二次元周期構造を有する Co-Pt 反強磁性結合積層体の磁気特性

山根 治 起¹ 小林 政 信²

¹秋田県産業技術センター

²千葉工業大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 10 (2013), pp. 419–423

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Magnetic Properties of Antiferromagnetically Coupled Co-Pt Stacked Films with Two-Dimensional Array Structures

Haruki Yamane¹ and Masanobu Kobayashi²

¹Akita Industrial Technology Center, Akita 010–1623

²Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino 275–0016

The influence of two-dimensional nano-structures on magnetic properties has been investigated in perpendicular antiferromagnetically coupled (AFC) Co₈₀Pt₂₀ stacked films. The AFC-samples consisted of [Co-Pt(10 nm)/Ru(0.46 nm)/Co-Pt(5 nm)] stacked layers, and the magnetization of the 5-nm-thick bottom Co-Pt layers was firstly reversed by AF-coupling. Hexagonal arrays of dots and holes were formed on both (top and bottom) Co-Pt layers and only on the top Co-Pt layer. The interlayer exchange coupling between the top and bottom Co-Pt layers across very thin Ru interlayer of 0.46 nm in thickness was kept even after the nanofabrication of about 100 nm in diameter. The coercivity of dot arrays markedly increased with a decrease in dot diameter, while the magnetic properties of hole arrays were less influenced by the nanoscale patterning. The magnetization rotation of AFC-samples with the patterned top layer changed from multiple to continuous reversal processes with decreasing in patterning size. For the top layer patterned sample, the minor loop shift of the 100-nm-dot arrays decreased from 240 to 140 kA/m, while the 100-nm-hole arrays showed almost the same strength of interlayer exchange coupling compared with that of continuous film prior to patterning. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201304]

(Received April 23, 2013; Accepted June 14, 2013; Published October 1, 2013)

Keywords: magnetic properties, cobalt platinum film, antiferromagnetic coupling, two-dimensional arrays

1. 結 言

反強磁性結合を有する磁性積層構造体は、ハードディスクの再生ヘッドや磁気センサといった市販の磁気デバイスで既に利用されており、磁気記録媒体のさらなる高密度化や、将来の大容量・磁気ランダムアクセスメモリの実現などに対しても有効であると期待されている^{1,2)}。磁性積層体における複数の磁化配列状態の実現は、情報の多値記憶あるいは磁気デバイスの安定性の向上を可能とし、情報ストレージにおける大容量化、並びに、各種デバイスの微細化に繋がるものである。したがって、微細加工による反強磁性結合体へのナノ構造の付与については、基礎物性はもちろん、磁気デバイスの性能向上を目的とした工学的応用の面からも最近、特に注目を集めている^{3–6)}。

一方、磁気記録の高密度化あるいは磁気デバイスの微細化に対しては垂直磁化膜の利用が有効であり、非磁性中間層を介して反強磁性結合した垂直磁化積層体では、反強磁性結合に特徴的な微細磁区構造の観察⁷⁾、膜構造制御による層間交換結合の制御⁸⁾、さらには、磁気光学的なキャビティ効果に

よる磁気 Kerr 回転角の増大⁹⁾といった現象も報告されている。特に、大きな磁気光学効果は、光磁気記録¹⁰⁾、磁気光学式・空間光変調素子¹¹⁾あるいはプラズモンセンサ¹²⁾といった磁気光学デバイスの高性能化に繋がると期待される。これまでに、フォトリソ結晶あるいは磁性金属ナノ構造体に関する研究が行われており、例えば、磁性酸化物によって構成された一次元周期の積層構造体では、多重反射による磁気光学ファラデー効果の増大¹³⁾、また、金属ナノ構造体を有する磁性薄膜では、プラズモン共鳴による磁気光学効果の増強¹⁴⁾などが報告されている。これに対して、複数の磁化配列状態を有する反強磁性結合積層体に、微細加工によって二次元の周期構造を付与した場合には、三次元的な磁性フォトリソ結晶を実現することも可能となり、さらなる磁気光学効果の向上も可能と考えられる⁹⁾。

以上のような観点から、本研究では、反強磁性結合を有する Co₈₀Pt₂₀ 垂直磁化積層構造体に対して、微細加工による二次元周期のナノ構造の付与が磁気特性に与える影響について調査したので報告する。

2. 実験方法

試料は、熱酸化 Si 基板上に多元マグネトロンスパッタ法により室温で作製し、到達真空度は 7×10^{-6} Pa 以下、成膜時の Ar ガス圧は 0.2 Pa とした。反強磁性結合積層体の膜構造は、Fig. 1(a)に示すように、[Co-Pt(10 nm)/Ru(x nm)/Co-Pt(5 nm)/Ru(100 nm)]とした。Co-Pt 合金膜の作製には、Co ターゲット上に Pt チップを配置した複合ターゲットを用い、X 線光電子分光測定により、成膜した試料の組成が Co : Pt = 80 : 20 at% となるよう、Pt チップの枚数を制御した。上下の Co-Pt 強磁性層間に働く交換結合の強さは、Ru 中間層の厚さを $x = 0 \sim 1.5$ nm の範囲で変えることで制御した。微細加工に伴う表面酸化等による磁気特性の劣化を防ぐため、膜表面には、Ru(2 nm)を保護層として成膜し、さらに、Ru(100 nm)下地層の hcp-(001)結晶配向性の向上のため、ZnO(10 nm)をシード層として用いた。微細加工を行う前の連続膜の磁気特性は、振動試料型磁力計および分光式 Kerr 効果測定装置により膜面垂直方向に磁場を印加して測定し、膜の結晶構造は X 線回折装置により評価した。

微細加工には、ネガ型レジストと電子線描画装置および Ar イオンミリング装置を用いた。電子線描画条件は、加速電圧 50 kV、ビーム電流 50 pA、照射時間 0.8~1.0 μ s とした。レジストの現像後、Ar イオンミリングによるエッチン

グによりパターン加工を行った。イオンミリング条件は、加速電圧 0.3 kV、ビーム電流 80 mA とした。微細加工は 15 μ m $\times$ 15 μ m の範囲で行い、六方格子状のドットおよびホールアレイを形成し、加工領域以外の磁性層はエッチングにより除去した。ドットおよびホールの直径(d)は、それぞれ、100 nm~15 μ m および 100 nm~1.0 μ m の範囲で変え、また、直径とピッチ(p)の比率は、それぞれ、($d:p$) = (1.0 : 1.5)および(1.0 : 2.0)とした。微細加工は、Fig. 1(a)に示すように、Ru 中間層を通して磁性膜全体である[Co-Pt/Ru/Co-Pt]積層体 (Type-I)、あるいは、Co-Pt 上層膜のみ (Type-II)に対し、それぞれ、ドットおよびホールアレイ構造の計 4 種類の加工を実施した。微細加工の状態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により評価した。Fig. 1(b), (c) は、直径 100 nm のドットおよびホールアレイ加工を行った試料 (Type-I) の SEM 観察の一例であり、比較的良好な二次元周期構造が実現できていることが分かる。微細加工を施した試料の磁気特性は、波長 405 nm の半導体レーザを対物レンズにて約 $\phi 5 \mu$ m に集光し、膜面垂直方向に最大印加磁場 875 kA/m において極 Kerr 効果により測定した。

3. 実験結果

3.1 反強磁性結合積層体の磁気特性

微細加工を行う前の典型的な Co-Pt 反強磁性結合積層体 [Co-Pt(10 nm)/Ru(0.46 nm)/Co-Pt(5 nm)/Ru(100 nm)] の膜面垂直方向の磁気 Kerr 曲線および磁化配列状態を Fig. 2(a)に示す。上下の Co-Pt 層の磁化反転に伴うステップ状の磁化曲線が観測でき、比較的良好な垂直磁気特性と反強磁性結合とが実現できていることが分かる。上下層共に上向きの飽和磁化状態(i)から印加磁場を小さくしていった場合、膜厚が薄い Co-Pt(5 nm)下層膜の磁化が、約 208 kA/m で最初に反転する(ii)。その後、約 -110 kA/m で Co-Pt(10 nm)上層膜の磁化が反転するが、この時、反強磁性結合によって Co-Pt(5 nm)下層膜は再び上向きに磁化反転する(iii)。さらに、マイナス方向の印加磁場を大きくすることで、上下層共に下向きの磁化状態(iv)となり、磁化反転過程は完了する。Ru 中間層を介した上下層間に働く反強磁性結合の大きさは、最初に反転する Co-Pt(5 nm)下層膜の磁化反転開始磁界(H_n)によって評価することが可能であり、 H_n の Ru 中間層の厚さ依存性を Fig. 2(b)に示す。Ru 中間層の厚さが 0.3~1.2 nm の範囲で反強磁性結合が実現できおり、Fig. 2(a)で示した 0.46 nm において反強磁性結合は最大となっている。 H_n が Ru 層の厚さに対して振動する様子が確認できており、これまで報告されているように、反強磁性結合は Ru 層を介して強磁性層間に働く RKKY 的な交換相互作用に起因するものと考えられる¹⁵⁾。一般に、交換結合の大きさ(J_{EX})は、最初に反転する磁性層の磁化曲線(マイナーループ)のゼロ磁場からのシフト量であるシフト磁界(H_{MLS})を用いて、以下の式で与えられる¹⁶⁾。

$$J_{\text{EX}} = H_{\text{MLS}} M_S t_F$$

ここで、 M_S および t_F は、それぞれ、磁性膜の飽和磁化および膜厚である。Fig. 2(a)で示した反強磁性結合積層体で

Fig. 1 (a) Schematic illustrations of two types of patterning processes for AFC-samples, and typical SEM images of (b) dot and (c) hole arrays. The interlayer exchange coupling was controlled by the Ru interlayer thickness x . The diameter d was 100 nm for the both arrays, and the dot and hole pitches p were 150 nm and 200 nm, respectively.

Fig. 2 (a) Magneto-optical (MO) polar Kerr hysteresis loop for an AFC-sample with a Ru interlayer of 0.46 nm. (b) Dependence of the Ru interlayer thickness x on the magnetic nucleation field H_n of the bottom 5-nm-thick Co-Pt layer.

は、Co-Pt(5 nm)下層膜のシフト磁界が約 240 kA/m であることから、この積層構造体の交換結合の大きさは約 1.3 mJ/m²と見積ることができる。

3.2 イオンミリングの磁気特性への影響

本研究においては、数原子程度の極薄 Ru 層を介した層間交換結合を含めて、積層構造体に対して磁気特性の劣化を引き起こすことなく、ナノメートル単位で磁性薄膜を高精度に微細加工する必要がある。最初に、Ar イオンミリング装置による磁性薄膜のエッチングが、積層構造体の磁気特性に与える影響について検討を行った。Fig. 3 は、Fig. 2(a)で示した Co-Pt 反強磁性結合積層体に対して、膜全体を表面側からエッチングしていった時の分光式 Kerr 効果測定装置により測定(波長 $\lambda = 405$ nm)した磁気特性の変化を示している。飽和 Kerr 回転角の大きさは、エッチング時間(t_E)の増加に伴ってほぼ直線的に減少していることが確認できており、106 秒のエッチング後には Kerr 回転角はほぼゼロとなった。ここで、エッチングによって Co-Pt 上層膜が薄くなることで、反強磁性結合によって飽和磁化状態から最初に磁化反転する磁性層は、Co-Pt(5 nm)下層膜から上層膜に移る。Fig. 3 に示すように、Co-Pt 上層膜を約 8 nm 除去した後($t_E = 60$ s)においても、層間交換結合に起因すると考えられる

Fig. 3 Influence of Ar ion etching process on magnetic properties for the AFC-sample with the 0.46-nm-thick Ru interlayer. Two arrows indicate the minor loop shift H_{MLS} for the AFC-sample before and after etching of 60 s.

Co-Pt(2 nm)上層膜の磁化曲線のシフトを明瞭に観測することができる。この時、シフト磁界の大きさは約 680 kA/m であり、エッチングによって Co-Pt 上層膜の飽和磁化が減少していないものと仮定すると、エッチング前と同程度の強さで交換結合が維持できていることになる。さらに、Co-Pt 上層膜をすべて除去した後($t_E = 70$ s)においても、Co-Pt 下層膜は角型性の良い垂直磁化曲線を示しており、上層膜のエッチングによる下層膜の垂直磁気特性への影響も比較的小さいものと推測される。

以上の結果から、本研究で用いた Ar イオンミリング装置は、厚さが 0.46 nm の極薄 Ru 層を介した層間交換結合を含めて、積層構造体の磁気特性を大きく劣化させることなく微細加工が可能な加工手法であると考えられる。

3.3 二次元周期構造による磁気特性変化

3.3.1 Co-Pt 単層膜への微細加工

磁性薄膜にドット加工を施した場合、ドットサイズの減少に伴って保磁力が大きく増大するなど、一般に、磁性薄膜の磁気特性は、微細加工によって変化することが知られている¹⁷⁾。最初に、微細加工が Co-Pt 薄膜の磁気特性に与える影響について把握するため、Fig. 2(a)で示した反強磁性結合積層体を構成している厚さが異なる 2 つの Co-Pt 単層膜 [Co-Pt(5 nm or 10 nm)/Ru(100 nm)]に対して、ドットおよびホールアレイ加工を行った。反強磁性結合積層体と同様に、膜表面には Ru(2 nm)保護層を、また、熱酸化 Si 基板には ZnO(10 nm)をシード層として形成している。Fig. 4 に示した膜面垂直方向の保磁力(H_C)の加工サイズ依存性から分かるように、ドットアレイ加工を行った場合、どちらの膜においても、ドットサイズの減少に伴って保磁力は数十 kA/m から数百 kA/m に大きく増大している。直径が 1 μ m 以下では、膜厚が厚い Co-Pt(10 nm)単層膜の方がより大きな保磁力を示している。一方、ホールアレイ加工によっても保磁力は若干増大するものの、Fig. 2(a)で示した反強磁性結合による Co-Pt 下層膜のシフト磁界($H_{MLS} = 240$ kA/m)に比較して小さな値となっており、反強磁性結合体へのホー

Fig. 4 Dependence of patterning size on coercivity H_c for a 5-nm and 10-nm-thick Co-Pt single layer films with hexagonal arrays of dots (closed symbol) and holes (open symbol).

ルアレイ加工の影響は小さいものと予想される。また、ホールアレイ加工では、保磁力の若干の増大と共に、急峻な磁化反転を示すステップ状の磁化曲線への変化も見られた。前述のように、加工領域以外の余分な磁性層はエッチングによってすべて除去しており、また、リファレンスとして作製したホールを形成していない $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の加工領域の磁化曲線にも同様の変化が見られている。したがって、ホールアレイ加工による磁気特性の変化は、微細加工によって試料領域が $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ と狭くなることで、測定対象領域内での層厚分布やピンホールといった欠陥が減少して、見掛け上、膜品質が向上するためと考えられる。

3.3.2 反強磁性結合積層体への微細加工

次に、Fig. 2(a)で示した Co-Pt 反強磁性結合積層体に対して、二次元周期構造の付与が磁気特性に与える影響について検討を行った。Fig. 5は、Ru 中間層を通して磁性膜全体である [Co-Pt (10 nm)/Ru (0.46 nm)/Co-Pt (5 nm)] 積層体に、ドットおよびホールアレイ加工を行った場合 (Type-I) の結果である。Fig. 5(a)は、Co-Pt 上層膜の保磁力の加工サイズ依存性を示しており、ドットアレイでは、単層膜の場合と同様に、加工サイズの減少に伴って保磁力が大きく増大している。また、Fig. 5(b), (d)に示すように、ドットアレイ加工では、磁化曲線に大きな変化が見られた。単層膜でのドット加工の実験でも述べたように、直径 $1.0\mu\text{m}$ 以下のドットに関しては、膜厚が厚い Co-Pt (10 nm) 膜の保磁力の方が大きくなっていることから、積層構造体においては、Co-Pt (5 nm) 下層膜の磁化が最初に反転するものと考えられる。直径 $1.0\mu\text{m}$ のドット加工によって Co-Pt 下層膜の急峻な磁化反転は見られなくなり、さらに、直径 100 nm のドットでは、上下層ともに磁化反転磁場の分布が大きくなっている。

これに対して、ホールアレイに関しては、微細加工が磁気特性に与える影響は小さく、Fig. 5(e)に示すように、 100 nm の微細加工後にも、数原子程度の極薄 Ru 層を介した反強磁性結合が加工前と同レベルで維持できていることが分かる。Fig. 2(a)で示した連続膜の場合と比較すると、下層膜のシフト磁界、および、上層膜の保磁力に若干の増加が見ら

Fig. 5 (a) Dependence of dot (closed symbol) and hole (open symbol) diameters d on the coercivity H_c of the top Co-Pt layer for a both layer patterned AFC-sample. MO loops for dot arrays of (b) $1.0\mu\text{m}$ and (d) 100 nm in diameter, and for hole arrays of (c) $1.0\mu\text{m}$ and (e) 100 nm in diameter. Gray lines show the minor loops for the bottom Co-Pt layer, and the arrows in (b), (c), (d) and (e) indicate the coercivity of the top Co-Pt layer.

れており、これは単層膜の場合と同様に、試料領域が狭くなることで、見掛け上、測定領域内での膜品質が向上するためであると考えられる。

一方、Co-Pt (10 nm) 上層膜のみへの微細加工 (Type-II) に関しては、Fig. 6に示すように、ホールおよびドットアレイ共に、磁化反転過程に対して加工サイズ依存性が見られた。直径 $1.0\mu\text{m}$ では、ホールおよびドット共に、Co-Pt (5 nm) 下層膜が2段階の磁化反転過程を取ることを示唆する磁化曲線を示している。これは、上部に上層膜が残っている箇所、Co-Pt 下層膜が、反強磁性結合によって最初に磁化反転し、その後、上層膜が上部に無い残りの部分が磁化反転すると考えることで説明できる。さらに、上部に上層膜が無い箇所の下層膜の磁化曲線に注目した場合、ドットアレイでは磁化曲線のシフトは見られないのに対して、ホールアレイでは、約 120 kA/m のシフト磁界が確認できる。このような下層膜の2段階の磁化反転過程は、上層膜の加工サイズの減少に伴って消失し、ホールおよびドット共に直径が 100

Fig. 6 (a) Dependence of dot (closed symbol) and hole (open symbol) diameters d on the coercivity H_c of the top Co-Pt layer for a top layer patterned AFC-sample. MO loops for dot arrays of (b) 1.0 μm and (d) 100 nm in diameter, and for hole arrays of (c) 1.0 μm and (e) 100 nm in diameter. Gray lines show the minor loops for the bottom Co-Pt layer, and the arrows in (b), (c), (d) and (e) indicate the coercivity of the top Co-Pt layer.

nm では、下層膜全体が単一の磁化反転に変化する。特に、ホールアレイ加工を行った試料では、Co-Pt 上層膜の量がエッチングによって少なくなっているにもかかわらず、微細加工前の連続膜の場合と同程度の Co-Pt 下層膜のシフト磁界 ($H_{\text{MLS}} = 250 \text{ kA/m}$) が得られている。一方、ドットアレイ加工に関しては、ドットサイズの減少に伴って上層膜の保磁力は大きくなり、直径 100 nm において 680 kA/m 程度に増大する。この時、Co-Pt 下層膜のシフト磁界は約 140 kA/m に減少するが、ドット間距離の減少に伴って、上部にドットが形成されていない箇所を含めて下層膜全体が一斉に磁化反転しており、積層膜全体にドットアレイ加工を行った Fig. 5 (d) の結果とは、大きく異なった磁化曲線が確認できる。

4. 結 言

本実験では、反強磁性結合を有する Co-Pt 垂直磁化積層体に対して、二次元周期構造の付与が磁気特性に与える影響

について検討を行った。反強磁性結合積層体への微細加工は、磁性層全体を構成する [Co-Pt (10 nm)/Ru (0.46 nm)/Co-Pt (5 nm)] 積層膜、あるいは、Co-Pt (10 nm) 上層膜のみに対して、ドットおよびホールアレイ加工を実施した。

電子線描画および Ar イオンミリングによる微細加工では、厚さが 0.46 nm の極薄 Ru 層を介した層間交換結合が、100 nm 程度の加工後も維持されていることが確認できた。反強磁性結合体を構成する [Co-Pt/Ru/Co-Pt] 積層膜の全体に微細加工を施した場合、ドットアレイでは、加工サイズの減少に伴って保磁力が大きく増大するのに対して、ホールアレイでは、保磁力の加工サイズ依存性は小さく、微細加工前と同程度の交換結合が得られた。一方、上層膜のみに微細加工を施した場合には、ドットおよびホールアレイ共に、磁化反転過程に対する加工サイズ依存性が見られた。直径が 200 nm 以上では、上層膜の有無によって、下層膜の部分的な磁化反転に伴う多段状の磁化曲線を示すのに対して、直径 100 nm では、下層膜全体が一斉に磁化反転の様子が観測された。この時、ホールアレイでは、上層膜の量がエッチングによって少なくなっているにもかかわらず、微細加工前の連続膜と同程度の下層膜のシフト磁界が確認された。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費・基盤研究 (C) 23560429 の支援を受けて実施した。

文 献

- 1) S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris and E. E. Fullerton: *Nature Mater.* **5** (2006) 210–215.
- 2) D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit and R. P. Cowburn: *Science* **309** (2005) 1688–1692.
- 3) S. N. Piramanayagam, K. O. Aung, S. Deng and R. Shiao: *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 07C118.
- 4) M. V. Lubarda, S. Li, B. Livshitz, E. E. Fullerton and V. Lomakin: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 012513.
- 5) D. Tripathy, A. O. Adeyeye and N. Singh: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 022502.
- 6) M. Ranjbar, S. N. Piramanayagam, R. Shiao and T. C. Chong: *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 07B921.
- 7) Y. Fu, W. Pei, J. Yuan, T. Wang, T. Hasegawa, T. Washiya, H. Saito and S. Ishio: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 152505.
- 8) Y. Fu, S. Ishio, T. Wang, W. Pei, T. Hasegawa, H. Yamane and H. Saito: *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 07C307.
- 9) H. Yamane: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 095802.
- 10) R. J. Gambino and T. Suzuki: *Magneto-Optical Recording Materials*, (Wiley-IEEE Press, 1999).
- 11) K. Aoshima, N. Funabashi, K. Machida, Y. Miyamoto, N. Kawamura, K. Kuga, N. Shimidzu and F. Sato: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 052507.
- 12) D. Regatos, D. Farina, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepulveda, G. Armelles and L. M. Lechuga: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 054502.
- 13) M. Inoue, R. Fujikawa, A. Baryshev, A. Khanikaev, P. B. Lim, H. Uchida, O. Aktsipetrov, A. Fedyanin, T. Murzina and A. Granovsky: *J. Phys. D* **39** (2006) R151.
- 14) S. Tomita, T. Kato, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Fujii and S. Hayashi: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 167402.
- 15) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2304–2307.
- 16) O. Hellwig, A. Berger and E. E. Fullerton: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 197203.
- 17) C. A. Ross, H. I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham and R. J. Ram: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 3168–3176.