NiCo スパッタ膜の磁気抵抗効果の 水素中焼鈍の影響

Influence of Annealing in Hydrogen on Magnetoresistive Effect of Sputtered NiCo Films

森迫昭光・松本光功 信州大学工学部, 長野市若里 500 (〒380)

A. Morisako, M. Matsumoto

Faculty of Engng., Shinshu Univ., 500, Wakasato Nagano, 380

Magnetoresistive effect of NiCo films prepared by r.f. diode sputtering was investigated for the application upon magnetic sensors and magnetic thin film heads (MR heads).

The sputtered films without heat treatment may be characterized by small value ($\leq 1.1\%$) of magnetoresistive effect due to its small value of $\Delta\rho$ and high electrical resistivity ρ . It was found that annealing in hydrogen is substantially effective to reduce the oxide and to bring the grain growth in films, and it results in large value of magnetoresistive effect because of decreased value of ρ and increased value of $\Delta\rho$. The films of which Ni concentration is in range 60 to 80 weight percent showed 4.5~5.3% of magnetoresistive effect as a result of annealing in hydrogen at 400°C for 60 min.

1. はじめに

磁気抵抗効果 (以下 MR 効果) を利用した薄膜磁気センサー用材料として, NiFe 系合金及び NiCo 系合金が注目されている。このうち, NiFe 系合金薄膜は軟磁気特性に優れているため, 磁気記録における再生専用ヘッド, いわゆる MR ヘッド用¹⁾及び弱磁界検出素子用²⁾材料として検討されているが, その MR 効果は Ni 80~83 at.% において 2~3%³⁾ 程度である。一方, NiCo 系合金は Ni 50~90% において MR 効果は 5~6% と大きく⁴⁾, 磁気特性の改善を図るか外部バイアス磁界を利用する使い方をすれば磁気センサーとして有望な材料となる。

ここでは, この NiCo 系合金の薄膜材料について, 作製条件と諸特性の関連を考察し, 磁気センサーや MR ヘッドへの応用を考える資料としたい。

一般に, これらの薄膜は膜中の不純物含有量が少ないという利点からもっぱら真空蒸着法により作製されている。通常の RF 2 極スパッタ法では膜の比抵抗 ρ が高く MR 効果は小さい⁵⁾。しかし, RF スパッタ法は, 真空蒸着法に比較して組成制御, 付着力, 再現性に優れ, しかも第3元素の添加が比較的容易であるといった大きな特長をもつので, 本研究ではスパッタ法を用いている。

得られた薄膜の ρ 及び MR 効果はいずれも真空蒸着

膜と比べて優れた点は認められないが, 水素中焼鈍を施すことにより特性が著しく改善された。

2. 実験方法

基板にスライドガラス (ソーダライム) を用い, スパッタ装置は通常の RF 2 極スパッタ装置 (真空器械工業 (株) 製 RFS-30L) を用いた。成膜に先立ち, 基板の歪除去及びスパッタ室内の脱ガスを目的として真空中で約 300°C, 2 時間の基板加熱を行っている。ターゲット・基板間距離は 46 mm で, ターゲットは 125 mm ϕ の Co 板 (純度 99.9%) 上に 10 mm $\times$ 10 mm の Ni 片 (純度 99.9%) を配置した複合型である。

3×10^{-7} torr. 程度まで排気し, 通常の Ar ガスを 4×10^{-5} torr. まで導入し, メインバルブによりコンダクタンスを調節してスパッタ室内の圧力を設定した。ターゲット表面の不純物及び汚れ除去のため投入電力 100 W, Ar 圧力 6×10^{-3} torr. にて約 30 分間のプレスパッタを行った。スパッタ条件を Table 1 に示す。スパッタ時の Ar 圧力は, 一般にスパッタ膜の特性及び膜構

Table 1 Sputtering conditions.

r.f. power	80 - 100 W
Ar pressure	2×10^{-3} Torr.
Substrate temp.	100 - 120 °C
Sputtering rate	100 - 120 Å/min.

造に大きな影響を与える⁹⁾。ここでは Table 1 に示すように各試料ともすべて一定圧力において成膜した。膜厚は、一部を除き 2000 Å 程度とした。

試料の組成は EPMA ((株)島津製作所製 EMX-SM) 及び膜の飽和磁化により決定した。試料の磁化曲線は VSM (東英工業(株)製 VSMP-1S) により、膜厚は繰り返し反射干渉顕微鏡により、 ρ は 4 端子法及び 2 端子法により求めた。MR 効果は回転磁界中にて 2 端子法により測定した。膜面の観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM-T20) を、膜中の酸素分析には ESCA ((株)島津製作所製 ESCA 750B) を用いた。

3. 実験結果ならびに考察

Fig. 1 に、膜厚およそ 2000 Å のスパッタ膜の Ni 組成と MR 効果 $\Delta R/R$ 及び比抵抗 ρ の関係を示す。試料の大きさは 8 mm×10 mm である。 ρ は Ni rich 側で減少の傾向を示しており、その値は 33~40 $\mu\Omega$ cm である。Ni₇₀Co₃₀ 付近の組成における蒸着膜の ρ は膜厚 2000 Å で 20~26 $\mu\Omega$ cm²) でありスパッタ膜に比べて小さい。これは真空蒸着膜の場合 10⁻⁶~10⁻⁸ torr. 程度の圧力にて成膜されるのに対して、スパッタ膜は 2×10⁻⁸ torr. と高い圧力において成膜されるため膜中の不純物含有量が多いこと、また蒸着法とスパッタ法における膜形成機構の違いなどに起因するものと考えられる。MR 効果 $\Delta R/R$ は図に示すように Ni 40~90 wt.% において最大で 1.1% 程度であり、組成依存性は顕著でない。これは ρ が大きいことが主原因と考えられる。

以上のように RF 2 極スパッタ法により作製された NiCo 膜は、as sputter 状態では、蒸着膜と比較して優れた点は認められない。

スパッタ膜の ρ が高い原因として膜中の不純物、特に酸素の混入による酸化物の形成が考えられる。これを

Fig. 1 Magnetoresistive effect $\Delta R/R$ and electrical resistivity ρ of sputtered films.

除去するために水素中の焼鈍を試みた。乾燥した水素を用い、流量は 1 ml/sec 程度である。

Fig. 2 は、MR 効果及び ρ に対する焼鈍温度依存性を示す。焼鈍時間は 60 分間とし、冷却 (温度下降) は水素を流しながら炉中冷却とした。温度が高くなるのに伴い ρ は単調に減少し、400~500°C においてはほぼ 11 $\mu\Omega$ cm の一定値となることがわかる。このような ρ の減少に伴って MR 効果は増加し、400~500°C において 5% 以上になる。

Fig. 3 に、MR 効果の組成依存性を示す。焼鈍条件は、水素中 400°C、60 分である。図には比較のため焼鈍前の値も示してある。焼鈍後の特性は顕著な組成依存性を示すようになり、Ni 60~80 wt.% において、MR 効果は 4.5~5.3% に増加することがわかる。Fig. 4 に、焼鈍前後の ρ の変化を示す。Fig. 5 には、焼鈍前後の保磁力 H_c を示す。 H_c は Ni rich 側で急激に減少しており、大きな組成依存性を示す。as sputter 膜

Fig. 2 Dependence of magnetoresistive effect and ρ on annealing temperature.

Fig. 3 Dependence of magnetoresistive effect on Ni concentration in films.

では, Ni 70~90 wt.% において H_c は 13 Oe 程度である。焼鈍後の膜の H_c は, Ni 60~80 wt.% において 10 Oe 以下となる。Ni₇₀Co₃₀ 付近の組成の膜であれば, 4 Oe 前後の低い値を示す。MR 効果の動作磁界は膜の H_c と深く関連しており, 低 H_c ほど弱磁界検出感度は向上する。

以上のように NiCo スパッタ膜に水素中焼鈍を施すことにより, MR 効果の大きな膜が得られることが明らかになった。次に, この特性改善の原因を検討した。

ここでは, 磁気抵抗効果として $\Delta R/R$ を求めている。NiCo 系合金の飽和磁歪定数は 10^{-5} 程度であり⁸⁾, 磁歪の影響を無視すると, $\Delta R/R = \Delta\rho/\rho$ となる。Fig. 2 より $\Delta\rho$ を求め, これを Fig. 6 に示す。焼鈍温度 200°C までは $\Delta\rho$ の増加が見られるが, これより高温側では一定値を示す。このことから as sputter 膜においては, 合金化が不完全であるため $\Delta\rho$ が小さく, 200°C 程度の焼鈍により合金化が促進されるものと思われる。すなわち, Fig. 2 における焼鈍効果は, 200°C 程度までは $\Delta\rho$ の増加と ρ の減少により, 200°C 以上では ρ の減少によりもたらされていることがわかる。

次に, 膜中の酸素濃度を XMA を用いて測定した。

Fig. 4 Dependence of ρ on Ni concentration in films.

Fig. 5 Dependence of H_c on Ni concentration in films.

これによると 200°C までは酸素濃度の減少が見られ, 300°C においては as sputter 膜と同程度の濃度になり, 400~500°C になると温度とともに酸素濃度は as sputter 膜に比べて増加するという結果が得られた。更に詳しく

Fig. 6 Dependence of $\Delta\rho$ on annealing temperature.

Fig. 7 Photoelectron intensity of O_{1s} in films annealed in hydrogen at various temperatures.

Fig. 8 Dependence of grain size in films on annealing temperature.

Fig. 9 SEM photographs of films.

Fig. 10 SEM photographs of the films peeled off from the substrate.

検討するため、ESCA を用いて分析を行った。Fig. 7 は、ESCA による酸化物中の酸素 (O_{1s} 結合エネルギー 530 eV) 及び有機化合物中の酸素 (同 532 eV) の分析結果である。図からわかるように、酸化物中の酸素及び有機物中の酸素のいずれも 200°C までは減少している。300°C 以上になると酸化物中の酸素は検出されず、膜中の酸化物は十分に還元され、水素中焼鈍法が非常に有効であることがわかる。しかし有機物中の酸素濃度は、300°C において as sputter 膜と同程度になり、更に高温側においては増加するようになる。このことから、先の XMA による分析結果で述べた酸素の増加は、有機物中の酸素の増加であることがわかる。

Fig. 8 は X 線回折ダイアグラムより求めた結晶粒径の変化である。200°C までは粒径の変化は少ないが、300°C 以上で 700~900 Å と as sputter 膜に比べて 2~3 倍にまで成長していることがわかる。

以上の実験結果から、焼鈍温度によって膜の比抵抗 ρ が減少する原因をまとめると次のようになる。

(1) 200°C 以下の温度領域においては、酸化物の還元及び酸素の減少により ρ が減少する。

(2) 300°C 以上では、結晶粒の成長により粒界散乱の発生確率が減少して ρ が減少する。

水素中焼鈍法は、MR 効果の特性改善に非常に有効な手段であることが明らかになったが、Fig. 9 に示すように、焼鈍後の膜面に気泡が発生するという問題点がある。as sputter 膜の表面性は非常に良好であるが、焼鈍後の膜面には 1~25 $\mu m\phi$ の気泡が数多く認められる。Fig.

10 は膜厚 1 μm 程度の膜をガラス基板より剥離した場合の焼鈍前後の SEM 写真である。この場合は、気泡は認められず非常に平滑な表面及び断面を呈している。Fig. 9, 10 から焼鈍後の気泡の発生は、膜中の不純物との反応によるものではなく、主にガラス基板からの溶出物との反応に起因するようである。従って水素中焼鈍を施す場合は、基板の選択に上記の考慮が必要である。

4. ま と め

RF 2 極スパッタ法により作製した NiCo 膜の水素中焼鈍の効果を検討し、次の結果が得られた。

(1) 水素中焼鈍を施すことにより NiCo スパッタ膜の MR 効果は著しく改善される。特に Ni 60~80 wt.% では、MR 効果は 4.5~5.0% と大きく、 H_c は 4~10 Oe であり磁気センサーとして非常に有望である。

(2) MR 効果の増加は、 $\Delta\rho$ の増加及び酸化物の還元、結晶粒の成長による ρ の減少によりもたらされる。

(3) 基板の選択には十分な配慮が必要である。

ここで述べた水素中焼鈍法は NiCo 薄膜のみならず、NiFe 系薄膜に対しても非常に有効な手段であると考えられる。なお膜中の有機物の生成原因ならびに膜の諸特性への影響及び NiCo スパッタ膜の軟磁性化については更に検討の余地がある。

ESCA による測定及び解析に対して御指導いただいた東京電気化学工業(株)千曲川工場今岡保郎部長、杉原係長はじめ関係各位に深く感謝いたします。なお本研究の一部は放送文化基金の援助によって行われたものであり合わせて謝意を表する。

文 献

- 1) R. P. Hunt: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-7**, 150 (1971).
- 2) 伊藤, 土岐, 山形: 日本応用磁気学会研究会資料, 23-1, 1 (1982).
- 3) 野村, 紙中, 金井, 広田: 日本応用磁気学会誌, **6**, 2, 75 (1982).
- 4) 牧野: 日本応用磁気学会誌, **6**, 4, 218 (1982).
- 5) W. N. Hammer and K. Y. Ahn: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **17**, (4), Jul./Aug., 804 (1980).
- 6) 森迫, 松山, 松本, 土屋: 電子通信学会技報, CPM 81-10, 29 (1981).
- 7) 森迫, 松本, 土屋: 電子通信学会技報, CPM 82-4, 25 (1982).
- 8) Bozorth: "Ferromagnetism," D. Van. Nostrand Company, Inc. (1951).

1982 年 12 月 17 日受理, 1983 年 2 月 17 日採録