スパッタ法で作製したパーマロイ薄膜の水素焼鈍効果

田 辺 英 男* 北 田 正 弘*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 1 (1985), pp. 34-39

Effect of Annealing in Hydrogen on Properties of Sputtered Permalloy Thin Films

Hideo Tanabe* and Masahiro Kitada*

Magnetic and magnetoresistive properties of as-sputtered and annealed permalloy thin films have been investigated. The composition of a permalloy target used is Ni-19 mass%Fe with zero-magnetostriction. The annealing is carried out both in hydrogen and in a vacuum. The properties of electron beam deposited permalloy thin films are also investigated, comparing with sputtered films. Magnetic properties (coercivity: H_c , magnetic anisotropy field: H_k) and average electrical resistivity (ρ_a) of as-sputtered films increase with decreasing base pressure before the introduction of the Ar sputtering gas. Saturation magnetization (I_s) and magnetoresistivity change ($\Delta\rho$) decrease with decreasing base pressure. Therefore, the magnetoresistivity ratio ($\Delta\rho/\rho_a$) decreases. Moreover, the I_s and $\Delta\rho$ of as-sputtered films are lower than those of EB deposited films and the ρ_a is higher, while the H_c and H_k are equivalent. The magnetic and magnetoresistive properties of sputtered films scarcely change by annealing in a vacuum. On the other hand, the I_s and $\Delta\rho$ of the specimens increase and ρ_a decreases with annealing in hydrogen. Consequently, $\Delta\rho/\rho_a$ increases, but there is little change in the properties of EB deposited films with hydrogen annealing. Auger analysis indicates that the concentration of oxygen in sputtered films is larger than that of EB deposited one and decreases with hydrogen annealing. This result suggests that the increase of I_s and $\Delta\rho$ and the decrease of ρ_a are caused by eliminating oxygen from the sputtered films.

(Received June 13, 1984)

Keywords: permalloy, sputter, magnetoresistivity, coercivity, magnetic anisotropy field, saturation magnetization, electrical resistivity, annealing, Auger analysis

I. 緒 言

Ni-Fe 合金 (パーマロイ) は特性の優れた軟磁性材料として知られており、薄膜に関する研究も古くから行われている⁽¹⁾⁽²⁾。近年、磁気ヘッド、磁気センサなどの薄膜磁性デバイスへの応用が盛んになって、デバイスに関連したパーマロイ膜特性の検討も行われている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。パーマロイ薄膜の作製方法には、めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法 (EB 蒸着法) あるいはスパッタ法など種々の方法がある。従来の磁性デバイスに使われているパーマロイ膜作製法では、めっき法⁽⁶⁾および蒸着法⁽¹⁾⁽³⁾を使用したものが多く、スパッタ法で作製されたパーマロイ膜の報告は少ない。これはスパッタ法の実用面での普及がめっき法、蒸着法より遅れたのも一因であると思われる。通常、パーマロイ膜を感磁デバイスに使用する場合、磁歪零⁽³⁾⁽⁴⁾の組成とすることが望ましい。この点、スパッタ法はめっき法や蒸着法と比較して組成変動が少ないとみられるので膜組成の制御が容易であり、薄膜磁性デバイスのプロセスに適した方法と考えられる。

ところで、薄膜磁性デバイスの中でもパーマロイ膜の磁気抵抗効果を利用した磁気ヘッドでは、通常 30~50 nm の極めて薄いパーマロイ膜が利用されている⁽⁷⁾。このため 30~50 nm の厚さで磁気特性および磁気抵抗特性の優れたパーマロイ膜が要求されている。スパッタ法で作製したパーマロイ膜の磁気特性を蒸着膜と比較すると数 100 nm 以上の厚い膜の場合には両者の異方性境界はほぼ等しく、保磁力はスパッタ膜のほうが若干小さい⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかし、100 nm 以下の薄い膜についてはスパッタ膜の報告が少なく詳細は明らかでない。そこで、30~50 nm を中心とした極めて薄いスパッタ・パーマロイ膜の磁気抵抗特性および磁気特性について調べ、さらに真空中および水素中の焼鈍の影響について検討した。

II. 実験方法

スパッタ・パーマロイ膜は、高周波スパッタ装置により作製した。スパッタ時の高周波電力は 100~400 W, Ar ガス圧力は $2.66 \times 10^{-1} \sim 1.06$ Pa, スパッタガス導入前の到達真空度は $6.65 \times 10^{-5} \sim 6.65 \times 10^{-3}$ Pa, 膜厚は 20~100

* 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

nm とし、作製したパーマロイ膜の磁気抵抗特性および磁気特性に及ぼす膜厚、高周波電力、Ar ガス圧力および到達真空度の影響について調べた。また、比較のために電子ビーム蒸着したパーマロイ膜を作製(基板温度 473~573 K, 到達真空度 $\sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa) し、その電気および磁気特性を調べた。基板には SiO_2 系のコーニング社製 No.7059 ガラスを使用した。この基板の軟化温度は 1117 K で、基板温度が 873 K 以下であれば、通常遷移金属との反応は考えられない。スパッタ・ターゲットには磁歪零近傍の 81 mass%Ni-19 mass%Fe 組成(純度 99.9%)のものを用いた。作製したスパッタ・パーマロイ膜の組成(ICPS 法で分析)は 81 ± 0.2 mass%Ni-Fe であった。また、特性比較のために作製した電子ビーム蒸着パーマロイ膜の組成は 81 ± 0.3 mass%Ni-Fe である。つぎに、これらの薄膜を真空中および水素雰囲気中で焼鈍した。焼鈍時の真空度は $2.66 \sim 8.00 \times 10^{-4}$ Pa, 焼鈍温度は 473~773 K, 焼鈍時間は 1~4 h である。

試料の磁気特性(磁化容易軸方向の保磁力 $H_{c//}$, 困難軸方向の保磁力 $H_{c\perp}$, 異方性磁界 H_k , 以下略号で示す)については、50 Hz の交流磁界中で Kerr 効果を利用して描かせた磁気履歴曲線より求めた。また振動試料型磁力計(VSM 装置)を用いて試料の飽和磁化(I_s)を測定した。一方、磁気抵抗特性(平均比抵抗 ρ_a , 比抵抗変化 $\Delta\rho$, 以下略号で示す)は、四端子法により、4800 A/m の直流磁界を電流方向と平行および垂直に印加した時の比抵抗 $\rho_{//}$, $\rho_{\perp}$ を測定し、 $\rho_a = 1/3\rho_{//} + 2/3\rho_{\perp}$, $\Delta\rho = \rho_{//} - \rho_{\perp}$ として求めた⁽¹¹⁾。また、電流方向に垂直に印加した交流磁界(50 Hz)と出力電圧との関係(H - ΔV 曲線)はヘルムホルツ・コイルを用いて測定した。さらに、パーマロイ膜の電気および磁気特性と結晶組織との関連を調べるために透過電子顕微鏡観察を行なった。電顕観察用試料には、ガラス基板と同様な非晶質であるマイカ上に蒸着したカーボン膜を用いた。このパーマロイ膜の $H_{c//}$ は 100~130 A/m で、上記の No.7059 ガラス基板上に作製したパーマロイ膜の $H_{c//}$ (100~130 A/m)と変わらないことを確認した。また、薄膜中の酸素濃度はオージェ電子分光分析法により測定した。

III. 実験結果および考察

1. スパッタしたパーマロイ膜の電磁気特性

Fig.1 に高周波電力を 200 W, Ar ガス圧力を 6.65×10^{-1} Pa としてスパッタした膜厚 35 nm のパーマロイ膜の磁気特性($H_{c//}$, $H_{c\perp}$, H_k , I_s)と到達真空度(base pressure)との関係を示す。 $H_{c//}$, $H_{c\perp}$, H_k は到達真空度の低下につれて増加し、 I_s は逆に到達真空度の低下とともに減少する。この結果から明らかなように、スパッタ・パーマロイ膜の軟磁気特性は到達真空度の低下によって悪くなる。また、**Fig.2** にはスパッタ時の高周波電力, Ar ガス圧力を **Fig.1** に示した条件と同一にして作製した膜厚 35 nm のパーマロイ膜の電気特性(磁気抵抗特性: ρ_a , $\Delta\rho$, $\Delta\rho/\rho_a$)と到達真空度

Fig.1 Relation between base pressure before the introduction of the Ar sputtering gas and magnetic properties of sputtered permalloy thin films. I_s , $H_{c//}$, $H_{c\perp}$ and H_k indicate saturation magnetization, coercivity measured along the magnetic easy axis, coercivity measured along the magnetic hard axis and magnetic anisotropy field, respectively.

Fig.2 Relation between base pressure before the introduction of the Ar sputtering gas and magnetoresistive properties of sputtered permalloy thin films. ρ_a , $\Delta\rho$ and $\Delta\rho/\rho_a$ indicate average electrical resistivity, magnetoresistivity change and magnetoresistivity ratio, respectively.

との関係を示す。 ρ_a は到達真空度の低下とともに増加し、 $\Delta\rho$ は逆に減少する。したがって、 $\Delta\rho/\rho_a$ は到達真空度の低下とともに減少する。このように、スパッタ法で作製したパーマロイ膜では、到達真空度が低くなると磁気抵抗特性も悪くなる。

一方、スパッタ条件が変わると数 100 nm 以上の厚いスパッタ・パーマロイ膜の特性も変化する⁽¹⁰⁾ことが知られている。しかし、膜厚を 35 nm, 到達真空度を 1.33×10^{-4} Pa と一定として、高周波電力を 100~400 W, Ar ガス圧力を $2.66 \times 10^{-1} \sim 1.06$ Pa と変えてスパッタしたパーマロイ膜の磁気特性および磁気抵抗特性は、これらの条件に対してほとんど依存性を示さず、 $H_{c//}$ は 100~120 A/m, $H_{c\perp}$ は 20~30 A/m, H_k は 180~210 A/m で、 ρ_a は $55 \sim 65 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, $\Delta\rho$ は $0.25 \sim 0.33 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ であった。また、到達真空度を 1.33×10^{-4} Pa, 高周波電力を 200 W, Ar ガス圧力を 6.65×10^{-1} Pa として作製したパーマロイ膜の磁気特性および磁気抵抗特性に及ぼす膜厚(20~100 nm)の影響を調べてみたが、膜厚の影響はほとんどみられなかった。

ところで、比較として 1.33×10^{-4} Pa の到達真空度で作

製した膜厚 35 nm の電子ビーム蒸着パーマロイ膜の磁気特性は、 $H_{c//}$ が 110~150 A/m, $H_{c\perp}$ が 30~50 A/m, H_k が 200~240 A/m で、Fig.1 に示したスパッタ・パーマロイ膜の $H_{c//}$, $H_{c\perp}$, H_k (到達真空度, 1.33×10^{-4} Pa) と同等かやや大きな値を示す。本実験で得られた電子ビーム蒸着パーマロイ膜の I_s は 1.00~1.05 T で、従来報告されているバルクの値⁽¹²⁾ (81 mass% Ni-Fe 組成で約 1.08 T) とほぼ同等であるのに対し、本実験で得られたスパッタ・パーマロイ膜では 0.83~1.1 T と電子ビーム蒸着膜の I_s より 10~20% 程度小さい。さらに、電子ビーム蒸着パーマロイ膜では ρ_a が $25 \times 10^{-8} \Omega m$, $\Delta\rho$ が $0.68 \times 10^{-8} \Omega m$, $\Delta\rho/\rho_a$ が約 2.7% で、これらの値は 473~573 K の基板温度で蒸着した場合にはほとんど変化せず、Fig.2 に示したスパッタ・パーマロイ膜と比べると明らかにスパッタ・パーマロイ膜の磁気抵抗変化率 ($\Delta\rho/\rho_a$) の小さいことがわかる。このように、蒸着パーマロイ膜とスパッタ・パーマロイ膜を比較した場合、 $H_{c//}$, $H_{c\perp}$, H_k は同等でも飽和磁化および磁気抵抗特性が大幅に異なることが明らかになった。

一般に、保磁力や異方性磁界の大きさ(磁壁移動, 磁化反転のし易さ)は、薄膜中の析出物の有無あるいは結晶粒径の大小等といった比較的大きな格子欠陥に支配される特性であるが、 ρ_a などの電気特性は、結晶中の不純物原子あるいは空孔などの比較的小きな格子欠陥の存在に敏感な量である。また、飽和磁化の大きさは、原子のもつボーア磁子数によって決まるが、結晶中に不純物原子が存在することにより磁性原子のもつ有効ボーア磁子数が増減し、これに伴って飽和磁化の値も増減する。したがって、スパッタ・パーマロイ膜と電子ビーム蒸着パーマロイ膜とで磁気抵抗特性および飽和磁化が大きく異なるという上記の現象は、これらの特性を支配する物理的要因が異なるためであろう。

Fig.1 と Fig.2 で示したように、到達真空度が低くなると磁気特性および磁気抵抗特性が悪くなることから、基板表面の吸着ガス量の影響が考えられる。通常到達真空度が低くなることにより基板表面の吸着ガス量が増加し、薄膜に取り込まれる不純物原子の量も増加する⁽¹³⁾。上述したように、金属の電子伝導は不純物原子の存在に極めて敏感であり、基板表面からパーマロイ膜中に取り込まれた不純物原子(後述するように酸素原子)が電気特性を低下させている可能性が強い。また、不純物原子が結晶中に侵入すれば Fe, Ni 原子のもつ有効ボーア磁子数が減少し、飽和磁化の値も減少するものと考えられる。

2. 水素焼鈍の影響

(1) 焼鈍温度, 焼鈍時間依存性

100 nm 以下のスパッタ・パーマロイ膜の $H_{c//}$, $H_{c\perp}$, H_k は電子ビーム蒸着したものと変わらないが、電気特性すなわち磁気抵抗変化率 $\Delta\rho/\rho_a$ は上述したように非常に小さい。電気特性の改善手段としては、一般に焼鈍法が考えら

れる。バルクのパーマロイなどではよく知られているように、水素中焼鈍で透磁率などが大幅に向上する⁽¹²⁾。これは、主に水素による精製効果(脱酸)と考えられている。そこで作製したパーマロイ膜を真空中および水素中で焼鈍し、その効果について検討した。

水素焼鈍によるスパッタ・パーマロイ膜の $H_{c//}$, $H_{c\perp}$ および H_k の変化は、473~573 K-10.8 ks (3 h) ではほとんどみられず、673~773 K-10.8 ks の水素焼鈍によりわずかに増大する。これは焼鈍による薄膜の結晶粒の粗大化(Fig.7 参照)のためと思われる。しかし、スパッタ・パーマロイ膜の I_s の値は、Fig.3 で示すように、573~723 K-10.8 ks の水素焼鈍により 30~40% と大幅に増大する。Fig.4 には 2.66×10^{-4} Pa の真空中および水素中で、473~773 K-10.8 ks の焼鈍を行なったスパッタ・パーマロイ膜の磁気抵抗特性と焼鈍温度との関係を示す。この図から明らかに水素中で焼鈍すると、焼鈍温度の上昇とともに ρ_a が大幅に減少し、 $\Delta\rho$ が増加する。このため焼鈍温度が 673~773 K の間で $\Delta\rho/\rho_a$ が最大値を示す。すなわち、 I_s および磁気抵抗特性に対しては水素焼鈍の効果が非常に大きい。

Fig.3 Dependence of saturation magnetization (I_s) for sputtered and EB deposited permalloy thin films on annealing temperature. Annealing is performed in H_2 for 3 h (10.8 ks).

Fig.4 Dependence of average electrical resistivity (ρ_a) and magnetoresistivity change ($\Delta\rho$) for sputtered permalloy thin films on annealing temperature. Annealing is performed in H_2 for 3 h (10.8 ks).

Fig.5 に水素焼鈍温度 573 K におけるスパッタ・パーマロイ膜の磁気抵抗特性の焼鈍時間依存性を示す。3.6 ks (1 h) の水素焼鈍で ρ_a はスパッタ直後の $\frac{1}{2}$ 以下の値に減少し、 $\Delta\rho$ は逆に 2 倍強の値に増加する。その後焼鈍時間を延ばしても $\Delta\rho$, ρ_a はわずかな変化を示すだけで、短時間の焼鈍において水素焼鈍の効果がほぼ終了する。さらに、水素焼鈍によるスパッタ・パーマロイ膜では **Fig.6** に示すように、二端子法によって測定される外部磁界 - 出力電圧曲線 (H - ΔV 曲線) の出力電圧も大きく改善される。すなわち、焼鈍前のスパッタ・パーマロイ膜では **Fig.6(a)** のように出力電圧が極端に小さく、ヒステリシスの大きな曲線を示す。これに対し、焼鈍後には **Fig.6(b)** のようにヒステリシスが無く、出力電圧の大きな曲線が得られる。以上のように、スパッタ・パーマロイ膜の ρ_a は水素焼鈍

Fig.5 Dependence of average electrical resistivity (ρ_a) and magnetoresistivity change ($\Delta\rho$) for sputtered permalloy thin films on annealing time. Annealing is performed in H_2 at 573 K.

Fig.6 External magnetic field (H)-output voltage (ΔV) curves of sputtered permalloy thin films; (a) as-sputtered and (b) annealed at 573 K for 3 h (10.8 ks) in H_2 .

によって $\frac{1}{2}$ 程度に減少し、 $\Delta\rho$ は逆に 2 倍以上に増加する。したがって、 $\Delta\rho/\rho_a$ は 6 倍以上の値となる。

一方、電子ビーム蒸着パーマロイ膜を水素焼鈍した場合、 H_{c1} , H_{c2} および H_k は、スパッタ・パーマロイ膜と同様に 673~773 K-10.8 ks の水素焼鈍でわずかな増大を示す。これは主に結晶粒の粗大化のためとみられる。しかし、 I_s と $\Delta\rho$ は変化せず、また ρ_a は焼鈍温度の上昇によりわずかに減少するだけで、スパッタ・パーマロイ膜の水素焼鈍でみられたような $\Delta\rho/\rho_a$ の大幅な変化は観察されない。このように、電子ビーム蒸着パーマロイ膜に対して水素焼鈍はほとんど効果を示さない。蒸着したままのパーマロイ膜の ρ_a は $25 \times 10^{-8} \Omega m$ で 673~773 K で水素焼鈍を行なったスパッタ・パーマロイ膜の ρ_a ($21 \sim 24 \times 10^{-8} \Omega m$) とほぼ等しく、電子ビーム蒸着パーマロイ膜の ρ_a は蒸着したままで既に非常に小さい。

さらに、スパッタ・パーマロイ膜と電子ビーム蒸着パーマロイ膜を真空中で焼鈍した結果をみると、いずれのパーマロイ膜の磁気特性および磁気抵抗特性も真空焼鈍では大きな変化を示さない。例えば **Fig.4** に示したように、スパッタ・パーマロイ膜の ρ_a は極めてわずかに減少するが $\Delta\rho$ にはほとんど変化はない。以上の実験結果から、スパッタ・パーマロイ膜の ρ_a が水素焼鈍によって大幅に減少する現象は、主に水素焼鈍によって除去し得るパーマロイ膜中の不純物原子、たとえば酸素、 H_2O などの挙動に帰因するものと考えられる。一方、水素焼鈍による $\Delta\rho$ の増加も酸素などの不純物除去効果によると思われるが、 $\Delta\rho$ については結晶異方性⁽²⁾に対する依存性も大きいため、結晶構造の変化による $\Delta\rho$ の増加も考慮する必要がある。これについては次節で述べる。

また、スパッタ・パーマロイ膜の I_s の水素焼鈍による変化も上述の ρ_a あるいは $\Delta\rho$ の水素焼鈍効果と極めて類似した現象と考えられる。上述したように、結晶中の不純物原子の存在によって磁性原子のもつ有効ボーア磁子数は変化するが、水素焼鈍の場合、スパッタ・パーマロイ膜結晶中の多量の不純物原子 (特に酸素原子) の除去によって、Fe, Ni 原子のもつ有効ボーア磁子数が増加し、 I_s が増大したのではないかと推定される。ところで、573~723 K で水素焼鈍した後のスパッタ・パーマロイ膜の I_s の値は、バルクの値⁽¹²⁾ (1.08 T) および電子ビーム蒸着パーマロイ膜の値 (1.05 T, 水素焼鈍でもほとんど変化しない) よりもさらに 20% 程度大きくなっている。パーマロイにおいては 80 Ni 近傍の組成で規則格子が形成され、規則格子の形成に伴って I_s が 10~20% 増加することが知られている⁽¹²⁾。このため、透過電子顕微鏡観察で得られた回折パターン (**Fig.8** 参照) を検討してみたが、焼鈍したパーマロイ膜中に規則格子が形成されているという確証は得られなかった。この点については今後検討が必要である。

(2) 不純物分析

Fig.7 は水素焼鈍前後の薄膜に対し、オージェ電子分光

Fig. 7 Depth concentration profile for oxygen in sputtered (circle) and electron beam deposited (triangle) permalloy thin films.

分析法により酸素の深さ方向分析を行なった結果である。いずれの試料でも表面の酸素濃度が高いが、これは表面への酸素の吸着あるいは自然酸化膜の形成によるものとみられる。膜中の酸素量は水素焼鈍前の試料では、スパッタ・パーマロイ膜と電子ビーム蒸着パーマロイ膜の間に明らかに有意差が認められ、スパッタ・パーマロイ膜中の酸素量のほうが多い。これらのパーマロイ膜を水素焼鈍すると酸素量が減少し、焼鈍による酸素の除去が認められる。したがって、水素焼鈍によるスパッタ・パーマロイ膜の ρ_a , $\Delta\rho$, $\Delta\rho/\rho_a$ および I_s 等の特性改善は、水素焼鈍による酸素の除去による可能性が強い。Hammer と Ahn⁽¹⁴⁾は、薄膜中の酸素ガス量の増加で磁気特性が大幅に悪くなることを報告しており、この結果と一致する。

スパッタ・パーマロイ膜と電子ビーム蒸着パーマロイ膜中の酸素量の差は、蒸着源とスパッタ・ターゲットの純度の差、雰囲気中の残留酸素分圧、基板加熱温度などの差によるものと考えられる。これらについては、さらに詳細な検討を進めており、後報の予定である。このほか、パーマロイ中には、N, C の混入が考えられるが、特にパーマロイの作製法、水素焼鈍前後での有意差はみられなかった。また、スパッタガスである Ar の混入も考えられるが、Auger 分析法およびガス質量分析法では膜中に検出されなかった。

(3) 組織観察

水素焼鈍によるスパッタ・パーマロイ膜の電磁気特性の変化と結晶組織変化との関係を調べるため透過電子顕微鏡観察を行なった。Fig. 8 にパーマロイ膜の透過電顕像と同一視野から得られた電子線回折パターンを示した。Fig. 8 (a) はスパッタしたままの膜、Fig. 8 (b) はスパッタ膜を 573 K-10.8 ks 焼鈍した後の組織、Fig. 8 (c) はスパッタ膜を 773 K-10.8 ks 焼鈍した後の組織である。透過電顕像から明らかなように、焼鈍温度が高くなるほど薄膜の結晶粒は粗大化する。また、Fig. 8 (a) のスパッタ膜の回折パターン

Fig. 8 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of sputtered permalloy thin films; (a) as-sputtered, (b) annealed at 573 K for 3 h (10.8 ks) and (c) annealed at 773 K for 3 h (10.8 ks).

では、(200) 面および (220) 面の回折 (中心から 2, 3 番目のリング) 強度に比べて (111) 面の回折 (最も内側のリング) 強度が非常に強い。このことは、薄膜面と垂直に (111) 面を持つ結晶粒の存在確率が高いことを示す。Fig. 8 (b) で示した、573 K-10.8 ks の水素焼鈍をしたパーマロイ膜からの回折パターンでは、Fig. 8 (a) に比較して (111) リングの外側の (200) リングおよび (220) リングの回折強度が相対的に強くなっており、573 K-10.8 ks の水素焼鈍で薄膜面と垂直な (200) 面および (220) 面を持つ結晶粒が増加する。Fig. 8 (c) の 773 K-10.8 ks 焼鈍したパーマロイ膜の回折パターンでは、結晶粒径の増大のため回折リングが斑点状となるが、(200) リングおよび (220) リングの相対強度がさらに強くなり、(111) リングの強度は弱くなる。したがって、水素焼鈍によって薄膜面と垂直な (111) 面を持つ結晶粒の数が減少していることがわかる。このように、水素焼鈍によってパーマロイ膜中では結晶粒の成長とともに結晶方位の回転も起きている。

ところで、 ρ_a は電子の表面散乱あるいは結晶粒界散乱の寄与により増減することが知られている⁽¹¹⁾が、焼鈍に用いた薄膜は 35 nm ですべて同じ厚さなので表面散乱の寄与は

無視できる。粒界散乱については、Fig.8 から明らかなように、773 K-10.8 ks 焼鈍したパーマロイ膜の平均結晶粒径はスパッタしたままの膜の 20 倍程度になっており、 ρ_a の減少に結晶粒の粗大化に伴う粒界散乱の減少も考えられる。スパッタ・パーマロイ膜と同時に焼鈍した電子ビーム蒸着パーマロイ膜の結晶粒もスパッタ・パーマロイ膜と同様な成長を起こし、同程度の平均粒径になっている。しかし、 ρ_a はほとんど減少していない。したがって、結晶粒の粗大化によって ρ_a が大幅に減少したものとは考えにくい。また、Fig.8 に示されるように水素焼鈍により結晶方位の回転が生じているが、 ρ_a は結晶方位にはほとんど依存しない。したがって、 ρ_a の減少の主な原因は、薄膜中の不純物原子あるいは空孔、ボイドなどの微細な格子欠陥の減少によるものとみられる。 ρ_a に及ぼす薄膜中の格子欠陥の影響に関しては、室温では転位はほとんど電気抵抗に寄与しないと考えられているので⁽¹¹⁾、転位の影響は考慮しなくてもよいように思われる。一方、ボイドあるいは空孔については、一般に ρ_a に対して大きな影響を持ち、膜組織が島状で結晶粒界にボイドが多数存在するような場合には ρ_a が大幅に増加するし、空孔の増加によっても ρ_a は増加する。しかし、スパッタ・パーマロイ膜を同一温度で真空焼鈍しても ρ_a はほとんど低下していない (Fig.4 参照) ので、空孔・ボイド等の消滅による寄与も考えにくい。したがって、スパッタ・パーマロイ膜の ρ_a が水素焼鈍により大幅に減少する最大の原因は、上述のように水素の精製効果により薄膜中の残留酸素が除去されたためと考えられる。

一方、 $\Delta\rho$ は上述したように結晶異方性を示し、 $\Delta\rho_{\langle 111 \rangle} / \rho$ の値は $\Delta\rho_{\langle 100 \rangle} / \rho$ に比べて非常に小さいことが知られている⁽²⁾。Fig.8 の回折パターンからわかるように、水素焼鈍によって薄膜中では結晶方位の回転が起り、膜面に垂直な (111) 面を持つ結晶粒が減少し、(200) 面を持つ結晶粒が増加している。しかし、同様な結晶の回転は $\Delta\rho$ の増加が少ない電子ビーム蒸着膜でも起こっているため、結晶方位の寄与は非常に小さいものとみられる。

IV. 結 言

スパッタ法で作製したパーマロイ薄膜の磁気特性および磁気抵抗特性を調べ、さらにこれらの特性に及ぼす水素焼鈍効果について検討した。また、比較のために、電子ビーム蒸着パーマロイ膜の特性も検討した。以下に得られた結果を示す。

(1) スパッタ・パーマロイ膜 (膜厚 35nm) の保磁力 $H_{c//}$ 、 $H_{c\perp}$ と異方性磁界 H_k は、到達真空度が低下するとともに増加し、飽和磁化 I_s は逆に到達真空度の低下とともに減少する。また、平均比抵抗 ρ_a は到達真空度が低下すると増加し、磁界中における比抵抗変化 $\Delta\rho$ は逆に減少する。

したがって、磁気抵抗変化率 $\Delta\rho/\rho_a$ は到達真空度の低下とともに大幅に減少する。これらの値を電子ビーム蒸着パーマロイ膜と比較すると、 $H_{c//}$ 、 $H_{c\perp}$ および H_k は同等であるが、 I_s および $\Delta\rho/\rho_a$ は電子ビーム蒸着膜の値より非常に小さい。

(2) 真空および水素焼鈍でもスパッタ・パーマロイ膜の $H_{c//}$ 、 $H_{c\perp}$ および H_k には大きな変化はみられない。しかし、 I_s は 573~723 K-10.8 ks の水素焼鈍により 30~40% 増加し、バルクおよび電子ビーム蒸着パーマロイ膜の I_s よりも 20% 程度大きな値となる。一方、 ρ_a 、 $\Delta\rho$ および $\Delta\rho/\rho_a$ は真空焼鈍ではほとんど変化しないが、水素焼鈍により ρ_a が減少し、 $\Delta\rho$ が増加するため $\Delta\rho/\rho_a$ が大幅に増加する。これに対し、電子ビーム蒸着パーマロイ膜では真空および水素焼鈍をしても磁気特性および磁気抵抗特性の変化はほとんどみられない。

(3) 焼鈍試料に対するオージェ電子分光分析および透過電子顕微鏡組織観察の結果などから、水素焼鈍により ρ_a が大幅に低下する主な原因は、水素によるスパッタ・パーマロイ膜中の酸素の除去効果にあると考えられる。また、水素焼鈍による I_s の増加の原因も主に水素の精製効果により結晶中の酸素原子が除去されたことにあると推定される。

最後に、本研究の推進にあたり援助戴いた当社 工藤實弘博士、林 将章氏、ならびに土屋 洋氏に、また実験に協力戴いた当社川瀬 進氏、柿林 博氏および清水 昇氏に感謝申し上げる。

文 献

- (1) M.S.Blois : J. Appl. Phys., **26** (1955), 975.
- (2) S.Chikazumi : *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964), 422.
- (3) C.Tsang and S.K.Decker : J. Appl. Phys., **53** (1982), 2602.
- (4) S.R.Herd and K.Y.Ahn : J. Appl. Phys., **50** (1979), 2384.
- (5) M.Hanazono et al. : J. Appl. Phys., **53** (1982), 2608.
- (6) 例えば F.E.Luborsky : J. Appl. Phys., **38** (1967), 1445.
- (7) 例えば G.V.Kelley et al. : IEEE Trans. Mag., **MAG-17** (1981), 2890.
- (8) W.Berghof : IEEE Trans. Mag., **MAG-11** (1975), 1344.
- (9) G.C.Chi et al. : J. Appl. Phys., **52** (1981), 2439.
- (10) 芹川 正 : 応用物理, **45** (1976), 397.
- (11) T.R.McGuire and R.I.Potter : IEEE Trans. Mag., **MAG-11** (1975), 1018.
- (12) R.Bozorth : *Ferromagnetism*, D.Van. Nostrand Con., Inc., New York, (1951).
- (13) M.Kitada, S.Asada and N.Shimizu : Thin Solid Films, **113** (1984), 199.
- (14) W.H.Hammer and K.Y.Ahn : J. Vac. Sci. Technol., **17** (1980), 804.