

反応性イオンエッチングによる磁性酸化物微細構造の創製

Fabrication of magnetic oxides microstructures by reactive ion etching

研究代表者 東京工業大学大学院総合理工学研究科 助手 谷山 智康
Department of Innovative and Engineered Materials,
Tokyo Institute of Technology, Tomoyasu TANIYAMA

Remarkable chemical enhancement in etch rate of La-manganite thin film is obtained in CO/NH₃ reactive ion etching. The etch rate of 70 nm/min and the selectivity of 4.7 for LSMO thin films over Ti mask are achieved. The edge morphology of the patterned La-manganite becomes significantly smooth compared with pure Ar ion milling. A possible plasma chemistry is also proposed.

1. 研究目的

マンガン酸化物は100%を超える極めて大きな巨大磁気抵抗効果を示すことから、次世代型磁気抵抗ヘッド材料の一つとして考えられている。マンガン酸化物を磁気抵抗ヘッドとして利用するためには、いくつかの困難を克服する必要がある。低磁場における磁気抵抗を増大させる手法の確立や効率的な微細加工技術の開発がそれにあたる。特に微細加工技術の開発は磁気抵抗ヘッドを作製するための中核をなす技術であり重要である。

マンガン酸化物の微細加工技術を開発するためには、マンガン酸化物固有の磁気・伝導特性を理解することが必要となる。従来の研究により明らかにされているように、マンガン酸化物の磁気・伝導特性はその微細構造に極めて敏感であり、結晶粒界の存在や結晶性の相違により大きく変化する。そのため、微細加工技術として加工時に極力損傷を与えない手法を選択する必要がある。酸化物に対して現在主として用いられている微細加工技術はイオンミリング法であるが、この手法は試料に大きな欠陥や損傷を与えるため構造敏感な物質に対しては不適當である。

そこで本研究では、比較的試料に損傷を与えない反応性イオンエッチング法(RIE)に着目し、マンガン酸化物に対するエッチング手法の開発を行った。

2. 研究経過

2. 1. 実験方法

マンガン酸化物としてLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSMO)を用いた。膜厚200nmのLSMO薄膜をrfスパッタリング法によりSrTiO₃基板上に700℃で成膜した。スパッタリングは混合比3:7のAr/O₂の混合ガス中で

行い、rf電力は2.5W/cm²であった。さらに、作製したLSMO薄膜に5μm×5μmのAlおよびTi矩形マスクを電子線リソグラフィ、真空蒸着(真空度は2.0×10⁻⁶Torr以下)およびリフトオフ法により形成した。

初めに従来のArイオンミリング法により、マスク材料であるAl, Ti, およびLSMO薄膜の微細加工を行い、反応性イオンエッチングとの参照データの収集を行った。次にLSMO薄膜を反応性イオンエッチングにより微細加工した。反応性イオンエッチングには、遷移金属の微細加工に対して有効であることが知られているNH₃とCOの混合ガスを用いた。反応性イオンエッチングは、反応ガスの流量を10sccmに固定し、NH₃とCOの混合比を種々に変化させて行い、エッチングレートの最適化を行った。加工したLSMO矩形パターンの形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、エッチングレートを触針式段差計(Dektak III)により決定した。

2. 2. 実験結果

Figure 1にArイオンミリング法により得られたエッチング時間とエッチング膜厚との関係を示す。エッチングする対象物質に依存せずエッチングレートはほとんど変化せず~16nm/minであった。この結果は、Arイオンミリング法でLSMO薄膜を微細加工するためには、LSMO薄膜と同程度以上の膜厚を持つマスク材料が必要であることを示している。

Arイオンミリング法によりAlおよびTiをマスク材料として用いて微細加工した矩形LSMOのSEM写真をFigure 2に示す。AlをマスクとしたときはLSMOの表面にAlマスクが部分的に残り、エッジ付近の形状が乱れているのがわかる。一方、TiをマスクとしたときにはAlのときに見られたようなマスク材料の残害は見られず、エッジもよりシャープに

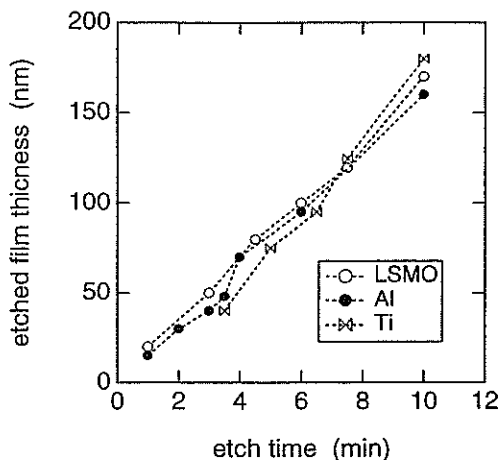


Figure 1 Etch time dependence of removed thickness of LSMO film, Al and Ti masks by Ar ion milling.

なっている。AlとTiとではグレインサイズがそれぞれ800nm, 50nmであることが原子間力顕微鏡 (AFM) 観察からわかっており、このグレインサイズの相違がエッジ付近の形状の変化に大きく関係しているものと考えられる。以上の結果より、マスク材料としてはAlよりTiの方が適していると考え、以下の反応性イオンエッチングではTiをマスク材料として用いた。

次にLSMO薄膜を反応性イオンエッチングで微細加工したとき結果を示す。Figure 3は種々の混合比を持つNH₃とCO混合ガス下でエッチングしたときのエッチングレートを示している。Tiに対するエッチングレートがガスの混合比に鈍感であるのに対して、LSMOに対するエッチングレートは混合比に大きく依存し、NH₃とCOの混合比が1:1のときに70nm/minに達した。このエッチングレートはTiに対するエッチングレートの4.7倍であり、LSMOとTiとで大きな選択性が得られたことを意味している。また、LSMOに対するエッチングレートは、従来の磁性金属に対するエッチングレートと同程度の大きさであることが明らかになった。

Figure 4に反応性イオンエッチングにより微細加工したLSMO薄膜のSEM写真を示す。反応性イオンエッチングにより得られたLSMO矩形パターンのエッジ形状は、Arイオンミリングにより得られたものと比較して極めて滑らかであり、NH₃とCOの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングがLSMOの微細加工に対して有効であることを示している。また、AFM観察の結果、5x5μm²のLSMO矩形パターンの表面ラフネスは~0.5nmであることがわかつ

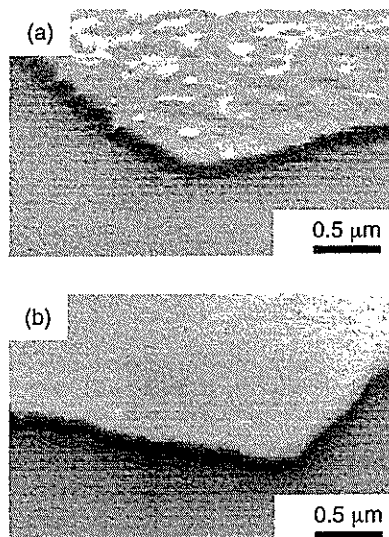


Figure 2 SEM images of the patterned LSMO by Ar ion milling using (a)Al and (b)Ti masks.

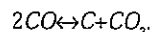
た。この表面ラフネスをさらに減少させるためには、微細加工後のO₂雰囲気中でのアニール処理が有効であると考えられる。

2. 3. 検討

以上の結果のようにNH₃とCOの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングはLSMO薄膜の微細加工に対して有効であることが明らかとなった。これまでにNH₃とCOの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングは、CoCrやNiFeのような磁性金属に対して用いられてきた。この場合の磁性金属に対するエッチング過程は以下のように理解されている。まずCOプラズマ下において、磁性金属は以下の反応式により低融点もしくは揮発性を示す金属カルボニルを形成する。



COガスは自発的にCO₂に分解するため、COガスのみの場合にはCOガス不足が生じるが、NH₃ガスの添加により、CO₂をCOに戻す逆反応が促進する。



そのため、NH₃とCOの混合ガス下では効率的な金属カルボニル形成がなされ、エッチングがより効率的に進行すると考えられている。

本研究の対象であるマンガン酸化物に対しても、同様のプラズマ反応が生じると考えられる。しかし、LSMOにおいてはLa, Sr, Mnなどの多元素が含まれており、さらに化学的に安定な酸化物であるため、プラズマ反応はより複雑になる。ここで、本研

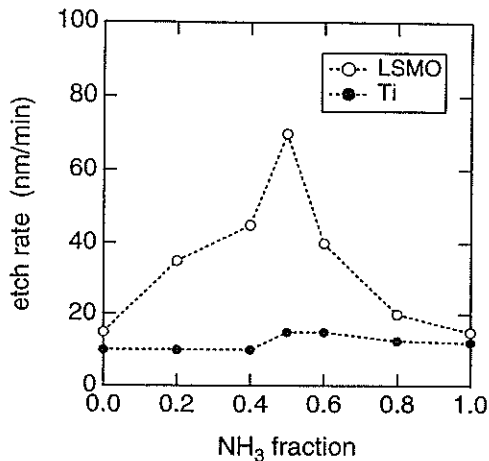


Figure 3 Etch rates of LSMO film and Ti mask by CO/ NH₃ RIE as a function of NH₃ fraction.

究で得られた大きなエッチングレートを説明する一つの可能性を提案する。上記のように遷移金属の場合、NH₃ガスはCOガスの減少を抑制する作用を示したが、遷移金属酸化物ではNH₃ガスがさらに遷移金属酸化物を還元する作用をすることが予想される。もし、これにより酸化物が還元され、引き続きCOによる金属カルボニルの形成がなされれば、遷移金属の場合と同様にエッチングレートの増大が期待されると考えられる。つまり、LSMO薄膜の場合にはNH₃ガスによる還元反応とCOによる金属カルボニル形成の2段階の連続的な反応がエッチングレートの増大に大きな役割を担っていると考えられる。

マンガン酸化物のエッチングの研究として、WangらはLa_{1-x}Ca_xMnO₃を電子サイクロトロン共鳴

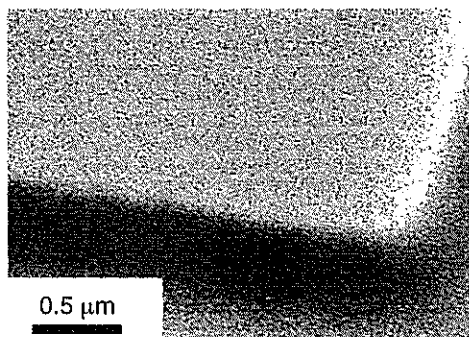


Figure 4 SEM image of the patterned LSMO by CO/ NH₃ RIE.

の条件下でSF₆/Ar, Cl₂/Ar, CH₄/H₂/Arなどの混合ガス下でエッチングした結果、Arイオンミリングと比較して優れた結果は得られなかったことを報告している。この結果は、エッチング時に形成される塩化物やフッ化物がカルボニルと比較して大きな融点を持つことに起因していると考えられる。このように、本研究において提案する反応性イオンエッチング時のプラズマ反応過程は従来の研究結果とも矛盾せず最も素晴らしいものであると考えられる。

2. 4. まとめ

NH₃とCOの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、LSMO薄膜に対して70 nm/minにおよぶ大きなエッチングレートが得られ、またTiと比較して4.7倍の選択比が得られた。このエッチングレートの向上はNH₃ガスによるLSMOの還元とCOによる金属カルボニルの形成に起因していると考えられる。

3. 研究成果

NH₃とCOの混合ガスがマンガン酸化物のエッチングに有効であることが明らかになった。さらに、エッチングレートの向上に寄与したプラズマ反応プロセスを提案した。

4. 今後の課題と発展

本研究では、LSMOに対する反応性イオンエッチングにおけるプラズマ反応プロセスを提案したが、実際に膜表面に金属カルボニルが形成されてエッチングレートが増大したかどうかに対する直接的な証拠が得られていない。それを明らかにするためにAuger電子分光や光電子分光によるより詳細な調査を検討している。また、LSMOを磁気抵抗デバイスとして用いるためには、NH₃とCOの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングにより微細加工し、磁気・伝導特性を詳細に評価する必要がある。早急な対応が迫られている。これらを克服することにより、マンガン酸化物が次世代磁気抵抗ヘッド材料として利用されることを期待したい。

5. 発表論文リスト

1. Microfabrication of LSMO wires by dry etching processes: M. Naoe, K. Hamaya, N. Fujiwara, T. Taniyama, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, Digests of PMRC 2000, 115-116 (2000).
2. Selective dry etching of manganite thin films for high sensitive magnetoresistive sensors: M. Naoe, K. Hamaya, N. Fujiwara, T. Taniyama, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, J. Magn. Magn. Mater. (印刷中) .