電子線リソグラフィーによる パーマロイの細線格子および 微粒子格子の作製とそれらの磁性

中 谷 功*

1. 磁性材料の微細加工技術

磁性体材料の微細加工技術はバブル磁区の駆動のためのパーマロイ磁気回路が、1960年代の末頃、光リソグラフィーと湿式エッチング法により作製されたのが最初である⁽¹⁾。現在でも、光リソグラフィーとアルゴンイオンミリング法あるいはメッキ法を組合せて、薄膜磁気ヘッド、磁歪センサー、マイクロトランス、マイクロインダクターなどが作られている。磁性体の微細加工技術は一般にはそのサイズがやっと数ミクロンの領域に入ったところで、微細加工技術が今まで対象としてきた半導体の1970年代の前半に相当しており、半導体に比べて約4半世紀遅れていると思われる。

磁性材料の微細化の指向が遅れている理由は、磁性体が半導体に比べるとはるかに種類が多く、多彩であるので、磁気デバイスの機能性を追求するのに、半導体におけるように一定の材料に加工や装飾を施して目的を達成するよりも、むしろ新しい素材の開発により解決しようとしてきた歴史的な経緯によるところが大きいように思われる。また微細パターンの正確な転写技術として半導体SiやGaAsで大いに成功した反応性イオンエッチング法が遷移金属元素を主成分とする磁性体では困難なことも、磁性材料の微細加工を遅らせてきた要因と考えられる。

一方1980年代の後半からスピン散乱磁気抵抗効果⁽²⁾⁽³⁾、スピンバルブ効果⁽⁴⁾、スピン偏極電子トンネル効果⁽⁵⁾など磁性体の基礎並びに応用分野に新しい展開が始まった。これらの現象は微小なサイズの磁性体に特徴的な量子効果に基づくものであり、磁気の根元である交換相互作用そのものを制御したり、スピン偏極電子の運動を制御することにより発現する現象で、今まで磁性材料の応用でもっぱら用いてきた保磁力や残留磁化など技術磁化に係わる古典的な現象と大きく異

なる現象である。このような量子効果の研究やそれを応用した磁気デバイスの実現には磁性材料のナノメートルサイズの超微細加工技術が必須である。また単磁区微粒子を規則正しく配列させた磁性体微粒子配列格子など、任意の形状に微細加工した磁性体を実験研究の対象とすることは、規則媒体や永久磁石材料など磁気的に結合した強磁性微粒子の集合体をマイクロ磁気学の立場から研究する手法として有効である。

本稿ではこのような中で筆者が数年前から行っている磁性体の電子線リソグラフィーによる超微細加工とメソスコピック磁性の研究の最近の成果について述べる。

2. 磁性材料に対する電子線ナノリソグラフィー

図1に示すとおり、微細加工プロセスは描画と転写の二つのプロセスで構成される。描画はレジスト層に目的の微細図形を作るプロセスであるが、現在一般的である光を用いる光リソグラフィーではほぼサブ μm のサイズが限界であり、nmの領域には達することは難しい。これを越えた微細な図形の作製が可能な方法が電子線露光あるいはイオン線露光を用いるそれぞれ電子線リソグラフィーあるいはイオン線リソグラフィーである。両者ともそれ自身が図形発生機能をもつことが光リソグラフィーと異なる。分解能は両者ともほぼ同程度で、単純なまばらな図形ではサブ10 nmまでの、一方複雑な密集した図形では数10 nmまでの線で図形が描くことが可能である。このような意味で前者のプロセスをマイクロリソグラフィー、後者をナノリソグラフィーと呼ぶことがある。

電子線リソグラフィーでは分解能を制限する最も大きな要素は、レジスト層を透過した電子線が基板に衝突して発生する後方散乱電子の広がりである。これは一種のハレーションであり、後方散乱電子は基板の原子番号の増大とともに多く

* 金属材料技術研究所機能特性研究部第3研究室長(〒305 つくば市千現1-2-1)
Fabrications of Thin Wire Arrays or Fine Particle Arrays of Permalloy by Electron-Beam Nanolithography and Their Magnetic Properties; Isao Nakatani (National Research Institute for Metals, Tsukuba)
Keywords: electron-beam nanolithography, permalloy, thin wire array, fine particle array, ferromagnetic resonance, magnetic force microscopy
1996年7月29日受理

図1 電子線リソグラフィプロセスの概念図。

なるので、強磁性合金膜を加工対象としたとき、この影響は特に深刻である。そのため非晶質炭素膜をレジスト層と基板あるいは加工対象膜の間に介挿させる方法がとられ、それにより高い分解能が得られている⁽⁶⁾。なお非晶質炭素膜は適宜プロセスの途中で酸素イオンエッチングにより容易に取り除くことができる。

転写は図1に示すように、レジストの図形を目的とする磁性膜に写すプロセスである。磁性材料に対するナノリソグラフィではリフトオフ法と反応性イオンエッチング法が有望である。リフトオフ法は真空蒸着法のような指向性が強く、回り込みの少ない方法で、レジスト図形の上に磁性薄膜を形成し、その後、レジストを溶解し、電子線が走査した個所に磁性膜を残す方法である。この方法は最も微細な図形をかつ忠実に転写できる方法であるが、深い加工、すなわちアスペクト比が大きい加工をすることは難しい。マイクロインダクターなど大きなアスペクト比が必要な場合にはメッキ法が行われているが、ナノリソグラフィにメッキ法を応用した例は見られない。反応性イオンエッチング法は加工対象の磁性膜の上にレジスト図形を形成し、それをマスクとし、反応性ガスのグロー放電プラズマを利用して、磁性膜をエッチングする方法である。この方法は色々な種類の強磁性合金膜を微細に、かつ深く加工するために、ナノリソグラフィの転写法では最も重要である。今までよい方法が見出されていなかったが、最近磁性材料の反応性イオンエッチング法として基板を加熱する昇温反応性イオンエッチング法⁽⁷⁾や、 CO-NH_3 の混合ガスプラズマを用いる新しい反応性イオンエッチング法が見出され⁽⁸⁾、明るい見通しが得られるようになった。なお、磁性材料のナノリソグラフィプロセスの詳細については文献⁽⁹⁾を参照されたい。

リフトオフ法を用いた電子線ナノリソグラフィにより作製したパーマロイの細線格子並びに微粒子正方格子の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ図2(a)および(b)に示す。細線格子の細線幅は60 nmで、その間隔は140 nmである。また微粒子正方格子の微粒子サイズは100 nmで、粒子間隔は400 nmである。

図2 電子線リソグラフィにより作製した(a) パーマロイ細線格子と(b) パーマロイ微粒子正方格子の走査型電子顕微鏡写真。

3. 単磁区微粒子配列二次元格子の磁極分布と磁化過程

色々な対称性をもつ2次元磁性体におけるスピン配列が有限温度で長距離秩序をもつかどうか、またどのような秩序状態をとるかという問題は Onsager 以来、古くから理論的に扱われている。実験的には実在する色々な2次元磁性体を使い、それらを観測し、理論を検証しなくてはならない。また単磁区微粒子が磁氣的に強く結合した集合系である磁気記録媒体や永久磁石において、それらの磁化過程や局所的な磁化分布の問題もマイクロマグネティクスの数値計算により解析されているが、それらの計算結果も実験的に検証し、理論と照合しなくてはならない。それらの問題に対して、形状、大きさを正確に制御した微粒子を一定の間隔で、かつ種々の空間群で配列した単磁区微粒子配列2次元格子を用いて、それらの磁気構造を直接調べることが有効である。本節では、電子線ナノリソグラフィにより作製したパーマロイ微粒子配列2次元格子について、磁化過程における微粒子ごとの磁極分布を直接測定し、平均的な磁化を与える磁化曲線と比較した結果⁽¹⁰⁾について述べる。

実験で用いたものは、高さと同幅がそれぞれ110, 200 nmと一定で、長さが200 nm(面内軸比1.0)、600 nm(面内軸比2.4)、および1.7 μm (面内軸比8.5)の、すなわち軸比が異なるパーマロイ棒状微粒子が配列した3種類の2次元矩性格

図3 パーマロイ単磁区微粒子矩形格子の磁化過程における磁極の分布。(a) 磁化曲線, (b) 微粒子格子の原子間力顕微鏡像, (c) 消磁状態の磁極分布を示す磁気力顕微鏡像, および(c) 残留磁化状態の磁極分布を示す磁気力顕微鏡像。

子(空間群はP2 mm)である。磁化曲線は交番力磁力計により室温で測定した。またダイナミック磁気力顕微鏡(AC-MFM)により、微粒子ごとに磁極分布を測定した。なおAC-MFMの分解能は約50 nmである。

AC-MFMの測定において、軸比が1.0, 並びに軸比が2.4の矩形格子では、プローブの漏れ磁界により微粒子が磁化反転を起こすため、磁極分布のコントラストは得られなかったが、軸比が大きく形状磁気異方性が強い矩形格子では、磁極分布のMFM像を得ることができた。図3(a)は面内軸比が8.5の等価なパーマロイ棒状粒子(体積 v)が正確に 10^6 個配列した2次元矩形格子において、その長辺方向に磁界 H_l および短辺方向に磁界 H_s をかけたときのそれぞれの磁化曲線である。なお縦軸は N 個($=10^6$)の微粒子系全体の磁気モーメント $P(=MvN)$ である。この磁化曲線から長辺方向を磁化容易方向とする形状磁気異方性がついていることが分かるが、長辺方向の残留磁化 M_r は飽和磁化 M_s に対して約0.6 M_s であり、保磁力 H_c は6.1 kA/mである。(c)は消磁状態、また(d)は残留磁化状態の配列中央部のそれぞれAC-MFM像である。白点、および黒点は相互に反対符号の磁極を表しており、(b)の原子間力顕微鏡(AFM)像と対比してみると、個々の微粒子は単磁区粒子であることが分かる。消磁状態ではそれぞれの微粒子の磁化の向きはランダムに見えるが、概して長辺方向には平行、短辺方向には反平行の配置をとり、静磁エネルギーが低くなる構造になっていることが分かった。また残留磁化状態では観測した配列格子の中央部では微粒子磁化はほぼ完全に一斉平行の配置をとっていることが分かった。一方、図は示していないが、配列の外周部では

一斉平行性の乱れが観測された。磁化曲線からは平均的に約4:1の割合で配向の偏りがあることになるが、有限の大きさをもつ現実の系では磁化の空間分布は均一ではなく、外周部において一斉平行性の乱れが存在している。

以上のように、ナノリソグラフィーによる微小磁気学の実験研究が現実の系を理解するために有効な手段であることが理解されるものと思われる。

現在の磁気記録は磁性薄膜のような連続体、あるいは微粒子のランダムな集合系に磁化反転した領域を作りビットを記録するものである。一方単磁区微粒子を整然とトラックに沿って配列させ、微粒子1個に1ビットを記録する方法は高密度磁気記録の究極かもしれない。ナノリソグラフィーの手法を用いると、それが手の届く範囲にあり、60 Gbit/inch²の記録密度も可能であろう。

4. 細線格子の強磁性共鳴と磁気モーメントの定在波

図4はパーマロイ細線格子で観測した強磁性共鳴スペクトルである。 y 軸に平行(配列面に平行、細線に垂直)に静磁界 H_a をかけ、 z 軸に平行(配列面に垂直)にマイクロ波磁界 h_a をかけたとき(Case I)、図4(a)に示すように強い一本の吸収と、それより高磁界側に数本の多重共鳴が観測された。一方、 z 軸に平行(配列面に垂直)に H_a をかけ、 y 軸に平行(配列面に平行、細線に垂直)に h_a をかけたとき(Case II)、図4(b)に示すように強い一本の吸収とそれより低磁界側に数本の多重共鳴が観測された。これらの多重共鳴は細線格子の周期 d 、および細線の全数 N によって共鳴位置は変化するが、同じ傾向で常に観測された。これらの多重共鳴は各細線の磁気モーメントの運動方程式を細線間の双極子相互作用を入れて解析した結果、Case I、およびCase IIに対して、それぞれ図5および図6に示す細線磁気モーメントの連携運動を考えることにより、正確に再現されることが分かった。これらの図は配列の断面を表したものであり、矢印は個々の細線の磁気モーメントを表している。

要約すると、図5のCase Iについては、細線個々の磁気モーメントは格子面に平行にかけられた静磁界の方向を軸とし、格子面に垂直に加えられたマイクロ波磁界に共鳴し歳差

図4 パーマロイ細線格子の強磁性共鳴吸収微分曲線。

図5 Case I(図4(a)の場合)の磁気モーメント定在波の(a)基本モード, および(b)~(g)高次モード.

図6 Case II(図4(b)の場合)の磁気モーメント定在波の(a)基本モード, および(b)~(f)高次モード.

運動をするが、細線はお互いに双極子相互作用により結合しているため、ある部分での一つの磁気モーメントの運動は隣から隣へと波のように伝わっていくことになる。このとき配列の両端では細線間の双極子相互作用により発生する局所磁界の強さが格子の内部と異なるため共鳴条件からはずれるので共鳴せず、節になり、格子全体でそれぞれの磁気モーメントが集団的に振る舞い、図に示すような半波長毎に位相が変わる定在波を形成する。ここで定在波の腹の部分では配列の上面と下面にそれぞれ磁極が生じることになり、配列に沿って半波長毎に反対向きの磁極が交互に繰り返す。波長が短い程、反対向きの磁極が接近して生じることになり、強磁性磁区理論の教えるところにより、格子全体の静磁気エネルギーが減少する。また半波長 $\lambda/2$ の整数倍が格子全体の長さ $L(=666\text{ }\mu\text{m})$ に等しくなるという条件から、静磁気エネルギーはとびとびの値を取って減少することになる。したがって次数の低いモードから順番に共鳴磁界が高くなる方向に複数個の多重共鳴が現れることになる。図5(a)は格子全体の長さが半波長になる最も波長の長い定在波であり、静磁エネルギーが最も高いモードである。さらに図5(b)は細線の6本分が半波長になるような定在波であり、以下同様である。Case Iの振動モードは磁気モーメントの変位の方向が波の進行方向に対して垂直であるという意味で、横波である。この振動モードは両端が固定された弦の振動と等価であり、ここで述べる多重共鳴は弦の振動において基本振動の他に高調波倍振動が存在するのと似ている。

また図6のCase IIの場合では、磁気モーメントは配列面に垂直方向を軸として、配列面に平行にかけられたマイクロ波磁界に共鳴して歳差運動をする。このときも配列の両端が節になり、半波長ごとに位相が変わる定在波を形成する。配列全体が均一な位相で歳差運動をするときは正と負の磁化は

配列面の上面と下面にそれぞれ一様な密度で生じるが、複数個の腹をもつ定在波が立ってくると、図から理解されるとおり、節の所で磁化分布の濃淡の偏りが発生し、濃い所と薄い所が半波長毎に交互に繰り返す。磁化分布に濃淡があるときは、磁極間のクーロン相互作用から理解されるとおり、磁極が均一に分布しているときより静磁気エネルギーは高くなる。定在波の波長が短くなるほど磁化の濃淡の周期が短くなり、静磁気エネルギーは節の数に応じて段階的に高くなるので、多重共鳴は次数が高くなる順番に磁界の低い方向に並んで観測されることになる。Case IIの定在波は磁化ベクトルの変位が波の進行方向に対して平行なので、いわば縦波であり、両端を固定された棒を伝わる縦波の振動と等価である。また多重共鳴は棒を伝わる縦波に高調波倍振動が存在するのと似ている。

実験に用いたマイクロ波はXバンドであり、真空中での波長は約30 mmである。そのマイクロ波がこの細線格子面を伝搬するわけであるが、その波長は上記の実験から分かるとおり、 $10^2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、したがって波の速さは光速の1/100程度である。この現象はマイクロ波の遅延素子やフィルターへの応用が期待できる。

5. おわりに

磁性体の超微細加工とそれを利用したメソスコピック磁性の研究は世界的に現在緒についたばかりである。しかしながら、それらは磁性材料技術の新しい発展に重要な意味をもつものと考えられる。本稿では紙面の都合で述べなかったが、スピン偏極電子の輸送を用いたスピントランジスタやスピンドायオードなどに見られる磁気量子効果は、メソスコピック磁性体特有の現象であり、本来電子が電荷とスピン角運動量をもった素粒子であることに由来するものである。これらの分野に対してスピニエレクトロニクス、あるいはスピニクスという用語が用いられるようになった。不揮発性記憶作用と超高速の動作を備えた磁気量子素子が半導体Si素子と同一の基板に実装でき、あるいは半導体Siに代わって用いられることも夢ではないように思われる。

文 献

- (1) A. H. Bobeck, R. F. Fischer, A. J. Perneski, J. P. Remeika and L. G. Van Uitert: IEEE Trans. Magn., **MAG-5**(1969), 544.
- (2) M. Johnson and R. H. Silsbee: Phys. Rev. B, **37**(1988), 5326.
- (3) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, van Dau, F. Petrieff, P. Etienne, G. Creuset, A. Friedrich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472.
- (4) B. Dieny, V. S. Sperious, S. S. P. Perkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri: Phys. Rev. B, **43**(1991), 1297.
- (5) S. Maekawa and U. Gafvert: IEEE Trans. Magn., **MAG18**(1982), 707.
- (6) 中谷 功: 第19回日本応用磁気学会学術講演概要集, 日本応用磁気学会, (1995), p. 513.
- (7) K. Kinoshita, K. Yamada and H. Matsutera: IEEE Trans. Magn., **27**(1991), 4888.
- (8) I. Nakatani: IEEE Trans. Magn., **32**(1996), No. 9 (in press).
- (9) 中谷 功: 日本応用磁気学会誌, **19**(1995), 831.
- (10) 中谷 功: 第20回日本応用磁気学会概要集, 日本応用磁気学会, (1996).