Co-Cr 薄膜形成における熱流計測によるスピノーダル分解プロセスの評価

Evaluation of spinodal decomposition process on sputtered Co-Cr films by heat flux method

門倉 貞夫、*直江 正彦

帝人（株） 記録メディア研究所、*東京工業大学 電子物理工学科

Sadao Kadokura、*Masahiko Naoe

Recording Media Research Labs. Teijin Ltd.、*Dep. of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology

Abstract- Spinodal decomposition characteristics of Co-Cr films with highly oriented c-axis crystallites of hcp phase were evaluated from heat flux measurement of adatoms as well as plasma bombardment on deposition plane. Distribution and nano-size of Co-rich and Cr-rich regions from spinodal decomposition may be controlled under plasma free conditions with highly energized adatoms and also quantified from heat flux measurement.

1 はじめに

超高密度磁気記録媒体として期待されている Co-Cr 垂直磁化膜では、c 軸配向に優れた hcp 相の条件で結晶粒の内部に多数個 Co リッチ領域と Cr リッチ領域が相分離されることが明らかにされている[1]-[4]。ここでは、蒸着法及び 2 極スパッタ法で報告されている熱流特性[5][6]と対向ターゲット式スパッタの熱流特性を比較した。これらの結果をもとにしてスピノーダル分解によりナノサイズで相分離する Co リッチ領域と Cr リッチ領域の生成プロセスについて検討する。

2 実験・結果

2.1 薄膜成長プロセスと堆積表面での熱流の関係

図 1 にはターゲット表面からスパッタされる原子、電子、及びスパッタ空間に生成されている粒子等のスパッタプラズマ種と堆積薄膜界面での原子配列（格子）形成モデルを示した[7]。この形成過程は次のように整理される。

・ Co を母相とする Co、Cr のスパッタ原子入射束 j_m は堆積表面を移動する過程で運動エネルギーを失い格子を形成する。即ち、 j_m のエネルギーは堆積表面で adatom が固相に変換される過程で消費され凝着熱（凝縮熱）として計測される。

・ 反跳 Ar（スパッタガス）入射束 j_{nr} は堆積表面に弾性衝突後、殆どの Ar は真空中に反射される。

・ 堆積表面における電子入射束 j_- 、Ar+入射束 j_+ はスパッタプラズマで発生し、プラズマ空間を制御する電

磁界の構成によって空間的に密度が分布する性質を持っている。堆積表面での電子とイオンとの再結合による発熱、イオン粒、電子によるジュール熱等の現象は堆積表面のバイアス電圧 V_b を変化させることにより定量化される。

上記気相から固相に変換する過程、特にスピノーダル分解により相分離を生じる Co-Cr 薄膜の場合には、adatom の表面拡散エネルギー、拡散表面における格子の熱振動による表面拡散速度の変化、表面の幾何学的形状、プラズマ衝撃が相分離に影響する[1][2]。

- ：固相原子 ⊙：Adatom
- ：気相状（自由）原子 ⊗：残留ガス

図1 薄膜成長プロセス堆積表面の状態モデル

2.2 対向ターゲット式スパッタにおけるプラズマ拘束と熱流特性

図 2 には新対向ターゲット式スパッタ（NFTS）におけるスパッタプラズマを拘束するシステムの概要を示す。磁極を兼ねる電子反射プレートをターゲット表面から数 mm 突出して設けることにより、ターゲット外縁部はマグネトロンモードの磁力線分布を形成した。即ち、ターゲット表面の外縁に沿って形成した磁界分布と直交スルターゲット表面近傍のカソードシースにおける電界により、スパッタにより放出される γ 電子

はターゲット外縁の磁力線に拘束されて周回ドリフトする。スパッタプラズマ特性はターゲット極表面を周回する γ 電子によりイオン化されたスパッタガス (Ar^+)の密度と対向するターゲット表面で反射を繰り返しながらドリフトする γ 電子によりイオン化されたスパッタガス (Ar^+)の密度の和に対応して決まる。

図2 スパッタプラズマ拘束磁場形成モデル

また、基板表面へのプラズマ衝撃はターゲット間隔 D により変化する磁界分布やプラズマ空間の影響を受けると考えられる。スパッタガス圧 P_{ar} を $0.2 \sim 1.0 \text{ Pa}$ の範囲で投入電力 P_i と堆積速度 R_d の関係を求め、かつ熱流センサー Hfs のバイアス電圧 V_b を変化させて熱流 Q_i を計測した。使用した市販の熱流センサー Hfs では自己起電力型（熱電対）で放射される熱流の大きさは起電力として計測される[8]。熱流 Q_i は堆積速度 R_d に比例し、その比例係数 K (Q_i/R_d) はバイアス電圧 V_b 、ターゲット間隔 D により変化している[9]。表1には堆積速度 $R_d = 0.3 \mu\text{ m/min.}$ での比例係数 K (Q_i/R_d) とターゲット間隔 D と熱流 Q_i との関係を示す。

表1 NFTS における熱流 Q_i ($R_d = 0.3 \mu\text{ m/min.}$)

ターゲット間隔 D	80 mm	120 mm	150 mm
凝着熱 (W/cm^2)	0.32	0.32	0.32
電子熱 (W/cm^2)	-	0.23	0.29
粒子熱 (W/cm^2)	-	0.02	0.06
K (Q_i/R_d)	1.06	1.13	1.26

表1における電子熱は基板をアースポテンシャルと

して熱流を計測した値から凝着熱及び荷電粒子の熱流を差し引いた値であり、基板表面で電子がジュール熱に変換された結果を示している。なお、通常の堆積状態では基板のフローティングポテンシャルは -20V 相当である。

NFTS では基板をフローティング状態で製膜する場合には、 $K=1.06$ の大きさが原子入射束 j_m の堆積表面での凝着熱であり、 -20V 程度の低いエネルギーのイオン衝撃 ($K=0.2$ 程度) を受けて気相から固相への変換が行なわれる。即ち、基板をアースとして計測したジュール熱は $D=120\text{mm}$ 、 150mm と間隔 D を拡げることにより $K=0.8 \sim 1.0$ と増加するのに対して、フローティング状態では電子やイオン粒子が堆積表面を衝撃して熱に変換される大きさは $K=0.07 \sim 0.2$ と小さいことから、エネルギーレベルの低い高密度の荷電粒子が堆積表面に入射していることになる。これらの堆積条件では adatom の拡散を助勢するイオン衝撃エネルギーが適当な値であり薄膜形成には好ましい[10]。なお、図1に示す堆積表面での原子配列プロセスにおけるプラズマ衝撃、特に電子のエネルギーが高い場合には、スパッタガスと電子の衝突による電離現象から類推されるように adatom の電子軌道との相互作用や固体表面での電子軌道状態を不均一にするため格子欠陥等を生じやすくなることが考えられる。

2.3 対向ターゲット式スパッタの薄膜形成プロセスと従来薄膜形成プロセスとの比較

薄膜形成プロセスでスピノーダル分解による相分離に起因する磁区形成の機構を考察するためには、2.2で議論したのと同様な内容のプラズマ拘束と熱流特性の関係を知る必要がある。ここでは、蒸着法での CoNi 薄膜形成、マグネトロンスパッタ (PMS) で Al の薄膜形成についてプラズマ拘束と熱流特性の関係を論じた内容[5][6]を整理して、対向ターゲット式スパッタの薄膜形成プロセスとの比較を行った結果を表2の示す。

表2 Adatom と基板衝撃の熱流係数 K 特性

	$K = Q_i/R_d ((\text{W/cm}^2)/(\mu\text{ m/min.}))$		
プロセス	NFTS	PMS[5]	蒸着[6]
凝着熱流係数	1.1	0.2	0.1
電子熱流係数	-	>1.0	-
粒子熱流係数	0.2	<0.1	-

PMS での実験では凝着熱係数 $K=0.1$ 程度と低い値であるが、 Al と Co 原子の融点の違いを比較した蒸着

膜での結果[6]を流用して $K=0.2$ としている。また、電子熱係数はAl実験での基板フローティングにおける測定結果から算定した。

蒸着での凝着熱係数は CoNi の蒸着テープ作製条件の報告から換算した [6]。

3 熱流特性の関係から見た Co-Cr 垂直磁化膜のナノ構造形成と相分離による磁区形成の考察

3.1 Co /Cr 原子が最密充填するプロセスの考察

図1に示した薄膜形成から二次元的に均一な堆積界面を個々の原子が格子に沿って配列する状態が理想と考えられる。また、個々の原子を構成する(最外殻)電子軌道の作用(位置のエネルギー)と adatom としての表面移動に伴う運動エネルギー消失に伴って隣接原子の位置のエネルギーとの相互作用で原子配列(格子)が決定される。特に、Co 原子配列が hcp 相で且つ c 軸配向した組織では、常に膜面に原子が最密に配列することで c 軸方向に磁化容易軸を持つ結晶磁気異方性エネルギーに優れた性質が生じ[11]、キュリー点温度は 700℃を越える[4][12]。なお、Cr 原子が Co の原子配列に混入した場合には Co の磁気エネルギーを減少させる性質があり、その原因は Co の 3d 軌道に Cr の 3d 電子を放出することによる Co 原子の磁気モーメントの減少である[13]。従って、Co-Cr 垂直磁化膜のナノ構造形成と相分離による磁区形成プロセスには次のエネルギー的性質が強く係っていることが示唆される。

- ・ Co/Cr 原子の結晶構造に特有な磁気的性質
- ・ 熱拡散の性質として現れる合金形成における異種原子の選択的移動(拡散速度の違い)
- ・ adatom が凝縮し界面原子と結合する性質

3.2 スパッタプロセス熱流特性と Co-Cr 垂直磁化膜の相分離構造

表2に示す PVD プロセスと熱流の性質から Co リッチ領域と Cr リッチ領域形成の相分離構造の生成を以下に考察する。

hcp 相 Co 及び Co-33at%Cr (Co₂Cr) の原子サイズ(c 面内と c 軸方向)について以下の値が Parker 等による実験結果[14]から報告されている。Co-33at%Cr (Co₂Cr) の hcp 相 c 面を形成する Co 原子間に配位する Cr 原子のサイズは Co 原子より 12%程度大きい Cr 単独の場合より 3%縮小している。一方、c 軸方向の間隔に関しては Cr のサイズは Co 原子より 0.6%小さく計測される。

この結果は hcp 構造の Co₂Cr の原子配列状態では

Cr 原子には bcc 構造に比較して c 軸方向には 12.6%縮小し、c 面内では 3%の縮小する力が作用した状態で安定な構造になっていることを示唆している。また、Co 原子は c 面内のサイズに比較して c 軸方向には 6%縮小する力が作用した状態で安定した構造になっている。Co₂Cr 領域では c 軸に配位する Co と Cr とが 3d 軌道を共有することで Cr の面間隔が母相である Co とほぼ同じ間隔まで圧縮される。即ち、Cr リッチ領域とは Cr 原子が堆積表面の 2Co 原子と電子軌道を共有した結果 c 面間隔が狭まり、金属間化合物かつ非磁性の性質が生じると考える。Co リッチ領域とは c 軸に配向した Co 原子のスピンのによる原子磁界が c 軸方向に生じているため、垂直磁気異方性のエネルギーは c 軸配向に優れた hcp 構造である程大きくなる。基板の温度は通常 200℃以下になっているため Co リッチ領域と Cr リッチ領域とに分離した hcp 構造の堆積表面における原子配列では原子表面エネルギー状態の差としては結晶粒界、粒内の欠陥部、表面凹凸等の形状変化、垂直磁気エネルギーの有無が考えられる。

1) 対向ターゲット式スパッタによる Co-Cr 垂直磁化膜の相分離構造

筆者等は相分離が結晶粒界に規制されることなく基板初期層から膜面まで一様に形成されるモデルを実験・解析結果から提案している[15]。

Parker et al.

hcp Pure Co: $a=2.507\text{\AA}$, $c=4.073\text{\AA}$, $c/a=1.63$

Co-33at%Cr: $a=2.522\text{\AA}$, $c=4.062\text{\AA}$, $c/a=1.610$

図 3.1 NFTS による相分離形成モデル

これらの微細組織の生成プロセスは図 3-1 に示す相分離形成モデルから考察できる。

・堆積表面における adatom の運動エネルギーが高くかつ膜面垂直方向へのイオン衝撃エネルギーが適当なレベルの場合には、アモルファス状態の基板表面では初期層から膜面垂直に c 軸配向した Co 母相からなる hcp 構造が成長しやすく、最密に配位した合金膜面は結晶同士の端面が融合する界面でも格子配列の乱れは無視できる。このためスピノーダル分解では堆積界面のコンタミや基板表面欠陥により抑制される以外には Co の原子配列に起因する分子磁界による adatomCo 原子の選択的配位により Co リッチ領域と Cr リッチ領域との相分離が生成する。この分離過程では、薄膜結晶粒界、粒内の欠陥部が無視できるため、格子歪み等の積層欠陥に起因する応力集中域が局部的に生成されにくい。即ち、結晶表面と粒界でのポテンシャルエネルギー差が低くなり、垂直磁気エネルギーの有無による磁氣的相互作用による相分離が優先することになる。また、磁氣的相互作用による相分離は薄膜形成の表面における原子の配位によるため相分離する Co リッチ領域と Cr リッチ領域とは初期層から表面層まで一様に成長することになる。

Co 原子配列が hcp 相でその c 軸配向分散が小さいほど Co リッチ領域と Cr リッチ領域との分離度が促進することが知られており[17]、薄膜形成過程でのみ生じる相分離は磁氣的相互作用を主因とするスピノーダル分解であることを示唆している。また、一般に熱エネルギーに較べて磁気エネルギーは小さいことから類推されるように、adatom が堆積表面を拡散しながら運動エネルギーを消失する過程で安定に最密充填するためには磁気エネルギーのある Co リッチ領域と非磁性でありかつ Co リッチ領域の表面と同じ位置のエネルギー状態からなる Cr リッチ領域からなる原子配列の形成が必須条件であると考えられる。

2) Thornton モデル組織構造における Co-Cr 垂直磁化膜の相分離構造

吉田等は図 3.2 に示す~93at%Co の強磁性領域と~32at%Cr 非磁性領域からなる偏析が粒子毎に形成されるモデルを、前田等は図 3.3 に示す~93at%Co の強磁性領域と~27at%Cr 非磁性領域からなる偏析が柱状粒子毎に形成されるモデルを提案している[1][2][16]。これらの微細組織の生成は以下のように考察される。

・堆積表面における adatom の運動エネルギーが低い
ため、或いはマグネトロンスパッタのように γ 電子衝撃が加わる条件では、粒界に空隙や欠陥を生成する微

細組織となり粒界を凹みとした柱状粒子が成長し粒界や粒内に組織欠陥による応力集中域が生じやすい。このため、表面の格子配列は乱れやすく、垂直磁気エネルギーの有無による磁氣的相互作用による相分離が界面における欠陥部や粒界により抑制される。

図3-2蒸着法での相分離（偏析）モデル [2]

図3.3 柱状組織の相分離構造モデル[1][16]

通常、表面での相分離を促進するには基板温度を高

くして Co と Cr 原子の拡散速度の違いを増大させることにより、柱状表面特有の表面形状の変化と応力分散に対応した Cr 偏析が粒界及び相分離の平衡状態により粒界の中央部に生じると思われる。また、膜厚の成長と共に欠陥を含む粒界サイズが成長する微細組織では隣接粒界の融合が繰り返されるため、図 3-3 に示すような偏析構造が粒内に成長する。粒子中央部表面は粒界近傍に較べて平坦であるため拡散しにくい adatom の固着が優先し Co_2Cr などの Cr リッチ領域が形成され、拡散速度の高い粒界近傍ではスピノーダル分解による相分離が起こりやすい。

なお、粒子界面は空隙や格子欠陥が多数存在するため、拡散粒子にとって高いエネルギー障壁を形成した組織のため Co リッチ領域と Cr リッチ領域との相分離は粒界を越えて生じることが起こらない。

従って、Thornton モデル組織構造と類似した粒子成長する Co-Cr 薄膜では、粒界で磁気的に分離する微細な粒子を磁区とした垂直媒体が形成される。

4 まとめ

蒸着法及び 2 極スパッタ法と対向ターゲット式スパッタにおける熱流特性を比較した。また、熱流特性から Co-Cr 垂直薄膜における相分離構造のスパッタプロセス特性を検討し、次の結果と課題を明らかにした。

1) 凝着熱から算定した adatom の運動エネルギーが蒸着の場合より約一桁大きく、堆積表面への高い電子衝撃エネルギーが抑制され、20 V 程度の低加速イオン衝撃がある条件では、膜面垂直方向に c 軸配向した Co 母相からなる hcp 構造が基板界面から成長しやすく、最密に配位する c 面では結晶子同士の端面が融合する界面でも格子乱れは数原子層以下になった。

このようなスパッタ条件では格子歪み等の積層欠陥に起因する応力集中域が堆積界面全域で生成されにくくなり、スピノーダル分解による相分離状態は Co の原子配列に起因する磁気エネルギーと Co と Cr が一緒に表面移動できる adatom の運動エネルギーの大きさに影響される。

2) Co と Cr 原子が表面移動し固化する過程でのスピノーダル分解プロセスは、c 軸に沿って Co-Co 原子結合している Co リッチ領域での磁気エネルギーと磁気的相互作用して形成するナノサイズ Co 磁区とこれら磁区を分離して c 軸に沿って $2\text{Co}-\text{Cr}$ 原子結合するナノサイズ Cr リッチの非磁性領域を表面層毎に形成することを示唆している。

3) なお、隣接する磁区間の磁気的分離特性と記録媒体

としての特性の関係を調べるには、Co-Cr ターゲット組成と相分離領域の関係を実験的に明らかにすると共に、熱流特性と膜組織ナノ構造についてデータの蓄積を進める必要があり、今後の課題である。

引用文献

- [1] Y.Maeda and M.Asahi; J.Appl. Phys. 61(5), p.1972-1978(1987)
- [2] K.Yoshida, H.Kakibayashi, H.Yasuoka; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.232(1991)
- [3] S.Hirano, M.Igarasi, Y.Koshimoto and Y.Maeda: IEEE Trans. mag. MAG-31, pp.2812-2814
- [4] J.E.Snyder and M.H.Kryder; J.Appl.Phys.73 (10), 15 pp.5551-5553(1993)
- [5] W.Class, R.Hieronnyimi: Solid State Techn./Dec. pp.55-61(1982)
- [6] W.Schwarz, W.Wagner: Soc.Vacuum Coaters of the 28th ann. Tech.conf.(1985)
- [7] 小林 春洋 著: 「スパッタ薄膜—基礎と応用—」 p83 (日刊工業社)
- [8] 例えば、ASYMPTOTIC CALORIMETER, Hy-Cal Engineering(USA)
- [9] 門倉 貞夫、直江 正彦、本庄 和彦; 信学論文誌 C-2, J74C-2, pp.642-651(1991)
- [10] K.Ishida and T.Nishizawa; Bull.Alloy Phase Diag., 11, p.357(1990)
- [11] D.M.Mattox: J.Vac.Sci. Technol.A7(3), pp.1105-1114(1989)
- [12] 近角 聡信; 「強磁性体の物理 (下)」 p.2(裳華房)
- [13] K.Ouchi, Phd thesis, Tohoku University, Sendai, Japan(1984)
- [14] 近角 聡信; 「強磁性体の物理 (上)」 p.191(裳華房)
- [15] F.T.Parker, H.Oesterreicher, and E.Fullerton; J. Appl.Phys.66(12), 15 pp.5988-6000(1989)
- [16] 直江 正彦、門倉 貞夫: PMRS96-32
- [17] D.J.Rogers, Y.Maeda, and K.Takei: PMRC'94 Extended Workshop in Akita, pp.52-56(1994)
- [18] K.M.Krishnan, T.Takeuchi, Y.Hirayama, D.M.Donnet, H.Honda and M.Futamoto; J.Mag.Soc.Jpn.Vol.18, Suppl.S1, pp.15-18(1994)