微細加工基板上の磁性膜の性質

小野 輝男, 新庄 輝也

京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

Magnetic Properties of Multilayers Prepared on Microstructured Substrates

Teruo Ono and Teruya Shinjo

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

Received July 14, 1995

SYNOPSIS

A new class of multilayers is fabricated on microstructured substrates. The Giant Magnetoresistance effect in a new geometry, CAP, (with current at an angle to the layer plane) was studied by using multilayers prepared on V-shaped groove structures with micron-scale. CAP-MR is larger than MR with current in the plane (CIP-MR). Moreover, MR value with current perpendicular to the plane (CPP-MR) is estimated by using observed CIP-MR and CAP-MR values. MR dependence in these geometries on temperature and spacer layer thickness was studied.

KEY WORDS

giant magnetoresistance, CPP-MR, metallic multilayer, microstructured substrate.

1 緒 言

磁性金属を含む金属人工格子は、垂直磁気異方性や巨大磁気抵抗効果などの新奇な物性を示すため、基礎と応用の両面から精力的に研究されてきた。垂直磁気異方性を示す人工格子は高密度記録媒体として、巨大磁気抵抗効果を示す人工格子は高感度の磁気ヘッドとしての応用が期待されている。

上述したような物性を示す人工格子は、これまで平滑な基板上に作成されてきた。(Fig.1(a))このような人工格子は成長方向に原子層単位で制御された人工周期構造を持ち、この原子層単位の構造が様々な興味ある人工格子特有の物性を引き出している。一方、微細加工された基板上に人工格子を作成することにより、人工格子に新たな構造を付加することができる。それゆえ、微細加工基板上の人工格子は従来の人工格子では得られない新しい物性を示すこ

とが期待される。

半導体分野で培われた微細加工技術を用いることで、ミクロン周期のV字形の溝をシリコン基板の表面に加工することができる。その概念図をFig.1(b)に示す。このような基板に垂直方向から蒸着することによりFig.1(c)のような形状の人工格子が得られる。基板に対して斜めから蒸着するとFig.1(d)の様な形状の人工格子が、基板に対してすれすれの方向から蒸着するとFig.1(e)のような人工格子の細線が得られる。我々は、このような特異な形状をした人工格子を利用し、磁性に対する形状異方性の効果や電気伝導性に関して研究している。今回は、Fig.1(c)の様な形状をした人工格子を用いた巨大磁気抵抗効果の研究について報告する。

巨大磁気抵抗効果は、1988年にFe/Cr人工格子で発見されて以来¹⁾、基礎的および応用的観点から精力的に研究さ

Fig.1 Schematic illustration of conventional multilayer (a), V-shaped substrate (b), multilayer which is prepared by depositing in a direction normal to the initial substrate plane (c), in a tilted direction (d), and in a glancing angle direction (e). Depositing direction are indicated by arrows.

れてきた。通常は、Fig.1(a)に示した形状の人工格子を用いて、人工格子膜面内に電流を流して磁気抵抗効果の測定を行う。このような測定の配置をCIP(current in the plane)配置と呼んでいる。一方、人工格子膜面に垂直な電流による磁気抵抗測定は、CPP(current perpendicular to the plane)配置と呼ばれる。CPP-MRはCIP-MRより大きくなることが理論的に示され²⁾、その検証が待たれた。しかし、

Fig.2 Schematic illustrations of CPP-MR measuring methods.

人工格子の膜厚は数千オングストローム程度であり、膜面に垂直方向の抵抗は著しく小さくなってしまい測定は困難を極める。この微小な抵抗の測定に初めて成功したのはミシガン州立大学のグループである³⁾。彼らは、Fig.2(a)に示すように、Nbの超伝導端子を用いることで端子抵抗を減らし、微小な電圧降下をSQUID素子を用いることで測定した。結果は理論の予想どおりにCPP-MRがCIP-MRより大きいというものであった。しかし、超伝導端子を用いているために、測定は低温、低磁場に限られてしまう。

CPP-MRの室温までの温度変化は、オランダのフィリップスのグループによって測定された⁴⁾。彼らは、平面基板上に作成された人工格子を微細加工技術を用いてミクロンオーダーの断面積の柱上に加工することで、測定抵抗

をmΩオーダーにすることに成功した。(Fig.2(b))しかし、この加工には高度な技術と高価な装置が必要である。

最近、ベルギーのグループがメンブレンフィルターの小さな穴に電着法により作成した人工格子を用いてCPP-MR測定の報告をした⁵⁾。(Fig.2(c))この人工格子は、直径が数百オングストロームで長さが数ミクロンの紐上をしているので、形状的には最もCPP-MRの測定に向いていると言える。また、このような試料はナノスケールの人工格子細線とも言え、巨大磁気抵抗効果以外にも面白い物性を示す可能性が期待される。しかし、電着法を用いているため、利用できる物質の種類の制約、組成変調の不完全性、などの問題もある。我々は、Fig.1(c)のような形状の人工格子の巨大磁気抵抗効果を研究している⁶⁾。Fig.3に示すように、このような形状の試料では、微細加工された溝と平行な電流による磁気抵抗効果はCIP-MRと考えられる。一方、溝と垂直方向に流れる電流は人工格子膜面と一定の角度をなしている。我々はこの配置をCAP(current at an angle to the plane)配置と呼んでいる。このような膜面と一定角度を持つ電流による磁気抵抗効果の測定は、従来の平面基板上の試料では行うことができず、微細加工基板の上の人工格子特有の測定である。また、同一の試料でCIPとCAPという異なった配置での磁気抵抗効果の測定ができることも新しい点である。さらに、測定は簡便な4端子法で行うことができ、温度や磁場に対する制約もない。

Fig.3 Schematic illustration of the configuration between current and multilayer plane. Current direction is indicated by arrow.

2 実験方法

Si(100)基板上に異方性エッチングを用いてV字形の溝を微細加工する方法は既に確立されている⁷⁾。Si(100)基板上にSiO₂の熱酸化膜を1500Å程度成長させた後、レジストを塗布する。このレジストを電子露光により1μm間隔で0.1μmの幅を持つストライプ上にパターンニングする。SiO₂層をHF水溶液でエッチングすることにより、ストライプ状のSiO₂層ができる。これをマスクとしてKOH水溶液でSiをエッチングする。(100)面のエッチング速度は(111)面よりはるかに大きいので、(111)面を側面とする1μm間隔のV字溝ができる。このようにして作成した基板のSEM写真をPhoto.1に示す。

Photo.1 SEM image of V-grooved substrate prepared by anisotropic etching.

基板の形状をSEMで確認した後、基板に対して垂直の方向から蒸着して試料を作成する。基板は膜厚の分布を小さくするために20rpm程度で回転させる。今回作成した人工格子の組成は、Co(12Å)/Cu(XÅ)/NiFe(12Å)/Cu(XÅ) X=58, 116, 174, 232 Å であり、総膜厚は基板に垂直な方向に4μmで一定としている。総膜厚4μmはV字溝の幅1μmより十分大きいと考えられるので、伝導性の議論においてはFig.3の概念図に示される人工格子の上下の三角プリズム状の部分は無視できる。つまり、溝に垂直に流れる電流は人工格子膜面と54.7°の角度を持つと考えられる。このような試料で磁場を掃引していくと、CoとNiFeの保磁力の違いのために、Co層の磁化とNiFe層の磁化が反平行になる磁場領域が存在する。磁化が反平行配置をとる磁場領域で電気抵抗は大きくなる。このように保磁力の差を利用して磁化の反平行配置を作り出す非結合型の人工格子は、磁性層間相互作用によって反平行配置が実現されるFe/CrやCo/Cu人工格子に比べて、いくつかのメリットがある⁸⁾。まず、小さな印加磁場でかなり大きな磁気抵抗

変化率が得られるので、磁気ヘッドへの応用に向いている。また、層間相互作用を利用する結合型人工格子では、磁性層間に反強磁性的な相互作用が存在する限られた非磁性層の厚さでしか巨大磁気抵抗変化が得られないが、非結合型では、磁性層間相互作用が無視できる厚さであれば、必ず巨大磁気抵抗変化が得られる。このため、磁気抵抗変化率の非磁性層厚依存性が容易に研究できる。Fig.3に示すような試料では、溝と電流間の角度を ϕ とした場合、電気抵抗の ϕ 依存性も測定できる。 $\phi = 0^\circ$ がCIPに、 $\phi = 90^\circ$ がCAPに対応する。

試料の構造観察はSEMを用い、磁化測定はVSM、SQUIDを使用した。磁気抵抗の測定は4端子法で2Kから300Kの温度範囲で行った。磁化測定、磁気抵抗測定は、磁場を膜面ないで微細加工の溝と平行に印加して行った。

3 実験結果および考察

作成された試料のSEM写真をPhoto.2とPhoto.3に示す。Photo.2は試料上部の写真である。Photo.1の微細加工基板の写真と比べると、4ミクロンの人工格子を作成しても基板の形状が膜の表面まで保たれていることがわかる。Photo.3は試料断面の像である。膜の上下の三角プリズム状の部分は膜全体に比べてその割合は小さい。そのためCAP配置での伝導性に関してはこの部分を無視することにする。この研究で用いられた試料の室温での典型的な磁化曲線をFig.4に示す。試料の組成は、 $[\text{Co}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})/\text{NiFe}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})]*91$ である。この磁化曲線は階段状をしており、磁化の反平行配置が実現していることを示している。つまり、高磁場領域ではコバルトとパーマロイの磁化は平行配置をとり、磁化曲線が階段状を示すコバルトとパーマロイの保磁力間の磁場領域で、これらの磁化は反平行になっている。同じ試料の室温での磁気抵抗曲線をFig.5に示す。Fig.4でコバルトとパーマロイの磁化が反平

Fig.4 Magnetization curve at R.T. for the sample $[\text{Co}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})/\text{NiFe}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})]*91$. Magnetic field was applied parallel to the grooves in multilayer plane.

Fig.5 MR curve at R.T. for the sample $[\text{Co}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})/\text{NiFe}(12\text{\AA})/\text{Cu}(116\text{\AA})]*91$. Magnetic field was applied parallel to the grooves in multilayer plane.

Photo.2 SEM image of multilayer surface prepared on V-shaped substrate.

Photo.3 Cross sectional SEM image of multilayer prepared on V-shaped substrate.

Fig.6 MR dependence on Cu spacer thickness of CIP-MR, CAP-MR and estimated CPP-MR at 5K.

行になっていると考えられる磁場領域で電気抵抗は増大している。CAP-MRはCIP-MRに比べてかなり大きくなっている。このことはCAP配置の方が伝導電子がより多くの界面をよぎるためであると考えられる。

LevyらはCIPの伝導率 σ_{CIP} 、CAPの伝導率 σ_{CAP} 、CPPの伝導率 σ_{CPP} の関係式として次の式を導いた。

$$\sigma_{CAP} = \sigma_{CIP} \cos^2\theta + \sigma_{CPP} \sin^2\theta$$

ここで σ_{CIP} と σ_{CAP} は実験から求められる。したがって、この式を用いて σ_{CPP} が得られるので、CPP-MRの値を見積ることができる。

Fig.6に磁気抵抗変化率のCu層厚依存性を示す。測定温度は5Kである。磁気抵抗変化率の減衰はCIP-MRの方がCPP-MRよりはるかに早い。理論的には、CIP-MRが電子の平均自由行程により規定されるのに対し、CPP-MRはスピン拡散距離に支配されると言われている。低温では、スピン拡散距離は数ミクロンにもおよぶ。一方、平均自由行程は数百オングストローム程度と考えられる。実験された数百オングストロームの非磁性層厚の範囲で、CPP-MRはほとんど一定であるがCIP-MRは減衰していくという我々の実験結果は、このような考え方を支持している。このように厚い非磁性層に対しても反平行な磁化配置を得られるということが、非結合型人工格子の大きな利点である。

磁気抵抗変化率の ϕ 依存性をFig.7に示す。試料の組成は、 $[\text{Co}(12\text{\AA})/\text{Cu}(58\text{\AA})/\text{NiFe}(12\text{\AA})/\text{Cu}(58\text{\AA})]^*167$ であり、測定温度は5Kである。実線は理論式による計算結果であり、実験値をよく再現している。

Fig.7 MR dependence on the angle ϕ between current and groove at 5K. This configuration is illustrated in Fig.3. The solid line is the calculation result.

4 まとめ

微細加工基板上に非結合型人工格子を作成し、巨大磁気抵抗効果について研究した。微細加工基板上の人工格子を用いることにより、電流と人工格子膜面の関係から見て新しい配置での磁気抵抗効果(CAP-MR)の測定が可能となった。CAP-MRはCIP-MRより大きく、応用の面からも期待が持てる。測定されたCIP-MRとCAP-MRの値を用いてCPP-MRの値を見積ることが出来る。この方法は、これまで報告されたCPP-MRの測定法に比べて、試料作成と測定が容易であるという利点がある。微細加工基板状の人工格子は、新たな構造の付加された人工格子と見ることが出来、この特徴が生かされた新しい物性の発現が期待される。

謝辞

試料作成にあたって、山本英文氏、杉田康成氏に協力して頂きました。Prof. P.M. Levy, Dr. S. Zhang, 王生攻氏、細糸信好氏には有益な議論をして頂きました。

微細加工用のSi基板は、NECとHITACHIから頂きました。

文献

- 1) M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich and J.Chazelas: Phys.Rev.Lett.**61**(1988)2472.
- 2) S.Zhang and P.M.Levy: J.Appl.Phys.**69**(1991)4786.
- 3) W.P.Pratt,Jr., S.F.Lee, J.M.Slaughter, R.Loloe, et al.

P.A.Schroeder and J.Bass: Phys.Rev.Lett.**66**(1991)3060.

4) M.A.Gijs, S.K.J.Lenczowski and J.B.Giesberg:
Phys.Rev.Lett.**70**(1993)3343.

5) L.Piroux, J.M.George, J.F.Despres, C.Leroy,
E.Ferain, R.Legras, K.Ounadjela and A.Fert:
Appl.Phys.Lett.**65**(1994)2484.

6) T.Ono and T.Shinjo: J.Phys.Soc.Jpn.**64**(1995)363.

7) E.Bassous: IEEE Trans.ED**25**(1978)1178

8) T.Shinjo and H.Yamamoto:

J.Phys.Soc.Jpn.**59**(1990)3061.

巨大磁気抵抗効果の解説としては次の文献があげられる.

9) 長谷川秀夫: 日本応用物理学会誌, **15**(1991)806.

10) 井上順一郎, 前川禎道: 日本応用物理学会誌, **16**
(1992)623.

11) 新庄輝也: 応用物理, **61**(1992)1214.

12) 高梨弘毅, 藤森啓安: 固体物理, **28**(1993)637.

13) 猪俣浩一郎: 応用物理, **63**(1994)1198.