磁場中で作製した Co-Ag 薄膜の磁気抵抗効果*

西村 興男**・外岡 和彦**

(受付1999年11月29日, 掲載決定2000年2月5日)

Magnetoresistance of Co-Ag Films Deposited in a
Magnetic Field by Magnetron Sputtering*

Okio NISHIMURA** and Kazuhiko TONOOKA**

**(Hokkaido National Industrial Research Institute,
2-17 Tsukisamu-higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062-8517, Japan)

(Received November 29, 1999, Accepted February 5, 2000)

The magnetoresistive Co-Ag thin films were deposited on glass substrates in a magnetic field at room temperature by an rf magnetron sputtering system. The magnetoresistive properties of the as-deposited samples was investigated in relation to the intensity of the bias magnetic field applied parallel or perpendicular to the film surface during deposition. Samples deposited in a bias magnetic field showed larger responses in magnetoresistance than that of samples prepared by the conventional sputtering. The magnetoresistive response of the samples deposited in a bias magnetic field increased with increasing intensity of the magnetic field, whereas no saturation of the trend was observed in the range of 9 mT for parallel and 150 mT for perpendicular configurations.

1. はじめに

磁気抵抗効果は、磁性/非磁性の多層膜やグラニューラ薄膜で見られ、磁気メモリ、磁気ヘッドなどに応用されている¹⁻³⁾。近年の急速な情報量の増加に伴って、大容量・高速化への期待とその実用化が待たれている。その中でも、巨大磁気抵抗効果(GMR)材料は高密度化・高速化への可能性を秘めた材料として広範に検討されている。

我々は、高周波(RF)マグネトロンスパッタ装置を用いて、強磁性Coと非磁性Agを用いたCo-Ag薄膜を作製し、その加熱処理によりGMRグラニューラ薄膜を得ることを目的として検討を行っている。

本報告では、生成したCo-Ag薄膜について、性状およびアニーリングと磁気抵抗効果の関係について調べ、さらにスパッタ成製中に磁場を印加したときの、磁気抵抗効果に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

成膜には、RFマグネトロンスパッタ装置(日電アネルバSPF-332H)を改造し、回転機構を基板ホルダーに取り付けたものを使用した。ターゲットには、直径3インチ厚さ5mmのAg(純度99.99%)およびCo(純度99.9%)を用いた。基板とターゲットの距離は40mm(一定)とした。基板ホルダーにPyrexガラス(またはSi)基板を装着し、圧力 1×10^{-5} Pa以下まで排気した後、Arガス(純度99.9995%)を圧力2 Pa、流量15 ml/minで装置内に導入した。室温で、RF電力50 W (Co)と25 W (Ag)で同時放電させ、プリスパッタを10分間行い、引き続き、基板ホルダーを20 rpmの回転速度でターゲット上を通過させ100回積層した。この時の成膜時間は5分間である。この生成膜を膜の性状および磁気抵抗測定に用いた。また、Si基板に1000回積層したものを表面形態観察用とした。ガス圧とRF電力は、各ターゲットのスパッタ収率を考慮して生成膜のCo:Ag原子比がほぼ4:6となるように設定した。この条件のとき最大の磁気抵抗効果が得られた。アニーリングは、赤外線ランプ加熱炉を用い窒素94%水素4%の還元雰囲気

* 平成11年11月10日 第40回真空に関する連合講演会で講演(10Bp-2)

** 北海道工業技術研究所(〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1)

Fig. 1 SEM image of sputtered Co-Ag film.

で設定温度で10分間保持し、磁気抵抗効果発現に有利なグラニュー構造の成長を促進させた。生成膜の膜厚および表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子JSM-T20), 組成および化学状態はX線光電子分光装置 (XPS; VG ESCALAB-220i-XL), 結晶構造は薄膜用X線回折装置 (理学電機; RINT-2000) で測定した。磁気抵抗効果は、室温、 ± 40 kA/mの静磁場中の電気抵抗の変化を四探針法で測定することにより評価した。

3. 結果と考察

3.1 生成膜の性状と磁気抵抗効果

Fig. 1に、Si基板上に1000回積層させたCo-Ag生成膜のSEM像を示す。生成膜の厚さは約400 nmで、平滑な表面を持つ。破断面の観察からは明確なCo/Ag積層構造は確認できなかった。また、破断面は硬質材料の特徴である鋭角的ではなく延伸された形状をしており、柔らかであると推定される。

次に、XPSを用いて生成膜の化学状態、組成について調べた。生成膜のMgK α X線 (15 kV, 20 mA) によるワイドスキャンスペクトルからは、膜主成分のAg3dとCo2p、そしてO1sとC1sのピークが確認された。Fig. 2は、Ag3dとCo2pピークについて、未処理およびアニーリング (260°C, 10 min) 後の変化を示す。アニーリングによる新たなピークの出現は認められなかった。Agに関しては、未処理で結合エネルギー368.2 eV付近にAg3d_{5/2}ピークが認められた。これは、Agの金属、合金および酸化物と一致している⁴⁾。アニーリング後もピークの位置、形ともに殆ど変化が認められなかった。Coに関しては、未処理では780 eV付近にCo2p_{3/2}ピークが認められた。これは、Co金属ピークの778 eVから約2 eV高エネルギー側にあり、酸化物と一致している⁴⁾。アニーリング後は、ピークの低エネルギー側へのシフトと半値幅の増加が認められた。これは、還元雰囲気での熱処理により表面層の還元が進行したためと考えられる。また、実測したピーク面積を感度係数で補正して定量化させることにより試料の原子組成を求めることができる。未処理生成膜の原子組成はCo45:Ag55であった。このときの誤差は10%程度であった。アニーリング後の原子比の変化は僅かであった。

Fig. 2 XPS Ag3d and Co2p spectra from as deposited and annealed Co-Ag films.

Fig. 3に、XRDパターンを示す。図には、生成膜のアニーリング前後の回折パターンと、比較のためJCPDS-PDF⁵⁾から引用したAgとCoの回折データも合わせて示した。未処理試料の回折パターンからは、回折角 (CuK α , 2θ) 22度付近のガラス基板からのピークと、38.2度付近の生成膜からのfcc-Ag(111)面に一致するピークが観察された^{3,5)}。fcc-Ag(111)面のピークはハローパターンに近く、あまり結晶化が進んでいないと考えられる。アニーリング後は、fcc-Ag(111)面のピーク強度は未処理のときの約3.5倍大きくなり半値幅の減少が認められた。このことから、アニーリングにより結晶粒の成長が引き起こされていると考えられる。また、アニーリング後のスペクトルでは、44.5度付近でバックグランドが盛り上がり、新たなピークの出現が予想される。この位置にはfcc-Ag(200)面とfcc-Co(111)面のピークが重なって現れるといわれている³⁾。相互に混じり合わないAgとCoは、アニーリングによって分相化が進むと考えられる。この場合、Coピークが出現するはずであるが確認できなかった。Coは立方と六方の両方のパッキングを含みそれらの積み重ねの乱れにより回折パターンがぼやけており⁶⁾、それがピークの確認を難しくしていると思われる。別に作製したCoリッチのCo-Ag生成膜ではfcc-Co(111)面からのピークが確認されている。

次に、生成膜の電気抵抗の磁界強度依存性を測定することにより磁気抵抗効果を評価した。印加磁界と電流が平行でかつ試料と平行になるように配置し、四探針法で抵抗値の変化を測定した。Fig. 4は、測定結果の一例を示す。図の横軸は印加した磁界強度を示し、縦軸は磁気抵抗比 (MR比またはMR Ratio) を示す。いま、ゼロ磁界 (H_0) における抵抗値と最大印加磁界 (H_{max}) における抵抗値の変化の割合はMR比 $=[R(H_0)-R$

Fig. 3 XRD spectra of as deposited and annealed Co-Ag films, compared with the reference data from JCPDS-PDF⁽⁵⁾.

($H_{\max}$)]/ $R(H_{\max})$ の関係がある。未処理試料ではMR比は約0.3%であったものが、アニーリングにより200°Cで約0.8%, 260°Cで約1.25%となり、磁気抵抗効果は約4倍大きくなることが分かった。

3.2 スパッタ成膜中に磁場を印加したときの影響

GMRを示す人工格子、多層膜、ナノグラニューラ薄膜では、強磁性層(相)の自発磁化がゼロ磁界で反平行(反強磁性配向)やランダムであったものが、飽和磁界以上の磁界では平行配列(強磁性配向)になり、磁気抵抗効果は磁場に対し等方的な負の依存性を示すと言われている³⁾。そこで、スパッタ製膜中に基板に磁場を印加することによりFig. 5(A)に示すように生成膜中のCo層を強制的に強磁性配向させ、未処理生成膜においても高い磁気抵抗効果を発現することを期待して検討を行った。Fig. 5(B)は、基板ホルダーに取り付けた磁石の配置を示す。使用した磁石は、Nd-Fe-B系の永久磁石で、大きさは直径15 mm×厚さ1.5 mmである。磁石は、基板の丁度裏側になるように取り付け、磁石の磁力線が基板全体を覆うようにし、磁力線が生成膜の積層方向に対し平行および垂直になるように固定した。磁力線の強度は、取り付ける磁石の数で調整した。

Fig. 6は、スパッタ成膜中の印加磁場方向による影響について、平行および垂直磁場を印加した場合と磁場を印加しない場合の生成膜のMR比の測定結果を比べた

Fig. 4 Magnetoresistive responses of a Co-Ag film as a parameter of annealing temperature.

Fig. 5 (A) schematic picture of deposition influenced by applied magnetic field, (B) configurations of substrates and magnets for Co-Ag film deposition.

結果の一部を示す。磁場を印加しないで作製した生成膜のMR比は、約0.3%であった。一方、約40 mTの垂直磁場中で作製した生成膜のMR比は、約0.2%であった。平行方向磁場に関しては、ステンレス製の基板ホルダーに約1 mTの微弱な残留磁気が認められたので、この残留磁場中で成膜を行い、生成膜の磁気抵抗効果を測定したところ、約0.45%のMR比を示した。この値は、垂直磁場、磁場無印加で作製した未処理試料のMR比の中で最も大きなものであった。このことは、磁場の印加方向とともに磁場の空間的な分布の均一性もMR比に大きく作用するためと推定される。

Fig. 7(A), (B)は、スパッタ成膜中に垂直および平行方向に印加した磁場強度を変えたときのMR比との関係を示す。この検討にあたっては、基板ホルダーの残留磁気の影響を避けるため、Cu製(非磁性体)の基板ホルダーを使用した。図の横軸は、スパッタ成膜中に印加

Fig. 6 Magnetoresistive responses of a Co-Ag film deposited under a magnetic field.

した磁場強度 (mT) を示し、縦軸は生成膜を40 kA/mの静磁場中で測定したMR比(%)を示す。印加した磁場強度は、平行磁場では約1~10 mTであるのに対し垂直磁場では40~150 mTであり、垂直磁場印加の方が遙かに大きい。Fig. 7(A)の垂直磁場では、MR比は、磁界強度40 mTのとき約0.1%であったものが145 mTでは約0.75%に増加している。Fig. 7(B)の平行磁場では、磁場強度により二つの傾向が見られた。5.5 mTまでの弱い磁界ではMR比は約0.1%程度であり変動も少ない。更に、磁場強度を上げていくとMR比も増加し、9 mTでは約0.6%に達した。また、今回の印加磁場強度の範囲では、垂直、平行磁場ともにMR比の極大値は認められなかった。以上の結果から、スパッタ成膜中に印加した磁場の磁気抵抗効果に及ぼす影響は、垂直磁場の数十分の一の磁場強度で、垂直磁場にはほぼ等しいMR比をもたらした平行磁場がより効果的であることが分かった。

4. ま と め

1. RFマグネトロンスパッタ法で作製したCo-Ag薄膜はアモルファス構造の表面の軟らかい膜であった。

2. 加熱処理によりCo-Ag薄膜の磁気抵抗効果は約4倍大きくなった。このとき金属相の結晶粒の成長が認められた。

3. Co-Ag薄膜作製中に磁場を印加させたときに以下の影響が認められた。

- (1) MR比は、平行磁場(数mT) > 磁場無し > 垂直磁場(数10 mT)の順に大きな値が得られた。ただし、空間磁場の一様性も大きく影響すると推定される。

Fig. 7 MR ratio as a function of bias magnetic field:

(A) samples deposited in a magnetic field parallel to the film surface; (B) samples deposited in a magnetic field perpendicular to the film surface.

- (2) バイアス磁場強度による磁気抵抗比に関して、平行磁場では、5.5 mTまではMR比約0.1%で殆ど変化せず、それ以上では磁場強度とともにMR比も増加し、9 mTで約0.6%であった。垂直磁場では、磁場強度とともにMR比も増加し、145 mTで約0.75%であった。
- (3) 実験の範囲内では平行、垂直磁場ともにMR比の極大値を示さなかった。
- (4) MR比に及ぼす印加磁場の効果は平行磁場の方が大きかった。

〔文 献〕

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472.
- 2) J. A. Barnard, H. Hossain, M. R. Parker, A. Wakins and M. L. Watron: J. Appl. Phys., 73 (1993) 6372.
- 3) C. L. Chien, John Q. Xiao and J. Samuel: J. Appl. Phys., 73 (1993) 5309.
- 4) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer (1992).
- 5) JCPDS (Joint Committee of the Powder Diffraction Standard)-PDF (Powder Diffraction File) (1987).
- 6) 桐山良一, 桐山秀子: 共立全書16, 無機構造化学I, 共立出版 (1985) 48, 213.