超高真空中加熱処理による金属薄膜の粒成長と平坦化

Enlarged Lateral Grain Size and Reduced Surface Roughness in Metallic Thin Films Obtained by Thermal Annealing under Ultra-high Vacuum

今北健一*·角田匡清*·高橋 研*, **

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

K. Imakita*, M. Tsunoda*, and M. Takahashi*, **

*Department of Electronic Engineering, Tohoku Univ., *Aoba yama 05, Aoba ku, Sendai 980-8579* **New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku Univ., *Aoba yama 10, Aoba ku, Sendai 980-8579*

The effect of thermal annealing under ultra-high vacuum on the metallurgical microstructure of (111)-textured face-centered cubic (FCC) metal thin films was investigated. The surface morphology of 500[•]Å•thick metal films drastically changes with increasing annealing temperature. Regardless of the kind of metal, the morphological changes can be classified into four stages, when the annealing temperature, T_{IR} , is normalized by the respective melting point of the metals, T_M. In stage I , 0.15 \leq $T_{\rm IR}/T_{\rm M} < 0.3$, the surface roughness, $R_{\rm a}$, of metal films decreases to ~ 3 Å. In stage II, $0.3 \leq T_{\rm IR}/T_{\rm M} \leq 0.35$, remarkable grain growth occurs, and the lateral grain diameter exceeds 1000 Å. Small (~ 200 Å) crystals appear on the large grains in the stage II', 0.35 < $T_{\rm IR}/T_{\rm M} \leq 0.45$, and they grow large and coarsen the $R_{\rm a}$ in stage III, $0.45 < T_{IR}/T_{M}$. We conclude that ultra-high vacuum annealing in stage II is effective in realizing large lateral grain size with small surface roughness in FCC metal films.

Key words: in situ IR irradiation, strong (111) texture, lateral grain size, Cr-Ni-Fe, underlayer

1. はじめに

ハードディスク装置(HDD)の面記録密度の向上に伴い, スピンバルブ(SV)素子の寸法は 0.1 µm 角程度にまで低下 している ¹⁾. それにより,素子内に含まれる結晶粒の数が 減少し,高々数十個となるため,個々の結晶粒の特性のば 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 として現れてくることが予想される.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の数を増加させる手 法は,粒界密度の増大によるスピン非依存散乱の増加に加 えて,反強磁性結晶粒の微細化によるブロッキング温度の 低下²⁾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,一素子を一結晶粒で形成する ことが望まれる.

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 膜の強磁性 層間における Néel coupling³⁾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.実際,我々は Co/Cu 多層膜において,GMR 効果を発現する多層膜構造の高い耐熱性を得るためには,面内結晶粒径を増大させるだけではなく,積 層界面の粗さを小さくする必要があることを明らかにしている⁴. そこで,まず,下地層となる金属薄膜の巨大粒子 化と高平坦化の両立について検討を行うこととした.

一般に、金属薄膜は、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して結晶粒径の 粗大化が起きることが知られている.しかしながら、熱処 理によって生ずる金属薄膜の平坦性の変化を詳しく検討し た例は少ない.ここで、熱処理後における薄膜の表面性状 は、熱処理前における金属薄膜の結晶構造や表面構造、さ らには金属材料の融点によって異なると考えられる.そこ で本研究では、異なる下地層上に作製した Cu 膜、ならび に種々の金属薄膜に関して、成膜直後に超高真空中で加熱 処理を行い、その時の表面性状の変化について詳細に検討 した.

2. 実験方法

試料は、到達真空度 3×10⁻¹¹ Torr 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、sub./ under layer 50 Å / Cu 120 Å とし、下地層(U.L.)には、Cu 膜の濡れ性を向上させる ⁵こ とで大きな面内結晶粒径が得られる Cr90Nin⁶, 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 Cr63(Ni-Fe)37 膜 ⁷を用いた. 以下、各々 Cr-Ni, Cr-Ni-Fe 下地層と称する. また、膜構成を sub./ Cr-Ni-Fe 50 Å / M 500 Å とし、FCC 金属薄膜, M、とし て Cu, C090Fe10, Ni, Al 膜を用いた積層膜を作製した.

熱処理は,成膜直後の積層膜を成膜室から加熱処理室へ 超高真空下で搬送し,積層膜にSi基板裏面から赤外線を照 射させることで *in situ* 加熱処理を施した.加熱処理前のチ ャンバー真空度は 3×10^{-10} Torr 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°C ~ 250°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線ディフラクトメータ(Cu·K a 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*n·plane)を求めた.ここで *D*n·plane は、AFM 像から粒界を決定して結晶粒の面積を算出し、そ の平均値を同じ面積を有する円の直径に換算して求めた. 測定は、全て室温で行った.

3. 実験結果および考察

3.1 赤外線加熱処理による Cu 膜の表面構造の変化

Fig. 1に, Cr-Ni 並びに Cr-Ni-Fe 下地層上に作製した 120 Å 厚の Cu 膜の Raの加熱処理温度(Thr)依存性を示す. Cr·Ni·Fe 下地層上における 500 Å 厚の Cu 膜の場合の結果 を合わせて示した. 図中には, 面内結晶粒径($D_{\text{in-plane}}$)が 1000 Å 以上となった積層膜を黒印で示してある.まず Cu 膜厚(dcu)120 Å の場合,加熱処理前の試料(as-deposited) においては、下地層によらず Cu 膜表面の Raは3 Å以下, また図中には示していないが Din-plane は約 400 Å であった. Thrの増加に伴う Raの変化は下地層の違いによって大きく 異なる. Cr-Ni 下地層の場合(図中△印)は、Thr の上昇に伴 って Raが急激に増大し、Thr = 250℃においては Ra = 10 Å 以上になっていることが判る. この時同時に Cu 膜の D_{in-plane}の増大が見られ,約400Åから約1000Åに増大し た.一方, Cr-Ni-Fe 下地層の場合(図中口印)は, as-deposited から $T_{\rm IR} = 120^{\circ}$ にかけて $R_{\rm a}$ は 2.5 Å からわ ずかに低下し、その後微増する傾向が見られた.また、 D_{in-plane}は T_{IR}の増大に伴いわずかに増大する傾向が見られ たものの, ThR = 250℃までの範囲において, 1000 Å を超 えるような面内結晶粒径の増大は認められなかった、ここ で、Cr-Ni-Fe 下地層上における Cu 膜の Raの変化を詳し く調べるため, as-deposited で Ra が 8 Å 以上となる dcu = 500 Å の積層膜について同様の検討を行った. (図中〇印) Fig.1 より, as deposited では R_a が 8.3 Å であるが, $T_{\rm IR}$ =



Fig. 1 Changes in the surface roughness of Cu films fabricated on a Cr-Ni underlayer and a Cr-Ni-Fe underlayer, as a function of the annealing temperature in ultra-high vacuum. Filled symbols denote films whose mean diameter $D_{\text{in-plane}}$ exceeds 1000 Å

日本応用磁気学会誌 Vol. 28, No. 3, 2004

70~250℃において R_a は急激に低下し、約3Åになってい ることが判る. Fig.2には、Cr-Ni-Fe 下地層上の 500Å厚 の Cu 膜の as deposited および $T_{IR} = 200$ ℃における AFM 像を、Fig.3には、最も大きな $D_{n.plane}$ が得られた $T_{IR} =$ 250℃における面内 TEM 像を示す. AFM 像並びに TEM 像の解析から as deposited では $D_{n.plane}$ が約 600Åである のに対し、 $T_{IR} = 200$ ℃並びに 250℃においては、1000Å 以上に増大していることが判る. 以上の結果から、Cr-Ni 並びに Cr-Ni-Fe 下地層上の Cu 膜は、いずれも熱処理よっ て面内結晶粒径の増大が見られるが、表面粗さの変化は正 反対の傾向を示すことが判った.

このような熱処理による Cu 膜の表面構造の変化の違い は, as deposited における各種下地層上の Cu 膜の結晶構 造の違いが原因と考えられる.そこで,次に,XRDによる 各種下地層上の Cu 膜の結晶構造の解析を行った.

3.2 加熱処理前の Cu 膜の結晶構造の評価

Fig 4に, Cr-Ni 並びに Cr-Ni-Fe 下地層上に作製した 500 Å 厚の Cu 膜の as deposited における Cu(111)面からの X 線回折線ピークの, ロッキングカーブを示す. これらの Cu 膜の D_{nrplane} は約 600 Å とほぼ等しいことを確認している. Cr-Ni-Fe 下地層上の Cu 膜は, Cu(111)面からの強い回折 線ピークが見られ, またロッキングカーブの半値幅



³⁰⁰⁰ Å

Fig. 2 AFM images of 500⁻Å-thick Cu films fabricated on a Cr-Ni-Fe underlayer with and without heat treatment at 200^oC in ultra-high vacuum.



1000 Å

Fig. 3 TEM plane view of a 500-Å-thick Cu film fabricated on a Cr-Ni-Fe underlayer with heat treatment at 250°C in ultra-high vacuum.

(FWHM)が3°以下と非常に高い結晶配向性を示していることが判る.一方, Cr-Ni下地層の場合は, Cr-Ni-Fe下地層に比較して回折線ピーク強度は弱く,またFWHMが約10°であることが判る.これは, Cr-Ni下地層上のCu膜の(111)面の基板面に対する分散角が, Cr-Ni-Fe下地層上に比べて大きいことを示している.

Fig.5 に, (a)Cr-Ni並びに(b)Cr-Ni-Fe 下地層上の Cu 膜 における熱処理による表面構造の変化の模式図を示す.薄 膜のような微粒子組織を有する金属に高温で熱処理を行っ た場合,粒界等の表面エネルギーを減少させるために粒成 長が生じると一般に考えられる.すなわち,Fig.1 において 見られた熱処理による Cu 膜の Dn-planeの増大は,二次再結 晶的に結晶粒が隣接する結晶粒を蚕食することで成長・粗 大化したことによると考えられる.結晶粒成長に伴い Cu 膜表面の構成原子は再配列を起こすが,FCC 金属の(111) 面の表面エネルギーが一般に最も低いことから,粒成長を 起こした結晶粒の自由表面は(111)面になると考えられる. よって,基板面に対する(111)面の分散角の大きい(a)Cr-Ni 下地層上の Cu 膜の場合には,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



Fig. 4 Rocking curves of X-ray diffraction lines from Cu (111) for as-deposited 500-Å-thick Cu films on a Cr-Ni underlayer and a Cr-Ni-Fe underlayer.



Fig. 5 Schematic model of the changes in the surface morphology of Cu films by heat treatment. The crystallographic orientation of Cu (111) is different in as deposited Cu films, became of the underlayer material: (a) Cr-Ni and (b) Cr-Ni-Fe.

形成することになり, (b)Cr-Ni-Fe 下地層上のそれと比較し て,結晶粒の粗大化に伴い薄膜の表面荒れが生じたと考え られる(Fig.5).

以上の結果より,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ことが明 らかとなった.そこで,次に Cr-Ni-Fe 下地層を用いた種々 のFCC 金属薄膜において,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.

3.3 超高真空中加熱処理による FCC 金属薄膜の表面構造 の変化

Fig.6 に, Cr·Ni-Fe 下地層上に作製した Al, Cu, Ni, Co-Fe 膜の Raの Thr 依存性を示す. 膜厚は 500 Å 一定とし た. 図中には、 D_{in-plane} が 1000 Å 以上となった積層膜を黒 印で示した.また、これらの積層膜は、XRDによる解析か ら as-deposited の状態において全て(111)に強く配向性し ていることを確認している.まず, Co-Fe 膜の場合, Th の増加と伴に Raの若干の低下が見られるが、 Thr ≤ 250℃ の範囲において Dn-plane に大きな変化は見られなかった. Ni 膜の場合には、熱処理温度の増加と伴に Raが低下し、 Tin = 250℃において D_{in-plane} が 1000 Å 以上に増大した. 一方,Al 膜の場合には,as deposited において既に *R*a が 約3Åと高い平坦性を示し、*T*iR = 70~120℃においては、 平坦性を維持したまま D_{in-plane} が 1000 Å 以上に増大した. しかしながら、 $T_{
m IR} = 200 \sim 250^{\circ}$ においては、 $D_{
m in \ plane}$ が 500 Å 以下に低下する一方で, Raは 8~10 Å に劣化した. このような熱処理温度に対する表面構造の変化の違いは, 各種金属薄膜の二次再結晶温度の違いによるものと考えら れる.一般に,再結晶温度は金属材料の融点に強く依存す ることが知られている. そこで, Fig.7 に, Fig.6 に示した



Fig. 6 Changes in the surface roughness of various metallic thin films fabricated on a Cr-Ni-Fe underlayer, as a function of the annealing temperature. Filled symbols denote films whose mean diameter $D_{\text{in-plane}}$ exceeds 1000 Å.

日本応用磁気学会誌 Vol. 28, No. 3, 2004



Fig. 7 Changes in surface roughness of 500⁻Å-thick FCC metal films as a function of $T_{\rm IR}/T_{\rm M}$, where $T_{\rm IR}$ and $T_{\rm M}$ are the annealing temperature of IR irradiation and the melting point of the respective metal. Filled symbols denote films whose mean diameter $D_{\rm in-plane}$ exceeds 1000 Å.

 $T_{\rm IR}$ に対する $R_{\rm a}$ の変化を,各種金属の融点($T_{\rm M}$)に対する $T_{\rm IR}$ の比($T_{\rm IR}(K)/T_{\rm M}(K)$)の関数としてプロットした. その結果, 金属薄膜の種類によらず、Thr/TMに対する表面構造の変化 は、大きく3つの温度領域に分かれることが判る.まず、 $(I) T_{\rm IR} / T_{\rm M} = 0.15 \sim 0.30$ の領域においては, $R_{\rm a}$ が約3Åま で低下し、(II) $T_{\rm IR}/T_{\rm M} = 0.30 \sim 0.35$ において、 $D_{\rm in-plane}$ が 1000 Å 以上に増大していることが判る. これは, 上述した 二次再結晶的な粒成長によるものと考えられる. 一方, (Ⅲ)Thr/TM = 0.45 以上では面内結晶粒径が低下すると同時 に膜表面の Raが増大する.ここで、(Ⅱ)の領域についてさ らに詳しく薄膜の表面形状を観察すると、(Ⅱ')TiR/TM= 0.35~0.45においては、平坦な巨大結晶粒の表面に Dn-plane が約 200 Å の微結晶粒が見られることが判った. Fig.8 に は、TIR > 0.35 の領域における Cu 膜, 並びに Al 膜の AFM 像を示す. (a) Tir/TM = 0.39 における Cu 膜の表面には, $D_{\text{in-plane}} > 1000$ Å の巨大な結晶粒の上に,上述した $D_{\text{in-plane}}$ ~200 Åの微結晶粒(図中〇印領域内)が多数認められる.こ こで、Fig.3 における面内 TEM 像において $D_{
m n-plane}$ ~ 200 Å の結晶粒に対応する明瞭な結晶粒界は見られていないこと から、微結晶粒が金属膜表面のみに生成していることが 判る. 一方で, 別途, 巨大な面内結晶粒構造を有する Cu 膜 上に室温で Cu 膜を成膜した結果, 成膜した Cu 膜の Dn-plane は下地 Cu 膜の巨大粒径を反映せずに Dn-plane の小さい膜組 織を形成することが判った.このことから微結晶粒は、熱処 理によって再蒸発した金属原子が,金属膜表面に再付着する ことで生成した島状の薄膜初期成長段階の組織であると考 えられる. (b) $T_{\rm IR}/T_{\rm M} = 0.42$ における Al 膜の表面において は、(a)で見られたような微結晶粒が成長していることが認 められ(図中〇印領域内), 更に(c) Thr/TM = 0.51 においては, 成長した微結晶粒が膜面全体にわたるため、Dn-planeが 500



Fig. 8 AFM images of Cu films and Al films fabricated on a Cr-Ni-Fe underlayer, annealed at respective temperatures T_{IR} under ultra-high vacuum. T_M is the melting point of the respective metal.

Å 以下に低下していることが判る. Fig.8 の結果から, $T_{\rm IR}/T_{\rm M} = 0.45$ 以上における $R_{\rm a}$ の増大は,生成した微結晶 粒が粒成長することで生じたと推察される.

以上の結果より、FCC(111)高配向膜において、 $T_{IR}/T_M = 0.30 \sim 0.35$ なる温度で超高真空中加熱処理を施すことで、FCC 金属薄膜の高平坦化と巨大粒子化を両立できることが明らかとなった.

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,結 晶配向性の異なる Cu 膜,並びに種々の金属薄膜において 超高真空中加熱処理による表面性状の変化について検討を 行った.その結果,以下のことが明らかとなった.

① (111)結晶配向性の高い FCC 金属薄膜は, 熱処理によっ て結晶粒の粗大化と, 平坦性の向上が同時に生ずる.

② FCC(111)高配向膜において,金属薄膜の融点に対して 0.30~0.35の温度で超高真空中加熱処理を施すことで,表 面粗さ(*R*_a)~3Å,面内結晶粒径(*D*_{in-plane})>1000Åが得ら れる.

文 献

- A. Tanaka, Y. Shimizu, Y. Seyama, K. Nagasaka, R. Kondo, H. Oshima, S. Eguchi, H. Kanai, *IEEE Trans. Magn.*, 38, 84 (2002)
- K. Nishioka, C. Hou, H. Fujiwara, R. D. Metzger, J. Appl. Phys., 80, 4528 (1996).
- L. Néel, Comp. Rend. Acad. Sci., 255, 1545 (1962); 255, 1676 (1962)
- D. Takahashi, T. Sato, M. Tsunoda, M. Takahashi, J. Magn. Soc. Jap., 27, 905 (2003)
- 5) K. Imakita, M. Tsunoda, M. Takahashi, *J. Vac. Soc. Jpn.* (to be published)
- M. Tsunoda, D. Takahashi, M. Takahashi, J. Appl. Phys., 93, 6513 (2003).
- W. Y. Lee, M. F. Toney, D. Mauri, *IEEE Trans. Magn.*, 36, 381 (2000)

2003年10月22日受理,2004年1月15日採録