研 究

反応性蒸着による Co-CoO 垂直磁気異方性薄膜の合成

小町 伸好, 並河 建, 山崎陽太郎

東京工業大学総合理工学研究科, 〒227 横浜市緑区長津田町4259.

Preparation of Co-CoO Perpendicular Magnetic Thin Films
by Reactive Evaporation

Nobuyoshi Komachi, Tatsuru Namikawa and Yohtaro Yamazaki

Dept. Electron. Chem., Tokyo Inst. Tech., 4259 Nagatsuta-machi Midori-ku, Yokohama 227.

Received July 20, 1992

Thin films of cobalt-cobalt oxide were prepared by reactive evaporation, and their magnetic properties were measured. The perpendicular magnetic anisotropy of the films were changed by the oxygen pressure and deposition rate. When the deposition rate was kept constant, the content of cobalt oxide in the film increased and a perpendicular magnetic anisotropy appeared with increasing oxygen pressure. The deposition rate also affected the content of cobalt oxide in the films because the number of the collisions between cobalt and oxygen molecules on the substrate changed. The films deposited at high deposition rate tended to have a longitudinal magnetic anisotropy in spite of the high ratio of oxide in the films.

1 緒 言

反応性蒸着は酸化物薄膜を直接合成する方法の一つで、蒸着条件が膜中に含まれる酸素の量や、粒径および結晶配向性などに大きな影響を与える¹⁾。また、金属薄膜を酸化して作る場合より大幅に欠陥の少ない緻密な酸化物薄膜が得られる。コバルトを蒸発材料に用いた場合には、酸化コバルトを含んだ膜が柱状構造を持つために²⁾膜が垂直磁気異方性を示すことが知られている。本研究では、コバルトと酸化コバルトとの混在した薄膜を反応性蒸着により作製し、従来報告されていない成膜条件、特に堆積中の酸素圧と垂直磁気異方性発現との関連性について基礎的知見を得ることを目的とする。

2 実験方法

実験装置 (Fig.1) には抵抗加熱蒸発源を持つ真空蒸着装置を使用した。真空槽内を膜の堆積部と原料の蒸発部とにオリフィスで仕切り、蒸発源側からターボポンプと拡散ポンプで排気した。酸素はニードルバルブで流量を調節し、細管から基板近傍に導入した。基板近くに真空計と膜厚計が備え付けてあり酸素圧と堆積速度がモニターできるようにしてある。蒸発源は表面にアルミナを溶射したタングステンボートを使用し、モリブデン板で囲み保温した。

あらかじめ真空槽内をベーキング、放冷した後、コバルトを蒸発させた。酸素圧、堆積速度を調節し一定になった後で、シャッターを開き約2000Å堆積させた。

Fig.1 Schematic of the apparatus for reactive evaporation.

合成した薄膜は試料振動型磁力計により磁気特性を測定した。堆積速度は膜厚をDEKTAK 3030で測定し堆積時間で割って求めた。成膜条件をTable1に示す。

3 実験結果および考察

3.1 酸素圧の磁化曲線への影響

1.3×10^{-3} Paで酸素を導入せずに堆積した膜の飽和磁化は αCo の値と一致した。面内の磁化曲線は角型比が高く垂直磁気異方性は認められなかった。

Fig.2に基板温度を室温、堆積速度を約 11 Å/s とし、酸素圧を変えて堆積した膜の磁化曲線を示す。磁気特性は膜の面内方向と垂直方向とを各々測定し、合わせて示した。 4.6×10^{-3} Paで堆積した膜(a)では4 k Oe付近で面内磁化は飽和した。垂直磁化曲線は小さな残留磁化と保磁力を示し、飽和させるのに10 k Oe以上必要とした。 5.9×10^{-3} Paで堆積した膜(b)では面内磁化が飽和するのに5 k Oe以上必要であった。垂直磁化成分は若干大きくなり、7 k Oe程度で飽和した。 7.8×10^{-3} Paで堆積した膜(c)では、垂直磁化成分は約6 k Oeで飽和し、面内磁化はさらに飽和しにくくなり、その結果垂直、面内ともにほぼ同一の磁場で飽和した。残留磁化は面内の方が僅かに大きかったが、保磁力においては明かに垂直磁化曲線の方が大きかった。また、 9.1×10^{-3} Paで堆積した膜(d)では垂直方向の残留磁化と保磁力は大きくなったが、垂直磁化曲線に直線性がなくなり、 7.8×10^{-3} Pa以下で堆

Fig.2 Hysteresis loops of Co-CoO thin films, $T_{\text{sub}} = \text{r.t.}$, deposition rate = 11 Å/s , (a): $\text{Po}_2 = 4.6 \times 10^{-3}$ Pa, (b): 5.9×10^{-3} Pa, (c): 7.8×10^{-3} Pa, (d): 9.1×10^{-3} Pa.

Table 1 Evaporation conditions

Evaporation material	Cobalt (4N)
Substrate	SiO_2 (Vitreous)
Residual pressure	$< 1.3 \times 10^{-3}$ Pa
Oxygen pressure	$4.6 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ Pa
Deposition rate	$6 \sim 27 \text{ Å/s}$
Substrate temperature	Room temperature

Fig. 3 Magnetization of Co-CoO thin films as function of oxygen pressure, $T_{\text{sub}} = \text{r.t.}$, deposition rate = 11 Å/s .

積した膜の垂直磁化曲線とは形状が異なっていた。この点については、膜の酸素取り込み量が増えたため、膜が磁的に不均一化したものと考えられる。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ で堆積した膜は全く磁化を示さず、X線回折ではCoOのピークが認められた。

3.2 酸素圧の飽和磁化への影響

Fig. 3に約 11 Å/s で堆積した膜の飽和磁化を酸素圧に対しプロットした。酸素圧の増加と共に M_s が減少しており、酸化コバルトの割合が増加していることが予想される。

$7.8 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の間で堆積した膜の飽和磁化は直線上に乗らず、バラついたプロットになった。この領域では堆積速度などの成膜条件のわずかな違いによって、膜の構造が大きく変化することが予想される。

3.3 堆積速度の影響

Fig. 4に酸素圧 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、堆積速度 11 Å/s および 27 Å/s で堆積した膜の磁化曲線を示す。

11 Å/s で堆積した膜で 625 emu/cm^3 の飽和磁化が認められたが、同じ酸素圧で堆積した膜でも 6 Å/s で堆積した膜は磁化を示さなかった。このことから堆積速度を減少させたときに膜中の酸素濃度が増加することが予想される。堆積速度 11 Å/s および 27 Å/s で堆積した膜を比べると、低い堆積速度で成膜した場合に垂直磁気異方性が向上していることがわかる。

Fig. 2(a)とFig. 4(b)において、面内磁化曲線が飽和すると磁場の値はほぼ同一である。しかし、前者の飽和磁化は 830 emu/cm^3 であり非磁性の酸化コバルトを40%含んでいることに相当するが、後者の磁化曲線について同様の考察を行うと55%の酸化コバルトを含んでいることが推定される。

Fig. 4 Hysteresis loops of Co-CoO thin films, $T_{\text{sub}} = \text{r.t.}$, $P_{\text{O}_2} = 7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, (a): deposition rate = 11 Å/s , (b): 27 Å/s .

4 まとめ

コバルトを蒸着原料とした反応性蒸着により、Co-CoO系薄膜を作製した。得られた膜について磁気特性を測定し成膜条件との関連を調べた結果以下に示す関係が認められた。

(1) 堆積速度が一定のときは、酸素圧を上げると膜中の酸素濃度が増大し、堆積速度 11 Å/s の場合、 $5.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上で垂直磁気異方性が発現し、 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上で増大した。

(2) 上記堆積速度で成膜した場合、酸素圧約 $8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 近傍で飽和磁化の値は、成膜条件、特に堆積速度によって大きな変動を示した。

(3) 磁気記録媒体としてCo-CoO系膜を考えた場合、残留磁化の増大を計るための最適化が必要であると思われる。

文 献

- 1) Y. Bandou, S. Horii and T. Takada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17** (1978) 1037.
- 2) T. Takayama and K. Yoshida: *J. Mag. Soc. Jpn.* **15** (1991) 1007.