Enhanced ARE 法による MnBi 膜の形成*

岡田 育夫・吉原 秀雄

(昭和55年9月8日 受理)

Preparation of MnBi by Enhanced ARE Process

Ikuo OKADA and Hideo YOSHIHARA

(Musashino Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Musashino-shi, Tokyo 180)

(Received September 8, 1980)

In the enhanced ARE and vacuum evaporation process, MnBi films were prepared by sequential deposition of Bi and Mn. In vacuum evaporation, MnBi cannot be formed constantly due to Mn oxidation. In the enhanced ARE process, utilization of Ar + 10% H₂ mixture gas is effective in preventing Mn oxidation. The preferred crystal orientation with the c axis normal to the film plane is hardly observed in Bi films. In annealing Bi-Mn films, the preferred orientation appeared and then the MnBi growth along the Bi c axis was followed. In MnBi films, the preferred orientated crystallites with the c axis increase with ionization degree.

1. 緒 言

近年、薄膜デバイスの進展は著しく、より多様で高度な機能が要求されつつあり、高精度、高信頼度のデバイス作製技術の確立が望まれている。デバイス作製の上で基礎となる薄膜形成技術においては、従来の真空蒸着法やスパッタ蒸着法に加えて、プラズマやイオンを利用した膜形成技術が着目されている。しかしながら、膜形成過程におけるイオンの役割や影響などに関しては、まだ十分に明らかにされておらず、今後、イオン・プラズマを利用した膜形成技術を確立する上でも、これらの点を明らかにすることは重要である。

そこで、膜の基礎的な特性が十分に解明され、イオンの膜形成過程に及ぼす影響が、光-磁気効果を利用することによって比較的容易に評価できると考えられる MnBi 膜に着目した。MnBi は結晶構造が六方晶 NiAs 形の強磁性体であって、その磁化容易軸は c 軸である。大容量記憶への応用として Williams¹⁾ らによって光-磁気記憶媒体として提案されて以来、多くの研究がなされている。その形成法、薄膜構造、光-磁気特性などは詳細に調べられている²⁾。従来は、MnBi 膜の形成法としては真空蒸着法が主として用いられていたが、最近、クラスティオンビーム蒸着法によって形成した報告もされて

いる³⁾

本研究では、従来の活性化反応性蒸着法 (Activated Reactive Evaporation Process) に電子供給用電極を設け、反応種 (金属) の蒸発とプラズマの発生、維持を独立に制御できる構造にした Enhanced Activated Reactive Evaporation 法⁴⁾ (以下 Enhanced ARE 法) を用いて MnBi 膜を形成した。プラズマ中で Bi, Mn を蒸着し形成した MnBi 膜と、真空蒸着法で形成したそれとを比較することにより、MnBi 膜の膜構造すなわち c 軸配向性に及ぼすイオンの効果を調べた。さらに、プラズマ雰囲気として、還元性雰囲気を用いること、イオン化率を高めること等が配向性のよい MnBi 膜を得るのに有効であることを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に Enhanced ARE 法付着装置の構成図を示した。真空容器は上下 2 室に差圧弁で分離されており、上室に基板ホルダー、プローブ電極、電子供給用電極、抵抗加熱ポート、ガス導入系が取り付けられている。プローブ電極は直径 15 cm のステンレス鋼製リングであり、基板と電子供給用電極の中間に位置している。電子供給用電極は W 線フィラメントである。下室は電子銃室であり、液体窒素トラップを通して油拡散ポンプにつながっている。

*昭和55年4月3日 第27回応用物理学関係連合講演会において講演

**武蔵野電気通信研究所 (東京都武蔵野市緑町3-9-11)

Fig. 1 Enhanced ARE apparatus.

Bi, Mn の蒸発にはそれぞれ W, Ta ポートを用いた。MnBi 膜酸化防止保護膜として SiO を使い、電子ビーム蒸着法により形成した。蒸着材料の純度は 99.9%Bi, 99.9%Mn, 99.99%SiO であり、導入ガスの純度は 99.99%Ar ならびに 99.99% H_2 である。

2.2 放電特性

付着には Ar+10% H_2 の混合ガスを用いたが、Fig. 2 に電子供給用電極入力 P_f を 66 ~ 99W と変化させたときのプローブ電流 I_p とプローブ電圧 V_p の関係を示す。ここに、ガス圧 $P=1.3 \times 10^{-1}$ Pa (1.0×10^{-3} Torr) としている。 I_p は V_p が 25V 付近から流れ出し、 V_p がそれ以上では V_p の増加とともに次第に増加している。 V_p が 25V 以下ではプローブに流れる電流は感知されなかった。一方、 I_p は P_f に大きく依存することがわかる。例えば、 $V_p=60$ V においては、 P_f が 66W から 99W に増加した場合、 I_p は 0.05A から 2A と大幅に増加している。放電開始電圧は P_f に関係なく約 25V であった。

破線は 100% Ar ガス中における I_p - V_p 特性である。 V_p が 28V 以下でも微小な電流が流れているが、29V 以上では I_p が急増し、放電に至っており、放電開始電圧は Ar+ H_2 混合ガスの場合より高くなっている。また、100%Ar ガス中での I_p は、 $P_f=108$ W としたにもかかわらず、 $P_f=99$ W とした Ar+ H_2 混合ガスでのそれよりも低い。これは、Ar 中へ H_2 を混合すると、放電電流が増加することを示している。

Fig. 1 に示すように、基板に電圧を印加することが可能である。基板に一定電圧を印加しつつ、プローブ電圧ガス圧 (1.3×10^{-1} Pa) をそれぞれ一定値に保って、プローブ電流を変化させた場合、基板に流れる電流 (イオン電流) は、プローブ電流に比例した。これより、プラズマの電離度はプローブ電流を変えることにより制御できることが明らかとなった。また、プローブ電圧と電流を固定した放電中で、基板電圧-基板電流特性を調べたところ、ラングミュア探極と同様な特性を示した⁹⁾。プローブ電流にじょう乱を与えない範囲の電流-電圧特性が

Fig. 2 Probe voltage-current characteristics in the enhanced ARE process with pure Ar and Ar+10% H_2 mixture gas, where the input power of electron emitting electrode was chosen as a parameter. The gas pressure was 1.3×10^{-1} Pa.

らプラズマの諸定数を概算したところ⁹⁾、ガス圧 $P=1.3 \times 10^{-1}$ Pa, プローブ電圧 $V_p=60$ V, プローブ電流 $I_p=0.5$ A の放電中において、電子温度は約 10eV となり、電離度は 4×10^{-5} となった。

2.3 試料作成

基板はイソプロピルアルコールで蒸気洗浄したガラス板を用いた。付着前に容器を 6.6×10^{-4} Pa 以上の真空度に排気した。その後、基板の前処理のため、Ar+10% H_2 混合ガス中 (1 Pa) で基板に -2 kV の電圧を印加しイオンボンバードを 5 分間行った。

一般に真空蒸着法では、Bi 膜の c 軸配向にそって c 軸配向する MnBi 膜を形成するため、Bi, Mn の順に付着する方法がとられている。一方、クラスタイオンビーム蒸着法では、Bi, Mn の同時蒸着法でも配向した MnBi 膜が得られている⁹⁾。本研究では、イオンの影響を明らかにするため、従来の真空蒸着法の膜形成過程と比較検討することができるように、Bi, Mn の順に付着した。

Bi, Mn の Enhanced ARE 法による付着は、100%Ar では Mn の酸化が見られたので、Ar+10% H_2 プラズマ中で行い、放電ガス圧を 1.3×10^{-1} Pa, プローブ電圧を 60V に固定し、基板は特に加熱しなかった。Bi, Mn を付着した後保護膜として SiO を真空中 (6.6×10^{-4} Pa) で約 3000Å 電子ビーム蒸着した。

焼鈍は真空中 (6.6×10^{-8} Pa) で行った。

3. 実験結果

3.1 基板の前処理効果

本研究では、従来真空蒸着法で使用されていた真空中で基板を加熱する基板のガス出しをせず、基板の前処理としてイオンボンバードした。比較のため、イオンボンバードした基板としない基板に Enhanced ARE 法と真空蒸着法で Bi, Mn を付着したところ、Enhanced ARE 法で付着した膜には顕著なイオンボンバード効果は認められなかったが、真空蒸着法による膜では、イオンボンバードなしでは、膜のはく離が認められた。

その後の焼鈍によって、イオンボンバードせずに付着したいずれの膜にもはく離が認められた。以上のことから、付着力を高めるために、前処理として、イオンボンバードが有効であることが明らかになった。

3.2 真空蒸着と Enhanced ARE 法による MnBi 膜の形成

Fig. 3 に Bi, Mn 膜を、真空蒸着法、Enhanced ARE 法のいずれかで付着し焼鈍したとき、付着法の違いによって生ずる X 線回折像を一括して示した。ここで、真空蒸着法はすべて 6.6×10^{-4} Pa 以上の真空度に排気した後付着し、Enhanced ARE 法はすべてプローブ電流 $I_p = 0.5$ A、基板印加電圧 $V_B = -50$ V で付着している。膜組成を $\text{Mn}/\text{Bi} \approx 1.1$ 、膜厚を $2300 \sim 3000 \text{ \AA}$ としている。X 線回折には Cu-K 線を用いている。

(a) は Bi, Mn の両者を真空蒸着法で付着したとき、焼鈍前後における X 線回折像の変化を示している。焼鈍前は Bi (003), (006) 面からの回折線のみが観察されている。Bi の c 軸が膜面に垂直に配向している。焼鈍後、MnBi (002) 以外に $2\theta = 38^\circ$ 近傍に顕著なピークが見られる。このピークは、Enhanced ARE 法でも O_2 を含むガスプラズマを用いて形成した試料に現われること、Mn を蒸着中に真空度が 2×10^{-8} Pa 程度に低下することなどから、 Mn_2O_3 , $\text{c-Mn}_2\text{O}_3$ のいずれかに相当する酸化物と考えられる。

(b) は、Bi を真空蒸着法、Mn を Enhanced ARE 法でそれぞれ付着した場合である。焼鈍前は、(a) の場合と同様に Bi 膜が強く c 軸配向している。焼鈍後は MnBi (002) 面の回折線が強く、c 軸配向した MnBi 膜となっている。

(c) は、Bi を Enhanced ARE 法、Mn を真空蒸着法でそれぞれ付着した場合である。焼鈍前は、(a), (b) の場合と異なり、Bi (102) 面からの回折線が強くなり、Bi 膜の c 軸配向性は崩れている。焼鈍後の膜は、MnBi (100), (101), (110) 面からの回折線と、 $2\theta = 32^\circ$ 近傍に

Fig. 3 X-ray diffraction lines of as deposited and annealed Bi-Mn films, when Bi and Mn films were deposited by vacuum evaporation and enhanced ARE, and the films were annealed at 350°C for 2 hours.

- (a) Bi, Mn: vacuum evaporation,
- (b) Bi: vacuum evaporation, Mn: enhanced ARE,
- (c) Bi: enhanced ARE, Mn: vacuum evaporation,
- (d) Bi, Mn: enhanced ARE.

Mn の酸化物とみられる回折線とが観察され、MnBi 膜の c 軸配向性は全く見られなかった。

(d) は、Bi, Mn の両者を Enhanced ARE 法によって付着した場合である。焼鈍前は (c) の場合と同様に、Bi 膜の c 軸配向性は見られない。しかし、焼鈍後、MnBi (002) 面の回折線が強く、c 軸配向した MnBi 膜となっている。

以上から、(1) Mn を真空蒸着法 ((a) と (c)) で付着すると、Mn 酸化物が生成し、良好な MnBi 膜は形成できない。(2) Mn を Enhanced ARE 法 ((b) と (d)) で付着すると、Mn の酸化が防止され、c 軸配向した良好な MnBi 膜が形成できる。(3) Mn を Enhanced ARE 法で形成した MnBi 膜 ((b) と (d)) では、Bi の c 軸配向性が強いほど、MnBi 膜の c 軸配向性が強くなる。しかしながら、蒸着 Bi 膜の場合、MnBi 膜のはく離し易い等の問題がある。

3.3 Enhanced ARE 法による MnBi 膜の形成過程

(a) Vacuum evaporated

(b) Enhanced - ARE

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Bi films.

(a) vacuum evaporation,
(b) enhanced ARE.

3.2節で述べたように、良好な MnBi 膜を得るためには Mn の酸化を防止するとともに、Bi 膜の c 軸配向性を強くすることが重要である。そこで、c 軸配向性が強く、付着力の大きい MnBi 膜を形成するため、Bi 膜、Mn 膜の形成条件、MnBi 膜の形成過程について検討した。

3.3.1 Bi 膜の形成

Fig. 4 に Bi を真空蒸着法ならびに Enhanced ARE 法で付着した場合の X 線回折像を示す。いずれもガラス基板へ $10\text{\AA}/\text{s}$ の付着速度で付着している。真空蒸着法で形成した Bi 膜の回折像である (a) においては、Bi (003)、(006) 面からの回折線がきわめて強く、Bi (102) 面からの回折線は非常に小さい c 軸配向性の強い膜となっている。

(b) は、プローブ電流 $I_p = 2.0\text{ A}$ で付着した Bi 膜の回折像である。Bi(102) 面からの回折線が強くなり、Bi(003) 面の回折線より高いピーク値を示している。c 軸配向性が崩れているのがわかる。

Fig. 5 に、プローブ電流を $I_p = 0.05 \sim 2.0\text{ A}$ に変化させ、Bi を蒸着した膜の、Bi (003) 面と Bi (102) 面との回折線強度比を示した。 I_p の増加とともに強度比 $I_{\text{Bi}(003)}/I_{\text{Bi}(102)}$

Fig. 5 Probe current dependence on preferred orientation in Bi films, where the substrate voltage and film thickness were -50 V and $1700\text{ \AA}$, respectively.

$I_{\text{Bi}(102)}$ は急激に減少している。以上より、Bi 膜の c 軸配向性は付着時の電離度に大きく依存することが明らかとなった。

3.3.2 Mn 膜の形成

Fig. 6 に Enhanced ARE 法 ($I_p = 2.0\text{ A}$) で付着した Mn 膜の X 線回折像を示す。Mn 膜からの回折線ピークは観察されず、膜の方位性は見られない。真空蒸着法で形成した Mn も方位性は見られず、Enhanced ARE 法で形成した Mn 膜との顕著な差異を X 線回折では見出すことができなかった。

一方、真空蒸着法によって形成した Mn 膜ははく離し易く、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程の膜厚にすることは困難であった。それに対し、Enhanced ARE 法で形成した場合、はく離することはなく、付着力は強化されることが確認できた。

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of as deposited Mn film prepared by enhanced ARE process at 2.0 A probe current.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of as deposited and annealed Bi-Mn films, where the films were prepared by enhanced ARE at 0.5 A probe current and -50 V substrate voltage.

(a) As deposited, (b) 270°C × 2 h, (c) 270°C × 2 h + 315°C × 2 h.

3.3.3 焼鈍効果

Enhanced ARE 法で付着すると, Fig. 3 と Fig. 4 に示したように Bi 膜の c 軸配向性は崩れているにもかかわらず, 焼鈍によって c 軸配向した MnBi 膜が形成される。

Fig. 7 にプローブ電流 $I_p = 0.5$ A, 基板電圧 $V_B = -50$ V で膜厚 2300 Å (組成比 Mn/Bi ≈ 1.1) に付着した Bi-Mn 膜の X 線回折像を示す。(a) は焼鈍前の回折像であり, Bi (102) 面の回折線が強い。(b) は 270°C × 2 時間の焼鈍をした後の回折像である。(a) で見られた Bi (102) 面からの回折線は大幅に減少し, Bi (003), (006) 面からの回折線がきわめて強くなっている。また, わずかに MnBi (002), (101), (102) 面から回折線も現われており, MnBi が形成されつつあることが示されている。(c) は, (b) で示した膜をさらに 315°C × 2 時間焼鈍したものである。

Fig. 8 Magnetic domains in 2300 Å thick MnBi films prepared by enhanced ARE at 0.5 A probe current and -50 V substrate voltage, observed by Kerr magneto-optic effect.

(a) 270°C × 2 h, (b) 270°C × 2 h + 315°C × 2 h.

MnBi (002) 面からの回折線が強く, わずかに Bi (102), MnBi (101), (102) 面からの回折線が見られる。

Fig. 8 は, Fig. 7 の (b) ならびに (c) の膜を, Kerr 効果によって観察した磁区模様である。Fig. 7 (b) の膜では磁区のコントラストが Kerr 効果によって反転するところもあれば, 部分的に反転の見られないところもある。反転しない部分は, 化合物になっていない Bi ならびに Mn と考えられる。[Fig. 7 (c) の膜になると, 膜の全面に磁区の反転しているのが見られ, c 軸配向した MnBi 膜となっているのが確認できる。

以上のことから, Bi 膜が c 軸配向していない Enhanced ARE 法で付着した Bi-Mn は, 焼鈍によって Bi 膜がいったん c 軸配向した膜となって, その c 軸配向した Bi 膜を基に MnBi 膜が成長するものと考えられる。

3.3.4 電離度の影響

Bi 膜の c 軸配向性が電離度を高めるにつれて弱くなることは, 3.3.1 で述べた。ここでは, 基板電圧を $V_B = -50$ V 一定とし, プローブ電流を $I_p = 0.05 \sim 0.5$ A に変

Fig. 9 Relation between X-ray diffraction intensity of MnBi (002) and probe current, where the substrate voltage and film thickness were -50 V and 2300 Å, respectively. After deposition, the film was annealed at 350°C for 2 hours.

化させて付着した Bi-Mn 膜 (膜厚 2300 Å, 組成比 Mn/Bi ≈ 1.1) を $350^\circ\text{C} \times 2$ 時間焼鈍し, MnBi (002) 面からの回折線強度の変化を調べた。Fig. 9 に $I_p = 0.5$ A で付着し形成した MnBi (002) 面の回折線強度を 1 として, MnBi (002) 面の回折線強度のプロープ電流による変化を示した。付着時のプロープ電流が大きい程すなわちプラズマの電離度が高いほど, MnBi (002) 面からの回折線強度は強くなっている。ここで, いずれの MnBi 膜においても, MnBi (002) 面からの回折線以外は観察されず, MnBi 膜の配向性はよい膜である。しかし, Kerr 効果による観察の結果, 電離度が低いプラズマで付着して形成した MnBi 膜においては, コントラストの反転しない部分が存在した。電離度が高い $I_p = 0.5$ A では, 反転しない部分は見られなかった。以上のように, MnBi 膜の c 軸配向度は, 付着時のプラズマの電離度に大きく依存することが確認された。

3.3.5 基板印加電圧の影響

基板電圧 $V_B = -50$ V で付着し形成した MnBi(002) 面の回折線強度を 1 として, MnBi (002) 面の回折線強度の基板電圧による変化を Fig. 10 に示した。MnBi 膜の c 軸配向性が基板印加電圧に依存するような顕著な傾向は, 本研究では認められなかった。

4. Enhanced ARE 法による最適な MnBi 膜の形成条件

以上, MnBi 膜を Enhanced ARE 法で形成してその特徴を明らかにした。また, 真空蒸着法による膜との比較検討を行った。従来, 真空蒸着法による MnBi 膜の形成においては, [Mn] の酸化防止に細心の注意を要し, そ

Fig. 10 Relation between X-ray diffraction intensity of MnBi (002) and substrate voltage, when the probe current and film thickness were 0.5 A and 2300 Å, respectively. After deposition, the films were annealed at 350°C for hours.

の場合, 真空度の向上が重要な課題となる⁹⁾。本実験でも Fig. 3 (a) に示したように Mn の酸化物が形成され易く, 再現性よく c 軸配向した MnBi 膜を真空蒸着法で形成するのは容易でなかった。これに対し, Ar + 10% H_2 混合ガスを用いた Enhanced ARE 法では, 水素プラズマによる還元性プラズマ雰囲気中の蒸着であるため, Mn の酸化物が生成されることはなく, 再現性よく Mn Bi 膜の形成が可能であった。さらに, Enhanced ARE 法では, 蒸着に比べ約 3 桁高いガス圧を使用しており, 原子の平均自由行程が短いので, 膜厚が非常に均一であった。

MnBi 膜の c 軸配向性は, Bi 膜の c 軸配向性に依存することが知られている⁷⁾。本研究でも 3.2 で述べたように, Mn の付着条件が同一の場合は, その傾向が見られた。反面, イオン化率を低めて, Bi の c 軸配向を高めようすると, Mn, Bi 膜の付着力が低下した。一方, Fig. 9 に示したように Bi の配向性に関係することなく付着時の電離度を高めると MnBi の c 軸配向性は強まる。以上から, Bi, Mn の両者を放電の安定する範囲で電離度を高めて付着するのが, MnBi 膜を形成する上で最適と考えられる。

Fig. 11 にプロープ電流 $I_p = 0.5$ A, 基板印加電圧 $V_B = -50$ V で膜厚 1000 Å に Bi-Mn を付着し, $350^\circ\text{C} \times 4$ 時間焼鈍して形成した MnBi 膜の磁区模様を示す。磁区模様は均一であり全面にわたって反転しているのがわかる。また, Fig. 12 の X 線回折像では, MnBi (002) 面のピークしか観察されず, 完全に c 軸配向した MnBi 膜と

Fig. 11 Magnetic domains in 1000 Å thick MnBi films prepared by enhanced ARE at 0.5 A probe current and -50 V substrate voltage, observed by Kerr magneto-optic effect.

なっているのが確認できた。

4. 結 言

Enhanced ARE 法によって MnBi 膜を形成し、真空蒸着法で形成した膜との比較により、膜形成におよぼすイオンの効果を調べ、次のような結果を得た。

(1) 付着前にイオンボンバードで基板を清浄にすると膜の付着力が向上し、基板の真空加熱が省略できる。

(2) 真空蒸着法により Bi, Mn を蒸着すると、Mn の酸化物が生成され易く、MnBi 膜を再現性よく形成するのは難しい。これに対し、Ar+10% H_2 混合ガスを用いた還元性プラズマ雰囲気中では、Mn の酸化が防止され再現性よく MnBi 膜が形成可能である。

(3) 真空蒸着法で付着した Bi 膜は、c 軸が膜面に垂直に揃った c 軸配向するが、Enhanced ARE 法を用いると、プラズマの電離度を高めるにつれて Bi 膜の c 軸配向性は弱くなる。

(4) プラズマ中で付着した Bi-Mn 膜が、Bi の c 軸配向性がないのにもかかわらず c 軸配向した MnBi 膜となるのは、焼鈍中に Bi 膜がいったん c 軸配向して、それに沿って MnBi が成長するためである。また、付着時の

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the MnBi film shown Fig. 11.

電離度を高めると、焼鈍後の MnBi 膜の c 軸配向性は、強くなった。

以上、膜の配向性におよぼすイオンの効果が見出されるとともに、真空蒸着法に比べ簡便に再現性よく、c 軸配向性の強い MnBi 膜を、Enhanced ARE 法で形成できることを明らかにした。

おわりに、本研究を進めるに当り貴重な指針を与えて頂いた武蔵野電気通信研究所特殊加工研究室長山崎新一氏、討論をしていただいた同松尾誠太郎氏、実験にあたりご協力をいただいた同木内幹保氏に深く感謝したい。

【文 献】

- 1) H. J. Williams, R. C. Sherwood and O. L. Boothly: J. Appl. Phys., **28** (1957) 445.
- 2) 吉井 静: 応用物理 **41** (1972) 1122.
- 3) T. Takagi, I. Yamada and K. Matsubara: Thin Solid Films, **58** (1979) 9.
- 4) H. Yoshihara and H. Mori: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 1007.
- 5) 玉河 元: 放電 (共立出版, 1975) p. 1007
- 6) B. Tsujiyama, S. Yoshii and K. Nishiguchi: Intermag Conference, (1972) 43.2.
- 7) W. K. Unger and H. Harms: Appl. Phys., **2** (1973) 191.