パルス反応性スパッタリングによる Fe/Fe-O 人工格子膜作成と界面の熱安定性

平本 雅祥*・松川 望*・市川 洋*
飯島 賢二*・榊間 博*

(受理1998年1月26日, 掲載決定1998年5月2日)

Thermal Stability of the Interface of Fe/Fe-O Artificial Superlattices
Masayoshi HIRAMOTO, Nozomu MATSUKAWA, Yo ICHIKAWA,
Kenji IJIMA and Hiroshi SAKAKIMA

Central Res. Labs., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
3-4 Hikaridai, Seika-cho, Kyoto 619-02, Japan

(Received January 26, 1998, Accepted May 2, 1998)

Pulse reactive sputtering (PRS) using a metal target and reactive gas as O₂ or N₂ is one of the fast deposition method to prepare multilayered films composed of metallic layers and metallic compound layers which contain the elements of the reactive gases. We have investigated the formation of the layered structures of Fe/Fe-O films by using optical emission spectra from plasma in the sputtering process. We successfully prepared Fe/Fe-O multilayers with precise periodicity of nanometer level with the low activated oxygen plasma condition. Thermal stability of the layered structure and the soft magnetic properties of Fe/Fe-O films were studied by XRD and the measurements of permeability after thermal treatments at several temperatures. It was observed that the periodicity of the structure begun to destroy and the permeability was degraded at around 400°C. The layered structure of Fe/Fe-O films thought to be tougher than that of Fe/SiO₂ films against the thermal treatment.

1. はじめに

磁性金属や磁性金属合金 (M) と化合物の積層膜 (M/化合物) の積層界面の制御は, 磁気ヘッドに用いられるメタルコアや, トンネル効果を用いた薄膜電子デバイス等の高性能化に必要な要素技術の一つである。界面制御には, 作製手法及び組成系の2つの視点からのアプローチがある。組成系からは, M/ヘテロ化合物 (SiO₂, SiC 他)^{1,2)} や, M/M-(N, C) 系についての報告^{3,4)} があり, 前者については表面・界面エネルギーの視点から, M層に対する化合物層の層構造の安定性が調べられてい

る。一方, 後者については, 系が複雑であるために十分に解明されていない。

M/M 化合物積層膜界面を作製する手法の一つとして, パルスリアクティブスパッタリング法 (PRS 法) がある⁵⁾。PRS 法とは, M 層形成中に, パルスの反応性ガスを導入して M 化合物層を作製する反応性スパッタリング法の一種である。PRS 法は単一のターゲットから M/M 化合物積層膜を連続成膜でき, 複数のターゲットを用いるの必要がない。またブリスパッタが不要であるために積層膜を単層膜と同程度の速度で成膜できるので生産性も高い。また成膜速度が速いことから, 体積あたりの界面比率が高い (すなわち周期が短い) 積層膜作製が容易で, X 線回折法などによる広範囲での非破壊分析が容易であるという利点もある。しかしながら,

* 松下電器産業(株)中央研究所 (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台 3-4)

積層膜の周期が数 nm 程度に短くなると、パルスタイミングからずれて装置内に残留する反応性ガスのために、明瞭な周期構造を作製することが困難となることが予想される。

本研究では、まず反応性ガスのパルス導入、停止に伴うプラズマ状態の時間的変化を観察することで、数 nm 程度の比較的周期が短い積層膜の作製条件を調べた。つぎに M/M-O 系として Fe/Fe-O 積層膜を作製し、微細構造と界面の熱安定性を X 線及び磁気特性から評価した。Fe-O 化合物は、酸化雰囲気によってヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトと呼ばれる複数の相を持つ。このために界面の熱安定性の挙動も興味深い。また M-O 系は M-(N, C) 系に比較して、磁氣的、電氣的物性の選択性が広いという特徴を持つ。一般に、磁性積層膜の磁気特性は、界面の電氣的、磁氣的な結合状態により大きく変化することが知られている。従って M/M-O 系は、層界面安定性を磁気特性の側面から間接的に評価することが可能であると考えらる。例えば、X 線回折には向かない数十 nm 以上の長周期の積層膜においても、磁気特性の測定から、界面および微細構造の状態を間接的に考察できるものと期待できる。

2. 実験方法

2.1 パルス反応性スパッタリング (PRS)

PRS は通常の RF (13.56 MHz) マグネトロンスパッタ装置を用い、不活性ガス中で放電中に、間欠的に反応性ガスを導入するスパッタリング法である。本実験では不活性ガス及び反応性ガスとして、それぞれ純度 99.9999% の Ar 及び O₂ ガスを用いた。また、間欠的に導入する O₂ ガスを予備排気することで、導入 O₂ ガス圧とチャンバー内圧力の圧力差を小さくした。ターゲットには、直径 76 mm、厚み 3 mm、純度 99.9% の Fe を用いた。また基板には非磁性セラミックス (Ti-Mg-Ni-O) 基板を用いた。代表的な放電ガス圧、放電電力密度は Fe 層、Fe-O 層ともに 0.4 Pa, 8 W/cm² である。

成膜は室温で行った。作製した試料の膜表面には酸化防止のために 10 nm の Al₂O₃ 膜を形成した。

2.2 評価方法

プラズマ状態は絶縁した基板ホルダーとアース間に発生する電位 (以下、基板電位) の測定、及びプラズマ分光による Ar* (772.2 nm) 及び OI (777.1 nm) 発光強度により調べた。プラズマ分光はコパールのガラス窓を通して基板上約 1 cm の位置での発光を光ファイバーで分光器に導入し計測した。試料の磁気特性として基板面に平行な透磁率を測定した。透磁率はネットワークアナライザーと接続したフェライトヨーク上に測定試料をセ

Fig. 1 Relation between deposition rate of Fe-O and oxygen gas flow rate ratio.

ットし、試料セット前後のインピーダンスの変化率から換算した。界面の熱安定性を調べるため、微細構造については、試料を所定の温度で熱処理後、X 線回折法を用いて調べた。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 定常状態での酸化物成膜速度とプラズマ状態

はじめに、PRS 法との比較のために、定常状態での反応性スパッタリングについて、Fe-O 成膜速度と全ガス流量に対する O₂ 流量比 (O₂/(O₂+Ar)) の関係を調べた。Fig. 1 に示すように、O₂ 流量比 3% では、Ar のみでスパッタした Fe 単層膜よりも成膜速度が僅かに速く、また流量比 7% 程度以上では急激に減少する。X 線回折の結果、3% の O₂ 流量比で作製した膜からは、Fe 単層膜よりも広い半値幅を持つ、Fe 110 回折線が観察された。従って、流量比 3% で作製した膜では、Fe-O 化合物と微細な Fe 結晶の複合相が混在しているものと考えられる。この流量比での成膜速度の上昇は主に Fe 酸化物形成による体積膨張が原因と考えられる。一方、流量比 7% 以上で作製した膜では、(110) 面からの回折がほとんど観察されず、アモルファス状の Fe-O 膜が形成されていると考えられる。この流量比での成膜速度の減少は、ターゲット表面に酸化物層が形成されスパッタリング率が低下したこと、及び Ar に比べスパッタリング率が低い O₂ の分圧の増加が原因と考えられる。

次に、それぞれの O₂ 流量比での発光スペクトル、OI (777.1 nm), Ar* (772.2 nm) と基板電位を測定した (Fig. 2)。OI 発光強度はターゲット上あるいは基板上

Fig. 2 Relative substrate potential and relative emission intensities of OI and Ar* versus oxygen gas flow rate ratio.

での Fe の酸化のし易さの目安を、また Ar* 発光強度はスパッタリング率の程度を目安を与えるものと考えられる。一方、基板電位は、実際に堆積中の膜自体が受けるプラズマの影響を間接的に知る指標となる。発光強度及び基板電位は、Ar のみで放電させた時の値を100%としてそれぞれ規格化してある。Ar*、及び OI の発光強度は O₂ 流量比の増加に伴い、それぞれ単調に減少、あるいは単調に増加する。一方、基板電位は、O₂ 流量比の変化に対し、一旦減少した後に増加する特徴的な変化を示している。

3.2 PRS におけるプラズマ状態の過渡変化

次に、PRS での OI、及び Ar* の発光強度、及び基板電位の変化を調べた。Fig. 3 に、パルス O₂ ガス導入時間（以下、パルス幅）を60 sec に選んだ時の測定結果を示す。ここでパルス状の O₂ 流量比は25%とした。この値は前節で示したように、定常状態の反応性スパッタでは、アモルファス状の Fe-O 膜を形成する条件である。尚、ガス導入は OI 発光スペクトルが観測されなくなるまでターゲット表面を十分に Ar スパッタクリーニングした後にいった。図のように各波形には、O₂ ガス導入、停止直後に過渡的变化が観察される。各波形には、本装置固有の排気特性が、プラズマの時間的变化に反映されたものと思われる。時間順に考えると、① O₂ ガス導入に伴う O₂ 分圧、及び放電ガス圧の変動、② 装置内でのガス拡散過程と導入 O₂ ガスのプラズマ化に要する過渡時間、③ 反応性スパッタリングの定常化、④ O₂ ガス停止の反動により、装置内に流入する不活性の Ar ガスの瞬

Fig. 3 Time profiles of relative substrate potential and relative emission intensities of OI and Ar* before/after introducing pulsed oxygen gas.

時増加による分圧、ガス圧変動、及び Ar のプラズマ化に要する過渡時間、⑤ ターゲット上に形成された酸化物のスパッタリングを含む装置内の残留 O₂ ガスの排気過程が挙げられる。特に、①、②、④、⑤ の状態に対応する、ガス導入（停止）直後では、O₂ 流量比が25%（0%）であるにも関わらず、弱い OI 発光が観察され、基板電位が、ガス導入以前の値より低い値を示している。基板電位の低下については、ガス導入停止に伴うプラズマ変動の影響を含んではいるものの、これらの状態は、定性的には、Fig. 1 及び 2 の O₂ 流量比が10%以下の低 O₂ 流量比時において見られたプラズマ状態（以後、低酸素プラズマ状態と呼ぶ）と同様の状態にあるものと考えられる。

Fig. 4 及び Fig. 5 に、導入 O₂ ガスのパルス幅を5 sec から60 sec まで変えた時の、基板電位及び OI の発光強度の時間的变化を示す。基板電位は、ガス導入停止後、導入以前の電位に回復するには、数10秒程度を要することがわかる。またパルス幅が短くなるにつれ、基板電位がガス導入以前よりも低い値を示す割合が増加する傾向が見られる。一方、発光強度は、パルス幅が60、30 sec ではガス導入停止後、数秒程度残存 OI 発光が観察されるものの、パルス幅が5 sec 程度ではほとんど見られない。またパルス幅が短くなるにつれ、発光強度が弱くなる傾向があることがわかる。従って、本装置では、比較的明瞭な周期構造を持つ、数 nm 周期の Fe/Fe-O 積層膜を作製するためには、少なくともパルス幅を10

Fig. 4 Time profiles of relative substrate potential before/after introducing pulsed oxygen gas with several pulsed widths.

Fig. 5 Time profiles of relative OI emission intensity before/after introducing pulsed oxygen gas with several pulsed widths.

sec 以下の低酸素プラズマ状態で作製する必要があると考えられる。

3.3 PRS における見かけの酸化物成膜速度

PRS で連続成膜した積層膜の酸化物層の厚みは、成膜時の酸素プラズマ密度、および残留ガス、残留酸化物を含めた O_2 ガス滞在時間が不明であるために正確に見積もる事が難しい。PRS 法で作製した Fe-O 層の見かけの層厚、及び成膜速度を求めるために以下の方法を用いた。

まず、Fe-O 層形成のパルス幅 T_{OX} を固定し、Fe 層の成膜時間 T_{Fe} (sec) を変えた積層膜を数種類、数100周期形成した。ここで Fe 層の成膜時間は、残留酸素が各周期にまたがって存在しない程度に十分長い時間を選んだ。触針式段差計で測定した総膜厚から1周期あたりの

Fig. 6 Relation between deposition time of a Fe layer, T_{Fe} and thickness of a period, A of Fe/Fe-O layers.

厚み A (nm) を求めこれを縦軸にとった。 A 対 T_{Fe} の実験結果から外挿して、Fe-O 層厚みを求めた。 Fig. 6 に、パルス状の O_2 流量比を25%とした $[Fe(T_{Fe})/Fe-O(T_{OX}=1 \text{ sec})] \times (150 \sim 800)$ 周期で作製した積層膜の A を示す。図の外挿値から Fe-O 層の1層当たりの膜厚は約0.4 nm と求められる。これは O_2 流量比25%で成膜した Fe-O 単層膜の成膜速度の約5倍で、むしろ O_2 流量比3%での成膜速度に近く、パルス幅が短い状態では、低酸素プラズマ状態にあるという前述の実験結果と定性的に一致する。また1周期当たりの厚みから Fe-O 層の概算厚みを引いて求めた Fe 層の成膜速度は Fe 単層膜の成膜速度と一致した。

3.4 $[Fe(4.6 \text{ nm})/Fe-O(0.4 \text{ nm})] \times 800$ 積層膜の周期性

Fig. 7 に、前節の条件で作製した $[Fe(4.6 \text{ nm})/Fe-O(0.4 \text{ nm})] \times 800$ 積層膜を300°Cで熱処理した後の X 線回折パターンを示す。低角から高角域に現れるブラッグピークから、長周期構造を持つ人工格子ができており、また中高角域にみられる Fe110および Fe200反射からの回折線から Fe 層は結晶質であることがわかる。低角域でのブラッグ則は物質の複素屈折率 $n=1-\delta+i\beta$ とすれば簡単には次式で表せられることが知られている。

$$\sin^2 \theta = m^2 (\lambda / 2A)^2 + 2\delta \quad (1)$$

ここで θ , m はそれぞれ回折角、回折反射次数を表す。 Fig. 7 の $m^2 - \sin^2 \theta$ プロットを最小二乗法のフィッティングから求めた δ は 2.86×10^{-5} で A は5.3 nmであった。触針式段差計から求めた総膜厚から計算した A (5 nm) は、膜厚分布を含めた誤差範囲が $\pm 5\%$ 程度であるので、PRS 法を用いて作製した Fe/Fe-O 積層膜は、高

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of (Fe/Fe-O) 800 layers after 300°C annealing.

Fig. 8 Low angle X-ray diffraction patterns of (Fe/Fe-O) 800 layers after annealing at several temperatures.

速成膜であるにも関わらずパルスタイミングに対応した周期を持つ人工格子になることがわかる。

3.5 [Fe(4.6 nm)/Fe-O(0.4 nm)] 人工格子膜の界面の熱変化

作製した Fe/Fe-O 人工格子膜の界面の熱安定性について、X 線回折及び磁気測定により調べた。試料を真空熱処理炉で、300°C~500°C まで 100°C 刻みで 30 分間熱処理した後の、小角域におけるブラッグピークの強度変化を Fig. 8 に示す。回折線として、試料取付角度による強度誤差の影響が比較的少ない 4 次及び 5 次のピークを選んだ。図のように 300°C の熱処理では、成膜直後に比べ強度変化は少なく、400°C 以上では減少が顕著になり、500°C ではほとんど消失する。従って、X 線回折測定からは 400°C 近傍以上の熱処理で、Fe/Fe-O 積層膜の層周期に顕著な乱れが生じることがわかる。次に、Fig. 9 に Fe/Fe-O 積層膜の熱処理による透磁率の変化を示す。比較として Fe 単層膜の値を併記した。Fe 単層膜の透磁

Fig. 9 Relation between annealing temperature and permeability.

率には大きな変化は見られない。一方、Fe/Fe-O 積層膜は、300°C の熱処理で透磁率が一度増加した後、400°C 以上で急激に減少する。300°C での軟磁気特性の向上は、熱処理により基板のたわみ量が減少したことから、主に膜の内部応力緩和が原因と考えられる。一方、400°C での急激な磁気特性の劣化は界面の乱れが、Fe-O 層を介した Fe 層間の磁気結合状態に変化を与えた結果と考えられる。以上のように、X 線回折で観察された界面の乱れる熱処理温度と、透磁率の劣化する温度が一致していることから、金属/金属酸化物界面の層状態を知る手がかりとして、磁気測定が有用であることがわかる。

これまで報告された Fe(7~10 nm)/SiO₂(0.5~2.5 nm) 積層膜の軟磁気特性の耐熱処理温度が 250~300°C 程度である¹⁾²⁾ことを考えると、作製した Fe/Fe-O 人工格子は、SiO₂ よりも Fe 層中に酸素を奪われやすい Fe-O 層で分断されているにも関わらず比較的高い熱安定性を持っているといえる。この理由としては界面自由エネルギーの差、Fe-O が結晶質を含んでいること、Fe-O 化合物が比較的生成自由エネルギー差が小さい 3 つの安定相を持つことなどが考えられるが、詳細な機構説明は今後の課題である。

4. ま と め

(M/M 化合物) 積層膜の高速成膜法である PRS 法のプラズマ状態を検討し、作製した Fe/Fe-O 積層膜の界面の熱変化について調べた。主な結果を以下に記す。

1) パルス状の O₂ ガス導入により生じるプラズマ状態は、定常状態にある反応性スパッタリングのプラズマ

状態と異なり，ガス導入直後，及び停止直後において低酸素プラズマ状態となる過渡状態を持つ．またパルス幅が短くなるにつれ，低酸素プラズマ状態が支配的となる傾向がある．またこの低酸素プラズマ状態で作製したFe-O層は，Fe層よりも速い成膜速度を持つ．

2) パルス幅の短い低酸素プラズマ状態を用いて，連続高速成膜した[Fe(4.6 nm)/Fe-O(0.4 nm)]積層膜は，X線回折的に明瞭な周期構造を持つ人工格子を形成した．

3) X線回折線強度と磁気特性の熱処理による変化の比較から，作製したFe/Fe-O人工格子は，Fe/SiO₂並の界面熱安定性(300°C)を持つことがわかった．またそれぞれの測定法の結果の一致から，金属/酸化物界面の熱処理による変化の間接的評価法として，磁気測定法が有用であることがわかった．

謝辞

研究の実施に際し，プラズマ分光に関する有益な議論

をして頂いた，松下電器産業中央研究所，真鍋良夫，北川雅俊の両博士に心からの感謝の念を表します．

なお本研究は通商産業省工業技術院科学技術開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環としてフェインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け，シナジーセラミックスに所属する著者らによって行われたものである．

〔文 献〕

- 1) T. Kobayashi: J. Appl. Phys., 73 (1993) 858.
- 2) M. Senda and Y. Nagai: J. Appl. Phys., 65 (1989) 1238.
- 3) H. Sakakima, K. Osano, K. Ihara and M. Satomi: J. Magn. Magn. Mat., 93 (1991) 349.
- 4) H. Fujimori, N. Hasegawa, N. Kaoka, S. Nagata and S. Yamaguchi: J. Magn. Magn. Mat., 121 (1993) 42.
- 5) R. R. Ruf and R. J. Gambino: J. Appl. Phys., 55 (1984) 2628.