酸素イオン照射による Co 含有酸化鉄薄膜メディアの作製

Preparation of Co- γ -Fe₂O₃/NiO Thin-Film Media by Irradiation with Oxygen Ions

山本節夫・山時照章・栗巢普揮・松浦 満・中田健一*・柿原康男*・土井孝紀*・田万里耕作*

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (〒755-8611)

*戸田工業(株) 創造本部, 大竹市明治新開 1-4 (〒739-0652)

S. Yamamoto, T. Santoki, H. Kurisu, M. Matsuura, K. Nakata*, Y. Kakihara*, T. Doi*, and K. Tamari*

Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ., 2557 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611

*Research & Development Division, Toda Kogyo Corp., 1-4 Meijishinkai, Otake, Hiroshima 739-0652

(1998 年 10 月 14 日 受理、1999 年 1 月 21 日 採録)

A new plasma oxidation method was introduced into the fabrication process of Co- γ -Fe₂O₃/NiO thin-film magnetic recording media in order to transform CoO-Fe₃O₄/NiO films into Co- γ -Fe₂O₃/NiO films. It was found that remarkably effective oxidation was achieved by utilizing oxygen ions generated in an electron-cyclotron-resonance (ECR) microwave plasma, promoting oxygen generation through the Penning ionization effect using metastable He atoms, and neutralizing samples. In the conventional oxidation method, CoO-Fe₃O₄/NiO films were heated up to over 300°C, and kept for 1 to 2 hours in air. The new plasma oxidation method shortened the processing time to 10 seconds and lowered the process temperature to 150°C.

Key words: Co- γ -Fe₂O₃/NiO, oxidation processes, ECR microwave plasma, Penning ionization, plasma oxidation

1. はじめに

筆者らは、次世代の超高密度磁気記録メディアとして、結晶配向制御用の NiO 下地層を設けた Co 含有酸化鉄(Co- γ -Fe₂O₃)薄膜磁気メディアを提案してきた。本メディアは、①酸化物であるために硬く、化学的にも安定である、②スピネル構造であるために比較的低温(280~350°C)で作製でき、表面平滑性に優れる、③大きな結晶磁気異方性(3×10^6 erg/cm³)をもち、抗磁力を Co の添加量により広範囲(700~8000 Oe)に制御できる、④下地層の NiO によって Co- γ -Fe₂O₃ 膜の磁化容易軸方向である<100>軸の配向を制御できる、垂直・長手の両記録方式に対応できるなど、多くの特徴を持つことが明らかになっている¹⁻⁷⁾。

筆者らは本メディアの作製法として、既に次に述べる方法を提案している⁸⁾。まず最初に、ガラス基板上に、Ar と O₂ の混合ガス中で Ni ターゲットを用いて反応性スパッタを行い、NiO 下地膜を作製する。この時の基板温度で、NiO 下地膜およびその上に形成される Co- γ -Fe₂O₃ 薄膜の結晶配向を制御(室温で垂直メディア用、50°C以上で長手メディア用となる)することができる。その上に、基板

温度を 200°C程度として、Fe と Co の合金ターゲット(筆者らは通常、Fe に対する Co の組成比が 4~10%程度のターゲットを使用している。本実験で使用したサンプルはすべて Co/Fe=4 at.%の合金ターゲットで作製した)を用いて反応性スパッタを行い、ヘテロエピタキシャル成長により、CoO-Fe₃O₄ 膜を成膜する。この膜の抗磁力は高々 1000 Oe程度であり、磁気メディアとして使用するには低すぎるので、その後、大気中で 280~350°Cの温度で 0.5~2 時間程度保持することで酸化を進行させ、2000 Oe 以上の抗磁力を示す Co- γ -Fe₂O₃ 膜へと変化させている。

このように、従来の作製法では、「真空中での薄膜作製」と「大気中での酸化処理」という 2 段階の製造プロセスを必要としており、高速・大量生産のためには、CoO-Fe₃O₄ 膜から Co- γ -Fe₂O₃ 膜への酸化処理プロセスについて、改善の必要があった。

そこで、本研究では、酸化プロセスの低温化・高速化について検討し、大量生産に適した Co 含有酸化鉄薄膜メディアの新しい製造プロセスを確立することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 酸化処理を効果的に行うためのポイント

CoO-Fe₃O₄ 膜から Co- γ -Fe₂O₃ 膜への酸化を効果的に行うための具体的方法として、本研究では、酸素イオン照射によるプラズマ酸化を試みた。これを成功させるには、活性な酸素イオンを大量に生成し、かつこれをサンプルに効果的に照射することがポイントであると考えた。そこで、以下に示す 3 つの手法を導入した。

第 1 に、プラズマ生成に、高活性で高密度なプラズマ生成が可能な電子サイクロトロン共鳴(以後 ECR と表記する)を利用したマイクロ波プラズマ生成法を利用することとした。第 2 に、酸素のイオン化を促進させるために、これまでのプロセス技術において使用されことがほとんどなかった He によるペニング電離作用を利用した⁹⁾。第 3 に、サンプルのチャージアップ対策を行った。結果的には、これらを組み合わせることによって良好な結果が得られた。

2.2 使用装置とチャージアップ対策

プラズマを生成し、サンプルに酸素イオンを照射する装置として、Fig.1に示す ECR 型イオンシャワー装置（エリオニクス社製 EIS-200ER）を使用した。プラズマ生成室において ECR 現象によって生成された酸素イオンは、負の電圧を印加したメッシュ状のビーム引き出し電極を通して引きだされ、処理室内に取り付けたサンプルに照射される。

本メディアは電気伝導度が低いいため、酸素イオンの照射によってサンプル表面が正にチャージアップしていき、サンプルへ酸素イオン照射を効果的に行えない恐れがあった。そこで、サンプルの近くにニュートラライザーを備えて、サンプルの近傍に熱電子を発生させて中和を行えば、サンプル表面のチャージアップを抑制できると考えた。

プロセスガスとして O_2 と He の混合ガスを用いた。ビーム引き出し電極に加える加速電圧は、サンプルがエッチングされないように -150 V と低めに設定した。マイクロ波の投入電力は 150 W 、周波数は 2.45 GHz 、ECR 用の磁場は 875 G とし、プラズマ生成室に導入した O_2 と He の全ガス圧は $3 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ と一定にした。また、サンプルは、ハロゲンランプによる輻射熱によって昇温させた。

サンプルの酸化の進行度を判断する基準として、抗磁力と電気抵抗に着目した。これまでの実験から、 $CoO-Fe_3O_4$ 膜から $Co-\gamma-Fe_2O_3$ 膜へと酸化が進行すると、抗磁力は 1000 Oe 以上増大し、電気抵抗値は 3 桁以上増大することがわかっている。抗磁力の測定には振動試料型磁力計 (VSM) を、電気抵抗値の測定には絶縁抵抗計を用いた。

2.3 ペニング電離作用の導入

ペニング電離作用は、次式で示されるように、準安定な励起状態にある原子が中性粒子と直接衝突して、自らは基底状態に遷移する際、衝突した中性粒子のイオン化エネルギーがそのエネルギー差よりも小さい場合に、衝

突相手である中性粒子をイオン化させる現象で、次式のように表現される。

ここで A^* は準安定準位に励起された原子、 B は任意の原子あるいは分子を、 B^+ は B のイオン、 e は電子を表わす。

したがって、ペニング電離が起こるためには、次式のエネルギー条件を満たす必要がある。

$$E(A^*) > V_i(B) \quad (2)$$

ここで、 $E(A^*)$ は A^* の励起エネルギー、 $V_i(B)$ は B のイオン化ポテンシャルを表わしている。

本実験では、ペニング電離を起こすための添加ガスとして、次の理由で希ガスの中から He を選択した。Table 1 に、希ガスの準安定状態のエネルギーと、その準安定状態での寿命を、また Table 2 に、 O と O_2 のイオン化ポテンシャルを示す^{10,11)}。これらの表から希ガスの中で、(2) 式のエネルギー条件を満足するのは、He と Ne の 2 種類だけであることがわかる。さらに、He はその準安定状態 2^3S_1 の寿命が $10^3 \sim 10^5$ と非常に長いので、酸素原子や酸素分子との衝突回数が多くなり、酸素を効果的にイオン化することが予想される。

3. 実験結果

3.1 He によるペニング電離およびサンプルのチャージアップ対策の効果

まず、サンプルとして、磁性層厚が 60 nm の $CoO-Fe_3O_4/NiO$ 膜を用いて 30 分間の酸素イオン照射を行った。その結果を Fig.2,3 に示す。サンプルのチャージアップ対策の効果に着目してみると、Fig.2 から分かるようにニュートラライザーを使用した場合には、使用しない場合よりも $200 \sim 300\text{ Oe}$ 高い抗磁力が得られることがわかった。本実験ではサンプルの温度は、ニュートラライザーの使用の有無にかかわらず、常に 150°C 一定となるように

Fig.1 ECR ion shower apparatus.

Table 1 Metastable state of inert gases.

Atom	Ground state	Metastable state	Energy (eV)	Life (s)
He	1^1S_0	2^3S_1	19.82	$10^3 \sim 10^5$
		2^1S_0	20.62	2×10^{-2}
Ne	2^1S_0	3^3P_2	16.62	> 0.8
		3^3P_0	16.72	> 0.8
Ar	3^1S_0	4^3P_2	11.55	> 1.3
		4^3P_0	11.72	> 1.3

Table 2 Ionization potential of O and O_2 .

Particle	Ionization potential (eV)
O	13.62
O_2	12.06

設定した。したがって、この 200~300 Oe の抗磁力の上昇はイオン照射によるサンプルの温度上昇の結果によるものではなく、ニュートライザーを使用することでサンプルのチャージアップが押さえられ、酸素イオンの照射量が増えたことによるものである。また、Fig.3 に示すように、ニュートライザーを使用した方が使用しない場合に比べて 2~3 倍程度高い電気抵抗値が得られ、ニュートライザーを使用した方が酸化が進行することが電気抵抗の面からも確認された。

次に He 添加の効果という視点で、Fig.2 および Fig.3 を眺める。図の横軸に示した He の添加率は、 O_2 と He の全ガス圧（本実験ではプラズマ生成室に導入した O_2 と He の全ガス圧は常に 3×10^{-4} Torr と一定にした）に対する He の分圧を百分率で表現したものと定義した。He の添加率 0% (O_2 ガスのみ) の場合には、1000 Oe 程度の抗磁力しか得られなかった。ところが He 添加率を増していくと、酸素分圧はむしろ減少しているにもかかわらず、抗磁力は増加していき、20%から 60%の He ガス添加領域で 2300 Oe 程度の高い抗磁力に達した。このとき Fig.3 に示すよう

Fig.2 He gas ratio dependence of the perpendicular coercivity.

Fig.3 He gas ratio dependence of the electrical resistance.

に、He ガスの添加にともなって、サンプルの電気抵抗は処理前よりも 3 桁以上増大したことから、 $CoO-Fe_3O_4$ 膜から $Co-\gamma-Fe_2O_3$ 膜へと酸化が進行したことが確認された。

以後、He 添加率はこの実験で最大の抗磁力が得られた 50%に設定し、ニュートライザーを使用して実験を行った。

3.2 酸素イオン照射時間の影響

Fig.4,5 に、垂直方向抗磁力および電気抵抗値の酸素イオン照射時間への依存性について調べた結果を示す。サンプルとしては、磁性層厚が 20 nm の $CoO-Fe_3O_4/NiO$ 膜を用いた。Fig.4 から、照射前に 300 Oe であった抗磁力は、基板温度を 150 及び 200°C とし、10 秒程度という短時間イオンを照射ただけで 2000 Oe 以上の抗磁力が得られるようになることがわかった。さらに照射時間を増していくと抗磁力は若干ではあるが減少した。しかし Fig.5 から、この 10~20 秒を超える照射時間領域においても電気抵抗値は単調に増加した。このことから、酸化度は時間の増加とともに進むものの、磁性層厚が 20 nm と薄いサンプルでは、イオン照射時間が長すぎると磁性層と NiO

Fig.4 Perpendicular coercivity vs. irradiation time of oxygen ions.

Fig.5 Electrical resistance vs. irradiation time of oxygen ions.

Fig.6 Time dependence of the perpendicular coercivity. Samples were kept at temperatures of 50°C, 100°C, and 150°C.

下地層とのミキシングなどの現象が起こるために抗磁力が低下したと考えられる。

なお、室温から 100°C 程度の基板温度で同様な実験を行ったところ、酸素イオンを照射しても抗磁力は上昇せず、電気抵抗値も増加しなかった。したがって、酸化を効果的に行なうのに、最低 150°C 程度の基板温度は必要であるといえる。

3.3 プラズマ酸化したメディアの安定性

プラズマ酸化処理したサンプルについて、経時変化および温度に対する安定性について調べた。サンプルとして、基板温度 T_s を 150°C とし、10 秒ほどプラズマ酸化処理を行い、その後 4 ヶ月間、室温で放置した磁性層厚 20 nm の $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 膜を用いた。この 4 ヶ月の時間経過の間に、サンプルの磁気特性および電気抵抗値の変化は認められなかった。その後、このサンプルを大気中で、50°C、100°C、プラズマ処理した時と同じ 150°C の各温度に保持し、時間経過による垂直方向抗磁力及び電気抵抗の変化について調べた。その結果を Fig.6 および Fig.7 に示す。横軸の保持時間は、その温度に保持した累計時間を示している。Fig.7 において電気抵抗の値は、初期の電気抵抗値で規格化して示している。この両図からわかるように、通常の生活で遭遇するこの程度の温度環境に置いた場合でも、垂直方向抗磁力および電気抵抗値は変化せず、プラズマ酸化処理したサンプルが安定であることがわかった。

4. まとめ

$\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜メディアの製造プロセスについて、その中の酸化処理工程を従来の大気中での熱処理に代えて酸素イオンを照射することによる酸化処理法を検討した。その結果、サンプルに ECR 法によって生成した酸素イオンを照射すること、その際、サンプルのチャージアップを抑制すること、加えてプロセスガスである O_2 に He を添加し、ペニング電離効果を積極的に利用することが、

Fig.7 Time dependence of the electrical resistance. Sample were kept at temperatures of 50°C, 100°C and 150°C.

絶大な効果をもたらすことを見出した。具体的には、大気中の熱処理では 2 時間ほど必要とした処理時間をイオン照射により、10 秒程度へと飛躍的に短縮でき、プロセス温度についても 280~350°C 必要としていたものを 150°C へと大幅に低くすることができた。イオン照射により酸化処理を行った $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜メディアは、生活温度環境下に置いた時の特性の変化および経時変化がないことも確認した。

本研究により、本メディアを「スパッタ成膜」、「酸素イオン照射による酸化」といった、一貫した真空製造プロセスにより作製できる見通しが得られ、大量生産が可能な作製法を提案できたと考えている。また、有機樹脂基板を使用することも不可能でなくなり、本メディアの応用範囲はいつそう広がった。

文 献

- 1) K. Tamari, T. Doi and N. Horiishi: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3227 (1993).
- 2) 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 73 (1996).
- 3) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **20**, 137 (1996).
- 4) T. Doi and K. Tamari: *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 4887 (1996).
- 5) S. Yamamoto, T. Andou, N. Kanamaru, T. Nakamura, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi and K. Tamari: *J. Appl. Phys.*, **79**, 4884 (1996).
- 6) 土井孝紀, 田万里耕作, 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満: 日本応用磁気学会誌, **21**(4-2), 225 (1997).
- 7) 安藤貴之, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦 満, 土井孝紀, 田万里耕作: 日本応用磁気学会誌, **21**(S1), 154 (1997).
- 8) S. Yamamoto, T. Andou, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi and K. Tamari: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**(S1), 113 (1998).
- 9) 藤井隆満, 小柳 剛, 諸藤康治, 松原覚衛: 日本応用磁気学会誌, **17**, 351 (1993).
- 10) J.S. Chang, R.M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男: 電離気体の原子・分子過程 (東京電気大学出版局, 東京, 1982).
- 11) 小沢光晴: プラズマと成膜の基礎 (日刊工業新聞社, 東京, 1984).