

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310069

研究課題名（和文）1～10nm 空間分解能を有する磁化変調自励共振型磁気力顕微鏡とナノスピ
ン構造観察研究課題名（英文）Self-exciting magnetic force microscopy with 1-10 nm resolution and
spin structure observation

研究代表者

石尾 俊二（ISHIO SHUNJI）

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：90134006

研究成果の概要（和文）：

10nm 以下の分解能を有する磁気力顕微鏡（自励共振型磁気力顕微鏡）と磁性探針の開発を行った。目視でビット長 18nm の記録パターン、直径 15nm ドットの磁気像を観察し、フーリエ解析法で 8nm の分解能が得られた。次いで CoPt、FePt ナノドットと反強磁性結合型多層膜 [CoPd]/Ru/[CoPd] 及び CoPt、FePt ナノドットの磁気力顕微鏡観察を行った。これらのナノドットの磁化反転は、磁化反転障壁の弱い部分で起こり、微小領域の磁化反転と瞬時の磁壁伝搬によって進行することが判った。また [CoPd]/Ru/[CoPd] ビットでは、特異な非対称磁化反転を観察した。

研究成果の概要（英文）：

Magnetic force microscopy with sensitivity less than 10 nm was studied from the view point of operating system and magnetic tip. The recorded pattern with 18 nm bit length and magnetic dot with 15 nm in diameter were observed and the spatial resolution of 8 nm was achieved. Magnetic domain structures of ferromagnetic CoPt and FePt dots, and antiferromagnetic coupled [CoPd]/Ru/[CoPd] dots were observed. It was revealed that the magnetization reversal of all dot patterns proceeds through the reversal of activation volume and successive movement of domain. Specific asymmetric magnetization reversal was firstly observed in the antiferromagnetic coupled [CoPd]/Ru/[CoPd] dot.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：磁気工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：磁気力顕微鏡、磁区構造

1. 研究開始当初の背景
磁性体の基礎物性研究の大きな焦点は①ナ

ノ粒子や物質表面の特異なスピン配列やス
ピン構造転移の解明、②電子スピンの関与す

るスピン伝導現象（スピン流）及びこれに派生する新規物理現象などの物質の新機能性の機序の解明にある。これらのナノスピン現象は、10年後の次世代新機能デバイス、例えばオーバーテラビット（10Tbit/inch²以上）の超高密度ストレージや高速・不揮発性MRAMやスピン伝導デバイス等の様々な新規デバイスへ発展すると強く期待されている。その実現にはナノ粒子や物質表面のスピン配列を1~10nmの観察分解能を有する観察技術の開発が必須である。

ナノ磁区構造の観察技術としては、(1)スピン偏極STM（空間分解能、原子レベル）、(2)放射光を用いたX線顕微鏡（空間分解能20nm、ダイナミック測定が可能）、(3)スピン偏極SEM（空間分解能10nm）、(4)ローレンツ電顕、ならびに(5)磁気力顕微鏡（空間分解能10nm）が上げられる。(1)~(4)は、高空間分解能とダイナミクス測定等の優れた特徴を持つが、いずれも大型装置が必要であり、また試料作製に特殊技術が必要である。これに対して、磁気力顕微鏡は高空間分解能と簡便性を有し、特殊試料成形を必要とせず、基礎研究から応用研究で、最も重要な研究基盤ツールである。磁気力顕微鏡は、静的磁区観察、高周波磁化応答観察、定性的表面磁場観察、薄膜の保磁力分布測定など様々な測定機能を有している。しかし空間分解能は、申請者を含む多くの研究グループの努力にも係らず10nmにとどまっている。

ナノ粒子の磁化反転は、実用上大きな検討課題である。即ち、オーバーテラビット（10Tbit/inch²以上）の超高密度ストレージや高速・不揮発性MRAMやスピン伝導デバイス等では、反転磁場の空間分布や磁場分布の制御が重要である。現在まで、スピン偏極STM、ローレンツ電顕、磁気力顕微鏡等によって磁区観察が行われてきたが、その磁化反転プロセスは依然として不明であり、特にオーバーテラビット（10Tbit/inch²以上）ストレージ実現に重要な直径10~20nmドットの磁化反転プロセスの解明と反転磁場の制御が急務である。

2. 研究の目的

(2-1) 1-10 nmの高分解能を有する磁気力顕微鏡システムの検討を行う。併せて高分解能と高感度を併せ持つ磁性探針を開発する。

(2-2) 直径100nm以下のナノドットの微細磁区構造観察を行い、磁化反転プロセスを解明する。

3. 研究の方法

(3-1)高分解能を有する磁気力顕微鏡システムの検討と高分解能・高感度の開発

探針磁化を高周波で変調し、試料表面磁場（試料探針間磁気力）によって探針の自励機

械共振を発生させ、その共鳴振動を位相と振幅を高感度に検出することによって、表面磁場の検出の可能性を検討する。

本研究では、探針の磁化状態を探針の共振周波数 ω_0 に近い振動数で振動させ、これに対する自励機械共振を観察することとし、磁化変調用コイルでの原理確認実験を行った。また、実際の磁気力顕微鏡（MFM）システムで高分解能を図るためには、探針にコートする磁性薄膜が優れた磁気特性と表面性・結晶性を持つ必要がある。MFM観察の高分解能化を推進するために高飽和磁化と表面平滑性に優れたFeCo(B)合金に着目し、Si探針にFeCo(B)をコートし、記録媒体とドットパターンを試料として分解能評価を実施した。

(3-2)ナノドットの微細磁区構造観察と磁化反転プロセスの解明

超高記録密度記録媒体のTbit/inch²を超える高密度化が急がれており、その実現のために、ナノドットの磁区構造と磁化反転プロセスの解明が急務である。そこで、次世代記録用CoPt、FePt系ドットパターンを作製し、磁気力顕微鏡によって磁気微細構造観察を行った。次いで次世代をターゲットにした多値記録用反強磁性結合型[CoPd]/Ru/[CoPd]ドットパターンの磁区観察を行った。

これらの磁気力顕微鏡による観察と磁化反転プロセスに対する計算機シミュレーションから、ドットパターンの磁化反転プロセスを解明した。

4. 研究成果

(4-1)高分解能を有する磁気力顕微鏡システムの検討と高分解能・高感度の開発

自励共振型の検出方式を現有の磁気力顕微鏡装置に装着し、画像検出の検討を行った。探針先端部の磁化変調が難しく探針全体の振動が重畳するため、磁気シグナル検出に至っていない。一方、MFM画像のシミュレーションでは、単磁極型探針（先端径：10nm、探針-試料間距離：10nm）で、2000kfc/iの線記録密度の観察は可能であることが判った。そこで、MFM観察の高分解能化を推進するために高飽和磁化と表面平滑性に優れたFeCo(B)合金に着目し、Si探針にFeCo(B)をコートし、記録媒体とドットパターンを試料として分解能評価を実施した。測定結果の一例を図1に示す。図のように1000kfc/iの記録パターンが明瞭に観察されており、目視では1400kfc/iのパターンが観察され、更にドットパターンで直径15nmドット間ピッチ30nm（0.74T/inch²）のパターンの磁気像が観察されている。フーリエ解析の結果からは、観察分解能が約8nmが与えられており、探針の材料開発により分解能に関する目標が達成できた。

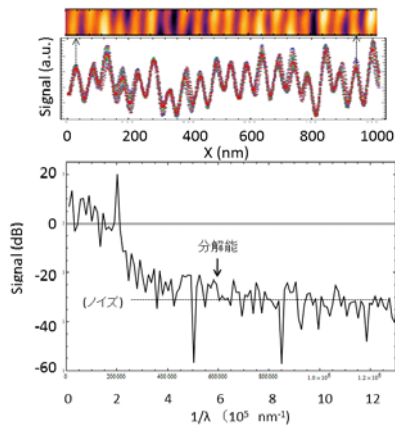


図1 1000 kfc/i の記録密度で記録されたパターンとシグナルのフーリエ解析結果

(4-2) ナノドットの微細磁区構造観察と磁化反転プロセスの解明

強磁性CoPtドットの磁区構造と磁化反転過程

Co₈₀Pt₂₀ のビットパターンは、高分解能電子ビームリソグラフィと反応性エッチングによって作製した。膜構成は、熱酸化 Si 基板上に Ta(10nm)/Pt(2)/CoPt(10)/Ru(20)/Pt(10)/Ta(5)/SiO₂/Si である。連続膜状態での飽和磁化は 1000emu/cm³、垂直磁気異方性 Ku は 1.3x10⁷erg/cm³ である。ドット直径は 25~100nm とし、ドット高さ 10nm、ビット間ピッチは 120nm のパターンを作製した。ドットの面積充填率は 13% である。作製したビットパターンの MFM 像を図 2 に示す。図のように直径が 25nm のドットのパターンが明瞭に観察できる。

CoPt ドットパターンについて、MFM 測定の結果には、次の特徴が観察された。

- (1) 反転磁場の大きさは、薄膜の磁気異方性及び一斉回転モデルから計算される値より小さく、反転磁場分布は静磁気相互作用からの予想値よりはるかに大きい。
- (2) ドットの磁化反転磁場と残留磁化状態での MFM コントラストに明瞭な相関がある。
- (3) ドットの反転磁場の角度依存性は、一斉回転型磁化反転では説明できない。またドット毎の反転磁場や反転磁場の角度依存性には、大きな分散がある。

これらの結果のうち最も特徴的なドットの反転磁場の角度依存性についてまとめた結果を図 3 に示す。図 3(a) には、実験から求めたドットの平均的な反転磁場の角度依存性が ◆- で示されている。一方、一斉回転モデルにより求めた $H_{sw}(\theta)/H_{sw}(\theta=0)$ は点線で示されており、実験とは一致しない。更に多数のドットの反転磁場を測定し、その分布を (b) に示した。磁場を膜面に垂直 ($\theta=0$) に印

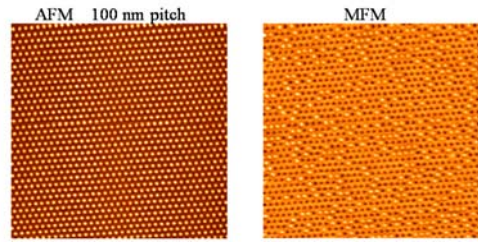


図2 CoPt ドットの形状像と MFM 像。ドット直径は 25nm、ドット間ピッチは 100nm である。

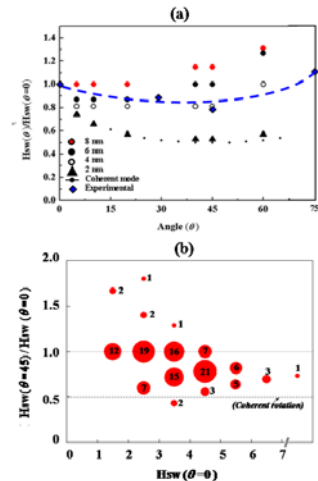


図3 CoPt ドットの磁化反転磁場の磁場印加角度依存性(a)、及び磁場を面直から 45° 方向に印加した時の磁化反転磁場の分布(b)

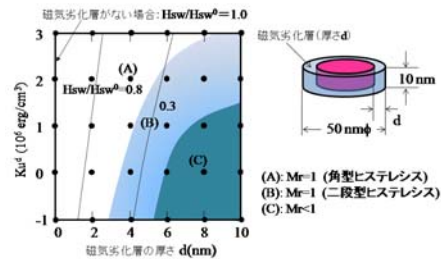


図4 表面ソフト層が形成された場合の磁化反転磁場の変化。縦軸は表面層の磁気異方性、横軸はソフト層の厚さ、図中に H_{sw}/H_{sw}^0 の値の等高線が示されている。

加した場合には $H_{sw}=3.5kOe$ のドットは 34 個あり、うち $H_{sw}(\theta=45)/H_{sw}(\theta=0)$ がほぼ 1.0 である粒子数が 16 個であることを示しているが、しかし、 $H_{sw}(\theta=45)/H_{sw}(\theta=0)$ の値は、0.5~1.8 と大きく分散しており、 H_{sw} の増加とともに、0.7 付近に収束する傾向がある。

特徴的な観察結果である (1)~(4) を説明するために、ソフト磁性相とハード磁性相の二相モデルを仮定し、磁化過程の LLG シミュレーションを行った。その結果から求めた Ku^d と d に対する反転磁場の変化を図 4 に示している。図中の (A)、(B)、(C) で分類した傾

域のヒステリシス曲線は、角型(A)、二段型(B)、残留磁化 M_r が1より小さい場合(C)に分けられ、ソフト磁性層の厚さの増加とともに、反転磁場 H_{sw} が低下する。LLG シミュレーションで求めた反転磁場の磁場印加角度依存性の結果は図 3(a)に示されているが、ソフト磁性層の厚さが増加すると、磁場を膜面方向に傾けた時の H_{sw} の減少は小さく、角度依存性も少なくなる。これらの計算結果は実験結果をよく説明しており、CoPt ドットパターンにはソフト表面層があることを示していると考えられる。表面層の原因としては、加工ダメージによる歪み、結晶性の低

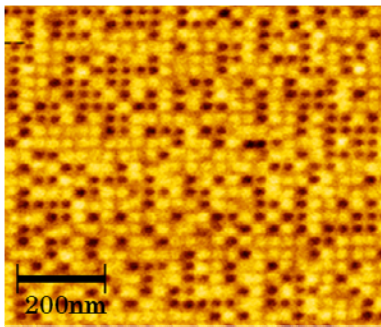


図 5 ドットサイズ 15nm ドットピッチ 30nm (面記録密度 0.72Tbit/inch²) の FePt ドットパターンの MFM 像

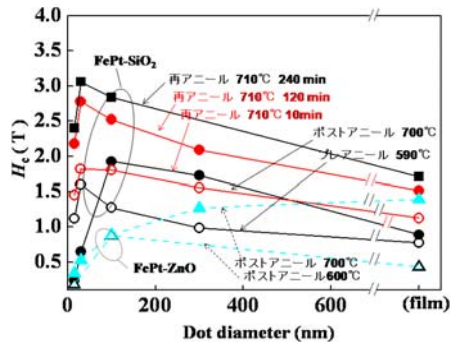


図 6 FePt ドットパターンの保磁力のドットサイズ依存性。図中には様々な熱処理の結果が示されている。

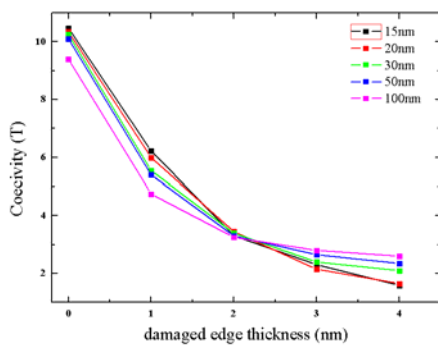


図 7 ドット側面に形成される磁気ソフト層の厚さによるドットの保磁力 H_c の変化

下あるいはスパッタ粒子の再付着等が考えられる。

強磁性FePtドットの磁区構造と磁化反転過程

FePt は $L1_0$ 構造に規則化することによって $7 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ に達する大きな結晶磁気異方性を発現する。この大きな結晶磁気異方性がナノ粒子状態で発現すれば、140kOe の反転磁場が予想され、2Tbit/inch² を超える超高密度領域で動作可能な優れた磁気記録媒体が実現できる。しかし直径 10nm レベルのナノ粒子状態で高い $L1_0$ 規則化を実現するのは容易ではない。そこで、本研究では、FePt ナノドットパターンの作製と磁気力顕微鏡による磁化反転過程の解明を行った。

FePt のビットパターンは、高分解能電子ビームリソグラフィと反応性エッチングによって作製した。膜構成は、熱酸化 Si 基板上に直接製膜しており、Si/SiO₂/FePt(10nm)である。連続膜状態での飽和磁化は 1100emu/cm³、垂直磁気異方性 K_u は $4 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$ である。ドット直径は 15~100nm、ビットービットピッチは 30~120nm であり、最大面積充填率は高密度に充填した場合は 23% であり、面記録密度は 0.83Tbit/inch² である。記録密度 0.72Tbit/inch² の磁気力顕微鏡像を図 5 に示した。図のように直径 15nm のドットパターンが明瞭に観察される。

種々の熱処理温度、種々のドットサイズに対する保磁力 H_c の変化を図 6 に示した。FePt ナノドットの保磁力の最大値は、約 30kOe であり、十分実用に要することのできる値である。作製した FePt ドットパターンは優れた結晶性と磁気特性を有しているが、その保磁力 H_c は、結晶磁気異方性から予測される 140kOe と比較し高々、30%程度の値しか得られていない。この保磁力の理論値からの低下の原因を調べるために CoPt ドットパターンと同様に表面層に規則度の低下した層が形成されていると考え、規則度低下層の形成による保磁力の低下の度合いを計算機シミュレーションによって評価した。その結果を図 7 に示す。

図のように表面層の形成により、保磁力は急速に低下している。この表面層は、ナノドット化するに伴う規則化温度の上昇と規則度の低下によると思われる。10nm 以下のナノドットにおいて、規則度の優れたドットパターンが形成できれば、画期的な超高密度ビットパターンメディアが実現できると考えられる。

反強磁性結合[CoPd]/Ru/[CoPd]ドットの磁区構造と磁化反転過程

多値記録では記録層がドット中に積層さ

れ、CoPt や FePt による単層ビットパターンを超える次世代の記録媒体の可能性を有している。また上下に積層されたビット間結合により複雑な磁化反転過程が生じる。多値記録はもとより、MRAM 等の交換結合型ナノデバイスの磁化反転機構の解明は重要である。

反強磁性結合型 $[\text{Co}(0.4\text{nm})/\text{Pd}(1.5)]_6/\text{Ru}(0.4)/[\text{Co}(0.7)/\text{Pd}(0.4)]_4$ ドットは、Si プリパターン基板上に作製した。磁化測定の結果より、ドット間の交換結合磁場 H_{ex} 、上下 CoPd 層の保磁力を求め、それらのドットサイズ依存性を図 8 に示した。通常のコ Pd 多層膜の保磁力は、ドットサイズの低下とともに増加するが、反強磁性結合 $[\text{CoPd}]/\text{Ru}/[\text{CoPd}]$ ドット中の上下 CoPd 層の H_c は連続膜の値とほぼ同じであった。また上下層の交換結合磁場 H_{ex} はドットサイズの減少と共に低下した。

ドットサイズ 100nm の $[\text{Co}(0.4\text{nm})/\text{Pd}(1.5)]_6/\text{Ru}(0.4)/[\text{Co}(0.7)/\text{Pd}(0.4)]_4$ パターンの磁化過程の MFM 観察を行った (図 9 参照)。図のように上下層の磁化が平行配列と反平行配列へ移行する際に、明瞭な非対称磁化反転が観察された。即ち平行配列から反平行配列へと移行する際には反ドット中心部

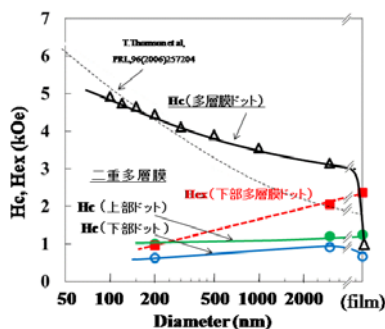


図 8 反強磁性結合 $[\text{CoPd}]/\text{Ru}/[\text{CoPd}]$ ドットの層間交換結合磁場 H_{ex} 、上下層の H_c のドットサイズ依存性。CoPd 多層膜の H_c の変化も合わせて支援されている。

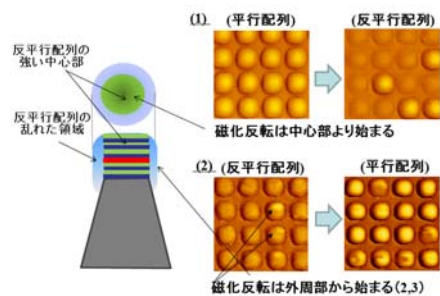


図 9 反強磁性結合 $[\text{CoPd}]/\text{Ru}/[\text{CoPd}]$ ドットの構造モデルと、非対称磁化反転の MFM 観察結果

から反転が開始し、一斉回転型の磁化反転が生じる。一方反平行配列から平行性配列に変化する場合には、ドット端部から磁区が発生し磁壁移動によって磁化反転が生じることが判った。

非対称磁化反転プロセスの要因を調べるために断面 TEM 観察を行った。その結果、ドット中央部では多層膜の積層構造が明瞭であった。一方端部では、多層膜構造の乱れが顕著であった。即ち中央部では Ru に由来する反平行相互作用が強いが、端部では Ru 層厚の揺らぎのために強磁性相互作用が混在し、平均的に反平行相互作用が弱まる。この交換相互作用の空間的な変化のために、反平行配列と平行性配列への移行の際に、非対称磁化反転プロセスが発生すると結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① W.L. Pei, G.W. Qin, Y.P. Ren, S. Li, T. Wang, T. Hasegawa, S. Ishio, H. Yamane, Incoherent magnetization reversal in Co-Pt nanodots investigated by magnetic force microscopy, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 59, 2011, 4818-4824.

② 石尾俊二, Tao Wang, Wenli Pei, 磁気力顕微鏡を用いたドット・パターンの磁化反転過程の研究 (解説), 査読無, まぐね, Vol. 5, 2010, 134-141.

[学会発表] (計 3 件)

① 高橋信吾, 近藤祐治, 小林真奈, 長谷川崇, 山根治起, 有明順, 石尾俊二, 微細加工/RTA プロセスによる高保磁力 L10-FePt ナノドットアレイの作製, 日本金属学会 2012 年春期講演 (第 150 回) 大会, 2012. 3. 30, 横浜国立大学 (神奈川)

② Y. Kobayashi, S. Ishio, Magnetization reversal process in Antiferromagnetically Coupled $[\text{Co}/\text{Pd}]_m/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pd}]_n$ Dot Patterns, *Magnetics and Optics Research International Symposium 2011*, 2011. 6. 21, Nijmegen, The Netherlands.

③ 小林雄太, 長谷川崇, 石尾俊二, 近藤祐治, 山根治起, $[\text{Co}/\text{Pd}]/\text{M}/[\text{Co}/\text{Pd}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Ru}$) パターン薄膜の磁化過程, 第 33 回日本磁気学会学術講演会, 2009. 9. 12, 長崎大学 (長崎)

[図書] (計 1 件)

① 石尾俊二, 山岡武弘, 齊藤準, 磁気イメージングハンドブック, 共立出版, 2010, 95-

130.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：空間変調器

発明者：石尾俊二

権利者：秋田大学

種類：特許

番号：特願 2010-100297

出願年月日：2010年04月23日

国内外の別：PCT出願（USA）

○取得状況（計1件）

名称：Magnetic Recording Medium,
Production Method Thereof and Magnetic
Disk Apparatus

発明者：Shunji Ishio et al

権利者：National University Corporation
Akita University and Showa Denko K.K.

種類：Patent

番号：US 7,927,725 B2

取得年月日：Apr. 19, 2011

国内外の別：USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石尾 俊二 (ISHIO SHUNJI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：90134006