

	おく やま けん た ろう		
氏 名	奥 山 健 太 郎		
授 与 学 位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成9年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士過程) 電子工学専攻		
学位論文題目	極清浄雰囲気対応スパッタ装置の開発と作製された薄膜の磁性に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 研		
論文審査委員	主査 東北大学教授 高橋 研	東北大学教授 荒井 賢一	
	東北大学教授 中村 慶久	東北大学助教授 荘司 弘樹	

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

薄膜磁気記録媒体や磁気ヘッドなどの磁気デバイスの磁気特性は、磁性薄膜の結晶粒径、結晶粒配向、粒界構造といった非常に微細な組織に敏感である。このため良好な磁気特性を導出するには、薄膜の微細組織の的確な制御が必要である。しかし、現在のところこのような微細構造の制御は、ガス圧、基板温度などの成膜条件や膜構成、添加元素といった因子を変化させることにより行っており、今後更に極薄膜・高機能化する磁気デバイスに対応した薄膜の組織制御を可能にするには、新たな薄膜の組織制御技術の確立が必要である。

最近、薄膜磁気記録媒体において成膜装置の到達圧力を 10^{-9} Torrまで低下させ、更に超清浄Ar ($H_2O < 1\text{ppb}$)を使用することで薄膜の偏析構造等が大きく変化して、保磁力が増大することが本学の高橋教授らにより明らかにされた。この結果は、成膜雰囲気中に存在する H_2O 等の残留ガスが薄膜の成長過程に影響を及ぼすことを示している。そこで、本研究においては従来のスパッタ装置に比べて成膜雰囲気清浄性が高いスパッタ装置の作製を行い、成膜雰囲気清浄性と作製されたNi-Fe薄膜およびCo-Cuグラニューラー薄膜の微細構造、磁気および磁気抵抗特性の相関を明らかにすることを目的とした。

第2章 実験方法

第2章では、ビルドアッププレート法を用いた放出ガス量の測定方法、四重極質量分析計を用いた残留ガス分析法、および薄膜の作製ならびに構造解析、磁気測定、組成分析、表面分析などの方法について記述した。成膜雰囲気の清浄性は、成膜前の到達圧力により変化させた。到達圧力 10^{-11} Torrまで排気して超清浄アルゴン (UC-Ar) を用いて行う成膜をXCプロセス、到達圧力 10^{-7} Torrまで排気して同様にUC-Arを用いて行う成膜をLGプロセスと表記した。到達圧力の変化は一度チャンバー内壁を大気に暴露し、その後の排気時間を調節することで行った。

第3章 極清浄雰囲気対応スパッタ装置の試作と基礎性能評価

現在一般的に使用されているスパッタ装置では、チャンバー内壁や種々の真空部品から多量の放出ガスが存在している。また、使用しているArガスについても非常に多くの不純物ガスを含有している。

チャンバー内壁や使用している真空部品からの放出ガス量とArガス中に含まれる不純物ガス量から、成膜雰囲気の清浄度を計算した結果、成膜雰囲気の清浄化を実現するには(1)放出ガス量の低減、(2)プロセスガスの超高純度化、(3)プロセスガスの大流量化、が必要であることを明らかにした。そこで、放出ガス量の低減を実現するためにチャンバー内壁には、放出ガス速度の非常に小さなアルミのEX加工(Ar+O₂雰囲気下でのダイヤモンドチップによる切削)を行った。スパッタ用カソード、ゲートバルブ、直線導入機などのあらゆる真空部品については、テフロンなどの有機系材料を排除し極高真空化対応を図った。また、ガス供給系については本学の大見忠弘教授らにより開発されたガス供給・精製技術を基に作製した。このガス供給系ではH₂O<1ppb以下の超清浄ガス(UC-gas)が使用可能である。真空排気系は、数百sccm以上の多量のガス排気が可能である磁気浮上型の複合羽ターボ分子ポンプとドライポンプで構成した。

このようなスパッタ装置の真空基礎性能の評価を行った結果、このスパッタ装置の到達圧力は、 8×10^{-12} Torr, 放出ガス量(ビルドアップレート)は 1×10^{-8} Torr ℓ/sec以下であり、従来のスパッタ装置に比べ3-4桁小さいことを明らかにした。また、このような放出ガス量の非常に少ない雰囲気に超高純度ガスを導入した場合、計算される成膜雰囲気の清浄度はおよそ10ppbとなり、試作したスパッタ装置は従来のスパッタ装置に比べ極めて清浄な成膜雰囲気有することを明らかにした。

第4章 極清浄雰囲気対応スパッタ装置の成膜雰囲気清浄性の評価

第3章で述べた非常に放出ガス量の少ない雰囲気の成膜雰囲気清浄性(残留ガス量, 残留ガス種)の評価を行うために、四重極分析計およびインプロセスモニタは放出ガス量の低減を図った。以下に得られた結果を列挙する。

- (1) 極高真空対応四重極質量分析計を用いて、放出ガス量の低減を図ったスパッタ装置内に残留するガス成分の分析を行った結果、 10^{-11} Torrの圧力下に残留するガス種はほとんどがH₂であり、一般的なスパッタ装置の到達圧力である 10^{-7} TorrではH₂Oが6割程度存在することを明らかにした。
- (2) 極高真空対応インプロセスモニタを用いて不純物ガス分析を行った結果、XCプロセス下における成膜時の不純物レベルは、測定器の検出限界以下の数十ppb以下であることを明らかにした。また、LGプロセス下においては、成膜中には雰囲気のH₂Oが徐々に減少することを明らかにした。この結果は、成膜雰囲気に存在しているH₂Oが薄膜中に取り込まれることを示唆している。

第5章 極清浄雰囲気中で作製されたNi-Fe薄膜の構造と異常磁気抵抗効果並びに誘導磁気異方性

第5章では試作したスパッタ装置を用いて、成膜雰囲気の清浄性と作製された81wt%Ni-Fe薄膜の微細構造、磁気抵抗特性、誘導磁気異方性との相関を検討した。以下に得られた結果を列挙する。

- (1) 成膜雰囲気を清浄化することで薄膜の結晶粒径は1.5-2倍程度増加し、薄膜の結晶粒配向性および結晶性が向上することを明らかにした。この微細構造の変化は前述した成膜中の不純物ガス分析の

結果から、雰囲気中に存在しているH₂Oが関与していることが推察される。

- (2) 二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて薄膜中の不純物量を測定した結果、膜中のCおよびN量は成膜雰囲気の清浄度に依存しない。一方、膜中のOおよびO₂量は成膜雰囲気を清浄化することによって6分の1に低減する。これは成膜雰囲気中に存在するH₂Oが薄膜中に取り込まれることに起因すると考えられる。
- (3) 成膜雰囲気を清浄化することで膜厚200nmの薄膜の比抵抗は、23.8から21.8μΩcmに低減することを明らかにした。磁気抵抗比 ($\Delta \rho / \rho_0$) は2.3から2.8%に2割増加する。これは、成膜雰囲気を清浄化することで薄膜の結晶粒径が増加し、膜中のOおよびO₂量が低減したことに起因している。
- (4) 成膜直後の薄膜に誘導されている磁気異方性を350°Cの回転磁場中熱処理で一度消失させ、その後310°Cの磁場中熱処理を行うことで薄膜に磁気異方性を誘導した。成膜雰囲気を清浄化することで、誘導される磁気異方性は2.6から1.4Oeまで低減する。また、局所的な異方性分散量を反映する構造因子Sも 53×10^{-3} から 34×10^{-3} erg/cm²まで低下する。このように成膜雰囲気を清浄化することで誘導磁気異方性および局所異方性分散量が低減し、薄膜の軟磁気特性が向上することを明らかにした。

第6章 極清浄雰囲気中で作製されたCo-Cuグラニューラー薄膜の構造と巨大磁気抵抗効果

第6章では試作したスパッタ装置を用いて、成膜雰囲気の清浄性と作製されたCo-Cuグラニューラー薄膜の微細構造ならびにCo微結晶粒子の析出過程、巨大磁気抵抗効果および磁気特性との相関を検討した。以下に得られた結果を列挙する。

- (1) 成膜雰囲気を清浄化することで成膜直後における5, 13, 17, 25, 39at%Co-Cu薄膜の結晶粒径は1.5倍程度増加することを明らかにした。
- (2) 成膜直後の17at%Co-Cu薄膜の組織観察およびEDS分析を行った結果、LGプロセス下で作製された薄膜では、結晶粒界の三重点には粒内に比べてCoに富んだ相が存在することを明らかにした。更にこのCoに富んだ相には結晶粒内部に比べて高濃度の酸素が存在することが明らかにされた。これは、成膜雰囲気中に存在するH₂Oが薄膜の堆積過程で薄膜中に取り込まれ、Cuに比べ酸素との結合エネルギーが大きなCo原子と優先的に結合し、結晶粒界に析出したものと考えた。
- (3) LGプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜は200°Cの熱処理を施すことで、完全に再結晶を生じ結晶粒径は数百nm以上に粗大化する。これに対し、XCプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜は同様の熱処理を施してもほとんど成膜直後の組織と変わらない。更に350°Cの熱処理を施した場合、XCプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜も再結晶を生じる。
- (4) XCプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜の磁気抵抗比 (GMR) は熱処理温度の増加にともない緩やかに増加し、飽和する。GMRは17at%Co-Cu薄膜において最大8.5%の値を示す。これに対し、LGプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜のGMRは母相が再結晶する温度付近で急激に増加する。GMRは17at%Co-Cu薄膜で最大14.5%を示す。
- (5) XCプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜の比抵抗は熱処理温度の増加にともない、徐々に減少する。これに対し、LGプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜の比抵抗は再結晶する温度において急激に減少する。
- (6) XCプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜の比抵抗の磁場変化分 ($\Delta \rho$) は熱処理温度

の増加にともない、緩やかに増加し極大を示した後単調に減少する。このような $\Delta\rho$ が極大を示す温度はCo濃度が増加するにしたがい、低温側に移行する。この結果から、XCプロセス下で作製された薄膜においては熱処理温度の増加にともないCo微結晶粒子の析出が進行し、さらにパーコレーションが生じていることが推察される。これに対し、LGプロセス下で作製された13, 17, 25at%Co-Cu薄膜の $\Delta\rho$ は母相の再結晶温度付近で急激に増加した後、あまり減少しない。

- (7) LGプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜は、成膜直後では強磁性的な磁化曲線を示す。これに対し、XCプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜は超常磁性的な磁化曲線を示す。10kOeの磁場を印加したときの磁化の大きさは、LGプロセス下で作製された17at%Co-Cu薄膜に比べXCプロセス下で作製された薄膜はより大きな値を示す。この結果は、TEM観察の結果によく対応している。
- (8) XCプロセス下で作製された17, 25at%Co-Cu薄膜の保磁力は、熱処理温度 (>200°C) の増加にともない増加し、またCo濃度が低いほど大きな保磁力を示す。一方、LGプロセス下で作製された17, 25at%Co-Cu薄膜の保磁力は熱処理温度の増加に対しほとんど変化しない。
- (9) 以上述べた結果から、XCプロセス下で作製された薄膜は成膜直後においては均一にCo粒子が分散しており、熱処理温度の増加にともないスピノーダル分解が進行し析出粒子が成長することが明らかにされた。これに対し、LGプロセス下で作製された薄膜は成膜直後においては粒界三重点にCoに富んだ相が存在する。そして、この薄膜を熱処理した場合、XCプロセス下で作製された薄膜に比べて低い温度で再結晶を生じるが、熱処理温度の増加に対してあまり析出は進行しないことが明らかにされた。

第7章 結論

第7章では本研究を通して得られた成果を総括した。要するに本研究は、従来装置に比べて極めて清浄な成膜雰囲気をもつスパッタ装置の開発に成功し、成膜雰囲気中に存在する H_2O などの不純物ガスがNi-Fe薄膜およびCo-Cuグラニューラー薄膜の微細構造や磁気および磁気抵抗特性に及ぼす影響を検討した結果、成膜雰囲気を清浄化するといった新たなプロセスが薄膜の微細組織の制御技術として有用であることを明示したものである。

審査結果の要旨

磁気デバイスの極薄膜・高機能化に伴い、薄膜の微細結晶粒組織制御が重要となっており、そのため新たな組織制御技術の確立が要求されている。著者は、従来の装置に比べて極めて清浄な成膜雰囲気をもつスパッタ装置の開発を行い、成膜雰囲気の清浄性と作製されたNi-Fe薄膜およびCo-Cuグラニューラー薄膜の微細構造、磁気および磁気抵抗特性などとの相関を明らかにして、極清浄プロセスは新たな薄膜の組織制御法として有用であることを示した。本論文はその研究成果をまとめたもので、全文7章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、放出ガス量ならびに残留ガス成分の測定法、および薄膜の作製ならびに磁気測定法などについて記述している。

第3章では、従来になく清浄な成膜雰囲気をもつスパッタ装置の開発とその基礎性能について述べている。現状のスパッタ装置の成膜雰囲気を劣化させている要因を指摘し、様々な真空部品の極高真空化対応を図って、従来に比べ4桁程度清浄性が高い、到達真空度 8×10^{-12} Torr、放出ガス量 1×10^{-8} Torr ℓ/sec以下のスパッタ装置の実現に成功した。これは、実用上重要な成果である。

第4章では、試作したスパッタ装置の成膜雰囲気清浄性について述べている。新たに開発したインプロセスモニタによる評価から、試作したスパッタ装置内では成膜時の不純物レベルは数十ppb以下であること、および従来の成膜雰囲気下では成膜中に H_2O が薄膜中に取り込まれることを明らかにした。

第5章では、成膜雰囲気の清浄性と作製されたNi-Fe薄膜の構造と異常磁気抵抗効果および誘導磁気異方性との相関について記述している。成膜雰囲気清浄性が高いほど結晶粒の配向およびその結晶性が優れること、またこの結果として異常磁気抵抗比が2割増加し、軟磁気特性が向上すること等を明らかにした。これは有用な知見である。

第6章では、成膜雰囲気清浄性とCo-Cuグラニューラー薄膜の構造ならびにCo微結晶粒子の析出過程、巨大磁気抵抗効果および磁気特性との相関について記述している。成膜雰囲気を清浄化することで、成膜直後でのCu中におけるCoの過飽和度が増加し、更にスピノーダル分解が著しく促進することを明らかにした。これは新しい有用な成果である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、成膜雰囲気の清浄性が極めて高いスパッタ装置の開発に成功し、成膜雰囲気清浄性と作製されたNi-Fe薄膜およびCo-Cuグラニューラー薄膜の微細構造と磁気および磁気抵抗特性との相関について検討を行うことで、極清浄プロセスが新たな薄膜の組織制御法として有用であることを示したもので、電子工学および磁気物性工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。