DC 2 極スパッタ法による Co-Cr 薄膜の作成

高橋 隆一*・吉田 順作*

(昭和57年12月13日 受理)

Preparation of Co-Cr Thin Films by DC Sputtering Technique

Takakazu TAKAHASHI and Junsaku YOSHIDA

(Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka, 933 Japan)

(Received December 13, 1982)

Co-Cr films were deposited by DC sputtering on pyrex glass and polyimide film. The crystal structure, the composition ratio and the M-H hysteresis loop of the films were investigated by X-ray diffractometer (XD), Auger electron spectroscopy (AES) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively.

The c-axis of Co-Cr sputtered film is oriented perpendicular to the film plane. The angle of half-width of the rocking curve in (002) plane ranges from 10° to 13° . The Co/Cr atomic ratio (at. %) in the films is 6.7. The existence of oxygen is observed in excess at a thin layer ($\sim 50\text{\AA}$) near the film surface.

When the perpendicular magnetic field is applied to the film plane, the M-H hysteresis loop ($M-H_\perp$) shows a rectangular loop and its squareness ratio from 0.8 to 0.9 is obtained. Saturation magnetization and coercive force in $M-H_\perp$ are from 580 to 650 emu/cc and from 400 to 600 Oe respectively.

1. はじめに

磁気記録の新しい試みとして垂直磁気記録方式が岩崎により提唱¹⁾されて以来、記録媒体およびヘッド材料の研究が盛んになってきた。この方式は記録媒体（磁気テープ）の厚み方向に記録しようとするもので記録密度が従来の長手方向記録に比べて飛躍的に増大した。現在まで記録密度（線）で最高 200 KBPI の記録・再生が可能になっており²⁾、光メモリの記録密度をしのぐ値を示している。

垂直磁気記録媒体としては、膜面に垂直方向に異方性をもった Co-Cr 系スパッタ膜が主に研究され、現在のところ、この材料より優れたものは見い出されていない。膜作成法としては大きくわけてスパッタ法と蒸着法がある。スパッタ法の中には RF スパッタ法^{3,4)}、RF および DC マグネトロンスパッタ法⁵⁾、対向ターゲット式スパッタ法⁶⁾ などがあり、蒸着法としては電子ビーム蒸

着法^{7,8)}がある。一般的にスパッタ法で作成した膜は蒸着法で作成した膜よりも付着強度、機械的強度の点で優れ、膜の膜厚分布が広い面積にわたり一様であり、さらに膜の組成比も一定であり、その結果、磁気特性にもあまり影響を与えないという特長をもっている。そこで記録媒体とヘッドとの接触・摩耗や高密度記録性を考慮した場合、垂直磁気記録媒体の作成には上記の特長を有するスパッタ法が有利な方法であると考えられる。

筆者らは本実験のように金属ターゲットをスパッタする場合、直流スパッタ法で十分であると考え、さらに最も基本的で簡単な装置（とくに電源部分が安価に製作できる）であるにもかかわらず Co-Cr 膜の作成にはあまり使用されていない直流 2 極スパッタ装置を試作し、その装置を用いて Co-Cr 膜を作成し、膜の結晶構造、膜の組成分析および膜の磁気特性の測定などから膜質の評価を行っている。

* 富山大学工学部（高岡市中川園町1-1）

Fig. 1 Schematic diagram of DC sputtering equipment.

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験のために試作し、使用した直流2極スパッタ装置の概略を Fig. 1 に示す。ターゲットはイオン衝撃にともなう加熱のため間接水冷されている。また本実験では基板は特に水冷されていない。チェンバは放電の様子を監視できるようにパイレックスガラス管 (100 mm ϕ × 150 mm l) を使用した。本装置は図のように、サイドスパッタ (ターゲット-基板の配置が横形になっている) 方式を採用している。アップまたはダウンスパッタ方式ではスパッタされた Co-Cr が基板ホルダーやパイレックスガラス管壁に付着し、ある程度厚くなるとはく離してターゲットや基板におちて、放電の安定性や作成膜の均一性などに悪い影響を及ぼす可能性があるが、本実験のようにサイドスパッタ方式の採用によりそのような問題は解決された。またプラズマ収束用コイルをパイレックスガラス管の囲りに 250 ターン程度巻いた。このコイルに直流電流 (I_{sol}) 2.5 A を流した場合、コイルの中心部分の直流磁界の大きさは 50 Gauss 程度であった。基板の温度測定は基板ホルダー内に埋めこまれたクロメル-アルメル熱電対にて行われた。基板板温度としては基板ホルダーの温度で代表させたので、実際の温度は指示値より若干高いと推定される。なお基板ホルダーおよび真空装置は接地されている。

Fig. 2 に装置の放電特性を示す。この場合、Fig. 3 に示されるターゲットを使用し、ターゲット-基板間距離 50 mm、直流出力 30 W 一定とし、スパッタガスは Ar ガスを使用し、さらに磁界収束用コイルによりターゲット-基板間に 50 Gauss の直流磁界を印加した。図からわかるように、 4×10^{-2} Torr より高圧力領域になると放電

Fig. 2 Discharge characteristic of DC sputtering equipment as a function of Ar gas pressure.

Fig. 3 Geometric arrangement of Co-Cr target.

電流が急激に多く流れ、放電電圧も低くなる傾向にある。一般に直流 (DC) 2 極スパッタ法と高周波 (RF) 2 極スパッタ法を比較した場合、DC 2 極スパッタ法の方が低圧力側 ($1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr) で放電が安定に持続しないと言われているが、本装置では 1×10^{-2} Torr の圧力まで放電が安定に持続し、 10^{-3} Torr 台の圧力になったところで放電電流が流れなくなった。装置の放電限界は 1×10^{-2} Torr であった。また磁界収束用コイルを用いたことにより放電電流が 20% 増加した。

Table 1 Preparation condition of sputtered Co-Cr films.

Gas	: Ar (99.999%)
Target	: Co (99.9%), dia.=65 mm Cr chip (99.99%), 5×5 mm
Substrate	: Pyrex glass, Polyimide film
Target-Substrate Distance	: 50 mm
P_{back}	: 5×10^{-6} Torr
P_{sput}	: 2×10^{-2} Torr
DC Power	: 30W (0.9W/cm ²)
Isol	: 2.5A (50 Gauss)
Deposition Rate	: 45Å/min
T_{sub}	: 150°C

2.2 作成条件

作成条件を **Table 1** に示す。

スパッタガスとして Ar ガス (純度99.999%) を使用し、ターゲットは Fig. 3 に示されるように直径65 mm、厚さ3 mm の Co 板 (純度99.9%) 上に5 mm 角の Cr (純度99.99%) チップをのせたものを使用した。この方法の利点は Cr チップの個数を変えることにより、任意の組成の Co-Cr 膜が作成できる点であり、本実験では Co と Cr の面積比を 9 : 1 とした。

基板にはX線回折、オージェ電子分光 (AES) による組成分析測定用としてパイレックスガラス板 (38×26×1 mm)、磁気特性測定用として耐熱性のポリイミドフィルム (厚さ25 μm) を使用した。パイレックスガラス板を脱脂のため重クロム酸カリ溶液で処理した後、蒸留水およびメチルアルコールにより超音波洗浄したものを十分に自然乾燥してから使用した。またポリイミドフィルムも蒸留水およびメチルアルコールにより超音波洗浄した後、自然乾燥して使用した。

製膜はチェンバ内を 5×10^{-6} Torr 以下に排気した後、Ar ガスを市販ボンベから特別な純化をせずに直接ステンレスパイプを通してチェンバ内に導入した。パリアブルリークバルブを調節して 4×10^{-4} Torr の圧力まで Ar ガスを導入し、メインバルブを調節して所定のスパッタガス圧に設定した。導入ガスの圧力は B-A 型真空計、スパッタガス圧はピラニ真空計を用いて測定した。この場合感度の補正は行わず指示値をそのまま圧力とした。

基板の温度はスパッタ中にプラズマやターゲットからの熱放射により加熱されて 150°C まで上昇する。スパッタを開始してから1時間半程度で基板温度は飽和値に達する。

Fig. 4 (a) X-ray diffraction pattern of Co-Cr films. (b) Rocking curve of (002) plane. Film thickness 1 μm.

3. 実験結果および考察

3.1 膜の結晶構造

パイレックスガラス基板上に作成した Co-Cr 膜の結晶構造をX線回折法により調べた。X線回折装置は島津製作所製 XD-7を用い、X線ターゲットは Cu-K_α 線を使用した。Fig. 4 (a) に作成された膜の代表的な X線回折パターンを示す。回折は(002)面のみ観測され、Co の基底面である(001)面が膜面に対して平行になっていることがわかる。換言すれば、C軸が基板に垂直に配向していると言える。作成された膜は基板に垂直にのびる繊維状微結晶の集合体であると考えられる。そこでC軸の膜面に対する垂直軸からの傾きの分散を調べるために(002)面の回折が起こる角度 $2\theta = 44.52^\circ$ にゴニオメータの角度を固定し、X線ビームと基板間の角度 θ を変化させて得られるロッキングカーブの測定を行った。この曲線は一般にガウス分布で近似され、C軸の傾きの分散をロッキングカーブの半値幅 (θ_{50}) で評価できる。Fig. 4 (b) に我々が作成した Co-Cr 膜の代表的なロッキングカーブを示す。また我々が作成した Co-Cr 膜の θ_{50} は $10 \sim 13^\circ$ 程度であった。

本実験ではスパッタガス圧 2×10^{-2} Torr で主にスパッタを行ったが、垂直C軸配向性とスパッタガス圧の関係を調べるために $1 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$ Torr のガス圧範囲でも Co-Cr 膜を作成した。 $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr の範囲では垂直C軸配向膜が得られたが、 3×10^{-2} Torr よりも高圧力領域では(101)面 (回折角 $2\theta = 47.54^\circ$) と

Fig. 5 (a) An Auger spectrum of Co-Cr film at a depth of 5 Å from the film surface. (b) An Auger spectrum of Co-Cr film at a depth of 400 Å from the film surface. Etching rate 30 Å/min. Film thickness 1 μm.

(002)面の混合配向膜になる傾向にあった。(101)面の回折パターンの半値幅が(002)面と比較して広がっていることから(101)面のグレインサイズは(002)面のそれよりもはるかに小さいと考えられる。高周波スパッタ法で作成された Co-Cr 膜の場合でもスパッタガス圧が 2×10^{-2} Torr よりも高圧力領域では θ_{90} は急激に大きくなり、C 軸配向性は悪くなると報告されており⁹⁾、垂直 C 軸配向膜が得られる最適スパッタガス圧は $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr であろうと推定される。平均的な C 軸傾斜角度を(002)面の回折が起こる角度 2θ の半分の角度 $\theta = 22.26^\circ$ とロッキングカーブのピークを示す角度との差で表わすと、得られた膜については 1.2° 以内であり、平均的に C 軸がほとんど基板に対し垂直になっている膜であると言える。また作成された膜の格子定数は 4.055 Å であり、バルク Co の格子定数 ($C = 4.0699 \text{ Å}$) と比べるといくぶん小さめであり、RF スパッタ法で作成された膜と同様の結果⁹⁾ になった。

3.2 膜の組成分析

作成された Co-Cr 膜のオージェ深さ方向組成分析には Physical Electronics 社製 548 SH 型 AES 装置を用いた。

パイレックスガラス基板に作成された試料を $10 \times 10 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、AES 装置のチェンバ内にセットした。エッチングタイム 100 秒までは 10 秒間隔に Ar⁺ イオンエッチングを繰り返し、そのつどオージェスペクトルの測定を行い、エッチングタイム 800 秒までは 50 秒間隔にエッチングを繰り返し、測定を行った。Fig. 5(a) に膜表面から 5 Å 内部のオージェスペクトルを示す。C や O のピークが大きく観測されている反面 Cr のピーク

があまり明確に観測されていない。膜表面付近には Co や Cr のほかに多量の O や C が存在していることが明らかになった。なお Co-Cr 膜の Ar⁺ イオンエッチング速度は約 30 Å/min. である。Fig. 5(b) に膜表面から 400 Å 内部のオージェスペクトルを示す。この部分では観測されるべき Co, Cr のピークが大きく現われ、O や C のピークは非常に小さくなっている。O の量が表面付近の 1/10 程度である。

Fig. 6 は Ar⁺ イオンエッチング時間と膜の組成比の関係を示す。膜の組成比の割り出しは以下の手順によった。まずオージェスペクトルより Co(LMM), Cr(LMM), O(KLL), C(KLL), Ar(LMM) の Auger peak to peak height (APPH) の値を読み取る。次に各元素の APPH の値に対し、相対的な感度補正を行い、各元素の割合を組成比として算出する。

膜表面は空気にさらされているので酸素が 50 Å まで侵入している。また深い所 (50 Å よりも深い) の酸素は基板表面に吸着していたものか、あるいはスパッタ中に Co の酸化物として取り込まれたものと考えられる。また表面で C が多く検出されたが、これは炭化水素物系の汚染によるものであり、一般にステンレス鋼の表面分析でも C が多く検出され、これと類似の現象であろうと思われる。

表面の酸素が膜中にどのような形で取り込まれているのかを ESCA により調べた結果、大部分の酸素は CoO の形の酸化物であることが確認された。このような表面酸化層の存在する Co-Cr 記録媒体で記録・再生を行った場合、表面酸化層によるスペースロスが問題になってくる。しかしながら、表面酸化層の厚みが $\sim 50 \text{ Å}$ と極め

Fig. 6 Depth profiles of Co-Cr sputtered film as a function of Ar ion etching time. Etching rate 30Å/minute. Film thickness 1 μ m.

て薄いため、高密度磁気記録・再生にとってはあまり問題にならないと考えられる。

膜中の Ar は膜の深さ方向に対し、量があまり変わらないことから Ar^+ イオンエッチングのため、膜中に入り込んだものと推定される。

エッチング時間が400秒（膜表面からの深さ200Å）を越えると膜の組成比がほぼ一定となっており、Co と Cr の組成比を計算してみると $\text{Co} : \text{Cr} = 87 : 13$ (at %) であった。

3.3 膜の磁気特性

作成された膜の磁化曲線は振動試料形磁力計にて外部磁界を膜面に垂直および水平な方向に 10 kOe まで加えて測定した。測定試料はポリイミドフィルム上に作成された膜厚 1 μ m の Co-Cr 膜を直径 8 mm の円板状に切り出したものである。Fig. 7 は作成された Co-Cr 膜の代表的な M-H 曲線を示している。図中には膜面に垂直な方向の曲線のみ示した。横軸は印加磁界であって、M-H 曲線に対し、減磁界の補正を行った場合と行っていない場合を示してある。図から明らかに垂直方向 M-H 曲線の角型性がよく、角型比で 0.8~0.9 程度であった。これに対し、膜面に平行な M-H 曲線では印加磁界に対し、垂直方向のような顕著なヒステリシス特性

Fig. 7 Perpendicular M-H curves of Co-Cr sputtered film. Film thickness 1 μ m.

は見られず、角型比も非常に小さいことがわかった。このような M-H 曲線の結果から、Co-Cr 膜は膜面に垂直方向に磁化容易軸をもち、膜面に水平方向に磁化困難軸をもつと推定され、結晶の C 軸が垂直磁気異方性を有すると考えられる。

Co-Cr 膜の飽和磁化 M_s は 580~650 emu/cc、抗磁力 H_c は 400~600 Oe 程度であり、RF スパッタ法で作成された膜（組成比 $\text{Co} : \text{Cr} = 87 : 13$ at %）のデータ³⁾と比較してみると M_s ではほぼ一致しているが、 H_c は小さめであった。

4. ま と め

DC 2 極スパッタ法により Co-Cr 膜を作成し、膜の結晶構造、膜の組成分析および膜の磁気特性の測定結果から膜質の評価を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 一番良好な C 軸配向膜が得られるスパッタ条件はガス圧 2×10^{-2} Torr, DC 電力密度 0.9 W/cm², ターゲット-基板間距離 50 mm であり、(002) 面のロッギングカーブの半値幅 θ_{50} は 10~13° であった。
- (2) 膜の深さ方向組成分析を AES で行った結果、表面から 50 Å までの領域には酸素が多く存在していた。組成が均一になる深さは表面から 200 Å 以下であった。酸素は ESCA の測定より CoO の形の酸化物であることが明らかになった。
- (3) 膜の磁気特性の測定より膜面に垂直方向に磁化容易軸が存在すると推定され、垂直磁気記録媒体として十分に使用可能である。また得られた膜の M_s は 580~650 emu/cc, H_c は 400~600 Oe であった。

謝 辞

本研究を行うにあたり，組成分析にご協力いただいた本学工学部龍山智栄教授，丹保豊和技官に深く感謝する．また磁気測定にご協力いただいた本学教養部佐藤清雄教授に深く感謝したい．最後に実験にご尽力いただいた木下敏司氏（現日本電信電話公社）に感謝する．

〔文 献〕

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura: IEEE Trans. on Magn. **MAG-13** 5 (1977) 1272.
- 2) 中村慶久，岩崎俊一：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 35.
- 3) 岩崎俊一，大内一弘：電子通信学会論文誌 **J63**

-C 4 (1980) 238.

- 4) 上坂保太郎，菱山定夫，藤原英夫：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 169.
- 5) 冨江 崇，門倉貞夫，側島重信：日本学術振興会磁気記録第144委員会資料 No. 33 (1981).
- 6) 直江正彦，星 陽一，小島正也，松岡茂登：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 159.
- 7) 杉田龍二，小林宏：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 149.
- 8) 前田 安，広野 滋，畠山 巖，野中耕太郎：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 189.
- 9) 大内一弘，岩崎俊一：東北大学通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982) 131.