蒸着ならびにスパッタリング法で作製した Co/Cu 多層膜の 巨大磁気抵抗効果

Giant Magnetoresistance in Co/Cu Multilayers Prepared by Vacuum Evaporation
and Sputtering Methods

角田匡清・高橋 研*・宮崎照宣*

三菱マテリアル(株)セラミックス研究所, 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2270 (☎368)

*東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (☎980)

M. Tsunoda, M. Takahashi* and T. Miyazaki*

Ceramics Research Institute, Mitsubishi Materials Co., 2270 Yokoze, Chichibu, Saitama 368

*Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aza Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

Co/Cu multilayers were prepared on a glass substrate by both vacuum evaporation and sputtering methods. Pure Cu films were also prepared by the same methods. The surface morphology and resistivity were investigated in order to determine the influence of the preparation methods on the film structure. The MR ratio oscillates with the Cu layer thickness, d_{Cu} , in sputtered multilayers prepared at low Ar pressure (15 mTorr), whereas it increases monotonically with d_{Cu} in sputtered multilayers prepared at high Ar pressure (50 mTorr). On the other hand, the MR ratio oscillates with d_{Cu} only beyond 20 Å in evaporated multilayers prepared at a high deposition rate (2 Å/s). The MR ratio of the samples prepared at a low deposition rate (0.5 Å/s) almost disappears. The AFM investigation of the multilayers and Cu films indicates the existence of a rumpling of the layered structure, with a waving period of 100 Å ~ 500 Å. The fluctuation of the rumpling is large in multilayers evaporated at a low rate (0.5 Å/s) and small in multilayers sputtered at low pressure (15 mTorr). The difference in the MR ratio between the samples prepared by the two methods and in the different conditions is mainly due to the difference of the multilayer stacking structures.

Key words: Co/Cu multilayers, magnetoresistance, electron beam evaporation, sputtering method, AFM, surface morphology

1. はじめに

金属多層膜の巨大磁気抵抗 (GMR) 効果は, 1988 年の Fe/Cr 多層膜¹⁾での発見以来, 多くのグループによって種々の強磁性金属/非磁性金属の組み合わせの系で精力的に研究が行われている。GMR 効果は, 非磁性金属層で分離された上下に隣接する強磁性金属・合金層の磁化

が互いに反平行に配列した状態と, 外部磁場の印加によりすべての強磁性層の磁化が外部磁場方向に平行に配列した場合とで, 伝導電子の散乱が異なる現象と理解されている。隣接強磁性層の磁化を互いに反平行に配列させる機構としては, Fe/Cr などの多層膜での負の交換相互作用²⁾の存在と, Fe-Ni/Cu/Co³⁾ などの多層膜のように各磁性層の保磁力の違いによるものがあるが, いずれの場合においても隣接強磁性層の磁化の反平行配列が GMR 効果の主因であると考えられている⁴⁾。この GMR 効果は, 多層膜の作製方法, 作製条件に強く依存して変化する事が知られ, Co/Cu 系多層膜では, 大きな MR 比が報告されているのはスパッタ法^{5), 6)}, イオンビームスパッタ (IBS) 法⁷⁾によるものがほとんどであり, 真空蒸着法^{8), 9)}での試みに関する報告例は少ない。特に真空蒸着法では, 基板あるいはバッファ層の違いによって MR 比は非常に敏感に影響を受け, スパッタ法, IBS 法に比べて GMR 効果は作製条件の違いに強く依存する。一般に蒸着法では, 基板へ飛来し堆積する粒子の運動エネルギーがスパッタ法, IBS 法に比べて小さいことから, 蒸着法で作製された多層膜の微細構造が, これら下地の影響を受けやすいものと想像される。また GMR 効果の大きさは, 積層界面の原子レベルの乱れに影響されると考えられており¹⁰⁾, 実験的にはスパッタ法で Ar ガス圧を変えた場合に, 界面の平坦性と, GMR 効果に変化する事が報告されている^{11)~13)}。しかし, これらの報告では, 積層界面の乱れを, 主に X 線回折あるいは NMR によって広範囲での平均的な量として測定しており, 界面の乱れのスケールを含め, 実際の多層膜での積層界面の評価としては十分ではない。

本実験では, 1) これら成膜方法の違い, 2) それぞれの方法での種々の成膜条件, と GMR 効果との関係を調べ

るために、真空電子ビーム蒸着法とマグネトロンスパッタリング法の両方を用いて、Co/Cu 多層膜を作製し、特に積層界面の大きなスケールでの乱れ（積層された各層のうねり）に注目して研究を行った。また、成膜方法、成膜条件の違いが膜構造に及ぼす影響を明確にする目的で、Co/Cu 多層膜に先立ち、同じ成膜装置で Cu 単層膜を作製してその構造ならびに組織を調べた。

2. 実験方法

2.1 Cu 単層膜

電子ビーム蒸着法（以下蒸着法）と DC マグネトロンスパッタリング法（以下スパッタ法）を用いて、ガラス基板上に 50～2000Å の Cu 膜を作製した。基板加熱は行っていない。蒸着法では、到達真空度 1×10^{-7} Torr 以下、蒸着時の真空度は 5×10^{-7} Torr 以下とし、成膜速度（レート）を 0.5～10Å/s の範囲で変化させた。DC スパッタ法では、到達真空度 5×10^{-7} Torr 以下、Ar ガス圧を 5～50 m Torr の範囲で変化させ、成膜速度を 2.5Å/s とした。

作製した膜の表面を原子間力顕微鏡（AFM）を用い観察した。傾き補正を行った後に得られた AFM 像から、次式を用いて表面粗さ、 R_a を $S = (3000\text{Å})^2$ の範囲で算出した。

$$R_a = \frac{1}{S} \iint |z(x,y) - z_0| dx dy,$$

$$z_0 = \frac{1}{S} \iint z(x,y) dx dy$$

ここで、 S は算出に用いた範囲の面積、 $z(x,y)$ は位置 (x,y) での膜表面の高さ、 z_0 は算出に用いた範囲での膜表面の平均高さである。

膜の抵抗率を直流四端子法で室温にて測定し求めた。膜厚 2000Å の膜については X 線回折法で構造解析を行い、Scherrer の式を用いて結晶粒径 D を求めた。

2.2 Co/Cu 多層膜

蒸着法とスパッタ法を用いて、ガラス基板上に Co/Cu 多層膜を作製した。Co 層の厚さを 20Å、繰り返し回数を 20 回に固定し、Cu 層の厚さを 8～34Å の範囲で変化させた。バッファ層およびキャッピング層として 100Å の Cu 層を Co/Cu 多層膜の上下にそれぞれ形成した。基板加熱は行っていない。蒸着法では、到達真空度 1×10^{-7} Torr 以下、蒸着時の真空度を 1×10^{-6} Torr 以下にし、成膜速度（レート）は Co 層と Cu 層で共に、0.5Å/s と 2Å/s とした。スパッタ法では、到達真空度 5×10^{-7} Torr 以下、Ar ガス圧 15 mTorr と 50 mTorr で各々成膜を行った。Co 層は RF スパッタ法により約

2.5Å/s、Cu 層は DC スパッタ法により約 3Å/s の条件下で形成した。

作製された多層膜の表面の性状を AFM で観察し、Cu 単層膜の場合と同様に表面粗さ R_a を算出した。多層膜の構造は X 線回折法で、磁化曲線は VSM で、磁気抵抗効果は直流四端子法にて、膜面内で電流と平行方向に最大印加磁場 20 kOe まで、それぞれ計測し、評価した。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Cu 単層膜

Fig. 1 にそれぞれの成膜法で作製された Cu 単層膜表面の AFM 像の例を示す。膜表面では 100～500Å の周期の凹凸が観察される。膜厚 100～2000Å の範囲で膜厚の増大に伴って、いずれの成膜法の場合も、凹凸の高さが増加する傾向が見られたが、その数密度は大きく変化しない。成膜方法、成膜条件の違いによる膜表面の性状の違いは明瞭で、Fig. 1 において、低ガス圧スパッタ膜（15 m Torr）の表面が比較的平坦であるのに対して、低レート蒸着膜（0.5Å/s）の表面の凹凸は高く、荒れた膜表面になっている事が見られる。Fig. 2 にこれら AFM 像から算出した Cu 膜の表面粗さ R_a の膜厚依存性

Fig. 1 Typical AFM images of the surfaces of 1000Å-thick Cu films prepared under different conditions.

Fig. 2 Surface roughness, R_a , as a function of the thickness of Cu films prepared under different conditions; evaporation rates: 0.5 Å/s ($\diamond$), 2 Å/s ($\triangle$) and 10 Å/s ($\square$); sputtering at 5 mTorr ($\blacktriangle$), 15 mTorr ($\bullet$) and 50 mTorr ($\blacktriangledown$).

を示す。 0.5 Å/s で作製した蒸着膜では膜厚 $500 \sim 1000 \text{ Å}$ の範囲で R_a が極大を示す。これに対して、他の条件下で作製された場合は、 R_a は膜厚の増加に対してほぼ単調に増加する。膜厚 100 Å 以上では成膜方法、条件による R_a の差は明瞭となり、低ガス圧スパッタ膜 ($5 \sim 15 \text{ mTorr}$) → 高レート蒸着膜 ($2 \sim 10 \text{ Å/s}$) → 高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr) → 低レート蒸着膜 (0.5 Å/s) の順に R_a の値が大きくなり、表面の平坦性が劣化することが分かる。蒸着法の成膜速度の違いによる R_a の差は、一般に知られるように、成膜速度が速い場合には膜成長初期での島の数密度が大きく、成膜速度が遅い場合にはそれが小さいために、高レート蒸着膜の方が他の条件下で成膜された膜の表面に比べて平坦な表面になったものと考えられる。また、スパッタ法におけるガス圧の違いに伴う R_a の差は、斜影効果が主要原因と考えられる。すなわち、高いガス圧下でのスパッタの場合は、低ガス圧スパッタの場合に比べてガス分子によって散乱されるスパッタ粒子が多くなり、基板に対して斜めに入射する粒子の割合が大きくなる。その結果、膜成長初期の島の影になる部分に入射する粒子の割合が減り、島の高い部分がより成長しやすくなり柱状構造ができるものと考えられている。このため、高ガス圧スパッタ膜では、低ガス圧スパッタ膜より膜表面の平坦性が劣化したものと考えられる。 100 Å 以下の膜厚では各成膜法、条件下で、本実験の精度内では R_a の絶対値に差異は認められない。しかしながら、上記の定性的な解釈の延長として、膜表面の平坦性は、膜厚 100 Å 以下の場合も 100 Å 以上の膜厚の場合と同様の傾向にあるものと推定される。

Fig. 3 にそれぞれの方法で作製した Cu 膜の抵抗率の

Fig. 3 Resistivity as a function of the thickness of Cu films prepared under different conditions; evaporation rates: 0.5 Å/s ($\diamond$), 2 Å/s ($\triangle$) and 10 Å/s ($\square$); sputtering at 5 mTorr ($\blacktriangle$), 15 mTorr ($\bullet$) and 50 mTorr ($\blacktriangledown$).

膜厚依存性を示す。高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr) では膜厚の増加に伴い膜厚 200 Å までは抵抗率は減少し、極小値をとった後に膜厚 200 Å 以上では抵抗率は逆に上昇する傾向が見られる。これは膜厚が増加すると、前述の斜影効果により膜中に成長するコラム間にピンホールなどの構造の欠陥が残存しやすくなることに対応して抵抗率が增大するものと考えられる。これに対し、低ガス圧スパッタ膜 ($5 \sim 15 \text{ mTorr}$) と蒸着膜 ($0.5 \sim 10 \text{ Å/s}$) の抵抗率は膜厚の増加と共に単調に減少して徐々にバルク Cu の値に近づき、しかも蒸着膜においては、レートの違いによる抵抗率の差は認められない。Fig. 2 に見られた低レート蒸着膜と高レート蒸着膜の表面粗さの違いは、抵抗率に反映されていない。X 線回折の結果からは、膜厚 2000 Å の Cu 膜の結晶粒径は、蒸着膜では成膜速度によらず $D=130 \text{ Å}$ 、低ガス圧スパッタ膜では $D=240 \sim 280 \text{ Å}$ であった。したがって、Fig. 3 に見られる成膜方法、成膜条件の違いによる Cu 単層膜の抵抗率の差は、結晶粒界による散乱が主であり、Fig. 2 に見られた $100 \sim 500 \text{ Å}$ の周期の膜表面の凹凸による散乱の項は小さいものと考えられる。

3.2 Co/Cu 多層膜

小角 X 線回折の結果から、低ガス圧スパッタ膜 (15 mTorr) と高レート蒸着膜 (2 Å/s) では人工周期の存在に基づく 1 次の回折線のみが認められた。これに対し、高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr) と低レート蒸着膜 (0.5 Å/s) では、少数の試料を除いて人工周期は観測されず、

これらの膜では積層構造が乱れていることが示唆される。広角 X 線回折の結果からは、すべての膜で fcc-Co (111) 面と fcc-Cu(111) 面との中間の面間隔を示す弱い回折線のみが観測され、成膜方法および成膜条件の違いによる結晶粒配向の違いは認められなかった。

Fig. 4 にはそれぞれの方法および条件下で作製した多層膜の MR 比 ($=\Delta\rho/\rho_s$; ただし、 ρ_s は印加磁場 20 kOe での抵抗率、 $\Delta\rho$ は抵抗率の最大値と ρ_s との差) の Cu 層厚依存性を示す。低ガス圧スパッタ膜 (15 mTorr) では、MR 比は Cu 層厚に対して明瞭に振動的に変化する。これに対して、高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr) で

Fig. 4 MR ratio as a function of the Cu layer thickness for glass/Cu 100Å/(Cu t_{Cu} /Co 20Å)₂₀/Cu 100Å multilayers prepared under different conditions.

は MR 比は Cu 層厚に対して振動的な変化は示さず、低ガス圧スパッタ膜の MR 比の振動の極小値を結ぶ包絡線をたどる様に Cu 層厚の増加に対して単調に増加した。

一方蒸着法では、高レート蒸着膜 (2Å/s) の場合 Cu 層厚 20Å 以上で MR 比は振動的に変化するものの、低レート蒸着膜 (0.5Å/s) では全体的に小さい MR 比を示し、Cu 層厚に対してほぼ一定となった。以上により Cu 層厚 8~34Å の範囲では MR 比は、低ガス圧スパッタ膜→高レート蒸着膜→高ガス圧スパッタ膜→低レート蒸着膜の順に小さくなる傾向があることがわかった。

低ガス圧スパッタ膜と高レート蒸着膜の場合について、Cu 層厚 20~25Å 付近に見られる第 2 ピーク位置における MR 比の印加磁場に対する変化 (磁気抵抗曲線) と対応する磁化曲線を Fig. 5 に示す。高レート蒸着膜 (Fig. 5(b)) では磁化曲線にくびれが見られ、磁気抵抗曲線の履歴が大きくなっている事がみられる。これと同様の傾向は、Fe-Ni/Cu/Co³⁾ などの多層膜の場合に観測されており、この事は高レート蒸着膜の MR 比は、積層されたそれぞれの Co 層の保磁力がわずかず異なることによって支配されているものと考えられる。一方、低ガス圧スパッタ膜では、高レート蒸着膜にみられた磁化曲線のくびれはみられず、磁気抵抗曲線の履歴も小さい (Fig. 5(a)). これは、各 Co 層の保磁力差による磁化の反平行配列よりも、むしろ隣接 Co 層間に働く負の交換相互作用に起因して反平行配列が生じているものと考えら

Fig. 5 MH-loop and MR-curve of glass/Cu 100Å/(Cu t_{Cu} /Co 20Å)₂₀/Cu 100Å multilayers prepared by different methods. (a) sputtering (15 m Torr), t_{Cu} = 21Å and (b) evaporation (2Å/s), t_{Cu} = 24Å.

Fig. 6 Resistivity measured at 20 kOe as a function of the Cu layer thickness for glass/Cu 100 Å/(Cu t_{Cu} /Co 20 Å)₂₀/Cu 100 Å multilayers prepared under different conditions.

れる。

Fig. 6 にはそれぞれの方法および条件下で作製した多層膜の飽和抵抗率 ρ_s の Cu 厚依存性を示す。低ガス圧スパッタ膜 (15 mTorr) と蒸着膜 (0.5~2 Å/s) では、 ρ_s はいずれも Cu 層厚の増加に対してほぼ直線的に減少し、作製方法による差異は認められない。これに対して高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr) の場合は、本実験のすべての Cu 層厚の範囲で他の方法で作製した膜よりも大きな ρ_s を示し、Cu 層厚に依存せずほぼ一定値をとる。これは、高ガス圧スパッタ膜では、Fig. 3 に示した Cu 単層膜の場合と同様に膜中にピンホール等の欠陥が存在するためと考えられる。Fig. 4, 6 の結果を考え合わせると、成膜方法、成膜条件の違いによる MR 比と ρ_s との相関は認められないことが分かる。

Fig. 7 にそれぞれの成膜法および条件下で作製した Co/Cu 多層膜の典型的な AFM 像を示す。Cu 単層膜の場合と同様、膜表面には 100~500 Å の周期の凹凸が認められる。これらの AFM 像から算出した Co/Cu 多層膜の表面粗さ R_a の Cu 厚依存性を Fig. 8 に示す。各測定点のばらつきは大きいですが、全体的な傾向として、いずれの作製法および作製条件でも R_a はほぼ一定値を示し、Cu 単層膜の場合と同様に、低ガス圧スパッタ膜 (15 mTorr)→高レート蒸着膜 (2 Å/s)→高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr)→低レート蒸着膜 (0.5 Å/s) の順に R_a の値が大きくなり、多層膜表面の平坦性が低下することが分かる。多層膜表面の R_a の値は、膜の内部の積層各層のうねり (平坦性の低さ) を反映していると推定されることから、Fig. 4 の結果と合わせて考えれば、100~500 Å 程度の周期の積層構造のうねりの大小が、MR 比の値の大小と関連しているものと考えられる。これは以下のように

Fig. 7 Typical AFM images of the surfaces of multilayers prepared under different conditions.

Fig. 8 Surface roughness, R_a , as a function of the Cu layer thickness for glass/Cu 100 Å/(Cu t_{Cu} /Co 20 Å)₂₀/Cu 100 Å multilayers prepared under different conditions.

に説明される。低ガス圧スパッタ膜の様な平坦な積層構造では隣接磁性層間の負の交換相互作用の機構により GMR 効果が生じている。この場合隣接磁性層間の相互作用は、Cu 層厚により正 (平行配列) と負 (反平行配列) との間を振動的に変化する。これに対し、高レート蒸着膜および高ガス圧スパッタ膜の様な積層構造にうねりが

生じると、磁性層を分離している Cu 層の厚さが不均一となり、そのため隣接磁性層間の正、負の相互作用が平均化して弱まり、各磁性層の保磁力差の機構による GMR 効果が支配的となる。さらに低レート蒸着膜のように、積層のうねりが大きくなると磁性層と磁性層とが磁氣的に短絡を起こして、隣接磁性層の磁化の反平行配列が生じないため、GMR 効果が消失するものと考えられる。高レート蒸着膜 ($2\text{\AA}/\text{s}$) で、MR 値の振動の第 1 ピークだけが消失した理由は、第 2 ピークに較べて Cu 層厚が薄いために第 1 ピーク位置では磁性層と磁性層とが繋がり、磁化の反平行状態が実現されないためと考えられる。

4. ま と め

蒸着ならびにスパッタリング法で作製条件を変えて Co/Cu 多層膜を作製し、GMR 効果と積層構造の平坦性との関係を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

①MR 比は、低ガス圧スパッタ膜 (15 mTorr)→高レート蒸着膜 ($2\text{\AA}/\text{s}$)→高ガス圧スパッタ膜 (50 mTorr)→低レート蒸着膜 ($0.5\text{\AA}/\text{s}$) の順に小さくなる。

②これらの多層膜では、MR 比の大きさと結晶粒配向、MR 比の大きさと ρ_s の値との間に相関は認められない。

③これら多層膜には、 $100\sim 500\text{\AA}$ の周期で積層構造のうねりが存在し、MR 比の小さいものほど積層のうねりが大きい。

以上より、Co/Cu 多層膜の GMR 効果は作製法、および条件に本質的にはよらず、その積層構造を平坦にす

ることが MR 比を大きくするための必要条件であると考えられる。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguter Van Dan, F. Pertorff, P. Eitienne, G. Greutet, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 2) P. Grunberg, R. Schreider, Y. Pang, M. B. Brodsky and H. Sowers: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2442 (1986).
- 3) T. Shinjo, H. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3061 (1991).
- 4) 例えば山本英文, 新庄輝也: 日本応用磁気学会誌, **15**, 813 (1991).
- 5) D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, Jr and R. Laloe: *J. Magn. Magn. Mat.*, **94**, L1 (1991).
- 6) S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2152 (1991).
- 7) Y. Saito and K. Inomata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1733 (1991).
- 8) D. Greig, M. J. Hall, C. Hammond, B. J. Hickey, H. P. Ho, M. A. Howson, M. J. Walker, N. Wiser and D. G. Wright: *J. Magn. Magn. Mat.*, **110**, L239 (1992).
- 9) S. S. P. Parkin, R. F. Marks, R. F. C. Farrow, G. R. Harp, Q. H. Lam and R. J. Savoy: *Phys. Rev. B*, **46**, 9262 (1992).
- 10) H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa: *Phys. Rev. B*, **47**, 5809 (1993).
- 11) E. E. Fullerton, D. M. Kelly, J. Guimpel and I. K. Schuller: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 859 (1992).
- 12) R. J. Highmore, W. C. Shih, R. E. Somekh and J. E. Evetts: *J. Magn. Magn. Mat.*, **116**, 249 (1992).
- 13) N. M. Rensing, A. P. Payne and B. M. Clemens: *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, 436 (1993).

1993 年 5 月 13 日受理, 1993 年 7 月 7 日採録