斜めスパッタ・コバルト薄膜の磁気異方性と異方的電気抵抗

Magnetic Anisotropy and Anisotropic Electric Resistance of Cobalt Films Sputtered under an Oblique Cathode Arrangement

牧野栄治・田中風人・山口一弘*・藤井壽崇

豊橋技術科学大学, 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 (☎441-8580)

*茨城工業高等専門学校, ひたちなか市中根 866 (☎312-0011)

E. Makino, K. Tanaka, K. Yamaguchi,* and T. Fujii

Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibari-ga-oka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

*Ibaraki National College of Technology, 866 Nakane, Hitachinaka 312-0011

Magnetic uniaxial anisotropy was induced in sputtered films prepared in an oblique electrode arrangement. In the present study, cobalt films were deposited by rf-magnetron sputtering onto glass plates fixed to a cathode block inclined at 60° to the normal horizontal position. Experiments revealed that distinct uniaxial magnetic anisotropy and anisotropic electric resistivity were formed in the film plane for thinner films (<25 nm), where the directions of easy magnetization and low resistivity coincided with the direction perpendicular to the sputtering beam, suggesting that these anisotropies originate from the chain structure caused by the self-shadowing effect as observed in vacuum evaporated films with the oblique incidence. With increasing thickness, these anisotropies vanished and another magnetic anisotropy originating from the shape effect due to the columnar structure arose, where the direction of easy magnetization coincided with the direction parallel to the sputtering beam.

Key words: sputtering in an oblique electrode arrangement, self-shadowing effect, uniaxial magnetic anisotropy, chain structure, columnar structure, anisotropy of resistivity

1. はじめに

斜め真空蒸着膜は、蒸着ビームが下地基板面に対して傾いて堆積するために、入射方向に傾いた繊維組織¹⁾や自己陰影効果によって入射面(基板の傾き方向)に比べてそれと垂直方向に結晶が優先して成長するために畝状組織が形成される²⁾。特に磁性膜においては、これらの構造の形状、もしくは異方的内部応力によって一軸磁気異方性が誘導されることが知られている。また、このときの保磁力が入射角 60° 以上の斜め蒸着金属磁性膜において数百 Oe 以上と著しく大きくなる³⁾ことを利用して、最近では高密度磁気記録テープへの応用が注目されている⁴⁾。しかし、これまでの斜め成膜に関する研究は真空蒸着膜に限られ、スパッタ膜に関する研究はほとんど行われていない。今日、磁気超格子膜の研究が活発に行われているが、その膜作製の主流はスパッタ法が採られており、斜めスパッタ磁性膜の基礎特性も興味があると思われる。本研究では、斜めスパッタ・コバルト膜の磁気異方性と異方的電気抵抗について、4~150 nm と膜厚を大幅に変化させて試料について系統的に

調べた。

2. 実験方法

本実験で用いたスパッタ装置は 3 ターゲット高周波マグネトロン・スパッタリング装置 ((株)島津製作所製, HSR-551 型) である。スパッタ電極配置を Fig. 1 に示す。アノードの一つは強磁性体用であり、これにターゲットとして Co 板(直径: 4 inch, 厚さ: 3 mm, 純度: 99.9%)を装着した。対向するカソードに無酸素銅製のクサビ(傾き角: 60°)を取り付け、その上に図示するような三つの試料を作製した。このうち (A) は円盤試料(直径: 7 mm)で磁気測定用、(B) (C) は矩形試料(2 mm × 12 mm)で電気抵抗測定用であり、膜上部に Al 電極をスパッタで形成し、それぞれの長手方向に通電して電気抵抗を測定した。また、比較のためクサビのない通常の電極配置でもスパッタ成膜した。試料の作製条件として有効電力 100 W 一定とし、スパッタ Ar ガス圧を 2, 4, 8 mTorr と変化させた。基板温度は室温($\sim 30^\circ\text{C}$)である。下地基板は軟ガラス(MATSUNAMI # 1225)である。なお、磁気測定用試料は酸化防止ならびに表面形状保護のため Co 成膜後ひき続いて SiN 膜を 4 nm 厚をつけた(これによる磁気特性の影響は認められなかった)。

磁気特性は室温で振動試料型磁力計(VSM)、膜厚はダイヤモンド触針計、電気抵抗は直流四端子法で測定した。また、膜の組織を間接的に評価するために直交ニコル条件下で膜の光吸収(もしくは透過光)の偏光特性を測定した。

Fig. 1 Schematic drawing of the sputtering electrode arrangement.

3. 実験結果

3.1 偏光法による膜構造の評価

直線状につながった鎖状（あるいは畝条）構造をもつ膜に光波を透過させると、構造に平行な電界成分は垂直な電界成分よりも強い減衰を受け、透過光は円二色性によって楕円偏光となる。したがって、偏光透過率を測定すれば、組織の状態を間接的に評価できる。偏光度の低い試料を精度よく測定する方法に Fig. 2(a) のような直交ニコル法がある⁹⁾。すなわち、直交ニコルで消光状態にしておき、偏光子と検光子間に試料を置き、直線偏光を入射させる。試料を回転させながら検光子を透過した光強度を測定する。この配置における相対偏光透過強度 $I(\theta)/I_0$ は式 (1) で与えられる。

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = (1 - \varepsilon^2) + \frac{1}{4} \varepsilon^4 \sin^2 2\theta. \quad (1)$$

ただし、 θ は鎖状構造の平行方向を基準にして測った試料の回転角、 ε は試料を透過した光の楕円（振幅の透過率）の離心率である。この式から ε が大きいほど、すなわち構造がはっきりと形成されているほど $I(\theta)/I_0$ の振幅が大きくなる。実験では光源に波長 633 nm の単色光を、偏光子および検光子にはグラムトムソン・プリズムを用い、光強度は光電子増倍管で検出した。Fig. 2(b) はスパッタ Ar ガス圧 2 mTorr で斜め成膜した種々の膜厚の試料の偏光透過率を示す。この図から、式 (1) に従う $\sin^2 2\theta$ 依存性をもつことがわかる。また、膜厚が薄いところでは振幅が大きく、明確な鎖状構造が形成され、膜厚の増加とともにこれらの構造は徐々に埋められ平滑化されていくことを示している。Fig. 2(c) は式から試料の偏光度 $p = \varepsilon^2$ を求め、膜厚に対してプロットしたものである。

3.2 磁気特性

Fig. 3 にスパッタ Ar ガス圧 2, 4, 8 mTorr の下で斜め成膜した試料の異方性磁界 H_k の膜厚依存性を示す。磁気特性は基板の傾きに平行と垂直の二つの方向を測定した。膜厚が薄い場合には基板の傾きに垂直方向に磁化容易軸をもつ大きな異方性が形成され、膜厚の増加とともに等方膜になり、さらに膜厚が増加すると磁化容易軸は傾きに平行方向に反転する（磁化容易軸が傾きに垂直方向のときを正、平行方向を負の異方性磁界として定義した）。Fig. 4 は異方性が反転する前後の薄い膜と厚い膜の磁気ヒステリシス曲線の測定例を示す。図中の $\perp$, $\parallel$ はそれぞれ基板の傾きに垂直（すなわち鎖状構造に平行）方向、

および基板の傾き方向を示す。特に薄い膜では鎖状構造の方向を容易軸とする角型性の良い明瞭な一軸磁気異方性が形成されていることがわかる。これと Fig. 2 を比較してみると、両者に良い対応があり、薄い試料で見られる異方性は鎖状構造に基

Fig. 2 Measurement of polarization transmittance (a) experimental setup, (b) measured results for films with different thicknesses d , and (c) polarizability $p = \varepsilon^2$ vs. thickness d .

Fig. 3 Thickness dependence of the anisotropy field H_k for sputtering Ar pressures of (a) 2 mTorr, (b) 4 mTorr, and (c) 8 mTorr.

Fig. 4 Magnetization curves of two typical sputtered Co films, where fields were applied (parallel) (||) and perpendicular (⊥) to the direction of the sputtering beam, respectively.

づく形状効果であることを強く示唆している。また、低ガス圧において高ガス圧のものより異方性磁界は大きくなる。この理由として、低スパッタガス圧ではスパタイオンの平均自由行程が長く、散乱を受ける確率が小さいため真空蒸着膜のように明確な鎖状構造が形成されやすいためと考えられる。

一方、膜厚が増したときにみられる基板の傾きに平行方向を容易軸とする磁気異方性の機構として①応力による磁歪異方性、②傾いた柱状構造による形状異方性が考えられる。①は、一般に成膜の初期の島と島が結合する過程において、鎖状構造の長手方向に引張応力が働く傾向があることが知られているが、Coの磁歪定数は負であるので応力の向きとは垂直方向、すなわち傾きに平行方向に容易軸とする磁歪異方性が形成されることになる。②は、斜め真空蒸着の異方性の要因とも考えられるもので、原子ビームの飛来方向に傾いた柱状構造が形成されたことによる巨視的な形状異方性である。この異方性はFig. 3からスパッタガス圧の増加とともに大きくなることがわかる。一般に高いガス圧の下でスパッタした膜ほどこのような柱状構造が形成されやすことが知られており⁶⁾、主として②が異方性の要因でないかと考えられる。これまでの斜めコバルト蒸着膜の報告ではこのような負の異方性だけが形成されるといわれてきたが⁷⁾、今回の研究でコバルト膜では膜厚が薄いと表面形態による明確な正の形状異方性が形成されることがわかった。

3.3 電気抵抗特性

鎖状構造の形成は当然電気抵抗にも異方性が現れると考えられる。Fig. 5はスパッタ Ar ガス圧 2 mTorr で成膜した試料の電気抵抗率の膜厚依存性を示す。ただし図中 $\rho_{||}$, $\rho_{\perp}$ はそれぞれ基板の傾きに平行方向および垂直方向で測定した抵抗率で

ある。この図から膜厚が薄いと抵抗率は非常に大きく、膜厚の増加とともに急激に減少し一定値 (約 $20 \mu\Omega\text{cm}$) になる。また、この図から $\rho_{||} > \rho_{\perp}$ となる異方性をもっていることがわかる。この抵抗率の面内異方性指標として、

$$\Delta = \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}}, \quad (2)$$

を定義して、 Δ の膜厚依存性をプロットしたのが Fig. 6 である。 Δ は薄膜とともに急激に減少する。すなわち、抵抗率の異方性は膜厚が薄いと大きく (例えば膜厚 43 Å では $\Delta = 1.4$, すなわち $\rho_{||}/\rho_{\perp} = 2.4$)、厚くなると零に近づく。この結果も、薄い試料には明確な鎖状構造が形成され、その長手方向は抵抗率が低く、その垂直方向は高いこと、そして膜厚が厚くなると平滑化され電氣的に等方化されることを示している。また、膜厚の減少とともに抵抗率は著しく増加する。この理由として、①薄膜の厚さ方向の大きさが極端に小さくなるために生じるサイズ効果、②電気伝導が島間のトンネリングにより行われていることが考えられる。膜厚による伝導機構に関する知見を得るために $\rho_{||}$ の温度依存性を測定した。膜厚を異にする 4 つの試料に対する測定結果を Fig. 7 に示す。薄膜の抵抗の温度係数はバルク Co の値 ($= 6.96 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$) に比べて著しく小さく、膜厚 3.3 nm の試料ではほぼ零となった。また、 $\rho_{\perp}$ に比較して $\rho_{||}$ の温度係数の減少が小さくなることがわかった。この理由として $\rho_{||}$ では電流は鎖状構造を横切って流れるため、①表面の凹凸による電子の散乱確率が大きくなること、および、②鎖状構造間にトンネル接合が形成されやすいことが考えられる。一方、抵抗率はスパッタ Ar ガス圧に敏感に変化することが認められた。100 nm 以上の膜厚についてみると、8 mTorr で成

Fig. 5 Thickness dependence of the resistivity of two major directions in the film plane.

Fig. 6 Thickness dependence of Δ .

Fig. 7 Temperature dependence of the resistivity measured parallel to the direction of the substrate gradient.

膜した試料の抵抗率は2 mTorrで成膜したものより3倍程度大きくなる。この原因として膜中に不純物ガスが吸蔵されることや、前述のように高ガス圧でスパッタ膜には柱状構造が成長されやすいので、粒界散乱の効果かが大きくなるためであると考えられる。

4. ま と め

斜めスパッタ法によって成膜初期段階の極めて薄い膜から、連続膜が形成される厚膜までの広い膜厚にわたるCo薄膜を作製し、その異方性について、磁気特性、偏光特性、電気伝導特性から調べた。本研究によって膜厚が薄いと自己陰影効果による鎖状構造が形成されると考えられ、この形状効果により鎖状

構造の長手方向を容易軸とする明確な一軸異方性が現れることがわかった。一方、膜厚が増加すると、表面形状が平滑化され、主として基板面から傾いて成長する柱状構造に基づくと考えられる異方性が支配的になることがわかった。ただし、前者の磁化容易軸方向はビームに垂直に形成されるのに対し、後者はビームに平行に形成され異方性エネルギーの符号が反転する。薄い膜における電気伝導機構については、さらに詳細に検討する必要がある。

謝 辞 本研究の一部は(財)日本学術振興会未来開拓プロジェクト「極限サイズ硬磁性物質の創成と新規磁気素子への展開」、(株)富士通研究所、および(財)高橋産業経済研究助成を受けて行ったものである。

文 献

- 1) D. M. Evans and H. Wilman: *Acta Cryst.*, **15**, 731 (1952).
- 2) D. O. Smith, M. S. Cohen, and G. P. Weiss: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1755 (1960).
- 3) M. Takahashi, D. Watanabe, T. Kono, and S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**, 1351 (1960).
- 4) Y. Imaoka, S. Umeki, Y. Kubota, and Y. Tokuoka: *IEEE Trans. Magn.*, **14**, 649 (1978).
- 5) 中井順吉: 応用物理, **32**, 91 (1963).
- 6) S. Craig and G. L. Harding: *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 205 (1981).
- 7) G. Robinson: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 558 (1962).

1997年10月27日受理, 1998年2月2日採録