

Ag 蒸着膜の初期成長過程における連続化膜厚と二次元化膜厚

Percolation and Continuation Thickness of Ag Films on the Initial Growth Stage

角田匡清・伊藤友教[†]・高橋 研, 芝 隆司*

東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-8579)

*(株)日立製作所マルチメディアシステム開発本部, 横浜市戸塚区吉田町 292 (〒244-0817)

M. Tsunoda, T. Ito,[†] M. Takahashi, and T. Shiba*

Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

*Multimedia System R&D Div., Hitachi, Ltd., 292 Yoshida-cho, Totsuka-ku, Yokohama 244-0817

Growth of vapor-deposited Ag films by the coalescence process in the post-nucleation stage is discussed. During and after deposition, the amplitude V of surface acoustic waves (SAW) propagated on the piezoelectric substrate through the films deposited on it, and the electric sheet resistivity of the films, R_{sq} , were measured. The microstructures of films with various thicknesses d were examined with a scanning electron microscope. As a result, it was found that (1) the thickness d_p at which V reaches a minimum value corresponds to the critical thickness at which the islands of a film begin to percolate, (2) the thickness d_c at which $1/R_{sq}$ begins to be proportional to the film thickness corresponds to the critical thickness at which the film becomes two-dimensionally continuous, (3) d_p and d_c become larger with decreasing deposition rate, and (4) in the early coalescence stage ($d < d_p$), the microstructural change progresses, increasing the average inter-island spacing. From these results, we can conclude that a higher deposition rate is necessary to suppress the microstructural change of islands and to allow fabrication of continuous ultra-thin films.

Key words: surface acoustic wave, propagation property, initial film growth, coalescence, percolation, resistivity, microstructure

1. はじめに

極薄金属膜や金属人工格子薄膜の研究においては、二次元性の高い薄膜を作製することが重要である。たとえば、巨大磁気抵抗効果を示す Co/Cu 多層膜の場合、磁気特性と密接に結びついている積層構造の平坦性は、成膜方法および成膜条件に強く依存し、蒸着法においては、成膜速度の低い場合に、薄膜の二次元性は劣化して、積層構造のうねりを生じるために、巨大磁気抵抗効果の非磁性層厚に対する振動現象が確認されなくなる¹⁾。このような薄膜の二次元性の劣化は、おもに薄膜の初期成長過程における微細構造の変化と強く関連すると考えられる。多くの金属薄膜の形成過程では、Volmer-Weber 型の成長様式をとることが知られ、(1) 核生成から島成長過程、(2) 島の合体 (coalescence) から網目構造、(3) 二次元化後の膜成長、

の過程を経る。特に島の合体過程においては、点欠陥、転位、粒界などの構造欠陥が数多く導入され、その後に成長する薄膜の微細構造に大きな影響を与えると考えられることから、二次元性の高い薄膜を作製するためには、島の合体過程を詳細に検討することが重要である。

金属薄膜の初期成長過程における島の合体過程を観測する手法としては、弾性表面波 (Surface Acoustic Waves: 以下 SAW) を用いる方法がある。筆者らは、SAW を伝播させた基板上に金属薄膜を成膜した場合、薄膜の構造が島状から連続状に変化する膜厚において、SAW が強く減衰し、その振幅が極小値をとることを明らかにした²⁾。しかし、このような SAW の減衰から求まる連続化膜厚の値^{2), 3)} は、磁気光学特性^{4), 5)} や電気抵抗^{6)~9)} から求まる連続化膜厚の値と一般に一致しない。このことは、一口に、膜の構造が連続化するといっても、各測定法の特性長に対して連続的あるいは均質な組織になっているだけであり、各測定法の連続化膜厚において、実際の膜が、どのような構造を有しているのかが詳細に明らかにされていないことに起因すると考えられる。また、薄膜の初期成長過程は、成膜方法や成膜条件により大きく変化するため¹⁰⁾、各測定法の比較をするためには、同一の試料に対して、複数の方法で同時に初期成長過程を観測することが必要である。そこで、本報においては、成膜中に SAW の振幅と薄膜の電気抵抗のその場測定を行い、併せて成膜後の膜の微細構造の評価から、両測定法間の連続化膜厚の相違を明らかとし、薄膜初期成長過程における島の合体過程に関し、より詳細な知見を得ることを目的に検討を行った。

2. 実験方法

Fig. 1 に基板の概略図を示す。基板には 128° 回転 Y 板 X 方向伝搬の LiNbO₃ 単結晶基板を用い、すだれ状電極 (Inter digital transducer) により 45 MHz の SAW を伝播させた²⁾。SAW の伝搬方向に直交する方向に電気抵抗測定用の Au 電極を設けた。基板温度は室温として、電子ビーム蒸着法を用い、6 mm 幅の SAW の伝搬路上に、5×10 mm の大きさで、所定の膜厚まで Ag 膜を成膜した。膜厚および成膜速度を、水晶振動子式膜厚計により求めた。成膜時の真空度は 5×10⁻⁷ Torr 以下とし、成膜速度を 0.02~2.5 Å/s の範囲で変化させた。

SAW の伝搬特性は、受電電極 (Passive transducer) を用いて、成膜中の Ag 膜を通過してくる SAW の振幅 V を、膜厚

[†] 現住所: (株)村田製作所デバイス事業部, 滋賀県野洲郡野洲町大篠原 2288 (〒520-2313)

[†] Present address: Device Products Div., Murata MFG, Ltd., Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga 520-2313

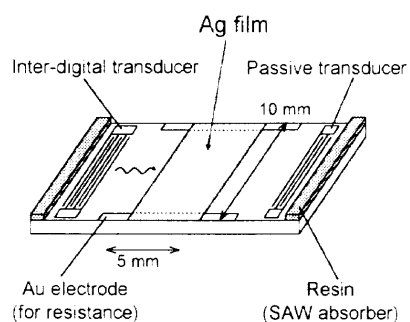


Fig. 1 Schematic view of the substrate.

もしくは時間の関数として測定した²⁾。成膜中の電気抵抗の測定は、デジタルマルチメータ、もしくはハイレジスタンスメータ (HP4339A) を用いて直流 2 端子法で行った。後で述べる二次元化膜厚の決定に際しては、約 2000 Å の薄膜を作製した後、真空を破らずに、直流 4 端子法により再度電気抵抗の測定を行い、リード線などの電気抵抗分を、2 端子法で測定した電気抵抗の値から差し引いた。

所定の膜厚まで成膜した Ag 薄膜を、成膜後、いったん大気中に取り出した後、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて、膜の微細構造を観察した。成膜終了時点から、SEM 観察を行うまでに、少なくとも数時間が経過している。試料表面へのコーティングは行っていない。

3. 実験結果および考察

3.1 連続化膜厚と二次元化膜厚

Fig. 2 に Ag 膜の成膜中の SAW の伝搬特性と、電気抵抗の変化の一例として、成膜速度 0.5 Å/s の場合の結果を示す。電気抵抗は面抵抗、 R_{sq} で示し、その逆数も併せて示した。横軸は、成膜速度と成膜時間から換算した質量膜厚である。成膜前の値で規格化した SAW の振幅、 $V/V_{initial}$ は、膜厚 100 Å 付

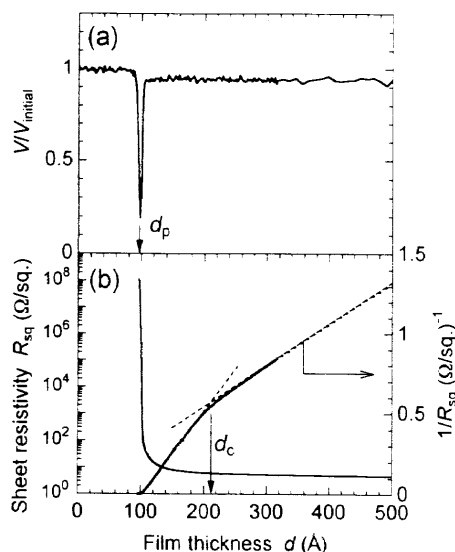


Fig. 2 Changes in the normalized SAW output voltage $V/V_{initial}$ (a) and the sheet resistivity R_{sq} of the film (b) during deposition as a function of the film thickness. The deposition rate was 0.5 Å/s. The definitions of d_p and d_c are also indicated.

近で、いったん減衰して極小値をとる。 $V/V_{initial}$ が極小値をとる膜厚は d_p と定義され、薄膜の微細構造が分離・独立した島状の構造から、連続化して薄膜全体にわたる経路をもつ構造に変化する膜厚に対応する²⁾。薄膜の面抵抗、 R_{sq} は、 $V/V_{initial}$ の変化に対応して、膜厚 100 Å 付近で $10^8 \Omega/sq$ 以上から $10^1 \Omega/sq$ 程度まで急激に低下する。これは、薄膜の微細構造が、不連続状から、薄膜全体にわたり電氣的に連続化したことによる変化である。面抵抗の逆数 $1/R_{sq}$ は、膜厚 100 Å から立ち上がり、膜厚 200 Å 以上の領域で、膜厚に対して直線的に増加していくことがわかる。薄膜が二次元状の導体であれば、 $1/R_{sq}$ は、膜厚に比例するから、膜厚 200 Å 以上の領域では薄膜の微細構造が、二次元的に連続化しているものと考えられる。そこで、図中に示すように、 $1/R_{sq}$ の膜厚に対する曲線の、立ち上がり部と、直線部にそれぞれ接線を引き、その交点の膜厚を二次元化膜厚、 d_c と定義した。

Fig. 3 には、成膜速度 0.5 Å/s で種々の膜厚まで成膜した Ag 膜の表面の SEM 像を示す。Fig. 2 に示した成膜中の SAW の伝搬特性と電気抵抗の変化に対応して、 d_p より薄い膜厚 ($d = 67 \text{ Å}$ (a)) では、Ag 膜は不連続な島状構造を有し、 d_p よりわずかに厚い膜厚 ($d = 106 \text{ Å}$ (b)) では、島が連続化し、不定形の膜全体にわたる経路ができていくことがわかる。さらに、質量膜厚が増大すると、不定形の島の間が徐々に埋まり、網目状の構造に変化していくことがわかり ($d = 150 \text{ Å}$ (c))、 d_c より厚い膜厚 ($d = 250 \text{ Å}$ (d)) では、網目がすべて埋まり、二次元的に連続化した構造となっていることが確認できる。

以上のことから、SAW の伝搬特性から求められる連続化膜厚 d_p は、薄膜の島状の微細構造が連続化を始める膜厚に相当し、電気抵抗の変化から定められる二次元化膜厚 d_c は、薄膜の構造が網目状から、二次元状に変化する膜厚に相当すること

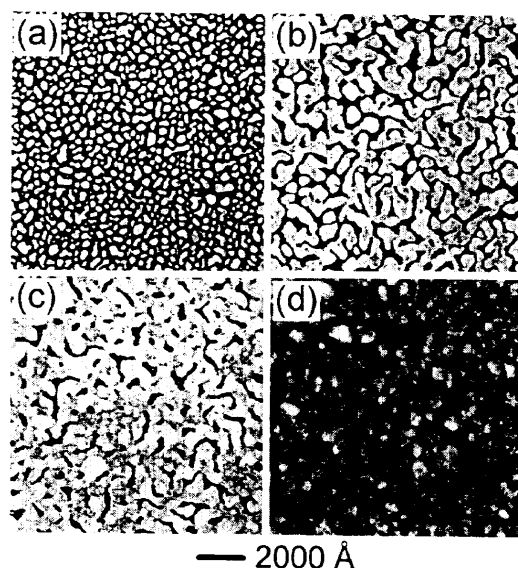


Fig. 3 SEM images of Ag films with various thicknesses: 67 Å (a), 106 Å (b), 150 Å (c), and 250 Å (d). The deposition rate was fixed at 0.5 Å/s. In specimen (d), the contrast of the secondary electron image was especially enriched to observe the surface structure of the homogeneous film.

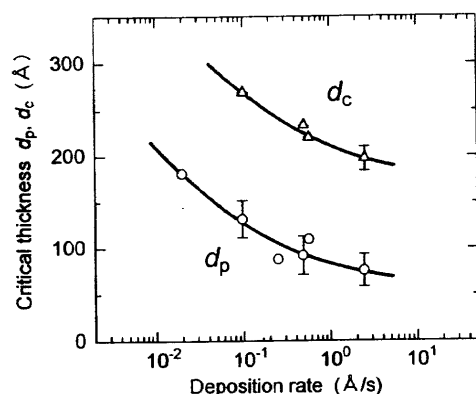


Fig. 4 Changes in the critical thicknesses, d_p and d_c , as a function of the deposition rate.

が明らかとなった。

Fig. 4 に、種々の成膜速度で成膜した場合の Ag 膜の d_p と d_c を示す。成膜速度 2.5 Å/s でおよそ 80 Å であった d_p は、成膜速度の低下に伴って増大し、成膜速度 0.02 Å/s では 2 倍以上の 180 Å となる。一方、 d_c も成膜速度の低下に伴って増大していくことがわかる。このことは、 d_p から d_c までの間の、網目を埋めるために必要な質量膜厚が、成膜速度に依存せず、ほぼ等しいことを示している。以上のことから、平坦な極薄膜を作製するためには、成膜速度を大きくして、 d_p を薄くする必要があることを示している。

このように成膜速度の違いにより、島同士が合体する臨界の質量膜厚 (d_p) が変化する理由を調べるために、種々の成膜速度で、 d_p 直前の膜厚まで成膜を行い、その後の薄膜の微細構造の変化を検討した。

3.2 成膜終了後の薄膜の微細構造の変化

Fig. 5 に、成膜速度 0.5 Å/s で d_p の直前の膜厚まで Ag 膜を成膜した場合、成膜中と成膜終了後の SAW の伝搬特性と、薄膜の電気抵抗の変化を示す。横軸は成膜開始時点からの経過時間である。成膜開始後およそ 200 秒の時点でシャッターを閉じて、成膜を終了した。図中には、連続して成膜を続けた場合の、一般的な伝搬特性と電気抵抗の変化を破線で示した。成膜終了後、SAW の振幅は、時間経過に伴い増加し、一定値に近づいていくことがわかる。一方、面抵抗値は SAW の振幅の変化に対応して、成膜終了後 100 秒間におよそ 4 桁程度上昇していることがわかる。このような現象は、成膜終了後に、薄膜の微細構造の変化が生じていることを示す。 d_p 直前の膜厚では、薄膜の微細構造は島状であるから、不連続金属薄膜の電気伝導のモデル^{[11], [12]}に従えば、島の間隔が広がっていくような変化が生じていると考えられる。

Fig. 6 には、種々の成膜速度で d_p 直前の膜厚まで成膜を行った Ag 膜の、成膜終了後の電気抵抗の変化を比較して示した。縦軸は成膜終了時の値で規格化した薄膜の面抵抗値 R_{sq}/R_0 である。 R_0 は $23 \sim 25 \text{ MΩ/sq}$ の範囲で一致させた。横軸は、成膜終了時点からの経過時間である。成膜終了後の面抵抗値の上昇速度は、成膜速度の増加に伴って増大していくことがわかる。Nishiura と Kinbara^[13] は、成膜終了後の不連続 Au 膜において、電気抵抗の経時変化を観測し、Au の島粒子が、表面自己拡散により、回転楕円体から球形へ形状を変えることに

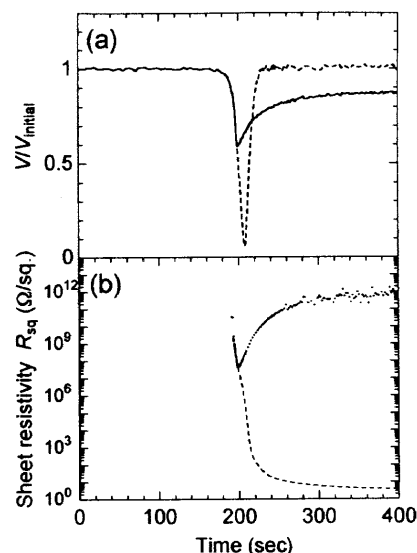


Fig. 5 Changes in the normalized SAW output voltage V/V_{initial} (a) and the sheet resistivity R_{sq} of the film (b) during and after deposition. The horizontal axis indicates the time at which the deposition was started. The deposition rate was 0.5 Å/s . Deposition was stopped after 200 s. Dashed curves indicate the curves expected if the deposition had not been stopped.

よって、島間距離が広がり、抵抗値が上昇すると説明している。このようなモデルに従えば、島の大きさ（体積）が小さいほど、島の体積に対する表面積の割合が増大するため、島粒子の変形が速やかに生じ、面抵抗値の上昇速度が大きいものと考えられる。すなわち、Fig. 6 の結果は、 d_p 直前の膜厚における Ag 膜の島の大きさが、成膜速度の大きい場合の方が、小さいことを示している。

Fig. 7 には、成膜速度 2.5 Å/s ((a), (b)) および 0.1 Å/s ((c)) で成膜した質量膜厚 100 Å の Ag 膜の SEM 像を示す。(a) および (c) の試料は、膜厚 100 Å まで連続成膜した。(b) の試料は、2 秒間（質量膜厚で 5 Å ）成膜を行った後、48 秒間シャッターを閉じ成膜を中断する操作を、20 回繰り返して膜厚 100 Å までに成膜し、平均成膜速度が 0.1 Å/s となるようにした。膜厚 100 Å は、成膜速度 2.5 Å/s に対しては、連続化膜厚より厚く、(Fig. 4)、試料 (a) では、薄膜の微細構造は網目状構造となっていることが確認できる。一方、成膜速度 0.1 Å/s の場合 (c) は、膜厚 100 Å は連続化膜厚よりも薄い膜厚であり (Fig. 4)、膜の微細構造は不連続な島状をしていることがわかる。これらに対して、成膜速度 2.5 Å/s の速度で間欠的に蒸着した試料 (b) の場合は、その微細構造は、試料 (a) よりも (c) に近く、島の連続化が生じたばかりの状態であることがわかる。Fig. 5 および 6 の結果を考慮すれば、試料 (b) においては、成膜を中断している間に、核や島の凝集^{[14], [15]}、島の変形^[13]などが生じて島の間隔が広がったため、連続して蒸着を行った試料 (a) に比較して、膜構造の連続化が進行しなかったものと考えられる。このような島状膜の微細構造の変化は、成膜終了後だけでなく、成膜中にも生じていると考えることは自然である。したがって、成膜速度が低い場合には、成膜中に、核や島の凝集、

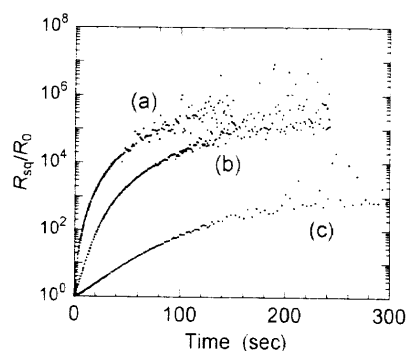


Fig. 6 Changes in the normalized sheet resistivity R_{sq}/R_0 after deposition as a function of the time at which the deposition was stopped. The deposition rates were 2.5 Å/s (a), 0.5 Å/s (b), and 0.1 Å/s (c), respectively.

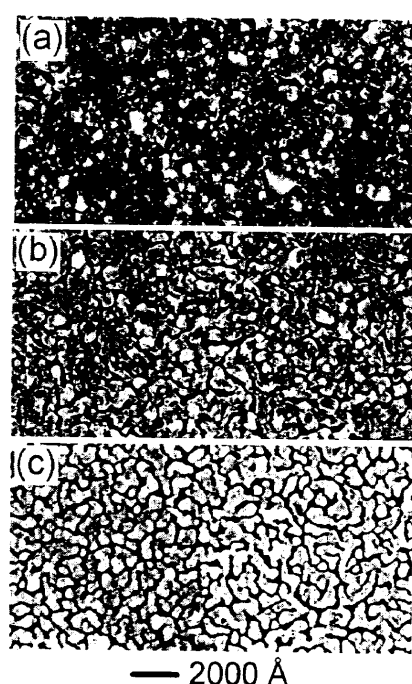


Fig. 7 SEM images of 100-Å-thick Ag films, continuously deposited at deposition rates of 2.5 Å/s (a) and 0.1 Å/s (c), and intermediately deposited (b). Specimen (b) was deposited by repeating the following procedure 20 times: deposit for 2 s at 2.5 Å/s, then rest for 48 s.

島の変形などが十分に進行しうするため、島同士の間隔が狭くなり、その結果、成膜速度の低下に伴って、 d_p が大きくなるものと考えられる。

4. ま と め

弾性表面波 (SAW) を伝播させた基板上に、電子ビーム蒸着法を用いて、Ag 薄膜を作製した。成膜中および成膜終了後の、SAW の伝搬特性と、薄膜の電気抵抗のその場測定、ならびに作製された薄膜の SEM 観察から、以下のことが明らかになった。

① SAW の伝搬特性において、SAW の振幅が極小値をとる膜厚 d_p (連続化膜厚) は、薄膜の島状の構造が、連続化を始める膜厚に相当し、電気抵抗の急激な減少が生じる膜厚と一致する。

② 薄膜の面抵抗値の逆数が、膜厚に対して比例し始める膜厚、 d_c (二次元化膜厚) は、薄膜が二次元的に連続化する膜厚に相当する。

③ 成膜速度の増大に伴い、 d_p および d_c は減少する。

④ d_p より薄い膜厚では、島の凝集や変形といった微細構造の変化が生じ、島同士の間隔が広くなる。

以上のことから、平坦性の高い極薄膜を作製するためには、成膜速度を高くして、島の凝集・変形などの微細構造の変化を抑制して、連続化膜厚を低下させることが必要であることがわかった。

文 献

- 1) 角田匡清, 高橋 研, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **17**, 826 (1993).
- 2) 角田匡清, 山多直人, 高橋 研, 脇山徳雄, 芝 隆司: 日本応用磁気学会誌, **19**, 317 (1995).
- 3) 角田匡清, 高橋 研, 榊原伸一, 脇山徳雄, 芝 隆司: 日本応用磁気学会誌, **18**, 289 (1994).
- 4) M. Yamamoto and T. Namioka: *Appl. Opt.*, **31**, 1612 (1992).
- 5) 中島健太郎, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **16**, 580 (1992).
- 6) K. L. Chopra: *J. Appl. Phys.*, **37**, 2249 (1966).
- 7) H. Hoffmann and J. Vancea: *Thin Solid Films*, **85**, 147 (1981).
- 8) G. Reiss and H. Brückl: *Surf. Sci.*, **269/270**, 772 (1992).
- 9) A. I. Maarouf and B. L. Evans: *J. Appl. Phys.*, **76**, 1047 (1994).
- 10) 例えば, K. L. Chopra and M. R. Randlett: *J. Appl. Phys.*, **39**, 1874 (1968).
- 11) C. A. Neugebauer and M. B. Webb: *J. Appl. Phys.*, **33**, 74 (1962).
- 12) R. M. Hill: *Proc. Roy. Soc. A*, **309**, 377 (1969).
- 13) M. Nishiura and A. Kinbara: *Thin Solid Films*, **24**, 79 (1974).
- 14) G. G. Paulson and A. L. Friendberg: *Thin Solid Films*, **5**, 47 (1970).
- 15) V. Damodara Das and M. S. Murali Sastry: *Phys. Rev. B*, **33**, 6612 (1986).

1997 年 10 月 20 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録