GdFe, TbFe スパッタ膜における垂直磁気異方性の基板バイアス効果および熱処理効果

Annealing and Substrate Bias Effects on Perpendicular Magnetic Anisotropy in GdFe and TbFe Sputtered Films

縄手雅彦・神戸秀臣*・大越正敏・本多茂男・楠田哲三

広島大学工学部, 東広島市西条町下見 (〒724)

*東洋紡績総合研究所, 大津市堅田 (〒520)

M. Nawate, H. Kobe*, M. Ohkoshi, S. Honda, and T. Kusuda

Faculty of Engng., Hiroshima Univ., Saijo-cho, Higashi-Hiroshima, 724

*Katata Res. Inst., TOYOBO Co., Ltd., Katata, Ohtsu, 520

GdFe and TbFe films sputtered with substrate bias voltage (V_B) have been annealed both in air and in vacuum at temperatures up to 300°C. In the case of annealing in air the oxidation occurs at the film surface and forms an oxidized layer that has in-plane magnetization, and therefore, the perpendicular anisotropy (K_u) decreases. Crystallographic structure of the films changes from the amorphous state into crystal-like one with increasing V_B . The amorphous films sputtered with low V_B oxidize more readily than the crystal-like films. Consequently the films sputtered with low V_B show a larger decrease in K_u than those with high V_B . Annealing in vacuum does not seem to change the film properties.

1. ま え が き

希土類金属 (RE) と 3d 遷移金属 (TM) から成る非晶質合金薄膜は垂直磁化膜となるため、高密度の光磁気メモリ用材料として注目を集めている¹⁾。しかし、その垂直磁気異方性 (K_u) の原因については多くの研究にもかかわらず、必ずしもよくわかっていない。スパッタ法により作成する GdFe 膜の場合には、基板側電極に負のバイアス電圧 (V_B) を印加しなくても、垂直磁化膜になるが、 V_B 印加により K_u は減少する²⁾ことが知られている。しかし、さらに V_B を増加させると、再び K_u が大きくなり、垂直磁化膜となる³⁾。 V_B 印加による K_u の変化には、Gd 原子の選択的再スパッタによって原子対の異方的な分布に変化が生じ、組成も Gd 濃度減少の方向にずれること、また、基板温度の上昇などにより、膜構造が変化することなどが寄与していると考えられるが、具体的な機構については不明な点が多い。

また、GdFe スパッタ膜は真空中でアニールすることにより K_u が減少することが報告⁴⁾されているが、酸化の問題などを含めて、アニール効果に関しては不明な点が多い。一般に RE は酸化しやすいので、アニール処理における酸化効果を調べることは、実用的観点からも重

要である。そこで我々は、GdFe 膜、さらに光磁気記録材料として最近脚光をあびている TbFe 膜も RF スパッタ法により作成し、膜構造の異なった膜を大気中および真空中で熱処理することによって、膜構造や K_u への酸化の効果を調べた。

2. 実験方法

GdFe, TbFe 膜は RF 2 極スパッタ法により作成した。ターゲットには Fe ディスク上に Gd あるいは Tb チップを均一に並べた複合ターゲットを用いた。熱処理に用いた膜の作成条件は次の通りである。投入電力: 100 W, Ar ガス圧: 10 mTorr, ターゲット Gd および Tb 面積比はそれぞれ 22, 20%, 基板: スライドガラス, V_B : 0~300 V, スパッタ時間: 100 min で、成膜速度は V_B により大きく変化し、約 110~360 Å/min であった。

作成した膜の磁気特性は Kerr ヒステリシス装置と VSM により測定した。大気中熱処理は恒温乾燥器を、真空中熱処理は真空蒸着装置 ($\sim 10^{-6}$ Torr) を用いて、GdFe, TbFe 膜とも同じ条件で行った。結晶構造を X 線回折装置で、表面・断面構造をレプリカ法および SEM で測定・観察した。膜組成は EPMA により、また膜厚は SEM および表面粗さ計により測定した。

Fig. 1 Bias Voltage (V_B) dependence of (a) M_s and (b) K_u as a parameter of annealing condition.

3. 実験結果

3.1 GdFe 膜の熱処理

GdFe スパッタ膜の M_s および K_u の V_B 依存性と、200°C, 300°C で 6 時間、大気中熱処理した後の M_s および K_u の変化を Fig. 1(a), (b) に示す。図中の組成は、以後すべてターゲットの面積比を表す。得られた膜はすべて Fe-rich で、as-depo. 状態では、Gd の選択的再スパッタ効果のため、 V_B により、膜中 Gd 濃度が減少し、 M_s は単調に増加する。 K_u は 0 V と -200 V 付近で正の値が得られる。まず 100°C で 1 時間熱処理を行い、変化が見られなかったため、温度を 200°C に上げて、1 時間熱処理を行ったところ、すべての膜で表面に面内磁化を持つ酸化層が形成されたことが、Kerr ヒステリシスと VSM の測定からわかった。200°C, 6 時間の熱処理では、さらに表面酸化層が膜内部に広がって行き、酸化層の磁化が大きいため、 M_s は増加する。(Fig. 1 (a)) $V_B = -250$ V の膜は 200°C の熱処理で基板から剥離した。300°C, 6 時間の熱処理の場合は、 M_s の変化にてしま V_B による違いが現れた。低バイアス膜は M_s の大きな増加が見られ、VSM による磁化曲線から、酸化層がほぼ基板側まで到達していることが推測される。 $-V_B > 150$ V では、 M_s および磁化曲線はほとんど変化していない。また低バイアス膜は表面が青く変色した。

Fig. 1(b) に示す K_u の熱処理条件をパラメータとした V_B 依存性は、 M_s の変化と同様、200°C, 6 時間ま

Fig. 2 (a) Ratio of specific X-ray peak intensity of Gd and Fe, I_{Gd}/I_{Fe} , versus V_B . (b) V_B dependence of specific X-ray peak intensity of incorporated gases.

では変化は小さく、面内酸化層の影響で、 K_u は若干減少する傾向にある。しかし、-175 V のものだけは増加している。300°C, 6 時間の処理では、やはり、低バイアス膜の K_u が大きく減少しており、高バイアス膜の方が、対酸化性に優れていることがわかる。

Fig. 2 に GdFe 膜の as-depo. 状態と 300°C, 6 時間熱処理後の組成分析の結果を示す。縦軸は、特性 X 線のピーク値およびその比になっている。Fe と Gd のピーク値の比 I_{Gd}/I_{Fe} は単調に減少し、Gd の選択的再スパッタを裏付けている。混入 Ar は、 $V_B = -150$ の時、最大となる。酸素は微量ではあるが、-175 V で最大となっている。熱処理後はこのガス混入量に変化が生じた。 $-V_B > 150$ V で、Ar は抜けてしまう。また、酸素はどの膜にも混入しているが、高バイアスの方がやや少ない。

熱処理前後の X 線回折図形を Fig. 3 に示す。as-depo. 膜の 0 V では、 $2\theta \approx 40^\circ$ を中心とした一つのブロードなハローが観察され、非晶質状態であることが分かる。 -100 V の V_B 印加で、このハローは二つに分裂し、Fe-rich 相 ($2\theta \approx 50^\circ$) と Gd-rich 相 ($2\theta \approx 34^\circ$) の分離が示唆され、さらに高い V_B で Fe-rich 相が Fe の結晶相へと変化して行く。その結果、 $V_B = -175$ V 付近から、bcc (110) ピークが観察され始め、-250 V の膜は、結晶質となっている。また膜が結晶質となると、膜中 Gd 濃度の減少が顕著になり、 M_s は大きく増加する。これは Fig. 1(a) で示した M_s の V_B に対する急激な上昇に対応している。200°C 6 時間までの熱処理では、

X線回折図形に変化はなかったが、300°C 6時間の熱処理後は、低バイアス膜でGd₂O₃の(222)面が $2\theta=33.3^\circ$ で観察され、Gdが選択的に酸化していることを示している。また、Feの(110)面からの回折ピークが現れているが、これは酸化によるGd原子の移動に伴って、Fe原子も凝集した結果と考えられる。高バイアス膜は、熱処理前後で結晶構造にほとんど変化はない。

GdFe膜を真空中($\sim 10^{-6}$ Torr)で300°C、6時間熱処理したが、表面に極く薄い酸化層ができただけで、熱処理前後で大きな変化はなかった。よって大気中熱処理による諸特性の変化は、酸化によるものが支配的であると考えられる。

Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of (a) as-deposited films and (b) films annealed at 300°C for 6 hours as parameter of V_B . (Co-K α radiation was used)

Fig. 4 V_B dependence of (a) M_s and (b) K_u as a parameter of annealing condition.

3.2 TbFe 膜の熱処理

次に TbFe スパッタ膜の場合に、同様な大気中熱処理を行い、磁気特性の変化を調べた結果を述べる。Fig. 4の(a), (b)にそれぞれ M_s , K_u の as-depo. 状態の V_B 依存性と熱処理後のデータを示す。やはり、すべて Fe-rich の膜であり、 $-V_B > 150$ V の場合に M_s が V_B に対し急激に増加しているが、これは X線回折から結晶化の始まりに対応している。100°C、1時間の熱処理では変化が見られず、200°C に温度を上げると表面酸化層の形成が始まった。200°C、6時間の大気中熱処理では M_s の変化はほとんどなく、300°C、6時間で GdFe と同様、著しい酸化が観察されたが、 M_s の増加は、やはり低バイアスの膜の方が大きい。 $-V_B > 200$ V の膜は、この熱処理で基板から剝離した。また、 $-V_B \leq 150$ V の膜の表面は青色に変わった。As-depo. 膜における K_u の V_B 依存性は、GdFe 膜と同様であるが、 $-V_B < 200$ V では、すべて正の値で、ほぼ垂直磁化膜となり、高い V_B で結晶化した膜は負の値を示した。200°C、6時間までの熱処理では、表面酸化層の分だけ、面内磁化成分が増え、若干、 K_u の減少が観察されるだけであるが、300°C、6時間熱処理を受けると、すべての膜で、負の値へと大きく変化した。また、高い V_B で作成した GdFe 膜と TbFe 膜とを比べると、TbFe 膜の方が K_u の変化が大きい。

TbFe 膜に関しても、熱処理前後の組成分析、X線回折を行ったが、GdFe の場合と同様な結果が得られ、GdFe 膜と TbFe 膜とで、熱処理による諸特性の変化に大きな違いはなかった。また、表面・断面構造も観察したが、熱処理前後で顕著な変化は GdFe、TbFe とともに確認できなかった。

Fig. 5 Replica micrographs of the film structure in GdFe films sputtered at various V_B .

Fig. 6 V_B dependence of film thickness of GdFe and TbFe films.

4. 考 察

以上述べた GdFe および TbFe 膜の磁気特性の熱処理による変化と膜構造との関係を考えてみる。膜の表面および断面構造の V_B による変化は、GdFe の場合 Fig. 5 に示すようになる。これは、アルゴンガス圧を 30 mTorr にしてスパッタした場合の図であるが、アルゴンガス圧を高くするとコラム径が増加し、断面構造の V_B に対する変化の観察が容易になることから、ガス圧を高くしたものである。10 mTorr の場合も、 V_B に対しては同様な構造変化をすると思われる。 $V_B=0$ V で断面にコラム構造が確認されるが、 -100 V では表面・断面とも非常に微細な構造となり、滑らかに見える。しかし、 -200 V 付近では、逆に粗い構造となる。再スパッタがさらに強くなって、X線回折から膜が結晶状態になっているような -300 V では、再びコラム構造を取る。しかし、このコラムは 0 V の場合とは違い、コラムが太くめいりょうになっている。

$-V_B \leq 100$ V の膜は、GdFe、TbFe の両方とも酸化しやすく、熱処理に対する磁気特性の振舞には差がなかった。コラム構造の 0 V 膜と、 V_B を印加して構造が微細化した膜とで、酸化の進行が同程度であることは注目される。 0 V の膜はコラム境界が存在するため、酸素が侵入しやすく酸化しやすいことが考えられる⁵⁾。 -100 V のファイバー状の膜の場合は、膜の密度が小さくなることから GdCo の場合に報告されているが⁶⁾、GdFe の場合も、 V_B に対する膜構造変化は GdCo と同じであるので、同様な機構で酸化が進行しやすくなったと推測される。

$100 \text{ V} < -V_B < 200 \text{ V}$ の範囲の膜は、断面構造から粗い膜質であることがうかがわれる。また、as-depo. で Ar や O が膜中に多量に存在していて、膜厚も Fig. 6 に示すように、 V_B に対して最大となっている。熱処理

Fig. 7 TEM micrographs of the films sputtered with zero and -200 V bias voltage.

後、Ar がかなり抜け出してしまうにもかかわらず、この範囲の膜は、酸化に対しては比較的優れていた。これらの膜は、X線回折で、Fe の弱いピークが出始める V_B に相当しており、TEM による透過像の観察でも Fig. 7 に示すような Fe の微結晶が -200 V の場合に確認される。膜がある程度結晶質であることが、対酸化性に優れている原因かもしれない。また、成膜中の基板温度も、 0 V で 140°C 前後のものが、 -150 V で 300°C まで上昇しているため、この高い基板温度を経験していることも、熱処理に対して安定な原因になっていると推測される。

さらに高い V_B の膜は結晶質であるため、酸化に対しては安定であると思われるが、成膜中の基板温度が高すぎて、as-depo. 状態では基板との間に応力不整合が生じているらしく、高い温度で熱処理を行うと、すべて剥離してしまった。

文 献

- 1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, and R. J. Gambino: *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 337 (1973).
- 2) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi, and T. Tsushima: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1603 (1977).
- 3) M. Nawate, M. Ohkoshi, S. Honda, and T. Kusuda: *Jpn. J. Appl.*, **22**, L447 (1983).
- 4) T. Katayama, K. Hasegawa, K. Kawanishi, and T. Tsushima: *J. Appl. Phys.*, **49**, 1759 (1978).
- 5) 井上孝司, 大越正敏, 本多茂男, 楠田哲三: 日本応用磁気学会誌, **6**, 51 (1982).
- 6) S. Esho and S. Fujiwara: *AIP Conf. Proc.*, **29**, 331 (1976).

1984 年 12 月 18 日受理, 1985 年 2 月 19 日採録

日本応用磁気学会誌, Vol. 9, No. 2, 1985