集束イオンビーム加工による Co-Al-O グラニューラー細線の 作製と磁気抵抗効果

Tunneling Magnetoresistance of Co-Al-O Granular Wires Produced by Focused Ion Beam

葉師寺 啓・三谷 誠司・高橋 法男・高梨 弘毅・藤森 啓安

東北大学金属材料研究所、宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎ 980-8577)

K. Yakushiji, S. Mitani, N. Takahashi, K. Takanashi and H. Fujimori

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577

(1999年10月29日受理、1999年12月14日採録)

Submicron-size wires of Co-Al-O granular film were fabricated using a gallium focused ion beam, and the magnetoresistance (MR) of the wires was investigated. Bias voltage dependence of the MR for Co-Al-O films was measured up to 60 mV utilizing a wire geometry with cross-sectional area of $100 \times 100 \text{ nm}^2$ and length of 500 nm. MR is constant in the range of $V_b = 0$ to 60 mV at 77 K, where V_b is defined as the bias voltage between two neighboring Co granules in the wire, but the MR magnitude is slightly smaller than that before fabrication by the focused ion beam. The decrease in MR is thought to be caused by an irradiation effect of high-energy gallium ions.

Key words: granular film, focused ion beam, wire, tunneling, magnetoresistance, bias voltage dependence

1. はじめに

近年、巨大磁気抵抗効果 (GMR) を示す新しい物質および人工積層構造がつぎつぎに見いだされ¹⁾、実用化のための研究も進んでいる。これらの材料をセンサー、磁気ヘッドなどの素子に形成する場合、通常微細加工が必要であり、微細加工プロセスやプロセスに伴う熱処理に対する材料の安定性などが盛んに研究されている。Co-Al-O スパッタ薄膜などの金属-非金属グラニューラー薄膜は上記の巨大磁気抵抗効果を示す物質のひとつであり^{2,3)}、i) その成膜に高度な薄膜作製技術を要しないこと、ii) 高電気抵抗率を有すること、などの特徴を活かした応用が考えられる。金属-非金属グラニューラー薄膜においても微細加工は重要であり、例えば Granular-In-Gap と呼ばれる構造の形成により磁場感度が著しく向上する⁴⁾。

さらに微細加工は、膜面垂直磁気抵抗の測定⁵⁾に代表されるように、GMR の測定・評価にも利用されている。グラニューラー薄膜のトンネル型 GMR に関しては、試料の微細化は測定端子間距離を縮めることに役立ち、グラニューラー構造に大きな電圧勾配を与えることができるため磁気抵抗効果 (MR) のバイアス電圧依存性の測定に有効である。

本研究では、最近磁気記録ヘッドなどの微細加工⁶⁾に応用されはじめている集束イオンビームを用いて、Co-Al-O グラニューラー薄膜の細線を作製し微細加工プロセスが MR 特性に及ぼす影響の

有無を調べた。さらに、細線試料を利用して、MR のバイアス電圧依存性の高バイアス領域までの測定を試みた。

2. 実験方法

Co-Al-O 薄膜は、Ar+O₂ ガスによる酸素反応スパッタにより作製した。ターゲットには Co-Al 合金を用い、混合ガス圧は 1 mTorr、投入電力は 100 W とした。試料組成はラザフォード後方散乱分光法 (RBS) による評価の結果、Co₃₆Al₂₂O₄₂ であった。MR のバイアス電圧依存性の測定では Nb-Zr-Si アモルファス薄膜を電極として用いた。Nb-Zr-Si 薄膜は Nb ターゲット上に Zr チップ及び Si チップを配置してスパッタにより作製した。ガス圧は 2 mTorr、投入電力は 100 W とした。EDX により評価した膜の組成は、Nb₄₈Zr₁₅Si₃₇ であった。

微細加工はセイコーインスツルメンツ社製 FIB 装置 SMI-9200 により行った。イオン源は液体金属 Ga であり、またイオンビームの加速電圧は 30 kV である。この装置では 2 次電子像 (イオン顕微鏡像: SIM 像) による加工部分のその場観察をすることができる。最小ビーム径は数 nm である。

比抵抗 (ρ) と MR の測定は直流 4 端子法により行った。測定電流の大きさは、1 nA から 100 μ A である。

3. 実験結果

はじめに FIB 加工によって得られた細線試料の形状について示す。Fig. 1 (a)、(b) に膜厚 380 nm の Co-Al-O 薄膜を、膜厚の半分程度の幅に加工した細線の SIM 像を示す。コントラストは適当に調節しており、暗く見えている部分がエッチングされて下のガラス基板が露出した部分である。エッチングされずに残った細線の幅 (w) は約 200 nm であり、図中に l_s 、 v_s などで示したように細線の両端はそれぞれ電流および電圧端子につながっている。線幅は均一になっており、きれいに加工されているが、Fig. 1 (b) の試料を傾けた像から、細線部の厚み (t) が加工によって最初の膜厚 (電極部を参照) よりも薄くなっていることが分かる ($t \sim 200$ nm)。サブミクロンオーダーの加工において厚み/幅が 1 以上の高アスペクト比の加工を行ったために、ビームの広がりによりビームを走査しなかった部分までエッチングが及んだものと理解される。Fig. 2 に、加工形状が高アスペクト比にならないように膜厚 t を 51 nm と薄くした Co-Al-O 薄膜を、線幅 $w = 90$ nm に加

Fig. 1 SIM image for a $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wire with $t = 200$ nm and $w = 200$ nm; (a) top view, (b) sample stage tilted and rotated.

Fig. 2 SIM image of $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wire with $t = 51$ nm and $w = 90$ nm.

工した結果を示す。細線長さ $l = 4.6 \mu\text{m}$ に対し、中央部の幅が若干小さくなっているものの良好な細線形状が得られている。一般に、FIB により結晶質の物質をその結晶粒以下の大きさに加工する場合、結晶面によるエッチング速度の違いにより加工形状が荒れる場合があるが、Co-Al-O 薄膜は数 nm オーダーの微細な組織からなるため比較的加工性が良いものと考えられる。

つぎに微細加工による細線化と GMR の関係を示す。Fig. 3 に、本研究で作製した細線のなかで典型的な試料について、室温と 77 K での磁気抵抗曲線（印加磁場：12 kOe）を示す。細線形状は図中に厚み t 、幅 w 、長さ l で示したとおりである。(a) は加工前 (as-grown) の結果であり比較のために示した。なお加工前の MR 特性は膜厚に依存しないことを確認してある。GΩ オーダーまでの高抵抗の測定のためデータ点に多少のばらつきがあるが、いずれの細線試料においても明瞭な MR 効果が見られる。(b) に示した $t = 200$ nm、 $w = 200$ nm の試料では as-grown 状態とほぼ同じ磁場依存性を示しているが、(c) および (d) のより細い細線では

Fig. 3 Resistance as a function of the applied magnetic field for $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wire-shaped films at RT and $T = 77$ K. (a), (a'): As-grown film. (b), (b'): $t = 200$ nm, $w = 200$ nm. (c), (c'): $t = 51$ nm, $w = 140$ nm. (d), (d'): $t = 51$ nm, $w = 90$ nm.

Fig. 4 Relationship between wire size and transport properties, MR and electrical resistivity (ρ) at RT and $T = 77$ K, for $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wires.

磁場依存性が変化し、飽和しやすくなっていることがわかる。Fig. 4 (a)、(b) にこれらの試料の MR と ρ をまとめた。より細く加工した試料 (51×140 および 51×90 nm²) では、 ρ が 1 桁近く増大している傾向が見られる。また、これらの細線では MR 曲線が飽和しやすくなっているため、12 kOe での MR 値としては増大することが期待されるが、実際には室温ではほぼ同程度、77 K ではやや減少する傾向を示している。従って、加工した試料の MR の飽和値は室温、77 K とともに減少していると考えられる。

ρ の増大および MR の減少は、Co-Al-O 薄膜のアニール効果の実験においても見出されている⁹⁾。さらに、イオンビームの照射効果により、アニール効果と同様に Co 粒径が大きくなったと考えれば、磁場依存性の変化も説明できる。したがって、100 nm 程度かそれ以下の細線では、アニール効果に似た「加工に伴う組織変化」が生じたものと推察される。

次に細線化した Co-Al-O 薄膜における MR のバイアス電圧依存性を測定した。通常の短冊状試料や CPP (current perpendicular to plane) 試料を用いた場合では数 mV までのバイアス電圧しか印加できないが⁹⁾、細線化した Co-Al-O を用いると広い範囲のバイアス電圧依存性の測定が可能となる。グラニュー系では、隣り合う粒子からなるトンネル接合 1 個当たりの抵抗が通常のトンネル接合膜より低く、またバイアス電圧の印加とともにさらに低くなる。接合 1 個あたりに高バイアスを印加するためには電極端子間距離を小さくしなければならないが、比抵抗の小さい試料の場合には同時に試料断面積を縮小しなければ試料の抵抗値が小さくなりすぎて正確な測定ができない。高バイアスまで測定するために

Fig. 5 SIM image of $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wire with $t = 100$ nm, $w = 100$ nm, and $l = 500$ nm.

Fig. 6 MR and electrical resistivity (ρ) as a function of bias voltage (V_b) at $T = 77$ K for the $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ wire shown in Fig. 5.

は電極端子間距離の縮小と試料断面積の縮小の両立が必要であり、適当な寸法をもつ細線試料がこれに適している。なお本測定に用いた試料では端子部分の電圧降下の影響を最小限にするため、電極端子に Nb-Zr-Si 金属薄膜を用いた。Fig. 5 に試料の SIM 像を示す。Co-Al-O 細線の寸法は、 $w = 100$ nm、 $t = 100$ nm、 $l = 500$ nm である。Fig. 6 に 77 K における MR のバイアス電圧依存性を示す (印加磁場: 6.8 kOe)。バイアス電圧の大きさの評価には、接合一つあたりにかかるバイアス電圧の値 (電極端子間のバイアス電圧/電極端子間に存在する Co 粒子の個数) を用いた。なお、電極端子間 (電圧端子間距離 500 nm) には、Co 粒子径約 3 nm、Co 粒子間距離約 1 nm より 125 個程度の Co 粒子が直列に並んで

いると見積もられる。この試料では電極端子間に 7.5 V まで、1 接合あたりに換算して約 60 mV までバイアス電圧をかけることができた。バイアス電圧の増加に従って ρ は減少しているが、MR は一定であることがわかる。このとき MR 曲線はゼロバイアス付近から 60 mV まではほぼ同じ形であり、また as-grown 状態より MR 曲線の飽和が良くなっている。この試料においても微細加工の影響が現れていると考えられる。

トンネル接合膜では、バイアス電圧印加による MR の減少が実用上の克服課題の一つとして挙げられており、精力的に研究がなされている^{10), 11)}。MR の値がゼロバイアスの半分になるときのバイアス電圧の値は、数 10 mV から 500 mV を超えるものまで様々であるが、一般に接合の平坦性や急峻性など質的に優れたものほど対バイアス特性が良好であると考えられている。非常に対バイアス特性が良いといわれている接合膜^{12), 13)}では、60 mV 程度までの MR の減少は僅かであり、本研究で得られた結果もこのバイアスの範囲では遜色ない結果である。金属-非金属グラニューラー薄膜では高度な試料作製技術は必要としないにもかかわらず、自然に良好な絶縁相が形成されていると考えられる。対バイアス特性が良好であることは、金属-非金属グラニューラー薄膜を応用する上で利点の一つであるといえる。

なお 60 mV 以上のバイアス電圧を印加した測定および 4.2 K での測定も試みたが、ジュール熱による局所的な発熱が生じてしまい、安定した測定ができなかった。

5. まとめ

集束イオンビーム (FIB) を用いた微細加工により、Co-Al-O 薄膜の細線を作製した。断面積が $200 \times 200 \text{ nm}^2$ 程度から細いものでは $51 \times 90 \text{ nm}^2$ 程度までのいくつかの試料を作製し、磁気抵抗 (MR) に対する微細加工の影響について調べた。いずれの試料とも MR 効果が生じていることを確認したが、細線の幅が 100 nm 以下の試料では比抵抗 (ρ) が約 1 桁増加し、MR は若干減少した。また MR 曲線がやや飽和の良いものに変化した。これは加工時のイオンビームの照射効果による組織変化が原因であると推察される。次に幅 100 nm、膜厚 100 nm 長さ 500 nm の細線試料を用いて MR のバイアス電圧依存性の測定を行った。細線化により

1 接合あたり約 60 mV までバイアス電圧を印加することができた。MR は約 60 mV まで一定であり、高品位のトンネル接合膜と同等の対バイアス特性を有することがわかった。

謝 辞 RBS 組成分析にご協力下さった東北大学金属材料研究所の永田晋二助手、高広克巳助手に感謝いたします。また EDX 組成分析にご協力下さった (財) 電気磁気材料研究所の李希宰博士、大沼繁弘博士に感謝いたします。本研究は日本学術振興会未来開拓推進事業の助成により行われた。著者の一人 (薬師寺啓) は日本学術振興会特別研究員である。

文 献

- 1) たとえば、固体物理「巨大磁気伝導の新展開」、**32** (1997)、新庄輝也、前川禎通編：物理学論文選集 VII 「巨大磁気抵抗効果」 (日本物理学会 1996)。
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng.*, **B31**, 219 (1995).
- 3) S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma: *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**, 141 (1997).
- 4) N. Kobayashi, S. Ohnuma, S. Murakami, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 30 (1998).
- 5) M. A. M. Gijs, S. K. J. Lenczowski, and J. B. Giesbers: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3343 (1993).
- 6) H. Takano, H. Fukuda, M. Suzuki, K. Shiiki, and M. Kitada: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 4678 (1991).
- 7) M. Ohnuma, E. Abe, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **82**, 5646 (1997).
- 8) J. G. Ha, S. Mitani, K. Takanashi, and H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 79 (1999).
- 9) 薬師寺啓、三谷誠司、高梨弘毅、藤森啓安：日本応用磁気学会誌、**22**, 577 (1998).
- 10) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 11) 宮崎照宣：固体物理、**32**, 221 (1997).
- 12) A. M. Bratkovsky: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2334 (1998).
- 13) J. J. Sun and P. P. Freitas: *J. Appl. Phys.*, **85**, 5264 (1999).