

強磁性・強誘電薄膜の相制御による磁気・電氣的パターン化法の確立とそれを用いた  
低消費電力・低製造コスト型の高密度磁気記録装置の開発

秋田大学 大学院工学資源学研究科  
准教授 吉村 哲

## 1. はじめに

省エネルギー化・省資源化が求められている今日、世界で10億台以上が稼働している磁気記録装置（HDD）において、根本的な低消費電力化・貴金属フリー化が求められることが明白である。コイルに電流を流して微小な磁極から磁界を発生させる磁気記録ヘッドを用い、その磁界により磁気記録媒体の微小領域を磁化させることで情報を書込む現行記録方式では、原理的にエネルギーロスが大きく電力消費量が極めて大きい。また、その書込み磁界強度は磁極材料の飽和磁束密度で上限が決まり、最大でも2.4テスラであることから、高密度記録化に伴い磁気記録媒体の保磁力が増大すると、最後には書込みができなくなることも問題である。そして、微細かつ複雑な構造を有する磁気記録ヘッドは、高密度記録化に伴い更に微細化かつ複雑化するため、歩留りの低下や製造コストの増大が懸念される。一方、現行の磁気記録媒体においては、記録層である磁性薄膜の高性能化を目的として、磁性層中およびその下地層に大量の貴金属が使用されており、製造コストの大幅低減が難しいと共に、将来的に源材料確保の問題も発生する可能性がある。次世代型のエネルギーアシスト記録方式<sup>[1],[2]</sup>は、書込み磁界を低減させることが可能ではあるが、磁気記録ヘッドの微細化かつ複雑化や、記録媒体の貴金属使用量の増大、が今以上に顕著になることが明白である。上記の問題を同時に根本的に解決するためには、現行の記録方式を全く新しい方式に代え、かつそれに適した貴金属フリーの新材料を用いる必要がある。

強磁性・強誘電性を併せ持ち、磁場  $H$  もしくは電場  $E$  により、磁化  $M$  かつ電気分極  $P$  の方向制御が可能とされるマルチフェロイック材料は、有望な次世代電子材料として現在盛んに研究されている<sup>[3],[4],[5]</sup>。本特性を室温で示す材料として、ペロブスカイト構造の強誘電体である  $\text{BiFeO}_3$  において、 $\text{Bi}$  を  $\text{Ba}$  で、もしくは  $\text{Fe}$  を  $\text{Mn}$  で、それぞれ置換した  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$ <sup>[6],[7]</sup> や  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> などが報告されている。尚、これらの薄膜は、その形成能の低さから、パルスレーザーデポジション(PLD)法などにより単結晶基板上に600°C以上の高温で作製されることが一般的である。

本実用化研究報告者は、本強磁性・強誘電材料を記録媒体に、導電性の針状端子を記録ヘッドに用いた、電界書込み磁気記録方式を提案した。図1に、その模式図を示す。強磁性・強誘電性を有する記録層に局所的に印加する電場  $E$  の向きを変化させることにより、その部分の電気分極  $P$  の方向と共に磁化  $M$  の方向も変化させることができる。本方式は、

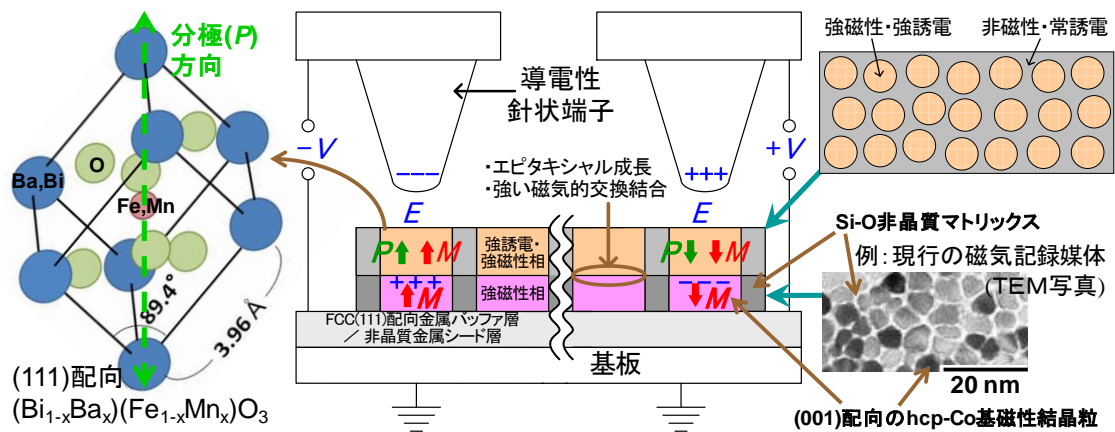


Fig. 1 Schematic images of magnetic recording method by electric field, crystalline structure of typical multiferroic material, and magnetically and electrically patterned film by underlayer with granular structure.

電流をほとんど流す必要が無い、印加可能な電場の大きさに理論上限界が無い、記録ヘッドの構造が極めて単純、記録媒体に貴金属を使用しない、などの、現行方式の問題点を全て解決しうる可能性を有している。ただし、本手法を真に実用化するためには、1a. 容易な電界書き込みの実現の観点から、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$  薄膜を(111)配向させてその電気分極方向を薄膜面垂直化させる金属バッファ層が必要になり、1b. 量産性や低製造コスト等の観点から、ペロブスカイト構造の $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$  薄膜を、スパッタリング法で非単結晶基板上に  $500^\circ\text{C}$ 以下の低温で高品位に作製するプロセスが必要になり、2a. 記録情報再生時における高信号出力化の観点から、強磁性・強誘電材料の低い飽和磁化を補うための強磁性層との積層が必要になり、2b. 高密度記録の実現の観点から、強磁性・強誘電相を非磁性・常誘電マトリックス相で分離した磁気・電氣的パターン構造化させるグラニューラー構造下地層、が必要となる。

本報告では、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  強磁性・強誘電薄膜の電界書き込み磁気記録方式の新しい HDD への応用を念頭に、生産性に優れたスパッタリング法を用い、分極方向が膜面垂直となるよう結晶配向制御された本強磁性・強誘電薄膜を  $400^\circ\text{C}$ 程度の低温で非単結晶基板上に形成するプロセスを確立すること、そしてその強磁性・強誘電薄膜への局所電界印加により強磁性ドメインを誘起することで本薄膜の磁気記録媒体としての適応性を検証すること、強磁性・強誘電薄膜の磁気・電氣的パターン構造化のためのグラニューラー構造の強磁性下地層を作製すること、を目的とした。

## 2. 実験方法

$\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ および  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3(\text{BBFO})(x=0.1-0.4)$  薄膜(膜厚 100 nm)を、マグネトロンスパッタリング法を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm) / Pt(100 nm)バッファ層を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は基板温度として、Ta を室温、Pt を  $300^\circ\text{C}$ 、B(B)FO を室温もしくは  $400^\circ\text{C}$ で成膜した。さらに、B(B)FO 薄膜のペロブスカイト構造の

形成を促進させるために、スパッタリング成膜時の薄膜に弱い高周波(VHF : 40.68 MHz)プラズマを照射した。SiO<sub>2</sub>マトリックスを有する Co 基強磁性グラニューラー構造下地層(15 nm)は、同様にマグネトロンスパッタリング法を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に、Cr 基合金および Ni 基合金(計 30 nm) / Ru(25 nm)を成膜した後、積層膜として作製した。作製した積層膜の構造解析は、X線回折装置(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)により、磁気測定は試料振動型磁力計(VSM)により、B(B)FO 薄膜の誘電測定は、積層膜の最表面に Pt ドット状電極( $\phi 200 \mu\text{m}$ )を成膜した後に、強誘電体特性評価システムにより行った。BBFO 薄膜の分域構造および磁区構造は、電気力顕微鏡(EFM)および磁気力顕微鏡(MFM)を用いて、それぞれ観察した。

### 3. 実験結果

#### 3-1. 高品位な強磁性・強誘電薄膜の作製とそれを用いた電界書き込み磁気記録の検証

Fig. 2 に、Ta/Pt/BFO 積層膜の BFO の成膜条件を変えた際の XRD パターンを示す。Ta/Pt バッファ層の XRD パターンも合わせて示した。ここで、Pt バッファ層は、(111)高配向する条件<sup>9)</sup>で作製されており、(111)ピークのロッキングカーブの半値幅は約 2° を実現している。BFO 薄膜の結晶性は、Pt および BFO の(111)回折ピークが共に  $2\theta = 39^\circ$  付近に現れるため、Ta/Pt 下地層の Pt(111)ピーク強度と Ta/Pt/BFO 積層膜の Pt(111)・BFO(111)ピーク強度を比較することで評価できる。BiFeO<sub>3</sub> 化合物は 400°C で加熱成膜することにより生成して(111)配向し、さらに 0.1 W/cm<sup>2</sup> の微弱な VHF プラズマ照射を施しながら成膜を行うことで BiFeO<sub>3</sub> 化合物の生成量が増大することを確認した。この化合物形成の促進は、薄膜を構成する原子に運動エネルギーを付与してマイグレーションを誘発させたことによる結晶化の促進によるものと考えられる<sup>10)</sup>。

Fig. 3 に、上記の検討から得られた最適条件で成膜した BBFO 薄膜の飽和磁化( $M_s$ )および飽和分極( $P_s$ )の Ba 置換量( $x$ )依存性を示す。 $x = 0.4$  の試料における磁気特性および誘電特性を示す  $M$ - $H$  曲線および  $P$ - $E$  曲線もあわせて示す。 $x$  の増大に伴い  $M_s$  が増加し、 $x = 0.4$  において、PLD 法

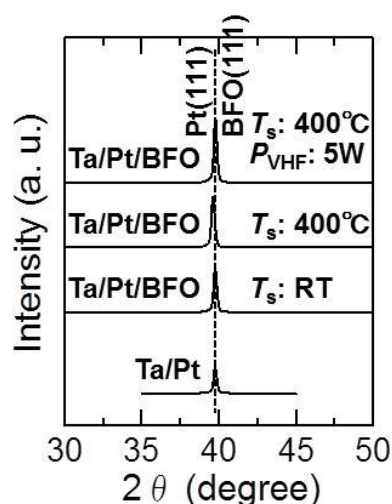


Fig. 2 XRD profiles of Ta/Pt/BFO multilayers fabricated with various conditions.

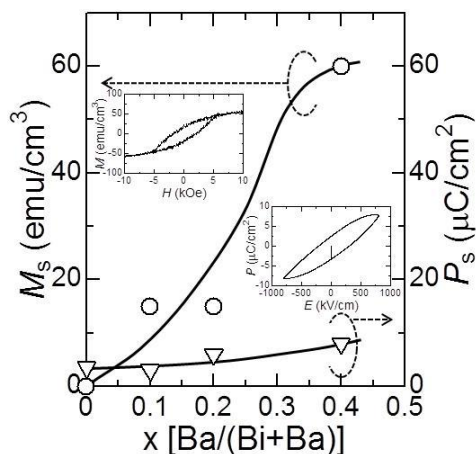


Fig. 3 Dependence of  $P_s$  and  $M_s$  of Ta/Pt/BBFO multilayers on Ba concentration.

等で単結晶基板上に高温で作製された薄膜の値と同程度の  $60 \text{ emu/cm}^3$  が得られ、膜面垂直方向の保磁力( $H_c$ )も情報記録が可能な  $2.5 \text{ kOe}$  が得られた。また、 $P_s$  は、PLD 法等で単結晶基板上に高温で作製された薄膜の値に比較して 10 分の 1 程度ではあるが、明らかな残留分極( $P_r$ )が得られた。このように、 $M-H$  および  $P-E$  曲線において明瞭なヒステリシスを示すことから、本薄膜は強磁性・強誘電特性を有していることが判る。

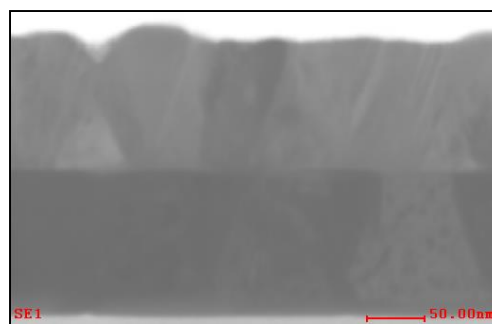


Fig. 4 TEM image of Ta/Pt/BBFO multilayers.

Fig. 4 に、Ta / Pt /  $(\text{Bi}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{FeO}_3$  積層膜の TEM による断面像を示す。(111)高配向している Pt 下地層の表面は非常に平坦であり、その上に直径 50 から 100 nm 程度の BBFO 結晶粒が成長していることが判る。また、構造や特性の評価を行い易くするために BBFO 薄膜の膜厚を厚くしているにも関わらず、走査型プローブ顕微鏡を用いて測定したその表面粗さ(Ra)は 1 nm 程度であり、膜厚を薄くすることで磁気記録媒体に求められる表面粗さを実現できると思われる。以上の結果は、スパッタリング法および非単結晶基板を用いても、バッファ層や成膜プロセスを最適化することにより、磁気記録媒体への適用が可能な、高品位な強磁性・強誘電薄膜の作製が可能であることを示すものである。

Fig. 5 に、強磁性・強誘電特性を有する  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeO}_3$  薄膜における、走査型プローブ顕微鏡および導電性探針を用いて観察した表面形状像を(a)に、同装置および探針を用いて、 $3 \times 3 \mu\text{m}$  の青色点線内領域に  $+13 \text{ V}$ 、その後、 $1 \times 1 \mu\text{m}$  の緑色点線内領域に  $-13 \text{ V}$ 、の局所電界印加を施し、その部分の分域構造を観察した電気力顕微鏡像を(b)に、同じ個所の磁区構造を磁性探針を用いて観察した磁気力顕微鏡像を(c)に、それぞれ示す。(b)、(c)いずれの像においても、 $1 \times 1 \mu\text{m}$  の中心領域と  $3 \times 3 \mu\text{m}$  の外周領域とでコントラストが異なり、極性が異なることが示唆される。各探針の極性およびその振動の位相変化から、中心および外周領域がそれぞれ  $-$ 、S、および  $+$ 、N、であると考えられる。尚、局所電界を印加する前の磁区構造は、磁気モーメントがランダムな方向を向いた直流消磁状態に近い構造であった。

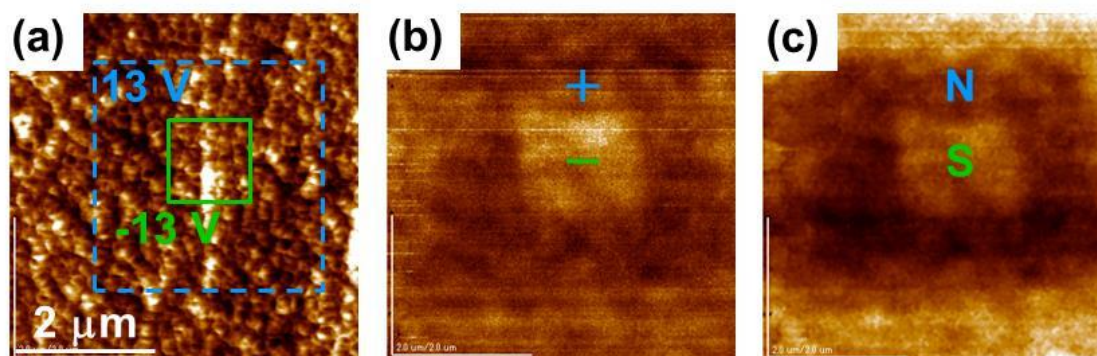


Fig. 5 (a) topographic, (b) EFM, and (c) MFM images of (Bi,Ba)-Fe-O film on Ta/Pt underlayer fabricated with the VHF plasma irradiation during sputtering deposition.

本結果は、本薄膜において、局所電界印加により磁気ビットの記録に相当する強磁性ドメインの誘起に成功したことを示すものであり、電界書込み磁気記録を検証したと言える。

### 3-2. 強磁性・強誘電薄膜の磁気・電氣的パターン化に向けた取り組み

Fig. 6 に、Fig. 2 で示した(111)高配向 BFO 積層膜の BFO の成膜条件を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に BFO を直接成膜した場合の XRD パターンを、および走査型プローブ顕微鏡を用いて測定した薄膜の表面形状像を示す。比較のため、Ta/Pt バッファ層上に成膜した BFO 薄膜の XRD パターンおよび表面形状像も合わせて示した。BFO 薄膜は、(111)高配向バッファ層上では、成膜温度 400°C および VHF プラズマ照射電力密度 0.1 W/cm<sup>2</sup> の条件下において明瞭な結晶を形成するが、非晶質の Si-O 膜上では、同条件で成膜しても(111)

回折ピークも明瞭な結晶粒も見られなかったことから、非晶質を形成することが判る。ここで、ペロブスカイト構造の強磁性・強誘電材料は、その結晶構造が形成されて初めてその機能が発現する。よって、強磁性・強誘電薄膜の薄膜平面内での機能性分布は、下地層の結晶構造の平面分布に対応することが予想され、結晶相と非晶質マトリックス相からなるグラニューラ構造下地層により、強磁性・強誘電相が非磁性・常誘電マトリックス相により磁気・電氣的に分離したパターン構造の実現が期待できる。

Fig. 7 に、熱酸化膜付き Si 基板上に、Cr 基および Ni 基合金(30 nm) / Ru(25 nm) 下地層を成膜した後、SiO<sub>2</sub> マトリックスを有する Co 基強磁性グラニューラ構造薄膜(15 nm)を積層した試料の磁化曲線を示す。Ni 基合金薄膜上に hcp 構造の Ru を成膜することによりそれを(001)配向させ、かつその成膜時のガス圧を高くすることにより結晶粒と結晶粒界との凹凸の差を大きくした<sup>[11]</sup> 結果、hcp 構造の Co 基結晶粒が(001)配向して膜面垂直方向が磁化容易方向となり、かつグラニューラ構造が顕著化した<sup>[12]</sup> ことで、膜面垂直方向に 3 kOe 以上の保磁力を有する強磁性層の形成に成功した。本結果は、本薄膜を下地層として用いることで、強磁

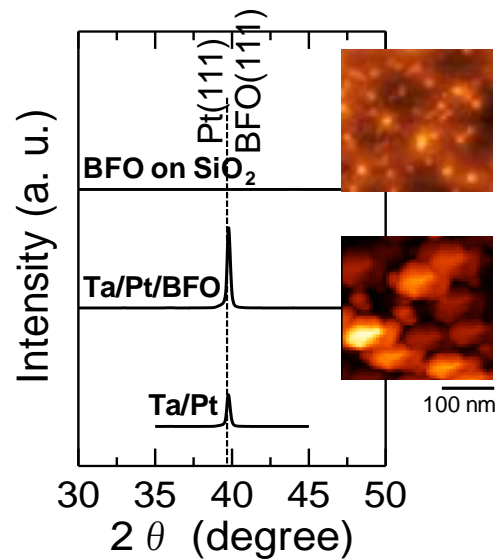


Fig. 6 XRD profiles of BFO film fabricated onto thermally oxidized Si substrate.

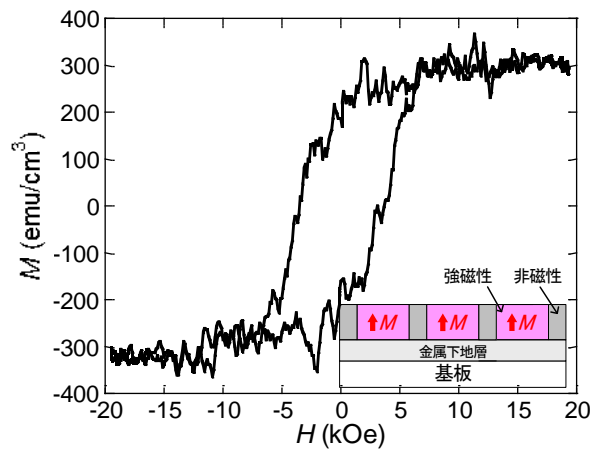


Fig. 7 *M-H* curve of Co-based ferromagnetic film with granular structure.

性・強誘電薄膜の磁気・電氣的パターン構造化を実現し得るのみならず、ペロブスカイト構造の強磁性・強誘電結晶粒をエピタキシャル成長により(111)配向化させながら、強磁性下地層と強磁性・強誘電薄膜との磁氣的交換結合により表面の漏えい磁場を増大させて再生信号を高強度化させることができることを示唆している。

#### 4. まとめ

(111)高配向のバッファ層上に、微弱な高周波(VHF)プラズマを照射しながらスパッタリング成膜を行うことにより、400℃の低温でも、分極方向が膜面垂直である(111)配向の $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  強磁性・強誘電薄膜を非単結晶基板上に作製することに成功した。また、本薄膜において、局所電界印加により強磁性ドメインを誘起させることに成功し、電界書込み磁気記録方式の実現可能性を示した。そして、本薄膜を用いた記録媒体における高信号出力化や高密度記録化を実現する磁気・電氣的パターン構造化を提案し、それを実現する可能性のある強磁性グラニューラー構造下地層の作製にも成功した。

今後は、強磁性グラニューラー構造下地層を用いた強磁性・強誘電積層膜の形成や、高飽和磁化・高保磁力を有する新規強磁性・強誘電薄膜材料の探索を行うことにより、強磁性・強誘電薄膜を用いた電界書込み磁気記録方式の実用化を加速させる予定である。

#### 謝辞

本研究は、(財)インテリジェット・コスモス学術振興財団の支援を受けて行われた。

#### 参考文献

- [1] R.E. Rottmayer, S. Batra, D. Buechel, W.A. Challener, J. Hohlfield, Y. Kubota, L. Li, L. Bin. C. Mihalcea, K. Mountfield, K. Pelhos, C. Peng, T. Rausch, M. Seigler, D. Weller, X.M. Yang, *IEEE Trans. Magn.*, 42-10, 2417 (2006).
- [2] J.G. Zhu, X. Zhu, Y. Tang, *IEEE Trans. Magn.*, 44-1, 125 (2008).
- [3] N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, S. Cheong, *Nature* 429, 392 (2004).
- [4] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.*, 6, 13 (2007).
- [5] Y. Tokura, S. Seki, *Adv. Mater.*, 22, 1554 (2010).
- [6] D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 212907 (2006).
- [7] A. Gautam and V. S. Rangra, *Cryst. Res. Technol.* 45-9, 953 (2010).
- [8] I. O. Troyanchuk, *Neorganicheskie Materialy*, 46-4, 475 (2010).
- [9] Y. Takeda, S. Yoshimura, H. Asano, M. Matsui, *J. Appl. Phys.*, 101, 09J514 (2007).
- [10] S. Yoshimura, H. Kobayashi, G. Egawa, H. Saito, *J. Appl. Phys.*, 109, 07B751 (2011).
- [11] S. Saito, K. Inoue, and M. Takahashi, *IEEE Trans. Magn.*, 47, 3955 (2011).
- [12] S. Hinata, D. Hasegawa, T. Kimura, S. Saito, M. Takahashi, M. Sahashi, *J. Magn. Soc. of Jpn.*, 37-6, 372 (2013).