下地層ならびに超高真空中加熱プロセスによる
Cu 薄膜の面内結晶粒径の増大と表面平坦化*今北 健一*¹・角田 匡清*¹・高橋 研*^{1,2}

(受理2003年11月13日, 掲載決定2003年2月14日)

Lateral Grain Size Enlargement and Surface Flattening of Cu Thin Films by
using Adequate Underlayers and by Thermal Annealing in Ultra High Vacuum

Kenichi IMAKITA, Masakiyo TSUNODA and Migaku TAKAHASHI

*¹Department of Electronic Engineering, Tohoku University

Aoba-yama 05, Aoba-ku, Sendai 980-8579

*²New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University,

Aoba-yama 10, Aoba-ku, Sendai 980-8579

(Received November 13, 2003, Accepted February 14, 2004)

The effects of body centered cubic (BCC) solid solution underlayers on the metallurgical size and flatness of Cu thin films, fabricated on them, were investigated. As the underlayer materials, $\text{Cr}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$, $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{25}$ and Fe were examined. Lateral grain size of the Cu films fabricated on the Cr-Al, Cr-Ni, Cr-Fe, Fe-Cr under layer was enlarged, comparing to that on the Fe underlayer. The difference between the surface energy (γ_s^{X}) and the interfacial energy ($\gamma_{\text{SL}}^{\text{X-Cu}}$) of these underlayer is close to the surface energy of Cu at the melting point ($\gamma_s^{\text{Cu}}(T_m)$). However, the surface roughness of Cu films simultaneously increased with increasing the lateral grain size. In order to suppress the surface roughening of Cu films, post-thermal annealing procedure was applied under the ultra-high vacuum for the films fabricated on the Cr-Ni and Cr-Ni-Fe underlayers. We finally succeeded to enlarge the lateral grain diameter more than 100 nm for 50-nm-thick Cu films, maintaining a flat surface ($R_a=0.32$ nm).

1. はじめに

ハードディスク装置 (Hard Disk Drive: HDD) の面記録密度の向上に伴って再生ヘッド素子たるスピนวバルブ (Spin Valve: SV) 素子の寸法は減少の一途を辿り, 現在すでに $0.1 \mu\text{m}$ 角程度となっている. $0.01 \mu\text{m}^2$ の素子面積内に含まれる薄膜の結晶粒子の数は, その粒径を20

nm とすると高々数十個となるため, 個々の結晶粒子の特性のばらつきが統計的に平均化されずに, 再生素子の特性ゆらぎとして現れつつある. これに対して, 結晶粒径の微細化によって素子内の結晶粒子数を増加させる手法は, 粒界密度の増大による伝導電子のスピนว非依存性散乱の増加に加えて, 反強磁性結晶粒子の微細化によるブロッキング温度の低下¹⁾を招くため望ましくない. むしろ, SV 膜の面内結晶粒径を素子寸法以上とし, 一素子を一結晶粒子で形成することが求められる.

SV 膜の結晶粒径を増大させる方策としては, 下地層の面内結晶粒径を増大させ, その上に SV 膜をエピタキシャル成長させる手法が有効と考えられる. また, SV

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区青葉山05)*² 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区青葉山10)

膜の強磁性層間における Néel coupling²⁾の抑制や、高耐熱性化の要求を踏まえると、面内結晶粒径の増大に加えて、高い平坦性をも具備する必要がある³⁾。

面内結晶粒径を増大させる手法としては、まず、下地層によって金属薄膜のぬれ性を向上させ、結晶粒成長を促進させる手法が挙げられる。我々は、超清浄雰囲気中で作製した Co/Cu 多層膜において、体心立方晶 (BCC) 金属固溶体を下地層として用いた場合に、多層膜の堆積第一層 (Co) の表面エネルギーと、Co と下地層との界面エネルギーが一致する場合に多層膜の面内結晶粒径が増大することを明らかにした⁴⁾。また、金属薄膜は、一般に、熱処理を行うことで構成原子の再配列が生じ、また隣接する結晶粒が粒成長を起こして結晶粒径の粗大化が起きることが知られている。そこで本研究では、HDD 用次世代再生ヘッド素子として検討されている、垂直通電型 (Current Perpendicular to Plane: CPP) ならびに強磁性トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction: MTJ) 膜の電極膜として用いられる Cu 膜の高平坦化と巨大粒子化の両立を目的とし、下地層材料として一般的に用いられている Ta に変えて BCC 固溶体を用いた場合、並びに超高真空中加熱処理による Cu 膜の表面性状の変化について検討を行った。

2. 実験方法

試料は、到達真空度 4×10^{-9} Pa 以下の RF および DC マグネトロンスパッタ装置を用い、熱酸化膜付き Si 基板上に作製した。膜構成は、基板/下地層 5 nm/Cu (= 12~50 nm) とし、下地層には BCC 固溶体を形成する $\text{Cr}_{80}\text{Al}_{20}$, $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$, $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{25}$, Fe 膜並びに、その上に作製される FCC 金属薄膜に強い (111) 配向が得られることで知られる $\text{Cr}_{63}(\text{Ni-Fe})_{37}$ 膜⁵⁾を用いた。以下、各々 Cr-Al, Cr-Ni, Cr-Fe, Fe-Cr, Cr-Ni-Fe 下地層と称する。下地層は、RF スパッタ法により投入電力を 3.7 W/cm^2 , Ar 圧力を 9×10^{-2} Pa として成膜した。一方、Cu 膜は、DC スパッタ法により投入電力を 0.6 W/cm^2 , Ar 圧力を 1.4×10^{-1} Pa として成膜した。基板温度は全て室温とした。

熱処理は、成膜直後の積層膜を成膜室から加熱処理室へ超高真空中で搬送し、積層膜に Si 基板裏面から赤外線照射をさせることで *in situ* 加熱処理を施した。加熱処理前のチャンパー真空度は 4×10^{-8} Pa 以下である。加熱処理温度 (T_{IR}) は、基板表面に熱電対を固定した治具を用い、あらかじめ赤外線ランプへの投入電力との相関を測定して校正を行い、 $70^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。各温度で約 20 分間保持した後、室温まで冷却後、大気中で構造解析を行った。

試料の構造解析には、X 線回折装置 (Cu-K α 線源)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、並びに原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。得られた AFM 像を解析し、平均面粗さ (R_a) 並びに面内結晶粒径 ($D_{\text{in-plane}}$) を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 BCC 固溶体下地層上に作製した Cu 膜の面内結晶粒径

Fig. 1 に、各 BCC 固溶体下地層上に作製した Cu 膜 $d_{\text{Cu}} = 50 \text{ nm}$ の $D_{\text{in-plane}}$ 、並びに R_a を下地層との界面エネルギー $\gamma_{\text{S}}^{\text{X}} - \gamma_{\text{SL}}^{\text{X-Cu}}$ に対する関数としてプロットした。ここで、 $\gamma_{\text{S}}^{\text{X}}$ は下地層の表面エネルギー⁶⁾、 $\gamma_{\text{SL}}^{\text{X-Cu}}$ は下地層 (固相) と Cu 層 (液相) との界面エネルギー⁷⁾であり、それぞれ単元素に関する文献値を BCC 固溶体下地層の合金組成比で平均化した値を用いた。図中の $\gamma_{\text{S}}^{\text{Cu}}(T_{\text{m}})$ は、融点における固相 Cu 層の表面エネルギー⁶⁾である。Fe 下地層上の Cu 膜に比較して、Cr-Al, Cr-Ni, Cr-Fe, Fe-Cr 下地層上の Cu 膜の $D_{\text{in-plane}}$ は増大しており、Co/Cu 多層膜⁴⁾と同様に $\gamma_{\text{S}}^{\text{X}} - \gamma_{\text{SL}}^{\text{X-Cu}}$ が $\gamma_{\text{S}}^{\text{Cu}}(T_{\text{m}})$ にほぼ一致する下地層が Cu 膜の面内方向の結晶粒成長を助長することが判った。しかしながら、このときの Cu 膜の表面粗さ R_a は、残念ながら $0.5 \sim 0.9 \text{ nm}$ と劣化すること

Fig. 1 Lateral grain size (filled) and surface roughness (open) of 50-nm-thick Cu films fabricated on the respective bcc-solid-solution underlayer.

Fig. 2 Lateral grain size (filled) and surface roughness (open) of Cu films (circle), Co-Fe (square) and Co/Cu multilayer (triangle) fabricated on 5-nm-thick Cr-Ni under layer.

が判った. このような R_a の増大は, Co/Cu 多層膜における検討⁴⁾では見られなかった傾向である.

Fig. 2 には, Cr-Ni 下地層上に作製した Cu 膜, 並びに $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 膜の $D_{\text{in-plane}}$ と R_a の膜厚依存性を示す. Cr-Ni 下地層上に作製した $(\text{Co } 1 \text{ nm}/\text{Cu } 1 \text{ nm})_{30}$ 多層膜 (図中 Δ 印) の結果をあわせて示してある. ここで Co/Cu 多層膜の表記は, $(\text{Co } 1 \text{ nm}/\text{Cu } 1 \text{ nm})$ の二層膜を 30 回積層したことを意味している. Cu 膜 (図中 $\circ$ ●印) においては, 膜厚の増加に伴い $D_{\text{in-plane}}$ が増大する一方で R_a も増大している. その直線延長を, 同じ総膜厚を有する Co/Cu 多層膜と比較した場合, $D_{\text{in-plane}}$ は同程度であるが R_a は 2 倍以上の値となることが判った. 他方, Co-Fe 膜 (図中 $\square$ 印) における $D_{\text{in-plane}}$ は, Cu 膜ほどに大きくはないものの膜厚の増加に伴う増大は認められる. 一方で, 膜厚の増加に伴う R_a の大きな変化は見られず, 膜厚 12~50 nm の範囲において $R_a = 0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ に留まった. 以上のことを勘案すると, Co/Cu 多層膜において観測された高い平坦性と大きな面内結晶粒構造を Cu 膜で実現するためには, Cu 膜の結晶粒成長に伴う表面荒れを, Co-Fe 膜を用いて抑制する必要があると考えられる. そこで, 次に, 平坦な表面性状 ($R_a \sim 0.3 \text{ nm}$) が得られる 12 nm 厚の Cu 膜において, その上に Co-Fe 膜を保護層として成膜し, 超高真空中で加熱処理を行うことで Cu 結晶粒の粒成長による面内結晶粒の増大を試みた.

3.2 超高真空中加熱処理による Cu 膜の表面構造の変化

Fig. 3 に, Cr-Ni 下地層上に作製した Cu 11 nm/Co-

Fig. 3 AFM images and their lineprofiles of 12-nm-thick Cu films fabricated on a 5-nm-thick Cr-Ni underlayer (a) without and (b) with a 1-nm-thick Co-Fe capping layer.

Fe 1 nm 積層膜における加熱処理前 (as-deposited) 及び $T_{\text{IR}} = 250^\circ\text{C}$ の加熱処理を施した試料の AFM 像, 並びに熱処理後における AFM 像から求めたラインプロファイルを示す. 比較のために Cr-Ni 地層上の Cu 単層膜の結果をあわせて示してある. まず Cu 単層膜の場合 (a), as-deposited においては, $D_{\text{in-plane}}$ は約 40 nm であるのに対して, 熱処理を施すことで $D_{\text{in-plane}}$ の急激な増大が生じ, $T_{\text{IR}} = 250^\circ\text{C}$ においては 100 nm 以上になっていることが判る. このことは, 超高真空中加熱処理によって Cu 結晶粒の粒径の増大が生じていることを意味している. しかしながら, この時同時に Cu 膜の表面荒れが生じ, R_a が約 0.3 nm から約 1.0 nm に劣化した. 一方, Co-Fe 膜を保護層として用いた場合 (b) には, Cu 単層膜の場合と同様に as-deposited に比べて $T_{\text{IR}} = 250^\circ\text{C}$ における $D_{\text{in-plane}}$ は増大しているのに対して, R_a の大きな変化は見られず, 約 0.3 nm 一定であった. しかしながら, ラインプロファイルに見られるように, 平坦な Co-Fe 膜表面に深さ数 nm の局所的な粒界割れが生じていることが判る. このような熱処理による Cu 膜の表面荒れ並びに Cu/Co-Fe 積層膜の粒界割れの発生は, as-deposited における Cu 膜の結晶構造に起因すると考え, XRD による Cu 膜の結晶構造の解析を行った.

Cr-Ni 下地層上に作製した Cu 膜の膜面法線方向を散乱ベクトルとする通常の θ - 2θ スキャンプロファイルにおいては, Cu (111) 面からの X 線回折線ピークのみが認められ, Cu 膜が (111) 配向をしていることが判った. しかしながら, 同回折線ピークのロッキングカーブの半値幅 (FWHM) は約 10° であり, Cr-Ni 下地層上の Cu 膜の (111) 面の基板面に対する分散角が比較的に

大きいことが判った。

一般に FCC 金属は、優先配向面である (111) 面の表面エネルギーが最も低いことが知られている。従って、熱処理によって Cu 膜表面の構成原子が表面拡散、並びに隣接する結晶粒子間において粒成長を起こした場合には、(111) 面を優先的に成長させると考えられる。よって、基板面に対する (111) 面の分散角の大きい Cr-Ni 下地層上の Cu 膜は、優先成長する (111) 面が必ずしも基板面に平行とならない為、薄膜表面に大きな突起を形成することになり、熱処理によって結晶粒子の粗大化に伴う薄膜の表面荒れが生じたと考えられる。一方、Co-Fe 膜を保護層として用いた場合には、Co-Fe の融点 $T_m \sim 1484^\circ\text{C}$ が Cu 膜の $T_m \sim 1085^\circ\text{C}$ に比べて高い為、表面拡散を生ずる温度が増大し、 $T_{IR} = 250^\circ\text{C}$ までの熱処理においては Co-Fe 膜表面における (111) 面の成長が起きずに、as-deposited における高い平坦性を熱処理後も維持したと考えられる。しかしながら、Co-Fe 保護層の下 Cu 層が粒成長を起こした場合に、結晶粒子間の粒成長によって移動した原子欠陥が、Co-Fe 膜の影響で膜外部に放出されずに蓄積し、局所的な粒界割れとなって生じたと考えられる。

このことから、熱処理によって面内結晶粒径の増大と高平坦性を両立させるためには、成膜直後の FCC 金属膜において (111) 結晶配向性が高いことが重要であると考えられる。そこで、高い (111) 結晶配向性が得られる Cr-Ni-Fe 下地層上の Cu 膜において、熱処理温度に対する表面構造の変化について検討を行った。Cr-Ni 下地層上の Cu 膜と同様に測定した (111) 回折線ピークのロッキングカーブの FWHM は約 3° であった。

Fig. 4 には、Cr-Ni-Fe 下地層上の 50 nm 厚の Cu 膜の as-deposited 及び $T_{IR} = 200^\circ\text{C}$ における AFM 像並びにラインプロファイルを示す。最も大きな $D_{in-plane}$ が得られた $T_{IR} = 250^\circ\text{C}$ における膜面内 TEM 像をあわせて示した。AFM 像並びに TEM 像の解析から as-deposited では $D_{in-plane}$ が約 60 nm であるのに対し、 $T_{IR} = 200^\circ\text{C}$ 並びに 250°C においては、100 nm 以上に増大していることが判る。この時同時に、Cu 膜表面の平坦性が向上し、 R_a が約 0.8 nm から約 0.3 nm に低下した。

以上の結果より、(111) 結晶配向性の高い Cu 膜は、熱処理によって結晶粒子の粗大化と、平坦性の向上が同時に生ずることが明らかとなった。

Fig. 4 (a) AFM images and their lineprofiles of 50-nm-thick Cu films fabricated on a 5-nm-thick Cr-Ni-Fe underlayer with and without annealing at 200°C in ultra-high vacuum. (b) TEM plane view of the same Cu film, annealed at 250°C in ultra-high vacuum.

4. ま と め

金属薄膜の高平坦化と巨大粒子化の両立を図るため、下地層並びに超高真空中加熱処理による Cu 膜の表面形状の変化について検討を行った。BCC 固溶体下地層を検討した結果、文献[4]に示された Co/Cu 多層膜の場合と同様に $\gamma_S^{\text{Cu}} \sim \gamma_{SL}^{\text{Cu}} \sim \gamma_S^{\text{Cu}}(T_m)$ なる下地層が Cu 膜の面内方向の結晶粒成長を助長することが判った。しかしながら、Cu 膜表面の粗さ R_a は、0.5~0.9 nm に劣化した。一方、超高真空中加熱処理を検討した結果、(111) 結晶配向性の高い Cu 膜は、熱処理によって結晶粒子の粗大化と、平坦性の向上が同時に生じ、面内結晶粒径が 100 nm 以上、 $R_a \sim 0.3$ nm が得られることが判った。

〔文 献〕

- 1) K. Nishioka, C. Hou, H. Fujiwara and R. D. Metzger: *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 4528.
- 2) L. Néel: *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **255** (1962) 1676.
- 3) 高橋大輔, 佐藤哲也, 角田匡清, 高橋 研: 日本応用磁気学会誌, **27** (2003) 905.
- 4) M. Tsunoda, D. Takahashi and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 6513.
- 5) W. Y. Lee, M. F. Toney and D. Mauri: *IEEE Trans. Magn.*, **36** (2000) 381.
- 6) L. Z. Mezey and J. Giber: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 1569.
- 7) A. R. Miedema and F. J. A. Broeder: *Z. Metallkde.*, **70** (1982) 14.