Ni-Fe/25 at%Ni-Mn 膜の交換結合に及ぼす界面ガス吸着の影響

Effect of Gas Adsorption onto the Interface on the Exchange-Coupling Field of
Ni-Fe/25 at%Ni-Mn Film

采山和弘・角田匡清*・甲野藤 真*・高橋 研*

シャープ(株)精密技術開発センター, 天理市樺本町 2613-1 (☎632)

*東北大学工学部電子工学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (☎980-77)

K. Uneyama, M. Tsunoda,* M. Konoto,* and M. Takahashi*

Precision Technology Development Center, Sharp Corporation, 2613-1 Ichinomoto-cho, Tenri, Nara 632

*Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

The effect of gas adsorption onto the interface on the exchange-coupling field of Ni-Fe/25 at%Ni-Mn film was investigated. Ni-Fe/25 at%Ni-Mn/Ni-Fe trilayer films were prepared on an Si(100) substrate by a facing-targets sputtering method. The lower interface of trilayer films was exposed for 1 hour in various atmospheres controlled by introducing air or N₂ through a variable leak valve. The strength of the exchange coupling, J_k , decreased rapidly when the air pressure during exposure exceeded 1×10^{-7} Torr. From the temperature dependence of J_k and cross-sectional TEM observation, it was found that γ -Ni-Mn became easy to separate into α -Mn + θ -NiMn with increasing air pressure, leading to the decrease in J_k at R.T. This structural change in Ni-Mn layer was considered to be caused by the H₂O/O₂ gas adsorption or partial oxidation on the lower Ni-Fe surface, preventing epitaxial growth of γ -Ni-Mn grain on it.

Key words: exposure, exchange coupling, 25 at%Ni-Mn, Ni-Fe, gas adsorption, oxidation

1. はじめに

強磁性膜と反強磁性膜の積層膜において観察される一方向異方性¹⁾は, MR ヘッドにおけるバルクハウゼンノイズの抑制のための磁区制御²⁾, あるいはスピンバルブ型 GMR 膜の強磁性層の磁化の固定³⁾に利用されている. この一方向異方性は, 強磁性層と反強磁性層の界面に働く交換結合を, その起源としていることから, ガス吸着, 酸化, 面粗度などの界面の状態による影響を強く受けると考えられる. したがって, 強磁性/反強磁性積層膜において, 一方向異方性を安定に導出し, 応用を図るためには, このような界面の状態が交換結合に及ぼす影響について十分に把握しておくことが重要である. 特に異種金属界面のガス吸着, あるいは酸化の影響は重要である. MR 素子の構造によっては, プロセス上, 強磁性/反強磁性積層膜を連続的に形成できない場合がある他, 強磁性/反強磁性積層膜を真空を破らずに連続して成膜する場合においても, 成膜雰囲気の変化により, 容易に金属界面が汚染されてしまうことも考えられる. これまでに, Ni-Fe/Fe-Mn 界面を空気中に暴露することにより, 磁性層上に酸化膜を形成させ, その酸化膜が, γ -(Fe-Mn) のエピタキシャル成長と, その界面に働く交換結合に及ぼす影響について検討した例が報告⁴⁾されている. しかしながら,

連続成膜時の, 成膜雰囲気に残留している微量なガスの影響については, まず成膜チャンバー自体に残留する不純物を極力低減させ, 清浄成膜雰囲気を準備する必要があるため, これまでに薄膜磁気記録媒体の場合の検討例⁵⁾がわずかに報告されているだけである.

本報告では, 強磁性層に Ni-Fe, 反強磁性層に 25 at%Ni-Mn を用いた交換結合膜⁶⁾において, その界面を種々の雰囲気暴露することにより, 微量な残留ガスが一方向異方性に及ぼす影響, およびそのメカニズムについて検討を行った.

2. 実験方法

試料作製には, ロードロック室を装備した対向ターゲット式 DC スパッタリング法を用い, RCA 法⁷⁾によるウェット洗浄を施した Si(100) 単結晶基板上に Ni-Fe/Ni-Mn/Ni-Fe の構造をもつ 3 層膜を作製した. ターゲットには, 78.5 wt%Ni-Fe, 25 at%Ni-Mn を用いた. 基板温度は室温とし, 成膜時の基板表面には面内方向に約 30 Oe の漏れ磁界が存在していた. 成膜時の Ar ガス圧は 1 mTorr, 堆積速度は約 3 Å/s で一定とし, スパッタリング時間により膜厚を制御した. また, 成膜に先立つ基板表面, および後述する暴露後の Ni-Fe 表面のクリーニングは, 成膜室において, Ar ガス圧を 3 mTorr とし, RF スパッタ法によるドライエッチングにより行った. エッチングレートは, Si で 10 Å/min, Ni-Fe で 17 Å/min であった. 放電時間を変えることによりエッチング量を制御した.

2×10^{-9} Torr 以下に排気された成膜室で, まず基板表面を約 3 Å の深さまでドライエッチングした後, 下層の Ni-Fe 層 (200 Å) を成膜した. 次に試料をいったん, あらかじめ所定の真空度に調節したロードロック室に移動し, Ni-Fe 表面を 1 時間暴露した. 暴露雰囲気は, ロードロック室を到達真空度 (2×10^{-8} Torr) まで排気した後, 平均 23°C 37% RH の大気, あるいはウルトラクリーン窒素ガス⁸⁾ (以下, UC-N₂ と称す) をマイクロフローバルブにより微量リークすることにより, 所定の真空度に調節した. 暴露後, 再び試料を成膜室に移動し, Ni-Mn (200 Å), Ni-Fe (300 Å) を連続して積層した. 上層, 下層の Ni-Fe 層の膜厚比を 3:2 としたのは, 磁化曲線上における各層の挙動を区別するためである.

試料の構造解析には, X 線ディフラクトメーター (Co-K α), および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた. 磁化測定には, 振動試

料型磁力計 (VSM) と SQUID 磁束計 (Quantum Design 社製 MPMS-5) を用いた。一方向異方性定数 J_k は、磁化曲線より求めた各 Ni-Fe 層の飽和磁化 M_s 、磁化曲線のシフト量 H_{ex} 、および膜厚 d を用いて次式により算出した⁶⁾。

$$J_k = M_s \cdot H_{ex} \cdot d$$

今回作製した積層膜でみられた一方向異方性は、すべて成膜時の漏れ磁界の方向に一致していた。暴露雰囲気中の残留ガス成分の測定には、四重極質量分析計 (QMS) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 一方向異方性の暴露雰囲気依存性

Fig. 1 に、下層、および上層界面における、 J_k の暴露雰囲気依存性を示す。測定は室温で行った。比較のため、連続積層膜の J_k も併せて示す。大気をリークした雰囲気中に暴露した場合、下層界面における J_k は 1×10^{-7} Torr 以下の暴露雰囲気中では、連続積層膜とほぼ同じ 0.06 erg/cm^2 の値を維持するが、 1×10^{-7} Torr より高圧側で急激に減少し、 2×10^{-7} Torr で 0 になる。ここで、暴露を行っていない上層界面における J_k も同様に 1×10^{-7} Torr 以上で急激に減少し消失することから、下層界面における暴露の影響が、上層界面まで及んでいることがわかる。一方、UC-N₂ をリークした雰囲気中に暴露した場合の J_k は、上層、下層界面とも連続積層膜と比較して若干の低下がみられる程度で、暴露真空度に対してほぼ一定であることがわかる。このことから、窒素ガスが、強磁性/反強磁性界面に及ぼす影響は小さいと考えられる。

3.2 界面暴露した積層膜の一方向異方性の温度依存性

Fig. 2 に前項で示した積層膜のうち、連続積層膜、および下層界面をそれぞれ、 1.5×10^{-7} Torr、 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の J_k の温度依存性を示す。室温より高温側の温度依存性は、 1×10^{-5} Torr 以下の真空中で、as-depo の積層膜を加熱し、昇温過程の各温度で磁化曲線を測定して J_k を求めた。また室温より低温側の温度変化は、as-depo の積層膜を 1 kOe の磁界を成膜時の漏れ磁界の方向に印加しながら 10 K まで冷却し、冷却過程の各温度で磁化曲線を測定し J_k を求めた。まず、下層界面について見る。連続積層膜につ

いてみると、 J_k は約 450 K で消失し、バルクの γ -25 at%Ni-Mn のネール点とほぼ一致する。一方、低温になるに従い、 J_k は徐々に増加し、50 K において 0.13 erg/cm^2 を示す。さらに低温になると、増加の割合が大きくなり、10 K で 0.16 erg/cm^2 を示す。50 K 以下での J_k の増加は α -Mn 相 (ネール点 95 K) の寄与であり、50 K からブロッキング温度までの範囲での J_k の変化は、 γ -Ni-Mn 相の寄与である⁹⁾。次に 1.5×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜については、 J_k は約 350 K で消失し、下層界面全体としてのブロッキング温度は、連続積層膜より低くなっていることがわかる。温度の低下に伴い、 J_k は徐々に増加し、50 K で 0.05 erg/cm^2 を示した後、50 K 以下で急激に増加し、 0.27 erg/cm^2 を示した。下層界面全体としてのブロッキング温度は、それぞれブロッキング温度が異なる局所的な交換結合の分布のうち、最も高い局所ブロッキング温度により決定される¹⁰⁾。また、局所ブロッキング温度の低下は、 γ -Ni-Mn の結晶粒径の低下による熱擾乱¹¹⁾により引き起こされる⁹⁾。このことから、 1.5×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の場合、連続積層膜に比べて、下層界面の γ -Ni-Mn の結晶粒径が小さくなり、粒径の大きな (局所ブロッキング温度が室温を越えるような) γ -Ni-Mn 結晶粒がほとんど形成されていないと考えられる。一方、 J_k の大きさについてみると、50 K での J_k の値は連続積層膜のその半分以下であり、さらに α -Mn の寄与と考えられる 50 K 以下での J_k の急激な増大は、連続積層膜のそれよりも大きい。このことから、 1.5×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の下層界面には、粒径の小さい γ -Ni-Mn 結晶粒に混在して、連続積層膜に比べて多量の α -Mn 相が形成されていると考えられる。さらに、 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜については、下層界面全体のブロッキング温度は、75 K 程度となり、それ以下の温度での J_k の増加が、 α -Mn の寄与によると考えられることから、下層界面には γ -Ni-Mn 相がほとんど存在していないと考えられる。

次に上層界面について見る。まず、連続積層膜では、ブロッキング温度は 450 K であり、 γ -Ni-Mn 相の存在を示す。温度低

Fig. 1 Changes in J_k as a function of the gas pressure. Si(100)/Ni-Fe/Ni-Mn/Ni-Fe trilayer films were fabricated with and without exposure of the lower interface in various atmospheres.

Fig. 2 Temperature dependence of J_k for trilayer films exposed in various atmospheres.

下に伴い、徐々に J_k は増加するが、下層界面と傾向が異なる。これは、積層順序の違いと、界面付近の γ -Ni-Mn 結晶粒の粒径の分布の違いによる⁹⁾。一方、 1.5×10^{-7} Torr、および 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気中に暴露した積層膜の場合、ブロッキング温度は 75 K で、 γ -Ni-Mn 相は存在せず、 α -Mn 相のみが存在していると考えられる。

3.3 界面暴露による積層膜の微細構造の変化

Fig. 3 に、種々の雰囲気中に下層界面を暴露した積層膜の X 線回折プロファイルを示す。連続積層膜、および UC-N₂ リーク雰囲気に暴露した場合、Ni-Fe(111) 面、および γ -Ni-Mn(111) 面からの回折線⁶⁾がみられるのに対し、大気リーク雰囲気に暴露した場合、 γ -Ni-Mn(111) 面からの回折線の強度は、圧力の増大に伴い、弱くなり、 2×10^{-7} Torr より高圧側の積層膜では、この回折線が認められなくなる。このような変化は、Fig. 1 に示した J_k の変化、および前項で推定した暴露による、 γ -Ni-Mn 相の減少と良く対応していることがわかる。

Fig. 4 に連続積層膜、および 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の断面 TEM 像（明視野像）を示す。連続積層膜の場合、下層 Ni-Fe から上層 Ni-Fe にかけて結晶が柱状に成長しているのに対して、 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の場合、Ni-Mn 層が均質な灰色のコントラストをもつ層になっていることがわかる。Fig. 5 に、それぞれの Ni-Mn 層の中心付近からの極微小領域電子回折（ナノビームディフラクション）による回折パターンを示す。連続積層膜の場合は、 γ -Ni-Mn 結晶粒からの回折と同定されるスポットが得られているのに対して、 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した積層膜の場合、いくつかの弱い回折リングが認められ、明視野像の灰色の領域が微結晶から成っていることがわかる。ディフラクションパターンから算出される面間隔、および Ni-Mn 二元合金平衡状態図¹²⁾を考え合わせると、Ni-Mn 層は、 α -Mn + θ -NiMn の 2 相の微結晶から成っていると考えられる。以上の結果は、前項における J_k の温度変化の結果に良く一致している。

Fig. 3 XRD profiles for trilayer films whose lower interfaces were exposed in various atmospheres.

3.4 界面吸着ガスと反強磁性層の結晶成長

界面に影響を与えるガス種を特定するために、QMS を用いて、大気を導入した雰囲気中の残留ガス成分の測定を行った¹³⁾。その結果、大気をリークしていくに伴って、窒素と酸素の分圧が主に増加し、水と水素の分圧は、ロードロック室の到達真空度における分圧に比較して、ほとんど増加しないことがわかった。Fig. 1 において、 J_k が急激に減少し始めた 1×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気では、支配的な残留ガスは窒素であり、ついで水、および酸素が同程度の分圧で含まれていることがわかった。Fig. 1 の結果に従って、窒素が界面に及ぼす影響はほとんどないため、水と酸素のどちらか、あるいはその両方が、これまで述べてきた積層膜の交換結合と微細構造に影響すると考えられる。しかしながら今回の結果からだけでは、水と酸素の影響を分離することはできなかった。

次に、界面にどの程度の吸着ガス、あるいは酸化物が存在するかを調べるために、下層 Ni-Fe 表面を 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した後、所定の深さまでドライエッチングを施し、その後で Ni-Mn 層と Ni-Fe 層を積層して試料を作製した。Fig. 6 に、界面のドライエッチング量に対する J_k の変化を示す。図より、界面をわずか 3 Å 程度エッチングしただけで、 J_k がほぼ回復することがわかる。このことから、界面暴露によるガス吸着、あるいは酸化は、下層 Ni-Fe のごく表面で起こっていることがわかる。

以上の結果から、界面を暴露した場合の Ni-Mn 層の結晶成長過程について考える。まず、連続積層膜の場合、Ni-Mn 層は下地となる Ni-Fe 層上にエピタキシャルに成長して γ -Ni-Mn

Fig. 4 Cross-sectional TEM bright-field images of Si (100)/Ni-Fe 200Å/Ni-Mn 200Å/Ni-Fe 300Å trilayer films (a) without exposure and (b) exposed in a 2×10^{-7} Torr air-leaked atmosphere.

Fig. 5 Nano-beam-diffraction patterns from the Ni-Mn layer (a) without exposure and (b) exposed in a 2×10^{-7} Torr air-leaked atmosphere.

Fig. 6 Changes in J_k as a function of the dry-etching depth. The lower interfaces of trilayer films, exposed in a 2×10^{-7} Torr air-leaked atmosphere, were etched with RF plasma.

結晶粒が形成され、層厚 200 Å の最上層まで γ -Ni-Mn 相が成長する。これに対して、 1.5×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気暴露した場合、下地となる下層 Ni-Fe 表面に、 H_2O あるいは O_2 ガスが吸着し、清浄な Ni-Fe 表面を覆う。このため、下層界面において、 γ -Ni-Mn のエピタキシャル成長が妨げられ、その結果粒径が小さくなり、あるいは代わって室温における平衡相である α -Mn + θ -NiMn への相分離が進行する。粒径の小さい γ -Ni-Mn は上層まで成長できず、上層界面付近では α -Mn + θ -NiMn のみとなる。さらに暴露量を増加させ、 2×10^{-7} Torr の大気リーク雰囲気に暴露した場合、吸着ガスの量が増し、Ni-Fe 表面を覆い隠すため、もはや γ -Ni-Mn はエピタキシャル成長できず、下層界面から上層界面まで α -Mn + θ -NiMn の微結晶となるものと考えられる。

4. ま と め

Si(100) 基板上に、Ni-Fe/25 at%Ni-Mn/Ni-Fe 構造をもつ

積層膜を作製し、その下層界面を種々の雰囲気気に暴露した。暴露雰囲気気をパラメータとし、積層膜の磁気特性、構造に及ぼす影響を調べた結果、以下のことが明らかになった。

①大気をリークして作製した雰囲気気に暴露した場合、 1×10^{-7} Torr, 1 時間の暴露量により、急激に一方異方性が減少し、 2×10^{-7} Torr, 1 時間の暴露量において消失する。

②大気をリークして作製した雰囲気気に Ni-Fe 膜を暴露した場合、水、および酸素が表面に吸着、あるいは酸化を起す。そのため、その上に堆積される Ni-Mn 層においては、 γ -Ni-Mn 相の結晶成長が抑制され、界面における粒径が小さくなり、さらに α -Mn + θ -NiMn への相分離が進行する。その結果として、室温における J_k が低下する。

文 献

- 1) R. D. Hempstead, S. Krongelb, and D. A. Thompson: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**, 521 (1978).
- 2) C. Tsang: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**, 3692 (1989).
- 3) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991).
- 4) 由比藤 勇, 北田正弘: 日本金属学会誌, **57**, 549 (1993).
- 5) 高橋 研: 表面技術, **46**, 594 (1995).
- 6) 角田匡清, 土屋芳弘, 高橋 研, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **20**, 393 (1996).
- 7) W. Kern and D. A. Poutien: *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- 8) K. Sugiyama and T. Ohmi: *Microcontamination*, **6**, 49 (1988).
- 9) M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, M. Konoto, and M. Takahashi: *J. Magn. Magn. Mat.* (1997), to be published.
- 10) S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka, and S. Narishige: *J. Appl. Phys.*, **76**, 5356 (1994).
- 11) E. Fulcomer and S. H. Charap: *J. Appl. Phys.*, **43**, 4190 (1972).
- 12) K. E. Tsiuplakis and E. Kneller: *Z. Metallkd.*, **60**, 433 (1969).
- 13) 角田匡清, 甲野藤 真, 采山和弘, 高橋 研: 日本応用磁気学会誌, **21** (1997), 本号掲載.

1996 年 10 月 15 日受理, 1996 年 12 月 3 日採録