スパッタによる銀—アモルファス合金薄膜の
磁気抵抗効果*西村 興男^{*1}・外岡 和彦^{*1}・下川 勝義^{*1}

(受理2000年11月29日, 掲載決定2001年2月3日)

Magnetoresistance of Silver-Amorphous Alloy Thin Films Prepared
by Magnetron Sputtering*Okio NISHIMURA^{*1}, Kazuhiko TONOOKA^{*1} and Katsuyoshi SHIMOKAWA^{*1}^{*1}(Hokkaido National Industrial Research Institute,
2-17 Tsukisamu-higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062-8517, Japan)

(Received November 29, 2000, Accepted February 3, 2001)

The magnetoresistive Ag-Fe (amorphous alloy system) thin films were deposited on silicon substrates at room temperature by an rf magnetron sputtering system. The magnetoresistive properties of the samples was investigated in relation to the sputtering conditions, to increase the magnetoresistance of the as-deposited thin films at room temperature. The maximum magnetoresistance of 1.9% (at 200 kA/m) was found in the sample with sputtering rf power at 125 W, gas pressure at 2 Pa, and film thickness of about 200 nm.

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—薄膜等で見られ、磁気メモリ、磁気ヘッドなどに応用されている。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Cu-Co¹⁾, Au-Co²⁾, Ag-Co³⁾など非磁性相と磁性相の組合せにより、大きな磁気抵抗効果を発現させるための試みが広範に行われている。本研究では、アニーリング等の処理を行わない (as-deposited) 生成膜で高い磁気抵抗効果を得ることを目的として、Agと磁歪を有するアモルファスFe系合金を原料とし、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した生成膜について、磁気抵抗効果に及ぼすスパッタ成膜条件の影響を調べた。

2. 実験方法

薄膜は、RFマグネトロンスパッタ装置 (ANELVA SPF-332H) を用い、Ag (純度99.99%) ターゲット上にアモルファスFe系合金 (Fe-Co-B-Si系, 厚さ0.023 mm, 磁歪35 ppm, 以下Fe系合金とする) を載せ、装置内を 1×10^{-5} Pa以下まで排気し、AgターゲットとFe系合金の面積比、95%Ar+5%H₂混合ガス圧力およびRFパワーを様々に設定した条件下で同時放電させ、熱酸化 (1000°C, 3 hr) Si基板上に生成させた。生成膜の組成と化学状態はXPS (VG: ESCALAB-220i-XL), 結晶状態は薄膜XRD (リガク: RINT2000), 表面形態はSEM (JEOL: JSM-T20) で観察した。磁気抵抗効果は、室温、静磁場中で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。全ての測定はas-deposited生成膜について行った。

* 平成12年10月26日 第41回真空に関する連合講演会で発表 (26P-65)

^{*1} 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 Changes on XPS Ag3d, Fe2p and Co2p spectra of sputtered thin films.

3. 実験結果と考察

3.1 生成膜の化学状態・組成と結晶構造

まず、XPSを用いて生成膜の化学状態と組成を調べた。生成膜のXPSワイドスキャンスペクトル(MgK α ; 15 kV, 20 mA)からは、AgターゲットのAg3d, Fe系合金のFe2p, Co2p, B1s, Si2p, その他O1s, C1sピークが確認された。Fig. 1は、Agターゲットに載せたFe系合金の面積比(Alloy/Ag比またはAlloy/Ag Area Ratio)を変えたときのAg3d, Fe2p, Co2pピークの変化を示す。Agでは結合エネルギー368.3 eV付近にAg3d_{5/2}ピーク、Feでは711.0 eV付近にFe2p_{3/2}ピーク、Coでは780.5 eV付近にCo2p_{3/2}ピークが確認された。これらのピーク位置は、Agの酸化物・合金・メタル、Fe, Coの酸化物ピークと一致している⁴⁾。また、FeとCoの場合、ピークの低エネルギー側約-4 eVと-2 eVにそれぞれショルダーが認められ、微量のメタル状態も存在していることが分かった⁴⁾。Alloy/Ag比の増加とともにAgピークの強度は低下し、FeとCoピークの強度は大きくなった。

次に、実測したピーク面積を感度係数で補正して定量

Fig. 2 Relationship between atomic fraction and target area composition.

化させることにより生成膜の組成を調べた。この検討の前にEPMAで測定したFe系合金の組成は0.72Fe-0.24Co-0.01B-0.03Si(誤差 $\pm 5\%$)で、Fe, Co成分が96 at%以上を占めている。従って、XPSによる原子組成の検討は、生成膜で大部分を占めると予想されるAg, Fe, Co成分に着目した。生成膜のAg, Fe, Co成分をAlloy/Ag比の変化に対してプロットしたものをFig. 2に示す。Alloy/Ag比の増加に伴ってAg成分は減少し、Fe, Co成分は増加した。Ag, Fe, Co成分に占めるFe成分をFe/(Ag+Fe+Co)(Fe成分量)とすると、Fe成分量はAlloy/Ag比12%の8.6 at%から27%の14.6 at%まで緩やかに増加し、Alloy/Ag比37%の26.3 at%から48%の46.5 at%まで著しく増加した。これは、Agターゲットの中心軸上でFe系合金の面積を同心円状に大きくしたので、高いAlloy/Ag比ではAgのスパッタ領域がプラズマ密度の低いターゲット周辺部となり、析出速度が急激に低下したためと考えられる。図中のFeとCoに関し、低いAlloy/Ag比ではFe/Co比は大きい、Alloy/Ag比の増加とともに小さくなり、Alloy/Ag比37%以上ではFe/Co比は 3.3 ± 0.2 となり、EPMA分析によるFe系合金のFe/Co比 3.0 ± 0.1 に近づくことが分かった。

Fig. 3は、XPS分析から求めたFe成分量の変化に伴うXRDパターンの変化を示す。回折角(2θ , CuK α)38.2度、44.2度、51.5度、64.5度、77.5度付近に回折ピークが観測された。回折角38.2度、44.2度、64.5度、77.5度のピークはfcc-Agの(111), (200), (220), (311)、回折角44.2度、51.5度のピークはfcc-Coの(111), (200)に基づくものである⁵⁾。また、44.2度のピークにはfcc-FeCo⁶⁾とFe(110)⁷⁾が、また64.5度のピークにはFe

Fig. 3 XRD spectra of sputtered thin films.

Fig. 4 Magnetoresistive responses of sputtered thin films.

(200)⁷⁾が重なっていると推定される。いずれのピークも幅が広くあまり結晶化が進んでいないと考えられる。Fe成分量の増加とともにピーク強度の低下とピーク幅の広がりが認められた。Fe成分増加の過程で、Fe成分量26 at%のときに回折角64.5度のfcc-Ag(220)とFe(200)が重なったピーク強度が最強になるのが特徴的であった。これらの傾向はスパッタ成膜時のRFパワーとスパッタArガス圧力の増加に対しても同様であった。

Fig. 5 The dependence of the MR Ratio on the Fe content.

3.2 生成膜の磁気抵抗効果

生成膜の磁気抵抗効果は、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、抵抗値の変化から評価した。

種々のRFパワーで作製した生成膜を±100 kA/mの静磁場中で実測した磁気抵抗曲線の一例をFig. 4に示す。図で、横軸は印加した磁界強度、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= $[R(H_0) - R(H_{max})] / R(H_{max})$ の関係がある。MR比は、RFパワーの増加とともに大きくなる傾向を示し、成膜条件が磁気抵抗効果に影響を及ぼすことが分かった。

Fig. 5は、RFパワー100 W、スパッタガス圧2 Paで作製した生成膜のMR比を、XPS分析から求めたFe成分量に対してプロットしたものを示す。MR比はFe成分量の増加に伴って増加しFe成分量26 at%のときに最大値約1% (±200 kA/m)を示した。また、Fe成分量26 at%のときXRD回折角64.5度のfcc-Ag(220)とFe(200)が重なったピークが最強になった。このとき生成膜中のAg成分とFe成分のどちらがMR比に強く影響を及ぼしているかについては更に検討が必要である。

次に、スパッタ成膜時のスパッタガス圧力とRFパワーの磁気抵抗効果に及ぼす影響を調べた。この検討にはFe成分量26 at%の生成膜を用いた。Fig. 6は、RFパワーを100 Wに固定し、スパッタガス圧を0.6 Paから6 Paまで変えたときのMR比の変化を示す。MR比(±200 kA/m)は、スパッタガス圧を0.6 Paの約0.9%から2 Paの約1.6%まで大きくなった。MR比は、2 Paで最大値を示し、更にガス圧を上げていくと緩やかに減

Fig. 6 The dependence of the MR Ratio on the sputtering gas pressure.

Fig. 7 The dependence of the MR Ratio on the rf power.

少した。Fig. 7は、スパッタガス圧を2 Paに固定し、RFパワーを25 Wから200 Wまで変えたときのMR比の変化を示す。MR比 (± 200 kA/m)は、25 Wの約0.06%から125 Wの約1.9%まで数十倍増加し、更にRFパワーを上げていくとMR比は飽和する傾向を示した。このように、スパッタガス圧2 PaおよびRFパワー125 WのときにMR比約1.9%の最大値が得られた。また、MR比に対する影響はRFパワーの方が大きいことが分かった。

スパッタガス圧とRFパワーは成膜速度にも影響を及ぼす⁹⁾。スパッタガス圧2 Pa, RFパワー125 Wのときの成膜速度は約3.3 nm/secであった。この条件で厚さの異なる生成膜を作製し、MR比との関係を調べた結果、膜厚約200 nmで最大のMR比が得られた (Fig. 7は膜厚約200 nmで測定したものである)。

最後に、実用化において不可欠の要件である磁気抵抗効果の安定性 (経時変化) を調べた。大気中、室温下で約5ヶ月間保存した、本研究の全ての成膜条件で作製した生成膜において20%以上のMR比の増加が認められた。最大の磁気抵抗効果を示した生成膜では、MR比は約1.9%から約2.5%まで30%以上増加したことが分かった。

4. ま と め

RFマグネトロンスパッタ装置で作製した銀—アモル

ファス合金薄膜 (未熱処理) について磁気抵抗効果を調べ以下ことが分かった。

1. スパッタ成膜においてRFパワー、スパッタガス圧力が増加するとともに、生成膜の磁気抵抗効果が増加した。RFパワー125 Wおよびスパッタガス圧力2 Paのときに最大値を示した。磁気抵抗効果に及ぼす影響はRFパワーの方が大きかった。

2. XRDのピークと磁気抵抗効果に相関が見られ、回折角64.5度のピーク強度が大きくなると生成膜の磁気抵抗効果が増加した。

3. 生成膜中のFe成分の含有量と膜厚も磁気抵抗効果に影響を及ぼした。

〔文 献〕

- 1) L. M. Malkinski, J.-Q. Wang, C. T. Seip, J. Wiemann and J. B. Wiley: J. Appl. Phys., 85 (1999) 4471.
- 2) M. Kitada: J. Magn. Mater., 208 (2000) 244.
- 3) Y. J. Chen, T. Suzuki and H. Kanazawa: J. Appl. Phys., 87 (2000) 4837.
- 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) T. Ono and T. Shinjo: Surface Science, 438 (1999) 341.
- 7) N. Ravishankar, J. Park, K. Aoki, T. Masumoto and K. Chattopadhyay: J. Appl. Phys., 86 (1999) 2733.
- 8) 西村興男, 矢部勝昌: 真空, 35 (1992) 224.