

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月7日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656207

研究課題名（和文）スパッタリング法による自己組織化ナノ構造テンプレート形成技術の確立

研究課題名（英文）Establishment of Formation Technology of Self-organization Nanostructure Template by Sputtering

研究代表者

齊藤 伸 (SAITO SHIN)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50344700

研究成果の概要（和文）：

ナノメートルオーダーの周期構造を安定に形成する材料・プロセス技術は、将来の電子デバイスの量産に際して基盤技術となる。本研究ではスパッタリングをベースとしたドライプロセスのみにより、上記配列組織を形成させる技術を検討した。立方晶/正方晶系材料については、結晶軸配向制御技術および大粒径化技術を確立し、窒素ガス吸着/窒化プロセスによりCu(001)/CuN表面上で、金属ナノアイランドの周期的初期核配列形成に成功した。六方晶系材料については*c*面配向・大粒径化技術まで確立した。

研究成果の概要（英文）：

The material and process technology to stably form periodic structure with the nanometer order is the basic technology for the mass production of the future electronic devices. Therefore in this study, a technique to form the sequence organization mentioned above was investigated only by a sputtering-based dry process. About the cubic and/or tetragonal system materials, both of sheet texture control and formation of large grain microstructure in several hundred nano-meters diameter has been established and succeeded in the periodic initial nucleus sequence formation of the metal nano-islands on the Cu(001)/CuN surface by nitrogen gas adsorption or nitriding process. Furthermore about the hexagonal system materials, *c*-axis sheet texture control and enlarged grain size process has established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：自己組織化、ドライプロセス、薄膜、スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

1990年代後半のハードディスクドライブ(HDD)の年率60~80%におよぶ驚異的な面記録密度の上昇傾向が、近年ややスローダウンしつつある背景の一つに、これまで記録媒体の性能向上を支えてきた、スパッタリング法による薄膜微細組織の制御技術に限界が見え始めたことが挙げられる。面内・垂直の両記録方式を問わず、超高密度HDD対応の磁気記録媒体では、結晶粒子間の磁気的な相互作用を断ち切った強磁性ナノ結晶粒子を、ディスク全面に整然と並べることが不可欠である。このとき、粒径の大きな強磁性結晶粒子は媒体ノイズの増大を、また、極端に小さな粒子は熱擾乱による記録情報の消失を招くため、強磁性ナノ結晶粒子の粒径を均一に揃えることが、理想的な低ノイズ高熱安定性の記録媒体実現のキーポイントである。従来のスパッタリング法による面内媒体では基板加熱プロセスにより、Co基の強磁性結晶粒子と、結晶粒界の非磁性偏析層との熱力学的相分離を利用して、磁気的に孤立した平均粒径数nmの強磁性微結晶粒子を形成してきた。研究代表者のグループでは、スパッタリング成膜雰囲気を超清浄(ウルトラクリーン:UC)化することで、相分離過程や結晶品質に関して材料が本来有するポテンシャルを十分に引き出し、さらには、UCプロセスを基本インフラとした上で、極薄高融点金属シード層や不純物吸脱着を利用した新たな結晶粒制御プロセスを開発することで、面内の薄膜磁気記録媒体の理想組織の実現を追求してきた。その結果、UCプロセスによるディスク製造装置は1990年代後半のHDDの面記録密度の上昇を支え、ハイエンド面内・垂直HDD製造の世界標準となるに至っている。

垂直磁気記録方式は、数100 Gb/in²以上の記録容量の不揮発記録を可能とするため、面内磁気記録媒体に代わってHDDに適応された技術であり、2005年に製品化された。研究代表者は、CoCr基合金を用いて従来の面内磁気記録媒体と同様の基板加熱プロセスにより本方式の媒体を作製することに取り組み、初期層厚ならびにコラム状結晶粒の結晶磁気異方性の定量解析法、初期層完全排除型CoCrテンプレート構造実現のための極薄Cシード層の発見、ポストアニールプロセスにより、下地層およびキャップ層として設けた非磁性元素を磁性層の粒界部に選択的に拡散させる粒界非磁性化技術の提案を相次いで行った。しかしながらこれらの成膜プロセス技術および金属組織学的技術を結集しても、記録層の平均結晶粒径は7 nm、粒径分散幅は1.4 nmへ縮小することが限界であり、特にスパッタ薄膜の結晶粒径分布の狭鋭化に関するブレークスルー技術に光が見え

ていないのが現状である。

2. 研究の目的

スパッタリングによるHD媒体作製プロセスでは、記録磁性層の組織は、統計熱力学的に決定される島状初期核の分散状態と相分離状態に支配される。したがって従来の成り行き任せの試行錯誤的な組織制御手法では、スパッタ結晶粒の粒径分散の抑制に限界があり、この物理的デッドロックにより、近い将来本質的に高記録密度化が制限されることは明白である。また従来の実用材料研究から、相分離に任せた組織形成では結晶粒間の磁気的交換結合は抑制できないことが知られている。

そこで本研究では、自己組織化したスパッタ初期核(ナノアイランド)組織を形成しテンプレートとする。具体的には、1) 単結晶化した大粒径下地結晶粒をスパッタ法にて作製し、2) 自己組織化ガス吸着現象を利用して初期核の発生サイトを周期的に指定し 3) ナノアイランドを周期的に発生させた組織を実現する。2-3)に掲げたナノメートルオーダーの自己組織化現象は、主として1990年代後半から物理的興味により研究が散見され出した現象であり、その論文報告は現象の追試や起源の解明に終始した物理実験が多く、デバイス応用を見据えたプロセス・材料研究の報告は皆無である。また個々の初期核は、スパッタリング法特有の液滴状態での材料の表面エネルギーの差違を利用してナノアイランド化させて形成されるものである。

以上のように本研究は、近年研究が始められた物理現象を、実用性の高いスパッタリング法で安定再現させることを意図した基礎研究であり、技術が確立されれば、将来の電気・電子デバイスへの即応性・発展性が非常に高い。

薄膜組織の規則配列化については、「規則的に配列成長させる手法」というボトムアップ法と対極して、「リソグラフィ、ナノ加工技術を用いてパターンドットを形成させる手法」というトップダウン法も考えられる。後者では、形成されるパターンの寸法は電子線リソグラフィを用いても数10 nm程度であり、ナノメートルオーダーの規則配列組織を実現するにはハードルが高い。

研究代表者が注目しているシーズの研究としては、下地層表面への自己組織化ガス吸着現象を利用して5 nm程度の金属ナノアイランド自己組織化構造の形成に関する研究が挙げられる[1-2]。これらの報告では、バルク劈開面や単結晶を基板として用い、金属ドットの形成に分子線エピタキシー法や蒸着法を用いるなど基礎研究・物理実験の域を出ないが、実用化を念頭に置いたスパッタリングプロセスでこの現象を再現できれば、次

世代電子デバイスの量産プロセスに適用できる。

以上より本研究では、粒径分散が極めて小さい磁性結晶粒を、量産性に好適なドライプロセスのみにより形成する技術を確認することを目的とした。

- [1] "Epitaxy controlled by self-assembled nanometer-scale structures." *Physical Review B*, **56**, 6458-6461 (1997).
- [2] "Nitrogen adsorption structures on Cu(100) and the role of a symmetry-lowering surface reconstruction in the $c(2 \times 2)\text{-N}$ phase." *Surface Science*, **492**, 11-26 (2001)

3. 研究の方法

結晶粒径の精密制御のため 8 nm 以下のドットピッチの自己組織化ナノアイランドからなるテンプレートドライプロセスのみで形成する手法を検討した。従来のスパッタ法のみによる HD 媒体作製技術では、結晶粒径の分散は、成長初期核が下地上に互いに位置相関無く発生することに起因する。そこで下地層材料表層へのガスの自己組織化吸着現象を利用し、ガス吸着表面に 8nm 以下のナノアイランドを自己組織化配列させる技術を確認する。次にナノアイランドとなるシード層材料の初期核を自己組織化配列させる。一方で材料系については並行して 2 通り検討する。現行の HD アプリケーションは、Co 系六方晶材料が用いられ、将来の熱アシスト系媒体は、 L_{10} 型正方晶 FePt 媒体が適用されることが有望である。ナノアイランドの自己組織化配列の先行報告は立方晶バルクについてである (図 1)。これら鑑み、まずは薄膜プロセスを用いて立方晶/正方晶材料系についてプロセスを確認し、得られた知見を活用して六方晶系についても取り組んだ。

(1) 平成 23 年度

先行報告では、bulk Cu(100)面上に窒素ガスを吸着させていることに特徴があると考えられる。そこで本研究では、粒径 100 nm 以上の(100)面配向 Cu スパッタ薄膜の実現に取り組んだ。

一般に単結晶基板を用いない場合、スパッタリング法により作製される fcc 構造の Cu は表面エネルギー的に有利な、原子の面密度が高い(111)面配向し易いことが知られている。これを(100)面配向させる技術としては、研究代表者らがこれまで面内磁気記録媒体の作製技術として培ってきた結晶配向変換技術が有効であろうと考えた。すなわち、

・Ni 系アモルファス層成膜 → 加熱 → 酸素暴露 → bcc-Cr 層成膜
なる成膜手順により、基板の種類に依存せず

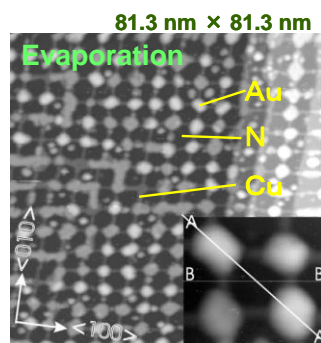


図 1. バルク Cu 上への Au ナノアイランドの周期配列の例:

H. Ellmer et al., *Surface Science*, **511**, 183-189 (2002)

に、bcc Cr を(110)面配向させることができる。続いて、

・(110)配向 Cr 層 → (fcc 緩衝層成膜) → Cu 層成膜

なる成膜手順により、bcc(110)配向から fcc(100)配向へと結晶配向面を変換できると考えている。このような配向変換技術は、金属結晶膜ではよく知られているが、格子整合のための緩衝層を適宜選んで 100 nm 以上への大粒径化を実現できるかが挑戦的な試みである。

(2) 平成 24 年度

平成 23 年度に確立する (100)面配向大粒径スパッタ Cu 薄膜を利用し、Cu 下地層上へ自己組織化ナノアイランドを配列させる。

① ガスの自己組織化吸着現象の確認

まず(100)面 Cu 上へのナノアイランドの周期配列化のために、窒素ガスの自己組織化吸着現象について、吸着ガス種、吸着ガス励起方法を精査する。前述したようにこの現象は、bulk の清浄界面でのみ確認されている現象であり、スパッタ Cu 薄膜での検証報告は未だに無い。研究代表者はこの現象にみられる自己組織化が、結晶の清浄表面にガス分子が吸着してもたらされる格子歪みの周期的緩和に起因していると考えている。したがって極高真空対応スパッタ装置により大粒径 Cu(100)配向結晶粒からなるスパッタ薄膜を作製できれば、bulk 単結晶の(100)面テラスと同様の Cu 表面を実現できるため、窒素ガスが自己組織化吸着/窒化するものと期待した。吸着プロセスに関しては、基板表層を汚染・損傷しないように、窒素ガス分子を何らかの方法で励起することが必要である。グリッドレスエンドホール型イオンガンは、電界

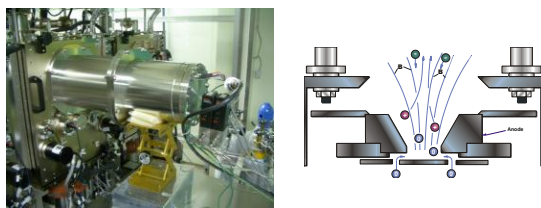


図 2. エンドホール型イオンガンを取り付けた HD 成膜スパッタ装置の外観 (左図) と同イオンガンの動作原理を示す断面図 (右図)。

勾配によりイオンの加速が行われるため、通常のイオンガンで加速電極として用いられコンタミネーション源となっているグリッドを排除できるという特徴を有する。同時に、高密度低エネルギーな荷電粒子流を実現できるため、薄膜損傷を抑制できる効果も期待してこれを試みた (図 2 参照)。

② 自己組織化ガス吸着下地層上に初期核を周期的に配列させた自己組織化テンプレートの形成

①での Cu/CuN の周期配列組織の形成確認も兼ねて、大粒径スパッタ Cu 薄膜上へ金属初期核をナノアイランド状に周期配列させる。ナノアイランド材料としては、バルク上の先行報告で実績のある Au や Ag を用い、その後各種材料に拡張する。

4. 研究成果

前述したように fcc-Cu は、スパッタ成膜を行うと、原子最密稠密面である(111)面優先配向膜となる傾向が強いため、fcc(100)配向膜を得るためには工夫が必要である。そこで研究代表者の研究室のこれまでの面内磁気記録媒体に関する材料知見により、bcc-Cr 合金を用いて fcc-Cu の(100)配向膜の材料と作製プロセス条件を検討した。すなわち、glass sub./ Ni 系アモルファス/ 酸素暴露/ 加熱/ CrM 合金/ 緩衝層/ Cu なる層構成とプロセスにより bcc(100) 結晶配向面を得、さらに bcc/fcc の積層界面で結晶格子を面内で 45° 回転させてヘテロエピタキシャル成長させることにより、bcc(100)を fcc(100)に変換させることを検証した (図 3)。また緩衝層としては、ヘテロエピタキシャル成長に対応する格子定数差を鑑みた材料選定をおこない、Pd や Pt が好適であることを見出した (例えば、 $\sqrt{2}a_{Cr}$: 4.06 Å / a_{Pd} : 3.89 Å / a_{Cu} : 3.61 Å)。Cr 系合金層については、1) 結晶配向制御を意図して、酸素暴露した Ni 系アモルファス

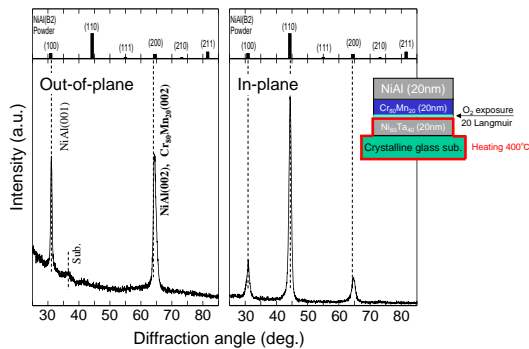


図 3. 酸素暴露を施した NiTa アモルファス層上に、bcc CrMn 層を加熱成膜することにより bcc(002)面配向が可能となったことを示す検証実験例。CrMn 層上にさらに B2 型 NiAl 層をヘテロエピタキシャル成長させた。

層上に(100) 面配向すること、2) 加熱プロセスでの大粒径化を意図して、低融点材料を中心に Cr 層との積層化や CrM 合金層の条件出しを行った。その結果、Cr/Cr₈₀Mo₂₀ の積層化よりも Cr₅₀Mn₅₀ 層を 1 層だけ設ける方が有効であることがわかった (左下図)。尚、結晶配向制御の意図だけに限定すれば、CrMn 層の膜厚は 5 nm 程度まで低減可能であることも別途確かめている。

面内磁気記録媒体の材料開発と異なる点は、下地組織の大粒径化を図らねばならない点である。これに関しては、Cr 合金層の成膜

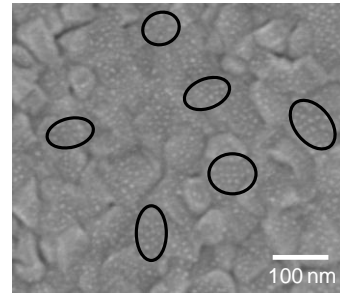


図 4. Cu(100)面テラスにイオンガンにて窒素照射した下地上に、Ag ナノアイランド(白色のドット)を成長させた試料の SEM 像。例えば黒丸で示した領域内で周期配列が認められる。Cu(100)面のテラスを更に拡張することも課題である。

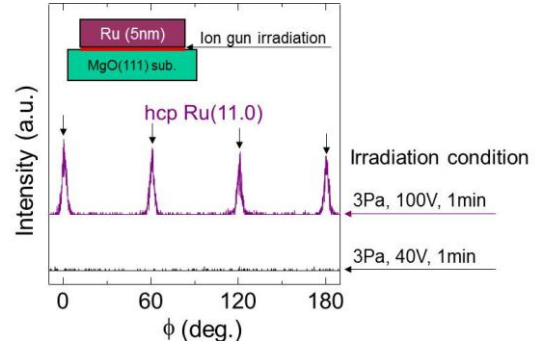


図 5. MgO 単結晶基板表面の水酸化物のイオンガンによるドライエッチング Ar イオン照射条件例。

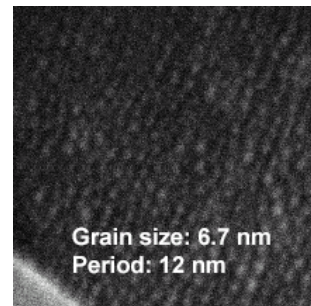


図 6. 計画外に見出した MgO(100)基板の上の Ag ナノアイランドの配列組織。

温度によって変化させることが可能である。今回の検討では、bcc(110)面配向膜が得られる基板温度180度から600度までの範囲のうち、高基板温度ほど、In-plane X線回折線の半値幅が低減した。X線光学系の限界により実際の結晶粒径は評価できなかったが、100 nm程度以上の大粒径化が達成できていると考えられる。尚、Cu粒径に関しては、SEMによる組織観察により、上記推察が妥当であることを確認している(図4)。

ナノアイランドの形成に関しては、主としてAgを低速成膜してSEM観察を行うことで、条件のスクリーニングを行った。その結果、イオンガンをCu下地層に対して対向させずに窒素の活性種が下地層表面に回り込む幾何レイアウトにした場合に、Agドットが周期配列する傾向が認められた(図4)。このことは、本プロセスではマイルドな窒化による表面修飾が鍵であり、イオンガンの動作条件下限である加速電圧50Vであっても衝撃効果によりCu表面の原子配列を乱してしまうことがわかった。

本研究で目指したナノアイランドの周期配列組織の形成は、金属と共有結合/イオン結合性の材料の組合せとが格子不整合を伴う界面エネルギーを支配するため、重要である。計画外に検討した実験例として、ドライエッチングにより表層の水酸化物を除去したMgO単結晶基板上に極薄Ag薄膜を形成させた場合にも、基板表面の水酸化物を除去できれば金属ナノアイランドの周期配列組織の形成が認められた(図5,6)。研究計画時には想定していなかった現象であるため、今後、積層順を限定せずに、広く金属と共有結合/イオン結合性の材料の積層の際の上層の材料の自己組織化成長について、系統的な実験を展開する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.takahashi.ecei.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 伸 (SAITO SHIN)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50344700

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし