

# ダマシン法によるナノ磁性体埋め込み構造の作製と 非線形磁気光学効果

佐藤勝昭, 清水伸一郎, 手塚智之, 石橋隆幸, 森下義隆, 額額明伯 (東京農工大学)

## Fabrication of Embedded Nano Magnetic Structures Using Damascene Technique and Characterization by Nonlinear Magneto-Optical Effect

Katsuaki Sato, Shin-ichiro Shimizu, Tomoyuki Tezuka, Takayuki Ishibashi, Yoshitaka Morishita and Akinori Koukitu (Tokyo University of Agriculture and Technology)

### Abstract

We have been fabricating patterned permalloy structures with nanometer dimension embedded in silicon substrate using the damascene technique with a help of an electron beam lithography. Arrays of square, rectangular, circular and cross-shaped patterns of sub-micrometer size are prepared. Depth of the embedded patterns is 150 nm. Patterned area is as large as 4 mm × 4 mm. Magnetic measurements elucidated that larger patterns show in-plane magnetization, while smaller ones show perpendicular magnetization. Second harmonic generation (SHG) with four-fold symmetry was observed in the structured materials. Magnetic response in SHG was observed in the square dot array pattern.

キーワード：磁性体微細構造、ダマシン法、電子線リソグラフィ、パーマロイ、形状磁気異方性、非線形磁気光学効果  
(Magnetic nano structures, damascene technique, electron beam lithography, permalloy, shape magnetic anisotropy, nonlinear magneto-optical effect)

### 1. はじめに

最近、高密度の磁気ストレージ開発の進展に伴いパターンメディア<sup>1)</sup>など、サブミクロン、ナノメートル領域の微細磁性体に関心が寄せられている。また、磁壁幅以下の磁性体のスピン構造は単純ではなく、磁性体の種類、形状、アスペクト比などによっても変化することが知られている<sup>2)</sup>。スピン構造を知る手段としては Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG)方程式による理論計算が用いられるが<sup>3)</sup>、ナノ領域の微細磁気構造の観測手段は必ずしも確立していない。

サブミクロン領域の磁性体の微細加工技術については、集束イオンビーム(FIB)を用いた加工、電子ビーム(EB)を援用したリフトオフ技術、電子ビームを援用したダマシン法などが知られている。集束イオンビームによる直接エッチングは数  $\mu\text{m}$  の範囲の比較的小規模な加工に適している。VSM による磁気評価や光学的評価などのためには、数 mm におよぶ広い範囲にわたって多数の磁性体微細構造を作ることが要請されるが、この目的に FIB は適していない。mm サイズの広範囲の加工技術としては、EB 描画で作成したマスクを用いて磁性体を直接エッチング加工するリフトオフ法と、EB 描画によるマスクを用いて微細加工した基板に磁性体を埋め込むダマシン法が知られている。

本研究ではこのダマシン法を用いたパーマロイの微細加工を行う。この方法では化学機械研磨(CMP)によって埋め込み構造を作製するため表面が平坦化されているため、

磁気力顕微鏡(MFM)による観察において、リフトオフ法のようなトポグラフ信号による虚画像の形成を抑制することができる。また、散乱が少ないので光学測定にも適する。

パーマロイは軟質磁性を示し磁気記録材料としては適さないが、飽和磁束密度  $B_s$  が大きく、磁気異方性が小さいという特徴があるので、微細化による形状磁気異方性効果を検証するための格好の材料である。

この報告では、さまざまな形状の磁性体埋め込み構造のダマシン法による作製を試み、VSM, MFM による評価を行い、さらに表面状態に敏感といわれる非線形光学効果による評価を行った結果を報告する。

### 2. ダマシン法による磁性体微細構造の作製<sup>4)</sup>

図1はEBを用いたダマシン法によるパーマロイパターン配列作製のプロセスフローを示している。磁性体埋め込み基板としてこの研究では Si(100) ウェハを用いた。図に沿って述べる。

- ① まず、ドライエッチング耐性に優れた EB レジスト(日本ゼオン ZEP-520)を 5000 rpm の回転速度でスピコートする。レジストの膜厚は 300 nm である。
- ② このレジスト膜を 160°C にて 20 分間プリバークしたのち、電子線描画装置(日本電子 JBX-5000SH)を用いて EB 露光を行いさまざまなパターンを描画した。描画したパターンは、正方形( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ )、長方形( $300\text{ nm} \times$

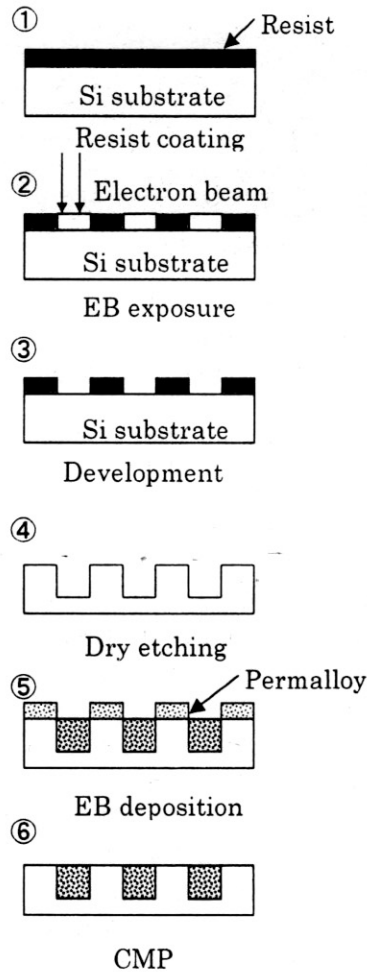


図1 ダマシン法によるパーマロイ加工プロセス  
Fig.1 Fabrication process of a permalloy dot array patterned by damascene technique

100 nm)、円形(100 nm 径)、十字計(幅 200 nm 長さ 3 $\mu$ m および幅 100 nm、長さ 1.5 $\mu$ m)であった。露光領域は 3 mm $\sim$ 4 mm 平方であった。

- ③ 露光したレジストは、ZED-N50 (ノルマル-アミルアセテート)を用いて現像した。
- ④ このレジストをマスクとしてプラズマエッチングを実施した。エッチングガスには CF<sub>4</sub> を用いた。エッチングが等方的に進行することによるアンダーカットを防ぐためにエッチング時間の最適化を行い、毎分 0.1 $\mu$ m のレートが最適であることを明らかにした。レジストはアセトン超音波洗浄によって剥離した。
- ⑤ パーマロイ膜の作製法として当初スパッタ法を試みたが壁面に成長するため王冠状になり、良質の埋め込み構造を作製できなかった。壁面成長を防ぐため電子ビーム蒸着法で成膜した。
- ⑥ 最後に、ピットの周辺部に付着したパーマロイ膜を化学機械研磨法(CMP)によって除去した。CMP 剤にはスラ

リー(フジミ Glanzox SP-15.)を含む pH 調整されたアルカリ溶液を用いた。

## 2. 微細構造作製結果と磁化特性

図 2 には、作製した微細構造の一例として、300 nm  $\times$  100 nm 長方形ドットの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。広い範囲にわたって均一に磁性体配列が形成されていることが確認された。また、図 3 に示す断面 SEM 写真より、均一にしっかりと埋め込まれていることが確認された。典型的な磁性体の深さは 150 nm であった。原子間力顕微鏡(AFM)を用いた観察では、RMS 10 nm 以下になっている。技術力の向上により、RMS 2-4 nm 程度のものも得られている。

現在のところ、安定に作製できるピットの最小寸法は 100 nm 程度である。

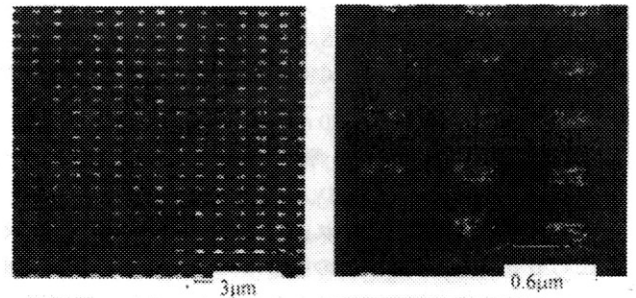


図2 パーマロイ長方形ドット(300 nm $\times$ 100 nm)のSEM像 (右図は、左図の拡大)

Fig. 2 SEM image of the fabricated rectangular dot array of permalloy. (Left figure is the magnified picture of the right figure.)

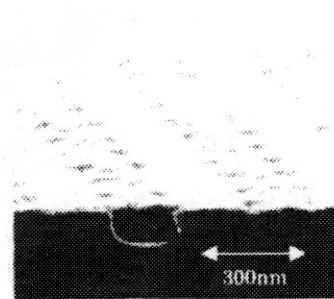


図3 長方形パーマロイドット埋め込み構造のSEM写真。磁性体の埋め込みが確認される。

Fig. 3 Cross-sectional SEM image of a rectangular permalloy array structure.

作製した微細構造全体としての磁気特性は、試料振動型磁力計 (VSM) を用いて測定した。作製した微細構造の加工領域のサイズが 3-4 mm 平方と広いこと、および、埋め込み深さが 150nm と比較的深いことにより VSM を用いて測定することが十分可能であった。

この結果、1 辺の長さ  $L=1\mu\text{m}$ 、厚さ  $d=150\text{ nm}$ (アスペクト比  $d/L=0.1$ )の正方形パターンの配列では、磁化容易軸は面内にあり、面内の保磁力  $H_c$  は 60 Oe と小さく、残留磁化を飽和磁化で割った残留磁化比( $M_r/M_s$ )も 0.2 と小さいことがわかった。

ドットの寸法を小さくしていくと、磁化の面直成分が強くなり、直径 100 nm、厚さ 150 nm の円柱( $d/L=1$ )では、明瞭に面直磁化特性を示した。面直方向の  $H_c$  は 100 Oe、反磁界補正後の  $M_r/M_s$  は 0.8 に達した。4 mm 正方に均一に形成されたとして見積もった  $M_s$  は約  $1700\text{ emu/cm}^3$  という大きな値を示した。

### 3. 磁気力顕微鏡(MFM)による観察

AFM/MFM 測定は、セイコーインスツルメンツ製 SPI 3800N 型プローブ顕微鏡システムを用いて、室温、空気中で外部磁界なしで測定した。使用した MFM チップとしては CoCr 系磁性体を厚さ 80 nm コートしたものをを用いた。

図 4 には、 $1\mu\text{m}$  平方、厚さ 150 nm の正方形パターン配列(パターン間隔 300 nm)の AFM および MFM 像を示す。明瞭な環流磁区構造が見られ、プロペラ状に彎曲した磁壁近傍の磁極が見られる。この構造は、Garcia らによって報告された磁気構造と類似している<sup>5)</sup>。彼らはこの湾曲が MFM 探針からの洩れ磁界の影響であるとしているが、隣接するドットで彎曲方向が対称であることから、何らかの静磁的相互作用がドット間に働いているのではないかと考えられる。

一方、300 nm × 100 nm の長方形パターン配列(パター

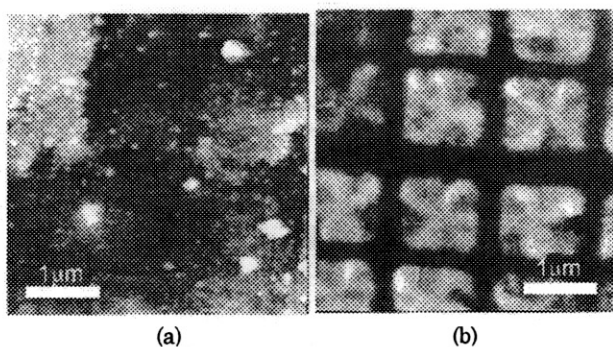


図 4  $1\mu\text{m}$  平方正方形パターン配列の(a)AFM および (b)MFM 像

Fig.4 (a)AFM images and (b)MFM image of arrays of square dots of  $1\mu\text{m}$  in dimension.

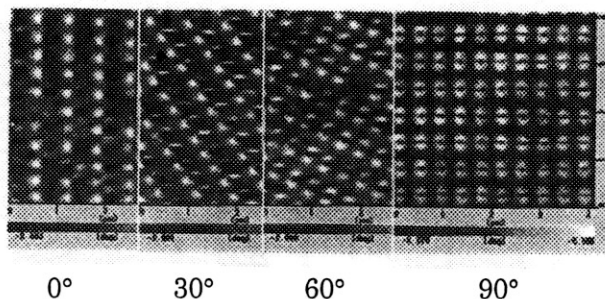


図 5 長方形パターン配列(300 nm × 100 nm、厚さ 150 nm、パターン間隔 300 nm)の MFM 像のチップ走査方向依存性。

Fig. 5 Tip-scan direction-dependence of MFM images in rectangular pattern array (300 nm × 100 nm in area, 150 nm in thickness, aligned with 300-nm mutual separation)

ン間隔縦横とも 300 nm)では、図 5 に示すように、プローブの走査方向によって異なる MFM 像が得られ、プローブの影響を受けていることが明らかになった。使用した装置の MFM 測定モードでは、はじめに探針を 2nm くらいの高さで走査して試料の凹凸の情報を記憶し、次に探針を 80 nm 付近に浮上させ、凹凸を補正しながら磁気力を測定する。おそらく、第 1 ステップで探針を近づけたとき探針の磁極からの洩れ磁界の影響を受けて磁気整列するものと思われるが、第 2 段階での磁気力測定の時点では不規則化せず、磁極方向がそろえあっている領域が存在するので、磁性微細構造間になんらかの静磁的相互作用が働いているのではないかと考えられる。

MFM 探針の影響を抑えるため、セイコーインスツルメンツ社において開発された低磁気モーメントチップを備えた MFM 装置<sup>6)</sup>を用いて真空中で測定した長方形ドットの AFM および MFM 像を図 6 に示す。MFM 像には、ドット内で白黒の磁極が打ち消しあうような磁気構造が観測されている。ドット間の静磁的相互作用については確認できな

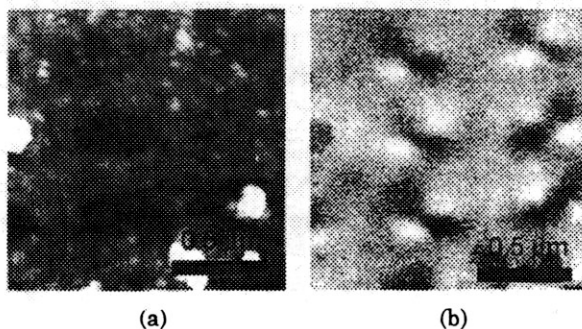


図 6 低モーメントチップを用いた MFM 測定結果(a) AFM トポ像、(b) MFM 像(走査方向：上から下)

Fig.6 (a) AFM image and (b) MFM image measured using a low moment tip.(Scan direction: downward)

かった。

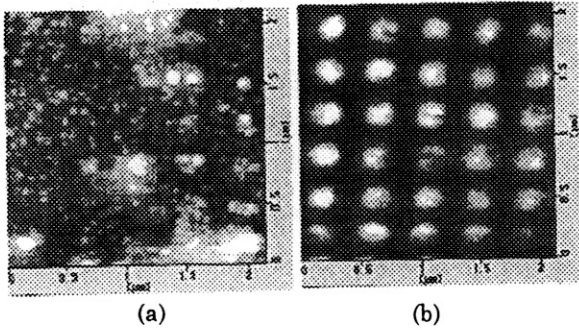


図 7 円柱ドット配列(100 nm 径、厚さ 150 nm)、  
間隔 300 nm の(a) AFM 像と(b) MFM 像  
Fig. 7 (a) AFM and (b) MFM images of circular  
cylinders of 100 nm in diameter, 150 nm in height  
and aligned with a separation of 300 nm

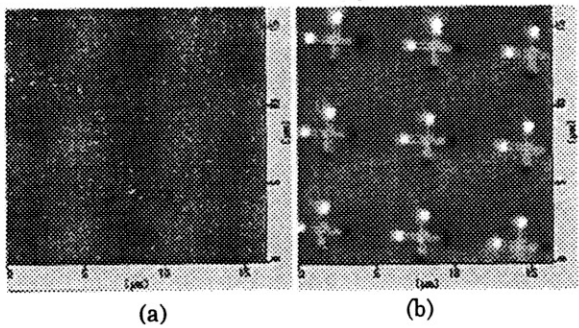


図 8 十字形パターン配列(十字の長さ 3 μm、棒の  
幅 200 nm、パターン間隔 300 nm の(a) AFM 像と  
(b) MFM 像  
Fig. 8 (a) AFM and (b) MFM images of cross-  
shaped pattern array (3 μm in length, 200 nm in  
bar-width, aligned with pattern separation of  
300 nm)

円柱ドット配列では、VSM 観測結果より、初磁化状態では白黒ドット像の数が拮抗すると予想されたが、図 7(b)に示すように初磁化状態でも全体がほぼ同一極性にそろった磁気像が見られた。直径 100 nm の円柱ドットは単磁区構造になっていると考えられるが、ドット間は静磁的に弱く結合しているものと考えている。

最後に、図 8 に、長さ 3 μm、幅 200 nm の十字形状配列(パターン間隔 300 nm)の AFM および初磁化状態での MFM 像を示す。十字の端部に明瞭な磁極が見え、すべてのパターンの磁極の向きがそろっていることが明らかになった。また、十字パターンの中心部にはボルテックス状の構造が見られる。スピン方向の分布は、場所的に面内、面直入り交じった複雑な構造になっていると推測される。これの理解のために、現在、LLG 方程式によるマイクロマグネティックな解析を進めつつある。

#### 4. 非線形光学効果

ここからは多少観点を变えて、非線形光学光学効果を用いて微細構造を観察した結果について述べる。我々は、以前に、MgO 単結晶上にエピタキシャル成長した Fe/Au 人工格子において、非線形光学効果の 1 種である第 2 高調波発生(SHG)の研究を行い、試料を回転したときの SHG パターンが Fe/Au 試料の結晶配列を反映した明瞭な 4 回対称を示すこと、磁気飽和に十分な面内磁界の符号を変化させると、4 回対称パターンが回転することなどを報告し<sup>7)</sup>、この現象が非線形感受率テンソルの結晶対称性による成分と磁気対称性にもとづく成分の交差項によって説明できることを明らかにした<sup>8)</sup>。

我々は、前項までに述べたような手法で得られたメソスコピックな人工配列構造の対称性が、原子レベルの結晶対称性と同様の効果をもたらすのではないかと考え、作製した磁性微細構造の非線形光学効果を測定した。

光源としては、半導体レーザ励起固体 SHG レーザをポンプ光とするモードロックチタンサファイアレーザを用いた。ベレック補償子と偏光子を通して試料に入射角 45°で照射し、出射光は青色フィルタを通して SHG 光を選択し、フォトマルに導いた。信号はフォトンカウンティング法でカウントした。装置の詳細は、以前に述べた<sup>9)</sup>。

はじめに、埋め込みに使用した Si(001)ウェハ自身の SHG 応答を測定した。Si は中心対称があるため、電気双極子起源の SHG はバルクにおいては期待できない。実際、観測された SHG 信号は、中心対称性を持たない GaAs の 8000 分の 1 程度の小さな値しか示さなかった。

次に、Si(001)ウェハを EB リソグラフィによって微細加工した(磁性体を埋め込む前の)長方形ピット配列の SHG パターンを図 9 に示す。SHG 信号強度は加工前の信号に比べ 4 桁近く大きい。試料回転の際の方位角の基準としては長方形パターンの長手(以下、便宜上 x 軸と称す)方向を 0°にとっている。Pin, Sin の記号は入射偏光がそれぞれ P, S であることを示す。一方、Pout, Sout は検出側の偏光がそれぞれ P, S であることを示す。どの偏光配置においても明瞭な 2 回対称パターンが観測されている。Pin-Pout 配置では、SHG 方位角依存パターンの対称軸は長方形ドットの x 軸方向にあるが、他の偏光配置では x 軸あるいは y 軸(長方形の短軸方向)から傾いている。

微細加工によって Si 表面に生じた反転対称性の破れによって強い SHG が生じたと解釈される。レーザスポットの径は 50 μm 程度あるので、8000 個程度のドットが含まれ、巨視的構造の対称性が非線形感受率テンソルに反映して 2 回対称パターンが生じたものと考えられる。定量的な解析は今後の理論的考察に待たねばならない。



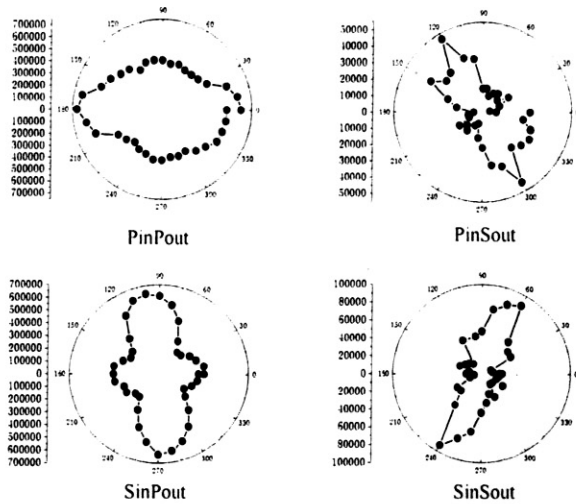


図 9 磁性体を埋め込む前の長方形ピット配列の SHG 信号の方位角依存性  
 Fig. 9 Azimuthal angle dependence of SHG pattern from the rectangular pit array without embedded permalloy

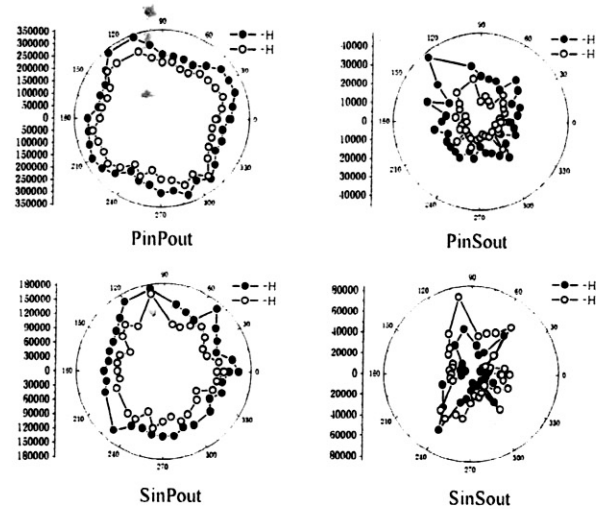


図 11 パーマロイを埋め込んだ正方形パターン配列の SHG 信号方位角依存性と磁界方向変化  
 Fig. 11 Magnetic field effect on azimuthal dependence of SHG signal from the square dot array with embedded permalloy

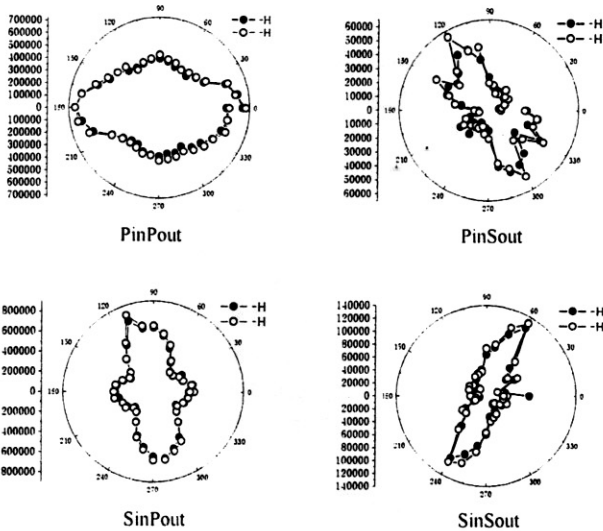


図 10 磁性体を埋め込んだ長方形ピット配列の SHG 信号の方位角依存性と磁界依存性  
 Fig. 10 Magnetic effect of azimuthal angle dependence of SHG pattern from the rectangular pit array with embedded permalloy

長方形ピット配列構造に磁性体を埋め込んだ後、SHG の方位角依存性を測定した結果を図 10 に示す。このように SHG パターン形状は全く変化しなかった。また、3kOe の磁界を面に印加しその向きを変化させてもパターンに全く変化がなかった。このことは、Si ウェハーに作られたパターンのみが SH 光の発生に寄与していると考えられる。

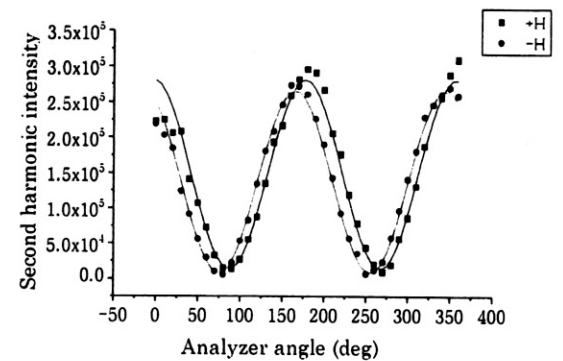


図 12 磁性体正方形パターン(1 $\mu$ m 平方)配列における磁気 SHG 強度の検光子角依存性(S 偏光入射の場合)  
 Fig. 12 Analyzer angle-dependence of SHG intensity from the square dot array of 1  $\mu$ m in dimension for S polarization incidence

図 4 に示した 1 $\mu$ m 平方の磁性体正方形パターン埋め込み配列構造において、磁界中で SHG の測定を行った結果、図 11 に示すように Pin-Pout 配置で明瞭な 4 回対称の方位依存性が見られたほか、明確な SHG 強度の磁界依存性が見られた。

SHG 強度の方位角依存パターンの磁界依存性は、しばしばレーザー光強度の時間的変動や試料の加熱による変動などが加わるため、再現性に乏しいことがある。これに対して、検光子角を回転したときの SHG 強度変化は、レーザー光変動などの影響を受けにくいので、非線形磁気光学効果を確認する手段として信頼性がある。図 12 は 1 $\mu$ m 平方の

正方形ドット配列における正負の磁界に対する SHG 強度の検光子角依存性である。この曲線を正弦波でフィットし、位相差の 1/2 から非線形カー回転角を求めることができる。この結果正方形ドットの非線形カー回転角として 6° という値が得られた。この方法で、長方形ドット、円形ドットの非線形カー回転角を見積もったが、有意な値は得られなかった。

磁気誘起 SHG(=MSHG)効果は、磁化が面内にある場合にのみ大きい値をもつことが知られる。一辺 1 $\mu$ m の正方形パターンの場合、磁化の面内成分が大きいため MSHG が観測されたが、これより小さな長方形や円形のパターンにおいては磁化が面直に向いているため MSHG が観測できなかったのではないかと考えている。もっと浅いピットに磁性体を埋め込めば、面内磁化をもつため、MSHG が強くなるのではないかと予想している。

また、CMP 研磨による磁性体最表面の損傷や酸化などによっても磁気誘起効果が抑制される可能性がある。

## 5. まとめと今後の課題

磁性体微細構造をダマシン法によってシリコンウェハーに埋め込む技術を確認した。現在までのところ、加工可能な最小の寸法は 100 nm である。

一辺 1 $\mu$ m の正方形パターン配列のスピンの構造は、45° 磁壁をもつ環流磁区構造で、面内に磁化を持つ磁壁付近には漏洩磁界による彎曲が見られた。厚さが 150 nm と正方形の一辺の長さ比べ小さいので、アスペクト比が小さく、面内磁化が有利となったものと考えられる。この微細構造では非線形磁気光学効果が観測された。非線形カー回転角は 6° であった。

300 nm  $\times$  100 nm の長方形ドットは、面内より面直に異方性を示し、複雑なスピン構造を示し、MFM 観察では探針から漏洩磁束の影響が強いため、正確な磁気構造が判定できないことが明らかになり、低モーメントチップの使用が有効であることを示した。MFM 像は微細パターン間の静磁的相互作用が無視できないことを示唆した。磁性体を埋め込まないピット配列でも非線形光学効果の方位依存性が観測された。磁性体を埋め込んでも非線形磁気光学効果は観測できなかった。

100 nm の直径を持つ円柱ドット配列では、MFM から垂直配向した単磁区構造であることが示唆された。SHG 強度の方位角依存性は、明確な 4 回対称が得られ、構成パターンの対称性ではなく配列の対称性を反映することが明確に示された。

十字形パターンにおいては 2 つの棒が交差する部分に環流磁区構造らしき構造が見られた。

今後は、得られたスピン構造を LLG 方程式を用い、マイクロマグネティクスで説明することをめざしたい。また、パターン間の静磁的結合を見積もるため、間隙の異なるパターン配列を準備したい。また、アスペクト比によって形状異方性が変化する様子を、実験的・理論的に迫る予定である。非線形磁気光学効果についても磁気異方性との関係について系統的な研究を行う必要がある。

## 謝辞

低モーメントチップによる MFM 像観測をご指導頂いたセイコーインスツルメンツの山岡武博氏に感謝する。

本研究は、東京農工大学 21 世紀 COE プログラム「ナノ未来材料」プロジェクトの一環として行っている。

## 参考文献

- 1) S.Y. Chou, M.S. Wei, P. R. Krauss and P.B. Foscher: "Single-domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/in.<sup>2</sup> density for ultrahigh density quantum magnetic storage", J. Appl. Phys. Vol.76, No.10, pp.6673-6675 (1994)
- 2) C. A. Ross, S. Haratani, F. J. Castaño, Y. Hao, M. Hwang, M. Shima, and J. Y. Cheng, B. Vo" geli, M. Farhoud, M. Walsh, and Henry I. Smith: "Magnetic behavior of lithographically patterned particle arrays", J. Appl. Phys. Vol. 91, No.10, pp.6848-6853
- 3) A. Hubert and Rudolf Schäfer: Magnetic Domains, Chap. 3, Sec. 3.2.7, p. 148, Springer, Berlin (1998)
- 4) T. Matsumoto, T. Tezuka, T. Ishibashi, Y. Morishita, A. Koukitsu and K. Sato: "Fabrication and magnetic characterization of embedded permalloy structures", Trans. Magn. Soc. Jpn., Vol. 3, No. 3, pp.103-107 (2003)
- 5) J.M. Garcia, A. Thiaville, J. Miltat, K.J. Kirk, J.N. Chapman and F. Alouges: "Quantitative Interpretation of Magnetic Force Microscopy Images from Soft Patterned Element", J. Appl. Phys. Vol. 79, No. 5, pp. 656-658 (2001)
- 6) T. Yamaoka, K. Watanabe, Y. Shrakawabe, and K. Chinone: "High-Sensitivity, High-Resolution Magnetic Force Microscopy System", J. Magn. Soc. Jpn. Vol. 27, No. 4, pp. 429-433 (2003) (in Japanese)
- 7) K. Sato, S. Mitani, K. Takanashi, H. Fujimori, A. Kirilyuk, A. Petukhov and Th. Rasing: "Nonlinear magneto-optical effect in Fe/Au superlattices", J. Magn. Soc. Jpn. Vol.23, No.1-2, pp. 352-353 (1999)
- 8) K. Sato, A. Kodama, M. Miyamoto, A.V. Petukhov, K. Takanashi, S. Mitani, H. Fujimori, A. Kirilyuk and Th. Rasing: "Anisotropic Magnetisation-Induced Second Harmonic in Fe/Au Superlattices", Phys. Rev. B, Vol. 64, pp. 184427-1~10 (2001)
- 9) A. Kodama, M. Miyamoto, K. Sato, S. Mitani, K. Takanashi and H. Fujimori: "Characterization of interfaces in [Fe(xML)/Au(xML)] superlattice by means of nonlinear magneto-optical effect", J. Magn. Soc. Jpn. Vol. 24, No. 4, PP. 383-386 (2000) (in Japanese)

原稿受付日

平成 15 年 10 月 1 日