室温作製 Co-Cr 薄膜への酸素導入効果

Effect of Oxygen Introduction on the Magnetic Properties of Co-Cr Film Deposited at Room Temperature

本多直樹・千葉 隆・大内一弘

秋田県高度技術研究所, 秋田市新屋町字砂奴寄 4-21 (〒010-16)

N. Honda, T. Chiba, and K. Ouchi

Akita Research Institute of Advanced Technology, 4-21, Sanuki, Araya-machi, Akita 010-16

The effect of introducing oxygen into the deposition gas on Co-Cr film was investigated in a room temperature deposition method. When oxygen was added to Ar gas, the grain size of Co-Cr became small. As a result, the perpendicular coercivity of Co-Cr films was increased by the introduction of a small amount of oxygen into the Ar gas. Introduction of air into the gas was found to be even more effective than introduction of oxygen. However, too much oxygen or air degraded the perpendicular anisotropy and led to a decrease in coercivity.

Key words: room temperature deposition, Co-Cr film, oxygen introduction, perpendicular coercivity, grain size

1. はじめに

我々は、高密度垂直磁気記録媒体の量産を容易にするため、室温での Co-Cr 薄膜作製法について検討している。この場合、10 Pa 以上という高 Ar ガス圧力でスパッタ成膜することにより高い垂直抗磁力が得られる。

このような高 Ar ガス圧力で作製した Co-Cr 膜の、XPS による膜の深さ方向の元素分析から、膜の内部に数 at% から多いものでは 10 数 at% の酸素が取り込まれていることがわかっていて、こうした酸素は 1 Pa 以下の低 Ar 圧力で作製した Co-Cr 膜内部では検出されない。

また、スパッタ Ar ガス中に微量の空気を導入し、高い Ar 圧力で製膜することにより、室温でも 1500 Oe という高い垂直抗磁力が得られることを見いだしている¹⁾。

これらのことより、スパッタ雰囲気中に含まれる酸素が、膜の特性に大きな影響を与えていることが予想される。そこで本報告では、スパッタ Ar ガス中に意識的に酸素を添加し、Co-Cr 膜の特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

DC マグネトロンスパッタ装置を用い、Table 1 の条件で配向促進用 Ti 下地膜および Co-Cr 膜を作製した。チャンパー内の残存ガスの影響を極力排除するため、Co-Cr 膜は背圧を 2.2×10^{-5} Pa 以下の高真空とした後、酸素および Ar を導入し、製膜した。また、これより背圧の高い 6×10^{-5} Pa の真空中で製膜したもの、およびこの背圧でさらに空気を導入して成膜したものを比較試料とした。以後、製膜雰囲気中の Ar 以外のガ

ス圧力、すなわち背圧と意識的に導入した酸素または空気の圧力の合計の、Ar 圧力に対する比率を Background 圧と記す。

作製した膜の磁気特性を Vibrating Sample Magnetometer (VSM) および Kerr 効果測定装置で、膜の深さ方向の元素組成を X-ray Photo-emission Spectroscopy (XPS) でそれぞれ測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 磁気特性

成膜時の Background 圧による Co-Cr 膜の垂直抗磁力 $H_{c\perp}$ の変化を Fig. 1 に示す。Background の増大に伴い $H_{c\perp}$ は上昇傾向を示すが、酸素を導入して成膜した試料では、空気を導入して成膜した試料のような 1000 Oe 以上という高い値とはならなかった。また、空気導入量 200 ppm では $H_{c\perp}$ は大幅に減少、酸素導入量 1800 ppm では Kerr 効果による $H_{c\perp}$ が減少している。これは、Fig. 2 に示した垂直異方性磁界 $H_{k\perp}$ の減少によるものと考えられる。このように、Background 圧の増大は $H_{k\perp}$ を減少させる。

3.2 膜内酸素量

Fig. 3 に、Co-Cr 膜の深さ方向の酸素含有量分布を示す。スパッタガスへの酸素導入量の増大に伴い、Co-Cr 膜内部の酸素量は増大している。しかし、空気を導入して成膜した試料に比べ膜内部の酸素量は少ない。Ti 下地成膜後、Co-Cr を成膜するまでの間、酸素および空気の導入量を安定させるため 1~2 時間放置したが、Ti/Co-Cr 界面に酸素が存在しているのは、これによる Ti の酸化が起こったためと考えられる。Fig. 4 に、空気を 100 ppm 導入した Co-Cr 膜の Co-Cr 層における Co(2p)、Cr(2p) の XPS スペクトルを示す。このスペクトルから、Co は

Table 1 Deposition conditions

Underlayer	Ti (70 nm)	
Substrate temperature	Room temperature	
Film thickness	50 nm	
Sputtering Ar pressure	70 Pa	
<u>Background</u>		
Residual gas pressure	2.2×10^{-5} Pa	6×10^{-5} Pa
Introduced gas	O ₂	Air
	0-1800 ppm	0-200 ppm

Fig. 1 Background gas content dependence of the perpendicular coercivity of Co-Cr films.

Fig. 2 Background gas content dependence of the perpendicular anisotropy field of Co-Cr films.

金属状態であるが、Crの一部は酸化されていることがわかる。他の膜でも、程度の違いはあるが、Cr(2p)のスペクトルは同様であった。このことから、これらCo-Cr膜内部の酸素はCr酸化物を形成していると考えられる。

Co-Cr膜の深さ方向の中心部での酸素量と、 $H_{c\perp}$ の間にはFig. 5に示されるような相関があった。同図より膜内のCrの一部が酸化することは $H_{c\perp}$ の増加をもたらしているといえる。ただし、前に示したように、 $H_{k\perp}$ が大幅に減少している試料ではこのことは成り立たない。

3.3 膜内酸素の起源

前述のように、スパッタガス中に酸素を導入した試料より、空気を導入した試料の方が膜内の酸素量が多いことから、膜内の酸素はスパッタ中に取り込まれたのではない可能性がある。例えば、この酸素は製膜後、試料が大気中にさらされてから膜内に取り込まれたとも考えられる。このことを確認するため、膜内に酸素が取り込まれる条件であるArガス圧力70 Pa、酸素導入量100 ppmで作製したCo-Cr膜の上に、膜内に酸素が取り込まれない条件であるArガス圧力0.2 PaでさらにCo-Crを成膜し、膜の深さ方向の元素分析を行った。結果をFig. 6

Fig. 3 Background gas content dependence of the oxygen content of Co-Cr films.

Fig. 4 XPS spectra of Co(2p), and Cr(2p) in Co-Cr films.

に示す。酸素導入時作製したCo-Cr膜表面が酸素含有量の少ない膜で遮断されることにより、酸素がほとんど検出されなくなることから、高Arガス圧力作製Co-Cr膜内部の酸素は、少なくともその大部分は、試料が大気中にさらされてから取り込まれたと判断される。スパッタ中における酸素または窒素の膜内への取り込みも生じている可能性があるが、その場合でもその量はXPSの測定結果から酸素で1 at%以下、窒素は検出限界以下である。

Fig. 5 Relationship between oxygen content and the perpendicular coercivity of Co-Cr films.

3.4 Background 圧が Co-Cr 膜に及ぼす影響

Background 圧力の増大により膜内の酸素量が増加するのは、試料が大気中に取り出された後、酸素が膜内部に侵入したためであると考えられる。すなわち、スパッタガス中の Background 圧は Co-Cr の膜構造に影響を与えられ、10 Pa 以上の Ar ガス圧力で作製した Co-Cr 膜が Shadowing 効果により柱状構造となることをすでに報告している²⁾が、Background 圧の増大により、柱状粒子がより微細化、または粒子間の空隙が増大し、粒子の表面積が増加することにより、最終的に膜に取り込める酸素量が増加すると推察される。

Fig. 7 に Background 圧による結晶粒径の変化を示す。結晶粒径は Co-Cr の hcp(002) 面の X 線回折線の半値幅より求めた。Background の増大に伴い結晶粒径は小さくなっており、空気を導入して成膜した試料の方が酸素を導入して成膜した試料よりその度合いが大きい。

Fig. 8. に異なる背圧で作製した Co-Cr 膜表面の SEM 像を示す。低い背圧で作製した試料では、空隙が不明瞭であるのに対して、高い背圧で作製した試料では空隙が明瞭になっている。

Fig. 6 Atomic composition profile of a Co-Cr film.

これらのことより、Background 圧の増大は、高 Ar 圧力で作製した場合、Co-Cr 膜の構造に影響を与え、結晶粒子の微細化、粒子間空隙の発生という効果をもつと考えられる。ここで最終的に膜内部に取り込まれている酸素量は、粒子の表面積を反映していると考えられる。また、この効果が酸素より空気の方が大きいことから、Background ガスの成分として、窒素または水分の影響が大きいと推察される。

Background 圧によるこのような結晶粒子の微細化、粒子間空隙の増大、そしておそらくは Cr の酸化は、Co-Cr 粒子の磁的孤立性を増大していると考えられる。その結果、大幅に H_k を減少させない場合、Background 圧の増大により $H_{c\perp}$ が増加すると考えられる。

4. ま と め

室温、高 Ar ガス圧力で Co-Cr をスパッタ製膜する場合、製膜雰囲気中の酸素または空気は、生成する Co-Cr の柱状構造の粒子を微細化、また粒子間空隙の発生密度を増やす効果をもつ。

上記の効果は酸素より空気の方が大きい。おそらくは窒素または水分の影響が大きいと考えられる。

粒子の微細化、粒子間空隙の発生により粒子の表面積が増大

Fig. 7 Background gas content dependence of the particle size in Co-Cr films.

Fig. 8 SEM photographs of Co-Cr films formed by high-residual-gas-pressure (6.0×10^{-5} Pa) deposition and low-residual-gas-pressure (2.2×10^{-5} Pa) deposition.

し、結果として、膜内に取り込まれる酸素量が増加する。ただし、膜内への酸素の取り込みは、試料が大気中に取り出された後に生じている。

その結果、粒子の磁氣的孤立性が増大し、垂直抗磁力が増大する。

さかしその一方で、製膜雰囲気中の酸素または空気は垂直磁気異方性を減少させる。そのため、酸素または空気の導入量が過剰になると、垂直抗磁力は減少する。

謝 辞 製膜装置を改造していただいた有明 順氏、磁気測

定にご協力いただいた岡本さおり氏、梁瀬 智氏、SEM 観察していただいた原田紀子氏に感謝します。

文 献

- 1) 本多, 千葉, 大内, 岩崎: "Impurity gas for high coercivity in Co-Cr film deposited by new room temperature sputtering" Perpendicular Magnetic Recording Conference '94.
- 2) 本多, 有明, 大内, 岩崎: 日本応用磁気学会誌, 18, 81 (1994).
1994 年 10 月 11 日受理, 1995 年 1 月 20 日採録