マイコン制御によるパルス電析 Co/Cu 膜の電気抵抗および磁性^{*1}

宝賀 剛^{*2} 山田 昭弥^{*2} 上田 勇治

室蘭工業大学工学部電気電子工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 9 (2000), pp. 739-742
© 2000 The Japan Institute of Metals

Resistivity and Magnetism of Co/Cu Films Produced by Computer Controlled Pulse Electrodeposition^{*1}

Takeshi Houga^{*2}, Akihiro Yamada^{*2} and Yuji Ueda

Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

A pulse electrodeposition technique using a pulse generator circuit has been utilized to produce multilayer films with control on an atomic scale. The pulse generator was designed to control the deposition time within the range of 0.1 ms. The magnetoresistance ratio for the multilayer film controlled on an atomic scale had a maximum value of about 9.5% at the stacking number of 110. The temperature dependence of magnetization for the films with thin layers shows superparamagnetic behavior.

(Received April 25, 2000; Accepted July 18, 2000)

Keywords: magnetism, electric resistance, multilayers, pulse electrodeposition, cobalt/copper

1. 緒 言

近年の薄膜作製技術の飛躍的な進歩により、物質を原子オーダーで制御した材料の研究、開発が盛んに行われるようになり、これらの物質が従来にない物性および機能性材料としての特性をもつことが期待され、応用上の観点から注目されている。

これらの薄膜材料の作製は、真空蒸着法やスパッタリング法などといった気相成長法が主であるが¹⁻³⁾、我々は、以前より液相からの電気化学的成長法である電析法により試みてきた。電析法は、適当な溶液や電析条件を見いだすことにより、電位または電流の値のみの調節で任意に組成を変化させることが可能であり⁴⁻⁷⁾、また気相成長法と比較して成膜速度や膜厚のコントロールが原理的にしやすいという薄膜作製上の利点を有している。一般の溶融法では相分離し合金化が困難な金属の組み合わせにおいても、電析法は室温程度での析出のため、pH や通過電流量など各種電析条件の調節により非平衡な固溶型合金作製の可能性をもっている。また、多層膜の作製において、パルス電位を時間的に変化(パルス波形制御)させ、各層厚を極限的に薄くすることによっても固溶型の合金を得ることができる。すなわち、一層あたりの平均膜厚が一原子析出以下になれば、必然的に固溶型合金に近い状態を実現できることになる。しかしながら、電析法を用

いた多層膜作製に関する研究報告は少なく、さらに各層を原子オーダーで制御したものの電気的および磁気的性質などの物性に関する報告例は皆無に等しい。

我々は、パルス電析法により多層膜を作製するにあたり、各層厚を原子オーダーで制御するため、通過電流量を微少に制御可能なマイコンを用いたパルス発生回路の製作を行った。この回路では、作製する多層膜の各層厚をともに変化させることや、一方の金属層厚を一定にした状態でもう一方のみを変化させるといった制御が可能であり、今回は特に強磁性、非磁性金属の組合せにおいて各層厚を極端に薄くしたものについての作製を試みた。さらに、これらの薄膜において、多層状態と強制固溶状態における磁性や電気伝導に関する物性について検討を行った。

2. 実験方法

電析溶液には硫酸浴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NaCl)を用い、pH を 5 とした。基板は、ガラス上に 15 nm の Cu を蒸着したものを用いた。電析は 3~200 A/m² の範囲の電流密度で行った。組成分析は蛍光 X 線分析および原子吸光分析により行った。磁気抵抗比は直流四端子法により、試料に最大 1.67 MA/m までの磁界を印加し室温において測定した。磁気特性は VSM および rf-SQUID により 300 K から 5 K までの温度範囲で測定した。

^{*1} 2000年3月30日日本金属学会春期大会において発表

^{*2} 室蘭工業大学大学院生(Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

3. パルス電析法による多層膜および合金膜の作製

Fig. 1 に作製したパルス発生回路の概略を示す。回路は大きく分けて、マイコン、D-A コンバータ、定電流回路の3つの部分から構成されている。以下にその主な役割と性能について説明する。

3.1 マイコン

時間および電圧を制御するためのマイコン部分には Z80CPU を搭載したクロック周波数 5 MHz のマイコンボードを用いた。また、このボード上のメモリに出力信号および、その出力時間を制御するためのプログラムを入力した。今回作製したプログラムにおいては、実際に作製する薄膜の膜厚を考慮し、時間の分解能が 0.1 ms になるように設定した。

3.2 D-A コンバータ

マイコンからの出力はデジタル量であるため、0 または 5 V の電圧値しか取り得ず、これ以外の値を出力させるためには、複数のデジタル出力を合わせて、アナログ量に変換する必要がある。また、薄膜の膜厚を原子オーダーで制御するためには、この値をできるだけ細かく設定する必要がある。そのためこのマイコン部分の出力に 10 および 20 k Ω の2種類の抵抗を用い、R-2R ラダー型 D-A コンバータを構成した。

3.3 定電流回路

回路は OP アンプ(LF356) および FET(2SK147), 240 Ω の抵抗から構成されている。FET のソース側を陰極とし、試料を作製する基板を接続した。陽極は外部電源の+出力に接続し、-出力側は接地している。外部電源からの電圧を 30 V とし、FET のソース、ドレイン間を流れる電流をゲート電圧を調節することにより、約 0~20 mA の範囲で、分解能約 0.08 mA の電流制御が可能となった。

この装置において多層膜を作製する場合のプログラムのフローチャートを Fig. 2 に示す。このプログラムでは堆積させる金属の析出電位に対応した電流が、それぞれの膜厚に対応させて設定した時間で交互に流れるような構造になっており、これにより2つの異なる金属イオンを含む溶液において、パルス電流を加え多層膜の作製を行った。この多層膜作製において、各電流に対応したパルス幅を極端に狭くすると平均層厚が減少し、この厚さが1原子層以下になると平面

Fig. 1 Diagram of a pulse generator circuit.

的な層の形成はありえず、不連続な状態や島状に原子が堆積することになる。即ちこのような異なる原子層を交互に堆積することにより、微粒子分散型合金や、究極的には固溶型合金が作製されることになる。このとき、2つの異なる電流を出力させる時間を同時に、さらに同じ割合で減少させた場合には、膜全体としての金属原子の比(組成比)を一定に保ちつつ、内部の層状態を変化させることが可能となり、また、一方の時間のみを減少させることにより、多層膜の強磁性および非磁性層厚依存性や、希薄合金のような膜の作製も可能となる。

以上のことをもとに、本研究においては Fig. 3 のような組成一定のもとでの多層膜から合金膜への移行過程での物性

Fig. 2 Flowchart of multilayered film preparation.

Fig. 3 Schematic diagram of the effect of the electrodeposition pulse width on the microstructure of the films.

を調べた。また、全膜厚および組成比をそれぞれ 220 nm, 18 at%Co 一定とし膜の作製を行った。

ここで、全膜厚を D , 積層数を n とすると、

$$D = \sum_{m=1}^n t_a^{(m)} + \sum_{m=1}^n t_b^{(m)} \quad (1)$$

$t_a^{(m)}$ は a 層の第 m 層目であり

$$t_a^{(i)} = t_a^{(j)}, t_b^{(i)} = t_b^{(j)} (i \neq j) \quad (2)$$

とすると

$$D = n(t_a + t_b) \quad (3)$$

また、 ρ_a, ρ_b をそれぞれ a, b 金属の密度とし、

$$\rho_a \sum_{m=1}^n t_a / \rho_b \sum_{m=1}^n t_b = k (= \text{const.}) \quad (4)$$

とする。

この k は a 金属と b 金属の比を示しており、すなわち作製される多層膜の各層の組成等を考慮した全体の組成比を示している。以下、実験結果はこの n に対して示す。

4. 実験結果

Fig. 4 に積層数 n に対する室温における抵抗率 ρ , 磁界印加 (1.67 MA/m) による抵抗率の変化 $\Delta\rho$ および磁気抵抗 (MR) 比を示す。 ρ が n の増加とともに増加するのに対し、 $\Delta\rho$ は MR 比と同様に $n=110$ 付近で極大を示し、MR 比の最大値は約 9.5% を示した。この極大を示す強磁性 Co 層の平均膜厚は、Co 層が連続的平面配列から断続的不連続成長をする境界付近に位置しているため、更に積層数を増加させると、一原子層以下の平均層厚となるため、不連続的成長となり、すなわち、微粒子化するものと考えられる。しかし、微粒子合金においては、完全に固溶された状態よりも、ある程度強磁性的な微粒子が適当な粒径および分布状態で存在するとき、大きな磁気抵抗が得られており^{5,8)}、積層数を増加させたとき、この粒径および分布が必ずしも最適の条件になっているとは言えず、MR 比は減少しているものと考えられ

Fig. 4 Stacking number (n) dependence of the resistivity (ρ), change in the resistivity ($\Delta\rho$) and MR ratio of the films.

る。すなわち、作製したパルス発生回路により薄膜の内部状態を変化させることができていると予想される。

Fig. 5 は Fig. 4 の各点における $\Delta\rho/\rho$ の磁界依存性および磁化曲線を示す。 $n=50$ においては、弱磁界でも MR 曲線が飽和しやすい傾向を示すが、MR 比が最大値を示した付近である $n=125$ では 1.67 MA/m 程度の磁界でも飽和しておらず、全体的に n の増加に伴い飽和しにくい傾向となっている。

また磁化曲線は $n=50$ において強磁性的であるが、 n の増加に伴い角型比が悪くなり飽和しにくく、 $\Delta\rho/\rho$ の磁界依存性とも対応している。

これらの結果は、強磁性層が薄くなることにより微粒子に近づき、比較的厚い層の強磁性状態からスーパーパラ的な強磁性微粒子部分が多い状態が作製されていることを示唆している。

一般に、スーパーパラ的な挙動を示す系は、希薄合金において見られるスピングラスとは異なり、熱擾乱している微粒子の磁化が低温においてその粒子の磁化容易方向に凍結され磁化の極大が見られる。この極大を示す温度はブロッキング温度 T_B として知られている^{9,10)}。すなわち比較的強磁性物質が多く含まれるような系において、 T_B 以上の温度ではスーパーパラ的であることを示しており、ピークが見られるということは微粒子になっていることが考えられる。またこの T_B は強磁性微粒子の粒径に対応すると考えられている^{9,10)}。

Fig. 6 はこのブロッキング温度 T_B を積層数 n に対し示したものである。 n の増加に対し、 T_B は減少する傾向を示すことから、強磁性微粒子の粒径がより微細になっていることが考えられる。

また挿入図は、磁界 $H=7.96$ kA/m で測定したゼロ磁場冷却 (ZFC) および磁場中冷却 (FC) 磁化の温度依存性を、 $n=100$ および 200 の膜について示したものであり、 $n=200$ ではより低温側にピークが見られている。図には示していないが、 $n=50$ の膜は測定温度範囲においてピークが見られない。これは厚い強磁性層が形成され、 T_B は 300 K 以上に存在することが予想される。更に、 n が 125 以上の膜において室温付近は T_B よりも高温であることから、室温付近ではス

Fig. 5 Magnetic field dependence of the $\Delta\rho/\rho$ and magnetization curves of the films.

Fig. 6 Stacking number dependence of the blocking temperature (T_B) of the films. Inset shows the temperature dependence of the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization at 7.96 kA/m for the films of $n=100$ and 200.

ーパラーパラ的であることが言え、Fig. 5 の磁化曲線とも一致した傾向を示す。

5. 結 論

マイコンを用いたパルス発生回路の作製により、0.1 ms までの短い時間間隔の制御が可能となった。この装置を用い

たパルス電析により Co/Cu 多層膜の平均層厚が原子オーダー (0.1~0.4 nm 程度) で制御された膜の作製が可能であった。膜全体の組成一定のもとで層厚を原子オーダーで極端に薄く制御した膜において、MR 比は極大を示しその極大値は $n=110$ において 9.5% を示した。平均層厚が薄い膜において、磁化の温度依存性はスーパーパラ的な挙動を示し、比較的微細に混合した微粒子状態の膜の作製が可能であった。

文 献

- 1) S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett., **66**(1991), 2152-2155.
- 2) C. L. Chien, J. Q. Xiao and J. S. Jiang: J. Appl. Phys., **73**(1993), 5309-5314.
- 3) K. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka and H. Fujimori: Thin Solid Films, **275**(1996), 106-110.
- 4) M. Alper, K. Attenborough, R. Hart, S. J. Lane, D. S. Lashmore, C. Youness and W. Schwarzacher: Appl. Phys. Lett., **63**(1993), 2144-2146.
- 5) Y. Ueda and M. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), L1403-L1405.
- 6) Y. Ueda, N. Hataya and H. Zaman: J. Magn. Magn. Matt., **156**(1996), 350-352.
- 7) S. Kainuma, S. Ishikura and K. Hisatake: J. Magn. Soc. Jpn., **21**(1997), 557-560.
- 8) Y. Ueda and S. Ikeda: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 384-388.
- 9) G. T. Rado and H. Suhl: *Magnetism III*, Academic press, New York, (1963), pp. 271-298.
- 10) T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane and S. Chikazawa: J. Phys. Soc. Jpn., **62**(1993), 2583-2586.