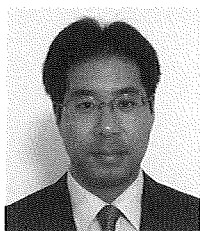


新規な規則合金および磁化配列を有する磁気抵抗薄膜による 医療用微小磁気ビーズの検出

Detection of nano-scale magnetic beads for medical application using magnetoresistive multilayer
with a new ordered alloy and magnetization configuration

1091025



研究代表者

秋田大学大学院 工学資源学研究所 准教授

吉 村 哲

【研究の目的】

次々と新種が生まれいつ猛威を振るうかも知れないウイルスの検出や、難病予防の研究における DNA 等の検出技術は、我々人間社会の安全確保には必要不可欠である。微小な生体物質の検出を行う方法の1つとして、それらに磁気ビーズ（生体物質への親和性が高い分子がコーティングされている微小磁石）を吸着させ、その磁気ビーズを磁界センサーで検知する方法が行われている。より最先端な生体研究には、より微小な生体物質の検知が可能、つまり超微小な磁気ビーズの検出が可能な、高感度・高出力超微細磁気センサーの開発が求められている。

本研究では、ナノメートルサイズの超微小磁気ビーズの検出が可能な磁気センサーの実現を目的として、種々の規則合金を用いた新規な磁化配列を有する磁気抵抗積層膜の作製を行った。本センサーの動作原理を図1および以下に記す。

1. ビーズが磁化していない場合、磁化固定層である L_{10} 規則構造を有する合金薄膜は膜面垂直方向に磁化しており、そして磁化自由層である L_{21} 規則構造を有するフルホイスラー合金薄膜は膜面内方向に磁化しており、磁化方向に大きな角度差が存在するため、磁気抵抗は大きい（積層膜を流れる電流が小さい）。2. ビーズが磁化し、その漏れ磁界により磁化自由層の磁化方向が膜面垂直方向へと変化する。3. 上下磁

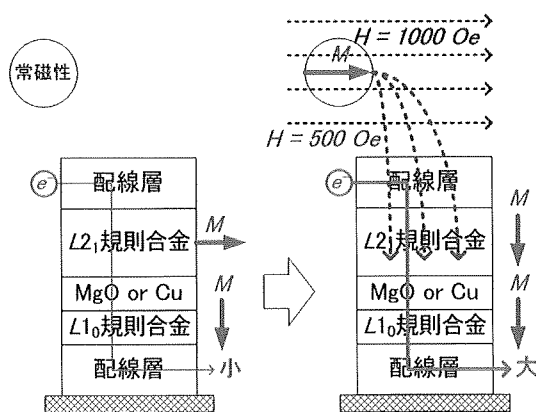
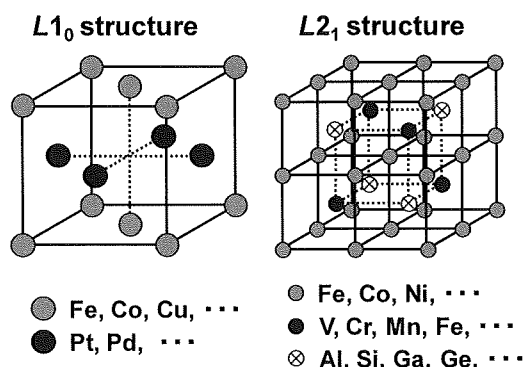


図1 超微小磁気ビーズの検出用磁気センサーの模式図

性層の磁化方向が平行化して磁気抵抗が減少する（積層膜を流れる電流が増大する）。4. 積層膜を流れる電流の変化を読み取ることで、ビーズの存在を認識できる。

本センサーにおいて、上記のような動作が効率的に行われるためには、磁化固定層の磁化方向は外部磁界の有無に係わらず変化させない、その一方で磁化自由層の磁化方向は膜面垂直方向に向き易くさせる、磁気抵抗変化率を大きくする、などの課題を解決しなければならない。そして、各薄膜の形成において、生産に適したプロセスで実現しなければならない。

図2に、 L_{10} 規則構造および L_{21} 規則構造の模式図を示す。原子が規則的に配列することにより特長的な物性を示し、 L_{10} 型規則合金は、 c 軸（(001) 配向した薄膜では膜面垂直）方向

図2 L₁₀型およびL₂₁型規則構造を有する合金の模式図

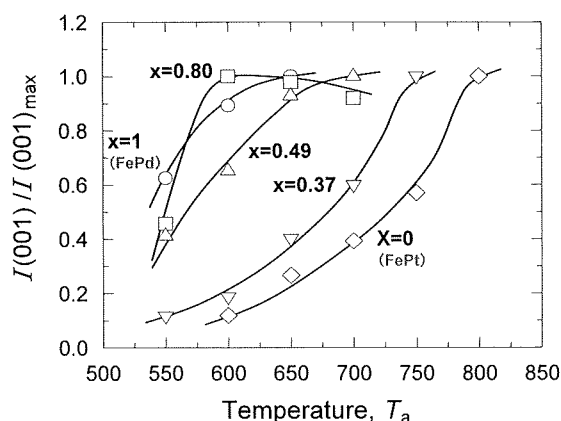
に大きな異方性磁界を持つ材料が多く、L₂₁型規則合金は、スピン分極率が高い材料が多いことが知られている。それぞれの代表的な材料として、FePt, Co₂MnSi などがある。これらを使用することにより、磁化固定層の磁化方向は膜面垂直方向から変化しない、磁気抵抗変化率が大きい、ことがそれぞれ期待される。しかしながら、これら既存の材料を用いた場合には、飽和磁化値が大きいために磁化自由層の磁化方向が膜面垂直方向に向きにくいこと (Co₂MnSi)、規則原子配列化のための熱処理温度が高く生産に適さないこと (FePt, Co₂MnSi)、が課題として残る。

本研究では、これらの課題を解決し得る材料を新規に開発し、そしてそれらの薄膜を生産に適したプロセスで作製する手法を開発することを目的とした。

〔研究の内容、成果〕

1. L₁₀型規則合金について

前述の通り、L₁₀型のFePt薄膜は、異方性磁界が極めて大きいものの、規則原子配列化のための熱処理温度が高いことが問題である。ここで、L₁₀型のFePd合金バルクは、FePt合金バルクに対して、異方性磁界は1/4程度と小さいものの、L₁₀構造からfcc構造への変態温度、融点が、それぞれ500℃、200℃程度低いことから、FePd薄膜において、規則原子配

図3 Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜における X 線回折ピーク (規則格子線) 強度の熱処理温度依存性

列化のための熱処理温度がFePt薄膜よりも低いことが期待される。

そこで本研究では、(001) 配向のL₁₀型Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜を作製し、その規則原子配列化のための熱処理温度、ならびに異方性磁界について調べた。

図3に、MgO(100) 単結晶基板上に作製したFe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜 (10 nm) における、X線回折装置により測定した (001) 規則格子からの回折強度比の、薄膜成膜後の熱処理温度 (T_a) 依存性を示す。各熱処理温度の回折強度は、熱処理条件が最適化されて高い規則度を有する同一組成の試料における (001) からの回折強度で規格化されている。ここで、いずれの薄膜も、MgO(001) 単結晶基板上にエピタキシャル成長して (001) 配向していることを確認しており、回折強度比が高いほど、規則度が高いことを意味する。いずれの組成の薄膜も、熱処理温度の増大に伴い規則原子配列化が進行するが、FePt薄膜の場合は高い規則度を得るために800℃程度の熱処理が必要であるのに対し、Ptに対するPd置換量の増大に伴い高い規則度を得るための熱処理温度が低下し、FePd薄膜の場合は600℃程度の熱処理で高い規則度が得られることが判った。

以上より、Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜において、Pd置換量の増大により、規則原子配列化のための

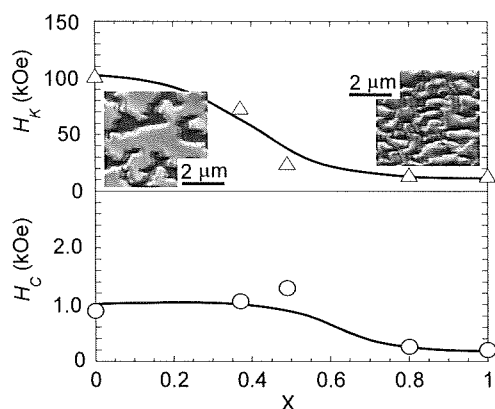


図4 Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜における異方性磁界および保磁力の組成依存性

熱処理温度が減少し、Pd 置換量が 50 at% において約 150°C 程度、Pd 置換量が 100 at% において最大 200°C 程度低減できることが判った。

図4に、(001) 配向した Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜における異方性磁界 (H_k) と保磁力 (H_c) の、Pt に対する Pd 置換量依存性を示す。図中に、FePt, FePd それぞれの薄膜の直流消磁状態の磁区構造も併せて示す。いずれの薄膜においても熱処理条件は最適化されており、規則度は 0.8 程度であった。異方性磁界は Pd 置換量の増大に伴い、102 kOe から 14 kOe へとほぼ単調に減少した。保磁力もおおよそ同様の傾向を示し、2.0 kOe から 0.3 kOe まで減少した。また、FePd 薄膜の磁区サイズは、FePt 薄膜の場合に比較して小さい傾向を示しており、これは異方性磁界の相違によるものと考えられる。尚、最も異方性磁界の小さい FePd 薄膜においても磁区サイズは 1 マイクロメートル近くあり、これは磁気ビーズ用磁界センサーサイズに対して十分に大きいため、素子化された磁気抵抗積層膜の Fe(Pd_xPt_{1-x}) 磁化固定層の保磁力は異方性磁界と同程度になることが期待される。

ここで、本磁気抵抗積層膜の磁化固定層に求められる磁気特性は、磁気ビーズからの漏れ磁界程度では磁化方向が変化しないこと、安定的に膜面垂直方向に磁化すること、などが要求され、20 kOe 以上の異方性磁界を有していれば

十分であると考えられる。以上より、異方性磁界の観点から、磁化固定層用材料として、Pd 置換量が 50 at% 以下の Fe(Pd_xPt_{1-x}) 薄膜が適していることが判った。

以上の検討により、Fe(Pd_{0.5}Pt_{0.5}) は、高い異方性磁界の維持、および規則原子配列化のための熱処理温度を FePt に対して 150°C 程度の低減が可能であり、本磁気抵抗積層膜の磁化固定層に適していることが判った。

2. L2₁ 型規則合金について

前述の通り、L2₁ 型の Co₂MnSi 薄膜は、スピント分極率が高いものの、飽和磁化値が大きいために磁化自由層に用いた場合に磁化方向が膜面垂直方向に向きにくいこと、規則原子配列化のための熱処理温度が高いことが問題である。ここで、新規に開発した L2₁ 型の Fe₂(Mn,Cr)Si 合金は、Co₂MnSi と同様に高いスピント分極率を有しながら、Co₂MnSi 合金に対して、飽和磁化値は 1/3 程度と小さいことが理論的に予測されている。よって、Fe₂(Mn,Cr)Si 薄膜は、磁化方向が膜面垂直方向に向き易く磁化自由層に適することが期待される。しかしながら、規則原子配列化のための熱処理温度は高いままであることが懸念される。

ここで、本合金の規則構造は、本来は室温において安定に形成されるものである。それにも拘わらず実現されない要因は、薄膜を形成しようとする原子が平衡状態になる前に運動エネルギーを失うためである。失った運動エネルギーを熱エネルギー（熱処理）で補うことにより、薄膜を構成する原子が平衡状態になり、規則構造が実現される。よって、この失った運動エネルギーを熱エネルギー以外のものでも補うことが可能となれば、規則構造化のための熱処理温度を低減できることが期待される。

そこで本研究では、Fe₂(Mn,Cr)Si 薄膜成膜中における薄膜へのプラズマ（エネルギー）照射を行い、規則構造化のための熱処理温度を低減することを試みた。

図5に、本実験で用いた薄膜作製装置（スパッタリング法）の模式図を示す。スパッタリングカソード2基（スパッタリングターゲット）は真空装置内で切り替え可能で計11元、基板ステージ1基に対して、DC電源、RF（13.56 MHz）電源、VHF（40.68 MHz）電源の接続を切り替えることが可能である。本薄膜作製装置の最も特長的な点は、スパッタリング成膜中に、基板ステージにVHFバイアスもしくはDCバイアスを印加できることである。これにより、基板ステージ付近にプラズマを励起したり電位を制御することが可能で、薄膜表面に制御された運動エネルギーを有するプラズマ（イオン）を照射することが可能となる。

図6に、成膜中にVHFプラズマ照射を行わない一般的な場合と、VHFプラズマ照射を行った場合の、成膜後の熱処理温度に対するFe-Mn-Cr-Si薄膜の飽和磁化値を示す。基板

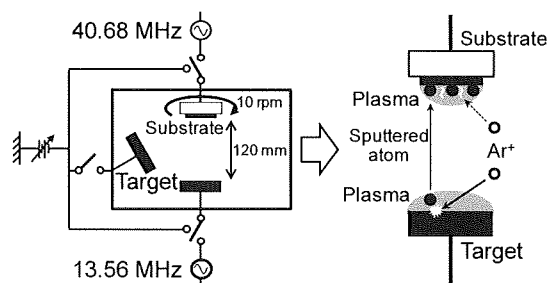


図5 薄膜作製装置およびVHFプラズマ照射の模式図

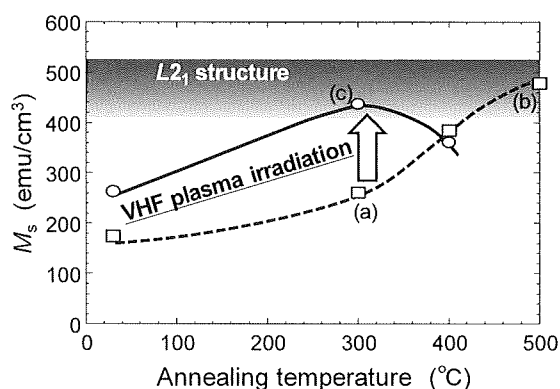


図6 VHFプラズマ照射を用いて作製したFe-Mn-Cr-Si薄膜の磁気特性

にはMgO（100）単結晶基板を用い、成膜は室温で行った。作製したFe-Mn-Cr-Si薄膜の組成は $\text{Fe}_{52}(\text{Mn}_{60}\text{Cr}_{40})_{24}\text{Si}_{24}$ であった。ここで、本Fe-Mn-Cr-Si薄膜は、原子が規則配列構造を形成していない場合は磁性を持たず、規則化して初めて強磁性を示し、完全規則化したときの飽和磁化値は、理論上 525 emu/cm^3 である。VHFプラズマ照射を行わない場合、熱処理温度の上昇に伴い、Fe-Mn-Cr-Si薄膜の飽和磁化値は単調に増大し、 500°C において約 480 emu/cm^3 が得られた。このことは、熱処理温度の上昇に伴い、Fe-Mn-Cr-Si薄膜の規則原子配列化が進行したことを意味する。この変化の傾向および高規則化に必要な熱処理温度が 500°C 程度であることは、強磁性フルホイスラー合金薄膜においては一般的なことである。これに対し、成膜中にVHFプラズマ照射を行った場合、熱処理温度が 300°C においても高い飽和磁化値が得られた。このことから、成膜中のVHFプラズマ照射により、Fe-Mn-Cr-Si薄膜の規則原子配列化のための熱処理温度を 500°C から 300°C へと低減することに成功したと言える。

以上より、規則原子配列構造を有する高機能薄膜の高品位化を、生産プロセスに適用可能な温度で実現できることを示した。

[今後の研究の方向、課題]

超微小磁気ビーズ用磁気センサーを実現するためには、高い機能を有する磁性材料の開発およびその薄膜を高品位に作製する成膜技術の確立が必要不可欠である。これまで述べてきたように、本研究で作製した $\text{Fe}(\text{Pd}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})$ 薄膜および $\text{Fe}_2(\text{Mn,Cr})\text{Si}$ 薄膜が、そしてVHFプラズマ照射成膜プロセスが、これらに適していると言える。今後は、これらの薄膜材料および成膜プロセスを用いて磁気抵抗積層膜を形成し、本センサーの実現を目指す。

[成果の発表, 論文等]

- 1) S. Yoshimura et al.,: "Perpendicular magnetic anisotropy and ordering temperature of $L1_0$ -Fe (Pd, Pt) thin films for high", 11 th Joint MMM-Intermag Conference, Washington, DC, USA, January 19 (2010)
- 2) S. Omiya, S. Yoshimura et al.,: "Control of magnetic anisotropy field of (001) oriented $L1_0$ -Fe(Pd_xPt_{1-x}) films for MRAM application", 2 nd ISAMMA, Sendai, Japan, July 14 (2010)
- 3) S. Yoshimura et al.,: "Reduction of $L2_1$ ordering temperature for Fe₂(Mn,Cr)Si alloy films by VHF plasma irradiation", 2 nd ISAMMA, Sendai, Japan, July 14 (2010)