

マンガンアルミニウム薄膜上への酸化膜形成に関する検討

大前 洸斗*

Preparation of Oxidation layer on Mn-Al thin films

Hiroto Oomae

Abstract

AlO_x films were prepared on Mn-Al/SiO_x/Si substrates by thermal oxidation technique. The flat and smooth surface of Mn-Al obtained at growth temperature of 300 °C. The Al layer was deposited by a thermal evaporation. The samples were annealed at various temperatures in air atmosphere. As a result, the sheet resistances increased with increasing annealing temperature. However, the interface of Mn-Al and SiO_x/Si were reacted at 600 °C.

Keyword:MnAl, Al₂O₃, Oxidation

1. はじめに

近年、強磁性体を電子素子に応用する研究が盛んにおこなわれている。強磁性体はスピン偏極キャリアの生成やファラデー効果、磁気光学カー効果を起こすための材料として利用される。これらの技術はスピントロニクス分野で利用され、前者はハードディスクドライブの高密度化、後者は光通信の光アイソレータに利用されている。強磁性体の磁化状態を制御する方法として、従来は電磁石や永久磁石による方法、近年ではスピン偏極キャリアを注入する方法がある。最近では外部電圧を印加する方法が研究されている [1]。外部電圧を印加する方法は、強磁性体に電界を加えることで磁化の向きを制御するものであるが、強磁性体が金属の場合は伝導率が高いために電圧を印加すると電流

が流れてしまい、大きな電界を加えることが困難である。そのため、絶縁体で挟むことにより電圧を加える。

このような背景の下、本研究では強磁性体としてマンガンアルミニウム合金に着目した。マンガンアルミニウムはマンガンとアルミニウムの比が 50 : 50 から 40 : 60 の間で強磁性を示す τ 相となることが知られている [2-6]。また、組成比を制御することで、飽和磁化、残留磁化、保磁力を制御できる特徴がある。絶縁層には酸化アルミニウムを用いた。酸化アルミニウムは陽極酸化や熱処理により作製する [7]。また、真空蒸着時に微量の酸素ガスをチャンバー内に導入することで酸化アルミニウム薄膜を作製する方法もある [8]。酸化アルミニウムは従来からトンネル磁気抵抗素子の絶縁層にも使われる材料である [9]。Table 1 に本研究で扱う材料の特性をまとめた。本研究ではこのような観点

* 釧路高専 創造工学科

Table 1. Parameter

	Si	Al	Al ₂ O ₃	τ -MnAl [10]
Magnetics	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Ferromagnetic
Melt point (°C)	1414	660	2072	1247
Boiling point (°C)	2355	2520	2977	-

からマンガンアルミニウム薄膜の作製とアルミニウムの熱酸化に関する実験をおこなった。

2. 実験方法

2. 1 試料の作製と評価

金属源を高真空中で蒸発させ酸化膜付シリコン基板上に Mn-Al 薄膜を作製した。基板は成膜前にアセトン、エタノール、純水の順で超音波洗浄した。成膜中、基板は 300 °C に加熱した。この試料にアルミニウムを蒸着し、管状電気炉を用いて大気中で熱処理することで表面のアルミニウム層の酸化を促した。熱処理温度は 300 から 600°C の範囲でおこなった。熱処理時間は 1 時間半までとした。熱処理後は自然冷却し取り出した。作製した試料は電界放射型走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) による表面観察と断面観察をおこなった。膜の組成は SEM に付属するエネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) により調べた。また、表面のアルミニウム層の酸化による電気抵抗の変化を調べるために 4 探針測定による抵抗測定をおこなった。

2. 2 シート抵抗測定

マンガンアルミニウムやアルミニウムは金属であるため抵抗率が非常に小さい。このような抵抗率の小さい試料の抵抗を測定するには 2 端子測定法ではなく接触抵抗や配線の抵抗を無視できる 4 端子測定法が望ましい。精度良く薄膜試料のシート抵抗を測定するために、専用の測定システムを構築した。直流電圧源に PWR18-1T (KENWOOD 製)、電圧計と電流計に DL-2051 (KENWOOD 製) を使用し、4 探針プローブに SR4-SS (アステラテック製) を採用した。電圧計と電流計は RS-232C により制御用コンピュータ (Ubuntu 14.04 LTS) と接続している。使用言語を Python 2.7 とし、GUI ライブラリとして wxPython を用いて Fig. 2 に示す IV 測定用のソフトウェアを開発した。

4 探針測定法では、電圧 V と電流 I を測定する端子が別々に分かれており、シート抵抗 R_s はプローブの針の距離や配置による補正係数 h (ここでは 8.3) を用いて、

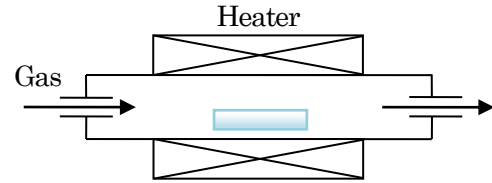


Fig. 1 A tubular electric furnace for annealing in air and nitrogen atmosphere.

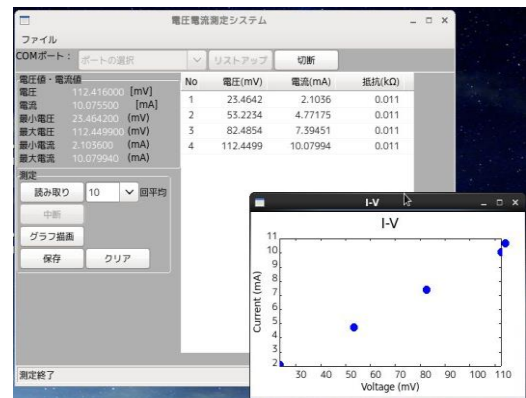


Fig. 2 Current-voltage measurement system.

$$R_s = \frac{V}{I} \times h \quad (1)$$

と表される。

3. 結果と考察

Fig. 3 に成長させた Mn-Al 薄膜の表面 SEM 像である。基板加熱温度を 300 °C にすることで平坦な表面を得ることができた。Fig. 4 に 300 °C で成長させた Mn-Al 薄膜の断面 SEM 像を示す。膜厚は 60 nm であり、滑らかな表面であることが分かる。これらの試料の組成分析の結果、ほぼマンガンとアルミニウムの組成比はほぼ 1 : 1 であった。Fig. 5 は Mn-Al 薄膜の上に Al を堆積し、その後 600 °C で大気中で熱処理した試料の断面 SEM 像である。高温での熱処理により、Si と Mn-Al が反応していることが分かる。表面近傍の層は Al と大気中の酸素が反応したアルミナ層であると考えられる。表面観察した結果、15 ~ 40 μm の円形のクレター状の様子が観察された。これは熱処理によって酸化したときに生じたものと考えられる。本研究では Mn-Al 上への酸化アルミニウム層の形成を

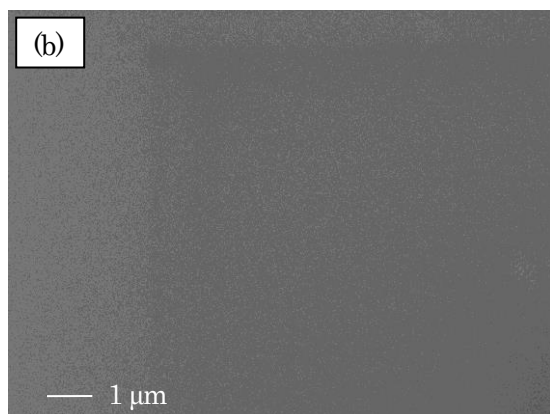
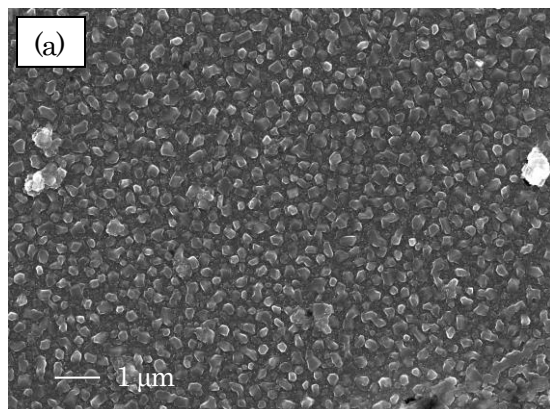


Fig. 3 The surface SEM image of Mn-Al thin film grown at (a) 200 °C and (b) 300 °C.

目的としているが、蒸着した Al の膜厚が厚すぎることが分かった。そのため、高温での熱処理が必要になり、結果として Mn-Al 層と Si 基板が反応してしまったと考えられるので、膜厚の制御を検討する必要がある。

Fig. 6 に熱処理温度に対するシート抵抗の変化を示す。熱処理温度が上がるに従って指数関数的にシート抵抗値が上昇することが分かる。400 °C 以下の熱処理ではシート抵抗に変化はない。これは 400 °C 以下の低温ではアルミニウム層の酸化を促すことはできないことを示している。500 °C の熱処理でシート抵抗が倍以上に増加し、600 °C の熱処理で 3 倍以上に増加している。これにより 500 °C 以上の熱処理はアルミニウムの酸化を促すことがわかる。しかし、絶縁性の酸化アルミニウムが形成されていると考えられる 600 °C で熱処理した試料においてもシート抵抗値が非常に小

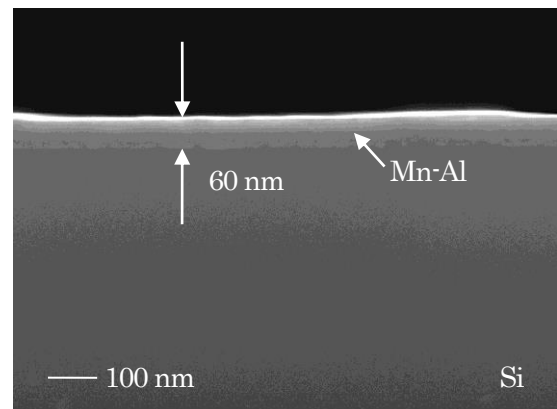


Fig. 4 The cross sectional SEM image of Mn-Al thin film.

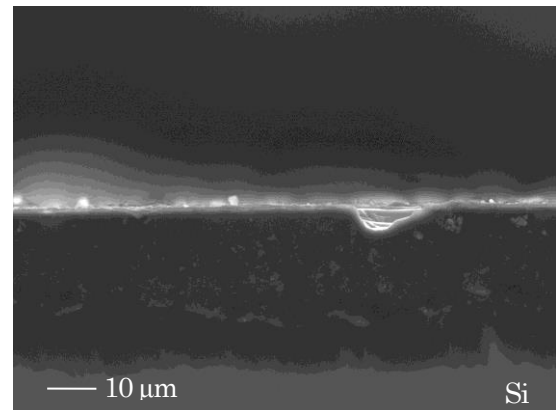


Fig. 5 The cross sectional SEM image of AlO_x / Mn-Al film annealed at 600 °C.

さい。これは面内での酸化アルミニウムの形成が不均一であることを示唆しているがさらなる調査が必要である。文献[2]によれば、自然酸化皮膜のついたアルミニウムが酸化するためには、酸素が表面の酸化アルミニウム層を破って下のアルミニウム層に到達する必要がある。高温での熱処理では、待機中の酸素分子が酸化アルミニウム層を浸透していくのではなく酸化アルミニウム層にクラックを生じさせ、生じた隙間から酸素分子が入り下のアルミニウム層に到達すると考えられている。このクラックは酸化アルミニウムを絶縁層として使用するときリーク電流の原因となる可能性がある。一方、500 °C を越える高温での熱処理はアルミニウム層とマンガンアルミニウム層の間での原子のマイグレーションや合金化が生じると考えられる。以上、2 つの問題があることから、酸化アルミニウム層の作製方法を検討する余地がある。

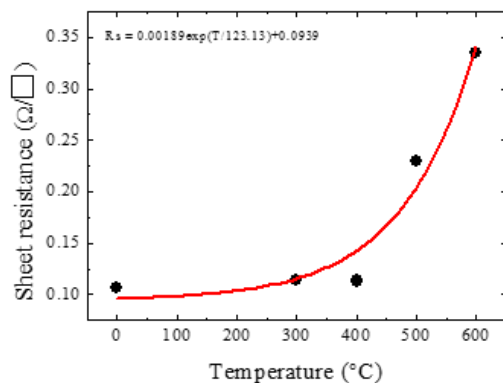


Fig. 6 Temperature dependence of sheet resistance of Al O_x/ MnAl / Si substrate.

4. まとめ

Mn-Al 膜を Si 基板上に作製し、その上に酸化アルミニウム膜の形成を目的として実験をおこなった。Mn-Al 膜の厚さは 60 nm 程度であった。アルミニウムを蒸着し、酸化アルミニウムを形成するために待機中で熱処理をおこない、シート抵抗の変化から酸化アルミニウムの形成を確認することを試みた。500 °C 以上の熱処理でシート抵抗の上昇が確認でき、アルミニウム層が酸化していることを示唆する結果が得られた。600 °C の熱処理でさらにシート抵抗の値が上昇することが確認されたが、断面 SEM 観察の結果、シリコン基板と Mn-Al 層が反応していることが観察された。今後、Al 層の厚さの制御と酸化アルミニウムを形成するための熱処理条件の検討が必要である。また、基板との反応を抑えるためにシリコン基板以外の基板を選択する必要があると考えられる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、公益財団法人 池谷科学技術振興財団 単年度研究の助成を受けたものである。

5. 参考文献

- [1] D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi and T. Ono, *Nature Materials* **10** (2011) 853.
- [2] T. Sands, J. P. Harbison, M. L. Leadbeater, S. J.

- Allen Jr., G. W. Hull, R. Ramesh and V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2609.
- [3] M. L. Leadbeater, S. J. Allen Jr., F. DeRosa, J. P. Harbison, T. Sands, R. Ramesh, L. T. Florez and V. G. Keramidas, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 4689.
- [4] J. De Boeck, T. Sands, J. P. Harbison, A. Scherer, H. Gilchrist, T. L. Cheeks, M. Tanaka and V. G. Keramidas, *ELECTRONICS LETTERS* **29** (1993) 421.
- [5] J. P. Harbison, T. Sands, R. Ramesh, L. T. Florez, B. J. Wilkens, V. G. Keramidas, *J. Cryst. Growth* **111** (1991) 978.
- [6] S. H. Nie, L. J. Zhu, J. Lu, D. Pan, H. L. Wang, X. Z. Yu, J. X. Xiao, and J. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 152405.
- [7] 森川浩志, 塩尻詢, 水渡英二, 日本物理学会年会講演予稿集 **21**(1966) 59.
- [8] L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer, *Thin Solid Films* **418** (2002) 89.
- [9] H. Schmitt, M. Ghafari, R. Kruk, J. Ellrich, A. Hütten, L. A. Schmitt, and H. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 122505.
- [10] M. Asgar-Khan and M. Medraj, *Materials Transactions* **50** (2009) 1113.