

# 高真空スパッタリング装置へ設置した赤外線加熱機構の立ち上げと MgO薄膜結晶性へ及ぼす赤外線加熱効果

Buildup of IR thermal treatment system on high-vacuum sputtering machine  
and the effect on crystallographic structure of MgO thin films

磯上 慎二

福島工業高等専門学校 一般教科物理

Shinji Isogami

Fukushima National College of Technology, Department of General Education, Physics

(2014年8月17日受理)

An infrared radiation (IR) thermal treatment system was installed in a high-vacuum magnetron sputtering machine currently belonging to the Department of Electric Engineering, and enabled *in-situ* thermal treatment onto 50-nm-thick MgO thin films deposited on thermally oxidized Si substrates. Relationship between applied current of the IR lamp and the substrate temperature was investigated. Judging from grazing incidence angle X-ray diffraction, the fiber texture of the MgO film with (001) plane was found to be improved by the IR thermal treatment with 300 °C through 350 °C for 10 min.

**Key words:** IR thermal treatment, magnetron sputtering, MgO thin film, X-ray diffraction

## 1. はじめに

金属から酸化物、有機物など種々の材料を、基板上に100 nm以下の厚みで積層あるいは、原子レベルで制御する手法は数10年以上前から盛んに研究開発され、現在では磁性、半導体産業のデファクトスタンダードとなっている。特に磁性金属薄膜（人工超格子）においては電子からスピン自由度が分離され、その量子論的な運動（例えばトンネル現象）と種々の相互作用（スピン-軌道、局在電子-遍歴電子など）が顕在化するため、バルク磁性体では得られなかった機能を人工的に導出することができる。従って薄膜材料は極めて重要で、今後も磁性、半導体分野を問わず、エレクトロニクス産業の発展、新奇デバイス創出を根底から支える基幹材料であることには変わりはない。

電解/無電解めっき法、分子線エピタキシー（MBE）法、化学気相成長法、超高真空蒸着法、スパッタリング成膜法など、用途によって様々な成膜手法が存在する。中でもスパッタリング成膜法は、成膜レートが速いため生産性に優れるのみならず、薄膜の機械的、電気的、磁気的特性、原子レベル制御性いずれも満足するため現行生産ラインで最も盛んに使用されている状況にある。

前述した薄膜の諸特性は、薄膜材料の結晶性に強く依

存する。例えば、ハードディスク装置の再生ヘッドに用いられる強磁性トンネル接合素子（MTJ）には、1 nm以下のMgOトンネル障壁層が積層されている。そしてMgO薄膜が原子レベルで平坦かつ（001）面に結晶化することが、MTJの性能向上に必須であることが判っている<sup>1,2)</sup>。これを促進するため筆者は、赤外線（IR）加熱プロセスを国内外に先駆けて立ち上げ、MgO薄膜のPost-annealing（MgO成膜後の基板加熱）によって従来限界とされていたMTJ特性をブレイクスルーした<sup>3)</sup>。しかし、それ以外にも*In-situ annealing*（MgO成膜中加熱）という加熱方式が考えられ、薄膜性能向上へ向けたプロセス開発という観点において重要である。

以上に立脚し本研究では、電気工学科現有のマグネトロンスパッタリング装置へIR加熱機構を導入し、その立ち上げと、MgO薄膜結晶性へ及ぼす加熱方法依存性を実験的に明らかとすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 IR加熱装置の設置

Fig. 1に示すようにマグネトロンスパッタリング装置の蓋を加修し、カソード直上にICF115/70変換フランジを介して設置した。IRランプ光軸は、直径15 mmの

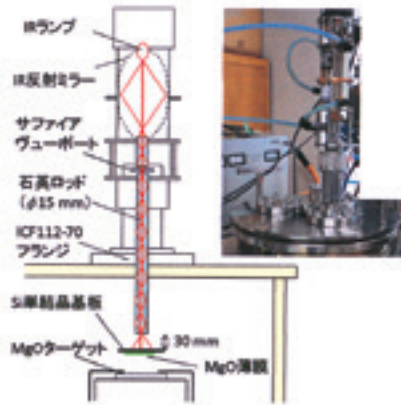


Fig. 1 マグネトロンスパッタリング装置へ設置されたIR加熱装置の構造図

円柱型石英ロッド内部を全反射しながらチャンバー内に導入され、石英ロッド先端から出射する。石英ロッド先端面と基板裏面との間隔は30 mm固定とした。基板に対する赤外線の照射円直径は約20 mmとした。IRランプに印加する交流電流は、可変抵抗(スライダック)を介して、最大4.5 Aまで変化させた。印加電流値に対する基板温度は、熱酸化膜付きSi単結晶基板に成膜された100 nmのCoFe膜に熱電対を押し当てて測定した。

### 2.2 MgO薄膜のスパッタリング成膜

MgO薄膜は、アセトンによる脱脂洗浄、熱アルコール蒸気浴による脱脂、脱水洗浄を行った熱酸化膜100 nm付きSi単結晶基板上に成膜した。膜厚は50 nmとした。高周波カソードへの投入電力密度は、4.9 W/cm<sup>2</sup>と7.4 W/cm<sup>2</sup>の2水準とした。成膜チャンバーに導入するArガス圧力は、1.3 mTorrとした。MgO成膜後にIR加熱する温度を $T_a$ 、成膜中加熱する基板温度を $T_{sub}$ と定義した。

### 2.3 X線構造解析

X線構造解析には特性X線(Cu-K $\alpha$ 線)を用いた。成膜されたMgO薄膜の配向性の評価には、膜面直(Out-of-plane)ならびに膜面内回折(GID)配置を用いた。また配向分散はロッキングカーブから得られるピーク半値幅で評価した。

MgO結晶の優先配向(001)面の配向性は、GIDプロファイルから定量化できる。MgO結晶が完全に(001)面配向であった場合、GID測定で得られた(200)と(220)を起源とする積分強度比( $I_{(200)}/I_{(220)}$ )は、それぞれの面の多重度因子を考慮してX線回折強度の計算を行うと、およそ4となる。従って本研究では、この値をMgO薄膜の(001)配向の基準とすることで、各条件で成膜されたMgO薄膜の結晶性を議論した。

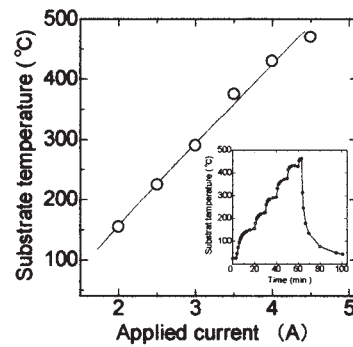


Fig. 2 基板温度のIRランプ印加電流依存性. 挿図は経過時間に対する基板温度の変化を示す。

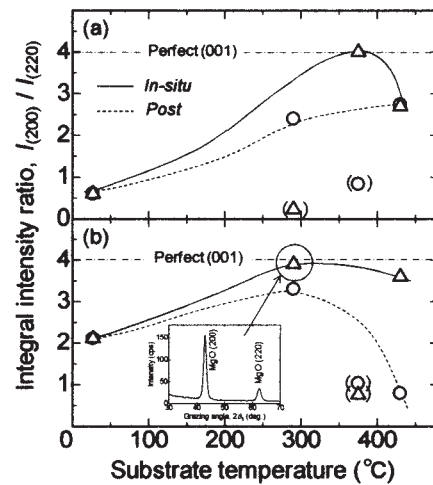


Fig. 3 カソード投入電力密度 (a) 4.9 W/cm<sup>2</sup>と (b) 7.4 W/cm<sup>2</sup>で成膜されたMgO薄膜のIn-plane回折積分強度比の基板温度依存性. 実線と破線はそれぞれ加熱中成膜(In-situ annealing)と成膜後加熱(Post-annealing)を示す. 挿図は $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$ 成膜時のGIDプロファイルを示す。

## 3. 実験結果

### 3.1 基板温度のIRランプ電流依存性

Fig. 2はIRランプへ印加した電流値に対する基板温度を示す。最大制限電流値が5 Aであるのに対し、4.5 Aまでは線型性を維持した。一方、挿図は経過時間に対する基板温度の変化を示す。電流値設定後、一定温度になるまでおよそ5~10 min必要で、設定電流値が高いほど短時間で一定となることを見て取れる。さらに、自然冷却中の温度変化を測定したところ、およそ40 minあれば、室温近傍まで冷めることが判った。

### 3.2 MgO結晶配向性の $T_a$ ならびに $T_{sub}$ 依存性

Fig. 3(a)と(b)はそれぞれ、カソード投入電力密度4.9 W/cm<sup>2</sup>と7.4 W/cm<sup>2</sup>で成膜されたMgO薄膜における $I_{(200)}/I_{(220)}$ を基板温度に対してプロットしたものである。こ

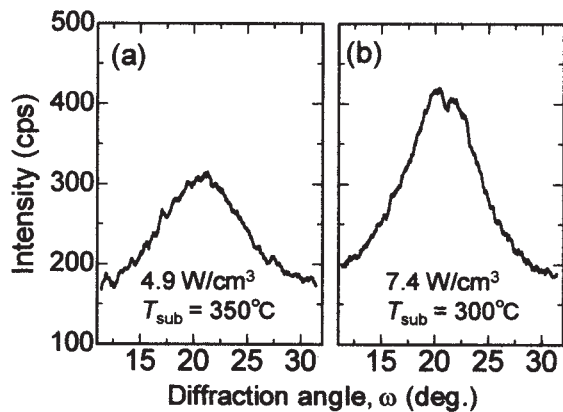


Fig. 4 MgO(002)面からの回折位置における、Out-of-plane ロッキングカーブ。カソード投入電力密度とIn-situ annealingによる基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ )。 (a)  $4.9 \text{ W/cm}^2$ ,  $T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$ , (b)  $7.4 \text{ W/cm}^2$ ,  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ である。

ここでカッコつきのプロットはMgOの潮解が視認されたサンプルのデータであるため考慮から外した。挿図で示されている $2\theta_x = 42.5 \text{ deg}$ および $62.3 \text{ deg}$ での回折ピークは、それぞれ(200)面および(220)面に起因している。まず $4.9 \text{ W/cm}^2$ ではFig. 3(a)で示すように室温において $I_{(200)}/I_{(220)} < 1$ であったが、 $T_a > 300^\circ\text{C}$ のPost-annealingにより $I_{(200)}/I_{(220)} \sim 2.5$ まで向上したことが見て取れる。一方In-situ annealingの場合は、 $T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$ で $I_{(200)}/I_{(220)} \sim 4$ すなわち、ほぼ完全な(001)面配向が得られたものの、さらに温度を上げると(001)面配向性が劣化した。次に $7.4 \text{ W/cm}^2$ では、Fig. 3(b)に示すように室温の段階で、既に $4.9 \text{ W/cm}^2$ よりも高い値が得られた。 $T_a = 300^\circ\text{C}$ のPost-annealingでいったん極大をとるものの、値は $I_{(200)}/I_{(220)} \sim 3.2$ であり完全(001)配向は得られなかった。一方でIn-situ annealingでは $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ において $I_{(200)}/I_{(220)} = 4$ が得られ、 $4.9 \text{ W/cm}^2$ の場合と同様に完全(001)面配向化が実現された。ただし、必要な基板温度は $50^\circ\text{C}$ 程度低下している。

### 3.3 配向分散による結晶性の評価

Fig. 4はMgO(002)面からの回折位置に検出器を固定し、基板を $\omega = 11 \sim 35 \text{ deg}$ までスキャンしたときのX線回折プロファイル(ロッキングカーブ)を示す。Fig. 4(a)と4(b)は、いずれも $I_{(200)}/I_{(220)} = 4$ を示す薄膜であるが、図中に示す通り投入電力密度と基板温度が異なっている。半値幅を算出したところ、 $4.9 \text{ W/cm}^2$ ,  $T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$ では $8.5 \text{ deg}$ 、 $7.4 \text{ W/cm}^2$ ,  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ では $7.7 \text{ deg}$ であり、高電力

密度かつ低基板温度である方が、(001)結晶面の分散を低減できることが判った。

### 4. 考察

現行MTJのトンネル障壁層材料として用いられているMgOはアモルファス上に優先的に(001)面配向するイオン結晶である。しかしスパッタリング成膜の場合は単純ではなく、基板温度、投入電力に強く依存する。

(001)配向性は、室温成膜同士の比較では高電力ほど促進されている。また同電力同士の比較ではいずれの基板温度においてもPost annealingよりIn-situ annealingで促進されている。高電力成膜はMgOスパッタ粒子の運動エネルギーを増大することに対応するため、基板面に到達後、再結晶化するまでのモビリティが、高いエネルギーの分だけ増大できる。In-situ annealingは基板に到達したスパッタ粒子に熱エネルギーを与えることに対応し、モビリティの増大という観点では高電力成膜と同じ効果がある。以上を考慮すると、スパッタリング法でMgO(001)強配向を実現するには、再結晶化するまで十分なエネルギーを供給することが必須と考えられる。ただし、 $I_{(200)}/I_{(220)}$ は適切な温度に対してピークをとることから、実際のエネルギー供給量には最適値が存在することを示唆している。

### 5. まとめ

電気工学科現有のスパッタリング装置に新しくIR加熱装置を設置し、基板加熱成膜を可能とした。MgO薄膜の結晶性へ及ぼすIR加熱効果を実験したところ、成膜後加熱より加熱中成膜手法において、(001)面に強く配向、かつ配向分散も抑制できることを明らかとした。また、そのIR加熱温度には最適値が存在し、本IR加熱機構仕様の範疇であることを確認した。

### 参考文献

- 1) W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren: Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
- 2) J. Mathon, and A. Umersky: Phys. Rev. B **63**, 220403 (2001).
- 3) S. Isogami, M. Tsunoda, K. Komagaki, K. Sunaga, Y. Uehara, M. Sato, T. Miyajima, and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett., **93**, 192109 (2008).