

## ECR スパッタ法を用いた Co-Cr 垂直磁気異方性膜の作成

— 成膜室内の磁界分布による磁氣的微細構造の制御 —

山本 節夫、佐藤 王高、栗巢 普揮、松浦 満、前田 安\*、廣野 滋\*\*

山口大学工学部、\*NTT 基礎研究所、\*\*NTT 境界領域研究所

## 要旨

電子サイクロトロン共鳴マイクロ波プラズマを利用したスパッタ成膜法 (ECR スパッタ法) を用いて、Co-Cr 垂直磁気異方性膜を作成した。成膜室内の磁界分布をミラー磁界からカスプ磁界へと変えることによって、成膜中に基板を照射するイオンの加速電圧を変化させ、Co-Cr 垂直磁気異方性膜の磁氣的な微細構造に及ぼす影響について調べた。その結果、20 V 以下のイオン加速電圧となるカスプ磁界においては、粒内に Co リッチと Cr リッチの組成分離が強く進行した微細な磁氣的構造を持つ Co-Cr 膜が得られることがわかった。

## 1. はじめに

Co-Cr 垂直磁気異方性膜は、次世代の超高密度磁気記録媒体として実用化に向け研究開発が進められている<sup>1)</sup>。Co-Cr 膜は一般的に、結晶粒内で強磁性の Co リッチ領域と非磁性の Cr リッチ領域に組成分離を起こした微細構造となっており、このことが高い記録分解能をもたらす主要因となっている<sup>2,4)</sup>。よりいっそうの記録分解の向上と媒体ノイズの低減を実現するには、Co-Cr 垂直磁気異方性膜の磁氣的微細構造を高度に制御できる媒体作成技術を確立することが必要である。

ところで最近、著者らは電子サイクロトロン共鳴マイクロ波プラズマを利用したスパッタ法 (ECR スパッタ法)<sup>5)</sup>を用いて、Co-Cr 垂直磁気異方性膜の作成を行っている。これは、ECR スパッタ法は、通常用いられている平行平板型のスパッタ法と比較して、① 1~2 桁ほど低いガス圧でも放電が可能、② プラズマ生成室と成膜室が分離した構造であるために、プロセスパラメータの独立制御が可能、③ 基板を照射するイオンのエネルギーを低エネルギー (数 eV~数十 eV) 領域で制御可能、④ 基板への高エネルギー粒子の飛来が少ない、などの特徴を持っているためである。この中で、基板へのイオンの照射は、スパッタされた原子の基板上での表面拡散、核形成・成長へ影響を及ぼすことが確認されており<sup>6)</sup>、Co-Cr 膜の組成分離構造を制御する上で重要なパラメータであることが予想される。

これまでに著者らは、ECR スパッタ法で Ar スパッタガス圧およびターゲット-基板間距離という二つのパラメータによって基板を照射するイオンのエネルギーを制御でき、イオンの加速電圧を低く設定した場合に明瞭な組成分離構造が発現することを見出した<sup>7-11)</sup>。ただし、Ar スパッタガス圧とターゲット-基板間距離の二つのパラメータで制御できるイオンの加速電圧の下限は、著者現有の装置では 20V 程度であった。基板を照射するイオンの加速電圧をさらに下げてエネルギーを低領域側に拡張する方法として、成膜室内における磁界分布を変えることで 20V 以下のイオン加速電圧を実現することを今回初めて試みた。

本報告では、ECR スパッタ装置の成膜室内の磁界分布を変化させた場合に、Co-Cr 膜の磁氣的微細構造に及ぼす影響について調べた結果について述べる。

## 2. 実験方法

図 1 に本研究で使用した ECR スパッタ装置 (株) アフティ製、AFTEX-3400U) の断面図を示す。ECR スパッタ装置の主要部はプラズマ生成室と成膜室で構成され、両室の間には円筒形のターゲットが配置されている。基板は電氣的にフローティングされた状態で、成膜室内に置かれている。プラズマ生成室内には、メインコイルによって 875 Gauss の磁界が印加され、この中に 2.45 GHz のマイクロ波が導入される。

この磁界とマイクロ波の組み合わせによって電子がサイクロトロン共鳴を起こすことによって高密度のプラズマが生成される。主コイルで作られたプラズマ生成室内の磁界は成膜室側に行くとき徐々に発散し

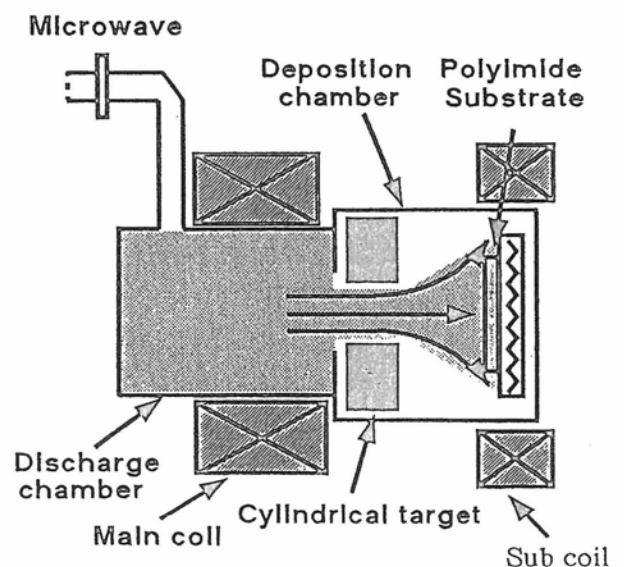


図 1 ECR スパッタ装置のプラズマ生成室および成膜室の断面図。

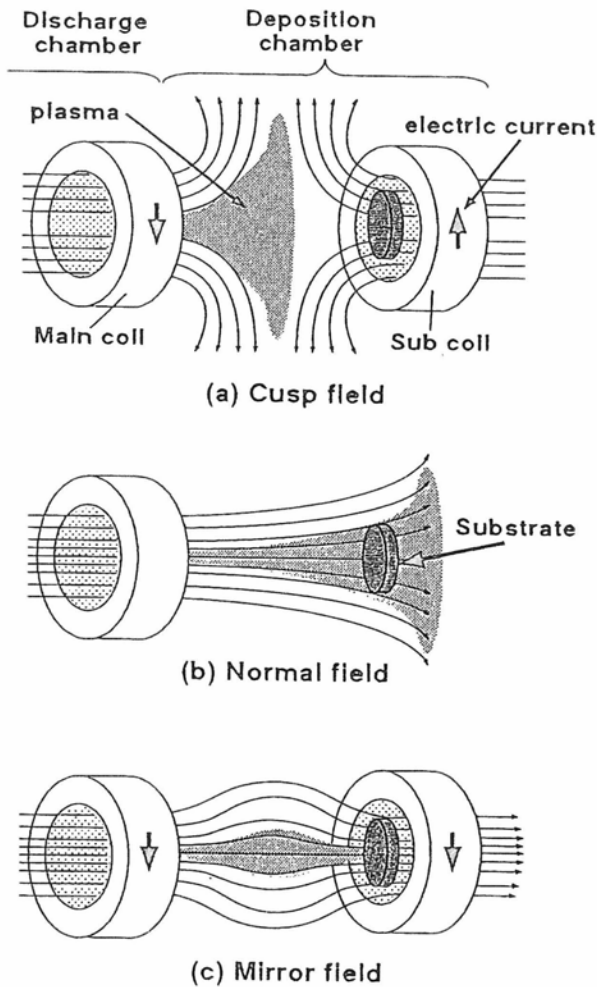


図2 磁界分布による成膜室内のプラズマ分布の違い (模式図)

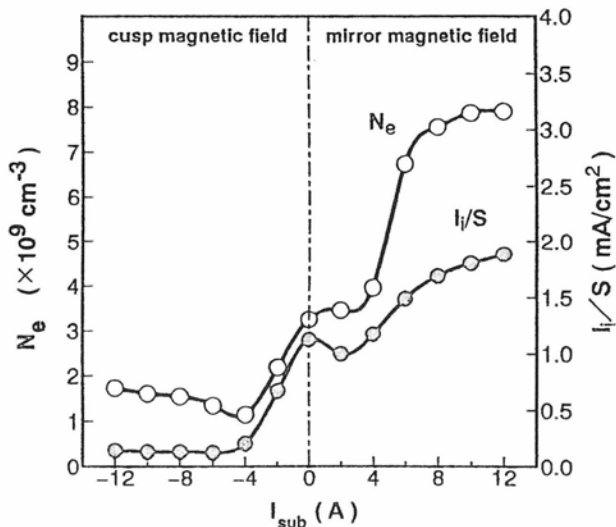


図3 磁界分布によるプラズマ中の電子密度  $N_e$  およびイオン電流密度  $I_i/S$  の変化。

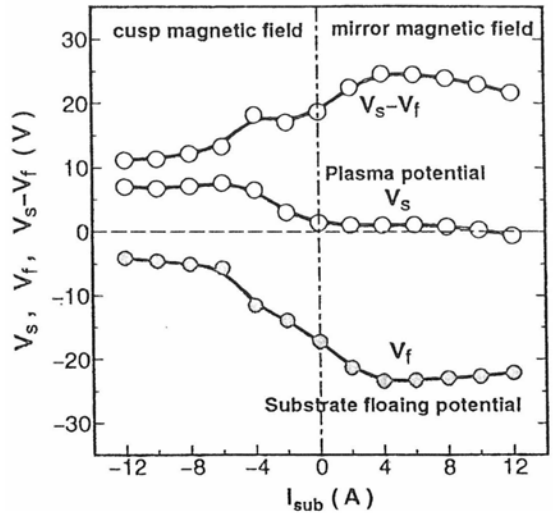


図4 磁界分布によるプラズマ電位  $V_s$ 、基板電位  $V_f$ 、イオン加速電圧  $V_s - V_f$  の変化。

ていく。プラズマ中の電子はこの磁界勾配に沿って移動していき、同時にイオンも同じ方向に移動(両極拡散)する。このように ECR スパッタ法では、基板は成膜中にイオンの照射を受ける構造となっている。今回、成膜室内の磁界分布を制御するために基板位置に新たに補助コイルを設置した。補助コイルに電流をながしていない状態 ( $I_{sub}=0A$ ) では磁界は自然に発散する磁界分布となる(以下、ノーマル磁界と称する)。補助コイルに電流を流してメインコイルと同極性の磁界を発生させることで、プラズマ生成室から成膜室にかけていったん発散しはじめた磁界が基板付近で再び収束する、いわゆる”ミラー磁界”分布を実現した。これと反対に、メインコイルと逆極性の磁界を発生させると、ターゲットと基板の空間で磁界が発散する”カusp磁界”を実現した。

本実験で使用した円筒形ターゲットのサイズは、高さ 40mm、外径 100mm、厚み 5mm で、組成は Co80-Cr20at%である。ターゲットには-200V の電圧を印加し、ターゲットへの投入電力は 200W である。基板には厚み 30  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを使用し、成膜中の基板温度は 170°C に設定した。Ti など結晶配向を制御するための下地膜は一切設けずに Co-Cr のみの単層膜構成とした。Ar スパッタガス圧 ( $P_{Ar}$ ) とターゲット-基板間距離 ( $D_{T,S}$ ) は、筆者らの以前の研究によって強い組成分離構造が観察された  $8 \times 10^{-2} \text{Pa}$  と 230mm に設定した。また、補助コイルに流す電流 ( $I_{sub}$ ) は-8 A から+8A の範囲で変化させ、カusp磁界が実現される場合を負の電流と定義した。

作成した Co-Cr 膜の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。組成分離については、その構造は化学エッチングを行った Co-Cr 膜の表面を高分解能 SEM によって観察することで、組成分離の強さはスピネコーによる  $^{59}\text{Co}$  の核磁気共鳴 (NMR) で評価した。NMR での評価は 4.2K の温度

で実施した。また、Co-Cr 膜の平均的な組成は、ICP 質量分析により評価した。プラズマの状態は、円板形シングルプローブをプラズマ中に挿入して得られた電流-電圧特性を解析して、プラズマ電位  $V_s$ 、基板電位  $V_f$  などのプラズマパラメータを求めることで把握した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 基板へのイオン照射

図 2 は、成膜室内の磁界分布によって成膜室内のプラズマの分布が変化する様子を模式的に示したものである。図の左側にはプラズマ生成室が位置し、そこからプラズマが磁力線に沿って基板側に引き出される。同図(a)に示すカusp磁界の場合には、磁力線は基板の手前でチャンパー壁に向かう。このときプラズマ生成室からのプラズマ流は磁界が発散している位置（いわゆるラインカuspの位置）で発散する。その結果、基板に流入するイオンの密度は、補助コイルに電流を流さない(b)のノーマル状態に比べて小さくなる。これに対して同図(c)のミラー磁界の場合には、磁力線はプラズマ生成室と基板間の空間で一旦広がり、基板に近づくとつれて再び収束する。この場合には磁界分布を反映し、基板近くで密度の高いプラズマ流が存在する。

このように磁界分布を変化させたときのプラズマ状態を、シングルプローブ法により定量的に調べた。図 3 に、基板表面位置でのプラズマの電子密度  $N_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) とイオン電流密度  $I_i/S$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) の磁界分布依存性を示す。カusp磁界分布からノーマル磁界分布さらにミラー磁界分布へと変化させていくと、プラズマの電子密度、イオン電流密度の両者とも大きく増加する傾向が見られた。このことは、磁界分布をカusp磁界状態からミラー磁界状態へ変えていくと基板付近のプラズマ密度が増加していることをあらわしている。図 4 に、プラズマ電位  $V_s$  と基板電位  $V_f$  の磁界分布依存性を示す。カusp磁界状態からミラー磁界状態に変化させていくと基板電位は負の方向に増大した。これは、ミラー磁界状態になるほど基板への電子の流入が増したためである。一方この基板電位の変化と比較して、プラズマ電位の減少は小さかった。同図には、プラズマ電位  $V_s$  と基板電位  $V_f$  の差、すなわち  $V_s - V_f$  の磁界分布依存性を示す。プラズマ中の正イオン (Ar イオン、Co イオン) はこの  $V_s - V_f$  という電圧で加速された運動エネルギーをもって基板に衝突する。よって以後、 $V_s - V_f$  のことをイオン加速電圧と呼ぶことにする。磁界分布をミラー磁界分布からカusp磁界分布へと変えていくと、イオン加速電圧は 23V から 11V に減少した。したがって、カusp磁界分布で成膜する場合には、基板はエネルギーの小さなイオンの照射を受けることになる。

#### 3.2. 磁気特性の磁界分布依存性

図 5 に垂直方向抗磁力  $H_{c\perp}$  と垂直磁気異方性磁界  $H_k$  の磁界分布依存性を示す。 $H_{c\perp}$  は、磁界分布をミラー磁界からカusp磁界へと変化させると増加傾向を示し、 $I_{\text{sub}} = -4\text{A}$  で最大値を示した。 $H_k$  も同様な傾

向を示した。

図 6 に飽和磁化  $M_s$  の磁界分布依存性を白丸で示す。ミラー磁界からカusp磁界に変化させると飽和磁化は大幅に増加した。この変化量は、通常の平行平板型のスパッタ法ではみられないような異常に大きなも

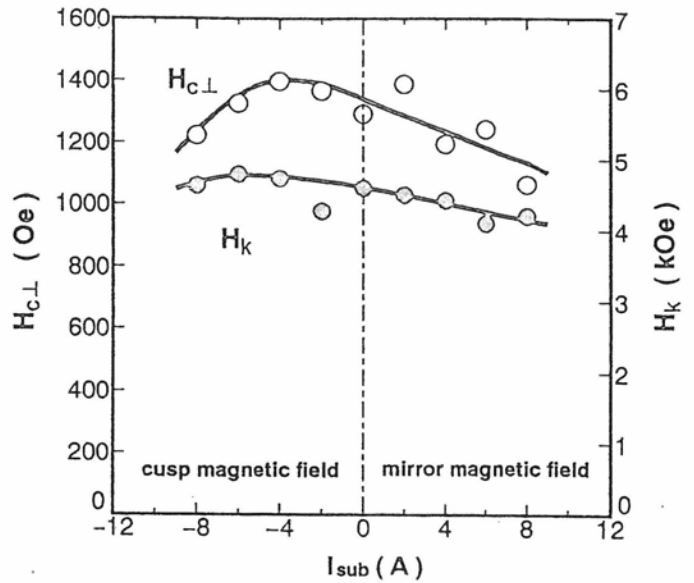


図 5. 磁界分布による垂直方向抗磁力  $H_{c\perp}$  および垂直磁気異方性磁界  $H_k$  の変化。

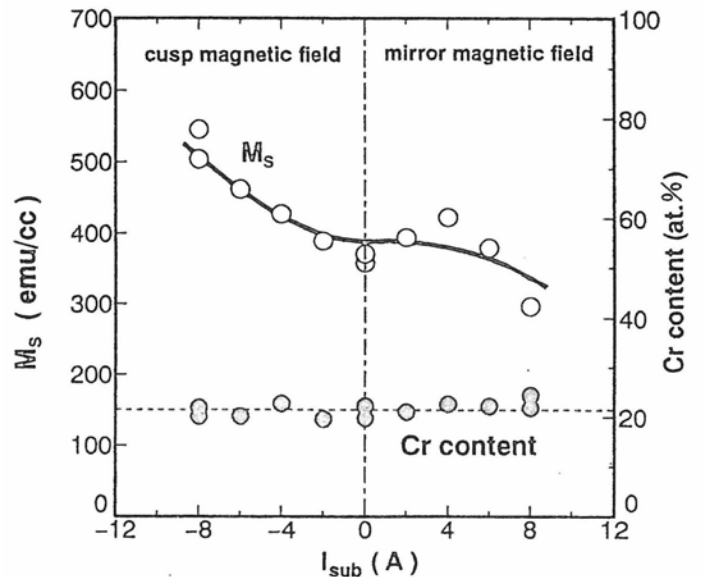


図 6 磁界分布による Co-Cr 膜の飽和磁化  $M_s$  および平均 Cr 濃度の変化。

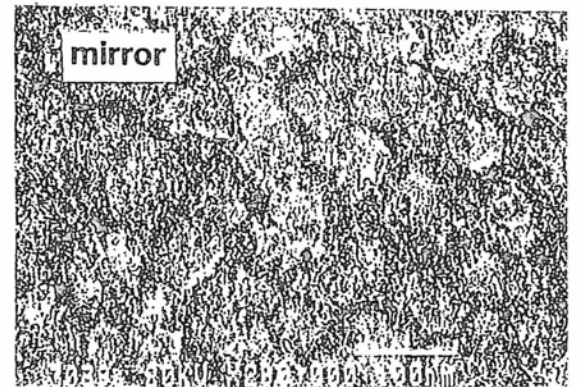
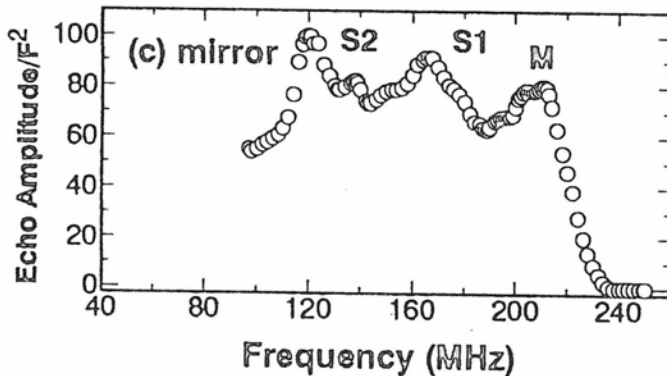
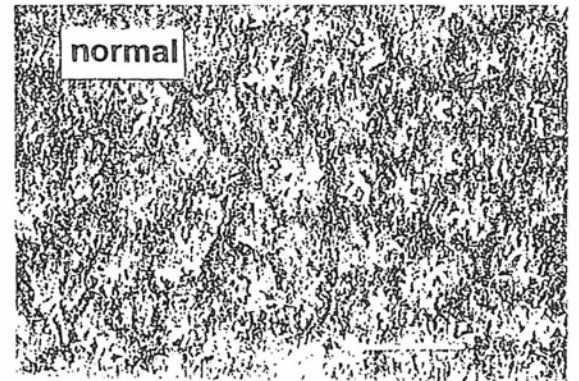
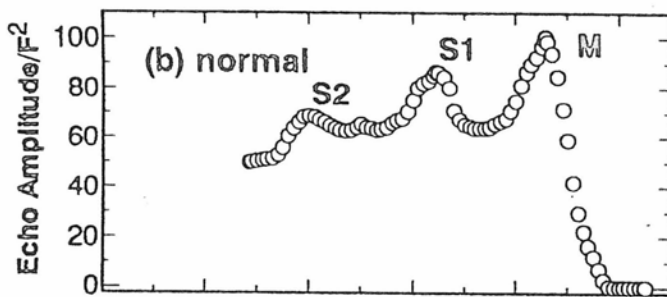
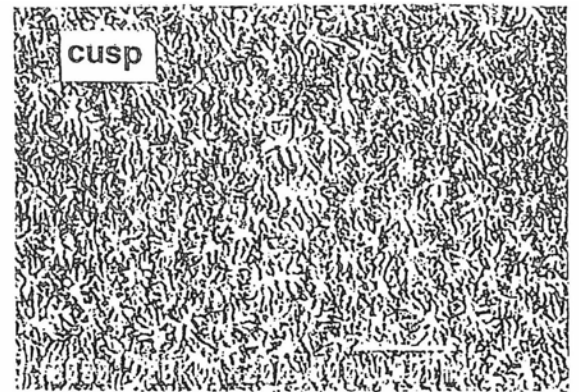
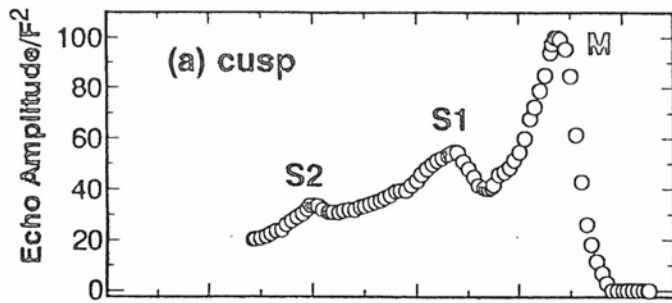


図7 種々の磁界分布のもとで作成した Co-Cr 膜の NMR スペクトル.

図8 種々の磁界分布のもとで作成した Co-Cr 膜を化学エッチングした後の、表面 SEM 写真.

のである。図中の黒丸は、作成した Co-Cr 膜の平均 Cr 濃度を ICP 質量分析法により測定した結果である。また同図中の破線はターゲットの組成を示している。膜の平均組成はターゲット組成と同じで、組成ずれは起きていなかった。また成膜時の磁界分布による平均組成の変化もなかった。このことから、実際に作成した Co-Cr 膜では、磁界分布によって組成分離の強さや微細構造が極めて大きく変化していることが推測された。

### 3.3. 組成分離構造の磁界分布依存性

代表的な3つの磁界分布、すなわち、(a)カusp磁

界分布 ( $I_{sub} = -8A$ )、(b)ノーマル状態 ( $I_{sub} = 0$ )、(c)ミラー磁界分布 ( $I_{sub} = 8A$ )で作成した Co-Cr 膜について、組成分離の強さを調べるために NMR 測定を行った。その結果得られた NMR スペクトルを図7に示す。216MHz 付近に観測されるピーク (メインピーク、M) は結晶格子中で Co 原子の周囲の最近接位置がすべて Co 原子で占められている場合に生じるピーク、178MHz 付近あるいはそれ以下の周波数にみられるピーク (サテライトピーク、S1 および S2) は、Co 原子の最近接位置に1個以上の Cr 原子が存在するとき生じるピークである<sup>12-14</sup>。

カスプ磁界分布状態で作成した Co-Cr 膜ではメインピークの相対的な強度が高く、Co-5at%Cr バルク合金の NMR スペクトルによく似たスペクトルを示すことから強い組成分離が起こっていることが確認された。メインピーク的位置は Cr 含有量が大きくなると低周波数側にシフトすることがわかっている<sup>15)</sup>。メインピークの示す周波数と Cr 含有量の関係から、カスプ磁界状態で作成したサンプルの Co リッチ領域は Cr の含有量が 5~6at.% であると見積もられた。ノーマル磁界状態で作成した Co-Cr 膜では、カスプ磁界分布の場合と比べて、メインピークの強度が減少し、相対的にサテライトピークの強度が大きくなっている。このことから組成分離の強さがカスプ磁界の場合よりも小さいことがわかる。ミラー磁界分布状態で作成した Co-Cr 膜では、サテライトピークの強度がさらに増大して、膜の組成の均一化が進んでいることがわかった。

同様に代表的な磁界分布で作成した Co-Cr 垂直磁気異方性膜を希王水を用いて化学エッチングし、その表面を高分解能 SEM で観察することによって組成分離構造を調べた。その SEM 写真を図 8 に示す。Co-Cr 膜は希王水では Co の方が優先的にエッチングされるため、SEM 像に見られる暗い部分が Co リッチ領域で、白い部分は Cr リッチ領域である。カスプ磁界分布状態で作成した場合には、微細な組成分離構造が見られた。SEM 像より 30 個の結晶粒を抽出し、粒径を測定すると、直径は 30nm~50nm であった。また、結晶粒の中には、短冊状をした Co リッチ領域が見られ、その大きさは長軸が 21nm、短軸が 3nm と大変微細なものであった。ノーマル磁界分布で作成した場合には、Co リッチ領域の存在を示す暗い領域は観測されるが、組成分離構造が粗大化している。また、結晶粒径もカスプ磁界状態で作成したものに比べ大きくなっている。ミラー磁界分布で作成した場合には、この傾向がいつそう進み、Co リッチ領域を示す暗い部分は観察できず、結晶粒内で組成の均一化が進んでいる。また、結晶粒自体も肥大化が進み、粒径は 70nm~90nm であった。

以上のように、成膜室の磁気分布をミラー磁界状態からカスプ磁界状態にすることにより、組成分離は進み、しかも極めて微細な磁氣的構造を実現できることがわかった。ノーマル磁界状態、ミラー磁界分布状態で微細な磁氣的構造が得られないのは、この場合、基板へ照射されるイオンのエネルギーが大きく、スパッタ原子の基板上でのマイグレーション効果が大きくなりすぎて、結晶粒の融合、結晶粒内での組成の均一化が起こるためと推測される。

平行平板型スパッタ法でも基板温度を高くすることにより明瞭な組成分離構造が発現することが報告されている<sup>17)</sup>。しかし、基板温度を高くすることにより結晶粒は肥大化する傾向があり、強い組成分離の発現と微細な結晶粒を両立させることは難しい。しかし、ECR スパッタ法においては成膜室の磁界分布をカスプ磁界とすることにより、明瞭な

組成分離構造と微細な結晶粒を同時に実現することができた。

#### 4. まとめ

本研究では ECR スパッタによる Co-Cr 垂直磁気異方性膜の作成について成膜室内磁界分布が物性、特に磁氣的微細構造に及ぼす影響について調べた。磁界分布をカスプ磁界にすることにより、基板を照射するイオンの加速電圧を 10V 近くまで減少でき、その結果、極めて微細な磁氣的微細構造で、組成分離の進行した Co-Cr 膜を作成できることがわかった。

#### 5. 参考文献

- 1) S.Iwasaki and Y.Nakamura: IEEE Trans. Magn., 13, 1272 (1977).
- 2) Maeda, S.Hirono, and M.Asahi: Jpn. J. Appl. Phys., 24, L951 (1985).
- 3) Y.Maeda, M.Asahi and M.Seki: Jpn. J. Appl. Phys., 25, L668 (1986).
- 4) Y.Maeda, and M.Asahi: J. Appl. Phys., 61, 1972 (1987).
- 5) T.Ono, C.Takahashi and S.Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys., 23, L534 (1984).
- 6) 山田 公: イオンビームによる薄膜設計, 共立出版 (1991).
- 7) S.Hirono, M.Igarashi, Y.Koshimoto and Y.Maeda: IEEE Trans. Magn, 31, 2812 (1995).
- 8) 佐藤王高, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満: 日本応用磁気学会誌, 20, 2, 57 (1996).
- 9) S.Yamamoto, K. Sato, H. Kurisu, M. Matsuura: J. Appl. Phys., 79, 8, 4896 (1996).
- 10) S. Yamamoto, K. Sato, H. Kurisu, M. Matsuura, S. Hirono, Y. Maeda: IEEE Trans. Magn., 32, 3825 (1996).
- 11) S. Hirono, Y.Koshimoto, S.Uemura, M.Igarashi and Y.Maeda: IEEE Trans., Magn., 32, 5, 4013 (1996).
- 12) S. Nasu, H. Yasuoka, Y. Nakamura and Y. Murakami: Acta Metallurgica, 22, 1057 (1974).
- 13) K. Kobayashi, K. Asayama and J. Itoh: J. Phys. Soc. Jpn., 21, 65 (1966).
- 14) K. Yoshida, H. Kakibayashi and H. Yasuoka: J. Appl. Phys., 68, 705 (1990).
- 15) K.Takei and Y.Maeda: Jpn. J. Appl. Phys., 30, 6B, L1125 (1985).
- 16) Y.Maeda, T. Ohkubo, K. Takei, D. J. Rogers and K. L. Babcock: J. Mag. Soc. Jpn., 19, 706 (1987).