CoFe/Al₂O₃ グラニューラ膜の磁気, 電気特性に及ぼす膜形成条件の影響

Effects of the Preparation Conditions on the Magnetic Properties and Resistivity of Granular CoFe/Al₂O₃ Films

星野勝美・高橋宏昌*・渡辺克朗・星屋裕之

(株)日立製作所 中央研究所, 神奈川県小田原市国府津 2880 (〒256-8510)

* (株)日立製作所 中央研究所, 国分寺市東恋ヶ窪 1-280 (〒185-8601)

K. Hoshino, *H. Takahashi, K. Watanabe, and H. Hoshiya

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 2880 Kouzu, Odawara-shi, Kanagawa 256-8510

*Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280 Higashi-Koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185-8601

The magnetic properties and resistivity of granular CoFe/Al₂O₃ films with various Al₂O₃ preparation conditions were investigated. The films came to have good soft magnetic properties and their resistivity increased as the Ar gas pressure used in the Al₂O₃ preparation decreased. The surface roughness of these films also became large when a low Ar gas pressure was used in the Al₂O₃ preparation. In view of the above results, the coverage of CoFe granules with Al₂O₃ was thought to be different when various Ar gas pressures were used in the Al₂O₃ preparation.

Key words: granular, CoFe/Al₂O₃, coercivity, remanent magnetization, resistivity, surface roughness, coverage

1. はじめに

近年, 磁気ヘッド用材料や薄膜インダクタンス材料, 巨大磁気抵抗効果材料として高抵抗グラニューラ膜の研究が幅広く行われている¹⁻⁵⁾. 高抵抗グラニューラ膜の作製法としては, 反応性スパッタリング法²⁾や複合ターゲット法³⁻⁴⁾, タンデム成膜法⁵⁾などが挙げられる. いずれの方法においても, 高抵抗グラニューラ膜の膜構造により磁気特性及び電気特性が大きく変化することが知られている.

我々は再生磁気ヘッドのシールド材料に用いることを目的として^{6,7)}, 絶縁物上の軟磁性金属が相互の表面エネルギーの関係により粒子化することを利用し, 磁性金属と絶縁物とを交互に積層形成した高抵抗グラニューラ膜を作製し, その電気, 磁気特性について報告した¹⁾. この方法では, 磁性層と絶縁物の膜厚を制御することにより, グラニューラ膜の電気抵抗や磁気特性を比較的容易に制御できる. 本研究では, 膜形成条件を変えて形成したグラニューラ膜の電気抵抗と磁気特性を評価し, 膜構造と磁気, 電気特性との関係について検討を行った.

2. 実験方法

CoFe/Al₂O₃ グラニューラ膜はガラス基板または Si 基板上に RF スパッタリング法を用いて CoFe (Fe 組成 10 at.%) と Al₂O₃ を交互に 20 周期または 40 周期形成することにより作製した. 本論文では膜厚は設計値で表記した. 到達真空度は 1×10^{-5} Pa 以下である. CoFe の膜形成速度は 0.12 nm/s 一定である. Al₂O₃ の膜形成速度は, 0.056 nm/s (Ar ガス圧: 0.34 Pa) ~ 0.063 nm/s (Ar ガス圧: 0.10 Pa) である. また, 膜形成時には 6.4 kA/m の磁界を印加した.

膜の電気抵抗率は 4 端子法を用いて測定した. 磁気特性は, 薄膜用の 50 Hz B-H ループトレサを用いて磁化曲線を測定した. このときの印加磁界は 4.0 kA/m である. この磁化曲線から容易軸, 困難軸方向の保磁力および残留磁化 (相対値) を求めた. 測定した膜の表面凹凸および断面構造は, それぞれ原子間力顕微鏡 (AFM), 透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した.

3. 実験結果および考察

3.1 グラニューラ膜の膜構成と磁気特性

Fig.1 に [CoFe(1.0 nm)/Al₂O₃(t nm)] × 20 膜構成におけるグラニューラ膜の容易軸および困難軸方向の磁化曲線を示す. ここで, 磁化量の測定レンジを一定とし, 磁化量は相対値で比較した. また, CoFe 膜厚当りの飽和磁化は一定であることは確認している¹⁾. 図のように Al₂O₃ 膜が 1.05 nm, 1.15 nm と薄い場合, グラニューラ膜は, 膜形成時の印加磁界方向を容易軸とした一軸異方性を有している. また, 困難軸方向の保磁力も 0.8 kA/m 以下と低く, グラニューラ膜は良好な軟磁気特性を示す. Al₂O₃ 膜厚が 1.25 nm と厚い場合, 容易軸及び困難軸方向の磁化曲線の形状がほぼ等しく, グラニューラ膜の面内の異方性が低下しているように見える. 加えて残留磁化が小さくなっており, Al₂O₃ 膜を厚く形成すると, グラニューラ膜の軟磁気特性が劣化することがわかる.

Fig.2 には [CoFe(1.1 nm)/Al₂O₃(1.4 nm)] × 40 グラニュー

Fig. 1 Magnetization curves in the easy axis (E.A.) and hard axis (H.A.) for [CoFe (1.0 nm)/Al₂O₃ (t nm)] × 20 films.

ラ膜の断面構造を示す。図中の黒い粒子状のものが CoFe であり、白く見える部分が Al₂O₃ である。Fig.2 のように、CoFe は面内方向に 3~4 nm、膜厚方向に約 2 nm の大きさの粒子形状になっており、それを Al₂O₃ が覆っている。このことから、CoFe と Al₂O₃ を交互に形成することにより CoFe が膜面内に平たい形状に形成されていることがわかる。以上の結果から、Fig.1 のように磁化曲線が変化する理由は以下のように考えられる。このグラニューラ膜における CoFe 粒子状態の模式図を Fig.3 に示す。磁場中でグラニューラ膜を形成しているため、CoFe 粒子には誘導磁気異方性が誘起されている。(a) のように Al₂O₃ 膜が薄い場合には上下の層の CoFe 粒子が近づくため CoFe 粒子間には静磁的な相互作用が強く働く。このため、CoFe 粒子の誘導磁気異方性が明瞭に観察され、グラニューラ膜は良好な軟磁気特性を

Fig. 2 Transmission electron micrograph of [CoFe (1.4 nm)/Al₂O₃ (1.1 nm)] × 40 film.

Fig. 3 Schematic views of static interaction between CoFe granules for [CoFe/Al₂O₃] films.

示す。これに対し、(b) のように Al₂O₃ 膜が厚い場合には上下の CoFe 層の距離が離れるために CoFe 粒子間の静磁的な相互作用が弱まる。このため、グラニューラ膜は磁性粒子が個々に分散した磁性体として振る舞い、残留磁化が低下する。その結果、CoFe 粒子内の誘導磁気異方性が観察されにくく、グラニューラ膜は良好な軟磁気特性を示さないと考えられる。

以上の結果から、CoFe/Al₂O₃ グラニューラ膜における磁気特性は Al₂O₃ 膜厚の影響が非常に大きいことがわかった。このことから、CoFe 粒子間距離や配置によって、磁気特性が大きく変わることが予想される。そこで、次節において Al₂O₃ 形成ガス圧を変化させた CoFe/Al₂O₃ グラニューラ膜を形成し、膜構造と磁気特性、電気特性の関係について考察を行った。

3.2 グラニューラ膜の磁気、電気特性に及ぼす

膜形成条件の影響

Fig.4 に [CoFe(0.9 nm)/Al₂O₃(t nm)] × 20 グラニューラ膜における Al₂O₃ 形成ガス圧条件を変化させたときの残留磁化および保磁力の Al₂O₃ 膜厚依存性を示す。Fig.4 を見ると、すべての Al₂O₃ 形成ガス圧条件において Al₂O₃ 膜が厚くな

るに従い、(1)残留磁化が小さくなり、(2)容易軸方向の保磁力は低下し、困難軸方向の保磁力にほぼ等しくなくなる。すなわち、 Al_2O_3 膜厚の増加に伴い、グラニュー膜における面内の磁気異方性が見えなくなり、軟磁気特性が劣化することは前節で述べた通りである。また、残留磁化および保磁力の Al_2O_3 膜厚依存性の曲線は、 Al_2O_3 形成ガス圧が低くなるに従い、 Al_2O_3 膜厚の厚い側にシフトする。同じ設定膜厚、例えば Al_2O_3 膜厚が 1.2 nm の場合と比較すると、 Al_2O_3 形成ガス圧が低くなるに従い、残留磁化が増加し、容易軸方向の保磁力も高くなる。このことから、 Al_2O_3 形成ガス圧条件を低くすると、グラニュー膜は良好な軟磁気特性を示すことがわかる。

Fig.5 に $[\text{CoFe}(0.9 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(t \text{ nm})] \times 20$ グラニュー膜における Al_2O_3 形成ガス圧条件を変化させたときの電気抵抗率の Al_2O_3 膜厚依存性を示す。Fig.5 を見ると、すべての Al_2O_3 形成ガス圧条件において Al_2O_3 膜が厚くなるに従い、電気抵抗率は高くなる。また、 Al_2O_3 形成ガス圧が低くなるに従い、電気抵抗率の Al_2O_3 膜厚依存性の曲線は、 Al_2O_3 膜厚の厚い側にシフトする。同じ設定膜厚、例えば Al_2O_3 膜厚が 1.2 nm の場合と比較すると、 Al_2O_3 形成ガス圧が低くなるに従い、電気抵抗率は低くなる。このことは、設定膜厚を一定としても、 Al_2O_3 膜厚が局所的に薄くなっている可能性があることを示す。

Fig.4 および Fig.5 の結果をまとめると、以下のようになる。(1)各 Al_2O_3 形成ガス圧条件において、 Al_2O_3 膜が厚くなるに従い電気抵抗率は高くなるが、個々の CoFe 粒子における磁化容易軸の向きの分散が大きくなり、グラニュー膜の面内の異方性は見えなくなる。この理由は Fig.3 で説明した通りである。(2) Al_2O_3 形成ガス圧が低くなるに従い、個々の CoFe 粒子における磁化容易軸の向きの分散は小さくなり、グラニュー膜の軟磁気特性は良好になるが、電気抵抗率は低くなる。すなわち、 Al_2O_3 形成ガス圧を低くすると、 Al_2O_3 膜厚を薄くした場合と同様の効果を示している。これは Al_2O_3 膜の被覆性に違いが有ることに起因していると考えられる。これを Fig.6 を用いて説明する。

Fig.6(a)に示すように、 Al_2O_3 形成ガス圧が高い場合、 Al_2O_3 は CoFe 粒子に対して均一に被覆して形成されると考えられる、このため、CoFe 粒子間の静磁的な相互作用は弱く、個々の CoFe 粒子における磁化容易軸の向きの分散が大きくなる。この結果、グラニュー膜は良好な軟磁気特性が得られない。また、電気抵抗率は Al_2O_3 膜厚の薄い領域においても高くなる。これに対し、Fig.6(b)のように、 Al_2O_3 形成ガス圧が低い Al_2O_3 膜は均一に形成されず、 Al_2O_3 膜は CoFe 粒子により生じた凹凸を低減するように形成される。このようにして、局所的に Al_2O_3 膜が薄い領域ができるために、CoFe 粒子間の静磁的な相互作用が強くなり、個々の CoFe 粒子における磁化容易軸の向きの分散が小さくなっている。この結果、グラニュー膜は良好な軟磁気特性を示す。また、電気抵抗率は Al_2O_3 膜を厚くしな

Fig. 4 Dependence of the remanent magnetization and coercivity in the easy axis (E.A.) and hard axis (H.A.) on the Al_2O_3 layer thickness when various Ar gas pressures were used in the Al_2O_3 preparation.

Fig. 5 Dependence of the resistivity on the Al_2O_3 layer thickness when various Ar gas pressures were used in the Al_2O_3 preparation.

いと高くない。

以上のように、 Al_2O_3 形成ガス圧条件により、グラニュー膜の電気抵抗および磁気特性が変化する結果が得られた

Fig. 6 Schematic views of the growth of Al_2O_3 for $[\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3]$ films.

が、その原因は膜の被覆性にあると仮定した。もし Al_2O_3 の被覆性に違いがあるなら、グラニュー膜の表面凹凸にその被覆性の違いが反映されると考えられる。そこで、AFMによりグラニュー膜の表面凹凸を評価した。Fig.7は Al_2O_3 形成ガス圧によるグラニュー膜の表面凹凸を示す。図に見るように、 Al_2O_3 形成ガス圧が0.34 Paと高い場合、 R_a は1.63 nmとなり、表面凹凸が大きい。 Al_2O_3 形成ガス圧を0.18 Pa, 0.13 Paと低くすると R_a は0.89 nm, 0.51 nmと小さくなる。すなわち、 Al_2O_3 形成ガス圧の高い場合には Al_2O_3 膜の被覆性が良いために、CoFe粒子に対して均一に形成され、凹凸を残したまま成長すると仮定した結果と一致する。同様に、 Al_2O_3 形成ガス圧が低い場合、CoFeグラニュー粒子により生じた凹凸を低減して Al_2O_3 膜が成長し、表面凹凸が低減しているものと考えられる。

4. 結論

膜形成条件を変えた $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニュー膜を形成し、電気、磁気特性と膜構造との関係について調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニュー膜では、 Al_2O_3 膜厚の増加に伴い、軟磁気特性は劣化し、電気抵抗率は高くなる。これは、CoFe粒子間の静磁的な相互作用が弱くなり、個々のCoFe粒子における磁化容易軸の向きの分散が大きくなるためと考えられる。
- (2) Al_2O_3 形成ガス圧を低くすると、グラニュー膜は優れた軟磁気特性を示し、電気抵抗率は低くなる。これは、CoFe粒子間の静磁的な相互作用が強くなり、個々のCoFe粒子における磁化容易軸の向きの分散が小さくなるためと考えられる。
- (3) Al_2O_3 形成ガス圧を低くすると、 $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ グラニュー

Fig. 7 Surface roughness of the $[\text{CoFe} (0.9 \text{ nm}) / \text{Al}_2\text{O}_3 (1.1 \text{ nm})] \times 20$ films with various Ar gas pressures used in the Al_2O_3 preparation.

膜の表面凹凸は小さくなる。これは、CoFe粒子により生じた凹凸を低減するように Al_2O_3 膜が成長するためと考えられる。

文献

- 1) H. Takahashi, K. Watanabe, K. Hoshino, H. Hoshiya, N. Yoshida, H. Kimura, K. Nakamoto, Y. Hamakawa, and T. Kawabe : *The 8th joint MMM and Intermag Conference Abstracts* DB-03 p201, (2000).
- 2) S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 441 (1998).
- 3) K. Kato, Y. Takeno, O. Kitakami, and Y. Shimada : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**, 429 (1997).
- 4) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**, 461 (1997).
- 5) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 581 (1998).
- 6) H. Kimura, K. Hoshino, H. Takahashi, K. Nakamoto, H. Ide, and K. Watanabe : *Digests of the 25th Annual Conference on Magnetism in Japan*, 378 (2001).
- 7) K. Hoshino, H. Kimura, H. Takahashi, H. Ide, K. Watanabe, and H. Hoshiya : *Proceedings of the 11th Annual RCJ Reliability Symposium* 11E-09 (2001).

2001年10月9日受理, 2002年1月17日採録