バイアススパッタ CoZr 膜の磁気特性と微細構造

Magnetic Properties and Microstructure of Bias-Sputtered CoZr Films

山田一彦・丸山隆男・田中英男

日本電気(株)マイクロエレクトロニクス研究所,
川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (☎213)

K. Yamada, T. Maruyama and H. Tanaka

Microelectronics Res. Labs., NEC Corporation,
1-1, Miyazaki 4-chome, Kawasaki, 213

The effects of applying a negative bias voltage on both magnetic properties and microstructure have been investigated for $\text{Co}_{92}\text{Zr}_8$ (at%) films deposited by RF magnetron sputtering method. Low coercive force H_c and high permeability μ are obtained with negative bias voltage less than -75 V. Magnetostriction coefficient λ_s values for bias-sputtered films are smaller than those for non-biased films. The μ value for bias-sputtered films after 1000 hour heat treatment at 80°C decreases to approximately 80% of the initial value, while about a 40% decrease is shown for non-biased films. The decrease in λ_s values and the improvement in permeability stability can be explained in terms of structural difference between bias-sputtered and non-biased films. It is concluded that bias sputtered films with negative bias voltage less than -75 V have excellent capability as thin film head pole-piece materials.

1. はじめに

Co-金属系非晶質膜は薄膜磁気ヘッドの磁極材料として注目されており、その磁気特性については種々の報告がある¹⁾。既に我々は磁極材料として CoZr 膜を用いた薄膜磁気ヘッドが、優れたヘッド特性を有することを報告している²⁾。しかし、構造的に準安定状態にある非晶質膜は磁気特性に不安定性がみられ、経時変化を生ずる。したがって、非晶質膜を磁極材料として用いる場合、デバイスとしての信頼性を保証するためには、磁気特性ばかりでなく、その安定性を改善することも実用上重要な課題である。

一般に、磁極材料はさまざまな方法を用いて作製されるが、基板側に負のバイアス電圧を印加しながら成膜するバイアススパッタ法は、不純物の膜中への混入抑制に効果的である³⁾。しかし、このバイアススパッタ法を用いて非晶質膜を作製する場合には、イオン衝撃あるいはこれに伴う温度上昇が、膜構造を変化させ磁気特性に影響を及ぼすことが考えられる。

本報告では、CoZr 膜をバイアススパッタ法で作製し、バイアス電圧の印加にともなう、膜の磁気特性とその安

定性、及び膜の微細構造の変化を無バイアス膜と比較評価した結果について述べる。

2. 実験方法

試料の成膜には、RF マグネトロンスパッタ装置を使用し、その標準膜厚は $1\mu\text{m}$ である。用いたターゲットは直径 100mm の Co 円板上に Zr チップを配置した複合ターゲットであり、基板はコーニング 0211 ガラス板である。

成膜時には、基板ホルダーに埋込まれた永久磁石により、基板面に平行に 480Oe の磁界を印加した。Table 1 に成膜条件を示す。なお、成膜後容易軸方向に印加された 480Oe の磁界中で試料を熱処理した後、実験を行った。

EPMA による平均膜組成は、 $\text{Co}_{92}\text{Zr}_8$ (組成範囲 Zr: $7.7\sim 8.3\text{at}\%$) であった。また、B-H ループトレサ及び 8 字コイル型測定器⁴⁾を用いて、保磁力及び 10MHz での透磁率を各々測定した。磁歪定数 λ_s については 4 点支持梁法で試料に歪み ϵ を加えた時の異方性磁界 H_k の変化量 $\Delta H_k/\epsilon$ を求め、次式より計算した。

$$\lambda_s = \{M_s(1+\nu)/3E\} \cdot (\Delta H_k/\epsilon)$$

Table 1. Sputtering condition.

RF power density	: 7.5	W/cm ²
Ar gas pressure	: 5×10^{-3}	Torr
Deposition rate	: 850~1000	Å/min
Bias voltage	: 0~-200	V
Substrate	: water cooled

Fig. 1 Bias voltage dependence of H_c .

ここで、 M_s , ν , E は各々磁性膜の飽和磁化、ポアソン比、ヤング率である。 M_s は、VSM 測定 1035 G を用い、 ν は Co と Zr のバルク値からの推定値 0.31 を用いた。また、 E はヤング率測定器⁵⁾による各膜の測定値 (150~170 GPa) を用いた。磁気特性の安定性は、SiO₂ 保護膜を形成した試料を、80℃の大気中に 1000 時間放置したときの透磁率の変化を測定して評価した。試料の断面の微細構造の評価には、高分解能 (HR) TEM を用い、膜中の微細な周期構造の解析には、TEM 写真のネガフィルムにレーザ光を照射する光回折法⁶⁾を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 磁気特性とその安定性

バイアス電圧と保磁力 H_c の関係を Fig. 1 に示す。 H_c はバイアス電圧 -75 V までは一定で、無バイアス膜と同様に約 0.03 Oe と小さな値である。しかし、-75 V を越えると H_c は急激に増大し、-200 V 膜では、市川らの報告⁷⁾と同様、垂直異方性成分の存在を示唆する B-H 曲線が得られている。

次に、バイアス膜の透磁率 μ について述べる。一般に、非晶質膜は磁界中熱処理で膜の異方性を弱めることにより、高い μ が得られる。Fig. 2 は膜の困難軸方向に磁界 (480 Oe) を印加して熱処理した時のバイアス膜 (-50 V 膜) と無バイアス膜の透磁率の変化の一例である。ここで、熱処理温度は 250℃で、1 時間ずつ加算的

Fig. 2 Heat treatment effect on μ for 50V biased film (●) and non-biased film (○).

Fig. 3 Bias voltage dependence of the maximum values of μ after hard-axis direction heat treatment.

に行っている。困難軸方向に磁界を印加しているため、熱処理を行うにつれて磁気異方性が弱められ、両膜ともほぼ同じ割合で μ は増加し最大値をとる。無バイアス膜では、 H_k が 2 Oe 程度以下になると困難軸ループに異方性の分散が生じ、一軸異方性の乱れが生ずるのに対して、バイアス膜では H_k が 0.5 Oe 程度に弱められても一軸異方性を示し、無バイアス膜に比べて高い μ が得られている。更に、熱処理を継続すると膜の困難軸と容易軸の方向が逆転するため、 μ は減少する。Fig. 3 に困難軸方向の熱処理で得られた μ の最大値とバイアス電圧の関係を示す。-75 V を境として高いバイアス電圧側では μ が減少し、保磁力と同様、特性の劣化がみられる。しかし、低バイアス電圧側では無バイアス膜に比べて高い μ が得られている。

次にバイアス電圧印加に伴う磁歪定数 λ_s の変化について述べる。Fig. 4 は、 λ_s のバイアス電圧依存性を示すグラフである。バイアス電圧の大きさが増すにつれて、 λ_s は無バイアス膜の値 + 3.6×10^{-6} からしだいに小さく

Fig. 4 Bias voltage influence on λ_s .

Fig. 5 Change in μ at 80°C with time lapse for -50V biased film (□) and non-biased film (■).

なる傾向を示しており、 $+2.5 \times 10^{-6}$ 程度にまで減少する。このことから、バイアス電圧の印加により、 λ_s の低減が可能であると考えられる。

一方、磁極材料として高い信頼性を保証するためには、磁気特性が安定で経時変化を示さないことも、実用的な観点から重要である。Fig. 5 は -50 V 膜と無バイアス膜の μ の経時変化を示したグラフである。ここでは、80°C の大気中に試料を放置したあとの μ を、評価前の μ で規格化して示している。なお、両膜の評価前の透磁率は共に約 2800 である。無バイアス膜では、1000 時間経過後で μ は約 40% 減少している。一方、-50 V 膜においては約 20% の減少にとどまっており、 μ の経時変化が改善されている。このように、バイアス電圧印加は μ の経時変化を抑制し、磁気特性の安定化にも有効な手法と考えられる。

以上述べてきたように、-75 V までの負のバイアス電圧を印加して成膜した CoZr 膜は、小さな保磁力と高い透磁率を持ち、しかも磁歪定数 λ_s が減少し、透磁率の経時変化も改善されている。

3.2 膜の微細構造

次に、バイアス電圧の印加による膜の微細構造の変化について述べ、低バイアス電圧側での λ_s の減少と μ の経時変化の改善、及び高バイアス電圧側での H_c の増大、

Fig. 6 HR-TEM photograph and optical diffraction patterns for non-biased film.

Fig. 7 HR-TEM photographs and optical diffraction patterns for -50 biased film.

μ の劣化について、膜の微細構造の観点から検討する。

Fig. 6 及び 7 は、各々無バイアス膜と -50V の膜断面の HR-TEM 像、電子線回折像及び TEM 像中に示した A, B 部の光回折像を示している。Fig. 6 に示した通り、無バイアス膜では B 部に格子縞状の構造がわずかに観察され、B 部の光回折像でも周期構造の存在を示唆する回折スポットが見られる。しかし、大部分の領域、例えば A 部では明りょうな構造は見られず、光回折像でも回折スポットは見られない。したがって、無バイアス膜は膜全体としては、所謂非晶質構造であると考えられる。

-50 V 膜では、電子線回折像はハローを示すが、HR-TEM 像は大きく相違している。Fig. 7 (1) は比較的低倍率での観察例であるが、直径 200 Å 前後の斑点状の組織が、膜中に無秩序に分布した構造であることが分か

Fig. 8 TEM photograph and electron diffraction pattern for -200V biased film.

る。Fig. 7 (2) は更に高倍率での観察結果である。ここで、斑点状組織は A 部に対応している。A 部では、格子縞が鮮明に見られ高い結晶性が存在している。一方、斑点状の組織以外（例えば B 部）では、A 部ほど鮮明ではないがランダムに成長した格子縞が存在し、この部分は微結晶相から成ると考えられる。A 部、B 部の光回折像は、結晶性の高さを反映して、A 部には 3 対、B 部には 1 対の回折スポットが見られる。回折スポットの直径から求めた面間隔 d (単位: Å) は、A 部では 1.912, 2.344, 1.762 で、各々 hcp-Co(101), $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6(422)$, fcc-Co(200) 面に対応しており、B 部では 1.911 で hcp-Co (101) 面に対応していると考えられる。この様に、 -50V 膜は、hcp-Co 相を主体とした微細な結晶相を含んでおり、無バイアス膜と比較して、結晶性の高いより秩序化した構造を有している。したがって、膜の構造上の緩和が無バイアス膜と比較して抑制され、その結果 μ の経時変化が改善されたものと思われる。

一方、種々の組成の CoZr 膜の磁歪について、バルク状態で負の λ_s を持つ hcp-Co 相の存在により、膜の磁歪が低下することが、島田らによって報告⁸⁾されている。前述した様に -50V 膜中には、hcp 構造の Co 相を主として含む微細な結晶相が存在している。したがって、バイアス電圧の印加による λ_s の減少傾向も、膜構造の解析結果から定性的に説明される。

Fig. 8 は -200V 膜の断面の TEM 像と電子回折像である。回折像には、無バイアス膜あるいは、 -50V 膜と異なり回折環が明瞭に見られ膜は結晶質である。しかも、TEM 像から基板面に垂直に配向したコラム状の構造であることが分かる。 -200V 膜では、このようなコラム状構造により垂直異方性成分が生じ、これが特性劣化の一因と考えられるが、応力誘導磁気異方性に起因した垂直異方性や膜中に取り込まれた Ar の影響も考えられ、更に検討が必要である。

以上のように、負の印加バイアス電圧が大きくなるに

つれて、膜構造が、非晶質 $\rightarrow$ (微結晶相 + 斑点状結晶性組織) $\rightarrow$ 結晶質と変化することが明らかとなった。併わせて、バイアス膜における諸特性の変化が、膜の微細構造の相違と関連していることが示された。

4. ま と め

負のバイアス電圧を印加したバイアスパッタ法で作製した CoZr 膜を、無バイアス膜と比較し、以下の結果を得た。

(1) -75V までの負のバイアス電圧を印加して成膜した膜は、低 H_c 、高 μ を有する。しかし、 -75V を越えると H_c , μ は劣化する。この劣化の一因は、膜構造が結晶質のコラム状構造と成ることと考えられる。

(2) バイアス電圧の印加により、 λ_s は減少傾向を示し、しかも μ の経時変化が改善されることが明らかとなった。これは、バイアス膜が主として hcp 構造の Co 相を含む微細な結晶相よりなり、無バイアス膜に比べて、より秩序化した構造を持つことから定性的に説明される。

(3) 以上から、 -75V までの負のバイアス電圧を印加した CoZr 膜は、薄膜磁気ヘッドの磁極材料として優れた特性を有していると考えられる。

本研究中ご指導いただいた記憶研究部絵所部長、伊東主管研究員、浦井課長に深謝いたします。また、実験に協力していただいた大迎氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. Fujimori, N. Kazama, K. Hirose, J. Zhang, H. Morita, I. Sato and H. Sugawara: *J. Appl. Phys.*, **55**, 1979 (1984).
- 2) K. Yamada, T. Maruyama, H. Tanaka, H. Kaneko, I. Kagaya and S. Ito: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2235 (1984).
- 3) 金原: スパタリング現象, 東大出版会 (1984).
- 4) P. A. Calcagno and D. A. Thompson: *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 904 (1975).
- 5) 塚本, 山口, 柳沢: 信学技報, MR 86-29 (1986).
- 6) 橋本, 小川編: 電子顕微鏡学事典, 朝倉書店 (1986).
- 7) 市川, 大江, 大越, 本多, 楠田: 第 7 回応用磁気学会学術講演会概要集: 7aC-1, p. 49 (1983).
- 8) Y. Shimada and H. Kojima: *J. Appl. Phys.*, **53**, 3156 (1982).

1986 年 12 月 18 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録