

電析 CoPt 合金薄膜の構造と磁気特性

荒木大輝¹、園部義明²、高橋有紀子^{1,3}、本多周太⁴、小野輝男⁵、本間敬之^{1,2}
 (1 早大先進理工、2 早大ナノ・ライフ、3 物質・材料研究機構、4 関西大シス理、5 京大化研)

Structures and magnetic properties of electrodeposited CoPt-alloy thin films

Daiki Araki¹, Yoshiaki Sonobe², Yukiko Takahashi^{1,3}, Syuta Honda⁴, Teruo Ono⁵, and Takayuki Homma^{1,2}
 (1 Waseda Univ., 2 Waseda Res. Org. for Nano & Life Innovation, 3 NIMS, 4 Kansai Univ., 5 Kyoto Univ.)

はじめに

高記録密度、高速動作に優れる縦型多値磁壁メモリでは、記録層と呼ばれる、大きな垂直磁気異方性 (PMA) を持つ数 nm 厚の平滑な磁性層が必要である^[1,2]。電解析出法 (電析法) は高アスペクト比な構造を有する本メモリの作製に適しているが、同方法による記録層に適する磁性層の形成は未だ報告されていない^[3]。本検討では結晶核発生と析出速度制御の観点から電析系を最適化することで記録層に適する CoPt 薄膜の作製を試みると共に、その構造と磁気特性を解析した。

実験方法

本検討で用いた電析条件を Table 1 に示す。基板にはスパッタ法で作製した Pt(111)基板 (Ra=0.2 nm) を使用した。また数 nm 厚の CoPt 層を平滑に析出させるため、電析浴の金属塩濃度を低濃度領域で最適化して結晶核発生と析出速度を制御した。作製した薄膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) と極 Kerr 効果測定装置で評価した。また結晶構造を X 線回折法 (XRD) で、表面粗さを原子間力顕微鏡 (AFM) で、断面の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて解析した。

実験結果

電析時間 75 s で作製した CoPt 薄膜の断面 TEM 像を Fig.1 に示す。CoPt 層の膜厚は 5 nm で、EDS より組成は Co₄₇Pt₅₃ (at.%) であった。また HR-TEM 像、電子線回折像、XRD より CoPt 層は fcc (111) 配向し、エピタキシャルに成長したことが示唆された。AFM 測定より膜表面の Ra は 0.4 nm であり、非常に平滑であることが確認された。同試料の磁化曲線を Fig.2 に示す。一軸異方性を示し、磁気異方性定数 K_{eff} は $1.9 \text{ Merg} \cdot \text{cm}^{-3}$ であった。大きな磁気異方性は主に基板との界面に起因すると考えられる。また飽和磁化 M_S は $630 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、保磁力 H_C は 2.4 kOe、核生成磁界 H_n は 2.0 kOe であった。本電析浴系を用いることで、さらに薄い膜厚 1.5 nm 程度の PMA 膜を作製することも確認された。以上より、電析時の析出速度と核発生を制御することで、縦型多値磁壁メモリの記録層に適した構造と磁気特性を有する CoPt 薄膜を作製可能となった。

謝辞

本研究の一部は CREST(No.JR-MJCR21C1)の支援により実施された。

参考文献

- 1) Y. M. Hung et al., J. Magn. Soc. Jpn., **45**, 6-11 (2021).
- 2) S. Honda and Y. Sonobe, J. Phys. D: Appl. Phys. **57**, 325002 (2024).
- 3) T. Huang et al., IEEE Trans. Magn., **59**(11), 1301005 (2023).

Table 1 Electrodeposition conditions

Working electrode	Pt(15 nm)/Ti(5 nm)/SiO ₂ /Si	
Counter electrode	Pt mesh	
Reference electrode	Ag/AgCl	
Temperature	25 °C	
Bath composition	CoSO ₄	1 mM
	H ₂ PtCl ₆	1 mM
	Na ₂ SO ₄	0.1 M
Potential	-650 mV	
Deposition time	20-300 s	

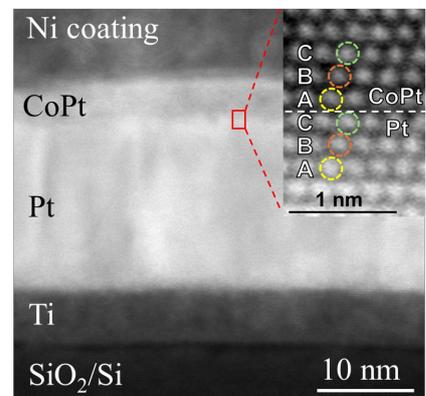


Fig.1 Cross sectional TEM image of the electrodeposited CoPt film

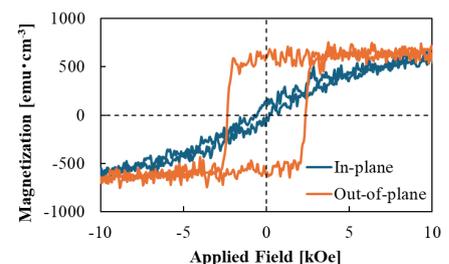


Fig.2 Magnetization curves of the electrodeposited CoPt film.

二浴法により電析された Co-Pt 多層ナノ細線の 作製と磁気特性評価

川名梨央¹, 大口奈都子¹, 斎藤美紀子², 本間敬之^{2,3}, 加藤剛志⁴, 小野輝男⁵, 嶋睦宏¹, 山田啓介¹
(¹岐阜大院自,²早大 ナノ・ライフ,³早大 先進理工,⁴名大,⁵京大化研)

Fabrication and magnetic property analysis of Co-Pt alloy nanowires
with multilayer structure prepared by electrodeposition in dual bath
Kawana Rio¹, Natsuko Ohguchi¹, Mikiko Saito², Takayuki Homma^{2,3}, Takeshi Kato⁴
Teruo Ono⁵, Mutsuhiro Shima¹, and Keisuke Yamada¹
(¹Gifu Univ., ²Res. Org. for Nano and Life Innov. Waseda Univ.,
³Dept. of Appl. Chem. Waseda Univ., ⁴Nagoya Univ., ⁵ICR Kyoto Univ.)

【緒言】 現在、高速動作・高密度・低価格を実現する新しい三次元磁気メモリデバイスの開発が期待されている^[1,2]。この磁気メモリは、磁壁ピン層と磁区層からなる磁性ナノ細線で構成され、細線中の磁壁を電流で駆動させることで記録を行う原理である。磁性ナノ細線の材料として適している物質に Co-Pt 合金が挙げられている。三次元磁気メモリの磁壁ピン層と磁区層には、Co-Pt 合金の組成に依存した層(K_u 値の小さいまたは大きい層)を組み合わせることでメモリデバイスが実現できることが理論計算よりわかっている^[1,2]。昨年度の報告において、Co-Pt 電析溶液の濃度比と電析電位を変化させることで、組成の異なる単層の Co-Pt 合金ナノ細線を作製し、磁気特性を評価することができた^[3,4]。本研究では、二浴法を用いて組成の異なる Co-Pt 合金を組み合わせた Co-Pt 多層ナノ細線を電析法により作製することを目的とした。作製した試料は、各層膜厚を変化させ、その構造および磁気特性を評価した。

【実験方法】 試料は、ポリカーボネート製のテンプレートの細孔に、濃度比の異なる電析溶液(Co : Pt = 25 : 4, 0.25 : 4 [mM])を用いて、二浴電析法により作製した。Fig. 1(a)には、Co-Pt 多層ナノ細線構造の概略図を示す。各試料の作製条件として Co-Pt 合金層の層厚 ($t = 12.5 \sim 500$ nm) を変化させ、各層を 26~368 回積層させた。ナノ細線の結晶構造及び磁気特性を XRD 及び VSM を用いて測定し、微細構造を SEM を用いて観察した。

【結果と考察】 Fig. 1(b)に各試料の XRD 測定結果を示すように、FCC 合金に由来するピークが観測され、EDX 測定結果から、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ と $\text{Co}_{12}\text{Pt}_{88}$ の組成をもつ Co-Pt 細線の形成が確認できた。SEM の結果から、層厚の異なる Co-Pt 多層ナノ細線を確認した。Fig. 1(c)に示すように、 $t = 25, 50$ nm のとき、細線平行方向の保磁力 H_c が垂直方向よりも大きく、磁化反転における異方性を反映する傾向が示された。

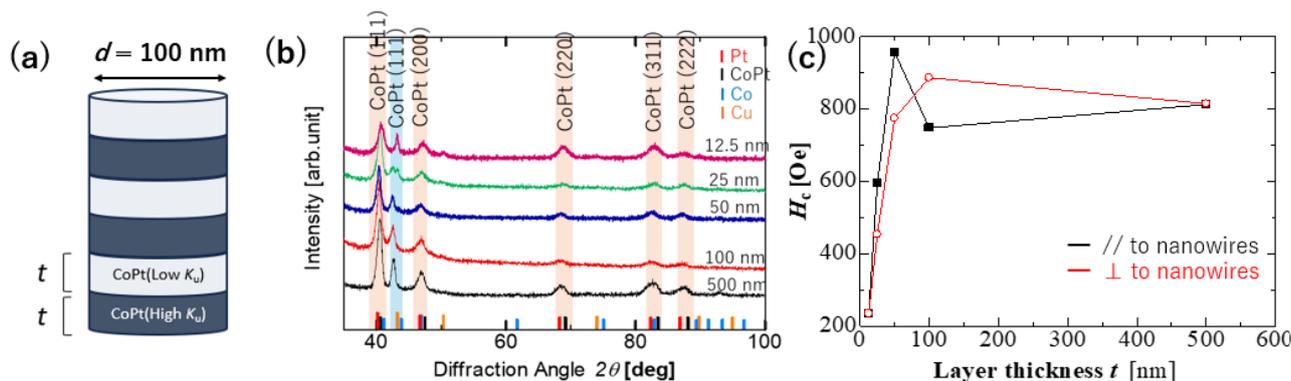


Fig.1 (a) Image of Co-Pt nanowire with multilayer structure. (b) XRD patterns of Co-Pt alloy nanowires with multilayer structure at various t . (c) Coercivity of Co-Pt nanowires with multilayer structure at various t .

参考文献 [1] Y. M. Hung, et. al., *J. Magn. Soc. Jpn*, **45**, 6–11 (2021). [2] S. Honda, Y. Sonobe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 395001 (2022). [3] 大口奈都子 他, 第 47 回日本磁気学会学術講演会 27aC-4. [3] N. Oguchi, et. al., *J. Magn. Mater.* **601**, 172159 (2024).

【謝辞】 本研究は、CREST「3次元磁気メモリの開発」の助成を受けて行われた。

垂直磁界アシスト式および逆磁歪式電磁誘導型振動発電デバイスの 梁材料への適用に向けた 3d 強磁性遷移金属合金厚膜の電解めっき法による形成

中村優太¹・明田俊祐¹・鴨川宏幸^{1,2}・大竹充¹
(¹横浜国大, ²関東化成)

Formation of 3d Ferromagnetic Transition Metal Alloy Thick Films by Electroplating for Application to Beam Material of Perpendicular Magnetic Field Assisted and Inverse Magnetostrictive Electromagnetic Vibration Powered Generators

Yuta Nakamura¹, Shunsuke Aketa¹, Hiroyuki Kamogawa^{1,2}, and Mitsuru Ohtake¹

(¹Yokohama Nat. Univ., ²Kanto Kasei Co., Ltd.)

はじめに 3d 強磁性遷移金属の Fe, Co, Ni からなる合金は代表的な強磁性材料であり, その薄膜は磁気ヘッドや磁気センサなどの様々な磁気デバイスで利用されている. 一方, 良好な軟磁気特性や磁歪特性を持つ厚膜を形成することが出来れば, 近年, 注目されつつある環境発電を行う逆磁歪式¹⁻³⁾や垂直磁界アシスト式⁴⁾の電磁誘導型振動発電デバイスの梁材料としても活用できる可能性がある. そこで, 本研究では, 3d 強磁性遷移金属合金の厚膜を電解めっき法により形成し, 振動発電デバイスへ適用することを目的とした磁気特性の評価を行った.

実験方法 Ni-Fe および Co-Ni 合金の膜形成には, 陽極を Ni 板とし, 陰極を Cu 基板とした電解めっき装置を用いた. Fe-Co 合金の膜形成の際は, 陽極を Fe 板とした. めっき浴中の金属イオンの比率を調整することで, 組成の異なる厚膜を形成した. 膜の組成分析には EDS, 結晶構造解析には XRD を用いた. 磁気特性測定には VSM を使い, メジャーループから飽和磁束密度 (B_s) と保磁力 (H_c) を評価した. また, 垂直磁界アシスト式振動発電における磁束変化挙動を想定し, 垂直磁界アシスト式で印加される面内磁界強度に相当する 25 Oe を最大とするマイナーループ測定を行い, 磁化曲線の傾き (α) を評価した. 磁歪測定には片持ち梁法を用い, 測定したそり量 (ΔS_{sat}) により磁歪特性を評価した.

実験結果 形成した Ni-Fe および Fe-Co 合金厚膜の結晶構造を Fig. 1(a)に示す. Ni-Fe 合金では, Ni リッチ組成では fcc 相, Fe リッチ組成では bcc 相となることが分かる. 一方, Fe-Co 合金では, Fe から 80 at. % Co 付近までの幅広い組成で bcc 相となっている. B_s と H_c の組成依存性をそれぞれ Fig. 1(b)と(c)に示す. B_s に関しては Fe-Co 合金で高い値を示し, H_c に関しては Ni-Fe 合金が低い値を示した. また, Fig. 1(d)に示す α についても Ni-Fe 合金の方がより広い組成範囲で大きな値となることが分かった. 良好な軟磁気特性を示す Ni-Fe 合金は, 垂直磁界アシスト式において, より多くの磁束変化量が得られ, 高出力化に繋がることを予想される. Fig. 1(e)には ΔS_{sat} を示す. Fe-Co 合金でより大きな ΔS_{sat} が得られており, 逆磁歪式で要求される特性のひとつは満たしていることが分かる. 当日は, Co-Ni 合金の結果も含めて報告を行う.

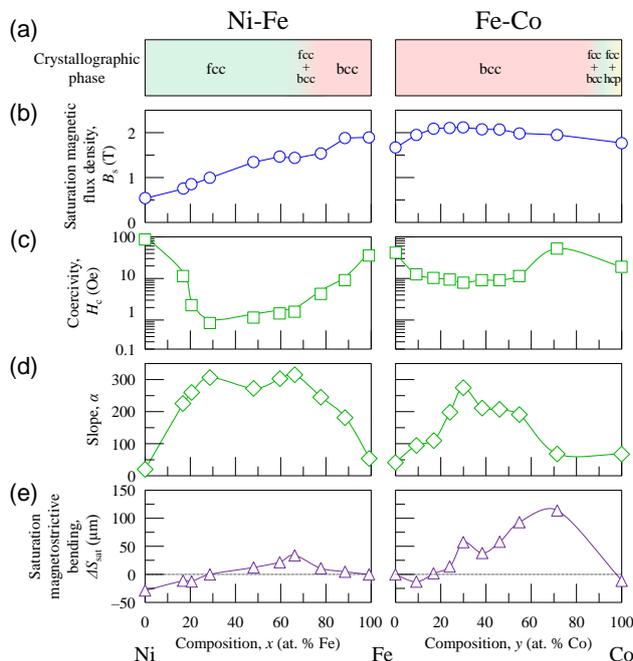


Fig. 1 Compositional dependences of (a) crystallographic phase, (b) saturation magnetic flux density, (c) coercivity, (d) slope of minor loop, and (e) saturation magnetostrictive bending measured for Ni-Fe and Fe-Co alloy thick films.

- 1) T. Ueno and S. Yamada: *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2407 (2011).
- 2) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda, and T. Ueno: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2505204 (2014).
- 3) 長内史也, 栢修一郎, 石山和志: 平成 31 年電気学会全国大会論文集, p. 146 (2019).
- 4) 大竹充, 川井哲郎, 二本正昭「発電装置」特願 2022-086851 / 特開 2023-174153 (2022).

3d 強磁性遷移金属合金厚膜をめっきした梁材料を用いた 垂直磁界アシスト式および逆磁歪式電磁誘導型振動発電デバイス

中村優太¹・明田俊祐¹・鴨川宏幸^{1,2}・大竹充¹
(¹横浜国大, ²関東化成)

Perpendicular Magnetic Field Assisted and Inverse Magnetostrictive Electromagnetic Vibration Powered Generators
Using Beam Materials Plated with 3d Ferromagnetic Transition Metal Alloy Thick Films
Yuta Nakamura¹, Shunsuke Aketa¹, Hiroyuki Kamogawa^{1,2}, and Mitsuru Ohtake¹
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Kanto Kasei Co., Ltd.)

はじめに 3d 強磁性遷移金属合金の厚膜は、垂直磁界アシスト式¹⁾や逆磁歪式²⁻⁶⁾の電磁誘導型振動発電デバイスの梁材料として活用できる可能性があり、その発電性能は梁材料の各種磁気特性に大きな影響を受けることが考えられる。しかしながら、これまでデバイスに適用されている梁材料は、 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ ^{2,3)}、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ⁴⁾、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ⁵⁾、 Fe-Si ⁶⁾、 Fe-Si-B ⁷⁾などの薄板や薄帯であり、材料の磁気特性と発電特性の相関は限定的にしか明らかになっていない。そこで、本研究では、電解めっき法により同一条件下で Cu 基板上に組成を系統的に変化させることにより形成した Ni-Fe、Fe-Co、Co-Ni 合金の厚膜を垂直磁界アシスト式および逆磁歪式の梁材料として適用し、各種磁気特性と発電特性の関係を調べた。

実験方法 磁性体梁材料として、Ni-Fe、Fe-Co、Co-Ni 合金厚膜を電解めっきした Cu 板 (50 mm × 10 mm × 300 μm) を用いた。長手方向の端から 10 mm の部分を固定することで、梁材料を片持ちの状態にし、検出用コイル (抵抗: 1.2 kΩ, 巻数: 8000 回, 最内径: 12 mm × 16 mm, 全長: 40 mm) 内に挿入して、梁のみを加振機で強制振動させて、コイルの出力波形をオシロスコープで観察することにより発電特性を評価した。このとき、ヘルムホルツコイルを用いて、垂直磁界アシスト式では梁材料に対して垂直方向に、逆磁歪式では梁材料の長手方向に、バイアス磁界を印加した。

実験結果 Ni-Fe および Fe-Co 合金厚膜をめっきした梁を用いた際の、垂直磁界アシスト式における最大ピーク電圧の組成依存性を Fig. 1(a) に示す。Ni-Fe 合金では最大 6.6 V、Fe-Co 合金では最大 0.9 V の出力電圧が観察された。逆磁歪式における最大ピーク電圧の組成依存性を Fig. 1(b) に示す。Ni-Fe 合金では最大 0.9 V、Fe-Co 合金では最大 0.4 V となり、いずれの方式においても Ni-Fe 合金の方がより大きな出力が得られることが分かった。ファラデーの電磁誘導の法則により求めた磁束密度変化量 (ΔB) の組成依存性を Fig. 1(c) に示す。いずれの方式においても、Ni-Fe 合金の方が大きな ΔB となっていることが見てとれる。磁束密度の最大変化量は飽和磁束密度 (B_s) の 2 倍と考えられるため、 $2B_s$ に対する ΔB の比から、材料本来の特性を利用できているかを評価した。その組成依存性を Fig. 1(d) に示す。Fe-Co 合金では、最大でも 20% 程度に留まっており、本来の高い B_s が利用できていないことが分かった。一方で、Ni-Fe 合金は B_s が小さくても、優れた軟磁気特性を持つため、本来に近い特性が発揮できていることが分かった。Fe-Co 合金は軟磁気特性の改善により、更なる高出力化に繋がる可能性があることが示唆された。当日は、Co-Ni 合金を用いた場合の結果も報告する。

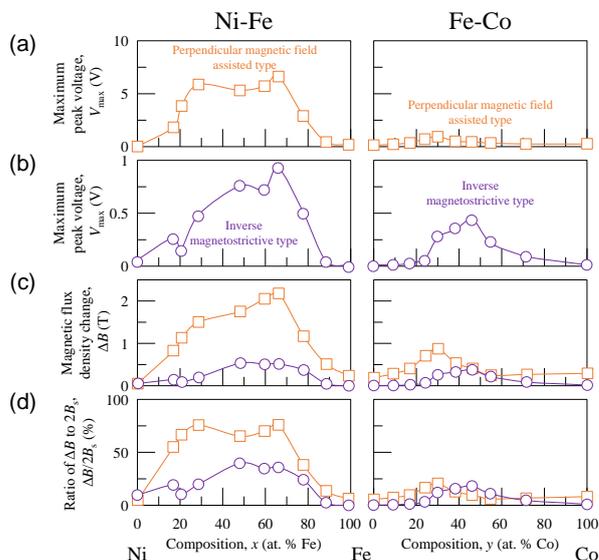


Fig. 1 Compositional dependences of (a) maximum peak voltage, (b) magnetic flux density change, (c) ratio of magnetic flux density change to double saturation magnetic flux density.

- 1) 大竹充, 川井哲郎, 二本正昭「発電装置」特願 2022-086851 / 特開 2023-174153 (2022).
- 2) T. Ueno and S. Yamada: *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2407 (2011).
- 3) S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda, and T. Ueno: *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 2505204 (2014).
- 4) S. Yamaura, S. Makino, N. Kimura, M. Yokoyama, T. Kubota, and Y. Furuya: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **42**, 127 (2017).
- 5) Z. Yang, K. Nakajima, R. Onodera, T. Tayama, D. Chiba, and F. Narita: *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 073902 (2018).
- 6) T. Okada, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa, and T. A. Yamamoto: *Mater. Trans.*, **62**, 1798 (2021).
- 7) 長内史也, 栢修一郎, 石山和志: 平成 31 年電気学会全国大会論文集, p. 146 (2019).

ヒータ援用ホットカソード RF スパッタ法による MgO 薄膜の成膜速度の高速化機構の考察

○山田 航太^{a)}, 宮崎 大輝^{a)}, 加藤 絢^{b)}, 鈴木 浩明^{c)}, 大泉 武司^{c)}, 田河 育也^{b)},
小川 智之^{a)}, 斉藤 伸^{a)} (^{a)}東北大学, ^{b)}東北工業大学, ^{c)}アリオス)

Mechanism of high-speed RF sputtering of MgO thin films by heat-assisted hot cathode method

○Kota Yamada^{a)}, Daiki Miyazaki^{a)}, Aya Kato^{b)}, Hiroaki Suzuki^{c)}, Takeshi Ohizumi^{c)},
Ikuya Tagawa^{b)}, Tomoyuki Ogawa^{a)}, and Shin Saito^{a)}

(^{a)}Tohoku Univ. , ^{b)}Tohoku Institute of Technology Univ. , ^{c)}Arios Inc.)

はじめに 酸化物や窒化物絶縁体薄膜の形成は、半導体メモリ、磁気記録・スピントロニクスデバイス等の先端電子デバイスを実現する上で必須な基盤技術である。特に高い耐熱性、熱伝導特性、電気絶縁性、2次電子放出能を有する MgO はその特長を活かして様々なデバイスで重要な機能を担っている。MgO の成膜技術としては、高密度・高密着性の観点から RF マグネトロンスパッタリング法が好適であり、成膜速度を一般の金属材料程度まで高速化することが期待されている。MgO 薄膜の高速成膜方法としては、カソード水冷による冷却を抑制してターゲット素材を高温化するホットカソード法¹⁾が知られている。この手法は RF 放電中の Ar⁺イオン衝撃によりターゲット素材を昇温させるものである。我々はこの方法をさらに発展させ、従来冷却する仕様となっているカソード内にヒータを導入してターゲット素材を昇温するヒータ援用ホットカソード法を開発し、MgO の成膜速度をさらに高速化できることを示した。このように MgO については、ターゲット素材を高温化することが高速成膜に極めて有効であることが明白であるが、本手法の他材料への適用優位性を示すためには、高速成膜の原理が高温下での昇華現象なのかスパッタリング現象の促進なのかを明らかにする必要がある。そこで本研究ではヒータと RF イオン衝撃の 2 種のターゲット素材の加熱方法で異なるターゲット素材の温度分布を作り出し、対面する基板への着膜の膜厚分布とを比較することで、成膜速度の高速化の起源を考察した。

実験結果 Fig. 1 に開発したヒータ援用加熱カソードの模式図を示す。高温ヒータ加熱と RF 放電との両立のために、部材の高耐熱化とヒータ回路への RF 重畳の抑制の対策を施し、130 mm ϕ MgO ターゲットの表面温度 550 °C (ヒータ電流: 20 A) を達成した。成膜するには基板ターゲット間距離を極力縮め 35 mm とし、カソードに RF 電力を 1000 W 投入した。ターゲット素材にはスパッタ中に熱応力差によって素材体積が不揃いに破断することを防ぐため、10 mm 角チップをモザイク状に敷き詰めて用いた。Fig. 2 にヒータ加熱を援用したホットカソード放電成膜時の (a) ターゲット温度分布と (b) 膜厚分布を示す。温度分布は概して中心付近が高温化するが、チップの熱膨張によりセンターチップは周囲のチップとの間に隙間ができ温度が上がらないために、双峰状となっている。双峰高温部はエロージョンよりも内側であった。ヒータ電流の増大により、低温部と高温部の温度差が増大し双峰状のプロファイルは増強した。一方膜厚分布は中心対称のガウシアン状であり、ヒータ電流を増大してもガウシアンプロファイル自体は変わらなかった。温度上昇に対して膜厚分布プロファイルが変わらないことから、MgO の支配的な成膜機構はスパッタリング現象、すなわちエロージョン部位が高温化し、素材のスパッタ率が増大したことに起因すると考えられる。

参考文献 1) M. Terauchi et al., *J. SID*, 16/12, 1995, (2008).

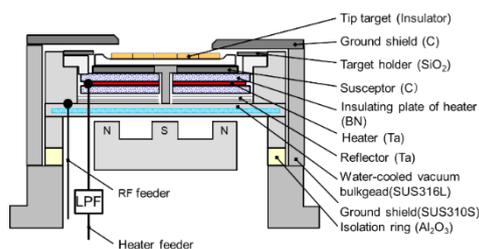


Fig. 1 Schematic of heater-assisted hot cathode.

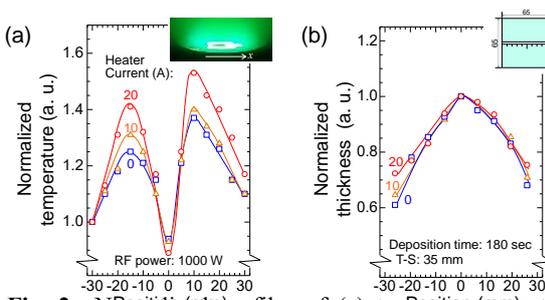


Fig. 2 Normalized profiles of (a) temperature on the target surface, and (b) film thickness with heat-assisted hot cathode RF sputtering.