視点からの材料選択に関して丁寧なご指導と貴重なご助言をいただき、心より感謝しております。そして、物質・材料研究機構内での研究遂行にあたり、磁性・スピントロニクス材料研究拠点の皆様には、日ごろから多くのご協力とご激励を頂きました。ここに感謝致します。

最後に、論文作成にあたり、様々なサポートをしていただきました、LG Japan Lab(株)、LG Electronics Inc.に心より御礼申し上げます。