

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | デュアルイオンビームスパッタ法による鉄薄膜の作製とその特性の堆積エネルギー依存性に関する研究                                                                                                                                            |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                           |
| 著者(和文)            | 岩坪聡                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   |                                                                                                                                                                                           |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第3402号,<br>授与年月日:2000年2月29日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員:直江 正彦                                                                                            |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第3402号,<br>Conferred date:2000/2/29,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                      |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                           |

デュアルイオンビームスパッタ法による  
鉄薄膜の作製とその特性の  
堆積エネルギー依存性に関する研究

1999年9月

岩坪 聡

# 「デュアルイオンビームスパッタ法による鉄薄膜の作製とその特性の堆積エネルギー依存性に関する研究」

岩坪 聡

## 目次

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 第1章 緒論 .....                       | 1  |
| 第2章 高密度磁性薄膜のスパッタ技術 .....           | 5  |
| 2.1 はじめに .....                     | 5  |
| 2.2 薄膜作製法 .....                    | 7  |
| 2.3 スパッタ法 .....                    | 8  |
| 2.3.1 プラズマ方式 .....                 | 9  |
| 2.3.2 イオンビーム方式 .....               | 14 |
| 2.3.3 デュアルイオンビームスパッタ法 .....        | 16 |
| 2.3.4 イオン衝撃効果 .....                | 17 |
| 2.4 薄膜の成長過程と特性 .....               | 20 |
| 2.4.1 薄膜の初期成長過程 .....              | 20 |
| 2.4.2 薄膜の微細構造モデルと膜堆積条件 .....       | 23 |
| 2.5 磁気記録方式と高密度磁気記録薄膜に要求される性能 ..... | 27 |
| 2.5.1 ハードディスクの面記録密度 .....          | 27 |
| 2.5.2 磁気記録方式 .....                 | 29 |
| 2.6 純鉄薄膜の軟磁性化の条件 .....             | 35 |
| 2.6.1 鉄の構造と磁気特性 .....              | 35 |
| 2.6.2 軟磁性化の条件 .....                | 36 |
| 2.6.3 純鉄の磁気特性 .....                | 40 |
| 2.7 まとめ .....                      | 42 |
| 第3章 イオンビームスパッタ装置及び膜特性評価法 .....     | 46 |
| 3.1 はじめに .....                     | 46 |
| 3.2 イオン源 .....                     | 47 |

|         |                        |    |
|---------|------------------------|----|
| 3. 2. 1 | イオン源の構成                | 47 |
| 3. 2. 2 | イオン化物質の供給方法            | 47 |
| 3. 2. 3 | イオンの発生                 | 47 |
| 3. 2. 4 | イオン引き出し機構              | 49 |
| 3. 3    | カウフマン型イオン源             | 54 |
| 3. 3. 1 | イオンビームのポテンシャル          | 57 |
| 3. 3. 2 | ビームプロファイル              | 58 |
| 3. 3. 3 | イオンビームのエネルギー分布         | 59 |
| 3. 3. 4 | 放電特性                   | 60 |
| 3. 3. 5 | イオン源の安定性               | 61 |
| 3. 4    | デュアルイオンビームスパッタ装置       | 62 |
| 3. 4. 1 | 装置の構成と実験方法             | 62 |
| 3. 4. 2 | 平均自由行程                 | 64 |
| 3. 4. 3 | 到達比                    | 66 |
| 3. 4. 4 | 雰囲気ガスの基板への衝撃密度         | 68 |
| 3. 5    | 膜の作製と評価                | 69 |
| 3. 5. 1 | 基板とターゲット               | 69 |
| 3. 5. 2 | イオン電流密度の測定方法           | 70 |
| 3. 5. 3 | 組成と構造                  | 71 |
| 3. 5. 4 | 機械特性                   | 73 |
| 3. 5. 5 | 電気特性                   | 74 |
| 3. 5. 6 | 磁気特性                   | 75 |
| 3. 5. 7 | 密度測定                   | 76 |
| 3. 6    | まとめ                    | 77 |
| 第4章     | スパッタシミュレーション           | 79 |
| 4. 1    | はじめに                   | 79 |
| 4. 2    | スパッタ現象の理論              | 80 |
| 4. 2. 1 | 定常線形カスケード理論            | 81 |
| 4. 3    | 計算機モデルの概要              | 82 |
| 4. 3. 1 | モンテカルロモデル              | 83 |
| 4. 4    | シミュレーション結果の解析          | 92 |
| 4. 4. 1 | 堆積速度                   | 93 |
| 4. 4. 2 | スパッタ原子と反跳イオンの平均エネルギー   | 93 |
| 4. 5    | スパッタ原子のエネルギー分布の実験的測定方法 | 95 |
| 4. 5. 1 | 飛行時間測定法                | 96 |



|                                    |                                        |     |
|------------------------------------|----------------------------------------|-----|
| 4. 5. 2                            | 阻止電界法.....                             | 97  |
| 4. 5. 3                            | 蛍光分光法とシミュレーション結果.....                  | 98  |
| 4. 6                               | 反跳イオンの中性化.....                         | 101 |
| 4. 7                               | まとめ.....                               | 102 |
| 第5章 イオンビームスパッタ法により作製した鉄薄膜の特性 ..... |                                        | 105 |
| 5. 1                               | はじめに.....                              | 105 |
| 5. 2                               | Arを用いて作製された鉄薄膜に関する構造・特性のスパッタ電圧依存性..... | 107 |
| 5. 2. 1                            | スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度.....       | 108 |
| 5. 2. 2                            | 組成と密度.....                             | 111 |
| 5. 2. 3                            | モルフォロジー.....                           | 112 |
| 5. 2. 4                            | 微細構造.....                              | 117 |
| 5. 2. 5                            | 電気特性.....                              | 119 |
| 5. 2. 6                            | 磁気特性.....                              | 120 |
| 5. 2. 7                            | まとめ.....                               | 121 |
| 5. 3                               | 堆積速度の膜が構造・特性に及ぼす影響.....                | 122 |
| 5. 3. 1                            | スパッタ加速電圧と堆積速度.....                     | 122 |
| 5. 3. 2                            | 微細構造.....                              | 123 |
| 5. 3. 3                            | 応力と電気特性.....                           | 124 |
| 5. 3. 4                            | 磁気特性.....                              | 124 |
| 5. 3. 5                            | まとめ.....                               | 125 |
| 5. 4                               | スパッタガスの種類が膜の構造・特性に及ぼす影響.....           | 126 |
| 5. 4. 1                            | スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度.....       | 128 |
| 5. 4. 2                            | 組成と密度.....                             | 132 |
| 5. 4. 3                            | モルフォロジー.....                           | 133 |
| 5. 4. 4                            | 微細構造.....                              | 137 |
| 5. 4. 5                            | 電気特性.....                              | 141 |
| 5. 4. 7                            | 磁気特性.....                              | 141 |
| 5. 4. 8                            | まとめ.....                               | 143 |
| 5. 5                               | イオンビーム入射角と基板位置が膜の構造・特性に及ぼす影響.....      | 145 |
| 5. 5. 1                            | イオンビームの入射角と基板の位置をパラメータとした作製条件.....     | 145 |
| 5. 5. 2                            | スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度.....       | 147 |
| 5. 5. 3                            | モルフォロジー.....                           | 151 |
| 5. 5. 4                            | 微細構造.....                              | 154 |
| 5. 5. 5                            | 電気特性.....                              | 158 |
| 5. 5. 6                            | 磁気特性.....                              | 158 |

|         |                                  |     |
|---------|----------------------------------|-----|
| 5. 5. 7 | まとめ                              | 160 |
| 5. 6    | イオンビームスパッタ法より作製した鉄薄膜のまとめ         | 162 |
| 第 6 章   | イオン衝撃効果                          | 164 |
| 6. 1    | はじめに                             | 164 |
| 6. 2    | 実験方法                             | 166 |
| 6. 3    | イオン衝撃のエネルギーと密度が膜に及ぼす効果           | 168 |
| 6. 3. 1 | 堆積速度                             | 168 |
| 6. 3. 2 | 組成と密度                            | 168 |
| 6. 3. 3 | モルフォロジー                          | 170 |
| 6. 3. 4 | 微細構造                             | 177 |
| 6. 3. 5 | 機械特性                             | 178 |
| 6. 3. 6 | 電気特性                             | 179 |
| 6. 3. 7 | 磁気特性                             | 181 |
| 6. 3. 8 | 硬さ及び密着特性                         | 182 |
| 6. 3. 9 | まとめ                              | 189 |
| 6. 4    | イオン衝撃が膜成長に及ぼす効果                  | 189 |
| 6. 4. 1 | モルフォロジー                          | 190 |
| 6. 4. 2 | 微細構造                             | 194 |
| 6. 4. 3 | 電気特性                             | 196 |
| 6. 4. 4 | 磁気特性                             | 197 |
| 6. 4. 5 | まとめ                              | 199 |
| 6. 5    | イオン衝撃による定常的温度の効果と膜の構造・特性の基板温度依存性 | 200 |
| 6. 5. 1 | イオン衝撃電力密度と膜の温度                   | 200 |
| 6. 5. 2 | 基板温度範囲                           | 201 |
| 6. 5. 3 | モルフォロジー                          | 201 |
| 6. 5. 4 | 微細構造                             | 204 |
| 6. 5. 5 | 電気構造                             | 206 |
| 6. 5. 6 | 磁気特性                             | 206 |
| 6. 5. 7 | まとめ                              | 207 |
| 6. 6    | イオン衝撃による熱的效果                     | 208 |
| 6. 6. 1 | はじめに                             | 208 |
| 6. 6. 2 | 熱エネルギーの方程式と仮定                    | 209 |
| 6. 6. 3 | 定常的温度変化                          | 211 |
| 6. 6. 4 | イオン衝撃の過程                         | 212 |
| 6. 6. 5 | 非定常的温度変化                         | 215 |

|                             |                                      |     |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----|
| 6. 6. 6                     | 熱スパイクの及ぶ範囲.....                      | 220 |
| 6. 6. 7                     | イオン衝撃と熱スパイク領域.....                   | 225 |
| 6. 6. 8                     | 衝撃速度とイオン衝撃条件の最適化.....                | 227 |
| 6. 6. 9                     | 分子動力学的モデルによるイオン衝撃の解明.....            | 234 |
| 6. 6. 10                    | まとめ.....                             | 235 |
| 6. 7                        | 衝撃エネルギーと膜の微細構造モデル.....               | 236 |
| 6. 8                        | まとめ.....                             | 238 |
| 付録                          |                                      |     |
| 6. 9                        | イオン衝撃効果におけるイオン間の相互作用.....            | 239 |
| 6. 9. 1                     | イオンと固体原子の弾性衝突.....                   | 239 |
| 6. 9. 2                     | 弾性衝突による阻止能.....                      | 241 |
| 6. 9. 3                     | イオンの衝突時間と衝突間距離.....                  | 242 |
| 第7章 反応性イオンビームスパッタ法..... 249 |                                      |     |
| 7. 1                        | はじめに.....                            | 249 |
| 7. 2                        | 窒化鉄薄膜.....                           | 251 |
| 7. 3                        | 窒素ガス導入方法による膜の組成と構造・特性の変化.....        | 256 |
| 7. 3. 1                     | スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度.....     | 259 |
| 7. 3. 2                     | 組成とケミカルシフト.....                      | 262 |
| 7. 3. 3                     | モルフォロジー.....                         | 264 |
| 7. 3. 4                     | 微細構造.....                            | 267 |
| 7. 3. 5                     | 電気特性.....                            | 269 |
| 7. 3. 6                     | 磁気特性.....                            | 270 |
| 7. 3. 7                     | まとめ.....                             | 273 |
| 7. 4                        | 窒素イオン衝撃による窒化鉄薄膜の作製とその膜の組成と構造・特性..... | 274 |
| 7. 4. 1                     | 組成と窒素イオンの反応率.....                    | 277 |
| 7. 4. 2                     | モルフォロジー.....                         | 279 |
| 7. 4. 3                     | 微細構造.....                            | 287 |
| 7. 4. 4                     | 電気特性.....                            | 289 |
| 7. 4. 5                     | 磁気特性.....                            | 290 |
| 7. 4. 6                     | 巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜の構造と磁気特性の温度依存性.....    | 294 |
| 7. 4. 7                     | まとめ.....                             | 297 |
| 7. 5                        | 窒化鉄薄膜の特性に関する組成依存性.....               | 299 |
| 7. 5. 1                     | 電気特性.....                            | 299 |
| 7. 5. 2                     | 磁気特性と巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜が作製できる条件.....     | 299 |
| 7. 6                        | まとめ.....                             | 301 |

---

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 第 8 章 将来展望.....                   | 305 |
| 8. 1 はじめに.....                    | 305 |
| 8. 2 磁性薄膜への応用.....                | 305 |
| 8. 3 イオンビームスパッタ法の発展.....          | 309 |
| 8. 3 高エネルギーの膜堆積粒子を応用した膜の作製方法..... | 310 |
| 8. 4 まとめ.....                     | 312 |
| 第 9 章 結論.....                     | 314 |
| 謝辞.....                           | 317 |
| 本研究に関する発表論文リスト.....               | 318 |

# 第 1 章 緒論

今日の高度情報化社会は、マイクロプロセッサに代表される情報を処理加工する技術、インターネットや携帯電話などの情報を伝達する技術、さらに、それら情報を蓄積する技術などが融合しあって成り立っている。特に、画像や音声を扱うマルチメディアが手軽に利用できる環境になるなど、取り扱う情報量は飛躍的に増加しており、大量の情報を高速、かつ、大容量に蓄積できるストレージの役割は一層大きくなってきている。

このストレージにも、光、磁気あるいは光磁気を応用した様々な方式が開発されているが、ストレージの主流は、ハードディスクなどの磁気を応用した磁気記録技術である。その磁気記録を高度化してきた技術としては、信号処理やサーボなどの関連技術の発展も大きいが、やはり、磁気記録媒体と磁気ヘッド技術の進歩によるものが主である。中でも、近年の磁気記録における著しい高密度化は、高い再生感度をもつ GMR、TMR デバイスの発展による影響が大である。これらのデバイスでは、数Å程度の厚みの金属多層膜の構造をもつため、優れた特性を示す膜を、各層毎に精度よく堆積できる膜の作製技術が求められている。このデバイスの登場により磁気ヘッドは、再生用と記録用に分けられるようになり、高密度磁気記録を実現するために求められる性能も、それぞれ異なってきた。再生用ヘッドに用いられる GMR、TMR デバイスはダイレクトに磁界を感知するため、磁気記録媒体からの磁束を導くための高い透磁率をもつ材料は不要になった。一方、記録用ヘッドとしては、高密度磁気記録と記録ビットの熱的安定性に適応した高い保磁力をもつ媒体の微細な領域に、十分な強度の信号を書き込むことが求められるようになった。つまり、励起コイルで発生させた磁束を飽和させることなく、その領域に集中的に導くことができる特性の薄膜が必要になる。そのために、大飽和磁化を示す軟磁性薄膜が、強く求められることになった。一方、大量の情報を効率よく扱うには、高密度で記録された情報を高速に転送することも不可欠である。そのため、高周波の動作領域で発生する渦電流損失を減らすために、その磁性薄膜には高い電気抵抗率をもつことが要求されている。

これらの観点で磁性材料を見てみると、元素単体で最大の飽和磁化をもち、かつ、資源的にも豊富な鉄は、高密度磁気記録を実現させるヘッド磁極用の材料として非常に有望であると考えられる。そのため、様々な方法で鉄薄膜の作製が試みられてきたが、これまでの作製技術では、優れた軟磁気特性と加工プロセスに耐え得る耐腐食性を備えた鉄薄膜を作製することは、非常に困難であった。また、それらの作製方法としては、スパッタ法が用いられることが多い

が、それらにおいては、スパッタ方法やスパッタ電圧などのスパッタ現象を起こすための条件と、作製された膜の特性が関連づけられていた。しかしながら、スパッタ現象に踏み込んで、基板に飛来するスパッタ原子や反跳イオンが、膜の構造・特性にどのような影響を及ぼすかという膜の作製にとって本質的であるパラメータでの、解釈と説明はなされていなかった。そのために、系統的に、鉄薄膜の軟磁性化の条件は示されていなかった。したがって、軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製するために必要な条件に求めるためには、膜の作製方法として、基板に飛来する膜堆積粒子の状態が、明確にできる方法であるとともに、その条件を広範囲に制御できることが必要になる。

ここで、一般によく用いられているプラズマスパッタ法においては、基板上にプラズマが存在することと、動作時のガス圧力が高いため、膜堆積粒子がそのガスで散乱されてしまう現象が発生している。したがって、この作製方法では、基板に飛来する膜堆積粒子の状態を求めることは、非常に複雑になる。そこで本研究では、膜堆積室とプラズマ室が分離した構造で、高い真空度での動作が可能なイオンビームスパッタ法を用いて、基板に飛来する膜堆積粒子の状態を明確にするとともに、膜に表面に直接イオンを照射できるデュアルイオンビームスパッタ法を用いて膜を作製し、軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製するために必要な条件を明らかにすることにした。

まず、スパッタ法により膜を作製する場合、膜に飛来する膜堆積粒子として、スパッタ原子と反跳イオンが挙げられる。これまで、反跳イオンについては、その存在が膜の構造・特性に影響を与えている可能性が指摘されていたが、実験的測定も難しいために、その定量的な解析はなされていなかった。これら粒子が膜に飛来している状態を求めるためには、スパッタ現象の原理に遡って、ターゲット発生しているスパッタ現象を明確にする必要があると考えられる。そこで本研究では、その現象に、モンテカルロシミュレーションを適用することで、スパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量を概算するとともに、実際に、作製される膜の構造・特性について検討を行なった。その結果から、優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜を作製するための条件を調べた。

一般に、膜特性が改善できる方法として、膜堆積中に高いエネルギーのイオン衝撃を加えるプラズマエンハンスメント法や、イオンアシスト法などが挙げられる。プラズマエンハンスメント法は、プラズマ中のイオンを利用するが、電子による基板衝撃もあり、現象は複雑である。一方、イオンアシスト法においては、イオン衝撃のエネルギーや数量が独立に制御できるために、イオン衝撃エネルギーのみならず、膜堆積粒子に対する割合（到達比）の影響も厳密に調べることができる。本研究では、この特徴を利用して、膜堆積粒子に対する一定の割合でイオン衝撃を行い、反跳イオンの影響を調べ、イオン衝撃の効果とその応用について考察した。さらに、この結果を詳細に検討することで、緻

密で優れた膜を作製するために必要なイオン衝撃の条件の導出を試みた。

最後に、巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜の作製するために、吸着現象と反跳窒素に基づく、反応性スパッタ法の機構を明らかにするとともに、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、基板に飛来する窒素のエネルギーと数量が、膜の組成と構造・特性に与える影響について検討を加えた。その結果から、巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜が、作製できる条件を明らかにした。

以下に本研究の概要について述べる。

第2章「高密度磁性薄膜のスパッタ技術」では、薄膜の作製方法としてスパッタ法を取り上げ、各種方式とその特徴及び問題点を述べ、膜の成長過程と微細構造モデルについても紹介した。また、高密度磁気記録を実現するために、求められる大飽和磁化を示す軟磁性薄膜の種類を説明するとともに、その特性に関する、鉄薄膜の可能性についてまとめた。

第3章「イオンビームスパッタ装置及び膜特性評価法」では、イオン源の放電・ビーム・グリッド特性と電流密度、及び、その安定性について検討し、デュアルイオンビームスパッタ装置を用いたときの、イオン衝撃条件を決めるパラメータについて考察した。その他に、真空を利用した膜堆積に重要な因子となるスパッタ原子の平均自由行程、雰囲気ガスの基板への衝突回数と到達比について述べるとともに、本研究で使用した膜の評価方法について説明した。

第4章「スパッタシミュレーション」では、スパッタの理論とモンテカルロシミュレーションの概要について述べ、その計算結果から、堆積速度、スパッタ原子と反跳イオンの平均エネルギーを求める方法を示した。

第5章「イオンビームスパッタ法により作製した鉄薄膜の特性」では、スパッタガスとして質量数の異なる不活性ガスである Ar、Kr と Xe を用いたときのスパッタ電圧と作製される膜の構造・特性の関係を調べ、基板へ飛来するスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量との関係について考察した。このとき、スパッタ電圧が変化することによる堆積速度の影響についても検討を加えることで、膜堆積粒子のエネルギーが膜の構造・特性に与える影響について、厳密に示した。また、イオンビームスパッタ法のプラズマスパッタ法との構造上の違いについて検討するために、イオンビームのターゲットへの入射角と基板の相対的位置関係を変化させるとき、それらが、基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量に及ぼす影響を調べるとともに、作製される膜の構造・特性を比較検討することで、イオンビームスパッタ膜の特長の原因を明らかにした。

第6章「イオン衝撃効果」では、衝撃のエネルギーと密度（到達比）をパラメータとして、膜の構造・特性の変化を調べた。イオン衝撃を加えた作製方法においては、膜にエネルギーを供給していることになるので、膜表面の定常的な温度と非定常的な温度の考察とともに、膜の構造・特性の温度依存性を調べた。非定常的な温度としては、材料の融点を超えるような高い温度が発生する熱スパイク現象が計算され、その温度によって、その周辺には再結晶化やアニールの効果が発生すると考えられた。また、その効果が及ぶ範囲を求めることで、イオン衝撃効果を受ける膜を作製するために必要な衝撃条件を、明らかにした。さらに、その熱スパイクから計算される温度から、これまでの、基板温度に入射エネルギーを加えたものをパラメータとした微細構造モデルを提案した。

第7章「反応性イオンビームスパッタ法」では、窒素化鉄膜の概要と、イオンビームスパッタ法におけるガス導入口を変えることで、窒素ガスによる吸着による反応と、高いエネルギーをもつ反跳窒素による反応による膜作製方法が実現できることを示し、それらの方法が、膜の組成と構造・特性に及ぼす影響について検討した。さらに、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、制御された窒素イオン衝撃を加えた膜を作製し、窒素イオンのエネルギーと数量が、作製される窒化鉄薄膜の組成と構造・特性に及ぼす影響を調べた。これらの結果から、反応性スパッタの機構について考察するとともに、巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜が作製できる条件を明らかにした。

第8章「将来展望」では、本研究成果の超高密度磁気記録用の磁性薄膜としての応用を示しながら、本研究で明らかになったイオンビームスパッタ法の特長とその発展について述べた。さらに、高エネルギーの膜堆積粒子を応用した膜の作製方法についても将来展望し、最後の第9章で、本研究で得られた成果と知見を要約及び総括した。



## 第2章 高密度磁性薄膜のスパッタ技術

### 2.1 はじめに

磁気記録技術の高密度化の進展に伴って、磁気記録単位を構成する磁気要素は非常に小さくなり、それとともに優れた薄膜作製技術が要望されている。そのため、薄膜作製技術は時代とともに高度になり、磁気記録の分野ではメッキ・蒸着から、スパッタへと移行してきた。その薄膜作製には、様々な方法があるが、それらは、それぞれに特徴を持っており、その用途に応じた実用化がなされている。

その薄膜の作製方法は、物理的膜作製方法(PVD)と化学的膜作製方法(CVD)に大きく分類される。物理的膜作製方法には、真空蒸着法やスパッタ法、イオンプレーティング法が含まれ、それらの作製方法に対して様々な装置が提案されている。そして、それらの方法では、基板に到達する堆積粒子や吸着・衝撃粒子のエネルギー状態が大きく異なるため、堆積される薄膜の微細構造や磁気・電気的特性、内部応力、硬さなどの特性は、それらの方法によって大きく変化する。例えば、堆積粒子のエネルギーは、物理的膜作製方法(PVD)の真空蒸着法では  $10^2 \sim 1$  eV、スパッタ法では数十 eV、一方、化学的膜作製方法(CVD)では  $10^1$  eV 程度の値である。この中で、スパッタ法のエネルギーがもっとも高い。これが、緻密性や密着性などに優れるスパッタ膜の特徴を示す主要な要因であると考えられる。しかしながら、これまでの作製方法において、この値に着目して、薄膜の作製が行われたことはない。薄膜作製において最適な作製条件を見つけるためには、その堆積粒子のエネルギー状態と膜の構造・特性を関連づけることが必要であるとともに、薄膜に必要とされる特性に応じた最適な作製方法を選択することが重要である。当然、薄膜作製に係わる処理コストも重要な要因となる。

薄膜材料を磁性材料に限定すれば、薄膜の作製法としては、主に真空蒸着やスパッタ法が用いられることが多い。そのスパッタの中でも、優れた特性をもつ薄膜材料の作製方法として、イオンビームスパッタ法が注目されている。この作製方法は、高真空中でスパッタが可能のために、他のスパッタ方法ではできないような優れた特性をもつ膜を作製することができる。しかしながら、この方法の短所として、大面積の基板に薄膜の堆積を行う場合に、作製される薄膜の組成や構造の均一性に、問題があることが指摘されてきている。そこで本研究では、その基板に飛来する堆積粒子の状態を検討しながら、イオンビームス

パッタ法のこれら特徴の原因を解明するとともに、その解決方法を提案することで、この方法を工業的に、さらに発展させることを目的とする。これ以降、薄膜を、単に膜と記述する。

これまで、スパッタ法における作製パラメータとして、図2. 1に示すように、スパッタ方法、スパッタ電圧、スパッタガス圧力などのスパッタ現象を起こすための間接的膜作製パラメータと、作製される膜の構造・特性が関連づけられていたが、膜の構造・特性を決定づける因子としては、基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギー状態を示す直接的膜作製パラメータが、本質的に重要であると考えられる。

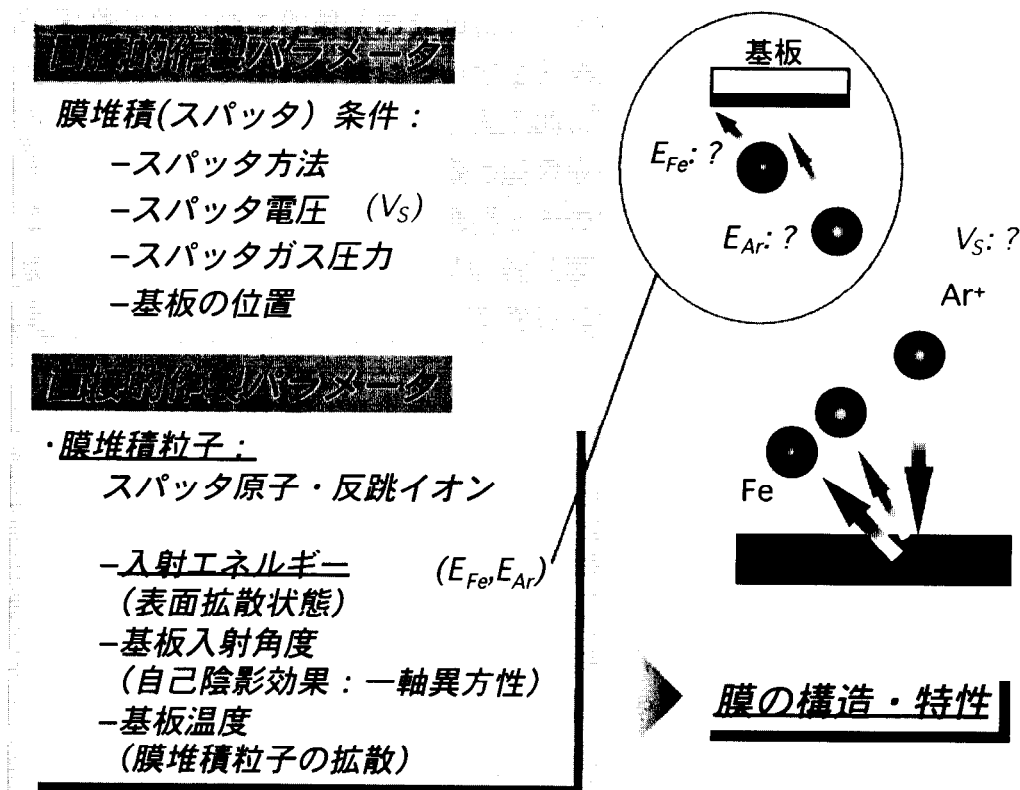


図2. 1 薄膜堆積における作製パラメータと膜の構造と特性の関係

スパッタ法では、ターゲットに衝突させるスパッタイオンのエネルギーは、一端ターゲット内部で、ターゲット原子との衝突を行った後に、ターゲット表面からスパッタ原子や反跳イオンとして放出されるために、それらのエネルギー状態はイオンの加速電圧のみならず、そのターゲット原子とイオンの質量数に関係、あるいは、スパッタ原子のターゲットからの放出方向など、様々な要因で変化すると考えられる。したがって、作製される膜の構造・特性の関係を厳密に調べる場合には、この直接的膜作製パラメータである基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量を、明らかにすることが不可欠であると考えられ

る。特に、その膜堆積粒子のエネルギーは、膜表面での膜堆積粒子の表面拡散（移動度）など、局所的な表面原子との相互作用に関係するために、膜が堆積する過程を調べる上で、最も重要になると考えられる。また、膜堆積粒子の基板面への入射方向も、膜が堆積する過程で、結晶粒子の影になる領域が発生するために自己陰影の効果が現れ、結晶構造を変化させる可能性がある。一方、基板温度は膜堆積粒子の膜表面あるいはバルク拡散と非常に関連し、堆積粒子のエネルギーとともに、膜の構造を決定する重要な因子である。

そこで、本研究では、これらの間接的及び直接的膜作製パラメータと作製される膜の構造・特性の関係を明らかにし、優れた軟磁気特性を示す膜を作製するために必要な作製条件を示すことにする。

まず本章では、膜の作製法の分類について総括するとともに、現在広く用いられているスパッタ法の特徴についてまとめ、それらと比較してイオンビームスパッタ法の特長を述べる。次に、人工的に、任意のイオン衝撃が行えるデュアルイオンビームスパッタ法の特徴と膜の成長過程と構造の関係についても説明する。また、高密度磁気記録の概要とその実現に必要とされる磁気ヘッド材料に要求される特性を示すとともに、純鉄膜の必要性と、それが優れた軟磁気特性を実現するために膜に要求される構造についてもまとめた。

## 2.2 薄膜作製法

高密度磁気記録を達成するためには、高品質な磁性材料の膜を再現性よく作製する必要がある。その膜の作製方法としては、これまでに数多くの方法が提案されており、それらは、それぞれに特徴を有している。

図2.2に、薄膜作製法の種類を示す。<sup>[1]</sup> その作製法は大別して物理的方法(PVD)と化学的方法に分けられるが、物理的方法は「固体相の気化⇒基板表面における固化」によって作製するもので、蒸着法やスパッタ法などが含まれる。一方、化学的方法にはメッキ法や化学的気相成長法(CVD)が含まれる。

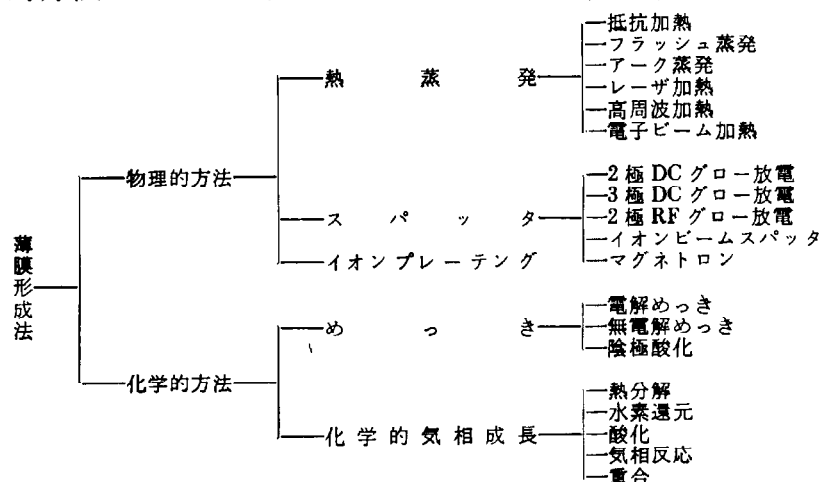


図2.2 薄膜作製法<sup>[1]</sup>

次に、この分類を堆積粒子のもつ運動エネルギーと、膜厚でみたときの各種膜作製方法の適用範囲を、図2. 3に示す。<sup>[2]</sup> スパッタ法は、1原子のモノレーヤから数ミクロン程度の範囲でよく用いられていることがわかる。堆積粒子のもつ運動エネルギーは、蒸着・MBEで $10^{-1}$  eV程度、スパッタで数十eV、さらに高くなると、イオンビームデポジッションやイオンインプラネーションの $10^6$  eVと各種方法によって様々なエネルギーを利用していることがわかる。これらのエネルギーの値が、各種方法で作製される膜の特長を表していると考えることができる。

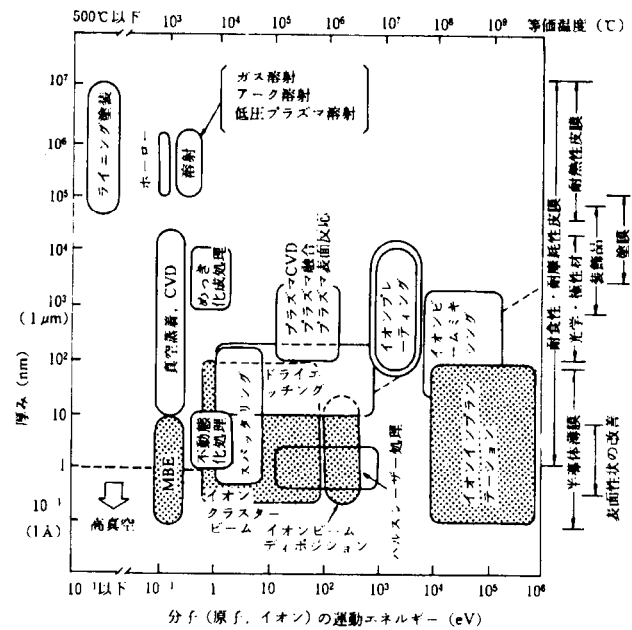


図2. 3 堆積粒子のもつ運動エネルギーと膜厚からみた各種膜作製方法の適用範囲<sup>[2]</sup>

### 2. 3 スパッタ法

イオンがターゲットに衝突すると、その表面近傍で電界放射された電子により中和されて中性となるが、運動量をそのまま保存し、ターゲット表面の構造原子・分子と衝突しながら徐々にエネルギーを失い、停止する。この衝突により結晶が損傷を受けるとともに、結晶格子を構成する原子が相互の衝突を繰り返し、ついには、表面の原子や分子が外部に放出されるようになる。

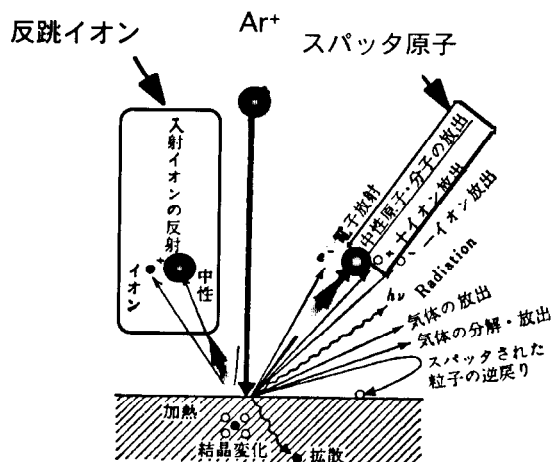


図2. 4 ターゲットのイオン衝撃に伴う諸現象

そのときの諸現象を、図2. 4に示す。このとき、放出されるものは、原子や分子だけではなく、2次電子やターゲットで反射したイオンの一部などがある。この現象をスパッタと呼ぶ。<sup>[3]</sup> スパッタ法は、この現象を利用して膜を堆積させる。この詳細な過程やスパッタ原子やイオンの状態については、第4章のモンテカルロシミュレーションにて述べる。

一般に、スパッタを利用した膜作製方法において、放出された原子は約1～数百 eV 及ぶ高いエネルギーをもっている。これが、スパッタ膜の特長を示していると考えられるが、スパッタ原子の平均自由行程が、基板に達しない低い真空度の場合、スパッタ原子と雰囲気ガスの衝突が発生し、基板に到達するまで、そのエネルギーは徐々に減少し、その衝突回数は雰囲気ガスの圧力が高いほど多くなる。そのため、ガス圧力によって堆積される膜の構造は、大きく変化する。したがって、膜の作製条件における動作真空度で決定されるそれら粒子間の平均自由行程とターゲット基間の距離の大小は、膜の構造・特性を決定する重要な因子となることがわかる。

一方、このスパッタ現象を起こすためのイオンを生成する方法としては、イオンをプラズマから導くプラズマスパッタ方式とイオン発生源を別途設けたイオンビームスパッタ方式に、大きく分類できる。次に、それらの方式についての特徴を述べることにする。

### 2. 3. 1 プラズマ方式

スパッタを行うためには、ターゲットに衝撃させるためのイオンを生成し、それを電界で加速し、高いエネルギーをもたせる必要がある。図2. 5に、プラズマ方式の概略を示す。プラズマ方式では、不活性ガス雰囲気中にターゲットを置き、ターゲットに負の電圧を印加することで、グロー放電を発生させ、電離プラズマを形成する。プラズマ中の電子はイオンに比べて軽いので、簡単に移動できるため、ターゲットに印加される負の電位によりシース：陰極降下部が形成される。そのシース内は非常に強い電界が働いているので、その領域内のイオンは加速され、ターゲット面にほぼ垂直にターゲットに入射して、スパッタ現象を起こす。そして、スパッタ原子が発生するとともに、その時に発生した2次電子は、シース領域から高エネルギー状態で弾かれ、プラズマ領域の雰囲気ガスをイオン化することで、放電プラズマを維持する。

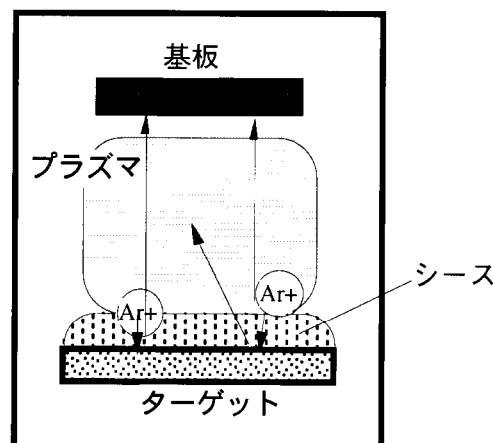


図2. 5 プラズマスパッタ方式の原理

このような動作のプラズマ式スパッタ法の特徴は、ターゲット上に形成されるプラズマと基板が同一空間に存在することである。したがって、基板は常にプラズマに曝されることになり、その影響を強く受けることになる。その影響としては、次のことが考えられる。

- (1) イオンによる衝撃
  - (a) プラズマ中の低いエネルギーのイオン
  - (b) ターゲットで発生する高いエネルギーの負イオン
- (2) 電子による衝撃
  - (a) プラズマ中の低いエネルギーの電子
  - (b) ターゲットで発生する高いエネルギーの二次電子

プラズマ中のイオンは、数 eV と比較的低エネルギーであるが、ターゲット表面で発生する負のイオンと電子は、ターゲット印加電圧に近い電圧で加速されて、基板を衝撃する。これらの粒子による衝撃は、基板表面の温度の上昇や膜の損傷、あるいは、膜内部への残留などの現象を発生させることになる。一方、この衝撃条件を制御することによって、その効果としての膜表面拡散を有効に利用する作製方法が考えられる。その例として、バイアススパッタ法やアンバランスドスパッタ法などが挙げられる。さらに発展した作製方法として、プラズマ方式ではないが、イオンの衝撃エネルギーと密度を独立に制御できるデュアルイオンビームスパッタ法、イオンアシストデポジッション法などが挙げられる。このデュアルイオンビームスパッタ法を用いたイオン衝撃効果については、第6章で詳細に考察する。

以下、現在用いられている各種プラズマスパッタ方式について、その概要を記す。

#### (1) 2極スパッタ法

図2. 5に示したプラズマスパッタの基本的形態で、構造が最も簡単な初期のスパッタ法である。材料としては、磁性体以外にも幅広い材料をスパッタできるが、幾つかの欠点がある。

(A) 動作ガス圧力が  $10^{-2} \sim 1$  Torr 程度と非常に高いため、ターゲットから放出されるスパッタ原子が、基板に到達する前にガス分子と多く衝突する。そのため、基板にたどり着くまでに、スパッタ原子のもつエネルギーはガス圧力で決定される衝突回数に比例して低くなり、低い基板温度では欠陥や空隙の多い構造の膜しか堆積できない。

(B) 基板がプラズマに曝されるため、基板温度の上昇や膜損傷が制御でき

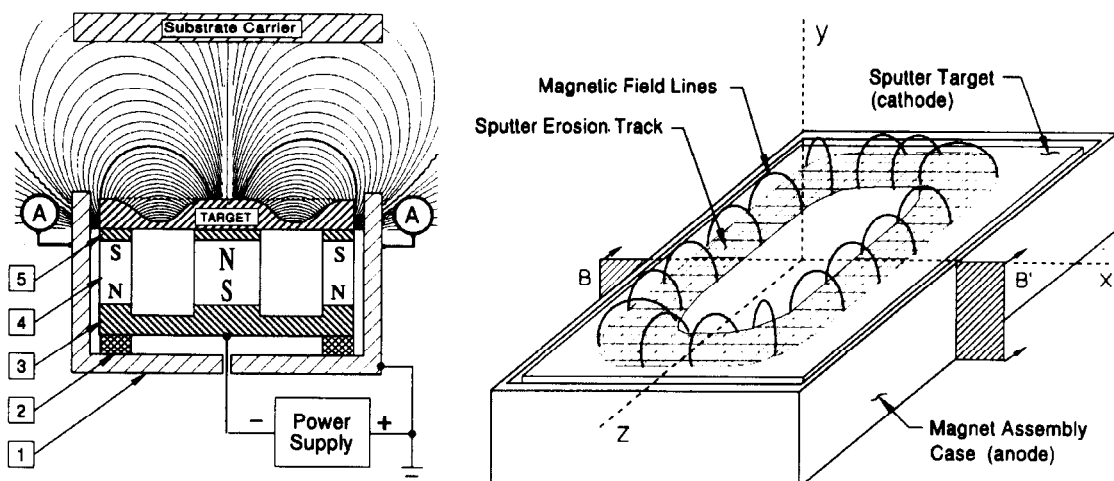
ない。

(C) 膜の堆積速度が遅い。

(A)の動作ガス圧力を低下させる方法として、電離プラズマをアシストするための熱電子放出用のフィラメントを付加した、3極・4極スパッタ法が考案されている。この方法では、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$  Torrでの放電が可能であるため、(A)の欠点は解決されているが、(B)、(C)の欠点は克服されてはいない。

## (2) マグネトロンスパッタ法

(1)で述べた2極スパッタ法の堆積速度を向上させる目的で、ターゲット表面に平行な磁界を発生させ、イオン衝撃に伴う2次電子をターゲット表面で封じ込めるマグネトロ方式が開発された。この方法では、ターゲット上部に高密度のプラズマを形成することができるために、ターゲット電流を大きく、すなわち、投入電力を大きくすることができる。そのために、高速な膜堆積が可能である。そのマグネトロ方式の陰極断面と電子の軌道を、図2.6に示す。この方法は、(a)に示すような磁界分布をもつ。そのため、放電で発生した2次電子は、(b)に示すようにターゲット表面でホッピングをおこし、ターゲット表面上で閉じたループを形成し、プラズマを形成させるための電子の消滅を防いでいる。それと同時に、その上部において、磁界による螺旋運動を起こすことで、雰囲気ガスとの衝突頻度を上げている。このように磁界を巧みに用い、電離プラズマの密度を高めている。これらの機構により、放電インピーダンスを低下させることができる。そのために、イオン1個当たりのスパッタ率が最高になる500 V程度での放電を可能にしている。



1：シールド板、2：絶縁体、3：ヨーク、4：磁石、5：絶縁体

(a) ターゲット陰極断面

(b) 陰極と電子軌道

図2.6 プレーナマグネトロンスパッタ

このマグネトロン法には、磁気回路の形態により同軸・平板・空洞陰極・Sガンなどのさまざまな方式が開発されている。<sup>[4][5]</sup> しかしながら、この方法にも次のような欠点が残っている。

- (A) ターゲットが強磁性体の場合、磁束がターゲット内部を通ってしまうために、ターゲット表面へ現れる磁界が減少し、電子の封じ込めが十分にできない。
- (B) ターゲット表面の磁界分布が不均一なため、ターゲットの上のプラズマ密度にむらができ、均一な浸食が得られない。すなわち、ターゲットの利用効率が悪く、膜厚分布が均一でなくなる。
- (C) ターゲットと基板が対向しているため、ターゲットでの反跳粒子や負の電荷を持った粒子による基板への衝撃を制御できず、膜構造の劣化を防ぐことができない。

この(A)と(B)の問題を解決するために、磁石の配置やターゲットを工夫したスパッタ装置が数多く提案されている。一方、(C)の問題をに関しては、イオン衝撃を積極的に利用したアンバランスド（非平衡）マグネトロンスパッタ法<sup>[6][7]</sup>や、逆に、プラズマやイオンの衝撃効果を押さえた対向ターゲットスパッタ法<sup>[8]</sup>が開発されている。

### (3) アンバランスドマグネトロンスパッタ法

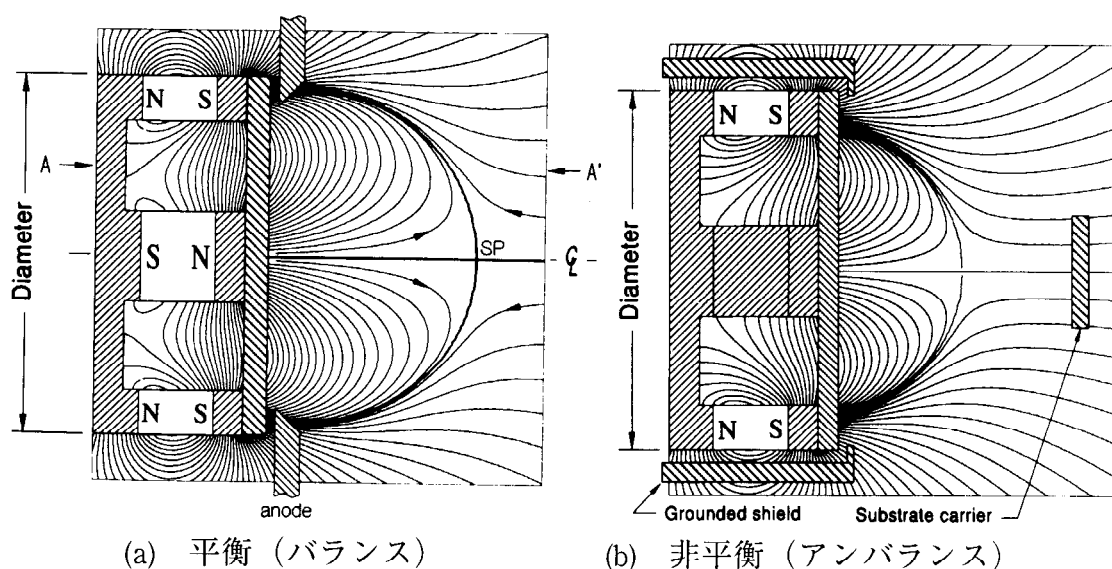


図2. 7 平衡・非平衡マグネトロンスパッタターゲットの断面



図2. 7に平衡・非平衡マグネトロンスパッタターゲットの断面を示す。(a)は一般的な平衡マグネトロンの陰極の断面図で、ターゲット近傍の磁力線をターゲットのみで閉じさせ、基板にその影響が及ばないようにしたものである。一方、(b)の非平衡型は、中央の磁石をヨークの置き換えて基板へ向かう磁力線を増加させることで、ターゲット表面で形成されるプラズマの一部を基板へ導き、適度なイオン衝撃をしながら膜の作製を行う方法である。このマグネトロンスパッタ法は、B. Window と N. Savvides らによって提案されたもので、さらに図2. 8に示すように、2つのターゲットを用い、それらのターゲット間に磁界の閉ループを形成することで、ターゲットで発生した2次電子を装置全体で封じ込め、強いイオン衝撃の効果が得られるデュアルアンバランスマグネトロンスパッタ法も提案されている。この作製方法は、強い密着性が要求される反応性の高硬度膜の作製に、有効であることが示されている。

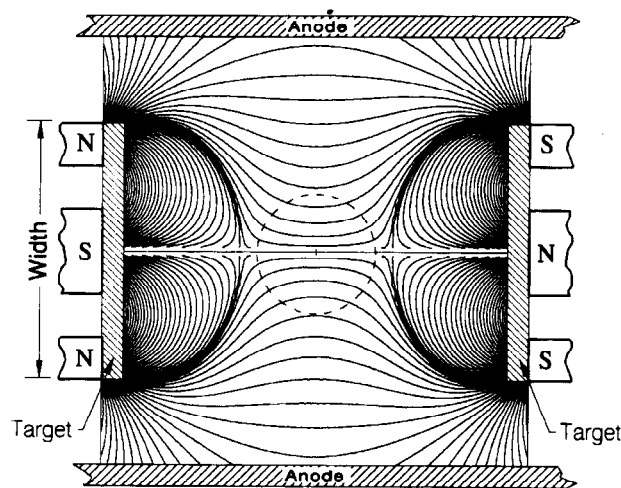


図2. 8 デュアルアンバランスマグネトロンスパッタターゲットの断面

#### (4) 対向ターゲットスパッタ法

マグネトロンスパッタ法において、ターゲットが強磁性体の場合には、ターゲット表面へ現れる磁束は非常に小さい値であり、磁界を利用した電子の運動は期待できない。そこで、図2. 9に示すように2枚の平板ターゲットを向かい合わせて配置し、磁界をターゲット表面に垂直に印加した構造をもつ対向ターゲットスパッタ法(Facing Targets Sputtering)が提案された。<sup>[8][9]</sup>

対向ターゲット方式では、それぞれ向かい合ったターゲットに負のスパッタ電圧を印加して、スパッタを行う。このとき、それぞれドリフト進行方向にあるターゲット上のシースが反射電極として働くために、2次電子の閉ループが形成される。そのために、効率的に雰囲気ガスの電離が行うことができる。さらに、ターゲット間に形成される磁界によって、電子は2枚の対向するターゲ

ット間に封じ込まれ、その磁界による螺旋運動によって、雰囲気ガスとの衝突回数が増加するために、プラズマ密度の向上が図ることができる。したがって、この方法では  $10^{-4}$  Torr 代の低いガス圧力での放電が可能になるため、スパッタ原子の平均自由行程が数十 cm と大きく、雰囲気ガスとの衝突の少ない、数十 eV のスパッタ原子を用いた膜の作製ができる。

また、この方式では原理的に磁界はターゲット表面に垂直発生させる構造のため、ターゲットが強磁性体であっても、ターゲットの厚さに関係なく、磁界をターゲット外部に発生させることができる。そのため、磁性材料においても高速にスパッタを行うことができる。さらに、基板は両ターゲットに対して側方に配置してあるために、プラズマに曝されることがなく、2 極スパッタ法で述べた高いエネルギー粒子による基板衝撃を、抑制することができる特長をもっている。

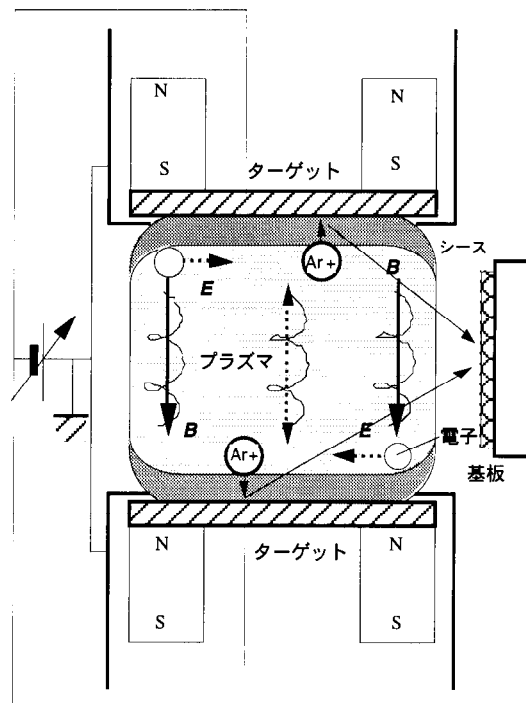


図2. 9 対向ターゲット式スパッタ装置の磁石配置と電子の軌道

### 2. 3. 2 イオンビーム方式

プラズマスパッタ方式は、スパッタと同時にプラズマを維持する方法であり、ターゲット・プラズマ・基板が、同じ空間内に配置されている。一方、イオンビームスパッタ方式では、高いエネルギーをもつイオンを発生させるプラズマ室と、スパッタを行い膜を作製する膜堆積室が空間的に分離されている点が大きな特徴である。

図2. 10 に、イオンビーム方式の模式図を示す。スパッタ現象を発生させるための高いエネルギーをもつイオンは、イオン源のプラズマ室内で放電を利

用して生成される。そこから、イオンをグリッドを用いて引き出し、加速・収束して別の膜堆積室に設置されたターゲットに照射し、スパッタ原子を発生させる。この方式では、その構造上、ターゲット付近にスパッタ現象を発生させるためのイオン生成用のプラズマを作らずにすむため、ターゲットとその近くに置かれる基板付近を高真空( $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Torr)に設定することができる。そのため、膜中のスパッタガスや残留ガスの不純物の混入は少ない。しかも、そのときのスパッタ原子の平均自由行程も数 10 cm から数 m と非常に長いために、ターゲットで発生しているスパッタ原子のエネルギーを、直接膜堆積に利用することができる。

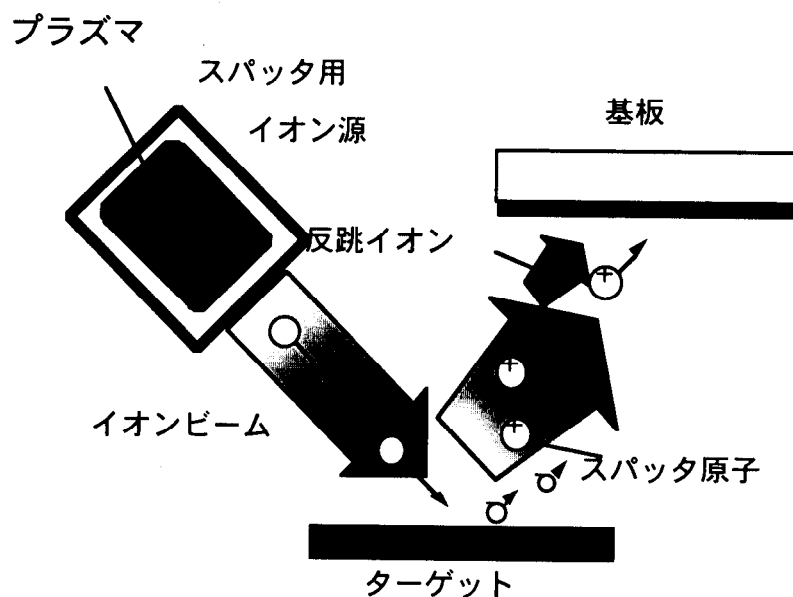


図2. 10 イオンビームスパッタ方式の原理

また、ターゲットには、プラズマスパッタのように負のバイアス電圧が印加されていないので、ターゲットで発生する負イオンや2次電子などの負の電荷をもつ粒子による、高いエネルギー状態での基板衝撃が起こらない特長をもっている。これらのことから、イオンビーム方式は、基板への密着性もよく、緻密で良好な特性を示す膜を作製することができると考えられている。

一方、基板へ到達するスパッタ原子のエネルギーは、ターゲットへ照射するイオンビームの加速電圧により決定されるが、この方式では、膜堆積速度を上げるために、比較的高い電圧に設定されることが多い。また、この方法はイオン源と基板をターゲット上部に置く構造上、イオンビームをターゲット面に対して、プラズマ方式のように垂直でなく斜めの方向から入射する条件になるとともに、基板位置もターゲット面に対して斜めに設定される。そのために、タ

ーゲットで起きているスパッタ現象は、プラズマ方式のものと異なってくる可能性が高い。したがって、作製される膜の構造・特性にも、当然変化があると考えられる。その影響については、第5章で詳細に検討する。

その他のこの方式の特徴としては、人工格子膜をもつデバイスを作製するときに、フォトリソグラフィによる微細加工が用いられるが、そのときに、本方式の高真空である利点から、スパッタ原子の直線性は非常によく、堆積した膜の2次的・3次的構造を制御することも可能である。さらに、膜の密着性も高いことからリフトオフ行程でも、非常に加工しやすい特徴をもっている。

このような特徴と、スパッタを起こすイオンを別途イオン源で生成する構造のために、この方式では、イオン加速電圧・電流など膜作製パラメーターを独立に制御することができる。そのため膜作製パラメータの自由度は、非常に高い。したがって、膜の研究・開発用として、欠かせない方式である。しかしながら、この方式は、装置がプラズマスパッタ方式に比べ複雑になることや膜堆積速度が遅いといった欠点もある。一方、膜の堆積速度については、その遅い特徴は、逆に、数モノレイアの人工格子や極薄膜の作製においては、制御性よくプロセスをコントロールできる利点になると考えられる。

### 2. 3. 3 デュアルイオンビームスパッタ法

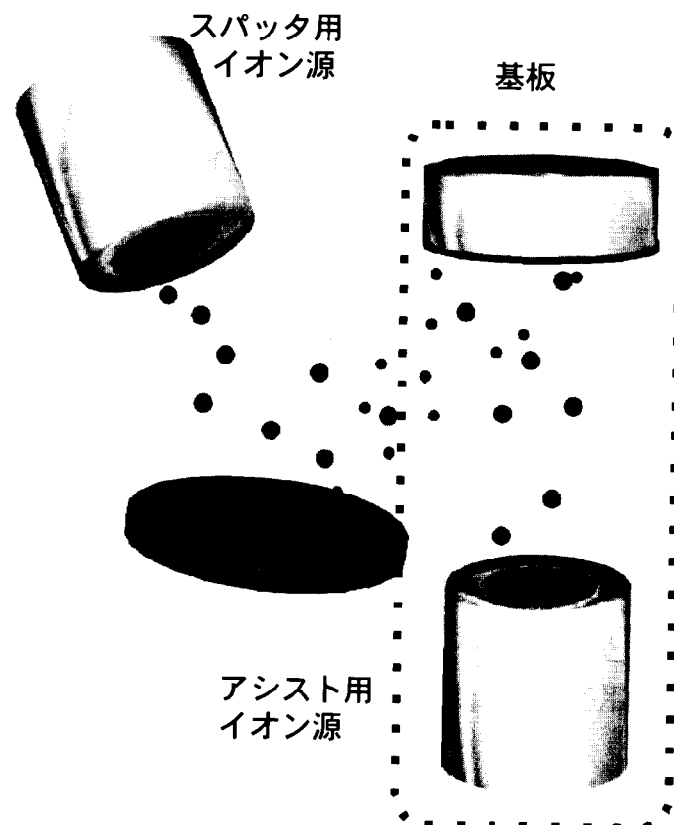


図2. 11 デュアルイオンビームスパッタ法の概略

図2. 1 1 に、一般的なデュアルイオンビームスパッタ(Dual Ion Beam Sputtering; DIBS)装置の概略図を示す。この DIBS はターゲットをスパッタするイオン源の他に、堆積中の膜表面を直接衝撃するために、もう一基のアシスト用イオン源を備えた構成になっている。アシスト用イオン源からあるエネルギーのイオンを膜堆積前に、基板へ衝撃することで、基板表面に付着しているコンタミネーションを取り去ることができる。これをスパッタクリーニングと呼んでいる。

デュアルイオンビームスパッタ方式の特徴は、膜堆積中に膜表面へイオンを衝撃できることである。その衝撃の条件は、スパッタ条件に依らず、任意に、それぞれ独立した値に設定することができる。したがって、堆積速度に応じた条件で、膜表面を衝撃することができる。このことは、この作製方法は、直接的膜作製パラメータである基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量を、任意の値に設定することができるために、広範囲に膜の構造・特性の制御が可能であることを示している。

#### 2. 3. 4 イオン衝撃効果

デュアルイオンビームスパッタ法においては、アシスト用イオン源の存在により、膜成長中の表面に様々な条件でイオン衝撃を加え、膜の特性や構造の改善を図ることができる特長をもっている。<sup>[10][11]</sup> そのため、通常のイオンビームスパッタ法に比べると、以下の条件が新たに膜作製条件に加わる。

- (A) イオン加速電圧：イオン衝撃エネルギー
- (B) イオン電流密度：イオン衝撃密度
- (C) イオン衝撃時間、間隔
- (D) 衝撃イオンの入射角度
- (E) 衝撃イオン種

これらの条件は膜の堆積機構に直接関係するために、膜の構造や電気・磁気的特性に大きな変化をもたらすと考えられる。特に、(A)と(B)の条件は、膜表面に供給する衝撃エネルギーと関連しており、それらの値は、表面拡散、表面温度、イオンの膜への残留といった現象に直接影響を与える。また、(D)のイオンの入射角度の条件は、膜の構造と密接に関連し、磁性材料においては、形状による一軸異方性の制御に、有効な膜作製パラメータになると考えられる。

次に、固体表面にイオンを衝撃した場合の現象とその応用について考えてみる。

図2. 1 2 は、工業的に利用されている装置のエネルギーと電流範囲を示したものである。<sup>[12]</sup>

その範囲をエネルギーで、大別すると、次のようになる。

- (A) 1～数100eV：  
イオンを用いた膜堆積
- (B) 数100eV～数keV：  
イオンによる表面改質  
スパッタによる膜堆積
- (C) 数keV～数10keV：  
イオン注入、  
イオンビームによる加工

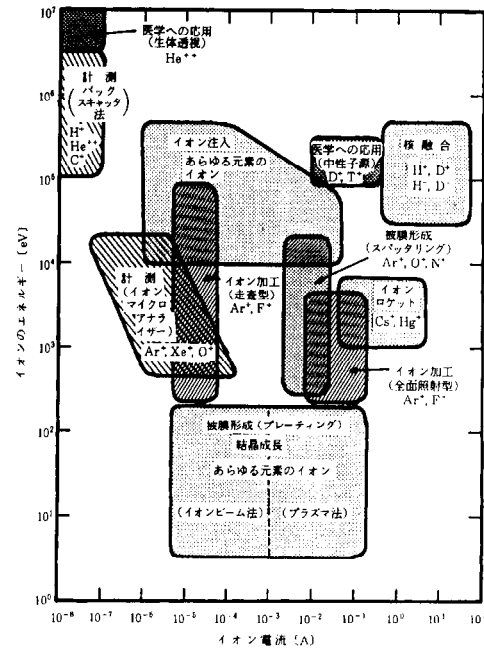


図2. 12 利用されているイオンビームのエネルギーと電流範囲

このように、イオンのもつエネルギーで  
応用される用途は、大きく変わる。

一般に、イオンのエネルギーが高くなると、衝撃地点でスパッタ現象が発生し、膜が堆積しなくなるが、イオン電流を抑えることで、そのスパッタの量を下げ、イオン衝撃の効果を受けた膜の堆積が可能になる。このような条件の範囲は、イオンプレーティングの作製条件と考えられる。このような観点で、膜の作製方法を見てみると、イオンのエネルギーのみならずその電流密度も、膜作製方法とそれによって作製される膜を特徴づける重要なパラメータとなっていることがわかる。

次に、ミクロ的なイオンと固体表面の相互作用について述べる。図2. 13に、イオンのエネルギーと表面状態の模式図を示す。低エネルギー領域（～数10eV）では、イオンと固体表面の相互作用は、原子核と原子核の衝突現象が主体で、その衝突断面積は非常に大きいために、イオンは固体表面の1原子としか相互作用をしない。このエネルギー領域では、入射するイオンが室温で固体であれば、固体表面上に堆積して膜が形成される。原子核どうし衝突では、運動エネルギーの変換効率が非常に高いので、表面原子の移動（表面拡散）による原子間の結合の変化が伴い、膜の構造に大きな影響を与えられとされる。一方、室温の熱エネルギーが、0.03 eV 程度であることを考えると、イオン衝撃を加えながら膜を堆積させる方法では、その数10～数万倍のエネルギーが関与することになる。このため、その運動エネルギーが最終的に熱に変換してすることで発生する温度による効果も無視できない。この効果については、第6章のイオン衝撃効果にて述べる。

次に、イオンのエネルギーが数10 eV を越えると、原子核の衝突によって伝

達されるエネルギーも大きくなり、1回、あるいは多数の衝突によって運動エネルギーを得た固体原子の一部には、運動方向は入射イオンと反対の方向成分をもつものができ、その値が固体の表面エネルギーを超えたときに、その原子は、表面から飛び出す。この現象が、スパッタと呼ばれる。つまり、この領域のエネルギーでイオン衝撃を行えば、膜表面で、膜の堆積とスパッタが同時に起こることになる。したがって、この領域のイオンのエネルギーでは、その熱的効果に加えて、膜表面で原子間の多数回の衝突による膜構造の変化・改質も発生すると考えられる。

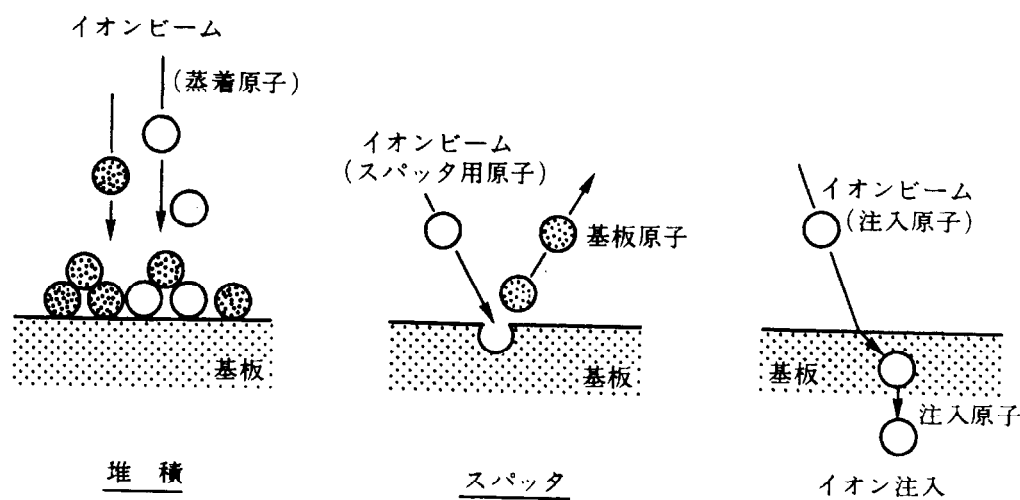


図2. 13 イオンのエネルギーと表面状態

さらに、イオンの運動エネルギーが上がり、数100 eVを超えると、スパッタ率は1より大きくなるから、基板を衝撃するイオンの数が基板に到達する堆積粒子の数より多くなると、膜は堆積されなくなってしまう。したがって、衝撃しているイオンの数と堆積粒子の数の比率は、イオンのエネルギーとともに、膜へのイオンの影響を考える上で、重要な作製パラメータとなる。

次に、イオンのエネルギーが数 keV 以上に高くなると、表面層に近い原子と原子核とのエネルギーの相互作用は少なくなり、そのエネルギーは固体内部で徐々に減少するようになる。そして、そのエネルギーがある程度低下したところで、原子核との相互作用が発生する。このときに作用した原子が、イオンからエネルギーを得て固体表面にまで飛び出してくる。このとき、イオンの運動エネルギーが高くなるほど、イオンは固体内部へ侵入するので、固体表面にまで移動できる固体原子の数は、その深さとともに少なくなるため、スパッタ率は減少する。そして、その入射したイオンの一部は、固体内部に打ち込まれた状態で留まる。つまり、このエネルギーの範囲では、入射したイオンの多くは膜内部に残留することになる。イオン注入は、この現象を利用して膜の改質を行っている。

図2. 14に、イオンのエネルギーとその基本作用を示す。上記現象をエネルギーでまとめると、表2. 1に示す項目に分類される。

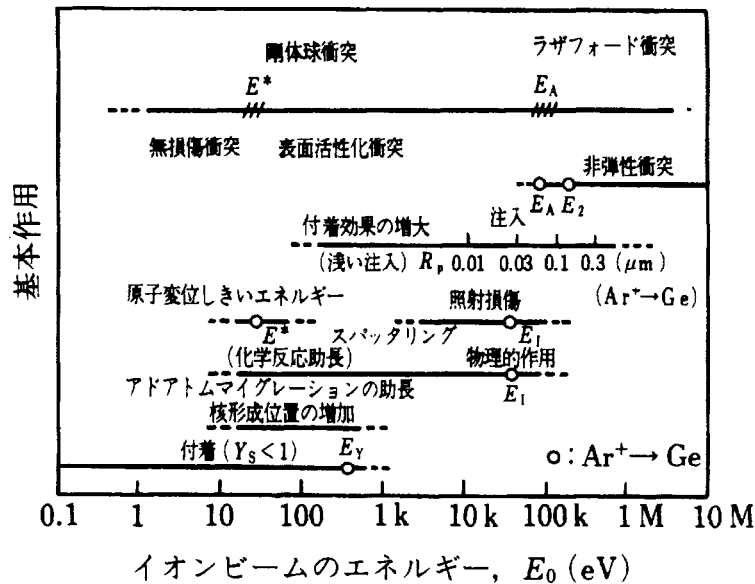


図2. 14 イオンのエネルギーと基本作用

表2. 1 イオンエネルギーと膜の相互作用

| エネルギー                     | 効果                                       |
|---------------------------|------------------------------------------|
| (A) 1 ~ 数 10 eV :         | 表面拡散 (マイグレーション) の向上による<br>膜構造の変化         |
| (B) 数 10 eV ~ 数 100 eV :  | 複数原子間の衝突による強い膜構造変化                       |
| (C) 数 100 eV ~ 数 10 keV : | 膜内部での原子間の衝突による強い膜構造変化<br>と残留イオンによる結晶構造変化 |

次に、これらのエネルギー範囲におけるイオンと固体表面の相互作用を、膜の構造の変化と関連づけるために、堆積粒子のエネルギーが、膜の成長過程と膜構造に及ぼす影響について述べる。

## 2. 4 薄膜の成長過程と特性

### 2. 4. 1 薄膜の初期成長過程

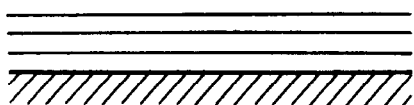
膜は、あるエネルギーをもった粒子が基板に到達し、凝集あるいは付着することによって形成される。膜の成長は、基板上に単に降り積もるのではなく、上節で述べたように、基板に到達したエネルギーに応じて表面拡散、あるいは、膜内部へ侵入するしながら進んでいく。これら粒子の運動は、堆積原子同士や基板の相互作用、膜表面の温度などの影響を受ける。その結果、それらは膜の



成長過程と堆積される膜の構造に、様々な変化を及ぼす。<sup>[13]</sup> その膜の形成過程は形態学的に、図2. 15に示すように、次の3つに分類されている。



(a) Volmer-Weber



(b) Frank-van der Merwe



(c) Stranski-Krastanov

図2. 15 膜初期形成の3つの形態

(a) 3次元核生成：

Volmer-Weber 型

(b) 単層成長：

Fran-van der Merwe 型

(c) 単層上核生成：

Stranski-Krastanov 型

(a)は、基板上に原子が凝集して核ができ、基板に到達した原子はある点に集まり、その核が3次的に成長する型で、大部分の膜はこの形態を示す。

(b)は、基板と膜の原子同士の相互作用が強いときに起こりやすい型で、層が一層ずつ重なって膜が形成される。

(c)は、基板と膜の原子相互作用が強い場合に起こる型で、まず単層が形成され、その上に3次的に成長する。(b)と(c)の形態を示すのはまれで、限られた組み合わせ以外は、(a)の形態を示すことが多い。

このような状態を表す核成長のモデルとしては、表面エネルギーモデル(Capillarity model)<sup>[14]</sup>、原子論的モデル(Walton の理論)<sup>[15]</sup>、(Lewis-Campbell の理論)<sup>[16]</sup>、確率的モデル(Zinsmesister の理論)<sup>[17]</sup>など、多くのモデルが提案されているが、どのモデルにおいても表面エネルギー（表面張力）と温度が膜の状態を示す重要なパラメータとなっている。

これらの中で、最も一般的な初期成長が(a)の膜に関して、図2. 16に、さらに膜堆積が進んでいく過程を示す。堆積した粒子は表面拡散し、基板上的ある場所で、原子が凝集した島状の核を起点に核を成長させながら、多数の核が基板表面を覆っていく。そして、隣同士の島が接触するようになったところで、島の面内方向の成長は完了する。このとき、島の中では基板が非晶質であるときは、多くの場合、結晶面の最稠密面が基板面の方向になる傾向がある。例えば、fcc 金属なら(111)面であり、Fe のような bcc 金属では(110)面になる。

そうして次に、縦方向の成長が進む。この成長の様子を図2. 17に示す。このとき、島と島の間隔に着目すると、上から堆積粒子が飛来してくるが、その堆積粒子がガス雰囲気中に散乱される場合には、堆積粒子の方向がランダムになり、基板面の法線に対し斜めに入射する堆積粒子が増加する。それらの原子はその島に邪魔され、島の陰の部分、即ち島と島の間隙には入りにくくなる。

この効果が陰影効果である。この効果のため、島の高い部分だけがますます成長しやすくなり、繊維状、あるいは円柱状構造の膜が形成されることになる。ここで、一つ一つの柱は単結晶にかなり近く、Cu、Alなどのfcc金属では $\langle 111 \rangle$ 方位が優先方位であり、Fe、Cr、Moなどbcc金属では $\langle 100 \rangle$ 方位が優先方位になる傾向があることが知られている。

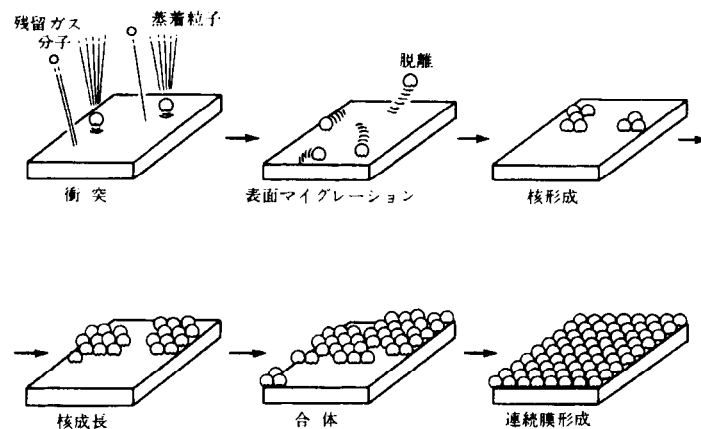


図2.16 膜の成長過程

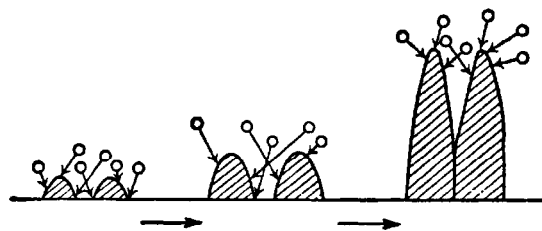


図2.17 膜の柱状組織の成長過程

以上をまとめると、柱状構造が形成される要因は、次のようになる。

- (A) Volmer-Weber 型の膜成長であること
- (B) 優先方位成長を起こしやすく、特定方向の成長速度が速いこと
- (C) 堆積粒子の表面拡散（移動度）が適当に小さいこと
- (D) 基板に到達する原子の方向が、雰囲気ガス原子により散乱されてランダムになり、陰影効果を生ずること

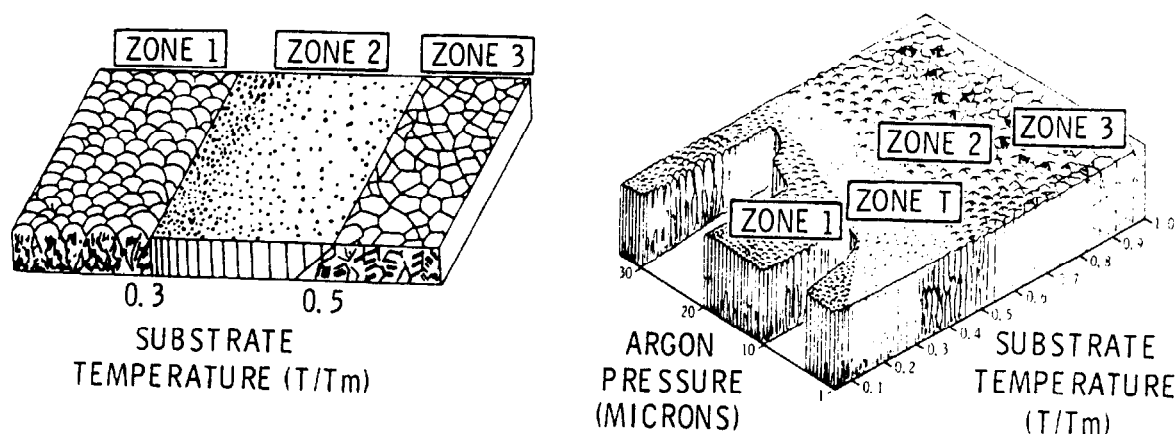
このような過程を経て膜が堆積する。そのため膜の構造として、この柱状構造が多く観察されることになる。しかしながら、これ以外にも多くの構造があり、それらの構造は、膜作製条件と密接に関連していることが知られている。そこで次に、微細構造と膜作製条件について説明する。

## 2. 4. 2 薄膜の微細構造モデルと膜堆積条件

前節で述べたように、スパッタ膜はその堆積エネルギーが比較的高いために、密度が高いこと、強い結晶配向性を示すことや、優れた特性を示すことが知られている。ここで、様々な分野での応用に適した膜特性を実現するためには、その特性に相応しい微細構造を、膜にもたせることが必要になる。

基板上に、多数のスパッタ原子が堆積して作製される膜は、あたかも地面に雪が降り注いで積雪となる現象に似ていると考えられる。その積雪の断面を見てみると、堆積した時の気温の違いにより、緻密な場所や、空洞の多いがさがさな部分がある。また、一部が溶けて再結晶化した氷の部分もあり、堆積した環境によって、様々な構造を示す。スパッタ膜も同様に、その作製条件によって、表面の凸凹や内部に微小な孔があつたりその構造は複雑である。

そこで、John A. Thornton らは、DCマグネトロンスパッタを用い、作製条件を広く変えて、膜の微細構造を調査した結果、基板温度と Ar ガス圧力の座標上に、次に示す4種類の範囲と構造を示した。図2. 18(A)は、B. A. Movchan<sup>[18]</sup>による、(B)は、John A. Thornton<sup>[19]</sup>による膜の微細構造モデル(Structure Zone Model)で、一般に広く認められ、その構造の成因についても調べられている。このモデルの基本的な考え方は、スパッタ膜の微細構造を決定する要素は、融点で規格化された膜の温度で、膜の温度として基板温度  $T(K)$  を使用すれば、その材料の融点  $T_m$  に対する比として、普遍化されることである。以下に示すそれら4種類は、膜構造の起源となっている重要なモデルである。このモデルにおいては、堆積粒子の表面拡散とバルク拡散が、それぞれの構造を決定する要因として上げている。



(A) B. A. Movchan のモデル<sup>[18]</sup>

(B) John A. Thornton のモデル<sup>[19]</sup>

図2. 18 膜の微細構造モデル

次に、その4種類の構造とその領域について概説する。

### (1) 領域1 (Zone-1)

Ar 圧力が高く、基板温度の低い( $T/T_m < 0.3$ )のときに発生する微細構造が、こ

の領域1 (Zone-1)である。この領域の特徴は、先細り結晶粒の成長とボイドにある。図2. 19(a)は、その膜の断面を模式的に示したものである。この領域では、堆積粒子の表面拡散は少なく、微小柱状でそのコラム間には空隙や孔のある欠陥の多い膜である。したがって、密度が低く、電気抵抗が高く、光に対する鏡面反射率の低い荒れた特性をもつ。いわば、ガサガサの膜になる。この状態では、雰囲気ガスなどが広い面積で付着し、腐食性を示しやすい。一方、逆に考えれば、雰囲気ガスに接する表面積が広いから、触媒機能を膜にもたせたいときには、有効な構造である。

#### (2) 領域T (Zone-T)

Ar 圧力が低く、基板温度も低い( $T/T_m < 0.3$ )のときにみられる領域である。この領域では、結晶方位の一つだけが基板と垂直になる繊維構造であるが、成長過程における再結合により、結晶粒の消滅なども起こり、結晶粒界が基板から膜表面まで必ずしも突き抜けているものばかりでなく、柱状構造は曖昧になる。表面はこまかい凹凸の構造で、巨視的にはなめらかである。バルクに近い緻密な膜になる。次の領域2と1の間に位置することから、領域T、Zone-T(Transition 遷移領域)と名づけられた。この領域は、金属ではほとんど現れないので、(a)のB. A. Movchanらのモデルでは現れていない。この膜は密度が高く、電気抵抗の低い、かつ、鏡面反射率の高い平坦な特性を示す。したがって、その比較的緻密な柱状構造のために、例えば、高密度磁気記録である垂直配向を示す磁気ディスクが得られるなど、結晶磁気異方性を利用した垂直磁気記録媒体として重要な構造である。また、腐食しにくく耐環境性に優れた膜構造でもある。図2. 19(b)は、その模式図である。この領域1とTにおいては、膜表面での堆積粒子の表面拡散が十分でないため、陰影効果が現れることが多い。

#### (3) 領域2 (Zone-2)

基板温度を上げ、 $0.3 < T/T_m < 0.5$ の範囲になると、堆積粒子の表面拡散が盛んになることから、結晶粒界の移動も盛んになる状態で、粒界が整理され、基板から表面につき抜ける粒界も増えて、粒界のはっきりした領域1や遷移領域に対し、粒径の大きなより緻密な柱状構造になる。膜表面は、軸方向に相互に回転した結晶の小さな面の集合体となっている。これが領域2で、その断面を図2. 19(c)に示す。その膜の諸特性は領域Tに近い。

#### (4) 領域3 (Zone-3)

基板温度をさらに増やし、 $0.5 < T/T_m < 1$ の範囲になると現れる領域で、膜原子のバルク拡散が支配的になるため、堆積粒子が膜表面の粒子と再結晶化する凝集現象が発生する。その構造は、図2. 19(d)に示すように等方的で、柱状構造ではない。表面にでている結晶面は細い溝で仕切られている。 $T$ が融点に近くづくほどバルクに近い状態になる。

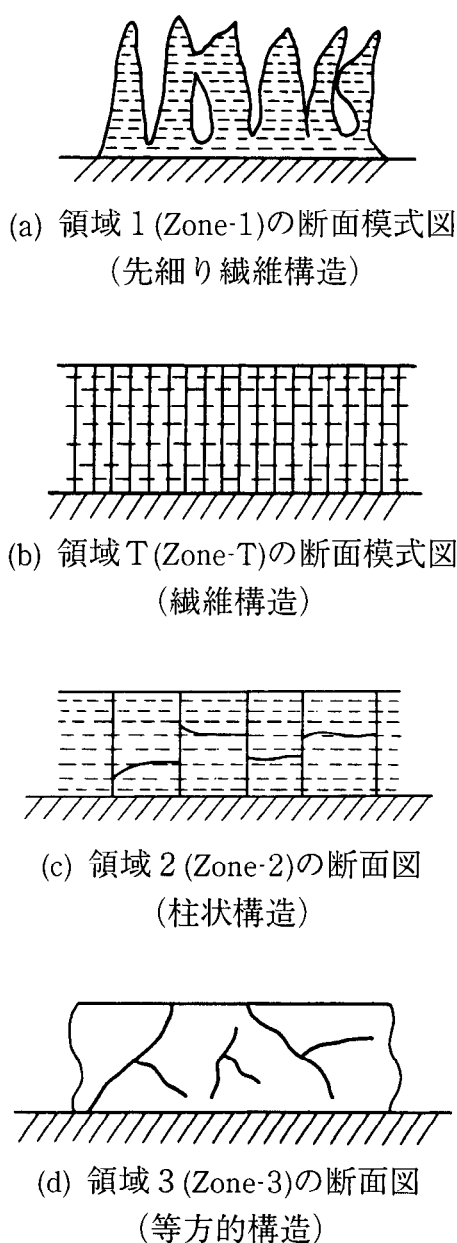


図2. 19 微細構造モデルの断面

以上を要約すると、基板温度が低く、バルク拡散が少ない状態で膜堆積を行う場合、Ar 圧力が高いときは、堆積粒子の表面拡散は少ないために領域 1 の膜が堆積する。一方、Ar 圧力が低いときは、その表面拡散は盛んになるために領域 T 膜が堆積する。その結果、作製される膜の構造は、領域 1 の欠陥の多いものと、領域 T の緻密なものに分かれる。しかし、両者の粒径は、微小で数 100 Å 程度である。これらの状態で、基板温度を上げ、 $0.3 < T/T_m$  にすると、膜の粒径は遷移領域より大きくなり、領域 2 の構造が現れ、さらに、基板温度を  $0.5 < T/T_m < 1$  の範囲まで上げると、膜は、膜原子の拡散の影響を受けて、等方的とな

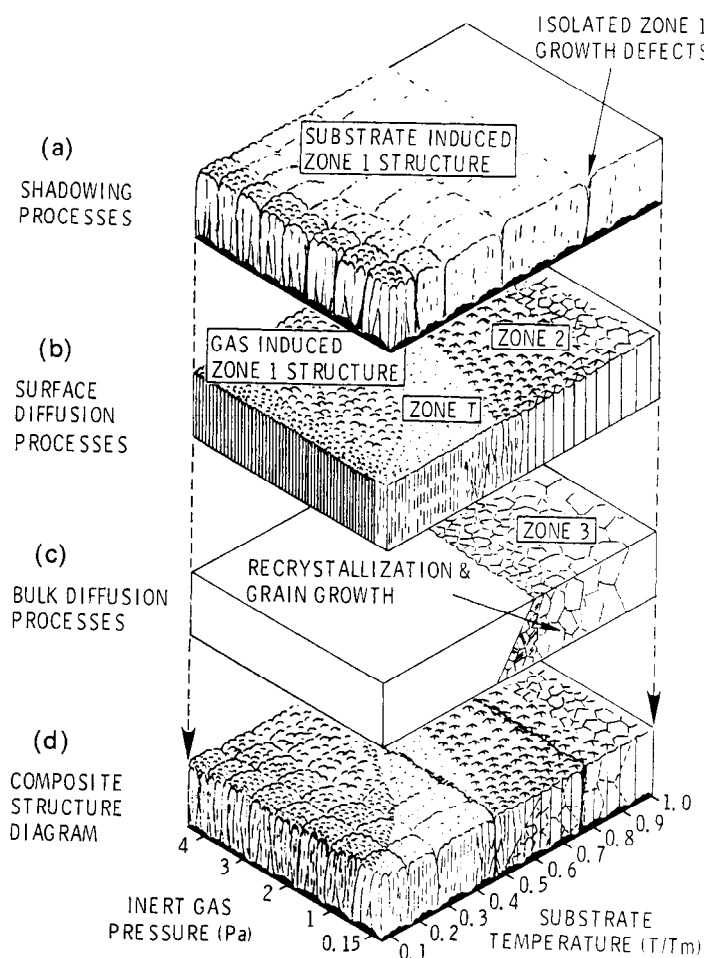


図2. 20 微細構造モデルの各要因

- (a) 陰影効果      (b) 表面拡散、  
(c) バルク拡散    (d) 複合した構造

り、バルクに近い構造を示すようになる。

このモデルは、各種の金属膜に対して求められたが、その後、各種の誘電体膜に対しても類似の特性を示すことが認められている。図2. 20に、(a)陰影効果、(b)表面拡散、(c)バルク拡散の各要因に対応した模式図と、それらをまとめた構造(d)を示す。

さらに、R. Messier<sup>[20]</sup> はこのモデルの遷移領域Tを詳細に調べた結果、図2. 21に示すように、幅数ミクロンの大きな柱状構造の中に、幅数十ナノのオーダの柱状構造があることを示している。そして、イオン衝撃を加えて膜を作製する場合、図2. 22に示すように、そのイオン衝撃により遷移領域である領域Tの範囲がイオンエネルギーと共に増加することを示している。図中の $V_s$ はイオン衝撃のエネルギーを示している。そして、SZM にイオン衝撃の効果を加えた RSZM モデル(Revised Structure Zone Model)を提案している。

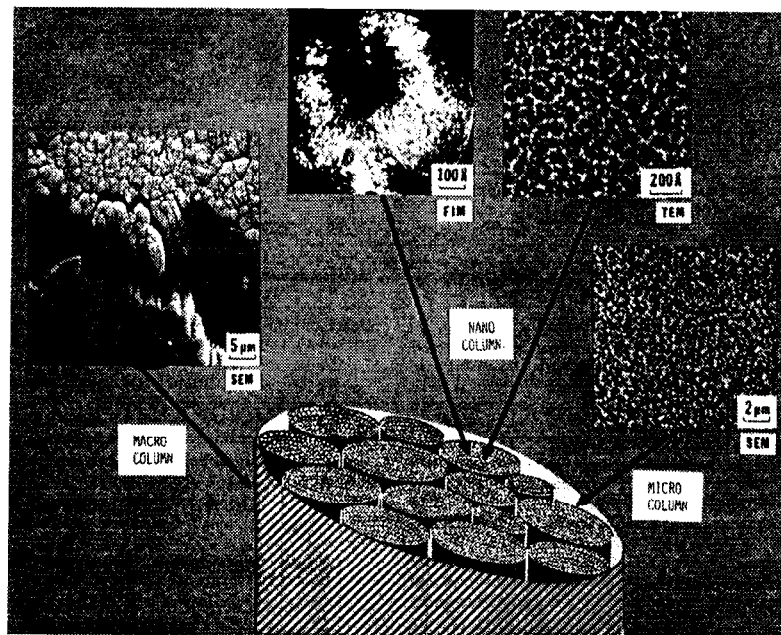


図2. 21 表面拡散が低い場合の膜の微細構造 (領域T<sup>[20]</sup>)

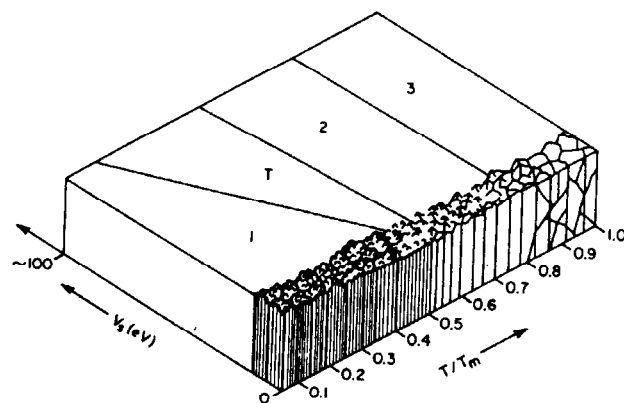


図2. 22 イオン衝撃を加えた微細構造モデル(Revised Structure Zone Model)

このように、膜の構造は、スパッタ原子のエネルギーに関連するスパッタガス圧力や、膜の温度と深くかかわっていることが示された。したがって、膜に飛来する堆積粒子のエネルギーを、直接、広範囲に可変できるデュアルイオンビームスパッタ法は、膜の構造を自由に、かつ、広範囲に変化をできる可能性が高い。そのため、軟磁気特性に優れた膜を作製できるとともに、最適化な作製条件を明らかにする方法として、非常に優れていると考えられる。

## 2. 5 磁気記録方式と高密度磁気記録薄膜に要求される性能

### 2. 5. 1 ハードディスクの面記録密度

近年の高度情報化技術の発展を支えているのは、情報処理技術とその情報を大量に蓄積できるハードディスクである。そのハードディスクには、情報処理の高度化により、ますます大容量なものが求められるため、その装置には、より高い記録密度が必要とされている。

まず、ハードディスクの記録密度について考えてみる。図2. 23にハードディスクの内部構造を示し、面記録密度の要素である線記録密度とトラック記録密度の関係を表している。面記録密度の向上を図るには、トラック密度と線記録密度の両方を上げればよいことになる。どちらを上げても記録密度は高くなるが、それぞれを上げるための要素技術は異なっている。

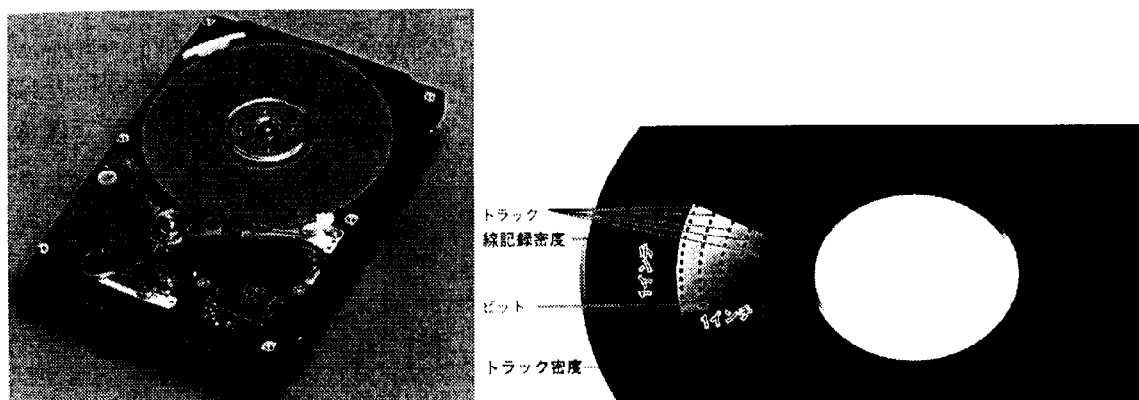
第一に、トラック記録密度を高めるために有効な手段は、ヘッドの改善とヘッド位置の高精度な制御である。一方、トラックピッチが狭くなると、それに比例して媒体からの漏れ磁束が減少し、再生信号が小さくなるが、感度の高いヘッドを用いることで、再生信号を大きくすることできる。

第二に、線記録密度を上げるためには、分解能の高い記録ヘッドが必要とされる。線記録密度を高めるにしたがって、磁化の向きが反転した部分（磁化反転）の周期は短くなる。それだけ細かい磁気パターンを、十分な信号強度で書き込めるよう磁気ヘッドを改善しなければならない。また、短い距離で磁化反転できるように、媒体に要求される保磁力などの磁気特性も厳しくなり、それに対応する性能をもった記録用ヘッドとして、磁極材料にはこれまで以上に大きな飽和磁化をもつことが要求される。一方、再生用ヘッドにおいては、トラック密度と同様に高い再生感度が要求されることになる。

これらの要求を実現するには、記録用ヘッドとしては、パーマロイに代わる大飽和磁化の軟磁性材料をその磁極に用いた誘導型のヘッドが、再生用ヘッドとしては、薄膜ヘッドに代わり、MR型のGMRあるいはTMRヘッドが、高密度磁気記録に対応した媒体としては、微細な結晶粒をもった構造で大きな保磁力をもつ薄膜媒体が、記録方式では、長手磁気記録から垂直磁気記録への移行が、必要になると考えられる。

その他の解決方法として、ヘッドと媒体のスペーシングを減少させ、接触す

るコンタクト方式も一つの方法であるが、その方式には、熱的、あるいは、トライボロジ的に解決すべき課題が多くある。



(a) ハードディスクの内部構造 (b) 面密度の要素である線密度、トラック密度

図2.23 ハードディスクと面記録密度

図2.24に、高密度磁気記録のために、ハードディスクに要求される機能を媒体、ヘッド、信号処理、サーボ技術についてまとめたものを示す。高密度化のためには、それぞれの要素の性能を高める必要があるが、その中でも、磁気ヘッドの高性能化が、高密度化を実現するための鍵となる技術であると考えることができる。実際、近年の著しい記録密度の上昇は、ヘッド性能の向上に負うところが非常に大きい。

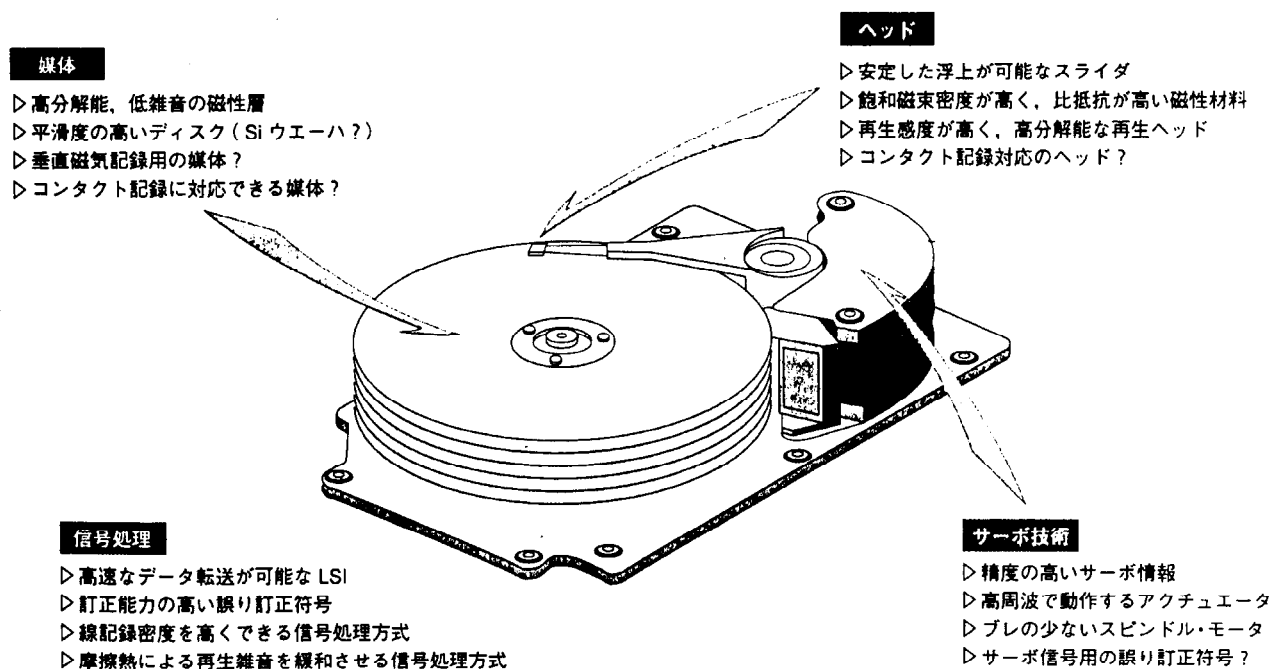


図2.24 高密度磁気記録のためにハードディスクに要求される機能



図2. 25に、ハードディスクの面記録密の遷移を示す。記録密度の向上は10年に8倍に達するが、この伸びも、記録密度が約10 Gbit/inch<sup>2</sup>付近で、限界に達しつつある。その原因は、長手磁気記録方式の限界が、見え始めてきたためである。しかしながら、高い再生感度をもつGMR再生ヘッドの開発によって、この限界も約50 Gbit/inch<sup>2</sup>、2000数年以降には、さらに高い再生感度をもつTMR再生ヘッドが開発されるために、その長手磁気記録方式でも約100 Gbit/inch<sup>2</sup>付近まで、記録密度を高めることが可能であるといわれている。しかし、それ以上の高密度化を達成するためには、原理的に高密度磁気記録が可能な垂直磁気記録方式に、移行する必要があると考えられる。そこで次に、それら磁気記録方式について述べる。

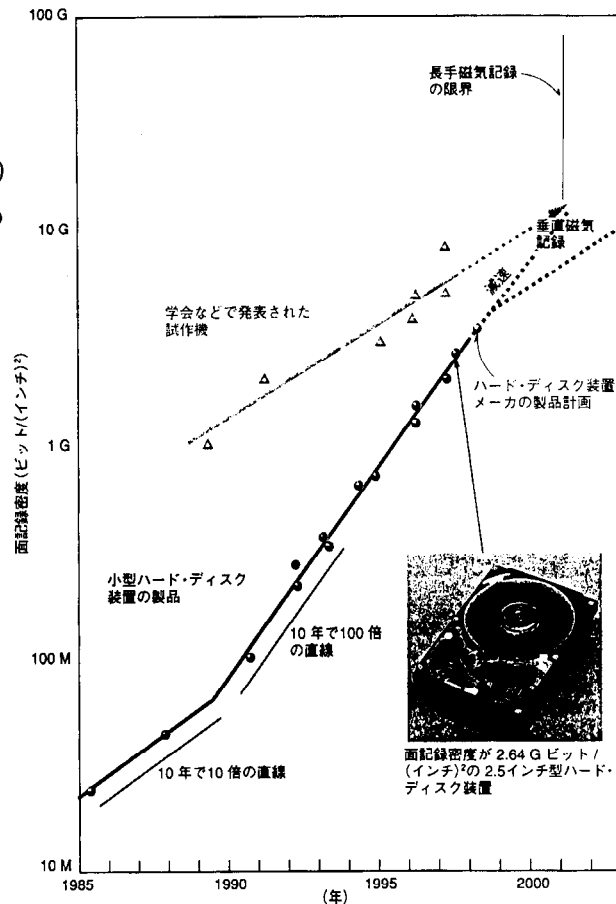


図2. 25 ハードディスクの面記録密の遷移

### 2. 5. 2 磁気記録方式

これまでに使用されてきた長手方向の磁気記録は、その歴史も古く、図2. 26に示す原理で、記録・再生する。その磁気記録装置は、強磁性体の薄い層からなる記録磁気媒体と、その近傍に配置された磁気ヘッドから構成されている。記録は、磁気記録媒体を一定方向に走行させながら、磁気ヘッドのコイルに電流を流すとき、媒体にはその変化に応じた残留磁気パターンが形成されることで行う。一方、再生には、その残留磁化に対応して、媒体から発する磁束の変化を電磁誘導則を用いて読み出す誘導型の方法と、磁化の変化を抵抗値の変化として感じる磁気抵抗効果を用いたMR型の方法の2種類がある。

この方式で磁気記録を行う場合に、(a)に示すような磁化の反転領域における減磁界の影響により、長さ $2a$ の磁化遷移領域が発生する。記録密度を高め、ビット間隔 $b$ が短くなると、これら磁気遷移領域が互いに接近して、次第に(b)に示すような円弧状磁化モードに変化する。これは、高密度磁気記録時には、長

手モードよりも円弧モード磁化モードの方が、静磁エネルギーが小さくなり安定になるからである。さらに、 $b$ を小さくしていくと、(c)に示すような回転磁化モードに移行してしまい、再生出力は著しく低下してしまう。<sup>[21][22]</sup> この現象が、長手磁化方式の記録密度の限界を決定している。実際には、この現象に加えて、記録ヘッドの磁界分布や媒体の磁気異方性などが複合して、記録密度に限界が生じている。

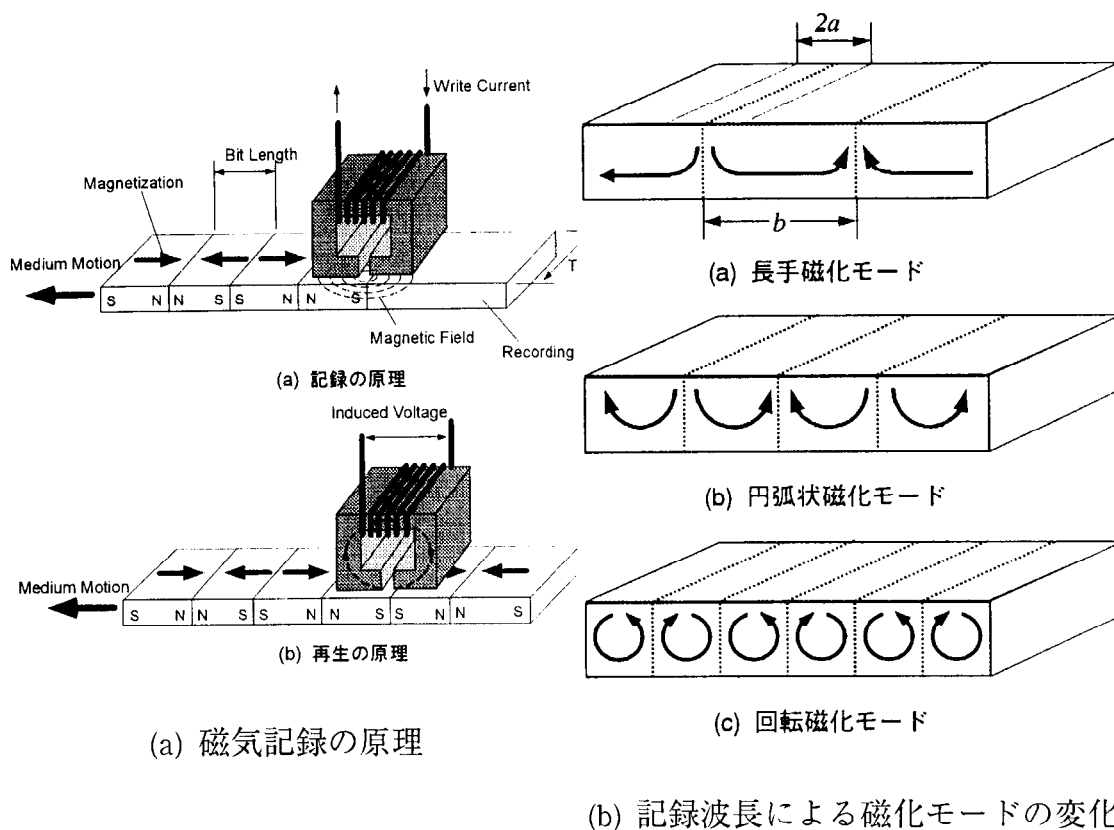


図2.26 長手磁気記録方式の原理と磁化モード

そこで、その長手磁気記録方式の減磁効果をさけるために、磁気記録媒体の面に垂直な方向に磁化させる垂直磁気記録方式が考案された。<sup>[23][24]</sup> その方式を実現するためには、まず鋭い垂直磁界線分をもつ磁束を発生できる磁気ヘッドが必要になる。このために単磁極ヘッドによる記録方式が考案された。短冊状の軟磁性薄膜を媒体に垂直に立て、この先端から生じる磁界で媒体を垂直磁化して情報を書き込み、また、この先端で電磁誘導やMR効果で記録後の媒体から発生する磁界を読み出す。この方式においては、記録再生感度の向上のために、記録媒体として、軟磁性下地層の上に垂直磁気異方性の強いCo-Cr合金膜などの情報記録層を付着させた2層構造を用いる。<sup>[25]</sup> 図2.27に、その媒体を用いた垂直磁気記録方式の概略図を示す。単磁極型磁気ヘッドは、 $0.3\mu\text{m}$ 程

度の厚みの軟磁性層からなる磁極励磁コイルに接続している。このヘッド自体は、開磁路構造である。したがって、コイル周辺の磁界は弱いが、下地の軟磁性層との間に磁氣的結合が生まれると、垂直磁化膜を挟んで強い閉磁路を形成し、主磁極の先端に大きな磁界が発生する。この磁界により、垂直磁気記録層は急峻な磁化転移の記録が可能になる。このときの垂直磁気記録媒体の磁化モードと磁化分布と構造を、図2. 28に示す。この方式の磁化モードは、垂直磁化モードのみで、記録密度が高くなっても変化しない。したがって、原理的に高密度磁気記録に適している方式である。

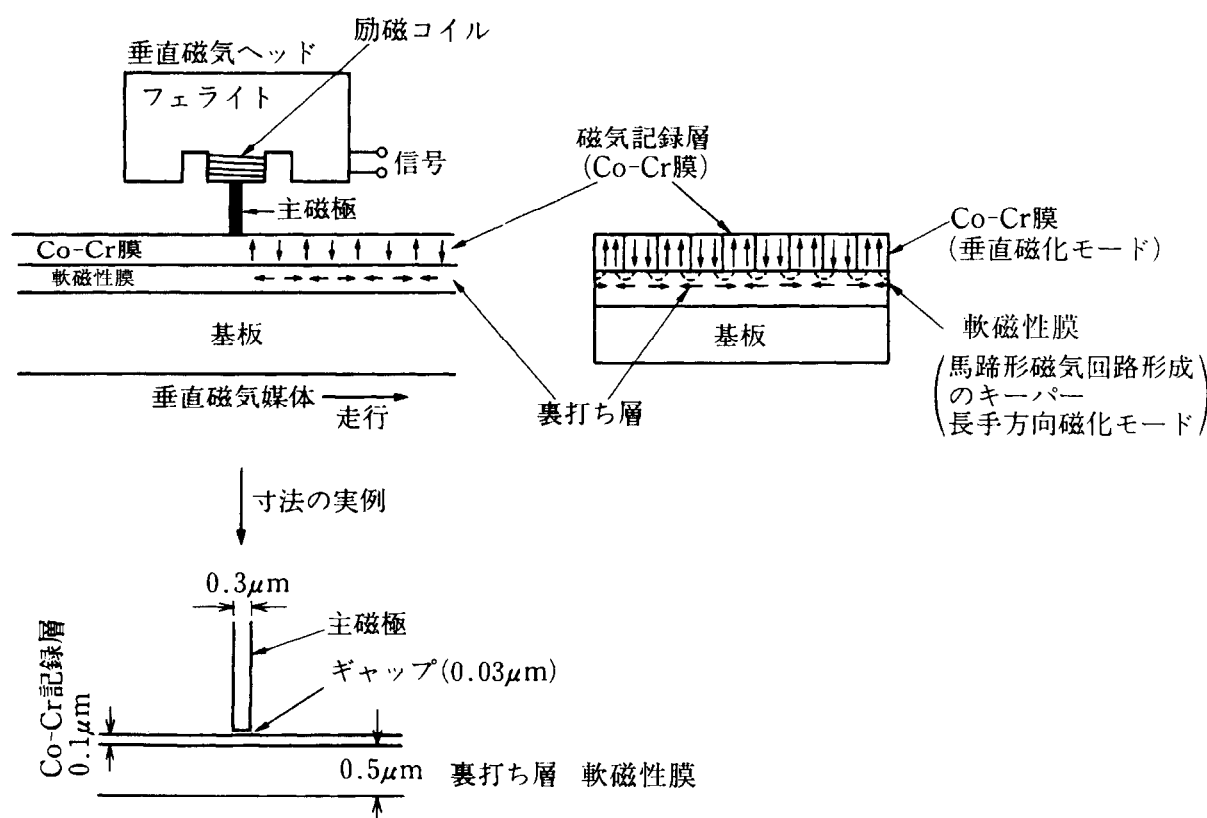


図2. 27 垂直磁気記録方式の概略図<sup>[26]</sup>

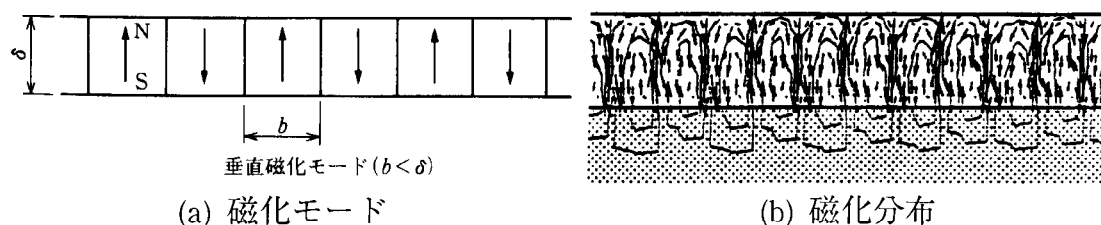


図2. 28 垂直磁化モードと磁化分布

ここで、この方式を用いて記録密度を向上させると、それにしたがって記録媒体の記録単位は減少する。そのために、この記録単位が小さくなっても再生時に大きな信号を得るためには、記録媒体には、残留磁化が高いことが必要になる。このことは、媒体に求められる磁気特性として、大きな飽和磁化と1に近い角型比が、必要であることを意味している。しかし、磁化が大きくなると反磁界が高くなってしまい、その減磁現象により磁化の状態が変わってしまう。

そこで、この現象を防ぐためには、記録媒体の保磁力を高くしなければならない。また、媒体として使用される垂直磁気異方性をもつ Co-Cr 膜は、膜面に垂直に成長した柱状微結晶粒からなっている。そのため、垂直磁気記録方式の記録密度の限界は、記録ビットの1辺の長さが結晶粒数個分に相当する面積、すなわち、図2. 29に示すように、ほぼ数十個の微細粒子の集まりまでであると考えられる。したがって、この方式の特徴を生かし、微細な領域まで記録密度を高めるためには、記録媒体には、微細な結晶粒子をもつ均一な膜の構造が要求される。

一方、このような超高密度磁気記録においては、結晶粒子の大きさが非常に小さくなるために、熱磁気緩和現象が無視できなくなってくる。そのため高密度磁気記録用の媒体には、前述の減磁現象だけではなく、この問題の対策のためにも、非常に高い保磁力をもつことが要求されるようになる。

したがって、このような特性をもつ媒体に、高密度な記録を行うためには、オーバーライトの特性を考えると、記録用ヘッドの磁極の薄膜材料としては、パーマロイなどの10kG代の飽和磁化をもつ材料から、鉄を主成分とする20kG代の飽和磁化をもつ材料が必要になると考えられる。

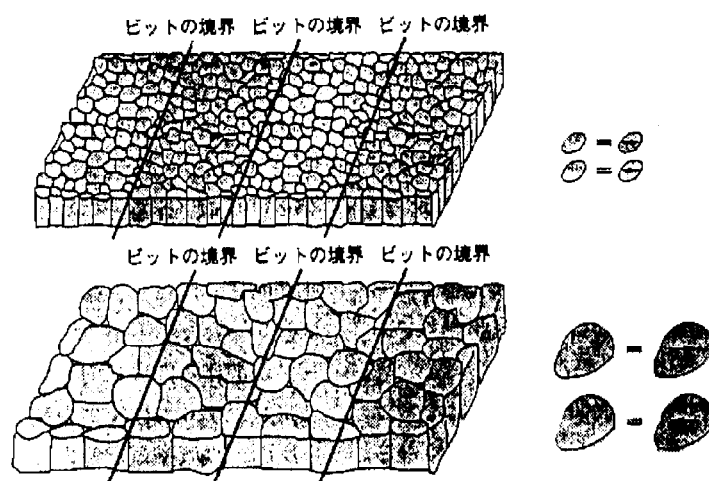


図2. 29 記録ビットと結晶粒径の関係

一方、このような条件のもとで高密度磁気記録を実現するには、再生ヘッドとしても、誘導方式から高い再生感度をもつMR、GMR、TMRデバイスを

採用した方がよい。そのため、ヘッドの構造は、図2.30に示すように記録ヘッドと再生ヘッドが分離した構造に変化してきた。この図では、長手記録方式の磁気ヘッドの構造が示してあるが、垂直磁気記録方式も同様な構造である。これらのデバイスは、直接磁界を感知するために、ヘッド用の磁性材料として求められる性能は、書き込みの性能を重視して、高い透磁率よりも、大飽和磁化の材料が求められるようになった。

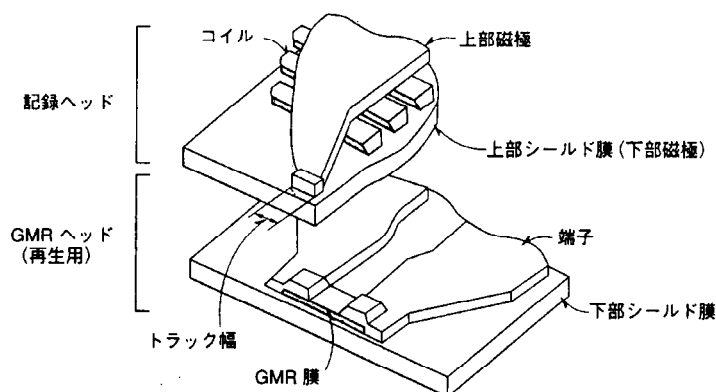


図2.30 磁気ヘッドの構造

また、前述したように垂直磁気記録方式においては、再生感度を上げるために媒体の2層構造は不可欠の要素であり、その下地の軟磁性層としては、上層の記録媒体の膜成長を損なわない結晶構造、さらに、むらのない均一性とノイズの原因となる磁区構造が発生しない、適度な透磁率(200以上)の特性が要求される。<sup>[26]</sup>

これらの観点で、ヘッドに適している磁性材料を探すことにする。表2.2にこれまでに、実用化された代表的な軟磁性材料を示す。軟磁性材料は、鉄および鉄系合金とFeにNiを加えたパーマロイ系合金、フェライト化合物、アモルファス合金に大別されるが、いずれも、室温で強磁性を示すFe、Ni、Coがベースとなっている。これらの中で、飽和磁化が大きいのは、Feの含有量が多い合金で純鉄の値を超えるものとしては、Fe-Co系の合金が挙げられる。しかしながら、Fe-Co系の合金は、磁気歪定数が大きく、保磁力の小さな良好な軟磁性薄膜は、まだ得られていない。

一方、これまでの誘導型の磁気記録ヘッド用の軟磁性材料としては、Fe-Ni合金である、面心立方格子のパーマロイが非常に多く使用されてきた。その磁気性能は、表2.3に示すように、Ni濃度70~85%の範囲で軟磁性に必要な次の条件を満たし、非常に高い透磁率を示している。<sup>[27]</sup>

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 磁気歪定数   | $\lambda_s = 0$ (Ni:81%) |
| 磁気異方性定数 | $K = 0$ (Ni:76%)         |

表2. 2 主な軟磁性材料<sup>[27]</sup>

| 系        | 材 料             |                                                      | 初 最大    |              | 飽和磁束密度<br>$B_r$ [T] | 保磁力<br>$H_c$ [A/m] | 比抵抗<br>$\rho$ [ $\mu\Omega\text{m}$ ]                    | キュリー温度<br>$T_c$ [°C] |
|----------|-----------------|------------------------------------------------------|---------|--------------|---------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|
|          | 材料名             | 組成(重量比)                                              | $\mu_i$ | $\mu_{\max}$ |                     |                    |                                                          |                      |
| 鉄および鉄系合金 | 電磁軟鉄            | Fe                                                   | 300     | 8,000        | 2.15                | 64                 | 0.11                                                     | 770                  |
|          | ケイ素鋼            | Fe-3Si                                               | 1,000   | 30,000       | 2.0                 | 24                 | 0.45                                                     | 750                  |
|          | 鉄-アルミ           | Fe-3.5Al                                             | 500     | 19,000       | 1.51                | 24                 | 0.47                                                     | 750                  |
|          | アルパーム           | Fe-16Al                                              | 3,000   | 55,000       | 0.64                | 3.2                | 1.53                                                     |                      |
|          | パーメンジュール        | Fe-50Co-2V                                           | 650     | 6,000        | 2.4                 | 160                | 0.28                                                     | 980                  |
|          | センダスト           | Fe-9.5Si-5.5Al                                       | 30,000  | 120,000      | 1.1                 | 1.6                | 0.8                                                      | 500                  |
| パーマロイ系合金 | 78パーマロイ         | Fe-78.5Ni                                            | 8,000   | 100,000      | 0.86                | 4                  | 0.16                                                     | 600                  |
|          | スーパーマロイ         | Fe-79Ni-5Mo                                          | 100,000 | 600,000      | 0.63                | 0.16               | 0.6                                                      | 400                  |
|          | ミューメタル          | Fe-77Ni-2Cr-5Cu                                      | 20,000  | 100,000      | 0.52                | 4                  | 0.6                                                      | 350                  |
|          | ハードパーム          | Fe-79Ni-9Nb                                          | 125,000 | 500,000      | 0.1                 | 0.16               | 0.75                                                     | 350                  |
| フェライト化合物 | Mn-Zn系<br>フェライト | 32MnO, 17ZnO<br>51Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 1,000   | 4,250        | 0.425               | 19.2               | 0.01~1.0<br>[ $\Omega\text{m}$ ]                         | 185                  |
|          | Ni-Zn系<br>フェライト | 15NiO, 35ZnO<br>51Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 900     | 3,000        | 0.2                 | 24                 | 10 <sup>3</sup> ~10 <sup>7</sup><br>[ $\Omega\text{m}$ ] | 70                   |
|          | Cu-Zn系<br>フェライト | 22.5CuO, 27.5ZnO<br>50Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400     | 1,200        | 0.2                 | 40                 | 約10 <sup>3</sup><br>[ $\Omega\text{m}$ ]                 | 90                   |
| アモルファス   | メタガラス<br>2605SC | Fe-3B-2Si-0.5C                                       | 2,500   | 300,000      | 1.61                | 3.2                | 1.25                                                     | 370                  |
|          | メタガラス<br>2605S2 | Fe-3B-5Si                                            | 5,000   | 500,000      | 1.56                | 2.4                | 1.30                                                     | 415                  |

表2. 3 各種多元系高透磁率パーマロイの磁気特性<sup>[27]</sup>

| JIS C 2531<br>による分類と<br>記号                | 材 料 名              | 組 成<br>(Feは質量)   | 磁 気 特 性         |                  |                     |                    |                                       |                                                             | JIS C 2531による<br>特色および(用途)                  |
|-------------------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                                           |                    |                  | 初透磁率<br>$\mu_i$ | 最大透磁率<br>$\mu_m$ | 飽和磁束密度<br>$B_r$ [T] | 保磁力<br>$H_c$ [A/m] | 比抵抗<br>$\rho$ [ $\mu\Omega\text{m}$ ] | 製造工程の条件                                                     |                                             |
| パーマロイ                                     | 78パーマロイ            | Fe-78.5Ni        | 8,000           | 100,000          | 0.86                | 4                  | 0.16                                  | 600°Cより急冷                                                   | —                                           |
| パーマロイ PB<br>(40~50%Ni)                    | 45パーマロイ            | Fe-45Ni          | 2,500           | 25,000           | 1.6                 | 2.4                | 0.45                                  | 1050°C焼鈍                                                    | 1種 (PB-N) 高磁束密度材<br>(リレー変成器など)              |
|                                           | Hipernik           | Fe-50Ni          | 4,000           | 70,000           | 1.6                 | 0.4                | 0.4                                   | 1200°C水素焼鈍                                                  | 2種 (PB-S) 高磁束密度・高透磁率材<br>(リレー, 変成器など)       |
|                                           | Monimax            | Fe-47Ni-3Mo      | 2,000           | 35,000           | 1.5                 | 0.8                | 0.8                                   | 1125°C水素焼鈍                                                  |                                             |
|                                           | Sinimax            | Fe-43Ni-3Si      | 3,000           | 35,000           | 1.1                 | 0.8                | 0.9                                   |                                                             |                                             |
|                                           | Radio Metal        | Fe-45Ni-5Cu      | 2,000           | 20,000           | 1.5                 | 3.2                | 0.6                                   | 1050°C焼鈍                                                    |                                             |
| パーマロイ PC<br>(70~80%Niの<br>ほかに特殊成<br>分を含む) | 1040 Alloy         | Fe-72Ni-14Cu-3Mo | 40,000          | 100,000          | 0.6                 | 0.2                | 0.6                                   | 1100°C水素焼鈍                                                  | 1種 (PC-N) 高透磁率材<br>(変成器, 磁気シールド<br>など)      |
|                                           | Mumetal            | Fe-77Ni-5Cu-2Cr  | 20,000          | 100,000          | 0.52                | 4                  | 0.6                                   | 1175°C水素焼鈍                                                  | 2種 (PC-S) 超高透磁率材<br>(巻鉄心, 変成器など)            |
|                                           | Mo-パーマロイ           | Fe-79Ni-4Mo      | 20,000          | 100,000          | 0.87                | 0.5                | 0.55                                  | 1000°C焼鈍+<br>適切な冷却速度                                        |                                             |
|                                           | スーパーマロイ            | Fe-79Ni-5Mo      | 100,000         | 600,000          | 0.63                | 0.16               | 0.6                                   | 1300°C焼鈍+<br>適切な冷却速度                                        | 3種 (PC-T) 高透磁率材, モールド劣<br>化対策品<br>(磁気ヘッドなど) |
| パーマロイ PD<br>(35~40%Ni)                    | 36パーマロイ            | Fe-36Ni          | 3,000           | 20,000           | 1.5                 | 1.6                | 0.75                                  |                                                             | 1種 (PD-1) 高電気抵抗・高透磁率材<br>(変成器など)            |
|                                           |                    |                  |                 |                  |                     |                    |                                       |                                                             | 2種 (PD-2) 高電気抵抗材, 透磁率の上<br>昇率小さい<br>(変成器など) |
| パーマロイ PE<br>(45~55%Ni)                    | Permenorm<br>5000Z | Fe-50Ni          | 500             | 40,000           | 1.5                 | 0.8<br>~2.4        | 0.4                                   | 98%以上の冷間圧<br>延+焼鈍(再結晶<br>集合組織<br>(100) [001]), 角<br>形ヒステリシス | 1種 (PE-1) 高角形ヒステリシス材<br>(巻鉄心, 変成器など)        |
|                                           | Deltamax           | Fe-50Ni          | 500             | 20,000           | 1.5                 | 0.8                | 0.4                                   |                                                             | 2種 (PE-2) 角形ヒステリシス材<br>(変成器など)              |

しかしながら、パーマロイはNiが多くなると、それとともに飽和磁化が減少する傾向があり、最大でも16 kG程度の値しか示さない。また、抵抗率も16~90  $\mu\Omega\text{cm}$  の範囲である。そのため、超高密度磁気記録用のヘッド材料としては、十分な性能をもっていないと考えられる。

次に、これまでに開発されてきた様々な軟磁性材料について、構造別にまとめたものを以下に示す。

〔結晶質〕パーマロイ(Ni-Fe)<sup>[27]</sup> やセンダスト(Fe-Si-Al)は、飽和磁化が6-8 kGと小さい。

〔非晶質〕メタル-メタル系非晶質合金膜は、原理的に結晶磁気異方性は小さく高透磁率であるために、誘導型の再生ヘッドには有効であるが、その代表的なCo-Nb-Zr系合金膜でも、飽和磁化が8-9 kGと小さい。<sup>[28]</sup>

〔多層膜〕異なる組成の膜を数十nmの程度、あるいは、それ以下の周期で積層した多層膜は、柱状組織や粒成長の抑制に有効で、磁気異方性が抑え得られるため、低磁歪であれば、高透磁率の膜になる。例えば、窒化膜-非窒化膜Co-Nb-Zr/Co-Nb-Zr-N<sup>[29]</sup>は13-14 kG、Fe-Nb-Zr/Fe-Nb-Zr-Nは17-18 kG<sup>[30]</sup>の飽和磁化を示す。

〔微結晶〕結晶粒子が微小な膜は、実効的な磁気異方性が押さえられて、高透磁率を示す。<sup>[31][32]</sup> 例えば、Fe-Ta-N膜は16 kGの飽和磁化を示す。純鉄の膜の軟磁性化もこの分類に入る。

一方、記録密度の向上とともに、データ転送速度の高速化も非常に重要な問題となっている。これは、ヘッドに流れる電流の周波数が非常に高くなることを意味している。この領域の周波数(200~300MHz)になると、ヘッドや媒体に流れる渦電流の大きさは無視できなくなり、磁界を反転させた時の時間的遅れが問題になって記録されないビットが発生する。したがって、ヘッド材料としては、高い抵抗率をもつことも重要になってくる。

以上のことから、大きな飽和磁化をもつ材料として、純鉄の21.5 kGもの大きな飽和磁化は注目すべき値である。したがって、なるべく高い純度の状態で優れた軟磁気特性と高抵抗値をもつ鉄薄膜を再現性よく作製する技術の確立が、磁気記録の高密度化のための要素技術として、非常に重要になる。そのために、膜作製パラメータをダイレクトに、かつ、自由にコントロールすることができるデュアルイオンビームスパッタ法は、その特性を示す鉄薄膜の作製条件を明らかにするために、非常に有効であると考えられることができる。

## 2. 6 純鉄薄膜の軟磁性化の条件

### 2. 6. 1 鉄の構造と磁気特性

鉄は、その資源的な豊富さ及び材料としての広い汎用性から、構造材料や磁性材料として各分野で利用されている。また、コバルトに比べて安価で、工業

的用途は非常に高い。特に、高純度の鉄は、単体として最も高い飽和磁化を持つ優れた磁性材料であることから、磁性材料としての研究の歴史は非常に古い。

図2.31に、鉄の結晶構造を示す。鉄は常温では、体心立方格子( $\alpha$ 相)であるが、温度と圧力によって、構造が突然変化する条件が存在する。そして、その条件を境界にして、磁氣的性質が大きく変化することが知られている。また、鉄の軟磁気特性は、炭素や、金属不純物 Si、N、O、S など V-b、VI-b 族非金属不純物などの混入によって、劣化する特徴がある。その原因として、これら不純物が、磁壁のピン止め点として作用していると考えられている。そして、そのピン止め点の原因としては、不純物だけでなく、その他に格子欠陥、結晶粒界などの状態も挙げられている。

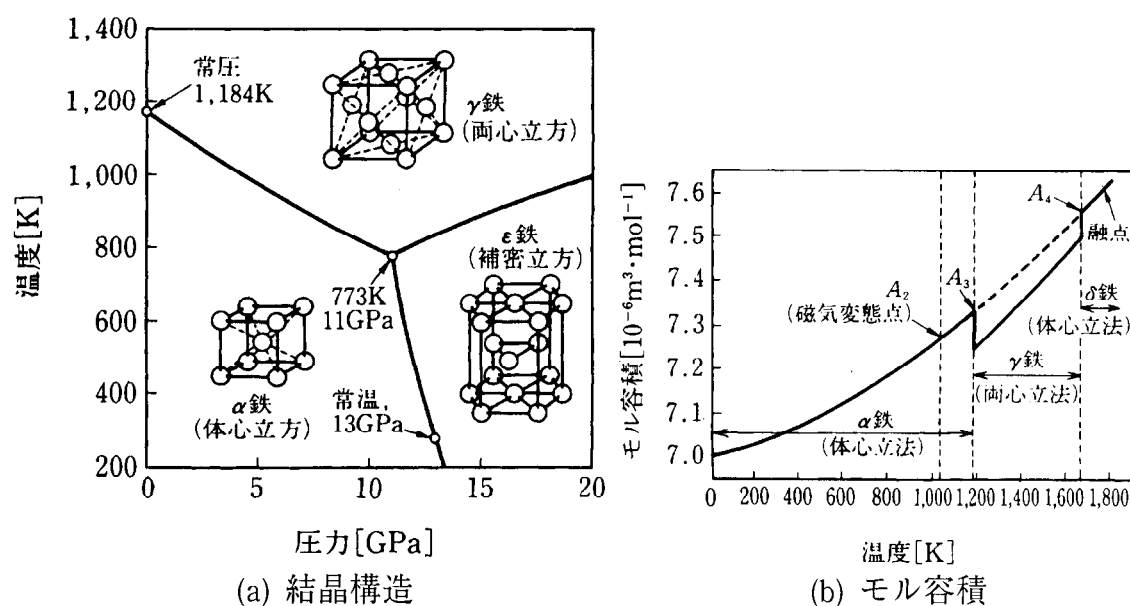


図2.31 鉄の結晶構造

## 2.6.2 軟磁性化の条件

次に、強磁性体である鉄の軟磁性化の条件についてまとめる。図2.32に、磁化曲線を示すが、強磁性体内部には、自発磁化が釣り合っていて(i)の(a)の状態になっている。この状態に弱い磁界  $H$  が図の方向に印加されると、この方向に近い磁区④が、その領域を広げる方向に移動する。このときの磁壁は、(ii)に示すように、原子の磁気モーメントが徐々に、その方向を変化する領域をもつ構造を示す。一般に、磁壁は Fe の場合は 100 数 10 原子程度の幅をもっていると言われている。また、膜が非常に薄い領域 50nm 以下では、磁気モーメントが面内方向で徐々に変化するネール磁壁に、それ以上の領域では、磁気モーメントが面に垂直な方向で徐々に変化するブロッホ磁壁になることが知られている。

さらに、磁界を強くすると磁化は、(i)の(a)と(b)の領域をへて(c)の磁化回転領域



に到達し、ついには磁化は飽和して(d)点に達してしまう。このときの磁束密度の値が飽和磁化である。この磁壁の移動の際に、図2.33に示すように不純物や結晶粒界がピン止め点となって磁壁の移動を妨げる。その際に、磁化は磁界に対して連続的でなく、磁壁はピン止め点に引っかかりながら、離脱の度に磁化が高くなる挙動を示す。この領域では、磁壁はジャンプするように移動するために、磁気・電気変換を行うデバイスでは、この部分が不規則な雑音として現れる。これをバルクハウゼン効果と呼んでいる。純鉄は、パーマロイなどの合金と異なり、単一な元素でできているために、原理的に、このバルクハウゼン効果が小さく、ノイズの少ないシャープな信号を磁気記録媒体に書き込むことができると考えられる。

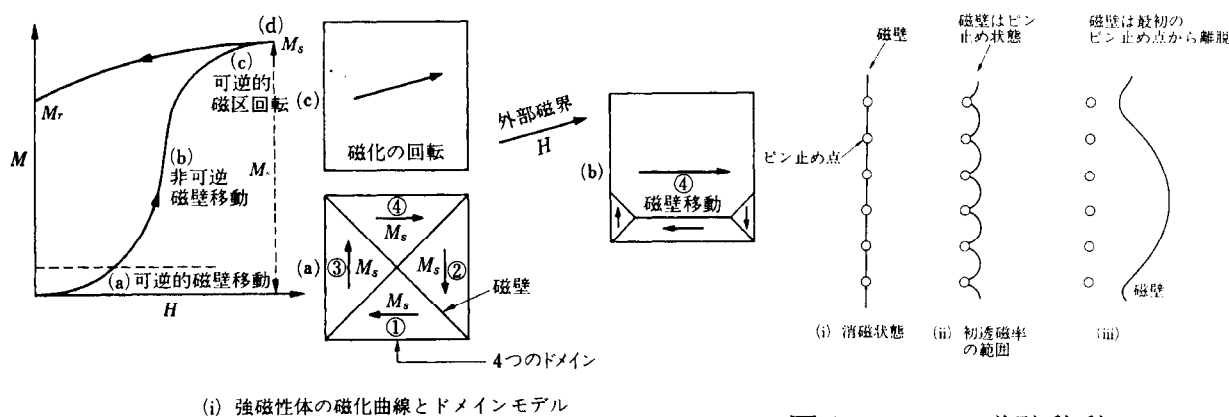


図2.33 磁壁移動

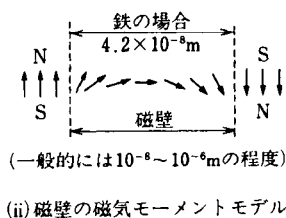


図2.32 強磁性体の磁化と磁区、磁壁

次に、軟磁性化のための大きな要因である保磁力について考察する。飽和磁化は物質の配合比率や、密度で決まってしまう特性であるが、その保磁力は材料の微細構造に強く依存し、格子欠陥や不純物に敏感で、応力や熱処理に強く影響を受ける。これまでの、経験則からバルクの強磁性体では、次のような傾向があることが知られている。<sup>[27]</sup>

(1) 磁壁移動の障害点（不純物・格子欠陥や不均一な内部応力）が保磁力  $H_c$  を決定する場合

$H_c$  には、次式の関係が成り立つ。

$$H_c \propto \frac{\lambda_s \sigma \delta}{M_s} \quad (2-1)$$

$\lambda_s$ は磁気歪定数、 $\sigma$ は内部応力、 $\delta$ は磁壁の幅

ここで、鉄の場合  $\sigma$  として、0.1 GPa とすると、 $H_c$  は一枚の磁壁の最大値で約 100 Oe 程度、実際の多数の磁壁の平均について考えると、もう一桁下がって、10 Oe 程度の値になると考えられている。

また、ネールの理論によると、応力と不純物が共存する場合、磁壁は平板でなく、曲がれるものと仮定して次の式を導いている。<sup>[33]</sup>

$$\text{Fe: } H_c = 2.1\nu + 360\nu' \text{ (Oe)}$$

$$\text{Ni: } H_c = 2.1\nu + 360\nu' \text{ (Oe)}$$

$\nu$  は不純物の占める体積の割合、 $\nu'$  は応力のある場所の割合

いずれのモデルの場合も、鉄薄膜において、応力による  $H_c$  の増加は、2～10 Oe の範囲と考えられる。

(2) 磁化の回転が  $H_c$  を決定する場合

$H_c$  には、次の関係が成り立つ。

$$H_c \propto \frac{K}{M_s} \quad (2-2)$$

$K$  は異方性定数

(3) 軟磁性体の初透磁率  $\mu_i$  には

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{aK + b\lambda\xi} \quad (2-3)$$

$a$ 、 $b$  は物質によって決まる定数、 $\xi$  は結晶の弾性歪みを表す項

の関係がある。

以上の3式から軟磁性材料を作製するためには、内部応力（弾性歪）が小さく、磁気異方性定数が小さい材料が、適していると考えられる。

ここで、鉄は比較的結晶異方性が大きい材料であるが、Hoffmann<sup>[34]</sup>は、結晶粒を微細化することで、実効的な結晶磁気異方性  $K_{EFF}$  を減少させることができることを示している。その概略は以下に示すとおりである。

局所的な磁化の方向は、交換相互作用、マクロ的な一軸異方性、結晶磁気異

方性、磁気弾性効果、外部磁界による静磁エネルギー、個々の結晶粒からの漏洩磁界によるエネルギーの釣り合いによって決まり、磁化の方向が揃っている領域に含まれる結晶粒の数  $n$  が増えることにより、実効的磁気異方性定数  $K_{EFF}$  は、次式に準じて減少するとしている。

$$K_{EFF} = \frac{K}{\sqrt{n}} \quad (2-4)$$

つまり、磁氣的な結合領域内の結晶粒の数が多いほど、すなわち、結晶粒径が小さいほど、軟磁気特性は向上することになる。 $n$  の値は、磁化が一樣と見なせる領域を結合距離  $L_{EX}$  を用いて表すと、 $L_{EX}$  の関数になる。この  $L_{EX}$  は、 $L_{EX}$  内の磁化が感じる磁気異方性と交換エネルギー（交換ステフネス定数  $A$ ）から、

$$L_{EX} = \sqrt{\frac{A}{n}} \quad (2-5)$$

で表され、鉄の場合 20nm になる。結晶粒径を  $D$  とすると

$$K_{EFF} = \frac{K_1}{\sqrt{n}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{EX}} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{K_1^4 D^6}{A^3} \quad (2-6)$$

となり、 $H_c$  は  $D$  の 6 乗に比例し、

$$H_c \propto \frac{K_1^4 D^6}{A^3 M_s} \quad (2-7)$$

と表される。<sup>[32][35]</sup> このことから、結晶粒径が 20nm 以下になる場合、微結晶化すればするほど、 $H_c$  は  $D$  の 6 乗に比例して減少することになる。

これに対して、結晶粒径が大きくなり  $L_{EX}$  を上回ると、磁化過程は結晶粒界での磁壁に影響される。このときの  $H_c$  は

$$H_c \propto \frac{\sqrt{AK_1}}{DM_s} \quad (2-8)$$

で表され、 $1/D$  に比例する。<sup>[36]</sup>

したがって、優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜を作製するためには、不純物や格子欠陥が少なく、不均一な内部応力を少なくし、結晶粒子の大きさが 20nm 以

下の SZM モデルにおける領域 T 以上の緻密な構造をもつ膜を、作製すればよいと考えられる。

### 2. 6. 3 純鉄の磁気特性

表 2. 4 に、バルクの純鉄系軟磁性材料の磁気特性を示す。純鉄系磁性材料においては、飽和磁化は 21.5 kG で、鉄に含まれる不純物濃度が小さいほど保磁力も小さくなり、優れた軟磁気特性を示す傾向がある。しかしながら、その電気抵抗率は、 $10 \mu\Omega\text{cm}$  とかなり低い値を示している。したがって、高密度磁気記録に適した膜にするために、膜の作製技術としては、その構造を制御し、軟磁気特性を劣化させることなく、その電気抵抗率を上昇させる技術が求められることになる。

表 2. 4 バルクの純鉄系軟磁性材料<sup>[37]</sup>

| 種 類              | 主 成 分<br>[%]                                     | 厚 み<br>[mm] | W [W/kg] |          |      | D<br>[Mg/m³] | ρ<br>[10 <sup>-8</sup> Ω・m] | H <sub>c</sub><br>[A/m] | μ <sub>0</sub><br>[10³] | μ <sub>m</sub><br>[10³] | B <sub>s</sub><br>[T] | 主用途            |
|------------------|--------------------------------------------------|-------------|----------|----------|------|--------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|
|                  |                                                  |             | 50 Hz    |          |      |              |                             |                         |                         |                         |                       |                |
|                  |                                                  |             | 1.0T     | 1.5T     | 1.7T |              |                             |                         |                         |                         |                       |                |
| 工業純鉄*1           | <0.5<br>(不純物)                                    | —           | —        | —        | —    | 7.88         | 10.0                        | 48~88                   | 0.2~0.3                 | 6~9                     | 2.15                  | 電磁石鉄心<br>磁極継電器 |
| アーム*2<br>コ 鉄     | <0.08<br>(不純物)                                   | —           | —        | —        | —    | 7.86         | 10.7                        | 4~20                    | 0.3~0.5                 | 10~20                   | 2.155                 | 〃              |
| Cioffi *3<br>純 鉄 | <0.05<br>(不純物)                                   | —           | —        | —        | —    | 7.88         | 10.0                        | 0.8~3.2                 | 10~25                   | 200~340                 | 2.158                 | 〃              |
| 低炭素*4<br>鋼 板     | 代表例<br>.01C, .35Mn,<br>.01P, .02S,<br>.1Si, 残 Fe | 0.50        | 2.6~4.3  | 5.8~10.5 | —    | 7.85         | 12.0                        | 200~224                 | —                       | 2.4~3.0                 | 2.12                  | 小型電動機          |
|                  |                                                  | 0.65        | 2.8~5.0  | 7.0~12.0 | —    |              |                             |                         |                         |                         |                       |                |

W: 鉄損, D: 密度,  $\rho$ : 比電気抵抗,  $H_c$ : 直流保磁力,  $\mu_0$ : 比初透磁率,  $\mu_m$ : 比最大透磁率,  $B_s$ : 飽和磁束密度

\*1 R.M. Bozorth: Ferromagnetism (1951), D. Van Nostrand.

\*2 アームコカタログ

\*3 P.P. Cioffi: Phys. Rev., 39 (1932), 363.

\*4 新日鉄カタログ (ホームコパ編)

一方、これらはバルクでの特性であるが、鉄は酸素と反応して非常に錆びやすい特性を持っている。したがって、ヘッドとして加工するためには、また、デバイスとしての信頼性の向上のためにも、錆びにくい安定な鉄薄膜を、作製することが必要になる。これまで、膜の作製方法として、蒸着やスパッタ法が用いられてきたが、蒸着や2極スパッタなどで作製された膜は非常に錆やすく、また、良好な磁気特性を示す膜を作製することはできなかった。また、磁性薄膜を作製する方法として、スパッタ法があるが、鉄薄膜の作製に利用されるスパッタ方法としては、プラズマ方式の中でも、マグネトロンスパッタ法では、ターゲット表面に水平な磁界を発生させることができないために、アンバランスマグネトロンスパッタや対向ターゲット式スパッタなどの特殊なスパッタ法が使用されている。そこで、これまでに作製された鉄薄膜の磁気特性についてまとめたものを、表 2. 5 に示す。これらの方法で作製された鉄薄膜の磁気特性は、それらの作製方法とともに、作製条件にも非常に強く依存していることがわかる。中でも、プラズマスパッタ方式に属する RF スパッタ法や対向ター

ゲット式スパッタ法で作製された膜の飽和磁化  $4\pi M_s$  は、バルクの純鉄の値である 21.5 kG のものよりも、小さな値を示している。また、保磁力  $H_c$  に関しても数十 Oe 以上の値を示し、良好な軟磁気特性は得られてはいない。一方、それらのスパッタ法に、イオン衝撃の効果を加えて作製するバイアスパッタ法においては、作製された鉄薄膜の  $4\pi M_s$  はバイアス電圧とともに向上する傾向を示し、最適な電圧で、バルクの値と同等な 21.5 kG の膜が得られることが示されている。また、バイアス電圧を高くするにしたがって、保磁力  $H_c$  は減少し、200 V のバイアス電圧で 3.5 Oe まで減少させることができることが示されている。<sup>[39]</sup>

表2. 5 スパッタ法で作製された純鉄薄膜の磁気特性

| Sputtering method                  | 飽和磁化<br>$4\pi M_s$ (kG) | 保磁力<br>$H_c$ (Oe)          |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| RF unbalanced magnetron sputtering | 13 - 20.8               | 10 - 70 <sup>[38]</sup>    |
| FTS (Facing Targets System)        | 16 - 21.5               | 20 - 100 <sup>[39]</sup>   |
| FTS + bias voltage                 | 20 - 21.5               | 3.5 - 25 <sup>[40]</sup>   |
| Sputter beam                       | -                       | 10 - 40 <sup>[41]</sup>    |
| Ion beam                           | 14.5 - 21.5             | 5 - 22 <sup>[42][43]</sup> |
| Dual ion beam                      | 21.5                    | 1 - 2.5 <sup>[43]</sup>    |

一方、イオンビームスパッタ法においては、スパッタ電圧が高い条件で作製された鉄薄膜の  $4\pi M_s$  は、バルクの値と同等な 21.5 kG の膜が得られ、また、 $H_c$  も、それにともなって、22 から 5 Oe 程度の低い保磁力を示すことが報告されている。<sup>[42][43]</sup> また、スパッタビーム法やデュアルイオンビームスパッタ法などの膜への堆積粒子のエネルギーを直接制御できる膜作製方法においても、入射するエネルギーが 100~200 eV の範囲で、鉄薄膜の軟磁気特性が大きく改善されることが報告されている。したがって、鉄薄膜は、膜堆積中に高いエネルギーの粒子が存在する作製方法の方が、優れた軟磁気特性をもつ膜が作製できる傾向をもっていると考えられる。

一方、鉄はバルクの状態では、図2. 3 4 に示すように、(110)面に磁化容易軸方向を持っているが、ヘッドとして使用するには、膜に一軸異方性を付け、膜面の磁化容易軸と困難軸の方向をうまく制御することが必要になる。一般に、ヘッド材料は、回転磁化モードすなわち磁化困難軸方向に磁束が通ること求められる。この点に関しては、膜堆積粒子の基板への入射角を斜めにするすることで、コントロールできると考えられる。

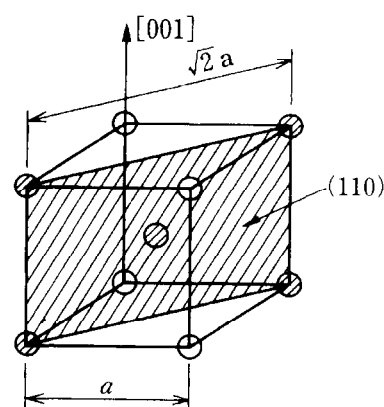


図2. 3 4 鉄の格子と磁化容易軸

この点に関しても、イオンビームスパッタ法は、基板の設置場所の制約が少なく、また、膜堆積粒子がターゲットからスパッタガスに散乱されることなく方向性をもって、直接基板に達している状態であるから、この一軸異方性の制御に極めて有効な方法であると考えられる。

## 2. 7 まとめ

本章では、スパッタ法により作製された膜の特徴について述べ、その特徴をもたらし要因とその膜の構造を含めて総括した。また、高密度磁気記録に求められる薄膜磁性材料に要求される性能についても明らかにした。その要旨をまとめると次のようになる。

(1) スパッタ法には、プラズマスパッタ方式とイオンビームスパッタ方式の2種類がある。プラズマスパッタ方式では、プラズマ中のイオンやターゲットで反跳する高エネルギーのイオンと、ターゲットで発生する高速 $\gamma$ 電子の衝撃を受けながら膜堆積が行われる。この衝撃により、結晶構造と膜特性が変化する可能性がある。また、そのプラズマを発生させる放電現象は、2次電子の封じ込めを決定するターゲット構造やスパッタガス圧力により、一意的に決定されるために、作製条件の自由度は低い。したがって、膜特性の最適化は非常に困難である。具体的には、スパッタ電圧・電流、ガス圧力、基板温度、バイアス電圧・電流などの膜堆積パラメータを可変できるが、基板温度以外は、放電現象がそれらに深く関係しているので独立に制御ができない。

(2) イオンビーム方式は、プラズマを発生させるためのプラズマ室とスパッタを行う膜堆積室が分離している構造のため、膜堆積室を高真空にすることができる。そのため、ターゲットから放出されたスパッタ原子と反跳イオンが、途中雰囲気ガスと衝突することなく、直接基板に到達している状態で膜堆積を行うことができる。また、スパッタ電圧・電流、ガス圧力などが独立に制御できる。したがって、プラズマスパッタのように、膜がプラズマに曝されることがないために、その衝撃について考える必要はなく、厳密に、直接的膜作製パラメータである膜に飛来するスパッタ原子と反跳イオンの状態と、作製される膜の構造・特性の関係を調べることができる。

(3) イオンビーム方式に、さらに、イオン衝撃用イオン源を加えたデュアルイオンビームスパッタ法は、イオン衝撃のエネルギーと密度（電圧と電流密度）を独立に制御でき、膜堆積速度に応じて、それらの値を自由に設定できる。すなわち、基板へ飛来する膜堆積粒子のエネルギーや数量を、直接コントロールすることができる。

(4) 微細構造モデル(Structure Zone model)によれば、膜の微細構造はスパッタガス圧力と基板温度に依っている。スパッタガス圧力は堆積粒子のエネルギーと関係しているから、そのモデルは、堆積粒子のエネルギーと基板温度の關係に置き換えることが可能で、そのエネルギーは、膜の構造を決定する重要なパラメータになると考えられる。

(5) 高密度磁気記録において、媒体にはその高密度化に適した性能の高い保磁力と飽和磁化のものを使用する。そのために、ヘッド材料に要求される性能としては、大きな飽和磁化の軟磁気特性が要求されるとともに、転送速度の高速化から高い電気抵抗率を示すことも必要とされる。

(6) 純鉄は、コスト的にもこの条件を満たす優れた材料であるが、その膜としての特性は作製条件に強く依存し、必ずしも最適化されてはいない。デュアルイオンビームスパッタ法は、基板へ飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量を直接コントロールすることができるために、それらの値と膜の構造と電気・磁気特性の変化を厳密に調べることができる。したがって、イオン衝撃条件を含む膜堆積条件のパラメータを最適化を検討するには、極めて適していると考えられる。

## [参考文献]

- [1] 早川 茂、和佐 清考：「薄膜化技術」、共立出版 (1982)
- [2] 材料技術研究協会：「実用表面改質技術総覧」、産業技術サービスセンター (1993)
- [3] 麻蒔 立男：「薄膜作製の基礎」、日刊工業新聞社 (1977)
- [4] J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., 15, 171 (1978)
- [5] K. Wasa et al.: Thin Solid Films, 52, 31 (1978)
- [6] B. Window and N. Savvides: J. Vac. Sci. Technol., A4, 453 (1986)
- [7] B. Window and N. Savvides: J. Vac. Sci. Technol., A4, 196 (1986)
- [8] M. Naoe et al.: IEEE Trans. Magn., MAG-16, 646 (1980)
- [9] 星 陽一 他：電子通信学会論文誌, J-65C, 490 (1982)
- [10] M. Nagakubo et al.: Mat. Res. Soc. 80, 415 (1980)
- [11] N. Ishiwata et al.: IEEE trans. Magn., MAG-23, 2152 (1987)
- [12] イオンビーム応用技術編集委員会：「イオンビーム応用技術」、CMC (1989)
- [13] 金原 粲、藤原 英夫：「薄膜」、裳華房 (1979)
- [14] J. P. Hirth and G. M. Pound: Condensation and Evaporation, Macmillan, New York (1963)
- [15] D. Walton: J. Chem. Phys., 37, 2182 (1962)
- [16] B. Lewis and D. S. Campbell: J. Vac. Sci. Technol., 4, 209 (1967)
- [17] G. Zinsmeister: Vacuum, 16, 529 (1966)
- [18] B. A. Movchan and A. V. Demchishin: Phys. Met. Metallogr., Vol. 28, No.4, 83 (1969)
- [19] John A. Thornton: Ann. Rev. Mater. Sci., Vol.7, 239 (1977)
- [20] R. Messier, and A.P. Giri, and R. A. Roy: J. Vac. Sci. Technol., A2 (2), 500 (1984)
- [21] S. Iwasaki and K. Takemura: IEEE Trans. Magn., MAG-11 289 (1975)
- [22] 中村 慶久：日本応用磁気学会誌, 14, 593 (1990)
- [23] I. Tagawa, Y. Shimizu, Y. Nakamura: Jour. Magn. Soc. Jpn., 15, S2, 827 (1991)
- [24] S. Iwasaki, Y. Nakamura: IEEE Trans. Magn. MAG-13, 1272 (1977)
- [25] S. Iwasaki, Y. Nakamura, K. Ouchi: IEEE Trans. Magn. MAG-15, 1456 (1979)
- [26] 若松 弘晃、高橋 実、篠原 正喜：日本応用磁気学会第79回研究会資料、39 (1993)
- [27] 小沼 稔：磁性材料、工学図書 (1995)
- [28] H. Sakakima: IEEE Trans. Magn. MAG-19, 131 (1983)
- [29] 榎間 博、他：電子情報通信学会技術研究報告 MR87-14 (1987)



- [30] 井原 慶太 他：第 14 回日本応用磁気学会講演概要、52 (1990)
- [31] 佐藤 文隆、他：日本応用磁気学会誌, 17, 886 (1993)
- [32] R. Alben, J. J. Becker, M.C. Chi: J. Appl. Phys., 49, 1653 (1978)
- [33] 太田 恵造：磁気工学の基礎Ⅱ、共立全書 (1973)
- [34] H. Hoffmann: J. Appl. Phys., 35, 1790 (1964)
- [35] G. Herzer: IEEE Trans. Magn. 26, 1397 (1990)
- [36] M. Kersten: Z. Phys., 44, 63 (1943)
- [37] 日本金属学会：金属データブック、丸善 (1993)
- [38] Y. K. Kim and M. Oliveria: J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 2, 1233 (1993)
- [39] Y. Hoshi, N. Naoe, S. Ymanaka: IECE, J65-C(11), 921 (1982) [in Japanese]
- [40] A. Fukizawa, N. Naoe: IEEE Trans. Magn., Vol. 24, No. 6, 3078 (1988)
- [41] S. Okamoto, Y. Shimada, M. Suzuki: J. Mag. Soc. Japan Vol. 17, No. 1, 43 (1993) [in Japanese]
- [42] M. Nagakubo, M. Naoe, Mat. Res. Soc. Vol. 80, 415 (1987)
- [43] M. Naoe, Y. Yamaga, N. Terada: IEEE Trans. Magn., MAG-21, 1900 (1985)

## 第3章 イオンビームスパッタ装置及び膜特性評価法

### 3.1 はじめに

本研究では、優れた軟磁気特性をもつ鉄薄膜を作製することを目的に、膜堆積に関わる直接的膜作製パラメータであると考えられる基板に飛来する粒子のスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーや数量と、作製される膜の構造・特性の関係を明らかにする。そのために、図3.1に示す研究フローにて、イオンビームスパッタ法で膜を作製する。そのとき、基板に飛来しているスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量は、モンテカルロシミュレーションを用いて概算する。そして、作製された膜の組成、形態、微細構造、電気・磁気特性を調べ、スパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量が、膜の構造・特性に及ぼす影響を明確にし、イオンビームスパッタ法の特長と優れた軟磁性を示す鉄薄膜の作製条件を明らかにしていく。

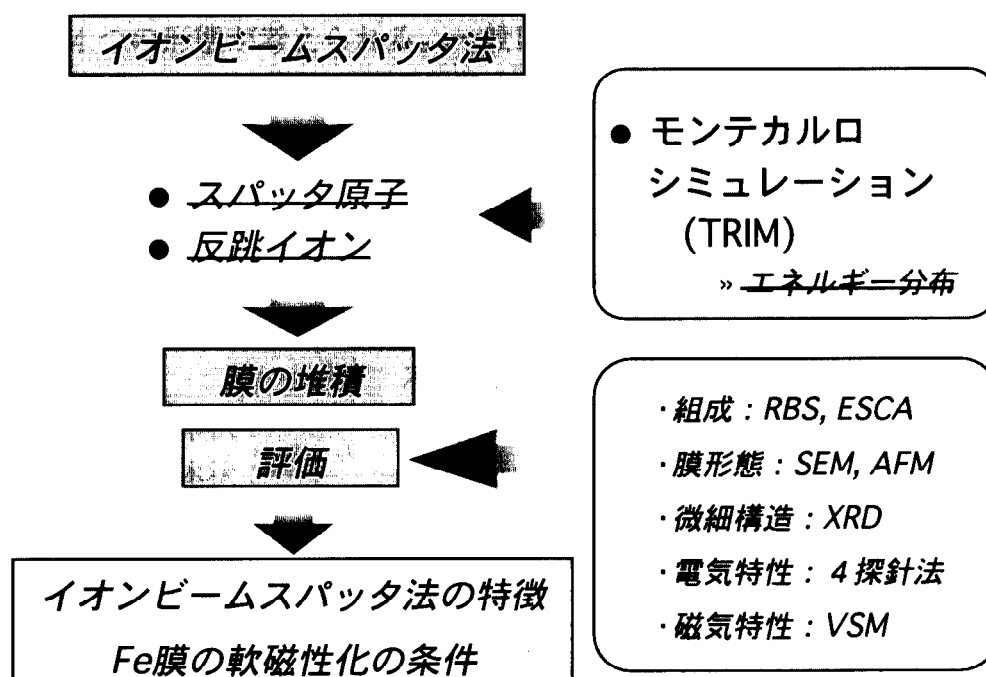


図3.1 研究フロー

まず、この章においては、本研究で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の構成要素であるイオン源の構造と、その動作の特徴及び使用したイオン源の性能について述べるとともに、膜の評価法について説明する。

## 3. 2 イオン源

### 3. 2. 1 イオン源の構成

イオン源は、デュアルイオンビームスパッタ法において最も重要な部分である。イオン源とは、「希望するイオンを特定の方向にビームとして引き出す装置」と定義すれば、イオン源のイオン源の動作における主要な機能は図3. 2に示すように、イオン化物質の供給、イオンの発生、イオンの引き出しの各機能が直列につながったものと見ることができる。

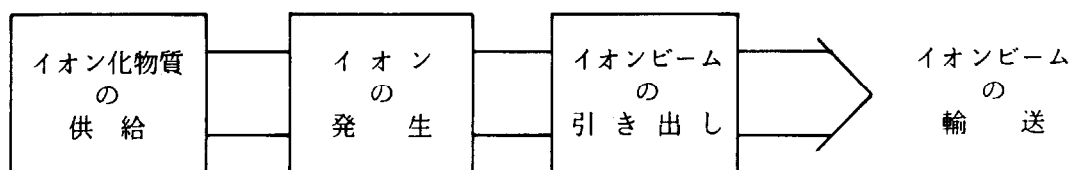


図3. 2 イオン源の動作における主要な機能

次に、各要素についてイオン源を考察する。

### 3. 2. 2 イオン化物質の供給方法

イオン化物質の供給方法としては、次に示す気体状、クラスター状、液体状、固体状の4つの形態が考えられる。一般に、デュアルイオンビームスパッタ装置においては、(1)の気体状のイオン源を用いることが多い。

- |             |                                                                          |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------|
| (1) 気体状：    | ガスそのものを利用する                                                              |
| (2) クラスター状： | るつぼを加熱し、それに開けた適当な寸法をもつノズルから粘性流の蒸気を真空中に噴出させて断熱膨張をを起こしモノマー粒子からクラスター粒子を形成する |
| (3) 液体状：    | 液体そのものを利用する                                                              |
| (4) 固体状：    | スパッタリングを利用し、固体表面の原子をイオン発生機構に導く                                           |

### 3. 2. 3 イオンの発生

イオンは、中性の原子、または、分子が電離電圧と呼ばれるポテンシャルエネルギーを得て、最外殻電子が1個取り去られたものが正のイオンになる。一方、電子親和力と呼ばれるポテンシャルエネルギーを放出して、電子が1個余分についたものが負のイオンになる。中性粒子からイオンを作る方法としては、これらのポテンシャルエネルギーを、どのような方法でやりとりするかによって分けることができる。

表 3. 1

動作機構から分類した各種イオン源

|                                                |                                             |                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 気中放電を利用する<br>プラズマ・イオン源                         | ○高周波放電型                                     |                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                | ○マイクロ波放電型……                                 | ECR型** (Electron cyclotron resonance)<br>MAFIOS <sup>+</sup> , SUPER MAFIOS <sup>+</sup><br>TRIPLE MAFIOS <sup>+</sup><br>ELMO型 <sup>+</sup><br>INTEREM <sup>+</sup>                                                                                         |
|                                                | ○電子衝撃型……                                    | 熱陰極電子衝撃型<br>Kaufman型*<br>Hollow cathode型**<br>Freeman型**<br>Millatron<br>Bucket型*<br>冷陰極電子衝撃型<br>Hollow anode型**<br>熱陰極PIG型 <sup>(+)</sup><br>Calutron型 <sup>(*)(**)</sup><br>冷陰極PIG型 <sup>(+)</sup>                                                         |
|                                                | ○PIG型<br>(Penning Ionization<br>Gauge Type) | Hollow cathode PIG型**<br>Magnetron type negative ion source***<br>(Surface plasma hydrogen negative<br>ion source)<br>SPIGS (Sputter PIG source)****<br>Nielsen型**                                                                                           |
|                                                | ○電子振動型……                                    | EOS型 (Electron oscillation)**<br>type ion source<br>OED型 (Oscillating electron<br>discharge type)<br>Reflex triode type*                                                                                                                                     |
|                                                | ○電子ビーム入射型……                                 | Beam plasma型 <sup>*(+)</sup><br>EBIS (Electron beam ion source) <sup>+</sup><br>MEBIS (Mirrored EBIS) <sup>+</sup><br>TOFEBIS (Time of flight EBIS) <sup>+</sup><br>KRION (Cryogenic Ionizer) <sup>+</sup>                                                   |
|                                                | ○デュオプラズマトロン<br>とその変型                        | Duoplasmatron <sup>(**)(+)(++)</sup><br>Duodehcatron <sup>(++)</sup><br>HDD (Hollow discharge duoplasmatron) <sup>++</sup><br>DuoPIGatron*<br>Triplasmatron <sup>(++)</sup>                                                                                  |
|                                                | ○スパッタ型……                                    | Hill Nelson型**                                                                                                                                                                                                                                               |
|                                                | ○レーザ照射型                                     |                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                | ○表面電離型****                                  | 表面供給型<br>背面供給型                                                                                                                                                                                                                                               |
| 金属表面と原子間の<br>相互作用を利用する<br>表面効果イオン源             | ○熱イオン放出型                                    |                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                | ○強電界印加型……                                   | 電界電離型<br>ガス電離型, 液体金属電離型**<br>電界蒸発型**                                                                                                                                                                                                                         |
|                                                | ○2次イオン放出型……                                 | ANIS (Aarhus negative ion source) <sup>++</sup><br>UNIS (Universal negative ion source) <sup>++</sup><br>NIABNIS (Neutral and ionized alkaline metal<br>bombardment negative ion source) <sup>++</sup><br>VNIS (Versatile negative ion source) <sup>++</sup> |
| 塊状原子集団 (クラ<br>スタ, ドロップレッ<br>トなど) を利用する<br>イオン源 | ○電子衝撃型……                                    | 蒸気噴射型<br>Cluster ion source**                                                                                                                                                                                                                                |
|                                                | ○静電界印加型……                                   | 液体金属滴下型イオン源                                                                                                                                                                                                                                                  |

記号の説明: \*大電流イオン源 \*\*金属重イオン源 +多価イオン源 ++負イオン源

まず、第1の方法として、エネルギー変換効率が良い自由空間での非弾性衝突によって、最外殻電子とのエネルギーをやりとりする方法がある。この方法では、衝突によって中性粒子から取り除かれた電子は、近くのイオンのクーロン場に捕獲され、プラズマ状態となる。

第2の方法は、金属表面に存在する電子のポテンシャルエネルギーと、中性粒子の電離に関わるポテンシャルエネルギーの差を利用して、イオン化する方法である。

表3. 1に、放電を利用した非弾性衝突によるイオン源と、金属表面の電界によるポテンシャルエネルギーの差を利用したイオン源の動作機構と、現在までに、用いられた各種イオン源の分類を示す。<sup>[1]</sup>

本研究で使用するカウフマン型イオン源は、前者の電子衝撃型のイオン源に分類され、簡単な構造で比較的大きな電流密度がとれる特徴がある。このイオン源は、イオンビームスパッタ法によく使用されるが、その他のものとして、デュオプラズマトロン型のイオン源が用いられることもある。

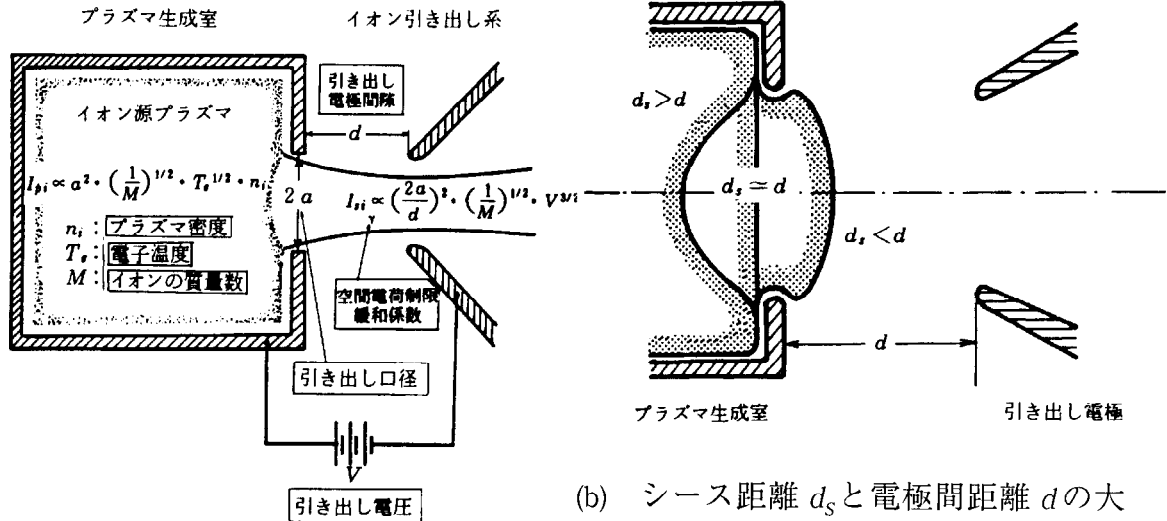
### 3. 2. 4 イオン引き出し機構

上記イオン発生機構で得られたイオンを、効率良く取り出す機構は、イオンビームの質を決定する重要な機構である。次に、このイオンビーム引き出し機構の設計において、重要な点を示す。

(1) イオンの空間電荷効果は非常に大きく、その空間電荷制限のために、単純な引き出し方法では大電流が引き出せない。

(2) 引き出されたイオンビームの軌道を決定的に左右するイオンの放出面形状は、プラズマ生成条件と引き出し条件の兼ね合いで決定される。

上記2点は、イオン源の性能である電流値と深く関わっており、その限界は、イオンの発生機構からの制限と、イオン引き出し機構からくる制限によって決定される。すなわち、図3. 3(a)に示すように、プラズマ源からのイオン放出能力によって決まるイオン飽和電流  $I_p$  と、イオン引き出し系の電界とイオンの空間電荷の関係によって決まる空間電荷制限電流  $I_s$  が関係し、最適なイオン放出面の形状を与えるための条件が、つねに満足されていなければならない。そして、 $I_p$  と  $I_s$  の値が同じであるように、プラズマ条件と引き出し系の条件が満たされたとき、イオン放出面の位置は引き出し口付近で形状が平坦となり、はじめて、発散性の少ない多量のイオンビームを得ることができる。



(a) イオン引き出し部におけるイオン飽和電流  $I_p$  と空間電荷制限電流  $I_s$  の関係

(b) シース距離  $d_s$  と電極間距離  $d$  の大小関係に対応するイオン放出面形状の変化

図 3. 3 イオン引き出し機構

その電流値は、プラズマ密度を  $n_i$ 、電子温度を  $T_e$ 、イオンの質量を  $M$ 、引き出し面積を  $S$ 、引き出し口径を  $a$  とすると、イオン飽和電流  $I_p$  は、プラズマ粒子がボルツマン分布にしたがうと仮定すれば、次式で表される。

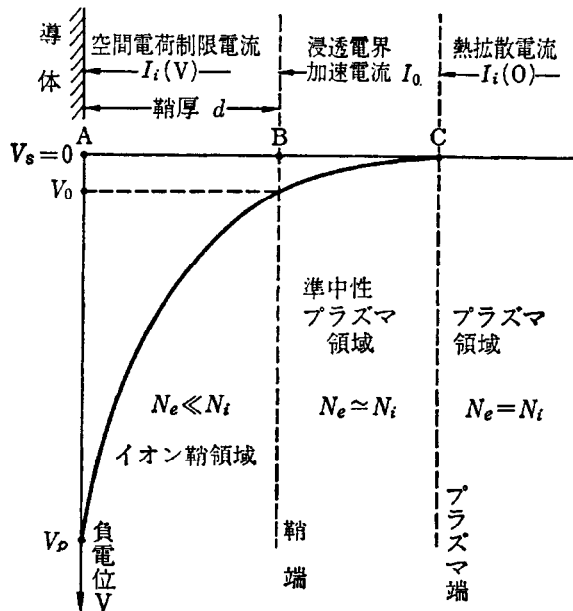


図 3. 4 イオンシースの状態

$$\begin{aligned}
 I_p &= q \cdot n_i \int_0^\infty v f(v) dv \cdot S \\
 &= \frac{1}{4} q \cdot \bar{v}_i \cdot n_i \cdot S \\
 &= \frac{1}{4} q \cdot \left(\frac{kT_e}{M}\right)^{1/2} \cdot n_i \cdot S \\
 &\propto a^2 \cdot \left(\frac{1}{M}\right)^{1/2} \cdot T_e^{1/2} \cdot n_i
 \end{aligned}
 \quad (\text{式 3-1})$$

ここで、シース端における生成条件式

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{2qV_0}{M}} = \sqrt{\frac{kT_e}{M}}$$

$V_0$  はシース端の電位

を用いた。<sup>[2]</sup>

引き出し電極間距離を  $d$  とすると、空間電荷制限電流  $I_s$  は、1次元モデルでは、ラングミュアーチャイルドの  $3/2$  乗則から求められ、次式で表される。

$$I_s = \frac{4\epsilon_0}{9} \cdot \left(\frac{2e}{M}\right)^{1/2} \cdot \frac{V^{3/2}}{d^2} \cdot S \quad (\text{式 3-2 (A)})$$

詳細な計算では、次式になる。<sup>[3]</sup>

$$I_s = \left(\frac{d}{d_s}\right)^2 \cdot \left(\frac{2a}{d}\right)^2 \cdot \frac{\pi\epsilon_0}{9} \cdot \left(\frac{2ze}{M}\right)^{1/2} \cdot V^{3/2} \cdot \gamma \quad (\text{式 3-2 (B)})$$

$\gamma$ : 空間電荷制限係数、 $z$ : イオン化数

したがって、大電流のイオン源を得るためには、表 3. 2 に示されたパラメータに注意する必要がある。大電流を得るにはプラズマ密度と電子温度が十分高いことが望ましく、分散の少ない電流にするためには、イオン温度をできるだけ低くし、プラズマ密度を引き出し口付近で、均一にすることが重要になる。

次に、外部電界によりプラズマからイオンが放出される場合、引き出し電極とプラズマ間に、イオンシースが形成されるが、この境界がイオン軌道の出発点となる。その境界は放出面となり、イオンビームのプロファイルに重大な影響を与える。このシース距離  $d_s$  は、1次元モデルを用いると次式で表される。<sup>[1][5]</sup>

$$d_s = 7.6 \times 10^2 n_i^{-1/2} \cdot T_e^{1/4} \cdot V^{3/4} \cdot \gamma^{1/2} \quad (\text{式 3-3})$$

表 3. 2 イオン源に関わる物理量の大電流化に伴うパラメータの関係

|          | 物 理 量           | 記 号        | 改 良 点                                     | 関 係 式                             |
|----------|-----------------|------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| イオン源プラズマ | 電 子 温 度         | $T_e^*$    | できるだけ高く                                   | $I_i \propto T_e^{1/2}$           |
|          | イ オ ン 温 度       | $T_i$      | できるだけ低く                                   | $\epsilon_{2n} \propto T_i^{1/2}$ |
|          | プ ラ ズ マ 密 度     | $n_i^*$    | できるだけ高く                                   | $I_i \propto n_i$                 |
|          | イ オ ン の 質 量 数   | $M$        | 一様に                                       |                                   |
| イオン引き出し系 | 引 き 出 し 口 径     | $a$        | 小さい方が良い<br>光学系を悪くしない程度<br>に $2a/d$ を大きく設計 | $\epsilon_{2n} \propto a$         |
|          | 引 き 出 し 電 極 間 隙 | $d^*$      |                                           | $I_i \propto (2a/d)^2$            |
|          | 引 き 出 し 電 圧     | $V^*$      | できるだけ高く<br>破壊電圧以下                         | $I_i \propto V^{3/2}$             |
|          | 空間電荷制限緩和係数      | $\gamma^*$ | できるだけ大きく                                  | $I_i \propto \gamma$              |

\* 印の付いた各物理量には互いに相関関係があり、その関係式をつねに満たしている必要がある。

2枚電極単孔引き出し系を採用したとき、このイオンシースの距離と電極間距離  $d$  との大小関係によって、図3. 3(B)に示すようにイオン放出面の形状が変化する。イオンは電界に引かれ、放出面に対して垂直に飛び出すので、この形状が、イオンビームの発散角に強く影響を及ぼす。したがって、 $d \approx d_s$  のときに、最も効率よくイオン電流が引き出せることになる。この条件を (式3-2) に代入すると、

$$\begin{aligned} I_s &\approx \left(\frac{2a}{d}\right)^2 \cdot \frac{\pi\epsilon_0}{9} \cdot \left(\frac{2ze}{M}\right)^{1/2} \cdot V^{3/2} \cdot \gamma \\ &\approx \frac{\pi\epsilon_0}{9} \cdot \left(\frac{2ze}{M}\right)^{1/2} \cdot V^{3/2} \cdot \gamma \end{aligned} \quad (\text{式3-4})$$

となり、アスペクト比 ( $2a/d$ ) を大きくすれば、多量の電流が引き出されるように見える。しかし、これは1次元モデルの結果であって、3次元の意味での光学系で考慮すると、電極の影響を与えられる電界範囲には制限があるため、アスペクト比の最大値は1程度で、また、電極間の絶縁のため、 $d$  の値にも制限があるということになる。したがって、単孔から引き出すことができる電流量には、制限がある。それを解決する方法として、イオン引き出し口の近くで電子を放出することで、空間電荷を中和し、かつ、イオンのチャージアップを防ぐために、イオン源の側にニュートライザーを設置する方法がよく用いられる。

さらに、大きなイオン電流を得る場合には、図3. 5に示すように孔の数を増加させる方法がある。1次元的に増す方法がスリット方式であり、2次元的に増す方法が多孔電極引き出しで、この方法はカウフマン型イオン源に用いられている。この方法では単孔式に比べて孔の数だけ、多くの電流を得ることができる特徴をもっている。

ここで、必要とされるイオン源の出力電流値が、イオンの生成源であるプラズマ室の動作範囲内にない場合には、前述の方法を用いてグリッドを改造することで、所定の電流値を得ることができる。本実験では、この方法を用いてイオンビームの加速電圧を大きく変化させる条件においても、基板上での一定の電流密度を得ることに成功した。

次に、多孔グリッドの各孔の光学系変化させ、ビーム全体として収束させる方法を、図3. 6に示す。(a)は、平板型グリッドでビームが通過する2枚の孔の行路に変化を持たせ、ビーム全体として収束あるいは発散させる。(b)は、湾曲型グリッドで、各孔の行路を変化させることで、(a)より強い収束、あるいは、発散させる。さらに、(c)に示すイオンビームのプラズマ室との分離を高め、安定性を増した3極グリッドや<sup>[6]</sup>、低エネルギーでのビーム取り出しを容易にした1極グリッドの構造が考案されている。しかしながら、イオン源の熱による、



グリッドの膨張や変形などによって、イオンビームの行路には時間的変化があり、初期電流密度と連続動作中の電流密度には、変化が生じることに注意する必要がある。これに関しては、次節の本研究で使用したイオン源の安定性について述べる。

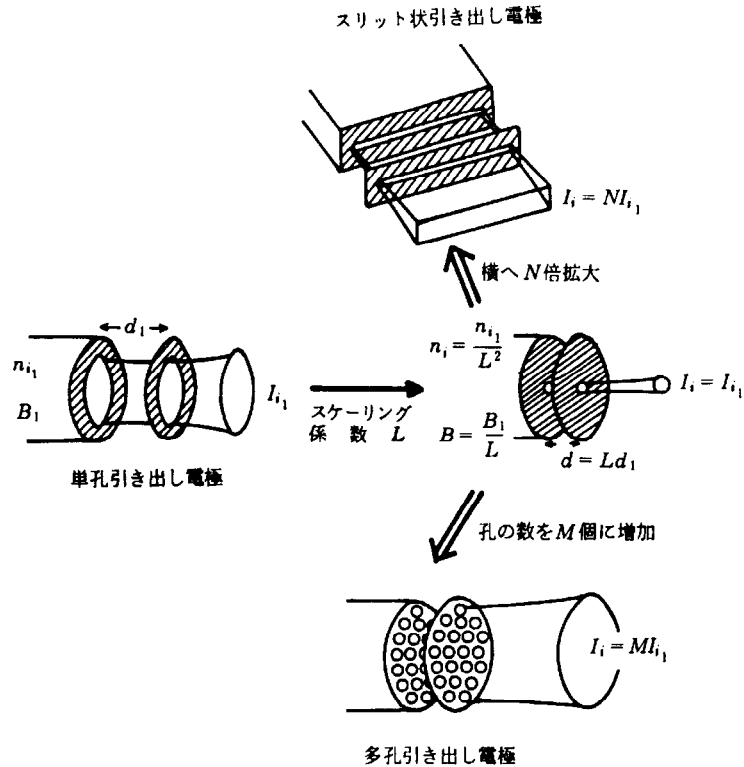


図 3. 5 多孔電極を用いたイオン引き出し機構

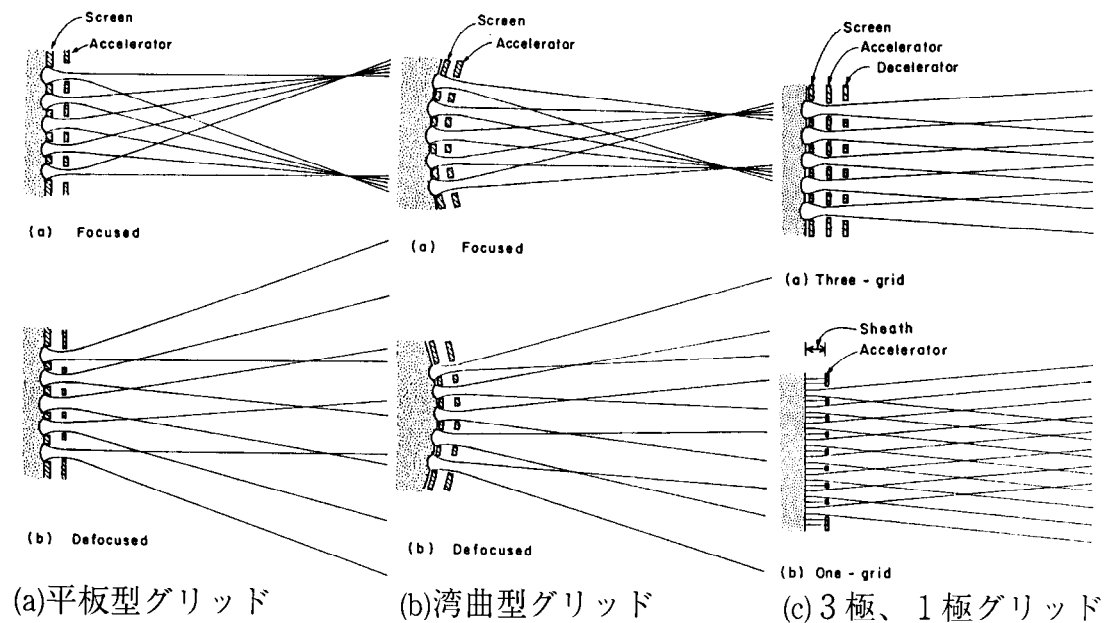
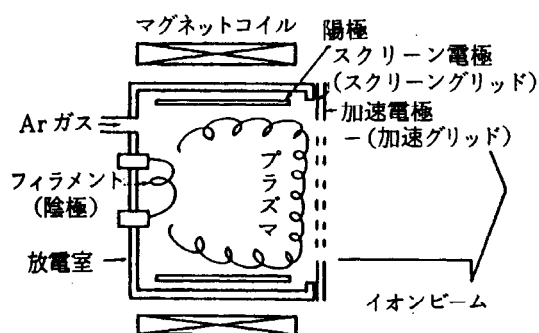


図 3. 6 各種多孔電極イオン引き出し機構

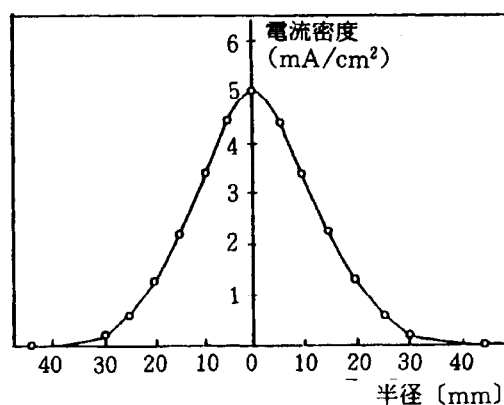
### 3.3 カウフマン型イオン源

本研究では、比較的大きな電流が得られる、電子衝撃型イオン源の1つであるカウフマン型イオン源を用いた。このイオン源は、もともとイオンロケット用に開発されたものであり、イオンビームのエネルギー分散が小さく、構造も比較的単純で、低エネルギーでも、高い電流密度のイオンビームが得られる特徴をもっている。

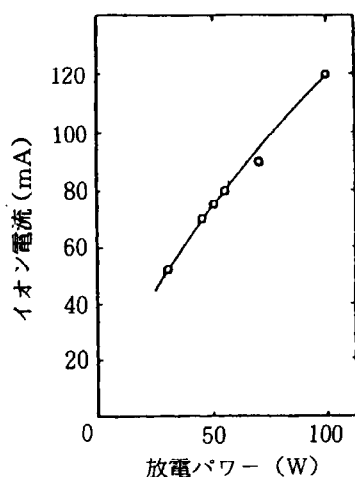
図3.7(a)に、イオン源の断面を示す。グリッドは、大電流のビームを取り出すため、多孔式のイオン引き出し系を備えている。主な構成は、プラズマの封じ込めとイオンを引き出す効率を高めるための軸方向の磁界を印加する磁石、プラズマ室（陽極）、熱電子放出用のフィラメントとイオン引き出し電極系から成り立っている。



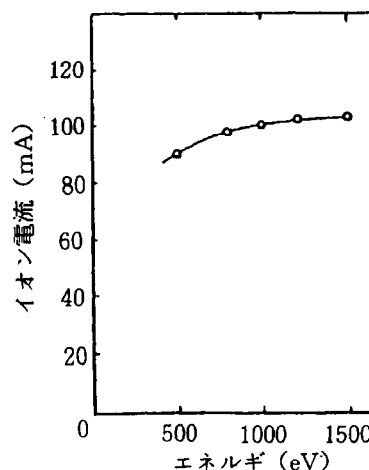
(a) カウフマン型イオン源



(b) 照射面上のビームプロファイル  
(距離 10 cm, 加速電圧 0.5 kV, イオン電流 50 mA)



(c) イオン電流の放電パワー特性



(d) イオン電流のイオンエネルギー特性

図3.7 カウフマン型イオン源の構造と特性（イオン引き出し口径 25 mm）

その動作過程を次に示す。フィラメントから放出される熱電子は、陽極電圧によって加速される。そして、イオン源内に導入されたスパッタガスに衝突して、イオンと電子の対を生成しプラズマを形成する。電子は放電室内の磁界によって、螺旋運動をしながら磁界の方向に移動し、グリッド近傍ではその電界により反射され、イオン源内を繰り返し移動しながら、ガスを電離しながらプラズマを維持していく。一方、イオンは、スクリーングリッドと加速グリッド間にかかる電位差により、そのプラズマから引き出されて、イオンビームとして、外部に取り出される。

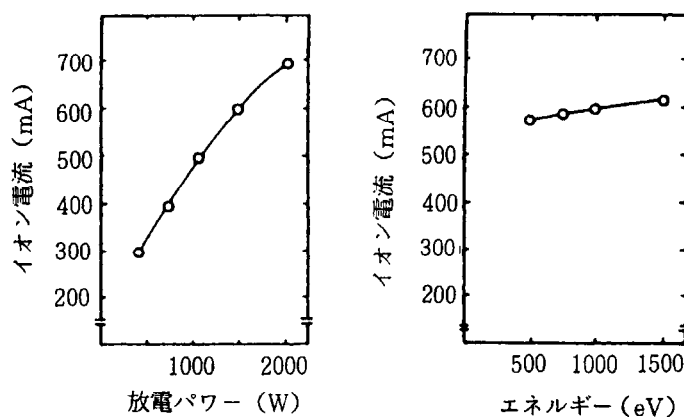
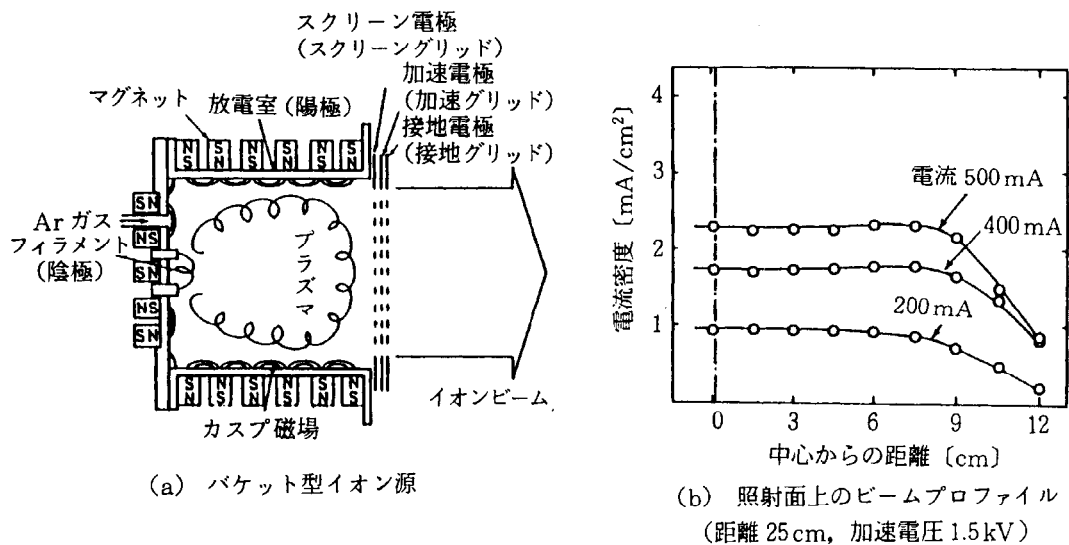


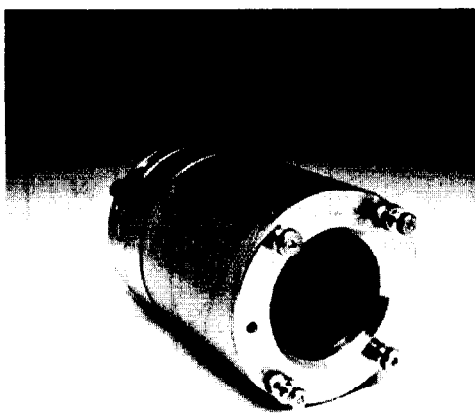
図3.8 バケット型(多磁極型)イオン源の構造と特性

このイオン源の代表的なビームプロファイルを(b)に、放電電力とイオン電流を(c)に、イオンエネルギーとイオン電流を(d)に示す。軸方向へ向かう磁界分布のため、プラズマ室内のプラズマ密度は、中央が最も高くなる。そのために、イオンビームプロファイルは、イオン源の中心軸を対象にガウス分布を示す。この特徴から、このイオン源をイオン衝撃用として使用する場合には、基板上での電流密度の分布に注意する必要がある。

これに対して、陽極の表面付近に局所的な多極磁場（点カスプ磁場）を形成し、電子及びイオンの閉じ込め時間を増加させることにより、高い電離効率を得られる多極磁場型イオン源が、K. R. Mackenzie<sup>[7]</sup> らによって考案された。この装置では、希土類の高いエネルギー密度の磁石を用いることにより、陽極表面のカスプ磁界強度を、1~2 kG 以上にすることが可能である。また、この構造では、プラズマ室中心部の残留磁場を 10~20 G 以下と非常に小さくすることができ、安定で均一なプラズマが形成できる。このイオン源は、別名バケットイオン源とも呼ばれる。

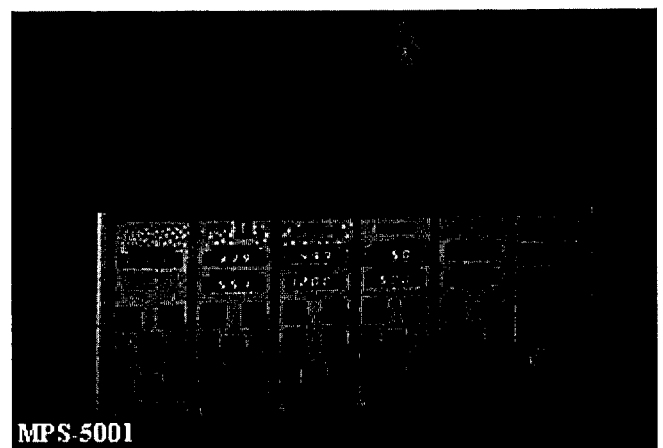
図3. 8に、バケット型（多磁極型）イオン源の構造と特性を示す。このイオン源の構造を(a)に、代表的なビームプロファイルを(b)に、放電電力とイオン電流を(c)に、イオンエネルギーとイオン電流を(d)に示す。このイオン源は、前述の多極磁場の構造のため、幅広い範囲で、均一な電流密度を得ることが可能である。また、カウフマン型イオン源に比べ、大きな電流を得ることができる。そのため、このイオン源は、主に生産用として用いられることが多い。

本研究のデュアルイオンビームスパッタ装置には、スパッタ用とイオン衝撃用に、グリッド口径が、それぞれ 25 と 30 mm のイオンテック社製のカウフマン型イオン源を使用した。図3. 9に、そのイオン源と電源を示す。



3cm DC Ion Beam Source

(a) イオン源



(b) イオン源用電源

図3. 9 本研究で使用したイオン源と電源

### 3.3.1 イオンビームのポテンシャル

図3.10に、本研究で使用したイオン源の電極と電源図を、図3.11に、イオン引出し電極系のポテンシャルを示す。プラズマ室においては、フィラメントから放出される熱電子を50~80Vで加速し、導入されガスをイオン化する。そのイオンを加速するために、イオン源のボディをビーム電圧に設定することで、イオンは加速され、その電圧に対応したエネルギーをもったイオンビームを取り出すことができる。

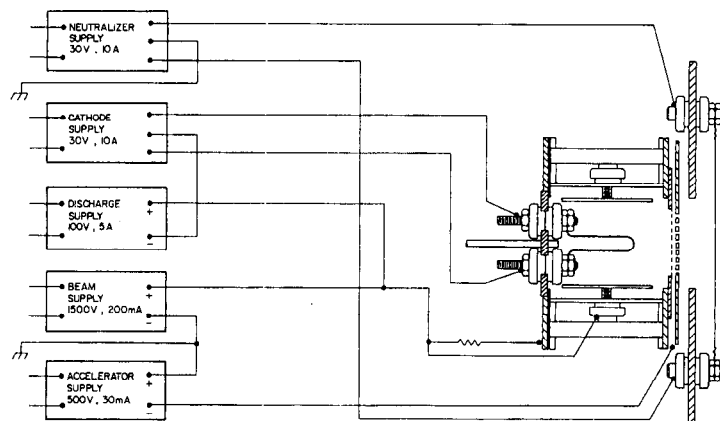


図3.10 イオン源の電極と電源のブロック図

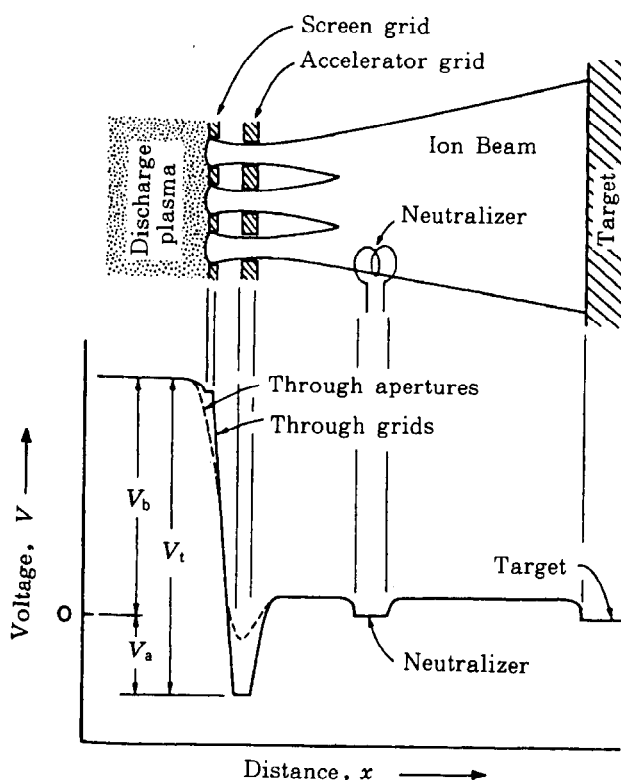


図3.11 イオン引出し電極系のポテンシャル図

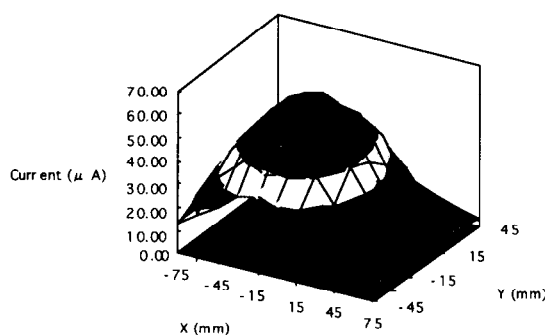
このとき、ビーム電圧  $V_{BEAM}$  が低い場合、プラズマ室からイオンを取り出す効率が悪いので、負のアクセレータ電圧  $V_{ACC}$  を印加するが、アクセレータグリッドになるべくイオンが衝突しないよう、すなわち、アクセレータ電流  $I_{ACC}$  が、最小になるように  $V_{ACC}$  を設定する必要がある。このときの条件は、本研究で使用したイオン源のグリッド口径とグリッド間距離においては、次の関係を示していた。

$$1000 \sim 1200 = V_{BEAM} + V_{ACC}$$

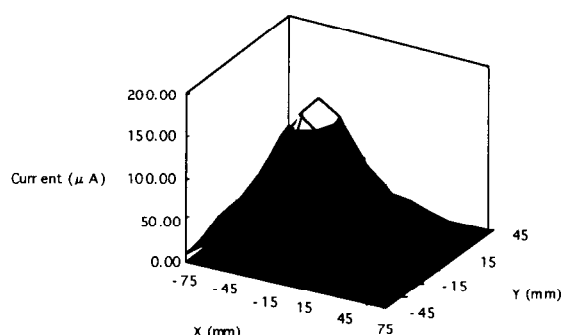
したがって、イオン源から出ている正味のビーム電流の値は、 $I_{BEAM}$  から  $I_{ACC}$  の値を差し引いた値になる。

## 3.3.2 ビームプロファイル

前節で述べたように、2枚のグリッドをもつカウフマン型のイオン源では、ビーム電圧  $V_{BEAM}$  が低い場合、プラズマからイオンを引き出しにくくなるために、高い  $V_{ACC}$  を印可することで、プラズマからのイオンの引き出し特性を改善している。そのため、その電圧領域において、イオンビームは発散する傾向をもつ。そして、 $V_{BEAM}$  が高くなるにしたがって、 $V_{ACC}$  も小さくなるためイオンビームは収束するようになる。図3.12に、実験で使用したイオン源のビームのプロファイルを示す。(a)に示すように  $V_{BEAM}$  が100 V のときは、比較的ブロードなビームのプロファイルであるが、(b)の  $V_{BEAM}$  が1600 V では、シャープなプロファイルを示すようになる。

(a)  $V_{BEAM} = 300 \text{ V}$ 

$I_{BEAM} : 10 \text{ mA}$   
 $V_{ACC} : 600 \text{ V}$   
 $I_{ACC} : 2 \text{ mA}$

(b)  $V_{BEAM} = 1600 \text{ V}$ 

$I_{BEAM} : 12 \text{ mA}$   
 $V_{ACC} : 100 \text{ V}$   
 $I_{ACC} : 2 \text{ mA}$

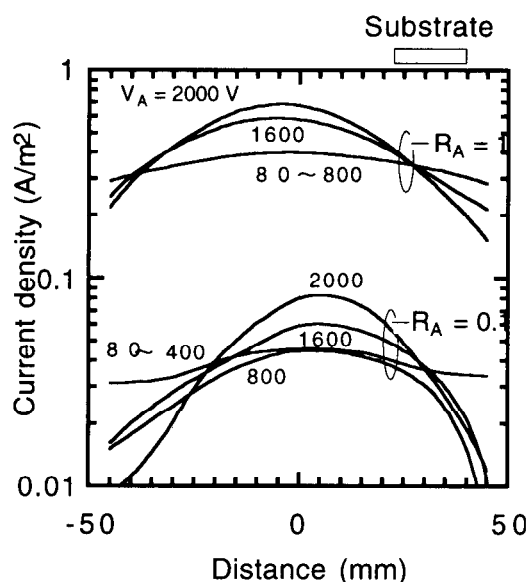
(c) イオン電流密度の  $V_{BEAM}$  依存性

図3.12 カウフマン型イオン源のイオンビームプロファイル

(c)に、本実験で採用した所定の到達比になるように、イオン源を設定した場合の  $V_{BEAM}$  が80~2000 Vの範囲のイオンビームプロファイルを示す。 $V_{BEAM}$  が400 V以下ではイオンビームプロファイルは、 $V_{BEAM}$  に依存せず、ブロードな状態になっていることがわかる。

このことは、ビーム電圧を変化させる実験において、イオン源からの引き出し電流値が同じでも電流密度は、場所によって、また、同じ場所でも、 $V_{BEAM}$ の値によって、大きく変化することを意味している。

したがって、基板上で所定の電流密度を得るためには、 $V_{BEAM}$ を変えるごとに、その場所に小さな電流プローブを用いて、その電流値をモニタし、所定の電流密度になるように、イオン源の引き出し電流を調整する必要がある。

一方、ビームが発散する低い  $V_{BEAM}$  の値では、基板あるいはターゲット以外の部分に当たることが予想される。その部分は汚染の原因となるので、必要とされる最低限のターゲット直径は、 $V_{BEAM}$  の大きさに対応して、そのイオン源のビームプロファイルから、求まることになる。本実験では、スパッタに関して最低の  $V_{BEAM}$  の値は 300 V としたので、図 3. 12 (a) のビームプロファイルから、ターゲット直径は 120 mm とした。一方、アシスト用の場合も、 $V_{BEAM}$  の値は (c) に示すように、80~2000 V の範囲で変えたが、基板ホルダーの直径は 120 mm であるため、上記  $V_{BEAM}$  の範囲での他の部分のイオン衝撃による汚染は、心配ないと考えられる。

### 3. 3. 3 イオンビームのエネルギー分布

図 3. 10 に示した電極系の影響により、プラズマ室内において導入されたガスは、熱電子による衝突電離を受ける。その衝突によるエネルギー変化があると考えられた。そこで、エネルギー分解型マスアラライザー（バルガス PPM422）を用い、図 3. 13 に示す構成でスパッタガスとしてアルゴンを導入した場合のイオンビームのエネルギー分布を測定した。

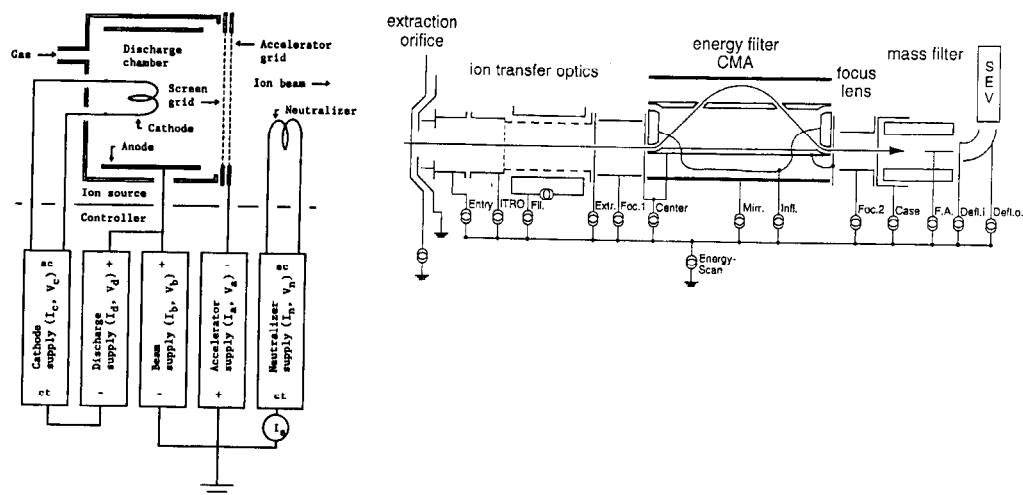


図 3. 13 イオンビームのエネルギーの測定図

図 3. 14 に、 $V_{BEAM}$  が 297 と 399 V のときのイオンビームのエネルギー分布を示す。それぞれ 302 と 404 eV のエネルギーをもつものが多い、

最高は 309 と 411 eV であった。それらのエネルギー分布は、両方とも 12 eV の幅で、この  $V_{BEAM}$  以上のエネルギー分布は、プラズマ室内でスパッタガスが 55 V の放電電圧による熱電子との衝突で受けるエネルギー分布を表していると考えられ、この分布は、 $V_{BEAM}$  の変化に依存しないと考えてよい。このことは、アシスト用イオン源として使用する場合、その加速電圧が、数十 eV 程度と非常に低い場合には、この分布は、無視できなくなると考えられる。しかし、本研究で使用したアシスト用イオン源の電圧範囲は、80～2000 V であるから、そのエネルギー分布の幅よりも、十分大きい。したがって、その電圧に相当するエネルギーをもったイオンが、基板を衝撃していると考えてよい。

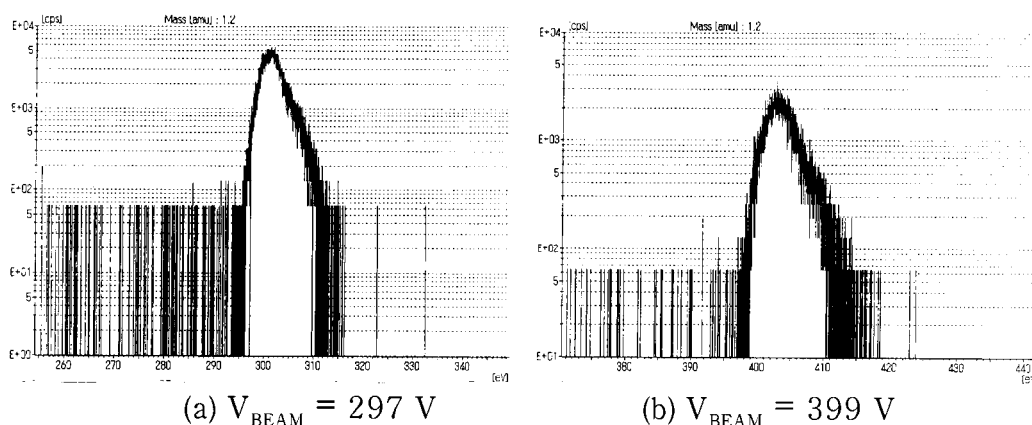


図 3. 14 イオンビームのエネルギー分布

### 3. 3. 4 放電特性

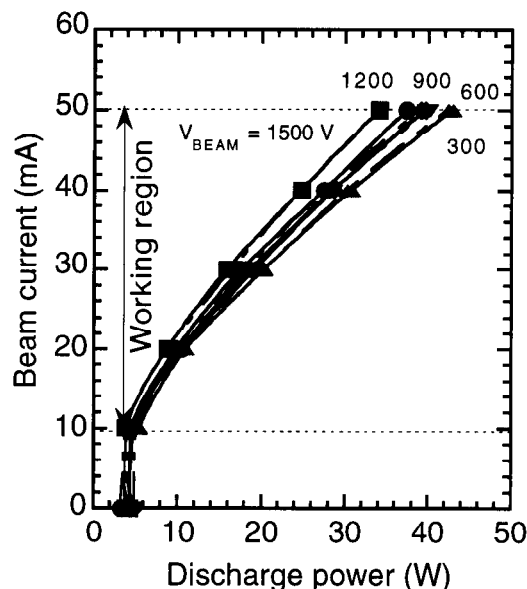


図 3. 15  $V_{BEAM}$  をパラメータとした放電電力とビーム電流特性

前述のイオンビームプロファイルの  $V_{BEAM}$  依存性から、イオン衝撃用にはそのイオン源を使用する場合、基板上における電流密度を一定にするためには、イオン源のビーム電流を非常に広範囲に変化させる必要がある。

図 3. 15 に、 $V_{BEAM}$  をパラメータとした放電電力とビーム電流特性を示す。どの  $V_{BEAM}$  に関しても、放電電力が大きくなるにしたがって、単調に大きなビーム電流が取り出せることがわかる。また、 $V_{BEAM}$  が大きいときの方が立ち上がりが鋭い。つまり、効率よくイオンの引き出しが行えることを示している。



しかしながら、本実験で使用したイオン源では、プラズマ室での安定な放電が開始されるのは放電電力が 6 W からで、そのときのイオン源からの引き出し電流範囲も 10~50 mA であるために最大 5 倍程度の変化しか得ることができない。そこで、本実験では、(式 3-2 (B)) で表される関係に着目して、グリッド間の距離とグリッド穴の割合を変化させることで、イオンの引き出し効率を変えて、所定の電流密度を得るようにイオン源の改造を行った。

### 3. 3. 5 イオン源の安定性

イオン源は、動作中に多量の熱を発生する。特に、イオンを引き出すためのグリッドは、その熱源になるプラズマに接しているために、グリッド材料の熱膨張により、その形状が変形する可能性が高い。そのグリッド材料には、スパッタ率が小さく、高温に耐えるパイオリステックカーボンが用いられているが、その変形は避けることはできない。その熱による変形によって、イオンビームプロファイルが、時間とともに微妙に変化することになり、ターゲットあるいは基板上での電流密度も変化する。このことは、スパッタ用あるいはイオン衝撃用に、このようなグリッドをもつカウフマン型イオン源を使用する場合には、作製条件も時間とともに微妙に変化することを現している。

そこで、そのイオン源を用いてスパッタを行い、ビーム電圧をパラメータとした堆積速度の時間依存性を、膜厚モニターにより調べた。その結果を、図 3. 16 に示す。時間に比例して、膜は厚くなっているが、堆積速度は、 $V_{BEAM}$  が 300 V のとき、スパッタ開始後 100 分、 $V_{BEAM}$  が 600 V のとき、スパッタ開始後 80 分、また、 $V_{BEAM}$  が 900 V 以上で、スパッタ開始後 30 分は安定せず、それ以上の時間経過後に、一定の値を示した。したがって、安定した膜堆積をさせるために、それらのエージング時間以降に、基板上部のシャッターを開き膜堆積を実施した。

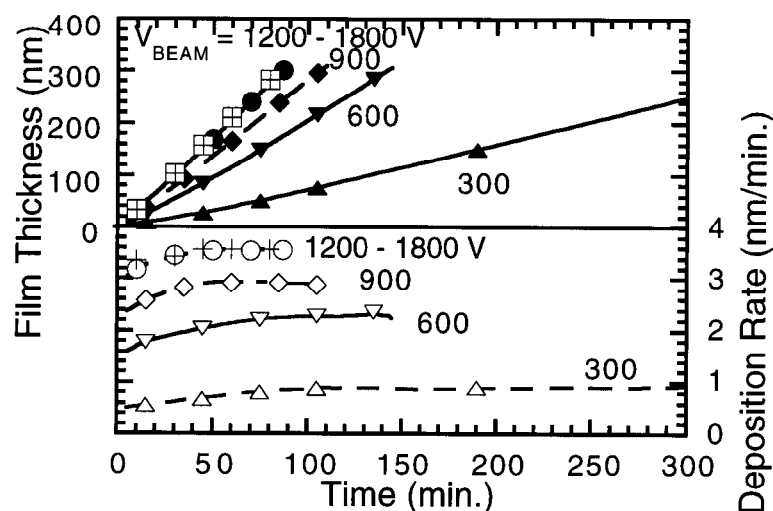


図 3. 16  $V_{BEAM}$  をパラメータとした膜厚と堆積速度の時間依存性

## 3.4 デュアルイオンビームスパッタ装置

## 3.4.1 装置の構成と実験方法

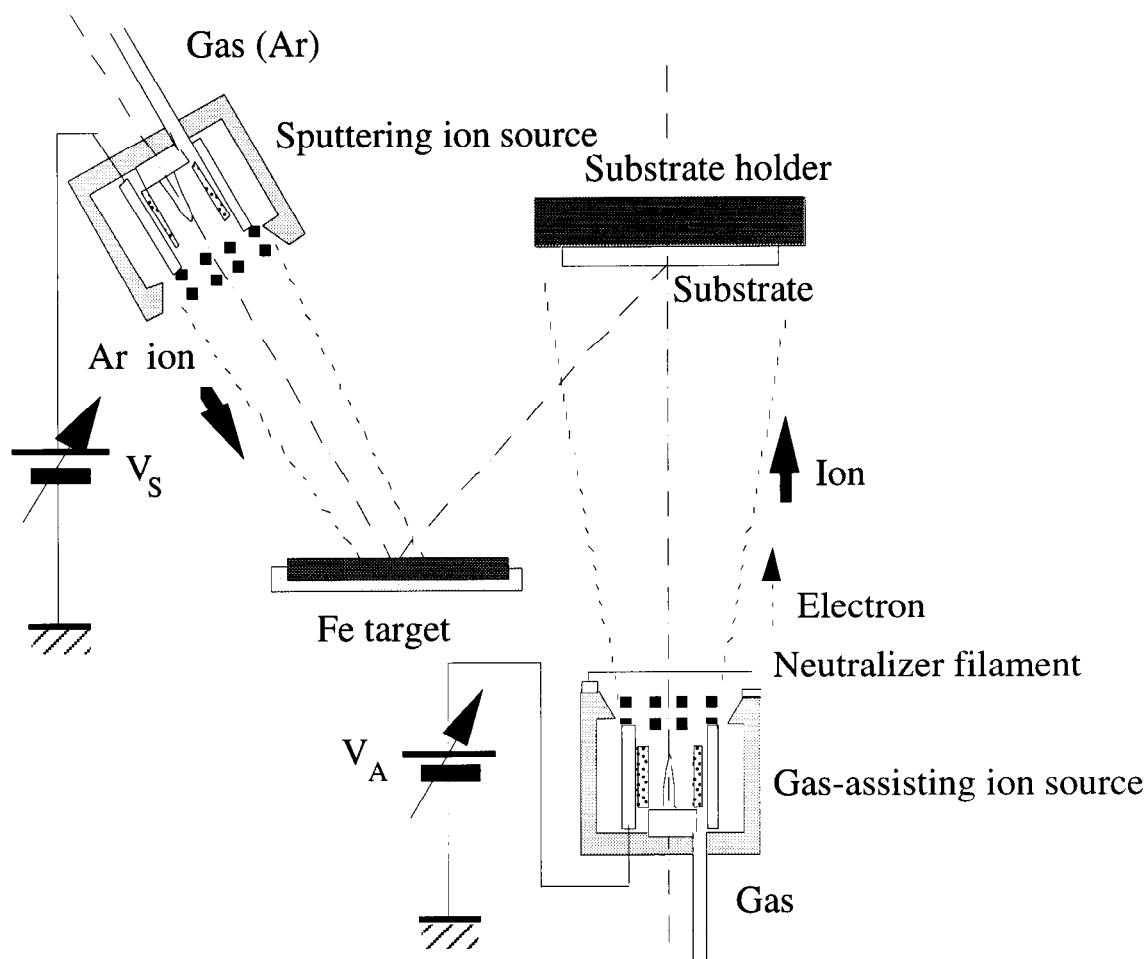


図3. 17 デュアルイオンビームスパッタ装置の概略

図3. 17は、本研究で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の各要素の配置を示した概略図である。スパッタ用イオン源からのイオンビームは、ターゲット面と $45^\circ$ の角度で入射しスパッタを行う。ターゲットホルダは回転するようになっており、イオンビームの入射角を変えることができる。この機能と別途用意した基板ホルダで、イオンビームの入射角を変えた実験を行った。また、基板ホルダはターゲット面の中心から $45^\circ$ の角度をもっている。すなわち、スパッタ原子の飛来する入射角も $45^\circ$ になっている。

真空排気系は、排気速度 $1300\text{ l/min}$ のロータリポンプと排気速度 $1800\text{ l/sec}$ のターボ分子ポンプを用いており、また、残留ガス中の水をトラップするポリコールドチルダを備え、水分の影響を抑えている。試料交換後、ベーキングから冷却した状態で、真空槽内の到達真空度は $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 以下であった。

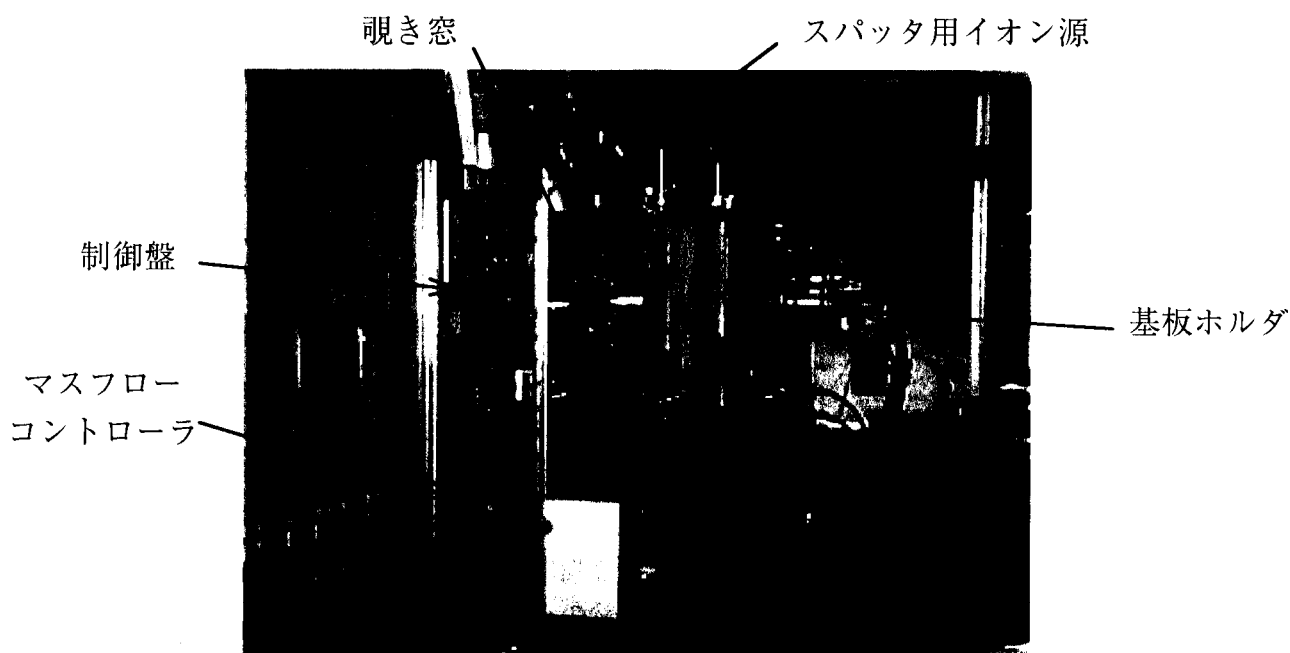


図3. 18 デュアルイオンビームスパッタ装置の外観

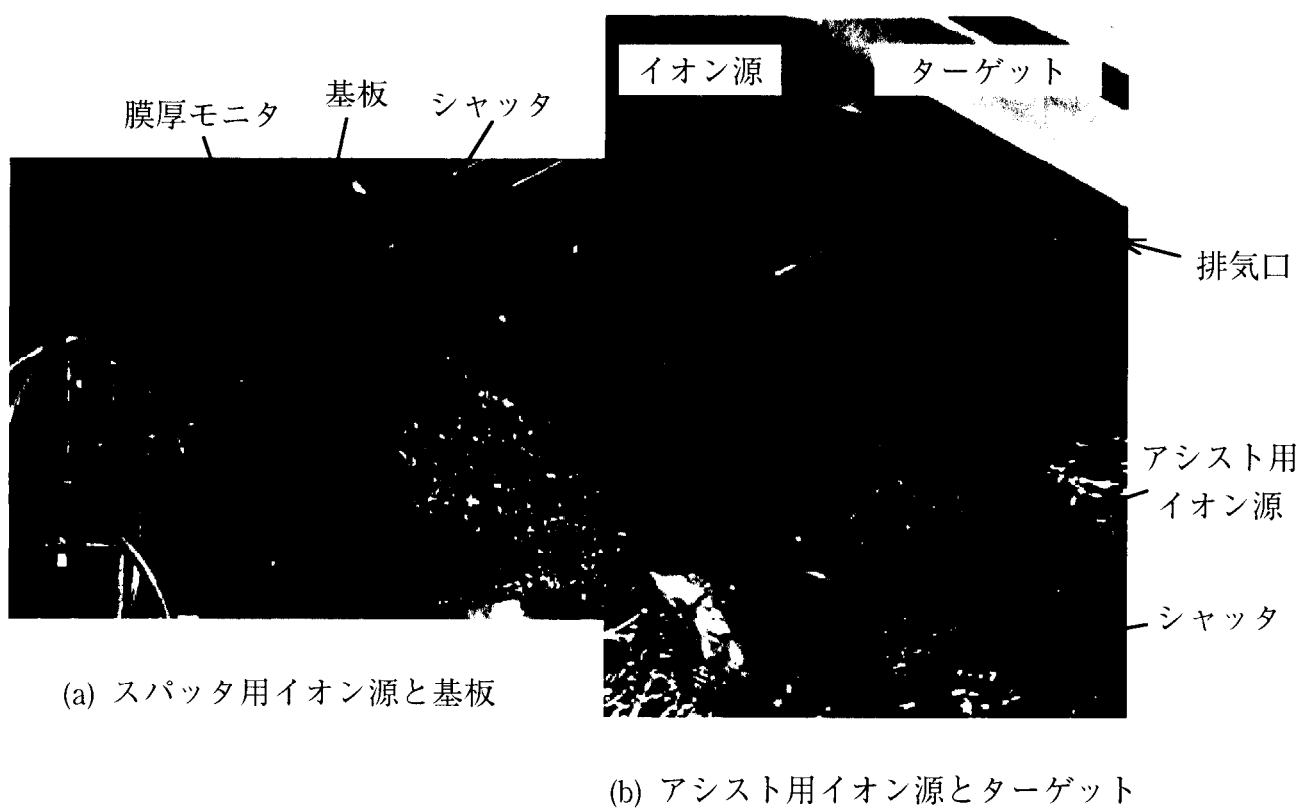


図3. 19 デュアルイオンビームスパッタ装置の内部の構造

図3. 18に、本研究で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の外観を示す。真空槽は、高さ90×幅80×奥行き70 cmの大きさのものを用いた。イオン源は、真空槽の上部にスパッタ用のものを、下部にアシスト用のものを備えている。基板ホルダは扉に取り付けられていて、基板は下向きにセットする。また、真空槽の側面に覗き窓がついており、膜作製の状態を外から監視することができる。図3. 19は、装置の内部の構造を示している。(a)にスパッタ用イオン源と基板の位置、(b)にアシスト用イオン源とターゲットの位置関係を示している。これ以降、スパッタ用イオン源のビーム電圧を  $V_s$ 、イオン衝撃用のアシスト用イオン源のビーム電圧を  $V_A$  と定義する。

各イオン源は、安定するまでシャッタを閉じた状態で動作させた。基板としては、パイレックガラス、もしくは、Si(100)ウェハを用いた。前節で調べたイオン源が安定するまでの時間が経過した後、基板ホルダ前のシャッタに取り付けられたプローブにて所定の電流密度が得られるように、アシスト用イオン源の電圧と電流値を設定した。その後、各シャッタを開け、膜の作製を開始した。なお、そのシャッタを開ける前に3分間、基板へのイオン衝撃を行い基板クリーニングを実施した。膜作製中は、水晶振動子式膜厚モニタにて膜厚を監視し、所定の膜厚に達したときに膜の作製を終了した。その後、再度電流プローブにて電流値を確認し、所定の条件で膜作製が実施されていたことを確かめた。このときの詳細な膜作製条件については、各章の実験方法で説明する。

### 3. 4. 2 平均自由行程

薄膜を形成する場合、ターゲットと基板の間距離  $d_{TS}$  と膜堆積粒子が雰囲気ガスに散乱されることなく飛来できる距離の大小が重要である。すなわち、 $d_{TS}$  と堆積粒子の平均自由行程の大きさの関係が、膜に到達する粒子のエネルギーに影響を与えることになる。

平均自由行程  $\lambda$  は、2種類の気体の場合、

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi D_1^2 n_1 + \pi \left( \frac{D_1 + D_2}{2} \right)^2 n_2 \times \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}}} \quad (3-6)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi \left( \frac{D_1 + D_2}{2} \right)^2 n_1 \times \sqrt{1 + \frac{M_2}{M_1}} + \sqrt{2}\pi D_2^2 n_2} \quad (3-7)$$

( $\lambda$ : path(m),  $D$ : diameter,  $M$ : mass - munber)

で与えられる。<sup>[8]</sup> ここで、ガスを  $G$ 、スパッタされるターゲット材料を  $S$  のシンボルで表せば、 $n_G \gg n_S$  であるから、上式は以下に近似できる。

$$\lambda_G = \frac{1}{\sqrt{2}\pi D_G^2 \times n_G} \quad (3-8)$$

$$\lambda_s = \frac{1}{\pi \left( \frac{D_s + D_G}{2} \right)^2 \times n_G \times \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_G}}} \quad (3-9)$$

$D_G, D_s$ : ガスとスパッタ原子の直径

$M_G, M_s$ : ガスとスパッタ原子の質量数

$n_G$ : ガスの密度

また、気体の状態方程式からガスの密度は、

$$n = \frac{P}{kT} \quad (3-10)$$

$P$ : 圧力  $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度

で与えられるから、ガスとスパッタ原子の平均自由行程は、(3-8~10)式を用いて求めることができる。

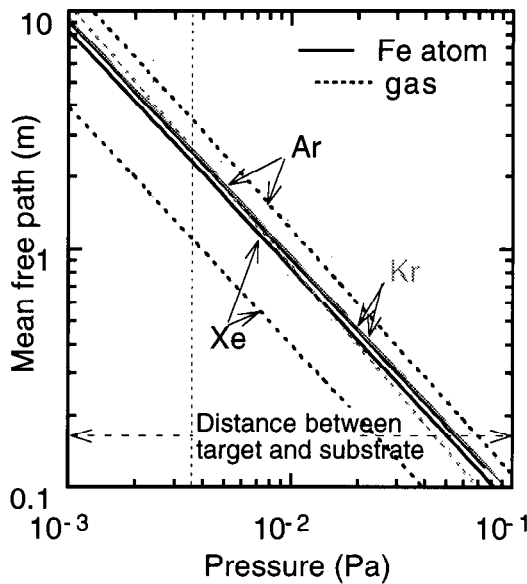


図3.20 各種スパッタガスにおけるスパッタ原子とガス分子の平均自由行程

ここで、ターゲットとしFe、スパッタガスとして、Ar、KrとXeを選べば、各平均自由行程は、図3.20に示すようになる。分子直径の大きなXeをスパッタガスとして用いると、Arを用いた場合より平均自由行程は、かなり減少する。本装置において、 $d_{TS}$ は15 cm、また、イオンビームを動作させたときの真空度は、約  $3.5 \times 10^{-3}$  Paであるから、そのときの圧力をグラフ中に波線で示す。この条件では、平均自由行程は3m近くあり、 $d_{TS}$ の15 cmに比べ遙かに大きい。したがって、本研究の膜作製条件では、ターゲットで発生したスパッタ原子や反跳イオンは、そのままのエネルギー状態で基板に到達していると考えてよい。

このとき、その粒子が少なくとも、 $x$ まで衝突せずに飛んで行ける割合  $P(x)$  は、次式で与えられる。

$$p(x) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (3-11)$$

一方、平均自由行程が短く、衝突が無視できない場合のモデルは、R. S. Robinson<sup>[9]</sup> によって、中性原子のランダムな熱力学的運動とプラズマ内部での高速イオンとガスの間で、電荷変換の機構を導入したモデルで解釈されている。

### 3.4.3 到達比

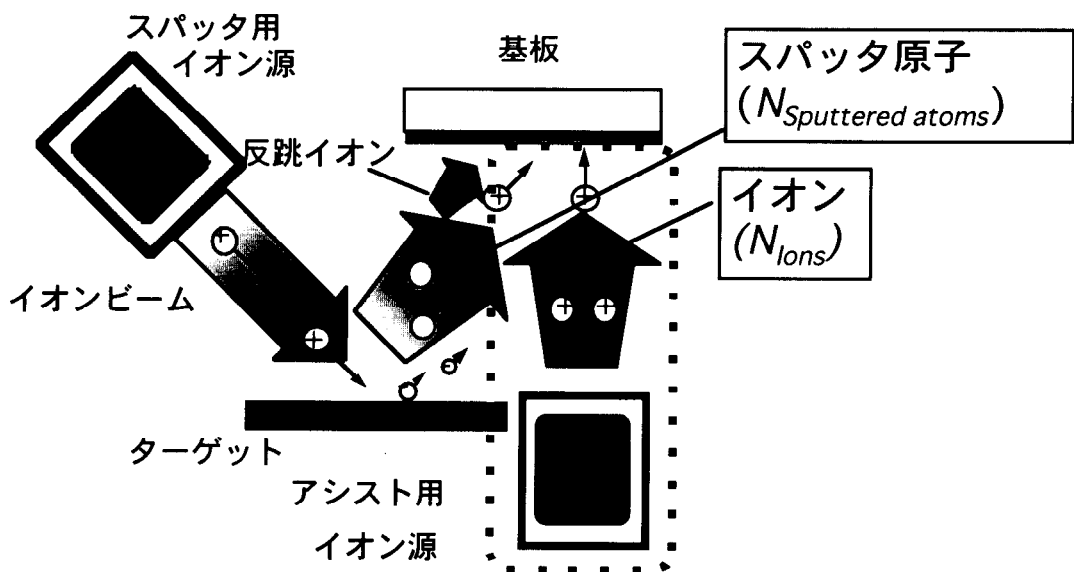


図3.21 基板に到達する粒子の概要

イオンビームスパッタ法においては、スパッタ中にターゲットからは、スパッタ原子、反跳イオン、あるいは、2次電子などが放出されている。この中で、数量的に最も大きいのはスパッタ原子である。また、デュアルイオンビームスパッタ法においては、それに加えて、アシスト用イオン源からのイオンが、基板に到達することになる。したがって、図3.21に示すように、デュアルイオンビームスパッタ法において、基板に到達している粒子は、数量の多いスパッタ原子とイオン衝撃用のイオンである。

(厳密には、反跳イオンも含まれるが、5章での詳細な解析を行わないと、具体的にその数量は把握できないのでここでは、イオン衝撃用のイオンに比べてその数量は小さいとして、無視する。また、ニュートライザーを動作させていれば、電子もかなり存在することになるが、これも非常に低いエネルギーなのでエネルギー的に無視する。)

これまでは、イオン衝撃の効果を調べるときに、アシスト用イオン源の引き出し電流値を、膜作製のパラメータとして採用することが多かったが、イオン源のビームプロファイル加速電圧依存性も考慮すると、このパラメータから、基板に到達している電流密度を正確に求めることは不可能である。また、イオンの電流密度が正確に求められたとしても、スパッタ条件によって、基板に飛来するスパッタ原子の数量も変化してしまいうために、イオン衝撃による効果が大きく変わると考えられる。そのために、系統的にその効果を論じることはできない。基板に飛来するスパッタ原子と衝撃しているイオンの比率の方が、膜の構造・特性に本質的で普遍性のある膜作製パラメータであると考えられる。そこで、本研究においては、スパッタ原子1個に対する、衝撃イオンの数を到達比  $R_A$  と定義し、この値とイオンのエネルギーを示す加速電圧  $V_A$  の2つをイオン衝撃における膜作製パラメータとして採用する。次に、その  $R_A$  の求め方を示す。

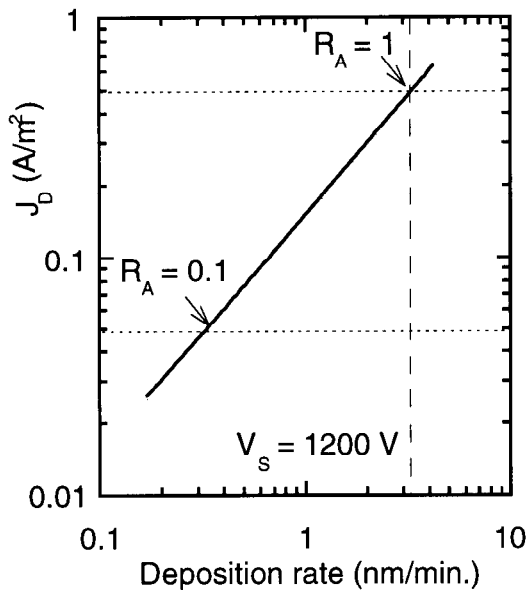
(a) 堆積原子密度

膜の密度から、1秒間に膜表面に到達する堆積原子密度  $N_D$  は、次式で求めることができる。

$$N_D = \frac{\rho R_D}{M} \quad (3-12)$$

( $\rho$ : 膜の密度、 $M$ : 原子の質量)

(b) 衝撃イオンによる原子密度



単位時間・単位面積あたりに到達するイオンの数を、衝撃イオンによる原子密度  $N_j$  とすれば、電流密度  $J_A$  は次式で与えられる。

$$J_A = q \cdot n \cdot v = q \cdot N_j \quad (3-13)$$

( $n$ : 荷電粒子の密度)

したがって、 $N_j$  は、次式で求めることができる。

$$N_j = \frac{J_A}{q} \quad (3-14)$$

図3. 2 2 堆積速度と電流密度

以上の関係から、堆積粒子1個当たりの衝撃イオンによる原子密度から、スパッタ原子とイオンの比率を示す到達比  $R_A$  を求めると、次式が得られる。

$$R_A = \frac{N_J}{N_D} = \frac{J_A M}{q \rho R_D} \quad (3-15)$$

この関係式を、本研究のデュアルイオンビームスパッタ法で設定した、スパッタ電圧の値である 1200 V のときの膜の堆積速度から  $J_D$  を求めると、図 3.22 の関係になる。この関係から、 $R_A$  が 1 と 0.1 の場合の電流密度  $J_A$  は、それぞれ 0.49 と 0.049 A/m<sup>2</sup> になることがわかった。

#### 3.4.4 雰囲気ガスの基板への衝撃密度

イオンビームスパッタ法は、他の膜堆積方法に比べて膜堆積速度が比較的遅い特徴をもっている。これは、非常に薄い膜を作製する場合に、制御性の面で有利であるが、膜堆積中に、基板表面で雰囲気ガスであるスパッタガスや反応性の強い残留ガスが、吸着する確率が高くなる。このことは、膜の汚染やスパッタガスの取り込みにつながるため、その量を見積もる必要がある。雰囲気ガスによる基板への分子衝突回数は、分子がマックスウェル・ボルツマン分布を仮定して、次式で与えられる。

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (3-16)$$

( $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度、 $m$ : ガスの質量、 $v$ : ガスの速度)

このとき、単位時間に単位面積を通過する分子数を示す衝撃密度  $N_c$  は、

$$\begin{aligned} N_c &= n v_x \\ &= \int_{z=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{v=0}^{\infty} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \end{aligned} \quad (3-17)$$

$$\bar{v} = \int_{v=0}^{\infty} v f(v) dv$$

ここで  $\bar{v}$  は平均速度とした。

$$N_c = \frac{P}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi m k T}} \quad (3-18)$$

( $P$ : 圧力)



で表すことができる。

この関係を、図3. 23に示す。本装置の残留ガス圧は  $6 \times 10^{-5}$  Paであったので、 $N_c$ とその $N_c$ を電流値に置き換えた $J_c$ 及び $R_A$ は、それぞれ  $2 \times 10^{18}$  atoms/m<sup>2</sup>、0.1 A/m<sup>2</sup>、0.2(20%)と計算される。

本装置においては、窒素トラップ(ポリコールドチルダ)を用いることで水の残留分圧を減少させたが、それでも、かなりの残留ガス分子が、基板を衝撃していることがわかる。したがって、残留ガスに水のような反応性に富んだガスが多い場合には、この膜への取り込みに注意する必要がある。その程度を見積もるためにも、この導入ガスの基板への衝突回数は、重要であると考えられる。そして、これは膜堆積速度が非常に遅い場合や反応スパッタ法におけるガスとの反応量を決定づける重要なパラメータとなると考えられる。

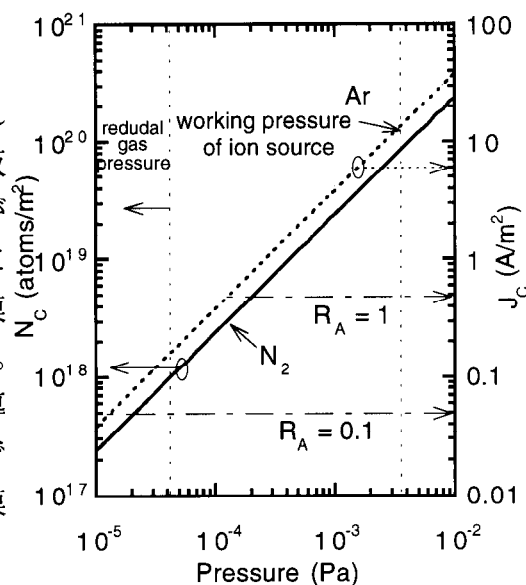


図3. 23 雰囲気ガスの基板に衝撃粒子の密度と圧力の関係

### 3. 5 膜の作製と評価

#### 3. 5. 1 基板とターゲット

ターゲットには、鉄の純度が99.9 at.%の直径120 mm厚み5 mmの円板のものを使用した。基板は、12.5×12.5mm、厚み1mmのパイレックスガラス(イワキガラス#7740)を使用した。組成は、表3. 3に示すとおりである。このガラスの軟化点は800℃であるので、500℃程度の基板温度条件の膜作製においても、基板の軟化問題はない。また、応力測定用には、24.5×24.5×0.13~0.16 mmのカバーガラスを用いた。

表3. 3 パイレックスガラス (#7740) の組成

| 成分 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|
|    | 80.9             | 2.3                            | 0.03                           | 12.7                          | 4.0               | 0.04             |

本実験で採用した膜作製のパラメーターの記号とその可変範囲は、表3. 4のとおりである。

表 3. 4 膜作製条件とシンボル

| スパッタ用イオン源 |             |                              |      |  |
|-----------|-------------|------------------------------|------|--|
| $V_S$ :   | イオン加速電圧;    | 300~1800                     | V    |  |
| $I_S$ :   | イオン引き出し電流;  | 50                           | mA   |  |
|           | プラズマ室放電電圧;  | 55 (Ar,Kr,Xe)                | V    |  |
|           | ニュートライザー電流; | 0~最大 1                       | mA   |  |
|           | 導入ガス流量;     | 2                            | sccm |  |
| アシスト用イオン源 |             |                              |      |  |
| $V_A$ :   | イオン加速電圧;    | 300~1800                     | V    |  |
| $I_A$ :   | イオン引き出し電流;  | 0.1~20                       | mA   |  |
|           | プラズマ室放電電圧;  | 55 (Ar) 80 (N <sub>2</sub> ) | V    |  |
|           | ニュートライザー電流; | $1.2 \times I_A$             | mA   |  |
|           | 導入ガス流量;     | 2                            | sccm |  |

## 3. 5. 2 イオン電流密度の測定方法

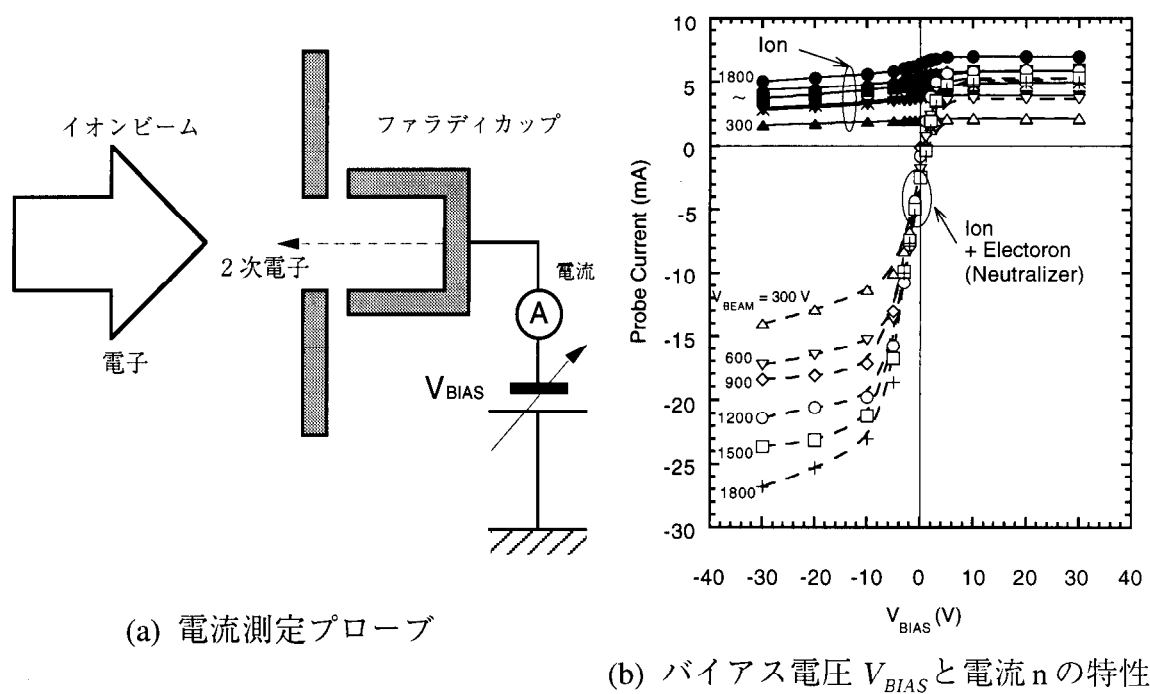


図 3. 2 4 電流測定方法

高エネルギーのイオンの電流測定には、2次電子の影響を受ける。そのため、そのような条件の電流の測定には、2次電子の影響を避けるために、一般に、ファラデーカップを用いて電流が測定される。本研究においても、図3.24(a)に示す口径10 mmのファラデーカップを、その電流測定用のプローブとして用いた。このとき、測定される電流値は、イオン電流と2次電子電流の和になるから、そのプローブにバイアス電圧  $V_{BIAS}$  を印加し、電流端子に流れ込む2次電子電流の影響を調べた。その特性を、(b)に示す。正の  $V_{BIAS}$  を印加すると、電子はその電圧によって反射するため、プローブ電流はイオン電流のみになる。したがって、 $V_{BIAS}$  が5 V以上で、その値は飽和する傾向を示した。逆に、負の  $V_{BIAS}$  を印加すると、その電流値は他の領域の電子を取り込むために、徐々に減少する傾向を示した。この傾向は、イオンビームによる正の電荷を飽和するために電子の供給を行うニュートライザーを動作させたときに、この傾向が強く現れた。以上のことから、正確にイオン電流を測定するためには  $V_{BIAS}$  として、5 V以上の値を印加することが必要であることがわかった。そこで本研究では、 $V_{BIAS}$  として、9 Vの電圧をプローブに印加し、イオンの電流値を測定した。

### 3.5.3 組成と構造

#### (1) 膜の組成

膜の組成は、ラザフォード後方散乱: Rutherford backscattering spectra (RBS)、とX線電子分光法: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) [島津製作所社製 ESCA-1000] を用いて測定を行った。

RBS測定は、膜厚が薄い方が鉄と軽元素の測定スペクトル同士のかぶりがなくなるので、Si(100)ウェハの基板上に膜厚が100 nm以下の膜を作製して、測定した。このときの膜への衝撃粒子としては、1.8 MeVの $\text{He}^+$ を使用した。

一方、ESCAによる測定では、主に、鉄、窒素の組成濃度を測定した。鉄薄膜中の窒素含有量は、 $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ と $\text{N}2\text{s}_{1/2}$ に対応するピークの積分強度、光イオン化断面積、電子の平均自由行路の比率から求めた。この測定方法では、深さ方向に、原子数十個レベルの領域の信号しか測定することができないために、膜表面が酸化されている場合、その酸化層の部分しか測定することができない。そこで、本研究では、膜表面を2分間アルゴンイオンでエッチングした後に、深さ方向の分析を行い、それらの元素に対応するピークプロファイルに変化がなくなったときのものから求められる値を、膜の組成濃度と結合エネルギーをして採用した。

#### (2) 膜の結晶学的構造及びモルフォロジー

作製した膜の結晶学的構造は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法: X-ray diffractometry (XRD)で評価し、モルフォロジーは、高分解能走査型電子顕微鏡:

Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)と原子間力顕微鏡: Atomic Force Microscope (AFM) により調べた。

XRD においては、得られたピークを  $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  とに分離し、 $K\alpha_1(1.54050 \text{ \AA})$ のダイアグラムから、中線法にてピーク位置と積分強度及び半値幅を求めた。ピークプロファイルの広がる原因としては、

- (a) 結晶子の大きさ
- (b) 不均一歪
- (c) 積層不整

などが挙げられるが、Sherrer の方法では、ピークプロファイルの広がりには結晶子の大きさだけと仮定し、以下の式を用いて、結晶子の大きさ $\langle D \rangle$ を計算している。

$$\langle D \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-19)$$

$\lambda$ : 測定 X 線波長、 $\beta$ : 回折線の広がり、 $\theta$ : 回折線のブラッグ角、 $K$ : 定数 (半価幅 (FWHM) のとき 0.9、積分幅のとき 1)

一方、2 本以上の回折線を測定することで、不均一歪の効果を補正する方法として、Hall の方法<sup>[10]</sup>もあるが、本実験で得られる回折線は、主に  $\alpha\text{-Fe}$  の(110)面と(200)面の 2 つのみで、比較的ブロードなものであったので、この方法は適用できなかった。したがって本研究では、(b)と(c)の影響が少ないと仮定して (3-19) 式から得られる値を、結晶子の大きさとして用いることにした。

SEM 観察は、SEM のフィールドエミッション型の電子銃をもつ走査型電子顕微鏡 [日本電子社製 JSM-6300F] を用いて行った。観察される SEM 像に関しては、高エネルギー(10 keV 以上)の電子線を使うと、電子線が膜の内部にまで深く侵入するので、表面から少し内部の構造が重なった像になる。したがって、膜の表面形態を見るためには、なるべく低いエネルギーの電子線で観察を行うことが必要である。そこで本研究では、電子線の加速電圧を 4.9 KV の低い値で SEM 像の観察を行った。

AFM 観察は、Digital Instrument 社製の装置を用いて行った。AFM 像から膜の粗さを定量的に測定することができるが、本研究では、JIS(B0601)で定義されている算術平均粗さ  $R_a$  をもちいて膜表面の粗さを評価した。この値は、図 3.25 に示すような物体表面の粗さ曲線がある場合、その平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取った部分の方向に X 軸を、縦倍率の方向に Z 軸を

取ったとき、その粗さの曲線を  $Z(x)$  で表す。そのときに、次式によって得られる算術平均が  $Ra$  として、定義されている。

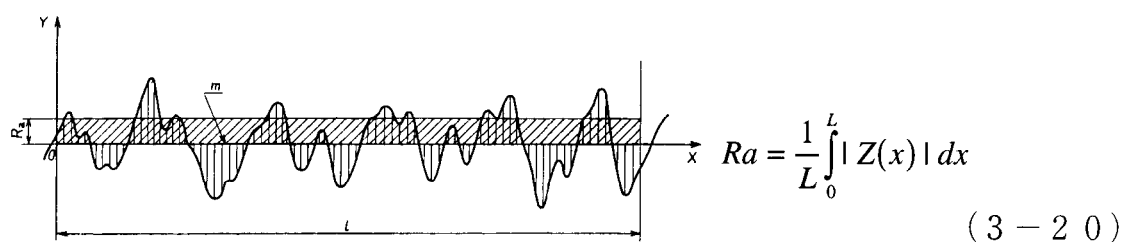


図3. 25 表面形状と表面粗さ  $Ra$  の関係

### 3. 5. 4 機械特性

#### (1) 膜厚

膜厚は、触針式表面形状粗さ測定機（Rank Taylor Hobson 製）を用いて求めた。図3. 26に、表面形状粗さ測定概要とダイヤモンドスタイラスのSEM像を示す。この測定で、表面をなぞるカンチレバーは、先端曲率半径  $2\mu\text{m}$  のダイヤモンドスタイラスを用いた。したがって、横方向の分解能はそれ以下にすることができない。そのため、表面に細かな凹凸がある場合、その山の部分をなぞることになるので、この値から膜厚を求め単位体積を算出する方法では、体積が少し大きめの値になる可能性がある。そこで本実験では、膜厚として最低でも  $300\text{ nm}$  以上にし、また、特性の膜厚依存性を調べるときのような膜厚が非常に薄い場合には、膜厚モニタの値も参考にしたので、その誤差は、数%以下になっていると考えられる。もっと精密には、AFM を使用して、膜と基板との段差と、膜の細かい表面のうねりを評価しながら、膜厚測定をすれば良いのかもしれない。

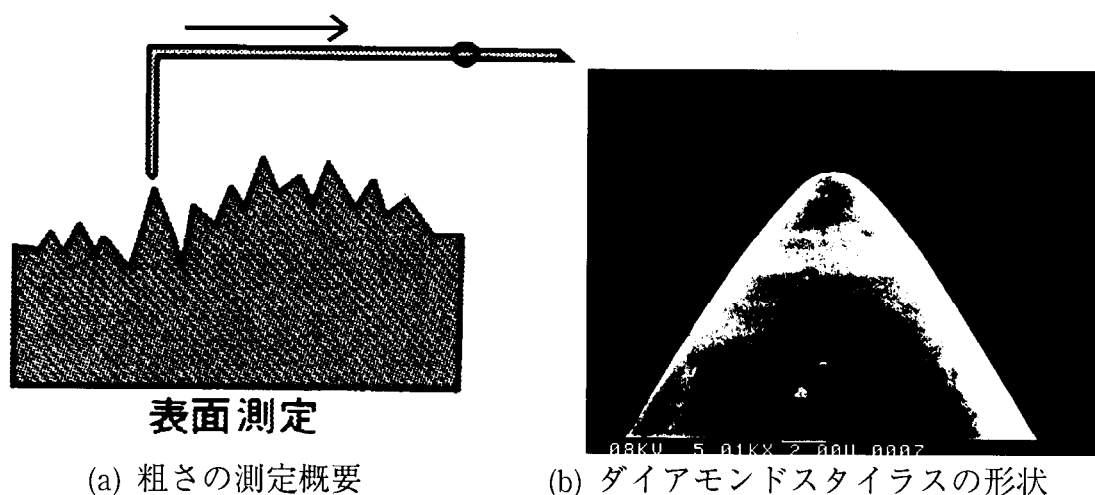
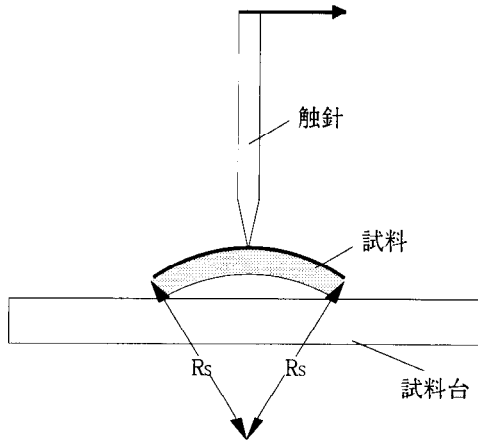


図3. 26 表面形状粗さ測定機

## (4) 内部応力

内部応力  $\sigma$  は、図3. 27に示すように、厚み 0.13~0.16 mm(縦 24.5×横 24.5)のカバーガラスのそり形状を、表面形状粗さ測定機にて測定し、そのそりにもっとも近い曲率半径  $R_s$  を最小二乗法にて求め、その  $R_s$  の値から、次式を用いて導出した。(Stoneyの方法)<sup>[11][12]</sup>



$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu_s) R_s d_F} \quad (3-21)$$

$d_s$ : 基板の厚み、

$d_F$ : 薄膜の厚み、

$E_s$ : 基板のヤング率

( $7.38 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ),

$\nu_s$ : 基板のポアソン比

(0.23)

図3. 27 応力測定

膜の応力は、原子に基板衝撃によるピーニング効果(アトミックピーニング)と深く関係し、高エネルギーの原子が基板を衝撃すると圧縮性の応力を導くことが知られ、<sup>[13][14]</sup> また、C. A. Davis によって、イオン衝撃による圧縮性応力の生成についてモデル化も試みられている。<sup>[15]</sup> それらの報告から、膜の応力を、飛来する粒子のエネルギー値の目安とすることができると考えられる。

## 3. 5. 5 電気特性

試料の電気抵抗率を測定する方法としては、図3. 28に示すように、(a)四端子法と(b)四探針法の2通りがある。本研究では、直流電流を用いた(b)の直流四探針法を用いて測定した。この方法による体積抵抗率  $\rho$  は、

$$\rho = \left( \frac{V}{I} \right) \cdot C \times d_F \quad (3-22)$$

$V$ : 内側の端子の電位差、 $I$ : 外側の端子を流れる電流

$C$ : 補正係数 ( $C = \frac{\pi}{\ln 2} 4.532$ )

$d_F$ : 膜の厚み

で与えられる。

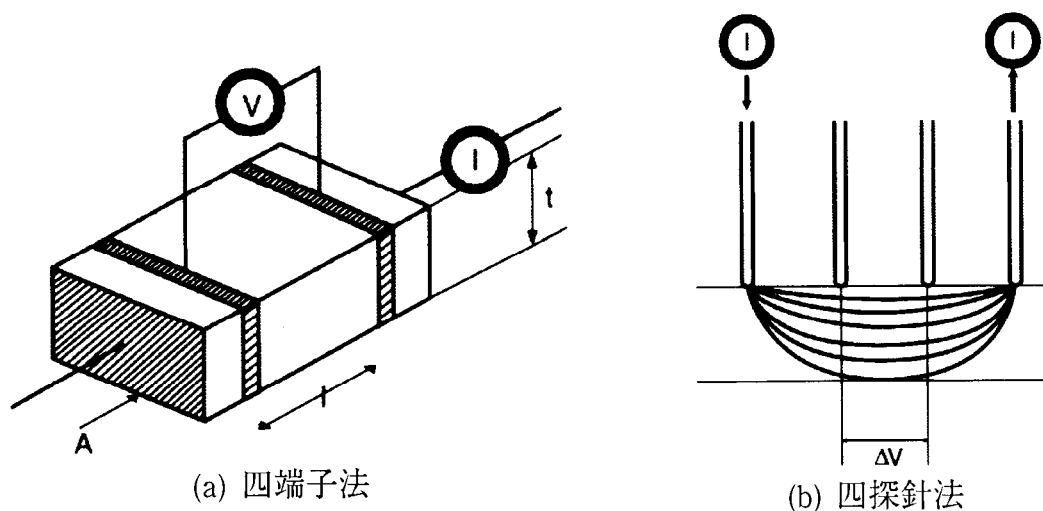


図 3. 2 8 抵抗率測定の概要

一般に、このとき測定される  $\rho$  と膜の構造とは相関があり、結晶性が向上すると粒径の増大により粒界での電子散乱が減少し、 $\rho$  は小さい値をもつ。一方、微結晶化され、さらに、アモルファス状の構造になると、逆に  $\rho$  は大きな値をもつことが知られている。

### 3. 5. 6 磁気特性

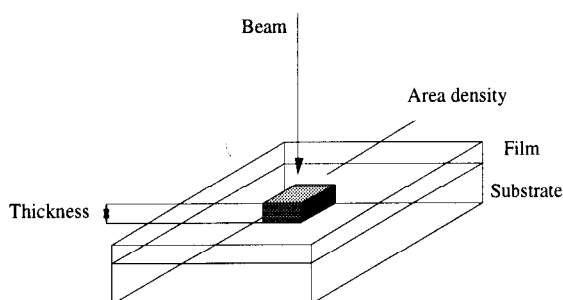
飽和磁化( $4\pi M_s$ )、保磁力( $H_c$ )と異方性磁界( $H_K$ )の磁気特性は、振動試料型磁束計: Vibrating Sample Magnetometer (VSM)によって測定した磁化曲線から求めた。このとき、試料の面内方向に、最大 $\pm 15$  kOe の外部印加磁界を印加し、試料の磁化容易軸と困難軸の2方向について測定した。試料は、形状による異方性がないように、 $12.5 \times 12.5$  mm の基板の上に厚み 0.3 mm の直径 10 mm の穴のマクスをかけて、基板上に膜を堆積したものをを用いた。

## 3. 5. 7 密度測定

RBS 測定の結果から、組成分析とともに、単位体積当たりの原子密度が求められることができる。したがって、膜厚を測定することで膜の密度が計算できる。

次に、その方法について説明する。

原子の質量数の重さには、アボガドロ数個の原子があるから、次の関係が成り立つ。



$$W = \frac{N}{N_A} \cdot N_N \quad (3-23)$$

$W$ : 重さ、

$N$ : RBS 測定からの面密度、

$N_A$ : アボガドロ数、

$N_N$ : 質量数

図 3. 29 RBS を用いて  
定される面密度と膜厚

密度  $\rho$  は、単位体積に対する重さであるから、次式が成り立つ。

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{N \cdot N_N}{N_A \cdot t} \quad (3-24)$$

$V$ : 膜の体積、

$t$ : 膜厚

実験においては、スパッタガスなどの不純物の混入が考えられるため、その影響を平均化して考慮すると、膜の密度は、次式で与えられる。

$$\rho = \frac{N \times \left( \sum_F N_{NF} C_F / \sum_F C_F \right)}{N_A \times t} \quad (3-25)$$

$N_{NF}$ : 元素の質量数、

$C_F$ : 元素の濃度

この関係式から、膜の密度を求めた。



### 3.6 まとめ

イオンビームスパッタ法と、デュアルイオンビームスパッタ装置の主要な要素であるイオン源の特性と、本装置を用いて膜を作製するときのパラメータについて述べた。以下に本章をまとめる。

- (1) イオンのエネルギーとともに、膜作製に重要であると考えられるパラメータである、基板に到達するスパッタ原子の数と基板を衝撃するイオンの数の比を示す到達比  $R_A$  を、堆積速度とイオン電流密度の関数として求めた。
- (2)  $R_A$  が 1 と 0.1 の場合のイオン衝撃を実現するために、デュアルイオンビームスパッタ装置に使用するイオン源のビームプロファイルとその動作範囲について検討した。その結果、基板上で所定の電流密度を得るには、イオン源のグリッドを改造し、イオン源の引き出し電流の範囲を拡大する必要があった。
- (3) 真空中での膜作製に重要なパラメータであるターゲットで発生するスパッタ原子や反跳イオンの平均自由行程をイオン源の動作ガス圧力の範囲において、検討した。その結果、本装置において、それらの平均自由行程は、ターゲット・基板間の距離やイオン源・基板間の距離を大幅に上回っているため、ターゲットで発生した粒子は、途中雰囲気ガスと衝突することなく基板に到達していることがわかった。したがって、その膜堆積粒子やイオン源の電圧で加速させるイオンのエネルギーは、初期の状態で基板に達していることが確認できた。
- (4) 雰囲気ガスによる基板への衝撃密度を概算し、これを  $R_A$  に換算することで、残留ガスの影響についても考察を行った。
- (5) 膜の組成と構造・特性に関する膜の評価方法について述べた。そこで使用したパラメータと測定方法を、以下にまとめる。

| 名称          | シンボル                        | 測定方法     |
|-------------|-----------------------------|----------|
| (a) 組成、密度   | $C$                         | RBS、ESCA |
| (b) 構造：     |                             |          |
| モルフォロジー     |                             | SEM      |
|             | $Ra$                        | AFM      |
| 微細構造        | $a_0$ 、 $\langle D \rangle$ | XRD      |
| (c) 機械特性：応力 | $\sigma$                    | カンチレバー法  |
| (d) 電気特性    | $\rho$                      | 四探針法     |
| (e) 磁気特性    | $4\pi M_s$ 、 $H_C$ 、 $H_K$  | VSM      |

## [参考文献]

- [1] イオンビーム応用技術委員会：「イオンビーム応用技術」、シーエムシー (1989)
- [2] 堤井 信力：「プラズマ基礎工学」、内田老鶴圃 (1986)
- [3] J. Ishikawa, F. Sano and T. Takagi: J. Appl. Phys., 53, 6018 (1982)
- [4] T. S. Green: IEEE Trans. on Nucl. Sci., NS-23, 2 918 (1976)
- [5] J. R. Coupland, R. S. Green, D. P. Hommond and A. C. Riviere: Rev. Sci. Instrum, 44, 1258 (1973)
- [6] H. R. Kaufman, Raymond S. Robinson and William E. Hughes: "Characteristics, Capabilities, and Applications of Broad-Beam Source", Commonwealth Scientific Corporation.
- [7] R. Limpaecher and K. R. MacKenzie: Rev. Sci. Instr., 44, 726 (1973)
- [8] 熊谷 寛夫、富永 五郎：「真空の物理と応用」、裳華房 (1970)
- [9] R. S. Robinson: J. Vac. Sci. Technol., 16(2), 185-188 (1979)
- [10] Hall, W. H.: J. Inst. Met., 75, 1127 (1950)
- [11] G. C. Stoney: Proc. Roy. Socl., A82, 172 (1909)
- [12] 金原 粲、藤原 英夫：「薄膜」、裳華房 (1979)
- [13] R. D. Bland, G. J. Kominiak and D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol., 11(4), 671 (1974)
- [14] John A. Thornton and D. W. Hoffman: J. Vac. Sci. Technol. A, 3(3), 576 (1985)
- [15] C. A. Davis: Thin Solid Films, 226, 30 (1993)

## 第4章 スパッタシミュレーション

### 4.1 はじめに

スパッタ法で作製される膜の構造や特性について検討する場合、ターゲットの表面で発生している現象と、ターゲットから放出される粒子の状態及びターゲットから基板に到達するまでの過程を、詳細に把握する必要がある。膜の作製においては、スパッタ電圧やスパッタガスの圧力などのスパッタ条件を決定する間接的膜作製パラメータよりも、ターゲットから放出されて基板に到達する粒子、すなわち、スパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量が、膜の構造・特性に影響を及ぼすと考えられる。つまり、それらの直接的膜作製パラメータの方が本質的に重要な値である。

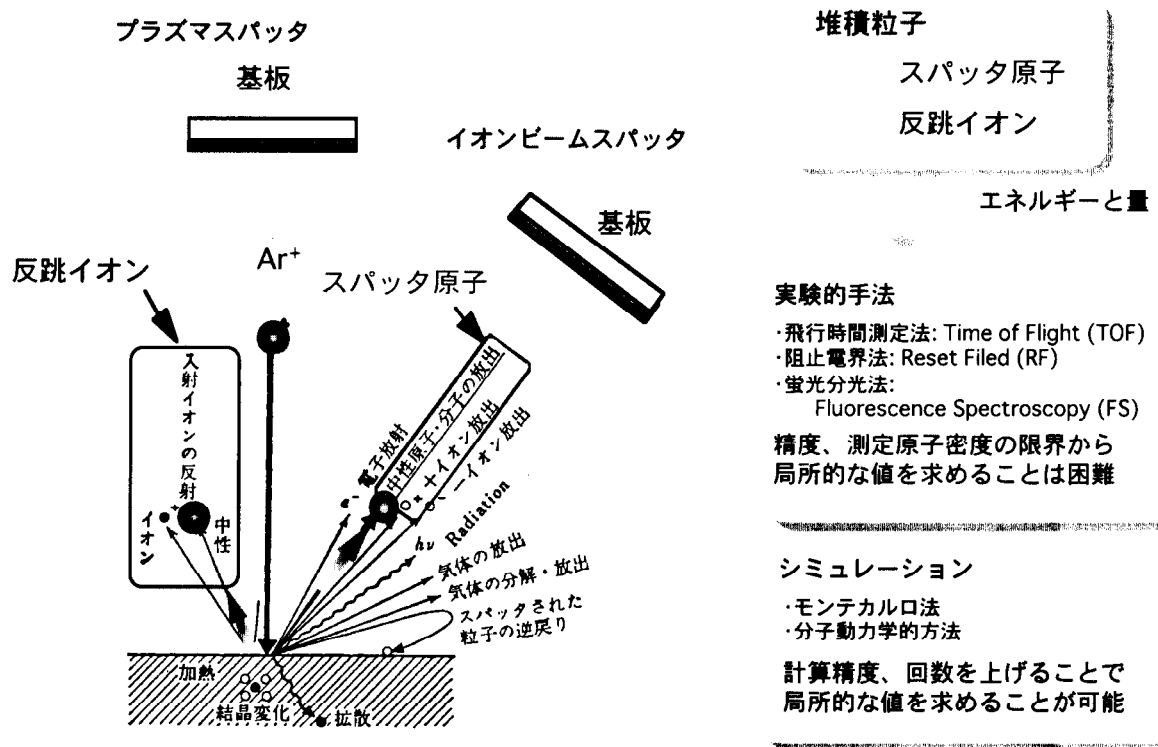


図4.1 スパッタ現象と膜堆積粒子のエネルギー評価方法と特徴

図4.1に、スパッタ現象と膜堆積粒子のエネルギー評価方法を示す。それらの直接的膜作製パラメータの値を実験的に測定する方法としては、飛行時間測定法: Time of Flight (TOF)<sup>[1]~[4]</sup>、阻止電界法: Restart Field (RF)<sup>[5]</sup>や蛍光分光

法: Fluorescence Spectroscopy (FS)<sup>[6]~[10]</sup>がある。しかしながら、これらの方法は、非常に大がかりであるばかりではなく、測定に関する精度や測定可能な原子密度に限界がある。そのため、それら膜堆積粒子の局所的なエネルギーや数量を測定することは非常に困難である。

一方、シミュレーションにおいては、イオンと原子の衝突過程に物理法則に基づく確率的な要素を取り入れたモンテカルロ法や、原子間のポテンシャルを仮定しそれに基づく多数原子の運動を再現する分子動力学法がある。これらの方法では、モデルの精度や計算の回数を上げることで、信頼性の高い計算を行うことができ、その実験的手法のような問題点は存在しない。そのため、それら膜堆積粒子の局所的なエネルギーと数量の値を、十分な精度で得ることができると考えられる。そこで本研究では、モンテカルロ法と二体衝突近似法を用いた TRIM<sup>[11][12]</sup>シミュレーションから、基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量の値を見積もることにした。このとき、計算で得られる結果は、様々な近似や仮定をするために、その値の信頼性に関しての検証を行う必要がある。これに関しては、実験的測定による方法として、高い精度をもつ蛍光分光法に含まれるレーザ誘導蛍光分光法: Laser Induced Fluorescence Spectroscopy (LIFS)<sup>[8]</sup>により測定されたスパッタ原子の速度分布の値と、そのシミュレーションで得られる値を比較することで、本研究で用いたシミュレーションの精度について検証することにする。

## 4. 2 スパッタ現象の理論

スパッタリング現象を説明する説として、図 4. 2 に示すように、カスケード説と熱スパイク説がある。

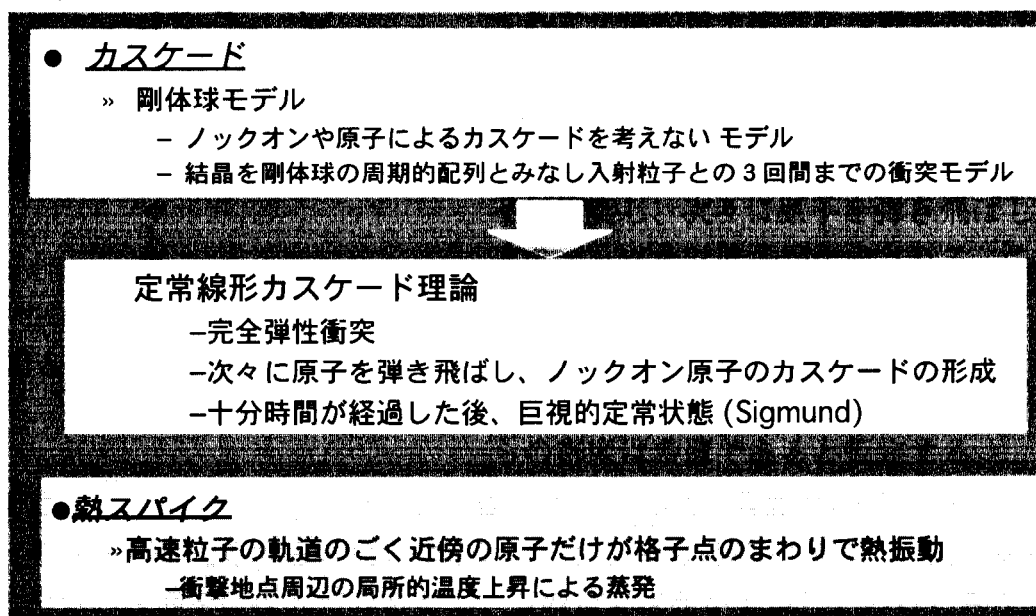


図 4. 2 スパッタ理論の概略

カスケード説は、スパッタ現象は、イオンと固体内部の原子との衝突により形成される一連の過程によるものと仮定し、次の発展をとおしてモデル化された。まず始めに、剛体球モデルを採用して、ノックオンや原子によるカスケードを考えない Keywell のモデル<sup>[13]</sup>、さらに、結晶を剛体球の周期的配列と見なし、スパッタリングのしきい値を導入し、入射粒子との 1、2、3 回の衝突を考慮した Henschke のモデル<sup>[14]</sup> が提案された。それ以降、Langberg<sup>[15]</sup>、Goldman と Simon<sup>[16]</sup>、Harrison<sup>[17]</sup> の理論と展開され、最終的に Sigmund<sup>[18][19]</sup> によって、定常線形カスケード理論として完成された。

一方、熱スパイク説では、入射したイオンと固体原子の相互作用によって、入射エネルギーの一部が熱エネルギーに変換され、イオンの軌道のごく近傍の原子だけがその格子点のまわりで激しい熱振動を起こす。この状態が熱スパイク現象で、スパッタ現象は、そのイオン衝撃地点周辺の局所の上昇温度による蒸発によると考える。

#### 4.2.1 定常線形カスケード理論

線形カスケード理論(liner steady collision cascade theory)はスパッタ現象の基本理論となっているので、これについて簡単にその概要を述べる。

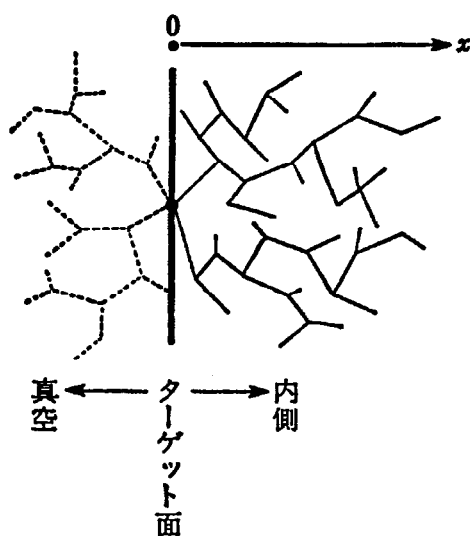


図4.3 定常線形カスケード理論のモデル

入射イオンがターゲット表面に衝突する状態を単純化し、図4.3に示すように無限の大きさの固体を考え、その中に一つの平面を与える。この平面上の一点を、入射イオンが衝突した点とする。この点で、入射イオンは、ターゲット原子と衝突して、それを正規の格子位置から弾き飛ばす。これが、ノックオン原子である。このときの衝突は、完全弾性衝突であると仮定する。このノックオン原子は別のターゲット原子に衝突し、次々に原子を弾き飛ばし、一連のノックオン原子が生成される。これをノックオン原子のカスケード（コリジョンカスケード）という。このとき、ノックオン原子同士の衝突は無視できるほど、それらの密度は希薄であると仮定する。

次に、ノックオン原子が初めに生成される点では、時間的に常に一定の割合で、それらが生成されると仮定する。さらに、十分時間が経過した後のターゲット全体の状態を巨視的にみると、一つの定常状態が実現しているとみなす。このとき発生したノックオン原子のうち、初めに考えた平面の真空側へ出たも

のがスパッタ原子になる。そして、このノックオン原子の状態を決定するのは、それら原子の分布関数であり、それらはボルツマンの輸送方程式に従うと仮定する。

次に、その分布関数と輸送方程式の概要について説明する。時刻  $t=0$  に表面の  $x=0$  で、ある速度  $v$  で、エネルギー  $E$  をもつ角度  $\theta$  の原子があるとして、この原子により生じたノックオン原子の数を問題にする。時刻  $t$  で、表面からの距離  $x$  と  $x+dx$  との間の層で、速度が  $v_0$  と  $v_0+dv_0$  の間にある反跳原子の数を  $G(E, \theta, x, v_0, v, t) d^3 v_0 dx$ 、 $d^3 v_0 = dv_{0x} dv_{0y} dv_{0z}$  と定義すると、速度  $x$  成分が  $v_{0x}$  の原子の厚さ  $dx$  の層を通り抜ける時間を  $dt$  とすると、 $dx = |dv_{0x}| dt$  であるから、反跳原子の数は  $G(E, \theta, x, v_0, v, t) d^3 v_0 |v_{0x}| dt$  で与えられる。

したがって、そのときのスパッタ収量  $Y$  は、

$$Y(E, \theta) = \int_{v_0} d^3 v_0 v_{0x} \int_0^{\infty} dt G(E, \theta, 0, v_0, v, t) \quad (4-1)$$

で与えられる。

定常カスケード理論においては、これにボルツマンの輸送方程式をあてはめ、理論が展開されている。さらに、ターゲット内部の原子の反跳エネルギー  $E_s$  は入射エネルギー  $E$  よりもかなり小さい ( $E \gg E_s$ )、つまり、反跳原子の角度分布が等方的という仮定をすることで、スパッタ原子の放出分布が“COS”則になり、また、そのエネルギー分布が  $1/E^2$  に比例することが示されている。

しかしながら、スパッタ法による膜の作製法においては、使用しているエネルギーは、数百からせいぜい数千 eV の範囲内であるので、入射エネルギー  $E$  も小さくなり、上記仮定は成立しにくくなる。その中で重要なものは、 $E \gg E_s$  からくる反跳原子の速度分布の非等方性である。その項を補正したものについて、スパッタ収量が計算され、低エネルギーイオンのスパッタリングにおける角度分布の“UNDERCOS”則や、斜め入射における優先放出の傾向<sup>[20][21]</sup>が説明されている。

このように、理論を展開するにあたり現象を説明しやすいようにモデル化する必要がある。そのときに、多くの仮定や近似を行うが、一部仮定が成り立たない場合も発生する。そこで、そのような場合の解析手法として、以下に示すシミュレーションの手法が有効になると考えられる。

### 4. 3 計算機モデルの概要

現在、広く用いられているシミュレーションの方法は、線形的な方法、非線形、多体効果を含むものがある。前者に属するものとしては、モンテカルロ法<sup>[22]</sup>、二体衝突近似法<sup>[23]</sup>があり、後者には、Gibson らにより開発された分子動力学法

<sup>[24]</sup> が有名である。

スパッタにおいては、ターゲット表面はイオンでランダムに衝撃されることとその衝撃によるターゲットの格子の損傷のため、ターゲット原子の状態は無秩序に近い状態になると考えられる。また、入射イオンとターゲット原子の散乱は、時間と空間的にもほぼ無秩序になると予想できる。したがって、確率的に現象を扱うモンテカルロ法がよい近似になると考えられる。一方、理論的な線形カスケード理論においては、低エネルギー、あるいは、軽イオンによるスパッタや斜め入射によるスパッタなど、その理論体系で使用する仮定が適応できない場合が発生する。そのような場合においても、モンテカルロの手法を用いたシミュレーションを適用することで、精度の高い解析ができると考えられる。

本研究で使用した TRIM<sup>[11][24]</sup> は、そのモンテカルロ法と二体衝突近似法を併用したシミュレーションで、J. P. Biersack と L. G. Haggmark らによって開発されたものである。このシミュレーションの特徴は、アモルファスのターゲットを仮定し、イオンがターゲット固体内部で衝突しながら進むときに、固体の原子と衝突する確率を、衝突に関する原子平均自由行路の関数として表すことである。その値としては、 $\sqrt[3]{N}$  ( $N$ :ターゲットの原子密度)が採用され、衝突地点で原子間の相互作用を表す散乱角を、ランダムに決定する。このような計算過程を経て、イオンと固体原子のコリジョンカスケードが形成される。この手法により、前述の線形カスケード理論で問題となっていた軽イオンのプロファイル分布解析、さらに、スパッタ現象の解析ができるようになった。そのため、TRIM はターゲット表面のスパッタ現象を含めたイオン注入プロセスの解明に非常に大きな成果をおさめている。<sup>[25]</sup> また、TRIM では、実験に基づく補正データ(クーロンポテンシャル、阻止能など)を使用することにより、0.1 keV から数 MeV の幅広いエネルギーの入射粒子の解析が可能になっている。そして、この計算によって、固体内の入射イオンとターゲット原子の衝突に関する輸送状態が明らかにできるために、TRansport of Ions in Matter (TRIM)と呼ばれている。

#### 4. 3. 1 モンテカルロモデル

まず、イオンとターゲット原子 1 個の衝突現象について考える。ここで、それ以外の原子は、その衝突に影響を与えないと仮定する二体衝突近似を適用する。この近似により、イオンが原子に衝突するときのイオンから原子へ伝搬されるエネルギーを求めることができる。そのときに、図 4. 15 に示すようなターゲット原子が止まっている(a)の実験座標系と、対象とする 2 原子に着目した(b)の重心座標系を考えることができる。

(a)の実験座標系において、エネルギー保存則より、

$$E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (4-2)$$

また、運動量保存則より、

進行方向に

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \vartheta + M_2 v_2 \cos \phi \quad (4-3)$$

横方向に

$$0 = M_1 v_1 \sin \vartheta + M_2 v_2 \sin \phi \quad (4-4)$$

なる関係がある。

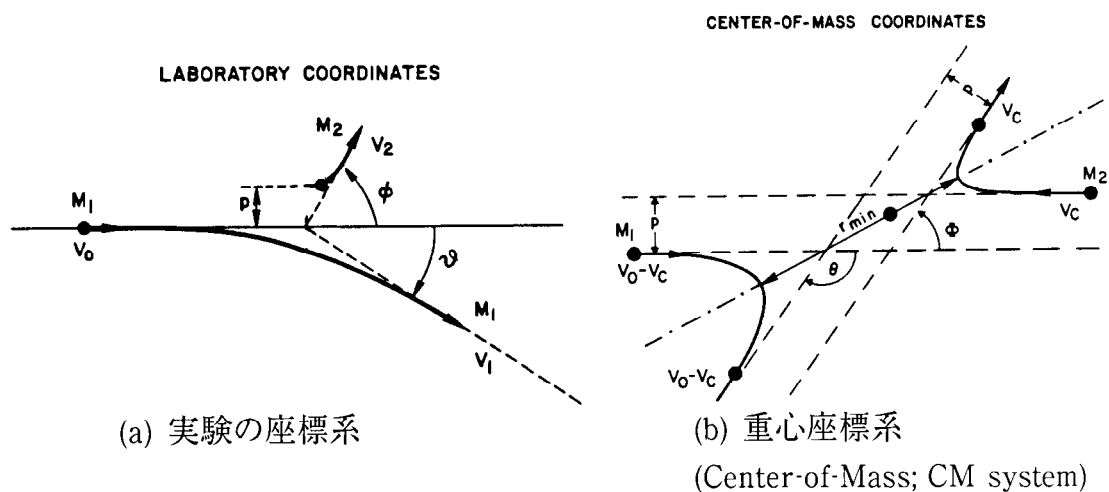


図 4. 4 TRIM における座標系と原子間の散乱状態

一方、(b)の重心の座標系 (CM 座標系) において、座標の移動速度は  $v_C$  は  $M_1 v_0 = (M_1 + M_2) v_C$  で与えられるため、その座標系での換算質量  $M_C$  を次式で定義することができる。

$$M_C = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (4-5)$$

このとき、

$$v_C = v_0 \frac{M_C}{M_2} \quad (4-6)$$

であるから、

$$v_{ion} = v_0 - v_C = v_0 \frac{M_C}{M_1} \quad (4-7)$$

$$v_{ion} = v_C = v_0 \frac{M_C}{M_2} \quad (4-8)$$



の関係が成り立つ。そこで、衝突前の運動エネルギーを  $E_c$  で表せば、 $E_c$  は

$$E_c = \frac{1}{2} M_c v_0^2 \quad (4-9)$$

で与えられる。

次に、各座標系の入射角度と散乱角度について示すと図4. 5の関係がある。

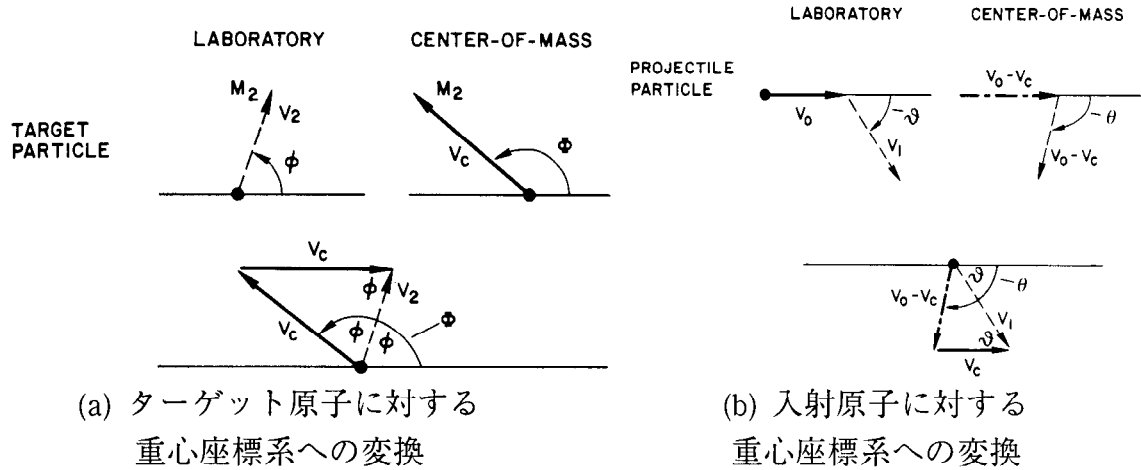


図4. 5 各粒子に対する角度変換

その図4. 5(a)から、次の関係が成り立つ。

$$\Phi = (\pi - \theta) = 2\phi \quad (4-10)$$

また、余弦定理より、

$$\begin{aligned} v_2^2 &= v_c^2 + v_c^2 - 2v_c^2 \cos(\pi - \Phi) \\ &= 2v_c^2 (1 - \cos(\pi - \Phi)) \end{aligned} \quad (4-11)$$

$$v_2 = 2v_0 \frac{M_c}{M_2} (1 - \cos \phi) \quad (4-12)$$

の関係式が得られる。

したがって、伝搬エネルギー  $T$  は、次式で求めることができる。

$$T = \frac{1}{2} M_2 v_2^2 = \frac{1}{2} M_2 \left( \frac{2v_0 M_c \cos \phi}{M_2} \right)^2 = \frac{2}{M_2} (v_0 M_c \cos \phi)^2 \quad (4-13)$$

(4-10) 式より、 $\phi = \pi - \theta$ なる関係があるから、

$$\begin{aligned} T &= \frac{2}{M_2} \left( v_0 M_c \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2 = \frac{4E_c M_c}{M_2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ &= \frac{4M_1 M_2}{M_1 + M_2} E_c \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned} \quad (4-14)$$

となり、衝突の際のエネルギー伝搬に非常に重要な以下の式を得ることができる。

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_c \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4-15)$$

次に、計算を簡便にするため以下の仮定を行う。

- (1) ターゲット原子はランダムに存在し、結晶構造は最終的カスケードの分布に影響を与えない。
- (2) 入射したイオンとターゲット原子間の相互作用は、原子核同士の静電ポテンシャルによると考える。
- (3) (2)の相互作用は、

Moliere Potential を採用し、次式で定義される。

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{aR} \Phi(R)$$

ここで、 $\Phi(R)$ は Moliere screening function を用いて表される。

$$\Phi(R) = 0.35 \exp(-0.3R) + 0.55 \exp(-1.2R) + 0.1 \exp(-6R)$$

$R$  は、散乱長  $a$  で規格化された距離( $= r/a$ )

散乱長  $a$  は、Firsov の遮蔽長を導入すれば、

$$a = 2 \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}) q^2}$$

$a_0$ : Bohr 半径で  $0.529 \text{ \AA}$

この関数は、

高エネルギー領域で、Thomas-Fermi Potential

$$(d\sigma_n = C_m E^{-m} T^{-1-m} dT, 0 \leq m \leq 1)$$

低エネルギー領域で、Born-Mayer Potential

$$(d\sigma = C \frac{dT}{T}, m = 0)$$

で表すことができるとする。

- (4) 入射イオンに対する阻止能はその速度に比例する。  
 (5) スパッタ原子と反跳イオンは、ターゲット表面ポテンシャル(Fe の場合 4.34 eV)による原子相互作用を越えるエネルギーを持つ場合に発生する。

これらの仮定のもとで、次に示すイオンとターゲット原子の衝突過程を仮定する。入射イオンがターゲット原子に衝突すると、イオンはある衝突区間において、一定距離（平均自由行路） $\lambda$ だけ進み、ターゲット原子との衝突によって方向を変える。その飛行中に、阻止能によりイオンはエネルギーの一部を失う。一方、衝突されたターゲット原子は、重心座標系で定義される散乱角  $\theta$  をパラメータとした（4-15）式で表される  $T$  のエネルギーを受け、次の衝突過程にはいる。

このような過程で、モンテカルロシミュレーションを行う場合、どのパラメータに対して、乱数を用いるかが問題になる。この TRIM シミュレーションにおいては、(a)の実験の座標系の方位散乱角  $\Phi$  に、次の関係式で示される乱数を使用している。つまり、次の（4-16）式で示される範囲で  $\Phi$  はランダムに選ばれる。

$$\Phi = 2\pi R_n \quad (4-16)$$

$R_n$  は 0 から 1 の間の乱数

このとき、 $\Phi$  と  $\theta$  の関係については、（4-10）式で与えられているため、 $\theta$  も同様にランダムに変化する。また、(a)の実験座標系の方位散乱角  $\phi$  と(b)の重心座標系の散乱角  $\theta$  には、次の関係が成り立っている。

$$\phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \frac{M_1}{M_2}} \right\} \quad (4-17)$$

次に、この衝突によってイオンの軌道は変化し、次の衝突を発生させる。そのときに、その衝突原子を決定する必要がある。そこで、イオンがターゲット内部で衝突しながら進むときに、次に衝突する原子を、以下に示す原子の平均自由行路を関数とする確率で、選ぶことにする。この確率的手法では、 $N$  をターゲットの原子密度としたときに、長さの要素は  $\sqrt[3]{N}^{-1}$  で、基本面積は  $N^2$  と考えられるから、イオンが原子と衝突するときの平均自由行路:  $\lambda$  は、 $\sqrt[3]{N}$  に比例すると考えらる。

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (4-18)$$

したがって、衝突するときに最も近づく距離を示すインパクトパラメーター: $P$ を、上記乱数を含む形の次式で、定義することができる。

$$P = \sqrt{\frac{R_n}{\pi N^{\frac{2}{3}}}}, \quad P_{\max} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt[3]{N}} \quad (4-19)$$

図4. 6に、この手法で使用した2原子間の衝突における平均自由行路: $\lambda$ と衝突時間: $\tau$ の関係を示す。このとき、衝突時間の総和は、 $t = P \cdot \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$ で表すことができる。

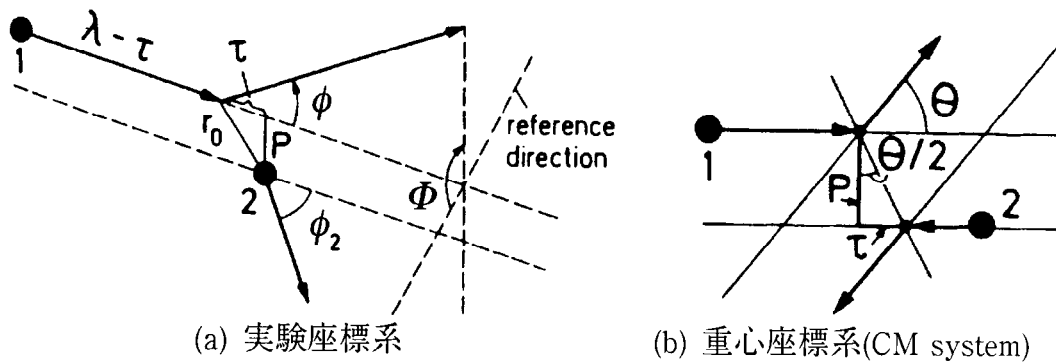


図4. 6 2原子間の衝突における平均自由行路と衝突時間の関係

また、質量: $M_1$ 、エネルギー: $E$ をもつイオンが、質量: $M_2$ の静止した原子に衝突し散乱したとすると、その軌道は、CM座標系で図4. 7に示すような三角形の散乱軌道が形成される。その三角形において、次の関係式が成り立つことが導かれている。

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\rho + P + \delta}{\rho + r_0}$$

with  $\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad (4-20)$   
 $\delta = \delta_1 + \delta_2$

$P$ : インパクトパラメータ

$r_0$ : 衝突の最接近距離

$\rho_1, \rho_2$ : 原子1、2の軌道の最接近曲率半径

$\delta_1, \delta_2$ : 原子1、2の高エネルギーでの修正項

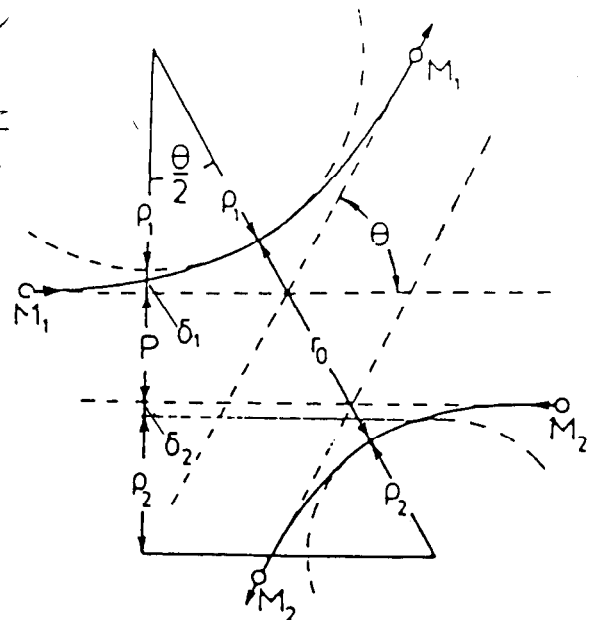


図4. 7 2原子衝突における各種パラメータの関係

計算精度を高めるために、この式を用いて散乱角を修正している。

このように散乱方向が決定した後に、次の衝突原子は、 $\lambda$  と半径  $P$  で定義される円柱の内部に入る範囲で、ターゲット原子がランダムに選ばれる。つまり、次の関係式を満たす原子が選ばれることになる。

$$\lambda \pi (P_{n+1}^2 - P_n^2) = \frac{1}{N}, n+1, 2, \dots \quad (4-21)$$

$$P_n = P_{\max} \sqrt{n} \quad (4-22)$$

この過程は、イオンが停止するまで、あるいは、ターゲット外部へ放出されるまで繰り返され、イオンの軌道やエネルギー損失の計算がされる。

ここで、スパッタ原子を計算する場合には、ターゲット表面での扱いに注意する必要がある。この部分は、TRIM.SP というモジュールになっていたが近年、TRIM と統合された。その考え方は、表面に原子が存在しない場合の処理を以下のとおりとしたことである。

TRIM においては、上記カスケードを形成する過程で、次の衝突は平均自由行程より短い場所で起こると仮定されている。ターゲット表面においては、片方が真空中で次の原子が無い状態である。

そこで、ターゲット表面でのイオンと原子の扱いを次のように仮定する。図4.8に示すように、上記長さ $\lambda$ と半径 $P$ で定義される円柱内にターゲット原子が存在しない場合には、 $P$ を徐々に大きくしていった、原子を見つける。その衝突後、イオンは、ターゲットの外へ出て行く。そして、衝突によるターゲット原子の反跳距離 $x$ が負( $x < 0$ )になったとき、原子のもつエネルギーが、表面の結合を示す表面ポテンシャルより大きい場合は、外に飛び出すことができるが、逆に、それがその表面ポテンシャルより小さい場合は、固体内に引き戻され、ターゲット中に残留することになる。

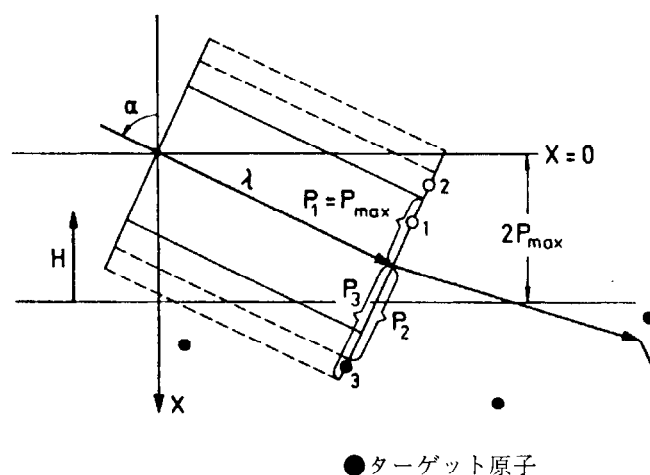


図4. 8 ターゲット表面での  
イオンと原子の扱い

以上の衝突過程を模式的に示すと、図4. 9(a)に示すようになる。イオンがターゲット表面に入射すると、まず、イオンとターゲット原子間で衝突現象が発生する。その衝突により、イオンのエネルギーは減少するが、衝突されたターゲットの原子は、エネルギーの一部を受けとり、次の衝突現象を引き起こす。

そして、この衝突はイオンがエネルギーを完全に失い停止するまで、次々に繰り返されることになる。このとき、イオンに対して1回目に衝突される原子を1次ノックオン原子、その1次ノックオン原子により衝突される原子を2次ノックオン原子と呼んでいる。ターゲット内部では、このような衝突現象が発生することで、コリジョンカスケードが形成される。一方、ターゲット表面で、表面原子との相互作用を超えるエネルギーをもつ原子やイオンが存在し、それが外部に飛び出す場合、それがターゲット原子であればスパッタ原子に、また、それが入射粒子であれば、反跳イオンになる。そして、これらが粒子が基板に到達して膜が堆積されることになる。

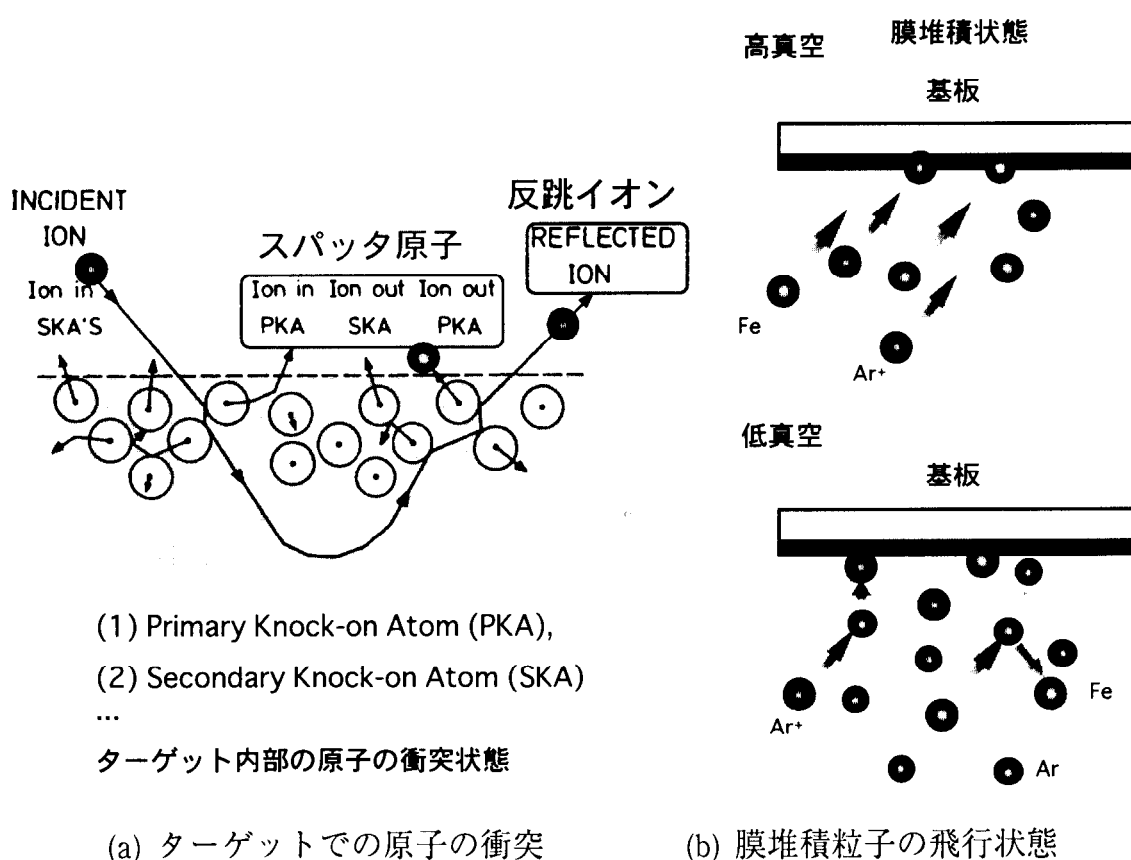


図4.9 イオンと原子の衝突状態と真空度による膜堆積粒子の到達過程

このとき、(b)に示すように膜堆積室がスパッタ原子の平均自由行程が、ターゲット・基板間よりも大きい高真空の場合は、ターゲットで発生した膜堆積粒子は直接基板に達することができる。逆に、スパッタ原子の平均自由行程が、ターゲット・基板間よりも小さい低真空の場合は、膜堆積粒子は途中で雰囲気ガスと衝突散乱することになる。したがって、膜堆積粒子の方向性もなくなり、そのエネルギー値も衝突回数に応じて減少することになる。イオンビームスパッタ法の膜堆積室の真空度は、この高真空の状態になるために、ターゲットか

ら放出される膜堆積粒子の方向やエネルギーの値は、ターゲットから放出されるときと同じであると考えられる。

したがって、このシミュレーションから得られるそれらの値を利用することで、以下のような情報を得ることができると考えられる。

膜堆積に関するもの：

- (1) スパッタ原子のエネルギー分布
- (2) 反跳イオンのエネルギー分布
- (3) 膜の堆積速度と全スパッタ収量
- (4) スパッタ原子と反跳イオンの比率

イオン衝撃に関するもの：

- (1) 入射イオンの深さ方向の分布
- (2) イオンのエネルギー損失の分布

これらの値から、基板へ到達するスパッタ原子と反跳イオンの平均のエネルギーの値とそれらの比率を示す到達比  $R_A$ 、さらに、基板へのイオン衝撃における衝撃範囲や衝撃の状態など、イオン衝撃による膜へのミクロ的な影響を知ることができる。このように、TRIM シミュレーションから、膜の堆積非常に重要な情報を得ることができ、この情報から膜の構造・特性の状態を推定することができると考えられる。

次に、本研究で使用したイオンビームスパッタ法における代表的な作製条件の計算例を以下に示す。

表 4. 1 作製条件

|              |        |
|--------------|--------|
| ターゲット:       | Fe     |
| 入射イオン:       | Ar     |
| 加速電圧 $V_s$ : | 1200 V |
| 計算回数:        | 10 回   |

表 4. 1 に、その作製条件を、図 4. 10 に、その条件の TRIM シミュレーションの結果を示す。(a)は  $0^\circ$  の入射角で、(b)は  $45^\circ$  の入射角で、加速電圧 1200 V の Ar イオンを Fe ターゲットに衝撃した場合のターゲット内部におけるイオンの軌道と、ターゲットから放出される膜堆積粒子である Fe スパッタ原子と反跳 Ar の分布を示している。

この計算から、ターゲットから放出される粒子は 3 次元的に四方八方に飛び散る結果が得られるが、この図においては、●は 1 個の Fe スパッタ原子、●は 1 個の反跳 Ar を示し、イオン源・ターゲットの中心・基板の 3 点を通る面にそれらの点を投影して表してある。

(a)の入射角が $0^\circ$ の場合は、Ar イオンはターゲット原子に衝突しながら、その進行方向の深さの数Åから40Å範囲に侵入している。一方、(b)の入射角が $45^\circ$ の場合は、Ar イオンは斜め入射の影響を受け、やはりその入射方向に深さ数Åから25Åの範囲に侵入している。これらのターゲット内部での軌道の違いから、(b)の方がターゲット表面付近で、ターゲット原子との衝突が非常に盛んになっていることがわかる。このことは、Ar イオン1個当たりが発生されるスパッタ原子、すなわち、スパッタ率や膜の堆積速度が(a)と(b)で異なることを示唆している。また、(b)は(a)に比べて、反跳する Ar イオンも多く、そのエネルギー値も高い。その分布もターゲット面に対して対象な方向に多いから、イオンの入射角度や基板の位置関係も、膜堆積にとって非常に重要なパラメータとなると考えられる。

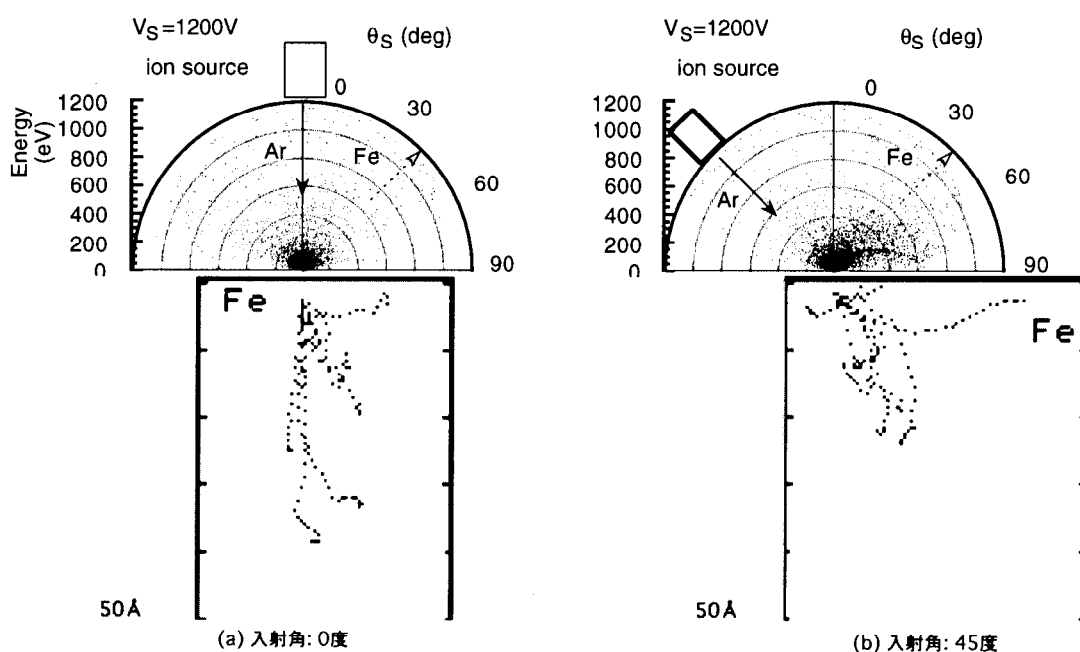


図4. 10 Ar イオンを Fe ターゲットに衝撃した場合のイオンと原子の軌道

このように、シミュレーションを用いることで、スパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量を、また、ターゲット内部のイオンと原子の軌道やエネルギー損失の状態を、直感的に理解することができる。そして、得られた計算結果に、次の節で述べる処理を施すことで、膜の堆積速度やスパッタ原子と反跳イオンのエネルギー分布とその平均値を求めることができる。

#### 4. 4 シミュレーション結果の解析

この TRIM シミュレーション得られる計算結果は、各イベント毎のスパッタ原子とイオンに関する放出角度とエネルギーである。全粒子と基板方向に限定



した場合とでは、当然、平均エネルギーなどが異なると考えられる。以下に、堆積速度、膜堆積粒子であるスパッタ原子とイオンのエネルギーの平均値とそれら粒子の比率を示す到達比を求める方法について説明する。

#### 4. 4. 1 堆積速度

堆積速度は、基板上に到達する粒子の単位時間・面積に入射する粒子の数から計算することができる。3章の(3-12)式の膜の堆積原子密度  $N_D$  の関係から、堆積速度  $R_D$  は、次式で得られる。

$$R_D = \frac{m}{\rho} \times N_D \quad (4-23)$$

$\rho$ : 膜の密度、 $M$ : 原子の質量

一方、TRIM シミュレーションの計算では、一個のスパッタイオンに対する各粒子の運動が計算されるため、スパッタ電流  $I_s$  から、単位時間にターゲットを衝撃するイオン数  $N_I$  を計算する必要がある。それには、(3-12)式の電流とイオンの数の関係式から、次式が求まる。

$$N_I = \frac{I_s}{q} \quad (4-24)$$

したがって、TRIM シミュレーションの計算回数を示すイベントの数を  $N_{EVENT}$ 、基板上に達する粒子数を  $N_{SUB}$ 、基板面積を  $S_{SUB}$  とすると、 $N_D$  は、

$$N_D = N_I \cdot \frac{N_{SUB}}{N_{EVENT}} \cdot \frac{1}{S_{SUB}} \quad (4-25)$$

で表すことができるから、 $R_D$  は次式で求めることができる。

$$R_D = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{I_s}{q} \cdot \frac{N_{SUB}}{N_{EVENT} S_{SUB}} \quad (4-26)$$

この関係式から計算による堆積速度を求めた。

#### 4. 4. 2 スパッタ原子と反跳イオンの平均エネルギー

TRIM シミュレーションからは、スパッタ原子と反跳イオンの放出方向とエネルギーが得られる。そこで、それらの粒子の中から基板に飛来する粒子に限定するために、図4.11に示すように、基板が存在する方向を示すYZ面のY

軸に対する角度  $\theta_y$  が  $0 \sim 10^\circ$  の範囲で、かつ、YX 面の Y 軸に対する角度  $\theta_y$  が  $40 \sim 50^\circ$  の範囲に飛来する粒子に限定し、統計的処理を行った。

一方、角度依存性を求める場合にも、同様な手法で、YZ 面の Y 軸に対する角度  $\theta_y$  が  $0 \sim 10^\circ$  の範囲の粒子に対して、中心となる  $\theta_y$  の角度から  $\pm 5^\circ$  の範囲に入る粒子について限定し、スパッタ原子 1 当たりの反跳イオンの比率を表す到達比  $R_A$  を求め、さらに、統計的処理を行って、それら粒子のエネルギーの平均値を求めた。

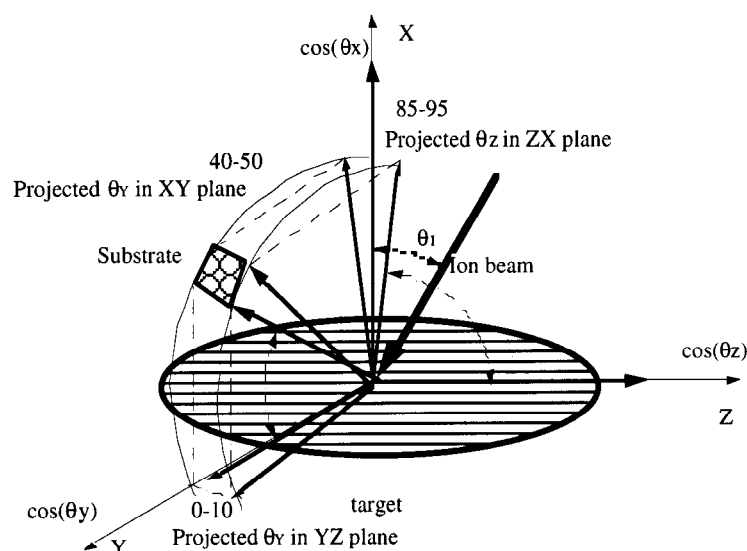


図4. 1 1 TRIM シミュレーションにおけるイオンビームと基板の座標位置

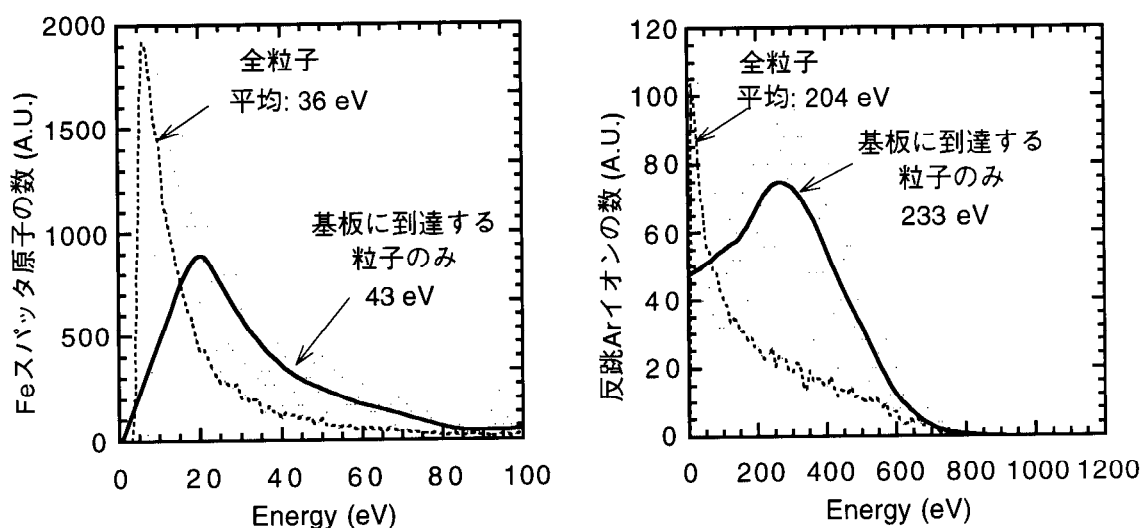
次に、本研究の代表的なスパッタ条件である入射角が  $45^\circ$  で、1200 V で加速された Ar イオンを Fe のターゲットに衝撃したときの、基板が設置してある  $40 \sim 50^\circ$  の範囲方向に、飛来する膜堆積粒子と全粒子に関するエネルギーの分布を、図4. 1 2 に示す。(a)は Fe スパッタ原子、(b)は反跳 Ar のヒストグラムを示している。

(a)のスパッタ原子の分布は、両者ともボルツマン分布に近い形をしていることがわかる。その個数が最大のエネルギー値は、基板で 22 eV、全粒子では 8 eV、それらの平均エネルギー値も、それぞれ 43 と 32 eV と大きく異なっている。これらのスパッタ原子のエネルギー分布の状態は、先に述べた飛行時間測定法、阻止電界法や蛍光分光法などの実験的に測定される粒子のエネルギー分布も、ほぼ同様な傾向を示している。

表4. 2 計算条件

|              |            |
|--------------|------------|
| ターゲット:       | Fe         |
| 入射イオン:       | Ar         |
| 加速電圧 $V_s$ : | 1200 V     |
| 入射角:         | $45^\circ$ |
| 計算回数:        | 10000 回    |

一方、(b)の反跳 Ar の分布状態は両者とも大きく異なり、その平均エネルギー値も、基板で 233 eV、全粒子では 204 eV であった。このことは、ターゲットから放出されるそれら膜堆積粒子の分布は、場所に強く依存する傾向があることを示している。これについては、5 章 5 節の「イオンビーム入射角と基板位置が膜の構造・特性に及ぼす影響」で、その詳細な影響を明らかにする。



(a) Fe スパッタ原子

(b) 反跳 Ar

図 4. 1 2 Fe スパッタ原子と反跳 Ar のエネルギー分布

#### 4. 5 スパッタ原子のエネルギー分布の実験的測定方法

このようにシミュレーションでは、スパッタ原子と反跳イオンの局所的なエネルギー分布を求めることが可能であるが、この値の信頼性について検討する必要があると考えられる。というのも、シミュレーションにおいては、現象をモデル化するにあたり様々な近似を行うからである。したがって、計算結果と実験結果との対応がとれていることが重要である。そこで次に、実験的手法により、スパッタ原子や反跳イオンのエネルギーを測定する方法について説明する。その中でも、スパッタ原子に関して、高い精度で測定できるレーザ誘導蛍光分光法で測定される結果を利用して、TRIM シミュレーション結果との比較を行い、その計算で得られるスパッタ原子のエネルギー分布に関する信頼性と精度について検討する。まず、スパッタ原子のエネルギー分布を測定する方法を大別すると、次のように分類される。以下、これらの方法について説明する。

- |              |                                |
|--------------|--------------------------------|
| (1) 飛行時間測定法: | Time of Flight (TOF)           |
| (2) 阻止電界法:   | Restart Field (RF)             |
| (3) 蛍光分光法:   | Fluorescence Spectroscopy (FS) |

## 4. 5. 1 飛行時間測定法

イオンをパルスのターゲットに当て、表面からスパッタされて出てきた原子のエネルギー、つまり、速度に分布があれば、それら原子の検出器までの飛行時間が異なる。したがって、その時間に対する到着原子数を求めれば、スパッタ原子を含めた粒子のエネルギー分布を求めることができる。図4. 13に、それらの概略を示す。

(a)は、低ガス圧の直流プラズマを約  $1\mu\text{sec.}$ の間隔で放電を起こし、パルスのスパッタを発生させ、そのターゲットから分光器に入射する光子の数を、時間の関数として、測定する方法である。(Stuart<sup>[1]</sup>)

(b)は、パルスのイオンビームをターゲットに当てる。そのときに、スパッタされた原子はコリメータを通してロータ型の検出器の表面に、その回転速度に応じた場所に、付着する。その検出器の付着した場所と濃度から、スパッタ原子のエネルギー分布を求める方法である。(Thompson<sup>[2]</sup>)

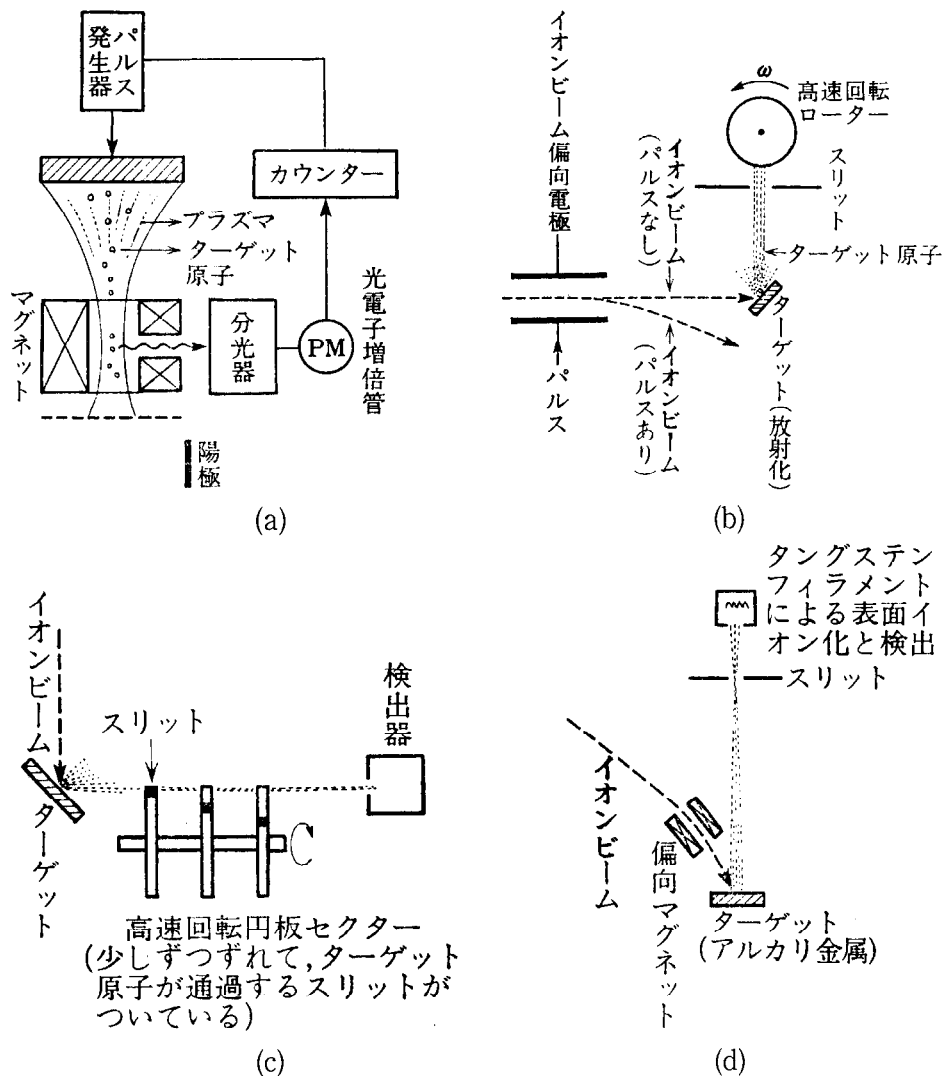


図4. 13 飛行時間測定装置

(c)は、同じ半径の2つの円板セクターの中心に垂直な方向に、回転軸が通っている。その2つのセクターには、少しずつスリットが入っている。そのために、この2枚の円板セクターを回転させたとき、その原子が2枚のスリット両方とも通過できるための条件は、その回転速度とスリットのずれ角度で決定される速度をもつときだけである。そして、そのスリットを通過してきた原子を検出器へ導くことで、原子の数が測定できる。したがって、この2つの円板セクターの回転数やスリット間の条件を変えることで、ターゲットから放出される原子のエネルギー分布を求めることができる。(Beuscher, Kopitzki<sup>[3]</sup>)

(d)は、スパッタ原子の検出にイオン化しやすい材料を用いることで、中性のスパッタ原子をイオン化し、バイアス電圧に対する電流値を測定することで、そのスパッタ原子のエネルギーを求める方法である。この方法では、ターゲット原子としてイオン化されやすいNa、Kなどのアルカリ金属を、Wの金属でイオン化するため、ターゲット材料は限定される。(Hulpke Schlier<sup>[4]</sup>)

このように飛行時間測定法にも様々な方法があるが、これらの原理に基づく測定方法では、ターゲットから放出される粒子としてスパッタ原子と反跳イオンの分離が行われておらず、また、精度もあまりよくない。

#### 4. 5. 2 阻止電界法

飛行時間測定は、機械的に高い工作精度が要求されるわりに、実験精度に限界があった。そこで、電氣的にスパッタ原子のエネルギー分布を測定することが試みられた。この装置は、図4. 14に示すように、RF 2極スパッタ装置内にグリッドを設置し、基板のところにコレクター電極が設置されている。この状態で、ターゲット上部でプラズマを発生させるが、ターゲットの電位  $E_T$  がプラズマ電位  $E_p$  より低い負の場合には、ターゲットでスパッタ原子が発生する。そのスパッタ原子は、プラズマ中を通過するときに、その電子に衝突されることで一部がイオン化する。

一方、 $E_T$  が高い場合にはスパッタ原子が生じず、コレクターに流れる電流  $I_c$  は、プラズマ中の放電ガスのイオンによるものだけである。コレクター電圧  $E_c$  を、 $E_p$  と同じにすると  $I_c$  は、ほとんど0になる。ここで、スパッタ原子がイオン化されると、放電ガスのエネルギーより高い分だけ、電流が流れることになる。したがって、 $E_c > E_p$  の範囲で、 $I_c$  を  $E_c$  の関数として求めることで、スパッタ原子のエネルギーを測定できることになる。(Oechsner<sup>[5]</sup>)

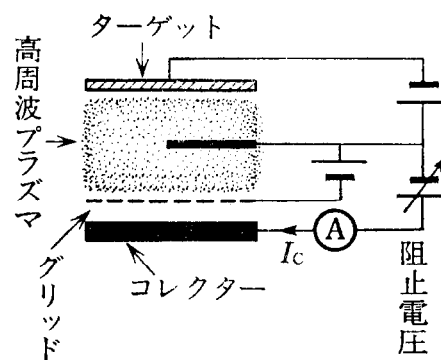


図4. 14 阻止電界装置

この方法では、プラズマの中にスパッタ原子を通過させることにより、スパッタ原子をイオン化しているが、スパッタ原子のイオン化効率がそのエネルギー、すなわち、速度に依存しないことが前提になる。また、プラズマ中の電流を測定しているので、ターゲットから放出されるスパッタ原子の全体のエネルギー分布を測定しているために、エネルギーの角度依存性を調べることは不可能である。

#### 4. 5. 3 蛍光分光法とシミュレーション結果

ターゲット上部の空間にある原子を光を用いて励起すると、その原子特有の波長の蛍光を放出する。このとき、励起された原子は、あるエネルギー分布で高速に運動しているために、ドップラー効果により、その光の波長はそのエネルギーに対応して変化する。その光の波長変化を測定することにより、原子の速度分布を求める方法が、蛍光分光法である。<sup>[6]</sup> 特に、光源としてレーザを用いて原子を励起する方法を、レーザ誘導蛍光分光法: Laser Induced Fluorescence Spectroscopy(LIFS)と呼んでいる。

LIFS では、図 4. 15 に示すように、被測定原子のエネルギー準位差に合致したエネルギーをもつレーザで原子を励起する必要がある。得られる蛍光の波長は、(a)のような 2 準位系では、その励起波長に等しいが、(b)のように、途中に他のエネルギー準位が存在し、電子がそのエネルギー準位を経由する場合、その励起波長より長くなる。したがって、どちらの光を測定するかで、検出器の光学系は異なってくる。この装置の概略を、図 4. 16 に示す。

また、この方法では、測定原子に対応した波長のレーザ光を得るために、波長が可変できる色素レーザが使われることが多い。この場合、測定される原子は、そのレーザの波長に対応した原子のみであるから、別の原子である反跳イオンなどは測定されないことになる。つまり、測定原子の選別が可能である特徴をもっている。

一方、測定感度については、レーザ光の強度を強くすることで、蛍光の強度も上がるが、測定体積内のかなりの粒子が励起されてしまうと、それ以上励起されることはなく、信号強度は飽和してしまう。したがって、レーザ光の出力より、むしろ検出器の感度によって、測定原子密度の限界は決定されてしまう。しかしながら、この方法は、前述の飛行時間測定法より遙かに感度が高い特長をもっているため、スパッタ現象の研究に、きわめて有効な測定手段であると考えられる。

これまでに、この方法を利用して Na や Fe などのスパッタ原子の分布が測定されている。それによると、原子密度の測定限界は  $10^4$  atom/cm<sup>3</sup>、速度の分解能は 70 m/sec.で、薄い濃度のガス雰囲気に対しても、非常に高い精度の測定が可能であることが示されている。<sup>[7]</sup>

したがって、この測定方法は光の検出器により測定する構造のために、測定箇所自由度も高く、この方法を用いることで、スパッタ原子や反跳イオンの放出エネルギーの角度依存性を、十分な精度で調べることが可能であると考えられる。

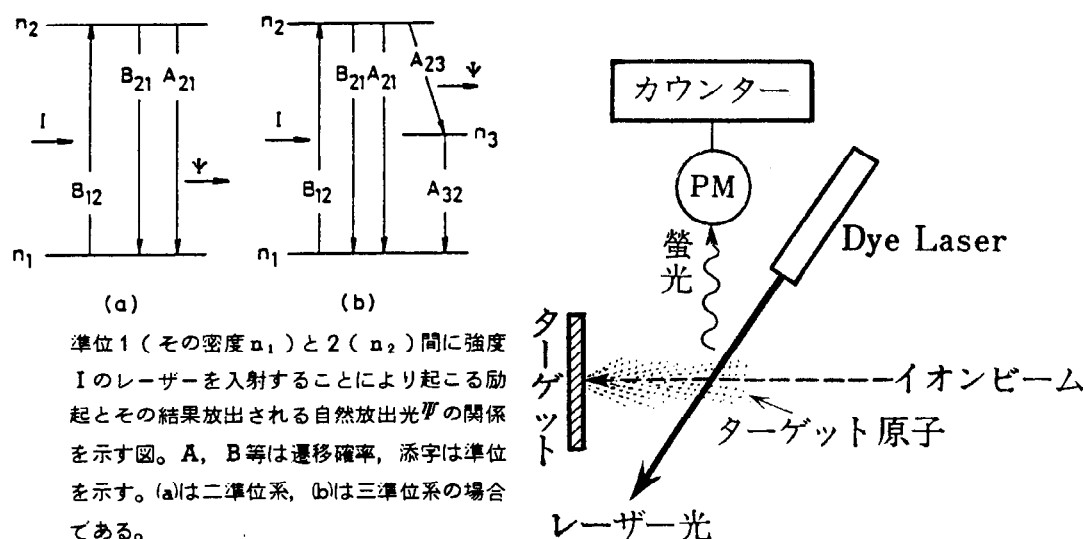


図 4. 1 5 エネルギー準位と蛍光 図 4. 1 6 レーザ誘導蛍光分光装置

そこで次に、このレーザ誘導蛍光分光によって測定された Fe スパッタ原子の速度分布を、本研究で使用した TRIM シミュレーションの計算結果と比較する。そして、そのシミュレーションの精度と信頼性について検討する。

図 4. 1 7 に、測定したときのスパッタ条件と LIFS により求められた Fe スパッタ原子の速度分布を示す。<sup>[10]</sup> スパッタのためのイオンは、3 keV に加速された Ar を使用している。その電流値は 15  $\mu$ A、ターゲット面でのビーム口径は、6 mm $\phi$  である。イオンのターゲットへの入射角度は斜め 45° で、測定点はターゲット面に対して垂直な方向である。図には、負の速度も表示されているが、それはターゲット面で反射した蛍光の影響で現れている。その正の方向は、レーザが進行する方向と逆のスパッタ原子が放出される方向にとってある。Fe ターゲットは、大気雰囲気曝露されたため、その表面がわずかに酸化された状態である。最初はその酸化膜のために、測定される Fe スパッタ原子の速度分布の信号強度は小さいが、ターゲット表面がスパッタされて酸化膜が取り除かれ、ターゲット表面が鉄になる割合が多くなるにしたがって、その信号強度は大きくなっている。そして、スパッタ開始後 21 秒後に、その信号強度は一定の値を示している。このように信号強度は、スパッタ開始直後、時間とともに変化するが、Fe スパッタ原子の速度分布に大きな変化はなく、どの速度分布もボルツマン分布に類似した形を示していた。そして、測定された速度分布の Fe スパッ

タ原子が最も多く存在する速度は、3.5 km/sec.、また、その速度の最大値も約 15 km/sec.になっていた。

一方、同じ系で、TRIM シミュレーションにより計算された Fe スパッタ原子の速度分布を求めた。計算は 10000 回行った。図 4. 17 に示されるように、検出器はターゲット面に対して垂直な方向にあるから、この場合、統計をとる Fe スパッタ原子は、図 4. 11 に示される X 軸に対して  $0 \sim 5^\circ$  の範囲に入るものに限定される。その計算によって、求められた Fe スパッタ原子の速度分布を、図 4. 18 に示す。その速度分布は、Fe スパッタ原子が最も多く存在する速度は、3.5 km/sec.、また、その速度の最大値も約 15 km/sec.と LIFS で得られた結果とまったく同じであった。

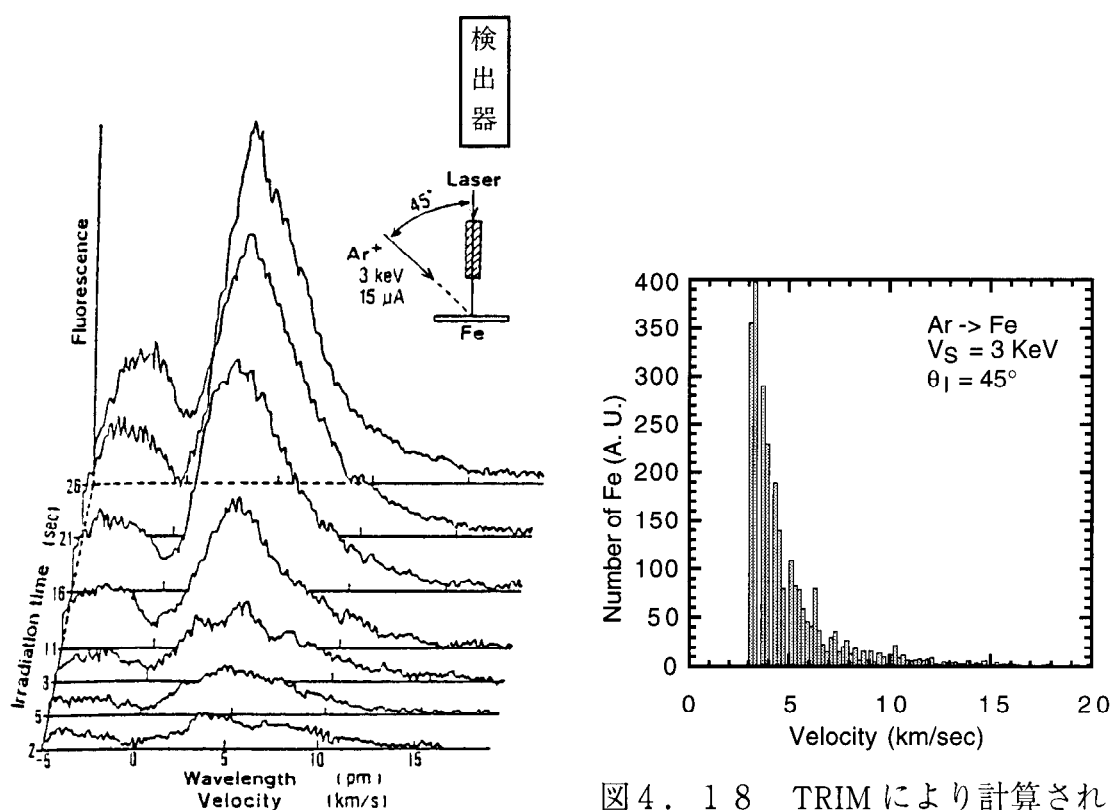


図 4. 17 レーザ誘導蛍光分光法による Fe スパッタ原子の速度分布<sup>[10]</sup>

図 4. 18 TRIM により計算された Fe スパッタ原子の速度分布

以上のことから、実験で求められたスパッタ原子の速度分布と TRIM シミュレーションで求められた速度分布は、よく一致することが確かめられた。したがって、そのシミュレーションから求められる Fe スパッタ原子や反跳イオンのエネルギー分布も妥当なものであると考えることができる。



## 4. 6 反跳イオンの中性化

反跳イオンについて、ターゲットから反射するスパッタイオンを反跳イオンと呼んでいるが、ターゲットの表面には、イオン衝突に伴って発生するオージェ電子などの2次電子によって、ターゲット表面上には弱いプラズマが形成されることが知られている。スパッタ原子と反跳イオンは、その部分を通過するため、そこで中性化される確率が高い。その影響については T. M. Buck らによって実験的に、TOF 法を用いて調べられている。その結果を、イオンの比率 [イオン / (イオン + 中性原子)] と反跳 Ar のエネルギーの関係として、図 4. 19 に示す。<sup>[26]</sup> この実験においては、多結晶の金に Ar イオンを 6~32 keV のエネルギーで衝撃し、反射してくる Ar のイオンの比率を調べたものである。6 keV の比較的 low 加速エネルギーにおいては、イオンの比率は 0.05(5%) 以下であるが 32 keV まで増加するとイオンの比率は 0.2(20%) まで上昇する。このことは、入射エネルギーが高くなるほど、つまり、イオンの速度が早くなるほど、ターゲット表面の弱いプラズマの影響を受けないために、イオンの数が増加することを示している。実際のスパッタを行う入射イオンのエネルギーは、数百から数千 eV の範囲であるので、この範囲のエネルギーをもつイオンは、そのターゲット表面のプラズマによって、ほとんど中性化していると考えてよい。しかしながら本研究では、これまでの慣例にしたがって、反跳するイオンは中性化されているが反跳イオンと呼ぶことにする。

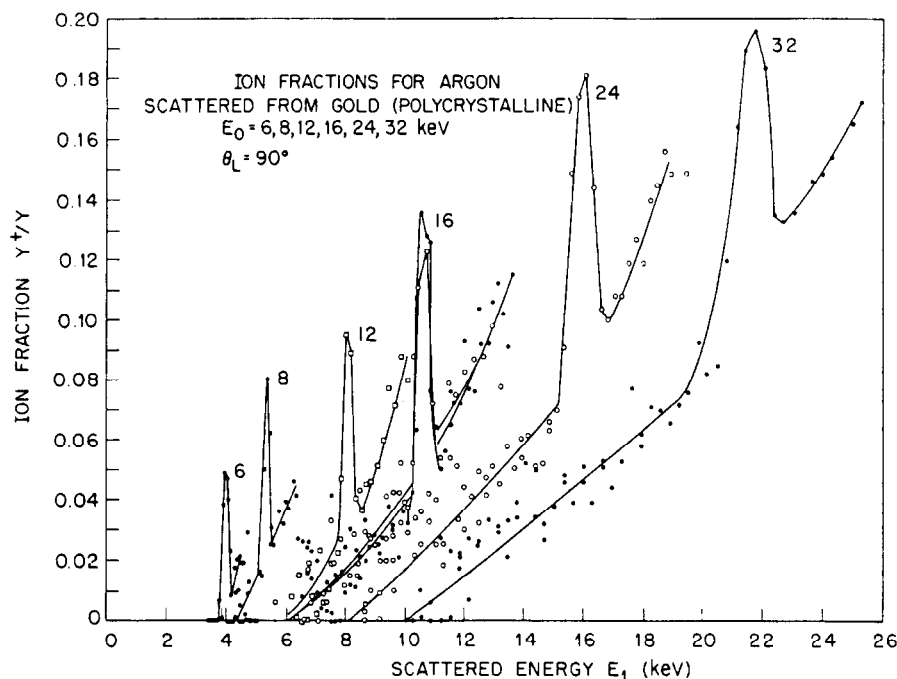


図 4. 19 金に Ar イオンを照射したときの反跳 Ar のエネルギーとイオンの比率 [イオン / (イオン + 中性原子)] の関係

## 4. 6 まとめ

二体衝突近似法を用いると、図4. 20に示すように、原子1が原子2に衝突するときに、伝搬されるエネルギー $T$ を求めることができる。この式を基本に、モンテカルロ法を適用することで、イオンがターゲット原子との衝突で形成されるコリジョンカスケードが再現できる。

-モンテカルロ法

-二体衝突近似法

-散乱角 $\theta$ にモンテカルロの手法

線形カスケード理論

エネルギーの伝搬 $T$ :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_C \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$\theta$ : 散乱角  $E_C$ : 衝突前のエネルギー

$M_1, M_2$ : 原子1、2の質量

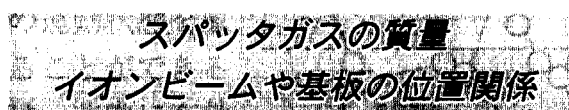


図4. 20 TRIM 計算の概要

このシミュレーションを利用し、ターゲットから放出されるスパッタ原子と反跳イオンの状態から、スパッタ法を用いた膜の作製にとって非常に重要なパラメータである、以下の値が概算できる。

膜堆積に関して：

- (1) スパッタ原子のエネルギー分布
- (2) 反跳イオンのエネルギー分布
- (3) 膜の堆積速度と全スパッタ収量
- (4) スパッタ原子と反跳イオンの比率

イオン衝撃に関して：

- (1) 入射イオンの深さ方向の分布
- (2) イオンのエネルギー損失の分布

一方、この衝突の基本となる（4-15）式の項に着目すると、それは、各原子の質量比や散乱角を含んでいる。このことは、スパッタ法における膜の作製においては、スパッタガスとターゲット原子の質量比、さらに、ターゲットから放出されるスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーに、強い角度依存性が存在することを示唆している。

以上をまとめて、イオンとターゲット原子との衝突過程を、図4. 21に示す。ここでは、Ar イオンがターゲットに入射した場合の、ターゲット内部及び表面の原子の動きを、模式的に表現してある。高いエネルギーでターゲットに入射したイオンは、ターゲット原子と衝突することで、徐々にエネルギーを失い、コリジョンカスケードをつくる。このとき、ターゲット内部では、その衝突により安定な格子点より変位したり、あるいは、イオンと置換し内部が無秩序な状態になっていく。一方、ターゲット表面においては、そのコリジョンカスケードが表面に達し、原子やイオンのエネルギーが表面エネルギーより大きい場合に、イオンは反跳 Ar として、ターゲット原子はスパッタ原子として、ターゲットから放出されることになる。その放出されたスパッタ原子や反跳 Ar が基板に達し、膜が堆積することになる。

したがって、スパッタ現象や膜堆積粒子の状態を理解するためには、イオンと原子の運動状態を原子レベルで理解することができるシミュレーションは、非常に有効であると考えられる。

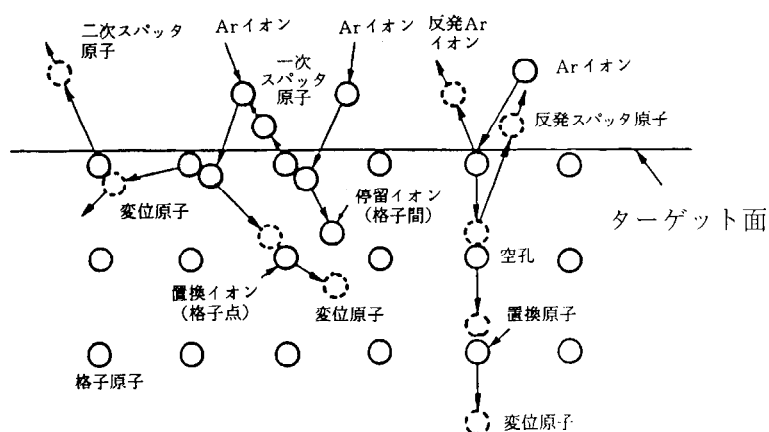


図4. 21 Ar イオンとターゲット原子の動き

## [参考文献]

- [1] R. V. Stuart, K. Brower and W. Mayer: Rev. Sci. Instrum., 34, 425 (1963)
- [2] M. W. Thopson: Phys. Lett., 6, 24 (1963)
- [3] H. Beuscher and K. Kopitzki: Z. Phys., 184, 382 (1965)
- [4] E. Hulpke and Ch. Schlier: Z. Phys., 207, 294 (1967)
- [5] H. Oechsner and L. Reichert, Phys. Lett., 23, 90 (1966)
- [6] D. Hammer, E. Benes, P. Blum and W. Husinsky: Rev. Sci. Instrum., 47, 9 (1976)
- [7] A. Elbern, E. Hitz and B. Schweer: J. Nucl. Mat., 76/77, 143 (1978)
- [8] 村岡克紀、前田三男、岡田龍雄、本田親久、梶原寿了、松田良三、赤崎正則：  
IONICS, 6, 11 (1986)
- [9] Y. Matsuda etc : Nuc. Instr. and Meth., B33, 511 (1988)
- [10] C. E. Young, W. F. Calaway, M. J. Pellin, and D. M. Gruen: J. Vac. Sci. Technol.,  
A2(2), 693 (1984)
- [11] J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Instr. and Meth., 174, 257 (1980)
- [12] J. P. Biersack and W. Eckstein: Appl. Phys., A 34, 73 (1984)
- [13] F. Keywell: Phys. Rev., 87, 160 (1952)
- [14] E. B. Henchke: Phys. Rev., 106, 737 (1957)
- [15] E. Langberg: Phys. Rev., 111, 91 (1958)
- [16] D. T. Goldman and A. Simon: Phys. Rev., 111, 383 (1958)
- [17] E. D. Harrison Jr.: Phys. Rev., 102, 1473 (1956)
- [18] P. Sigmund: Phys. Rev., 184, 383 (1969)
- [19] P. Sigmund: Can. J. Phys., 46, 731 (1968)
- [20] Y. Yamamura: Radiat. Eff.
- [21] H. E. Roosen daal: Radiat. Eff.
- [22] T. Ishitani and R. Shimizu: J. Appl. Phys., 46, 241 (1975)
- [23] J. Beeler and D. G. Besco: Phys. Rev., 134, 530 (1964)
- [24] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. E. Vineyard: Phys. Rev., 120,  
1229 (1960)
- [25] L. G. Haggmark and W. D. Wilson: J. Nucl. Mater. 76/77 149 (1978)
- [26] T. M. Buck, Y. S. Chen and G. H. Wheatley: Surface Science, 47, 422 (1975)

## 第5章 イオンビームスパッタ法により作製した鉄薄膜の特性

### 5.1 はじめに

鉄は磁性体の中でも大きな飽和磁化をもち、その優れた磁気特性から、鉄をベースにした合金薄膜が、磁気ヘッド材料として非常に注目されていることを2章で述べた。また、鉄膜に関しても対向ターゲット式等の各種スパッタ法を用いて、研究されてきたことを述べ、その作製された純鉄薄膜の結晶構造や磁気特性は、スパッタ方法やスパッタ電圧などの作製条件に、大きく依存することが示した。これまで、その原因としては、プラズマによる基板衝撃や基板温度の上昇、あるいは、反跳イオンの存在などが挙げられてきたが、その構造・特性の変化に対する十分な解釈や具体的な説明はなされていなかった。膜を作製する場合に、膜の作製パラメータとして、それらのスパッタ現象を起こすためのスパッタ電圧やスパッタガス圧力などのパラメータよりも、基板へ飛来する堆積粒子のエネルギーや数量などのパラメータの方が、堆積される膜の構造・特性を直接決定すると考えられる。

そこで、本章においては、イオンビームスパッタ法にて膜を作製する条件をベースに、TRIM シミュレーションにて、ターゲット表面で起こっているスパッタ現象を再現し、膜堆積粒子であるスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量を概算することにした。そして、実際にイオンビームスパッタ法にて作製した膜の構造・特性を評価し、優れた軟磁気特性をもつ鉄薄膜を作製するための条件を、明らかにすることにした。

まず、スパッタ条件を決定する間接的膜作製パラメータとしては、次のものが挙げられる。

- (1) スパッタ方法
- (2) スパッタ電圧
- (3) スパッタ電流
- (4) スパッタガス圧力
- (5) スパッタガスの種類
- (6) 基板の位置

本研究では、膜の作製方法としてイオンビームスパッタ法を使用するために、可変できるパラメータは、(2)～(6)である。イオンビームスパッタ法に関しては、

その動作真空度が高いために、ターゲット原子の平均自由行程がターゲット・基板距離よりも大きい。無理にガス圧力を高くすることで、この条件を変えることもできるが、そのときには、雰囲気ガスとの衝突の現象とガスの膜への取り込みなどの現象が加わり、膜の堆積機構は、より複雑になる。そのため、イオンビームスパッタ法における通常の膜作製条件の範囲では、(4)のスパッタガス圧力のパラメータを考える必要はないと考えられる。一方、(5)と(6)のパラメータに関しては、4章のイオンとターゲット原子の衝突させたときのイオンからターゲット原子へ伝搬するエネルギーの関係を導いた(4-15)式中に、それらに関する項が含まれることから、(5)と(6)はターゲットから放出されるスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーと、密接な関係があると考えられる。そこで本研究では、(4)以外の、(2)~(3)と(5)~(6)の作製パラメータを変えて膜を作製し、膜の構造・特性の評価を行った。そのときの直接的膜作製パラメータであるスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量は、TRIM シミュレーションにて求め、それらの結果を総合して、優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜を作製するための条件を、明らかにするとともに、イオンビームスパッタ膜の特長について検討する。これ以降、膜堆積粒子として、スパッタ原子や反跳イオンについて考える。

そこで、以下の実験を行うことにする。

(A) 通常スパッタガスとしては、Ar が用いられることが多い。そこで、このスパッタガスを用いて広範囲にスパッタ電圧を変化させ、膜堆積粒子のエネルギーと数量が、膜の構造・特性に及ぼす影響を調べる。

(5.2 Ar を用いて作製された鉄薄膜に関する構造・特性のスパッタ電圧依存性)

(B) スパッタ電圧を変えると、スパッタイオン1個当たりのスパッタ率も変化する。そのために、膜の堆積速度も大きく変わる。そこで、エネルギーなどの直接的作製パラメータが、膜の構造・特性に与える影響を厳密に示すために、イオン源の電圧を一定にした状態で、(3)のパラメータであるスパッタ電流変化させる作製条件で膜を作製し、膜の構造・特性に関する堆積速度依存性を調べ、その堆積速度による影響を明らかにする。

(5.3 堆積速度が膜の構造・特性に及ぼす影響)

(C) (5)のスパッタガスの質量数を変化させる条件にて膜を作製し、そのスパッタガスの種類が、膜の構造・特性に及ぼす影響を調べるとともに、膜堆積粒子の大部分を示めるスパッタ原子に関する膜の構造・特性のエネルギー依存性についても検討する。

## (5. 4 スパッタガスの種類が膜の構造・特性に及ぼす影響)

(D) プラズマスパッタ法と比較して、イオンビームスパッタ法独特のターゲット・基板位置による影響を明らかにするために、(6)のスパッタイオンの入射角度と基板の相対的位置による膜の構造・特性の変化を調べるとともに、膜堆積粒子のエネルギー状態と、作製される膜の構造・特性を関連づけ、イオンビームスパッタ膜の特長を明らかにする。

## (5. 5 イオンビーム入射角と基板位置が膜の構造・特性に及ぼす影響)

以上の実験結果から、直接的膜作製パラメータと考えられるスパッタ原子と反跳イオンの膜堆積粒子が、膜の構造・特性に及ぼす影響について検討し、優れた軟磁気特性をもつ鉄薄膜を、作製するために必要な条件を明らかにする。

## 5. 2 Arを用いて作製された鉄薄膜に関する構造・特性のスパッタ電圧依存性

本実験で使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源と基板の配置の概略図を、図5. 1に示す。この装置にて、純度 99.9%の鉄ターゲット面の中心からの法線とイオンビームのなす角度を  $45^\circ$  に設定し、スパッタを行った。

表5. 1 イオンビームスパッタによる作製条件

|                                |                      |
|--------------------------------|----------------------|
| イオン加速電圧 $V_g$ :                | 300~1800 V           |
| イオン引き出し電流 $I_g$ :              | 50 mA                |
| 導入ガス Ar 流量:                    | 2 sccm               |
| Ar ガス分圧:                       | 3.5 mPa              |
| 平均自由行程:                        | 280 (Fe)、350 (Ar) cm |
| イオンビーム引き出し口径:                  | 2.5 cm               |
| イオン源引き出しグリッドと<br>ターゲット面の中心間距離: | 18 cm                |
| ターゲット面の中心と基板距離:                | 15 cm                |
| 膜厚:                            | 300~400 nm           |

基板には、パイレックスガラスを使用し、スパッタ原子が  $45^\circ$  の入射角で基板に到達するように配置した。スパッタガスは、スパッタ法でよく用いられる Ar を使用した。その純度は 99.9995 である。チャンバーは、残留ガス圧力が  $6 \times 10^{-5}$  Pa になるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源に Ar ガスを 2 sccm 導入した。その結果、ガス分圧は 3.5 mPa になった。スパッタ用イオン源の引

き出し電流  $I_s$  は 50 mA で固定し、スパッタ電圧  $V_s$  は 300 から 1800 V の範囲で可変した。

このときの膜堆積室の真空度から求められる Fe スパッタ原子及び反跳 Ar の平均自由行程は、それぞれ 280、350 cm であり、基板ターゲット間距離の 15 cm に比べ遙かに大きいから、ターゲットで発生したスパッタ原子や反跳 Ar は、途中、雰囲気ガスと散乱することなく基板に到達していると考えてよい。

### 5.2.1 スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度

図 5. 1 に、本実験のイオン源、ターゲットと基板の位置関係と、(a)に TRIM シミュレーションにより求められた反跳 Ar と(b)に Fe スパッタ原子のエネルギー分布を示す。この図は、本実験系で 10000 回シミュレーションした計算をもとに、イオンビーム・ターゲット中心・基板中心を通過する面に投影して示された Ar と Fe 原子を、(a)と(b)中の黒い点として、表している。

(a)の反跳 Ar に関しては、イオン源で加速されたイオンの一部がターゲット表面で反射し、高いもので 1000 eV 近いエネルギーをもった状態で、基板を衝撃している。また、その分布に関しては、基板ホルダーのある角度  $30 \sim 60^\circ$  付近で、顕著に存在しているが、ターゲットの上部の方向では、それに比べて、エネルギーと数量とも極端に少ない状態である。この図では、斜めにイオンを入射させるイオンビームスパッタ法では、反跳 Ar の分布に強い指向性が存在することが示されている。一方、(b)に示す Fe スパッタ原子に関しては、そのエネルギーも最高で 1200 eV のものがあるが、原子の分布は、Ar に比べ等方的で、イオンビームの入射角による影響は少ないことがわかる。

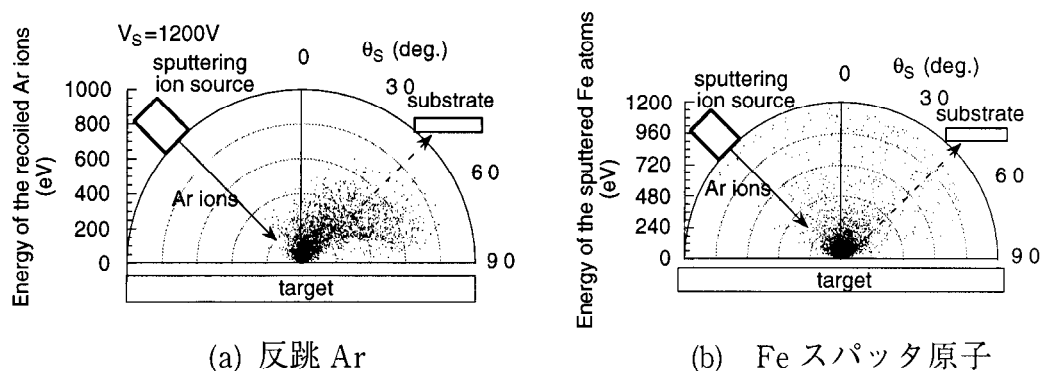


図 5. 1 イオン源と基板の位置関係と膜堆積粒子のエネルギー分布

そこで、基板が設置してある  $\theta_s$  が  $40 \sim 50^\circ$  の範囲に入るこれらの堆積粒子について、それらの平均エネルギーとスパッタ原子と反跳 Ar の比を示す到達比  $R_A$  を求めることにした。その到達比  $R_A$  は (5-1) 式で定義されている。



$N_{Fe}$ : 基板に到達する鉄原子の数  
 $N_{Ar}$ : " Ar イオンの数

次に、スパッタ原子のエネルギー $E_{Fe}$ と $R_A$ の $V_S$ 依存性を、図5. 3に示す。 $E_{Fe}$ も $V_S$ に比例して増加しているが、その値は、 $V_S$ が2000 Vで約60 eVと、 $E_{Ar}$ に比べて小さい。また、直線を延長した $V_S$ が0 Vの $E_{Fe}$ の値は、16 eVと鉄のスパッタ原子の発生に必要なイオンのエネルギーのしきい値<sup>[1]</sup>に近い値を示していた。一方、 $R_A$ は、 $V_S$ が300 Vで0.25 (25 %)程度あり、 $V_S$ が高くなるにしたがって、その値は徐々に減少し、 $V_S$ が1800 Vで最小の0.05 (5 %)になった。この $R_A$ は、基板を衝撃するイオンの割合を示すパラメーターで、入射イオンが膜に与える影響を考える上で、イオンのエネルギーと同様に、本質的に重要なパラメータであると考えられる。

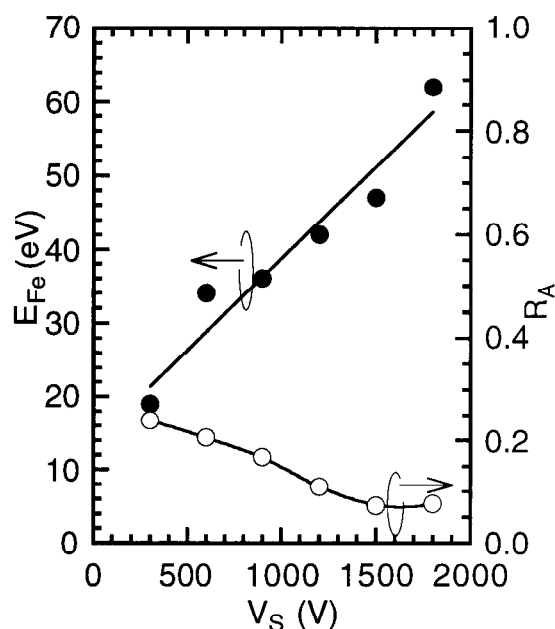


図 5.3 Fe スパッタ原子の平均エネルギー  $E_{Fe}$  と到達比  $R_d$  の  $V_s$  依存性

図5. 4に、堆積速度  $R_D$  のスパッタ電圧  $V_s$  依存性を示す。実線は実測値を示し、波線は計算で求めた堆積速度  $R_D$ 、一点斜線は基板上での再スパッタの効果を加えた堆積速度  $R_{DS}$  を表している。実測の  $R_D$  においては、 $V_s$  が 300 から 600V の範囲では、 $R_D$  は  $V_s$  に比例して、0.009 から 0.036 nm/sec まで増加したが、それ以上の  $V_s$  の範囲では、 $R_D$  は、ほぼ一定の値を示した。一方、計算で求めた堆積速度  $R_D$  は、 $V_s$  に比例して単調に増加している。この違いは、基板上の反跳  $A_r$  による再スパッタの効果と考えられた。そこで、図5. 2～3の  $E_{Ar}$  と  $R_A$  の値を利用して、膜面上での再スパッタの効果を加えた  $R_{DS}$  を概算した。このとき、再スパッタ率は、次式で与えることができる。

$$R_s = S(E_{Ar}) \times R_A \quad (5-2)$$

$S$ : スパッタ率

$S$  は入射イオンのエネルギーが  
100 V 以下では

$$S(E_{Ar}) \propto E_{Ar}^2$$

数百から 1000 V の範囲では、

$$S(E_{Ar}) \propto E_{Ar}$$

の関係<sup>[2]</sup>がある。

表5. 2 Ar ガスを用いた場合のスパッタ電圧とスパッタ率の関係

|            |     |      |      |
|------------|-----|------|------|
| $V_s$ (V): | 300 | 1000 | 3000 |
| $S$ :      | 1.1 | 2    | 3.4  |

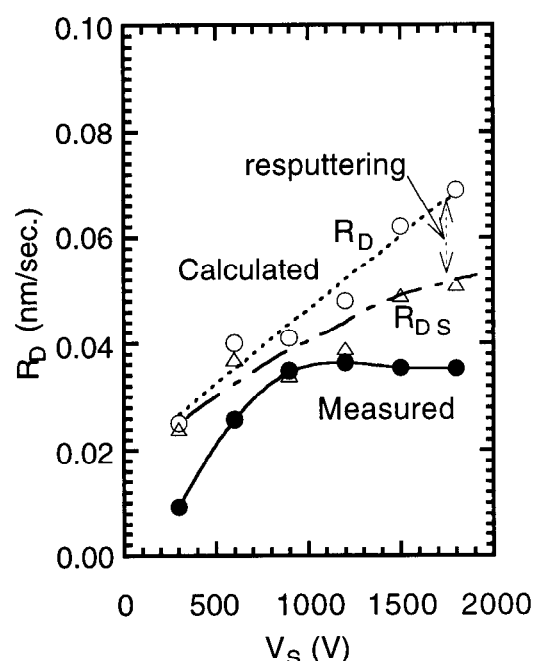


図5. 4 堆積速度  $R_D$  と  $R_{DS}$  の  $V_s$  依存性

したがって、基板での再スパッタを考慮した堆積速度  $R_{DS}$  は、(5-3) 式で与えられる。

$$R_{DS} = R_D(1 - S(E_{Ar}) \times R_A) \quad (5-3)$$

この関係と表5. 2の値を参照して、 $R_{DS}$  を求めた。 $R_D$  と  $R_{DS}$  の差が、基板でスパッタされた膜厚を表している。この計算によって求めた  $R_{DS}$  は、実測値とよく似た傾向を示したが、完全には一致しなかった。その原因としては、前章のイオン源の特性で述べた、ビームプロファイルの加速電圧依存性による、ターゲット上でのイオン照射範囲の変化が考えられる。

このように、イオンビームスパッタ法において、スパッタガスとして Ar を用

い、1000 V 程度の高い加速電圧でスパッタを行うときに、非常に高いエネルギーをもつ反跳 Ar が、基板を衝撃していることがわかった。この現象は、作製される膜の構造・特性に、非常に大きな影響を及ぼすと考えられる。

一方、この結果は  $V_s$  は、堆積速度  $R_d$  にも大きな影響を与えている。本研究の  $V_s$  の範囲では、 $R_d$  は 0.009 から 0.036 nm/sec と約 4 倍変化するが、この  $R_d$  の変化も、膜の構造・特性に何らかの影響を与えている可能性がある。その効果については、5章3節の「堆積速度が膜の構造・特性に及ぼす影響」で、詳細に調べることにする。

### 5. 2. 2 組成と密度

図5. 5に、作製された膜の RBS 測定により求められた組成と密度の関係を示す。この分析で使用した試料は、各元素のスペクトラムの重なりを防ぐために、基板に Si(100)を使用し、試料の膜厚としては 50~100 nm ものを使用した。検出された元素は、Fe、Ar と W であった。Fe はターゲット、Ar はスパッタガス、W はイオン源のフィラメントから発生したものである。どの膜も、Fe の濃度は 99.9 at.%以上、Ar 濃度は約 0.05 at.%であった。この Ar 濃度の値は、RBS 測定の検出限界に近い値である。一方、RBS 測定においては、重い元素ほどの感度が高くなるため、W の濃度は約 0.01 at.%であるが十分な感度で測定できた。

この結果から、スパッタガスとして Ar を用いたイオンビームスパッタ法において、作製される膜には、微量ながらスパッタガスやイオン源のフィラメントが混入することがわかった。

しかしながら、このスパッタガスの量は、膜堆積室のガス圧力から推測して、プラズマスパッタ法のものよりも小さいと考えられる。

次に、測定された膜の密度は、 $V_s$  が 900 V 以下の範囲では、バルクの値の 7.874 g/cm<sup>3</sup> より小さな値を示し、それ以上の  $V_s$  の範囲においては、バルクの値とほぼ同じ値を示した。この結果から、低いスパッタ電圧で膜を作製した場合、膜は、SZM で示される Zone-1 のような膜の結晶粒の間に空隙が存在する構造をもっていると考えられる。つまり、 $V_s$  の低下によってスパッタ原子のエネルギーが低くなるために、膜表面の飛来したスパッタ原子の表面拡散が少なくなり、

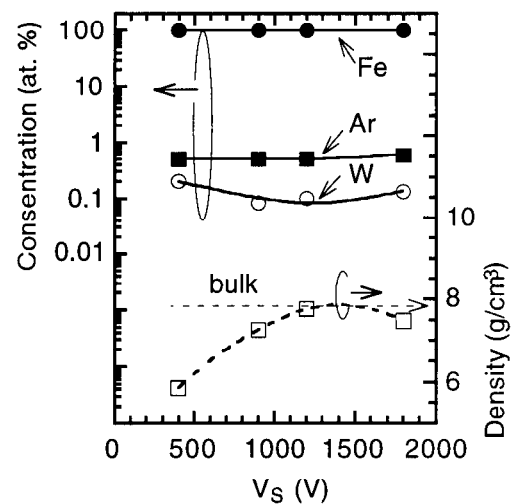


図5. 5 作製された膜の組成と密度

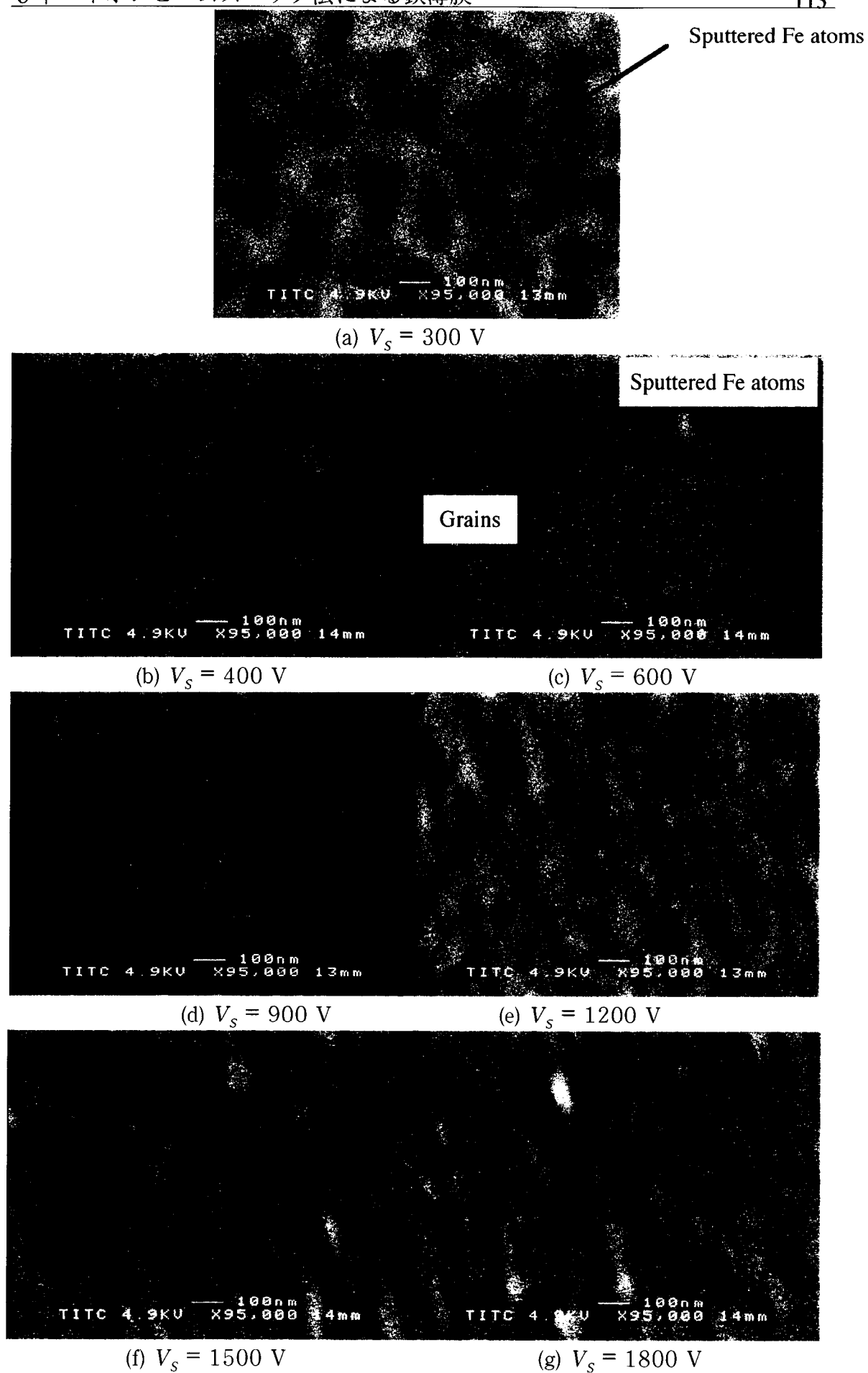
スパッタ原子は、飛来した結晶粒子のエネルギー的に安定な位置に付着する。そして、各結晶粒子がバラバラに成長し、膜が堆積していく。この過程で、それら結晶粒子間に間隙が発生し、膜密度の低下が起こったと考えられる。この膜密度の低下は、膜中に含まれる Fe の磁気モーメントの減少を意味し、膜の飽和磁化の減少につながる事が予想される。

### 5. 2. 3 モルフォロジー

図 5. 6 に、 $V_s$  を変えて作製した膜表面の SEM 像を示す。その図中、スパッタ原子が基板に飛来する方向は、右斜め上び方向である。(a) の  $V_s$  が 300 V の場合、膜表面には、直径 200~300 nm の丸い凸凹が発生しているが、 $V_s$  を上げ(b) の 400 V にすると、この丸い凸凹は小さくなり、膜面は滑らかになる傾向を示す。そして、全体的に丸い粒界が観察される。さらに  $V_s$  を上げて、600 V 以上にすると、膜表面は粗くなる傾向を示すとともに、スパッタ原子が入射する方向に対して、垂直な方向に細長い楕円状の粒界が観察されるようになる。

このようなスパッタ原子の斜め入射による効果は、自己陰影効果としてモデル化されている。<sup>[3]</sup> そのモデルでは、基板上に Fe と同じ原子半径をもつ剛体球を入射させる条件で、膜を堆積させている。この堆積過程で、基板上での原子の移動は無く、膜表面上での堆積原子との二体衝突を考えている。最低 3 個の原子と接触した位置まで移動した後に、原子の移動が停止し、結晶の一部として含まれることで膜が成長する。この成長過程に、モンテカルロの手法を用いている。このときの初期条件として、Fe スパッタ原子の入射エネルギーの分布が問題になる。一般的に、スパッタ原子のエネルギーは数十 eV とされているから、Fe スパッタ原子のエネルギーを 40 eV と仮定し、Fe 原子の基板に飛来する入射角度をパラメータとしたときの計算結果を、図 5. 8 に示す。膜面に対して垂直に Fe 原子が入射する(a)の場合は、結晶粒が丸い状態で成長し、膜の構造も緻密になる。一方、(b)~(d)のように、Fe の原子の入射角度が 30~80° と大きくなるにしたがって、膜表面に入射方向に対して垂直な方向に細長い楕円形状の結晶粒子が、成長するようになる。その結果、堆積した膜の構造は、結晶粒子間に空隙をもつようになる。

この計算結果から、本研究で作製された膜を  $V_s$  でなく、スパッタ原子のエネルギー  $E_{Fe}$  に換算してみると、 $V_s$  が 300 V で 20 eV、 $V_s$  が 600~1800 V の範囲で 34~64 eV になる。したがって、 $E_{Fe}$  の値が 40 eV 程度になると、スパッタ原子は膜表面である程度拡散できるようになるため、このような楕円形に細長い粒界をもつ膜が、形成されたと考えることができる。

図5. 6 Ar ガスを使用し、 $V_s$ を変えて作製した膜表面の SEM 像

Sputtered Fe atoms

Grain

Film

Substrate

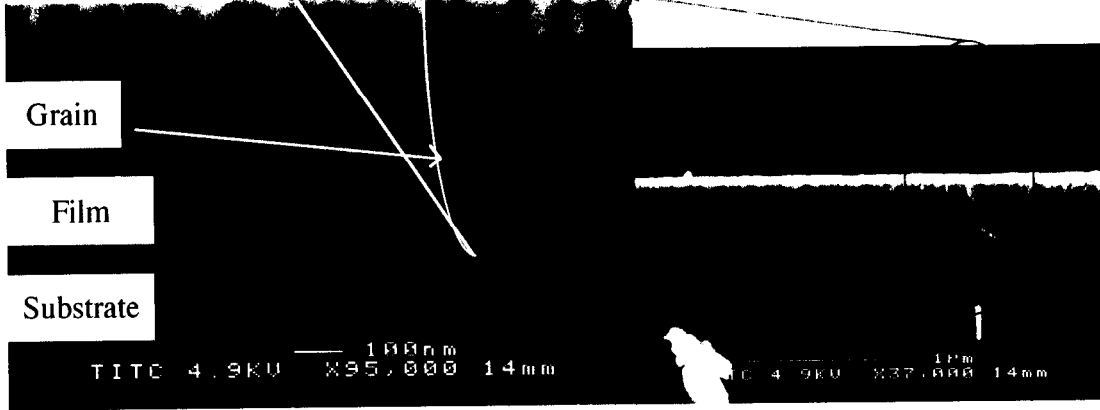
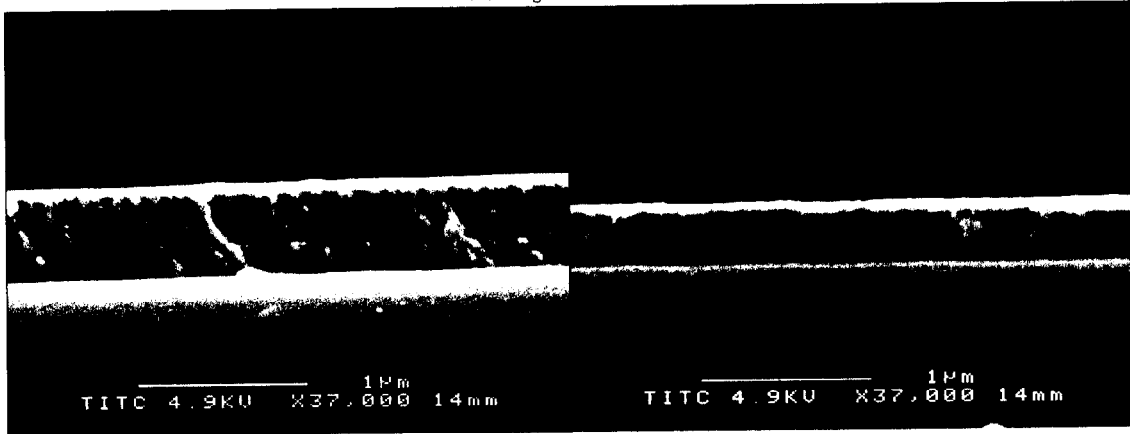
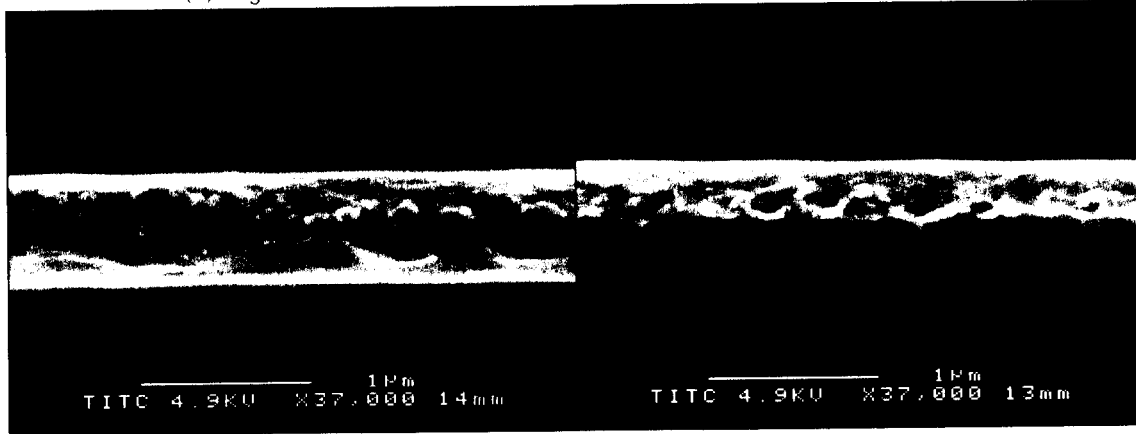
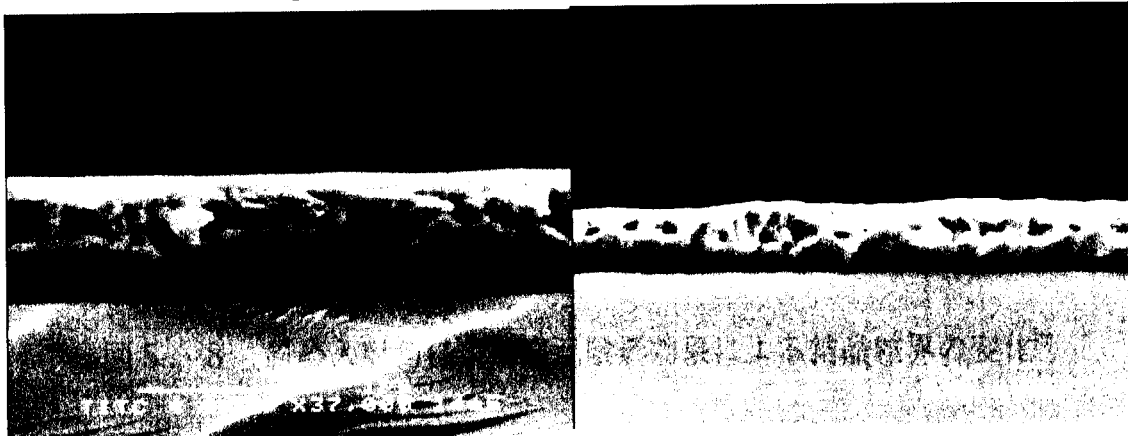
(a)  $V_s = 300$  V(b)  $V_s = 400$  V(c)  $V_s = 600$  V(d)  $V_s = 900$  V(e)  $V_s = 1200$  V(f)  $V_s = 1500$  V(g)  $V_s = 1800$  V図5.7 Ar ガスを使用し、 $V_s$ を変えて作製した膜断面の SEM 像

図5. 7に、 $V_s$ を変えて作製した膜断面のSEM像を示す。図中、スパッタ原子が基板に飛来する方法は、左斜めの方向からである。(a)の  $V_s$  が 300 V の場合、基板と膜の境界部分においては、基板への入射角度である約  $45^\circ$  程度傾いた粒界が観察され、その傾きは、膜が成長するにしたがって膜表面に対して垂直な方向に変化していった。この現象も、膜堆積粒子の斜め入射による効果と考えられる。

この現象に関しては、J. M. Nieuwenhuizen らが、膜堆積粒子が非常に低エネルギーである蒸着法を用い、Al と Pt の膜を例として調べられている。<sup>[1]</sup> その実験方法と結果を、図5. 9に示す。それによると、斜めに膜堆積粒子を入射させると、作製された膜は、(b)に示すような斜め傾いた結晶粒界が観察されることを示している。そして、その膜堆積粒子の入射角と成長する粒子の境界には、(c)に示す関係があることを、実験的に導いている。さらに、他の膜についても、(5-4)で示す実験式の関係が成立することを示している。本研究においても、 $V_s$  が 300 V の低スパッタ電圧の条件においては、 $E_{Fe}$  が低いために膜表面での拡散が盛んに行われず、このような粒界の形をもつ膜が作製された考えられる。

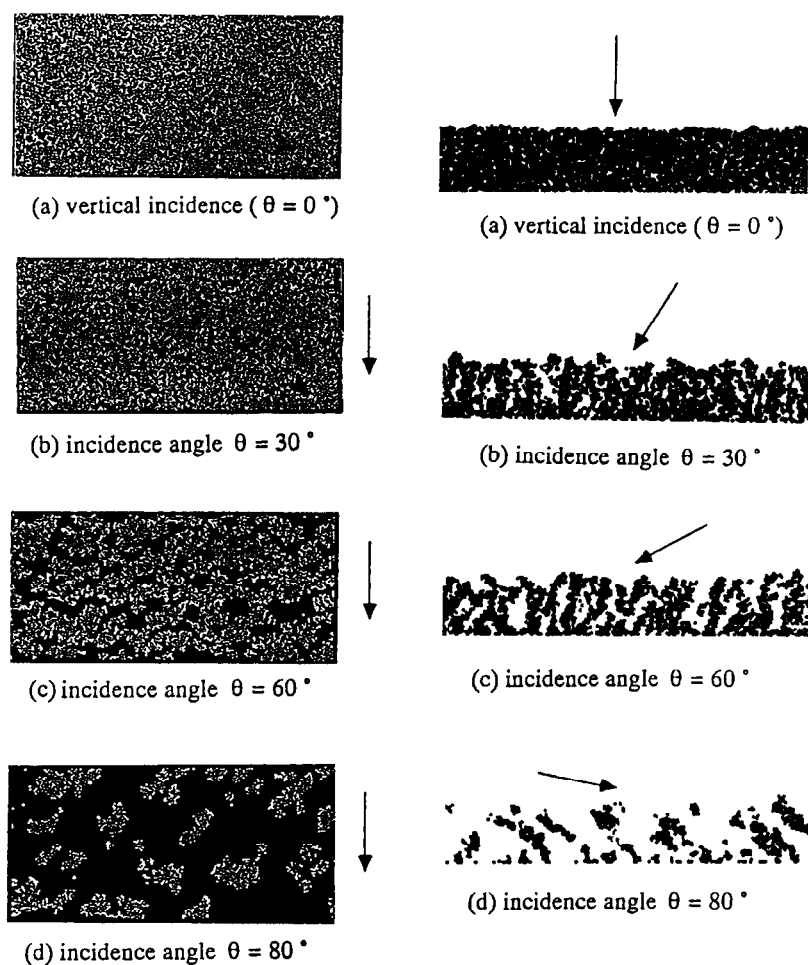
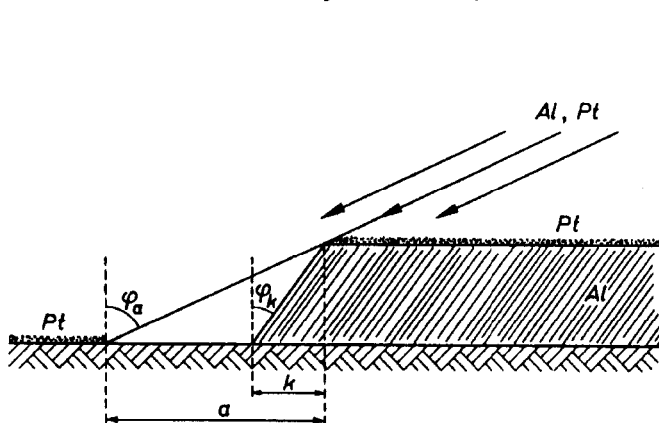


図5. 8 斜め入射角による自己陰影効果による結晶粒界の変化<sup>[3]</sup>

さらに電圧を上げ、 $V_s$ を400 Vにすると、(b)に示すように、柱状組織の幅が広くなり、 $V_s$ を600 Vまで高めると、(d)に示すように柱状組織は観察されず、球状の結晶粒子が観察されるようになる。そして、斜め入射による粒界の方向性は無くなってくる。この $V_s$ の範囲では、 $E_{Fe}$ も高いために、蒸着法で作製された膜とは違った、前述の自己陰影モデルで仮定した成長メカニズムが働いていると考えられる。そして、 $V_s$ が900 V以上の範囲では(d)~(g)に示すように、 $V_s$ が高くなるにしたがって、膜を割ったときに発生する膜面内に発生する応力のために、膜が引きちぎれて伸びた形態を示した。その伸びる長さは、 $V_s$ が高くなるにしたがって、長くなる傾向を示した。このような構造をもつ鉄膜は、 $E_{Fe}$ が50 eVの質量分離された $^{56}Fe^+$ のイオンを膜堆積に使用した方法でも、作製されており、<sup>[5]</sup> このシミュレーションから求められる $E_{Fe}$ の値は、妥当なものと考えられる。このことから、 $E_{Fe}$ が42 eV以上あれば、このような構造をもつ膜が作製されると考えてよい。

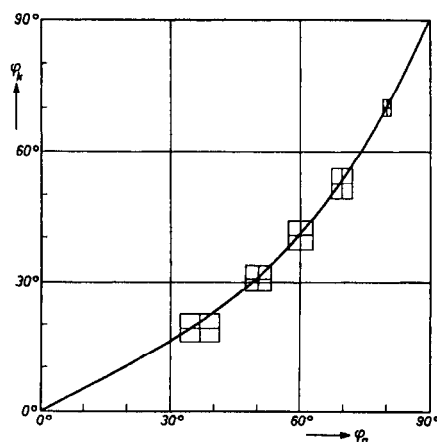
このように、膜堆積粒子のエネルギーは、膜の構造や結晶粒界の形状と密接な関係をもっており、膜の磁気特性、特に、イオンの入射角度は一軸異方性などに大きな影響を及ぼすと考えられる。



(a) 斜め入射の実験概要



(b) 膜断面のSEM写真



(c) 入射角と粒界の傾き角度の関係

$$\tan \phi_a = 2 \tan \phi_k \quad (5-4)$$

$\phi_a$ ; 堆積粒子の入射角

$\phi_k$ ; 膜の粒界の成長角

図5.9 膜堆積粒子の入射角と結晶粒界の傾き角度の関係<sup>[4]</sup>



次に、AFMによって膜表面の観察を行い、膜の表面粗さを調べた。表面の粗さを定量的に評価するために、粗さのパラメータとして、表面プロファイルの高さの算術平均をとった  $R_a$  を採用した。図5. 10に、膜表面の粗さ  $R_a$  のスパッタ電圧  $V_s$  依存性を示す。 $R_a$  は  $1 \times 1 \mu\text{m}$  の範囲で評価した。 $R_a$  は、 $V_s$  が 600 V のとき 0.7 nm の最小値を示し、 $V_s$  が 600 V 以上の範囲では、 $V_s$  が高くなるにしたがって、大きくなる傾向を示した。この  $R_a$  の最小値を示す  $V_s$  は、膜が柱状構造から変化した始めた電圧と一致していた。

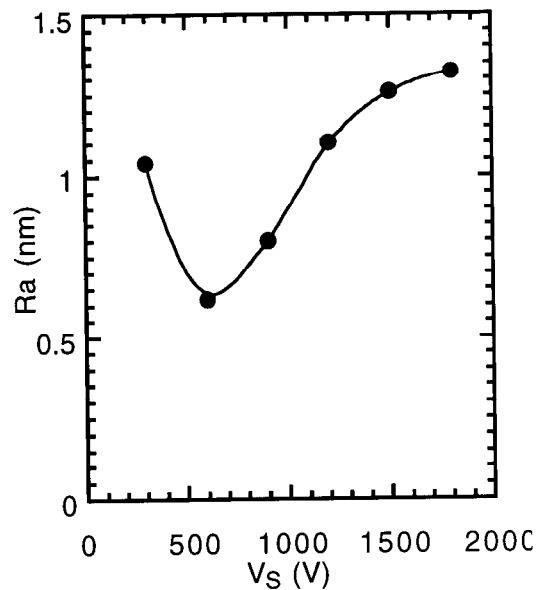


図5. 10 膜表面の粗さ  $R_a$  の  $V_s$  依存性

#### 5. 2. 4 微細構造

図5. 11に、 $V_s$  を 300~1800 V の範囲で変化させた場合のX線回折パターンを示す。作製した膜の回折パターンには、 $\alpha\text{-Fe}$  の(110)面と(200)面の回折ピークが観測された。斜めの粒界をもつ  $V_s$  が 300 V で作製した膜は、最もシャープな回折ピークを示した。一方、 $V_s$  が 600 V 以上では、(200)面のピーク強度は  $V_s$  の増加とともに減少し、(110)面のピーク強度は 1200 V から 1500 V の範囲の  $V_s$  で最小値を示した。2 $\theta$  が 43~46° の(110)ピーク拡大図も示すが、 $V_s$  が 900 V 以上では、(110)ピークは非対称になり、どちらのピークも低角度側へシフトする、つまり、格子定数が伸びる傾向を示していた。

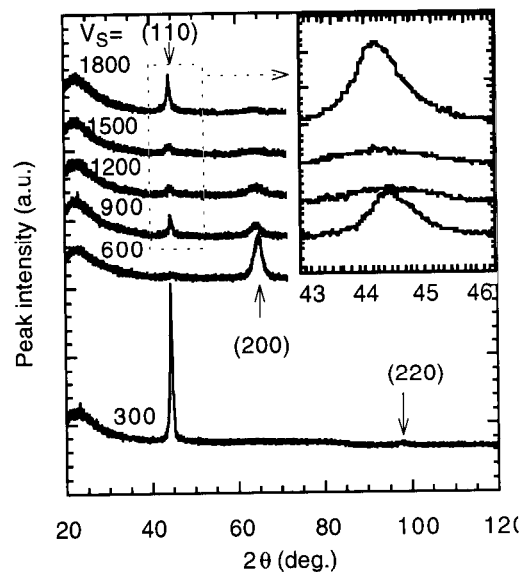


図5. 11 X線回折パターン

図5. 12に、そのX線回折から求められた格子定数  $a_0$  と(110)面と(200)面の積分強度比  $R_{(200)/(110)}$  を示す。この  $R_{(200)/(110)}$  の値を用いて、結晶配向の均一性を評価することができ、この比が1よりも小さい値になるほど、細密面である(110)

面の結晶配向の均一性に優れた膜であることを示している。

$a_0$ の値は、純鉄の  $2.86645 \text{ \AA}$  の値に比べ、1 %程度大きい値を示し、 $V_s$ が 300 V で作製した膜を除いて、 $V_s$ の上昇に比例して伸びていった。一方、 $R_{(200)/(110)}$ も、 $V_s$ の上昇とともに、単調に減少することから、 $V_s$ の上昇によって、結晶配向面が、(200)面からより細密な(110)面へ変化してくことがわかった。

次に、その(110)面のピークを使って、膜の結晶子サイズ $\langle D \rangle$ を求めた結果を、図5. 1 3に示す。 $\langle D \rangle$ は  $V_s$ の上昇によって、12 から 6.5 nm まで変化し、 $V_s$ が 1200 から 1500 V のときに最小値の 6.5 nm を示した。

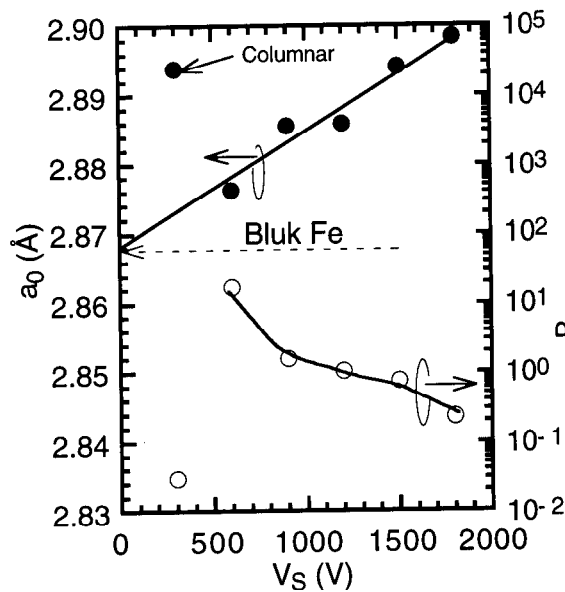


図5. 1 2  $a_0$ と  $R_{(200)/(110)}$ の  $V_s$ 依存性

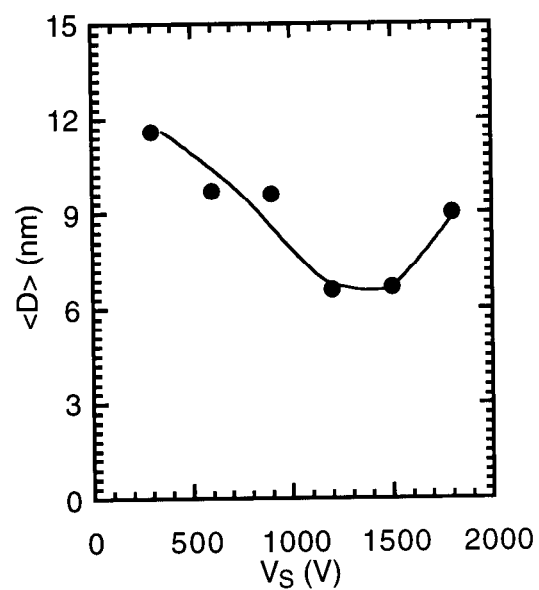


図5. 1 3  $\langle D \rangle$ の  $V_s$ 依存性

図5. 1 4に、内部応力 $\sigma$ の  $V_s$ 依存性を示す。 $\sigma$ は圧縮応力であったので、負の値とした。300 から 1500 V の範囲で、 $V_s$ が高くなるにしたがって、 $\sigma$ の大きさである絶対値 $|\sigma|$ は、0.05 から 0.15 GPa まで増加した。さらに  $V_s$ が 1800 V まで高くなると、 $|\sigma|$ は、逆に減少する傾向を示した。

一般に、高いエネルギー粒子が基板を衝撃すると、それによるアトムクピーニングの効果により、内部応力は増大する傾向があることが知られている。<sup>[6][7]</sup>

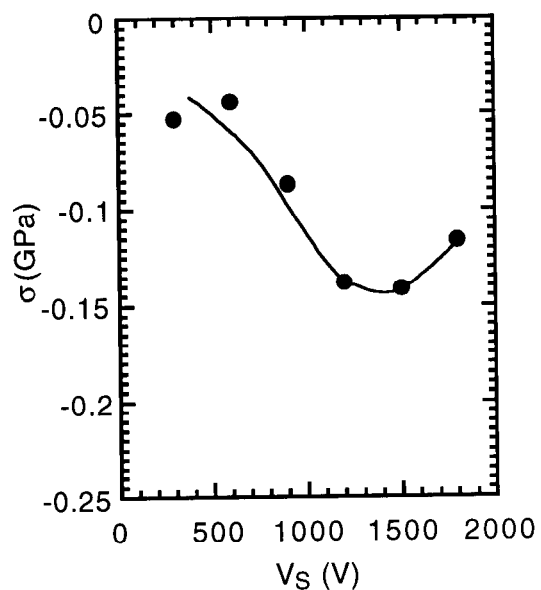


図5. 1 4 内部応力  $\sigma$ の  $V_s$ 依存性

シミュレーションの結果から、高いエネルギーをもつ粒子として反跳 Ar が挙げられる。それは、50～360 eV の範囲で変化していた。したがって、この  $\sigma$  の変化からも、 $V_s$  が増加するにしたがって、高エネルギー粒子が基板に飛来していると考えてよい。一方、この  $|\sigma|$  の変化が増加から減少に変わるときの、そのエネルギーは 250～350 eV の範囲であった。この応力の変化は、RF バイアスパッタ法を用いて作製した膜の応力の大きさが、バイアス電圧 200V 以上で急激に減少する傾向と<sup>17)</sup>、また、6 章で述べる人工的に制御された Ar イオンを膜に衝撃して作製した膜の応力の大きさが減少し始めるエネルギーの大きさも、この値とほぼ一致していた。したがって、このエネルギーは、膜の内部構造・特性を大きく変えることができる値を、示していると考えられる。

### 5. 2. 5 電気特性

膜の電気抵抗率は、膜の構造と深く関係するとともに、磁気デバイスの高周波特性を決定する非常に重要なパラメータである。図 5. 1 3 に、電気抵抗率  $\rho$  の  $V_s$  依存性を示す。 $V_s$  が 300 から 900 V の領域で、 $V_s$  が高くなると、 $\rho$  の大きさは劇的に減少し、それ以降の  $V_s$  の範囲では、 $V_s$  が高くなるにしたがって、 $\rho$  は緩やかに大きくなっていく傾向を示した。

これは、モルフォロジーで示したように、 $V_s$  が 300 V の付近では、膜は明確な柱状構造をもつ構造であるために、高い  $\rho$  を示す。一方、それ以上に  $V_s$  が高くなると、高いエネルギーをもつスパッタ原子の発生により、膜面で再結晶化が促進され、結晶粒界同士が緻密に結合し合い、粒界が整理されるようになる。そのため、電子散乱が生じる部分の数が減少し、膜の  $\rho$  は、減少したと考えられる。一方、 $V_s$  が 600 V 以上に高くなると、スパッタ原子の高エネルギー化とともに、百 eV 以上にも及ぶ、非常に高いエネルギーをもつ反跳 Ar による衝撃が加わるために、 $\rho$  が大きくなる傾向を示すと考えられる。この効果については、6 章で詳細に調べることにする。

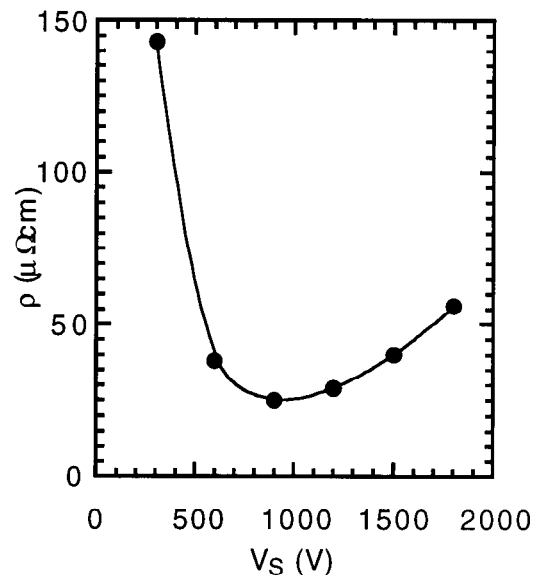


図 5. 1 5 電気抵抗率  $\rho$  の  $V_s$  依存性

## 5. 2. 6 磁気特性

図5. 16に、 $V_s$ を300~1800 Vの範囲で変化させた場合の飽和磁化  $4\pi M_s$  と保磁力  $H_c$  の関係を、図5. 17に、磁化困難軸の方向と異方性磁界  $H_k$  の関係を示す。 $V_s$ が300 Vのとき、スパッタ原子が飛来する方向と平行な方向  $D_{H//}$  が磁化困難軸となり、 $V_s$ がそれ以上ときには、垂直な方向  $D_{H\perp}$  が磁化困難軸となった。 $H_c$ は、その磁化困難軸方向で測定した値である。この方向に困難軸が形成されたのは、モルフォロジーで述べたように、スパッタ原子の斜め入射による形状磁気異方性のためと考えられる。すなわち、 $V_s$ が300 Vのときに、膜はスパッタ原子が入射する方向に傾いた柱状の構造をもつために、その方向が困難軸となるからである。一方、 $V_s$ が600 V以上のときには、膜は柱状の構造が膜面に垂直になり、柱状の結晶粒は入射方向に傾かなくなるが、今度は、膜表面に観察される結晶粒子の形状が、スパッタ原子が入射する方向に垂直に細長くなる。そのために、その  $V_s$  の範囲では、スパッタ原子が入射する方向に対して垂直な方向に、磁化困難軸が形成されたと考えられる。

$4\pi M_s$ は、 $V_s$ が300 Vのとき、バルクの純鉄の値である21.5 kGに比べ67%の14.5 kGの最小値を示したが、それ以外の600~1800 Vの範囲では、バルクの純鉄と同等の値を示した。この変化は、図5. 5の膜密度の関係とよく対応し、 $V_s$ が300 Vの場合、その膜密度は6 kg/m<sup>3</sup>と、バルクの7.8746 kg/m<sup>3</sup>に比べ76%の値を示したことで、 $4\pi M_s$ の減少をよく説明することができる。

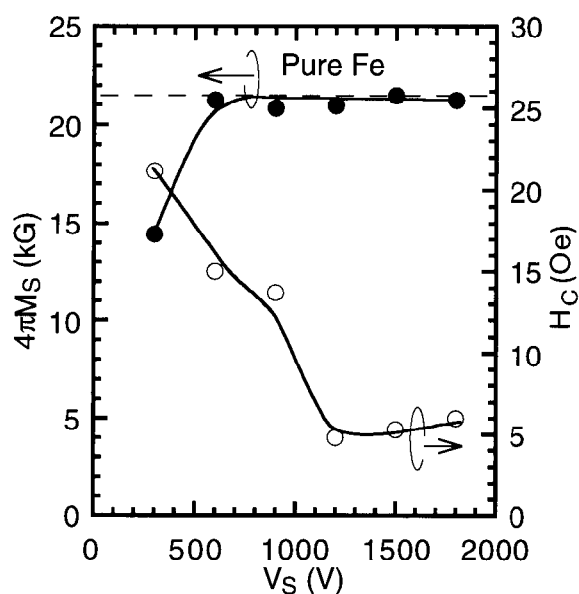


図5. 16 飽和磁化  $4\pi M_s$  と保磁力  $H_c$  の  $V_s$  依存性

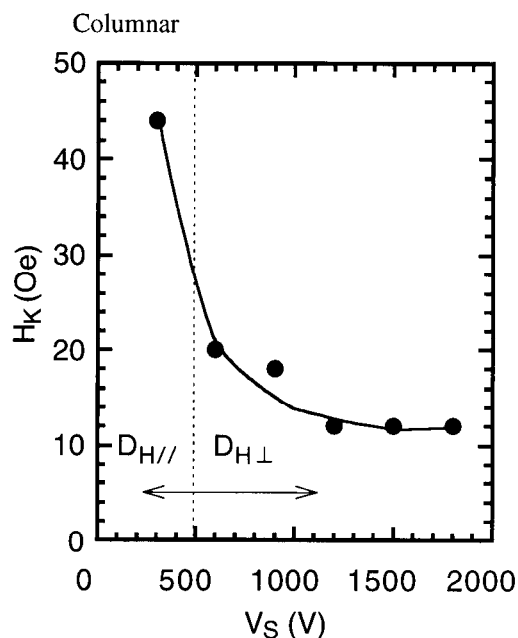


図5. 17 磁化困難軸の方向と異方性磁界  $H_k$  の  $V_s$  依存性

したがって、 $V_s$ が300 Vの低スパッタ電圧の条件では、基板に飛来するスパッタ原子のエネルギーは約20 eVと低いために、堆積粒子が各結晶粒子の影響を受けて不規則に成長した結果、膜密度の低い柱状組織 (Structure Zone ModelのZone -1~T) が発生し、膜の $4\pi M_s$ は減少したと考えることができる。

一方、 $H_c$ は $V_s$ が300~1200 Vの範囲で、 $V_s$ の増加とともに5から72 Oeまで単調に減少し、 $V_s$ がそれ以上の値になると、 $H_c$ は少し増加する傾向があった。このように堆積粒子が高いエネルギーをもつ状態で、作製された膜は、緻密であるとともに、結晶配向など膜の均一性にも優れ、また、結晶子サイズも小さくなるために、 $H_c$ は減少したと考えられる。

$H_k$ に関しても、 $H_c$ と同様に、膜の構造が柱状である $V_s$ が300 Vで、その値は45 Oeと大きな値を示すが、その膜の構造も変化する $V_s$ が600~1200 Vの範囲で、 $V_s$ が増加するにしたがって、20 Oe以下の値に減少する傾向を示した。そして、 $V_s$ が1200 V以上で、 $H_k$ は12 Oeの一定値を示した。

このように、イオンビームスパッタ法において、そのスパッタ条件を決定する間接的膜作製パラメータの1つである $V_s$ を、300~1800 Vの範囲で変化させることで、間接的膜作製パラメータであるFeスパッタ原子のエネルギーを、20~64 eVの範囲で、また、スパッタ原子1個に対して、約10%程度存在する反跳Arのエネルギーも、50~350 eVの範囲で、可変することができた。そして、それらの膜堆積粒子のエネルギー変化が、作製された膜の構造・特性を大きく変えたと考えられる。この結果から、作製される鉄薄膜の軟磁気特性は、堆積粒子のエネルギーが高い方が、優れることが示された。

### 5. 2. 7 まとめ

一般に、スパッタガスとしてよく用いられるFeと同程度の質量数をもつArをスパッタガスとして用いた、オンビームスパッタ法にて、鉄薄膜を作製し、膜堆積中のFeスパッタ原子と反跳Arのエネルギーと数量を調べ、作製された膜の構造と特性を評価した。その結果、スパッタ電圧を高くするにしたがって、スパッタ原子のエネルギーは、緩やかに上昇するのに対して、反跳Arのエネルギーは急激に上昇し、その値は数百 eV までに達した。そのため、作製された膜は、その膜堆積粒子の大部分を占めるスパッタ原子の高エネルギー化と、非常に高いエネルギーをもつ反跳Arによる膜への衝撃によって、その構造が大きく変化すると同時に、その電気・磁気特性も変化した。このとき、 $4\pi M_s$ がバルクの純鉄と同程度の値をもち、 $H_c$ が最小になったのは、Feスパッタ原子の平均エネルギーが43 eVで、反跳Arの平均エネルギーが約260 eVの $V_s$ が1200 Vのときであった。

このように、高いエネルギーをもつFeスパッタ原子やArイオンによる膜への衝撃は、膜表面での、スパッタ原子の拡散による効果のために、膜は細密面

で均一に堆積するために、緻密な構造を示すと考えられる。そのために、作製された膜は、大きな飽和磁化を示すとともに、大きな粒界による強い磁壁のピン止め効果が発生することはないため、優れた軟磁気特性を示すことができたと考えられる。

一方、この実験においては、 $V_s$  の変化により膜の堆積速度も大きく変化した。そのため、ここで述べた膜と構造と特性の変化が、純粹に膜堆積粒子のエネルギーによるものなのかどうかを、厳密に検討する必要がある。そこで次に、堆積速度が膜の構造・特性に及ぼす影響について調べる。

### 5. 3 堆積速度が膜の構造・特性に及ぼす影響

前節で述べたように、スパッタ電圧が変化することにより、当然、堆積速度も変わる。そのため、スパッタ電圧を 300~1800 V と広範囲に変化させると膜の堆積速度は、0.009 から 0.036 nm/sec と約 4 倍近く変わった。したがって、膜の構造・特性の変化が、 $V_s$  による基板へ飛来する粒子のエネルギーによるものなのか、あるいは、堆積速度による影響も含んでいるのか、それを明らかにする必要があると考えられる。そこで本節では、イオンビームスパッタ法のイオン源のビーム電圧と電流が独立に制御できる特長を生かして、今度は、イオンビームの電圧を一定にした状態で、ビーム電流を変化させることで、堆積速度を変えるとききの膜の構造・特性の変化について調べることにした。

#### 5. 3. 1 スパッタ加速電圧と堆積速度

図 5. 18 に、スパッタ電圧  $V_s$  を 1200 V に固定し、スパッタ用イオン源の引き出し電流  $I_s$  を 5~75 mA の範囲で変化させた場合の  $I_s$  と堆積速度  $R_D$  の関係を示す。 $I_s$  の範囲は、イオン源のプラズマ室の放電に必要な最低の電流値とイオン源の熱的な安定性を考慮して、この範囲に設定した。その結果、 $R_D$  は  $I_s$  に比例して 0.0028~0.054 nm/sec の範囲で大きくなり、約 14 倍の  $R_D$  の変化が得られた。このとき、 $R_D$  が小さいと、スパッタガス雰囲気の影響を受けるために、その境界を見積もる必要があると考えられた。

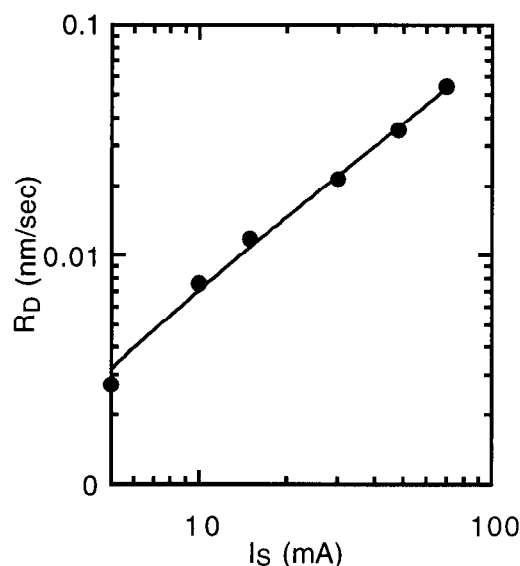


図 5. 18 スパッタ用イオン源の引き出し電流  $I_s$  と堆積速度  $R_D$  の関係

3. 4. 4の「雰囲気雰囲気ガスの基板への衝撃密度」から、 $V_s$ が1200 V、 $I_s$ が50mAのときの堆積速度を基準とし、そのときのスパッタ原子のとの比率 $R_A$ を1として表せば、スパッタガスによる衝撃密度を、その $R_A$ を基準として表せば、12.2の大きさになる。したがって、膜はかなりの頻度でスパッタガスから熱エネルギー程度の衝突を受けていることになる。同様に、水分などを含む残留ガスの衝撃密度もその $R_A$ との比率で示せば、図3. 23より、0.2 (20%)の大きさになる。この結果から、堆積速度が、基準としたものの約5分の1に近くまで小さくなるときには、反応性に富む水や酸素・窒素などの残留ガスの取り込みによる影響が無視できなくなると考えられる。つまり、図5. 18の関係から、 $I_s$ が10 mA以下の条件で膜を作製する場合、膜中に水などの反応性に富む不純物が多く含まれる可能性が、非常に高くなることを示している。

### 5. 3. 2 微細構造

図5. 19に、X線回折によって求められた微細構造に関するパラメータである格子定数 $a_0$ と(110)と(200)面の積分強度比 $R_{(200)/(110)}$ 、及び、結晶子サイズ $\langle D \rangle$ の $I_s$ 依存性を示す。 $a_0$ 、 $R_{(200)/(110)}$ と $\langle D \rangle$ のどのパラメータも、 $I_s$ が15 mA以下の範囲では、 $I_s$ が増加するにしたがって、それらの値は徐々に減少する傾向を示すが、それ以上の $I_s$ の範囲では、一定の値を示した。そのときの、それらの一定の値の大きさは、それぞれ、図中に波線で示す2.859 Å、1.04、6.6 nmであった。

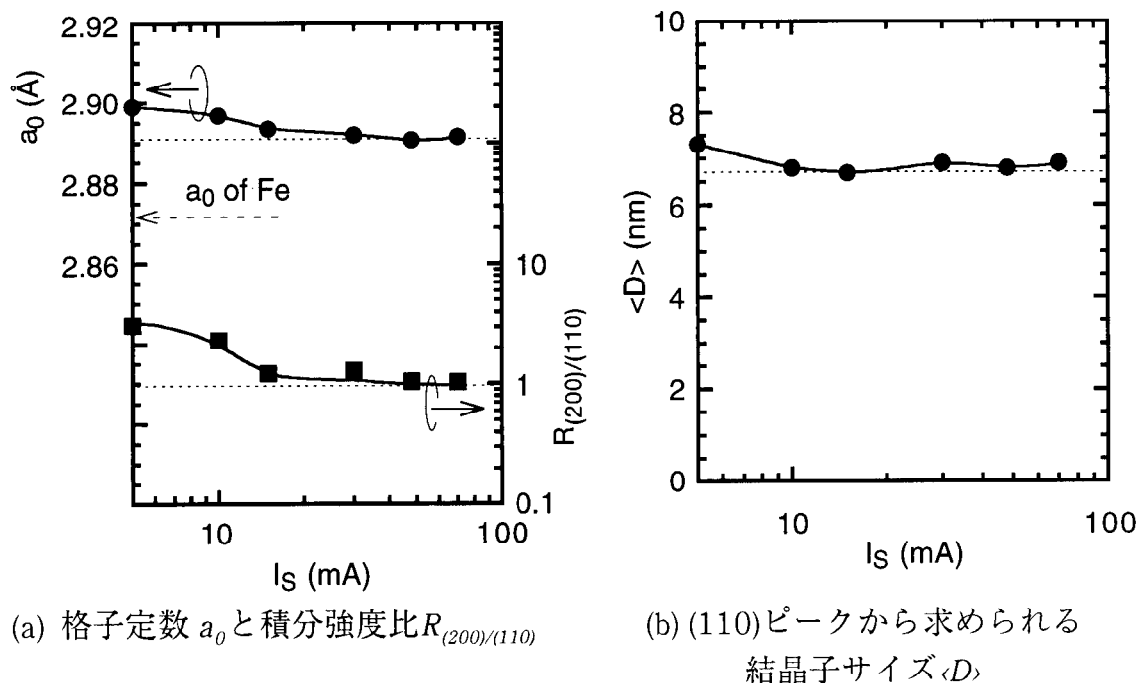
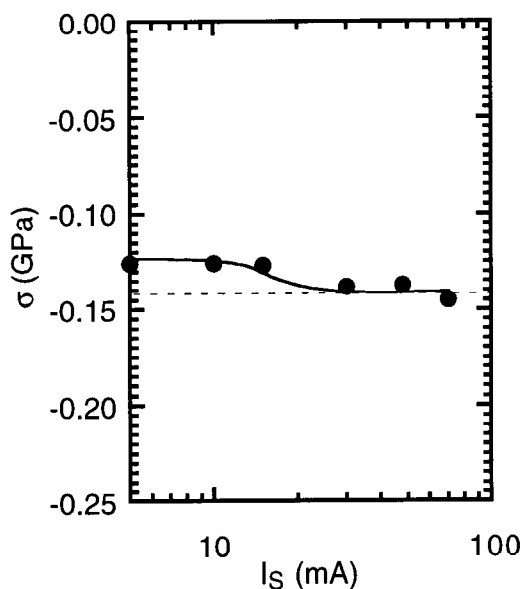
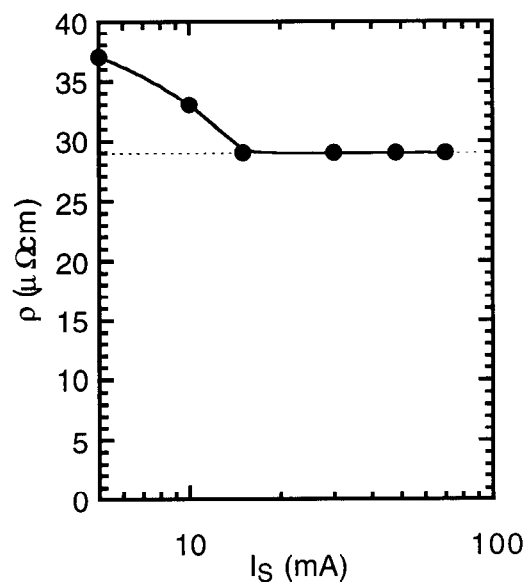


図5. 19 微細構造に関するパラメータの  $I_s$  依存性

## 5.3.3 応力と電気特性

次に、内部応力  $\sigma$  と電気抵抗率  $\rho$  の  $I_s$  依存性を、図 5.20 と 21 に示す。 $\sigma$  は、圧縮応力であったので負の値とした。この場合も、微細構造のときと同様に、 $I_s$  が 15 mA 以下の範囲で、 $I_s$  が増加するにしたがって、 $\sigma$  と  $\rho$  は徐々に減少し、それ以上の  $I_s$  で一定の値を示した。そのときの値は、 $\sigma$  が -0.14 GPa、 $\rho$  は  $29 \mu\Omega\text{cm}$  であった。

図 5.20 内部応力  $\sigma$  の  $I_s$  依存性図 5.21 電気抵抗率  $\rho$  の  $I_s$  依存性

## 5.3.4 磁気特性

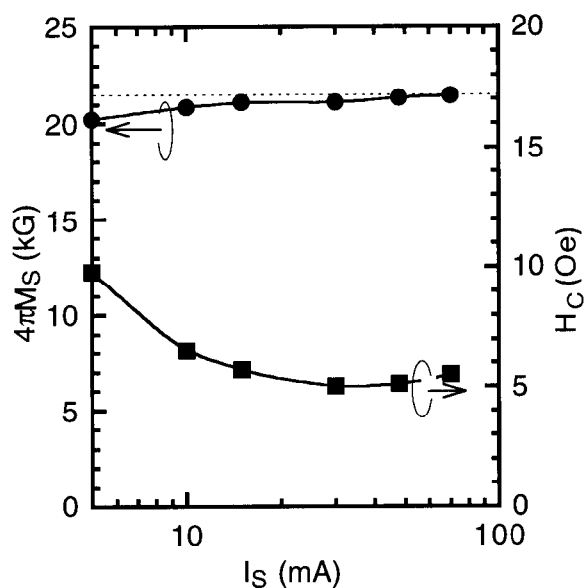
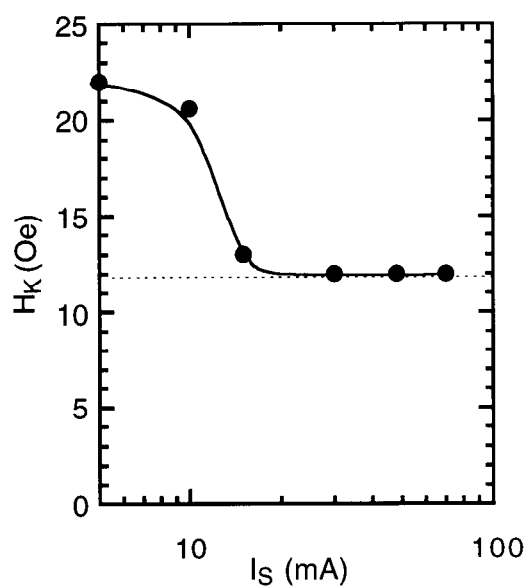
(a)  $4\pi M_s$  と  $H_C$ (b)  $H_K$ 図 5.22 磁気特性の  $I_s$  依存性



図 5. 2 2 に、磁気特性の  $I_s$  依存性に示す。この場合も、 $I_s$  が 15 mA 以下の範囲で、 $4\pi M_s$ 、 $H_c$  と  $H_k$  の磁気特性は変化した。その範囲では、 $I_s$  が増加するにしたがって、 $4\pi M_s$  は増加し、 $H_c$  と  $H_k$  は減少する傾向があった。そして、 $I_s$  が 15 mA 以上では、 $4\pi M_s$ 、 $H_c$  と  $H_k$  は、それぞれ 21.5 kG、4.8 Oe と 12 Oe の一定の値を示した。以上のことから、 $I_s$  が 15 mA 以下の遅い堆積速度の条件のもとで、膜を作製する場合、膜の軟磁気特性は劣化する傾向があることがわかった。

### 5. 3. 5 まとめ

本実験装置において、 $I_s$  が 15 mA 以上の条件、つまり、堆積速度が 0.012 nm/sec 以上あれば、作製される膜特性には、変化がないことがわかった。

したがって、前節のスパッタ電圧を変化させる場合、 $V_s$  が 300 V と非常に低い条件の場合、 $R_d$  は 0.0092 nm/sec とその境界値を下回るため、膜堆積粒子のエネルギーの減少による変化とともに、残留ガス中の不純物による影響も加わり、膜の特性が不連続に変化し、他の条件に比べて、著しく軟磁気特性に劣る膜が作製されたと考えられる。そして、それ以外の  $V_s$  が 600 V 以上の場合、スパッタ電圧を高くすることで、膜堆積粒子のエネルギーが高くなり、作製される膜の構造・特性が変化したことが示された。そして、そのエネルギーが高くなるほど、鉄薄膜の軟磁気特性が改善する傾向が示された。

この結果は、これ以降の、実験パラメータを変化させる場合にも非常に重要になってくる。

### 5. 4 スパッタガスの種類が膜の構造・特性に及ぼす影響

図5. 23に、本研究で使⽤したターゲット原子であるFeと、スパッタガスとして使⽤した原子の関係を⽰す。⼀般に、スパッタガスとしては、資源的にも豊⽬でコスト的にも安価である不活性ガスのArが、よく⽤いられる。そのArは、ターゲット原子のFeと原子の閉核の構造がよく似ているために、3d軌道をもつKrや、さらに、4d軌道をもつXeに⽐べて原子半径はFe原子に近いために、Fe膜中に取り込まれやすいと考えられる。

⽅、4章スパッタシミュレーションの理論で述べたように、スパッタ現象の基になるイオンと原子の衝突現象において、イオンからのエネルギーの伝搬の⼤きさは、⽅程式(4-15)式に⽰すように、ターゲット原子の質量数と⼊射イオンの質量数を、引数として含んでいる。この式によれば、Arの質量数は、Fe原子より軽いが、KrやXeに⽐べて近いために、エネルギー伝搬の効率がよいと考えられる。そのために、スパッタガスの種類、つまり、質量数を変えることで、ターゲットで発⽣するスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーの値も変化し、それによって作製される膜の特性・構造も変わると考えられる。

また、ターゲット原子のFeより重い質量数をもつ不活性ガスであるKrとXeを、スパッタガスとして⽤いることで、ターゲットで反射する反跳イオンの数を減少させることができると考えられる。

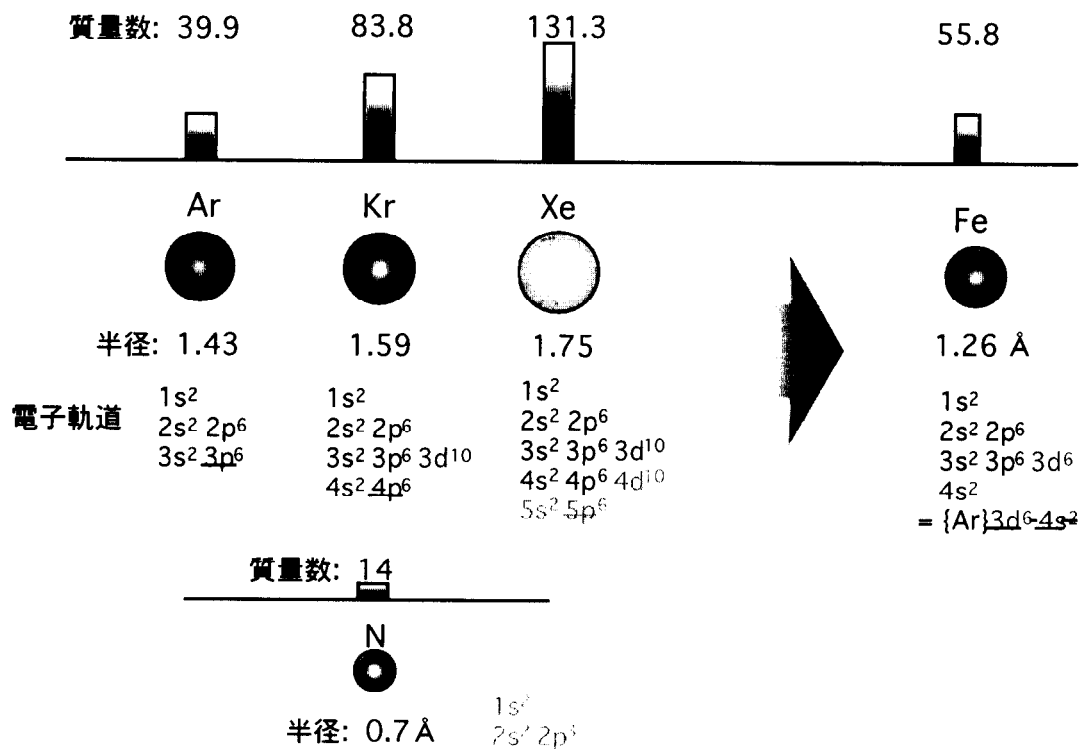


図5. 23 ターゲット原子であるFeとスパッタガスの関係

そこで、それらの効果を調べるために、本節においては、質量数の異なる不活性ガスである Ar、Kr と Xe をスパッタガスとして用いたイオンビームスパッタ法で、鉄薄膜を作製し、作製される膜の構造・特性を調べる。そして、スパッタガスの種類と直接的膜作製パラメータである膜堆積粒子のエネルギーの関係を明確にするとともに、それが、作製された膜の構造・特性に及ぼす影響を明らかにする。

本研究で、使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源と基板の配置の概略図を、図 5. 24 と 25 に示す。基本的には 5 章 2 節のスパッタガスとして Ar を用いた実験と同じ構成で、純度 99.9 % の鉄ターゲット面の中心からの法線とイオンビームのなす角度を  $45^\circ$  に設定し、スパッタリングを行った。基板は、パイレックスガラスを使用し、スパッタ原子が  $45^\circ$  の入射角で基板に到達するように配置した。スパッタガスとして、純度 99.995 の Kr と純度 99.995 の Xe ガスを使用した。チャンバーは、残留ガス圧力が  $6 \times 10^{-5}$  Pa になるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源に、Kr または Xe ガスを 2 sccm 導入した。その結果、ガス分圧は、それぞれ 3.5 と 4.8 mPa になった。イオン引き出し電流  $I_s$  は 50 mA で固定し、スパッタ電圧  $V_s$  は、作製する膜の構造・特性が膜堆積速度に依存しないと考えられる 900 から 1800 V の範囲で可変した。

表 5. 3 イオンビームスパッタによる作製条件

|                   |            |                       |
|-------------------|------------|-----------------------|
| イオン加速電圧 $V_s$ :   | 900~1800 V |                       |
| イオン引き出し電流 $I_s$ : | 50 mA      |                       |
| 各導入ガス流量:          | 2 sccm     |                       |
| ガス分圧:             | Kr ガス      | 3.5 mPa               |
|                   | Xe ガス      | 4.8 mPa               |
| 平均自由行程:           | Kr ガス      | 293 (Fe), 169 (Kr) cm |
|                   | Xe ガス      | 173 (Fe), 83 (Xe) cm  |
| イオンビーム引き出し口径:     | 2.5 cm     |                       |
| イオン源引き出しグリッドと     |            |                       |
| ターゲット面の中心間距離:     | 18 cm      |                       |
| ターゲット面の中心と基板距離:   | 15 cm      |                       |
| 膜厚:               | 300~400 nm |                       |

この作製条件の膜堆積室の真空度から平均自由行程を求めると、分子半径の最も大きい Xe ガス同士でも 80 cm もあるため、基板ターゲット間距離の 15 cm に比べ遙かに大きい。したがって、この状態では、ターゲットで発生した Fe スパッタ原子や反跳イオンは、途中スパッタガスと散乱することなく、基板に到達していると考えることができる。

## 5. 4. 1 スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度

図5. 24と25に、本実験でのイオン源、ターゲットと基板の位置関係と、モンテカルロシミュレーションにより求められた、各種ガスの反跳イオンとFeスパッタ原子のターゲット角度に対するエネルギー分布を示す。参考のために、前節のスパッタガスとしてArを用いた場合も示す。シミュレーションの計算は10000回行い、基板の角度 $\theta_s$ は、図に示すようにターゲット面の法線と基板とのなす角度とした。ここで、(a)は黒い点が1つのスパッタガスであるAr、Kr、あるいは、Xe原子を、(b)はFeスパッタ原子を表している。

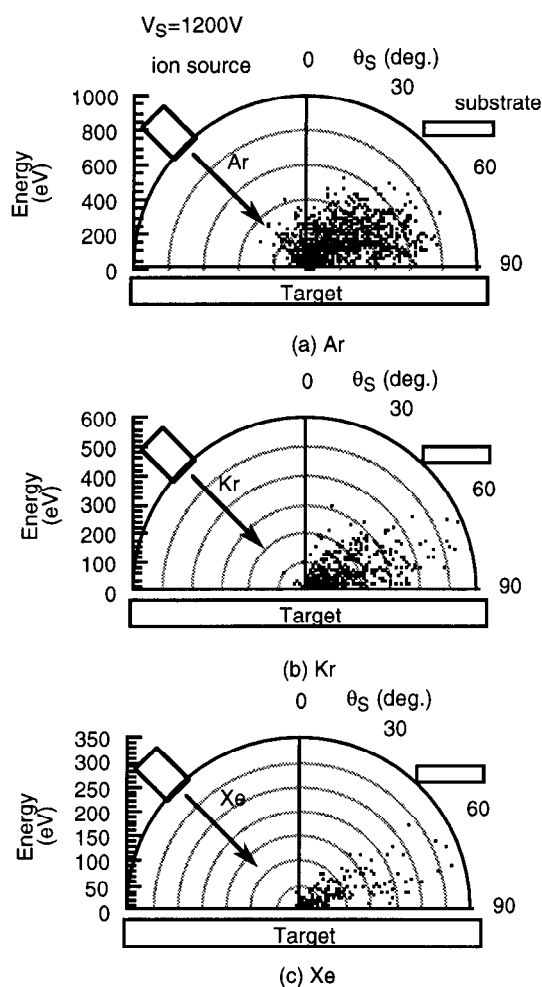


図5. 24 反跳 Ar、Kr と Xe のエネルギー分布

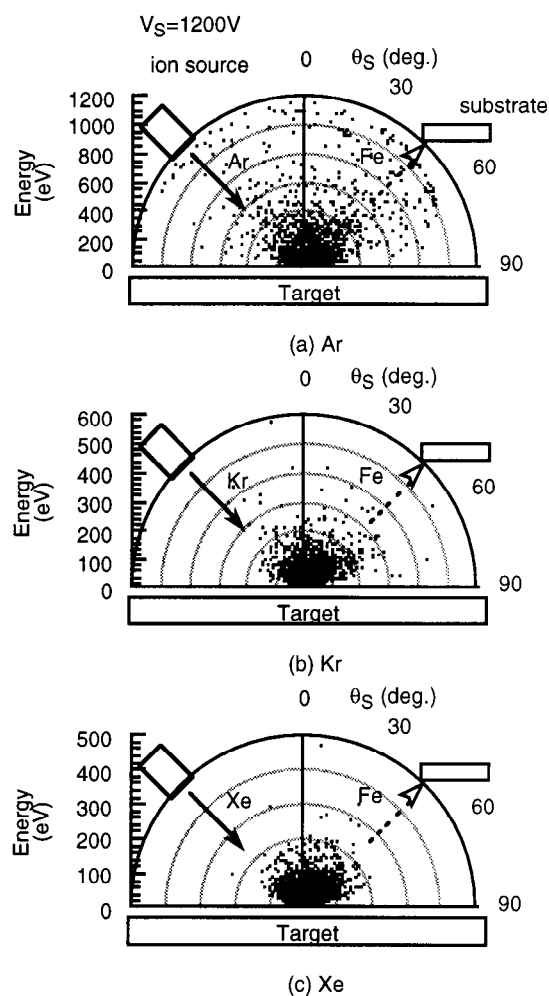


図5. 25 Fe スパッタ原子のエネルギー分布

反跳イオンに関して、各種ガスの質量数の違いが、その分布に大きな影響を与えていることがわかる。すなわち、スパッタガスが軽いArの(a)場合は、約800 eVにも達する高いエネルギーをもつイオンが、基板を衝撃している。そして、スパッタガスの質量数が増すにしたがって、最高のエネルギー値もKrで約

600 eV、Xeで300 eVと大きく減少し、その数も劇的に少なくなっていることがわかる。このように反跳イオンのエネルギーは、スパッタガスの質量数が増すにしたがって、減少する傾向が示された。また、それは、イオンの入射角の影響を強く受け、ターゲットで反射する斜めの方向に多く分布していた。そして、スパッタガスの質量数が増すにしたがって、その分布は、ターゲット面に近い方向に、つまり、 $\theta_s$ の大きな方向へ変化していく傾向が示された。

一方、Feスパッタ原子に関して、スパッタガスがArの(a)場合は、約1200 eVにも達する高いエネルギーのFeスパッタ原子が存在しているが、スパッタガスの質量数が増すにしたがって、最高のエネルギーも、Krで約600 eV、Xeで約450 eVと徐々に減少していく傾向が示された。したがって、この場合も、Feスパッタ原子のエネルギーは、スパッタガスの質量数が増すにしたがって、減少する傾向が示された。一方、そのFeスパッタ原子の分布は、反跳イオンとは異なり、スパッタガスの種類や入射イオンの角度の影響を受けず、どの場合も等方的に分布してする傾向があった。

次に、基板に飛来している反跳イオンとFeスパッタ原子のエネルギーと数量を詳細に求めるために、基板に到達しているそれらの粒子の平均エネルギーと到達比 $R_A$ を求めた。

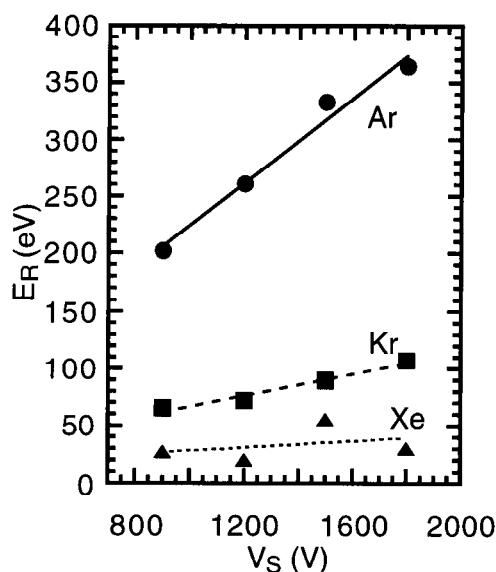


図5. 26 反跳イオンのエネルギー $E_R$ の $V_s$ 依存性

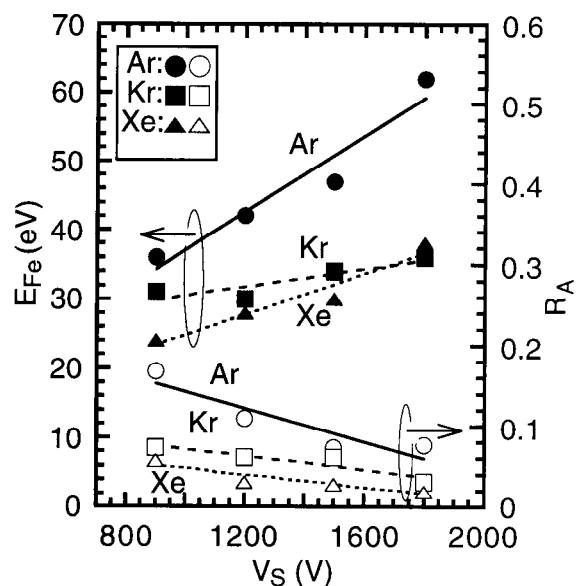


図5. 27 スパッタ原子のエネルギー $E_{Fe}$ と到達比 $R_A$ の $V_s$ 依存性

図5. 26に、 $V_s$ を変化させた場合の各種反跳イオンの平均エネルギー $E_R$ を示す。 $E_R$ は $V_s$ に比例して増加していく傾向を示した。それと同時に、Ar、KrとXeとガスの質量数が大きくなるにしたがって、 $E_R$ は小さくなっていった。特

に、Ar は、Kr と Xe に比べて非常に高い値を示していた。 $V_s$  が 900~1800 V の範囲では、Ar の  $E_R$  は 200~370 eV と、膜表面で十分再スパッタを行えるほど高いエネルギーをもっていることがわかった。一方、Kr の  $E_R$  は、65~100 eV、Xe は、25~40 eV と、それらのスパッタ原子のエネルギーとはほぼ同等な大きさを示していた。このことは、反応性スパッタのように、スパッタガスに反応性のガスとして、酸素、窒素などの軽い元素を混合して膜を作製する場合、それらの多くが高いエネルギーをもつ反跳イオンとして、基板を衝撃する可能性のあることを示している。その効果については7章で、詳細に検証する。

次に、スパッタ原子のエネルギー  $E_{Fe}$  と到達比  $R_A$  の  $V_s$  依存性を、図 5. 2 7 示す。 $E_{Fe}$  も  $V_s$  に比例して増加しているが、それらの値は、ガスの種類に依存していた。例えば、 $V_s$  が 900 V のとき、Ar で 36 eV、Kr で 30 eV、Xe で 24 eV と質量数の大きなガスを使用する程、スパッタ原子のエネルギーは小さくなる傾向を示していた。一方、 $R_A$  は、 $V_s$  が大きくなるにしたがって、単調に減少する傾向があった。これは、入射イオンのエネルギーが高くなると、イオンが固体内部深く侵入するために、放出されるスパッタ原子の数は多くなるが、逆に、ターゲット表面で反射するイオンの数は少なくなるために、 $R_A$  が減少したと考えられる。また、スパッタガスの質量数に関しては、運動量保存則から単純に、スパッタガスに質量数が大きくなるにしたがって、 $R_A$  は単調に減少していくと考えられる。各種ガスの  $R_A$  の最大値は、それぞれ Ar で 0.18(18 %)、Kr で 0.08(8 %)、Xe で 0.06(6 %)の値である。

この現象を定性的に説明する場合、衝突の際のエネルギー伝搬に関する方程式 (4-15) の以下に示す質量に関するエネルギー伝搬因子が、重要な役割を果たしていると考えられる。

$$\frac{4M_{Fe}M_{Gas}}{(M_{Fe} + M_{Gas})^2} \quad (5-4)$$

$M_{Fe}$ : Fe の質量  
 $M_{Gas}$ : ガスの質量

表 5. 4 エネルギー伝達因子の関係

| massnumber |        | $\frac{4M_{Fe}M_{Gas}}{(M_{Fe} + M_{Gas})^2}$ |
|------------|--------|-----------------------------------------------|
| Fe         | 55.847 | 1                                             |
| Ar         | 39.948 | 0.9724                                        |
| Kr         | 83.80  | 0.9599                                        |
| Xe         | 131.3  | 0.8374                                        |

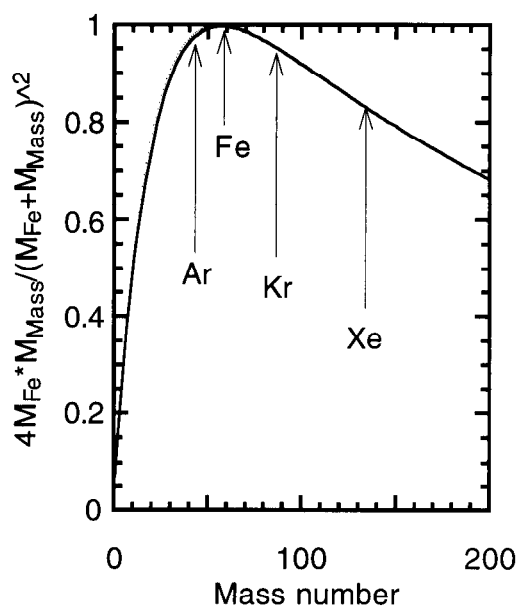


図 5. 2 8 エネルギー伝達の関係

次に、そのエネルギー伝搬因子と原子質量の関係を、表5.4と図5.28に示す。その伝達因子は、同じ質量のときに最大値1を示す。ターゲットのFeに最も質量数の近いArが、KrとXeに比べて最も大きな値をもっていることがわかる。この値が大きいほど、イオンはターゲット原子間との衝突によって、エネルギーを効率よく伝えることができる。つまり、大きなエネルギーをもつスパッタ原子を放出することができると考えられる。したがって、スパッタ電圧が同じとき、Arが、KrとXeに比べて、高いエネルギーのスパッタ原子や反跳イオンを放出できることが理解できる。

図5.29に、堆積速度  $R_D$  の  $V_s$  依存性を示す。スパッタガスとしてArを用いた場合は、高いエネルギーをもつ反跳イオンによる再スパッタの効果で、 $R_D$  は、ほぼ一定な値を示すが、KrとXeスパッタガスに関して、 $R_D$  は、 $V_s$  の増加に比例して大きくなる傾向を示した。このことは、質量数の大きな原子ほど、反跳イオンとしてターゲット外部へ放出されるエネルギーが少なく、また、重い元素ほど、ターゲット内部へ深く侵入することなく、ターゲット表面で多くの衝突現象を起こし、多くのスパッタ原子を発生できることを示している。

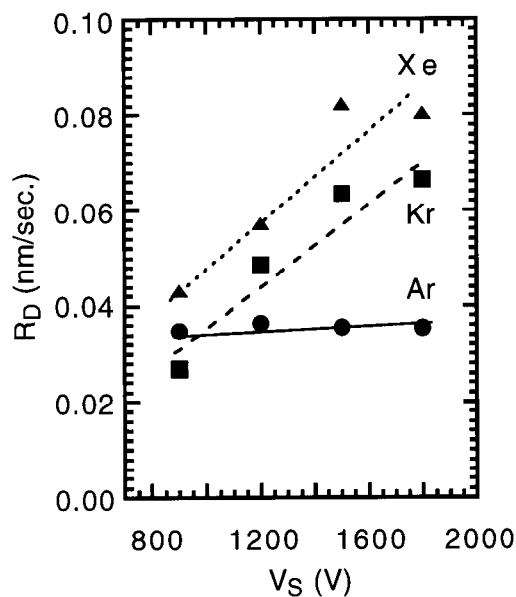


表5.5 KrとXeガスを用いた場合の  $V_s$  とスパッタ率  $S$  の関係

|    |       | $V_s$ (kV): 0.3      1      3 |      |     |
|----|-------|-------------------------------|------|-----|
| Ar | $S$ : | 1.1                           | 2    | 3.4 |
| Kr | $S$ : | 0.39                          | 0.76 | 1.4 |
| Xe | $S$ : | 0.73                          | 1.4  | 2.7 |

図5.29 堆積速度  $R_D$  の  $V_s$  依存性

表5.5に、ターゲットに垂直に入射させた場合の、KrとXeガスのスパッタ電圧とスパッタ率の関係を、参考を示しておく。<sup>[8][9]</sup> Feの場合、Arが最もスパッタ率が高い。一方、Xeを用いた場合、Krの2倍近いスパッタ率が得られている。スパッタ率は、入射した1個のイオンあたりに放出するターゲット原子の数、すなわち、スパッタ全収量である。したがって、堆積速度と異なるもので、堆積速度に角度依存性があれば、当然、その値も違ってくる。また、本研

究においては、イオンの入射角を斜め  $45^\circ$  にしてあるが、参考データでは、ターゲット面に垂直に入射させている。この違いのために、測定された膜の堆積速度と各ガスのスパッタ率の対応にずれが発生しているのかもしれない。

また、イオン源のプラズマ室においては、Ar、Kr、Xe と質量数が大きくなるにしたがって、最外殻電子は離れやすくなる。そのために、電子との衝突で電離されるイオンは2価、3価のものが多くなる。したがって、イオンからの引き出し電流が同じでも、イオンの数が減少することになる。このことも、Xe で期待したほど、堆積速度が大きくならなかった原因の一つと考えられる。

#### 5. 4. 2 組成と密度

図5. 30に、Kr を用いて作製された膜のRBS測定により求められた組成と密度の関係を示す。この分析で使った試料は、各元素のスペクトルの重なりを防ぐために、基板にSi(100)を使用し、膜厚として50～100 nm のものを使用した。検出された元素は、Fe、Kr と W であった。Fe はターゲット、Kr はスパッタガス、W はイオン源のフィラメントから発生したものである。いずれの膜も、Fe の濃度は99.9 at.%以上で、Kr と W は、両者とも約0.03 at.%以下であった。一方、Xe を用いて作製した膜に関しては、Xe は検出限界以下で、膜の組成は99.9 at.%の Fe と 0.03 at.%以下の W であった。

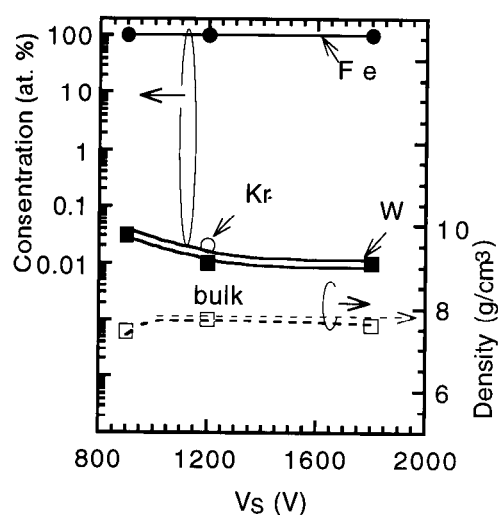


図5. 30 Kr を用いて作製された膜の組成と密度

図5. 5に示す Ar の組成分析の結果とこの結果から、スパッタガスの質量数が大きくなるほど、膜中に含まれる割合は減少していくことがわかった。これは、表5. 6に示すように Ar、Kr、Xe と質量数が大きくなるにしたがって、スパッタ原子の Fe に比べて原子半径も大きくなる。そのために、原子半径の違いが大きいほど膜中に混入しにくくなるためと考えられる。また、シミュレーションの結果から、質量数の大きいスパッタガスほど反跳イオンのエネルギーと数量の両方とも著しく減少する傾向を示す。このことも、その変化の原因の一つであると考えられる。



一方、膜密度は  $V_s$  が 900 V ではバルクの値の  $7.874 \text{ g/cm}^3$  より小さな値を示し、それ以上の  $V_s$  の範囲においては、バルクの値と同じであった。この結果は、低いスパッタ電圧、すなわち、膜堆積粒子が低いエネルギー状態の場合、膜中に空隙があることを示している。これは、スパッタガスとして Ar を用いた場合にも現れた傾向で、緻密な膜を得るためには、やはり、ある程度高いエネルギーの膜堆積粒子が必要であることを示している。

表 5. 6 ターゲット原子 Fe と Ar、Kr、Xe の半径

| 原子 (Å) | イオン  | +2   | +3   |
|--------|------|------|------|
| Fe     | 1.26 | 0.78 | 0.65 |
| Ar     | 1.43 |      |      |
| Kr     | 1.59 |      |      |
| Xe     | 1.75 |      |      |

### 5. 4. 3 モルフォロジー

図 5. 3 1 に Kr ガスを、図 5. 3 2 に Xe ガスを用いて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。両図において、(a)、(b)、(c) と (d) は  $V_s$  が、それぞれ 900、1200、1500 と 1800 V のものを示している。これらの図中、表面の SEM 像においては、スパッタ原子は、右斜め上方から基板へ飛来し、断面の SEM 像においては、スパッタ原子は、左斜め上方から基板へ飛来している状態である。

膜表面に関しては、Kr と Xe の両者とも、Fe スパッタ原子の入射方向に対して垂直な方向に、細長い楕円状の粒界が観察された。Kr の方が細長くなる傾向があった。特に、Xe の場合の  $V_s$  が低いときには、表面の所々で、直径 100 nm 程度の大きな丸い粒界が観察された。このような粒界形状の変化は、Ar で述べたように、40 eV 程度の高いエネルギーをもつスパッタ原子の自己陰影効果に基づくもので、スパッタ原子のエネルギーが小さくなるほど、スパッタ原子の膜表面での拡散が少なくなり、丸い形状の粒界が発生すると考えられる。

一方、膜断面に関しては、Kr と Xe の両者とも、 $V_s$  の変化によって類似した構造の変化を示した。 $V_s$  が 900V のとき、両者とも柱状の構造が観測されるが、その粒界は Xe の方が鮮明であった。さらに、 $V_s$  が高くなると、膜を割ったときに発生する応力によって膜が面内方向に引っ張られるために、引きちぎれ伸びた形態を示した。この変化は、Ar ガスを用いてスパッタを行った場合の、 $V_s$  が 400 から 900V の範囲の構造変化と非常によく似ていた。これは、Ar を使用したときの  $V_s$  が 900V の場合と、Kr と Xe を使用したときの  $V_s$  が 1800V の場合の基板へ飛来するスパッタ原子の平均エネルギー  $E_{Fe}$  が、約 36eV とほぼ同じ大きさであることが、その原因として考えられる。

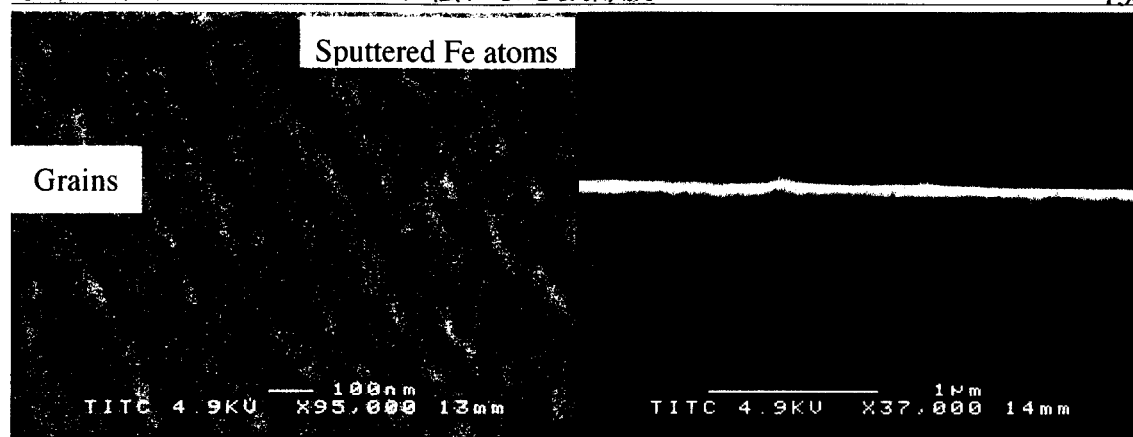
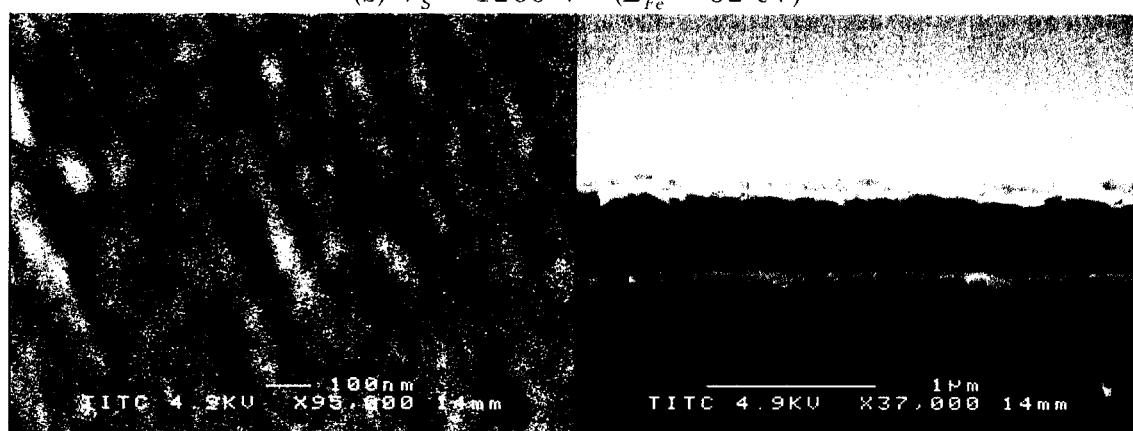
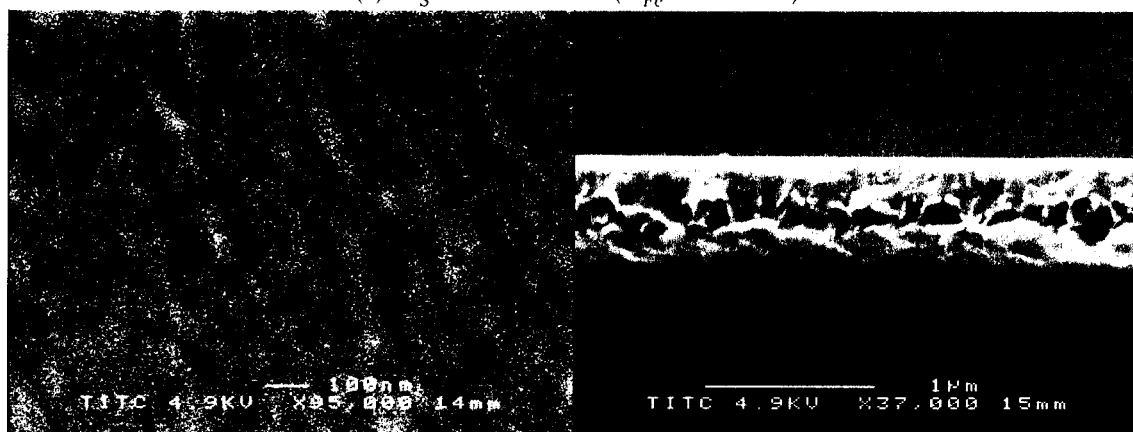
(a)  $V_s = 900$  V ( $E_{Fe} = 30$  eV)(b)  $V_s = 1200$  V ( $E_{Fe} = 32$  eV)(c)  $V_s = 1500$  V ( $E_{Fe} = 34$  eV)(d)  $V_s = 1800$  V ( $E_{Fe} = 36$  eV)

図5. 3 1 Krを用いて作製した膜の表面（左側）と断面（右側）のSEM像

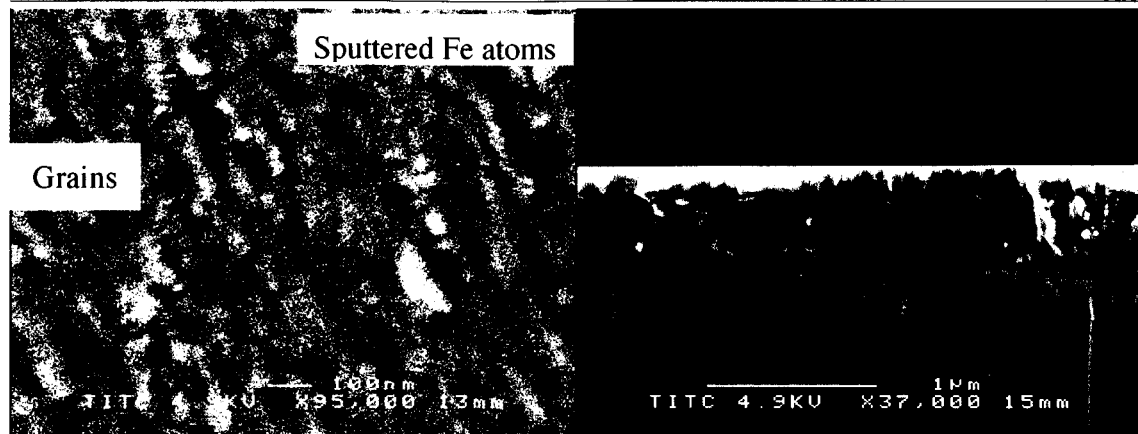
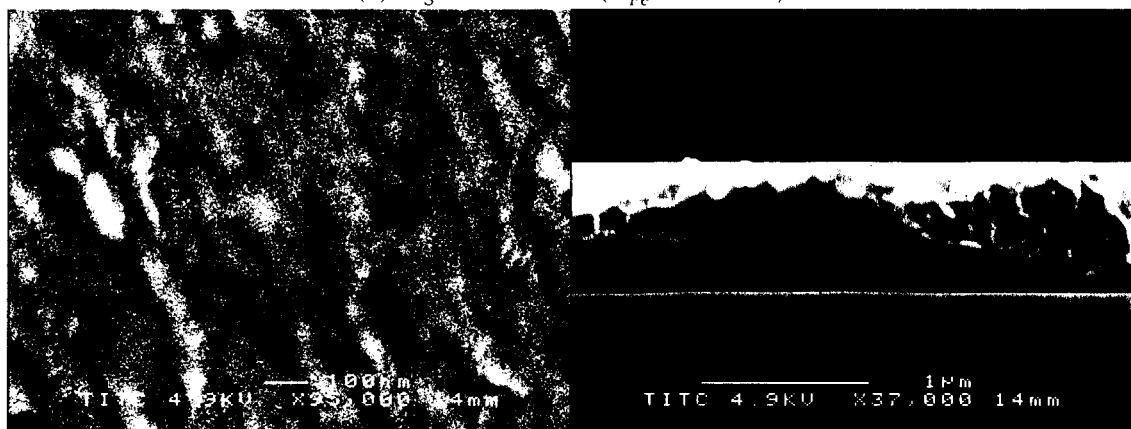
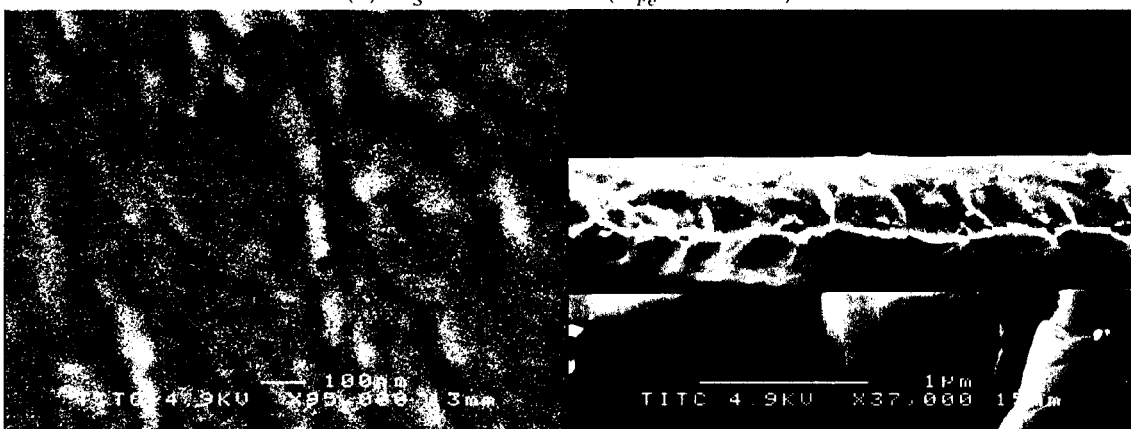
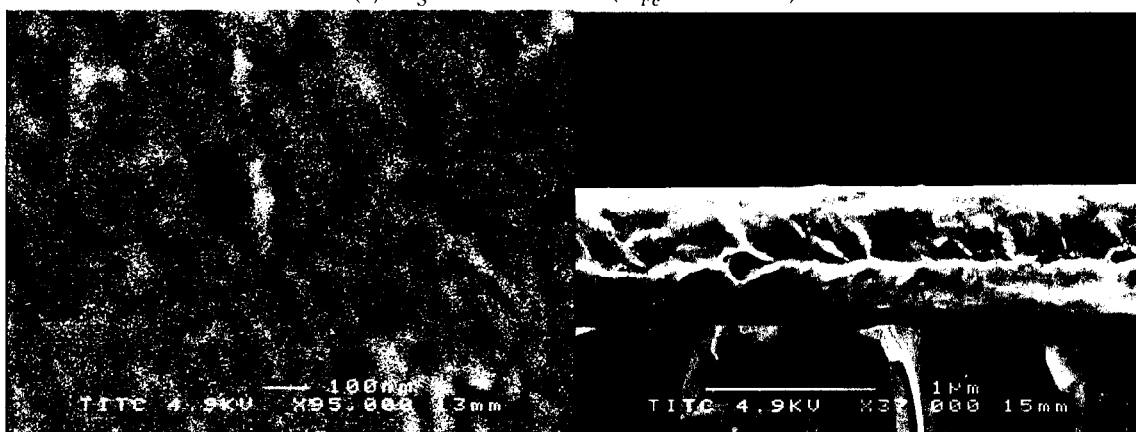
(a)  $V_s = 900 \text{ V}$  ( $E_{Fe} = 24 \text{ eV}$ )(b)  $V_s = 1200 \text{ V}$  ( $E_{Fe} = 27 \text{ eV}$ )(c)  $V_s = 1500 \text{ V}$  ( $E_{Fe} = 32 \text{ eV}$ )(d)  $V_s = 1800 \text{ V}$  ( $E_{Fe} = 36 \text{ eV}$ )

図5. 3 2 Xeを用いて作製した膜の表面（左側）と断面（右側）のSEM像

ここで、膜の構造や特性に直接的なパラメータと考えられる堆積粒子として、スパッタ原子と反跳イオンがあるが、シミュレーションの結果から、Kr と Xe に関しては反跳イオンのエネルギーと数量は小さいので、堆積粒子の影響としては、スパッタ原子のエネルギーについてのみ、考察すればよいと考えられる。

そこで、 $E_{Fe}$  と膜の構造について明確にするために、図 5. 3 3 に、 $E_{Fe}$  について並べた膜断面の SEM 像を示す。(a)～(c)は、スパッタガスとして Ar を使用した場合、(d)～(f)は、ガスとして Kr を使用した場合を示してある。

膜の構造は、 $E_{Fe}$  が大きくなるにしたがって、単調に柱状構造から、結晶粒の再結合化により各結晶粒がお互いに強く結合した状態へ変化する傾向が示された。また、スパッタガスの種類が異なるにも関わらず、(a)と(f)の  $E_{Fe}$  が共に 36eV の膜は同じ構造を示していた、このように、膜の構造を決定する因子として、膜堆積粒子のエネルギーが、非常に重要であることがわかった。

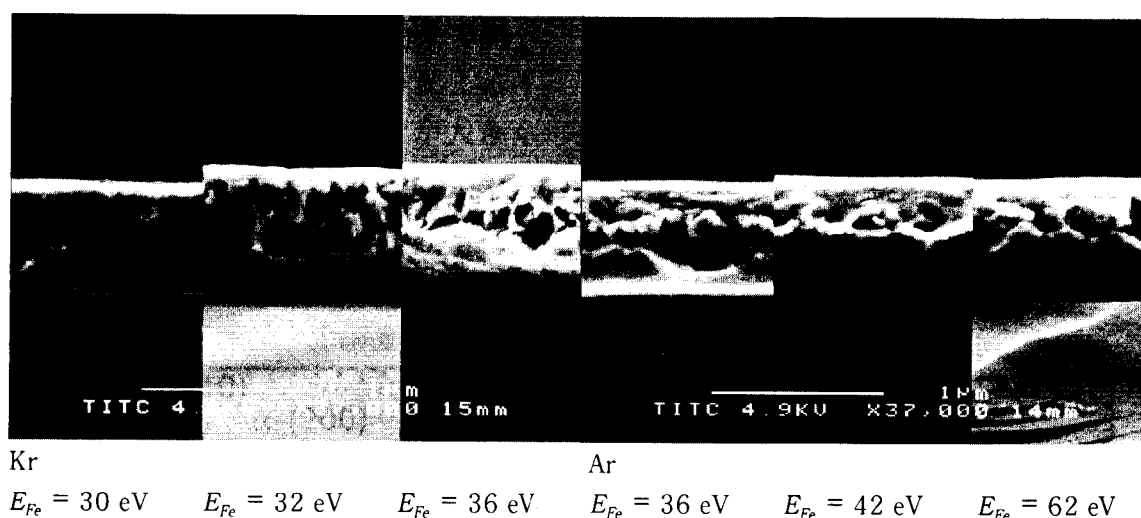


図 5. 3 3 作製された膜の断面 SEM 像の  $E_{Fe}$  依存性

図 5. 3 4 に、AFM 像から求めた膜表面の粗さのパラメータ  $Ra$  の  $V_s$  依存性を示す。 $Ra$  は  $1 \times 1 \text{ nm}$  の範囲で評価した。測定された  $Ra$  は、Kr の場合は 1.4 nm、Xe の場合は 1.9 nm と、ほぼ一定の値を示し、Xe、Kr、Ar の順の小さくなっていった。このことは、基板に飛来するスパッタ原子のエネルギーが高いほど、表面の凹凸が少ない平坦な膜が得られることを示している。その原因として、高いエネルギーをもった粒子の表面拡散（移動度）が大きいために、移動する堆積原子は、膜表面の多くの原子と接触する谷の部分に捕らえられる確率が高くなることが挙げられる。そのため、膜表面のくぼみをなくすように膜が堆積すると考えられる。

一方、 $R_a$  の  $V_s$  に対する変化を調べると、Kr と Xe の場合は、ほぼ一定の値を示しているが、Ar に関しては、 $V_s$  が高くなるにしたがって、 $R_a$  は大きくなる傾向を示していた。これは、Ar では Kr と Xe の場合とは異なり、膜堆積粒子として、数百 eV までにも達する高いエネルギーをもつ反跳 Ar を、多量に含んでいるためである。この高いエネルギーによるイオン衝撃のために、膜表面でスパッタ現象が発生した結果、表面が粗くなり、 $R_a$  が大きくなったと考えられる。この傾向は、次の章のイオン衝撃の効果で調べる 200 eV 以上のエネルギーによるイオン衝撃があるときに、 $R_a$  が大きくなる傾向とよく一致している。

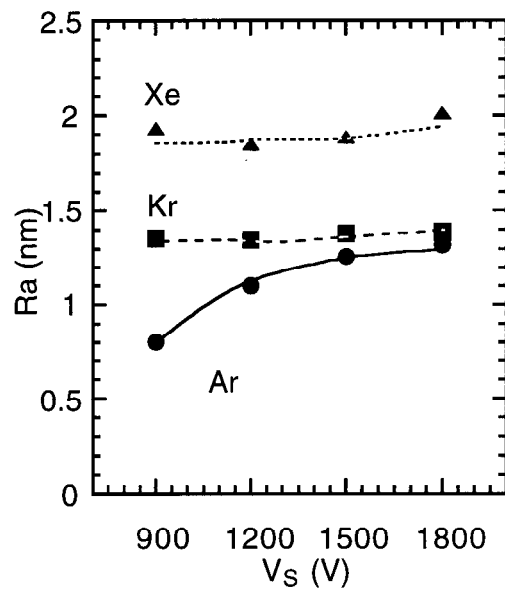


図5. 34 膜表面の粗さのパラメータ  $R_a$  の  $V_s$  依存性

#### 5. 4. 4 微細構造

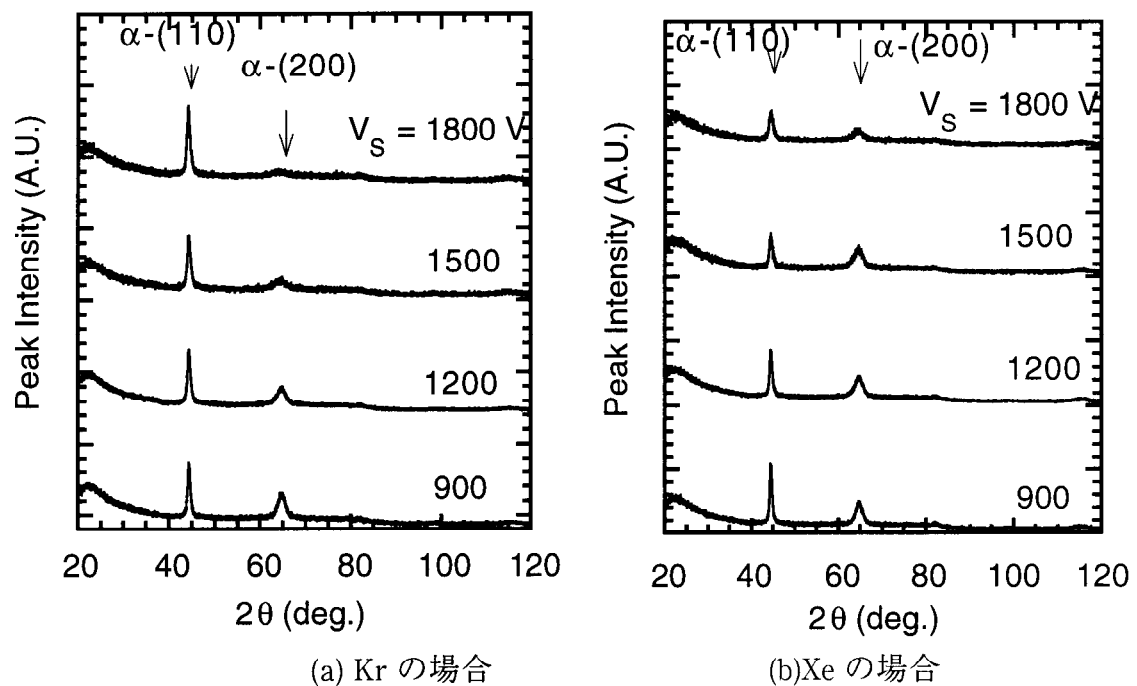


図5. 35 作製された膜の X 線回折パターン

図5. 35に、 $V_s$ を900～1800 Vの範囲で変化させた場合のX線回折パターンを示す。(a)と(b)は、スパッタガスとして、それぞれKrとXeを使用して作製した膜のものである。両者とも回折パターンには、 $\alpha$ -Feの(110)面と(200)面の回折ピークが観測された。(110)面のピーク高さは、変化が少ないが、(200)面のピーク高さは、 $V_s$ の上昇にしたがって減少していった。その減少の割合は、スパッタ原子の堆積エネルギー変化の小さなXeの方が、少ない傾向を示した。

次に、このX線回折パターンから、格子定数 $a_0$ と、(110)面と(200)面の結晶配向性の均一性を示すそれらの積分強度比 $R_{(200)/(110)}$ を求め、微細構造の詳細を調べた。この $R_{(200)/(110)}$ の値は、その値が1より小さいほど、細密面である(110)面の均一性に優れた膜であることを示している。

ここで、シミュレーションから、膜堆積粒子であるスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーが求められているが、KrとXeに関しては、それらの反跳イオンのエネルギーと数量は小さいので、堆積粒子の影響としては、その大部分を占めるスパッタ原子のエネルギーに、着目すればよいと考えられる。そのため、次から各特性の $V_s$ と $E_{Fe}$ の両方に関する依存性について、検討していくことにする。

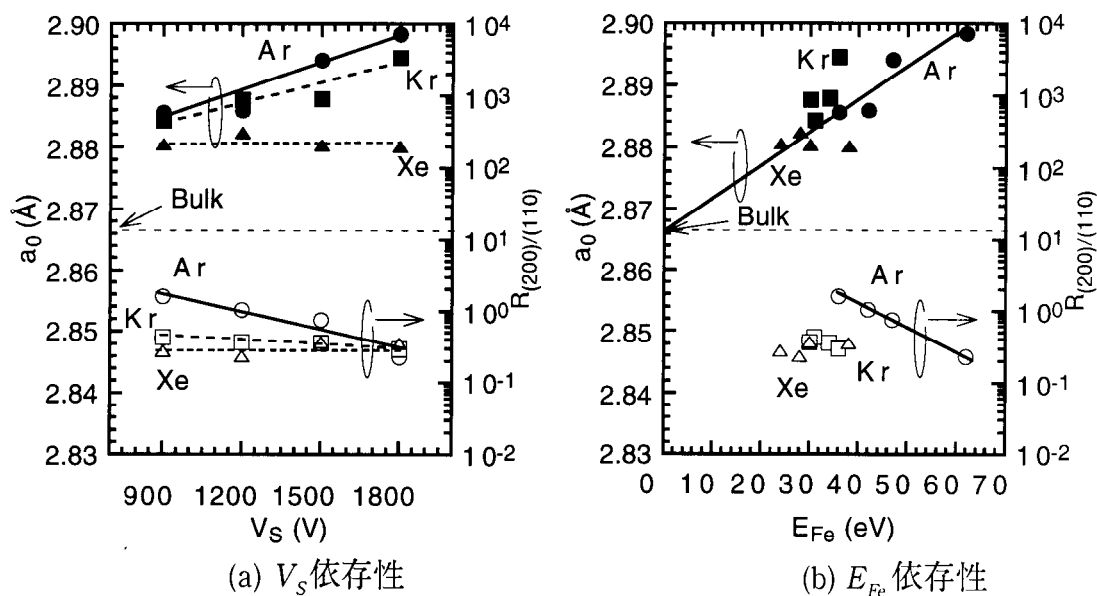


図5. 36  $a_0$ と $R_{(200)/(110)}$ の関係

図5. 36に、その格子定数 $a_0$ と $R_{(200)/(110)}$ の関係を示す。(a)に $V_s$ 依存性を、(b)に $E_{Fe}$ 依存性を示す。Krの $a_0$ の値は、Arと同様に、 $V_s$ の上昇に比例して徐々に伸びる傾向を示した。Xeの $a_0$ の値は、2.88 Åとほぼ一定の値で、純鉄の2.86645 Åの値に比べ約0.5%程度大きい値を示した。一方、 $R_{(200)/(110)}$ は、Arの場合と異なり、Krに関しては、 $V_s$ の上昇とともに若干の減少が見られるものの、ほぼ一定の0.4の値を示し、Xeに関しても、格子定数の結果と同様、ほぼ一定

の0.15の値を示した。このとき、X線回折パターンのピーク高さからは、 $R_{(200)/(110)}$ は減少していく方向へ変化するように見えるが、 $V_s$ の上昇とともに、ピーク幅が拡大するために積分強度としては、ほぼ一定の値になっている。そのために、このような傾向を示した。

この関係を、(b)の $E_{Fe}$ について調べると、 $a_0$ の値はガスの種類に依存せず $E_{Fe}$ の値に比例して大きくなる傾向を示した。そして、非常に低いエネルギーの領域では、バルクの $a_0$ の値に近づくと考えられた。一方、 $R_{(200)/(110)}$ は、KrとXeでは、ほぼ一定の値を示すが、Arの場合は、 $E_{Fe}$ が大きくなるにしたがって、減少する傾向を示した。この違いは、Arの場合のみ、高いエネルギーをもつ反跳イオンが基板を衝撃していることが、原因なのかもしれない。

次に、その(110)面の回折ピークを使って、膜の結晶子サイズ $\langle D \rangle$ を求めた結果を、図5.37に示す。KrとXeの両者とも、 $\langle D \rangle$ は $V_s$ の上昇によって、単調に減少し、 $V_s$ が1800 Vのときに最小の9.5 nmの値を示した。一方、Arについては、 $\langle D \rangle$ は $V_s$ が1200 Vで、最小の6.5 nmの値を示した。Ar、Kr、Xeとスパッタガスの質量数が高いほど、基板への到達エネルギーが小さくなるが、その順に、 $\langle D \rangle$ は大きな値を示す傾向があった。

この結果を、(b)の $E_{Fe}$ で示すと、Ar、KrとXeのどのスパッタガスについても48 eVの範囲まで、 $\langle D \rangle$ は $E_{Fe}$ の上昇によって、単調に減少する傾向があった。一方、Arの場合、 $E_{Fe}$ が48 eV以上になると、逆に、 $\langle D \rangle$ は増加する傾向を示した。これもまた、Arの場合のみに発生する、高いエネルギーをもつ反跳Arの衝撃による影響と考えられる。

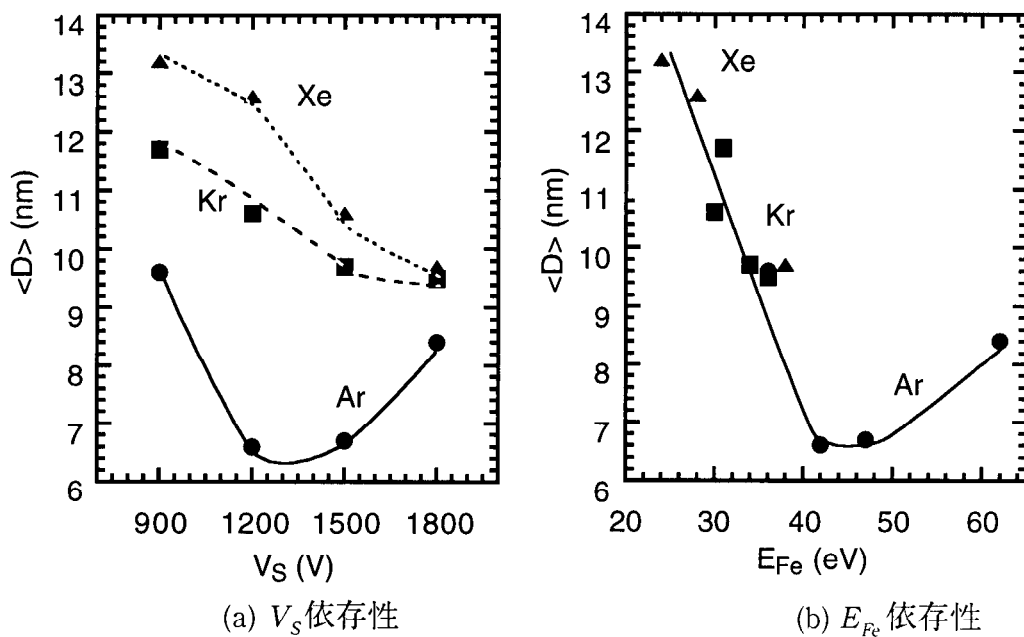


図5.37  $\langle D \rangle$ の関係

図5. 38に、内部応力 $\sigma$ の $V_s$ と $E_{Fe}$ 依存性を示す。この場合も $\sigma$ は圧縮性の応力であったので、負の値とした。KrとXeの両者とも、 $\sigma$ の大きさ $|\sigma|$ は、 $V_s$ の上昇によって単調に増加し、 $V_s$ が1800 Vのときに最大値を示した。KrとXeそれぞれの $|\sigma|$ の最大値は、0.1と0.8 GPaであった。これらの値は、Arを用いて作製した同じ $E_{Fe}$ の値を示す $V_s$ を900 Vで作製した膜の $\sigma$ の大きさとはほぼ同じ大きさである。

この結果を、(b)の $E_{Fe}$ で示すと、48 eVの範囲まで、前と同様に $|\sigma|$ は $E_{Fe}$ の上昇によって、単調に減少するが、Arの場合、 $E_{Fe}$ が48 eV以上になると、逆に、 $|\sigma|$ は増加する傾向を示す。これもまた、Arの場合のみに発生する高いエネルギーをもつ反跳Arによるイオン衝撃の効果と考えられる。

一般に、膜の内部応力は、アトミックピーニングの効果の影響を強く受け、それは飛来する粒子のエネルギーが小さくなると、内部応力は小さくなる傾向を示す。この傾向から、実験的にもAr、Kr、Xeとスパッタガスの質量数が大きくなるにしたがって、基板に飛来する粒子のエネルギーが減少する傾向が確かめられた。

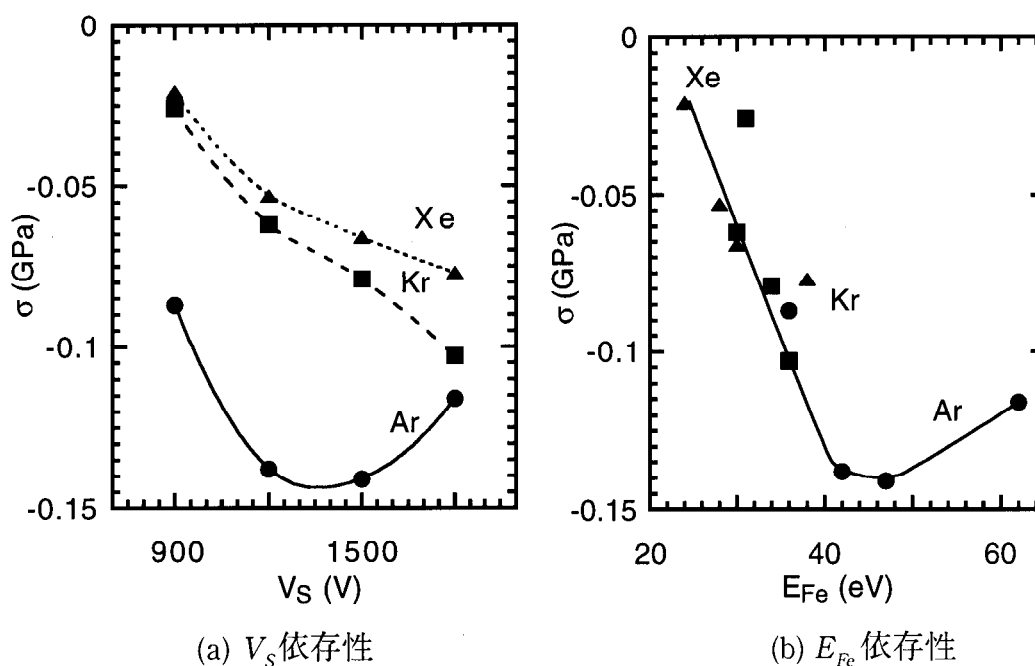


図5. 38  $\sigma$  の関係

また、膜に存在する不均一な応力が大きくなると、その不均一な場所で磁壁のピン止め効果が発生し、保磁力が大きくなることを、2. 5. 2の軟磁性化の条件で示したが、この $\sigma$ は、膜全体にかかる応力であるため、磁壁のピン止め効果としては、余り働かないと考えられる。



### 5.4.5 電気特性

作製した膜の電気抵抗率は、膜の内部構造と深く関係しているので、膜の構造を推定するために非常に有効である。図5.39に、電気抵抗率 $\rho$ の $V_s$ と $E_{Fe}$ の関係を示す。KrとXeの両方とも、 $V_s$ が900から1200Vの領域で、 $V_s$ の増加とともに、 $\rho$ の大きさは少し減少するが、それ以降の $V_s$ の範囲で、 $\rho$ は徐々に大きくなる傾向を示した。そして、Ar、Kr、Xeとスパッタガスの質量数が大きくなるにしたがって、 $\rho$ は低い値を示す傾向があった。一方、Arに関しては、 $V_s$ の増加とともに $\rho$ の大きさは著しく上昇する傾向を示した。

この結果を、(b) $E_{Fe}$ で示すと、 $E_{Fe}$ が42eVの範囲まで、 $\rho$ はほぼ一定の $26\mu\Omega\text{cm}$ の値であるが、それ以上になると、 $E_{Fe}$ が高くなるにしたがって、 $\rho$ は単調に増加する傾向を示す。この傾向も、前の特性と同様に、Arの場合のみに存在する高いエネルギーをもつ反跳Arによる衝撃の効果が現れているためと考えられる。これらの $\rho$ 、 $d$ と $\sigma$ の反跳Arによる衝撃と考えられる変化は、6章の制御されたイオン衝撃を加えた膜でも同様な傾向が見ることができる。

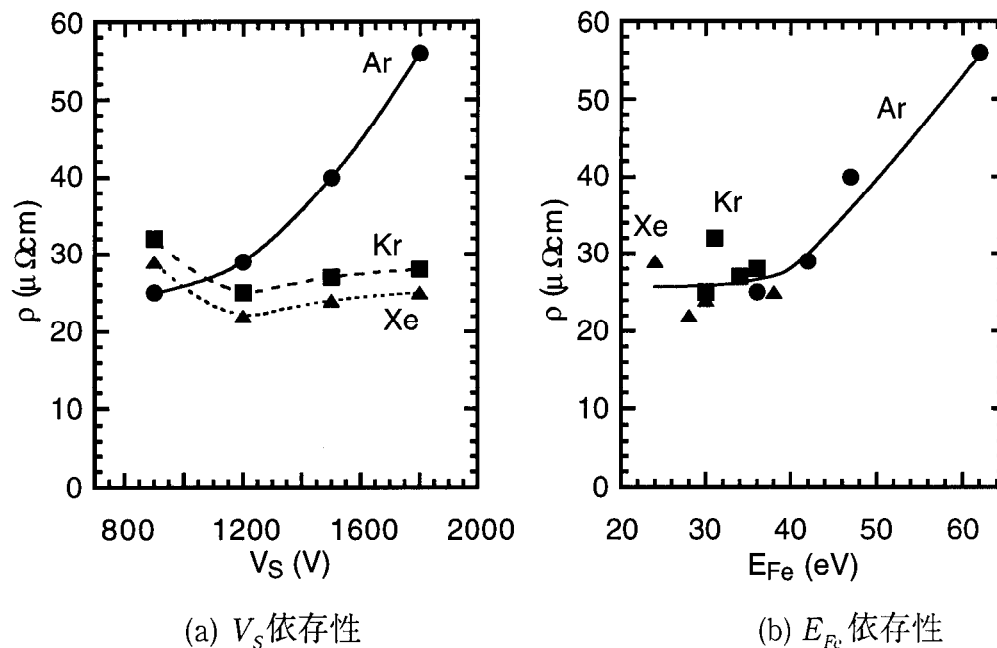


図5.39  $\rho$  の関係

### 5.4.7 磁気特性

図5.40に、 $4\pi M_s$ と $H_c$ の、図5.41に、磁化困難軸の方向と $H_K$ の $V_s$ と $E_{Fe}$ 依存性を示す。この900~1800Vの $V_s$ の範囲では、どの膜もスパッタ原子が入射する方向に対して垂直な方向 $D_{H\perp}$ が、磁化困難軸となった。 $H_c$ は、その磁化困難軸方向で測定した値である。この方向に困難軸が形成されたのは、モルフォロジーで述べたように、スパッタ原子の斜め入射による自己陰影効果

の形状磁気異方性のためと考えられる。すなわち、この範囲の  $V_s$  では膜は、斜め入射による傾いた柱状の構造ではなく、膜面に垂直な方向に結晶粒界を示とともに、膜表面に観察される結晶粒子の形状が、スパッタ原子が入射する方向に対して垂直に細長くなるために、その方向に困難軸が形成されたと考えられる。

この  $V_s$  の範囲では、どのスパッタガスを用いても、 $4\pi M_s$  はバルクの純鉄と同程度の値である 20 から 21.5 kG の値を示すが、Ar、Kr、Xe とスパッタガスの質量数が大きくなるにしたがって、若干小さくなる傾向を示していた。この傾向は、スパッタ原子のエネルギーが高い方が、緻密な膜が作製できることを示している。

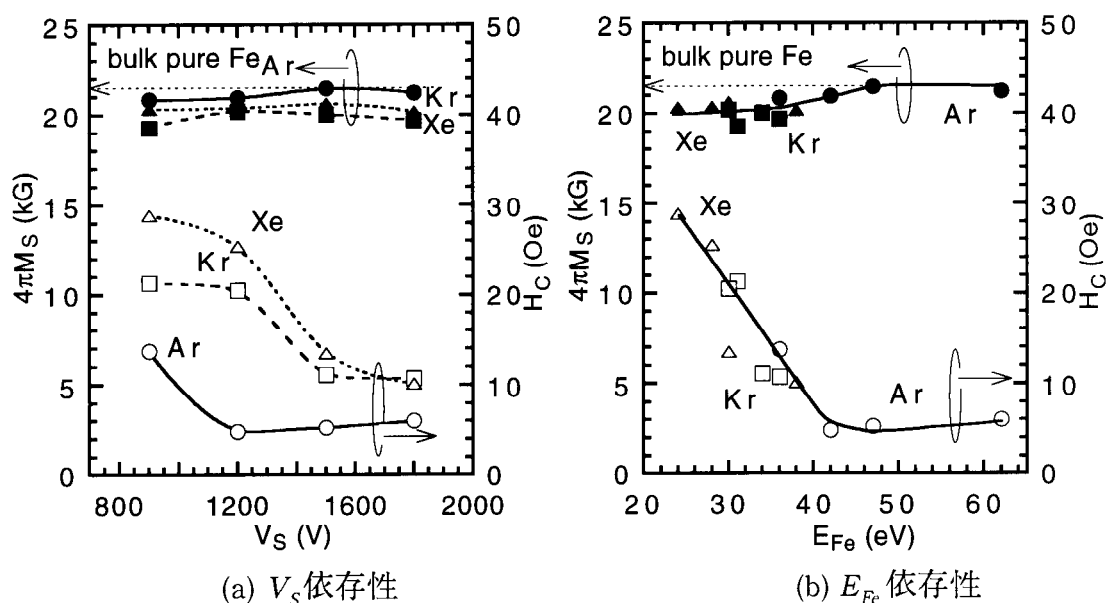


図 5. 40  $4\pi M_s$  と  $H_c$  の関係

一方、 $H_c$  と  $H_k$  に関しては、Kr と Xe の両者とも、 $V_s$  の増加とともに単調に減少した。この場合も、 $\rho$  の変化と同様に、 $V_s$  が 1800 V で作製した膜は、Ar を用いて  $V_s$  が 900 V の膜の  $H_c$  と  $H_k$  の大きさと同じ、それぞれ約 11 と 22 Oe の値を示していた。

この結果を、 $E_{Fe}$  をパラメータとして(b)に示すと、 $4\pi M_s$  は、 $E_{Fe}$  が大きくなるにしたがって、大きくなる傾向を示していた。この結果から、 $E_{Fe}$  が 40 eV 以上あれば、バルクと同じ、21.5 kG の  $4\pi M_s$  を示す膜が作製できることがわかる。一方、 $H_c$  と  $H_k$  に関しても、同様に  $E_{Fe}$  が大きくなるほど、それらの値は小さくなり、 $E_{Fe}$  が 40 eV 以上で、 $H_c$  と  $H_k$  は、それぞれ 5 と 12 Oe の一定の値になった。したがって、軟磁気特性に優れた鉄膜を作製するためには、膜堆積粒子であるスパッタ原子のエネルギーとして、40 eV 以上のエネルギーが必要であると

考えられる。そのため、軟磁気特性に優れた鉄薄膜の作製にあたっては、このような条件を満たす膜の作製方法を検討しなければならない。

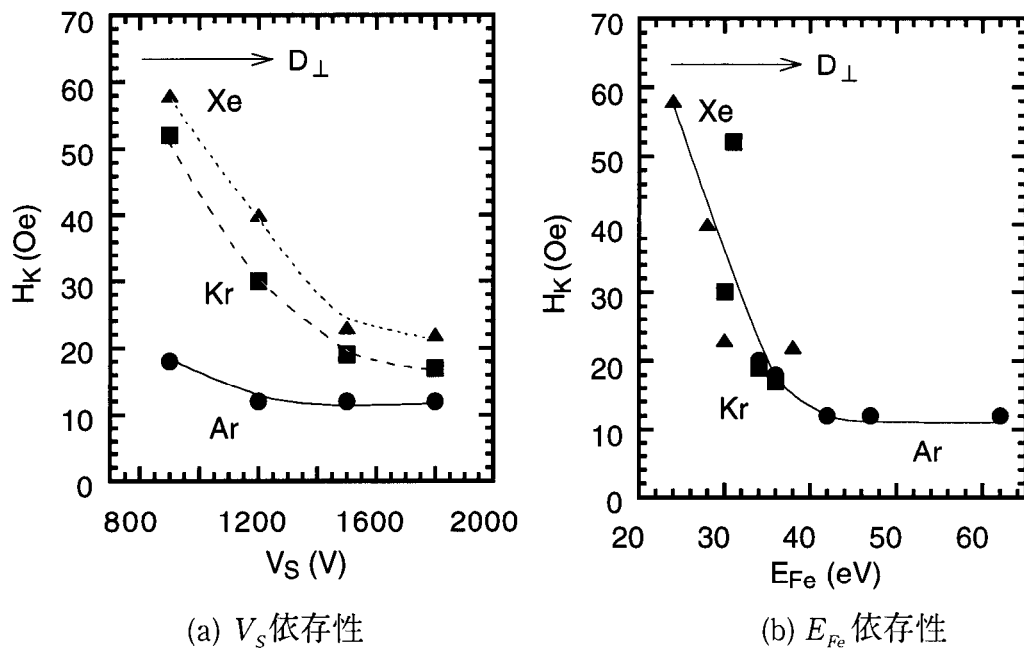


図 5. 4 1 磁化困難軸の方向と  $H_k$  の関係

#### 5. 4. 8 まとめ

以上まとめると、スパッタガスの種類が、スパッタ原子や反跳イオンの膜堆積粒子に与える影響は、図 5. 4 2 に示すようになる。スパッタ電圧のみならず、スパッタガスの質量数を変えることでも、基板に飛来しているスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量が変化し、作製される膜構造・特性が変化する。そのときに、スパッタガスの質量数、特に、スパッタ原子との質量の比率を示す  $\frac{4M_{Fe}M_{Gas}}{(M_{Fe} + M_{Gas})^2}$  の値が、重要な膜作製パラメータとなることが確かめられ、次に示すことがわかった。

(1) ターゲット原子である Fe の質量数に比べ小さな Ar を、スパッタガスとして使用した場合、数十 eV の比較的高いエネルギーをもつスパッタ原子と、スパッタ電圧の約 1/3 程度の非常に高いエネルギーをもつ反跳 Ar が多量に発生した。

(2) ターゲット原子である Fe の質量数に比べ大きな Kr、Xe を、スパッタガスとして使用した場合、スパッタ原子のエネルギーは、Ar を用いた場合の約半分程度の電圧で、スパッタを行ったときと同等な大きさであった。したがって、Kr、Xe をスパッタガスとして使用する場合には、Ar で発生

するスパッタ原子と同じ大きさのエネルギーを発生させるためには、Ar のときの約2倍のスパッタ電圧に設定する必要があると考えられる。

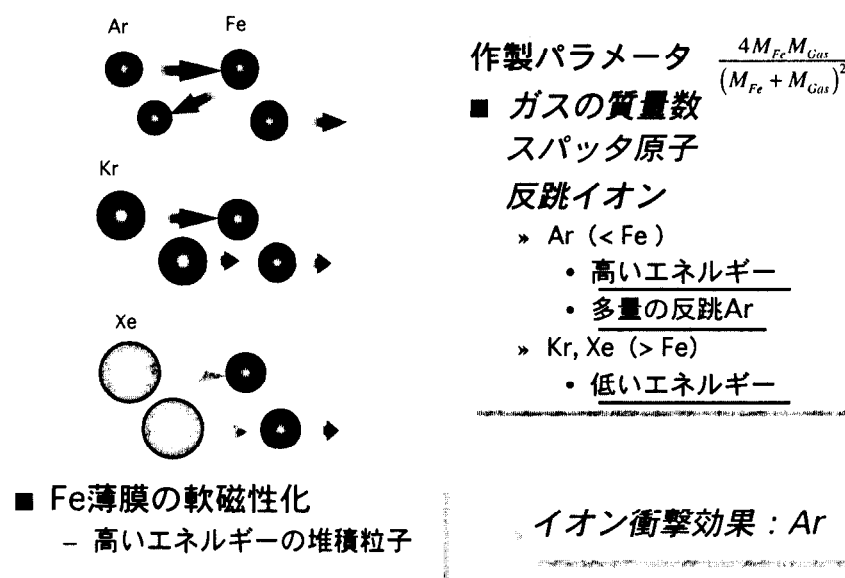


図5. 4 2 スパッタガスの質量数が膜堆積粒子に及ぼす影響

また、磁気特性のスパッタ原子のエネルギー依存性から、大きな飽和磁化と軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製するためには、スパッタ原子のエネルギーとして、40 eV 以上の値が必要になることがわかった。その条件を実現するためには、スパッタ条件として、Ar ガスをスパッタガスとして使用した方がよく、そのときのスパッタ電圧として1200 V 以上の高い値に設定する必要があることが明らかになった。

一方、磁気デバイスの高周波特性を決定する電気抵抗率に関しては、スパッタガスとしてArを用い、高いスパッタ電圧に設定した条件のときの方が、高い値を示すことがわかった。この現象は、Arのときにのみ、高いエネルギーをもつ反跳Arが多量に発生するため、それによる膜への衝撃が、その原因と考えられた。このような高いエネルギーをもつ反跳イオンの膜への衝撃の効果については、6章で、スパッタ用イオン源に加えて、別途基板へのArイオン衝撃用イオン源を備えたデュアルイオンビームスパッタ法を用いて、膜を作製するとともに、ミクロ的にその現象を解析することで明らかにする。

## 5. 5 イオンビーム入射角と基板位置が膜の構造・特性に及ぼす影響

5. 1 章の図 5. 1 に示したように、イオンをターゲットに対して斜めに入射させるイオンビームスパッタ法の場合、ターゲットで発生する反跳 Ar は、ターゲット面から放出される方向とエネルギー値に強い指向性をもつことがわかった。このことは、イオンビームスパッタ法において、基板とターゲットの相対的位置関係も、作製する膜の特性を決定する重要なパラメーターとなり得ることを示している。これは、4 章のスパッタ理論で述べたように、スパッタ現象においては、コリジョンカスケードが重要な機構であるが、そのエネルギーの流れを示すエネルギー伝搬においても、角度のパラメータである散乱角  $\theta$  を含むことから想像できる。この現象は、再現性よく膜を作製するため、あるいは、広範囲に膜を作製するときの膜特性の分布を考察する上で、非常に重要になってくると考えられる。

一方、プラズマスパッタ法においては、スパッタイオンは、ターゲット上部に形成されるシース：陰極降下部で、加速されるために、ターゲット面に対して垂直に入射するが、イオンビームスパッタ法はその構造上、ターゲット面の上方に、イオン源と基板を設置する必要がある。そのために、ターゲットへのイオンの入射は、垂直にはならず、斜め方向からになる。この構造上の違いが、基板に飛来する膜堆積粒子の状態に、変化を与えている可能性がある。

そこでこの章では、イオンビームスパッタ法におけるこのような構造上の違いを明確にするために、イオンビームの入射角とターゲット面に対する基板の位置による、膜堆積粒子の状態変化を調べるとともに、作製される膜の構造・特性の評価を行い、その影響を明らかにする。

### 5. 5. 1 イオンビームの入射角と基板の位置をパラメータとした作製条件

本実験で使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源・ターゲットと基板の配置と、スパッタ用イオン源の入射角度  $\theta_i$  と基板の角度  $\theta_s$  の概略図を、図 5. 4 8 に示す。イオンソースは、2.5cm の口径をもつカウフマンタイプイオン源を用い、純度 99.9% の鉄ターゲット面の中心からの法線とイオンビームのなす角度  $\theta_i$  を 0 と 45° に設定して、スパッタリングを行った。これは、(a) に示すように、ターゲット陰極の陰極降下部分でイオンが加速されスパッタを行う 2 極スパッタ、マグネトロンスパッタなどのプラズマスパッタ法においては、イオンはターゲット面にほぼ垂直な方向に加速されている。そこで発生しているスパッタ現象を再現するために、 $\theta_i$  の値として 0° を採用する。一方、通常のイオンビームスパッタ法におけるイオンの入射角の代表値として  $\theta_i$  を 45° の値に選ぶ。この両者の条件で、スパッタを行い、イオンの入射角度の違いによる

影響を調べる。

基板は、(b)に示すように、スパッタ原子の斜め入射の影響を、無くすためにスパッタ原子が基板面に対して垂直に入射するように、基板面の法線がイオンビームのターゲットの中心を通過する位置に、基板を配置した。このとき、基板面の法線とターゲット面の中心からの法線がなす角度を  $\theta_s$  とする。基板には、パイレックスガラスを使用した。チャンバーは、残留ガス圧力が  $6 \times 10^{-5}$  Pa になるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源に、純 Ar ガスを 2 sccm 導入した。その結果、ガス分圧は 3.5 mPa になった。スパッタ電圧  $V_s$  は 1200 V、引き出し電流は 50 mA で固定した。

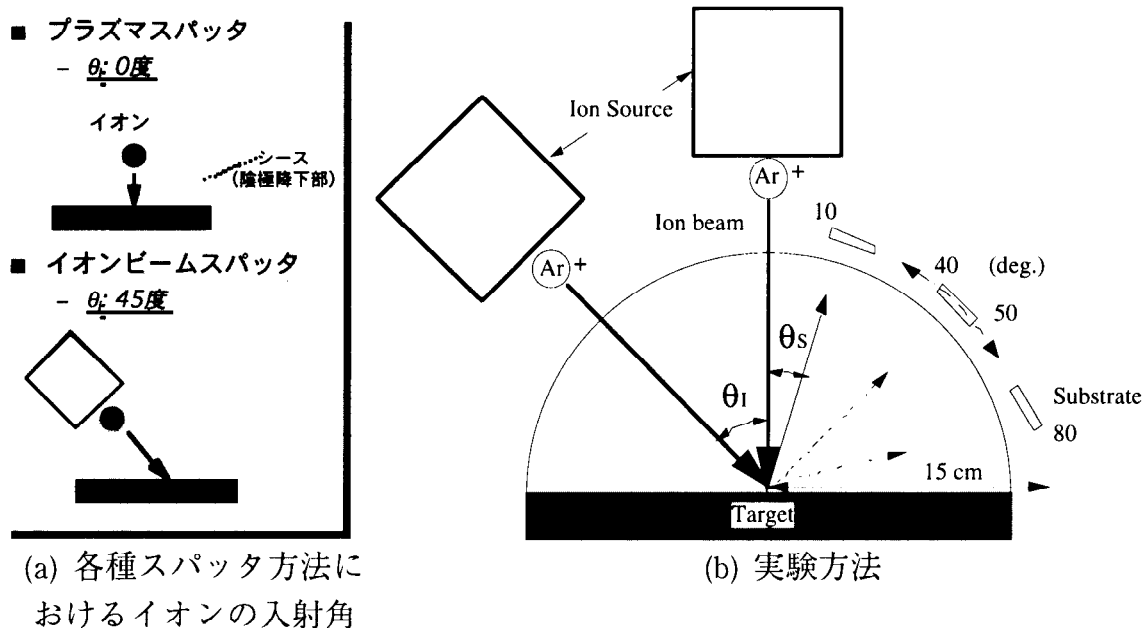


図 5. 4 3 イオンビームの入射角度  $\theta_i$  と基板の位置  $\theta_s$  の関係

表 5. 7 イオンビームスパッタによる作製条件

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| イオン加速電圧 $V_s$ :                | 1200 V                  |
| イオン引き出し電流 $I_s$ :              | 50 mA                   |
| 導入ガス Ar 流量:                    | 2 sccm                  |
| Ar ガス分圧:                       | $3.5 \times 10^{-3}$ Pa |
| 平均自由行程:                        | 280 (Fe)、350 (Ar) cm    |
| イオンビーム引き出し口径:                  | 2.5 cm                  |
| イオン源引き出しグリッドと<br>ターゲット面の中心間距離: | 18 cm                   |
| ターゲット面の中心と基板の間の距離:             | 15 cm                   |
| 膜厚:                            | 0.8~1.8 $\mu\text{m}$   |

このときのイオン源引き出しグリッドとターゲット面の中心間距離は 18 cm、ターゲット面の中心と基板の間の距離は 15 cm とした。この距離は、この作製条件の膜堆積室における真空度から求められる Fe スパッタ原子や反跳 Ar の平均自由行程である 280 cm に比べて十分大きい。そのため、スパッタ原子や反跳 Ar が基板に達するまでの間に、スパッタガスとの衝突による散乱はなく、それら粒子は、ターゲットから放出されたときの方向とエネルギーを保ったまま、基板に飛来していると考えてよい。また、基板の位置を示す  $\theta_s$  の変化により、膜の堆積速度の変化が考えられるので、堆積時間を変化させて、なるべく同じ膜厚になるように調整した。

### 5.5.2 スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度

図 5.44 と 45 に、本実験系でシミュレーションを 10000 回行った計算のスパッタ原子と反跳 Ar のエネルギーの分布を示す。この図では、スパッタ原子の Fe と Ar を 1 つの原子を点として、イオンビームとターゲットの中心と基板の中心の 3 点を通る面に、投影して表してある。図 5.39 と 40 の(a)は、 $\theta_t$  が  $0^\circ$  の場合を、(b)は  $\theta_t$  が  $45^\circ$  の場合を示してある。

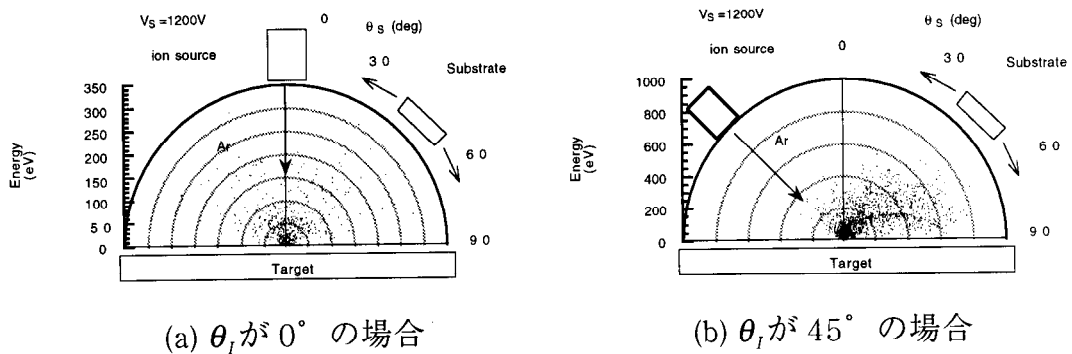


図 5.44 イオンビームの入射に対する反跳 Ar のエネルギー分布

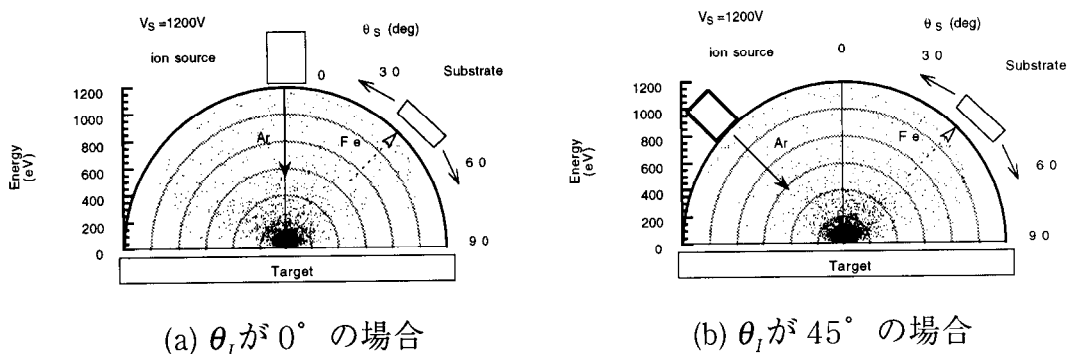


図 5.45 イオンビームの入射に対する Fe スパッタ原子のエネルギー分布

Fe スパッタ原子に関しては、 $\theta_i$ の変化によって、きわだった違いは見られなかったが、反跳 Ar に関しては、その  $\theta_i$ によってそのエネルギーの角度分布は大きく異なっていた。つまり、(a)の  $\theta_i$ が  $0^\circ$  の場合は、左右対称に反跳 Ar が分布しているが、(b)の  $\theta_i$ が  $45^\circ$  の場合は、入射角の影響を強く受け、ターゲット表面に対象な斜めの方向に数多く分布していた。そして、その最大エネルギーの値も  $\theta_s$ が大きくなるにしたがって、高くなる傾向を示した。

そこで、エネルギーに関するこれら粒子の角度依存性をより詳細に検討するために、到達する粒子を  $5^\circ$  から  $85^\circ$  までの  $\theta_s$ について  $\pm 5^\circ$  の範囲内で区切り、その範囲に入る粒子のみの統計をとり、スパッタ原子と反跳 Ar の各平均エネルギー  $E_{Fe}$ 、 $E_{Ar}$  と到達比  $R_A$  の角度依存性を求めた。

スパッタ原子の平均エネルギー  $E_{Fe}$  を図 5. 4 6 に、反跳 Ar の平均エネルギー  $E_{Ar}$  と到達比  $R_A$  の角度依存性を図 5. 4 7 に示す。ここで  $\theta_s$ が  $85^\circ$  の場合、統計にかかる粒子の数は極端に少なくなるため、その部分は参考値として一点鎖線で示した。

スパッタ原子に関して、 $\theta_i$ が  $0$  と  $45^\circ$  の両者とも、 $\theta_s$ が増すにしたがって、 $E_{Fe}$  は高くなっていった。 $E_{Fe}$  は  $\theta_s$ が  $45^\circ$  以下の範囲では、20 から 35 eV の範囲で徐々に高くなるが、 $45^\circ$  を越えると急激に高くなり、 $60^\circ$  で  $\theta_i$ が  $0$  と  $45^\circ$  では、それぞれ 200 と 100 eV と高いエネルギーをもつことがわかった。この範囲では、 $\theta_i$ が  $0$  の方が  $45^\circ$  の条件よりも高いエネルギーのスパッタ原子が発生する傾向があった。

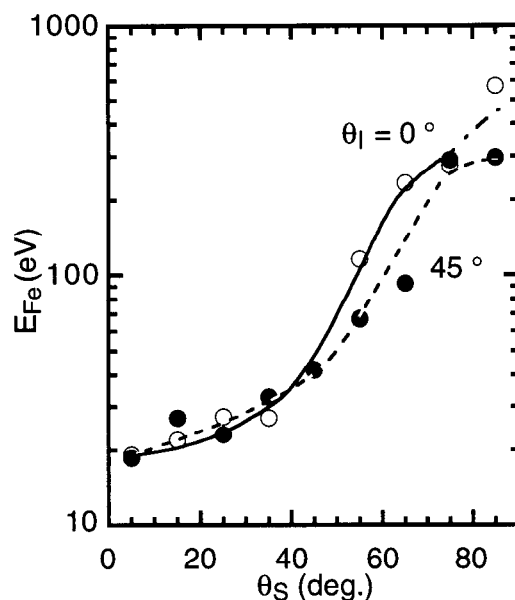


図 5. 4 6 スパッタ原子のエネルギー  $E_{Fe}$  の基板角度  $\theta_s$  依存性

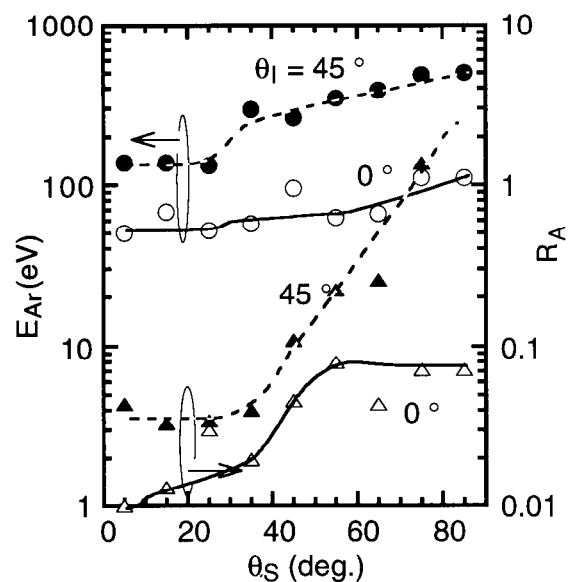


図 5. 4 7 反跳 Ar のエネルギー  $E_{Ar}$  と到達比  $R_A$  の  $\theta_s$  依存性



一方、反跳 Ar に関しては、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  と  $45^\circ$  の場合で、それらのエネルギー分布は大きく異なり、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合、反跳 Ar のエネルギーと数量の両方とも非常に小さいことがわかった。そして、 $E_{Ar}$  は、 $\theta_s$  が増すにしたがって、50 から 100 eV の範囲で、徐々に高くなっていった。一方、 $R_A$  も、 $\theta_s$  が増すにしたがって、0.01 から 0.7 まで大きくなるが、この範囲の  $E_{Ar}$  の値と  $R_A$  では、反跳 Ar による衝撃効果は、無視することができると考えられる値である。

次に  $\theta_i$  が  $45^\circ$  の場合、 $E_{Ar}$  は  $\theta_s$  が  $5^\circ$  から  $25^\circ$  の範囲で、ほぼ一定の約 140 eV の値を示したが、さらに  $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、 $E_{Ar}$  は 400 eV 近い値まで、単調に上昇した。一方、 $R_A$  も  $\theta_s$  が  $5^\circ$  から  $25^\circ$  の範囲では、ほぼ一定の 0.035 の値であったが、さらに、 $\theta_s$  が大きくなると、 $R_A$  は急激に大きくなり、 $75^\circ$  の  $\theta_s$  で、 $R_A$  は約 1.2 の値を示した。

通常イオンビームスパッタが行われる基板角度  $\theta_s$  の範囲は、 $30^\circ$  から  $50^\circ$  の範囲と考えられる。この範囲において、 $E_{Ar}$  は 250 から 300 eV の非常に高いエネルギーの値を示し、また、 $R_A$  は 0.04 から 0.2 の範囲の値である。このような  $E_{Ar}$  や  $R_A$  の値では、反跳 Ar による衝撃の効果も無視できず、 $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、作製される膜には、スパッタ原子の高エネルギー化の効果とともに、Ar イオンによる衝撃の効果も加わってくると考えられる。このことが、イオンビームスパッタ法における膜の構造・特性を、特長づけていると考えられる。

これまで、スパッタ法の堆積速度に関する角度依存性については、よく議論されてきたが、そのスパッタ原子のエネルギーについては、測定も難しいために検討されることは少なかった。一方、反跳イオンについては、その測定も、さらに困難で、その分布やエネルギー状態を詳細に求められたことはなかった。しかしながら、スパッタ原子と同等の質量をもつ反跳イオンは、作製される膜の構造・特性に大きな影響を与えていると考えられる。このことに関して、本研究の結果から、 $\theta_s$  は、スパッタ原子や反跳イオンのエネルギー値と密接な関係があることと、 $\theta_i$  は、反跳イオンのエネルギーとその分布に関連するという非常に重要なことが示された。したがって、これらの現象は、 $\theta_i$  と  $\theta_s$  の変化によって、作製される膜構造も大きく変わるということを意味している。そしてこれまで、イオンビームスパッタ法で問題になっている膜の組成分布や構造・特性の不均一性の原因は、この現象にあると説明することができる。

以上をまとめると、イオンビームのターゲットへの入射角と基板の相対的位置関係は、膜作製における重要なパラメータとなり、膜堆積粒子の状態に、次に示す影響を与えている。

- (1)  $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合、 $\theta_s$  は Fe スパッタ原子のエネルギーと関連し、その変化が膜の構造・特性を変えている。

(2)  $\theta_i$  が  $45^\circ$  の場合、 $\theta_s$  は(1)と同様に、Fe スパッタ原子のエネルギーを変化させて、膜の構造・特性を変えるが、この場合は、さらに、高いエネルギーをもつ反跳 Ar も多量に発生するから、その高いエネルギーをもつイオンによる衝撃が加わり、膜の構造・特性を変えている。

次に、各基板位置に対する実験から得られた堆積速度  $R_D$  とシミュレーションから得られる堆積速度を、図 5. 4 8 に示す。計算から得られる  $R_D$  は、波線で示した。一般に、スパッタ原子の分布は角度分布は、“COS”則の分布を示すから、参考のため“COS”と“COS の 2 乗”の曲線も細い波線で示してある。

$\theta_i$  が  $0$  と  $45^\circ$  の両者とも、 $\theta_s$  が大きくなるしたがって、 $R_D$  は小さくなっていった。その変化は、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、“COS”型に近く、 $\theta_i$  が  $45^\circ$  の場合は、“COS の 2”乗の曲線に近い“OVERCOS”型になっていた。このとき、 $R_D$  のそれぞれの範囲は、 $0.01 \sim 0.13$ 、 $0.02 \sim 0.2$  nm/sec と約 10 倍と、非常に大きく変化した。

イオンのエネルギーを増加させると、“UNDERCOS” $\rightarrow$ “COS” $\rightarrow$ “OVERCOS”へとスパッタ原子の分布が変化すること<sup>[10]</sup>が報告されているが、この現象の原因として、スパッタイオンのエネルギーが高いとき、イオンがターゲットの内部深くまで入り込むために、ターゲット表面の横方向のスパッタ粒子が発生しにくくなることが示されている。このとき、ターゲット原子の中で、イオン、あるいは、ターゲット原子の衝突により、ターゲット表面方向に向くものが現れ、そのときの原子のエネルギーが表面エネルギーを超えれば、その原子はスパッタ原子となってターゲット表面から放出される。そのため、本研究のように斜めにイオンを入射した場合には、イオンのターゲット原子との 1 回目の衝突において、イオンはすでに、その斜めの方向になっているため、衝突散乱角度が少なくとも、表面方向の成分をもつターゲット原子を発生しやすい傾向がある。また、その状態では、衝突の際のエネルギーの伝搬効率も高いために、スパッタ原子になれるために十分なエネルギーをもつ原子を、多く発生させることが

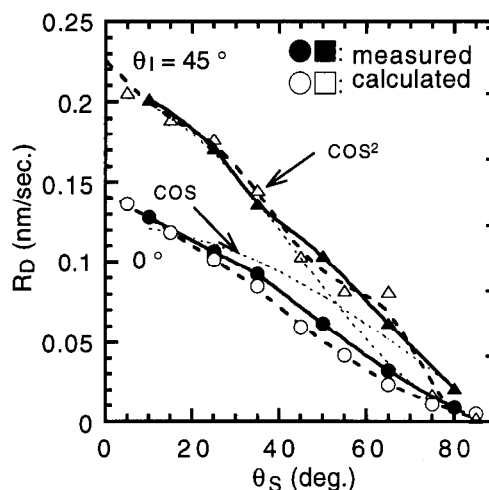


図 5. 4 8 イオンビームの各入射に対する堆積速度  $R_D$  の角度  $\theta_s$  依存性

できる。そのために、イオンの斜め入射による堆積速度は大きくなり、“OVERCOS”型の分布を示したと考えられる。

$\theta_s$ が $45^\circ$ 以上の範囲で、実測値が計算結果より若干大きくなっているが、これは、計算ではイオンビームを線として扱っているが、実際のイオンビームは直径25 mmの引き出し口径で、ターゲットに達するまでガウス分布で広がっていることが、その原因として挙げられる。本装置では、ターゲットの浸食状況から判断して、直径約50 mm程度の範囲でスパッタ原子が発生していた。この範囲は、ターゲット面の中心と基板間距離の150 mmの条件を考えると、約 $20^\circ$ の角度範囲をもっている。したがって、この範囲内のスパッタ原子が基板に到達することになり、やや高めの堆積速度を示したものと考えられる。

一方、この実験での $R_d$ の変化範囲は、0.01~0.13、0.02~0.2 nm/secと約10倍と非常に大きい。これが膜の構造・特性に影響を与える可能性があるが、前節で調べたように、その影響が現れる $R_d$ の範囲は0.012 nm/sec以下であるため、本研究の作製条件の範囲内では、 $R_d$ の変化による膜の構造や特性への影響はないと考えられる。

### 5. 5. 3 モルフォロジー

図5. 4 9と5 0に、 $\theta_t$ が $0^\circ$ と $45^\circ$ の条件で作製した膜の表面と断面のSEM像を示す。どちらの像も、スパッタ原子は、膜面に垂直に入射している。図5. 4 9の $\theta_s$ は、(a)、(b)と(c)、それぞれ $10^\circ$ 、 $50^\circ$ と $65^\circ$ 、一方、図5. 5 0の $\theta_s$ は、(a)、(b)と(c)、それぞれ $10^\circ$ 、 $35^\circ$ と $50^\circ$ で、膜の構造が急に变化した場所のSEM像を示してある。

膜表面に関しては、どの膜も前節で見られたような斜め入射による細長い楕円状の粒界でなく、丸い粒界が観察された。その粒界の直径は、 $\theta_s$ が大きくなるにしたがって、小さくなり、また、その膜表面の凹凸も少なくなる傾向を示した。また、 $\theta_t$ が $45^\circ$ の方が $0^\circ$ の場合より、明確な粒界が観察され、膜の表面が粗れている状態であった。この違いは、100 eV以上のエネルギーをもつ反跳Arによる衝撃の影響と考えられる。

膜断面に関しては、 $\theta_t$ が $0^\circ$ と $45^\circ$ のどちらの場合も $\theta_s$ が小さい範囲で、柱状の構造を示したが、 $\theta_s$ が大きくなるにしたがって、Arのスパッタ電圧を上げたとき、すなわち、膜堆積粒子のエネルギーを上げたときと同様な構造変化を示した。つまり、結晶粒子間の結合が強くなるために、膜を割ったときに発生する面内方向の応力により、引き伸ばされた形態を示した。膜の構造にそのような変化が現れる $\theta_s$ は、 $\theta_t$ が $0^\circ$ のときは、 $65^\circ$ の $E_{Fe}$ が200 eVから、一方、 $\theta_t$ が $45^\circ$ のときは、 $35^\circ$ の $E_{Fe}$ が28 eVからであった。このように $\theta_t$ が $45^\circ$ のとき方が、小さな $\theta_s$ と $E_{Fe}$ で膜構造の変化が見られた。

Sputtered Fe atoms

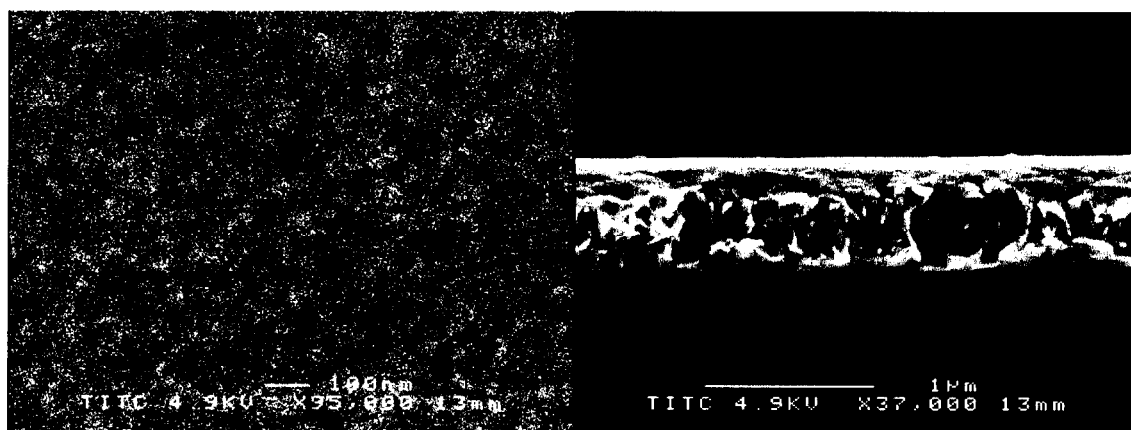
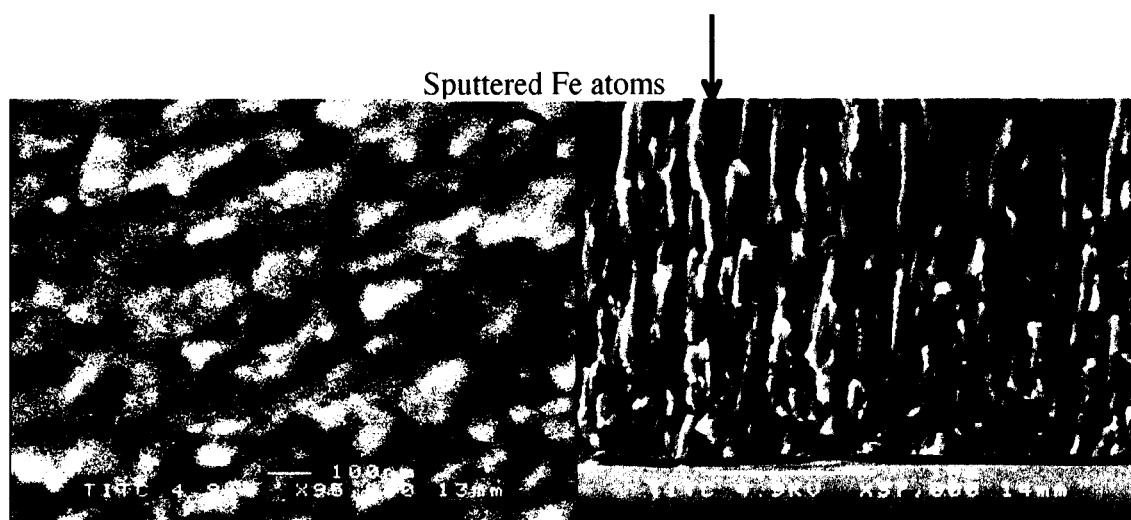
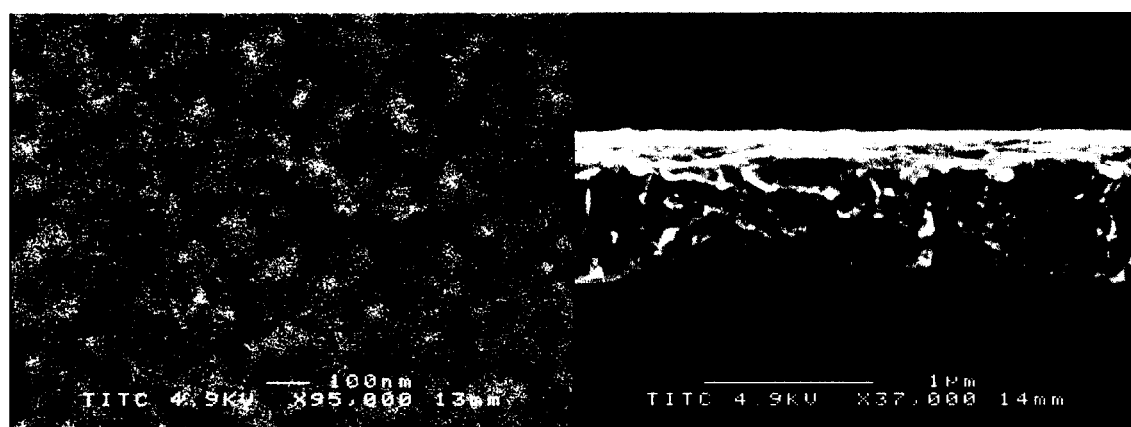
(a)  $\theta_s = 10^\circ$  ( $E_{Fe} = 20$  eV)(d)  $\theta_s = 50^\circ$  ( $E_{Fe} = 60$  eV)(e)  $\theta_s = 65^\circ$  ( $E_{Fe} = 200$  eV)

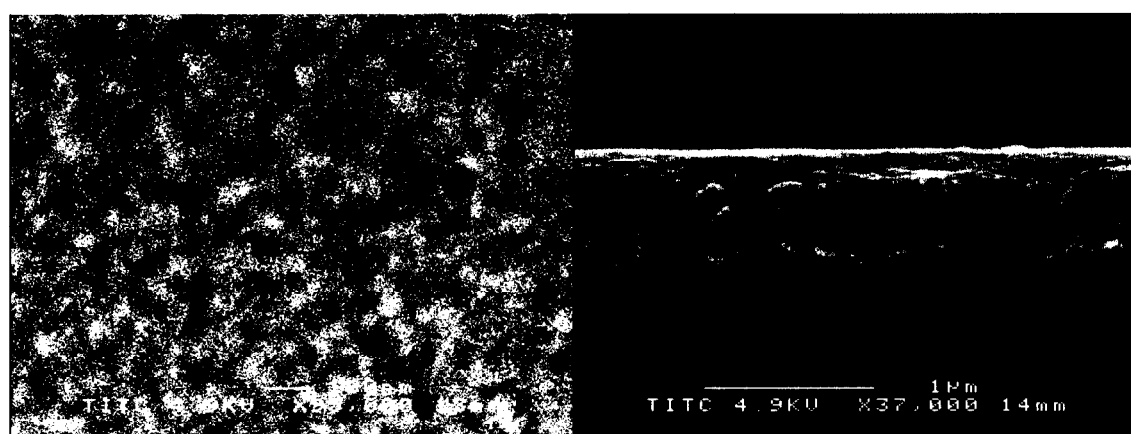
図5. 49  $\theta_i$  を  $0^\circ$  の条件で作製した膜の  
表面（左側）と断面（右側）SEM 像



(a)  $\theta_S = 10^\circ$  ( $E_{Ar} = 120$  eV,  $E_{Fe} = 20$  eV)



(b)  $\theta_S = 35^\circ$  ( $E_{Ar} = 250$  eV,  $E_{Fe} = 60$  eV)



(c)  $\theta_S = 50^\circ$  ( $E_{Ar} = 280$  eV,  $E_{Fe} = 200$  eV)

図5.50  $\theta_f$  を  $45^\circ$  の条件で作製した膜の  
表面（左側）と断面（右側）SEM像

さらに、もう一つの堆積粒子である反跳 Ar について着目すると、 $\theta_s$  が  $35^\circ$  のエネルギー  $E_{Ar}$  は 250 eV で、その量を示す  $R_A$  は、0.04 と非常に大きい。ここで、5. 3 節で調べた、スパッタ原子が基板に対して斜め  $45^\circ$  で入射する場合は、このような構造を示す膜は、 $V_s$  が 900 V 以上の  $E_{Fe}$  が 36 eV、 $E_{Ar}$  が 200 eV、 $R_A$  が 0.15 以上の条件で作製された。したがって、膜堆積粒子のエネルギーとして、200 eV 以上の粒子を含んでいれば、このような形態をもつ膜を作製することができるのではないかと考えられる。

次に、図 5. 5 2 に、AFM 像から求めた膜表面の粗さのパラメータ  $Ra$  の  $\theta_s$  依存性を示す。 $Ra$  は  $1 \times 1 \mu\text{m}$  の範囲で評価した。 $Ra$  は、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の方が  $45^\circ$  の場合より小さな値を示した。 $Ra$  は、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  のときの  $\theta_s$  が  $50^\circ$  で、1.0 nm の最小値を、また、 $\theta_i$  が  $45^\circ$  のときの  $\theta_s$  が  $35^\circ$  で、0.2 nm の最小値を示した。これらの条件のときの基板への到達する粒子のエネルギーは、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の  $\theta_s$  が  $50^\circ$  の場合、 $E_{Fe}$  は 120 eV、また、 $E_{Ar}$  は 70 eV、一方、 $\theta_i$  が  $45^\circ$  の  $\theta_s$  が  $35^\circ$  の場合、 $E_{Fe}$  は 28 eV、また、 $E_{Ar}$  は 250 eV であった。以上のことから、膜表面が平坦な膜を作製するためには、基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーの範囲として、100~250 eV のものが必要なことを示している。

このことは、その範囲のエネルギーによって、堆積粒子の表面移動度や拡散を高まり、均一な表面形態になるが、さらに、エネルギーを高くすると、その粒子が膜内部への侵入し、スパッタ現象が発生するために、その表面が粗れてくるためと考えられる。

#### 5. 5. 4 微細構造

図 5. 5 2 に、 $\theta_s$  を変化させて作製した膜の X 線回折パターンを示す。(a) と (b) は、 $\theta_i$  をそれぞれ  $0$  と  $45^\circ$  に設定して作製した膜のものである。両者とも、作製した膜には、 $\alpha\text{-Fe}$  の (110) 面 [(220) 面も含む] と非常に弱い (200) 面の回折ピークが観測された。(a) の  $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、 $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、(110) 面の回折ピークの高さは、小さくなる傾向を示すが、(b) の  $\theta_i$  が  $45^\circ$  の場合は、

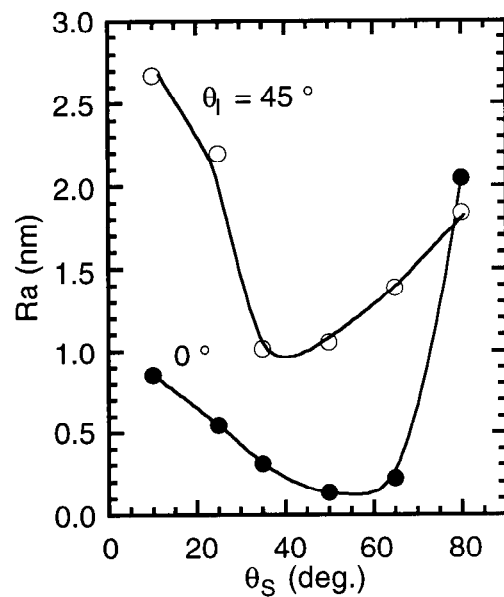


図 5. 5 1  $Ra$  の  $\theta_s$  依存性

逆に小さくなる傾向を示した。

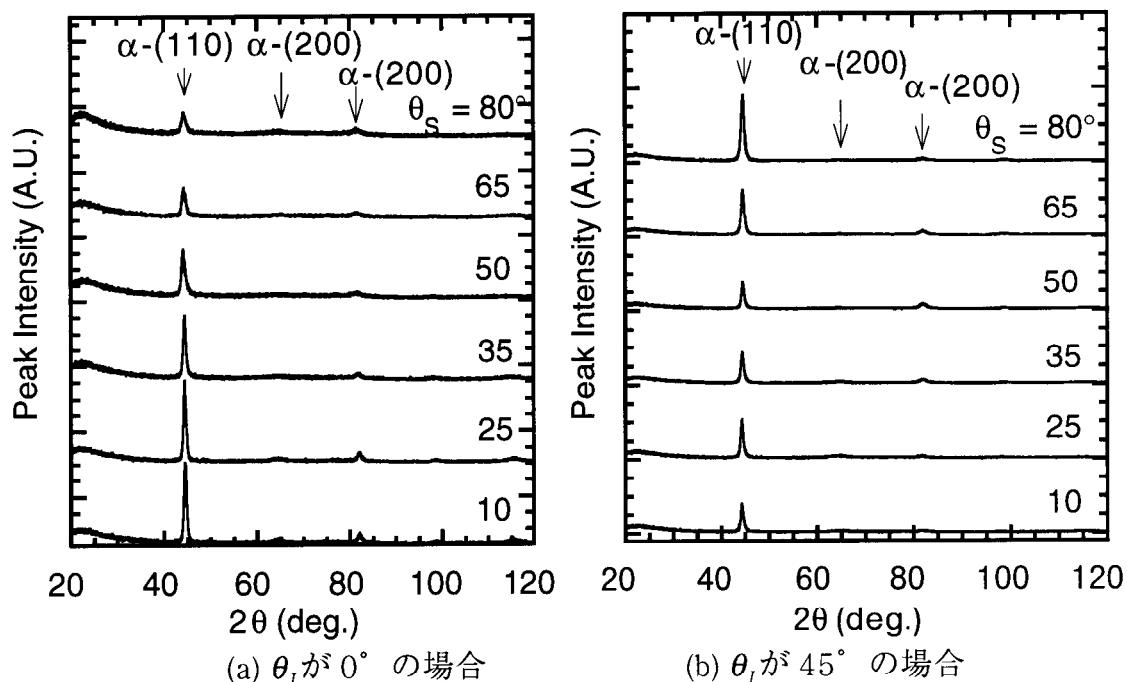


図5. 52  $\theta_i$ を変化させてスパッタした場合のX線回折パターン

さらに、このX線回折パターンから格子定数  $a_0$  と、(110)面と(200)面の結晶配向性の均一性を評価するための積分強度の比  $R_{(200)/(110)}$  を求め、詳細に微細構造を調べた。

図5. 53に、そのX線回折パターンから求めた  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  を示す。 $a_0$  は、 $\theta_i$  が  $0$  と  $45^\circ$  の両者とも、バルクの純鉄の値の  $2.86645 \text{ \AA}$  の値に比べ、長い値を示した。 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合、 $45^\circ$  までの範囲で、 $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、 $a_0$  の値も伸びていくが、それ以上の角度では、純鉄の値より  $1.2\%$  の大きい  $2.90 \text{ \AA}$  の一定値を示した。この角度は Fe スパッタ原子のエネルギーが、急激に高まる条件と一致している。

$\theta_i$  が  $45^\circ$  の場合は、 $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、 $a_0$  の値は減少していった。

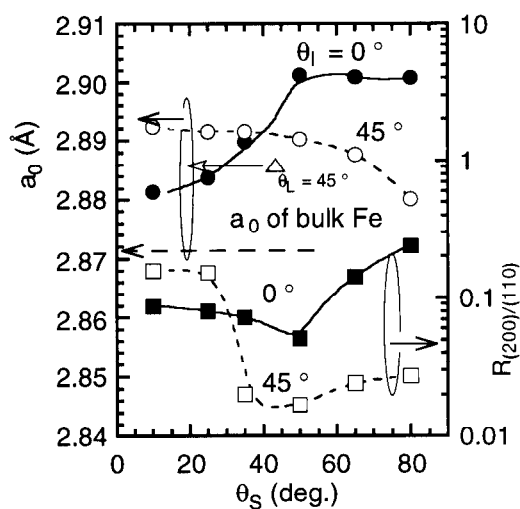


図5. 53  $\theta_i$ を変化させた場合の  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  の  $\theta_s$  依存性

そして、その変化は、 $\theta_s$ が $35^\circ$ 以上で急激に大きくなった。シミュレーション結果でも、その角度は、 $R_A$ が0.05と急に大きくなり、また、 $E_{Ar}$ も200 eV以上と非常に高くなってきた場所である。したがって、その角度から、イオンによる衝撃の効果が、顕著に現れたと考えることができる。

一方、 $R_{(200)/(110)}$ は、 $\theta_i$ が $0^\circ$ の場合、 $\theta_s$ が $45^\circ$ までの範囲で、 $\theta_s$ が大きくなるにしたがって、徐々に減少していったが、それ以上の $\theta_s$ では、急に大きくなった。このように、 $R_{(200)/(110)}$ も $a_0$ と同じ $\theta_s$ の場所に変化がみられた。それに対して $\theta_i$ が $45^\circ$ の場合は、 $a_0$ が小さくなり始める $\theta_s$ が $35^\circ$ で急激に $R_{(200)/(110)}$ の値が減少した。

このように、 $\theta_i$ と $\theta_s$ の角度によっても、膜の微細構造に変化がみられることから、スパッタ電圧ばかりでなく、これらの角度もまた、膜作製条件の重要なパラメータになる。

ここで、前節のArで作製した膜の基板への膜堆積粒子の入射角 $\theta_L$ は、 $45^\circ$ であるので、参考に、この値を $\Delta$ で示す。基板が傾いた状態の $\theta_L$ が $45^\circ$ の $a_0$ は、基板に垂直に入射した $\theta_i$ が $45^\circ$ で、この $\theta_s$ が $45^\circ$ の $a_0$ の値より小さな値を示した。また、 $\theta_L$ が $45^\circ$ の $R_{(200)/(110)}$ は、1であるから、この $\theta_i$ が $45^\circ$ の $\theta_s$ が、 $45^\circ$ の0.02のものより大きな値を示す傾向がある。この結果は、膜堆積粒子が膜面に垂直に入射した方が、均一な配向面が得られる傾向があることを現し、基板への入射角も、膜の微細構造に影響を及ぼすパラメータとなることが示された。

次に、その(110)面の回折ピークを使って、膜の結晶子サイズ $\langle D \rangle$ を求めた結果を、図5. 54に示す。

$\theta_i$ が $0$ と $45^\circ$ の両者とも、 $\langle D \rangle$ は $\theta_s$ の上昇によって、単調に減少し、 $\theta_i$ が $35^\circ$ 以上で、急に小さな値を示した。そして、 $\theta_i$ が $50^\circ$ 以上で、ほぼ一定で、8.5~9.0 nmの値を示していた。中でも、 $\theta_s$ が $10^\circ$ 付近の低角度側においては、 $\theta_i$ が $0^\circ$ の方が、 $\langle D \rangle$ は14 nmの大きな値を示していた。

シミュレーションの結果から、この場所は、ターゲットからの反跳Arによる衝撃効果が非常に少ない場所であるため、 $\theta_i$ が $0$ と $45^\circ$ によるその $\langle D \rangle$ の違いは、反跳Arによる衝撃の影響によると考えることができる。

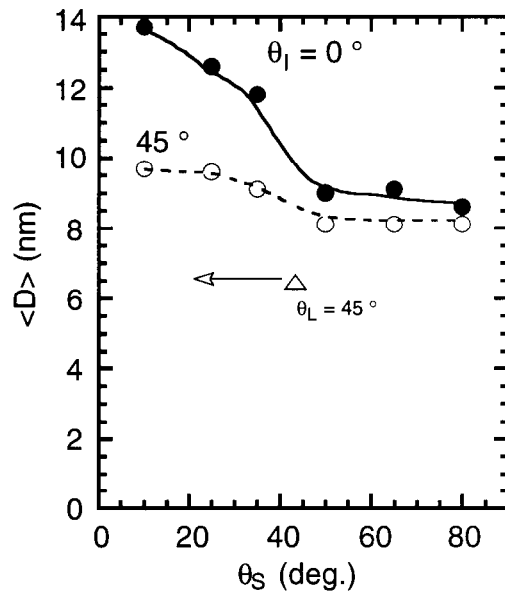


図5. 54  $\theta_i$ を変化させた場合の $\langle D \rangle$ の $\theta_s$ 依存性



つまり、 $\langle D \rangle$ は、膜堆積粒子の大部分を占めるスパッタ原子のエネルギーの高エネルギー化によって、小さくなるとともに、数量的には少ないが、数百 eV にも及ぶ高いエネルギーをもつ反跳 Ar によって、さらに、小さくなることを示している。

ここで、基板への膜堆積粒子の入射角  $\theta_L$  が  $45^\circ$  の  $\langle D \rangle$  の値を調べる。その  $\langle D \rangle$  の値は、6.5 nm で、基板に垂直に入射した  $\theta_L$  と  $\theta_S$  がともに  $45^\circ$  のときの値より小さな値を示していた。このことは、膜堆積粒子の基板への入射角が斜めになると、膜の面間方向の周期性を示す結晶子の大きさが、小さくなること示している。それは、基板が傾いた状態では、膜堆積粒子が膜面上で、1 方向に偏って拡散移動するため、その面間方向の周期性が劣化すると考えることで説明できる。

図 5. 55 に、膜の残留応力  $\sigma$  の角度依存性を示す。 $\sigma$  は圧縮性の応力であったので、負の値とした。 $\theta_L$  が  $0$  と  $45^\circ$  の両者とも、 $\theta_S$  が増加するにしたがって、 $\sigma$  の大きさの絶対値  $|\sigma|$  は、単調に増加した。そして、それらの値の変化の範囲は、 $\theta_L$  が  $0^\circ$  のときには  $0.01 \sim 0.15$  GPa、 $\theta_L$  が  $45^\circ$  のときには  $0.11 \sim 0.24$  GPa であった。 $|\sigma|$  は、反跳 Ar による衝撃が少ない  $\theta_L$  が  $0^\circ$  に近い場所の方が小さい値を示していた。

高エネルギー粒子が基板を衝撃する場合、アトミックピーニングの効果が発生するために、内部応力は増大する傾向がある。したがって、本研究の  $\sigma$  の大きさの変化から、 $\theta_L$  が大きくなるにしたがって、また、 $\theta_S$  も大きくなるにしたがって、高いエネルギーをもつ粒子が基板に飛来していると考えることができる。特に、 $R_A$  が大きく増加、すなわち、反跳 Ar のエネルギーとともに数量も大きく増加する角度である  $\theta_L$  が  $45^\circ$  の場合の  $\theta_S$  が  $35$  から  $40^\circ$  の範囲で、この影響が顕著に見られていた。

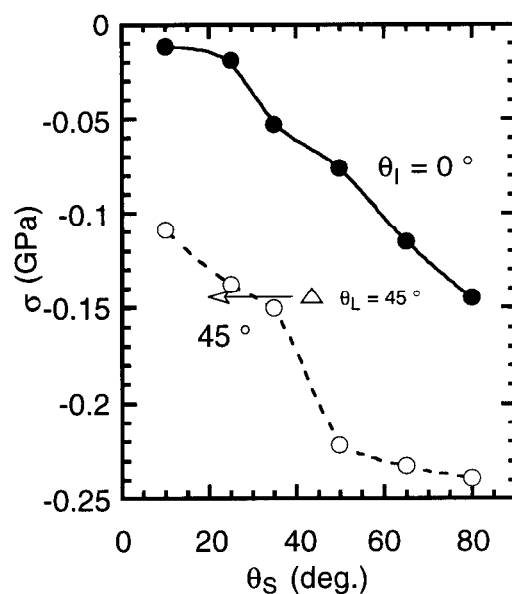


図 5. 55 内部応力  $\sigma$  の  $\theta_S$  依存性

次に、基板への膜堆積粒子の入射角の影響について調べる。基板に  $45^\circ$  傾いて入射した  $\theta_L$  が  $45^\circ$  の  $|\sigma|$  は、基板に垂直に入射した  $\theta_L$  と  $\theta_S$  がともに  $45^\circ$  のときの値よりも、少し小さな値を示していた。このことは、基板への入射角が斜めになる場合には、少し小さめの応力が、膜に誘導されることを示している。

### 5. 5. 5 電気特性

作製した膜の電気抵抗率は、膜の面内構造と深く関係している。図 5. 5 6 に、電気抵抗率  $\rho$  の  $\theta_s$  依存性を示す。 $\theta_i$  が  $0^\circ$  と  $45^\circ$  の両者とも、 $\theta_s$  が増加するにしたがって、 $\rho$  の大きさは単調に増加し、それぞれ  $23 \sim 28 \mu\Omega\text{cm}$  と  $25 \sim 35 \mu\Omega\text{cm}$  の範囲で変化した。 $\rho$  の大きさは、反跳 Ar の衝撃の少ない  $\theta_i$  が  $0^\circ$  付近で小さな値を示した。

この場合も、 $\rho$  の  $\theta_s$  による変化は、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、スパッタ原子の高エネルギー化による影響、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、さらに、高エネルギーの反跳 Ar の衝撃が加わるためと考えられた。

一方、基板面への膜堆積粒子の入射角による  $\rho$  の変化はなかった。

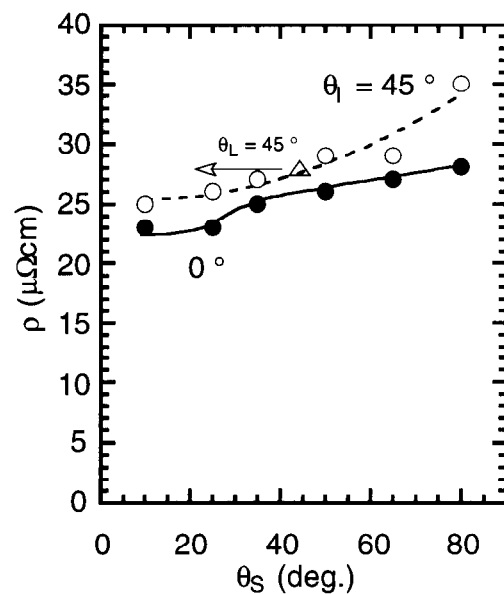


図 5. 5 6 電気抵抗率  $\rho$  の  $\theta_s$  依存性

### 5. 5. 6 磁気特性

図 5. 5 7 に、 $4\pi M_s$  と  $H_c$  の、図 5. 5 8 に  $H_K$  の  $\theta_s$  依存性を示す。 $4\pi M_s$  は、 $\theta_i$  と  $\theta_s$  に依存せず、純鉄の値である  $21.5 \text{ kG}$  の大きさを示した。一方、 $H_c$  と  $H_K$  は、 $\theta_s$  に大きく依存し、 $10$  から  $50^\circ$  の範囲で、 $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、それらは減少し、 $\theta_s$  が  $50^\circ$  以上では、ほぼ一定の値を示した。そのときの  $H_c$  は、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  と  $45^\circ$  で、それぞれ  $3$  と  $4.5 \text{ Oe}$ 、 $H_K$  は、両者とも  $12 \text{ Oe}$  の大きさであった。 $H_c$  と  $H_K$  は、どの  $\theta_s$  の範囲でも  $\theta_i$  が  $45^\circ$  の方が  $0^\circ$  のときより、小さな値を示していた。

この場合も、 $H_c$  と  $H_K$  は  $\theta_s$  による変化は、 $\rho$  のときと同様に、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、スパッタ原子の高エネルギー化による影響、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  の場合は、さらに、高エネルギーの反跳 Ar の衝撃が加わることが、その原因と考えられた。

次に、基板への膜堆積粒子の入射角の影響について調べる。 $4\pi M_s$  と  $H_K$  に関しては、基板への入射角による変化は見られなかったが、 $H_c$  は基板に  $45^\circ$  傾いて入射した  $\theta_L$  が  $45^\circ$  の方が、 $5 \text{ Oe}$  と少し大きな値を示していた。このことは、 $H_c$  は基板への入射角に少し依存することを示している。また、膜表面で観察される粒界は、 $\theta_L$  が  $0^\circ$  のときには円形状の粒界が、一方、 $\theta_L$  が  $45^\circ$  のときは、スパッタ原子がの入射と垂直な方向に細長い楕円形状の粒界が、観察されることから、この違いは、結晶粒の形状異方性によるものであると考えられる。

このように、イオンビームスパッタ法で作製した膜の磁気特性は、イオンビ

ームの入射角度と基板の角度位置を示す  $\theta_s$  と  $\theta_l$  に、強く依存することがわかった。

そこで、この特性変化を  $\theta_l$  と  $\theta_s$  といった角度を膜作製におけるパラメータでなく、基板に飛来する膜堆積粒子である、スパッタ原子と反跳 Ar のエネルギーをパラメータとして調べる。大きな  $4\pi M_s$  で、小さな  $H_c$  を示す軟磁気特性に優れた膜が得られる条件は、スパッタ原子のエネルギー  $E_{Fe}$  として約 70 eV 以上、反跳 Ar のエネルギー  $E_{Ar}$  として約 280 eV 以上であった。また、 $R_A$  としては、約 0.1 以上の値が必要であると考えられた。

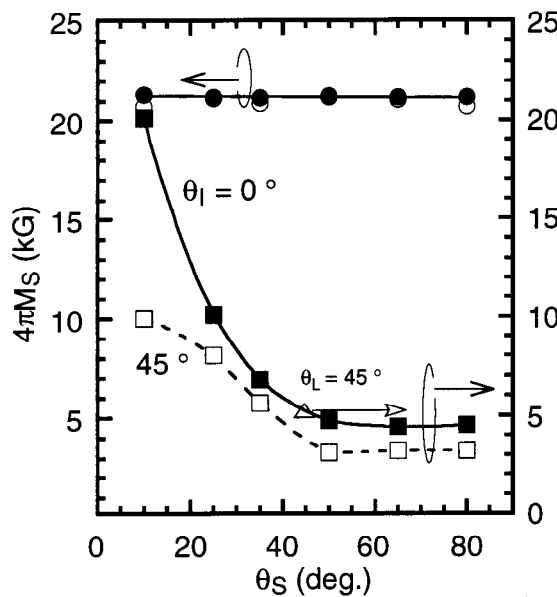


図 5. 57  $4\pi M_s$  と  $H_c$  の  $\theta_s$  依存性

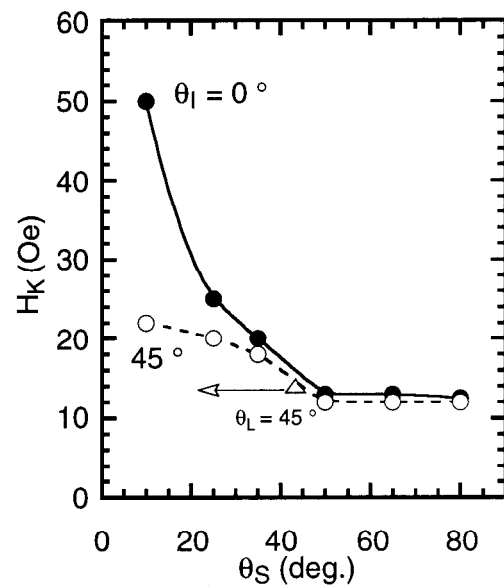


図 5. 58  $H_k$  の  $\theta_s$  依存性

一方、この条件変化によって、 $R_D$  は 0.01~0.13、0.02~0.2 nm/sec と、約 10 倍と非常に大きく変化した。このことが、膜の構造・特性に影響を与える可能性がある。これに関しては、前節で調べたように、膜の構造・特性に変化が現れるのは、 $R_D$  が 0.012 nm/sec 以下であるから、それ以上の  $R_D$  の条件においては、 $R_D$  による膜の構造・特性の変化はないと考えられる。もし、 $R_D$  が小さい範囲で、その変化の影響があったとしても、膜の軟磁気特性は劣化する逆の方向に変化するはずである。したがって、 $\theta_s$  が大きくなると、スパッタ原子や反跳 Ar のエネルギーの値が高くなり、その結果、作製される膜の構造・特性が変化し、鉄薄膜の軟磁気特性が向上したことが明確に示された。

一方、イオンビームスパッタ法においては、その構造上、イオン源はターゲットに対してイオンビームが斜めに入射する位置になり、また、基板の位置も、ターゲット面の中心からの法線方向からはずれた、斜めの位置に設置される。そのため、基板に飛来するスパッタ原子のエネルギーが、この  $\theta_s$  による角度依

存性により高くなるとともに、 $\theta_i$ の効果により、高いエネルギーをもつ反跳 Ar が多量に発生し、膜を衝撃する。さらに、イオンビームスパッタ法においては、膜堆積速度を上げるために、スパッタ電圧も千 V 以上の高めに設定される。そのため、プラズマスパッタ法に比べて、それら膜堆積粒子は、かなり高いエネルギー状態になると考えられる。これらのことが、イオンビームスパッタ法で作製される膜は、緻密で優れた特性をもつものが多いという特長になっていると考えられる。もちろんこのことが成り立つためには、スパッタ原子や反跳ガスイオンが、途中で散乱されることなく基板に到達する必要があるため、膜堆積室が高真空中にできることが前提になってくる。

### 5. 5. 7 まとめ

ターゲットに対して、Ar イオンを斜めに入射するイオンビームスパッタ法により膜を作製する場合、ターゲットから放出される Fe スパッタ原子と反跳 Ar の方向とエネルギー値に強い分布があることがわかった。このことは、スパッタ電圧のみならず、基板とターゲットの相対的位置も、膜堆積粒子の状態を決定する重要なパラメータとなることを示している。そのため、そのパラメータを変えることで、膜の構造・特性が大きく変化した。この膜の構造・特性の角度位置依存性が、これまで、イオンビームスパッタ法で問題になっていた膜の組成分布や構造・特性の不均一性の原因になっていることがわかった。

また、スパッタ原子の基板への入射角  $\theta_i$  によっても、膜の微細構造が少し変化することもわかった。スパッタ原子が基板に垂直、つまり、 $\theta_i$  が  $0^\circ$  で作製した膜の方が、軟磁気特性に優れる傾向があった。

以上の現象についてまとめると図 5. 59 のようになる。そして、 $\theta_i$  と  $\theta_s$  のパラメータが膜堆積粒子に及ぼす影響は、次の(1)と(2)に示すとおりである。

(1)  $\theta_s$  を増加させると、スパッタ原子の平均エネルギー  $E_{Fe}$  は、 $45^\circ$  付近から急激に上昇する。この傾向は、 $\theta_i$  にあまり依存しない。

(2)  $\theta_i$  を大きくすると、ターゲット表面で反射する反跳 Ar が非常に多くなるとともに、 $\theta_s$  の増加によって、反跳 Ar のエネルギー  $E_{Ar}$  は、 $35^\circ$  付近から急激に高くなる。

したがって、この現象をうまく利用することで、様々な膜の作製条件が実現できると考えられる。例えば、イオンビームスパッタ法においては、イオンビームと基板の位置関係を変えることで、高いエネルギー粒子の衝撃の少ない膜の作製条件から、逆に、その衝撃による効果を積極的に利用した膜の作製条件まで、広範囲な膜の作製条件を実現することができる。

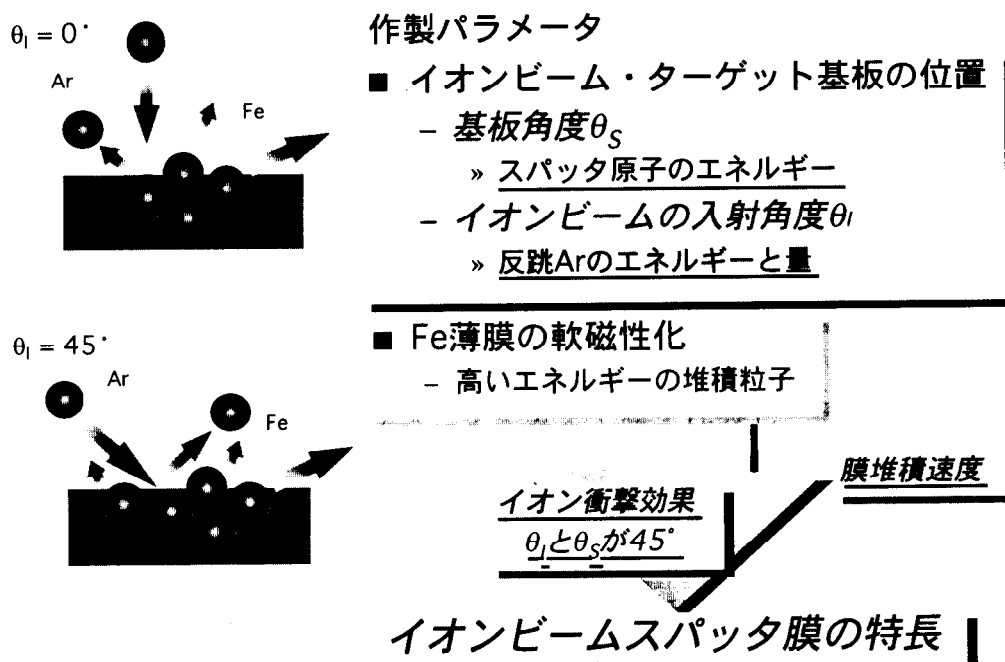


図5. 59 イオンの入射角度  $\theta_i$  と基板角度  $\theta_s$  が膜堆積粒子に及ぼす影響

以上をまとめると、軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製するためには、高いエネルギーをもつイオン衝撃が、存在した膜の作製条件の方がよいことがわかった。したがって、スパッタガスとしてArを用い、通常イオンビームスパッタ法の配置で、比較的高いスパッタ電圧の条件で作製する条件が、その膜の作製条件に最も適していることになる。

しかしながら、このイオンビームや基板の相対的位置による膜の構造・特性の変化は、大面積の膜の作製が必要とされる場合に、大きな問題になる。そのために、この現象に注意して、スパッタ装置の設計をする必要がある。例えば、その解決方法として、ライン型のイオン源や複数のイオン源の設置、あるいは基板回転機構など、装置上の工夫が必要になると考えられる。

## 5. 6 イオンビームスパッタ法より作製した鉄薄膜のまとめ

イオンビームスパッタ法において、そのスパッタ条件を決定する間接的作製パラメータとしては、次のものが挙げられる。

- (1) スパッタ電圧
- (2) スパッタ電流
- (3) スパッタガスの種類
- (4) イオンのターゲットへの入射角度と基板の相対的位置

本章では、これらの作製パラメータを変えて膜を作製し、その膜の構造・特性を調べるとともに、膜の構造・特性を決定する直接的作製パラメータであるスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量を求めた。それらの結果を総合して、優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜が作製できる条件を明らかにした。軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製するためには、200 eV 以上の高いエネルギーをもつ堆積粒子が存在した方がよいことがわかった。

このような膜の作製条件を実現するには、通常用いられているイオン源とターゲット及び基板配置の条件に加えて、スパッタガスとして Ar を用い、1000 V 程度の高いスパッタ電圧で、膜を作製すれば良いことが明らかになった。

また、イオンビームスパッタ膜は、緻密で優れた特長を示すことが知られているが、その原因が、この高いエネルギーの膜堆積粒子、特に、反跳イオンにあることを示すとともに、イオンビームスパッタ法の問題点である基板内の組成や特性の不均一性の問題の原因についても示した。その高いエネルギーをもつ粒子による衝撃効果については、6 章で詳細に調べるが、この章でもその効果の傾向は明らかになった。

したがって、本研究の知見から、イオンビームスパッタ法の短所である不均一性の問題を、装置設計の段階から解決することが可能であるから、その長所である優れた特性をもつ膜が作製できる特長を生かしながら、イオンビームスパッタ法を、工業的にさらに、発展できると考えられる。

## 第 6 章 イオン衝撃効果

### 6. 1 はじめに

これまで、イオンビームスパッタ法のターゲットで発生しているスパッタ現象に着目し、スパッタ電圧、スパッタガスの質量数やイオンビームの入射角度と基板の位置などをパラメータとして、基板に飛来する膜堆積粒子のエネルギーと数量が、作製される膜の構造・特性に与える影響について論じてきた。その結果、イオンビームスパッタ法の作製条件として、スパッタガスに Ar を用い、図 6. 1 に示すようなイオン源、ターゲット・基板の配置にて、スパッタ電圧を千 V 程度にした状態で膜を作製するとき、基板には、数十 eV のエネルギーをもつ Fe スパッタ原子と、その 10 % 程度の数量で 100~300 eV の範囲の非常に高いエネルギーをもつ反跳 Ar が飛来しながら、膜が堆積することがわかった。そして、これらの高いエネルギーをもつ粒子の衝撃を受けながら作製された鉄薄膜は、大きな飽和磁化をもつ優れた軟磁気特性を示すことがわかった。中でも、その反跳 Ar は、スパッタ原子に比べて非常に高いエネルギーをもっており、それが膜の構造・特性に及ぼす影響は、非常に大きいと考えられる。

その反跳 Ar の影響を調べるためには、スパッタ原子とその衝撃しているイオンを独立に制御する必要がある。しかしながら、スパッタ現象を利用した方法では、原理的にそれらのエネルギーと数量を、独立に、かつ、自由にコントロールすることはできない。そこで本研究では、イオンビームスパッタ法における高いエネルギーをもつ反跳 Ar によるイオン衝撃の効果と、軟磁気特性に優れた鉄薄膜の作製するためにその衝撃条件を明確にするために、スパッタ用のイオン源に加え、基板へのイオン衝撃を専用に行うイオン源をもつデュアルイオンビームスパッタ法を用いて、一定の到達比  $R_A$  の条件もとで膜を作製し、その膜の構造・特性を評価し、イオン衝撃の効果を調べる。

一般に、イオンによる衝撃の現象としては、以下の現象が考えられる。

#### (1) 低いエネルギーの場合 (25eV 以下)

膜表面での吸着・付着や、表面上を移動するアドアトム(adatom)になる。

#### (2) 高いエネルギーの場合 (25eV 以上)

膜表面で、一連の衝突現象 (コリジョンカスケード) が発生する。

その結果、

(a) 膜内部に取り込まれ歪みを誘導する。

(b) 膜の原子がスパッタ原子となり、膜表面から飛び出していく。

(c) 入射イオンが反跳イオンとなり、膜表面から飛び出していく。

これらの現象のエネルギーの総量は、(b)と(c)以外は、すべて膜内部に蓄積される。そのイオン衝撃をエネルギーの入射と考えれば、そのエネルギーは、最終的には熱に変換され、膜には、それによる温度が発生すると考えられる。そして、その温度には、定常的なものと非定常的なものがあり、それらが膜の構造・特性に及ぼす効果について、明らかにする必要があると考えられる。

そこで本章においては、以下に示す目的で、それぞれの実験を行ことにする。

(a) デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、基板に飛来する 1 個のスパッタ原子に対する衝撃イオンの比  $R_A$  を、反跳 Ar の数量に近い 0.1 と、その効果を顕著にするためのスパッタ原子と同量な 1 の場合について、それぞれ膜を作製する。そのとき、衝撃用のイオンの加速電圧  $V_A$  を 80~2000 V の範囲で変化させて、作製される膜の構造・特性を調べる。以上の結果から、イオン衝撃の効果を明らかにする。

(6. 3 章 イオン衝撃のエネルギーと密度が膜に及ぼす効果)

(b) イオン衝撃が、膜の表面形態に及ぼす効果を調べるために、イオン衝撃を加えた膜と加えない膜の構造・特性の膜厚依存性について調べ、それぞれの条件における膜成長の過程について検討する。

(6. 4 章 イオン衝撃が膜成長に及ぼす効果)

(c) イオンビームスパッタ法にて、膜の構造に直接影響を与える基板温度を変化させて、膜を作製し、作製された膜の構造・特性を調べる。そして、定常的な温度の上昇が、膜に与える効果を明らかにする。

(6. 5 章 イオン衝撃による定常的な温度の効果と膜の構造・特性の基板温度依存性)

(d) 非定常な温度「熱スパイク」について、解析的に調べるとともに、その効果について検討する。そして、その効果を受ける膜を作製するために必要な条件を明確にすることで、作製される膜の特性の改善に必要とされる条件を示す。

(6. 6 章 イオン衝撃による熱的效果)

(f) 以上の結果をまとめ、イオン衝撃を含めた膜の微細構造モデルを提案する。

(6. 7 衝撃エネルギーと膜の微細構造モデル)



## 6.2 実験方法

本実験で、使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源と基板の配置の概略図を、図6.1に示す。基本的には、5章2節の「Arを用いて作製された鉄薄膜に関する構造・特性のスパッタ電圧依存性」で使用したイオンビームスパッタ装置に、イオン衝撃用のアシストイオン源を加えた構成で、スパッタ用イオン源の角度を、純度99.9%の鉄ターゲット面の中心からの法線とイオンビームのなす角度に対して、 $45^\circ$ の位置に設定してある。基板には、パイレックスガラスを使用し、スパッタ原子が、その基板に対して $45^\circ$ の入射角で、到達するように配置した。スパッタガスは、純度99.9995のArガスを使用した。チャンバーは、残留ガス圧力が $6 \times 10^{-5}$  Paになるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源とアシスト用イオン源に、純Arガスを、それぞれ2 sccm導入した。その結果、ガス圧力は、それぞれの導入ガスによる3.5 mPaの分圧の合計の7.0 mPaになった。スパッタ用イオン源の条件は、最も優れた軟磁気特性の鉄薄膜が、作製できる条件であるスパッタ電圧 $V_s$ を1200 V、引き出し電流 $I_s$ を50 mAに設定し、スパッタを行った。

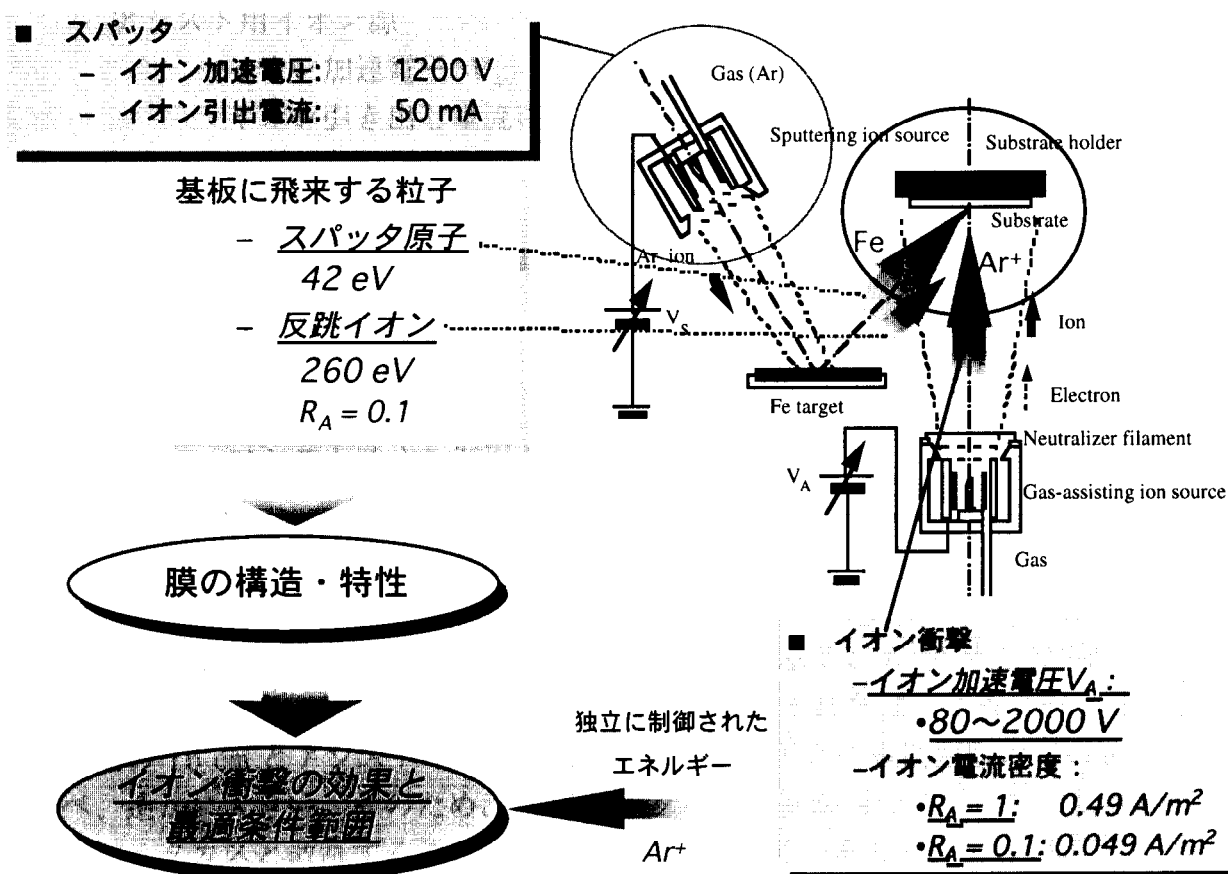


図6.1 本実験で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の概略図と膜堆積粒子のエネルギーとその数量

一方、アシスト用イオン源に関して、その電流は、基板に到達する Fe スパッタ原子に対する Ar イオンの数の比率  $R_A$  が、それぞれ 1 と 0.1 になるように、つまり、基板上に直径 1cm のプローブを置き、イオン衝撃を加えないで作製した膜の堆積速度から計算される基板への電流密度の値が、それぞれ 0.49 と 0.049 A/m<sup>2</sup> になるように、設定した。（「3. 5. 2 イオン電流密度測定方法」参照）その条件で、イオン衝撃電圧  $V_A$  は、イオン源の安定な動作範囲から、80 から 2000 V の範囲で可変した。このとき、膜堆積の初期過程は、結晶の成長に重要な役割を果たすため、基板のチャージアップを防ぐために、ニュートラライザーフィラメントにて、その 1.2 倍の電子電流を供給しながら膜を作製した。

表 6. 1 デュアルイオンビームスパッタによる作製条件

|                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| スパッタ用イオン源                   |                        |
| イオン加速電圧 $V_S$ :             | 1200 V                 |
| イオン引き出し電流 $I_S$ :           | 50 mA                  |
| アシスト用イオン源                   |                        |
| イオン加速電圧 $V_A$ :             | 80~2000 V              |
| イオン引き出し電流密度 $J_A$ :         |                        |
| $R_A = 1$ :                 | 0.49 A/m <sup>2</sup>  |
| $R_A = 0.1$ :               | 0.049 A/m <sup>2</sup> |
| ニュートラライザー電流:                | $J_A \times 1.2$ A     |
| 導入ガス Ar 流量:                 | 各 2 sccm               |
| Ar ガス分圧:                    | 7.0 mPa (各 Ar 3.5 mPa) |
| 平均自由行程:                     | 140(Fe)、175(Ar) cm     |
| アシストイオン源引き出しグリッドと<br>基板間距離: | 18 cm                  |
| 膜厚:                         | 300~400 nm             |

この作製条件の膜堆積室の真空度から、Fe スパッタ原子と Ar イオンの平均自由行程を求めると、それぞれ 140、175 cm であり、それらは、基板ターゲット間距離の 15 cm とアシストイオン源引き出しグリッドと基板間距離の 18 cm に比べ、遙かに大きい。そのため、Fe スパッタ原子や衝撃用の Ar イオンは、途中スパッタガスと散乱することなく、基板に到達していると考えてよい。したがって、本実験においては、イオンで加速された Ar イオンは、その電圧に対応するエネルギーをもって、基板を衝撃している。

## 6. 3 イオン衝撃のエネルギーと密度が膜に及ぼす効果

### 6. 3. 1 堆積速度

図6. 2に、堆積速度  $R_D$  の  $V_A$  依存性を示す。これ以降、イオン衝撃をしないで作製したときの条件を  $R_A$  が0と表す。 $R_D$  は、 $V_A$  の上昇に比例して減少していった。これは、膜表面でイオン衝撃によるスパッタ現象が起こっているためである。この電圧の範囲においては、そのスパッタ率は、電圧にほぼ比例しているため、この傾向は理解できる。(5. 2. 1 「スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと量及び堆積速度」参照)

また、その  $R_D$  が減少する割合は、 $R_A$  が大きいときの方が、大きくなる傾向を示した。そして、この関係は、 $R_A$  が1の条件では、 $V_A$  が約4 keV 以上になると、膜が堆積できないこと示している。

このような高いエネルギーをもつイオン衝撃を膜表面に加えるとき、それによるスパッタ現象とともに、イオンインプラネーションのような、膜内部への打ち込みによるイオンの混入や基板原子の膜への混入(ミキシング層の形成)などの現象が、発生すると考えられる。

そこで、次にRBS法を用いて、膜の組成と密度を測定した。

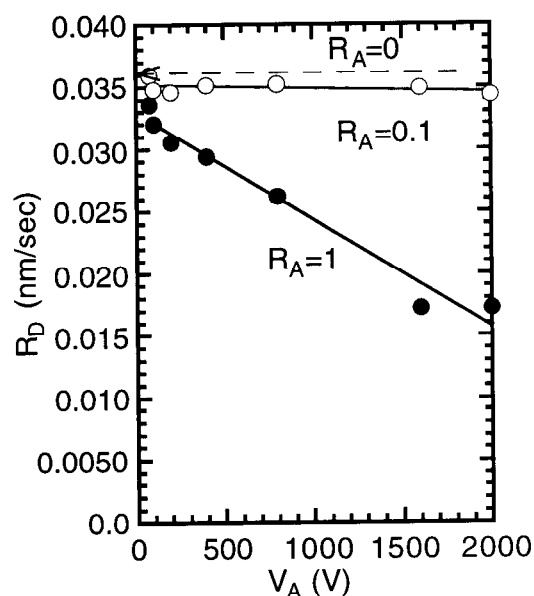


図6. 2 堆積速度  $R_D$  の  $V_A$  依存性

### 6. 3. 2 組成と密度

図6. 3に、測定された代表的RBSスペクトルを示す。この測定においては、FeのピークとArのピークが重ならないように、Si(100)基板上に約80~120 nmの厚みをもつ膜を、試料として用いた。図中のスペクトルは、 $R_A$  が1の条件で、 $V_A$  が80と2000 Vのときのものである。検出された元素は、Fe、Ar、W及びSiであった。Feはターゲット、Arはスパッタガス、Wはイオン源のフィラメント、Siは基板からのものである。これらの2つのスペクトルの大きな違いは、膜中に基板元素であるSiが検出されることである。このことは、高いエネルギーのイオン衝撃によって、膜と基板界面に、それら元素が混じり合ったミキシング層が形成されることを示している。

次に、図6. 4に、作製された膜のRBS測定により求められた組成と密度の関係を示す。(a)と(b)は、 $R_A$  が、それぞれ1と0.1の場合を示している。

(a)の  $R_A$  が 1 の場合、 $V_A$  が 200 V 以下の範囲においては、Si は検出されず、各元素の濃度は、それぞれ Fe: 97.0、Ar: 2.9、W: 0.1 at.% であった。この値は、 $R_A$  が 0 の場合の各元素の濃度 Fe: 99.94、Ar: 0.05、W: 0.01 at.% に比べて、Ar と W の濃度がかかなり高い。これは、アシスト用イオン源からの Ar イオンとプラズマ生成室内の電子衝撃用フィラメントの元素である W が、膜に混入したことが原因である。一方、 $V_A$  が 400 V 以上の範囲においては、基板の元素である Si が検出され、 $V_A$  が高くなるにしたがって、急激に Si の濃度が上昇し、そして、 $V_A$  が 2000 V のときに、それは 70 at.% 以上の値を示した。また、Ar と W 濃度も、Si ほどではないが、 $V_A$  が高くなるにしたがって、高くなる傾向を示した。これらのことから、 $V_A$  が 400 V 以上では、膜の成長機構が、かなり異なっていると考えられる。

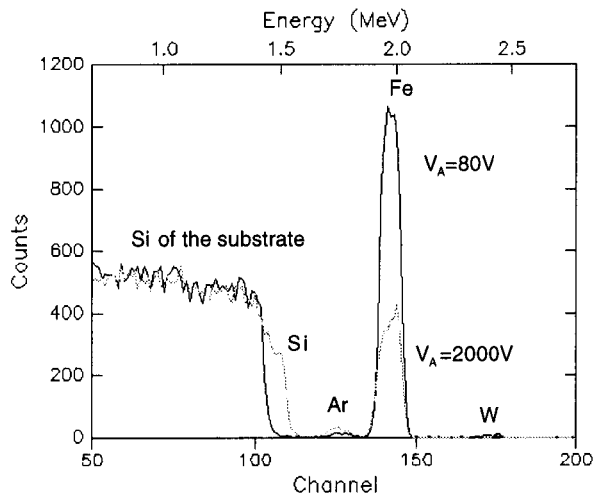
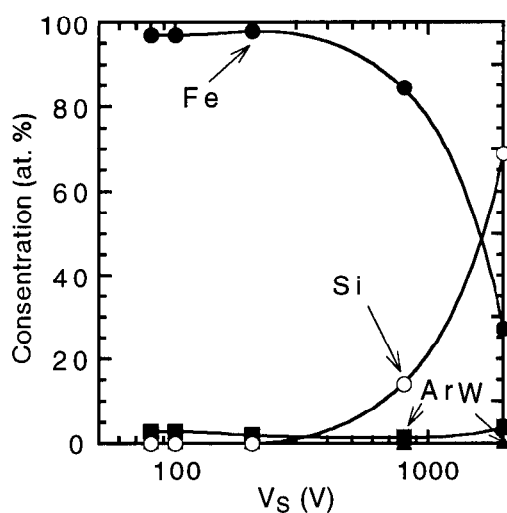
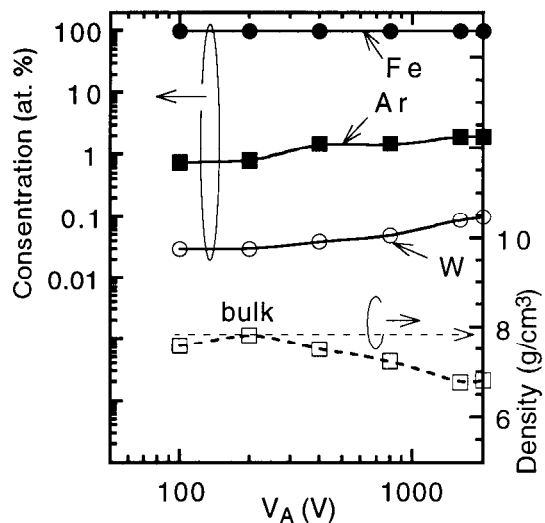


図6. 3 RBS スペクトル の例

$R_A$  of 1,  $V_A$  of 80 V  
(thickness: 80nm,  
Fe: 97.0, Ar: 2.9, W: 0.1 at.%)  
 $R_A$  of 1,  $V_A$  of 2000 V  
(thickness: 120nm,  
Fe: 27.5, Ar: 3.9, W: 0.03,  
Si: 68.6 at.%)

(a)  $R_A$  が 1 の場合の組成(b)  $R_A$  が 0.1 の場合の組成と密度図6. 4  $R_A$  が 1 と 0.1 の場合の作製された膜の組成と密度の関係

次に、(b)の  $R_A$  が 0.1 の場合、検出された元素は、Fe、Ar と W で、基板の Si は、検出されなかった。 $R_A$  が小さいため、Si が検出限界以下になったのかもしれない。膜の各元素の濃度は、 $V_A$  が 100 V のとき、Fe: 99.17、Ar: 0.8、W: 0.03 at.% の値を示し、これらの値は、 $V_A$  が 200 V まで、ほぼ一定であった。さらに  $V_A$  を 400 V 以上に高くすると、Ar と W の濃度は  $V_A$  の上昇とともに、徐々に増加していった。この場合も、 $R_A$  が 0 の場合に比べて、アシスト用イオン源からの元素である Ar と W の濃度が高くなる傾向があった。

一方、膜の密度に関しては、 $V_A$  が 200 V で、バルクの値の  $7.874 \text{ g/cm}^3$  と同じ最大値を示し、 $V_A$  がそれ以上の範囲で、密度はやや小さくなる傾向を示した。この結果は、 $V_A$  が 400 V 以上では、膜中に Ar が残留することにより、膜中の鉄密度が減少することを示している。 $R_A$  が 1 の場合と同様に、これらのことも、200~400 V の  $V_A$  の値は、イオン衝撃によって、膜の構造を変化させるために必要なエネルギーの条件を示しているのかもしれない。

### 6.3.3 モルフォロジー

図 6.5 と 6 に、 $R_A$  が 1 の場合の  $V_A$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。図 6.5 の表面の SEM 像においては、スパッタ原子は、右斜め上方から基板へ飛来し、また、衝撃イオンは、紙面に対して垂直な上の方から基板に入射している。一方、図 6.6 の断面の SEM 像においては、スパッタ原子は、左斜め上方から基板へ飛来し、また、衝撃イオンは、膜面に垂直な上の方から基板に入射している。これらの図の中で、 $V_A$  が 0 V はイオン衝撃しないで作製した膜のものを示している。

膜表面に関しては、(a)の  $V_A$  が 0 V の膜は、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に細長い、約 300 nm の楕円状の大きな粒界が、観察されるが、イオン衝撃を加えた(b)と(c)の 80~100 V の範囲の  $V_A$  では、その SEM 像の粒界は、鮮明になるとともに、 $V_A$  が高くなるにしたがって、やや入射方向に垂直な方向に細長い粒界が、その径も小さくなる方向に、また、丸くなる形状に変化した。そして、(d)の  $V_A$  が 200 V になると、観察される粒界は、完全に円形に、また、その径も非常に小さくなり、その膜表面は非常に平坦になっていた。さらに、 $V_A$  を高くしていくと、今度は非常に鮮明な粒界をもつ SEM 像が、観察された。(e)の  $V_A$  が 400 V では、その膜表面に再び、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に、細長い山状に長い形状の粒界が発生し、 $V_A$  を高くするにしたがって、丸く大きな結晶粒界が観察されるようになった。そして、その粒界の直径は、(h)の  $V_A$  が 2000 V で、約 100 nm にも達した。ここで、SEM 像で、粒界が鮮明になることは、膜の凹凸が大きくなることを意味しているから、 $V_A$  を 200 V で作製した膜表面が、最も滑らかな形態を示していると考えられる。

次に、膜断面に関しては、(a)の  $V_A$  が 0 V の膜では、膜を割ったときに発生す

る膜面内方向の応力により、引きちぎれて伸びた形態を示すが、イオン衝撃を加える(b)と(c)の 80~100 V の範囲の  $V_A$  で、その伸びは無くなり、膜面に垂直な方向の柱状構造が観察されるようになった。そして、(d)の  $V_A$  が 200 V になると、今度もやや柱状の構造も示すものの、各柱状組織の粒界が結合し、一つの大きな粒界が形成されていた。さらに、 $V_A$  を高くしていくと、丸い粒界が観察されるとともに、スパッタ原子の入射方向に傾いた柱状の構造を示すようになった。この粒界が斜め方向に傾くのは、(g)と(h)の  $V_A$  が 1600 V 以上の範囲で、顕著にであった。この構造は、これまでの柱状構造と違い、球状の結晶粒がその斜めの方向に積み重ねられた状態を示していた。

このような柱状構造の変化は、膜の成長過程と密接な関係があると考えられる。また、この変化は、保磁力や磁気異方性などの磁気特性に大きな影響を与えると考えられる。

図6. 7と8に、 $R_A$  が 0.1 の場合の  $V_A$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。この場合の表面 SEM 像においても、スパッタ原子は右斜め上方から基板へ飛来し、衝撃するイオンは紙面から垂直な上方向から基板に入射している。一方、断面 SEM 像においても、スパッタ原子は左斜め上方から基板へ飛来し、衝撃するイオンは膜面に垂直な上方向から基板に入射している。

このときの膜面は、 $R_A$  が 1 のときのような大きな変化は示さなかった。どの膜においても、(a)の  $V_A$  が 0 V の膜表面のように、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に、細長い楕円状の大きな粒界が観察されていた。そして、 $V_A$  が高くなるにしたがって、その細長い楕円状の粒界は、丸くなっていく傾向を示していた。それと同時に、SEM 像のコントラストも弱くなり、鮮明な粒界が得られにくくなった。特に、そのような変化は、 $V_A$  が 400 V 以上で顕著になった。これは、膜の凹凸が少なくなっていることを意味している。

次に、膜断面に関しては、(a)~(d)の  $V_A$  が 0~200 V の範囲の膜では、引きちぎれて伸びた形態を示すが、(e)~(h)の 400 V 以上の  $V_A$  の範囲では、 $R_A$  が 1 のときの  $V_A$  が 200 V に類似した、膜面に垂直な方向に柱状ではあるが、各柱状組織の粒界が結合し、一つの大きな粒界を形成した構造を示した。このように  $R_A$  が 0.1 の場合は、 $V_A$  が 400 V 以上から、膜の構造変化が観察された。この構造変化が、膜の特性に影響を与えていると考えられる。

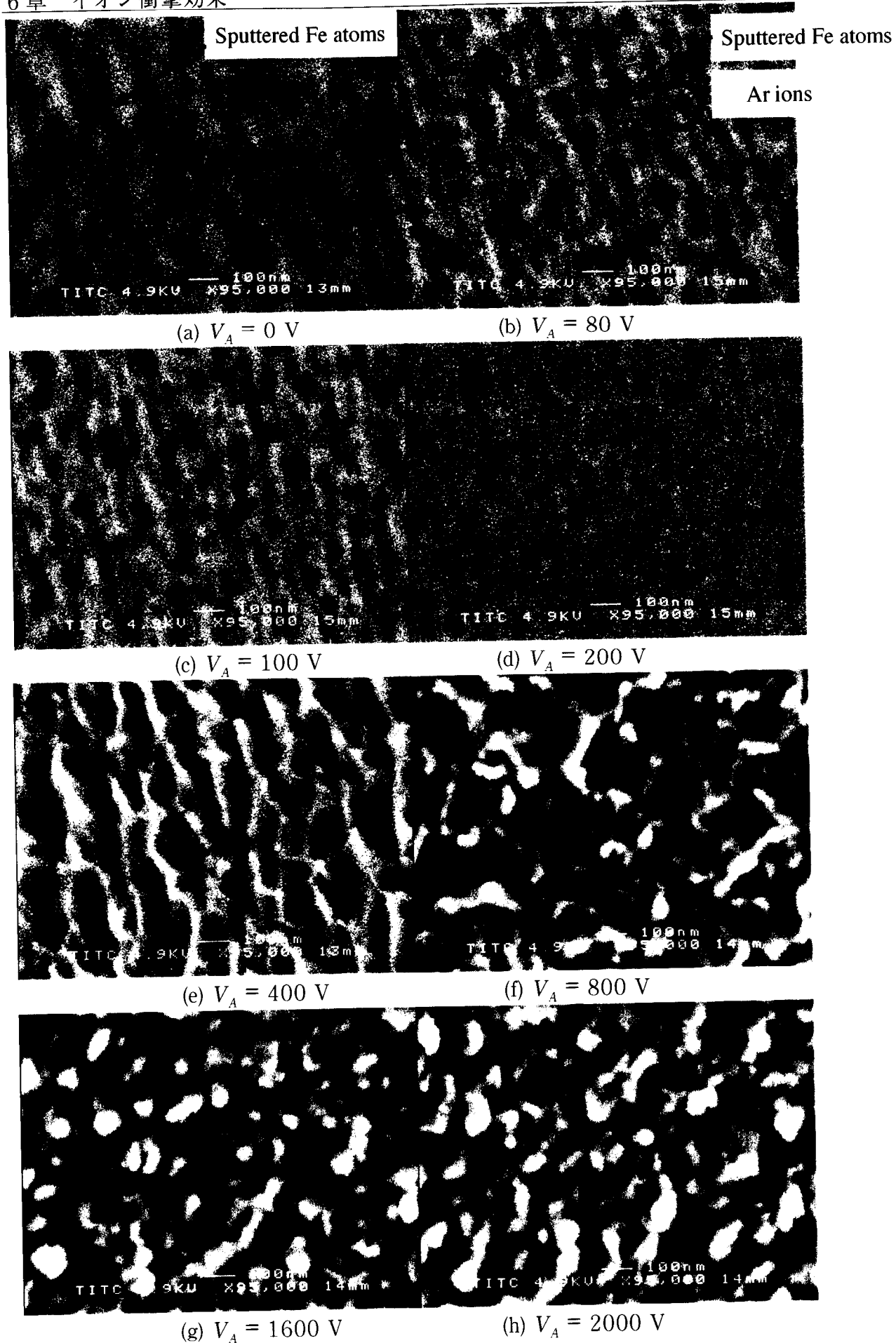


図6.5  $R_A$ が1のイオン衝撃条件で作製した膜の表面 SEM 像

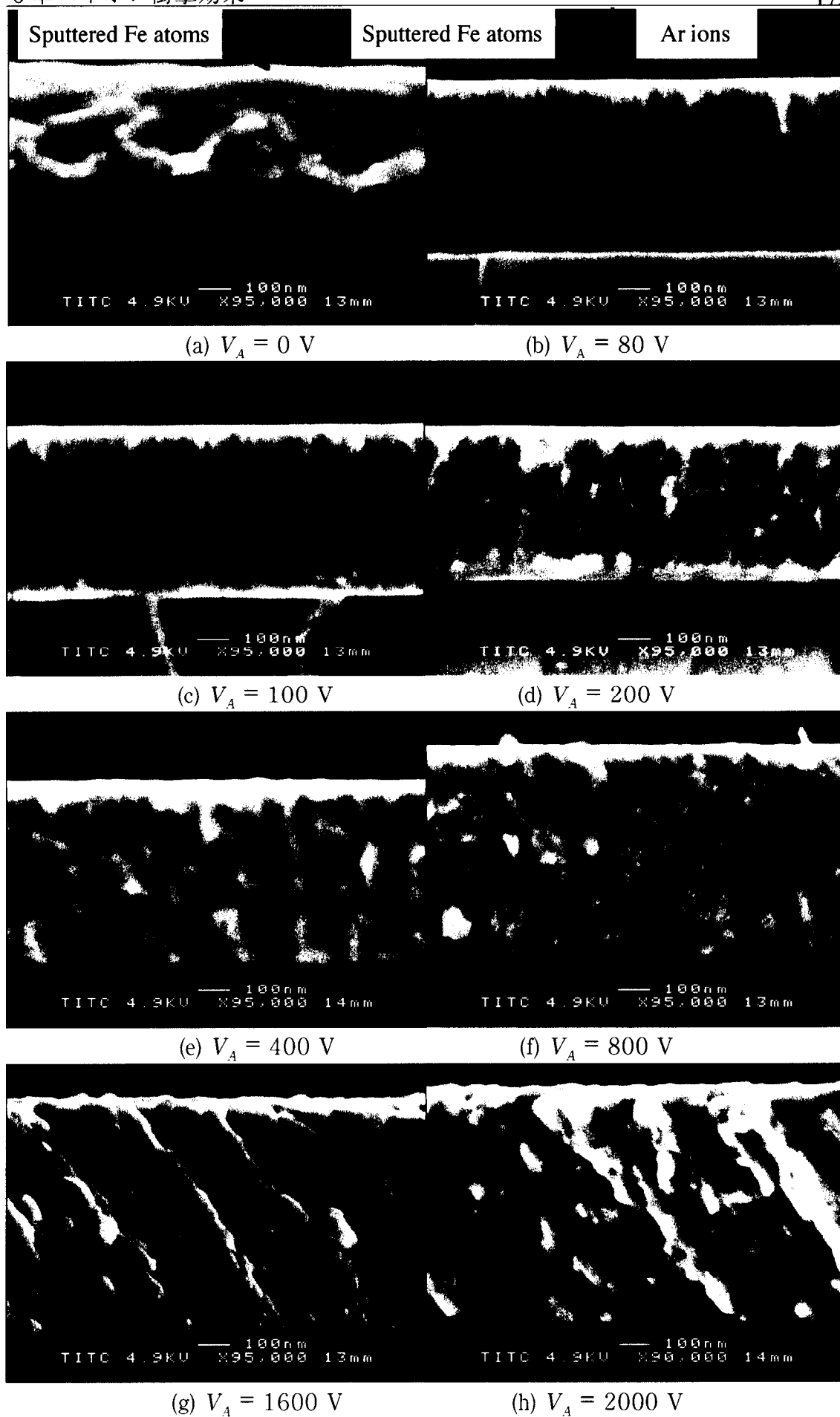


図6.6  $R_A$ が0.1のイオン衝撃条件で作製した膜の断面SEM像



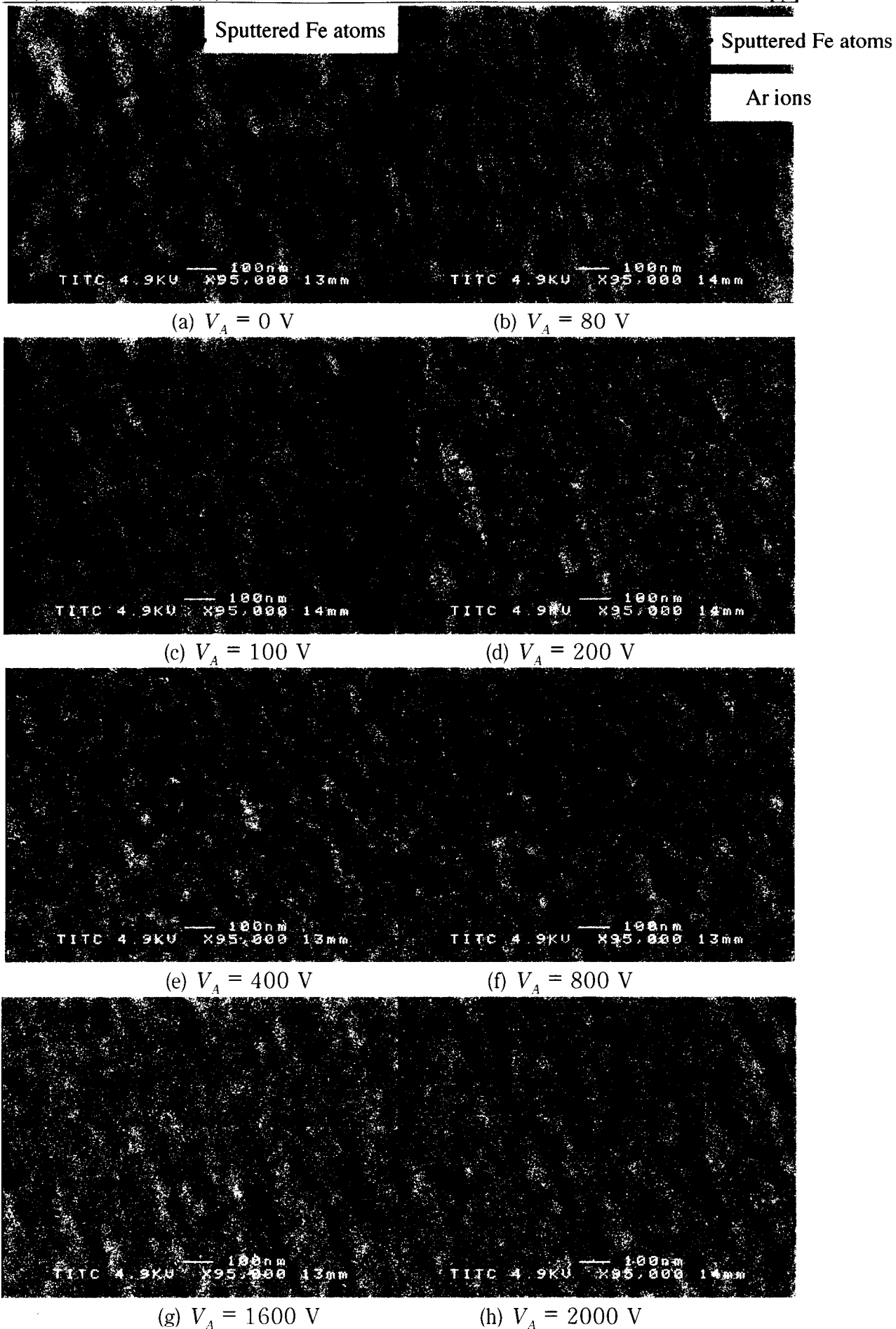


図6. 7  $R_A$ が0.1のイオン衝撃条件で作製した膜の表面 SEM 像

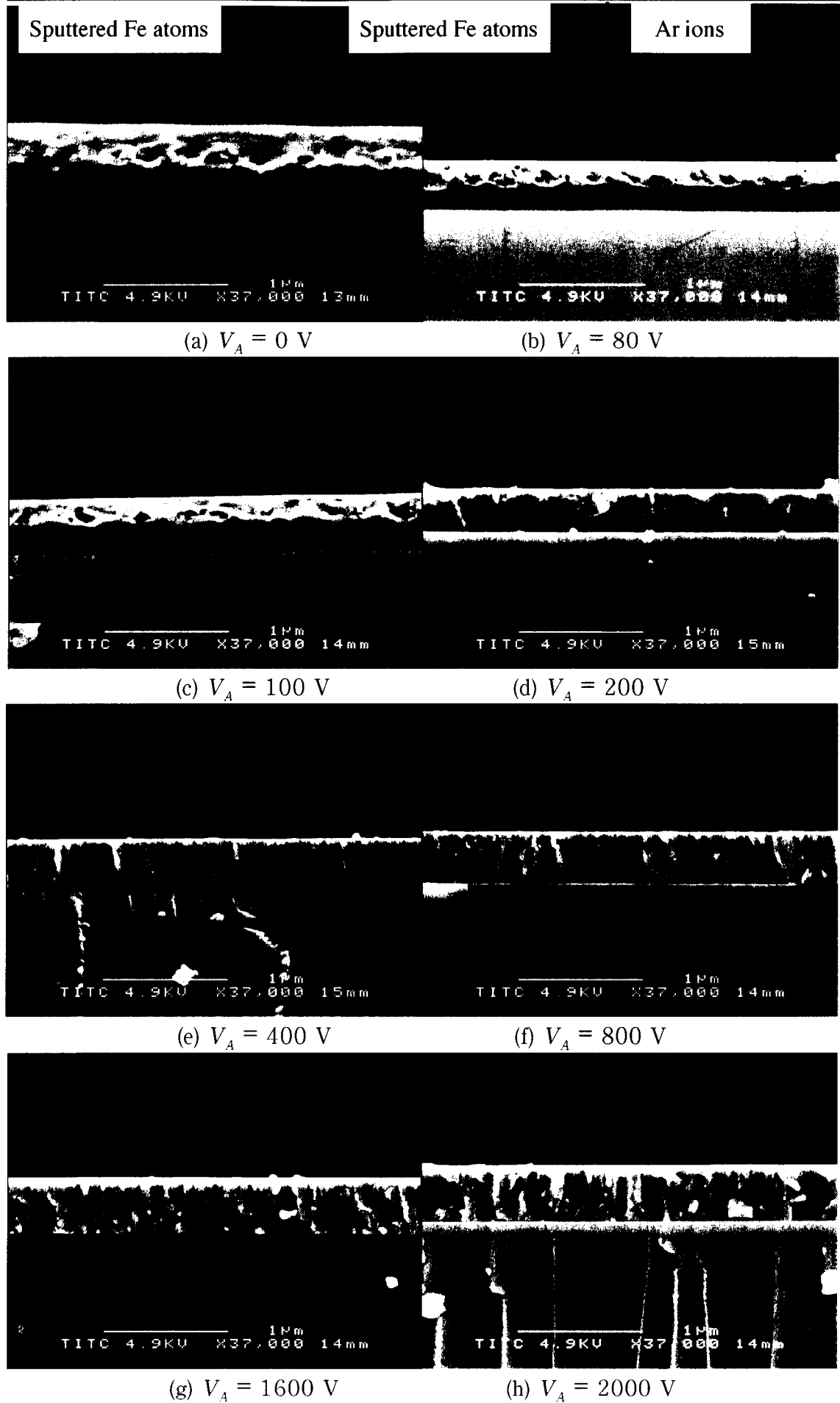


図6. 8  $R_A$ が0.1のイオン衝撃条件で作製した膜の断面SEM像

次に、AFM を用いて膜表面の観察を行い、膜の表面粗さについて調べた。図6. 9 に、AFM 像から求めた膜表面の粗さの  $R_a$  の  $V_A$  依存性を示す。 $R_a$  は、 $1 \times 1 \mu\text{m}$  の範囲で評価した。 $R_A$  が 1 と 0.1 の両者とも、 $V_A$  が 200 V のときに最小の値を示した。特に、 $R_A$  が 0.1 のその値は、0.4 nm と Fe 原子直径の 0.286645 nm の約 2 倍程度と非常に小さな値を示した。したがって、この条件で作製された膜は、膜の結晶粒子の幅の増加や、滑らかな粒界の状態などから、エピタキシャル成長のような整った状態で、膜が成長しているのではないかと考えられる。

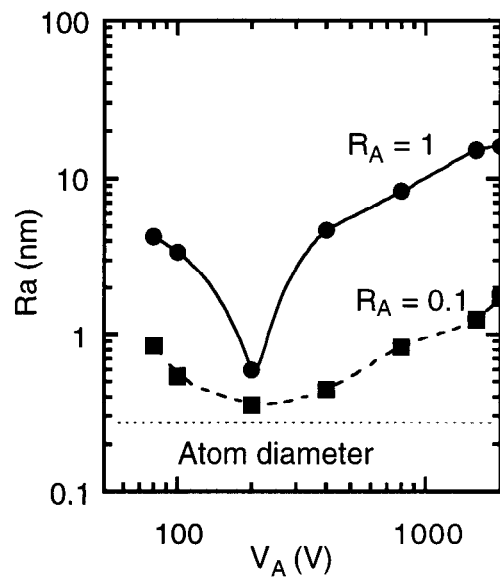
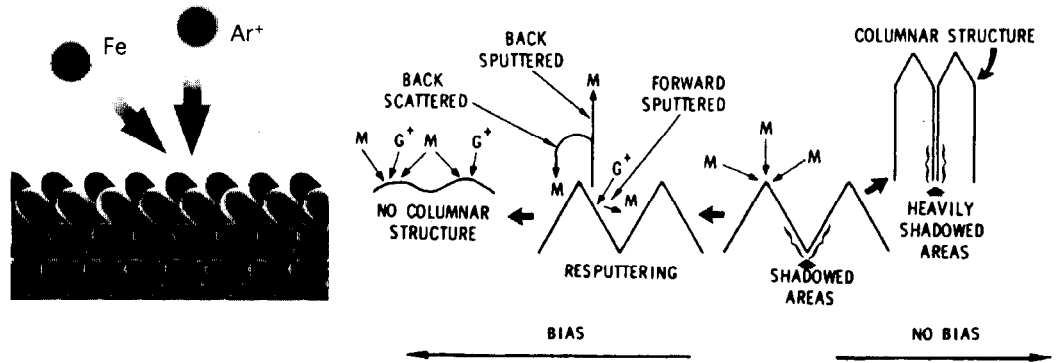


図6. 9  $R_a$  の  $V_A$  依存性

このことは、イオン衝撃の条件を最適化することで、原子レベルの平坦度をもつ膜が作製できることを示している。

一方、 $V_A$  が 200 V 以下の範囲では、大きな結晶粒界が観察されることから、イオン衝撃によって表面拡散の増加、あるいは、膜表面温度の上昇による再結晶化のために、その結晶粒が肥大化したと考えられる。また、 $V_A$  が 200 V 以上の範囲では、スパッタ現象により、膜の表面の粗さが増大したと考えられる。さらに、 $R_A$  が 1 の  $V_A$  が 800 V 以上の範囲で、スパッタ原子の入射方向に傾いた柱状の組織が観察されるが、これは、図6. 10(a)に示すようなイオン衝撃による急激な表面粗さの増加によって、膜が色の濃い島状の部分を中心として成長する、強い自己陰影効果によるものと原因と考えることができる。

この粗さの変化の様子は、D. M. Mattox<sup>[1]</sup> らが、バイアススパッタ法にて作製された膜のイオン衝撃効果を、図6. 10(b)に示す膜の成長モデルで説明している。このモデルにおいては、膜の成長初期段階で、一端膜の表面に凹凸が発生すると、その影の効果で、その凹凸がますます大きく成長し、柱状の結晶粒が成長するとしている。このとき、膜堆積中に、イオンを衝撃すると、それによって、膜表面にスパッタ現象が発生し、その凹凸の部分がならされることで、その表面が平坦になる様子を説明している。しかしながら、このモデルにおいては、イオン衝撃の  $V_A$  によって、膜の構造が、柱状から球状、さらに、球状粒子をもつ斜めの柱状に変化することや、原子レベルの平坦度をもつ膜が作製されることを、十分に説明することは困難であると考えられる。



(a) 自己陰影効果による柱状組織の形成

(b) D. M. Mattox のモデル<sup>[1]</sup>

図6. 10 イオン衝撃による膜表面の形態の変化のモデル

### 6. 3. 4 微細構造

図6. 11に、 $V_A$ を変化させた場合のX線回折パターンを示す。(a)と(b)は、それぞれ $R_A$ が1と0.1の場合を示している。作製した膜には、 $\alpha$ -Feの(110)面、(200)面と(211)面の回折ピークが観測された。 $R_A$ が1の場合は $V_A$ が200 Vで、 $R_A$ が0.1の場合は $V_A$ が400 Vで、(110)面の回折ピーク高さが最大になった。また、両者ともイオン衝撃することで、(200)面の回折ピークは非常に小さくなる傾向を示していた。

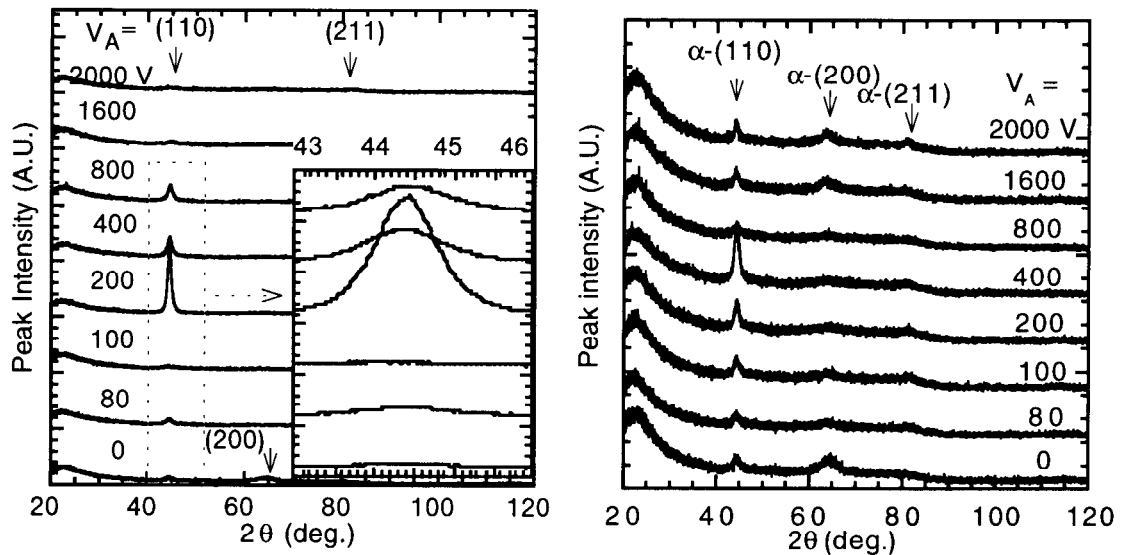
(a)  $R_A$ が1の場合(b)  $R_A$ が0.1の場合

図6. 11 作製された膜のX線回折パターン

次に、微細構造を詳細に評価するため、このX線回折パターンのピーク位置から、格子定数 $a_0$ を、また、(110)面と(200)面の結晶配向性の均一性を評価する

ために、それらの積分強度の比  $R_{(200)/(110)}$  を調べた。この  $R_{(200)/(110)}$  は、1 よりも小さい方が、細密面である(110)面配向の均一性に優れている状態を表している。

図6. 12に、その格子定数  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  を示す。 $R_A$  が1の  $a_0$  の値は、 $V_s$  の上昇にともなって、徐々に短くなったが、 $R_A$  が0.1の  $a_0$  の値は、 $R_A$  が0のときよりも大きく、逆に  $V_s$  の上昇に比例して伸びていく傾向を示した。

一方、 $R_{(200)/(110)}$  は、 $R_A$  が1に関しては  $V_A$  が200Vで、 $R_A$  が0.1に関しては400Vで、最小値をとった。いずれの場合も、 $R_A$  が0のときよりも  $R_{(200)/(110)}$  は、小さな値を示していた。このことは、イオン衝撃によって、膜の配向性は、細密面である(110)に揃えられる傾向があることを示している。

次に、その(110)面の回折ピークを使って、膜の結晶子サイズ  $\langle D \rangle$  を求めた結果を、図6. 13に示す。両者とも  $\langle D \rangle$  は、 $V_s$  が200Vで最大の8.6と7.0nm値を示した。これらの値は、イオン衝撃をしない膜の  $R_A$  が0の場合に比べて、約10~30%程度大きくなっていた。

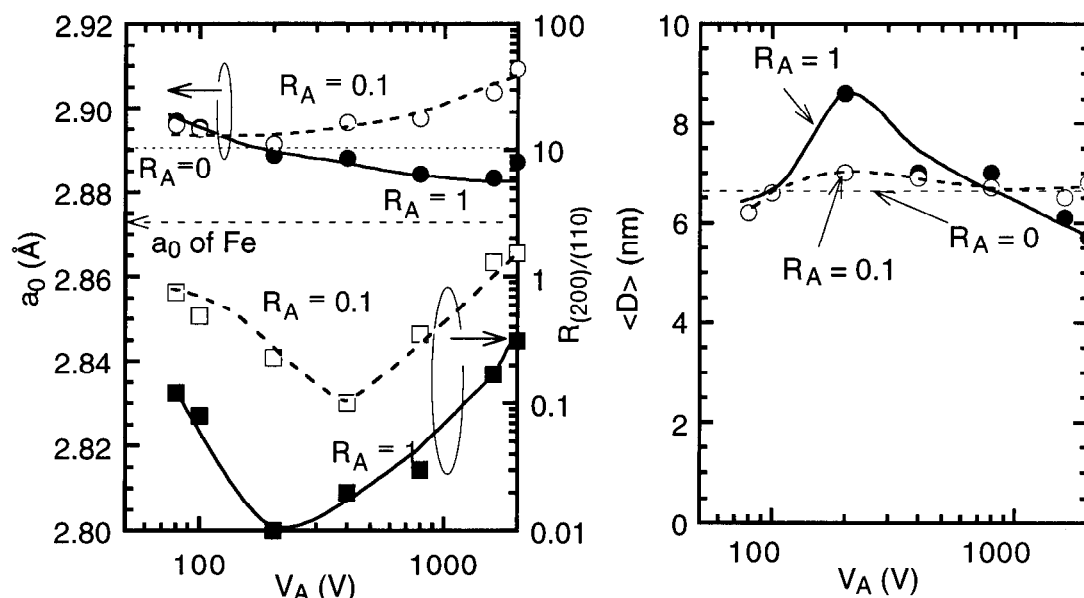


図6. 12  $a_0$ と  $R_{(200)/(110)}$ の  $V_A$ 依存性 図6. 13  $\langle D \rangle$ の  $V_A$ 依存性

### 6. 3. 5 機械特性

図6. 14に、内部応力  $\sigma$  の  $V_A$  依存性を示す。 $\sigma$  は圧縮性の応力であったので、負の値とした。 $R_A$  が1と0.1の両者とも、 $V_A$  が400Vの範囲まで、 $\sigma$  の大きさ  $|\sigma|$  は、 $R_A$  が0のときに比べて大きな値をもっていた。つまり、 $R_A$  が大きいほど、 $|\sigma|$  は大きな値をもつ傾向があった。 $|\sigma|$  は、 $R_A$  が1のときに0.24 GPaの最大値を示し、この値は、 $R_A$  が0の場合の0.14 GPaの約2倍にも達していた。そして、それ以上の範囲の  $V_A$  になると、 $|\sigma|$  は、急激に減少し、今度は逆に、 $R_A$  が大きいくなるにしたがって、 $|\sigma|$  は小さな値を示していった。

このような基板へのイオン衝撃を行った膜の応力変化の報告として、D. M. Mattox<sup>[1]</sup>らが、バイアスパッタ法にて作製されたCr膜の応力の大きさが、300 Vで急激に減少することを示している。また、蒸着にイオン衝撃を加えて作製したNi膜に関しても、その衝撃イオンの種類をNe、Ar、Kr、Xeを変えても、500 eV以上のエネルギーで、圧縮性の応力が急に減少し、収縮性の応力へ変化することを示している。<sup>[2]</sup> これらのことは、あるエネルギーを超えるイオン衝撃が膜に加わると、その膜の構造が大きく変化することを示していると考えられる。本研究においても、 $V_A$ が400 V以上で発生する急激な応力変化が、膜の構造の変化とよく対応している。

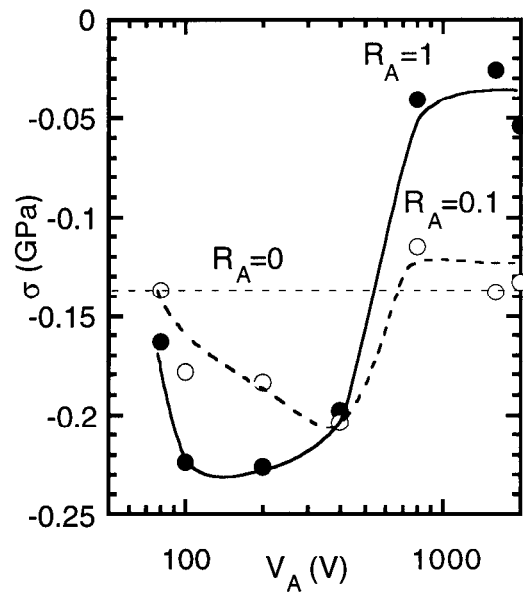


図6.14  $\sigma$ の $V_A$ 依存性

一方、0～300 eV程度の低いエネルギー範囲のイオン衝撃においては、D.R. McKenzieが、圧縮性の応力モデルを示し<sup>[3]</sup>、また、C. A. Davisは、ノックオンと熱スパイクを用いたモデルをもちいて、 $R_A$ が大きく低エネルギーの条件では、応力はイオンエネルギーの1/2乗に比例し、あるエネルギー以上になると今度は、応力は入射イオンのエネルギーの7/6乗に反比例して、減少することを示している。<sup>[4]</sup> 本研究においても、その応力変化の様子は、それらのモデルで説明される傾向とよく似た傾向を示していた。

### 6.3.6 電気特性

図6.15に、電気抵抗率 $\rho$ の $V_A$ 依存性を示す。 $R_A$ が1の場合、 $\rho$ は $V_A$ が200 Vで、急激に小さくなり30  $\mu\Omega\text{cm}$ の最小値を示した。それ以降、 $\rho$ は $V_A$ に比例して大きくなった。一方、 $R_A$ が0.1の場合は、 $V_A$ が200 Vまで、 $\rho$ は $R_A$ が0のときと同じ30  $\mu\Omega\text{cm}$ の一定値を示した。それ以上の $V_A$ の範囲では、 $R_A$ が1の場合と同様に、 $\rho$ は $V_A$ に比例して大きくなっていった。このときの $\rho$ の増加率は、 $R_A$ による違いは少なかった。したがって、高い抵抗率の膜を作製するためには、高いエネルギーをもつイオン衝撃が、非常に有効であることがわかった。

この傾向については、膜中に含まれるAr濃度の影響も考えられるが、 $R_A$ が0.1の場合、Ar濃度は0.03 at.%と非常に少ない。そのため、その原因は、膜の

構造変化に基づいていると考えることができる。

そこで、膜の表面粗さに着目すると、 $\rho$  と  $R_A$  の  $V_A$  に対する変化の様子は、非常によく似た傾向を示していた。このことから、膜が堆積する過程で、膜表面が粗い場合に、それによる自己陰影効果により、結晶粒界に、強い電子散乱を引き起こす大きな空隙が発生しやすいと考えられる。すなわち、膜の構造が、図6.15に示すように変化するために、このような  $\rho$  の変化が起こったと考えられる。

その変化の様子を、次に示す。

(a)の100 V 以下の  $V_A$  が低い場合、イオンのエネルギーが低いため、表面との相互作用が不十分な状態である。そのため、斜めの方向から飛来するスパッタ原子による自己陰影効果により、膜面に対して垂直な方向に、柱状の構造が発生する、その柱状粒界の境界で、大きな電子散乱が発生する。

(b)の200 V の  $V_A$  の場合、イオンのエネルギーが高くなるため、表面との相互作用が十分に働き、膜表面で膜構造の改質が起こる。そして、膜表面が非常に滑らかになる。そのために、自己陰影効果の影響は少なく、膜が緻密になり、結晶粒界での大きな電子散乱は発生しなくなる。また、その相互作用により、結晶粒子も大きくなるために、その粒界の数も減少する。

(c) 400 V 以上の  $V_A$  の場合、イオンのエネルギーが非常に高いため、イオンが膜内部に深く侵入し、残留するとともに、スパッタ現象が激しく起こり、膜面は非常に粗くなる。そのため、斜めの方向から飛来するスパッタ原子による、強

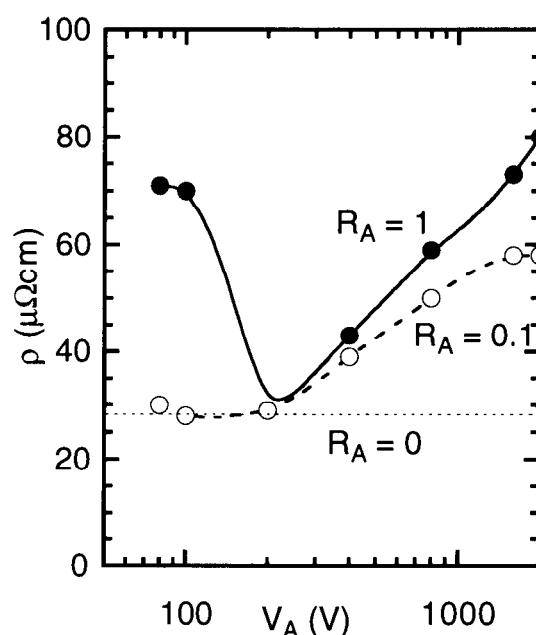
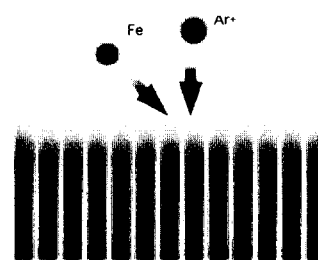
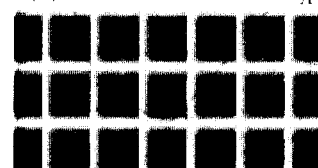


図6.15  $\rho$  の  $V_A$  依存性



(a) 100 V 以下の  $V_A$



(b) 200 V の  $V_A$



(c) 400 V 以上の  $V_A$

図6.16 結晶構造と  $\rho$  の関係

い自己陰影効果により、膜は、図に示すように、斜めのその方向に成長し、丸い結晶粒が積み重なったような柱状の構造になる。その結果、それらの粒界に大きな電子散乱が発生するとともに、粒界の数が非常に増加する。

このような粒界の状態による電子散乱の大きさとその回数が、膜の  $\rho$  に大きな影響を与えていると考えられる。

したがって、イオン衝撃のエネルギーを変化させる  $V_A$  は、膜の電気抵抗率を制御するために非常に有効なパラメータになることがわかった。

### 6. 3. 7 磁気特性

図6. 17に、 $V_A$ を変化させた場合の  $4\pi M_s$  と  $H_c$  を、図6. 18に、 $H_K$  の  $V_A$  依存性を示す。 $R_A$  が1と0.1のどちらも、 $4\pi M_s$  は、 $V_A$  が200 Vでバルクの純鉄と同じ値である21.5 kGの値を示した。それ以上の  $V_A$  の範囲では、膜密度の低下や基板とのミキシング層の形成によって、 $4\pi M_s$  は小さな値を示した。 $V_A$  が200 V以下の範囲で、 $R_A$  が1の場合は、膜中にArが残留するために、Fe密度が減少し、 $4\pi M_s$  は小さな値を示した。しかし、 $R_A$  が0.1の場合には、Fe密度の減少も少ないために  $4\pi M_s$  は、どの膜においても20kG以上の値を示していた。

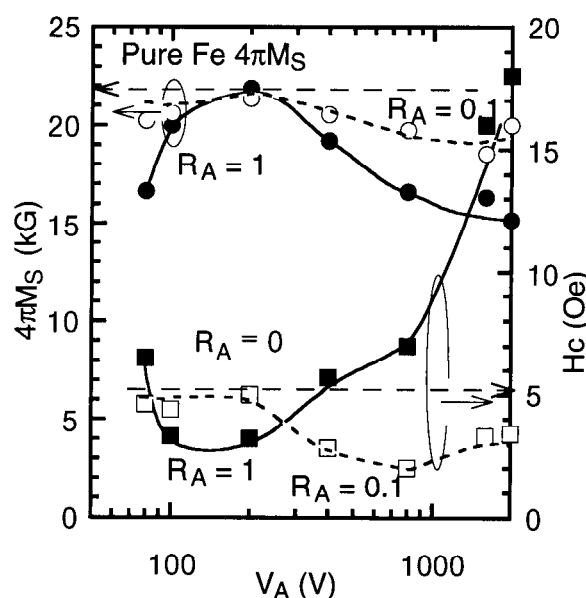


図6. 17  $4\pi M_s$  と  $H_c$  の  $V_A$  依存性

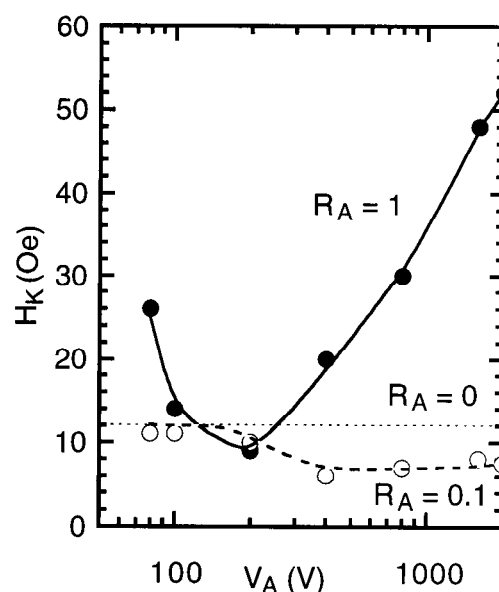


図6. 18  $H_K$  の  $V_A$  依存性

一方、 $H_c$  と  $H_K$  は、 $R_A$  に大きく依存していた。 $R_A$  が1の場合は、 $V_A$  が100 V以上で、 $H_c$  と  $H_K$  は減少し、 $V_A$  が100~200 Vの範囲で、最小の3と8 Oeの値を示した。そして、 $V_A$  が400 V以上になると、 $H_c$  と  $H_K$  は急激に上昇した。これは、この範囲で膜の構造が、明確な粒界をもつ斜めに傾いた柱状構造に変化したために、磁壁のピン留め効果が高まったとともに、その形状による磁気異



方性の影響が強くなったためと考えられる。

一方、 $R_A$ が0.1の場合は、 $V_A$ が200 V以下では、 $H_C$ と $H_K$ は変化せず、 $R_A$ が0の場合と同じ、5と11 Oeの値を示した。そして、それ以上の $V_A$ の範囲で、 $H_C$ と $H_K$ は減少し、 $V_A$ が400～800 Vで、最小の2.5と6 Oeの値を示した。

ここで前章の結果から、このスパッタ条件のときには、高いエネルギーをもつ反跳 Ar が、多量に基板を衝撃している状態である。そのエネルギーと数量を示す  $R_A$  は、それぞれ約 260 eV、0.1 である。つまり、イオン衝撃をしないでも、この Ar イオンが基板を斜めから衝撃している状態にある。したがって、アシスト用イオン源から、 $R_A$ が0.1の大きさに、 $V_A$ が200 V以下のイオン衝撃を加えても、その効果が埋もれてしまうために、作製される膜の構造・特性の変化は、ほとんど現れなかったと考えることができる。このように考えると、シミュレーション結果と実験結果の一致は、非常によいと考えられ、このことから、その値の妥当性も示されたと考えることができる。

以上の結果から、 $R_A$ と $V_A$ をパラメータとして、優れた軟磁気特性を得るために必要なイオン衝撃条件を、図6.19に示す。この斜線で囲まれた領域が、有効なイオン衝撃の条件を示していると考えられる。この領域の物理的意味については、次節で、熱スパイクモデルを適用して、詳細に述べることにする。

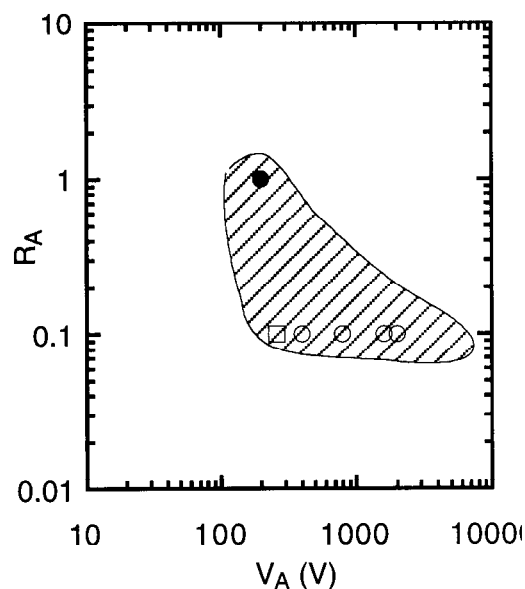


図6.19 最適なイオン衝撃条件における  $R_A$  と  $V_A$  の関係

### 6.3.8 硬さ及び密着特性

作製された膜がデバイスとして用いられるとき、膜の密着性は、そのデバイスの信頼性を決定する要素として非常に重要である。これまでの実験で、イオン衝撃を加えた膜は、アトミックピーニング効果により、膜の内部応力が非常に高くなるために、簡単な外部衝撃で剥離してしまうことが多かった。そこで次に、膜の硬さや密着性について評価し、作製される膜のデバイスの信頼性について検討する。

図6.20に、ビッカース硬さ  $H_V$  の  $V_A$  依存性を示す。 $R_A$ が1の場合は、 $H_V$ は200 V以上の範囲で、 $V_A$ が増加するにしたがって単調に減少した。一方、 $R_A$

が0.1の場合は、80～400 Vの範囲で  $V_A$  の増加とともに、 $H_V$  は大きくなり、400 V以上で、4.6 GPaの一定値を示した。

まず、膜と基板の密着性を定量的に評価するために、Quad Group社のSebasctian Five-Aを用いて密着力を測定した。この試験では、図6. 21に示すようにエポキシ樹脂をもちいて膜とスタッドを接着し、膜に垂直な方向に引っ張り、剥離した力を密着力として評価する。

図6. 22に、密着力  $\sigma_{PULL}$  の  $V_A$  依存性を示す。イオン衝撃を行わない  $R_A$  が0の膜は、 $\sigma_{PULL}$  が0.054 GPaであったが、 $R_A$  が0.1で衝撃した膜の  $\sigma_{PULL}$  は、 $V_A$  が200～400 Vの範囲で急激に変化し、それ以降は  $V_A$  が高くなるにしたがって、徐々に大きな値を示し、 $V_A$  が2000 Vで、 $\sigma_{PULL}$  は0.07 GPaにも達した。

一方、 $R_A$  が1で衝撃した膜の  $\sigma_{PULL}$  も、 $V_A$  が増加するにしたがって大きくなるが、 $V_A$  が80 Vでも、0.083 GPaと非常に大きく、 $V_A$  が400 Vで、膜とスタッドを接着させるエポキシ樹脂の限界である0.086 GPaに達し、それ以上の  $\sigma_{PULL}$  は測定不能であった。

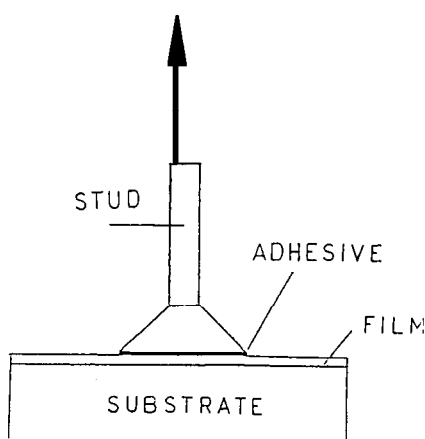


図6. 21 引っ張り試験法の膜とスタッド

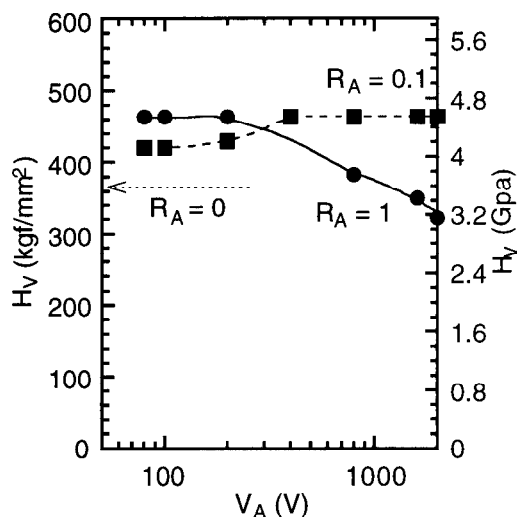


図6. 20 ビッカース硬さ  $H_V$  の  $V_A$  依存性

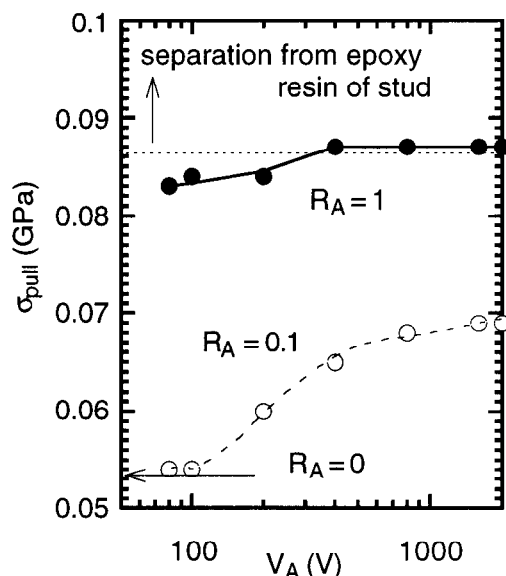


図6. 22 密着力  $\sigma_{PULL}$  の  $V_A$  依存性



$R_A$ が1の場合、 $V_A$ が200 Vのときに、 $L_C$ は最小の10 Nを示し、 $R_A$ が0.1の場合、 $V_A$ が200~400 Vの範囲で、最小の20 Nを示した。特に、 $R_A$ が1の場合、その $L_C$ の最小値を示す前後の $V_A$ で、A.E.信号の傾きが異なっていた。これは、この前後の $V_A$ を境に、膜の破壊の機構が変化したことを示していると考えることができる。

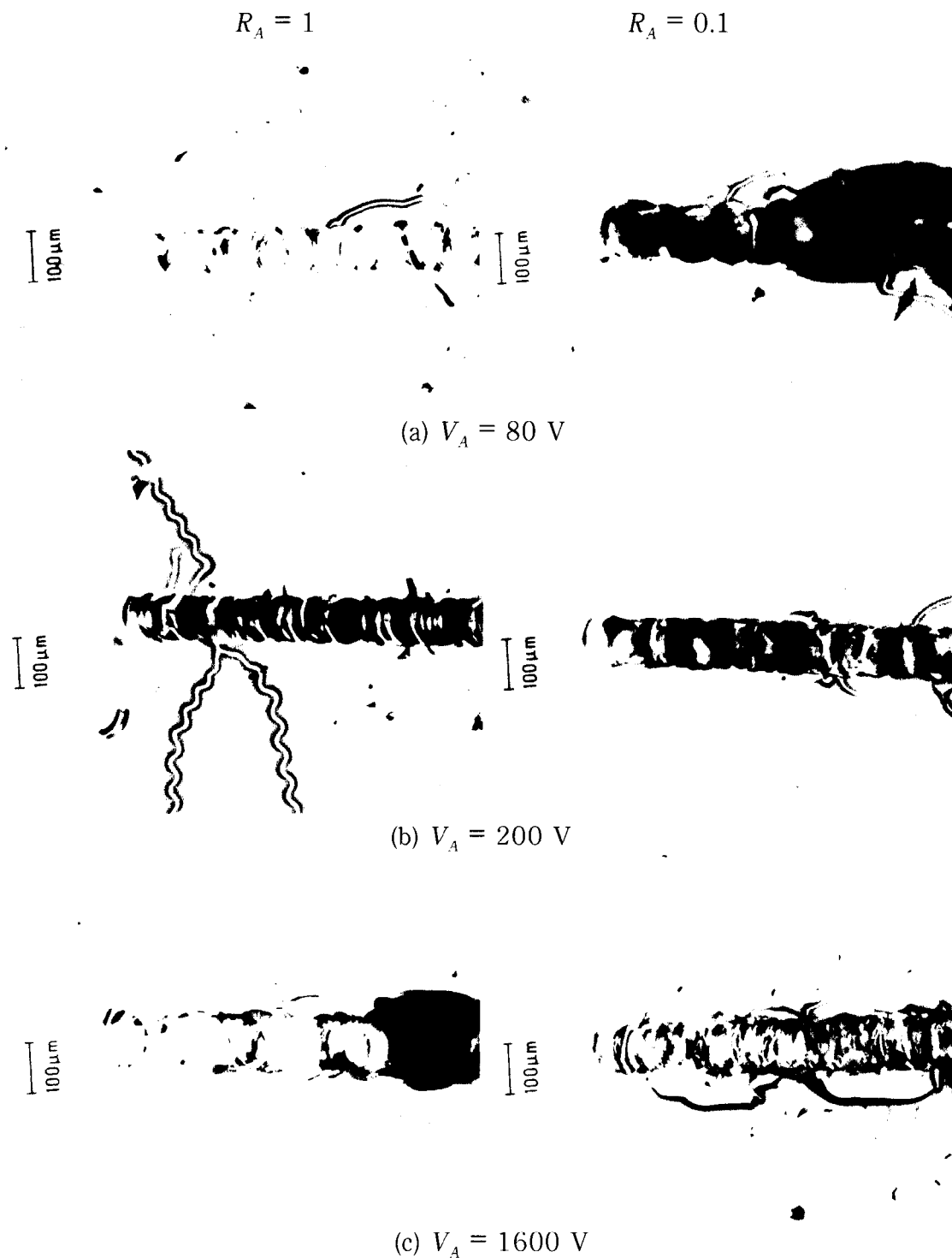


図6. 25 引っ掻き圧痕の顕微鏡写真（左側： $R_A$ が1、右側： $R_A$ が0.1）

そこで、図6. 25に、特徴的な引っ掻き圧痕の顕微鏡写真を示す。引っ掻き方向は、左から右で、(a)、(b)と(c)の  $V_A$  は、それぞれ 80、200 と 1600 V である。左側は  $R_A$  が 1、右側は  $R_A$  が 0.1 で作製したものを示している。

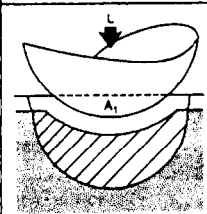
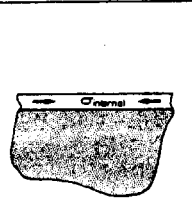
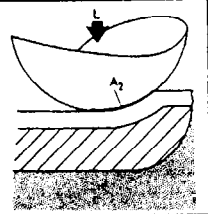
$V_A$  が 100 V 以下と 800 V 以上のときに、半円状のバックリング型欠陥 (backling failure) が発生していた。また、圧痕の横方向にも、損傷を与えていた。これは、表面での高い応力による部分的剥離が原因である。さらに、 $V_A$  が 1600 V のときには、大きなクラックが観察された。それらの圧痕の状態からみて、 $V_A$  が 1600 V のときの方が、 $V_A$  が 80 V のときよりも、密着力は高いと推測できる。一方、 $V_A$  が 200~400 V の範囲では、スポレション型の欠陥 (spallation failure) が発生していた。この欠陥は、スクラッチによる損傷が、横方向の大きな欠陥の起点となっていて、内部応力が臨界加重を超えたときによく発生することが示されている。<sup>[5]</sup>

$R_A$  が 1 と 0.1 の両者とも、よく似たスクラッチ圧痕の形態を示すが、 $R_A$  が 1 の場合の方が、膜の基板との剥離が少ないために、その密着力は優れていると考えられ、この結果は、引っ張り試験の結果とよく一致していた。

以上のことから、引っ張り試験の結果からは、 $R_A$  が 1 の方が、0.1 のときよりも、密着力が高いと考えられるが、スクラッチ試験機から測定される  $L_c$  値は、密着力だけでなく、膜の機械的性質に依存している可能性が高いと考えられた。そこで次に、スクラッチ試験によって発生する欠陥のメカニズムについて考察する。

Burnett と Rickerby らは、スクラッチ試験に関する欠陥には、図 6. 26 に示すように、

- (1) 塑性変形による応力
- (2) 内部応力
- (3) 圧子と膜の凝着

| (a) INDENTATION                                                                     | (b) INTERNAL STRESS                                                                  | (c) FRICTION (Adhesion)                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| (i) Ploughing<br>$F_p = A_1 P$                                                      | (ii) Internal Stress<br>$F_s = f(\sigma_{normal})$                                   | (iii) Adhesion<br>$F_a = A_2 \tau$                                                    |

の3種類があり、それらの合計が、臨界加重を決定していることを示した。<sup>[5]</sup>

そこで本実験では、イオン衝撃により膜の内部応力を大きく変化させることができたので、まず、内部応力  $\sigma$  と臨界加重  $L_c$  の関係について、考察を行うことにする。

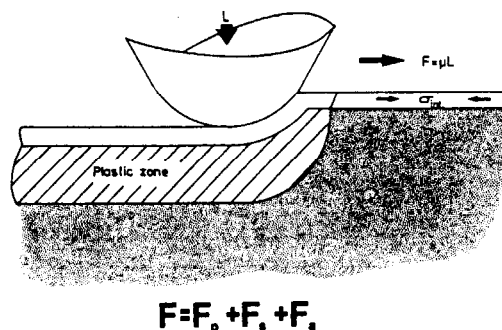


図6. 26 スクラッチ試験における欠陥発生要因

$L_c$ の $V_A$ 依存性と $L_c$ の $\sigma$ 依存性を、図6. 27の(a)と(b)に示す。(a)の $L_c$ と $V_A$ の関係において、引っ張り試験によれば、イオン衝撃を加えると密着力が向上するにもかかわらず、スクラッチ試験で測定される $L_c$ の値は、逆に小さくなる傾向を示した。中でも、 $\sigma$ の大きさが最大となる、 $R_A$ が1の $V_A$ が200 Vの条件で作製した膜の $L_c$ の値は、12 Nと非常に小さくなった。このような膜では、膜に強い衝撃を与えると、膜が基板から剥離することもあり、 $L_c$ の値は、内部応力の大きさと密接な関係があると考えられた。

そこで、 $L_c$ の $\sigma$ 依存性を、(b)に示す。この図から、 $L_c$ の値が、 $\sigma$ の大きさに比例して減少する傾向が明確に示される。

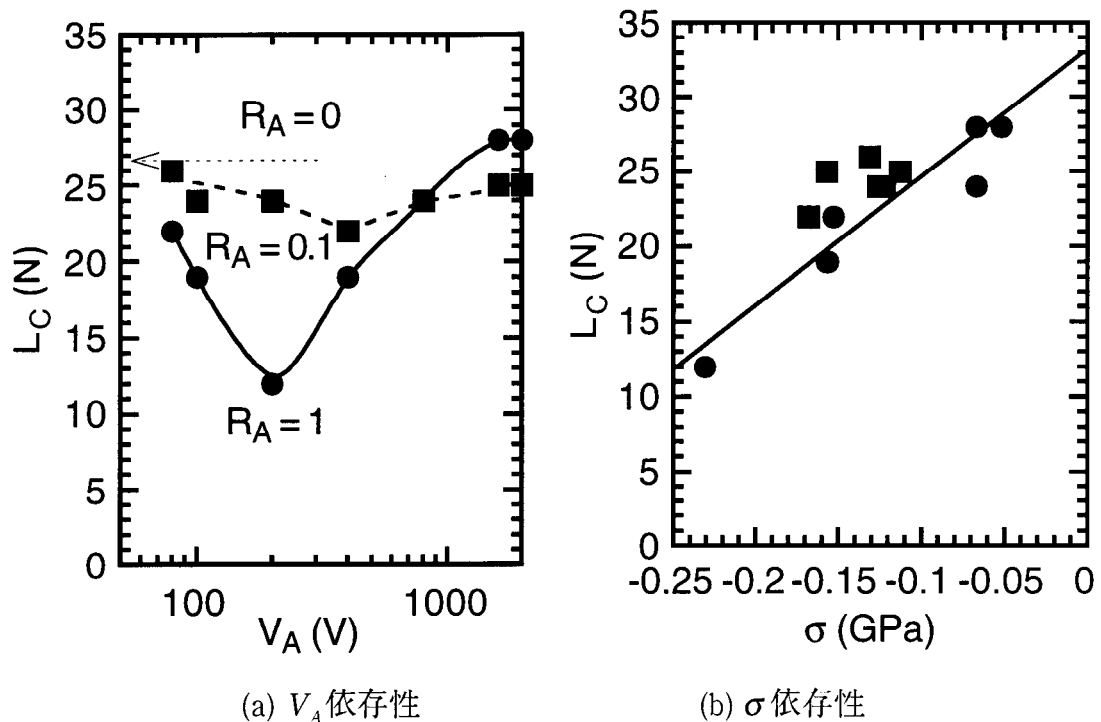


図6. 27 臨界加重  $L_c$  と内部応力  $\sigma$  の関係

次に、スクラッチの圧子に加わる力について考察する。その力を、凝着部による専断応力によるものと仮定すれば、膜に働く力は、専断応力と内部応力と考えることができる。圧子を打ち込んだときの専断応力に関しては、BenjaminとWeaverらが、理論的にその大きさを導き出している。<sup>[6]</sup> 図6. 28に、引っ掻き圧痕の状態と、図6. 29に、圧子と膜の境界に加わる加重  $W$  と限界専断応力  $\sigma_s$  の幾何学的関係を示す。そのときの限界専断応力  $\sigma_s$  は、次式で与えられる。

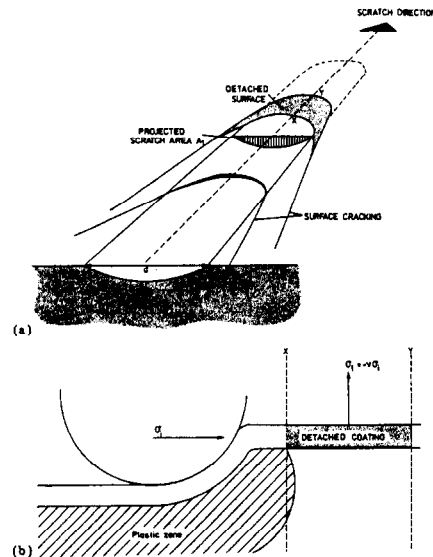
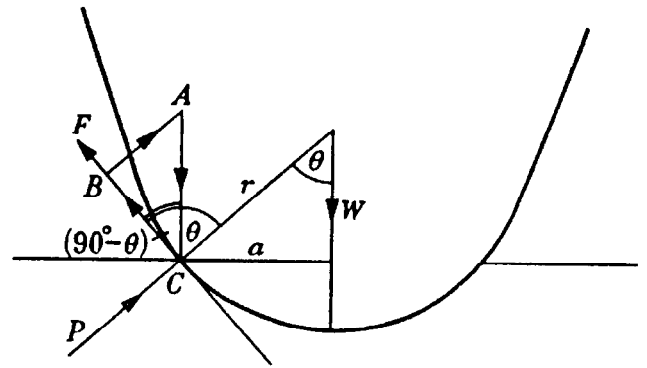


図6. 28 引っ掻き圧痕の状態

図6. 29 圧子と膜の境界に加わる加重  $W$  と限界専断応力  $\sigma_s$  の幾何学的関係

$$\sigma_s = \frac{W}{\pi d^2} \frac{1}{\sqrt{r^2/d^2 - 1}} \quad (6-1)$$

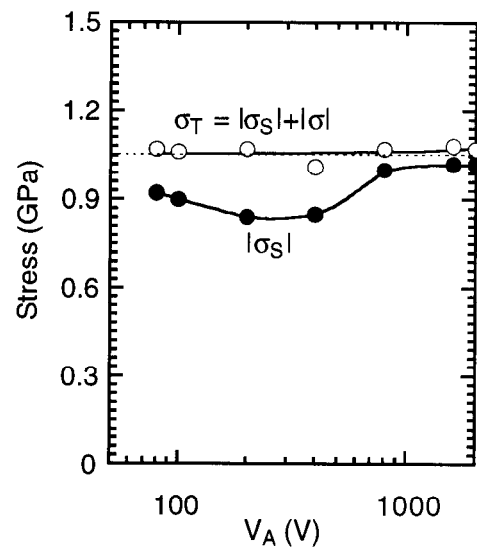
$d$ : スクラッチ圧痕の半径

$W$ : 加重

$r$ : 圧子の半径

そこで、図6. 30に、スクラッチ圧痕の形態から求められる限界専断応力  $\sigma_s$  と膜全体にかかる応力  $\sigma_T$  ( $=|\sigma|+|\sigma_s|$ ) の関係を示す。 $R_A$  が1の場合、 $|\sigma_s|$  は0.78~1.0 GPaの範囲で変化し、 $\sigma$  が最大となる  $V_A$  が200 Vの条件で、 $|\sigma_s|$  は最小値を示した。一方、 $R_A$  が0.1の場合、 $|\sigma_s|$  は1.04 GPaのほぼ一定の値を示した。これらの結果は、鉄薄膜は、応力の合計が1.04 GPaの臨界点を超えるときに、破壊することを示している。

したがって、密着性の評価法として、スクラッチによる試験法を用いる場合には、膜の内部応力が、その結果に大きな影響を与えることに注意する必要がある。

図6. 30 限界専断応力  $\sigma_s$  と膜全体にかかる応力  $\sigma_T$  ( $=|\sigma|+|\sigma_s|$ ) の  $V_A$  依存性

以上をまとめると、イオン衝撃には、基板表面の原子のスパッタによるクリーニング効果により、膜と基板の密着力を向上させる効果があった。その効果は、単純に  $R_A$  が大きいほど強く、 $V_A$  が 200～400 V 以上で強く現れた。この値は、膜と基板の境界に、ミキシング層が形成し始める大きさであるから、このミキシング層が、膜と基板の密着性を向上させる大きな要因になっていると考えることができる。したがって、密着性の向上のためには、 $V_A$  をそのしきい値である 400 V 以上に、設定した方がよいと考えられる。

また、スクラッチ試験において、正確に密着力を評価するためには、測定される  $L_c$  の値を、膜の内部応力で補正する必要があることが明らかになった。

### 6. 3. 9 まとめ

イオンビームスパッタ法の特長の原因となっている、高いエネルギーをもつ Ar によるイオン衝撃の効果を調べるために、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、Ar イオンの衝撃が、膜の構造・特性に及ぼす影響を調べた。その結果、イオンの加速電圧  $V_A$  とその数量を示す  $R_A$  をパラメータとする膜堆積中のイオン衝撃は、膜の構造を大きく変化できることが明らかになった。その変化を、磁気特性を中心に説明する。

$R_A$  が 1 の場合、 $V_A$  が 100～200 V の範囲で、軟磁気特性に優れた鉄薄膜が作製することができ、 $V_A$  が 200～400 V 以上の範囲では、その衝撃イオンである Ar が膜中に残留するとともに、膜表面も非常に粗く、その断面構造も柱状に変化した。一方、 $R_A$  が 0.1 の場合、 $V_A$  が 400 V 以上の範囲で、軟磁気特性に優れた鉄薄膜が作製することができた。このように、軟磁気特性を改善させるために必要なイオン衝撃の条件は、 $V_A$  と  $R_A$  をパラメータとした、ある範囲内の条件のときであった。

また、磁気デバイスの高周波特性を決定する電気抵抗率は、 $R_A$  に余り依存せず、 $V_A$  を高くするにしたがって、大きな値を示すようになった。

したがって、小さな  $R_A$  の状態のもとで、高い  $V_A$  の条件で、膜を作製することによって、さほど飽和磁化を減少させることなく、優れた軟磁気特性を示すとともに、高周波での動作に優れた高い電気抵抗率をもつ記録ヘッド用の鉄薄膜が、作製できることが示された。

## 6. 4 イオン衝撃が膜成長に及ぼす効果

膜堆積中にイオン衝撃を加えて作製した膜は、膜表面が非常に平坦になるとともに、その特性も改善されることがわかった。このような膜の表面形状は、膜が非常に薄い場合に、とても重要になってくると考えられる。極端な場合、膜が島状か、あるいは、平坦な層状のどちらかの状態になっていると考えることができる。これは、作製された膜の形態により、膜は島状の粒子としての特



性で働くか、あるいは、膜としての特性で働くかを示している。したがって、GMR や TMR などの非常に薄い数原子層の膜が必要なデバイスを作製する場合に、この膜の形態は、デバイスの性能を決定する非常に重要な因子となると考えられる。実際、多層膜構造をもつ GMR デバイスを作製する場合、イオン衝撃を加えて作製したデバイスは、非常に大きな MR 比を示すことが報告されている。<sup>[7]</sup> そこで、最適なイオン衝撃を加えたときの膜の成長過程を調べるために、数 nm～数百 nm の範囲の膜厚の表面形態と膜の構造・特性の膜厚依存性について調べる。

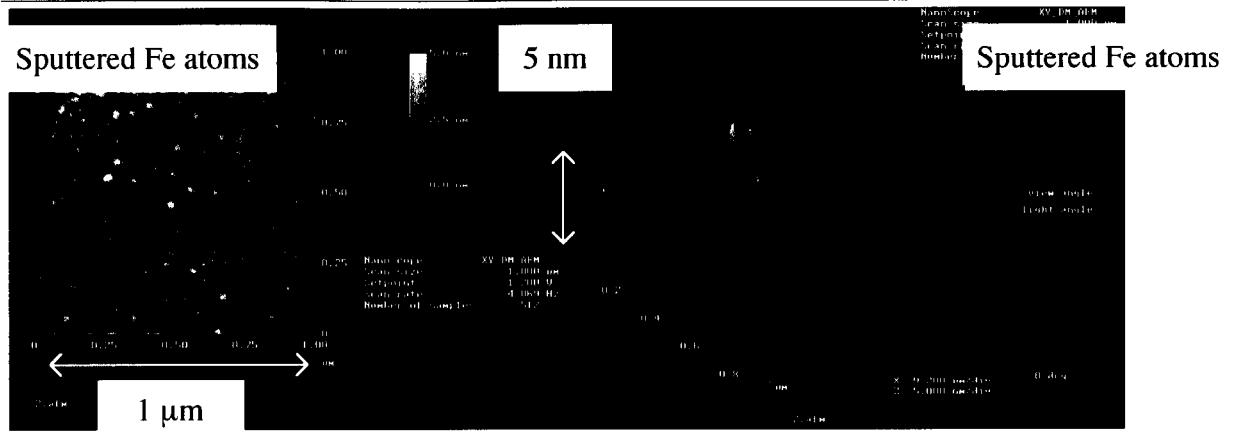
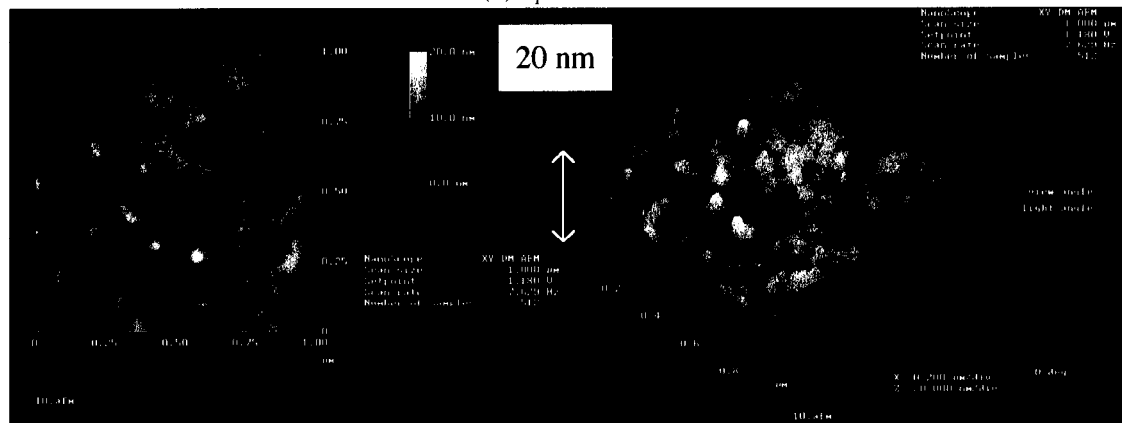
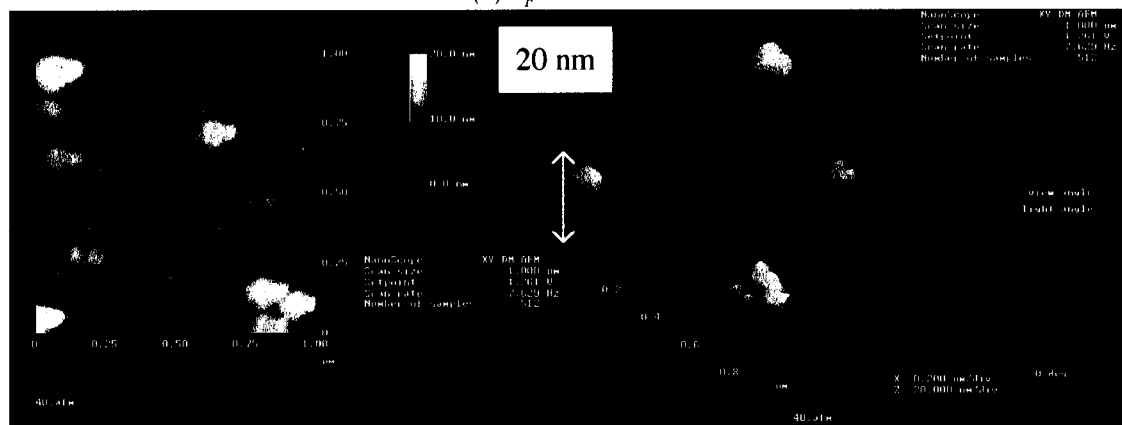
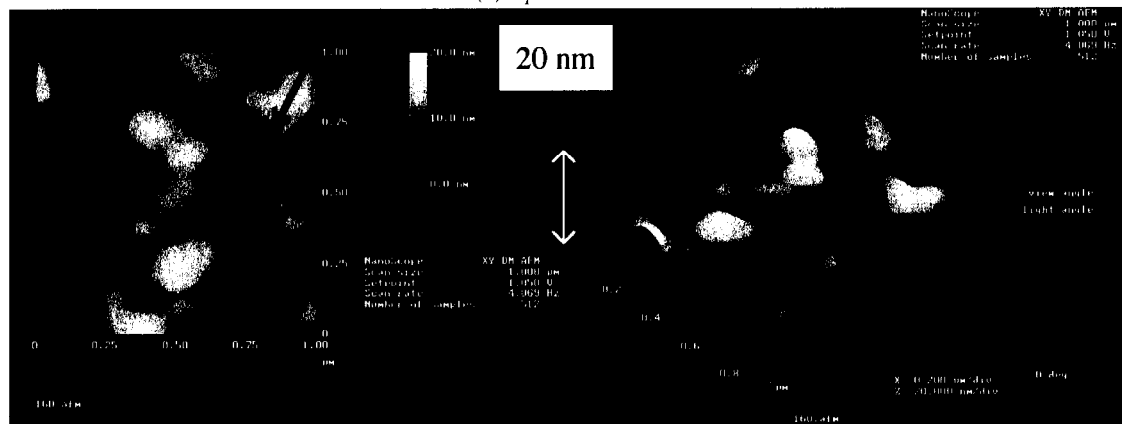
膜の作製条件は、表 6. 1 に示す作製条件をベースに、スパッタ条件として、 $V_s$  を 1200 V、 $I_s$  を 50 mA に設定して膜を作製するが、アシスト用イオンを動作させない条件 ( $R_A = 0$ ) の膜と、この条件に加えてアシスト用イオン源を動作させ、 $R_A$  が 1 で  $V_A$  が 200 V の条件で、基板へのイオン衝撃を行った ( $R_A = 1$ ) の 2 種類を作製し、それらの膜の形態・特性を比較することで、イオン衝撃の効果をより鮮明にする。

#### 6. 4. 1 モルフォロジー

図 6. 3 1 に、 $R_A$  が 0 の条件で、膜厚  $t_F$  を変えて作製した膜の表面の AFM 像と鳥瞰図を示す。縦横のスキャン幅は、すべて  $1 \times 1 \mu\text{m}$  である。図の(a)、(b)、(c)と(d)の  $t_F$  は、それぞれ 2、10、40 と 160 nm、高さのスケールは、それぞれ 5、20、20 と 20 nm である。これらの図では、スパッタ原子は図に示すように右斜め上方から膜面に飛来している。また、図 6. 3 2 に、 $R_A$  が 1 の条件で  $t_F$  を変えて作製した膜の表面の AFM 像と鳥瞰図を示す。図 6. 3 1 と同様に、縦横のスキャン幅はすべて  $1 \times 1 \mu\text{m}$ 、図の(a)、(b)、(c)と(d)の  $t_F$  は、それぞれ 2、10、40 と 160 nm で、高さのスケールは、それぞれ 5、5、10 と 10 nm である。スパッタ原子は、図 6. 3 1 と同様に、右斜め上方から膜面に飛来している。また、衝撃用のイオンは紙面に垂直な方向に、上から下へと入射している。

$R_A$  が 0 の膜では、(a)と(b)の  $t_F$  が 10 nm 以下の原子数十個の範囲で、それらの膜表面には、島状の丸い結晶粒界が観測された。そして、 $t_F$  が厚くなるにしたがって、その結晶粒は大きく成長していった。また、これらの像では、 $t_F$  とほぼ同じ程度の凹凸も観察された。さらに、 $t_F$  が厚くなると、今度は(c)と(d)に示すように、100～200 nm の大きさの粒界が観察されるようになった。

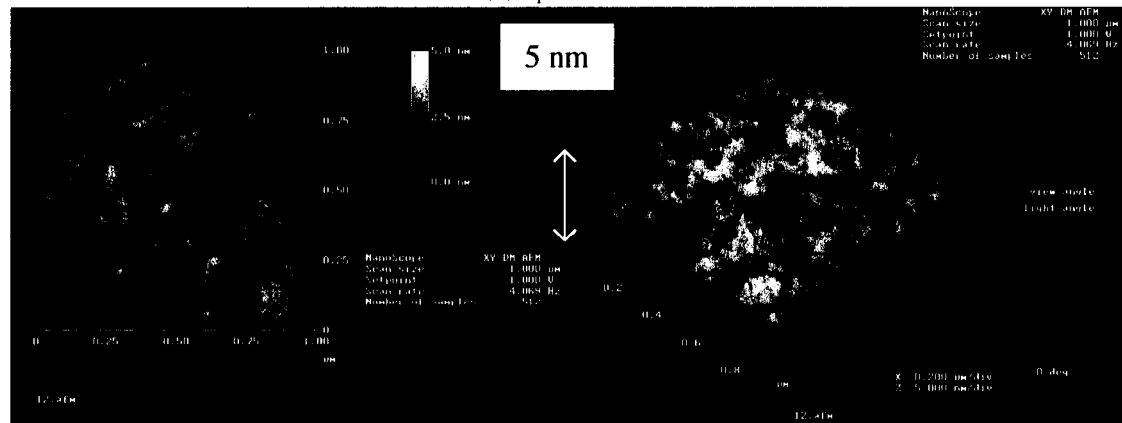
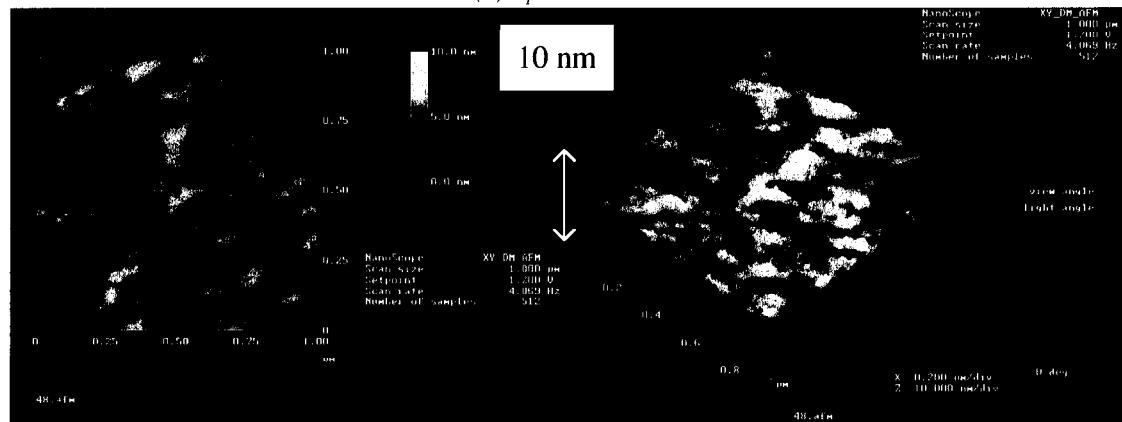
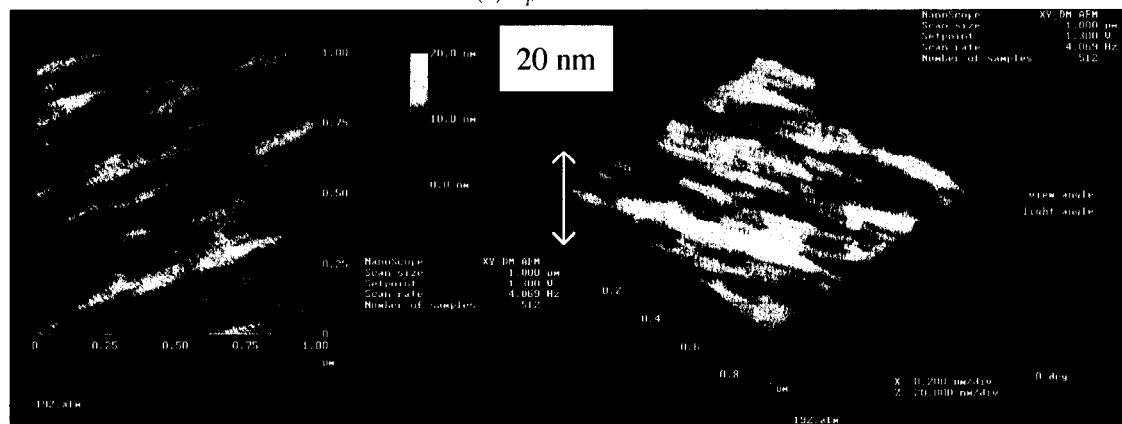
一方、 $R_A$  が 1 の膜は、 $R_A$  が 0 の膜に比べて、その膜表面の凹凸は非常に少なく、どの膜についても、非常に細かな粒界が観測されていた。また、 $R_A$  が 0 のときと異なり、 $t_F$  が厚くなるにしたがって、その細かな結晶粒が結合して大きく成長していく傾向がみられた。そして、(c)の  $t_F$  が 40 nm になると、直径が約 300 nm もある粒界が、観察されるようになった。そして、さらに  $t_F$  が厚くなっても、膜表面形態の大きな変化は、観察されなかった。

(a)  $t_F = 2$  nm(b)  $t_F = 10$  nm(c)  $t_F = 40$  nm(d)  $t_F = 160$  nm図6. 3 1  $R_A$ が0で作製した膜の表面（左側）のAFM像とその鳥瞰図（右側）

Sputtered Fe atoms

Ar ions

Sputtered Fe atoms

(a)  $t_F = 2$  nm(b)  $t_F = 10$  nm(c)  $t_F = 40$  nm(d)  $t_F = 160$  nm図 6. 3 2  $R_A$  が 1 で作製した膜の表面 (左側) の AFM 像とその鳥瞰図 (右側)

ここで、スパッタ原子の斜め入射と衝撃用のイオンの入射角が、膜の形状に及ぼす影響について考察する。 $R_A$ が0の膜では、 $t_F$ が40 nm以上で、自己陰影効果によって、スパッタ原子の入射方向に対して垂直な方向に、約100 nmの直径の円形の粒子が強く結合してながら並んでいる様子と、その2~3倍の大きさをもつ円形の粒子が観察された。そして、 $t_F$ が厚くなるにしたがって、自己陰影効果による垂直方向の配列を保ちながら、その大きな粒子の数と直径は、大きくなっていった。一方、 $R_A$ が1の膜では、全体的に丸い粒界が観測され、 $R_A$ が0の膜にみられるような傾向は示さなかった。これは、 $R_A$ が1の条件では、スパッタ原子とイオンの数量は同じであるが、スパッタ原子のエネルギーが42 eVであるに対して、イオンのエネルギーは200 eVと高いために、イオンの入射角の影響の方が、膜の成長に強く働いたためと考えられる。

このように $R_A$ が0と1では、膜が成長していく過程が非常に異なっていることがわかった。このとき、 $R_A$ が0の膜においては、 $t_F$ が10 nm以下と非常に薄いとき、 $t_F$ とほぼ同じ程度の膜表面の凹凸も観察されたことから、膜は層状ではなくて、その前の成長過程である島状の状態ではないかと考えられた。

そこで、膜表面の平均粗さのパラメータである $R_a$ と、図6. 33に示す最大5点の平均高さを表すパラメータ $R_z$ と $t_F$ の比を用いて、膜が島状になっているか層状になっているかを評価した。

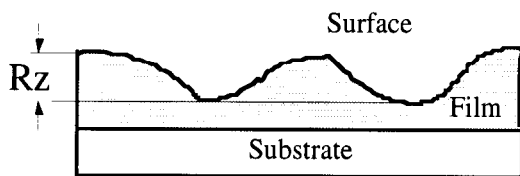


図6. 33  $R_a$ と $t_F$ の関係

$$R_H = \frac{R_z}{t_F} \geq 1: \text{島状} \quad (6-2)$$

$$R_H = \frac{R_z}{t_F} < 1: \text{層状} \quad (6-3)$$

この場合、 $R_z/t_F$ の値は、1を境界として、島状と層状に分けられるが、その値が小さいほど、膜は層状になるから、膜本来としての特性が強く現れると考えてよい。以降、 $R_z/t_F$ を膜の形態パラメータ $R_H$ として定義する。

図6. 34に、 $R_a$ の $t_F$ 依存性を示す。 $R_A$ が0の膜では、 $R_a$ は $t_F$ に比例して、0.8 nmから徐々に大きく、最大で1.1 nmの値を示した。一方、 $R_A$ が1の膜では、 $R_a$ は0.2~0.6 nmと原子レベルの平坦さを示した。

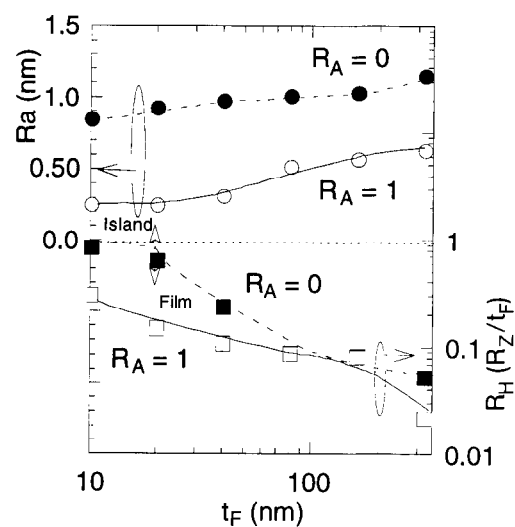


図6. 34  $R_a$ と $R_H$ の膜厚 $t_F$ 依存性

$R_H$ に関しては、 $R_A$ が0の膜では、 $t_F$ が20 nm以下の範囲で、それは1より大きいため、膜というよりも膜になる前の Volmer-Weber 型の島状の結晶粒の状態になっていると考えられる。そして、それより  $t_F$ が厚くなると、 $R_H$ は1より小さく、膜は層状の形態を示している。一方、 $R_A$ が1の膜においては、 $t_F$ が10 nmと原子数十個と非常に薄いにもかかわらず、 $R_H$ の値は、0.3と小さく、層状の形態をもつ膜になっていることがわかる。このことは、 $t_F$ が20 nm以下の膜厚が必要とされるデバイスの作製方法として、イオン衝撃を用いた作製方法が、非常に有効であることを示している。

#### 6. 4. 2 微細構造

図6. 35に、 $t_F$ を変化させた場合のX線回折パターンを示す。(a)と(b)は、それぞれ  $R_A$ が0と1のものを示している。どちらの膜も、 $t_F$ が10 nm以上から、 $\alpha$ -Feの回折ピークが観測された。 $R_A$ が0の場合、膜には、 $\alpha$ -Feの(110)面と(200)面の回折ピークが観測されるが、 $t_F$ が10~40 nmの範囲では、その(200)面の回折ピーク強度が大きくなり、それ以上の厚い  $t_F$ になると、今度は、細密面である(110)面の回折ピーク強度が大きくなる傾向があった。一方、 $R_A$ が1の膜では、強い  $\alpha$ -Feの(110)面が観測され、 $t_F$ の増加とともに、単調に(110)面のピーク強度が大きくなっていく傾向があった。

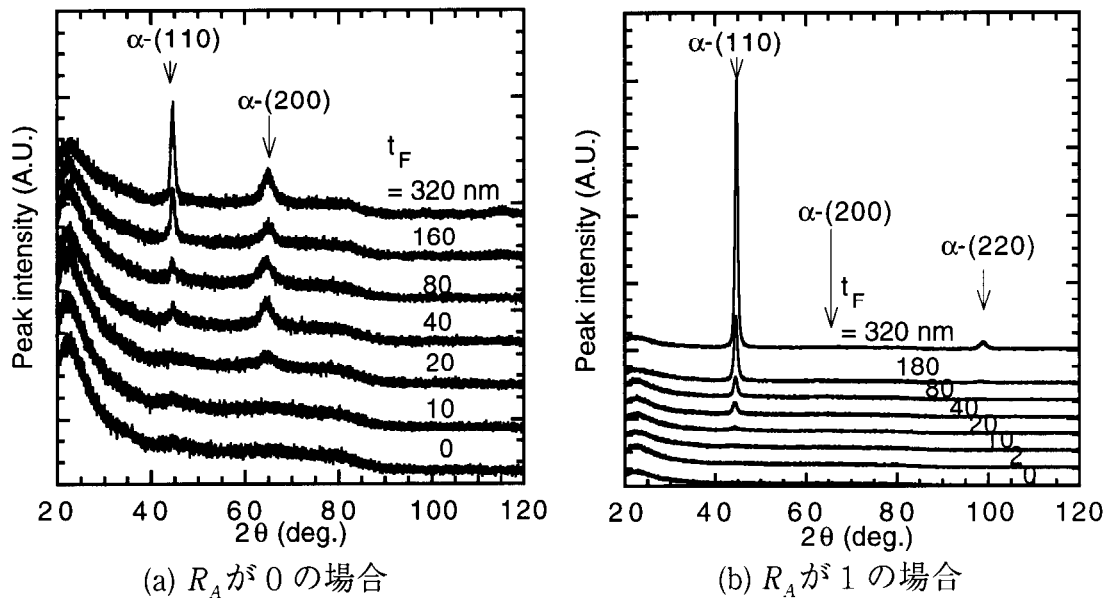


図6. 35 作製された膜のX線回折パターン

これは、 $R_A$ が0の場合の  $t_F$ が20 nmより薄いとき、膜堆積粒子のエネルギーが不十分であるため、堆積粒子の表面拡散がの効果が少ないために、基板に飛来した地点で、付着し凝固してしまう。そのために、多くの結晶の核が発生し、

膜は島状になり、各島の粒子ごとに、結晶成長がランダムに進むために、(110)面と(200)面の両方の配向性を示したと考えられる。それに対して、 $R_A$ が1の場合、どの膜においても層状の状態であるために、膜表面原子の影響を強く受けながら結晶の成長が進むために、細密面である(110)面が強く配向したと考えられる。

さらに、このX線回折パターンから、格子定数  $a_0$  と(110)面と(200)面の結晶配向性の均一性を評価するための積分強度の比  $R_{(200)/(110)}$  を求め、詳細に微細構造を調べた。

図6. 36に、その格子定数  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  の関係を示す。 $R_A$ が0の膜の場合、 $t_F$ が10~20 nmの範囲で、 $a_0$ は急に大きくなり、それ以降、ほぼ一定の値を示した。一方、 $R_A$ が1の膜では、 $a_0$ は  $t_F$ が10 nmで2.905 Åと、純鉄の2.86645 Åに比べて、1.34%も大きな値を示し、それ以降は、 $t_F$ が厚くなるにしたがって、 $a_0$ は小さくなっていった。この原因として、イオン衝撃により、基板とのミキシング層が形成されている可能性が挙げられる。

$R_{(200)/(110)}$ に関しては、 $R_A$ が0の膜の場合、 $t_F$ が20 nmまでの厚みで、ほぼ1の一定値であるが、それより厚くなると、 $R_{(200)/(110)}$ は急激に増加し、 $t_F$ が20~160 nmの範囲の厚みのときには、(110)面より(200)面の回折ピークが占める割合が多いことを示す  $R_{(200)/(110)}$ が、約2の値になった。さらに  $t_F$ が厚くなると、今度は、 $R_{(200)/(110)}$ は減少し、(200)と(110)ピークが同じ大きさを示す1の値にまで、減少した。一方、 $R_A$ が1の膜の場合、 $R_{(200)/(110)}$ は、 $t_F$ が厚くなるにしたがって1から0.025まで、徐々に減少していった。

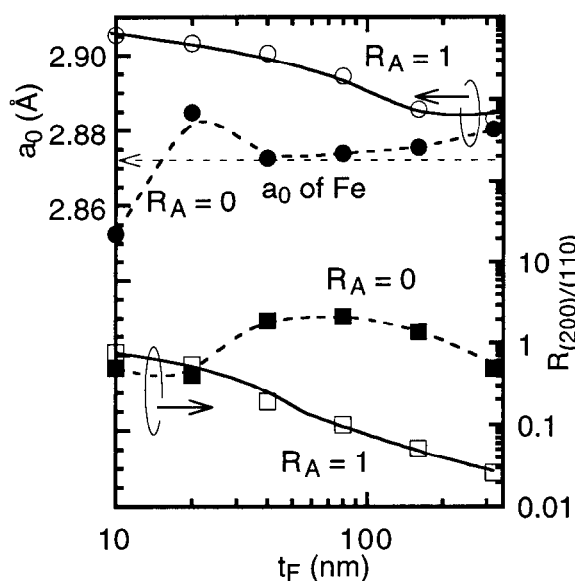


図6. 36  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  の  $t_F$  依存性

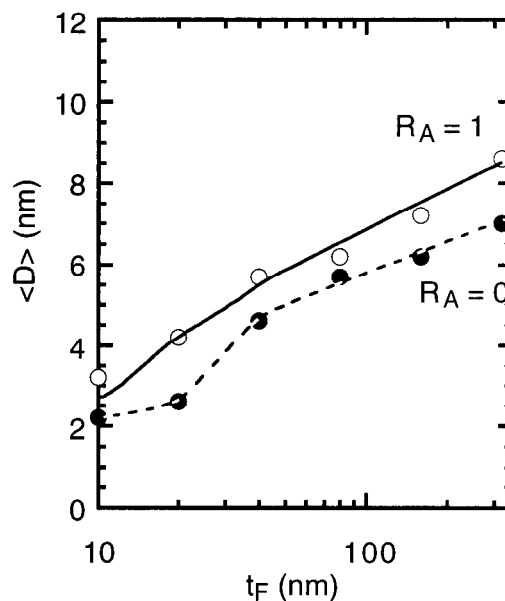


図6. 37  $\langle D \rangle$  の  $t_F$  依存性

次に、その(110)面の回折ピークを使って、膜の結晶子サイズ $\langle D \rangle$ を求めた結果を、図6. 37に示す。 $R_A$ が0と1の両方とも、 $\langle D \rangle$ は $t_F$ が厚くなるにしたがって、それぞれ2から7と3から9 nmの範囲で、大きくなる傾向を示した。一方、 $R_A$ が0の場合のものは、 $t_F$ が20~40 nmの範囲で、不連続に大きくなっていった。

これらの結果と膜の形態から判断して、膜の微細構造を示す $a_0$ 、 $R_{(200)/(110)}$ と $\langle D \rangle$ は、膜形状を示すパラメータである $R_H$ の値が、1から減少し始める膜厚で、不連続に変化することがわかった。

図6. 38に、内部応力 $\sigma$ の $t_F$ 依存性を示す。圧縮性の応力であったので、負の値とした。 $R_A$ が0と1の両者とも、 $\sigma$ の大きさ $|\sigma|$ は、 $t_F$ が薄いと非常に大きな値を示し、80 nmまでの範囲で、 $t_F$ が厚くなるにしたがって、減少する傾向を示した。そして、それ以降の膜厚の範囲で、 $|\sigma|$ は、それぞれ0.14と0.24 GPaの一定値を示した。

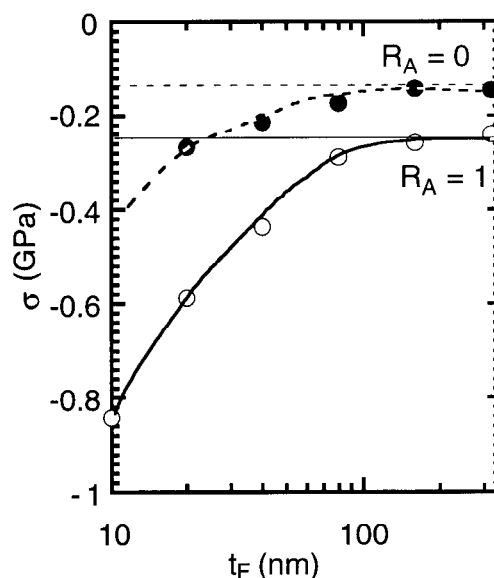


図6. 38  $\sigma$ の $t_F$ 依存性

#### 6. 4. 3 電気特性

図6. 39に、電気抵抗率 $\rho$ の $t_F$ 依存性を示す。この場合も $R_A$ が0と1の両者とも、 $t_F$ が80 nm以下の薄いときには、非常に大きな値を示し、それより厚くなると、 $\rho$ は徐々に減少し、約30  $\mu\Omega\text{cm}$ の一定値を示した。この $\rho$ の変化については、 $R_A$ による違いは少なかった。

一般に、膜厚が非常に薄い場合には、膜の電気抵抗の原因として、バルクの値だけでなく、膜表面での電子散乱効果が考えられる。そして、その効果によって、膜の抵抗率は、膜厚に反比例して減少することが知られ、それは次式で与えられることが示されている。<sup>[8]</sup>

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + \frac{A}{t_F} \right) \quad (6-4)$$

$\rho_0$ : バルクの抵抗率

$A$ : 係数

ここで、本研究での鉄薄膜の  $\rho$  は約  $30 \mu\Omega\text{cm}$  の値で飽和しているから、 $\rho_0$  をその値とし、 $A$  を  $50 \text{ nm}^{-1}$  と仮定した曲線を、図中に表してある。その結果、 $R_A$  が 0 と 1 のどちら場合も、実験値の  $\rho$  の変化の方が急であった。

このことは、 $t_F$  が薄いときの  $\rho$  の急激な増加は、膜表面での電子散乱効果よりも、膜表面の酸化が原因であることを示している。

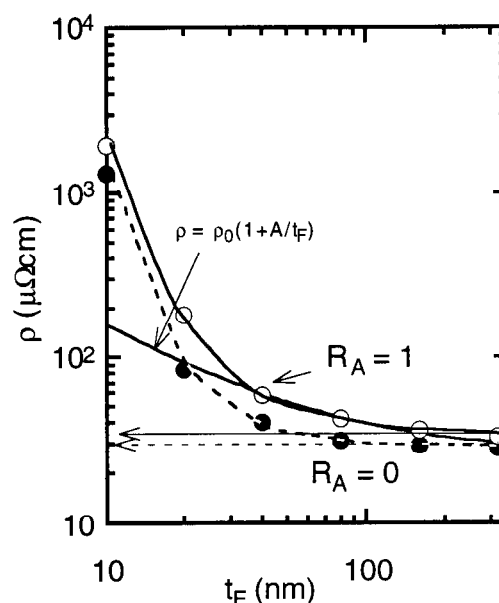


図6. 39  $\rho$  の  $t_F$  依存性

#### 6. 4. 4 磁気特性

図6. 40に、 $t_F$  を変化させた場合の  $4\pi M_S$  と  $H_C$  を示す。 $R_A$  が 0 と 1 の両方とも、 $4\pi M_S$  は、 $t_F$  が 80 nm まで非常に小さな値を示すが、それより  $t_F$  が厚くなるとバルクの純鉄と同じ値である 20~21.5 kG の値を示した。若干、 $R_A$  が 1 の膜の方がバルクの鉄の値に近づくのが早い傾向を示した。

膜厚が薄いときの  $4\pi M_S$  の減少は、電気抵抗率の変化からも予想される膜表面の酸化の可能性が高い。この現象については、図6. 41(a)のように蒸着とプラズマアシストにより作製された鉄薄膜の特性の膜厚依存性を調べた文献<sup>[9]</sup>においても、表面酸化による  $4\pi M_S$  の減少があり、表面に銅の薄い膜をコートすることで  $4\pi M_S$  の減少が無くなることが示されている。

$R_A$  が 0 と 1 の  $H_C$  の変化には、大きな違いがあった。 $R_A$  が 0 の膜の  $H_C$  は、 $t_F$  が 20 nm までの範囲で、20 Oe 以上の値を示すが、40 nm 以上の膜厚になると、急激に 10 Oe まで減少し、それ以上の厚みでは、徐々に減少し、 $t_F$  が 320 nm で約 5 Oe の値を示した。

一方、 $R_A$  が 1 の膜の  $H_C$  は、膜が非常に薄い  $t_F$  が 10 nm から、8 Oe と非常に小さな値を示し、それ以降は  $t_F$  の増加とともに、緩やかに減少し、2.5 Oe の最小値を示した。

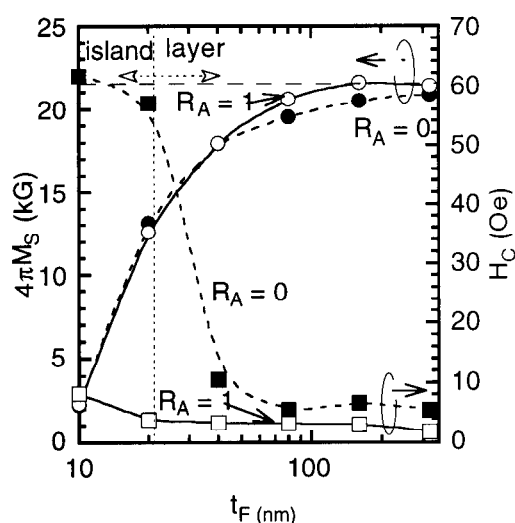


図6. 40  $4\pi M_S$  と  $H_C$  の  $t_F$  依存性



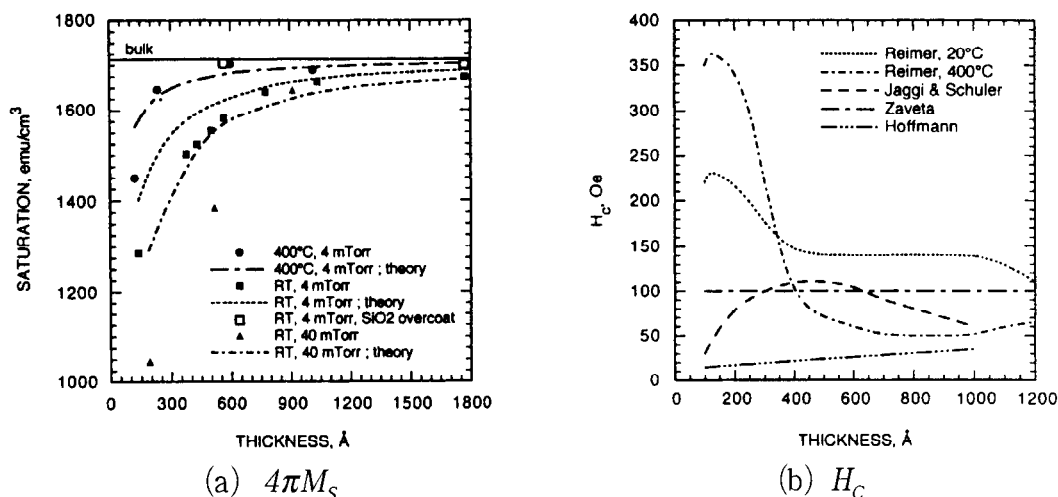


図6. 4 1 様々な方法で作製した膜の  $4\pi M_s$  と  $H_c$  の  $t_f$  依存性<sup>[9]</sup>

このような  $H_c$  の膜厚依存性については、蒸着法により作製された鉄薄膜の  $H_c$  も、図6. 4 1 (b)に示すように、 $t_f$  が 40 nm 以下で大きく変化することが示されている。<sup>[9]</sup> それによると、この変化の原因として、鉄薄膜には、図6. 4 2に示すように  $t_f$  が 40 nm 付近を境界として、40 nm 以下では、ネール磁壁が、それ以上の厚みでは、ブロホ磁壁が主に存在することを挙げている。

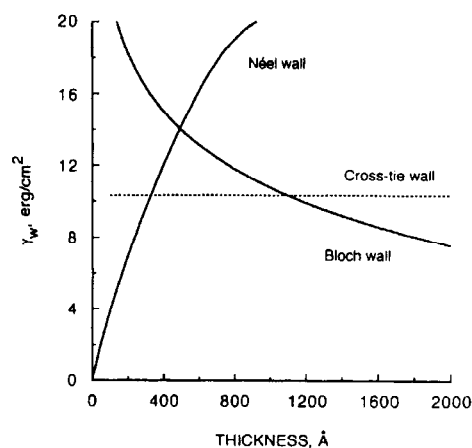


図6. 4 2 鉄膜の磁壁<sup>[10]</sup>

しかしながら、 $t_f$  が 20 nm 以下の範囲で、逆に  $H_c$  が、非常に大きくなる現象については、不明であった。このことに関しては、本研究の結果から、急激に  $H_c$  が変化する膜厚は、作製された膜の構造パラメータ  $R_H$  が、1 以下に減少し、膜が、島状から層状に変化したところに、一致しているから、その変化の原因は、膜が非常に薄いときの膜形態の変化によるものと考えられた。また、内部応力  $\sigma$  や電気抵抗率  $\rho$  の特性も、膜厚に強く依存しているのは、約 80 nm までの範囲で、そのときの  $R_H$  の値は 0.1 以上である。したがって、膜本来としての特性を示すためには、 $R_H$  が 0.1 以下の膜を作製する必要があると考えられる。

このような作製条件を、これまでの膜表面での原子の移動による表面拡散の効果が少ない膜の作製方法で、実現することは不可能であると考えられる。というのも、その方法では、堆積粒子のエネルギーが低いために、基板上での表面拡散が少ないため、膜の成長が、膜成長初期段階で発生する核となる結晶粒子に、強く影響されるからである。その解決方法として、基板温度を上げることで、原子のバルク拡散の効果を盛んにすることも考えられるが、一般に、基

板温度を上げると、大きな結晶粒子が成長するものの、その影響によって、膜表面は粗くなる傾向を示す。そのために、この方法でも、層状の平坦な膜を堆積させることは、無理ではないかと考えられる。

それに対して、最適なエネルギーをもつイオン衝撃を加える膜の作製方法は、膜表面での、堆積粒子の拡散や原子間の衝突が発生するために、付着原子と膜表面原子と間に強い相互作用が働くことになる。そのために、膜表面で膜構造の改質効果が起こるために、膜が非常に薄いときでも、膜本来としての優れた特性をもつものが作製できると考えられる。

#### 6. 4. 5 まとめ

以上まとめると、図 6. 4 3 に示すように、膜堆積中のイオン衝撃は、膜の表面形態に直接影響を及ぼし、そのことによって、膜の成長過程を変化させ、作製される膜の構造・特性を改善させる効果があることがわかった。

具体的には、イオン衝撃を加えない膜は、膜厚が 20 nm 以下の薄い領域では、島状であり、膜が厚くなるにしたがって、膜の形態が島状から層状に変化し、その特性が大きく変化していった。

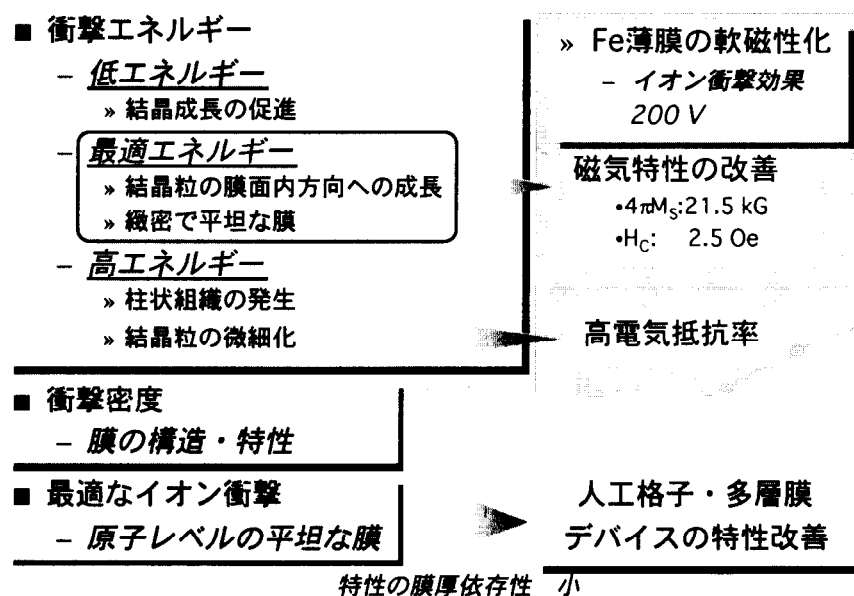


図 6. 4 3 イオン衝撃効果

一方、イオン衝撃を加えた膜では、膜厚が非常に薄いときにおいても、非常に平坦な層状の形態をもつ膜が形成でき、膜が厚くなってもその形態変化も非常に少ないために、膜特性の変化も小さかった。したがって、イオン衝撃を伴う膜の作製方法は、非常に薄い膜を作製するときにおいても、膜本来としての優れた特性をもつ膜が形成できるために、膜の特性改善のみならず、原子レベルの非常に薄い多層膜の構造が必要とされるデバイスの作製方法として、非常

に有望であると考えられる。

## 6. 5 イオン衝撃による定常的温度の効果と膜の構造・特性の基板温度依存性

これまで、膜堆積中にイオン衝撃を加えて作製した膜の構造や特性について検討してきたが、そのことは、基板にエネルギーを供給していることになる。したがって、それは、膜表面の温度に影響を与えているはずである。この影響が、膜の構造・特性にどのような変化を与えているのかを調べるために、イオンビームスパッタ法にて、基板ホルダをヒータによって基板を加熱し、温度を変化させる条件で、鉄薄膜を作製し、膜の構造・特性を評価する。そして、定常的な基板温度の変化が、膜の構造・特性に与える影響について調べる。

### 6. 5. 1 イオン衝撃電力密度と膜の温度

これまで、イオン衝撃の効果を調べるために、衝撃用の Ar イオンの加速電圧  $V_A$  を、80~2000 V の範囲で、また、基板に到達する電流密度  $J_A$  を、 $R_A$  が 1 の条件で 0.49 mA に、 $R_A$  が 0.1 の条件で 0.049 mA に、設定して実験を行った。

したがって、イオン衝撃によって基板に供給される電力密度  $P_A$  は、電圧と電流密度の積( $V_A \times J_A$ )で与えられる。図 6. 4 4 にイオン衝撃の電力密度  $P_A$  と基板ホルダで計測された温度  $T_s$  の  $V_A$  依存性を示す。 $P_A$  は  $R_A$  が 1 と 0.1 で、それぞれ 3.9~98 と 39~980 W/m<sup>2</sup> の範囲で大きく変化した。

一方、基板ホルダの温度  $T_s$  は、 $R_A$  が 0.1 の条件では、ほとんど変化せず 35~40℃の値を示していたが、 $R_A$  が 1 の条件では、基板ホルダを水冷しているにもかかわらず、 $V_A$  の増加とともに徐々に上昇し、 $V_A$  が 2000 V のときに、120℃もの高い値を示した。この温度は、基板ホルダの値であるから、実際の基板上の膜の温度はもっと高いと思われる。

したがって、イオン衝撃の効果を明確にするためには、その温度を解析的に求めるとともに、実験的にもその温度の効果を調べる必要がある。そこで次に、基板温度が膜の構造・特性に及ぼす効果について検討した。

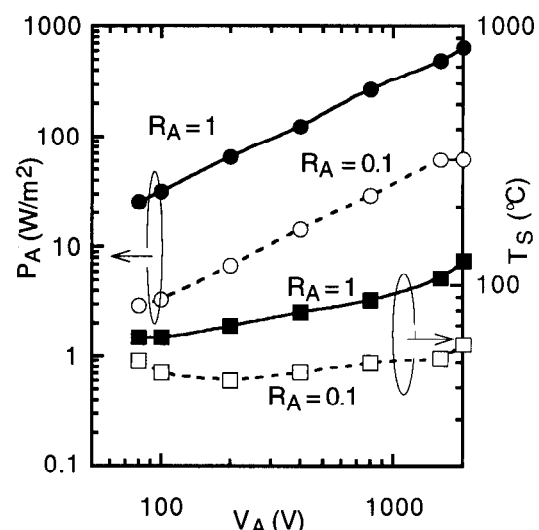


図 6. 4 4 イオン衝撃の電力密度  $P_A$  と基板ホルダの温度  $T_s$  の  $V_A$  依存性

### 6. 5. 2 基板温度範囲

基板ホルダの水冷をとめ、ホルダの背後からフィラメントで基板を加熱した状態で、表 5. 1 の  $V_s$  を 1200 V、 $I_s$  を 50 mA の条件のイオンビームスパッタ法にて、膜を作製した。基板としてパイレックスガラスの使用しているが、その歪点が 510℃であるから、基板の物性値が変化しない範囲の温度条件を考えて、 $T_s$  は室温から 400℃の範囲で可変した。

### 6. 5. 3 モルフォロジー

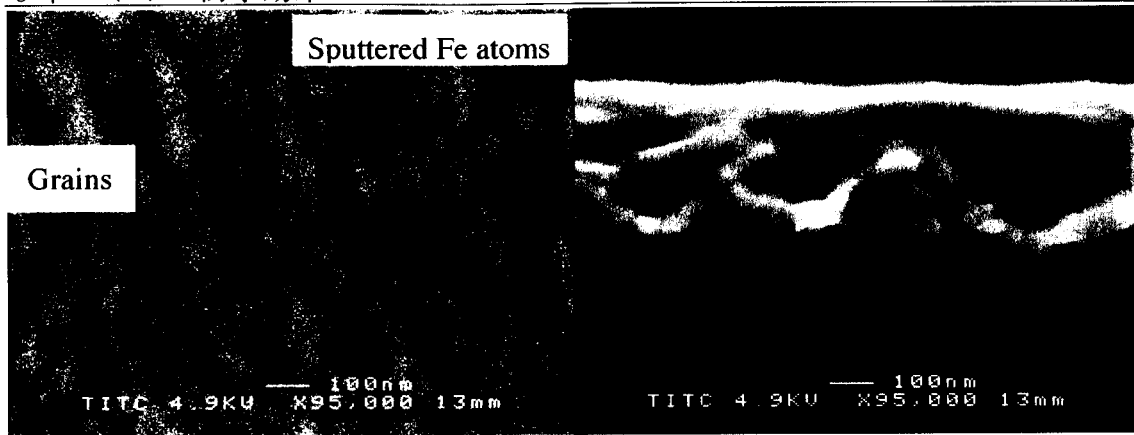
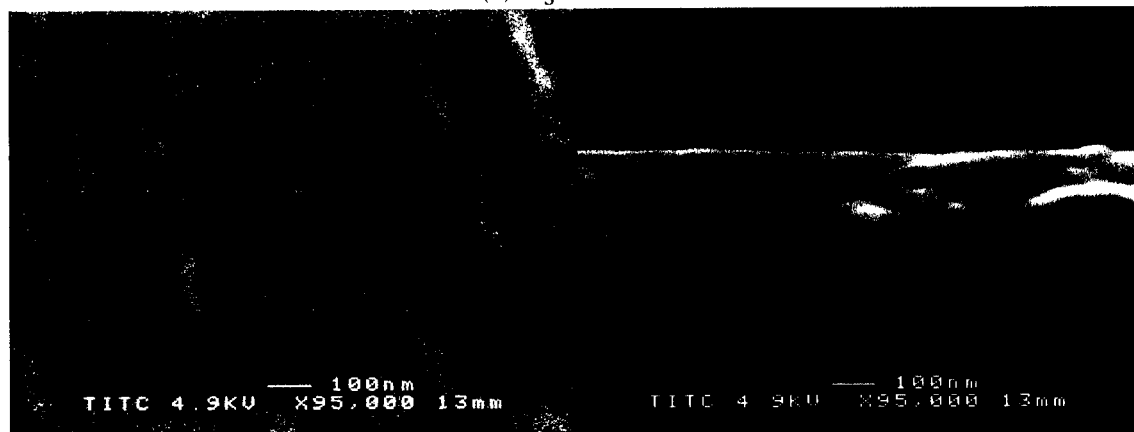
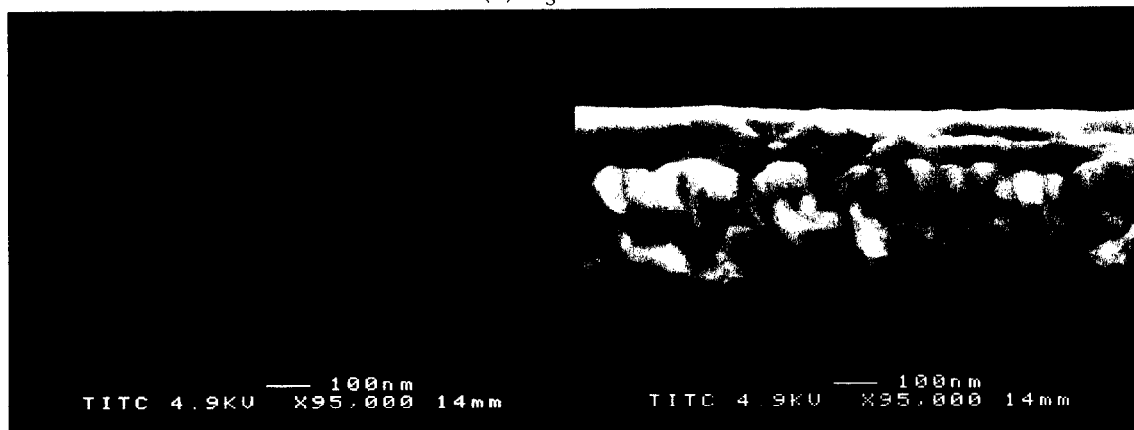
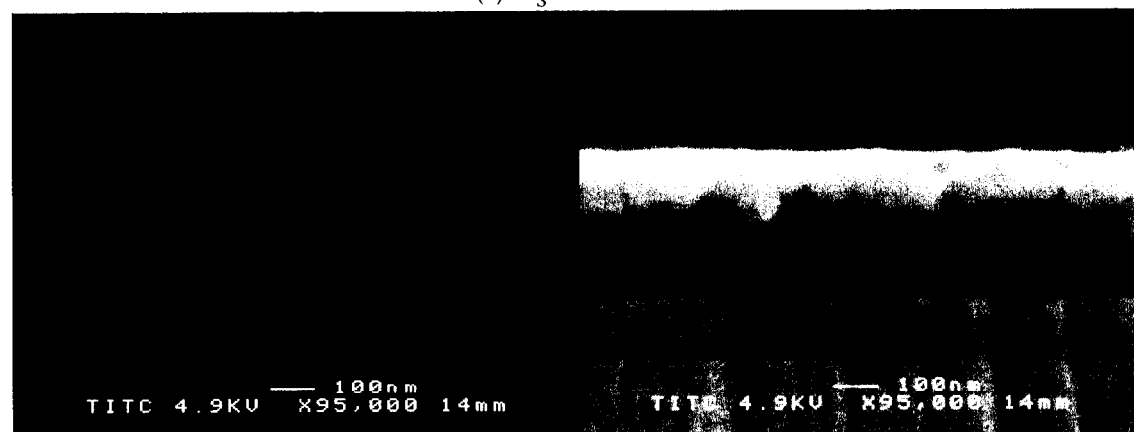
図 6. 4 5 に、 $T_s$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。この場合の表面 SEM 像においても、スパッタ原子は、右斜め上方から基板へ飛来し、断面 SEM 像においても、スパッタ原子は、左斜め上方から基板へ飛来している。

このときの膜表面の形態は、 $T_s$  が上昇するにしたがって、バルク拡散が盛んになるために、粒界が整理され、大きな粒界が観察されるようになった。また、 $T_s$  が上昇するにしたがって、バルク拡散が強くなるために、スパッタ原子の入射方向に対して垂直な方向に細長い粒界を形成させる自己陰影効果が弱くなり、その粒界は徐々に丸い状態になり、その方向性が観察されなくなった。そして、(d)に示す  $T_s$  が 400℃で、完全に方向性は無くなった。

一方、膜断面に関しても、(a)と(b)の  $T_s$  が 70℃までの範囲では、膜断面は割ったときに発生する膜面内方向の応力によって引きちぎれて伸びた形態を示すが、 $T_s$  が上昇するにしたがって、その伸びは小さくなり、その代わりに大きな結晶粒界が観察されるようになっていった。

図 6. 4 6 に、 $T_s$  を変えて作製した膜と  $R_A$  が 1 で  $V_A$  が 80 V のイオン衝撃を加えて作製した膜の表面の AFM 像とその鳥瞰図を示す。(a)、(b)と(c)の  $T_s$  は、それぞれ 70、100 と 400℃である。縦横のスキャン幅はすべて  $1 \times 1 \mu\text{m}$ 、高さのスケールは、 $T_s$  を変えた(a)、(b)と(c)は 40 nm で、イオン衝撃を加えて作製した(d)は 50 nm である。

(a)の  $T_s$  が 70℃の場合、膜表面上に直径約 80 nm の丸い結晶粒界が観察され、(b)の  $T_s$  が 100℃まで上昇すると、結晶粒界がより鮮明になるとともに、各結晶粒の凹凸が高くなっていった。さらに、 $T_s$  が上昇すると、各結晶粒界が結合し、(c)の  $T_s$  が 400℃で、約 250 nm の非常に大きな結晶粒が観察されるようになった。一方、イオン衝撃を加えて作製した膜の表面は、(c)の  $T_s$  が 400℃のものと非常に類似した、約 250 nm の直径の丸い大きな結晶粒が互いに結合した形態を示していた。

(a)  $T_s = 30^\circ\text{C}$ (b)  $T_s = 70^\circ\text{C}$ (c)  $T_s = 100^\circ\text{C}$ (f)  $T_s = 400^\circ\text{C}$ 図6. 4 5  $T_s$ を変化させた膜の表面（右側）と断面（左側）のSEM像

Sputtered Fe atoms

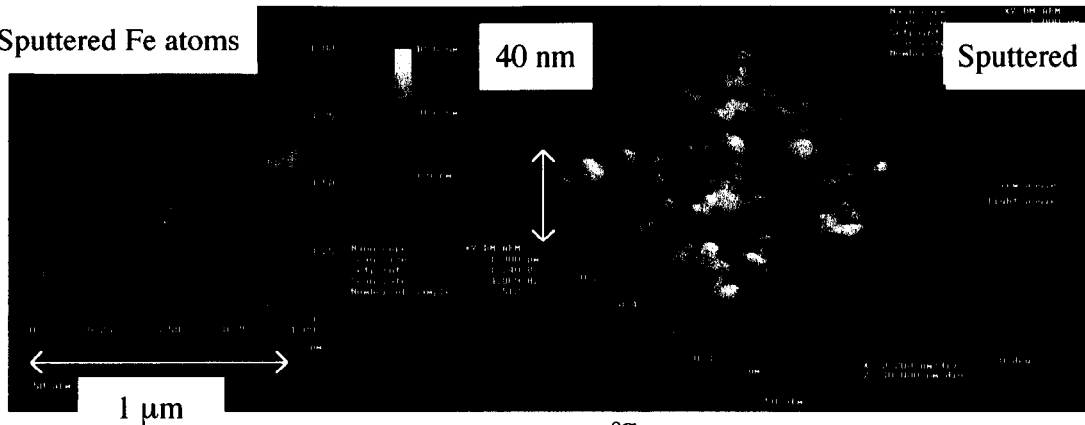
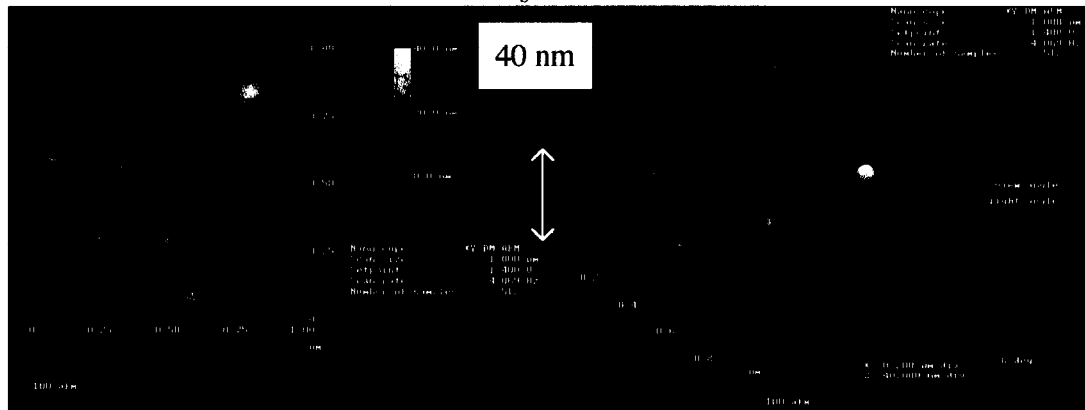
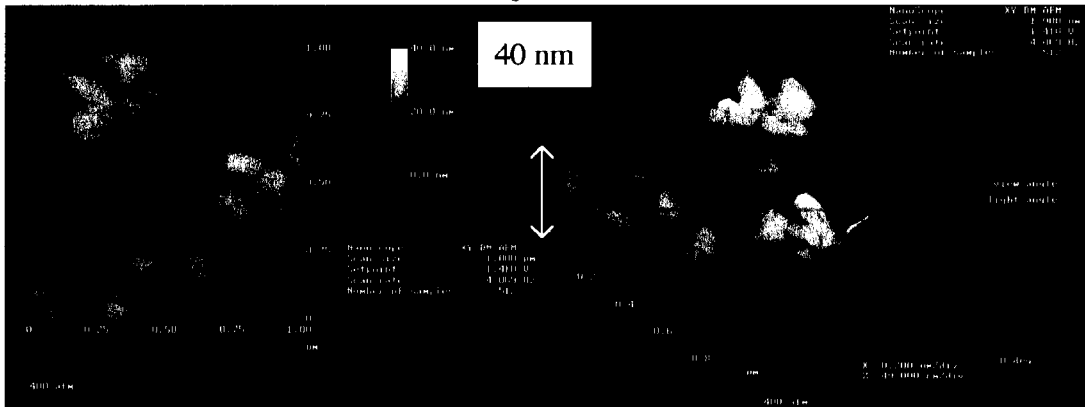
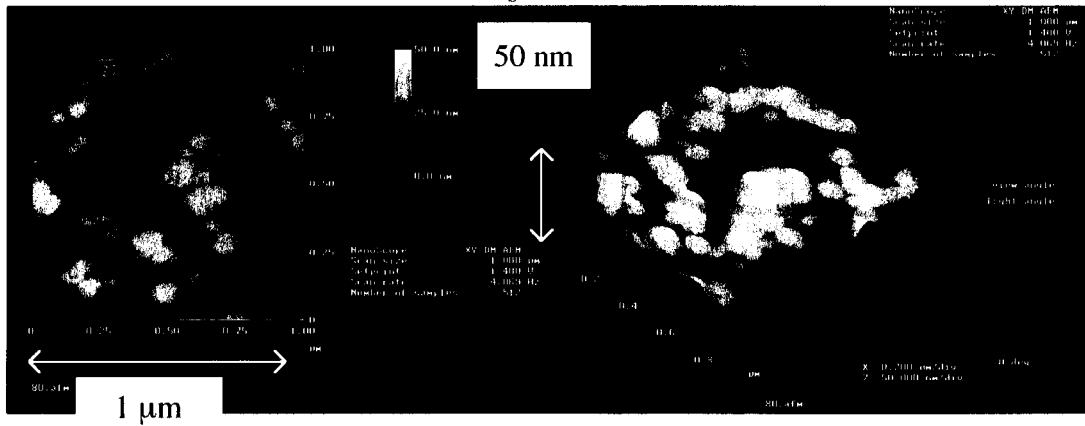
(a)  $T_s = 70^\circ\text{C}$ (b)  $T_s = 100^\circ\text{C}$ (c)  $T_s = 400^\circ\text{C}$ (d)  $R_A = 1$ ,  $V_A = 80 \text{ V}$ 

図6. 46  $T_s$ を変えて作製した膜と  $R_A$ が1で  $V_A$ が80 Vのイオン衝撃を加えて作製した膜の表面のAFM像（左側）とその鳥瞰図（右側）

このように、 $T_s$ が上昇すると、バルク拡散の効果により、大きな結晶粒が形成される傾向とともに、イオン衝撃を加えて作製した膜の表面も  $T_s$ が  $400^\circ\text{C}$ まで上昇した膜と非常に類似した構造を示すことがわかった。このことは、 $R_A$ が1の  $80\text{ V}$  の  $V_A$  でイオン衝撃した膜表面に、 $400^\circ\text{C}$ 以上の温度が存在することを示していると考えられる。したがって、さらに  $V_A$ が高くなると、非常に高い温度が膜表面に発生することが考えられ、これが、膜表面での形態変化の原因になっているのかもしれない。

図6. 4 7に、膜表面の粗さのパラメータ  $R_a$  の  $T_s$ 依存性を示す。 $R_a$  は、 $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲で評価した。 $T_s$ の上昇とともに、結晶粒の肥大化により、 $R_a$ は  $1.1 \sim 2.8\text{ nm}$  まで大きくなった。しかしながら、イオン衝撃による基板温度の範囲である  $120^\circ\text{C}$ までの  $T_s$ においては、 $R_a$ の範囲は  $1.1 \sim 1.3\text{ nm}$  までであるから、イオン衝撃による基板温度範囲内の、 $R_a$ の変化は無いと考えられる。

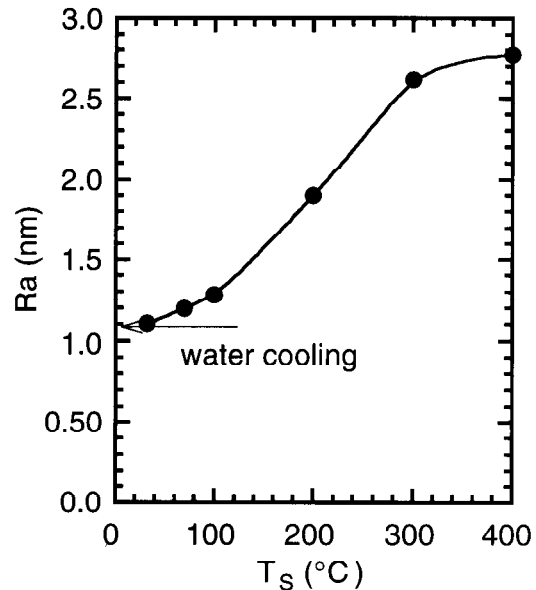


図6. 4 7  $R_a$  の  $T_s$ 依存性

#### 6. 5. 4 微細構造

図6. 4 8に、 $T_s$ を変化させた場合の膜のX線回折パターンを示す。膜には、 $\alpha\text{-Fe}$ の(110)面と(200)面の回折ピークが観測されるが、 $T_s$ が高くなるにしたがって、両ピークともにシャープになっていった。特に、 $T_s$ が  $300^\circ\text{C}$ 以上で(200)面の回折ピークは急激に高くなった。イオン衝撃による基板温度の範囲である  $T_s$ が  $30 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲においては、(200)面の回折ピークは弱くなる方向に膜の構造が変化していった。

これは、イオン衝撃の効果も同様な傾向を示すから、基板温度の変化が、膜の結晶配向性に影響を及ぼしていたと考えられる。

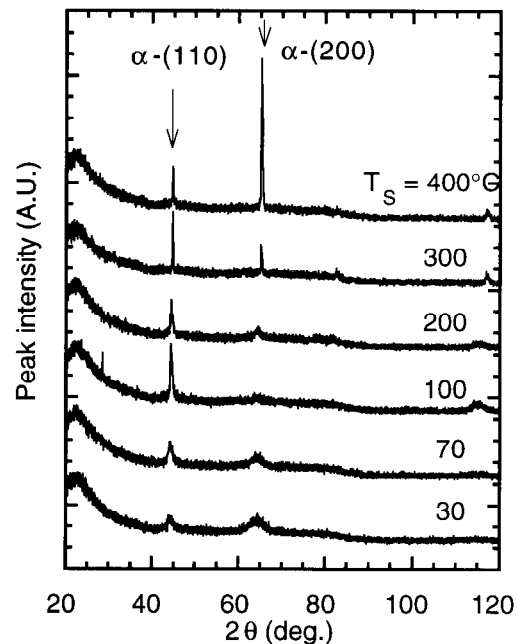


図6. 4 8 X線回折パターン

次に、このX線回折パターンから、格子定数  $a_0$  と(110)面と(200)面の積分強度の比  $R_{(200)/(110)}$  を調べ、詳細な解析を行った。 $R_{(200)/(110)}$  の値が1より小さいほど、細密面である(110)面の均一性に優れた膜であることを示している。

図6. 49に、格子定数  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  の関係を示す。 $a_0$  は、 $T_s$  が高くなるにしたがって、2.883~2.860 Å の範囲で単調に減少し、 $T_s$  が300℃でバルクの鉄の  $a_0$  の値 2.86645 Å より小さくなった。

一方、 $R_A$  が1の条件で作製した膜においても、 $V_A$  の上昇とともに、 $a_0$  の値は減少する傾向があることもイオン衝撃による基板温度変化がその要因となっていると考えられる。

$R_{(200)/(110)}$  に関しては、 $T_s$  が100℃までの範囲で、 $T_s$  が高くなるにしたがって減少するが、それ以上の範囲では、逆に増加する傾向を示した。この変化の傾向も、イオン衝撃を加えた膜の  $V_A$  に対する変化とよく似ていた。

次に、その(110)面の回折ピークを使って、膜の結晶子サイズ  $\langle D \rangle$  を求めた結果を、図6. 50に示す。 $\langle D \rangle$  は、 $T_s$  が高くなるにしたがって、最大48 nmまで増加した。

これらの結果から、イオン衝撃の基板上昇の範囲である  $T_s$  が約120℃までの温度範囲でも、膜の微細構造が変化することがわかった。

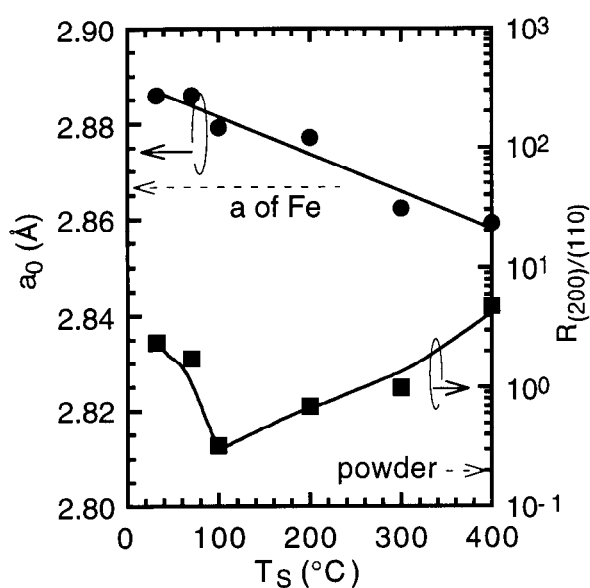


図6. 49  $a_0$  と  $R_{(200)/(110)}$  の  $T_s$  依存性

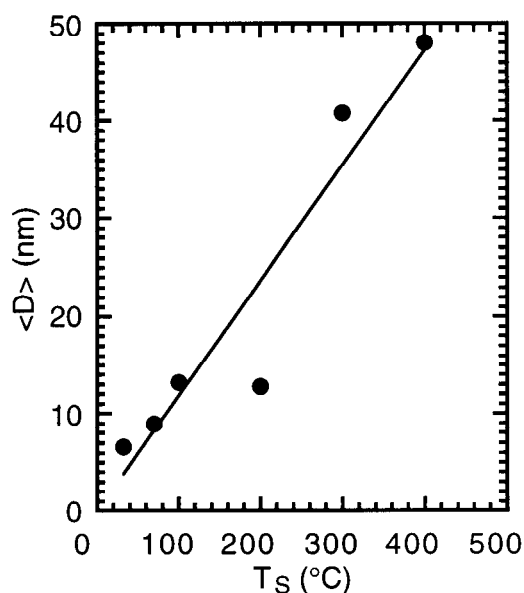
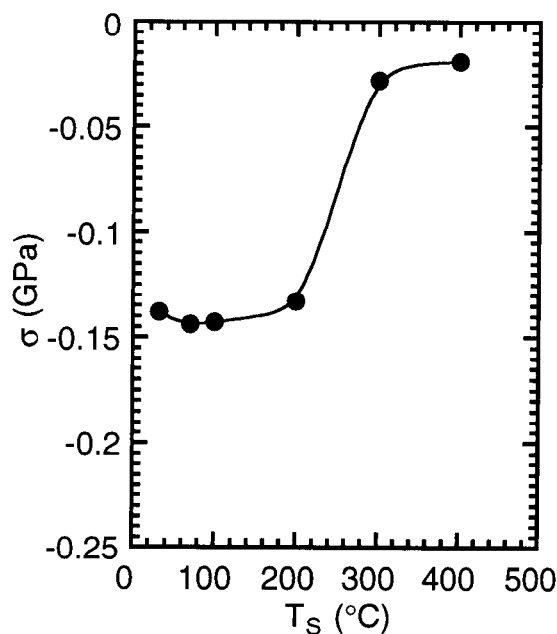
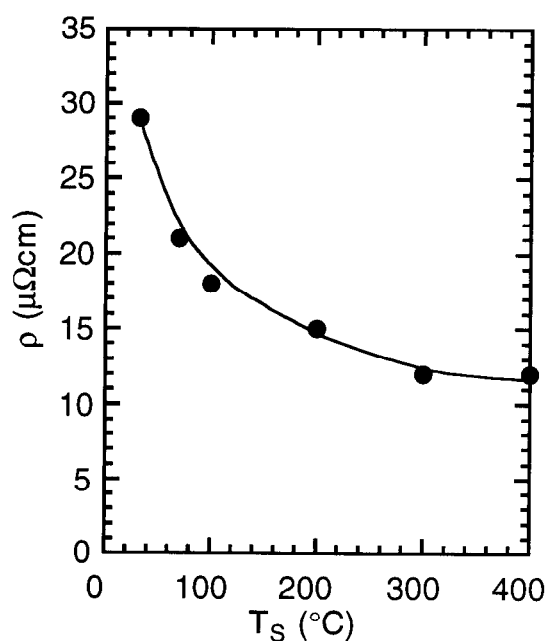


図6. 50  $\langle D \rangle$  の  $T_s$  依存性

次に、図6. 51に内部応力  $\sigma$  の関係を示す。 $\sigma$  の大きさ  $|\sigma|$  は、 $T_s$  が200℃まで、0.14 GPa とほぼ一定の値を示すが、300℃を超えると、その値は、0.02 GPaまで急激に減少した。この減少の傾向は、膜がアニールされることによる構造緩和によって起こると思われる。



ここで、 $\sigma$ の変化を、イオン衝撃による基板温度の変化範囲に限定すれば、 $\sigma$ は一定であると考えることができる。一方、 $T_s$ が300℃以上の範囲で $\sigma$ が急激に減少する変化は、イオン衝撃における $V_A$ の400～800 V以上の変化の様子と非常に類似していた。この $V_A$ の範囲で、膜の局所的な表面温度による膜構造の変化が起きているのかもしれない。

図6. 5 1  $\sigma$ の $T_s$ 依存性図6. 5 2  $\rho$ の $T_s$ 依存性

### 6. 5. 5 電気特性

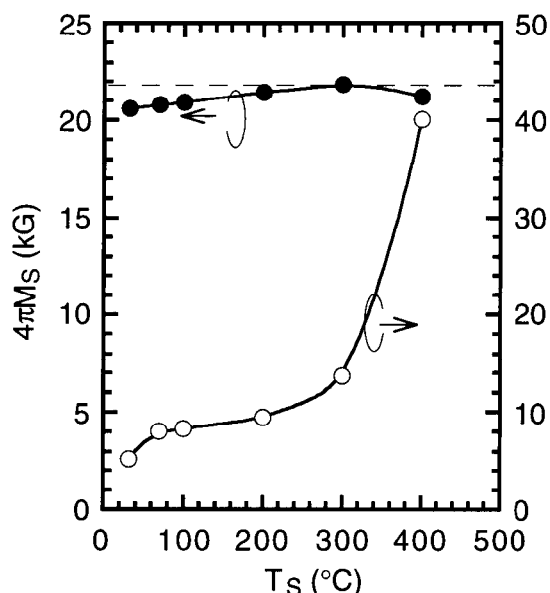
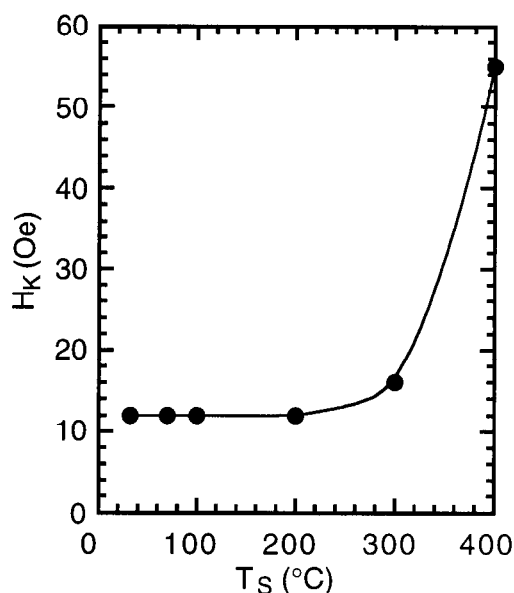
図6. 5 2に、電気抵抗率 $\rho$ の $T_s$ 依存性を示す。 $\rho$ は、 $T_s$ が高くなるにしたがって、結晶粒が大きく成長するために、単調に12  $\mu\Omega\text{cm}$ まで減少した。この $\rho$ の値は、 $T_s$ が水冷の値である30℃のときの半分以下と非常に小さい。このような低い値まで、 $\rho$ が減少することは、イオン衝撃を加えた膜にはみられない現象であった。

### 6. 5. 6 磁気特性

図6. 5 3に、 $T_s$ を変化させた場合の $4\pi M_s$ と $H_c$ の関係を、図6. 5 4に、 $H_K$ の $T_s$ 依存性を示す。 $4\pi M_s$ は、20.5～21.5 kGの範囲で一定な値を示すが、 $H_c$ と $H_K$ は、 $T_s$ が高くなるにしたがって、緩やかに上昇する傾向があった。特に、それらは $T_s$ が300℃を超えると急激に上昇し、それぞれ40と58 Oeの値を示した。これらの値の増加は、結晶粒子の肥大化による実効的磁気異方性の上昇によるものと考えられる。

以上のことから、鉄薄膜において、単なる基板温度の上昇は、軟磁気特性の

改善につながらないことがわかった。その温度範囲を、イオン衝撃による基板温度上昇の範囲である  $30\sim 120^{\circ}\text{C}$  に限定すれば、 $4\pi M_s$  は一定で、 $H_c$  は  $5\sim 8\text{ Oe}$ 、 $H_k$  も  $12\text{ Oe}$  の範囲であるから、イオン衝撃によるエネルギー供給が発生させる定常的な基板温度の上昇によって、膜の軟磁気特性は改善されないことがわかった。

図6. 5 3  $4\pi M_s$  と  $H_c$  の  $T_s$  依存性図6. 5 4  $H_k$  の  $T_s$  依存性

### 6. 5. 7 まとめ

基板温度を上げると、膜表面でのバルク拡散が盛んになるために、膜の結晶粒は大きくなった。一方、イオン衝撃を行った膜の膜表面は、 $400^{\circ}\text{C}$  以上の高い温度状態の膜と類似した形態を示したが、その膜断面は、少し異なる形態を示していた。これは、イオン衝撃を加えると、膜表面での拡散などの相互作用が働くが、基板温度を上げたときのようなバルク拡散の効果が、働かないためと考えられた。

そして、その基板温度による膜の構造変化が、膜の微細構造や特性に影響を与えていることがわかった。

しかしながら、イオン衝撃による定常的な基板温度の変化 ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ) に限定して、各特性の変化の傾向を調べると、膜の微細構造は、イオン衝撃による基板温度の変化によく対応した傾向を示すものの、その内部応力と磁気特性には、変化はなく、また、その電気抵抗率は、逆に減少する傾向を示していた。以上のことから、イオン衝撃においては、単に基板温度を上昇させるだけでなく、そのエネルギーや数量に応じて、膜の格子の歪み、イオンの残留や膜の成長の仕方など、様々な現象が複雑に絡んでいるものと思われた。

そこで次に、その衝撃イオンが膜に衝突、あるいは、侵入するときのミクロ的な現象について考察することにする。

## 6. 6 イオン衝撃による熱的效果

スパッタ現象を説明するときに、イオンと原子の衝突現象に基づくカスケード説と熱スパイク説<sup>[11]</sup>があることを「4. 2 スパッタ理論」で述べた。そして近年まで、そのカスケード説を中心に理論が展開され、それが、シミュレーションとしても応用されていることを説明した。

しかしながら、固体中にイオンが衝突する場合、入射するイオンがもっていたエネルギーの一部は、最終的に熱に変換するから、現象論的に衝突によるエネルギーの伝搬だけでなく、そのエネルギーの損失による熱的な影響、すなわち、定常的な温度と非定常的な温度：熱スパイクによる効果について考慮する必要があると考えられる。定量的な温度上昇の実験的效果については、前節6. 5の「イオン衝撃による定常的な温度の効果と膜の構造・特性の基板温度依存」で、詳細に述べた。そこで、本節においては、非定常的な温度を中心に、膜表面の温度について解析的に求め、それが、膜の構造・特性に与える影響について検討する。

### 6. 6. 1 はじめに

これまでの実験結果から、イオン衝撃によって、基板を背後から水冷しているにもかかわらず、基板ホルダの温度が、120℃にも上昇する定常的な温度が発生した。この現象は、基板にエネルギーを供給していることによって発生する温度である。

一方、ミクロ的に、イオンが膜表面を衝撃する場合には、膜の原子との衝突を繰り返しながら、

- (1) スパッタ原子の発生
- (2) 反跳イオンの発生
- (3) 格子の歪み

#### ■ イオンのエネルギー

—外部

- » スパッタ原子
- » 反跳イオン

—内部

- » 熱エネルギー
- 局所的なパルス状の温度上昇

#### 膜構造の改質

などの現象を起こし、ある位置で停止する。

図6. 5 5 イオンのエネルギーの関係

このときに、もっていたエネルギーの一部は図6. 5 5に示すように、最終的には、熱として変換される。そのときに、局所的なパルス状の温度が発生する。この現象を熱スパイクと呼び、これによる影響が衝突した場所から膜全体に伝搬していくと考えられる。

この現象は、イオン衝撃を加えた膜の表面で、基板温度を上げて作製した膜と非常に類似した丸い大きな粒界が観察されること、最適なイオン衝撃条件で作製された膜の結晶が細密面で、均一に配向性すること、また、表面がエピタキシャル成長したように非常に平坦になることなど、膜の表面で、膜が高温の熱的作用を受けていると考えられる現象が、数多く存在していることから推測できる。

ここで、イオンが固体に入射したときの現象には、原子との衝突現象と、その衝突によって発生するエネルギーの損失による発熱現象の2つが考えられる。衝突による原子間の相互作用に基づくエネルギーの損失は、数 eV の大きさであるから、その局所的な温度上昇は、非常に高い温度に達すると予想できるとともに、その熱的效果は、衝突現象と異なり、かなり広範囲に及ぶと考えられる。

そこで、この節においては、

- (1) イオン衝撃をエネルギーとしてとらえた定常的な温度変化
- (2) 1 個のイオンが原子との衝突で発生するエネルギー損失に基づく非定常的な温度効果（熱スパイク）
- (3) 堆積速度とイオン衝撃による熱スパイク領域の関係から、膜全体が衝撃の効果を受けるために必要な条件

の3点について考察し、最適なイオン衝撃の条件について検討する。そしてこの結果と、実験結果を比較検討することで、イオン衝撃の効果を明らかにする。

### 6. 6. 2 熱エネルギーの方程式と仮定

固体中の熱の伝搬を考えると、固体の比熱を  $c$ 、密度を  $\rho$  とし、膜の内部温度  $\theta$  を、座標  $x$  と時間  $t$  の関数として表すとエネルギー保存の法則から (6-5) の方程式が得られる。

$$c\rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + Q \quad (6-5)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{Q}{c\rho} \quad (k = \frac{\lambda}{c\rho}) \quad (6-5')$$

$\lambda$ : 熱伝導率  
 $k$ : 熱拡散定数  
 $Q$ : 発熱エネルギー

このときの温度変化には、以下の2種類が考えられ、

- (1) 膜と基板及び基板とホルダなどの熱抵抗が支配的な定常的な温度変化
- (2) イオンの衝突による急激な熱の放出による非定常的な温度変化 (熱スパイク)

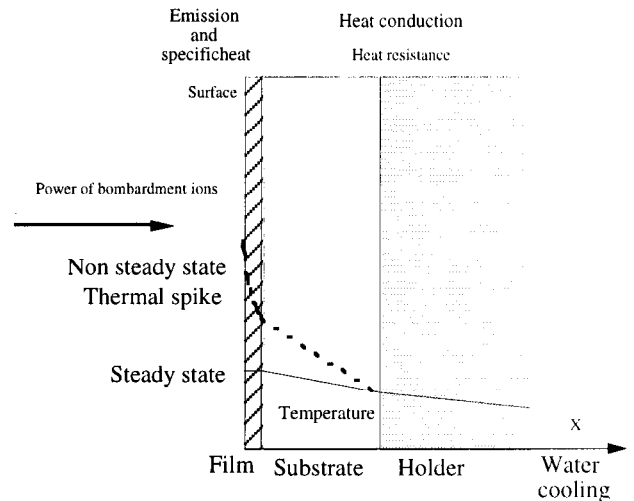


図6. 56 膜と基板の温度変化

イオン衝撃にともなう温度変化は、図6. 56に示すように、それらの値の合計と考えることができる。

そこで次に、具体的に(6-5)式を解き、定常的な温度変化と非定常の熱スパイクによる温度を見積もることにする。まず、これを解析的に解くため、次の仮定を設ける。

- (1) 熱源は、点または線とする。点にある量の熱が与えられれば、温度は一時的に無限大になるが、それはあり得ない。
- (2) 材料の物理定数(比熱、密度、熱伝導率など)は、温度によらず一定と考える。その温度になるべく近い定数を使用する。温度の関数とした場合、解析が困難になる。
- (3) 溶融・凝固など状態変化が無いものとする。つまり、この部分での発熱、吸熱を無視する。
- (4) 溶融点以上での液体のマクロ的動きは、無いものとする。近年、流動を取り入れた熱伝導理論もあるが、イオン衝撃における熱スパイク現象を考えた場合に必要はない。
- (5) イオンは固体原子と衝突を繰り返し固体内部へ侵入するため、表面からの熱放射を無視できると考える。

※熱放射のエネルギーは、完全黒体の場合について、Stefan-Boltzmannの式として統計・量子力学的に、次のように導き出されている。

$$Q = \frac{8\pi^5}{15(hc)^3} (kT)^4 = \frac{8\pi^5}{15(hc)^3} (k\theta)^4 \quad (6-6)$$

$$= \alpha \theta^4$$

$\alpha: 5.67 \times 10^{-8}$  Stefan-Boltzmann 定数

完全黒体の放射率を 1 とし、通常物質の放射率を  $\varepsilon(0 \leq \varepsilon \leq 1)$  とし、さらに、周囲から吸収されるエネルギーを加えると、

$$Q = \varepsilon \alpha (\theta^4 - \theta_0^4) \quad (6-6')$$

となり、温度の 4 乗で輻射のエネルギーが放出されるが、計算が複雑になるため熱放射の項を考えないことにする。

以降、定常的な解析と非定常的な解析を行うことにする。

### 6. 6. 3 定常的温度変化

まず、膜の定常的温度変化を考察するとき、膜に飛来するスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーが、単純に熱に変換されると仮定する。図 6. 5 6 に、示すように、膜においては 1 次元モデルになるから、膜の深さ方向に  $x$  軸をとる。定常状態では  $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$  で、かつ、膜は発熱しないため、 $Q = 0$  であるから、熱伝導方程式 (6-5) は、次式で表される。

$$\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0 \quad (6-7)$$

ここで、膜表面を  $x = x_0$ 、膜と基板の距離を  $x = x_s$  で表し、膜内部を移動する熱のエネルギー密度  $\frac{d\theta(x)}{dx}$  は、膜表面に流入するエネルギーのすべてが膜を通過し、基板ホルダで吸収されると仮定する。また、その流入するイオンの加速電圧を  $V_A$ 、電流密度を  $J_A$  とすると、エネルギー密度  $Q$  は、それらの積の  $k_T q V_A$  で表すことができる。ここで、 $k_T$  は、スパッタなどで膜から放出されるエネルギーを除いた、熱変換係数とした。

$$\frac{d\theta(x)}{dx} = k_T \frac{V_A J_A}{\lambda} \quad (6-8)$$

また、 $x = x_s$  で、基板ホルダの温度  $\theta_s$  になるから、 $\theta(x_s) = \theta_s$  の関係が成り立つ。したがって、温度  $\theta$  は、 $x$  の関数として、次式で表される。

$$\theta = k_T \frac{V_A J_A}{\lambda} (x - x_s) + \theta_s \quad (6-9)$$

例えば、本実験で使用した最大の衝撃条件である  $V_A$  が 2000 V、 $J_A$  が 0.49 A/m<sup>2</sup> ( $R_A = 1$ ) で、イオンの衝撃エネルギーが、100% 熱エネルギーに変換され、

$k_T$ を1と仮定し、鉄の $\lambda$ を85として、1 m当たりの温度上昇を単位長さ当たりの温度勾配を概算すると、その温度勾配は $11.5^\circ\text{C}/\text{m}$ の値になる。この値をもとに、膜表面の温度を求めると、膜厚は300 nmからせいぜい $1\mu\text{m}$ の厚さであるから、その距離を(6-9)式に代入すると膜表面での温度はほとんどないことになる。したがって、実験で測定された基板ホルダの温度の上昇は、基板とホルダ間の熱抵抗が、主要要因であると考えることができる。

以上のことから、この定常的モデルでは、イオン衝撃による膜構造の改質を導くような高い温度の発生は、説明できない。そこで、次に非定常的解析を試みる。

#### 6. 6. 4 イオン衝撃の過程

イオンの固体内部の挙動は、4章においても述べたが、着目する現象が異なるのでその部分について簡単に述べる。

イオンが固体内部に入っていくとき、一部は弾性後方散乱によって、固体表面から反射し反跳イオンとなるが、大部分は、固体原子と衝突を繰り返しながら侵入していく。このとき、侵入したイオンは、内部へ行くにしたがって次第にエネルギーを失い、ある位置で停止する。

この停止した場所が、イオン注入における注入原子になる。また、そのイオンは、イオン衝撃による改質のみを目的とした場合には、不要な残留原子となるが、反応性させることを目的とする場合には反応を促進させるための有効な原子になる。そして、その分布は、LSS理論などから、図6. 57に示す分布状態になることが知られている。<sup>[12]</sup>

したがって、低いエネルギーでのイオン衝撃においても、窒素などの内部に侵入しやすい軽い元素を使用した場合には、多くのイオンを膜中に残留させることができるために、通常の熱平衡の反応と異なった組成や構造をもつ膜を、作製することができる可能性がある。

このときの現象は、イオンの原子核と固体原子の原子核との衝突が主であり、イオンの価電子と固体原子との相互作用は低いと考えられている。一方、原子核同士の衝突では、質量が同程度であるので、その運動エネルギーの変換

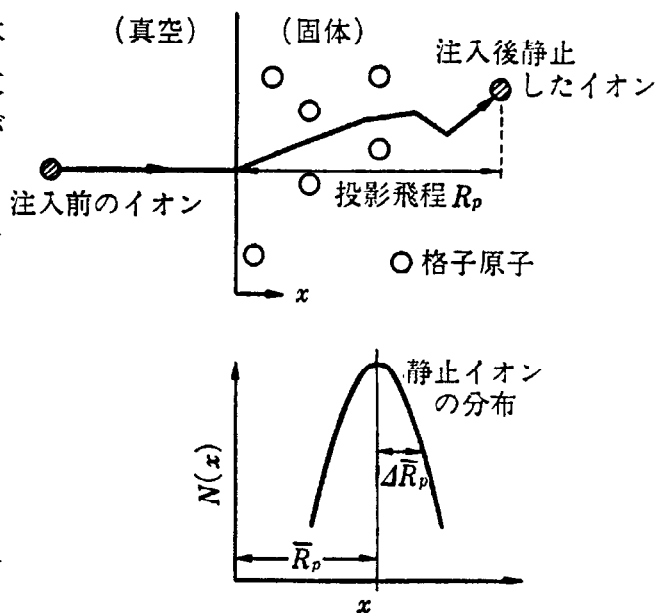


図6. 57 固体に侵入したイオンの分布

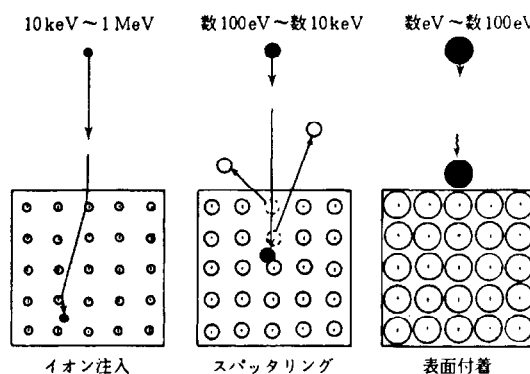
量が大きく、固体の原子位置の変化により、ノックオンがともなう。これによって、固体内の原子位置の歪み、あるいは、固体表面から飛び出したスパッタ原子や侵入したイオンが反射した反跳イオンが発生することになる。

このとき、そのエネルギーの大きさによって発生する現象は、大きく異なっている。次に、エネルギーの大きさによって発生する現象を挙げるとともに、図6. 58に、その現象を模式的に示す。

- (1) イオンのエネルギーが高い領域(10 keV～数 MeV)では、主として入射イオンが固体内に注入される現象が生じる。
- (2) 中程度のエネルギー領域(数 100 eV～数 10 keV)では、固体原子を飛び出させるスパッタ現象が主として起こる。
- (3) 非常に低いエネルギー領域(数 eV～数 100 eV)では、入射イオンは固体内部に深く入り込むことができず固体表面をアドアトムとして拡散し、表面で、吸着・付着する現象が生じる。

このとき、イオン衝撃として重要な現象は、

- (1) 原子との衝突
- (2) 固体内部で消費されるエネルギーの熱としての放出  
(熱スパイク)



の2点である。

このとき、衝突で発生する熱は、イオンのエネルギーが減少する割合を示す阻止能と呼ばれるエネルギー損失が、重要な役割を果たす。

図6. 58 イオンのエネルギーの大きさによる阻止能の変化

このパラメータは、入射したイオンのエネルギーが高すぎると、イオンの速度が速すぎるために、固体内部原子との相互作用が少ないために、小さな値を示すが、その弱い相互作用を繰り返し、ある程度エネルギーが下がったところで、固体内部の原子や電子と強い相互作用が生じるために、急激に大きな値をもつようになる。イオンのエネルギー状態によるこの大きさの変化を、図6. 58に、円の大きさを用いて模式的に表示してある。

このようにイオンが固体に入射するときに、衝突現象が発生するが、固体内部に侵入したイオンは、格子点の原子を跳ね飛ばす。その跳ね飛ばされた原子を1次ノックオン原子と呼ぶ。その原子が、まだ高エネルギーの状態であれば、



また、飛んでいって他の格子点の原子に衝突する。この過程を繰り返して、コリジョンカスケードが形成されることになる。

このときの様子を、図6. 59に示す。固体内部に侵入したイオンが格子点Aにぶつかり、AがA'の位置まで長距離にわたり跳ね飛ばされる。この機構を反跳ミキシングと呼び、この現象は、1次ノックオン原子によって発生する。次に、原子Bが1次ノックオン原子により、B'の位置に、また、原子Cが2次のノックオン原子によりC'の位置に、次々に跳ね飛ばされる。この機構に基づくミキシングをカスケード衝突ミキシングと呼んでいる。

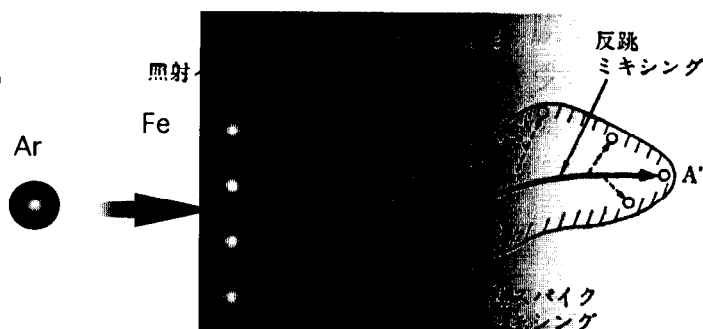


図6. 59 イオンミキシングの機構

この部分では、衝突前後の近傍原子に運動エネルギー（振動）を与えている。この機構に基づくミキシングは原子の変位距離が短いが、この衝突の影響を受ける原子は非常に多い。このとき、ノックオン原子や衝撃イオンが、通路にある格子点の原子をはじき出すのに必要なエネルギーより小さなエネルギー（一般的な元素で25 eV以下）になった場合には、固体内原子と衝突しても、ノックオン原子や衝撃イオンは、通路の原子の位置を変えずに、通路の原子に熱を与えながら進行することになる。この状態を熱スパイクと呼ぶ。このため、この領域の原子は約  $10^{-13}$  sec と非常に短時間であるが、高温に加熱される状態になる。<sup>[13]</sup> この約25 eVのエネルギーは、温度に換算するとその近傍を少なくとも、数1000℃昇温するに十分なエネルギーであり、その周辺で局部的に融解し再結晶化させる作用があると考えられる。<sup>[14]</sup>

このような高い温度が及ぶ領域を熱スパイク領域と呼ぶが、固体から液体に相の変化が起きるとき、再結晶化による格子位置の移動が容易になると考えられるため、本研究においては、その再結晶化に必要な温度の境界を固体の融点と仮定する。そして、その温度以上に昇温された領域を、熱スパイク領域と定義することにする。

次に、そのミクロ的な現象に着目して、膜表面の温度を(6-5)の熱方程式を解くことで、解析的に見積もることにする。このとき、基板に入射する各イオンの衝撃を考える場合、まず最初に、入射したイオンと次に入射するイオンの平均的距離、次の衝撃までの時間と熱の伝搬速度などの各イオン間の相互作用が、問題になってくる。この相互作用については、付録にて詳細に述べるが、その結果から、入射したイオンと次に飛来するイオンの時間間隔は、熱の

伝搬速度に比べて長く、また、それらの距離間隔も大きいため、隣のイオンによって発生する熱の伝搬による影響は考えなくてよい。つまり、個々のイオン衝撃現象は、全く独立に扱って良いことがわかった。

したがって、イオンのエネルギーは、イオン1個当たりの熱スパイクの領域の体積と関係し、イオンの密度は、その領域の数に関係することになる。このことから、膜が堆積する速度以上に、熱スパイク領域が発生していれば、膜全体が熱スパイク領域で覆われることになるため、膜は、完全にその効果を受けた状態で作製されることになる。この考え方から、イオン衝撃に最低限必要な衝撃条件を、解析的に導出することができる。

### 6. 6. 5 非定常的温度変化

図6. 6 0に、イオンの衝撃エネルギーと膜内部の軌道の概略を示す。これまで述べたように、(a)と(b)のような低いエネルギー状態では、イオン衝撃範囲は、ほぼ半球で近似できる。さらに、エネルギーが高くなると、イオンが膜内部まで侵入し、(c)のように球の大部分が内部に含まれる状態になる。もっと高くなると、イオンの速度が早すぎるために、入射直後は、原子と原子との相互作用が発生しない。そのため膜原子とのエネルギー損失は小さく、ある程度速度が落ちた状態になった時点で、原子との強い相互作用が発生し、急激にエネルギーを失い、(d)のような細長い衝撃領域が発生する。

したがって、正確に熱スパイク領域を求めるには、深さ方向に関する平均的なエネルギー損失を用い、円柱座標にて、解析する方法がもっとも有効であるが、まず、本研究では、単純に点と仮定したモデルで解析し、定性的な現象の解釈を行う。次に、円柱座標による解析も併用し、点と仮定したモデルの補正を行うことにする。

その熱として変換されるエネルギー損失の深さ方向の分布は、10000回のTRIMシミュレーションの計算を行い、その1つのイオンのエネルギー損失の平均から求めた。その分布を利用し、熱スパイクによる温度を概算することにする。

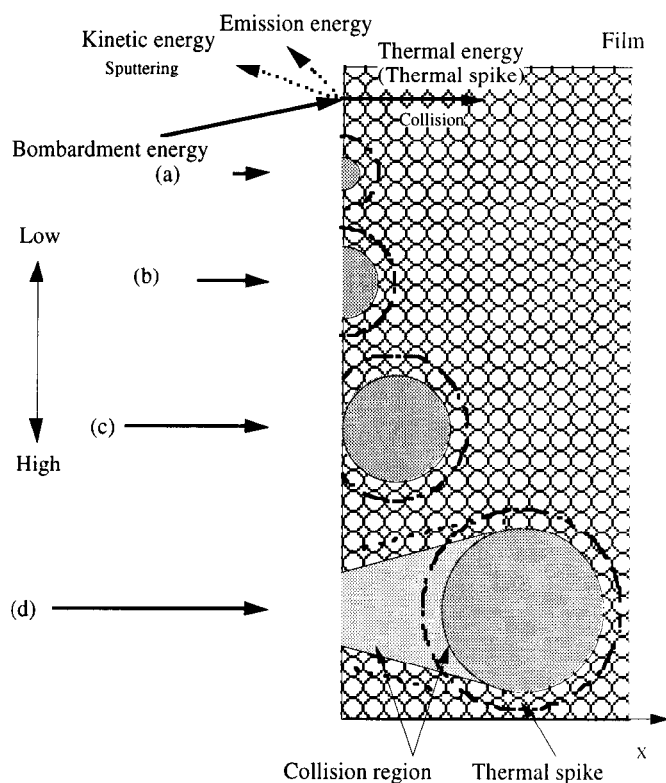


図6. 6 0 エネルギーと熱スパイク領域

(A) すべてのエネルギー損失が最初の1回の衝突で発生すると仮定した点の解析モデルの場合

イオン衝撃の現象は、イオン一個ずつ独立しているから、衝撃エネルギーのうち熱に変換される効率を  $k_T$ :熱変換効率で表すと、その熱エネルギーは、 $k_T q V_A$  になる。したがって、(6-5)の偏微分方程式を、無限の厚みをもつ平面の近似で解くと、温度  $\theta$  は、次式で与えることができる。<sup>[15]~[17]</sup>

$$\begin{aligned}\theta(r, t) - \theta_0 &= \frac{Q_0}{c\rho} \cdot \frac{1}{(4\pi kt)^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right) \\ &= \frac{k_T q V_A}{c\rho} \cdot \frac{1}{(4\pi kt)^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right)\end{aligned}\quad (6-10)$$

距離  $r$  を与えたときに、その点の温度が最大となる条件は、上式を  $t$  について偏微分して0となった時間  $t_M$  で与えられるから、最大温度  $\theta_M$  と  $t_M$  は、次式で表される。

$$t_M = \frac{r_M^2}{6k} \quad (6-11)$$

$$\begin{aligned}\theta_M &= \frac{Q_0}{c\rho} \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\pi e}{3}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{r_M^3} \\ &= \frac{k_T q V_A}{c\rho} \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\pi e}{3}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{r_M^3}\end{aligned}\quad (6-12)$$

(B) エネルギー損失が深さ方向に分布をもつことを仮定した円柱座標を用いた解析モデルの場合

(A)と同様に、円柱座標 (cylindrical coordinates) で、(6-5)の偏微分方程式を、無限の厚みをもつ平面の近似で解くと、温度  $\theta$  は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\theta(r, t) - \theta_0 &= \frac{Q_0}{c\rho} \cdot \frac{1}{4\pi kt} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right) \\ &= \frac{k_T q V_A}{c\rho} \cdot \frac{1}{4\pi kt} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right)\end{aligned}\quad (6-13)$$

最大温度  $\theta_M$  と  $t_M$  も同様に、次式で与えられる。

$$t_M = \frac{r_M^2}{4k} \quad (6-14)$$

$$\begin{aligned} \theta_M &= \frac{Q_0}{c\rho} \cdot \frac{1}{\pi e} \cdot \frac{1}{r_M^2} \\ &= \frac{k_T q V_A}{c\rho} \cdot \frac{1}{\pi e} \cdot \frac{1}{r_M^2} \end{aligned} \quad (6-15)$$

次に、本実験の系である衝撃用のイオンの Ar とスパッタ原子である Fe のイオンを、鉄膜に入射させた場合の計算を行った。また、次章では、窒素を用いた反応性スパッタとして、窒化鉄膜の生成を行ったので、参考のため、窒素イオンを、鉄膜に入射させた場合の計算も行った。窒素イオンは、Ar などに比べて直径が非常に小さく、また、軽いために、侵入型の原子として知られているが、本計算においても、その侵入型の原子の特長を示す結果が得られた。

まず、シミュレーションによるエネルギー損失の結果を、図 6. 6 1 に示す。(a)に Ar、(b)に Fe、また、(c)に N のイオンを、鉄膜に入射させた場合のエネルギー損失の関係を示す。これらの図において、縦軸はエネルギー損失を、横軸は膜表面からの深さを表し、イオン衝撃電圧  $V_A$  を 100、200、400、1600 と 2000 V に変化させた場合のエネルギー損失を示している。以降、このエネルギーがすべて熱に変換したと仮定して、計算を進める。

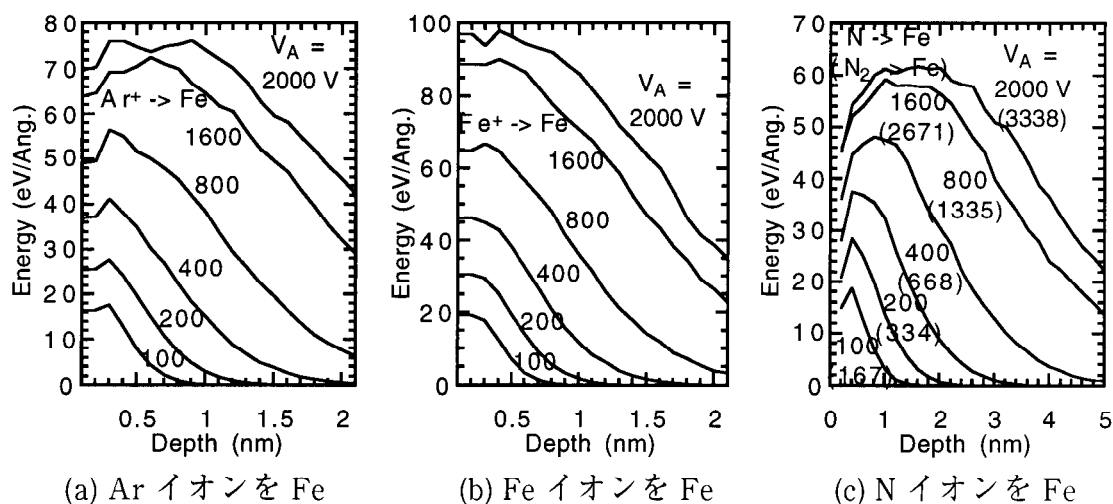


図 6. 6 1 Ar、Fe と N のイオンを Fe 膜に入射させたときのエネルギー損失

Ar イオンを入射させた場合、最大のエネルギー損失は、 $V_A$  が 100~200 V の範囲で、0.2 nm と Fe 原子 1 個程度の深さで、最大の値を示した。さらに  $V_A$  が大きくなると、エネルギー損失の最大値を示す場所も深くなり、 $V_A$  が 2000 V で、約 1.0 nm の原子 3 個程度の深さにまで達した。また、その  $V_A$  で深さが 2.0 nm の地点においても、そのエネルギー損失は 40 eV もの値があり、固体の内部

深くまで、イオンと原子の衝突が発生していることを示していた。一方、Fe は、Ar とその大きさや質量数がほぼ同じなので、Fe イオンの場合も、Ar とよく似たエネルギー損失の分布を示した。若干 Fe の方が重いので、最大のエネルギー損失が発生した場所は、Ar より浅めになる傾向があった。

一方、7章で述べるように、カウフマン型イオン源から発生するイオンは、 $N_2$ 分子を電離衝突するため 100%  $N^+$ イオンでなく、 $N_2^+$ のイオンが 89%の割合で混ざっている状態である。分子がイオンになっている場合、膜表面に衝突したときに、各原子はバラバラになると考えられるため、1原子当たりの初期運動エネルギーは、その解離する数に等分される。そのために、シミュレーションの計算では、N 原子の 1 個の平均エネルギーに補正する必要がある。参考までに、その値を、実験で設定するイオン源の加速電圧の値として  $V_A$  横の括弧内に示してある。これ以降、窒素を N と記述した場合は、 $N_2$ ではなくて、1 個の N を表すことにする。したがって、N の  $V_A$ を、イオン源の加速電圧である  $V_A$ に換算する場合は、1.67 倍すればよい。

その N イオンを Fe に入射させた場合、そのときの最大のエネルギー損失が発生する場所は、 $V_A$ が 100~200 V の範囲でも 0.5 nm と、Fe 原子 1~2 個で最大のエネルギー損失を示し、 $V_A$ が大きくなるにしたがって、エネルギー損失の最大値も非常に深くなる傾向を示した。中でも、 $V_A$ を 2000 V に設定した場合、イオンが侵入する深さは、約 2.0 nm の原子十個程度の深さにまで達した。

これらの結果から、数百 V 以下の  $V_A$ では、ターゲット表面数個の原子との衝突で、イオンの大部分のエネルギーが失われることがわかる。したがって、数百 V 以下の比較的低い加速エネルギーにおいては、最初の一回の衝突で、入射するときもっていた大部分のエネルギーが熱に変換され、パルス状の熱スパイクが発生すると考えられる。

次に、これらの計算結果から、 $V_A$ に対する熱エネルギー  $E_T$ と熱変換係数  $k_T(\frac{E_T}{qV_A})$ の関係を求めた。

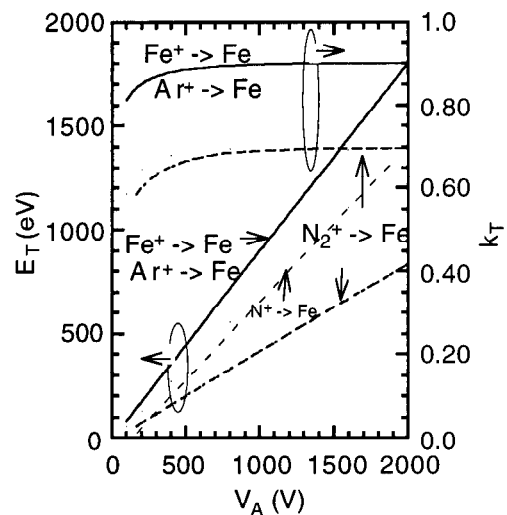


図 6. 6 2  $V_A$ に対する熱エネルギー  $E_T$  と熱変換係数  $k_T(\frac{E_T}{qV_A})$ の関係

図 6. 6 2 に、Ar、Fe と N のイオンの計算結果を、それぞれ示す。 $E_T$ は  $V_A$ に比例して、大きくなった。熱変換係数  $k_T$ の変化の範囲は Ar と Fe で、0.8~0.9、N で 0.6~0.7 となった。 $k_T$ は  $V_A$ が 400 V 以下で少し小さくなったがそれ以上の場合、一定の値を示した。 $k_T$ の値が N で 0.6~0.7 と小さくなったのは、

N は Fe に比べて軽いため、膜を衝撃するイオンの約 30% が反跳 N として、外部に放出され、その結果、膜中に入射する N の数が減少し、膜内部に注入されるエネルギーの総量が減少したためである。

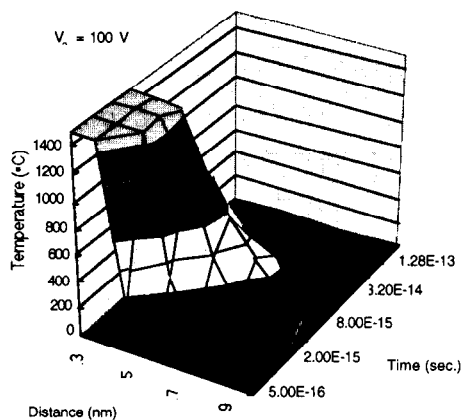
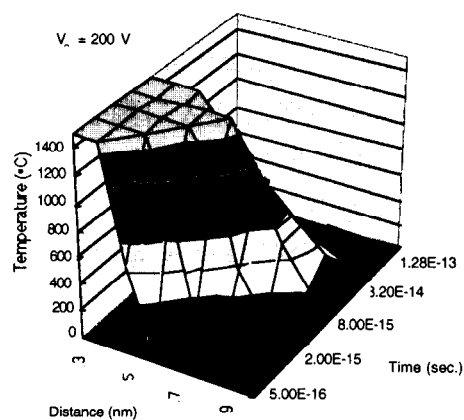
(a)  $V_A = 100 \text{ V}$ (b)  $V_A = 200 \text{ V}$ 

図 6. 6 3 Ar イオンを Fe に入射させた場合の温度の時間と場所の変化

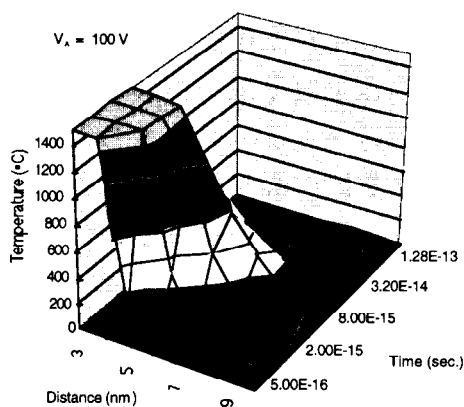
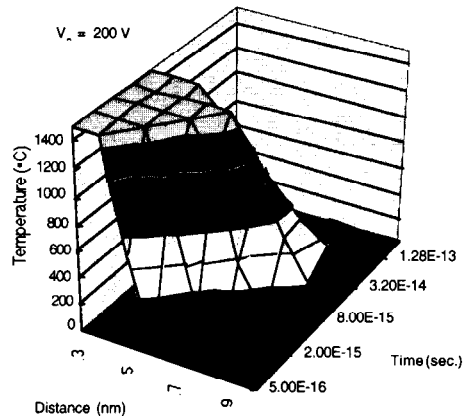
(a)  $V_A = 100 \text{ V}$ (b)  $V_A = 200 \text{ V}$ 

図 6. 6 4 Fe イオンを Fe に入射させた場合の温度の時間と場所の変化

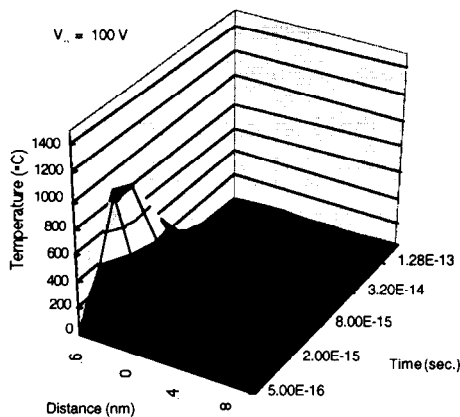
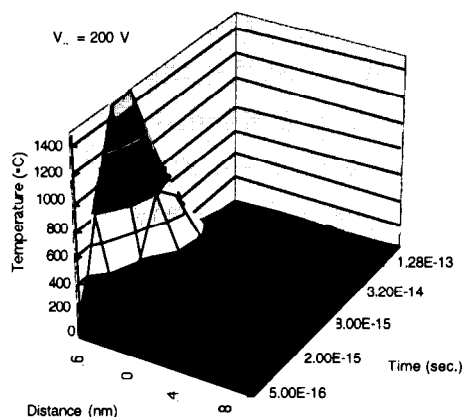
(a)  $V_A = 100 \text{ V (167 V)}$ (b)  $V_A = 200 \text{ V (334 V)}$ 

図 6. 6 5 N イオンを Fe に入射させた場合の温度の時間と場所の変化

また、窒素などの軽い原子をイオン衝撃用の原子として利用する場合に、その原子が侵入する距離も長くなるため、原子の質量数が小さくなるにしたがって、膜表面で原子との衝突による大きなエネルギー損失は期待できなくなる。そのため、熱スパイクの効果は、原子の質量数の減少とともに弱くなり、電子まで小さくなると熱スパイクの効果は発生しないと考えられる。

図6. 63～65にAr、FeとNのイオンをFe膜に入射させた場合の、発生する温度の時間と深さ方向に対する変化を示す。(a)と(b)は、それぞれ  $V_A$  が100と200Vの条件での衝撃したときのものを表している。膜はFeの原子で構成されているから、深さ方向の距離は、原子1個1個の距離で量子化されている。したがって、衝撃地点からの有効な最小の距離は、原子1個の0.286645 nm以上である。

ここで、2原子の0.57329 nm離れた地点での温度変化について調べる。ArとFeイオンをFe膜に入射させた場合、両者とも、 $V_A$ が100Vでは、最大1200℃の温度が発生するが、 $V_A$ が200Vでは、融点を超える最大1500℃の温度が計算される。一方、NイオンをFe膜に入射させた場合は、 $V_A$ が100と200Vのとき、それぞれ800と1500℃の温度しか発生していない。このように、エネルギー損失の分布が原子によるので、それによって発生する熱スパイクの温度も変化することがわかる。一般に、重い原子ほど、エネルギーの損失が急激に起こるため、局所的に高い温度を発生する傾向があると考えられる。

以上のことから、約  $10^{-14}$  sec と非常に短い間であるが、非常に高い温度が衝撃地点の周りに発生することがわかる。これが、イオンが固体原子と衝突によって、発生する熱スパイク現象である。この急激な温度が、衝撃地点の周辺の原子配列に大きな影響を与えると考えられる。すなわち、再結晶化やアニール効果である。

#### 6. 6. 6 熱スパイクの及ぶ範囲

これまでのイオン衝撃に関する実験と、その計算から概算される熱スパイクによって発生する温度が、膜の局部的に及ぶ様子が理解できた。一方、微細構造モデル(Structure Zone Model)においても、そのモデルの構造を示すパラメータとして、基板温度を融点で割った値 ( $T/T_m$ ) を、構造を示すパラメータとして用いているから、膜構造の状態変化にも固相から液相に変化する温度、すなわち、融点  $T_m$  が、膜の再結晶化の過程で、その結晶粒の成長に影響を及ぼすパラメータになると考えられる。したがって本研究においても、融点以上の温度になった領域を、イオン衝撃における熱スパイク領域として定義している。

熱スパイクの分布は、衝撃地点からの距離の関数になるが、膜は原子で構成されているため、有効な距離は原子1個ずつの離散的な値である。また、再結晶化などの複数の原間に及ぶ現象を発生させるためには、マクロ的観点からス

パイク領域内部には、少なくとも複数の原子が存在しないと原子間の相互作用である相の変化は現れない。以上のことから、図6. 6 6の Ar イオンを Fe 膜に衝撃した場合の熱スパイク領域と原子配列の概略で示すように、熱スパイクによる構造変化が現れるためには、衝撃地点より約2原子以上離れた範囲にまで、その熱的影響が及ぶことが必要になる。したがって、熱スパイクの効果が発生するためには、原子の直径を  $D_{ATOM}$  とすると、熱スパイクが及ぶ距離  $r_{SPIKE}$  には、最低でも、次の条件式が成立する必要があると考えられる。

$$r_{SPIKE} \geq 2D_{ATOM} \quad (6-16)$$

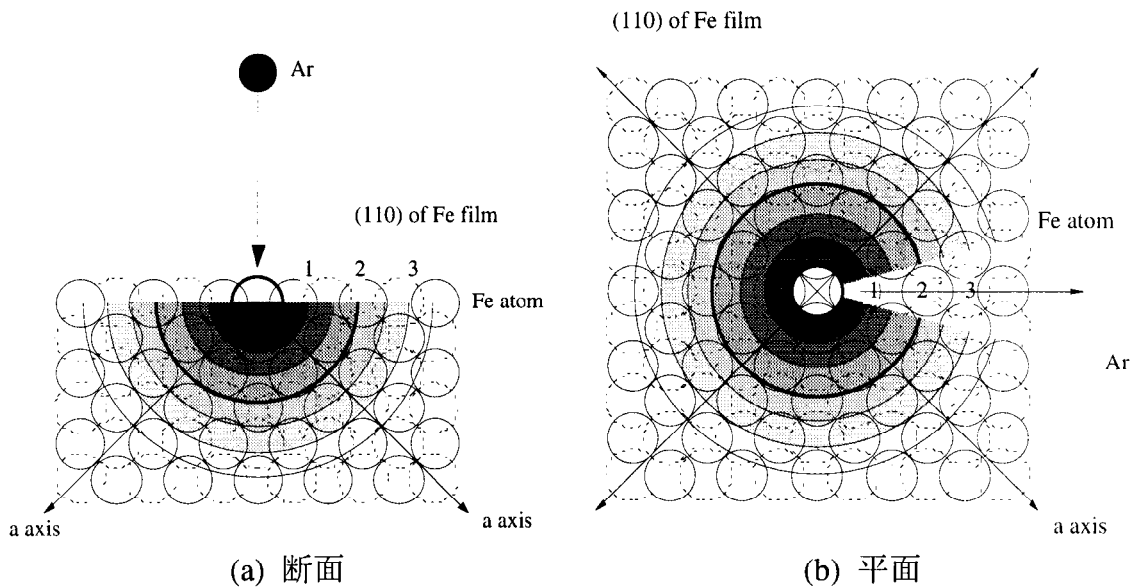


図6. 6 6 Ar イオンを Fe に衝撃した場合の熱スパイク領域と原子配列

この条件は、イオン衝撃効果を得るために必要な最低限のエネルギーを示す重要なパラメータになる。(6-16)式は(6-12)式から

$$r_{SPIKE} = \left( \frac{2\pi e}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{k_T q V}{c\rho} \cdot \frac{1}{T_M} \right)^{\frac{1}{3}} \geq 2D_{ATOM} \quad (6-18)$$

で表すことができる。

次に、衝撃地点からの距離に対して、最大の温度を熱スパイク温度  $T_{SPIKE}$  と定義する。その  $T_{SPIKE}$  と場所の関係を(6-12)式から計算した結果を、 $V_A$  をパラメータとして、図6. 6 7に示す。Ar、Fe と N のイオンを Fe 膜に入射させたときのものを、それぞれ(a)、(b)と(c)に示してある。また、Fe 膜の場合、原子直径は約 0.287 nm であるから、その2倍の距離 0.574 nm を、図6. 6 7のグラフに波線で表示してある。



Ar と Fe のイオンを Fe 膜に入射させた(a)と(b)の場合、両者とも、 $V_A$  が 100 V のとき、2 原子離れた距離の 0.57329 nm の地点で、 $T_{SPIKE}$  は 1200℃であるから、基板温度を 50℃としても Fe の融点である 1535℃に達しない。さらに  $V_A$  を 200 V まで上昇させると、今度は 2 原子離れた地点で、 $T_{SPIKE}$  は 1500℃になるから、その領域の内部は融点を超える 1550℃に達することになる。したがって、この部分が一時的に熔融状態になり、冷却される過程で再結晶化が起こり、結晶構造の変化がすると考えられる。したがって、 $V_A$  が 100 V では、膜には、熱スパイクによる再結晶化の効果は期待できず、膜構造の改質はできないことになる。この現象は、実験結果において、 $V_A$  が 100 V 以下の低いとき、作製される膜の結晶粒が大きくなることと、また、 $V_A$  が 100~200 V の範囲では、非常に平坦で緻密な膜が作製でき、さらに、膜の結晶性と特性が改善される現象をよく説明することができると考えられる。

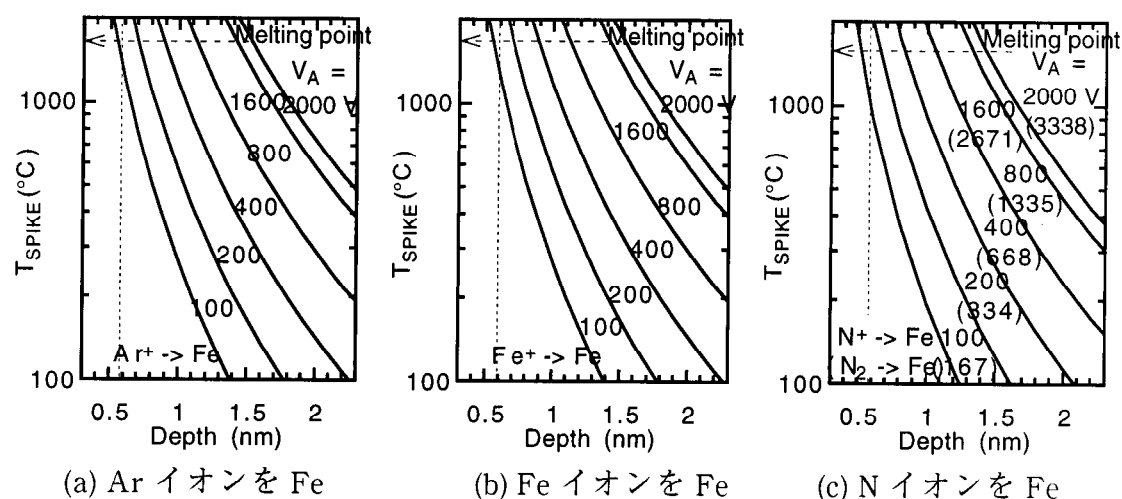


図6.67 Ar、FeとNのイオンをFe膜に入射させた場合の  $T_{SPIKE}$  の変化

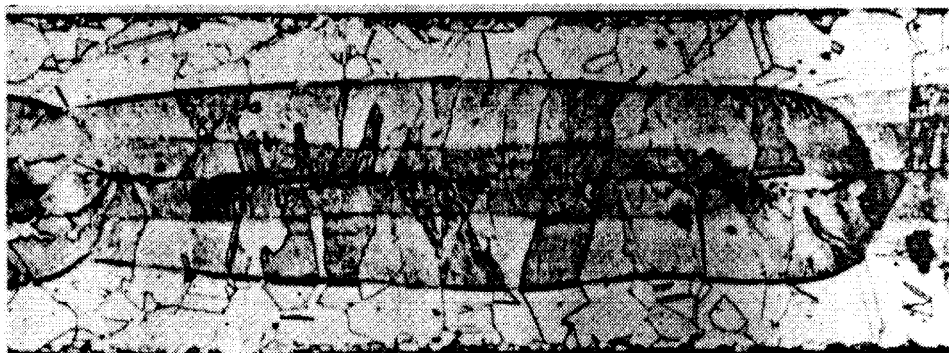
一方、N イオンを Fe 膜に入射させた(c)の場合も、Ar と Fe イオンと同様な傾向を示すが、その熱変換効率が 0.6 と小さいために、融点に達するほど高い  $T_{SPIKE}$  を発生させるためには、もっと大きな  $V_A$  の値が必要である。

このような軽い原子の場合には、イオンは固体内部に深く入り込むため、点のモデルでは、誤差が大きくなると考えられるが、大まかな傾向を知るには十分と思われる。さらに、精度を上げるためには、後で示すように、円柱座表系で解いて補正すればよい。

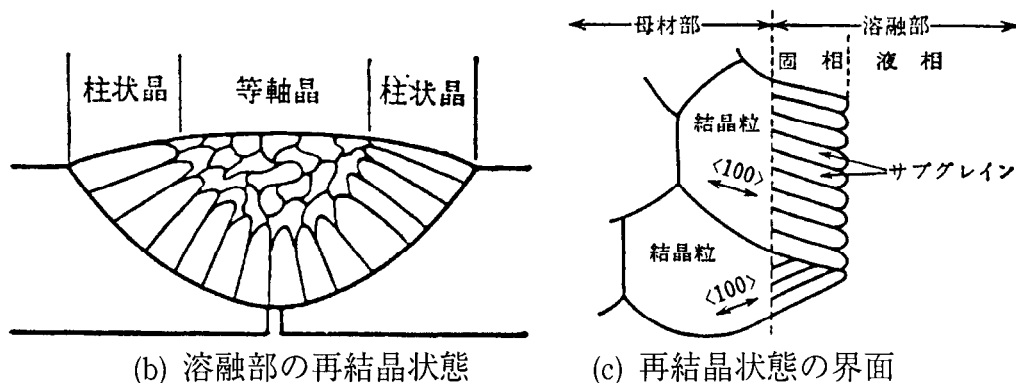
以上のことから、イオンが固体中に入射したときに、局所的に高温になる領域が発生することが明らかになった。

ここで、これに類似した事例として、マクロ的であるが溶融・急冷の現象があげられる。つまり、アークや電子ビームによる溶接現象である。その溶融部

における熱影響を、図6. 6 8に示す。<sup>[18][19]</sup> (a)は、アーク溶接部を上から見た写真で、中央に一度解けた部分があり、その周りに高温の熱影響を受けた部分を示してある。アークにより、熱影響を受けた金属組織は、結晶粒子がより大きく成長することが示されている。(b)は、その溶融部の境界を詳しく模式的に示したもので、溶融した部分が冷却される過程で、再結晶化し、析出しやすい結晶方位もった柱状晶が成長する様子を表している。(c)は、凝固するとき、溶融していない母材界面の結晶の影響を受け、結晶粒がその面からエピタキシャル成長していく様子を表している。このようにマクロ的な固体表面の溶融急冷の現象において、再結晶化に基づく構造の変化が起こることから、ミクロ的なイオン衝撃の熱スパイクの現象においても、これに類似した現象が起こっていると考えられる。すなわち、イオン衝撃地点から、融点を超えるような高い温度が及ぶ領域において、その固相と液相の境界で、固相の結晶粒からのエピタキシャル的な再結晶化が起こっているのではないかと考えられる。これが、イオン衝撃により膜構造の改質が発生する基本的機構である。この効果により、適度なイオン衝撃を与えた膜は、均一な結晶配向性を示すことやその結晶粒が非常に大きく成長していったと考えることができる。



(a) アーク溶接部の写真



(b) 溶融部の再結晶状態

(c) 再結晶状態の界面

図6. 6 8 溶接部の溶融部における熱影響

その他にも、この熱スパイクによる高い温度が存在する例として、次のことが挙げられる。

- ・酸素雰囲気中の Ti 蒸着と Ar イオン衝撃を組み合わせた  $\text{TiO}_2$  膜において、Ar イオン衝撃を伴って作製される  $\text{TiO}_2$  膜は、水冷基板上で作製しているにも関わらず、 $800^\circ\text{C}$  以上の高温でのみ得られるルチル構造のものしか得られない。<sup>[20]</sup>
- ・7章の窒素イオン衝撃を加えた Fe-N 薄膜の作製においてもその衝撃エネルギーにより、低温で安定な  $\alpha'$  相が、高温でも安定な  $\alpha$  と  $\gamma$  相に分解する。

これらのことから、図 6. 6 9 に示すように、イオン衝撃地点周辺で、熱スパイクが原因と考えられる非常に高い温度になる領域が存在し、その融点に達する温度の領域内で、大きな構造の変化が発生することが確信できる。また、その周りの広い領域の範囲においても、数百度程度の温度の上昇があるため、アニールなどの熱的構造緩和の現象が発生すると考えられる。したがって、 $V_A$  が  $100\text{ V}$  以下の低い場合、熱スパイクによる温度は融点には達せず、アニール効果のみで、大きな構造変化は起こらない。

一方、イオン衝撃において、そのイオンが膜の内部に残留することが問題となるが、実際の膜では、衝撃イオンである Ar 濃度は数 at.% 以下である。このことは、入射したイオンは、不活性元素であるために、膜原子と反応せず、他の近くのイオンの衝撃による熱的效果によって、外部へ放出されたと考えることができる。そのため、 $V_A$  が  $200\text{ V}$  の条件で作製した膜の Ar 濃度は、RBS 測定で検出できないほど、低下したと考えることができる。一方、 $V_A$  が  $100\text{ V}$  以下では、この効果が不十分であるために、一部の Ar が残留し、また、 $V_A$  が  $400\text{ V}$  以上では、膜の内部深くまで Ar イオンが入り込むために、この熱的效果のみでは残留した Ar を十分に取り除くことができず、数 at.% の濃度の Ar が残留したと考えることができる。

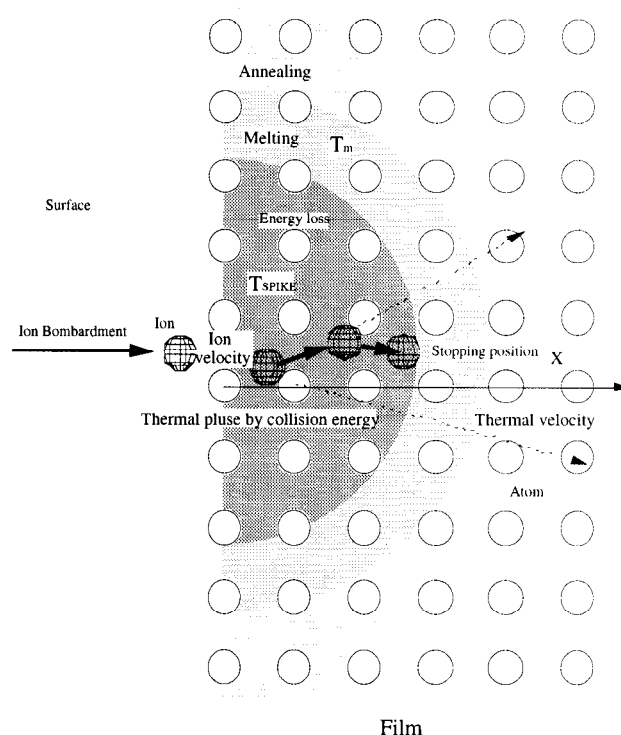


図 6. 6 9 イオンの衝撃地点  
周辺の熱スパイクによる効果

したがって、イオンが膜に入射したときのこれらのミクロ的な現象が、膜の構造を変化を発生させ、電気抵抗率と飽和磁化及び保磁力といった膜特性を変化させたと考えることができる。

次に、このような熱スパイクの効果を、膜全体に及ぼし、膜の構造・特性を改善させるために必要なイオン衝撃条件を見積もることにする。

### 6. 6. 7 イオン衝撃と熱スパイク領域

これまで個々の熱スパイクについて考察してきたが、次にその効果が、膜全体にまで及ぶために必要な条件を求める。まず、付録の「6. 9 イオン衝撃効果におけるイオン間の相互作用」に示す結果から、イオンによる衝撃は、相互に影響を及ぼさず、独立していることが示されているから、まず、一個のイオンの衝撃によって、発生する熱スパイク領域の体積を見積もることにする。

このとき、図6. 60に示すように、イオンのエネルギーが高くなると、スパイク領域は、半球から球、さらに、細長い円柱状に変化すると考えられるが、本実験でのイオン衝撃の範囲は、80～2000 V と低エネルギーである。その範囲では、点のモデルで代表することができ、スパイク領域の体積  $V_{SPIKE}$  を、次のように定義することができる。

$$V_{SPIKE} = C_B \cdot r_M^3 \quad (6-18)$$

$$\text{半球状態の補正係数: } C_B = \frac{2}{3}\pi$$

$$\text{球状態の補正係数: } C_B = \frac{4}{3}\pi$$

厳密には、イオンのエネルギー損失を円柱座標系で解き、補正した  $C_B$  の値を用いればよい。その計算から、Ar、Fe と N のイオンを Fe ターゲットに入射させた場合の熱スパイク領域の体積  $V_B$  と、その体積補正係数比である  $R_V \left( \frac{C_B}{\frac{4}{3}\pi} \right)$  の関係を、図6. 70に示す。この図では、(a)に Ar、(b)に Fe、(c)に N のイオンを Fe 膜に衝撃した場合の関係を表している。直線は円柱系モデルで解析を行い、波線は点モデルで半球状のスパイク領域を仮定して、計算したものである。

Ar、Fe と N のどのイオンを衝撃した場合においても、またどちらのモデルを用いた場合でも、 $V_B$  は  $V_A$  に比例して大きくなった。そして、 $R_V$  の値は、Ar、Fe と N に対して、それぞれ 2.0～2.3、2.0～2.3 と 7.8～9.2 の範囲で、 $V_A$  の上昇とともに、増加した。ここで、Ar と Fe に関しては、 $V_A$  が 100～200 V の範囲で、 $R_V$  は約 2.0 であるから、スパイク領域は、ほぼ球状になっていることが理解できる。さらに、 $V_A$  が、それ以上に大きくなっても、 $R_V$  は 2.3 程度の値で

あるので、スパイク領域の形態は球状から大きく変化しない。一方、 $N$  に関しては、 $V_A$  が  $100 \sim 200$  V の範囲でも、 $R_V$  は  $7.8$  と非常に大きいから、膜内部へ深く侵入し、スパイク領域の形態は細長い円柱状になっていることがわかる。

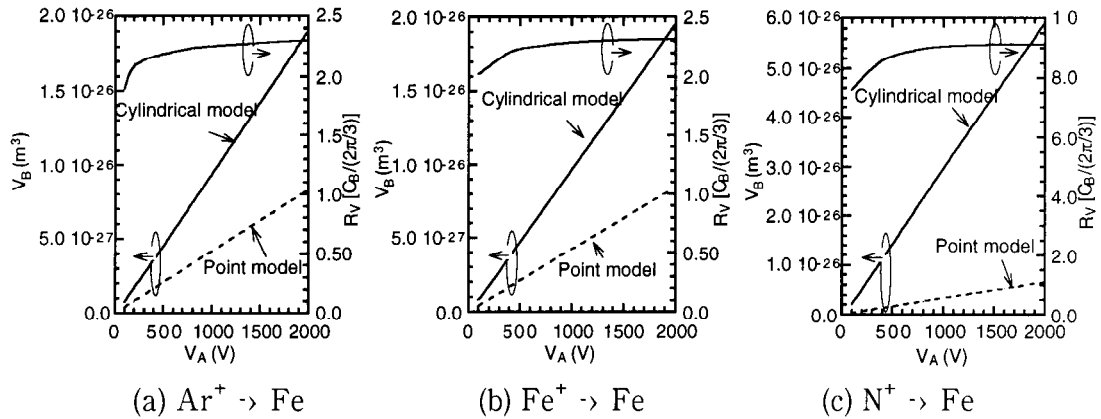


図6. 70 Ar、Fe、N イオンをFeターゲットに入射させた場合の熱スパイク領域の体積  $V_B$  とその体積補正係数比  $R_V$  ( $\frac{C_B}{\frac{2}{3}\pi}$ )

そこで、各  $V_A$  に対して、熱スパイク領域の大まかな形態を、図6. 71に示すような形状で近似して、 $r_{\text{SPIKE}}$  を熱スパイク領域の最大半径、 $d_{\text{SPIKE}}$  を熱スパイク領域の深さでを用いて表現する。

Ar、Fe と N のイオンを Fe 膜に入射させた場合の熱スパイク領域の形態の関係を、図6. 72に示す。(a)はAr、(b)はFe、また、(c)はNのイオンをFe膜に入射させた場合の形態を表している。

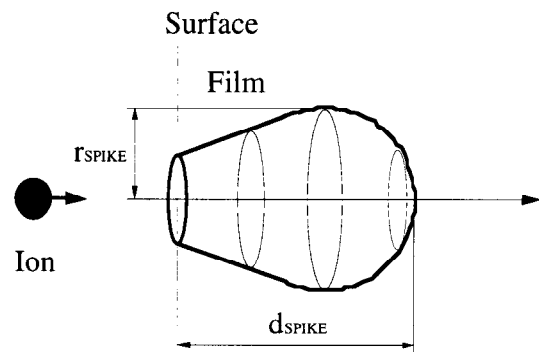


図6. 71 熱スパイク領域の形態

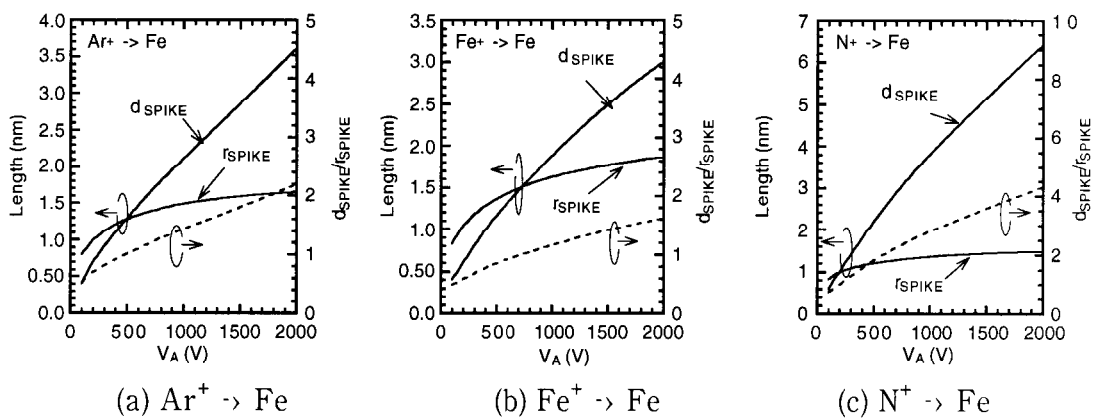


図6. 72 Ar、Fe と N のイオンを Fe 膜に衝撃した場合の熱スパイク領域の形態

どの種類のイオンにおいても、 $d_{SPIKE}$ と $d_{SPIKE}/r_{SPIKE}$ は、 $V_A$ に比例して大きくなっていった。Ar、FeとNイオンに対する $d_{SPIKE}$ の最大値は、それぞれ3.6、3.0と6.4 nmであった。また、それらの比を示す $d_{SPIKE}/r_{SPIKE}$ の最大値は、それぞれ2.2、1.6と4.3であり、軽いNイオンほど、膜の内部深くまで侵入していた。そして、その深さは、Arの約2倍の深さにも達した。このことが、膜の結晶粒子の形状に影響を与える可能性が高いと考えられる。 $d_{SPIKE}/r_{SPIKE}$ の値から、Arは球状のスパイク領域、Feは半球と球状の中間的なスパイク領域、Nは細長い円柱球状のスパイク領域であることが示された。

一方、 $r_{SPIKE}$ に関しては、どのイオンの場合も、 $V_A$ が400～800 Vの範囲で、 $r_{SPIKE}$ の増加は、飽和する傾向を示した。Ar、FeとNのイオンの $r_{SPIKE}$ の最大値は、それぞれ1.5、1.8と1.2 nmと軽いNイオンほど小さくなる傾向があった。

以上のことから、軽い元素ほど、衝撃地点の周辺に影響を与えず、内部に深い細長いスパイク領域が形成される傾向が明らかになった。

#### 6.6.8 衝撃速度とイオン衝撃条件の最適化

付録で述べるように、イオンによる衝撃現象は、各イオンについて全く独立した現象として扱うことができるから、イオンが単位時間に到達する密度を用いて、イオン衝撃に伴う衝撃速度 $R_B$ が定義できる。このときの衝撃速度が堆積速度を上回っていれば、膜全体が熱スパイク領域で覆われることになるために、膜全体がイオン衝撃の効果を受けていると考えることができる。すなわち、堆積速度 $R_D$ と $R_B$ を用いて、その状態を示す関係を表現すれば、次の2つの場合が考えられる。

(A)  $R_B < R_D$  の場合

イオン衝撃の効果が膜全体に行き渡らず、膜にイオン衝撃による格子歪などの損傷が多く残る。

(B)  $R_B \geq R_D$  の場合

イオン衝撃の効果が膜全体に行き渡り、あるイオンはその衝撃によって歪みを発生するかもしれないが、その場所に近い他のイオン衝撃による熱スパイクによって、再結晶化やアニールの効果が発生する。

そこで、次に衝撃速度と堆積速度の関係について考察する。単位時間のイオン衝撃数を $n_A$ とし、その割合を体積比 $R_B$ で定義すると、 $R_B$ は、次式で表すことができる。

$$R_B = \frac{n_A \times V_{SPIKE}}{V_{DEP}} = \frac{\left(\frac{J_A}{q}\right) \times V_{SPIKE}}{R_D} \quad (6-19)$$

$V_{SPIKE}$ : 1 個のイオン衝撃で発生する熱スパイク領域の体積  
 $V_{DEP}$ : 単位時間と面積あたりに形成される膜の体積  
 (堆積速度)

また、堆積速度  $R_D$  を電流密度  $J_D$  に変換すると、到達比の定義である  $R_A = \frac{J_A}{J_D}$  と

$$R_D = \frac{M}{q\rho} J_D \quad (6-20)$$

の関係があるから、 $R_B$  は次式で表すことができる。

$$R_B = \frac{C_B \rho}{M} \cdot V_{SPIKE} \cdot R_A \quad (6-21)$$

一方、イオン衝撃による熱スパイクによる温度の最大値は、(6-12) 式で与えられるから、(6-19) 式は、次式で示すように、 $V_A$  と  $R_A$  の関数として表すことができる。

$$R_B = \left(\frac{3}{2\pi e^3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{q}{cM} \cdot C_B k_T \cdot \frac{V_A}{T_M} \cdot R_A \quad (6-22)$$

$T_M$  は固体の融点

したがって、有効なイオン衝撃の効果が得られる領域は、(B) の  $R_B \geq R_D$  のときであるから、有効なイオン衝撃を実施するためには、膜の作製条件として、次式を満たす必要がある。

$$R_A \geq \left(\frac{2\pi e^3}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{cM}{q} \cdot \frac{1}{C_B k_T} \cdot \frac{T_M}{V_A} \quad (6-23)$$

この式で、重要な点は、 $R_A$  と  $V_A$  は反比例の関係にあることと、イオン衝撃効果を得るために必要な最低限の  $R_A$  の値を決定する因子として、膜の融点、密度や比熱のパラメータを含むことである。つまり、イオン衝撃の条件として、膜

の熱的特性が重要になることである。そして、この関係式から、各種材料の膜を作製する場合に必要なとされる  $R_A$  と  $V_A$  の値が算出できる。したがって、(6-17) と (6-23) の2つの式が、イオン衝撃の効果が発生させるために必要な条件になる。

この関係を模式的に示せば、図6.73(a)に示すように、各イオン衝撃によるスパイク領域に膜全体が含まれれば、膜全体がその高い温度の影響を受け、その再結晶化による膜の改質効果により、緻密で優れた膜構造が実現できることになる。図中においては、衝撃の程度を示す各イオンによる高温の熱スパイク領域と、比較的低温の熱影響が及ぶ様子を、色の濃さで表してある。(b)には、実際のイオンの軌道と熱スパイクの形態及び膜の状態が示してある。

これまでの結果から、熱スパイク領域の形態はイオンの侵入軌道と関係し、ある程度高いエネルギーになった場合、あるいは、軽い侵入型の原子を用いたイオン衝撃の場合には、膜内部に向かって細長くなることを示した。図(b)は、その形態をミクロ的とマクロ的に示したものである。このような状態では、イオンの侵入方向、すなわち、入射方向にイオン衝撃によるオーダーリング、あるいは、細長い粒界（マイクロクラック）が発生すると考えられる。これが、 $R_A$  によらず、高い衝撃エネルギーの条件で膜を作製したときに、膜が高い抵抗率を示す原因であると考えられる。また、次章で示すが、窒素イオン衝撃を加えた膜は、非常に高い垂直磁気異方性を示すことも、この機構が主要な原因でないかと考えられる。

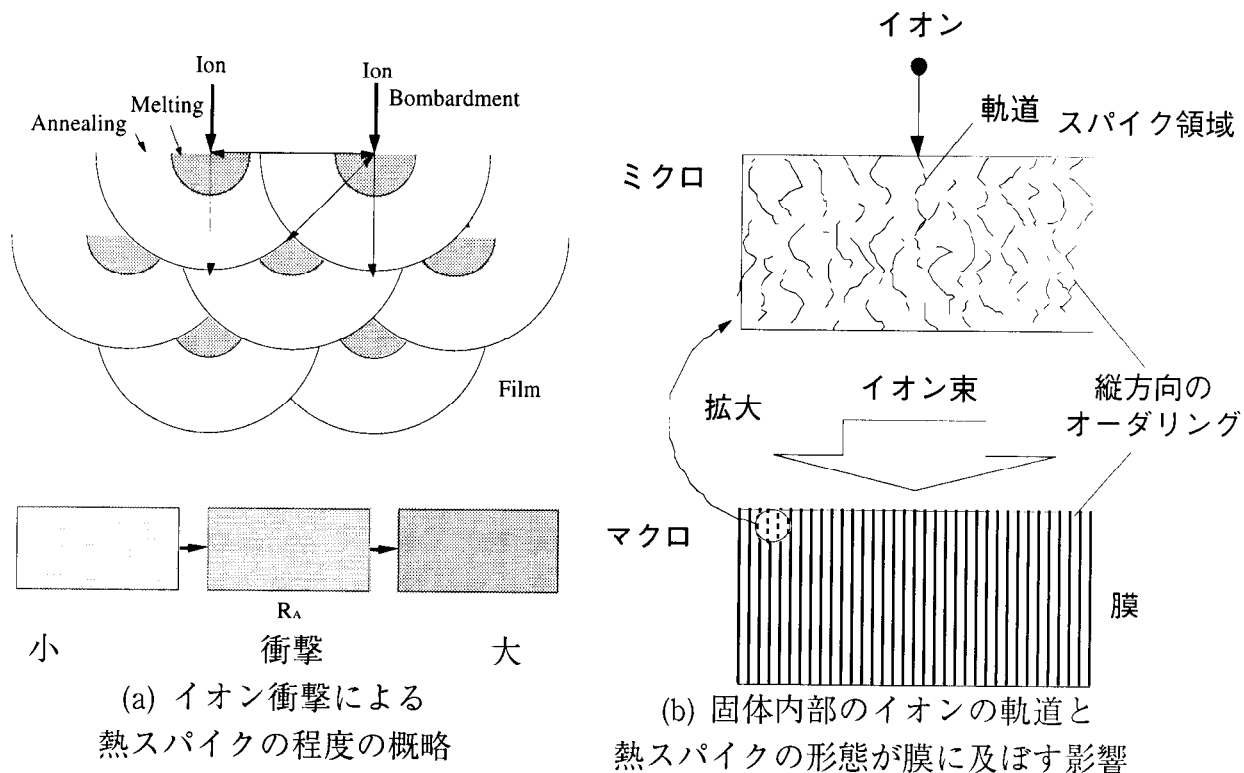


図6.73 膜中のイオンと衝撃に関する状態の概略図



以上のことから、Ar と Fe イオンを Fe 膜に入射した場合、イオン衝撃膜が得られる関係は、図 6. 7 4 (a) に示すようになる。参考に、Ar イオンを基板である  $\text{SiO}_2$  や Si に衝撃した場合も示してある。これまでに示した (6-17) と (6-23) 式の関係から、有効なイオン衝撃が得られる範囲は、2本の直線に挟まれた右上のグレーの直線に囲まれた領域になる。本実験のイオン衝撃効果を調べた系である Ar イオンを、Fe 膜に衝撃した場合においては、最低でも  $R_A$  が 0.01 のときの  $V_A$  が 120 V 以上が、その領域に含まれることになる。5章のイオンビームスパッタ法により作製した鉄薄膜の結果も含めて、実際に、膜特性が改善された領域は、図中に斜線で示した領域で、計算で求められた領域とよく一致していることがわかる。したがって、この熱スパイクモデルを用いることで、特性の改善に必要な衝撃条件を、計算にて見積もることができると考えられる。

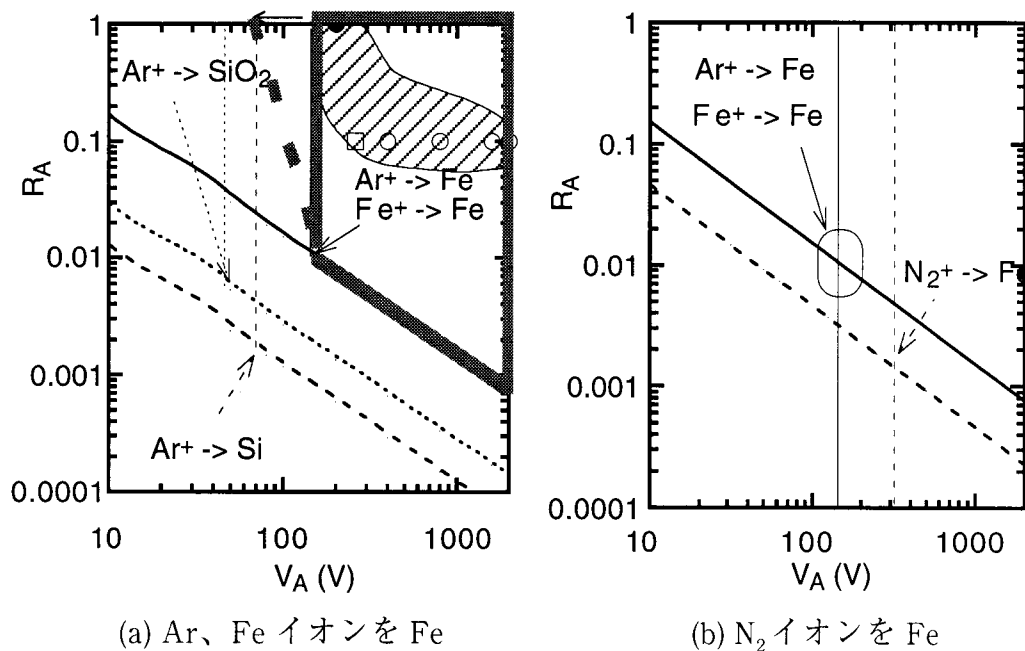


図 6. 7 4 熱スパイクモデルを用いた最適イオン衝撃条件

一方、この理論では、有効な範囲を単なる体積比を用いて計算が進められているが、実際には、イオンはランダムに膜表面を衝撃しているため、効果が明確に現れるためには、少し多めの衝撃が必要になるかもしれない。したがって、実験においては、 $R_A$  は、計算値より少し高い値の方がよいと考えられる。

また、イオン衝撃をエネルギーの入射という観点からみると、膜には、実験で測定されたような、基板とホルダの間の熱抵抗が原因と考えられる定常的な温度も加わることになる。そのため、本実験においても、イオン衝撃密度が高い  $R_A$  が 1 の場合には、その定常的な温度の上昇によって、基板ホルダの温度は

120℃近くまで上昇した。その分、再結晶化を行うために必要な熱スパイクによる温度は、低くてもすむから、縦の境界はイオン衝撃電流密度、すなわち、 $R_A$ が高くなるにしたがって、図の波線で示すように、低エネルギー側にシフトする傾向を示すと考えられる。

さらに、膜形成の初期段階においては、その表面は基板の  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Si}$  であるので密度が小さく比熱も小さい。したがって、 $\text{Fe}$  膜中よりも熱伝導が悪いために熱が、こもりやすいために、ある程度の厚みの膜が堆積するまで、 $\text{Fe}$  の場合に比べ、膜表面が高い温度の状態になり、基板とのミキシング層が形成されるようになると考えられる。これについては、実験的にも、 $R_A$  が 1 の場合の  $V_A$  が 400 V 以上で作製した膜は、基板原子とのミキシング層が形成されていたことが示されている。

さらに、7 章の反応性スパッタ法においては、窒素を衝撃イオンとして用いた実験も行った。そこでの現象の理解を助けるために、窒素( $\text{N}_2$ )イオンを  $\text{Fe}$  膜に衝撃した場合の最適な関係を、図 6. 7 4 (b) に示す。この図中において  $V_A$  は、イオンの  $\text{N}_2^+$  と  $\text{N}^+$  の存在比から、平均の  $\text{N}$  イオンのエネルギーで補正した値を使用してある。

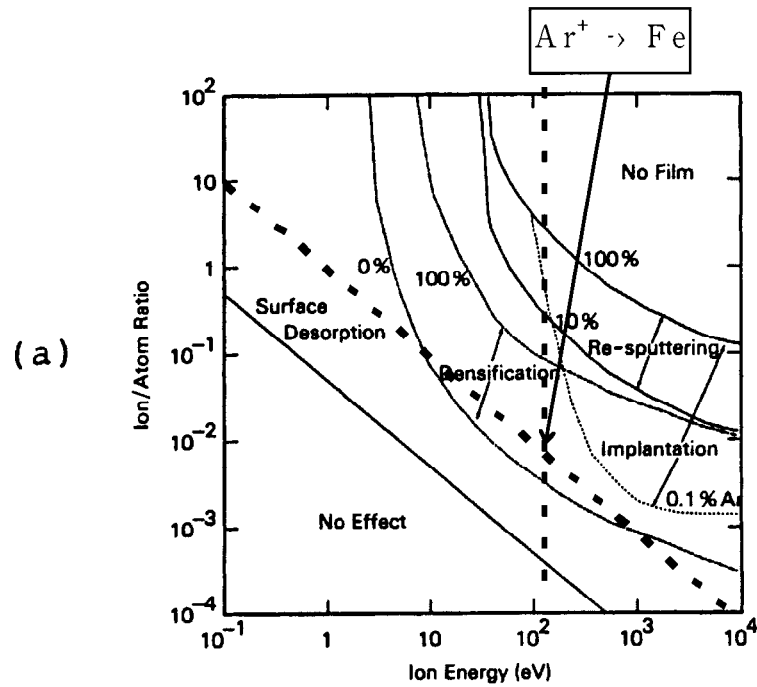
この場合は、 $R_A$  が 0.001、 $V_A$  が 300 V 以上で膜を作製すればよいことになるが、 $R_A$  は窒化物の生成の濃度と直接的に関連し、また、熱的な物理定数も  $\text{Fe}$  の値から、その組成に対応した窒化鉄の値に変化する。そのため、そこでの現象は、不活性元素をイオン種として用いた場合に比べて、単純にはならないが、膜表面の温度などの状態を見積もるには、よい情報になると考えられる。

例えば、熱スパイクによる局所的な温度があまり高すぎる場合には、生成される化合物がその熱によって分解することが考えられ、低温で安定な相の膜を作製するために必要なエネルギーの最大値の条件を概算することができる。一方、そのイオン衝撃を利用した膜の作製方法は、膜の作製に、その熱スパイクの温度を利用することができるから、高温相の膜の形成に優れ、低基板温度でも、高温相の材料が必要とされる膜の作製に適していると考えられる。

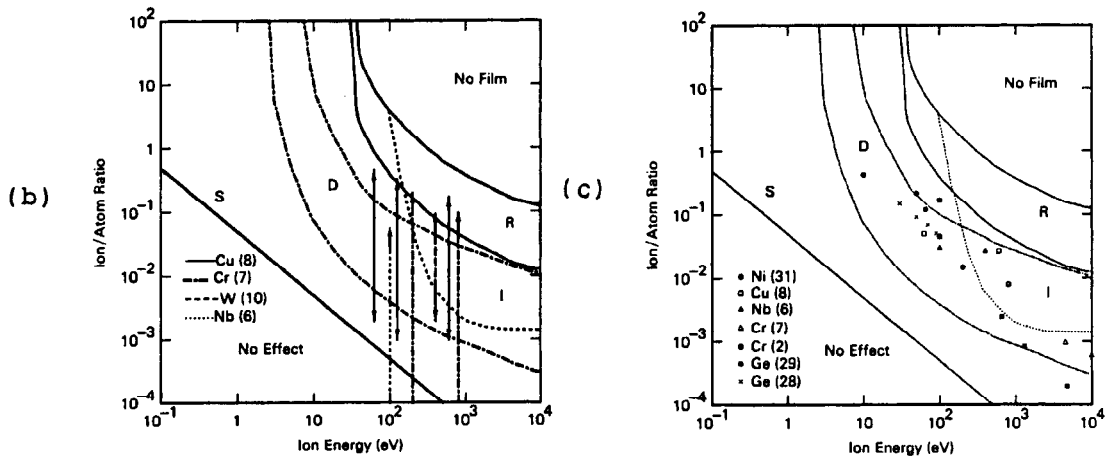
そこで、これまでに報告されているイオン衝撃プロセスにおけるイオンエネルギーと到達比（イオン／堆積原子）の関係を、図 6. 7 5 にまとめる。<sup>[21]</sup>

この図において、イオン衝撃が膜に与える影響として、そのエネルギーの大きさから順に、次の 4 つの現象を挙げている。

- (1) 表面解離 (Surfact desorption)
- (2) 緻密化 (Densitification)
- (3) 再スパッタ (Re-sputtering)
- (4) 打ち込み (Implantation)



(a) 解離、緻密化、再スパッタ、インプラネーションなどの効果



(b) (c)は様々な材料に関する実験的データ

図6. 75 イオン衝撃プロセスにおけるイオンエネルギーと到達比の関係

(a)の図中には、衝撃エネルギーと到達比(Ion/Atom)の関係として、解離、緻密化、再スパッタ、インプラネーションなどの現象が主として発生する領域を示してある。この図では、イオンのエネルギーと到達比ともに低い場合には、当然ながら、イオンの衝撃が、膜に及ぼす影響は無視できるほど小さい。そして、両者の積がある程度大きくなった場合、低エネルギー領域で、膜表面で解離の現象が発生する。さらに、エネルギーが10 eV以上、到達比が1以上になると、膜の構造が緻密化され、バルクと同程度の密度をもつようになる。もっとエネルギーを高く、数100 eV以上にすると、再スパッタやイオンの侵入によ

る打ち込みの現象が発生するために、膜中に衝撃したイオンが残留するようになる。この効果は、到達比が  $10^3$  以上の場合から発生する。さらに、到達比が 1 以上の大きな値になると、スパッタ現象が堆積速度を上回るようになり、膜は堆積しなくなる。

次に、(b)と(c)は、様々な材料  $\text{Cu}^{[22]}$ 、 $\text{Cr}^{[23][24]}$ 、 $\text{W}^{[25]}$ 、 $\text{Nb}^{[26]}$ 、 $\text{Ni}^{[27]}$ 、 $\text{Ge}^{[28][29]}$  に関する実験的データを示す。これらのデータで、優れた膜特性が得られる領域は、緻密化(Densification)の領域であった。これらの関係の中で、非常に興味深いのは、緻密化の領域の境界が、イオンのエネルギーと到達比が、反比例の関係にあることである。この関係は、熱スパイクモデルで求めた (6-23) 式の  $V_A$  と  $R_A$  の関係に、対応していると考えられる。ここで、本実験の系である Fe 膜に Ar にイオンを衝撃した場合の最適条件を、図(a)中に波線で記入すると、それは、その膜構造の緻密化が始まる領域と非常によく一致していることがわかる。したがって、このモデルを用いることで、様々な膜に関して、緻密化に必要とされる条件が推定できると考えられる。

図 6. 7 6 に、(a)  $R_A$  を 10、(b)  $R_A$  を 0.1 と(c)  $R_A$  を 0.001 にした場合のイオン衝撃のメカニズムを、模式的に示す。 $R_A$  が 10、0.1 と 0.001 の場合、イオンのエネルギー (a)  $R_A = 10$  が、それぞれ数十、100 と数千 eV までの範囲が緻密化の領域になる。また、それらの値以上では  $R_A$  が大きい範囲で再スパッタ、 $R_A$  が小さい範囲でイオン打ち込みの現象が見られる。一方、緻密化に達しないエネルギー範囲においては、膜の表面で解離現象が発生するようになる。

このように、 $R_A$  の大きさによって、イオン衝撃のエネルギーに関する効果が、大きく異なるため、イオン衝撃において、イオンのエネルギーとともに、 $R_A$  もその効果を示す重要なパラメータとなることがわかる。

この  $R_A$  が小さい範囲でのイオン衝撃による膜の改質効果を狙ったものとして、蒸着に加えて、プラズマ中からのイオンを、数 keV のエネルギーで、膜を衝撃するイオンプランテーションやイオンミキシングなどが挙げられる。

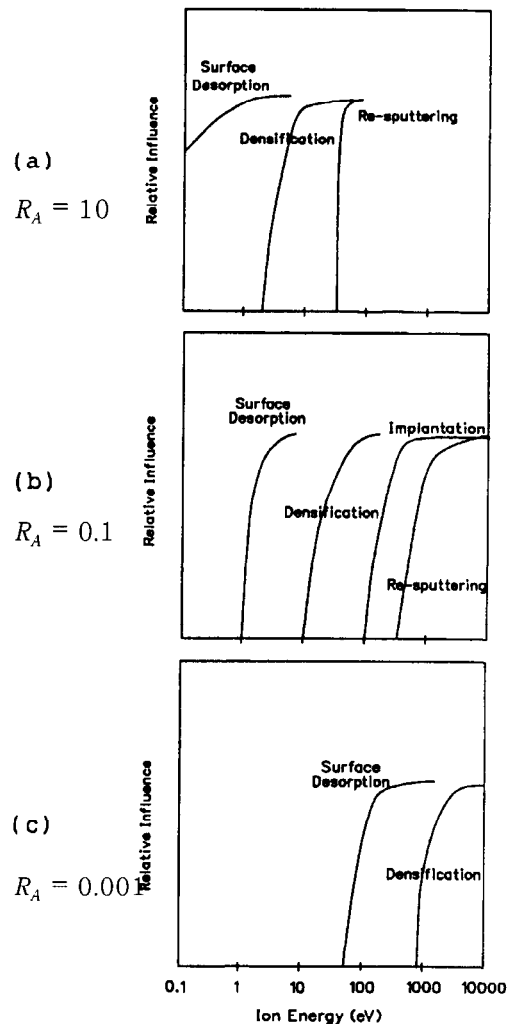


図 6. 7 6 イオン衝撃のメカニズム

### 6. 6. 9 分子動力学モデルによるイオン衝撃の解明

その他に、イオン衝撃に関する機構の解明として、熱スパイク的アプローチから Muller<sup>[30]</sup>が、また、コリジョンカスケードモデルからも Muller<sup>[31]</sup>が、分子動力学モデルから Leamy、GilmerDirks と Schneider<sup>[32]</sup>と、Muller<sup>[33]</sup>らが、試みている。

参考のため、図6. 77に、分子動力学モデル<sup>[33]</sup>により、Ni 膜に 100 eV の Ar イオンを衝突させたときの構造変化の様子を示す。単なる蒸着では、膜表面に、自然に山状のクラスタ粒子が形成されるために、結晶間に空隙が発生し、膜の密度が低下する構造で成長するが、それにイオン衝撃を加えることで、イオンが結晶のクラスタに衝突することで、その山状のクラスタ粒子を破壊し、破壊されたクラスタ粒子の原子が膜表面に拡散して、緻密な構造に変化していく過程が示されている。

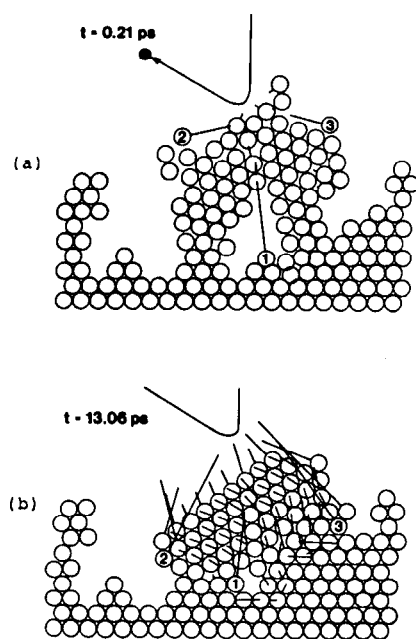


図6. 77 Ni 膜に 100 eV の Ar イオンを衝突させたときの構造変化<sup>[32]</sup>

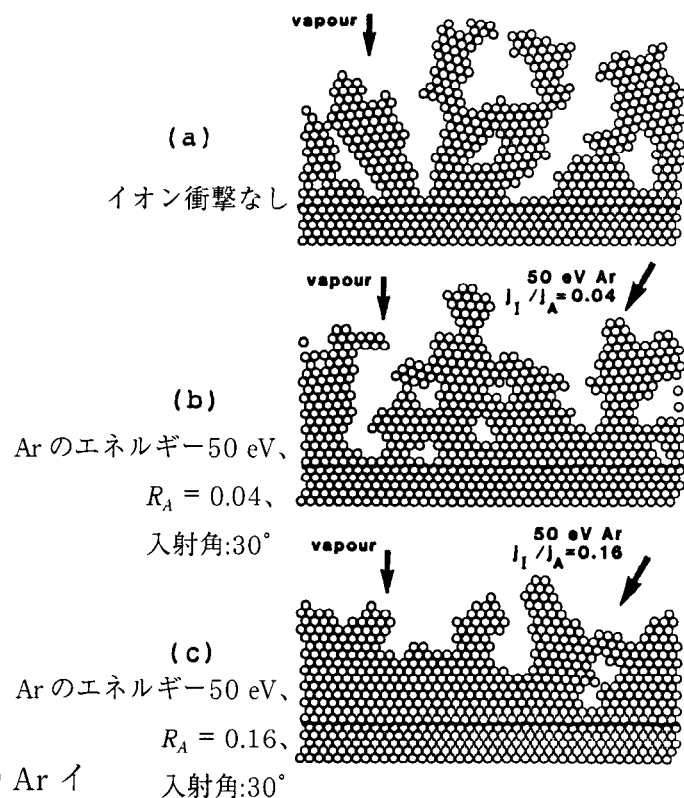


図6. 78 Ni 蒸気が膜に垂直に入射した場合の構造<sup>[32]</sup>

また、図6. 78にも、分子動力学モデル<sup>[33]</sup>によって、蒸着で発生した Ni 蒸気が、膜に垂直に入射した場合の構造変化を、 $R_A$ をパラメータとして、(a)のイオン衝撃なしの場合と、イオン衝撃を、エネルギー50 eV、入射角が  $30^\circ$  で、 $R_A$ (図中  $J_t/J_A$ ) が 0.04 の(b)と、(b)の  $R_A$ を 0.16 に代えた(c)の場合について、膜の

成長過程が示してある。イオン衝撃を加えた方が、また、 $R_A$  が大きい方が、膜表面に形成される山状のクラスタ粒子がイオンとの衝突で破壊され、膜内部に押し込まれる効果が、大きくなることが示され、そのイオン衝撃によって、緻密な構造の膜が、堆積していく過程が表されている。

この状態は、熱スパイクのモデルでいえば、熱スパイク領域において原子が再結晶化による再配列を起こす過程に対応していると考えられる。

## 6. 6. 10 まとめ

イオン衝撃による熱的效果を、熱エネルギーに関する方程式に基づいて検討を加えた。その結果を、以下に示す。

(1) 定常的解法においては、イオン衝撃により供給されるエネルギーによる温度は、ほとんど発生しないことがわかった。実験的には、定常的な基板温度は、約 120℃ まで上昇したが、それは、ホルダと基板の接触部分の熱抵抗の影響によるものと考えられた。

(2) 非定常的解法においては、それから、局所的なパルス状の熱スパイクが導き出され、それは、イオンの衝撃地点の周辺において、融点に達するほどの高温に及ぶ領域が存在することを示していた。

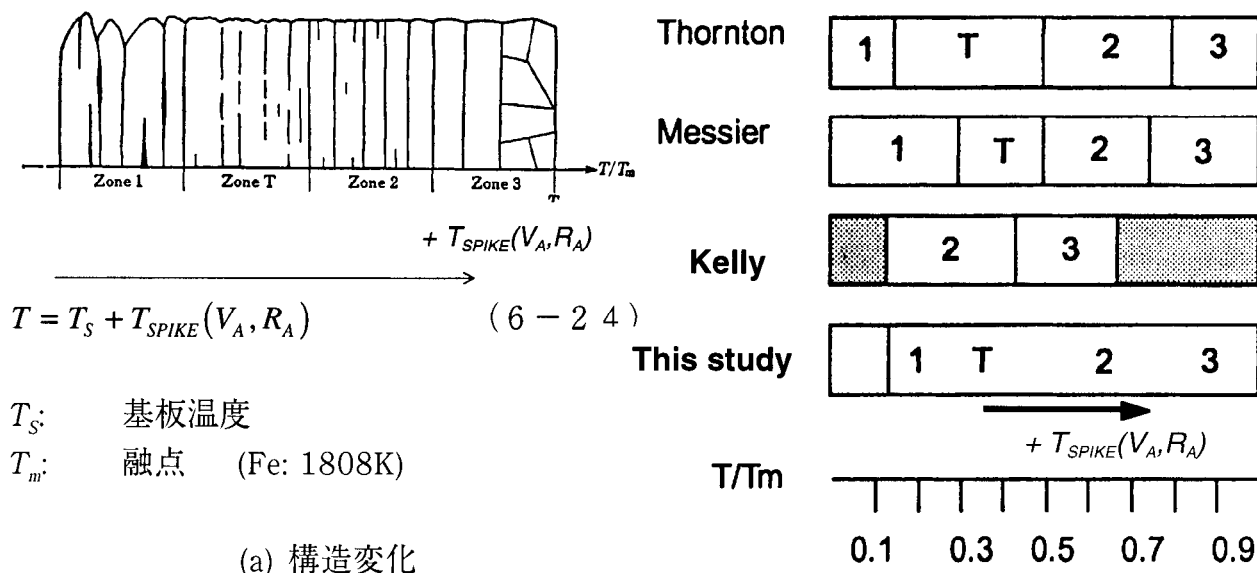
具体的には、鉄膜の場合、120 eV 以上のエネルギーをもつイオン衝撃を加えた場合、衝撃地点の周辺で、融点を超える温度の領域が発生した。したがって、その領域内で、再結晶化の現象が起こるため、膜の構造・特性が大きく改善されることが示された。

(3) イオン衝撃において、各イオンが発生する熱スパイク現象は、独立しているので、1 個のイオン衝撃によって発生する熱スパイク領域を計算し、膜が完全に熱スパイク領域に含まれる状態を、緻密化のために必要なイオン衝撃の条件とすることで、その条件を、膜が作製される堆積速度、イオンと膜堆積粒子の比率を表す到達比とイオンのエネルギーの関係で表した。そして、求められたこの条件と、他に報告されている膜の緻密化のための条件を比較し、このモデルに関する検証を行った。その結果、両者は非常によく対応していることが示され、このモデルの信頼性が確かめられた。

その他にも、コリジョンカスケードモデルや分子動力学的モデルを用いてイオン衝撃に関する機構の解明を試みているが、それらは膜の作製に着目して、最適な作製条件を導出するには、至っていない。したがって、このモデルは、様々な膜と作製方法に関して、イオン衝撃効果の緻密化に必要とされる条件が推定できる有効な方法になると考えられる。

## 6. 7 衝撃エネルギーと膜の微細構造モデル

熱スパイクのモデルによると、基板に流入する粒子のエネルギーの一部は熱に変換され、局所的に高い温度を導くことが示された。イオン衝撃を加えて作製する膜では、その現象により膜の構造が変えられ、その特性も変化すると考えられる。このときに、その構造の変化を表すパラメータとして、イオンのエネルギーと数量を示す到達比が重要になることが示された。一方、2章で示した Thornton らの微細構造モデル(Structure Zone Model)では、基板温度を基準に、膜の構造変化を示している。したがって、基板温度を膜表面での温度、つまり、表面原子に及ぶ温度に拡張することで、そのモデルを発展させることができると考えられる。つまり、イオン衝撃による効果として、基板温度に(6-12)で求められる熱スパイク温度の項を加えた温度を用いることで、John A. Thornton と B. A. Movchan らの SZM<sup>[34]</sup>と R. Messier らの RSZM (Revised Structure Zone Model)<sup>[35]</sup>を、図 6. 7 9 に示すように拡張することができる。(a)は、膜の構造変化と(6-25)式に示す基板温度に熱スパイク温度  $T_{SPIKE}$  を加えた温度の関係を示してある。一方、(b)では、作製される膜の構造を  $T/T_m$  をパラメータとして表す Thornton の SZM と Messier の RSZM、さらに、Kelly らのアンバランスマグネトロンスパッタ法を用いてイオン衝撃を加えて作製した膜<sup>[36]</sup>に関する構造領域と、本研究で作製された膜の構造領域について示してある。



(b) 膜構造と構造パラメータ  $T/T_m$  と  $T_{SPIKE}$  の関係

図 6. 7 9 SZM の拡張

一般に、基板温度が高くなるにしたがって、膜の構造は、Zone-1~2 まで変化するが、そのときに、緻密な構造を示す膜は、Zone-T より上で得られ、Zone-2

より上の領域で、膜の密度は、バルクの値とほぼ同じになり、優れた膜特性を示すようになる。しかしながら、Zone-3の膜では、結晶粒がバルク拡散によって成長するために、その表面が粗くなるため、膜の特性としては余り優れたものにならないと考えられる。

そして、この図の(b)によれば、Zone-2以上の構造の膜が作製される範囲は、ThorntonのSZMとMessierのRSZMで、 $T/T_m$ が0.5以上の範囲である。一方、イオン衝撃を加えたKellyらの報告では、 $T/T_m$ は0.1以上、デュアルイオンビームスパッタ法を用いた本研究では、 $T_s$ は30～120℃の範囲であるから、 $T/T_m$ は0.17～0.22の範囲で、作製される膜の構造は、Zone-1～Tの中間からZone-2～3の中間的な構造のものまでが作製できた。このことから、イオン衝撃を加える方法では、この一定の $T/T_m$ の値でも、様々な構造をもつ膜を作製することができると考えられる。この原因として、(a)に示したように、イオン衝撃による膜表面の局所的な温度を導く熱スパイク効果が挙げられ、それにより実質的な膜表面での $T/T_m$ の値が上昇したと考えられる。つまり、その熱スパイク効果により膜表面の温度は、ThorntonのSZMで使用されている $T/T_m$ のパラメータではなく、 $(T_s + T_{SPIKE})/T_m$ の値になる。したがって、これを採用することで、イオン衝撃を加えたときを含めて、一般に作製される膜の構造変化を説明することができる。

このような拡張は、P. J. Kellyらによっても、アンバランストマグネトロンスパッタ法を用い、そのプラズマからのイオン衝撃を加えて作製したAl、Zr、W膜の構造について行われている。それによると、膜の構造変化を、衝撃電圧 $V$ と到達比 $R_A(J_i/J_a)$ の項を加えた構造モデルで説明している。<sup>[36]</sup>

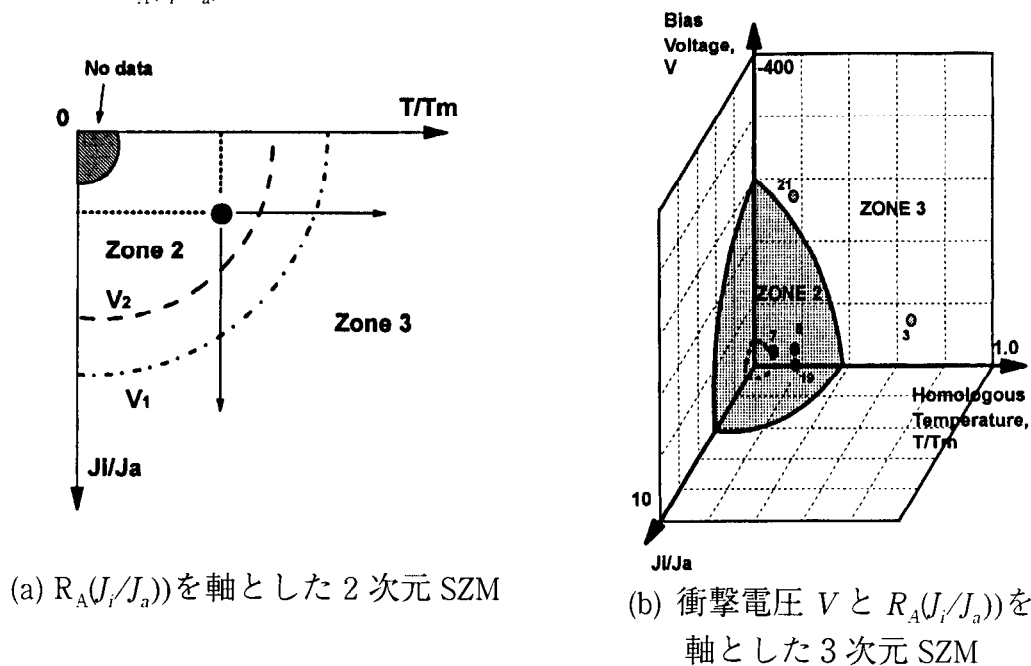


図6.80 アンバランマグネトロンスパッタ法におけるSZM



図6. 80に、その構造モデルを示す。(a)は、到達比  $R_A(J_i/J_a)$  を軸とした2次元SZMを、(b)は、さらに、衝撃電圧  $V$  の項を加えた3次元座標で、SZMを表している。これらの図では、衝撃電圧  $V$  を上げると、SZMのパラメータである  $T/T_m$  が小さいところでも、すなわち、基板温度が低温の場合でも、Zone-3の膜を作製できることを、模式的に表している。また、 $R_A(J_i/J_a)$  を上げれば、 $V$  が小さくても同様な効果があることも示している。

それに対して、本研究においては、このイオン衝撃による温度を  $T_{SPIKE}$  として、また、その影響が及ぶ範囲を熱スパイク領域として解析的に示してある。そのために、作製するときのイオン衝撃のエネルギーと到達比から、その膜のより詳しい構造変化を予測することが可能である。このように、この熱スパイクモデルは、これまで報告されている結果を非常によく説明することができる。

## 6. 8 まとめ

基板温度に熱スパイクによる温度を加えたSZMによれば、高い温度の条件のみで、作製される構造をもった膜を、定常的な基板温度を上げることなく、熱スパイクの非定常な温度を用いて作製することが可能である。そのときのZone-T~2以上の緻密な膜を得るための条件は、本研究で示した熱スパイクのモデルを用いることで、解析的に求めることができた。

このことは、膜堆積粒子が比較的低エネルギーである蒸着法を用いた場合、低い基板温度においては、柱状構造(Zone-1)の膜しか作製できないが、このイオン衝撃を組み合わせることで、その方法においても、膜の構造を緻密な構造(Zone-T~3)に変化できる可能性があることを示している。一方、多層膜などの構造上、あるいは、基板温度を上げれない条件のもとで、緻密な構造の膜が必要な場合に、この方法は、非常に有効であることを示している。

したがって、この技術を適用することで、低コストで大量生産に向いている蒸着法においても、膜特性に優れた緻密な膜を作製することができ、処理コストの大幅なコストダウンが図れる。また、スパッタ法においても、プラズマ衝撃を積極的に利用したアンバランスドスパッタ法などを用いることで、低い基板温度の条件でも、膜特性に優れた緻密な構造をもつ膜を、作製できると考えられる。

## 付録

## 6. 9 イオン衝撃効果におけるイオン間の相互作用

## 6. 9. 1 イオンと固体原子の弾性衝突

イオンと固体原子の相互作用を考えると、その基本は弾性衝突である。いま、図6. 8 1に示すようにイオンと固体原子の質量と原子番号を、それぞれ  $M_1$ 、 $Z_1$  と  $M_2$ 、 $Z_2$  とする。

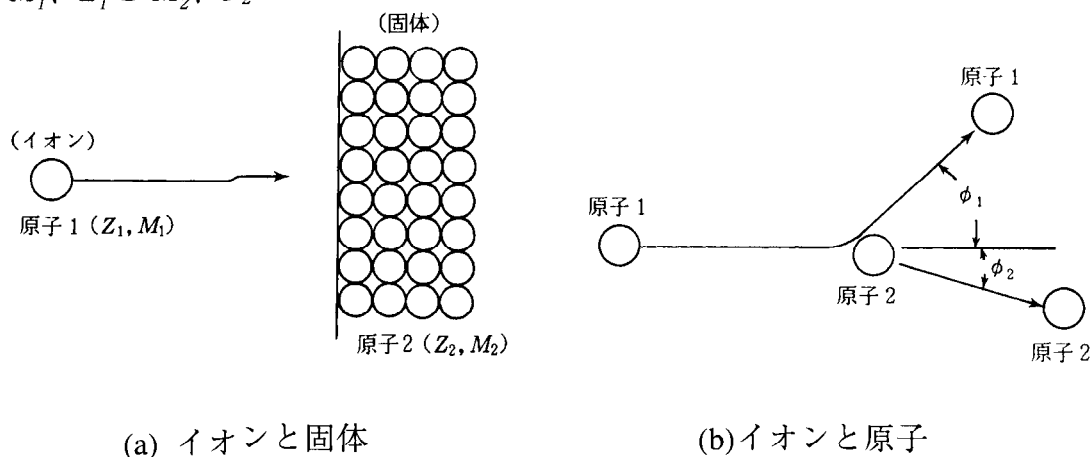


図6. 8 1 イオンの衝突モデル

このとき、イオンが固体（密度  $N$ 、厚み  $x$ ）に衝突したときに、どれだけの割合のものが衝突過程を行ったかは、次式で定義される。

$$Nx\sigma \quad (6-25)$$

弾性衝突の断面積を、単一衝突によって伝搬されるエネルギーの関数として表した方が計算の上都合がよいから、一般に、上式に代わり、次の微分断面積がよく使われる。

$$d\sigma(E, T) = \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (6-26)$$

ここで、 $E$  は初期入射エネルギーで、 $T$  は単一衝突によって伝搬されたエネルギーである。この微分断面積は、原理的に原子間の相互ポテンシャルの形がわかれば計算できるが、解析的に求めるためには、その相互ポテンシャルの形が簡単な関数で近似した方がよい。ところが、原子間には電子殻電子によるクーロン力の遮蔽効果があるため、原子間の相互ポテンシャルを、単純に近似することは容易ではなく、多くの研究者が、広範囲な領域をカバーする関数を提案しているが十分ではない。そこで、ある特定のエネルギー範囲で関数を近似することがよく行われる。

例えば、高いエネルギーの原子衝突では、電子殻電子によるクーロン力遮蔽がほとんどない距離内まで、近づくために、そのポテンシャルはクーロン斥力だけと見なすことができる。この条件の場合をラザーフォード(Rutherford)散乱と呼び、本実験では、この現象を用いて膜の組成と密度を求めた。

こときの微分断面積  $\sigma$  は、次式で表される。

$$d\sigma(E, T) = \pi \frac{M_1}{M_2} Z_1 Z_2 q^4 \frac{dT}{ET^2} \quad (6-27)$$

$q$ : 電荷

この衝突では、エネルギー伝搬量が非常に少ない確率が高く、入射エネルギーが高くなると、ますますその確率が小さくなる特徴を持っている。

上式で表される断面積は、次に示す換算エネルギー  $\varepsilon$  が  $\varepsilon \gg 1$  (非常に高いエネルギー範囲) のときに、近似的に成り立つことが知られている。

$$\varepsilon = \frac{M_2 E}{M_1 + M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 q^2} \quad (6-28)$$

$$a \cong 0.885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (6-29)$$

$a_0$  はボーア半径: 0.529 Å

この  $\varepsilon \gg 1$  の条件は、衝突において原子核間距離が遮蔽半径より小さい場合を示している。

次に、代表的原子に組み合わせに対して、 $\varepsilon = 1$  となる条件の入射エネルギーを、表 6. 3 に示す。本研究では、イオンとして Ar、固体原子として Fe を使用しているが、Fe に質量数が近い Cu の値から、 $\varepsilon = 1$  となる条件は、約 107 keV と非常に高い値になる。スパッタやイオン衝撃を利用した範囲は、そんなに高くないから、 $\varepsilon \ll 1$  の条件で考えればよいことになる。<sup>[37]</sup>

表 6. 3 換算エネルギー  $\varepsilon$  が  $\varepsilon = 1$  となる条件のイオンのエネルギー

| イオン(原子1)<br>固体原子<br>(原子2)            |     | H         | He       | Ne       | Ar      | Kr     | Xe     | U       |
|--------------------------------------|-----|-----------|----------|----------|---------|--------|--------|---------|
| $M_1$<br>(a.m.u)<br>$M_2$<br>(a.m.u) |     | 1         | 4        | 20       | 40      | 84     | 131    | 238     |
| H                                    | 1   | 0.0869keV | 0.494keV | 15.33keV | 63.6keV | 324keV | 850keV | 3120keV |
| C                                    | 12  | 0.414     | 1.087    | 13.86    | 46.8    | 200    | 498    | 1710    |
| Si                                   | 28  | 1.163     | 2.68     | 23.8     | 68.0    | 254    | 585    | 1910    |
| Cu                                   | 64  | 2.93      | 6.30     | 44.1     | 107.0   | 338    | 722    | 2130    |
| Ag                                   | 108 | 5.46      | 11.45    | 72.0     | 160.0   | 453    | 903    | 2260    |
| Au                                   | 197 | 10.75     | 22.2     | 128.4    | 266     | 676    | 1250   | 3060    |

この条件においては、原子核のクーロン力が電子殻によって、遮蔽される相互ポテンシャルを考える必要がある。この領域の微分衝突断面積は、次式で表される。

$$d\sigma_n = C_m E^{-m} T^{-1-m} dT, 0 \leq m \leq 1 \quad (6-30)$$

ここで、

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^m \left( \frac{2Z_1 Z_2 q^2}{a} \right)^{2m} \quad (6-31)$$

$m$  はイオンの運動エネルギーによって、0～1 までの適当な値を選択する。その分類は、以下のようになる。

高エネルギー（ラザフォード散乱）

$$(100 \text{ keV 以上}): \quad m = 1$$

$$\text{中エネルギー (10 ～ 100 keV):} \quad m = 1/2$$

$$\text{低エネルギー (10 ～ 1000 eV):} \quad m = 1/3$$

$$\text{超低エネルギー (10 eV 以下):} \quad m = 0$$

スパッタやイオン衝撃で利用できるエネルギー範囲は、低エネルギーの  $m = 1/3$  に相当する。 $\lambda_m$  は、無次元量であり、この関数を仮定したときと実際の相互作用のポテンシャルが合うようにするための補正值である。

(6-30) 式は、TRIM においても、原子間の相互作用を示す式として用いられている。この弾性衝突から、イオンが固体内部で停止するまでの間に、伝達されるエネルギーを計算することができる。

### 6.9.2 弾性衝突による阻止能

イオンが固体内部を、距離  $x$  進む間に伝達される平均エネルギー  $\Delta E$  を、弾性衝突の場合に限って計算する。

(6-25) 式より

$$\Delta E = Nx \int d(E, T) \cdot T \equiv Nx S_n(E) \quad (6-32)$$

と置くことができる。ここで、 $S_n(E)$  は核阻止能と呼ばれる量である。

(6-30) 式を使って、核阻止能を計算すると、

$$S_n(E) = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m} \quad (6-33)$$

$C_m$ : (6-31) 式

$$\gamma: \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$$

となる。この式から核阻止能  $S_n(E)$  は、

高エネルギー (100 keV 以上): 小  
 中低エネルギー (10 eV ~ 100 keV): 一定  
 超低エネルギー (10 eV 以下):  $E$  に比例

の関係をもつことがわかる。さらに簡便に、上式は、次のようにかける。

$$S_n(E) = 4\pi a Z_1 Z_2 q^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\epsilon) \quad (6-34)$$

換算阻止能  $s_n(E)$  として、クーロン力を遮蔽を考慮した様々な関数が提案されているが、それらの中でも、図 6. 82 に示すトマス・フェルミ相互ポテンシャルがよく用いられている。<sup>[38]</sup> 次に、これらの関係式を使って、イオンのイオンの衝突時間と衝突間距離を求めることにする。

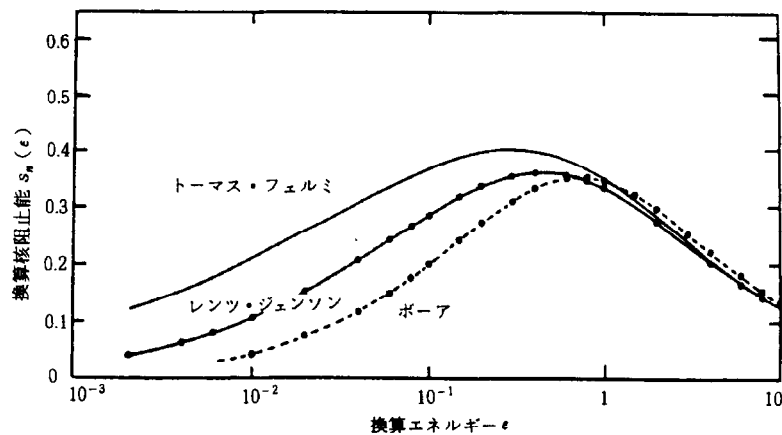


図 6. 82 換算核阻止能の換算エネルギー特性

### 6. 9. 3 イオンの衝突時間と衝突間距離

イオンと固体内原子の弾性衝突において、個体原子内をイオンが通過するとき、単位距離あたりに、イオンが損失するエネルギーは、その損失が核阻止能  $S_n(E)$  だけによる場合、(6-25) (6-31) 式より、

$$\frac{dE}{dx} = -NS_n(E) \quad (6-35)$$

で表され、静止するまでに通過する経路長  $R(E)$  は、次式で計算することができる。

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{NS_n(E)} \quad (6-36)$$

$$R(E) = \frac{1-m}{2m} \gamma^{m-1} \frac{E^{2m}}{NC_m} \quad (6-37)$$

$m$ : イオンの運動エネルギーによる補正パラメータ

$C_m$ : (6-31) 式

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

$N$ : 原子密度

$E$  イオンのエネルギー

ここで、 $R(E)$  は、原子の経路に沿って測った長さであるので、固体表面から垂直に測ったイオンの侵入深さ  $R_p(E)$  は、その換算エネルギーを (6-28) の  $\varepsilon$  で表せば、スパッタやイオン衝撃を利用した範囲のエネルギーは高くないから  $\varepsilon \ll 1$  の条件になる。 $\varepsilon \leq 1$  のエネルギー範囲では、 $R_p$  は次式で近似できる。<sup>[39]</sup>

$$R_p \cong \left(1 + \frac{M_2}{3M_1}\right)^{-1} R \quad (6-38)$$

イオンが固体原子内に侵入し、衝突を繰り返して、静止、または、入射エネルギーに比べて、十分小さなエネルギーになるまでに要する時間を求める。その時間は、同じ  $m$  の値が使用できる範囲で、最低のエネルギーに達する時間と考えられ、静止までに要する時間を  $T(E)$  とすると、

$$T(E) = \int_0^R \frac{dx}{v} = \int_E^0 \frac{dE}{NS_n(E) \left(2E/M_1m_p\right)^{\frac{1}{2}}} \cong \frac{1-m}{4m-1} \frac{(2M_1m_p)^{\frac{1}{2}}}{C_m \gamma^{1-m} N} E^{2m-\frac{1}{2}} \quad (6-39)$$

で与えられる。

本実験のイオン衝撃エネルギーの範囲は、80～2000 V の範囲であるから  $m = 1/3$  (一般に 10～1000 V の範囲) として、扱うことができ、また、対象としている質量数も、ほぼ同じであるから、上式は簡単になり、

$$R_p[\text{Ang.}] = 1.7 \times 10^{23} \frac{E^{2/3}[\text{eV}]}{N[\text{cm}^{-3}]Z^{9/8}} \quad (6-40)$$

$$T[\text{sec.}] = 6.5 \times 10^9 \frac{M^{1/2}E^{1/6}[\text{eV}]}{N[\text{cm}^{-3}]Z^{9/8}} \quad (6-41)$$

とかける。

代表的な原子に対して、上式を用いて計算した投影飛路と衝突に要する時間を、表 6. 4 に示す。固体の平均的原子間隔が 2 Å 程度であることを考えると、100 eV の C、Al、Si などの比較的軽い原子は、2～3 原子層程度固体内部に入り込むが、Ni や Au などのように重い元素では、質量数が大きくなるほど、固体内部への侵入が少なくなる。その衝突時間は、いずれの場合も約  $10^{-13}$  秒程度と考えられる。

一方、イオンとの衝突によって、転換されるエネルギーは、低エネルギーの成分が多いから、衝突を受けた固体原子が、さらに、他の原子と衝突する場合には、 $m = 0$  と考えてよい。このとき、原子が移動する距離は数～10 数 Å 程度で、衝突時間も  $10^{-13} \sim 10^{-14}$  秒の範囲と考えられる。<sup>[37]</sup>

表 6. 4  $m = 1/3$  としたときの、代表的イオンの個体内部侵入する  
距離投影距離と衝突に要する時間の計算例

| イオン種                      | C                                        | Al                    | Si                   | Ni                    | Au                   |
|---------------------------|------------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 原子番号                      | 6                                        | 13                    | 14                   | 28                    | 79                   |
| 質量数                       | 12.0                                     | 26.0                  | 28.1                 | 58.7                  | 197.0                |
| 原子密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ] | $1.76 \times 10^{23}$                    | $6.02 \times 10^{22}$ | $5.0 \times 10^{22}$ | $9.14 \times 10^{22}$ | $5.9 \times 10^{22}$ |
| 原子間隔 [Å]                  | 1.78                                     | 2.55                  | 2.71                 | 2.22                  | 2.57                 |
| エネルギー                     | 投 影 飛 程 [Å]                              |                       |                      |                       |                      |
| 50 eV                     | 2.7                                      | 3.9                   | 4.4                  | 1.3                   | 0.8                  |
| 100 eV                    | 4.2                                      | 6.2                   | 7.0                  | 2.1                   | 1.3                  |
| 500 eV                    | 12.3                                     | 18.1                  | 20.5                 | 6.0                   | 3.7                  |
| 1000 eV                   | 19.6                                     | 28.8                  | 32.5                 | 9.6                   | 5.9                  |
| エネルギー                     | 衝 突 に 要 す る 時 間 [ $\times 10^{-13}$ sec] |                       |                      |                       |                      |
| 50 eV                     | 0.50                                     | 1.11                  | 1.27                 | 0.54                  | 0.61                 |
| 100 eV                    | 0.56                                     | 1.24                  | 1.43                 | 0.61                  | 0.69                 |
| 500 eV                    | 0.74                                     | 1.62                  | 1.86                 | 0.80                  | 0.90                 |
| 1000 eV                   | 0.83                                     | 1.82                  | 2.10                 | 0.90                  | 1.01                 |

次に、個々のイオン衝撃の関係について検討する。衝撃しているイオンを、図6.83(a)のように、模式的に表すと、膜表面に、ある平均密度でランダムに衝突していることになる。この状態では、考察しにくいので、(b)のように格子状に基板に飛来するものと仮定する。

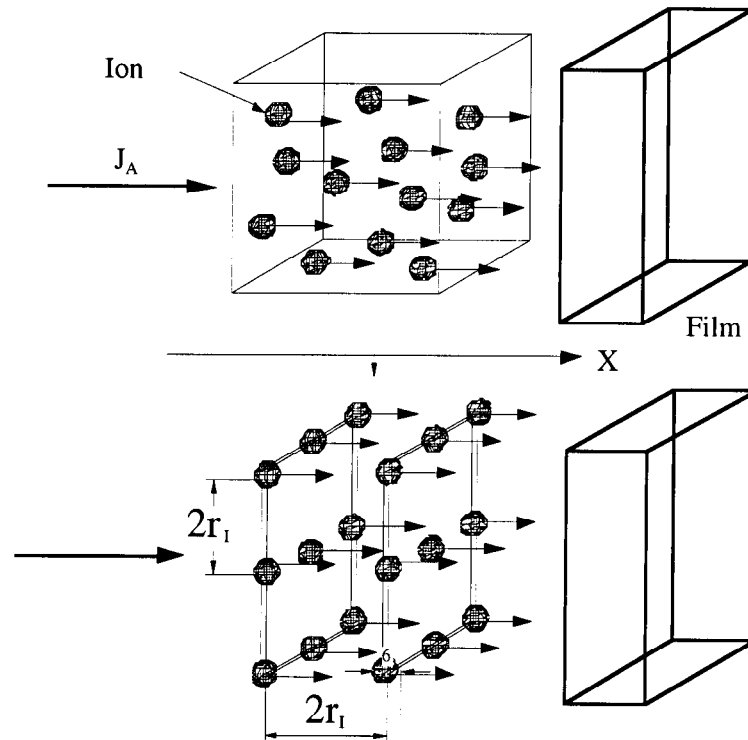


図6.83 膜表面のイオン衝撃の相互作用

単位時間に基板を衝撃する粒子数  $N_j$  と電流密度  $J_A$  の関係から、イオン間の平均半径  $r_I$  は、

$$r_I = \frac{1}{2} \left( \frac{q}{J_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6-42)$$

で与えられる。

本実験のイオン衝撃で、使用した最大の電流密度  $J_A$  は、 $0.49 \text{ A/m}^2$  であるから、このときの  $r_I$  は  $354 \text{ nm}$  程度になる。この値は、コリジョンカスケードの領域の数  $\text{nm}$  に比べて、非常に大きいため、隣の衝撃の影響は、無視できるほど遠いことになる。

その距離を、イオンが通過する時間は、



$$t_l = \frac{r_l}{v} = \left( \frac{q}{J_A} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{M}{2qV_A}} \quad (6-43)$$

$M$ : イオンの質量

で与えられるが、イオンビームの速度と膜表面での初期速度は同じであるから、次の粒子が飛来するまでの時間は、イオンが格子状に規則正しく配列していると仮定した場合、イオン間の平均距離の径である  $2r_l$  と投影距離に比例する。したがって、衝突の衝突までの時間間隔は、約 200 倍以上の約  $10^{-11}$  sec のであるため、個々の衝突は、全く独立していると考えてよい。また、この値は、熱スパイクの伝達時間  $10^{-13}$  sec と比べても、十分長いため、イオン間の衝撃の相互作用は無いものと考えてよい。

また、固体内部に影響を及ぼす範囲を、表 6. 2 から、約  $2 \times 2$  nm と多めに仮定しても、その範囲内に次のイオンが入射するまでの平均時間間隔は、 $J_A$  が  $0.49$  A/m<sup>2</sup> のとき約  $2 \times 10^{-4}$  sec である。衝突現象に要する時間は、約  $10^{-12}$  sec であることから、個々の衝突も全く独立に生じていると考えることができる。

以上をまとめると、入射したイオンと次に飛来するイオンの時間間隔は、熱の伝搬速度に比べて長く、また、それらの距離間隔のも大きいため、隣のイオンによって発生する熱の影響は考えなくてよい。したがって、個々のイオン衝撃現象は、全く独立に扱って良いことになる。

したがって、電流密度のパラメータは、イオン衝撃による熱スパイクの領域の数、すなわち、熱スパイク領域全体の体積に関係する。一方、衝撃エネルギーを示す加速電圧  $V_A$  は、1 個のイオンによって発生する熱スパイク領域の体積を決定することになる。

## [参考文献]

- [1] R. D. Bland, G. J. Kominiak and D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol., 11, 4, 671 (1974)
- [2] N. Kuratani, Y. Murakami, O. Imai, A. Ebe, S. Nishiyama and K. Ogata: Nucl. Instru. and Meth., B106, 116 (1995)
- [3] D. R. McKenzie: J. Vac. Sci. Technol., B11, 5, 1928 (1993)
- [4] C. A. Davis: Thin Solid Films, 226, 30 (1993)
- [5] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, Thin Solid Films, 157, pp. 233 (1987)
- [6] P. Benjamin and C. Weaver, Proc. R. Soc. London, Ser. A 254, pp. 163 (1960)
- [7] Y. Miyamoto, K. Watanabe, S. Nakagawa and M. Naoe: IEEE Trans. on Magn., 33, (5), 3523 (1997)
- [8] K. Fuchs: Proc. Cambridge Philos. Soc. 34, 100 (1938)
- [9] Y. K. Kim and M. Oliveria: J. Appl. Phys., 74(2), 15, 1233 (1993)
- [10] M. Prutton: Thin Ferro Magnetic Films, Butterworths, London (1964)
- [11] R. Kelly: Radiat. Eff., 32, 91 (1977)
- [12] 精密工学会：表面界質技術 (1988)
- [13] 橋口隆吉：金属の放射線損傷、日本金属学会、格子欠陥と金属の機械的性質、丸善 290 (1967)
- [14] 齋籐進六：セラミックス材料技術集成、放射線損傷と材料、産業技術センター、482 (1979)
- [15] G. Carter, D. G. Armour, S. E. Donnelly and R. Webb: Radiat. Eff., 36, 1 (1978)
- [16] 安藤 弘平：溶接学会誌, 39, 1, 9 (1970)
- [17] J. H. Bechtel: J. Appl. Phys., 46, 4 1593 (1975)
- [18] W. F. Savage and A. H. Aronson: Weld. J., 45, No. 2, 85s (1966)
- [19] 溶接学会: 溶接便覧、丸善 (1980)
- [20] M. Sasase, K. Miyake, I. Takano and S. Isobe: Thin Solid Films, 269, 36 (1995)
- [21] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman: Handbook of Ion Beam Processing Technology, Noyes Publications USA
- [22] R. A. Roy, J. J. Cuomo and D. S. Yee: J. Vac. Sci. Technol., A6, 1621 (1988)
- [23] D. S. Yee, J. Floro, D. J. Mikalsen, J. J. Cuomo, K. Y. Ahn and D. A. Smith: J. Vac. Sci. Technol., A3(6), 2121 (1985)
- [24] D. W. Hoffman and M. R. Gaerttner: J. Vac. Sci. Technol., 17(1), 425 (1980)
- [25] A. G. Dirks and H. J. Leamy: Thin Solid Films, 47, 219 (1977)
- [26] J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, C. T. Wu and R. H. Hammond: J. Vac. Sci. Technol., 20(3), 349 (1982)
- [27] K. H. Muller: Phys. Rev., B 35(15), 7906 (1987)

- [28] J. E. Yehoda, B. Yang, K. Vedam and R. Messier: J. Vac. Sci. Technol., A6, 1631 (1988)
- [29] E. H. Hirsch and I. K. Varga: Thin Solid Films, 69, 99 (1980)
- [30] K. H. Muller: J. Vac. Sci. Technol., A4, 184, (1986)
- [31] K. H. Muller: J. Appl. Phys., 59, 2803 (1986)
- [32] Schneider, M. Rahman, A. and Schuller, I. K.: Phys. Rev. Lett., 55, 604 (1985)
- [33] K. H. Muller: J. Phys. Rev., B, 35, 7906 (1987)
- [34] John A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., 11, 666 (1974)
- [35] R. Messier, and A.P. Giri, and R. A. Roy: J. Vac. Sci. Technol., A2 (2), 500 (1984)
- [36] P. J. Kelly and R. D. Arnell: J. Vac. Sci. Technol., A16(5), 2858, (1998)
- [37] イオンビーム応用技術委員会：「イオンビーム応用技術」、シーエムシー (1989)

## 第 7 章 反応性イオンビームスパッタ法

### 7. 1 はじめに

窒化鉄は、窒素濃度によって磁氣的性質が大きく変化し、純鉄を凌ぐ飽和磁化を示す相の存在から、磁気ヘッド材料や磁気記録媒体への応用が期待されている。また、室温で、強磁性を示す元素の中で最も、安価な鉄と大気中に多く存在する窒素の組み合わせであるため、省資源・材料コストの観点からも非常に有望な材料である。

前章までの結果から、膜に直接影響を与えるスパッタ原子とイオンのエネルギーと数量といったパラメータを制御することによって、作製される膜の構造・特性は、大きく変化することが示された。

一方、スパッタガスとして、アルゴンに窒素を添加することで、ターゲット原子を窒化させる反応性スパッタ法においては、膜中への窒素の取り込みの機構が加わるために、膜の構造・特性の変化は、さらに複雑になると考えられる。そして、これまでの研究の結果から、窒素は質量が鉄に比べて、かなり軽いために、スパッタガスとして窒素が添加される場合、ターゲットで反射する窒素イオンが非常に多く存在することが予想される。つまり、イオンビームスパッタ法において、イオン源のプラズマ室内部に、窒素ガスが導入される場合、非常に高いエネルギーをもつ窒素イオンを、その膜の作製に利用することができるため、窒化の反応が、かなり促進されることが考えられる。そのため、作製される膜の窒素濃度や構造が、大きく変化すると考えられる。そこで、反応性イオンビームスパッタ法における窒化反応の機構について検討するために、図 7. 1 に示す以下の実験を行う。

- (1) イオン源のプラズマ室にスパッタガスとして、Ar のみを導入し、窒化物生成用の窒素を別の導入口から入れる方法で、膜を作製し、その膜の組成と構造・特性を調べる。

(基板に飛来する雰囲気ガス中の窒素の吸着現象を利用する方法)

- (2) イオン源のプラズマ室にスパッタガスとして、Ar に窒素を添加したものを導入する作製方法で、膜を作製し、その膜の組成と構造・特性を調べる。

(上記の現象に加えて、イオン源のプラズマ室で、電離加速された窒素イオ

ンが、ターゲットで反応し窒化されたスパッタ原子と、そこで反射し、基板に到達する反跳イオン利用する方法)

### (7. 3 窒素ガス導入方法による膜の組成と構造・特性の変化)

そして、(1)と(2)の結果とシミュレーションから求められるスパッタ原子と反跳窒素の状態から、反応性スパッタの機構を明らかにする。

(3) 基板に飛来する窒素イオンのエネルギーと数量の影響を、詳細に調べるために、デュアルイオンビームスパッタ法を用い、アシスト用イオン源からの制御された窒素イオン衝撃を加える反応性スパッタ法により、窒化鉄薄膜を作製し、その膜の組成と構造・特性を調べ、反応性スパッタにおける入射イオンのエネルギーと数量の効果について、検討を行なうとともに、巨大な飽和磁化を示す窒化鉄薄膜を作製するために必要な条件を明らかにする。

### (7. 4 窒素イオン衝撃による窒化鉄薄膜の作製とその膜の組成と構造・特性)

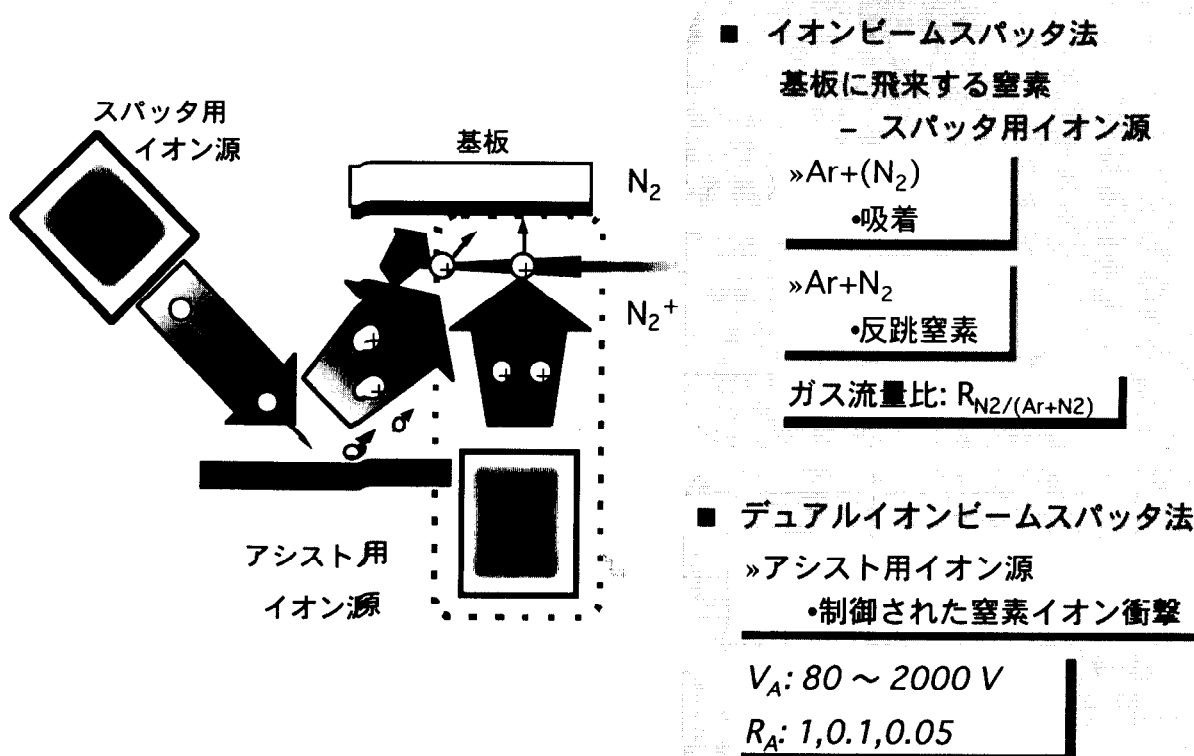


図7. 1 反応性イオンビームスパッタ法における Fe-N 薄膜の作製方法

本研究では、5と6章で使用した膜作製方法で、膜を作製するが、そのときベースになる膜の作製条件は、図7. 1に示す構成で、スパッタガスとして Ar

を使用し、スパッタ電圧を 1200 V に設定して、鉄薄膜を作製条件したときのものである。この条件で作製された膜は、 $\alpha$ -Fe の細密面である(110)面と(100)面の 2 つ配向面が、ほぼ同じ程度存在している状態であった。したがって、窒素原子の大きさを考慮すると、膜が堆積する過程で、図 7. 2 に示すように、N 原子が Fe 原子と一部が置換すると仮定すれば、それは細密面である(110)面で、起こりやすく、その場合に、 $\alpha'$ 相の膜が生成される。一方、N 原子が Fe 原子の格子に侵入すると仮定すれば、それは比較的隙間のある(100)面で、起こりやすく  $\gamma$  相の膜が生成されると考えられる。

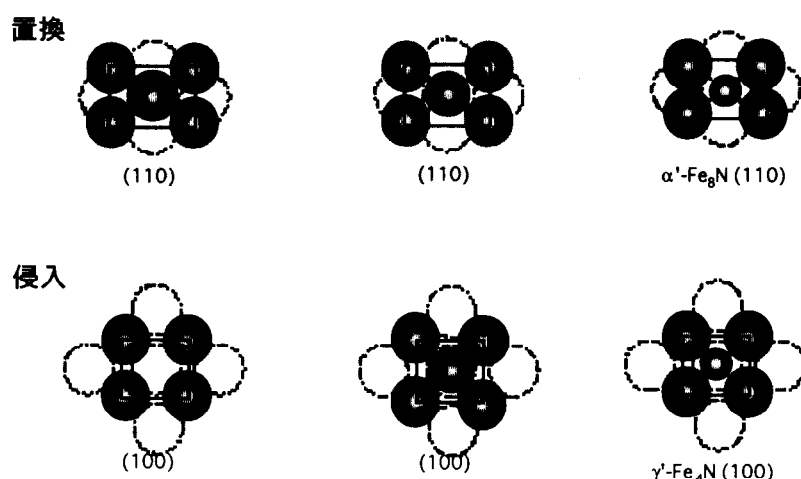


図 7. 2 Fe 膜中への N 原子の置換と侵入の関係

## 7. 2 窒化鉄薄膜

まず、反応性スパッタによって作製する窒化鉄(Fe-N)の2元系の状態図を、図7. 3に示す。Feは低温でbcc構造の $\alpha$ 相であるが、これに侵入型の固溶元素としての窒素が入ると、オーステナイト格子中の8面体格子間位置を占める構造をもつ傾向がある。そのため、表7. 2に示すように、Fe-Nは膜中の窒素濃度に対応して、Feの $\alpha$ と $\gamma$ 相から、窒素濃度が高くなるにしたがって、Fe-Nの $\alpha'$ 、 $\gamma'$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ などの相に変化することが知られている。

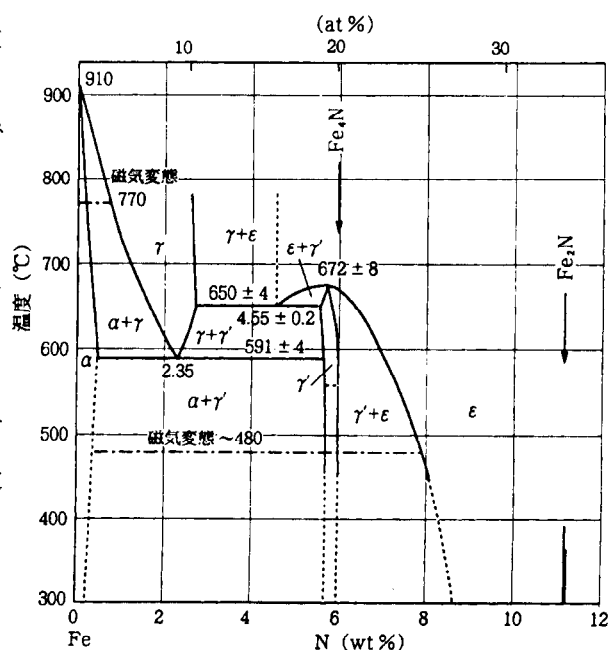


图 7.3 Fe-N 平衡状态图<sup>[1]</sup>

表 7. 1 Fe-N 状態図の凝縮相における相変化<sup>[2]</sup>

| 反 応                                                                                       | 各平衡相の組成<br>(at % N) |       |      | 温 度<br>(°C) | 反応のタイプ  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|------|-------------|---------|
| $\alpha\text{Fe}(\text{para}) \rightleftharpoons \alpha\text{Fe}(\text{ferro})$           |                     | 0     |      | 770         | キュリー点   |
| $\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe}$                                      |                     | 0     |      | 912         | 同素      |
| $\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$                                      |                     | 0     |      | 1394        | 同素      |
| $\text{L} \rightleftharpoons \delta\text{Fe}$                                             |                     | 0     |      | 1538        | 熔融      |
| $\epsilon \rightleftharpoons \text{Fe}_4\text{N}$                                         |                     | 19.5  |      | 680         | 相合      |
| $\epsilon \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{N}(\text{a})$                               |                     | ~33.3 |      | $\geq 480$  | 相合?     |
| $\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_4\text{N}$                | 8.8                 | 0.40  | 19.3 | 592         | 共析      |
| $\epsilon \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_4\text{N}$                       | 15.9                | 10.3  | 19.3 | 650         | 共析      |
| $\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_{16}\text{N}_2(\text{b})$ | ...                 | ...   | ...  | ...         | 共析?     |
| $\text{L} + \delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}(\text{a})$                 | ~11                 | ~3.5  | ~6   | ~1495       | 包晶?     |
| $\text{L} + \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{N}(\text{a})$                              | ...                 | ...   | ...  | ...         | 包晶または共晶 |

(a) 認められず、概念的に可能。

(b) 認められず、概念的に準安定相として可能。

表 7. 2 Fe-N 結晶構造のデータ<sup>[3]</sup>

| 相                               | 組成範囲<br>(at % N) | Pearson<br>シンボル | 空間群                      | 結晶構造 | 典型例                       |
|---------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------|------|---------------------------|
| 安定相 (0.1 MPa)                   |                  |                 |                          |      |                           |
| $\alpha\text{Fe}$               | 0 ~ 0.4          | cI2             | Im3m                     | A2   | W                         |
| $\delta\text{Fe}$               | 0 ~ 3.5          | cI2             | Im3m                     | A2   | W                         |
| $\gamma\text{Fe}$               | 0 ~ 10.3         | cF4             | Fm3m                     | A1   | Cu                        |
| $\text{Fe}_4\text{N}$           | 19.3 ~ 20.0      | ...             | ...                      | L'1  | $\text{Fe}_4\text{N}$     |
| $\epsilon$                      | 約 15 ~ 約 33      | hP3             | $\text{P6}_3/\text{mmc}$ | L'3  | " $\text{Fe}_2\text{N}$ " |
| $\text{Fe}_2\text{N}(\text{a})$ | 約 33.2           | ...             | ...                      | ...  | ...                       |
| $\text{FeN}_6$                  | 約 86             | ...             | ...                      | ...  | ...                       |
| $\text{FeN}_8$                  | 約 90             | ...             | ...                      | ...  | ...                       |
| その他                             | ...              | ...             | ...                      | ...  | ...                       |
| $\epsilon\text{Fe}(\text{b})$   | 0 ~ ?            | hP2             | $\text{P6}_3/\text{mmc}$ | A3   | Mg                        |
| マルテンサイト                         | 0 ~ 2.7          | cI2             | Im3m                     | A2   | W                         |
|                                 | 2.7 ~ 9.5 (c)    | ...             | ...                      | L'2  | マルテンサイト                   |
| $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$      | 約 11.1 (c)       | ...             | I4/mmm                   | ...  | ...                       |

(a) 斜方晶 (b) 13GPa以上の圧力で安定

(c) 体心正方格子

そして図 7. 3 から、Fe-N は、約 600°C の温度を境界として、窒素濃度が 20 at.% 以下の範囲で、 $\alpha$  と  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  相に、また、20~25 at.% 以下の範囲で、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  と  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  相が現れる性質を持っていることがわかる。したがって、Fe-N 薄膜を作製する場合、膜の温度条件は、その相を決定する非常に重要なパラメータとなる。

このような性質をもつ Fe-N は、薄膜磁性材料として、次に示す経過を経て発展してきた。まず最初に、窒素ガス雰囲気中で Fe を蒸着して作製された膜<sup>[4]</sup>が、純鉄を凌ぐ非常に大きな飽和磁化を示すことが示され、その後、エピタキシャルの技術を用いた MBE 法にて、純鉄の 21.5kG に対して、約 28kG の巨大飽和磁化を示す準安定相の  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ <sup>[5][6]</sup> が再現性よく合成されるようになり、その物性が詳細に調べられるようになった。それ以降、その MBE 法他に、イオン注入<sup>[7]</sup>、対向ターゲット式スパッタ<sup>[8]</sup> など様々な膜の作製方法によって、研究

が進められてきた。

それらの結果を、巨大磁化を示す Fe-N 膜についてまとめると、当初、Fe-N 薄膜における巨大飽和磁化を示す相は、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  によるものと考えられてきたが、それに類似した構造をもつ bct 構造の同じ約 11 at.% の窒素濃度の  $\alpha'\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  martensite 薄膜も、その飽和磁化は as-depo 状態で、約 24kG と純鉄より大きく、アニール後に、結晶の規則性が増し  $\alpha''$  相に変化し、それは約 28kG まで増加することが示されている。<sup>[9]</sup> その原因として、MBE で作製されるわずかに格子を歪ませた  $\gamma\text{-Fe}$  膜も、大きな強磁性を示すことから<sup>[9]</sup>、その  $\alpha''$  と  $\alpha'$  相の膜においても、Fe の間の N が、Fe の格子をわずかに歪ませることで、このような巨大な飽和磁化を示すと考えられている。

次に、図 7. 4 に Fe-N の各相の結晶構造を示す。これらの中で、最も巨大な飽和磁化を示す Fe-N は、準安定窒化物である  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  であり、(a) に示すような体心正方晶構造をもつことが K. H. Jack<sup>[10]</sup> によって示されている。次に大きな飽和磁化を示す相は、(b) の  $\alpha'\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  martensite で、それも鉄より大きな飽和磁化をもつ。一方、(c) と (d) の  $\gamma$ 、 $\epsilon$  相の飽和磁化は、鉄よりも小さく、それぞれ 18 と 15 kG の値である。したがって、巨大な飽和磁化を示す Fe-N 薄膜を作製するためには、 $\alpha''$  あるいは  $\alpha'$  相の膜を作製することが必要になる。

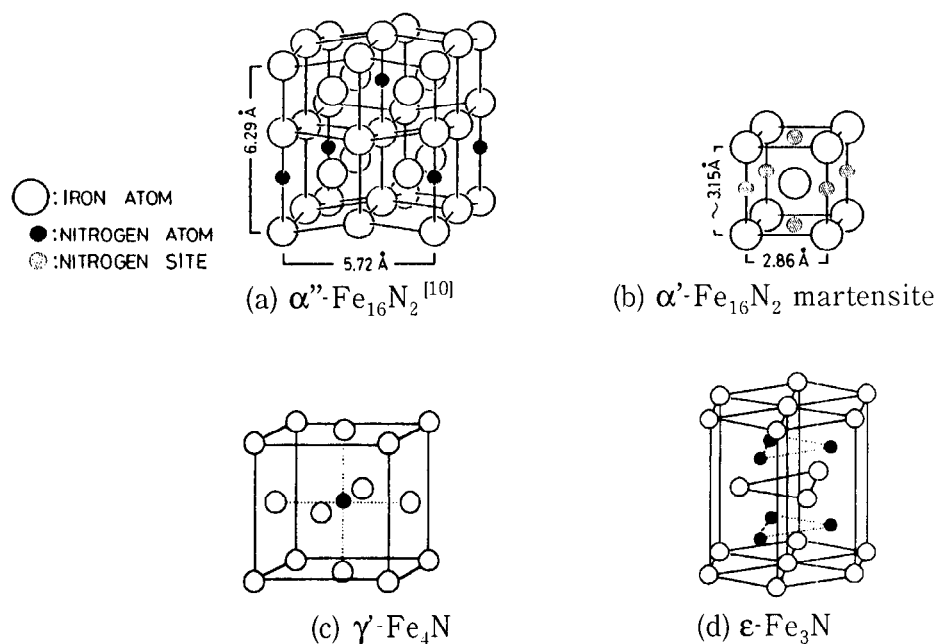


図 7. 4  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の結晶構造

一方、その  $\alpha'$  相は 150~200℃ で、 $\alpha''$  相に変化し、さらに、 $\alpha''$  相は 200~360℃ で  $\alpha\text{-Fe}$  と  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  の相に分解する<sup>[9]</sup> ことも示されているため、鉄の値より大きな飽和磁化をもつ Fe-N 薄膜を作製するためには、低い基板温度の条件が不可欠である。



以上の結果を、飽和磁化と Fe 原子磁気モーメントについてまとめたものを、図 7. 5 に示す。<sup>[11]</sup> この図では、Fe-N 膜の窒素濃度が、約 11at.% のときに、Fe の原子磁気モーメントが最大になることが示されている。

次に、これまでに調べられた金属合金磁性体の磁気モーメントを集約し、合金組成あるいは電子数に対して示したスレータポーリング曲線を、図 7. 6 に示す。<sup>[12]</sup> その中で、大きな飽和磁化を示す材料として、Fe-Co 系合金が有名である。それは Co 濃度が 35 at.% のときに、最大の 25 kG の値をもつものが得られるが、Co は資源的にも少なく高価である。一方、これとは別の系である  $\alpha'$  相の  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  膜は、Fe-Co 系合金よりも、大きな飽和磁化を示し、資源的にも豊富であるために、工業化に非常に有望な材料である。

一方、図 7. 7 は、Fe 系軟磁性材料を含む合金系に他の元素を添加した場合の飽和磁化変化を示したものである。<sup>[12]</sup> この場合、Fe-Co 系を除き、飽和磁化の値は、Fe に他の元素を加えると減少する傾向があるが、窒素を加える  $\alpha'$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の飽和磁化  $M_s$  の値は、2200 G と他の合金に比べて、非常に大きな値を示す。この巨大な磁気モーメントを示す窒化鉄の発見以来、強磁性金属中の N、あるいは、C などの非磁性非金属元素の役割が注目されるようになった。

そこで、この巨大飽和磁化を示す原因を明らかにするために、佐久間<sup>[13]</sup> によって、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、及び、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の電子構造が検討され、その電子論的観点から、N の効果が、系統的に調べられた。

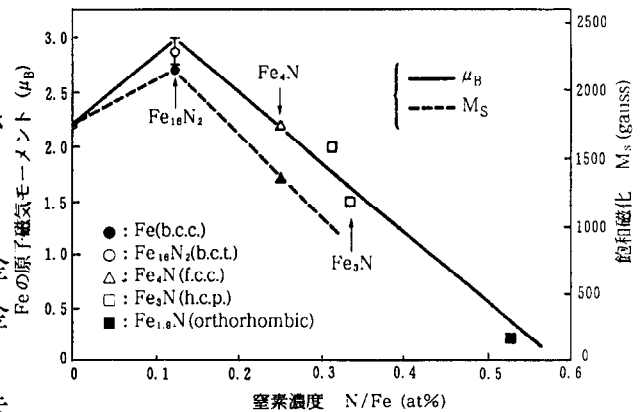


図 7. 5 組成と磁気モーメント

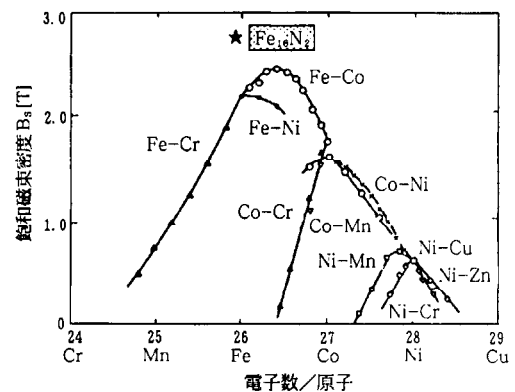


図 7. 6 スレータポーリング曲線

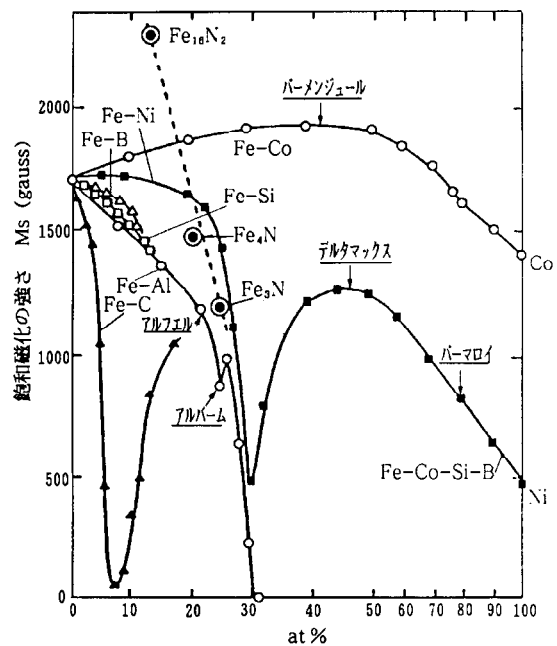


図 7. 7 Fe 系軟磁性材料を含む合金系の飽和磁化の組成による変化

その計算結果を、表 7. 3 の各窒化物での各原子球内で、見積もった軌道内の電子数と磁気モーメントの関係で示す。また、図 7. 8 に、計算で得られた各窒化物について、Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントを、これまでに得られた測定値と比較して示してある。Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 以外は、磁気モーメントの値は計算したものと測定したものの一致は、良いが、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> では、大きな違いを示している。

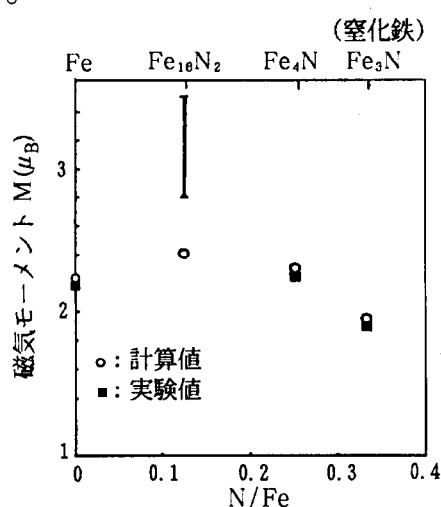


図 7. 8 平均の磁気モーメント<sup>[8]</sup>

表 7. 3 原子球内で見積もった軌道  
原子内の電子数と磁気モーメント

| 化学式                             | サイト    | 電子軌道 | n ↑  | n ↓  | n ↑ + n ↓ | m (μ <sub>B</sub> ) |
|---------------------------------|--------|------|------|------|-----------|---------------------|
| Fe <sub>3</sub> N               | Fe     | 3d   | 4.37 | 2.40 | 6.77      | 1.94                |
|                                 |        | 4s   | 0.29 | 0.30 | 0.59      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.48 | 0.51 | 0.99      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.14 | 3.21 | 8.35      |                     |
|                                 | N      | 2s   | 0.57 | 0.57 | 1.14      | -0.08               |
|                                 |        | 2p   | 1.34 | 1.42 | 2.76      |                     |
|                                 |        | 合計   | 1.89 | 1.99 | 3.90      |                     |
| Fe <sub>4</sub> N               | Fe I   | 3d   | 4.77 | 1.66 | 6.42      | 3.07                |
|                                 |        | 4s   | 0.29 | 0.30 | 0.60      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.36 | 0.39 | 0.76      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.42 | 2.35 | 7.78      |                     |
|                                 | Fe II  | 3d   | 4.43 | 2.37 | 6.80      | 2.03                |
|                                 |        | 4s   | 0.30 | 0.31 | 0.61      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.49 | 0.51 | 1.00      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.22 | 3.19 | 8.41      |                     |
|                                 | N      | 2s   | 0.56 | 0.57 | 1.13      | -0.01               |
|                                 |        | 2p   | 1.39 | 1.40 | 2.79      |                     |
|                                 |        | 合計   | 1.95 | 1.97 | 3.92      |                     |
| Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | Fe I   | 3d   | 4.44 | 2.14 | 6.58      | 2.27                |
|                                 |        | 4s   | 0.33 | 0.33 | 0.66      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.44 | 0.48 | 0.93      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.21 | 2.95 | 8.17      |                     |
|                                 | Fe II  | 3d   | 4.46 | 2.18 | 6.64      | 2.25                |
|                                 |        | 4s   | 0.32 | 0.32 | 0.64      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.43 | 0.46 | 0.90      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.21 | 2.96 | 8.18      |                     |
|                                 | Fe III | 3d   | 4.68 | 1.81 | 6.49      | 2.83                |
|                                 |        | 4s   | 0.31 | 0.32 | 0.63      |                     |
|                                 |        | 4p   | 0.37 | 0.41 | 0.78      |                     |
|                                 |        | 合計   | 5.36 | 2.54 | 7.90      |                     |
|                                 | N      | 2s   | 0.61 | 0.62 | 1.23      | -0.07               |
|                                 |        | 2p   | 1.41 | 1.48 | 2.89      |                     |
|                                 |        | 合計   | 2.02 | 2.10 | 4.12      |                     |

このように Fe-N は、巨大な飽和磁化を示す材料として非常に有望であることがわかった。以上の Fe-N の特性から、巨大な飽和磁化を示す相の Fe-N 薄膜を作製するためには、窒素濃度を 11 at.% 付近に制御できるとともに、低い基板温度での膜の作製が可能な方法が、有効であると考えられる。そのとき、MBE で、MgO などの基板を利用するエピタキシャルな膜堆積の方法もあるが、それは、コストやデバイスとしての応用を図るときに、問題が発生する。一方、磁性薄膜の作製方法として、スパッタ法が有効であるが、その方法の 1 つであるプラズマスパッタ法においては、基板がプラズマに曝されることや、高エネルギーの反跳イオンの影響もあって、厳密に、巨大な飽和磁化を示す Fe-N 薄膜の作製に必要な条件を調べることはできない。それに対して、イオンビームスパッタ法においては、プラズマ室と膜堆積室を別にする構造のため、プラズマスパッタに見られるプラズマによる基板への影響を無視でき、窒素が膜の組成と構造・特性に及ぼす影響を、厳密に調べることができる。そのため、反応性スパッタにおけるその窒素の役割を、明確に示すことができる。さらに、デュアル

イオンビームスパッタ法を用いることで、基板に飛来する窒素のエネルギーと数量の条件を、自由に制御することが可能なために、巨大な飽和磁化を示す Fe-N 薄膜の作製に必要な条件を、より詳細に調べることができると考えられる。

そこで、本研究では、その特徴をもつイオンビームスパッタ法において、窒素ガスを導入することで、基板に飛来する窒素の数量を制御して、アモルファスのガラス基板上に、膜を作製する。さらに、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、一定の窒素密度で、基板を衝撃しながら、そのエネルギーを変えて膜を作製する。そして、それらの結果から、基板に飛来する窒素のエネルギーと数量が、作製される Fe-N 薄膜の組成と構造・特性に及ぼす影響と反応性スパッタ法の機構及び巨大飽和磁化を示す Fe-N 薄膜の作製条件を明らかにする。

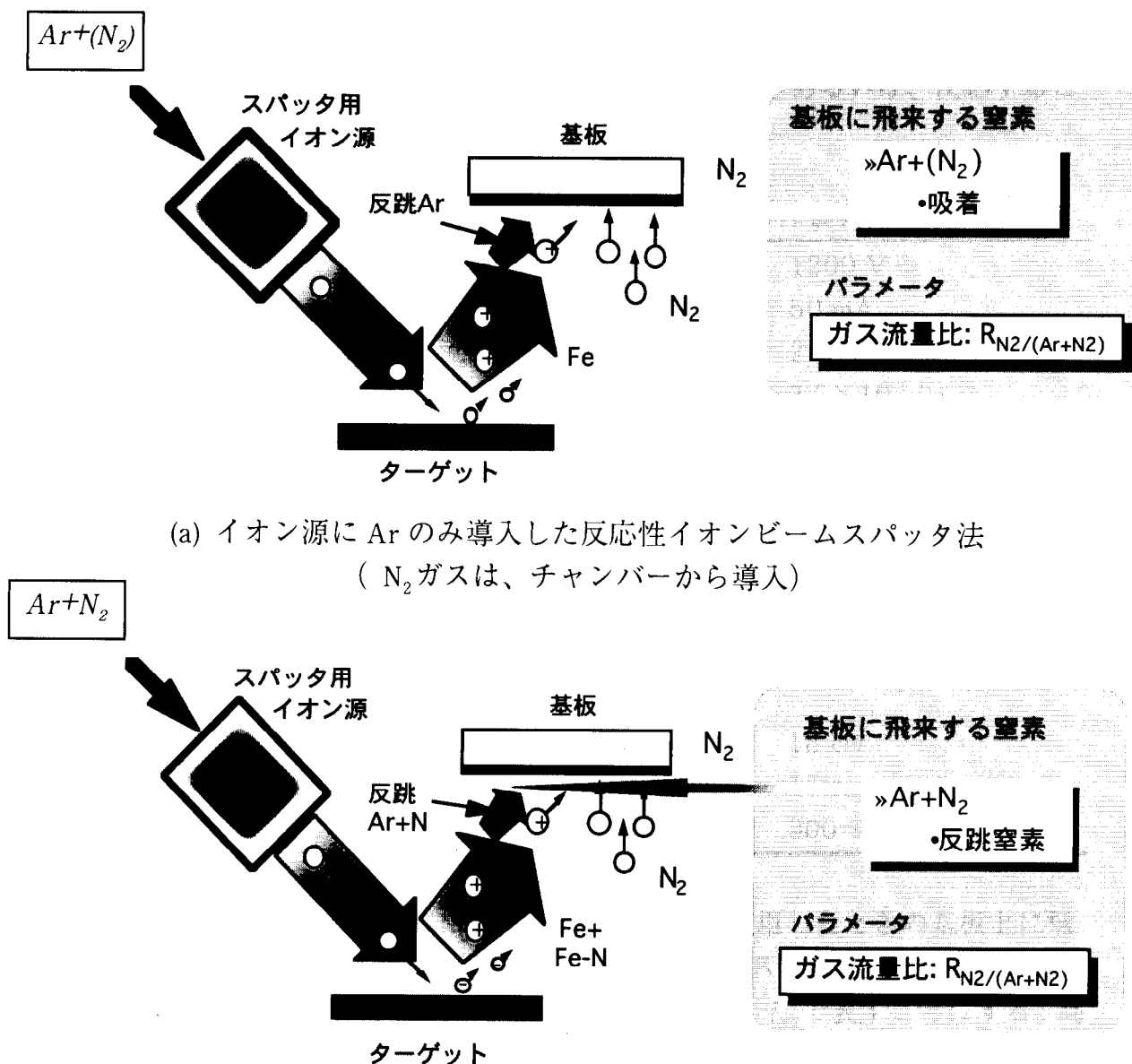
### 7. 3 窒素ガス導入方法による膜の組成と構造・特性の変化

まず、5 と 6 章の結果から、イオンビームスパッタ法にて、純鉄の飽和磁化である 21.5 kG の値を示す膜が作製できる条件をベースに、スパッタ用イオン源のプラズマ室と別の場所（本実験では、動作させないアシストイオン源のガス導入口）から、窒素ガスを導入する反応性イオンビームスパッタ法と、スパッタ用イオン源のプラズマ室に、スパッタガスとして Ar に  $N_2$  を添加する反応性イオンスパッタ法を用いて、Fe-N 薄膜を作製し、その構造と特性について、詳細に調べる。

本実験で、使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源と基板の配置の概略図を、図 7. 9 に示す。ターゲットには、純度 99.9% の鉄を使用し、その面の中心からの法線とイオンビームのなす角度を  $45^\circ$  に設定し、スパッタを行った。(a) は、スパッタ用イオン源に、スパッタガスとして Ar のみ導入し、 $N_2$  は別のポートから導入する方法、(b) は、スパッタ用イオン源に、スパッタガスとして Ar と  $N_2$  の混合ガスを導入する方法を示してある。また、各図中には、基板に飛来する粒子の概略と本研究で使用した膜作製のパラメータを示してある。

これ以降、(a) の場合を  $Ar+(N_2)$ 、(b) の場合を  $Ar+N_2$  と記述することにする。 $Ar+(N_2)$  は、低エネルギーの窒素ガスの吸着によって、膜表面で反応が進みながら、膜が堆積していくが、 $Ar+N_2$  は、それに加えて、高いエネルギーをもつ反跳窒素とターゲットで生成される Fe 原子や Fe-N 分子などが、基板上に飛来しながら膜が堆積していく。

上記 2 種類の方法で、表 7. 4 に示す実験方法により、膜を作製した。両方とも基板は、パイレックスガラスを使用し、スパッタ粒子が  $45^\circ$  の入射角で、その基板に到達するように配置した。導入ガスは、純度 99.9995 の Ar ガスと  $N_2$  ガスを使用した。チャンバーは、残留ガス圧力が  $6 \times 10^{-5}$  Pa になるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源に、Ar ガスを 2 sccm 導入し、Ar ガス分圧は 3.5 mPa に設定した。



(a) イオン源に Ar のみ導入した反応性イオンビームスパッタ法  
( N<sub>2</sub>ガスは、チャンバーから導入)

(b) イオン源に Ar と N<sub>2</sub>の混合ガスを導入した反応性イオンビームスパッタ法

図7. 9 反応性イオンビームスパッタ法の基板に飛来する粒子

そのときのスパッタ条件は、イオンビームスパッタ法にて、緻密な構造を示し、最も優れた軟磁気特性の Fe 膜が作製できた条件のスパッタ電圧  $V_s$  が 1200 V、引出し電流  $I_s$  が 50 mA に、スパッタ用イオン源を設定した。

一方、N<sub>2</sub>ガスに関しては、(a)はスパッタ用イオン源に、(b)は真空チャンバーに、それぞれ 0.25～32 sccm の流量の範囲で、ガスを導入した。そのときの、N<sub>2</sub>ガス分圧は  $0.6 \sim 40 \times 10^2$  Pa の範囲に変化した。そのため、Fe 原子の N<sub>2</sub>に対する平均自由行程は、0.17～11 m の範囲で、大きく変化した。ガス流量が最大

の 32 sccm のときの平均自由行程は、基板ターゲット間距離の 15 cm に近い値になるが、それ以外ときには、その平均自由行程の方が大きいために、ターゲットで発生するスパッタ原子は、途中、N<sub>2</sub>分子と散乱、あるいは、反応することなく、基板に到達していると考えてよい。

表 7. 4 イオンビームスパッタによる作製条件

|                                      |                                                      |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------|
| イオン加速電圧 $V_s$ :                      | 1200 V                                               |
| イオン引き出し電流 $I_s$ :                    | 50 mA                                                |
| 導入ガス Ar 流量 $F_{Ar}$ :                | 2 sccm                                               |
| Ar ガス分圧:                             | $3.5 \times 10^{-3}$ Pa                              |
| N <sub>2</sub> ガス流量 $F_{N_2}$ :      | 0.25 ~ 32 sccm                                       |
| N <sub>2</sub> ガス分圧:                 | $6.0 \times 10^{-4}$<br>$\sim 4.0 \times 10^{-2}$ Pa |
| Fe 原子の N <sub>2</sub> に対する<br>平均自由行程 | 11 ~ 0.17 m                                          |
| イオンビーム引き出し口径:                        | 2.5 cm                                               |
| イオン源引き出しグリッドと<br>ターゲット面の中心間距離:       | 18 cm                                                |
| ターゲット面の中心と基板距離:                      | 15 cm                                                |
| 膜厚:                                  | 300 ~ 400 nm                                         |

次に、図 7. 9 (b) の Ar に N<sub>2</sub> を加えた混合ガスを使用したときの基板上に飛来する粒子の到達比について考察する。Ar と N<sub>2</sub> のガス流量を、それぞれ  $F_{Ar}$  と  $F_{N_2}$ 、各ガスに対する電子衝突による電離効率を、 $I_{Ar}$  と  $I_{N_2}$  で表すことにする。高速電子の衝突による N<sub>2</sub> の電離状態は、(7-1) 式で表される。その衝突の結果、一部が N<sup>+</sup> イオンに、その他大部分は N<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンになることが知られ、その割合を示す  $x$  の値は約 89 % になることが示されている。<sup>[14]</sup>

$$N_2 \Rightarrow xN_2^+ + (1-x)N^+ \quad (7-1)$$

ここで、各原子のスパッタ率を  $S$  で表せば、ターゲット面においては、Ar によるスパッタと、N と N<sub>2</sub> によるスパッタが考えられる。それぞれのスパッタ率を  $S_{Ar}$ 、 $S_N$  と  $S_{N_2}$  で表せば、全スパッタ原子は、それぞれのイオンに対するスパッタ現象の総和である次式で、与えられる。

$$I_{Ar}S_{Ar}F_{Ar} + I_{N_2}(xS_{N_2} + (1-x)S_N)F_{N_2} \quad (7-2)$$

また、反応性のガスである窒素が、イオン化され、ターゲットに達する原子数は、その流量の  $2x+(1-x)$  倍、すなわち、 $(x+1)$  倍で与えられる。したがって、ターゲットから基板に到達しているスパッタ原子 1 個に対する反応性の N 原子の比である到達比  $R_A$  は、次式で概算できる。

$$R_A = \frac{(x+1)F_{N_2}}{I_{Ar}S_{Ar}F_{Ar} + I_{N_2}(xS_{N_2} + (1-x)S_N)F_{N_2}} \quad (7-3)$$

このとき、 $N_2^+$  は、ターゲット原子との衝突によって容易に、2 つの N 原子に解離すると考えると、その原子 1 個あたりのエネルギーは、加速電圧の  $1/2$  と考えればよいから、<sup>[14]</sup> イオン源の加速電圧を  $V_A$  とすると、平均の N 原子の平均加速電圧  $V_{NA}$  は、次式で与えられる。

$$V_{NA} = \frac{4-3x}{4-2x} V_A \quad (7-4)$$

この実験では、 $x$  の値は 89 % であるから、 $V_{NA}$  は、 $V_A$  の 0.6 倍の値になる。したがって、 $V_A$  が 1200 V では、 $V_{NA}$  は 720 V であるが、簡単のために 700 V に近似する。したがって、この加速電圧のときの反跳 N について計算すればよいことになる。

図 7. 10 に、その到達比  $R_A$  とガス流量比  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  の関係を示す。波線は、1 対 1 の直線を示している。 $N_2$  イオンの影響で  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が 0.6 以上の大きな領域で、 $R_A$  は波線より大きな曲線になっていることがわかる。

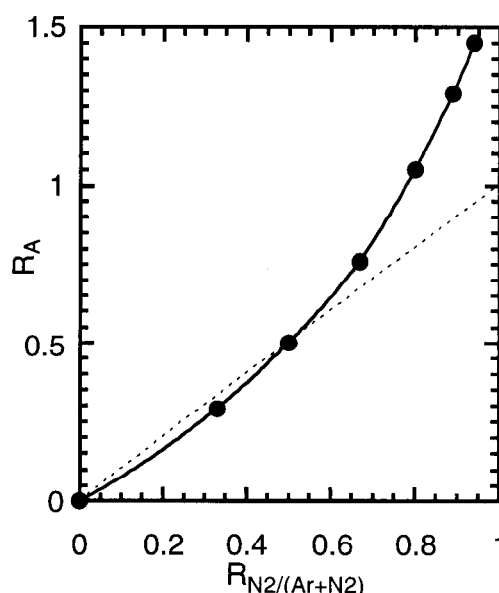


図 7. 10  $R_A$  と  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  の関係

今後、直接的なパラメータとしては、(7-3) 式の到達比の方が適していると考えられるが、その値には、窒素のスパッタ率など、多くの不確定な定数が含まれるので、本研究では、窒素ガス依存性として、単純な  $N_2$  のガス流量比をパラメータに採用することにする。

### 7. 3. 1 スパッタ粒子と反跳イオンのエネルギーと数量及び堆積速度

図 7. 11 に、本実験のイオン源、ターゲットと基板の位置関係と、N の加速

エネルギーが 700 eV の場合の、モンテカルロシミュレーションにより求められた(a)の反跳 N と(b)の Fe スパッタ原子のエネルギー分布を示す。この図では、本実験系で 10000 回行った計算をもとに、(a)N イオンと(b)Fe 原子を、1つの点として、イオンビームとターゲットの中心と基板の中心を通過する面に、示してある。

イオン源で加速された N イオンは、ターゲット表面で反射し、高いもので 600 eV 近いエネルギーをもった反跳 N となっていることがわかる。その反跳 N は、基板ホルダのある角度  $30 \sim 60^\circ$  付近で、非常に多く、その高いエネルギーをもって基板を衝撃している。それに対して、ターゲット上部では、反跳 N の数量やエネルギーは非常に少なく、基板が設置してある  $45^\circ$  近くの場所に比べて、その衝撃が非常に少ないことがわかる。したがって、基板位置によって膜の組成と特性のむらが発生することになる。一方、(b)に示す Fe スパッタ原子は、エネルギーも最高で 500 eV の高いものもあるが、全体的に均等に分布し、イオンビームの入射方向の影響も少ない。

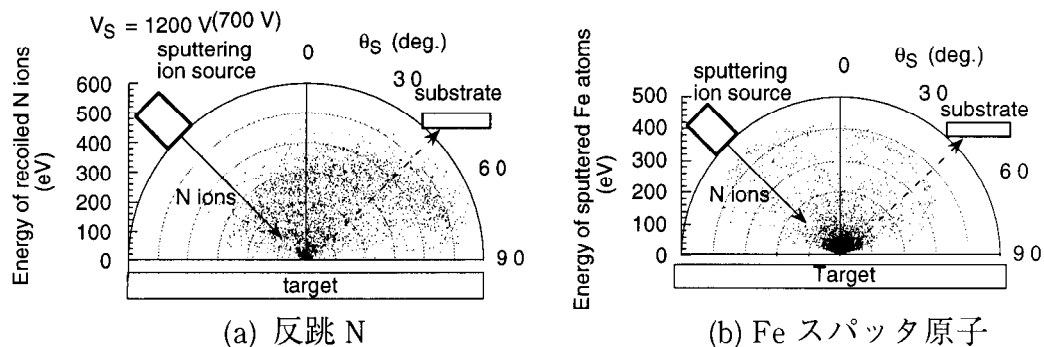


図 7. 1 1 反跳 N と Fe スパッタ原子のターゲットからの放出角度とエネルギーの分布

次に、これら粒子の角度依存性を、より詳細に検討するために、 $5^\circ$  から  $85^\circ$  までの  $\theta_s$  について  $\pm 5^\circ$  の範囲内で区切り、その領域に入る粒子の統計をとり、膜堆積粒子として考えられる反跳 N とスパッタ原子の平均エネルギーと基板上での到達比の角度依存性を求めた。

スパッタ原子の平均エネルギー  $E_{Fe}$  を、図 7. 1 2 に、反跳 N の平均エネルギー  $E_N$  と到達比  $R_A$  の基板角度  $\theta_s$  依存性を、図 7. 1 3 に示す。参考のために、スパッタガスとして Ar を用い、同じ電圧で加速する  $V_s$  を 1200 V にした場合のものも波線で示してある。

スパッタ原子に関して、 $E_{Fe}$  は  $\theta_s$  が増すにしたがって、高くなっていった。 $E_{Fe}$  は  $\theta_s$  が  $25^\circ$  以下の範囲では、15 eV 程度ではほぼ一定であるが、 $25^\circ$  を越えると急激に高くなる傾向を示した。この  $E_{Fe}$  は、 $\theta_s$  に対して Ar でスパッタした場合と同様な変化を示したが、全体的にスパッタ原子のエネルギーは小さくなって

いた。この原因としては、イオン源からの  $N_2^+$  のターゲット原子との衝突による N への解離によって、実効的な N イオンのエネルギーが減少することが挙げられる。

反跳 N に関しては、 $E_N$  は  $\theta_s$  が大きくなるにしたがって、120 から 400 eV まですべて単調に上昇した。そして、基板の設置してある位置では、250 eV の値を示した。一方、 $R_A$  は  $\theta_s$  が 5 から 25° の範囲内で、ほぼ一定の 0.1 の値であった。さらに、 $\theta_s$  が大きくなると、 $R_A$  は急激に大きくなり、基板の位置である 45° の  $\theta_s$  では、0.3 もの値を示した。この値はスパッタガスとして Ar を用いた場合よりも大きい。したがって、反応性ガスの質量数も、基板へ飛来する反跳 N の数量と密接に関連するため、反応性スパッタ法において、その値は、スパッタガスの質量数とともに、作製される膜の構造・特性を決定する重要な作製パラメータになることがわかる。

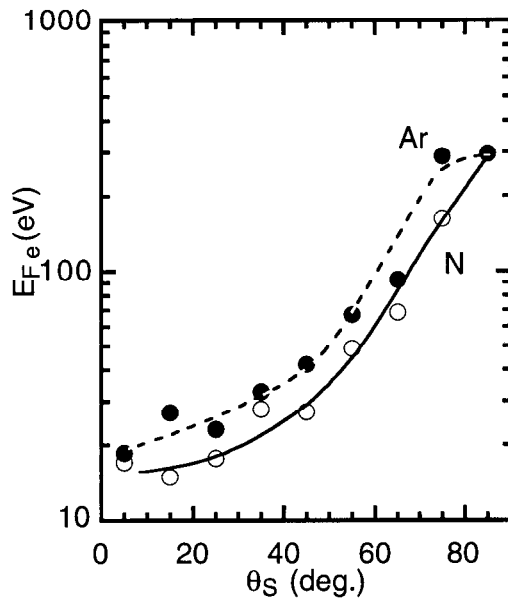


図 7. 12 スパッタ原子のエネルギー  $E_{Fe}$  の  $\theta_s$  依存性

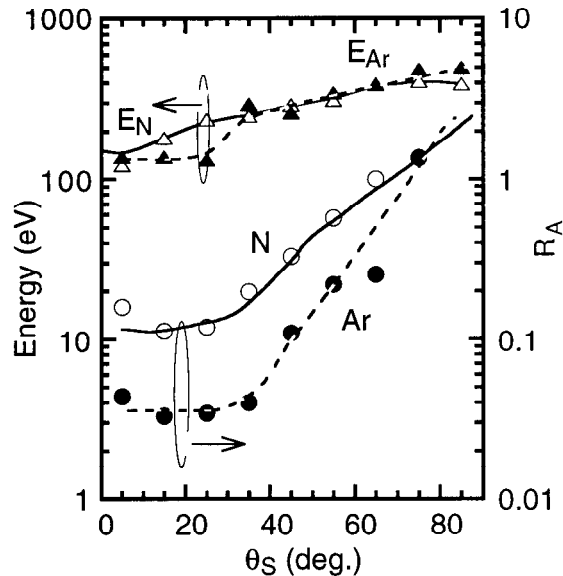


図 7. 13 反跳イオンのエネルギー値  $E_{Ar}$  と  $R_A$  の  $\theta_s$  依存性

このように、高い  $E_N$  と大きな  $R_A$  の条件を導く反跳 N は、膜の反応を促進させ、膜の組成と構造・特性に、大きな影響を与えられとされる。

次に、膜表面での反応について考察するが、一般に、図 7. 14 に示すように、化学反応を起こすためには、反応する物質に活性化エネルギーを超える大きさのエネルギーが必要で、そのエネルギーに達しないと反応は進まない。つまり、膜表面での窒化物を生成させるには、この大きさを超えるエネルギーが存在する必要がある。

この点に関して、ガスの吸着現象によるものは、エネルギー的に不十分である



と考えられるが、イオンビームスパッタ法のターゲット表面で発生する数百 eV の高いエネルギーの反跳 N や数十 eV のエネルギーをもつスパッタ原子は、反応を起こすために十分なエネルギーをもっていると考えられる、そのため、イオン源に、反応させるための窒素を導入することで、窒化反応が促進されると考えられる。

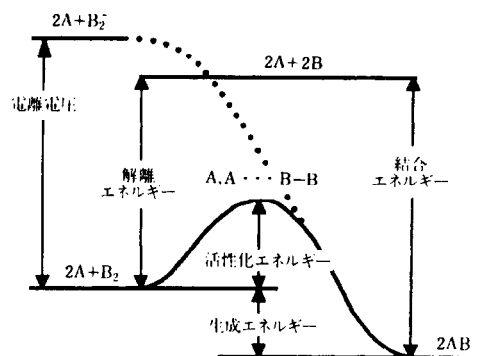


図 7. 1 4 反応機構の概略図

図 7. 1 5 に、堆積速度  $R_D$  のガス流量比  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  依存性を示す。黒丸 (●) は、イオン源にスパッタガスとして Ar ガスのみを導入し、 $N_2$  ガスは真空チャンバーの別ポートから導入した場合  $[Ar+(N_2)]$ 、白丸 (○) は、スパッタガスとして Ar と  $N_2$  の混合ガスを導入した場合  $[Ar+N_2]$  を示している。以下、この記号を用いて、それらの方法で作製される膜を表すことにする。

$Ar+(N_2)$  の場合は、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が小さいところで、 $R_D$  は一定の値を示すが、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が大きくなるにしたがって、徐々に減少しはじめた。

一方、 $Ar+N_2$  の場合には、 $R_D$  は  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  に比例して、減少していった。その減少量は、Ar ガスを 2 sccm 流したときの  $R_D$  の値から、Ar と同量の 2 sccm の窒素ガスを用いて膜を作製したときの  $R_D$  の値まで変化した。このことは、イオン源のプラズマ室内部では、導入したガス流量に依存せず一定の割合で、アルゴンと窒素のイオンが生成していることを示している。

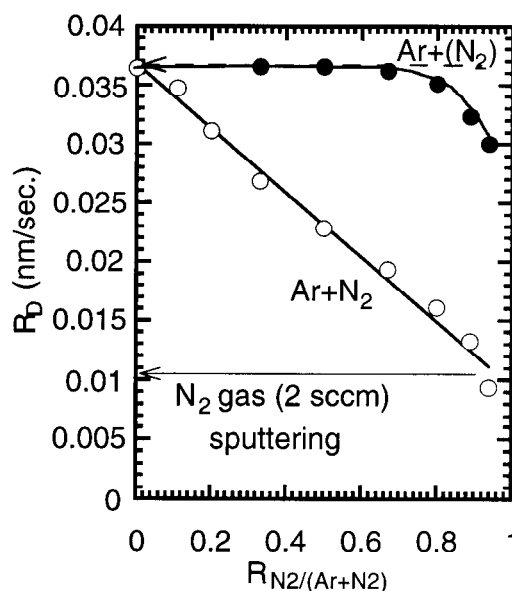


図 7. 1 5 堆積速度  $R_D$  のガス流量比  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  依存性

### 7. 3. 2 組成とケミカルシフト

負の電荷を持つ電子は、正の電荷を持つ原子核に、静電的に拘束されているために、この原子の近くに他の原子があると、それらの相互作用により電子の移動が生じ、原子単独の場合に比べて、静電力に差が発生する。ESCA(XPS)においては、この差が電子の結合エネルギーの差として現れ、ケミカルシフトが計測できる。そのときに測定される光電子スペクトルは、結合に直接寄与している電子の結合エネルギーに対応するものであり、それに関与するエネルギー準

位は一つだけになる。一方、光やX線などの電磁波によるスペクトルやオーグメント電子スペクトルは、少なくとも2つ以上の準位が関係しているので、原子の状態分析においては、光電子スペクトルの方が、それらよりも電子の状態変化を敏感に反映すると考えられる。実際の測定でも、EPMAなどの分析手法より、光電子を用いた測定の方が状態変化は計測しやすい。

このように光電子スペクトルを計測することで、膜の化学状態に関する多くの情報を得ることができる。しかしながら、結晶構造の差異に関しては、それほど敏感に、変化しない傾向がある。また、多くの元素において、その価数とケミカルシフトは密接な関係にあり、価数が増加すると、結合エネルギーはその値に比例して増加する場合が多い。したがって、Fe-N薄膜においても、Nの価数（組成）に応じて、その結合エネルギーの差であるケミカルシフトも、大きくなる可能性がある。そこで、本研究では、作製したFe-N薄膜の組成と窒素の結合状態（結合エネルギー）を調べるために、ESCAによる測定を行った。

その測定において、窒素含有量は、 $\text{Fe}2p_{3/2}$  ピークと  $\text{N}2s_{1/2}$  ピークの積分強度、及び、それぞれの元素の光イオン化断面積と電子の平均自由行路の比から求めた。窒素濃度と結合エネルギーは、膜表面の酸化膜を2分間アルゴンイオンでエッチングした後、膜厚方向に一定となったピークプロファイルから求めた。

図7. 16に、ESCAのピークプロファイルにより求めたFe-N膜の窒素濃度  $C_N$  を示す。 $\text{Ar}+(\text{N}_2)$  の場合、 $C_N$  は  $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  に比例して、0から10 at.%まで大きくなった。一方、 $\text{Ar}+\text{N}_2$  の場合も、 $C_N$  は  $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  が増加するにしたがって、大きくなる傾向を示した。このときの  $C_N$  は、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  が最小の0.1でも、 $\text{Ar}+(\text{N}_2)$  の場合に比べて、16 at.%の大きな値を示していた。

図7. 17に、ESCAにより測定されたFe-N膜の  $\text{Fe}2p_{3/2}$  と  $\text{N}2s_{1/2}$  の結合エネルギーの  $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  に対する変化を示す。黒と白の丸(●、○)は、 $\text{Ar}+(\text{N}_2)$  の膜のFeとNのピーク位置、黒と白の四角(■、□)は、 $\text{Ar}+\text{N}_2$  の膜のFeとNのピーク位置を示している。

$\text{Ar}+(\text{N}_2)$  の場合は、 $\text{Fe}2p_{3/2}$  のピーク位置は、反応が進まないため、 $C_N$  の変化が小さい。そのため  $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  によらず、707.0 eVの値を示した。また、 $\text{N}2s_{1/2}$  のピーク位置に関しては、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  の増加とともに、少しずつ大きくなった。

一方、 $\text{Ar}+\text{N}_2$  の場合には、 $\text{Fe}2p_{3/2}$  のピーク位置は、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  が0.6までの範囲で、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  に比例して増加し、それ以上の  $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  で、一定の値を示した。また、 $\text{N}2s_{1/2}$  のピーク位置は、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  の増加とともに、少しずつ大きくなるが、 $R_{\text{N}2/(\text{Ar}+\text{N}2)}$  が0.3~0.8の範囲では、一定であった。

ここで、Fe-N薄膜のNの価数に着目して、このピーク位置の変化を調べると、 $\text{N}2s_{1/2}$  のピークは、 $\alpha\text{'-Fe}_8\text{N}$ 、 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 、 $\zeta\text{'-Fe}_2\text{N}$  とNの価数が偶数のときに、大きな変化が起き、 $\text{Fe}2p_{3/2}$  のピークは、 $\epsilon\text{'-Fe}_3\text{N}$  のNの価数が3の奇数のときに、変化が生じていた。

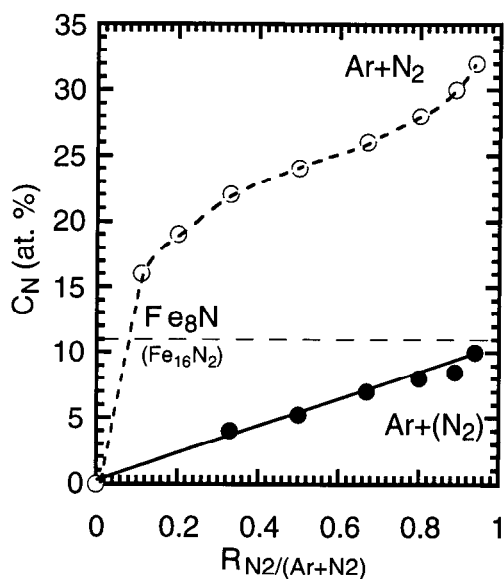


図 7. 16 作製された Fe-N 膜の  $C_N$  と  $R_{N2/(Ar+N2)}$  の関係

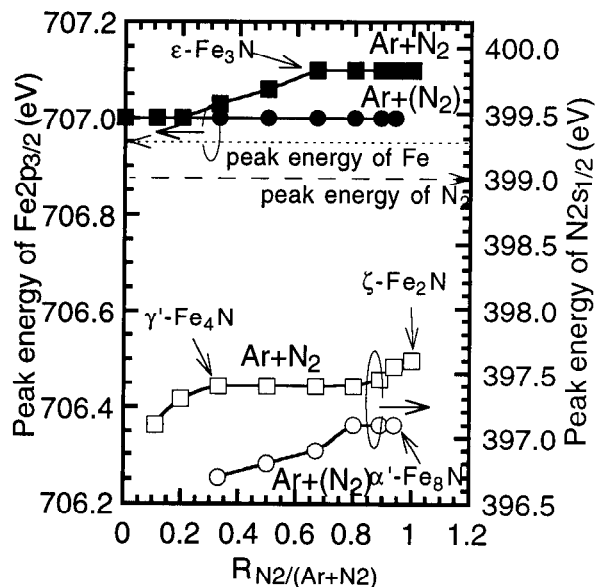


図 7. 17 Fe-N 膜の結合エネルギーの変化

### 7. 3. 3 モルフォロジー

図 7. 18 に、 $Ar+(N_2)$  の条件で、作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。スパッタ原子は、膜表面のものは、右斜め上から膜面に飛来している。一方、膜断面のものは、左斜め上から膜面に飛来している。

膜断面に関しては、どの膜も斜め入射による自己陰影効果の影響を受け、スパッタ原子の入射方向に対して垂直な方向に、細長い楕円形の粒界が観察されていた。この作製条件の範囲内では、大きな表面形態の変化は見られなかった。

一方、膜断面に関して、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.8 までの範囲で、鉄薄膜とほぼ同じ、膜を割ったときに発生する面内の応力によって、引き伸ばされた形態を示していたが、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が大きくなるにしたがって、その伸びは、小さくなる傾向があった。そして、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.94 まで大きくなると、直径が 20~30 nm の細かな粒界が観察されるようになった。このように、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.8 以上、つまり、 $C_N$  が 8 at.% 以上の膜から、膜断面の形態には、大きな変化が起こっていた。

図 7. 19 に、 $Ar+N_2$  の条件で、作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。この場合も、スパッタ原子の膜への入射方向は、前図と同じである。

膜断面に関しては、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.6 までの範囲で、 $Ar+(N_2)$  と同様に、斜め入射による自己陰影効果の影響を受けるために、スパッタ原子の入射方向に対して垂直な方向に、細長い楕円形の粒界を示していたが、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.94 になると、今度は、平行な方向に、長い粒界を示すようになった。また、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.33 のときに、膜表面の凹凸は非常に小さくなっていた。

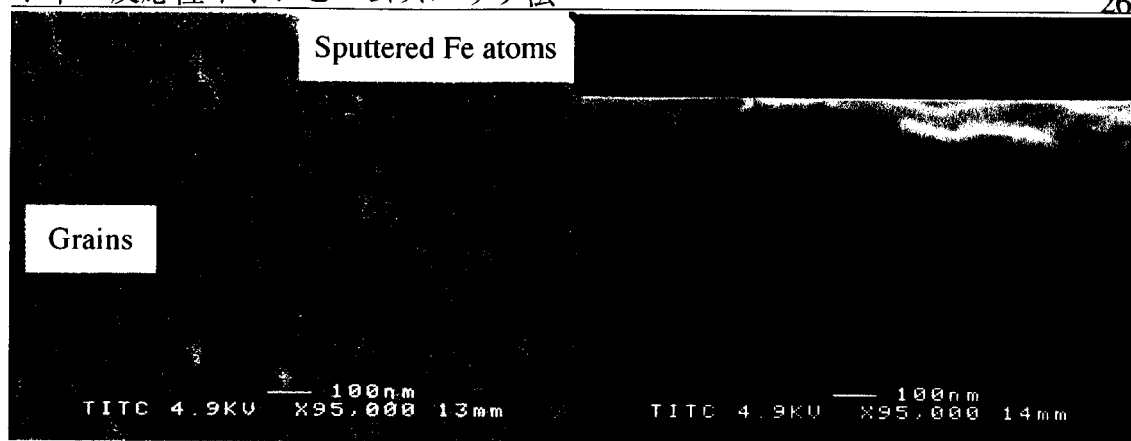
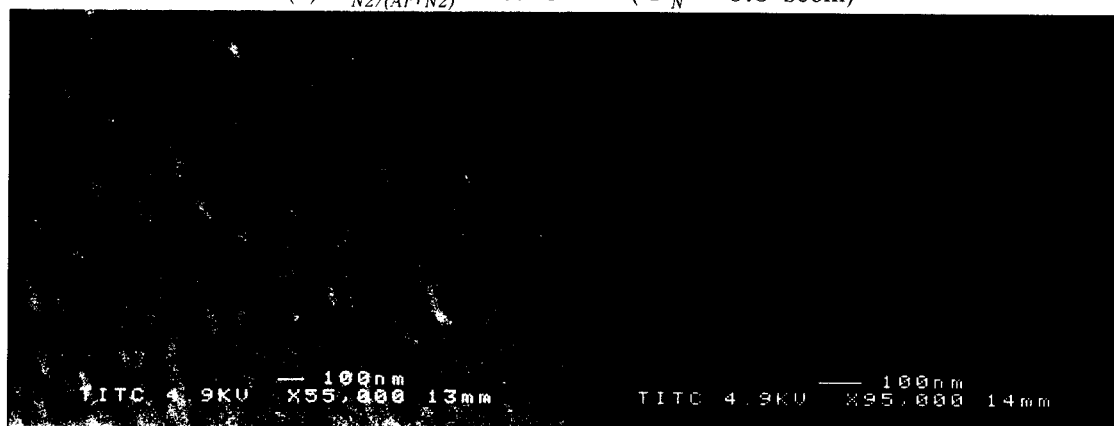
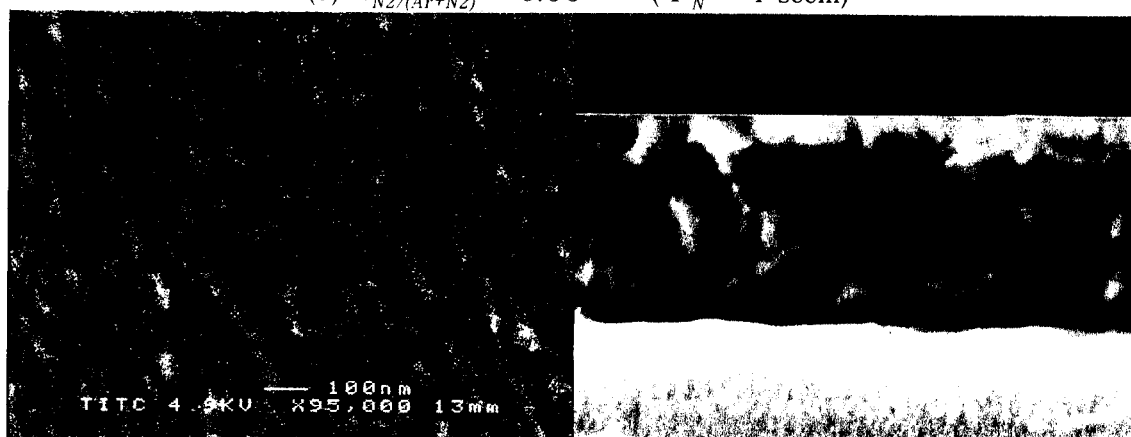
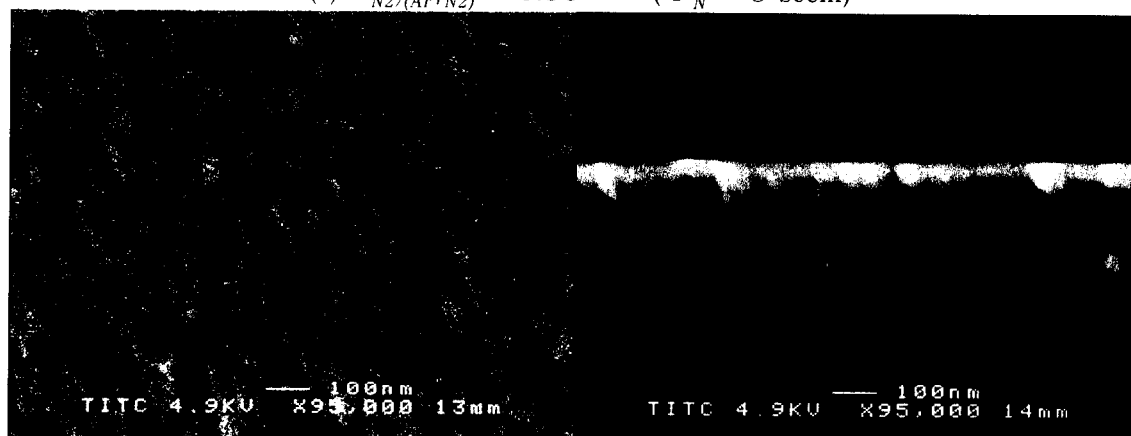
(a)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.20$  ( $F_N = 0.5$  sccm)(d)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.66$  ( $F_N = 4$  sccm)(c)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.80$  ( $F_N = 8$  sccm)(d)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.94$  ( $F_N = 32$  sccm)

図7. 18  $Ar+(N_2)$ の条件で作製した膜の膜表面（右側）と膜断面（左側）のSEM像

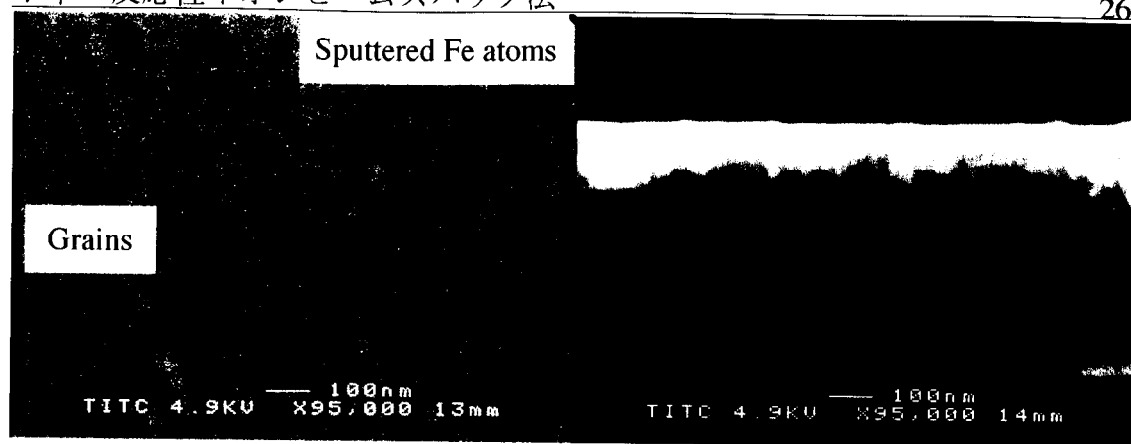
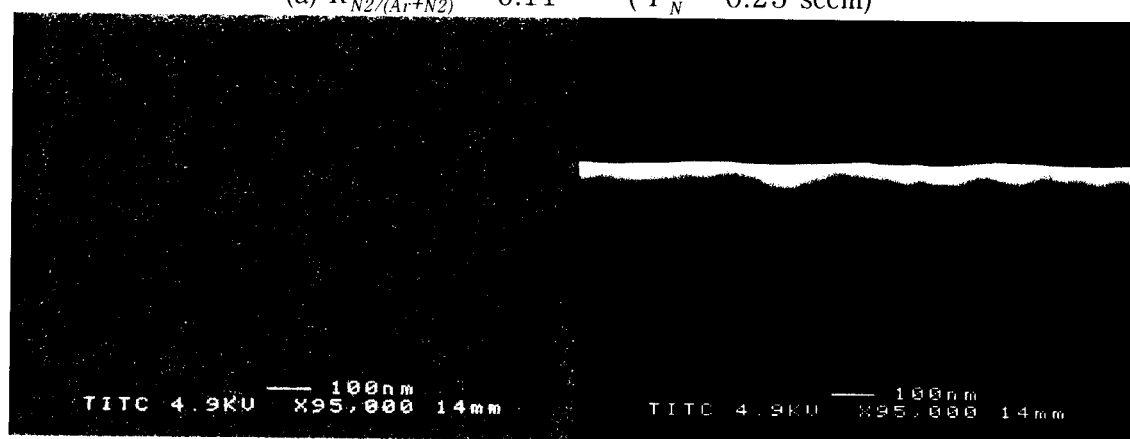
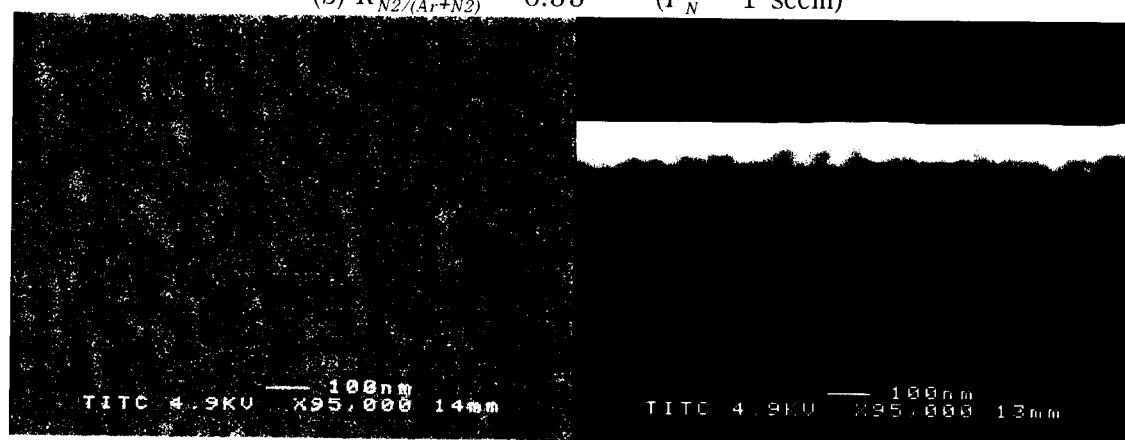
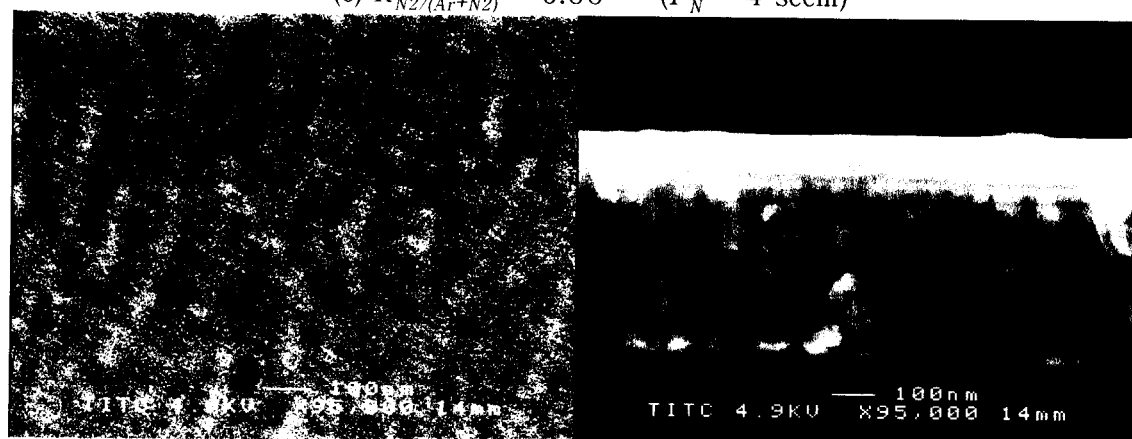
(a)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.11$  ( $F_N = 0.25$  sccm)(b)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.33$  ( $F_N = 1$  sccm)(c)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.66$  ( $F_N = 4$  sccm)(d)  $R_{N_2/(Ar+N_2)} = 0.94$  ( $F_N = 32$  sccm)

図 7. 19  $Ar+N_2$  の条件で作製した膜の膜表面 (右側) と膜断面 (左側) の SEM 像

一方、膜断面に関して、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が 0.66 の範囲まで、鉄薄膜に見られる構造は示さず、非常に細かな粒界が観察されていた。中でも、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が 0.33 のとき、膜断面は非常に滑らかになった。さらに  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が 0.94 と大きくなると、大きく明確な粒界が観察されるとともに、スパッタ原子が入射する方向に傾いた柱状の構造が現れてきた。このように  $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が 0.94 で、膜の表面と断面の構造が大きく変化するのには、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が大きくなるにしたがって、ターゲットから、約 300 eV の高いエネルギーをもつ反跳 N が、多量に飛来するために、その衝撃効果が強く現れたことが、原因と考えられる。すなわち、前節の熱スパイクの効果で述べたように、N は侵入型の原子であるから、このような高いエネルギーをもつ N が膜中に深く入り込み、その侵入軌道が、膜の結晶粒界の形態に影響を及ぼし、入射方向に傾いた柱状の構造が観察されるようになったと考えられる。

### 7. 3. 4 微細構造

図 7. 2 0 に、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  を変化させたときの X 線回折パターンを示す。 $Ar+(N_2)$  の膜を(a)に、 $Ar+N_2$  の膜を(b)に示す。

$Ar+(N_2)$  の条件で作製した膜には、 $\alpha$ -Fe の(110)面と(200)面に近い回折ピークが観測された。したがって、 $C_N$  が 0 ~ 10 at.% の範囲であることを考慮すると膜の構造は、 $\alpha$  相に、一部窒素原子が侵入した  $\alpha'$  相との混合状態になっていると考えられる。このとき、(200)面のピーク強度は、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$  が大きくなるにしたがって、小さくなっていった。

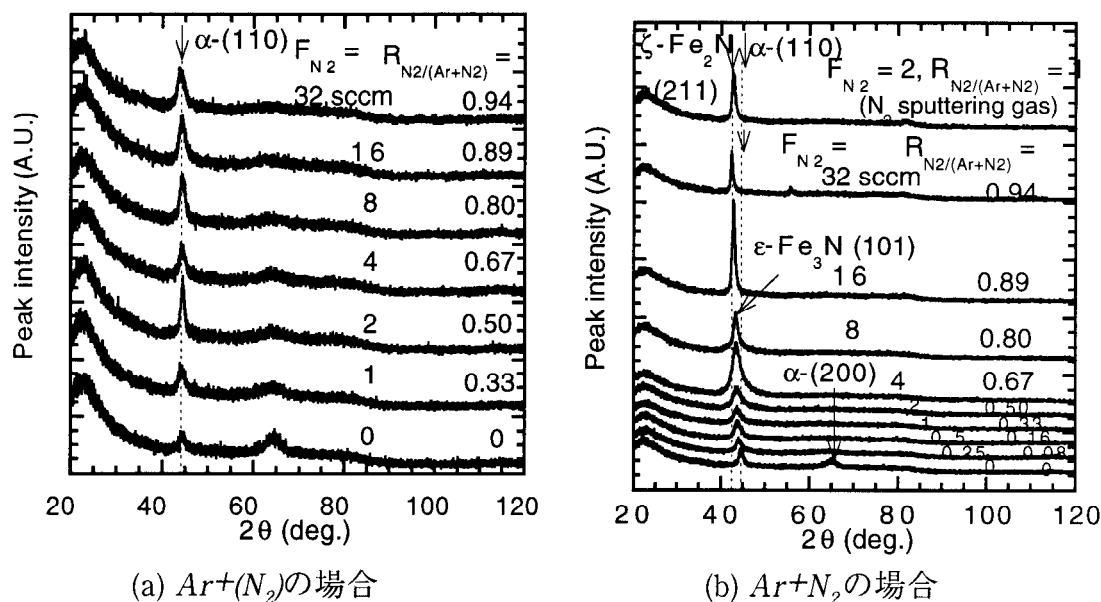


図 7. 2 0 作製された Fe-N 膜の X 線回折パターン

一方、 $Ar+N_2$ の条件で作製した膜では、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ によって、観測される回折ピークは大きく異なった。 $2\theta$ が $44.5^\circ$ の $\alpha$ 相の(110)面のピーク角度は、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が大きくなるにしたがって、徐々に低角側へ移動し、それは $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.8で $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.89で $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ のピーク位置まで移動した。したがって、 $Ar+N_2$ の条件で、作製する場合、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ を大きくすることで、 $\alpha$ から $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ の膜までのFe-N膜を、作製できることがわかった。

ここで、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.94のときには、スパッタ原子の平均自由行程が、ターゲット基板間の距離と非常に近くなるので、その影響を調べるために、この図中に、スパッタガスとしてArを含まず、純窒素ガス2 sccm ( $F_{N_2} = 2$ )のみを導入した場合のX線回折パターンも示してある。その結果、 $F_{N_2}$ が2の場合と $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.94の $F_{N_2}$ が32の場合は、ほぼ同じ回折パターンを示していた。そのため、膜堆積室のガス圧の影響は無いと考えられる。

この構造の変化を、詳細に検討するために、 $\alpha$ 相の(110)面の間隔 $d_{(110)}$ の変化を、図7. 21に示す。 $Ar+(N_2)$ の膜では、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.9以下の範囲で、 $d_{(110)}$ は0.204 nmの一定の値であった。それ以上の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ の範囲で、 $d_{(110)}$ は0.206 nmと大きくなっていった。

一方、 $Ar+N_2$ の膜では、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が大きくなるにしたがって、 $d_{(110)}$ は $C_N$ の値とともに、大きくなる傾向を示した。それが、急激に大きくなるころは、Fe-Nの組成がFeから $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ へ、あるいは、 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ から $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ へと、Nの価数が変わるところに対応していた。

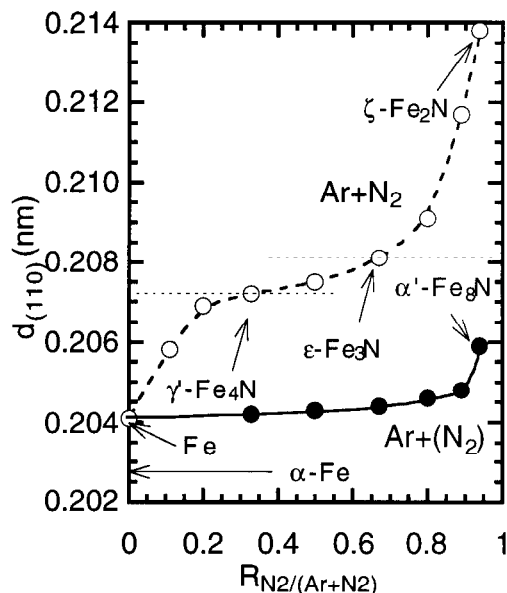


図7. 21  $\alpha$ 相の(110)面の間隔 $d_{(110)}$ の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ 依存性

図7. 22に、内部応力 $\sigma$ の $V_s$ 依存性を示す。 $\sigma$ は圧縮性の応力であったので、負の値とした。 $Ar+(N_2)$ の膜では、 $\sigma$ の大きさ $|\sigma|$ は、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.9以下の範囲で、0.14 GPaの一定値を示した。そして、それ以上の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ に範囲で、その値は0.10 GPaと小さくなっていった。

一方、 $Ar+N_2$ の膜では、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0~0.3の範囲で、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が大きくなると、 $|\sigma|$ は小さく、それ以降は、 $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が大きくなるにしたがって、 $|\sigma|$ は大きくなっていった。このように、 $\sigma$ は $d_{(110)}$ と同様に、Nの価数が変化する場所で、急激な変化を示した。これは、応力変化は、膜の構造や窒素の侵入位置の変化を、強く反映しているのかもしれないと考えられた。

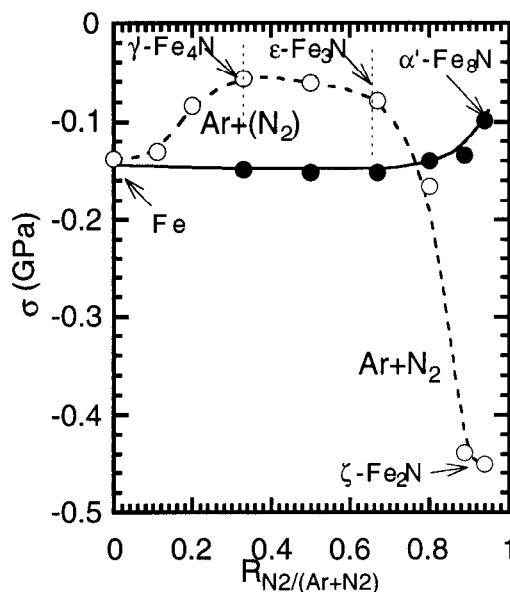


図7. 22  $\sigma$ の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ 依存性

### 7. 3. 5 電気特性

図7. 23に、電気抵抗率 $\rho$ の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ 依存性を示す。 $Ar+(N_2)$ の膜では、 $\rho$ は $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ が0.9以下の範囲で、 $35 \mu\Omega\text{cm}$ と一定の値を示した。そして、それ以上の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ に範囲で、 $50 \mu\Omega\text{cm}$ まで大きくなっていった。

一方、 $Ar+N_2$ の膜では、 $\rho$ は $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ に比例して、大きくなっていった。

このことから、 $\rho$ は、単純に膜の $C_N$ の値に関連していると考えられた。

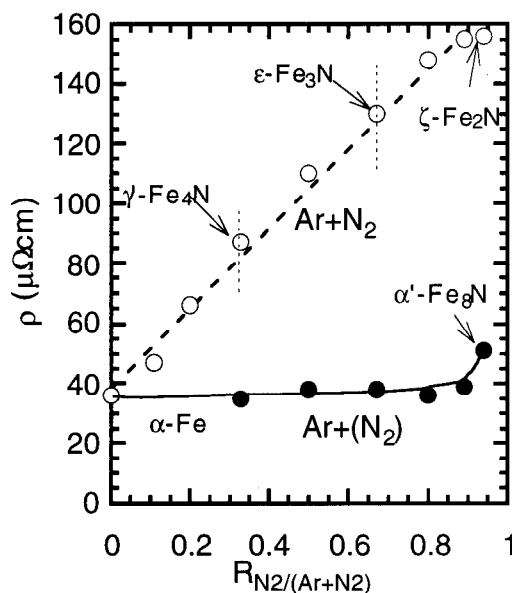


図7. 23  $\rho$ の $R_{N_2/(Ar+N_2)}$ 依存性



## 7.3.6 磁気特性

図7.24に、作製されたFe-N膜のB-Hループの $R_{N2/(Ar+N2)}$ による変化を示す。 $Ar+(N_2)$ の場合を(a)に、 $Ar+N_2$ の場合を(b)に示す。 $Ar+(N_2)$ の条件で、作製した膜は、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が増加するにしたがって、飽和するBの大きさは大きくなり、それと同時に、B-Hループの傾きも、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ に比例して大きくなっていった。一方、 $Ar+N_2$ の条件で、作製した膜は、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が増加するにしたがって、飽和するBの大きさは急激に小さく、B-Hループの傾きも大きくなっていった。

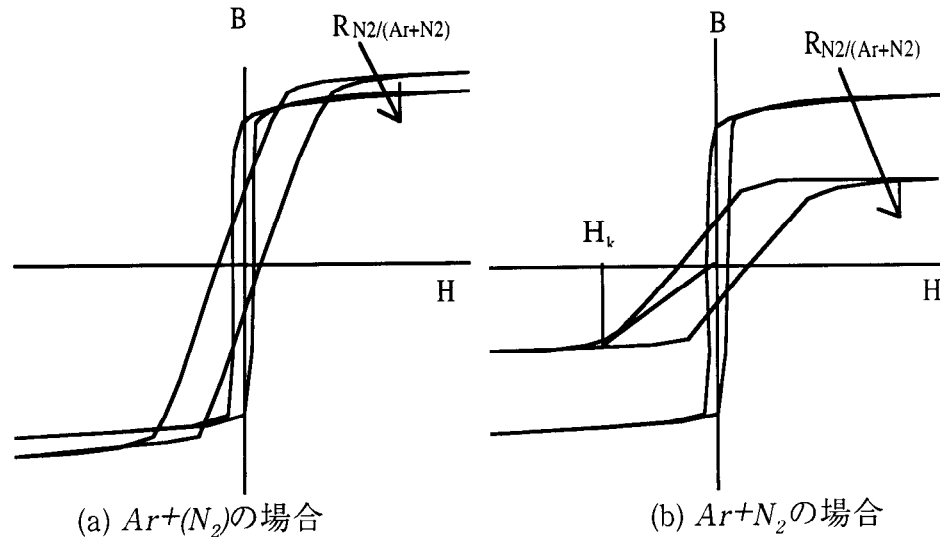


図7.24 B-Hループの $R_{N2/(Ar+N2)}$ による変化

ここで、 $Ar+(N_2)$ と $Ar+N_2$ の両者とも、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が大きくなるにしたがって、B-Hループが斜めに傾く傾向があった。その原因としては、膜の一軸磁気異方性が考えられる。膜面内方向に関して、スパッタ原子の入射方向とそれに垂直な方向に対して、それぞれ磁化困難軸と磁化容易軸方向を示したが、それらのB-Hループは、ほぼ同じ形態を示す傾向があったので、その異方性は面に垂直な方向にあると考えられた。つまり、作製された膜には、大きな垂直磁気異方性が発生していることになる。

次に、そのB-Hループから求めた $4\pi M_s$ 、 $H_C$ と $H_k$ の磁気特性を示す。

図7.25に、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ を変化させたときの $4\pi M_s$ を示す。 $Ar+(N_2)$ の膜では、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が0.66以下の範囲で、 $4\pi M_s$ は21.5 kGと純鉄の値と同じ大きさであった。それ以上の $R_{N2/(Ar+N2)}$ の範囲では、 $4\pi M_s$ は $R_{N2/(Ar+N2)}$ が増加するにしたがって、徐々に大きくなり、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が0.94で、23.5 kGと純鉄の値を遙かに凌ぐ大きさをもつようになった。

一方、 $Ar+(N_2)$ の膜では、 $R_{N2/(Ar+N2)}$ が大きくなるにしたがって、 $4\pi M_s$ は純鉄の値の21.5 kGから1.5 kGへと急激に小さくなった。その値は、各組成の物性値

の大きさである、 $\alpha$ -Fe の 21.5 kG、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の 18 kG、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の 15 kG、 $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N は常磁性であるから 0 kG と、本実験で作製された膜の  $C_N$  の値から推測される  $4\pi M_S$  の値によく一致していた。

この結果から、大きな  $4\pi M_S$  を示す膜は、窒素ガス雰囲気中での Fe の蒸着法から作製されたこと<sup>[1]</sup> などから判断して、窒素のエネルギーが低いときに作製されると考えられる。

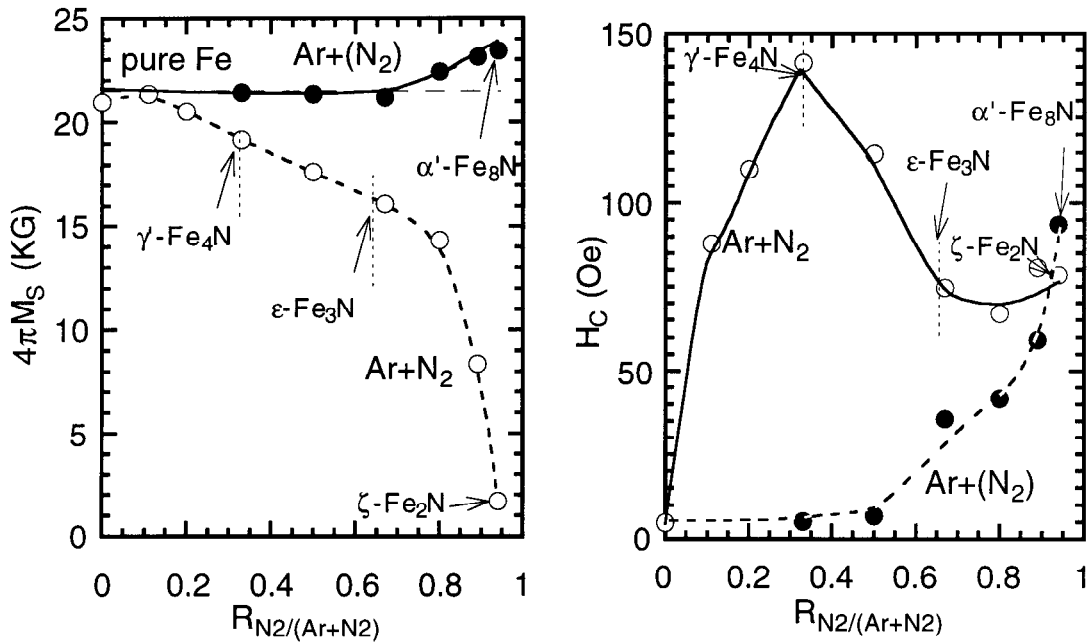


図 7. 25  $4\pi M_S$  の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  依存性 図 7. 26  $H_C$  の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  依存性

図 7. 26 に、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  を変化させた場合の  $H_C$  を示す。Ar+(N<sub>2</sub>)の膜では、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.5 以下の範囲で、 $H_C$  は 5 Oe で一定で、それ以上の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  に範囲では、 $H_C$  は急激に大きくなり、最大 95 Oe の値を示した。

一方、Ar+N<sub>2</sub>の膜では、0~0.3 の範囲で、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が大きくなるにしたがって、 $H_C$  は大きく、それ以降は、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が大きくなるにしたがって、逆に  $H_C$  は小さくなっていった。ここでも、 $H_C$  の変化が起きたところは、Fe-N 膜の N の価数が変化するところと一致していた。

このとき作製された膜は、前述のことから垂直磁気異方性を示していたので、それによる異方性磁界  $H_k$  を評価するために、図 7. 20 (b) に示すように、B-H ループの中心から、磁界の戻りのループの傾きに接する直線が、飽和磁化を示す直線と接する磁界の大きさから、その値を求めた。

図 7. 27 に、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  を変化させた場合の  $H_k$  を示す。 $R_{N2/(Ar+N2)}$  による  $H_k$  の変化は、 $H_C$  の変化とほぼ同じ傾向を示し、 $H_k$  は、最大で 1500 Oe の非常に大きな値を示した。

そこで次に、その膜の垂直磁化膜としての可能性について、検討するために、その膜の垂直磁気異方性のエネルギーについて評価する。膜が垂直磁化膜として安定であるための条件は、異方性エネルギーが静磁エネルギーより大きければよい。したがって、その条件を、それらの大きさの比である次式で表すと、この値が1より大きければ、膜は垂直磁化膜になる。

$$\frac{H_k}{4\pi M_s} \geq 1 \quad (7-1)$$

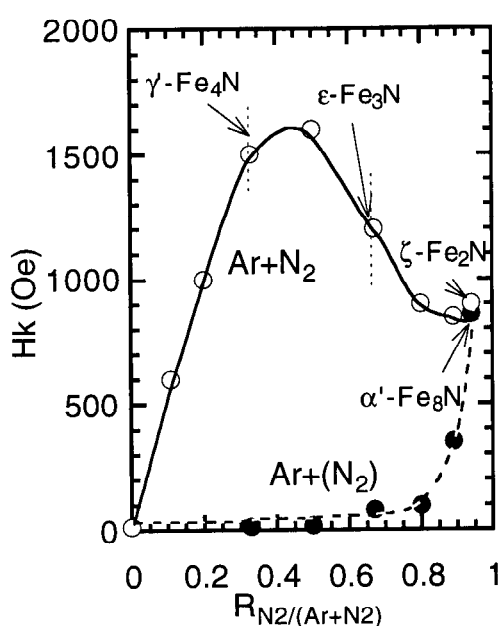


図 7. 27  $H_k$  の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  依存性

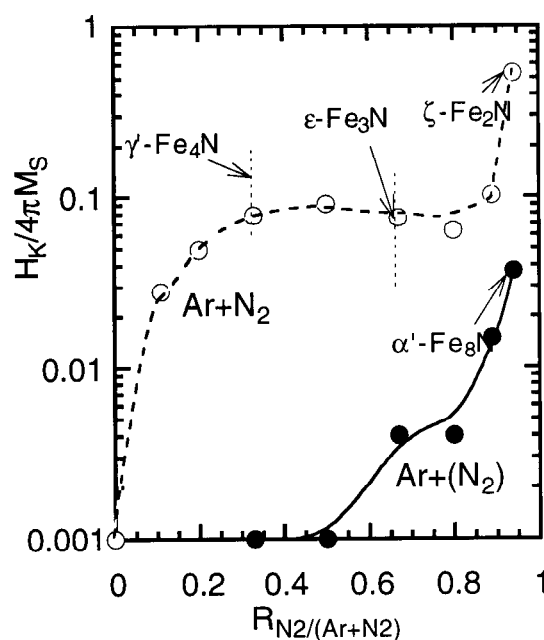


図 7. 28 垂直磁化の異方性パラメータ  $H_k/4\pi M_s$  の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  依存性

次に、その垂直磁気異方性のパラメータである  $H_k/4\pi M_s$  を求め、作製された膜の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  依存性を求めた。その結果を、図 7. 28 に示す。両者とも、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が大きくなるにしたがって、 $H_k/4\pi M_s$  は大きくなる傾向があるものの、どの膜も、 $H_k/4\pi M_s$  は 1 を超えることはできなかった。したがって、作製された Fe-N 薄膜は、垂直磁化膜として使用することは、困難であることがわかった。したがって、その膜を、垂直磁化膜として応用するためには、イオン衝撃効果や第三元素の添加などによる、さらなる特性改善が必要であると考えられた。

一方、ヘッド材料としての応用に関する重要な磁気特性に関して調べると、 $Ar+(N_2)$  の条件で、 $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.94 のときの膜の  $4\pi M_s$  は、23.5 kG と純鉄の値を遙かに凌ぐ大きさをもつようなものの、そのときの、 $H_c$  と  $H_k$  は 95 と 900 Oe の値を示すために、膜の磁気特性としては、セミハードな特性に近く、良好な軟磁気特性を示すに至らなかった。その  $H_c$  と  $H_k$  を減少させ、軟磁気特性を改善

する方法として、アニール処理が挙げられる。しかしながら、大きな飽和磁化を示す膜は、低温で安定な $\alpha'$ 相であるために、アニール温度にも限界があると考えられる。このアニールの効果については、「7. 4. 6 巨大飽和磁化を示す Fe-N 薄膜の構造と磁気特性の温度依存性」にて、窒素イオン衝撃を加えて作製した巨大飽和磁化の膜と比較して、膜の構造と特性について述べる。

### 7. 3. 7 まとめ

反応性スパッタ法において、反応させるための窒素ガスを、単に雰囲気中のガスとして導入する場合と、イオン源のプラズマ室を通して導入する場合とで、作製される膜の窒素濃度と構造・特性は、大きく異なることがわかった。

前者の方法では、窒素分子のエネルギー分布は、ガス温度で代表されるボルツマン分布にしたがうため、窒化反応に必要な活性化エネルギーを超える分子の割合が非常に少ない。したがって、窒素と反応させるためには、ガス圧力を高めて、基板表面に飛来する窒素分子の数を多くする必要があった。実験的には、数十 at.% の窒素を含有する膜を作製するためには、窒素ガスによる基板への衝撃密度をその到達比に換算して、10 倍以上の非常に大きな窒素ガス圧力が必要になった。

それに対して後者の方法では、イオン源のプラズマ室で電離された窒素イオンが、ターゲット表面の原子と反応して、窒化鉄が生成され、それがスパッタされること、また、窒素がターゲットの元素である鉄に比べて、非常に軽いために、ターゲットから反射する高いエネルギーをもつ反跳 N が、多量に、基板表面に到達しているために、窒素ガスの導入量が少ないときでも、窒素濃度が数十 at.% の膜が作製された。

このように、反応性スパッタ法においては、スパッタガスの質量数とともに、反応のために、導入するガスの質量数も、膜作製において重要なパラメータとなることがわかった。したがって、ターゲット面に垂直な方向に、基板が設定されるプラズマスパッタ法においては、この高いエネルギーの反跳窒素の影響を強く受けるために、低温で安定な $\alpha'$ 相は作製できないと考えられる。一方、ターゲット面に垂直な方向に、基板が設定されない、対向ターゲット式スパッタ法のような基板配置の作製方法においては、この高エネルギーの反跳窒素を避けることができるために、高い飽和磁化を示す低温で安定な $\alpha'$ 相が作製できると考えられる。実際、 $\alpha''$ や $\alpha'$ 相の膜が作製されているのは、対向ターゲット式スパッタ法<sup>8)</sup>のものが、多く報告されている。

そしてこの反応を制御して、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の組成に近い窒素濃度が 11 at.% 付近の $\alpha'$ 相の膜の飽和磁化は、純鉄の値を凌ぐ 23.5 kG まで大きくなることがわかった。また、その窒素濃度に比例して、作製された膜は、大きな一軸異方性を示していた。

そこで次に、巨大な飽和磁化を示す Fe-N 膜を作製するために必要な窒素エネルギーと数量の条件を明らかにするために、イオンビームスパッタ装置に別途イオン衝撃用イオン源を備えたデュアルイオンビームスパッタ法を用いて、窒素イオンのそれらパラメータについて制御し、膜を作製する。そして、作製される膜の組成と構造・特性の変化について調べることにする。

#### 7. 4 窒素イオン衝撃による窒化鉄薄膜の作製とその膜の組成と構造・特性

イオンビームスパッタ法にて、純鉄の飽和磁化 21.5kG の値を示す膜が作製できる条件をベースに、Fe-N 薄膜の組成を決める主要因である窒素イオンの密度とそのエネルギーを変化させて、膜の組成と構造・特性に及ぼす効果を、詳しく調べた。

本実験で、使用したイオンビームスパッタ装置のイオン源と基板の配置の概略図を、図7. 29に示す。6章と同じ構成で、両イオンソースはカウフマンタイプのものを用いた。ターゲットには、純度 99.9%の鉄を用いた。ターゲット面の中心からの法線とイオンビームのなす角度は、 $45^\circ$  に設定し、基板はスパッタ原子が  $45^\circ$  の入射角で、基板に到達するように配置した。試料は、水冷されたパイレックスガラス基板上に、膜を作製した。

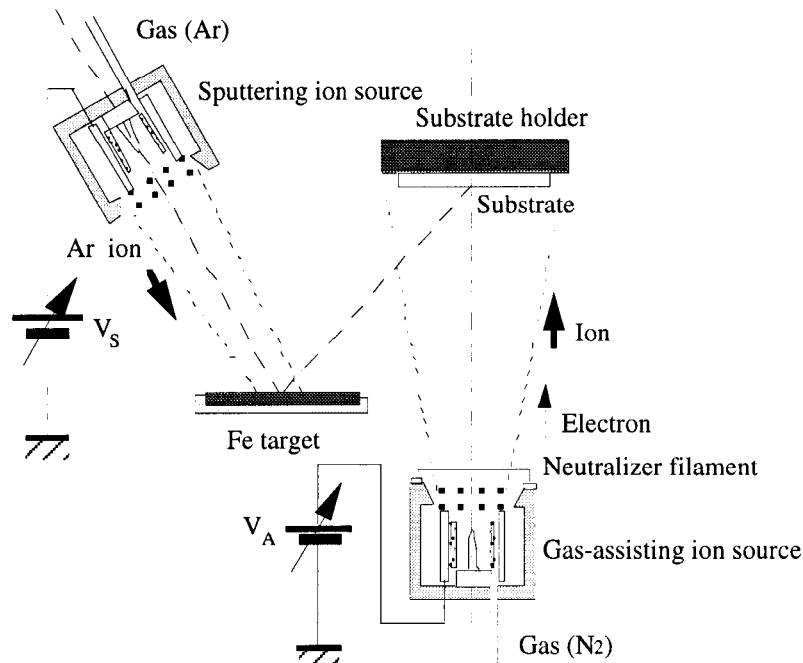


図7. 29 本実験で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の概略図

表7. 5に、窒化鉄の作製条件を示す。スパッタ用のイオン源には、フォーカスタイプのカーボングリッドを、窒素衝撃用のイオン源には、平行タイプのカーボングリッドを用いた。チャンバーは、残留ガス圧力が $6 \times 10^{-5}$  Paになるまで真空引きした後、スパッタ用イオン源に、純 Ar ガスを 2 sccm 導入した。その結果、Ar ガス分圧は 3.5 mPa になった。一方、窒素イオン衝撃のためのアシスト用イオン源に関しては、窒素ガスを 2 sccm 導入した後、窒素ガス分圧は 3.5 mPa になった。そして、Ar ガスとの合計の全圧力は、7.0 mPa になった。

スパッタは、その状態で、スパッタ電圧  $V_s$  を 1200V、引き出し電流  $I_s$  を 50mA の条件に設定して行った。

表7. 5 デュアルイオンビームスパッタによる窒化鉄の作製条件

|                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| スパッタ用イオン源            |                              |
| イオン加速電圧 $V_s$ :      | 1200 V                       |
| イオン引き出し電流 $I_s$ :    | 50 mA                        |
| アシスト用イオン源            |                              |
| イオン加速電圧 $V_A$ :      | 80~2000 V                    |
| イオン引き出し電流密度 $J_A$ :  |                              |
| $R_A = 1$ :          | 0.49 A/m <sup>2</sup>        |
| $R_A = 0.1$ :        | 0.049 A/m <sup>2</sup>       |
| $R_A = 0.05$ :       | 0.0245 A/m <sup>2</sup>      |
| ニュートライザー電流:          | $J_A \times 1.2$ A           |
| 導入ガス流量:              | Ar と N <sub>2</sub> 各 2 sccm |
| Ar ガス分圧:             | 3.5 mPa                      |
| N <sub>2</sub> ガス分圧: | 3.5 mPa                      |
| 平均自由行程:              | 140(Fe) cm                   |
| アシストイオン源引き出しグリッドと    |                              |
| 基板間距離:               | 18 cm                        |
| 膜厚:                  | 300~400 nm                   |

一方、窒素イオンの加速電圧  $V_A$  は、80~2000V の範囲で可変し、膜を作製した。このとき、前に述べたように、高速な電子衝突によるガス電離を利用して、プラズマを形成する場合、N<sub>2</sub> 分子が電離する割合は、89%<sup>[14]</sup> と考えられるから、(7-4) 式より、イオン衝撃電圧から、N 原子 1 個当たりの平均エネルギーを換算する場合、電圧値の 0.6 倍の大きさになることに、注意する必要がある。

また、作製する膜の窒素濃度が、巨大な飽和磁化を示す Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> と同等の約 11

at.%になるように、基板へ達するスパッタ原子と窒素の比率を表す  $R_A$  を 0.1 (10%) に、また、窒素イオンは、ほとんど分子イオンであるから、その影響を考慮して、 $R_A$  はその半分の 0.05 (5%) に、さらに、強い窒素イオン衝撃の効果を調べるために、 $R_A$  はスパッタ原子と同量の 1 (100%) に設定した。それら各  $R_A$  に対する窒素イオン衝撃密度は、イオン衝撃しないときの鉄の膜の堆積速度から、その電流密度の換算値  $0.49 \text{ A/m}^2$  を求め、 $R_A$  が 1、0.1 と 0.05 に対して、窒素イオンの電流密度を、それぞれ  $0.49$ 、 $0.049$  と  $0.0245 \text{ A/m}^2$  の値に設定した。膜堆積の初期過程は、膜の結晶成長に重要な役割を示す。そのため、基板のチャージアップ防止用に、ニュートラライザーにて、その 1.2 倍の電子電流を流した。

この状態で、作製条件のときの膜堆積室の真空度から求められる Fe スパッタ原子の平均自由行程は、 $140 \text{ cm}$  である。その距離は、基板ターゲット間距離の  $15 \text{ cm}$  に比べ遙かに大きいから、Fe スパッタ原子は、途中スパッタガスと散乱することなく、基板に到達していると考えてよい。また、Ar に関する平均自由行程も、同様なオーダーであるからイオン源から放出されたイオンは、加速されたエネルギーの大きさで、基板に達していると考えてよい。

基板ホルダの温度は、6章の Ar によるイオン衝撃のときの図 6.44 に示す変化と、ほぼ同じ傾向を示していた。 $R_A$  が 1、0.1 と 0.05 に対して、基板ホルダの温度は、それぞれ  $60 \sim 120$ 、 $30 \sim 40$ 、 $30 \sim 38^\circ\text{C}$  の範囲で変化し、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合には、ほとんど基板温度の変化はなかった。

図 7.30 に、堆積速度  $R_D$  の  $V_A$  依存性を示す。以後、 $R_A$  が 1、0.1、0.05 のときに、それぞれ●、■と▲の記号を使用する。

$R_D$  は、 $V_A$  に比例して減少していき、その減少の傾きは、 $R_A$  の大きさが大きくなるにしたがって、大きくなっていった。その傾きの大きさは、スパッタ率の関係から、イオン衝撃に Ar を用いた場合よりも、かなり小さな値になっていた。

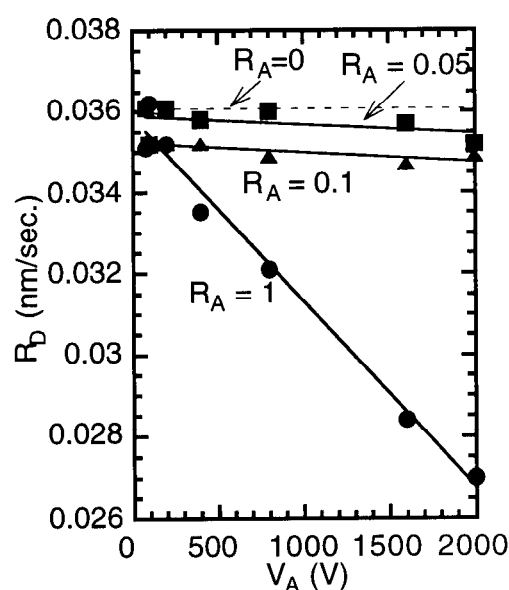


図 7.30 堆積速度  $R_D$  の  $V_A$  依存性

## 7. 4. 1 組成と窒素イオンの反応率

図7. 3 1に、ESCAのピークプロファイルにより求められたFe-N膜の窒素濃度を示す。窒素濃度は、 $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$  ピークと  $\text{N}2\text{s}_{1/2}$  ピークの積分強度、それぞれの光イオン化断面積、電子の平均自由行路の比から求めた。窒素濃度と結合エネルギーは、膜表面の酸化膜を2分間アルゴンイオンでエッチングした後、膜厚方向に、一定になったピークプロファイルから求めた。

膜の窒素濃度  $C_N$  は、 $V_A$  が大きくなるにしたがって、少しずつ減少していった。この傾向は、膜表面の比較的窒素濃度の高い部分が、イオン衝撃による再スパッタによって取り除かれるためではないかと考えられた。

また、 $C_N$  は、 $R_A$  が1、0.1と0.05のときに、それぞれ25、12と10 at.%に近い値であることから、 $R_A$  の値は、窒素濃度を決定する重要なパラメータとなることがわかった。つまり、 $R_A$  が1の場合は、膜は $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ の組成に、 $R_A$  が0.1と0.05の場合は、 $\text{Fe}_8\text{N}(\text{Fe}_{16}\text{N}_2)$ のものに近い組成になった。そして、以上の結果は、 $C_N$  は  $R_A$  の増加によって、単調には増加していないことがわかる。

そこで次に、次式で定義するイオン1個当たりの反応率を見積もることにする。このとき、反応率  $R_N$  は、次式で表すことができる。

$$R_N = \frac{C_N}{R_{AN}} \quad (7-5)$$

このとき、窒素イオンの約89%は分子イオンであるから、 $R_A$  の代わりに窒素原子に対する到達比  $R_{AN}$  を使用する。 $R_{AN}$  は (7-1) 式より、

$$R_{AN} = (1+x)R_A \quad (7-6)$$

とかける。ここで、 $x = 0.89$  で、あるから、 $R_{AN} = 1.89R_A$  の関係が成り立つ。

このときに、導入した窒素ガスによる吸着現象による窒化も考えられるので、その雰囲気ガスによって窒化される濃度  $C_{NG}$  を除いた値が、正味のイオン衝撃によって窒化される値と考えられる。その補正を行うと (7-5) 式は、次のように書き換えられる。

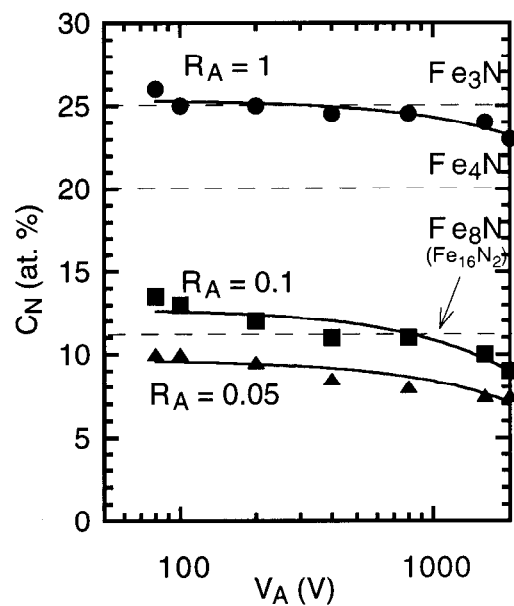


図7. 3 1 作製されたFe-N膜の窒素濃度  $C_N$  と  $V_A$  の関係



$$R_N = \frac{C_N - C_{NG}}{R_{AN}} \quad (7-7)$$

次に、(7-5)と(7-7)式のイオン衝撃における窒素原子の補正前と後の反応率  $R_N$  と  $V_A$  の関係を、図7. 3 2に示す。

補正しない  $R_N$  は、 $R_A$  が 1、0.1 と 0.05 の場合に、それぞれ 13~20、50~76 と 76~120 % の範囲で変化し、 $V_A$  が大きくなるにしたがって、小さな値を示す傾向があった。このとき、 $R_N$  が 100 % を超えるのは、雰囲気ガスによる反応のためである。

そこで、(7-2)式で、補正した  $R_N$  を波線で示す。このとき、 $R_N$  は  $R_A$  が 1、0.1 と 0.05 の場合に、それぞれ 10~15、20~45 と 22~56 % の範囲で変化した。これらのことから、 $R_A$  が大きくなるほど、また、 $V_A$  が大きくなるほど、反応率が低下する傾向があることがわかる。

これは、窒素イオンは、Fe 原子に比べて軽いいため、膜表面から数十%近くの入射イオンが反跳 N として、外部に放出されることと、膜表面でのスパッタ現象が原因と考えられる。したがって、十分なエネルギーをもつ窒素イオンを膜表面に与えても、最大 56% の反応率しか得ることができなかった。また、 $V_A$  が大きくなるにしたがって、窒素濃度が高い膜表面でのスパッタ現象が激しくなるために、膜に残留する窒素が減少し、その反応率が減少したと考えられる。

一方、この作製条件での、雰囲気ガス中の窒素が、基板に飛来する割合を  $R_A$  を用いて換算すると、図3. 2 1の関係から、約 20 と Fe スパッタ原子の 20 倍、窒素原子に補正した  $R_{AN}$  では、その倍の 40 もあるにもかかわらず、反応に関与するのは、5% にすぎない。その値から、反応率を計算すれば、0.125% と非常に小さい値である。したがって、この雰囲気ガスによる反応率の値に比べれば、大きなエネルギーをもつイオンの方が、遙かに反応性に富んでいることがわかる。

図7. 3 3に、ESCAにより測定されたFe-N膜のFe2p<sub>3/2</sub>とN2s<sub>1/2</sub>の結合エネルギーの  $V_A$  に対する変化を示す。黒抜きの記号はFe2p<sub>3/2</sub>、白抜きの記号はN2s<sub>1/2</sub>ピークを表している。

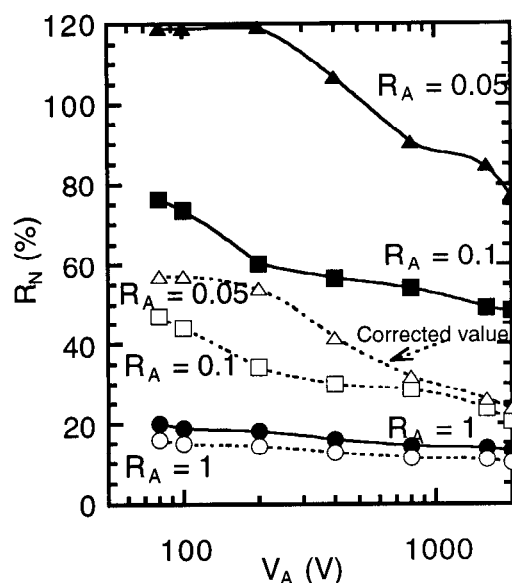


図7. 3 2 窒素の反応率  $R_N$  と  $V_A$  の関係

$\text{Fe}2p_{3/2}$  と  $\text{N}2s_{1/2}$  の両ピークともに、 $V_A$  が大きくなるにしたがって、結合エネルギーが少し減少する傾向があった。 $\text{Fe}2p_{3/2}$  ピークは、707.0～707.3 eV の値を示した。一方、 $\text{N}2s_{1/2}$  ピーク位置は 397.3～397.5 eV の値を示し、そのケミカルシフトは、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{N}$  のシフト量の  $-1.1\text{eV}^{[15]}$  より大きい  $-1.7\sim-1.5\text{eV}$  の範囲であった。

そして、前節の場合と異なり、各  $R_A$  内で、膜中の N の価数の変化はなかったために、N の結合エネルギーは、ほとんど変化しなかったと考えられる。一方、Fe のピーク位置が変化することから、主成分である Fe の結合状態に、何らかの変化があるのかもしれない。

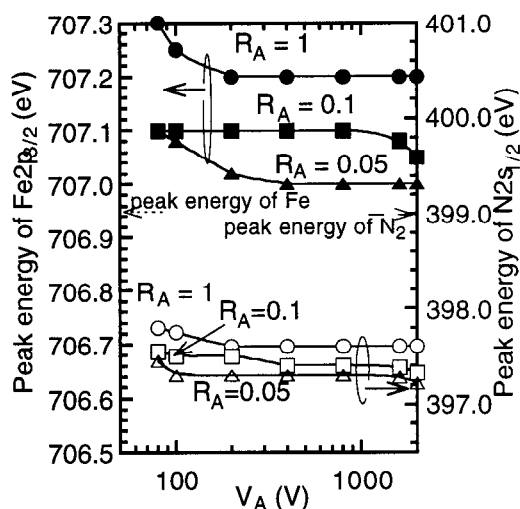


図7. 33 作製された Fe-N 膜の結合エネルギーの変化

#### 7. 4. 2 モルフォロジー

図7. 34 と 35 に、 $R_A$  が 1 の場合の  $V_A$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。図6. 5 の表面の SEM 像においては、スパッタ原子は、右斜め上方から基板へ飛来し、衝撃するイオンは、紙面から垂直な上方向から基板に入射している。一方、図6. 6 の断面の SEM 像においては、スパッタ原子は、左斜め上方から基板へ飛来し、衝撃する窒素イオンは、膜面に垂直な上方向から基板に入射している。この図の中で、 $V_A$  が 0 V は、イオン衝撃しないで作製した膜を示している。

膜表面に関しては、(a)の  $V_A$  が 0 V のイオン衝撃をしない膜は、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に、長い方向で約 300 nm の細長い楕円状の大きな粒界が観察されるが、(b)～(d)の 80～200 V の範囲の  $V_A$  で、イオン衝撃を行うと、入射方向に垂直な方向に細長い粒界は、 $V_A$  の上昇とともに、丸くなり、(e)～(f)の 400～800 V の範囲の  $V_A$  で、完全に丸い粒界を示すようになった。そして、 $V_A$  が高くなるにしたがって、粒界の径が小さくなる方向に変化する傾向を示した。さらに、 $V_A$  を高くしていくと、今度は、(g)と(h)のように、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に、細長い山状の形状をもつ粒界が発生し、所々に大きな山状の結晶粒界が観察されるようになり、また、その粒界の直径は、(g)と(h)の  $V_A$  が 1600 と 2000 V で、約 100 nm にも達していた。

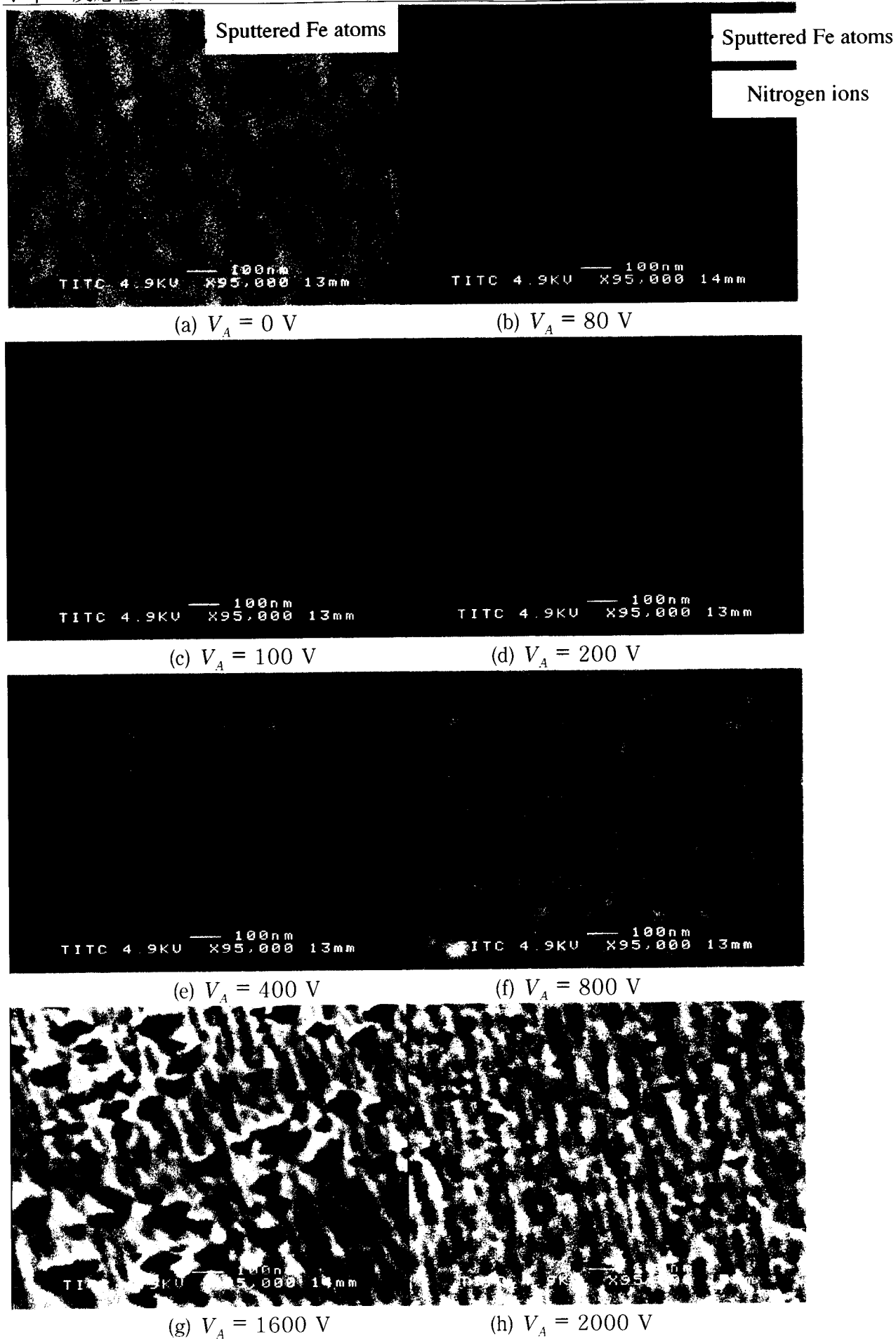


図7. 34  $R_A$ が1の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の表面 SEM 像

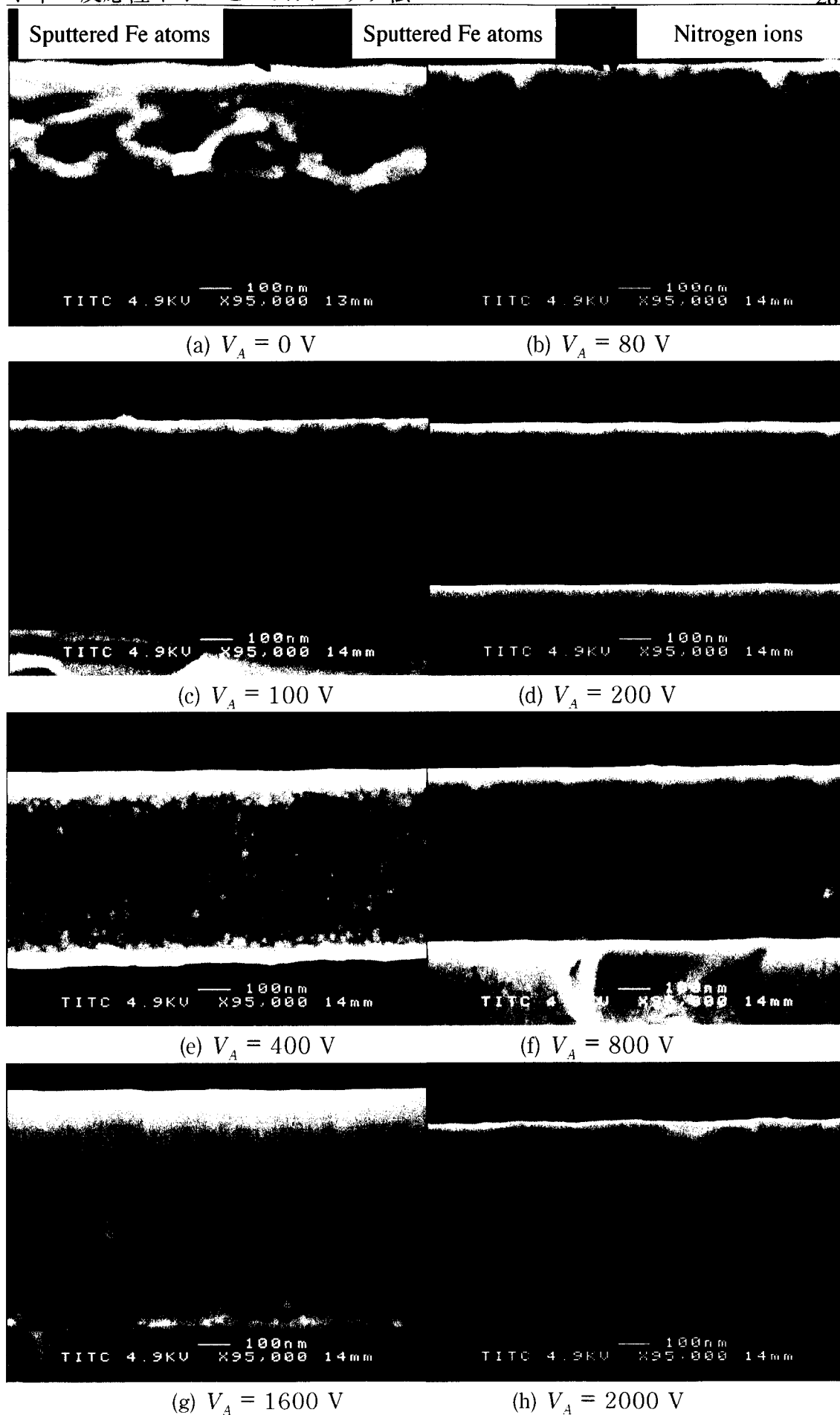
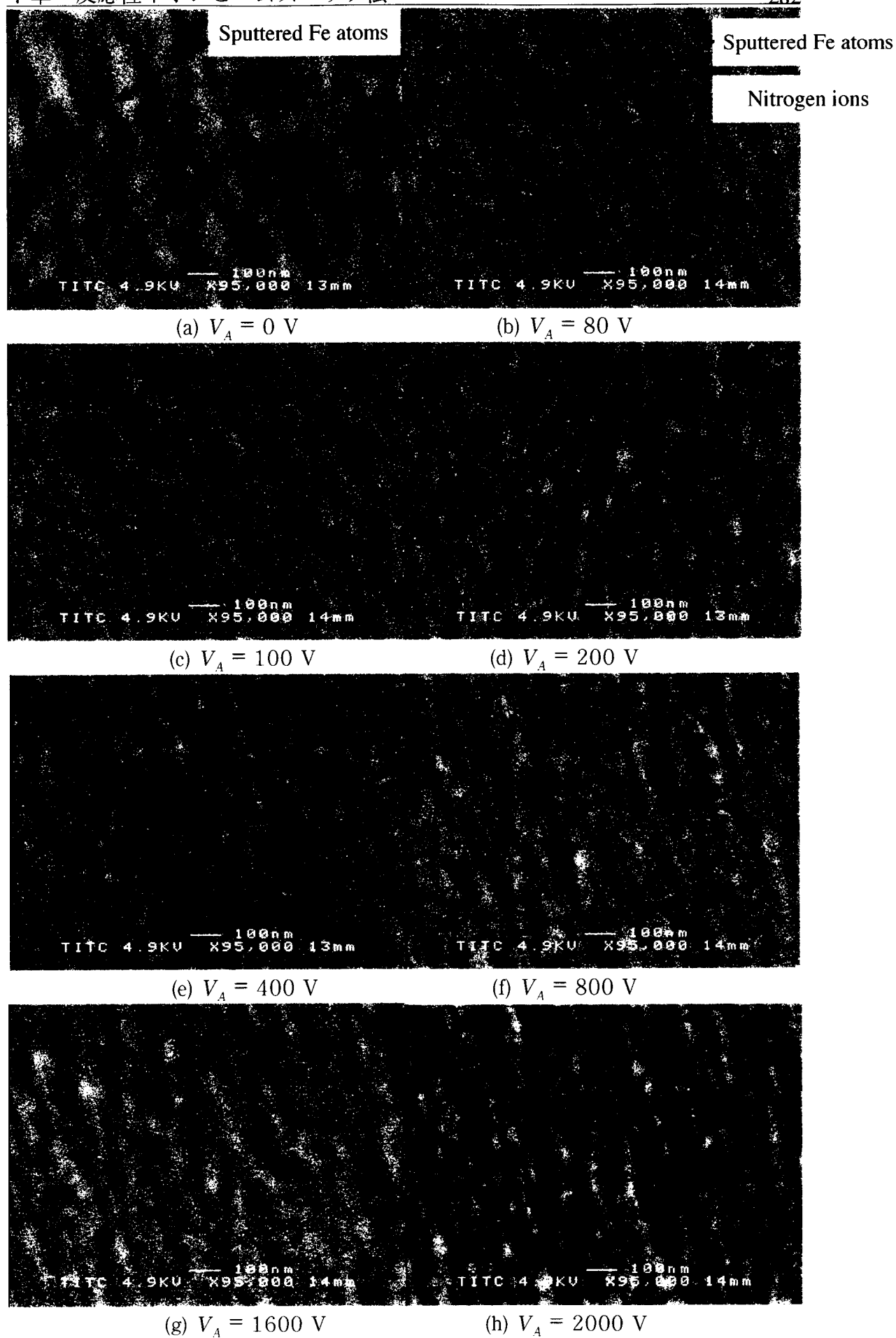


図7. 35  $R_A$ が1の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の断面 SEM 像

図7.36  $R_A$ が0.1の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の表面SEM像

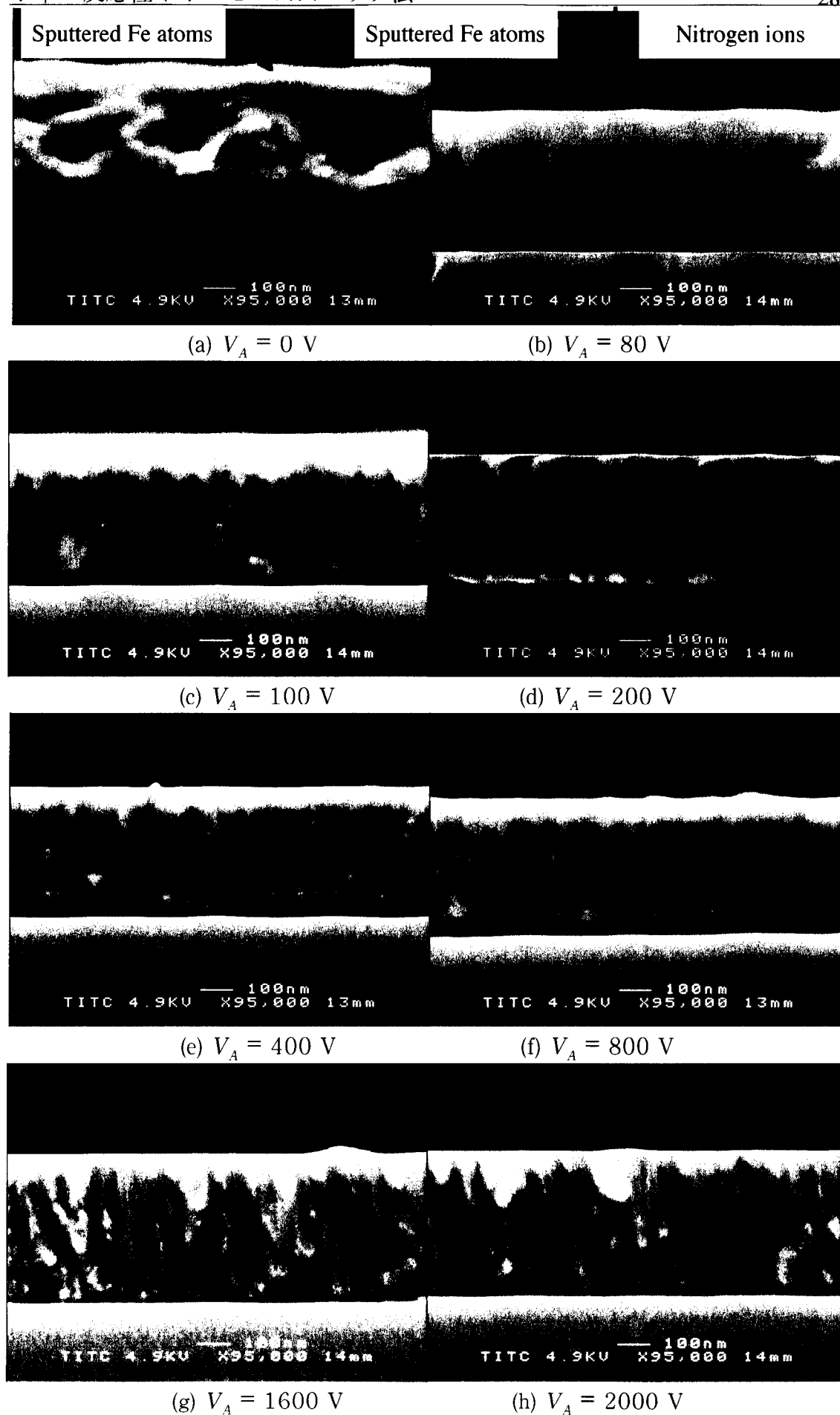


図 7. 3 7  $R_A$  が 0.1 の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の断面 SEM 像

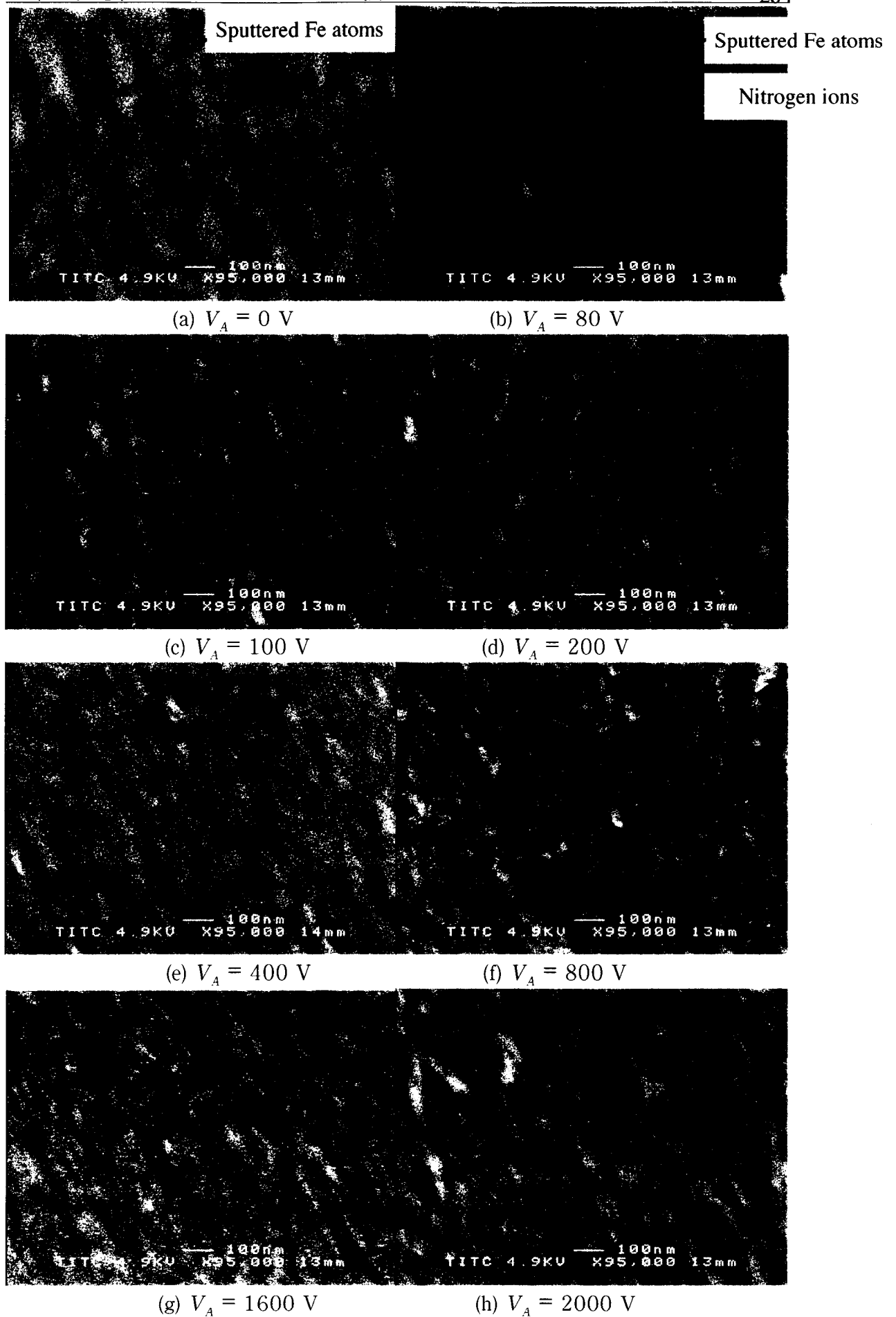


図 7. 3 8  $R_A$  が 0.05 の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の表面 SEM 像

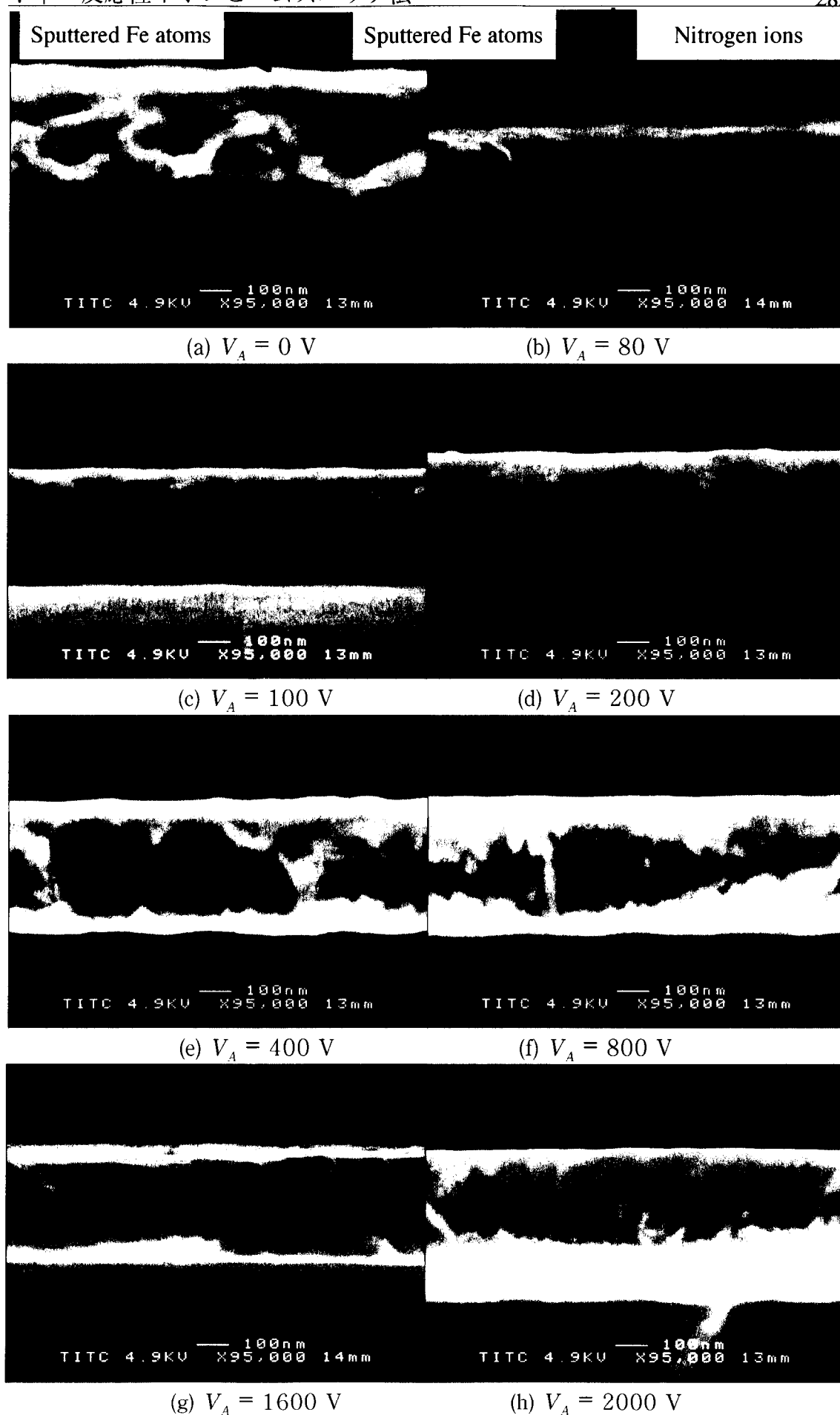


図7. 39  $R_A$ が0.05の窒素イオン衝撃条件で作製した膜の断面SEM像



一方、膜断面に関しては、(a)の  $V_A$  が 0 V の膜では、膜を割ったときに発生する膜面内方向の応力により、引きちぎられ伸びた形態を示すが、(b)～(e)の 80～400 V の範囲の  $V_A$  で、その伸びた形態はなくなり、膜断面に見られる粒界は、非常に細かくなっていった。さらに、 $V_A$  を高くしていくと、今度は、(f)～(h)に見られるような柱状の粒界が発生してきた。そして、(h)の  $V_A$  が 2000 V で、非常に大きな柱状の構造とその柱の間に空隙が現れるようになった。

図 7. 36 と 37 に、 $R_A$  が 0.1 の場合の  $V_A$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。これらの場合の表面と断面の SEM 像における、スパッタ原子とイオンの入射方向も、前の図と同様である。

このときの膜面は、 $R_A$  が 1 のときような大きな変化は示さなかった。どの膜においても、(a)の  $V_A$  が 0 V の膜表面のように、スパッタ原子の入射方向に垂直な方向に、細長い楕円状の大きな粒界が観察された。そして、 $V_A$  が高くなるにしたがって、細長い楕円状の粒界が細く、陰しくなっていく傾向を示していた。それと同時に、SEM 像のコントラストも強くなり、鮮明な SEM 像が得られていた。

一方、膜断面に関しては、(a)～(c)の  $V_A$  が 0～100 V の範囲の膜で、引きちぎられて伸びた形態を示すが、 $V_A$  が高くなるにしたがって、その伸びはなくなり、(d)の 200 V の  $V_A$  で、幅の細い柱状の粒界を示した。それ以降、 $V_A$  が高くなるにしたがって、粒界の幅が小さくなる傾向を示した。このような膜断面の粒界の変化は、膜の磁気特性に大きく影響すると考えられる。

図 7. 38 と 39 に、 $R_A$  が 0.05 の場合の  $V_A$  を変えて作製した膜の表面と断面の SEM 像を示す。これらの場合の表面と断面の SEM 像のスパッタ原子とイオンの入射方向も、前の図と同様である。

膜断面に関しては、どの膜も、斜め入射による自己陰影効果の影響を受け、スパッタ原子の入射方向に対して、垂直な方向に細長い楕円形の粒界が観察されていた。また、大きな表面形態の変化は見られなかったが、 $V_A$  が高くなるにしたがって、若干粒界が細く、陰しくなっていく傾向があった。

一方、膜断面に関しても、どの膜も、鉄薄膜とほぼ同じ、膜を割ったときに発生する面内の応力によって引き伸ばされた形態を示していたが、全般的に  $R_A$  が 0.05 の場合の方が、その伸びは小さくなる傾向があった。

次に、AFMによって膜表面の観察を行い、膜の表面粗さについて調べた。図7.40に、 $R_a$ の $V_A$ 依存性を示す。 $R_A$ が1の場合には、 $R_a$ は $V_A$ が200～800 Vの範囲で、1.2 nmの最小の値を示した。一方、 $R_A$ が0.1の場合には、 $R_a$ は $V_A$ が高くなるにしたがって、緩やかに減少していった。

このように、窒素イオン衝撃による膜の形態変化とArイオン衝撃による膜の形態変化は、非常に異なっていることがわかった。これも、スパッタ率や膜内部への侵入軌道の違いが原因ではないかと考えられる。

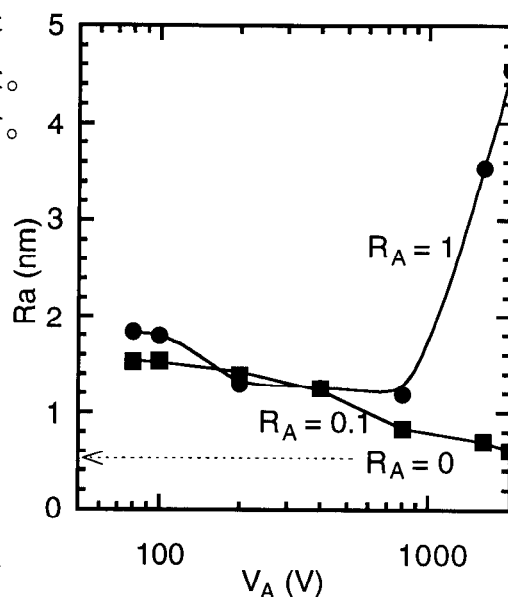
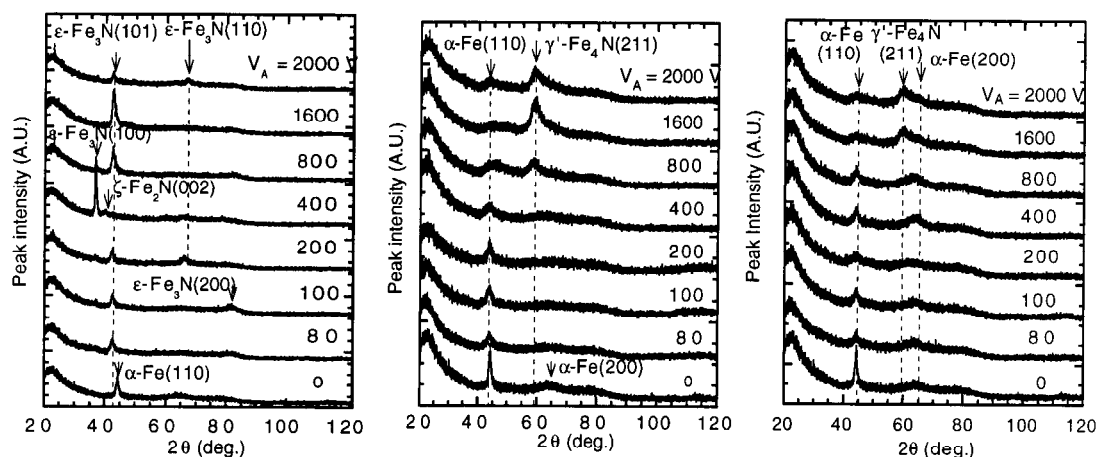


図7.40  $R_a$ の $V_A$ 依存性

### 7.4.3 微細構造

図7.41に、 $R_A$ が1、0.1と0.05の場合の、 $V_A$ を80～2000Vの範囲で、変化させて作製した膜のX線回折パターンを示す。この図中の $V_A$ が0 Vは、イオン衝撃用イオン源を動作させず、そのイオン源から窒素ガスのみを導入して作製した膜のものを表している。その膜は、窒素との反応が進まず、X線回折パターンには、 $\alpha$ -Feの(110)と(200)面が観測されていた。



(a)  $R_A = 1$  の場合

(b)  $R_A = 0.1$  の場合

(c)  $R_A = 0.05$  の場合

図7.41 作製された膜のX線回折パターン

(a)の $R_A$ が1の場合、観測された面は、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ の(101)、(110)、(200)と(100)面及び、 $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ の(002)面が観測された。 $V_A$ が400 Vを除いて、最も大きなピークは $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ の(101)面のものであった。 $V_A$ が400 Vのときだけ、大きな $\epsilon$ -

$\text{Fe}_3\text{N}(100)$ 面のピークと小さな $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}(002)$ 面のピークが観察された。

(b)の $R_A$ が0.1の場合、 $V_A$ が高くなるにしたがって、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 面を示すピーク強度は小さくなり、 $2\theta$ の大きさは、 $\alpha$ 相を示す $44.67^\circ$ から、 $\alpha'$ 相の $43.25^\circ$ へと変化した。 $\alpha\text{-Fe}(200)$ 面のピークに関して、 $V_A$ が0Vでは、ブロードなピークが観察されるが、 $V_A$ が80~400Vの範囲のイオン衝撃を加えると、そのピークは消滅し、さらに、 $V_A$ を800V以上にすると、今度は $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}(211)$ 面のピークが観測されるようになった。

(c)の $R_A$ が0.05の場合も、 $R_A$ が0.1の場合と同様な $V_A$ に対する変化の傾向を示したが、 $\alpha\text{-Fe}(200)$ 面のピークは、窒素イオン衝撃を行ってもなくなり、400Vまで、非常にブロードな状態を示し、 $V_A$ が400~800Vの範囲で、 $\alpha\text{-Fe}(200)$ 面から $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}(211)$ 面と思われるピーク角度の移動があった。さらに、 $V_A$ が1600V以上の範囲では、そのピーク位置は完全に $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}(211)$ 面の角度に移動した。そして、このような変化が起きた $V_A$ の値は、 $R_A$ が0.1の2倍の大きさであった。

そこで、この傾向をより詳細に検討するために、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ の面間隔 $d_{(110)}$ の変化の様子を、図7.42に示す。全般的に、 $R_A$ が、0から0.05、0.1、1へと大きくなるにしたがって、膜に混入する窒素の増加のために、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ の面間隔が大きくなる傾向があった。

$R_A$ が1の場合、 $V_A$ が400Vで、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ の面間は観測されず、 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ の(101)と $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ の(002)面であったため、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ の角度にピークはなかった。参考に、その値を波線で示してある。このときを除いて、膜の $d_{(110)}$ は $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}(211)$ 面に近い値を示していた。

$R_A$ が0.1の場合は、 $V_A$ が80~400Vの範囲で、 $V_A$ が高くなるにしたがって、 $d_{(110)}$ は徐々に増加し、 $\alpha'$ 相の膜が作製されていたが、 $V_A$ が800V以上になると、 $\alpha'$ 相から $\alpha$ と $\gamma$ 相への変化が発生するために、 $d_{(110)}$ は急激に減少した。それ以降は、 $V_A$ が高くなるにしたがって、 $d_{(110)}$ は徐々に大きくなり、 $R_A$ が0のときとほぼ同じ大きさになった。

また、 $R_A$ が0.05の場合も、 $R_A$ が0.1の場合と同様に、 $\alpha$ 相の膜が作製される $V_A$ が800Vまでの範囲では、 $V_A$ が高くなるにしたがって、 $d_{(110)}$ は徐々に増加す

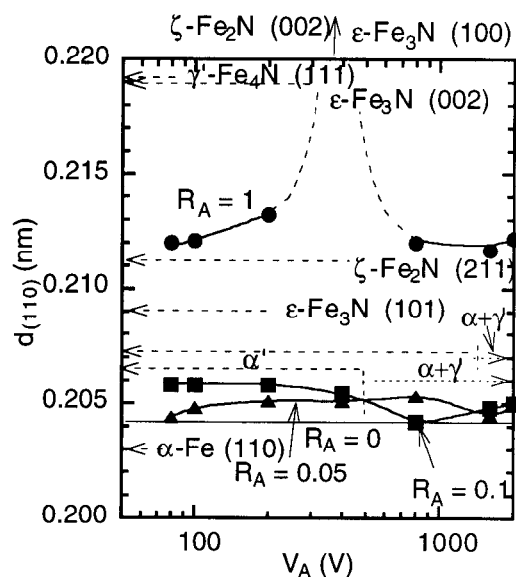


図7.42 Fe-N膜の $\alpha\text{-Fe}(110)$ の面間隔 $d_{(110)}$ の変化

るが、 $\alpha$ と $\gamma$ 相が発生する $V_A$ が1600 Vで、 $d_{(110)}$ は減少した。

このように、 $R_A$ が0.1と0.05では、 $\alpha$ 相から $\alpha$ と $\gamma$ 相へ変化する $V_A$ の値に違いがあった。この傾向は、基板の温度が、約30℃とほぼ一定であったことを考えると、熱スパイクモデルを適応することで、次のように説明できる。 $V_A$ が小さいときには、適度なエネルギーで反応が進み、 $\alpha$ -Fe内部に窒素が侵入し、低温で安定な $\alpha'$ 相の膜が作製されるが、 $V_A$ が大きくなるにしたがって、その侵入深さが深くなるとともに、熱スパイクのモデルで考察したように、そのエネルギーによって発生する温度が、作製される $\alpha'$ 相を熱的に分解し、その結果、 $\alpha$ と $\gamma$ 相が混合した膜が作製されるようになる。そして、そのエネルギーの総量は、 $V_A$ と $R_A$ の積に比例するから、 $R_A$ が0.05の場合は、 $R_A$ が0.1の場合の2倍の値で、その変化が起きたと考えることができる。

図7. 4 3に、内部応力 $\sigma$ の $V_A$ 依存性を示す。 $\sigma$ は圧縮性の応力であったので、負の値とした。 $R_A$ が1の場合、80~400 Vの範囲で、 $\sigma$ の大きさ $|\sigma|$ は、 $V_A$ が高くなるにしたがって、0.31 GPaまで増加したが、それ以上の $V_A$ の範囲では、逆に $|\sigma|$ は、急激に0.07 GPaまで減少していった。そしてこの傾向は、イオンとしてArを用いた場合と同じであった。

一方、 $R_A$ が0.1の場合は、400 V以上の $V_A$ の範囲で、また、 $R_A$ が0.05の場合は、800 V以上の $V_A$ の範囲で、 $|\sigma|$ は、 $V_A$ が高くなるにしたがって、それぞれ0.15~0.20と0.14~0.16 GPaの範囲で、増加していった。

このとき、 $R_A$ が0.1と0.05ときの膜の相が、 $\alpha'$ 相から $\alpha$ と $\gamma$ 相に変化する $V_A$ の値で、 $\sigma$ の変化はみられなかった。したがって、0.1と0.05と低い $R_A$ では、 $\sigma$ の大きさは、単純に窒素イオンによるアトミックピーニングの効果によって、増加したと考えられる。

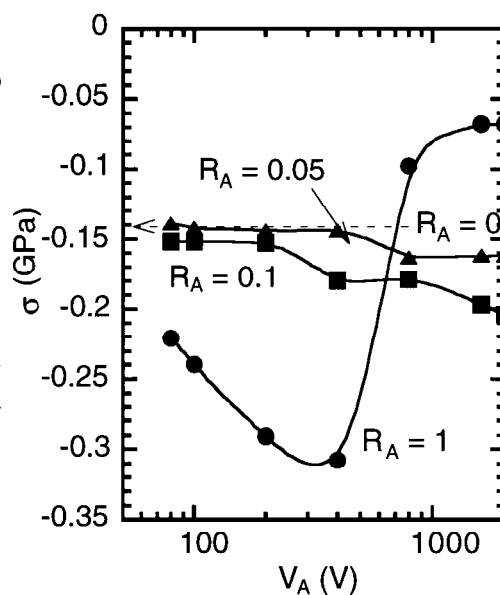


図7. 4 3  $\sigma$ の $V_A$ 依存性

#### 7. 4. 4 電気特性

図7. 4 4に、電気抵抗率 $\rho$ の $V_A$ 依存性を示す。 $R_A$ が1の場合、 $V_A$ が80~400 Vの範囲で、 $\rho$ は $V_A$ が高くなるにしたがって、118  $\mu\Omega\text{cm}$ まで増加したが、それ以上の400 Vの $V_A$ では、 $\rho$ は急激に80  $\mu\Omega\text{cm}$ まで減少し、それ以降は、ほぼ一定の値を示した。

この  $V_A$  が 400 V の条件は、膜の構造が、 $\gamma\text{-Fe}_3\text{N}(101)$  から  $\gamma\text{-Fe}_3\text{N}(100)$  と  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}(002)$  面へと変化した条件である。したがって、この構造の変化が、 $\rho$  に影響を与えたと考えられる。

一方、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合も、 $\rho$  は  $\alpha'$  相の構造を示す範囲で、 $V_A$  が高くなるにしたがって、それぞれ 50 ~ 100 と 47 ~ 55  $\mu\Omega\text{cm}$  の範囲で、増加する傾向を示したが、膜の相が変化する、それぞれ 800 と 1600 V の  $V_A$  を境界として、 $\rho$  は急激に減少する傾向を示した。このように  $\rho$  は、膜の構造を強く反映することがわかった。

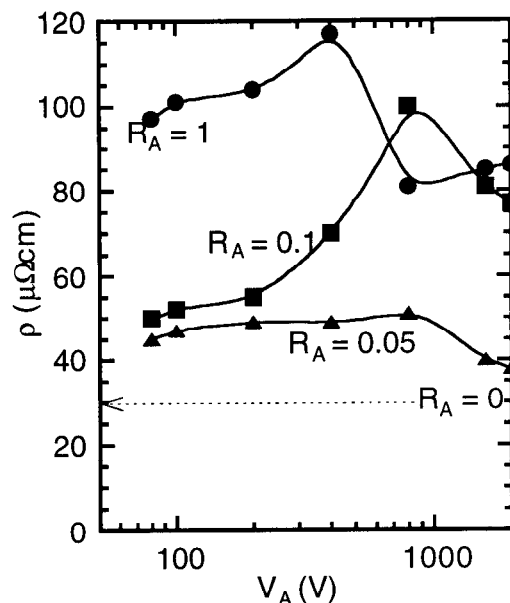


図 7. 4 4  $\rho$  の  $V_A$  依存性

#### 7. 4. 5 磁気特性

図 7. 4 5 に、作製された Fe-N 膜の B-H ループの変化を示す。(a)は、 $R_A$  が 1 の場合で、(b)は  $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合である。(a)と(b)の両者とも、窒素によるイオン衝撃を加えると、B-H ループが斜めに傾く傾向があった。これは、前に述べたように、膜面に垂直な磁気異方性が発生するためである。

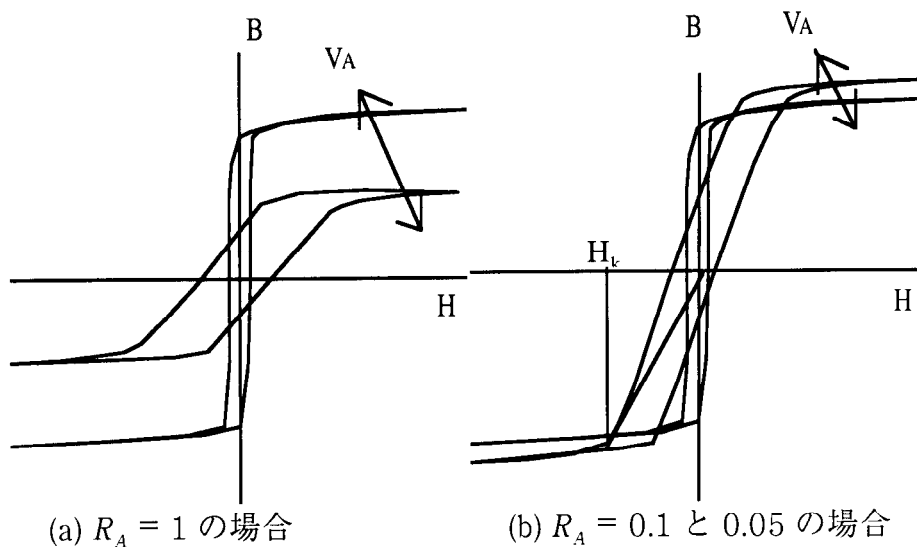


図 7. 4 5 B-H ループの変化

(a)の  $R_A$  が 1 の条件で、作製した膜においては、 $V_A$  が 400 V で B の大きさが、0 近くまで小さくなる傾向を示していた。一方、(b)の  $R_A$  が 0.1 の条件で、作製

した膜に関しては、 $V_A$ が100 Vで、飽和するBは最大値をとり、B-Hループの傾きも、 $V_A$ に比例して、大きくなっていった。それに対して、 $R_A$ が0.05の条件のものは、単にB-Hループの傾きは、 $V_A$ に比例して、大きくなっただけであった。そして、前節と同じように、膜面内方向に関して、スパッタ原子の入射方向とそれに垂直な方向に対して、それぞれ磁化困難軸と磁化容易軸方向を示し、それらのB-Hループは、ほぼ同じ形態を示す傾向があったので、作製された膜には、大きな垂直磁気異方性が発生していると考えられた。

次に、そのB-Hループから求めた $4\pi M_s$ 、 $H_c$ と $H_k$ の磁気特性を示す。

図7. 46に、 $4\pi M_s$ の $V_A$ 依存性を示す。 $4\pi M_s$ は、 $R_A$ の大きさに強く依存していた。 $R_A$ が1の場合、 $4\pi M_s$ は80~400 Vの範囲で、 $V_A$ が高くなるにしたがって、4.3から0.11 kGまで減少し、それ以上の $V_A$ で、7.5 kGまで大きくなった。この $V_A$ が400 Vの条件は、膜の構造が大きく変化したところで、 $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>N(100)面と $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N(002)面のピークが観察される場所である。したがって、常磁性を示す $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>Nが膜中にかなりの割合で含まれている可能性がある。

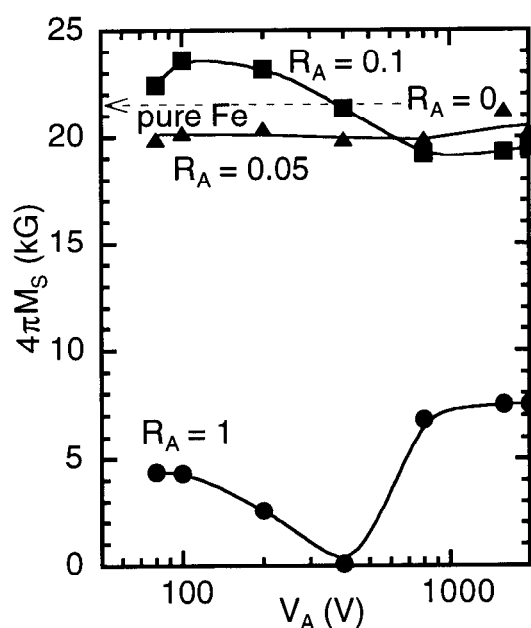


図7. 46  $4\pi M_s$ の $V_A$ 依存性

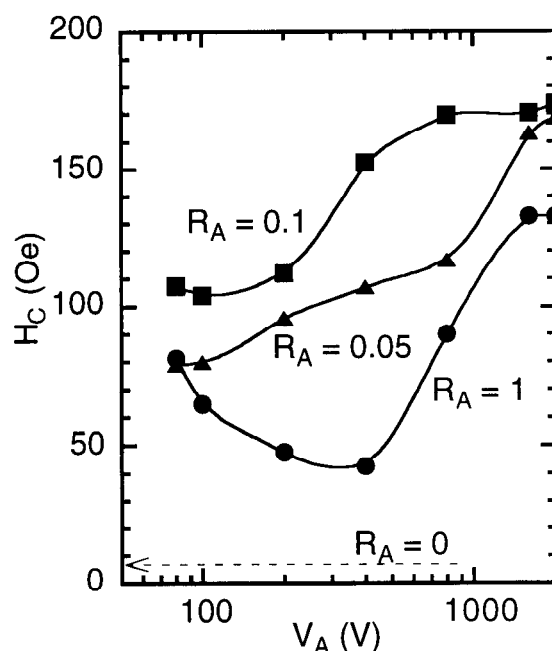


図7. 47  $H_c$ の $V_A$ 依存性

$R_A$ が0.1の場合、 $4\pi M_s$ は $V_A$ が80~400 Vの範囲で、純鉄の21.5 kGより大きな値を示し、 $V_A$ が100 Vで、最大の24 kGの膜が作製された。この範囲は、 $\alpha'$ 相の膜が作製された条件である。しかしながら、 $V_A$ を800 V以上の値に設定すると、 $4\pi M_s$ は、純鉄の値より小さな約20 kGの値を示した。これも、イオンの高いエネルギーによって、膜が高い飽和磁化を示す $\alpha'$ 相から、鉄の $\alpha$ 相と鉄よりも小さな飽和磁化を示す $\gamma$ 相に変化するために、膜全体として、膜の $4\pi M_s$ が、

鉄の値より小さな値を示したと考えることで説明できる。

$R_A$ が0.05の場合、 $4\pi M_S$ は純鉄に近い約20~21kGの値を示す膜が作製されたが、 $R_A$ が0.1の場合のような、純鉄を上回る $4\pi M_S$ の膜は得られなかった。その原因としては、膜の窒素濃度が足りないことが挙げられる。

このように、 $R_A$ が0.1の $V_A$ が80~400Vの範囲の作製条件で、巨大な $4\pi M_S$ を示す膜を作製することができた。

図7. 47に、 $H_C$ の $V_A$ 依存性を示す。 $R_A$ が1の場合、 $H_C$ は80~400Vの範囲で、 $V_A$ が高くなるにしたがって減少し、それ以上の $V_A$ で、その値は、7.5 kGまで大きくなった。このとき、 $H_C$ が最小の40 Oe値を示す条件は、 $V_A$ が400Vで、膜の構造が $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ に変化したときであった。

一方、 $R_A$ が0.1と0.05の場合、 $H_C$ は $V_A$ が高くなるにしたがって、それぞれ110~175と80~170 Oeの範囲で増加していった。以上のことから、膜の磁気特性は、 $V_A$ の増加によって、セミハードな特性を示すことがわかった。

図7. 48に、異方性磁界 $H_k$ の $V_A$ 依存性を示す。 $H_k$ は、前回と同様、図7. 45(b)に示すように、B-Hヒステリシスループの中心から、磁界の戻りのループの傾きに接する直線が、飽和磁化を示す直線と接する磁界の大きさから求めた。

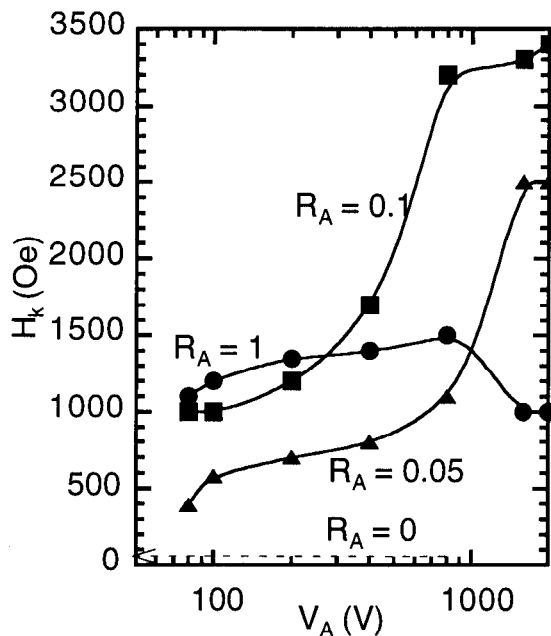


図7. 48  $H_k$ の $V_A$ 依存性

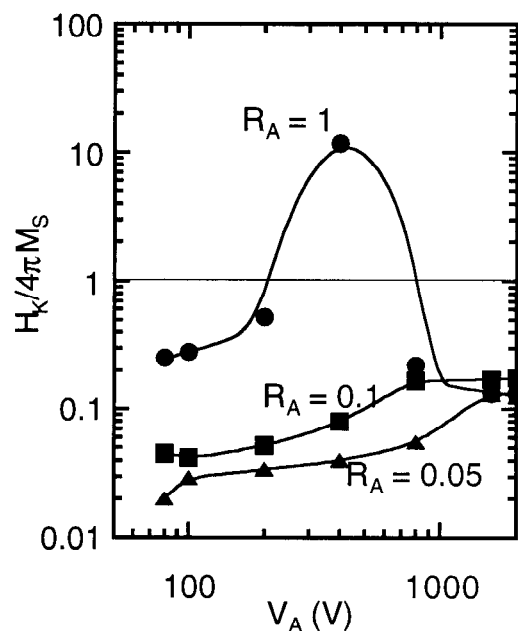


図7. 49  $H_k/4\pi M_S$ の $V_A$ 依存性

$R_A$ が1の場合の $H_k$ は、1000~1400 Oeの範囲で変化し、 $V_A$ が800Vで、最大値をとった。一方、 $R_A$ が0.1と0.05の場合、 $H_k$ は $V_A$ の上昇とともに、それぞれ1000~3400と350~2400 Oeの範囲で、増加していった。その値は、膜

が $\alpha'$ 相から $\alpha$ と $\gamma$ 相へと変化する $V_A$ の値が、 $R_A$ が0.1の場合の800 Vと $R_A$ が0.05の場合の1600 Vになるまで、大きくなっていった。このような異方性の向上は、膜の断面SEM像に見られるように、 $V_A$ の値が大きくなるにしたがって、膜の構造が、幅の細長い柱状組織に変化することが、その原因になっていると考えられる。

次に、作製されたFe-N薄膜は、大きな垂直方向の異方性をもっていたので、垂直磁化膜の応用の可能性を調べるために、垂直磁化膜としての安定性を示すパラメータである $H_k/4\pi M_s$ を評価した。その結果を、図7. 49に示す。

$R_A$ が1の場合、 $V_A$ が400 Vのときに、 $H_k/4\pi M_s$ は、10の値を示したが、これは、このときの $4\pi M_s$ が、0.11 kGと非常に小さな値をもつためである。この場合を除いて、 $H_k/4\pi M_s$ は、1を超えることはできなかった。

一方、 $R_A$ が0.1と0.05の場合、 $H_k/4\pi M_s$ の値は、 $V_A$ が高くなるにしたがって、それぞれ0.045~0.02と0.020~0.15の範囲で、単純に大きくなる傾向を示したが、 $\alpha'$ 相から $\alpha$ と $\gamma$ 相に膜の構造が変化した後、 $H_k/4\pi M_s$ の値は、一定であった。

以上のことから、イオンの加速電圧である $V_A$ の大きさによって、膜の $4\pi M_s$ 、 $H_c$ や $H_k$ などの磁気特性を広範囲に可変できることがわかった。そして、 $4\pi M_s$ は、膜の相によって決定され、 $H_c$ や $H_k$ などの特性の変化は、膜の結晶粒界の変化による形状異方性が、その原因になると考えられた。この結晶形状の変化は、6章の固体内部のイオンの軌道で考察したように、窒素イオンは軽いために、その侵入深さは、 $V_A$ が100~2000 Vの範囲で、0.6~6.6 nmと非常に深く、この状態で、膜が堆積していくと、その方向に、窒素の侵入軌道の影響を残しながら、膜が成長するために、細長い結晶粒界が発生すると考えられる。

その他に、膜の異方性に関することとして、数百 KeV の高エネルギーで、200 nm までの範囲で、窒素を鉄薄膜に注入するイオン注入法にて、作製された膜の $H_k$ は、注入後5 kOe、さらに、2時間の低い温度のアニール処理によって、8 kOeまで、上昇することが示されている。<sup>[7]</sup>

しかしながら、本研究のイオン衝撃を利用して作製されたFe-N薄膜を、垂直磁化膜として応用するためには、その垂直磁気異方性の大きさでは、小さすぎるため、第三元素の添加などによって、この特性を、さらに、改善する必要があると考えられる。

一方、作製された $\alpha'$ 相のFe-N薄膜は、純鉄の値を凌ぐ飽和磁化を示すため、磁気ヘッド材料として有望であるが、その $H_c$ と $H_k$ は、それぞれ100と1000 Oeもの非常に大きな値であるために、決して良好な軟磁気特性とはいえない。そのFe-N薄膜を、磁気ヘッド材料として、応用するためには、磁気特性を、さらに、改善するとともに、その膜の磁気特性に関する熱的安定性について調べる必要がある。



#### 7.4.6 巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜の構造と磁気特性の温度依存性

Fe-N 薄膜の  $\alpha'$  相は、200～360℃で、 $\alpha$ -Fe と  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N に分解することが示されているが<sup>18)</sup>、本研究で作製された  $\alpha'$  相の Fe-N 薄膜を、磁気ヘッド材料に応用するためにも、その構造と磁気特性のアニール温度依存性を検討する必要がある。また、そのイオン衝撃により発生する熱スパイクの効果についても、明らかにする必要があると考えられる。そこで、巨大な飽和磁化を示す  $\alpha'$  相の膜に、アニール処理を行い、その膜の微細構造と  $4\pi M_s$ 、 $H_c$  や  $H_k$  の磁気特性に関する温度依存性について調べた。その試料としては、(a) Ar+(N<sub>2</sub>) の作製方法の  $R_{N2/(Ar+N2)}$  が 0.94 の条件と (b) 窒素イオン衝撃を加えた  $R_A$  が 0.01 で  $V_A$  が 100 V の条件で作製した  $\alpha'$  相の膜を選んだ。

まず、VSM の試料室を真空引きし、試料温度を 100℃/h の昇温速度で加熱して、その飽和磁化の変化を測定した。

図 7.50 に、室温で規格化された  $4\pi M_s$  の温度  $T_V$  依存性を示す。図中には、昇温のときの  $4\pi M_s$  が示されている。 $4\pi M_s$  は、 $T_V$  が上昇するにしたがって、徐々に減少するが、 $T_V$  が 200℃を超える温度で、急激に減少し始めた。その減少の割合は、鉄薄膜が最も小さく、次に、(a) Ar+(N<sub>2</sub>) の膜、(b)  $R_A$  が 0.01 の  $V_A$  が 100 V の膜の順に、大きくなっていった。

次に、膜の微細構造と磁気特性の温度依存性を詳細に調べるために、試料を 100、200、300、400、500、600℃に 1 時間アニールした後、それら特性について調べた。

図 7.51 に、作製された膜の  $T_A$  をパラメータとした X 線回折パターンを示す。(a) の Ar+(N<sub>2</sub>) の膜の場合、 $T_A$  が 100℃まで、回折パターンには変化はないが、 $T_A$  が 200～300℃の範囲で、 $\alpha'$  (110)面を示すピーク角度は、徐々に広角側へ移動した。そして、 $T_A$  が 400℃以上になると完全に、 $\alpha$ -Fe (110)面のピーク角度に移動するとともに、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の(111)面と(200)面を示すピークが現れた。したがって、 $T_A$  を 400℃以上にすると、 $\alpha'$  相の膜は、完全に  $\alpha$  と  $\gamma$  相に分解することがわかった。

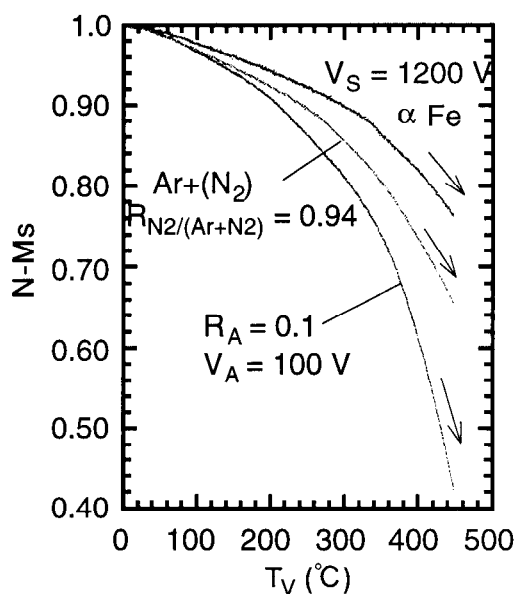
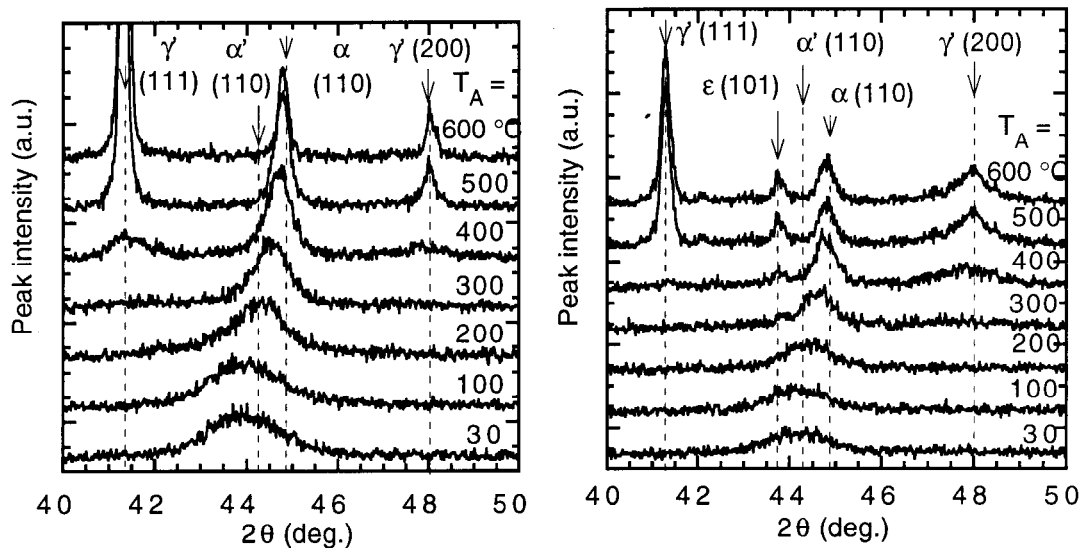


図 7.50 規格化された  $4\pi M_s$  の  $T_V$  依存性

一方、(b)の  $R_A$  が 0.1 の  $V_A$  が 100 V の場合も、 $T_A$  が 100℃まで、回折パターンには変化はないが、 $T_A$  が 100～200℃の範囲で、 $\alpha'$  (110)面を示すピーク角度は、徐々に広角側へ移動し、さらに、 $T_A$  が 300℃以上になると、そのピークは  $\alpha$ -Fe(110)面と弱い  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の(101)面のピークに分離した。そして、 $T_A$  が 400℃以上で、そのピークは完全に、それらに分離するとともに、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の(111)面と(200)面を示すピークが現れてきた。この場合は、 $T_A$  を 400℃以上にすると、 $\alpha'$  相の膜が、完全に  $\alpha$ 、 $\gamma$  と  $\epsilon$  相に分解することがわかった。

ここで、 $T_A$  を 400℃以上の高温にすると、(a)の場合は  $\alpha$  と  $\gamma$  相へ、(b)の場合は  $\alpha$ 、 $\gamma$  と  $\epsilon$  相へと変化するが、この違いは、膜の  $C_N$  が、(a)の膜が 10 at. % に対して、(b)の膜が 13 at. % と少し高いために、図 7. 3 に示す Fe-N の状態図の 13 at. % の領域で発生する  $\epsilon$  相が、膜中に発生したためと考えられる。



(a)  $Ar+(N_2)$  の作製方法の  $R_{(N_2/(Ar+N_2))}$  が 0.94 (b)  $R_A$  が 0.1 の  $V_A$  が 100 V

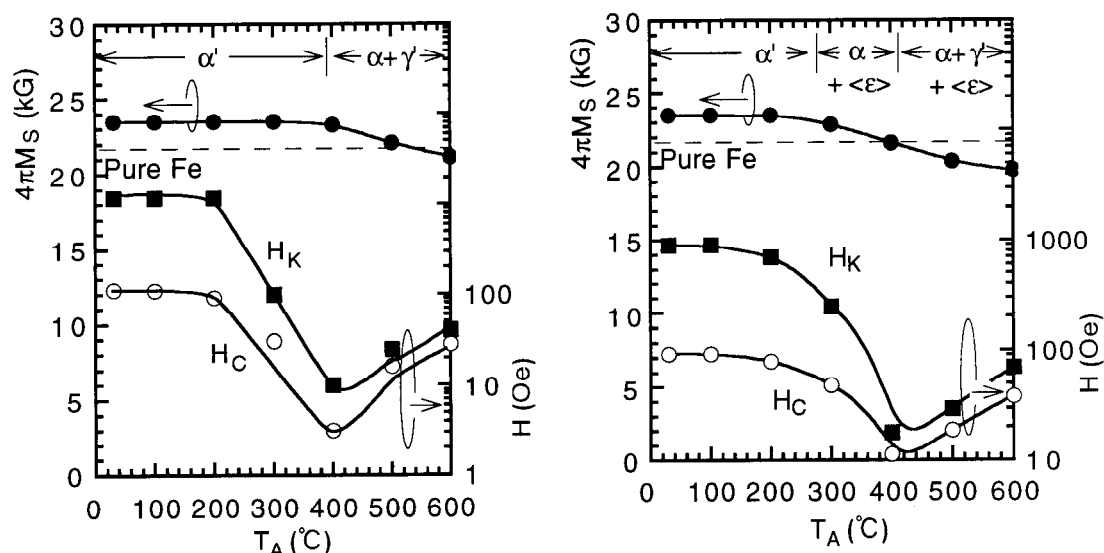
図 7. 5 1 作製された膜の  $T_A$  をパラメータとした X 線回折パターン

図 7. 5 2 に、 $4\pi M_s$  と  $H_c$ 、及び、 $H_k$  の  $T_A$  依存性を示す。 $4\pi M_s$  は、(a) と (b) どちらの場合も、膜の構造が  $\alpha'$  相のときには、23.5 kG 以上の値を示すが、 $T_A$  が上昇し、膜の構造が変化し始める(a)の  $Ar+(N_2)$  のときは、 $T_A$  が 400℃以上から、(b)のイオン衝撃ときは、 $T_A$  が 300℃以上から、膜の  $4\pi M_s$  は減少した。その減少の割合は、これらの相の中で、最も小さい  $\epsilon$  相を含む(b)の方が大きかった。

以上のことから、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合に、 $V_A$  が高い範囲で起こった、低温で安定な  $\alpha'$  相から、高温でも安定な  $\alpha$  と  $\gamma$  相への変化は、イオンの衝撃により発生する熱スパイクによる温度が、その原因であることが確かめられた。

一方、 $H_c$  と  $H_k$  に関しても、 $4\pi M_s$  と同様に、膜の構造が変化し始める  $T_A$  から、それらの値は減少し、 $T_A$  が 400℃で最小の値を示した。中でも、(a)の膜の  $H_c$  と

$H_k$ は、それぞれ 3.5 と 10 Oe と非常に小さな値を示した。この膜のアニール後の膜断面の SEM 像を調べると、処理前に観察されていた、柱状の細長い粒界の幅が広くなり、全体的に丸い粒界が観察されるようになっていた。したがって、アニール温度によるバルク拡散の効果によって、膜の粒界が整理される過程で、その形状が、細長いものから丸いものへと変化したために、その形状磁気異方性の効果が弱くなったと考えられる。



(a)  $Ar+(N_2)$ の作製方法の  $R_{(N_2/Ar+N_2)}$  が 0.94      (b)  $R_A$  が 0.1 の  $V_A$  が 100 V

図 7. 5 2 磁気特性の  $T_A$  依存性

それに関連する報告として、アシスト用イオン源に、Ar に対して、 $N_2$  を 10 % 添加した混合ガスによるイオン衝撃を加えて作製された膜において、 $V_A$  が 250 V のときに、 $4\pi M_s$  が 22 kG、 $H_c$  が 5 Oe の磁気特性を示し、この  $V_A$  以上の領域で、 $H_c$  が減少することが示されている。<sup>[17]</sup> この膜の窒素濃度は、不明であるが、この傾向は、窒素イオンの他に、Ar イオンも同時に加えたときは、その Ar イオンによる強い熱スパイクにより発生する温度が、適度なアニール現象を起こし、膜の磁気特性を改善したと考えることができる。

以上のことから、反応性イオンビームスパッタ法で作製された Fe-N 薄膜は、堆積直後、セミハードな磁気特性を示すものの、400℃のアニール処理を行うことで、純鉄よりも大きな 23 kG もの飽和磁化と、3.5 Oe の低い保磁力の優れた軟磁気特性を示すことがわかった。したがって、その Fe-N 薄膜をヘッド材料として応用するためには、このアニール処理は、不可欠のプロセスになると考えられる。

## 7. 4. 7 まとめ

イオンビームスパッタ法にて、鉄薄膜で飽和磁化が 21.5kG の値を示すスパッタ条件をもとに、窒素イオンの基板への衝撃を加えた反応性のデュアルイオンビームスパッタ法を用い、Fe-N 薄膜を作製した。窒素と鉄スパッタ原子の比率を示す到達比  $R_A$  を、同量の 1 の値と、巨大な飽和磁化を示す相の窒素濃度に近い 0.1 と 0.05 の値に設定することで、窒素濃度が、それぞれ 23~25 ( $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N)、9~13 ( $\alpha'$ ,  $\alpha+\gamma$ ) と 5~10 at.% ( $\alpha'$ ,  $\alpha+\gamma$ ) の Fe-N 薄膜が作製できた。この膜の窒素濃度は、 $R_A$  に単純に比例していないが、 $R_A$  が大きくなるにしたがって、大きくなる傾向を示した。また、膜の窒素濃度は、衝撃エネルギーの上昇とともに、緩やかに減少する傾向があった。

そして、その構造と特性は、以下に示すように変化した。

$R_A$  が 1 の場合は、 $V_A$  が 400 V のときに、結晶構造と磁気特性が大きく変化し、 $4\pi M_s$  は 0 近くまで減少した。一方、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合、200eV 以下の低いエネルギーの衝撃で、 $\alpha'$  相の膜が、800 eV 以上の高いエネルギーの衝撃では、 $\alpha$  と  $\gamma$  相の膜が作製された。そのため、純鉄の 21.5kG より大きな飽和磁化を示す膜は、 $R_A$  が 0.1 のときの  $V_A$  が 80~200 V の範囲で、膜の窒素濃度が、12~13at.% の  $\alpha'$  相の構造をもつときに、作製されたが、 $R_A$  が 0.05 のときには、窒素濃度の不足から、大きな  $4\pi M_s$  をもつ膜は、作製できなかった。また、その大飽和磁化を示した膜の  $H_c$  と  $H_k$  は、それぞれ 100 と 1000 Oe もの非常に大きな値であるために、その作製された Fe-N 薄膜は、良好な軟磁気特性を示すとは言えなかった。

その Fe-N 薄膜を、磁気ヘッド材料として応用するためには、その軟磁気特性を改善するとともに、磁気特性の熱的安定性についても調べる必要があった。そこで、これまでに作製された巨大飽和磁化を示す  $\alpha'$  相の膜である前節の (a)  $Ar+(N_2)$  の作製方法の  $R_{(N_2/Ar+N_2)}$  が 0.94 の窒素ガスの吸着を利用して作製された膜と、(b)  $R_A$  が 0.1 で、 $V_A$  が 100 V のイオン衝撃して作製された膜を、アニールしたときの膜の構造と磁気特性の変化を調べた。(a)  $Ar+(N_2)$  の膜では、アニール温度が 400℃ から、膜が分解し始め、 $\alpha'$  相が  $\alpha$  と  $\gamma$  相へ、一方、(b)  $R_A$  が 0.1 で、 $V_A$  が 100 V の膜では、アニール温度が 300℃ から、 $\alpha$ 、 $\gamma$  と  $\epsilon$  相へ分解していった。その結果、23.5 kG 以上の純鉄を超えるそれらの膜の飽和磁化は、徐々に減少し、400~500℃ 以上のアニール温度で、それらの値は鉄よりも、小さな値にまで、減少していった。この飽和磁化の減少は、 $\alpha'$  相の膜が分解し、 $\alpha$ -Fe(21.5 kG)、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N(18 kG) と  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N(15 kG) の混合状態と考えれば、よく理解できる値になる。このような相変化は、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の場合の  $V_A$  を高いエネルギー範囲に設定した場合にもみられた。これは、イオン衝撃による局所的な高い温度を発生させる熱スパイク現象が、その原因として挙げられる。したがって、巨大な飽和磁化を示す  $\alpha'$  相の膜を作製するためには、基板に飛来する窒素の加

速電圧として、最大でも 400 V 以下、これを  $N$  のエネルギー  $E_N$  として換算すれば、240 eV 以下、最適な値としては、加速電圧で 100 V、 $E_N$  としては、60 eV のものが、 $R_A$  が 0.01 の比率で、基板に到達していることが必要になる。このことは、ターゲットに負の電圧を印加し、高エネルギーの反跳  $N$  が、基板を衝撃する基板配置のプラズマスパッタ法では、巨大な飽和時化を示す  $\alpha'$  相の膜を作製することは困難であると考えられた。

一方、イオン衝撃エネルギーの上昇には、 $H_c$  と  $H_k$  を増加させる効果があることから、Fe-N 薄膜の垂直磁化膜としての可能性が示された。それは、窒素イオンが膜内部深く侵入するために生じる細長い結晶粒界に基づく、形状磁気異方性が原因と考えられた。また、本研究で作製された巨大飽和磁化を示す Fe-N 薄膜は、堆積直後、セミハードな磁気特性を示すが、アニール処理を行うことで、鉄薄膜よりも大きな 23 kG もの飽和磁化をもち、また、3.5 Oe の低い保磁力を示すため、その膜は、高密度磁気記録に対応した、磁気ヘッド材料として、有望な優れた特性をもつことがわかった。

## 7. 5 窒化鉄薄膜の特性に関する組成依存性

これまでの結果から、膜特性の窒素濃度依存性を調べ、その膜特性の基板に飛来する窒素エネルギーによる変化について述べる。これ以降、各実験結果を以下の記号で表す。

- |                   |     |
|-------------------|-----|
| (1) $Ar+(N_2)$ :  | (●) |
| (2) $Ar+N_2$ :    | (■) |
| (3) $R_A$ が 1:    | (○) |
| (4) $R_A$ が 0.1:  | (□) |
| (5) $R_A$ が 0.05: | (△) |

### 7. 5. 1 電気特性

図7. 5 3に、電気抵抗率  $\rho$  の  $C_N$  依存性を示す。 $\rho$  は、 $C_N$  が大きくなるにしたがって、28 から 160  $\mu\Omega\text{cm}$  まで増加した。中でも、イオン衝撃によって作製された膜の  $\rho$  は、ほぼ同程度の  $C_N$  の値でも、大きく変化する傾向があった。

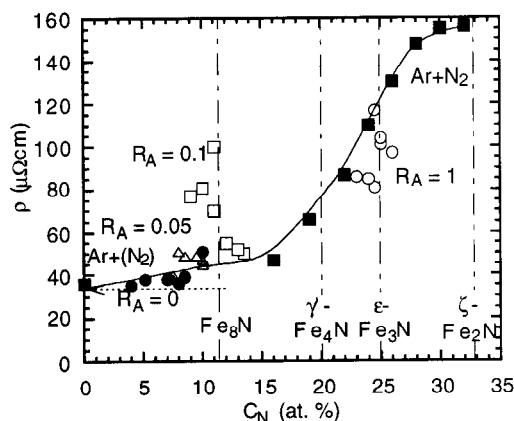


図7. 5 3 電気抵抗率  $\rho$  の  $C_N$  依存性

### 7. 5. 2 磁気特性と巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜が作製できる条件

図7. 5 4に、 $4\pi M_s$  の窒素濃度  $C_N$  依存性を示す。 $4\pi M_s$  は、 $C_N$  が 8 at.% 以下の膜では、純鉄とほぼ同じ大きさを示していたが、それ以上の濃度になると、徐々に大きくなっていった。そして、 $C_N$  が 12 at.% のときに、 $4\pi M_s$  は最大の 24 kG の値を示した。しかしながら、イオン衝撃の  $V_A$  が、400V 以上に高くなる場合は、そのエネルギーによって発生する温度によって、低温で安定な  $\alpha'$  相が合成されることはなく、高温でも安定な  $\alpha$  と  $\gamma$  相になるために、膜の  $4\pi M_s$  は、純鉄の値よりも、小さな値を示した。

本研究の結果から、その 400 V の電圧で加速されたエネルギーが、その分解のしきい値とすれば、N イオン 1 個当たりのエネルギー  $E_N$  は、240 eV と考えられる。そのため、それ以上のエネルギーの粒子が飛来する膜の作製方法では、高い飽和磁化をもつ  $\alpha'$  相は作製できないと考えられる。そこで、この結果から、前節の反応性イオンビームスパッタ法を用いて、作製される Fe-N 薄膜の磁気特性について、基板に飛来するイオンエネルギーの観点から、巨大な飽和磁化を示す  $\alpha'$  相の膜が作製できる条件について検討する。

スパッタガスとして、Ar と  $N_2$  の混合ガスを用いる  $Ar+N_2$  の作製方法の場合には、ターゲットで反射する N のエネルギー  $E_N$  は、それぞれ 250 eV になるから、

スパッタ電圧  $V_s$  が 1200 V の条件では、そのガス流量比をうまくコントロールしても作製される膜は、 $\alpha$  と  $\gamma$  相の状態であると考えられ、純鉄を超える飽和磁化を示す膜は作製できないと考えられる。

ここで、純鉄の 21.5 kG より大きな  $4\pi M_s$  をもつ膜は、 $V_A$  が 80~400 V ( $E_N$  は 48~240 eV) の範囲で作製できたので、 $V_s$  が 1200 V の  $E_N$  が 250 eV の値から、単純に計算すれば、1150 V 以下の  $V_s$  から、その膜の作製が可能になり、また、最適な条件としては、 $V_A$  を 100 V ( $E_N$  は 60 eV) とすれば、 $V_s$  が 288 V と非常に低いスパッタ電圧の条件で、その膜の作製が可能になると考えられる。

一方、 $C_N$  が 12 at.% 以上になると、膜は、その  $C_N$  の大きさとともに、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N から  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N へと変化する。そのため、膜の  $4\pi M_s$  は、 $C_N$  が増加するにしたがって、それらの濃度の物性値に近い値を示しながら、減少していった。このとき、 $R_A$  が 1 の条件で、イオン衝撃を行った膜は、 $C_N$  が約 25 at.% と  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の組成であるにも関わらず、 $4\pi M_s$  は 8 kG 以下と非常に小さな値を示した。また、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 の条件で、イオン衝撃を行った場合の  $4\pi M_s$  が最大である、 $C_N$  が 12 at.% 付近のものを除けば、イオン衝撃を加えた膜は、イオン衝撃を加えない膜よりも、少し小さな  $4\pi M_s$  を示していた。

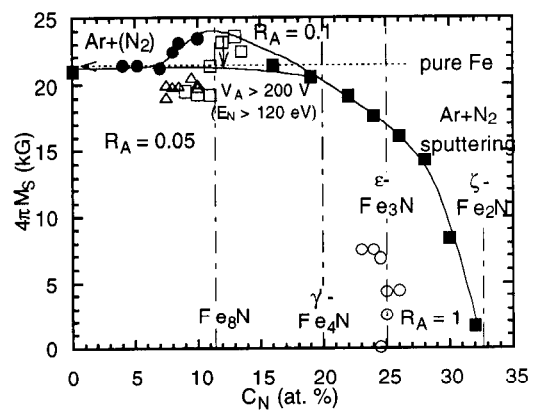


図7. 5 4  $4\pi M_s$  の  $C_N$  依存性

このようにイオン衝撃は、同じ組成でも、膜の相を変化させることができるために、膜の  $4\pi M_s$  を大きく変えることができた。

図7. 5 5 に、 $H_c$  の  $C_N$  依存性を示す。 $H_c$  は、12 at.% までの範囲で、 $C_N$  が大きくなるにしたがって、単調に約 100 Oe まで増加した。それ以降、Fe-N の価数が、Fe から  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N へ、あるいは、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N から  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N へと変わるところで、 $H_c$  は急に変化した。中でも、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 と小さなイオン衝撃は、 $H_c$  を 180 Oe まで増大させる効果があった。

図7. 5 6 に、 $H_k$  の  $C_N$  依存性を示す。 $H_k$  も  $H_c$  と同様な傾向を示し、 $C_N$  が 12 at.% までの範囲で、 $C_N$  が大きくなるにしたがって、 $H_k$  は 12 から 700 Oe まで急激に増加した。このとき、 $R_A$  が 0.1 と 0.05 と小さいイオン衝撃を加えた場合には、最大 3500 Oe の  $H_k$  の値をもつ膜を作製することができた。この  $H_k$  の増加の傾向は、窒素イオン衝撃による結晶粒界の形状変化によるものと考えられた。

それ以降の  $C_N$  の範囲では、どの膜も、 $H_k$  は約 1000 Oe 程度の値を示した。

以上の結果から、イオン衝撃を加える作製方法は、膜の構造の制御が可能であるために、同じ  $C_N$  の値でも、膜の電気・磁気的特性を大きく変化させることができることがわかった。

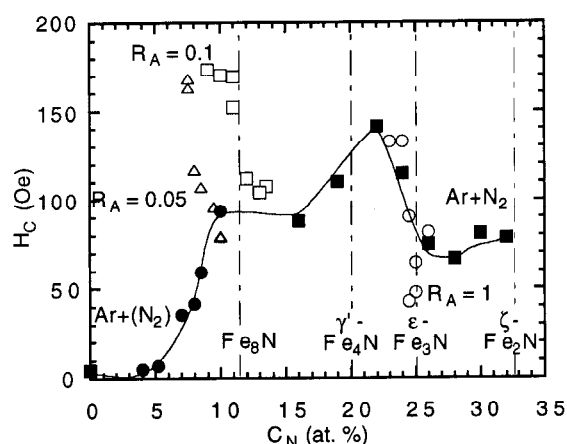


図 7. 5 5  $H_C$  の  $C_N$  依存性

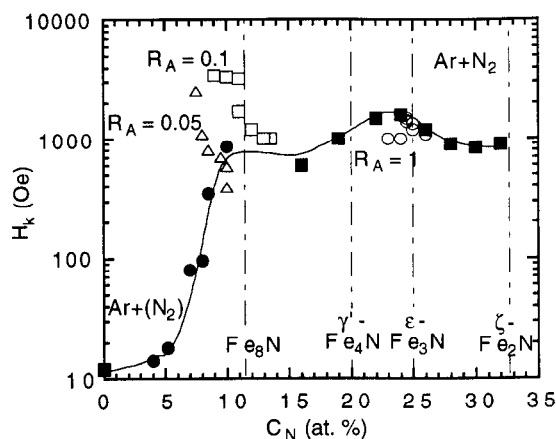


図 7. 5 6  $H_k$  の  $C_N$  依存性

## 7. 6 まとめ

反応性スパッタ法にて、膜を作製する場合、基板に飛来する粒子のエネルギーと数量が、膜の組成と構造・特性を決定する重要な直接的パラメータになることが示された。

また、反応性スパッタの機構を明らかにするためには、次に示す反応について、詳細に把握する必要があると考えられた。

- (1) 吸着分子の反応
- (2) 反跳イオンの反応

(1)においては、吸着分子である窒素を大量に導入しても、その窒素のエネルギーが低いために、その膜表面の鉄原子との反応はあまり進まない。そのため、この現象を利用する方法は、低い窒素濃度の膜を作製する方法として優れている。

一方、(2)では、本研究で反応性のガスとして使用した窒素は、その質量数がターゲット原子に比べて、かなり小さいために、数百 eV にも及ぶ高いエネルギーをもつ反跳 N として、多量に基板に飛来することがわかった。このような条件で、膜を堆積させるとき、窒素ガスの導入量が非常に少ないにもかかわらず、その N が、反応に必要なエネルギーを十分にもっているため、窒化が急激に進む。したがって、この現象を利用する方法は、高い窒素濃度の膜を作製する方



法として優れている。しかしながら、この方法においては、スパッタ条件と独立に、窒素のエネルギーや数量をコントロールすることはできないために、最適なエネルギーをもつ窒素を用いた膜の作製をすることはできない。

そこで、基板に飛来する窒素のエネルギーと数量を、直接制御できるデュアルイオンビームスパッタ法を用いて、それらが、膜の組成と構造・特性に及ぼす影響を明確にするとともに、巨大飽和磁化を示す Fe-N 薄膜が、作製できる条件を明らかにした。また、デュアルイオンビームスパッタ法の広範囲な特性をもつ膜の合成が可能な特長とその有効性も示した。

図 7. 5 7 に、これまでに反応性スパッタ法により作製された Fe-N 薄膜の特性をまとめて示す。

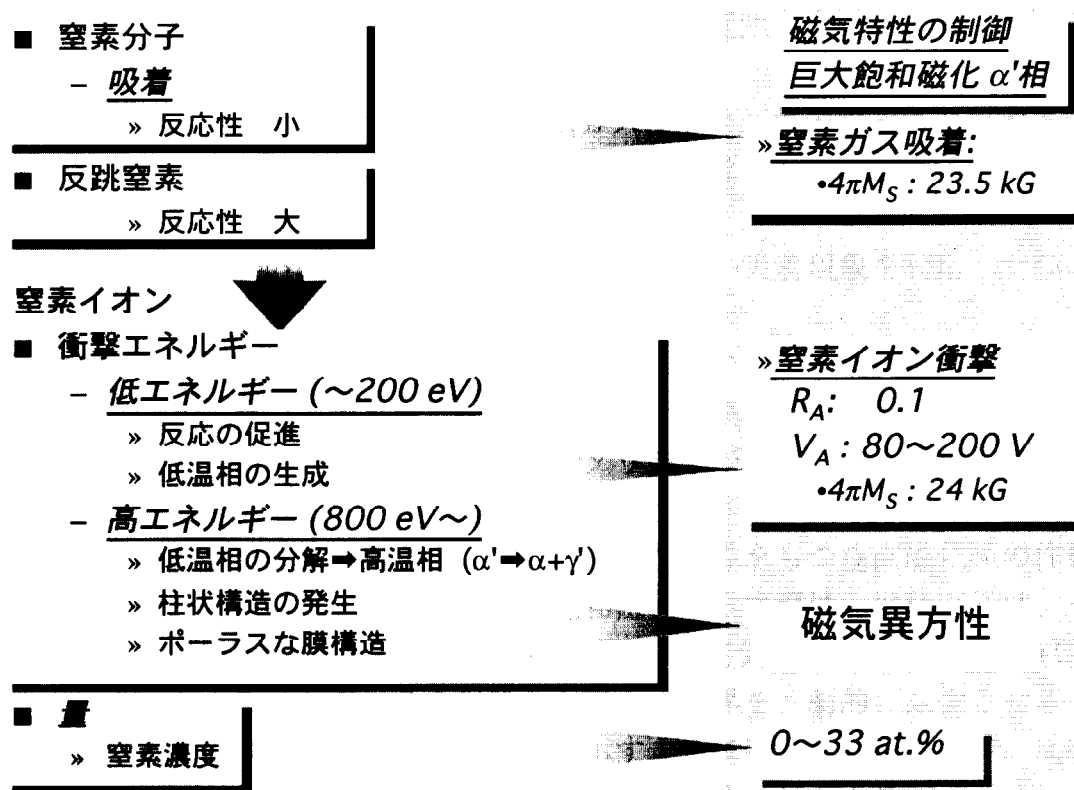


図 7. 5 7 反応性スパッタ法により作製された Fe-N 薄膜の特性

巨大飽和磁化を示す Fe-N 薄膜は、窒素濃度が 7 $\sim$ 15 at.% 範囲の、特に、約 12 at.% のときに、最も大きな巨大飽和磁化を示す  $\alpha'$  相の膜が作製できた。このときの作製条件は、窒素イオンの加速電圧が 80 $\sim$ 400 V の範囲で、Fe スパッタ原子に対して、窒素分子が約 10 % の割合で、基板に到達しているときであった。すなわち、これをエネルギーに換算すれば、48 $\sim$ 240 eV のエネルギーの N イオンが、Fe スパッタ原子に対して約 19 % の割合で、基板に到達していればよいことになる。この条件内の、100 V で、加速電圧された窒素イオンが、スパッタ原子に対して窒素分子が約 10 % で、つまり、60 eV のエネルギーの N イオンが、

Fe スパッタ原子に対して、約 19 %の割合で、基板に到達していたとき、24 kG の最大の飽和磁化を示す膜が作製できた。それより、高いエネルギーの領域では、低温で安定な  $\alpha'$  相の膜が作製されることはなく、膜は  $\alpha$  と  $\gamma$  相になるために、純鉄の  $4\pi M_s$  を超える膜を作製することはできなかった。このことは、これまでに作製された Fe-N 薄膜で、巨大飽和磁化が報告されている膜の作製方法が、

(1) 蒸着<sup>[1]</sup>、MBE<sup>[5]</sup>

(雰囲気ガスとして窒素を導入している。)

(2) ECR スパッタ<sup>[17]</sup>

(雰囲気ガスとして窒素を導入し、窒素ガスはプラズマ中でイオン化するが、円柱のターゲットを用い、構造的に、基板上には反跳窒素は達しない。)

(3) 対向ターゲット式スパッタ<sup>[8]</sup>

(雰囲気ガスとして窒素を導入し、窒素ガスはプラズマ中でイオン化するが、ターゲットの構造的な位置関係から、基板上に反跳窒素は達しない。)

などの、基板への高いエネルギー粒子の衝撃が少ない吸着現象を利用した膜の作製方法のものが多くことから理解できる。

一方、窒素はその質量が小さく、原子半径も小さいために侵入型の原子として知られている。その窒素を膜堆積中に、イオン衝撃として使用すると、窒素イオンの深さ方向の侵入軌道に基づくオーダリングが発生し、細長い結晶粒界が形成される。そのために、膜の垂直磁気異方性が非常に大きくなることがわかった。この現象をうまく生かすことで、優れた特性をもつ垂直磁化膜の作製が可能になると考えられる。また、巨大飽和磁化を示す膜は、堆積直後は、その保磁力と異方性磁界が大きいので、セミハードな磁気特性であるが、400℃のアニール処理をすることで、その保磁力と異方性磁界を、劇的に減少させることができ、その膜は、優れた軟磁気特性を示すようになる。したがって、反応性イオンビームスパッタ法、あるいは、デュアルイオンビームスパッタ法に、アニール処理を組み合わせることで、超高密度磁気記録に対応できる巨大飽和磁化をもつ薄膜ヘッド材料が作製できると考えられる。

このように、任意のエネルギーと数量で、色々なイオンの衝撃を加えながら膜が堆積できるデュアルイオンビームスパッタ法は、膜の膜作製パラメータを直接制御できるために、様々な組成や構造・特性をもつ膜を作製することができる。そのために、この方法は、超高密度記録を実現するための磁気デバイスをはじめとして、数多くの分野で求められる高性能な膜の作製方法として、有望であるとともに、今後の膜作製技術の向上を図る上で、非常に期待できる技術である。

## [参考文献]

- [1] M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen (1936)
- [2] T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2, 1728 ASTM International (1990)
- [3] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger: Bulletin of Alloy Diagrams, 8, 4, 355 (1987)
- [4] T. K. Kim and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 20, 429 (1972)
- [5] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita: J. Appl. Phys., 67 [9] (1990), 1527
- [6] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mistuoka and A. Sakuma: J. Appl. Phys., 76, 6637 (1994)
- [7] 中島 健介、岡本 祥一：日本応用磁気学会 66-7 研究会資料 p.43 (1990)
- [8] M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi and T. Wakiyama: J. Appl. Phys., 76 (10), 6642 (1994)
- [9] M. Matsui, M. Doi, A. Kida, Y. Yamada: J. Appl. Phys., 79 [8] (1994), 5583
- [10] K. H. Jack: Proc. Roy. Soc. 208, 216 (1951)
- [11] 高橋 寛: 固体物理, 7, 483 (1972)
- [12] R. M. Bozorth: Ferromagnetism IEEE 441 (1951)
- [13] 佐久間 昭人: 日本応用磁気学会大 78 回研究会資料 47 (1993)
- [14] D. Vechten, G. K. Hubler, E. P. Donovan, and F. D. Correl: J. Vac. Sci. Technol. A8(2), 821-830, 1990
- [15] E. Y. Jiang, D. C. Sun, C. Lin, M. B. Tian, H. L. Bai and S. Liu Ming: J. Appl. Phys., 78, 2596 (1995)
- [16] M. Nagakubo, T. Yamamoto and M. Naoe: J. Appl. Phys., 63(8), 4309 (1988)
- [17] 松岡 茂登 他: 第 13 回日本応用磁気学会学術講演予稿集, 398 (1989)

## 第 8 章 将来展望

### 8. 1 はじめに

本研究では、超高密度記録を可能にする次世代の高密度磁気記録デバイスの作製技術の確立を目的に、その中心的材料である鉄薄膜について、それが優れた軟磁気特性を示すために必要な作製条件と、その作製方法について検討を行った。そこで、膜に直接影響を与えるパラメータとして、堆積粒子であるスパッタ原子と反跳イオンのエネルギーと数量に着目して、それらの値が作製される膜の構造・特性に与える影響を明らかにした。この作製技術のみでは、次世代の高密度記録技術を完成することできないので、まず本章では、磁気記録装置の高度化に伴う課題と、垂直磁気記録方式の必要性、及び、その記録方式の装置を実現するための課題、さらに、高性能な膜の作製技術に求められる課題を踏まえながら、本研究で得られた成果とその応用について述べる。

### 8. 2 磁性薄膜への応用

現在まで、磁気記録装置としては、ハードディスク装置がその主流をなしているが、その記録密度は、年率約 60%もの割合で、向上している。さらに、高い密度記録を達成するためには、微細な領域へ高速に読み書きできる技術が必要になる。特に、記録密度が  $50\text{Gb/inch}^2$  を越える密度の領域になると、従来の技術である長手磁気記録方式をベースに、高い感度をもつ MR 型の再生ヘッドの開発や PRML 方式などの信号処理技術の改良が進んだとしても、各記録ビットの反磁界の影響による信号出力の低下や、図 8. 1 に示すような記録密度の向上に伴う磁化モードの変化により、原理的に記録信号が外部に取り出せなくなってしまう。その影響を抑えるために、記録媒体の膜厚を薄くすればよいが、薄くすることは、取り出せる信号を小さくすることになる。このように、長手磁気記録方式の記録密度には、本質的な限界がある。

そこで、この記録密度の限界を打破するためには、本質的に高密度磁気記録に適した、新しい磁気記録方式に移行する必要がある。その磁気記録方式として、垂直磁気記録方式が注目されている。この方式では、記録密度の上昇に伴って記録ビットの反磁界が小さくなるので、原理的に高密度磁気記録方式に適している。また、その記録媒体は、適度な膜厚と高い保磁力を有していればよい。ため、高密度化に際し、長手記録方式より困難な課題は少ないと考えられる。

その垂直磁気記録の各要素における課題として、現在まで、以下の点が挙げられている。

## (1) 磁気記録媒体

垂直磁気記録媒体として、CoCr 系の膜が有望であるが、この記録方式において再生感度を向上させるためには、CoCr などの垂直磁気記録層の下地層として、大きな飽和磁化を示す軟磁性層の膜との2層構造にすることが不可欠になっている。

本研究で作製される鉄薄膜は、大きな飽和磁化をもつ軟磁気特性と、かつ、高速な磁気反転に必要な高い抵抗率をもつとともに、原子レベルの非常に滑らかな表面形態を示している。したがって、その膜は、その媒体の下地層として要求される磁気・電気的特性と形態の両方を兼ね備えているといえる。

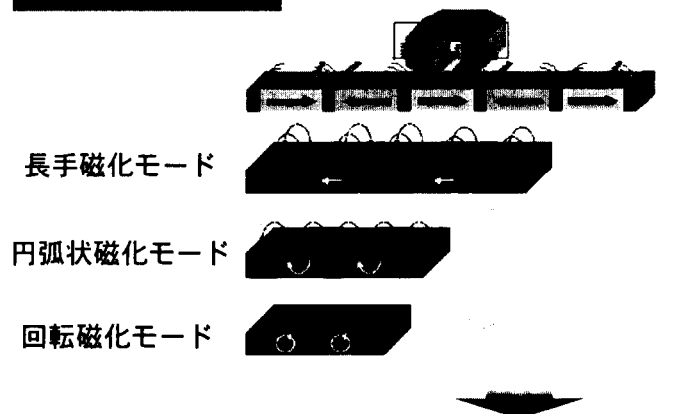
## (2) 磁気ヘッド

記録媒体の残留磁化を上げ、再生信号の大きさを上げるためには、媒体の飽和磁化を上げることが必要であるが、それとともに、反磁界の影響が大きくなる。その影響を少なくするために、媒体には非常に大きな保磁力をもたせることが要求される。

一方、高密度化が進むにしたがって、媒体での記録ビットが小さくなるために、熱緩和現象が無視できなくなる領域にまで達する。この現象が現れると、熱によって簡単に記録情報が消えてしまうために、これは磁気記録媒として、致命的な欠陥につながる。この影響を少なくするためにも、記録媒体には非常に大きな保磁力をもつことが必要になる。

したがって、このような高密度磁気記録用の媒体に、十分な強度で信号を書き込むためには、これまで以上に、記録媒体の記録表面の細かな領域に、強い磁束が発生できる大飽和磁化の材料が求められることになる。

特に近年、GMR デバイスなどの非常に高い再生感度をもつデバイスが開発されて以来、磁気ヘッドは、記録用ヘッドと再生用ヘッドに分離した。そのために、ヘッド材料に求められる特性も、記録用と再生用に求められる性能に、それぞれしぼられてきた。つまり、再生には、磁化を直接感知できる GMR デバイ

**長手記録方式****垂直磁気記録方式**

»原理的に高密度が可能



図 8. 1 磁気記録方式と磁化モード

スが用いられるため、ヘッド材料としては、記録用に特化した特性が求められるようになった。その特性は、高い透磁率よりも、より大きな飽和磁化であり、ヘッド材料として、従来から用いられているパーマロイ系 (Fe-Ni 合金) の材料は、Ni 成分よりも Fe 成分の多い合金へと変化してきている。この傾向をみても、飽和磁化の点で、鉄がこれからの高密度記録用の媒体に、対応した材料になると考えられる。そのためにも、大きな飽和磁化を示し、軟磁気特性に優れた鉄薄膜を作製する技術が、これからの超高密度磁気記録に、不可欠であると考えられる。

また、記録密度が高まると同時に、処理する情報量も、それにしたがって増加するため、磁気信号を高速に記録・再生することが要求される。そのため、磁性材料としては、高周波領域での渦電流損失を減らす必要性から、高い電気抵抗率をもつことが重要になる。特に、垂直磁気記録方式では、媒体の面内方向に渦電流が発生するので、磁気ヘッドのみならず、媒体とその下地層にも高い電気抵抗率が求められることになる。

以上のことから、図 3. 2 に、高密度磁気記録に必要とされる材料の飽和磁化と電気抵抗率の関係を示す。超高密度磁気記録に対応したヘッド、及び、下地層の材料として、Ni-Fe 系合金のパーマロイに代わって、鉄薄膜のような大きな飽和磁化が必要になることがわかる。その観点から、本研究で作製された鉄薄膜は、20 kG 以上の飽和磁化を示し、さらに、窒化鉄薄膜においては、アニール処理と組み合わせることで 23 kG の飽和磁化と、3.5 Oe の低い保磁力を示した。したがって、これらの鉄系薄膜は、これからの磁気記録用ヘッド材料として、非常に有望であると考えられる。また、抵抗率の点に関しても、図 8. 3 に示すように、小さな電流密度で、高いエネルギーのイオン衝撃を加える場合、さほど磁気特性を劣化させることなく、高い電気抵抗の膜を作製することができる。そのため、高周波領域でも磁気特性に優れた磁性薄膜を作製する方法として、デュアルイオンビームスパッタ法のようなイオン衝撃は非常に有効であると考えられる。

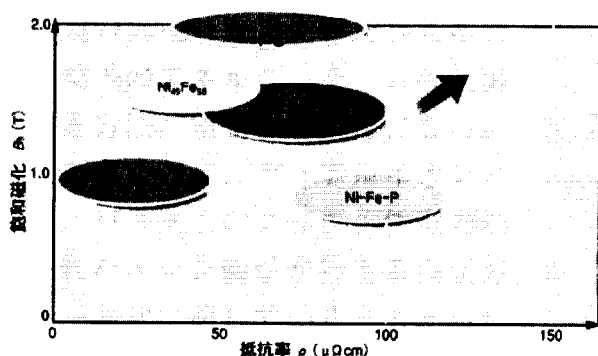


図 8. 2 飽和磁化と電気抵抗率の材料マップ

イオン衝撃エネルギーと量の制御

»大飽和磁化: 20kG

»高抵抗率: 最大80μΩcm

加工性に優れた

高密度磁気記録用のヘッド薄膜

図 8. 3 鉄薄膜の性能

それに加え、本研究で作製される細密面で均一に配向した緻密な鉄薄膜は、安定で錆びない特性を示すために、作製後の加工プロセスにも十分耐えけるとともに、パーマロイのような2元系の材料と違い、元素によるエッチング特性の変化もないために、ヘッドとしての加工性に非常に優れていると考えられる。そのため、シャープに加工された先端磁極をもつ記録用ヘッドを作製しやすいと考えられる。

一方、高い再生感度をもつMR型のGMRやTMRのヘッドデバイスは、数～数十Å程度の厚みの強磁性体である鉄を含む多層膜構造をもっている。このような構造が必要とされるデバイスにおいては、優れた構造・特性をもつ膜を、精度よく作製することが、その性能を決定づける重要な要因になると考えられる。その作製プロセスに、本研究で使用したイオン衝撃効果を適応することで、それらデバイスの特性改善を図ることができる。つまり、イオン衝撃の条件を最適化することで、原子レベルの非常に滑らかな膜表面が作製できるとともに、その作製された膜は、膜厚が非常に薄い場合でも優れた磁気特性を示すことができる。また、その最適化を行う際に、熱スパイクのモデルを適応することで、その最適条件を概算できる。

以上をまとめて、高密度磁気記録に求められる磁性材料の性能を、図8.4に示す。媒体の記録密度向上のために、保磁力の向上はもちろんであるが、ノイズを減少させるために、結晶構造、結晶粒の大きさやその分布、あるいは、結晶の形態など、また、ヘッド材料においても、微結晶化や構造の均一性など、膜の構造を直接コントロールできることが必要になる。そのために、それらの高性能な磁気デバイスの作製方法として、膜の構造に直接影響を与える膜堆積粒子のエネルギーを、直接制御できる方法が望まれることになる。

この点からも、デュアルイオンビームスパッタ法のような、任意の制御されたイオン衝撃が行える作製方法は、非常に適していると考えられる。

### 磁性材料に要求される性能

#### 高密度化

##### »媒体

##### 保磁力の向上 ノイズの減少

- ・結晶粒の磁気異方性
- ・粒界構造の制御による粒間の交換相互作用
- ・結晶粒径・配向
- ・粒径や異方性のばらつき

##### »ヘッド

##### 低保磁力 →大飽和磁化

- ・緻密化、微結晶化
- ・構造の均一化

高速処理化 高周波数書き込み：  
渦電流による高周波損失

高抵抗率の材料  
(ヘッドと媒体の下地層)

図8.4 高密度磁気記録用磁性材料

一方、これまで膜の作製条件と構造の関係を示したものとして、Thornton らの微細構造モデル(Structure Zone Model) SZM モデルがあるが、このモデルでは、構造を示すパラメータとして、基板温度とスパッタガス圧力が用いられていた。スパッタガス圧力は、基板に飛来するスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーと対応し、その一部が熱に変換されると仮定すると、膜表面での温度が、膜の構造を決定しているのではないかと考えられた。

そこで本研究では、この部分に熱スパイクのモデルを適用し、基板への入射エネルギーと膜の構造の関係を明らかにするとともに、イオン衝撃の効果が現れるために必要な条件についても、解析的に示した。このモデルによると、入射する粒子のエネルギーを高めると、基板温度が低温の状態においても、膜の構造を、SZM で表現している繊維状構造の領域 1 (Zone-1) から、柱状構造の領域 2 (Zone-2) へ、さらに、一体化した構造の緻密な領域 3 (Zone-3) へ遷移させることができると考えられる。このように、基板に入射する粒子のエネルギーを制御して、様々な構造をもつ膜を作製するための条件を、体系的に示すことができた。したがって、このモデルを利用することで、様々な構造をもつ膜を作製するために必要な条件を、推定することができると考えられる。

### 8. 3 イオンビームスパッタ法の発展

これまで、イオンビームスパッタ法は、高真空での膜堆積が可能であることや作製パラメータの制御性に優れるといった、その方式の原理に基づく特長について示されていた。つまり、単に高真空での膜堆積が可能なことにより、優れた特性をもつ膜が作製できると考えられてきた。

一方、本研究の結果から、優れた特性をもつ膜がイオンビームスパッタ法で作製できるのは、高いエネルギーをもつスパッタ原子や反跳イオン、特に、反跳イオンによる膜への衝撃による膜質改善の効果にあることが、新たに示された。この特長の原因として、主にイオンビームスパッタ法におけるイオン源とターゲット、及び、基板の位置関係の構造的なものと、この方法の膜堆積速度が遅い欠点を改善するために、高い電圧にスパッタ電圧を設定する 2 点にあることが挙げられた。

この構造的な要因は、膜に飛来するスパッタ原子や反跳イオンの状態が基板の位置に、大きく依存することも示している。したがって、大面積に膜堆積を行うとき、イオンビームスパッタ法においては、その構造上、同一基板内での組成や構造・特性の均一性に問題が発生することになる。この対策として、多数のイオン源を用いたり、あるいは、リニアな細長いイオン源を用いるなどのイオン源の配置に関する改良や、基板に回転機構をもたせるなど、装置を工夫することで、その問題点を解決できる。そのため、このようなイオンビームスパッタ法の特徴に注意しながら、目的とする膜の作製に必要な装置を設計する



ことで、このイオンビームスパッタ法のさらなる発展が期待できる。

#### 8. 4 高エネルギーの膜堆積粒子を応用した膜の作製方法

イオン衝撃用として、独立なイオン源をもつデュアルイオンビームスパッタ法は、制御性も良く、イオン衝撃の条件を最適に設定できるために、様々な構造をもつ膜を作製する上で、最も優れている。しかしながら、膜を高速に堆積させる必要がある場合には、その膜の堆積速度の点から、コスト的に適さないと考えられる。

そこで、本研究の結果から得られた知見の1つであるターゲットから放出されるスパッタ原子のエネルギーの角度依存性に着目して、比較的高いエネルギーをもつスパッタ原子を、膜の作製に応用するスパッタ装置と、デュアルイオンビームスパッタ法で実施されたイオン衝撃の効果を、プラズマスパッタに応用し、プラズマ中のイオン衝撃を積極的に利用するスパッタ装置を考案したので、それらの概要について説明する。

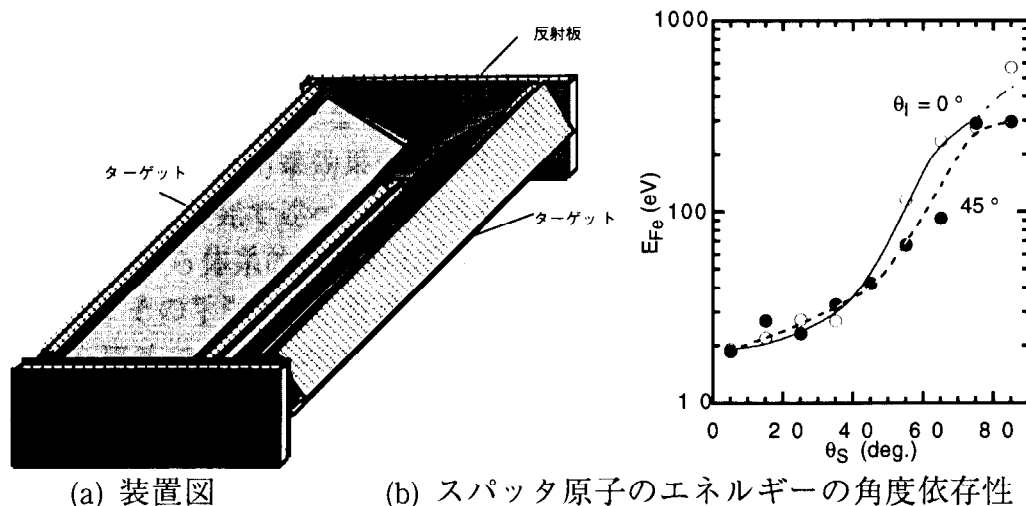


図8. 5 傾斜ターゲットスパッタ装置

5. 5の「イオンビーム入射角と基板位置が膜の構造・特性に及ぼす影響」で述べたように、ターゲット表面でのスパッタ現象において、ターゲット面の垂線に対して、斜めの角度になるにしたがって、スパッタ原子は高いエネルギーをもつことが示された。図8. 5(b)に、そのスパッタ原子のエネルギーの角度依存性に示す。そして、これまでの研究結果から、その高いエネルギーをもつスパッタ原子を膜堆積に利用したときに、緻密で磁気特性に優れた膜が作製できることがわかった。したがって、緻密で優れた特性をもつ膜の作製には、これまでのスパッタ法に比べて、高いエネルギーをもつスパッタ原子を利用したスパッタ装置が有効であると考えられた。そこで、高速な膜堆積が可能なマグネトロンスパッタに、この現象を応用することを目的に、ターゲットを基板

に対して傾斜させる機能をもたせることで、ターゲットからのスパッタ原子のエネルギーを制御できるスパッタ装置を考案した。この特長を生かすためには、その装置には、ターゲットで発生した高いエネルギーをもつスパッタ原子を、雰囲気ガスと衝突することなく、直接基板表面までに、到達させる必要があるから、高い真空度での動作が要求される。そのために、磁石の配置を工夫するとともに、浮動電位を利用した電子の反射による効率的なプラズマ封じ込め機能をもたせる構成にしてある。図8. 5(a)に、その傾斜ターゲットスパッタ装置の概略図を示す。<sup>[1]</sup> さらに、このようなターゲット配置では、角度と基板の位置関係から、高速な負のイオンや電子による基板衝撃を避けることも可能である。

一方、プラズマを発生させるために必要な放電条件の制約から、スパッタ原子のエネルギーを十分に高めることができない場合には、デュアルイオンビームスパッタ法で実施したように、高いエネルギーのイオンによる衝撃効果を応用した膜の作製方法が有効であると考えられた。その方法として、ターゲットで発生しているプラズマの一部を、基板方向へ導く構造をもつ、アンバランスドマグネトロンスパッタ法の構成が有効であると考えられ、その方法を発展させた図8. 6に示すようなスパッタ装置<sup>[2]</sup> を考案した。

このとき、イオン衝撃効果が現れる作製条件は、本研究で述べた熱スパイクモデル<sup>[3]</sup> から体系的に求めることができる。その手順から、最適な膜作製条件を概算できるように、その条件が実現できるように、装置構成やスパッタ条件を設定することで、緻密で優れた膜を高速で作製することができる。したがって、これらの作製方法と最適な膜作製条件の概算方法は、工業的にも非常に期待できる方法であると考えられる。

以上、これまでに述べた高エネルギーの膜堆積粒子を応用した膜の特長と作製方法を、まとめると、図8. 7に示すようになる。

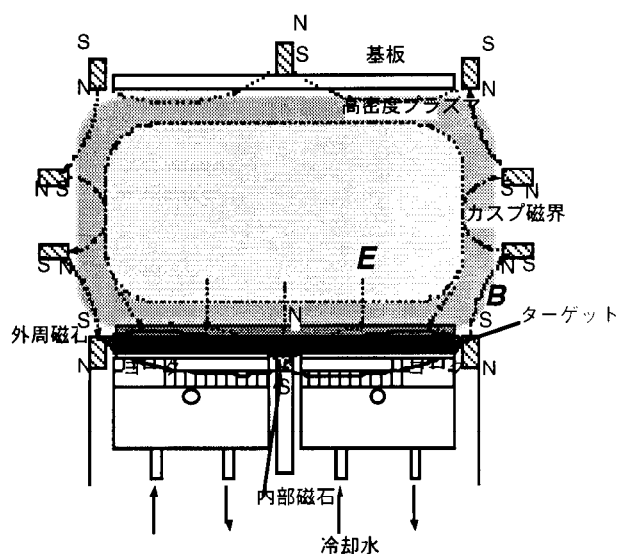


図8. 6 アンバランスド  
マグネトロンスパッタ装置

- 傾斜ターゲット：スパッタ原子のエネルギー制御
- アンバランスマグネトロン：イオン衝撃効果
  - » 緻密な膜 (熱スパイクモデル)
  - » 特性に優れた膜
  - » 密着性に優れた膜

図 8. 7 高エネルギーの膜堆積粒子の応用

したがって、緻密で優れた膜を、比較的 low コストで作製することができる高エネルギーの膜堆積粒子を応用した膜の作製技術は、工業的に非常に有望であり、その工学的応用も広いと考えられる。

## 8. 5 まとめ

高いエネルギーをもつ堆積粒子を膜の作製に利用することで、緻密で優れた特性を示す膜、あるいは、低い基板温度においても、熱スパイク効果を利用して、高温相の構造をもつ膜など、その作製条件に応じて、様々な構造と特性をもつ膜が作製できる。そのために、この作製方法は、磁気記録の分野だけでなく電子デバイス、光学薄膜、あるいは、ハードコーティングや耐食性の薄膜のコーティングなど、さまざまな機能をもった高品質な膜が要求される分野に応用できるとともに、新たな薄膜材料の開発へ展開されることが期待できる。

## [参考文献]

- [1] 岩坪 聡、高橋 隆一：傾斜ターゲット型マグネトロンスパッタ装置、出願番号 8-231375、公告番号 10-60641
- [2] 岩坪 聡：マグネトロンスパッタ装置、出願番号 10-152049
- [3] 岩坪 聡：熱スパイク効果を用いた成膜法、出願番号 10-102210

## 第 9 章 結論

本研究では、イオンビームスパッタ法とデュアルイオンビームスパッタ法を用いて、大飽和磁化を示す鉄薄膜と窒化鉄薄膜の作製を試み、それらの薄膜が優れた軟磁気特性を示すために、必要とされる膜堆積粒子のエネルギーと数量の条件を、明らかにすることを目的とした。イオンビームスパッタ法において、スパッタ条件を決定する間接的作製パラメータの代表的なものは、(1)スパッタ電圧、(2)スパッタガスの種類、(3)イオンの入射角と基板の相対的位置関係が挙げられる。本研究では、上記の間接的膜作製パラメータに関して、実験を実施するとともに、シミュレーションから直接的膜作製パラメータである膜堆積粒子のエネルギーと数量を求め、それらの値と作製される膜の構造・特性の関係を示した。その結果から、イオンビームスパッタ法の特長と、大きな飽和磁化と優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜の作製条件を明らかにした。また、イオンビームスパッタ法においては、その構造的特徴から、高いエネルギーをもつ反跳 Ar が多く存在することがわかった。そこで、その高いエネルギーの粒子が、膜の構造・特性に与える影響を明らかにする必要があると考えられ、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて、人工的にイオン衝撃を加えた膜を作製し、そのイオン衝撃の効果を調べた。そのとき、イオンが固体に衝撃したときの現象を詳細に解析するために、シミュレーションから、イオンが膜に入射したときの内部軌道やエネルギー損失の分布を求め、イオン衝撃の効果が現れるために必要な条件を導出するとともに、その結果と実験結果と比較した。さらに、巨大な飽和磁化を示す窒化鉄薄膜を作製するために、反応性イオンビームスパッタ法における、窒化反応の機構についても検討し、その特性を示す窒化鉄薄膜が作製できる条件を明らかにした。

以下に、得られた成果について総括的に示す。

イオンビームスパッタ法において、スパッタ電圧に加えて、スパッタガスとして質量数の異なる不活性ガスとして、Ar、Kr と Xe を用いることで、基板に飛来するスパッタ原子や反跳イオンのエネルギーを制御することができた。スパッタガスの質量数が大きくなるにしたがって、スパッタ原子と反跳イオンのエネルギーが減少するとともに、反跳イオンの数量も著しく減少する傾向を示した。そして、作製された膜は、スパッタガスの種類によらず、直接的作製パラメータである基板に飛来する粒子のエネルギーの値が同じなら、ほぼ同じ構造・特性を示していた。優れた軟磁気特性を示す鉄薄膜を作製するためには、ある程度高いエネルギーの膜堆積粒子が存在していることが必要であった。

次に、イオンビームスパッタ法のターゲット・基板の配置の影響を調べるた

めに、この方法の通常の構成であるイオンがターゲット面からの法線に対して、斜め  $45^\circ$  入射する場合と、プラズマスパッタ法のようなターゲット面の法線方向に対して、 $0^\circ$  で入射する場合の2種類を選び、作製される膜の構造・特性の基板角度に関する依存性を調べた。どちらの場合も、スパッタ原子は、ターゲット面に対して斜めの方向になるほど、高いエネルギーで基板に飛来するために、作製された膜は、その角度が大きくなるにしたがって、優れた軟磁気特性を示した。一方、反跳 Ar に関しては、イオンビームの入射角が  $0^\circ$  の場合には、そのエネルギーと数量ともに小さいが、その入射角が  $45^\circ$  に設定されると、そのエネルギーは非常に高くなるとともに、その数量も多くなった。そのために、通常のイオンビームスパッタ法の配置では、作製される膜には、スパッタ原子の高エネルギー化に加えて、高いエネルギーをもつ反跳 Ar の衝撃も加わるために、顕著な構造の変化と軟磁気特性の改善があることがわかった。このことから、一般に優れた特性をもつ膜が作製できるイオンビームスパッタ法の特長は、この膜堆積粒子の高エネルギー化によって、起こされていると結論づけられた。

そこで、その Ar イオンによる衝撃の効果を明らかにするために、デュアルイオンビームスパッタ法にて、人工的に制御されたイオン衝撃を加えた膜を作製し、その構造と特性の変化を調べた。優れた軟磁気特性を示したのは、基板に飛来するスパッタ原子に対するイオンの比率を示す到達比が1の場合、イオン衝撃電圧が200 V のときであった。それ以下の範囲では、イオン衝撃効果は不十分で、また、その電圧が400 V 以上では、膜内部に衝撃イオンである Ar の一部が残留し、その膜の密度と構造が急激に変化し、膜の軟磁気特性は劣化した。一方、到達比が0.1 の場合は、イオン衝撃電圧が400 V 以上の範囲で、イオン衝撃による軟磁気特性の改善の効果が見られた。このように、イオン衝撃においては、そのエネルギーだけでなく、衝撃密度を表す到達比も、その効果を決定づける重要なパラメータであることがわかった。一方、膜の電気抵抗に関して、その特性は到達比に余り依存せず、イオン衝撃電圧に比例して、単純に大きくなっていった。したがって、高密度磁気記録用の薄膜ヘッド材料として、鉄薄膜を作製するときは、磁気特性にも優れた高抵抗の膜が作製できる条件である低い到達比と高いイオン衝撃電圧の条件が適していると考えられた。

ここで、イオン衝撃を行うことは、膜にエネルギーを供給していることになるから、それによって、膜表面の温度は高くなると考えられた。そこで、イオンとターゲット原子との相互作用に着目し、イオンの入射エネルギーが熱に変換する現象に関して、定常的な温度と非定常的な温度を調べた。その結果、膜は薄いため定常的な温度の上昇は、はほとんどないことがわかった。一方、非定常的な温度として、イオンが原子との衝突によって、エネルギーの損失が発生するときに、その周辺を高温にする熱スパイク現象が発生していることがわ

かった。そして、この高い温度によって、誘起される再結晶化の現象が、膜を緻密にするとともに、膜の特性を改善する主な原因であると考えられた。そこで、その再結晶化に必要な温度の条件と膜全体がその熱スパイク領域に含まれる条件から、イオン衝撃効果が現れるために必要な条件を導出した。その結果、このモデルを使用して導出された範囲は、これまで報告されてきたイオン衝撃による緻密化を示す領域と非常によく一致した。したがって、このモデルは、イオン衝撃の効果を見積もるために、非常に有効な方法であると考えられた。

次に、巨大な飽和磁化を示す窒化鉄薄膜を作製するために、反応性イオンビームスパッタ法における窒化反応の機構について調べた。まず、窒素ガスの導入方法を変えることで、吸着現象を利用した窒化鉄薄膜と、高いエネルギーをもつ反跳窒素を利用した窒化鉄薄膜を作製した。巨大な飽和磁化を示す膜は、吸着現象により作製された窒素濃度が 11~12 at.% 範囲の  $\alpha'$  相の構造をもつ薄膜で、最大 23.5 kG の値を示した。さらに、巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜が作製できる条件を、詳細に求めるために、デュアルイオンビームスパッタ法にて、制御された窒素イオン衝撃を加えた膜を作製し、その膜の組成と構造・特性の変化を調べた。純鉄よりも大きな飽和磁化を示す膜は、スパッタ原子と窒素の比率を示す到達比が 0.1 のときの窒素イオンの加速電圧が 400 V 以下の範囲で、作製された  $\alpha'$  相の構造をもつときであった。その最大値は、衝撃電圧が 100 V のときの 24 kG であった。加速電圧がそれ以上に高くなると、イオン衝撃の熱スパイクにより、窒化鉄薄膜の低温で安定な  $\alpha'$  相が  $\alpha$  と  $\gamma$  相に熱分解するために、飽和磁化は鉄の 21.5 kG 以下に減少していった。また、イオン衝撃を加えて作製された窒化鉄薄膜は、結晶形状による大きな垂直磁気異方性を示す傾向があった。そのため、巨大飽和磁化を示す窒化鉄薄膜の磁気特性は、ゼミハードな特性を示すが、その膜にアニール処理を施すことで、その異方性の原因である細長い結晶粒界をなくすることができるために、その膜の垂直磁気異方性は減少するとともに、その保磁力を 3.5 Oe まで下げることができた。この磁気特性は、高密度磁気記録用の薄膜ヘッド材料として応用するために、鉄薄膜と同様に十分なものと考えられた。

以上のことから、膜堆積粒子のエネルギーと数量の直接的膜作製パラメータは、膜の組成と構造・特性を決定する重要な因子となるとともに、その値を直接制御できるイオン衝撃を用いる膜の作製方法は、膜に様々な構造・特性をもたせることができるために、高性能な薄膜材料の作製にとって、非常に有効な技術になることが明らかになった。

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに、本論文の作成にあたり、常に親身になって暖かい御指導をご鞭撻を賜りました、東京工業大学 工学部 電子物理工学科 直江 正彦 教授に心から感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり、ご指導、ご助言を頂きました、東京工業大学 工学部 電子物理工学科 阿部 正紀 教授、同岩本 光正 教授、同中川 茂樹 助教授、総合理工学研究科物質科学創造専攻 山崎 陽太郎 教授に深く感謝いたします。

直江研究室に修士課程として在籍した2年間に親身になって御指導いただきました 当時東京工業大学助手、現東京工芸大学 星 陽一 教授に感謝いたします。また、本研究の遂行に際して助言を賜りました富山大学 高橋 隆一 助教授に感謝いたします。

日常の研究につきましては、松下 伸広 助手、金田 久美子 助手にご指導を頂きこき深く感謝いたします。鈴木 千種 秘書には事務連絡等でお世話になり感謝いたします。

本研究の機会とその遂行にご支援をいただきました富山県工業技術センター 浜崎 公信 前所長、南日 康夫 所 長に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に際し、有意義な御指導、助言をいただきました、工業技術院 名古屋工業技術研究所 宮川 草児 室長、中尾 節夫 主任研究官、大阪大学 接合科学研究所 三宅 正司 教授に深く感謝いたします。

本研究の発表に際して、援助いただきました、財団法人小笠原科学技術振興財団、財団法人中部電力基礎技術研究所、財団法人C & C振興財団に深く感謝いたします。

最後になりましたが、日頃の実験や有意義な検討に協力いただいた富山県工業技術センター中央研究所の松井 明 副主幹研究員(現富山県庁商工企画課)ら 諸氏に御礼申し上げます。



# 本研究に関する発表論文リスト

## 1 印刷発表論文

### 1. 1 筆頭論文

- [1] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Magnetic and Structural Properties of Fe Films deposited by Ion Beam Sputtering with High Energy Assisted Process", Thin Solid Films, Vol. 281/282, 484 (1996)
- [2] 岩坪 聡、高橋 隆一: "イオンビームスパッタ法による窒素イオン衝撃による FeN 薄膜の作製", 日本応用磁気学会学誌, Vol. 21, No. 4-2, 437 (1997)
- [3] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effects of Ar bombardment on Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Double Ion Beam Sputtering", Journal Applied Physics, Vol. 81 (8), 15, 5802, (1997)
- [4] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Annealing Effect of Ar Bombardment of Fe Films Deposited by Double Ion Beam Sputtering", Proc. of The Fourth International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 495, (1997)
- [5] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Dependence of Power Density of Ar Bombardment on Properties of Fe Films by Ion Beam Sputtering", J. Magn. Soc. Jpn. Vol. 21, Suppl. No. 2, 189 (1997)
- [6] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Relationship between Energy / Number of Recoiled Ar and Properties of Fe Films by Ion Beam Sputtering", J. Magn. Soc. Jpn. Vol. 21, Suppl. No. 2, 193 (1997)
- [7] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Ar, Kr and Xe Ion Beam Sputtering", Journal Applied Physics, Vol. 83, No. 11, 6667 (1998)

- [8] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Adhesive Characteristics of Fe Films Deposited by Ion Beam Sputtering with Ar ion Bombardment", Thin Solid Films, 343-344, 261 (1999)
- [9] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "An Estimation of Optimum Ar Ion Bombardment Energy for Good Fe Films Applying Thermal Spike Effect", Thin Solid Films, 343-344, 71 (1999)
- [10] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effect of Surface Roughness on Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Dual Ion Beam Sputtering", Thin Solid Films, 343-344, 67 (1999)
- [11] 岩坪 聡: "イオンビームスパッタ法における反跳 Ar の鉄膜特性の及ぼす影響", 日本応用磁気学会学誌, Vol. 23, No. 4-2, 1229 (1999)
- [12] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Angular Dependence of Magnetism of Fe Films Sputtered with Ion Beam Perpendicular to Target", Journal Applied Physics, Vol. 85, No. 8, 5995 (1999)
- [13] 岩坪 聡: "IBS 法におけるスパッタガス種の鉄薄膜特性に及ぼす影響", 日本応用磁気学会学誌 (to be published in 2000)
- [14] S. Iwatsubo and M. Naoe: "Magnetic Characteristics of Fe-N Films Prepared by Reactive Ion Beam Sputtering with a Nitrogen Bombardment Process", Journal Applied Physics (to be published in 2000)

## 1. 2 共著論文

- [1] T. Takahashi, S. Iwatsubo, M. Asada and M. Naoe: "The Enhancement of Plasma Confining Effect at Low Gas Pressure in the Sputtering Apparatus with Floating Potential Cathode", Thin Solid Films, Vol. 281/282, 162 (1996)
- [2] T. Takahashi, M. Asada, S. Iwatsubo and M. Naoe: "Effects of Magnet Behind the Target on DC Discharge and Sputtering Characteristics in the Sputtering Apparatus", Thin Solid Films, Vol. 281/282, 166 (1996)

- [3] T. Takahashi, S. Iwatsubo and M. Naoe: "Structure and Adhesive Properties of TiN Films Reactivity Deposited by Plasma-free Sputtering", Thin Solid Films, 343-344, 273 (1999)

## 2 学会発表

### 2. 1 国際会議

- [1] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Magnetic and Structural Properties of Fe Films deposited by Ion Beam Sputtering with High Energy Assisted Process", 13th International Vacuum Congress 9th International Conference on Solid Surfaces (1995)
- [2] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effects of Recoiled Ar on Magnetic and Crystallographic Properties of Fe Films deposited by Ion Beam Sputtering", INTERMAG 96 (1996)
- [3] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effects of Ar bombardment on Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Double Ion Beam Sputtering", 41st ANNUAL CONFERENCE on MAGNETISM & MAGNETIC MATERIALS (1996)
- [4] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effects of Ar Bombardment on Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Double Ion Beam Sputtering", The Fourth International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, ISSP '97 (1997)
- [5] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Dependence of Power Density of Ar Bombardment on Properties of Fe Films by Ion Beam Sputtering", The Fourth Perpendicular Magnetic Recording Conference PMRC '97 (1997)
- [6] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Relationship between Energy / Number of Recoiled Ar and Properties of Fe Films by Ion Beam Sputtering", The Fourth Perpendicular Magnetic Recording Conference PMRC '97 (1997)
- [7] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Ar, Kr And Xe Ion Beam Sputtering", The 7th Joint MMM-INTERMAG Conference,(1998)

- [8] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Adhesive Characteristics of Fe Films Deposited by Ion Beam Sputtering with Ar ion Bombardment", 14th International Vacuum Congress (IVC-14) (1998)
- [9] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "An Estimation of Optimum Ar Ion Bombardment Energy for Good Fe Films Applying Thermal Spike Effect", 14th International Vacuum Congress (IVC-14) (1998)
- [10] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Effect of Surface Roughness on Magnetic Properties of Fe Films Deposited by Dual Ion Beam Sputtering", 14th International Vacuum Congress (IVC-14) (1998)
- [11] T. Takahashi, S. Iwatsubo and M. Naoe: "Structure and Adhesive Properties of TiN Films Reactivity Deposited by Plasma-free Sputtering", 14th International Vacuum Congress (IVC-14) (1998)
- [12] S. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe: "Angular Dependence of Magnetism of Fe Films Sputtered with Ion Beam Perpendicular to Target", 43rd ANNUAL CONFERENCE on MAGNETISM & MAGNETIC MATERIALS (1998)
- [13] S. Iwatsubo and M. Naoe: "Magnetic Characteristics of Fe-N Films Prepared by Reactive Ion Beam Sputtering with a Nitrogen Bombardment Process", The 44th ANNUAL CONFERENCE on MAGNETISM & MAGNETIC MATERIALS (1999)

## 2. 2 国内学会

- [1] 岩坪 聡、高橋 隆一: 「イオンビームスパッタ法による Fe 薄膜の Ar 照射効果」, 日本応用磁気学会学術講演会, 26pG-2, pp. 511 (1995)
- [2] 岩坪 聡、高橋 隆一: 「イオンビームスパッタ法における反跳アルゴンとスパッタ粒子の鉄薄膜特性に及ぼす影響」、電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会 シンポジウム講演, SC-6-2, pp. 240 (1996)
- [3] 岩坪 聡、高橋 隆一: 「窒素イオン衝撃による FeN 薄膜の作製」, 日本応用磁気学会学術講演会, 23aD-2, pp. 403 (1996)

[4] 岩坪 聡:「イオンビームスパッタ法における反跳 Ar の鉄膜特性の及ぼす影響」, 日本応用磁気学会学術講演会, 23pA-4,418 (1998)

[5] 岩坪 聡:「IBS 法におけるスパッタガス種の鉄薄膜特性に及ぼす影響」, 日本応用磁気学会学術講演会, 7pF-14, 398 (1999)

### 3 特許出願

[1] 岩坪 聡:「イオン源」, 出願番号 62-328976, 公告番号 1-17256, 登録番号 2769506

[2] 岩坪 聡、高橋 隆一:「リング型マグネトロン装置」, 出願番号 7-207467, 公告番号 9-31640

[3] 岩坪 聡、高橋 隆一:「傾斜ターゲット型マグネトロンスパッタ装置」, 出願番号 8-231375, 公告番号 10-60641

[4] 岩坪 聡:「熱スパイク効果を用いた成膜法」, 出願番号 10-102210

[5] 岩坪 聡:「マグネトロンスパッタ装置」, 出願番号 10-152049