日本応用磁気学会誌 27, 1083-1086 (2003)

急速加熱熱処理による FePt 薄膜の L10 規則化

L10 Ordering of FePt Thin Films by Rapid Thermal Annealing

伊藤弘高・楠豊彰・斉藤準・石尾俊二 秋田大学工学資源学部,秋田市手形学園町1-1(〒010-8502)

H. Ito, T. Kusunoki, H. Saito, and S. Ishio

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita, 010-8502

L10 ordering of FePt sputtered thin films was studied by using rapid thermal annealing (RTA). The volume of an L10 particle (V) was evaluated from the grain size by Scherrer's method. The coercivity (Hc) increases linearly with increasing V, reaches 11 kOe at Vc (= 1200 nm³), and becomes constant above Vc. The (001) crystal growth normal to the film plane is enhanced at an annealing condition where V is about 1000 nm³, a little lower than Vc. The crystalline growth mechanism and the correlation between Hc and V are discussed.

Key words: FePt, sputtering, thin film, rapid thermal annealing, order disorder transformation

1. はじめに

FePt あるいは CoPt スパッタ薄膜は近年磁気記録媒体へ の応用をめざして盛んに研究が行われている.しかしなが ら、スパッタ法による FePt 薄膜の作製では基板温度が室 温の場合には不規則 A1 型構造(fcc)が得られ,高結晶磁 気異方性 ($Ku = 6.6 \times 10^7 \text{ ergs/cc}^{-1}$) を示す L1₀型規則構 造(fct)は得られない. L1o型規則構造を得るためには成 膜後熱処理を 750 K 程度で行うことが必要とされる²⁾. そ こで、当初の問題点として規則化温度の低減という課題が 挙げられた.この問題に関して,多層化^{3),4)},第3元素 の添加5) などが検討され,規則化開始温度を 570 K 程度 まで低減できることが確認されている.また,我々は多層 膜の効果に歪み導入の効果を加えた組成変調 FePt 薄膜を 作製し, 成膜後熱処理を行うことで 553 K から規則化が始 まることを明らかにした⁶⁾.しかしながら、規則化過程で 起こる粒成長や保磁力の制御など実用上重要な問題点も 未だ残されている.

成膜後の熱処理に高速加熱熱処理(RTA)装置を用いた 場合,熱酸化 Si 基板上にスパッタした Fe/Pt 多層膜にお いて,規則化と同時に膜面垂直配向性が得られることが報 告されている⁷⁾.また,RTAによる熱処理では通常の熱処 理に比べ粒子が小さくなることも報告されている⁸⁾.さら に RTA では短時間熱処理が可能であることから,規則化 の過程を初期の段階から調べることができる利点がある.

以上のように FePt あるいは CoPt 合金について種々の 観点から研究がなされているが,規則化の過程(特に規則 化初期からのもの)について議論された論文は少ない.本 論文では,FePt 薄膜に RTA 装置を用いた熱処理を行うこ

日本応用磁気学会誌 Vol. 27, No. 11, 2003

とで初期からの規則化過程とそれに伴う磁気特性の変化, さらには結晶配向の変化について詳細に調査することで, RTA を用いた場合の L10 規則化過程について検討を行った.

2. 実験方法

試料の作製には RF マグネトロンスパッタ装置を用いた. 組成変調構造[Fe/Pt]_n (n = 63)の作製は Fe と Pt のター ゲットから交互にスパッタし, Fe 一層が 0.15 nm, Pt 一 層が 0.17 nm とそれぞれ原子直径以下になるように成膜 速度を制御して成膜を行った.なお,総膜厚が薄い場合に は RTA 後に薄膜の形状が不連続膜に変化することが報告 されていることから⁷⁾,本実験では連続膜状態の薄膜の規 則化過程について検討を行うために総膜厚を 20 nm 一定 とした.また,基板には熱酸化 Si を用い室温で成膜を行 った.さらに,これらの薄膜は成膜後 RTA 装置 (30 K/s) で熱処理温度 6 $33 \sim 1203 \text{ K}$,熱処理時間 4 ~ 6000 s の 熱処理条件で実験を行った.磁気特性については VSM を 用いた.構造解析にはXRDおよび面内XRD装置を用いた. また EDS による組成分析の結果,作製膜の原子組成比は FessPt45 であった.

3. 実験結果および考察

Fig.1 に成膜したままの試料ならびに,成膜後に 1023 K で 5,95 s の熱処理を行った試料の磁化曲線を示す.1023 K の熱処理では 5 s でも保磁力 *Hc* が増加していることから,5 s でもすでに規則化が始まっていることがわかる. さらに 95 s 以上では磁化曲線の形状はほとんど変わらない.

Fig.2 には成膜後に様々な温度, 熱処理時間で RTA を行った試料の面内方向保磁力 *Hc* の変化を示した. 熱処理温度が高くなるにつれ, *Hc* が増加し始めるまでの潜伏時間 τ が短くなっていることが確認できる. 633, 873, 1023 K においては熱処理時間の増加にしたがって *Hc* 値が増加しており, 1023 K では 100 s 以上で約 11 kOe に達している. 1203 K においては *Hc* の減少が約 200 s 以上で見られた.

Fig.3 には未熱処理および成膜後 1203 K で 4, 48, 594 s の RTA を行った FePt 薄膜の AFM 観察結果を示した. 表面観察の結果から熱処理温度,時間の増加にしたがって, 表面の粗さが増加していることが確認できる.これは,熱



Fig. 1 M-H loops of (a) as-deposited films and films after annealing at 1023 K for (b) 5 s and (c) 95 s



Fig. 2 In-plane coercivity *Hc* as a function of annealing time at 633, 873, 1023, and 1203 K.

処理により原子拡散が起こることで再結晶化,結晶粒成長が起こり,それと同時に規則化が起こるためであると考えられる⁹⁾.また,1203 K,500 s以上では膜構造が不連続膜に変化していることがわかる.

次に,規則化と Hc との相関について調べるため X 線回 折による構造解析を行った. Fig.4 には 1023 K で熱処理を 行った試料の測定結果を示す. Fig.4 (a) の θ ·2 θ 測定結 果から時間の増加に伴って (001), (002) 規則格子回折線 の強度が増大していることから,規則化が進んでいること がわかる.また, Fig.4 (a) において積分強度比 I (001) /I (111) が変化し 95 s で最大を示していることや,膜面 内方向測定の結果である Fig.4 (b) において (110) 規則 格子回折線が確認されたことからも, (001) 配向成分が存 在することがわかる.

Fig.5に 873, 1023, 1203 Kの XRD 測定結果から次式¹⁰⁾により求めた長範囲規則度 S の変化を示す.

$$S^{2} = \frac{(1 - c/a)^{2}}{(1 - (c/a)_{1203K, 1798s})^{2}}$$



Fig. 3 AFM images of (a) as-deposited film and films after annealing at 1203 K for (b) 4 s, (c) 48 s, and (d) 594 s.



Fig. 4 Films after annealing at 1023 K: (a) XRD patterns and (b) in-plane XRD patterns.

なお、本実験で a は (111) 回折線, cは (001) 回折線か ら求めた値を用いている.ここで最も c/a 値が小さいこと から規則化が最も進行していると考えられる 1203 K, 1798 s 熱処理の試料の規則度を 1.0 として計算を行ってい る. この結果、Sの値は規則化が始まるとともに急激に大 きくなっていることが分かる. FePt の規則化は母相であ る fcc 不規則領域に規則度が 1.0 に近い fct 規則相が島状に 核生成し、更に各々の規則化領域が成長していくタイプの 変態であることが報告されている¹¹⁾. したがって、L10 規則化に伴う保磁力や配向性の変化を考察するに際して は、規則度 Sではなく規則化領域の大きさについて議論す ることが重要と考えられる.

規則化領域の大きさの目安として XRD の (001) 規則格 子回折線から Scherrer の式で求めた結晶粒の大きさ D に 着目した¹²⁾. Fig.6 には熱処理時間に対する D の変化を示 す. なお熱処理温度が 633 K や 873 K, 60 s 未満などの規 則化初期の試料では, (001) 規則格子回折線の強度が非常 に弱いため D を求めることが困難であった. Fig.6 の結果 から, 1023 K, 1203 K では D の値が膜厚の 3 / 4 程度の 大きさになるまで規則相が成長していることがわかる. 一

日本応用磁気学会誌 Vol. 27, No. 11, 2003



annealing time t at 873, 1023, and 1203 K.



Fig. 6 Ordered grain diameter D grain calculated by Scherrer equation from XRD (001) ordered reflections as a function of annealing time t at 873, 1023, and 1203 K.

方, 膜面内方向 XRD の(110)規則格子回折線から求めた Dの値も膜面垂直方向の値とほぼ一致している.したがっ て,規則化した結晶粒子は膜内でほぼ3次元的に成長して ゆくものと考えられる.

XRD で求めた *D*を直径とする球の体積 $V (= 4\pi \times (D / 2)^3 / 3)$ を一個の規則化粒子の体積と仮定し、*V*と *Hc*の関係を Fig.7 に示した. この図から、*Hc*は *V*の変化に対して直線的に変化しており、*Vc*=1200 nm³程度以上で*Hc*の値は約 11 kOe で一定となることがわかる. *Vc*付近での *Hc*の挙動の変化については規則化に伴い生成する逆位相境界や双晶などの磁壁のピンニングサイト^{11.13)}の影響が考えられるが、TEM 観察などと対応させたより詳細な磁気特性評価が今後の課題とされる.

Fig.2 において, 1203 K, 500 s以上で *Hc* の急激な減 少が見られたが,これは島状の孤立粒子が形成されたため である (Fig.3 (d) 参照). 孤立粒子の大きさは L1oFePt における単磁区粒子の臨界半径 (~380 nm) よりはるかに



Fig. 7 In-plane coercivity Hc as a function of the volume V of an ordered grain at 873, 1023, and 1203 K.

大きく,粒子は多磁区構造をとっている.島状の孤立粒子 が形成される過程で規則化が進行すると同時に粗大な粒 子が形成され,結果的に磁壁のピンニングサイトが減少し 保磁力が減少したものと考えられる.

また,RTA による熱処理の効果として多層膜をRTA で 熱処理することで膜面垂直配向が得られることが報告さ れており⁷⁾,本実験においても Fig.4 の結果から膜面垂直 配向成分の存在が確認できた.そこで,XRD から求めた積 分強度比 I(001) / I(111)を用い,結晶配向性の変化に ついて評価を行った.Fig.8 には I(001) / I(111)の規 則化粒子一個の体積 Vに対する変化を示す.この図から熱 処理温度が異なっても,最も強い(001)配向性は規則化 領域の体積が Vcとなる直前の約 1000 nm³で得られること が分かる.但し,Vcで急激に配向度が減少する機構は,明 らかではない.RTA による規則化並びに初期段階での(001) 配向の促進は実用的にも重要な結果であり,より詳細に検 討する必要がある.



Fig. 8 I(001) / I(111) as a function of the volume V of an ordered grain at 873, 1023, and 1203 K.

4. まとめ

スパッタ法により作製した組成変調 FePt 薄膜について, 成膜後の熱処理に急速加熱熱処理(RTA)装置を用いて, 規則化初期からの L1₀規則化や保磁力の変化,さらには結 晶配向の変化を測定した.熱処理は,熱処理温度(633,873, 1023,1203 K)と熱処理時間(4 ~ 6000 s)の範囲で 行った.主要な結果は以下の通りであった.

- XRD の(001) 規則格子回折線から Scherrer の式を 用いて求めた結晶粒の大きさ Dは, 熱処理時間と共に 増大し, 15 nm 程度で飽和する.
- ② D 値が一個の規則化粒子の直径に相当し、規則化粒子が球状に成長してゆくと仮定して規則化粒子体積 V
 を算出した. Hc は Vの増加と共に単調に増加し、Vc
 = 1200 nm³以上で Hc = 11 kOe の一定値になる.
- ③ RTAでは(001)方向が膜面に垂直に配向する.この 結晶配向性が最も強く観察されるのは、規則化領域の 体積が Vc 直下の約 1000 nm³となる領域であった.

謝辞 面内 XRD 測定に御協力いただきました秋田県高度 技術研究所(AIT)の皆様にこの場をお借りして感謝いた します.

滷 文

- T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang and W.A. Soffa Scr. Metall. Meter., 33, 1793 (1995).
- 2) C. M. Kuo, P. C. Kuo, H. C Wu, Y. D. Yao and C. H Lm: J. Appl. Phys., 85, 4886 (1999)
- C. P. Luo and D. J. Sellmyer *IEEE Trans. Magn.*, 31, 2764 (1995).
- 4) Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami and Y. Shimada: J. Appl. Phys., 89, 7065 (2001)
- T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T Nagase and J. Akiyama Appl. Phys. Lett., 80, 2147 (2002)
- 6) H Ito, H Saito and S Ishio: J. Jpn. Inst. Met., 66, 889 (2002)
- 7) H. Zeng, M. L. Yan, N Powers and D. J. Sellmyer Appl. Phys. Lett., 80, 2350 (2002).
- 8) Y Liu, J. P. Liu and D. J. Sellmyer: *Nanostruct. mater.*, 12, 1027 (1999)
- Y. K Takahashi, M Ohnuma and K Hono. J. Appl. Phys., 93, 7580 (2003).
- 10) B W. Roberts: Acta. Metall, 2, 597 (1954)
- 11) R.A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K R. Coffey and J. K. Howard: J. Appl. Phys, 86, 4527 (1999).
- 12) F. W. Jones and C. Sykes: Proc. Roy. Soc, A166, 376 (1938).
- 13) M H Hong, K Hono and M. Watanabe: J. Appl. Phys, 84, 4403 (1998)

2003年7月8日受理, 2003年9月26日採録