イオンビームスパッタ Ni 薄膜の磁気異方性

Magnetic Anisotropy of Ni Films Prepared by Ion Beam Sputtering

佐藤賢治・今井徹太郎・近藤一史・溝口 正

学習院大学理学部, 東京都豊島区目白 1-5-1 (〒171)

K. Sato, T. Imai, H. Kondo and T. Mizoguchi

Faculty of Science, Gakushuin Univ., 5-1, Mejiro 1-chome, Toshima-ku, Tokyo 171

The magnetic anisotropy in Ni films deposited by ion beam sputtering (IBS), triode rf sputtering and diode rf sputtering, was studied in relation to the internal stress in the films. Strong in-plane easy magnetic anisotropy ($K_u \sim -5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) was observed in IBS Ni films deposited at an acceleration voltage above 1 kV at room temperature. The internal compressive stress was found to be as large as $-1.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$, which causes a stress-induced magnetic anisotropy of about $-1.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ in the IBS Ni films. There is some positive contribution to the magnetic anisotropy, possibly due to anisotropic internal shape effect ($K_{int} \sim 6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$). Both this perpendicular magnetic anisotropy and the stress-induced in-plane anisotropy are reduced with increasing substrate temperature during deposition. It is possible to obtain a stress-free isotropic IBS Ni film at an appropriate substrate temperature (250~300°C) and an acceleration voltage (1.1 kV) of the ion beam.

1. ま え が き

薄膜の物理特性は同じ組成でも製膜法や製膜条件によって大きく異なる。それは、製膜法や製膜条件による内部構造や基板と膜との間の応力などの差異があるからである。蒸着法による Fe, Co, Ni などの強磁性薄膜の内部応力による誘導磁気異方性の研究が West らによってなされている¹⁾。その時の誘導磁気異方性の大きさは、 10^3 erg/cm^3 程度であると報告されている。

イオンビームスパッタ Ni 薄膜には、バルク試料の降伏応力に匹敵するほどの非常に大きな圧縮性内部応力 ($\sim -1.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$) が存在する²⁾。その大きさを二極 RF スパッタ法および三極 RF スパッタ法と比較した。これにより、内部応力による磁気異方性を計算し、直接測定した磁気異方性と比較してみた。両者に差のあることから他の原因、例えば、膜の内部構造による垂直磁気異方性が存在することがわかる。基板温度を変化させて薄膜をつくることにより、内部応力と磁気異方性の

変化を研究した。

2. 実験方法

製膜には、イオンビームスパッタ (IBS) 装置、二極 RF スパッタ (DRF) 装置、三極 RF スパッタ (TRF) 装置を用いた。

IBS 法は、まず、チェンバー内の圧力をクライオポンプによって $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度まで排気した後、Kaufmann 型イオンガンに Ar ガスを導入し、約 30 mmφ の Ar⁺ ビームを収束させて Ni 金属ターゲットをスパッタして、バイレックス基板上に製膜を行った。IBS 法の製膜条件は、加速電圧 1.1 kV, 引出し電流 12 mA, Ar 圧力 0.003 Pa, スパッタ時間 120 min であり、4000 A の膜を得た。DRF 法では、投入電力 200 W, Ar 圧力 3.0 Pa, スパッタ時間 20 min で厚さ 6000 Å, TRF 法では、投入電力 80 W, Ar 圧力 0.94 Pa, スパッタ時間 36 min で厚さ 4000 Å の膜を得た。

磁気異方性の測定には、室温において振動試料型磁力計 (VSM) による磁化曲線と強磁性共鳴 (X-band, FMR) を用いた。また、基板には 26 mmφ, 厚さ 0.5 mm のバイレックスガラスを使用した。製膜後の基板は凹面鏡もしくは凸面鏡の一部と見なすことができ、基板の曲率半径を光学的に測定することにより、次に示す Stony の式に代入し内部応力を算出した。

$$\sigma = Eb^2/6(1-q)rd \quad (1)$$

r は基板の曲率半径, $E = 6.2 \times 10^{11}$ は基板のヤング率, $q = 0.24$ は基板のポアソン比, $b = 0.5 \text{ mm}$ は基板の厚さ, d は膜厚である。

3. 結果と考察

3 種類のスパッタ法による薄膜の磁化曲線を Fig. 1 に示す。保磁力は、IBS, TRF, DRF の順で膜面に垂直方向の磁場を印加した時、750, ~ 0 , 250 Oe, 面内磁化の場合、25, 10, 30 Oe である。どの作製法による薄膜もみな、形状磁気異方性 ($2\pi M_s^2 = -1.48 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) が

Fig. 1 The magnetization curves of Ni films prepared by different sputtering methods, A; ion beam sputtering (upper), B; triode rf sputtering (middle), C; diode rf sputtering (lower). The left hand side figures represent the magnetization process in a perpendicular field and the right hand side in the parallel field to the film plane.

他の機構による磁気異方性エネルギー K_u にうちかって面内磁化膜となっている。しかし、膜面と垂直方向の磁化曲線から (2) 式で表せる磁気異方性を計算することにより、形状磁気異方性以外に磁気異方性 K_u が存在することがわかる。

$$K_u = 2\pi M_s^2 - \int_0^{M_s} H dM \quad (2)$$

ここで M_s は飽和磁化である。

IBS 膜には形状磁気異方性以外に負の垂直磁気異方性 ($K_u < 0$) が働いている。一方、DRF 膜および TRF 膜には垂直磁気異方性 ($K_u > 0$) が働いていることがわかつ

た。

磁気異方性の測定は磁化曲線だけでなく、FMR によっても行った。(3) 式は垂直方向、(4) 式は面内方向に定常磁場をかけた時の共鳴条件である。

$$\omega/\gamma = H_r - 4\pi M_s + H_k \quad (3)$$

$$(\omega/\gamma)^2 = H_r(H_r + 4\pi M_s - H_k) \quad (4)$$

ω はマイクロ波の周波数、 H_r は共鳴磁場である。異方性磁場 H_k と異方性エネルギー K_u の間には次のような関係がある。

$$H_k = 2K_u/M_s \quad (5)$$

(3) 式と (4) 式から異方性磁場 H_k と次の式で表せる g

Table 1 Observed characteristics of TRF, DRF and IBS films

Ni film sample	Ar (Pa)	Dep.rate (Å/sec)	K _u (erg/cm ³)		g	σ (dyn/cm ²)	K _σ (erg/cm ³)
			V S M	F M R			
A (IBS)	0.003	0.56	-5.9x10 ⁵	-4.9x10 ⁵	2.12	-1.2x10 ⁹	-1.2x10 ⁶
B (TRF)	0.94	2.8	5.9x10 ⁵	4.1x10 ⁵	2.12	2.2x10 ⁹	2.2x10 ⁵
C (DRF)	3.0	3.3	2.1x10 ⁴	3.3x10 ⁴	2.14	3.5x10 ⁸	3.5x10 ⁴

因子とが求まる。

$$g = (m/2\pi\mu_0 e) \gamma \quad (6)$$

Table 1 に K_u の磁化曲線から求めた値と FMR によって求めた値とを示したが、ほぼ一致した結果が得られている。

薄膜内の結晶粒の方向の配向による結晶磁気異方性では本実験結果ほど大きな異方性は期待出来ない。この磁気異方性エネルギー K_u の原因としては、逆磁歪効果によって内部応力が誘導する磁気異方性が考えられる。

(1) 式によって、計算した内部応力を Table 1 に示す。IBS 膜には非常に大きな圧縮応力が働いている。これは、真空度が他のスパッタ法に比べて 1 けたから 2 けた高い ($\sim 10^{-3}$ Pa) ために、スパッタ原子が基板に到達する間に Ar ガスによって散乱される割合が少なく (平均自由行程数 m)、大きなエネルギーを持ったまま基板に打ち込まれる効果 (杭打ち効果) によるものであると考えられる⁴⁾。DRF 膜および TRF 膜には引張り応力が働いているが、IBS 膜に比べて 1 けたから 2 けた小さい。内部応力によって誘導される磁気異方性は次式によって求められる⁵⁾。

$$K_\sigma = (3/2)\sigma\lambda \quad (7)$$

ここで λ は磁歪定数である。X 線回折によって、どのスパッタ法による薄膜も多結晶からなっていることがわかっているので、磁歪定数としては次式で表現される多結晶の場合のものを用いた⁶⁾。

$$\lambda = (2/5)\lambda_{100} + (3/5)\lambda_{111} = -3.34 \times 10^{-5} \quad (8)$$

この値と内部応力 σ の測定値を用い、(7) 式に代入して計算した磁気異方性 K_σ を Table 1 に示してある。Table 1 からわかるように IBS Ni 薄膜の K_u と K_σ はともに負であり K_σ が主要な機構となっていることがわかるが、定量的には K_σ の絶対値は K_u の約 2 倍ある。すなわち、正味の磁気異方性 K_u には K_σ の他に正の寄与が含まれている。このような異方性を生ずる機構として薄膜の内部形状効果による垂直磁気異方性が考えられる。

IBS 膜において加速電圧を変えることによりターゲット原子が基板に打ち込まれるエネルギーを変化させ、膜に働く内部応力の大きさを变化させた結果を Fig. 2 に示す。 K_u に加速電圧に関係なくほぼ一定の正の寄与 ($+0.7 \times 10^6$ erg/cm³) を加えると K_u とほぼ一致する。これから、ターゲット原子が基板に打ち込まれるエネルギーを変えても膜の内部構造は変化しないことが推測される。

スパッタ中の基板温度を変えて製膜した Ni 薄膜に関し室温で K_u と内部応力から推定した K_σ を Fig. 3(a) (加速電圧 1.1 kV)、Fig. 3(b) (加速電圧 0.5 kV) に示す。Fig. 3(a) では、内部応力による磁気異方性 K_σ は製膜時の基板温度約 250°C で負から正に変わっている。これは基板よりも膜の方が熱収縮が大きいためだと思われる。そこで熱収縮の差を考慮に入れ、製膜時の温度での内部応力による磁気異方性 $K_\sigma(T_{\text{dep}})$ を計算した。この結果が

Fig. 2 The dependence on acceleration voltage of the observed magnetic anisotropy energy K_u and the stress-induced magnetic anisotropy K_σ in the Ni films prepared by IBS.

Fig. 3 Temperature dependence of the magnetic anisotropy energy in IBS Ni films prepared with an acceleration voltage of 1.1 kV (a) and 0.5 kV (b).

K_u is the observed magnetic anisotropy, and K_σ is the stress-induced magnetic anisotropy. K_{int} is the difference between K_u and K_σ , which is thought to be the magnetic anisotropy due to the internal shape effect. $K_\sigma(T_{dep})$ is the stress-induced anisotropy at the temperature during deposition estimated by considering thermal expansion difference between the film and the substrate.

ら、熱収縮の差だけでなく、スパッタ時に既に内部応力を緩和する機構があることがわかる。

また、磁気測定による磁気異方性 K_u も温度上昇とともに増加し、基板温度約 150°C で負から正に変わる。膜構造によると予想される垂直磁気異方性 $K_{int}(=K_u-K_\sigma)$ は温度上昇とともに単調に減少し約 300°C で零になる

という結果が得られた。以上の結果から、スパッタ中に基板を約 250~300°C に加熱することによって、内部応力による磁気異方性 K も内部構造によると考えられる垂直磁気異方性 K_{int} も共に小さな、均質で等方的な Ni 薄膜を得ることができることがわかった。

Fig. 3(b) は、加速電圧を 0.5 kV に下げて製膜中の基板温度を変えた時の図である。 K_σ は約 120°C で負から正に変わっている。 K_u は室温で、既に正であるが、1.1 kV の時と同じように温度上昇とともに増加している。膜の内部構造に起因すると考えられる垂直磁気異方性 K_{int} は加速電圧 1.1 kV でも 0.5 kV でも同じように室温で 5×10^6 erg/cm³ であり、基板温度と共に単調に減少し、約 300°C で零となる。

4. 結 論

IBS 薄膜には大きな圧縮応力（加速電圧 1.1 kV の時、 $\sim 1.2 \times 10^{10}$ erg/cm³）が働いている。それによる薄膜の磁気異方性エネルギーは $K_\sigma \sim -1.2 \times 10^6$ erg/cm³ で、形状磁気異方性に加わって面内容易磁化となっている。それ以外に膜の内部構造によると考えられる垂直磁気異方性 $K_{int} \sim 6 \times 10^5$ erg/cm³ が働いている。加速電圧を変化させることによって、内部応力を増減させることはできるが、 K_{int} は変わらない。スパッタ中に基板を加熱することによって、内部応力だけでなく K_{int} も減少させることができ、IBS 膜でも加速電圧 1.1 kV、基板温度 250~300°C で内部応力も K_{int} も入らない Ni 薄膜を作ることができる。

謝 辞

本研究に関し有益な議論をして下さった関沢 尚博士に心から感謝する。

文 献

- 1) F. G. West: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1827 (1964).
- 2) H. Kondo and T. Mizoguchi: *Material Science and Engineering*, **98**, 519 (1988).
- 3) J. A. Thornton and D. W. Hoffman: *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 164 (1977).
- 4) J. D. Finegan and R. W. Hoffman: *J. Appl. Phys.*, **30**, 597 (1950).
- 5) J. Smit and H. P. Wijn, Ferrite: Philips' Technical Library (1959).
- 6) E. W. Lee: Report on Progress in Physics, Vol. 18, p. 207.

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録