

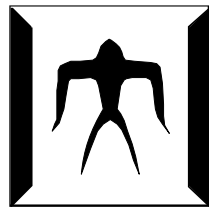
論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イオンビーム照射による巨大磁気抵抗効果の制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	宮本泰敬
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3733号, 授与年月日:1998年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3733号, Conferred date:1998/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

イオンビーム照射による巨大磁気

抵抗効果の制御に関する研究



(1998年2月)

指導教官： 直江 正彦 教授

提出者： 東京工業大学 大学院
理工学研究科 電子物理工学専攻
博士後期課程

宮本 泰敬

The giant magnetoresistive (GMR) effect occurs in multilayer films with each ultra-thin layers, in particular in multilayer arrays consisting of alternate layers of a magnetic metal separated by layers of dia- and para-magnetic metal. The application driving the considerable interest in the GMR effect is its potential use as the sensor element in magnetoresistive read-out head and static memory elements for information storage systems.

The deposition processes of multilayers with excellent GMR characteristics required for practical devices were developed in the past several years. Ion bombardment to the surface of the growing films seemed to be significantly effective for changing the film structures. In this study, the “interfacial modulation technique” has been proposed which might be useful for controlling crystallite orientations in GMR films. The multilayers were concurrently bombarded by inert gas ions only at their interfaces. Consequently, local mixing and interfacial diffusion were induced in the multilayers. The multilayers with GMR effect were conventionally deposited by sputtering method using Ar as sputtering gas. Since Ar atoms own smaller atomic mass than all the constituent atoms of targets, such as Ni, Fe and Cu, the recoiled Ar may damage the surfaces of the growing films at high energy. When we discuss the mechanism of interfacial scattering or physical phenomenon in GMR multilayers in detail, ‘Controlled-intermixing’ multilayers should be deposited. In this study, Kr was used as sputtering gas to reduce the energy of recoiled particles under interfacial modulation technique. The relationship among GMR characteristics, selection of sputtering and bombarding gas species and the effects of ion bombardment to the interfaces in Ni-Fe/Cu multilayers was investigated. $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(10 \text{ \AA})/\text{Cu}(10 \text{ \AA})]_{30}$ multilayers were deposited using dual ion beam sputtering apparatus. The GMR characteristics and the residual stress seem to be influenced by the interdiffusion of atoms at the interfaces. The effect of Kr ion bombardment to interfaces at restricted acceleration voltage of 100 V and reduction of residual stress seems to be effective for attaining preferable MR ratio up to 17.8 %. In conclusion, crystal structure and spin-dependent scattering mechanism in Ni-Fe/Cu multilayers could be optimized by means of the correct selection of sputtering gas species and the bombardment to the interfaces by ions at proper energy. It can be expected that the development of this deposition technique will be helpful for the research of interfacial phenomena.

なお本論文の欧文名は “Study of Control of Giant Magnetoresistance by Ion Beam Bombardment” である。

「イオンビーム照射による巨大磁気抵抗効果の制御に関する研究」

宮本 泰敬

目次

第1章 緒論	1
第2章 スピン依存散乱現象	3
2.1. はじめに	3
2.2. 多層膜における巨大磁気抵抗効果.....	4
2.2.1. 研究の歴史.....	4
2.2.2. 巨大磁気抵抗効果の原理.....	6
2.2.3. GMRを示す材料.....	11
2.2.4. 界面状態との関連.....	13
2.2.5. 温度依存性	13
2.2.6. 膜面垂直方向における巨大磁気抵抗効果.....	14
2.3. グラニューラー構造における巨大磁気抵抗効果.....	16
2.4. スピンバルブ	18
2.5. スピン依存散乱現象の工学的応用	19
2.5.1. 再生ヘッド.....	20
2.5.2. 磁界センサ	25
2.5.3. スタティックメモリ.....	25
2.5.4. スピントランジスタ	27
2.6. まとめ	28
第3章 金属人工格子のスパッタ堆積	31
3.1. はじめに	31
3.2. スパッタリング現象	32
3.3. スパッタ法について.....	36

3.3.1. プラズマ方式	36
3.3.2. イオンビーム方式	42
3.4. デュアルイオンビームスパッタ法	44
3.4.1. イオン照射効果	45
3.4.2. 装置の構成	49
3.4.3. イオン源	55
3.4.4. 堆積速度のイオンビーム・基板角度依存性	59
3.5. まとめ	61

第4章 Ni-Fe/Cu多層膜における巨大磁気抵抗効果..... 63

4.1. はじめに	63
4.2. 実験方法	64
4.2.1. 膜作製条件	64
4.2.2. 評価法	66
4.3. Ni-Fe/Cu 多層膜の基礎特性.....	75
4.3.1. 結晶学的構造	75
4.3.2. 磁気抵抗特性	80
4.3.3. 磁気特性	83
4.4. Fe バッファー層の磁気抵抗特性への影響	90
4.4.1. Fe バッファー層上に[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合	90
4.4.2. Si 基板上に直接[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合	91
4.4.3. Fe バッファー層の Ni-Fe 層へ与える影響	93
4.5. Fe バッファー層の配向制御	96
4.5.1. 結晶学的構造	98
4.5.2. 磁気抵抗特性	100
4.6. 後熱処理による磁気抵抗特性の変化	105
4.6.1. 結晶構造	105
4.6.2. 磁気抵抗特性	106
4.7. まとめ	109

第 5 章 イオン照射による磁気抵抗特性の向上.....111

5.1. はじめに	111
5.2. Kr によるスパッタ堆積.....	112
5.2.1. Kr によるスパッタ堆積と磁気抵抗特性	112
5.2.2. 反跳粒子による影響	117
5.3. 全体イオン照射による磁気抵抗特性の変化.....	121
5.3.1. 膜作製条件	121
5.3.2. 結晶学的構造	122
5.3.3. 磁気抵抗特性	129
5.3.4. 全体イオン照射に関するまとめ	130
5.4. 界面変調による磁気抵抗特性の向上	132
5.4.1. イオンビーム照射による界面変調法	132
5.4.2. イオン照射層数による磁気抵抗特性の変化	136
5.4.3. スパッタ用イオン源の加速電圧の最適化	144
5.5. 照射イオン種の最適化.....	153
5.5.1. Ar スパッタ膜における界面イオン照射種の影響.....	155
5.5.2. Kr スパッタ膜における界面イオン照射種の影響	162
5.5.3. 界面変調による構造の変化.....	170
5.6. まとめ	175

第 6 章 FeMn反強磁性層の最適化.....177

6.1. はじめに	177
6.2. スピンバルブにおける反強磁性層.....	178
6.2.1. スピンバルブ用反強磁性膜に要求される条件	178
6.2.2. 主な反強磁性材料.....	180
6.2.3. 反強磁性 FeMn.....	183
6.3. 配向制御層による FeMn 層の反強磁性発現.....	185
6.3.1. 作製条件	185
6.3.2. 配向制御しにくい FeMn.....	186
6.3.3. Cu による FeMn 配向制御	187
6.3.4. Ni-Fe による FeMn 配向制御.....	189
6.3.5. FeMn/Ni-Fe 2 層構造反強磁性層.....	189

6.4. 界面変調による交換バイアス磁界の調整	194
6.4.1. 膜堆積方法	194
6.4.2. 界面へのイオン照射層数と結晶構造の変化	195
6.4.3. イオン照射エネルギーの調整による交換バイアス磁界の変化	197
6.4.4. 磁界中膜堆積と界面変調による影響	207
6.5. まとめ	207
第7章 将来展望と課題	209
7.1. 界面変調による人工格子の堆積	209
7.2. スピンバルブ再生ヘッド	210
第8章 結論	212
謝辞	214
本研究に関する発表論文リスト	216

第1章 緒論

コンピュータのハードウェアが進歩し処理速度が向上するにつれて、ソフトウェアが要求するシステムリソースが増え、記録・記憶用デバイスの大容量化が必須となってきた。このような膨大な量のデータを蓄積するためには、ハードディスクに代表される磁気記録技術が最も優れている。磁気記録の高密度化を可能にしてきた技術として、信号処理やサーボ等の関連技術の発展もあるが、やはり磁気記録媒体および磁気ヘッド技術の進歩によるものが大きい。特に近年の磁気記録における高密度化は、磁気抵抗効果型ヘッドの登場により年に 60 %もの急激な向上がなされている。

一方薄膜堆積技術の進歩により、わずか数Å程度の層厚からなる金属人工格子多層膜の堆積が可能となり、それらのもつ新奇な物性が次々と報告されている。特に 1988 年に発見された巨大磁気抵抗効果は、その潜在的に持つポテンシャルの高さのため世界中で注目されている。発現の機構に関する物性的な解析・検討のみならず、スピン依存散乱を積極的に利用した工学的応用に対してし烈な競争が繰り広げられている。特に、スピバルブは次世代磁気記録用再生ヘッドとして最有望視されており、実際のハードディスク装置にいよいよ搭載されはじめることとなった。実験室レベルではスピバルブヘッドを利用することによって、ついに 10 Gbit/inch²を達成したことが IBMよりThe 7th Joint MMM-Intermag '98 Conferenceにおいて発表されている。超高記録密度に対する要求は今後も留まることを知らず、更なる磁気抵抗特性の向上を図る必要があり、材料・構造・作製技術などの最適化を詳しく検討すべき段階に入ったも

のといえる。

本研究では、Ni-Fe/Cu 多層膜において発現する巨大磁気抵抗効果に着目し、イオン照射効果を用いることにより磁気抵抗特性の制御を行うことを目的とした。

第2章「スピン依存散乱現象」では、本研究の主題である巨大磁気抵抗効果について発現のメカニズムや材料について解説を行なった。工学的応用である磁気記録用再生ヘッド・スタティックメモリ・スピバルブについて紹介した。

第3章「金属人工格子のスパッタ堆積」では、金属人工格子を作製する技術としてスパッタ法を取り上げ、各種方式やその特徴・問題点を概説した。特にイオン照射とデュアルイオンビームスパッタ法に関して、原理・装置構成・特徴について記した。

第4章「Ni-Fe/Cu 多層膜における巨大磁気抵抗効果」では、軟磁気特性に優れたNi-Fe/Cu 多層膜の磁気抵抗特性について基礎的な評価を行なった。Fe バッファ層の配向制御や後熱処理による磁気抵抗特性の改善を試みた。

第5章「イオン照射による磁気抵抗特性の向上」では、Ni-Fe/Cu 多層膜の堆積中に、全ての層にわたってもしくは界面のみにイオン照射を行なうことにより結晶構造の制御および磁気抵抗特性の向上を試みた。また界面構造と磁気抵抗特性の関連について考察した。

第6章「FeMn 反強磁性層の最適化」では、スピバルブ用の反強磁性層用材料について検討した。配向制御層や界面変調により FeMn の構造制御を行ない、スピバルブ用の反強磁性層として採用できることを示した。

第7章「将来展望と課題」では、本研究で得られた知見を元にスピン依存散乱現象の工学的応用と将来展望について概説した。

第8章「結論」では、本研究で得られた知見と成果を要約した。

以上のように、本研究ではデュアルイオンビームスパッタ法を効果的に用いることにより、巨大磁気抵抗効果多層膜の結晶構造や磁気抵抗特性を制御可能であることを実現したものである。

第2章 スピン依存散乱現象

2.1. はじめに

薄膜作製技術の格段の進歩により、堆積周期が非常に短く、原子層単位で多層膜を作製することができるようになった。このような多層膜は一般的に人工格子と呼ばれ、新機能材料として興味を広く持たれている。磁性人工格子の研究分野では原子配列構造を人為的に操作することにより、垂直磁気異方性薄膜・ナノ結晶材料・巨大磁気抵抗効果などの興味深い新物性を導くことが可能となった。このうち 1988 年に Baibich によって発見された巨大磁気抵抗効果(GMR)は、現在磁性・磁気分野においてもっとも熱い関心をもたれており、全世界で研究が進められている現象である。この GMR とは強磁性層／非磁性層を交互に数 10 Å ずつ堆積した多層膜において発現するスピン依存散乱現象であり、外部磁界の印加と共に多層膜自体の抵抗率が数 10 ~ 数 100 % のオーダーで大きく減少する特性を示す。

この巨大磁気抵抗効果の発見以来、スピン依存散乱現象を利用した様々なデバイスが開発されている。例えば GMR 再生ヘッドを採用することによって、いよいよ over 5 Gbit/inch² の記録密度を持つハードディスク装置の登場もそう遠くないことと思われる。またスタティックメモリへの応用も進められている。しかしながらスピン依存散乱現象の起源を考えた場合、特に電子のスピン状態を考慮する必要があり、エネルギーバンドモデルを仮定して解析を行う必要があるなど、物理的にも非常に難解なものとなって

いる。

この章では、主に人工格子多層膜構造において発現する巨大磁気抵抗効果の研究の歴史・スピン依存散乱の発現原理・材料に関して述べる事にする。さらに次世代の高度情報化社会へ向けて、スピン依存散乱現象を積極的に用いた技術応用に関してもまとめている。

2.2. 多層膜における巨大磁気抵抗効果

2.2.1. 研究の歴史

巨大磁気抵抗効果(**Giant Magnetoresistance; GMR**)の発見については、1988年のBaibich¹らによるものがはじめてである。数 10 Åオーダーで堆積したFe/Crの磁性・非磁性サンドイッチ構造をもつ多層膜に 20 kOeの外部磁界を印加した場合、液体ヘリ

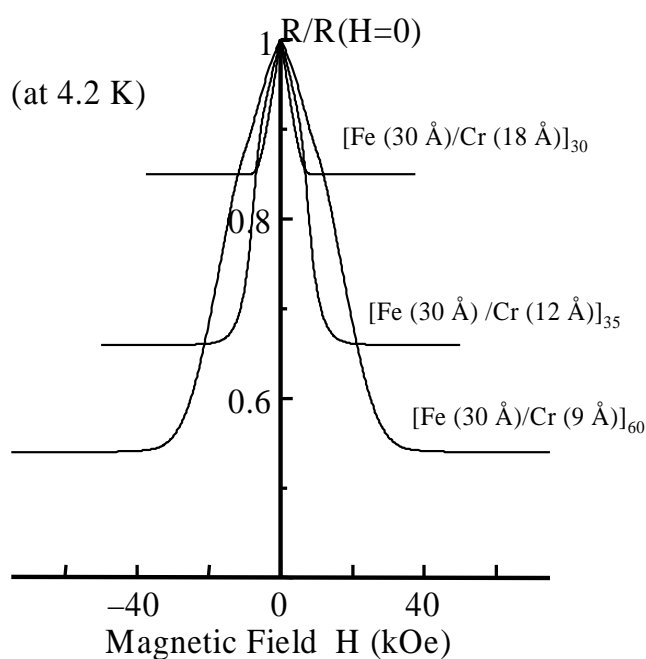


図 2-1: 4.2 K における Fe/Cr 人工格子多層膜の抵抗率の磁界依存性

ウム温度において図 2-1に示したように 50 %もの大きな抵抗変化を示すことが報告された。これ以降、アメリカをはじめヨーロッパや日本でも巨大磁気抵抗効果の研究が始まった。Fe/Cr多層膜の研究が報告されて 1 年後にはNi-Fe/Cu/Co多層膜において 1 kOe以下の磁界で常温で約 8 %の抵抗率変化が報告されたため、実用化へ向けてさらに研究が進むこととなった。

1990 年には、図 2-2の様に非磁性層厚の増加に伴って、磁気抵抗変化率MR ratioの大きさが振動を繰り返すことが発見された²。現在この現象は、すべての巨大磁気抵抗効果を示す材料において観察されており、強磁性層間の交換結合エネルギーの振動によるものと考えられている。更に、Fe/Crだけでなく、Co/Cu³, Co/Ag, Ni-Fe/Cu⁴などさまざまな磁性・非磁性金属のサンドイッチ構造において、巨大磁気抵抗効果が発現することが確認された。さらに 1992 年にはIBMよりスピバルブと呼ばれる構造が発表され、GMRを磁気記録における再生ヘッドへ応用するための具体的な構造の提案がなされた。

巨大磁気抵抗効果は最初の発見から 9 年が経過したが、この間の精力的な研究

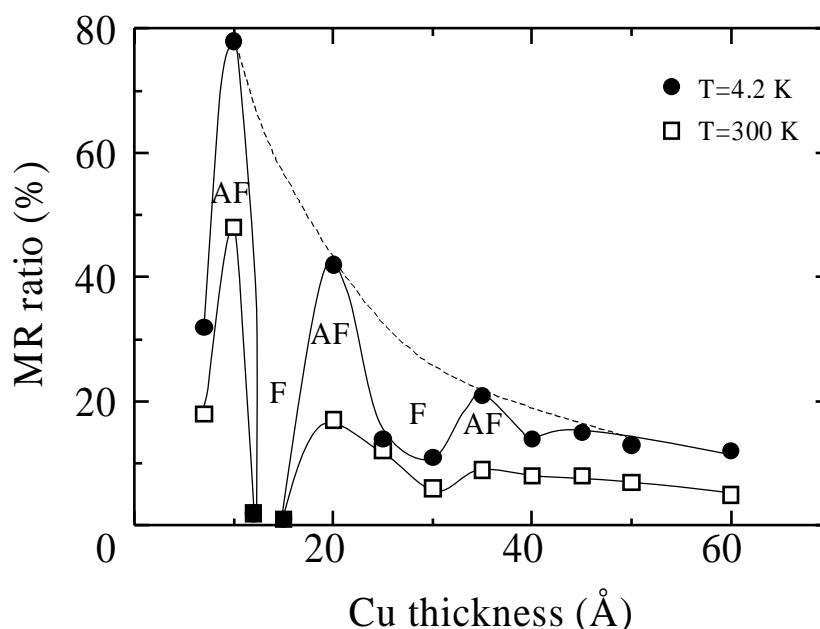


図 2-2: Co/Cu 人工格子の MR ratio の Cu 層厚依存性

により、本質的な理解はかなり進んだといえる。現在は物性および材料学的研究に加え、MRヘッドをはじめとした応用開発が同時進行する形で、研究が進められている。すでに超高密度用GMRヘッドが試作され、ついに1997年11月には実際の製品として初めてハードディスク装置に搭載されることが東芝およびIBMから発表された⁵。

これからの巨大磁気抵抗効果を考える上では、やはり工学的応用を念頭におかなければならない。つまり、より実用的な特性が必要だということである。良好な軟磁気特性・磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の向上・飽和磁界 H_s の低減が材料自体の特性として求められ、さらにそれら材料のデバイス加工・磁区制御・耐熱性・耐蝕性などをも考えなければならぬ段階に来ている。

2.2.2. 巨大磁気抵抗効果の原理

この節では、巨大磁気抵抗効果(GMR)発現のメカニズムについて述べる。GMRは必ずしもすべての強磁性/非磁性金属を組み合わせた人工格子で見られるとは限らない。GMRはもともとスピン依存散乱現象であり、GMR発現のための条件としては以下の3つがあげられる。

1. 非磁性層を介して磁性層のスピン反平行配列が実現される。
2. 伝導電子のスピンに依存した抵抗率の違いが大きい。
3. 伝導電子の平均自由行程が少なくとも人工格子の周期より大きい。

さて、ここでは電子論に基づいてスピン依存散乱について考えてみることにする。材料によらず界面での伝導電子の散乱現象が起こっており、程度の差こそあれ、界面での不規則な交換ポテンシャルがGMRの起源の一部であると考えられる。Fe/TM(TMはCrなどの3d非磁性元素)系とCo/Cu系では伝導電子が、前者はs-d混成電子、後者はs電子と互いに異なるので理論的な取り扱いがそれぞれ別になる。以下にそれぞれの人工格子についてスピン依存散乱現象を考えてみることにする。

2.2.2.1. Fe/TM 系人工格子

Fe/TM 系人工格子の場合、電子が各格子点 i で受けるポテンシャルが、

$$V_i^\pm = V_i^0 \mp \frac{1}{2} U_i m_i$$

であるとき、界面での原子ポテンシャルの差

$$U^\pm = V_{TM}^0 - V_{Fe}^\pm$$

が、スピン依存界面散乱の主因であると考えられる。ここで U は原子内クーロンポテンシャル、 m は原子の磁気モーメントである。強結合 d バンドモデルを用い、界面近傍の電子状態を計算することにより、 m_i および V_i が決定できる。Fe と Cr について計算した結果、界面から第 1 層目の局所状態密度は、Fe \downarrow スピンについてはバルク Fe とほとんど同じであり、それは Cr のバンドともほぼ同じであることが確認された。これは図 2-3 に示すように

$$V_{Fe}^- \cong V_{Cr}$$

となっているためである。

このような原子が人工格子を形成したときの状態を考えてみることにする。図 2-3 で (a) は強磁性配列状態、(b) は反強磁性配列状態をそれぞれ示している。Fe 中では

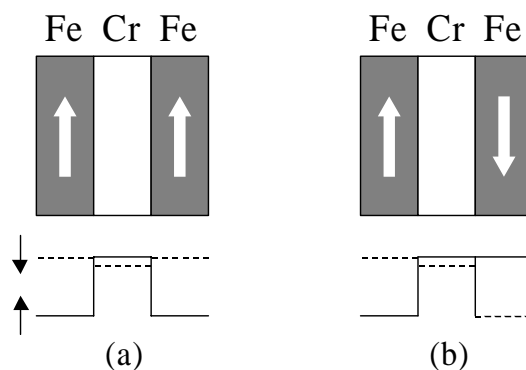


図 2-3: Fe/Cr 人工格子における Fe 層の磁化の向きとポテンシャル関係

磁化によるポテンシャルのために、 \uparrow スピンの電子と \downarrow スピンの電子が違ったポテンシャルを受ける。ここで実線および破線はそれぞれ \uparrow スピン(majority)および \downarrow スピン(minority)のポテンシャルである。Cr中のポテンシャルはスピンによらず、Fe中の \downarrow スピンのポテンシャルとほぼ同じ値を取り、 \uparrow スピンのポテンシャルとは大きく異なっている。このような状態で界面に原子配置の乱れがあると、 \downarrow スピンの電子はその影響をあまり受けずに動けるが、 \uparrow スピンの電子は界面で $U \cdot m$ だけポテンシャルの乱れを感じるようになる。そのため \uparrow スピンの電子は大きな抵抗を感じるようになり、伝導電子のスピンの依存した抵抗率の違いが大きくなるためGMRが発現する。このようにFe/TM系人工格子では、常磁性金属と強磁性金属とのポテンシャルの大小関係がGMRと深く関係しているといえる。

2.2.2.2. Co/Cu 系人工格子

図 2-4は、Co/Cu多層膜構造におけるバンドモデルを示したものである。(a)は、2つの強磁性層の磁化 M_1, M_2 が上向きで平行となっている場合である。強磁性体特有の現象である3dスピンバンドの分裂が生じており、 \uparrow スピンのCo/Cuの場合ほとんどフェルミレベル E_F 以下で存在しているため($N_{\uparrow}(E_F) = 0$)、 \downarrow スピンサブバンドのみが空いた状態となっている。

Cuの抵抗率はCoよりも小さいので、電気伝導は主にフェルミレベルに近いエネルギーを持ったCuのs電子が担っているものと考えられる。CoとCuの界面に乱れが存在すると、CoはCu中の少数の磁性不純物となる。Coのd準位はCuのs電子とs-d混成して図 2-5に示したような仮想束縛状態(Virtual Bound State)になる。磁性層の磁化が平行な場合、Cu中のs電子のうち \downarrow スピンは界面で散乱を受けてd状態に散乱(s-d散乱)されるが、 \uparrow スピンはd状態に散乱されない。反平行の場合には \uparrow スピンも \downarrow スピンもどちらかの界面で共にd状態に散乱されるため(a)に比べて(b)の場合には電気伝導に寄与するs電子が減少し、磁気抵抗が大きくなると理解されている。したがってCuと3d遷移金属のGMRはVBSの状態が決まり、図 2-6のように理論的に求められ⁶、実験も行われている。実験値はピーク位置のずれや、Fe側で急激に小さくなるなど不一致も

見られるが、定性的には理論と一致した傾向を示す。

2.2.2.3. 界面散乱とバルク散乱

Fe/TM 系人工格子, Co/Cu 系人工格子ともに、巨大磁気抵抗効果をこのような形でバンドモデル解析によって説明することができる。この解析のポイントとしては、伝導電子の移動に対してスピン状態が保存されることと、s-d 相互作用を考慮する必要があることがあげられる。

ところで、スピン依存散乱の微視的理論については様々な報告がなされている。まず、電子のスピン依存散乱の主因についての議論である。Inoueらは界面における組成的な乱れが電子散乱の原因であるとし、実験との一致を確認している⁷。またEdwardsらは、スピン散乱の主体が強磁性層内のいわゆるバルク散乱であるという立場を取り、Fe/CrやCo/Cu人工格子においてBoltzmann方程式に基づきGMRの非磁性層厚依存性の説明を試みている⁸。

フェルミ面におけるdバンドが、 \uparrow スピンと \downarrow スピンの大きく異なれば、磁性層内での散乱がスピンによって異なることは十分考えられる。したがって、 \uparrow スピンのdバンドが完全に占有されているCoやNiのような金属を含む多層膜では、Feなどのような両スピンバンドが完全に占められていない金属を含む多層膜に比べて、バルク散乱の寄与は大きいと考えられる。このような界面散乱もバルク散乱も程度の差こそあれ、必ずすべての人工格子に存在している。どちらがより大きく寄与しているかは、人工格子を構成する金属の組み合わせや試料の作製条件に大きく左右されることになる。Diényらは、Barnasらのモデルを用いてGMRの強磁性層厚依存性の解析を行い、界面散乱とバルク散乱の寄与を分離し、Fe/Cr多層膜では界面散乱が、Ni-Fe/Cu多層膜ではバルク散乱が主体であることを発表している⁹。

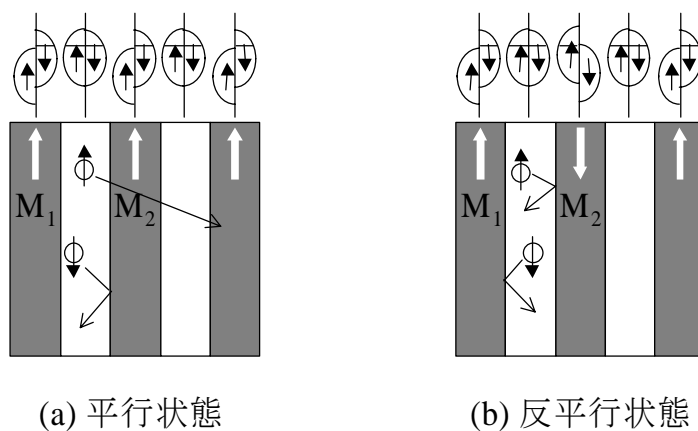


図 2-4: Co/Cu 多層膜構造におけるバンドモデル

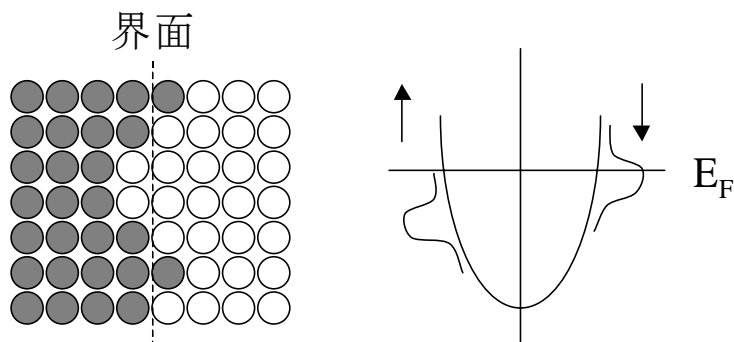


図 2-5: 界面近傍の原子の模式図と仮想束縛状態を示す模式図

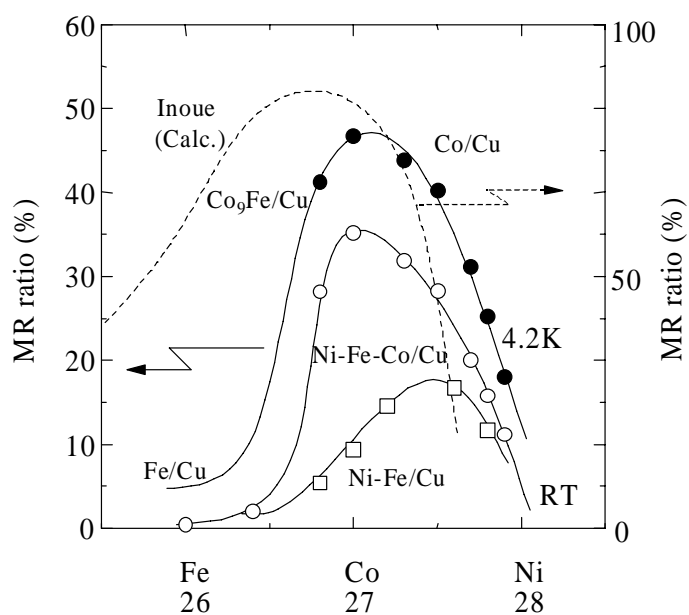


図 2-6: 遷移金属/Cu 多層膜の MR ratio

さらに、スピバルブ構造におけるスピんに依存した伝導電子の平均自由行程を直接測定する方法が提案された¹⁰。その結果によれば、 \uparrow および \downarrow スピンの平均自由行程をそれぞれ λ_{\uparrow} , λ_{\downarrow} とおくと、Feについては $\lambda_{\uparrow} = 1.5 \pm 0.2$ nm, $\lambda_{\downarrow} = 2.1 \pm 0.5$ nm、Coについては $\lambda_{\uparrow} = 5.5 \pm 0.4$ nm, $\lambda_{\downarrow} \leq 0.6$ nm、Ni-Feについては $\lambda_{\uparrow} = 4.6 \pm 0.3$ nm, $\lambda_{\downarrow} \leq 0.6$ nmと見積もることができる。すなわち、Fe中の伝導電子の平均自由行程はスピンによる違いが小さく、GMRは界面散乱が支配的であると考えられる。一方、CoやNi-Feの場合は、平均自由行程のスピン依存性が大きいいため、バルク散乱も十分考慮しなければならないことがわかる。

2.2.3. GMR を示す材料

多層膜構造のGMRでは、非磁性層を挟んで隣り合った強磁性層間の磁化が反平行配列状態と平行配列状態の間で変化する過程で発現する。このうち反平行状態の出現する機構によって結合型と非結合型の2つに分類できる。主な多層膜構造のGMRについて表 2-1に示す。

2.2.3.1. 結合型人工格子

Fe/Cr や Co/Cr 人工格子などの場合、非磁性層厚が周期的なある値の場合において、強磁性層間に反強磁性的交換結合が働き、外部磁界がない場合に反平行配列状態が実現される。このような機構で磁氣的に強磁性層間がカップリングしているため、結合型人工格子と呼ばれる。この交換結合エネルギー J は非磁性層厚に対して振動的に変化し、その振幅は層厚の増加と共に急激に減少する。また磁気抵抗変化率 MR ratio も交換結合エネルギーに対応して振動をおこす。

比較的軟磁気特性が良い材料としては、Ni-Fe/Cu人工格子があげられる。この材料では10%程度のGMRしか得られていないが、Ni-FeとCuの界面部にCo極薄層を挿入したり¹¹、Ni-Fe-Co系の合金を用いることで¹²、比較的大きなMR ratioを得ることができる。

表 2-1: 各多層膜構造における磁気抵抗特性

	材料	非磁性層厚 (nm)	MR ratio (%)	飽和磁界 (kOe)
結合型 人工格子	[Co/Cu] ₆₀	0.83	65	10
	[Co/Cu] ₂₀	1.7	30	0.3
	[Co/Cu] ₃₀	0.9	48	5
		2.0	18	0.3
	[Ni-Fe/Cu] ₁₆	1.0	12	
	[CoFe/Cu] ₃₀	2.1	24	
	Ni-Fe-Co/Cu	0.9	19	
		2.0	8	
	Ni-Fe-Co/Cu/Co	0.9	28	
	2.0	15		
非結合型 人工格子	[Co/Cu/Ni-Fe] ₁₅	5.0	6	0.05
	[Co/Cu/Ni-Fe] ₁₀	5.0	5.7	0.02
	[Co/Cu/Ni-Fe] ₃	2.0	11	0.1

2.2.3.2. 非結合型人工格子

軟磁気特性を持つNi-Fe層とやや保磁力の大きなCo層を十分厚い非磁性Cu層で分離したとき、それぞれの強磁性層の磁化過程は外部磁界強度に対してそれぞれ独立に振る舞う。低磁界中では軟磁性層のみが磁化反転をおこすため、そのとき強磁性層の磁化の反平行整列状態が実現される。この配列状態に伴って抵抗率が大きくかわることになる¹³。このような強磁性層間の層間結合が弱く、いわば保磁力差によって巨大磁気抵抗効果を発現している材料を非結合型人工格子と呼んでいる。非結合型人工格子は、層間結合が小さいために外部磁界に対する反応がよく、磁界感度を高めるのに向いた構造といえる。2.4節に記したスピバルブも非結合型人工格子の応

用例の一つである。

2.2.4. 界面状態との関連

界面の乱れには例えば、相互拡散による組成混合・成長時に生じる原子面の凹凸・不整合転移に伴う原子面の揺らぎなどが挙げられる。Fe/Cr のようにスピン依存散乱の主因が界面散乱にある場合には、界面で磁性原子と非磁性原子の乱れがある程度存在した方が GMR が大きくなることが予想される。

しかし、あまりにも乱れが大きいとスピンの依存しない散乱が大きくなり、抵抗そのものが大きくなってしまいうため、GMR の大きさは小さくなる。結局 GMR の大きさを大きくするためには、スピンの依存しない散乱はできるだけ小さくし、スピン依存散乱に寄与する界面のみを大きくしてやれば良いことがわかる。いずれにしても、相互拡散による界面の乱れと成長時に生じる原子の凹凸を分離した上で、議論をしなければならない。

2.2.5. 温度依存性

これまで述べた理論では、伝導電子のスピンはそれぞれ独立に伝導に寄与すると仮定してきた訳だが(2流体モデル)、実際にはこれは絶対零度の状態でのみ成立する。有限温度では、スピンミキシングの寄与を考えなければならず、したがって GMR の温度変化を考慮することは非常に重要になって来る。温度変化の主因としては、マグノン励起による可能性が高いことが今までに報告されているが、さらに界面におけるスピンの揺らぎも GMR の温度変化を大きくしているといわれている。

HasegawaはHebbertモデルを用い、スピンの揺らぎの効果を取り入れて有限温度の電気伝導度を計算し、MR ratioに対する関係を導出した¹⁴。それによると、GMR の大きさは界面におけるスピン依存の不規則ポテンシャルを含む項と、スピンの揺らぎを含む項から構成される。温度が上昇すると、磁化の大きさが小さくなるので前者の寄与は小さくなり、スピンの向きに依存しない後者の寄与が増大するため、GMRが低下することになる。

また、電気抵抗は界面の乱れの効果に加えて、格子振動や結晶の欠陥など磁性に関係ない乱れにも依存する。電気抵抗を与える原因が幾つか存在する場合、それぞれの原因による電気抵抗を ρ_i とすると全抵抗は、

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

で与えられる。したがって、磁気的な乱れ以外の結晶の乱れが大きい場合には磁気抵抗効果は抑えられてしまう。また、温度が高くて格子振動による電気抵抗が大きい場合も同様である。一般に金属人工格子のGMRは、磁化の温度変化よりもはるかに大きな温度変化をするのはこのためである¹⁵。

2.2.6. 膜面垂直方向における巨大磁気抵抗効果

これまでは通常の dc 4 探針法で、膜面内に測定電流を流す CIP-MR (Current In Plane)を測定していた。しかし膜面垂直方向に測定電流を流すことにより、垂直方向の磁気抵抗特性 CPP-MR (Current Perpendicular to the Plane)についても物性的に興味をもたれている。この場合、多層構造の界面を横切る伝導電子の数が増えるので、GMR の大きさはより大きくなることが期待され、理論的にもそれを裏付ける報告が多数なされている。

しかし実験的には、測定電流端子の設置や測定電圧が極微小であることから、非常に困難を伴いわずに数件の報告しか発表されていない。Prattらは電極の影響をなくすため、Nbの超電導線を用いてCo/AgのGMRを測定した¹⁶。そのために、測定は極低温のみに限られたが、CPP-MRはCIP-MRより約 4 倍も大きく、理論予測を支持する結果が得られた。また、フォトリソグラフィとイオンエッチング技術を用いて例えば図 2-7に示したような 3 次元構造の試料を作製することにより、Fe/CrおよびCo/CuのGMRの温度変化が測定されている^{17, 18, 19, 20}。その結果、CPP-MRの温度変化はCIP-MRのそれより大きいことが確認された。

CPP-MR を考える上で重要な事は、CIP-MR では伝導電子のスピンに依存した平

均自由行程が重要因子であるのに対し、**CPP-MR** ではスピンの向きを保存して動ける距離、すなわちスピン拡散長が重要因子になることである。量子論的輸送を考慮して理論計算を行うと、(1) **MR** は各層および界面のスピンに依存した抵抗の寄与の和で与えられ、(2) **CPP-MR** は **CIP-MR** より大きい、(3) 非磁性層厚によってはあまり大きく変化しない、(4) むしろ磁性層厚とともに増大する、という結果が得られた。まだこの分野では十分な研究が行われておらず、今後の研究の進展が期待される。

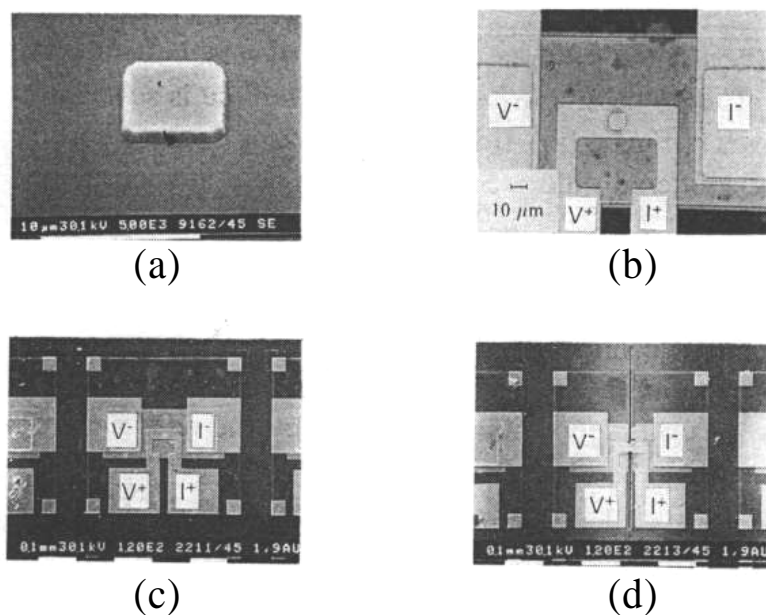
2.3. グラニューラー構造における巨大磁気抵抗効果

これまで述べて来た巨大磁気抵抗効果は、多層膜構造において発現するものであった。一方、多層膜構造でなくても巨大磁気抵抗効果を発現するという、グラニューラー構造が報告された^{21, 22}。これは膜厚が数 100 nmと比較的厚い単層膜において発現する。例えば $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 合金のような膜を作製し熱処理を行うと、非固溶系のためにCoの超微粒子がAg中に分散したグラニューラー構造を形成することができる。

その粒子の大きさは5 nm程度と小さく均一であり、粒子間距離が伝導電子の平均自由行程より短い10 nm程度になると、粒子のスピンの結合が熱運動に負けてスピンは不規則に分布し、かつCo粒子とAgの界面でのスピン依存散乱が大きくなる。この状態で図 2-8のように、外部磁界を印加させてスピンを一定の方向にそろえてやると、スピン依存散乱が低下し、室温で28 %程度のGMRが得られる²³。

グラニューラー構造におけるMR ratioは、粒子の表面積の増大・粒径の減少とともに大きくなることが報告されており、そのため多層膜構造の場合と同様に、界面におけるスピン依存散乱がその起源として考えられている。グラニューラー構造では、磁性粒子が単磁区のためヒステリシスがないという特徴があるが、超微粒子のために本質的に飽和磁界 H_s が高く数 Tにもなるため、現在のところ実用材料としては用いることが難しい。

またグラニューラー膜を熱処理すると、粒子成長が起こり磁気抵抗特性が変化する。このことを利用して、飽和磁界の低減やさらなる抵抗変化率の向上などが試みられており、 $(\text{Ni-Fe})_{20}\text{Ag}_{80}$ ²⁴、 $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60})_{20}\text{Ag}_{80}$ ²⁵などを熱処理することにより、低磁界中で大きな抵抗変化率を得る研究が引き続き進められている。



(a) Micrograph of pillar structure after the etching in the HCl plasma; (b) micrograph showing the upper Au electrode on top of the hole in the polyimide; upper and lower current contacts are indicated by I^+ and I^- , respectively; upper and lower voltage contacts are indicated by V^+ and V^- , respectively; (c) complete pillar device; (d) pillar device with additional laser trenches.

図 2-7: CPP-MR 測定のために作製した 3 次元構造の試料

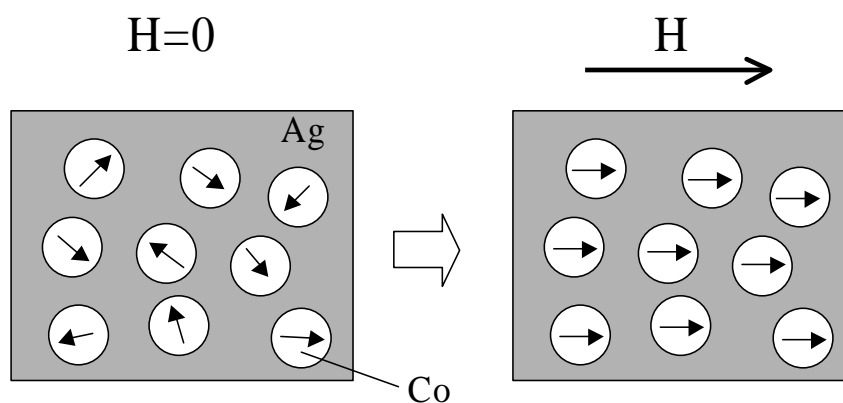


図 2-8: グラニューラー構造における巨大磁気抵抗効果

2.4. スピンバルブ

巨大磁気抵抗効果が注目される理由のひとつは、磁気ヘッド材料としての可能性にあり、そのためには大きな抵抗変化をごく微小な磁界で発生させることが要求される。しかしながら、Fe/Cr, Co/Cu 系のような層間結合を利用する結合型人工格子は、GMRを発現させるために大きな磁界を必要とする。

磁性層にソフトな材料を採用することにより、スピンの平行－反平行の配置変換をさせる磁界はかなり小さくなって来てはいるが、実用化を考えると更に研究を進めるべきと思われる。2.3節のようなグラニューラー構造膜のGMRや(La, Sr)MnO₃系の酸化物におけるCMR(Colossal Magnetoresistance)では大きな外部印加磁界が必要であり、実用面からの要請に応えられるようなソフトなGMRを得るにはいたっていない。

そこで実用的にみて、層間結合をしていない非結合型のGMRが最も有望と見られており、例えば保磁力が異なった 2 つの磁性層を用いる方法(非結合型人工格子)²⁶ やスピンバルブ(Spin Valve; SV)が最も有望である。

スピンバルブとは 1991 年にIBMより発表された、非結合型巨大磁気抵抗効果を示す構造である²⁷。図 2-9にその構造を示す。2 つの強磁性層には共に軟磁気特性を持つNi-Fe合金を用いるが、一方の層は磁氣的にフリーな状態(フリー層)にし、他方の層は反強磁性層と接合させて交換バイアス磁界を印加し保磁力を高めにした(ピン層)。また 2 つの磁性層間に働く相互作用をなるべく小さくするように、間の非磁性層厚を調整しておく。このような構造を作ることによって 2 つの磁性層は別々の大きさの磁界で磁化の方向を変化させるため、ある磁界領域では両者は反平行に配列し、GMRが発現する。すなわちフリー層・ピン層の磁化のなす角に従って、抵抗が変化することになる。またフリー層の磁化が反転する付近では、抵抗変化率は外部磁界に対して鋭く反応するため、再生ヘッドなど磁界感度が高いことが必要なデバイスへも応用が可能となる。

IBMでは当初反強磁性層にFeMn合金を用いて強磁性層の磁化のピン止めに成

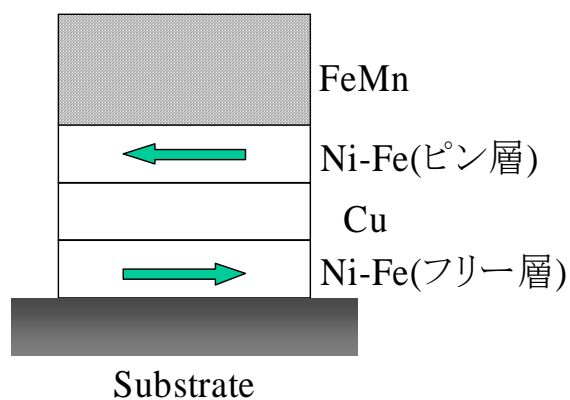


図 2-9: スピンバルブの構造図

功しているが、更なる材料の最適化を図る必要がある。反強磁性層として他には、例えば NiO^{28} などの酸化物や希土類を含むアモルファス層を用いる試みもなされている。また抵抗変化を大きくするために、スピンバルブ構造を擬似的に多層化したデュアルスピンバルブ²⁹なども提案されている。

スピンバルブにおいては、主に反強磁性層の最適化・磁区構造制御・磁界感度の向上が大きな目標となっている。本論文では反強磁性層に着目し、第6章において詳しく記述している。

2.5. スピン依存散乱現象の工学的応用

巨大磁気抵抗効果のもつ工学的応用への高いポテンシャルは、今なお大変魅力的であり大いに期待されている。それには多層膜自体の特性改善が必要であり、とくにMR ratioの向上、磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の向上、飽和磁界 H_s の低減が要求される。ここでは応用として、以下のような再生ヘッド・磁界センサ・スタティックメモリ・スピントランジスタについて簡単に述べる。

2.5.1. 再生ヘッド

磁気記録の分野においては、近年の磁気ディスク装置の小型化や大容量化の動きを反映して、ますます高密度化が進展しており、最近ではover 5 Gbit/inch²にも及ぶ高密度記録の可能性が報告されている。この報告では、従来の単一の誘導型薄膜ヘッドを用いて記録・再生動作を行うタイプから、記録動作を誘導型薄膜ヘッドで行い再生動作を磁気抵抗効果ヘッドで行う記録再生分離型ヘッドが採用されている。

このように Gbit クラスの高密度記録を実現する上で、MR ヘッドは極めて重要な役割を担っており、磁気ヘッドの発展の歴史にはじめて MR ヘッドが登場して以来 20 年あまりを経過した現在、従来にもまして大きな注目を浴びて来ているといえる。

現行の MR ヘッドは主に異方性磁気抵抗効果(Anisotropic Magnetoresistance; AMR)を用いたものである。材料としては Ni-Fe 合金が多く採用されているが、これは安定動作をする上で、抵抗率変化が大きい・保磁力が小さく透磁率が高い・磁歪定数が小さい・抵抗率の温度変化が小さいといった特性を備えているからである。

さらに次世代の再生ヘッドとしてスピバルブが各社より採用されはじめ、更なる記録密度向上のため現在も盛んに研究が行われている。ついに 1997 年 11 月にはIBMと東芝からスピバルブを民生のハードディスクドライブに組み込んだ製品が発表された(記録密度 2.69 Gbit/inch²)。GMRヘッドを採用したことで、3 Gbit/inch²を越える記録密度の達成も困難なことではなくなってきた。一般的なスピバルブヘッドの構造

を図 2-10に示す。スピバルブ素子・磁区制御層・電極などからなる構造により再生ヘッドを形成し、従来のインダクティブ記録ヘッドと組み合わせてデバイス化される。

ヘッドとして考えた場合、再生感度向上のために必要な条件は磁界感度が高いことが挙げられるが、スピバルブはもともと $\sim 1 \text{ \%}/\text{Oe}|_{H=0}$ 以上とかなり高く、Ni-Feの持つ異方性磁気抵抗効果の値と比べても遜色ない。しかもMR ratioもAMRの2~3倍程度と大きいので、ヘッド出力もその分大きく有利となっている。

さらにGMRヘッドの性能を向上させるためには、2つの大きな問題がある。1つはバルクハウゼンノイズの問題であり、これを防ぐために単磁区構造にしなければならないことである。もう1つは図 2-11に示したように、現在の磁界感度は将来の高記録密度にも対応できるほど十分な値ではないため、さらにできれば1桁以上磁界感度を高める必要がある。

単磁区構造にするために考えられている方法としては、ソフト膜によるバイアス法 (Soft Adjacent Layer; SAL) およびFeMnなどの反強磁性体を用いた方法があげられる。SALはGMR素子に隣接して配置された軟磁性膜との磁気的な結合を利用するバイアス手法であり、図 2-12に示したようにGMR素子に分流するセンス電流によってソフトフィルムを磁化し、その漏洩磁界によりバイアス磁界を印加するものである。このバイアス磁界により、GMR膜にも均一な磁界が印加される様になり、単磁区を形成しやすくなる訳である。図 2-13は、スピバルブを実際に再生ヘッドに加工した場合の、バイアスの効果とバルクハウゼンノイズの様子を示したものである。適当なバイアスを用いることで、バルクハウゼンノイズを抑え、良好な線形特性を得られることがわかる。

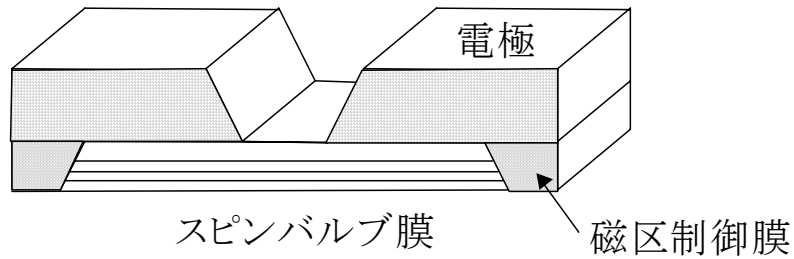


図 2-10: スピバルブヘッドの構造模式図

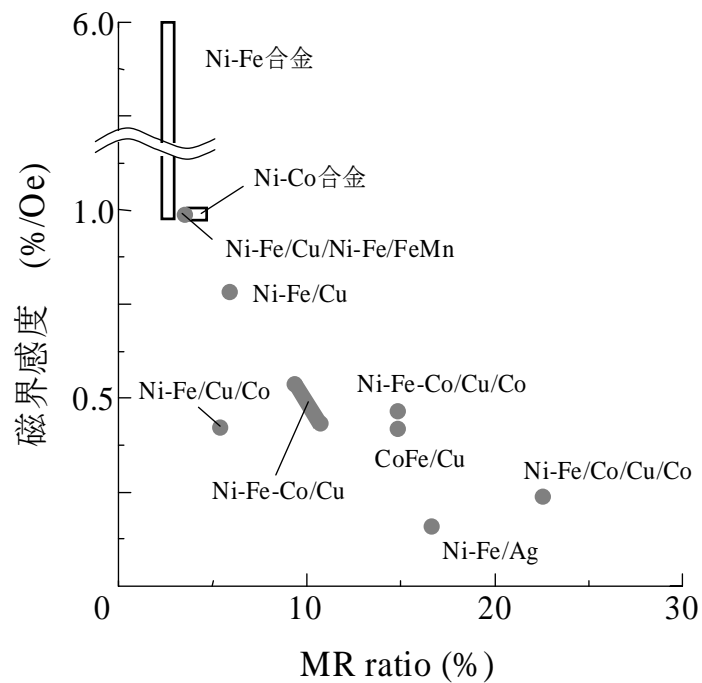


図 2-11: 種々の人工格子の室温における MR ratio と磁界感度の関係

また、このバイアスにはもうひとつ大事な働きがある。バイアスをかけていない状態では、磁化ベクトル M が正負どちらに回転しても GMR 素子の抵抗値は同じ値となるので、磁気ヘッドとして GMR 素子を用いる場合、外部磁界として印加される媒体からの信号磁界の極性を判定することはできない。

したがって図 2-14のように、磁化ベクトルと電流ベクトルがあらかじめ一定の角度 (通常は $\theta = 45^\circ$) となるように所定のバイアス磁界 H_b を加え、GMR素子を $\rho - H$ 特性曲線の線形領域で動作させることが必要となる。もしバイアス磁界がなければ、 $H = 0$ を中心として外部印加磁界が一往復する間に抵抗値が 2 度増減することになり、再生出力信号は媒体からの信号磁界の 2 倍の周波数となり、不都合を生じることになる。

また GMR ヘッドの材料として考えた場合、耐熱温度の向上・エレクトロマイグレーションによる特性劣化・反強磁性層の最適化を考慮しなければならない。Ni-Fe/Cu を含むスピバルブを高温にすると、 200°C 以上では Ni と Cu が相互拡散するため多層構造が崩れ、GMR が失われる。作製プロセスにおける熱のみならず、再生ヘッドとして利用するとき素子に流すセンス電流によって生じる熱も大きな問題となる。

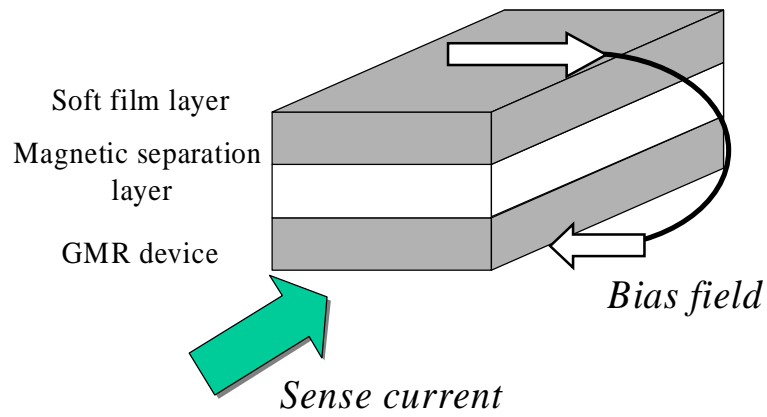


図 2-12: ソフト膜によるバイアス法

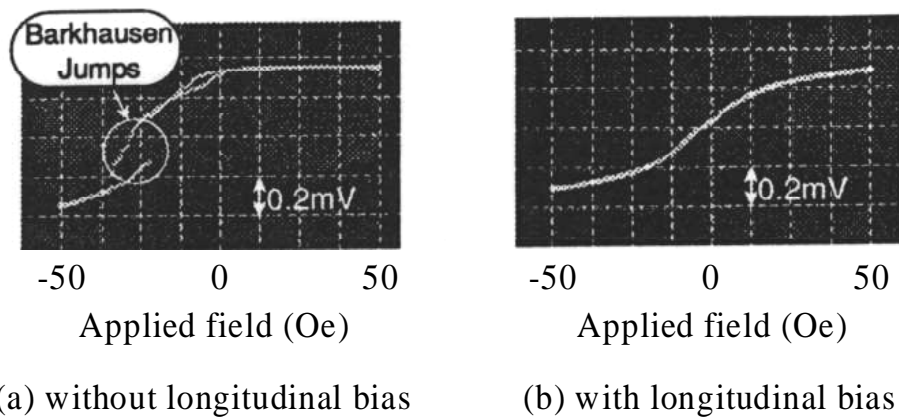


図 2-13: スピンバルブ型再生ヘッドの再生出力

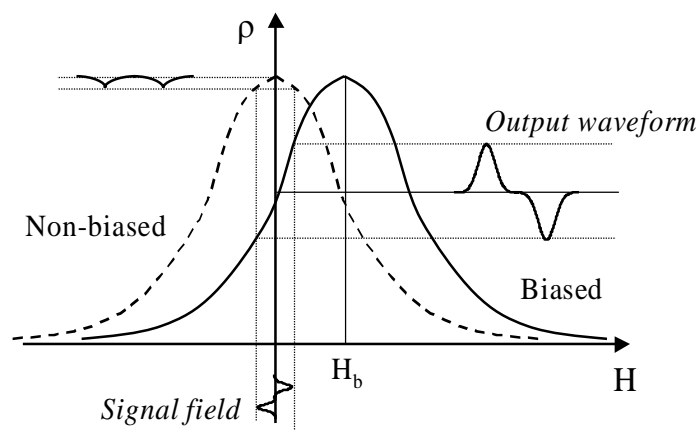


図 2-14: バイアス印加によるヘッド出力の変化

2.5.2. 磁界センサ

磁界強度センサとしては、サーチコイル・SQUID・ホール素子・AMR(異方性磁気抵抗効果)素子・磁気工学効果素子などが代表的である。GMR素子は、磁界感度・信頼性・安定性・コストの面でホール素子やAMR素子に対して優位を保っており、それらのかわりとして期待されている。飽和磁界の大きい結合型人工格子やグラニューラー構造膜は、高磁界を検出するためのセンサとして応用できるものと考えられる。また飽和磁界が小さく磁界感度の高い材料は、磁気エンコーダ用の検出素子として試作が進められている³⁰。

2.5.3. スタティックメモリ

巨大磁気抵抗効果やスピバルブのスタティックメモリへの応用は、Daughtonによるものが優れており、MRAM(Magneto-resistive Random Access Memory)と呼ばれている³¹。図 2-15にMRAMの構造図を示す。例えばスピバルブはそれ単体でも 1, 0 を記録することができる 1 bitメモリ素子として使用可能だが、それを平面上にアレー状に配列することにより集積メモリを形成する。このメモリをアクセスするためには、Word LineとSense Lineの 2 本が制御線となる。

MRAMの特徴としては、磁性体を用い、更に構造が簡単であることから、大容量のメモリが非常にコスト的に安価で作製できることである。また書き込みの速度も非常に速い。逆に再生時は若干時間がかかるとされているが、抵抗変化率の大きなものを材料とすることで解決できる。というのは、理論的には再生出力の 2 乗にアクセス速度は比例すると計算されるためである。スピバルブを用いたMRAMは様々な方式が提案されているが、非破壊読み出し特性を持っていることもあわせて報告されている³²。また作製プロセスも、半導体メモリーに比べ極めて簡単である。

一方課題としては、メモリー素子のサイズがサブミクロンとなったときに、磁性膜の反磁界係数が問題となる点や、メモリー素子を直列にした Sense Line では素子数が増加すると S/N が低下する問題や駆動方式・消費電力などがあげられる。前者について

は磁性層厚を極限まで薄くしたスピバルブ膜の開発で、また後者に対しては直列と
ならないマトリクス構成などによる対応が考えられる。

通常MRAMにおけるGMR膜の非磁性層はCuなどの導体膜であるが、非磁性層
に Al_2O_3 などの絶縁膜を用いてCPP方向に流れるトンネル電流のスピ依存散乱を用
いたTMR(Tunneling Magnetoresistance)と呼ばれるトンネル型GMR膜の研究も盛んとな
り、これをMRAMに応用した例も報告されている³³。また2.2.6節で述べたように、
GMR膜に対して垂直に電流を流した場合のMR効果(CPP-MR)の方が膜面内に電流
を流した場合のMR効果(CIP-MR)より大きいことが知られており、更にTMR膜はインピ
ーダンスが高いためより大きな出力が期待される。しかしながら、TMR膜は従来の金
属GMR膜に比べて絶縁層の作製法が難しく、そのMR特性の再現性が課題とされて
いる。またノイズに関する問題も重要である。

スピバルブメモリーに関しても同様に研究が盛んになっており、まだまだ解決す
べき問題は多いものの、電子のみでなくスピンを利用した固体デバイスの研究が今後
ますます盛んとなることが期待される。

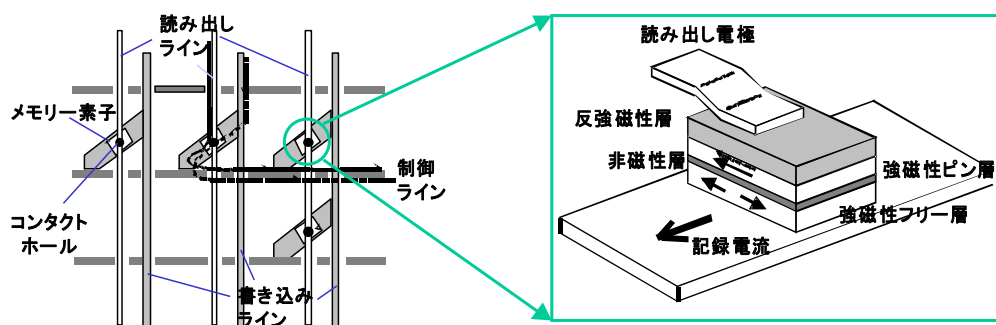


図 2-15: MRAM の構造図

2.5.4. スピントランジスタ

スピントランジスタ³⁴とは、図 2-16に示したような 2 つの強磁性層(エミッタ, コレクタ)および非磁性層(ベース)からなる構造を持つ 3 端子デバイスであり、バイポーラ出力が得られることが特徴である。またその出力はエミッタ・コレクタの磁化の相対角度によって変化することになる。ここでは簡単に紹介するにとどめる。

電子は電荷キャリアであるが、スピン情報はある距離(Spin depth)進む間そのまま保持している。また電子の密度の差によって電界を生じ、電流・電圧が発生する。今、エミッタ・コレクタ間へ電源を接続することによって偏極電子の注入がなされ、ベース層内で非平衡状態が発生しエネルギーが蓄積される。ここでベース層厚は Spin depth より十分に薄くしてある。(a)の様にエミッタ・コレクタの磁化が平行状態ではベース・コレクタ間にエネルギー勾配が生じるため、エネルギーを下げるようにベースからコレクタへ正の電流が流れる。一方(b)の様にエミッタ・コレクタの磁化が反平行状態では、逆にコレクタからベースへ電子が引っ張られることになり、負の電流が発生する。このような動作をすることから、不揮発メモリとしても期待されている。しかしながらスピントランジスタはまだ発展途中のデバイスであり、現在研究が進められているところである。

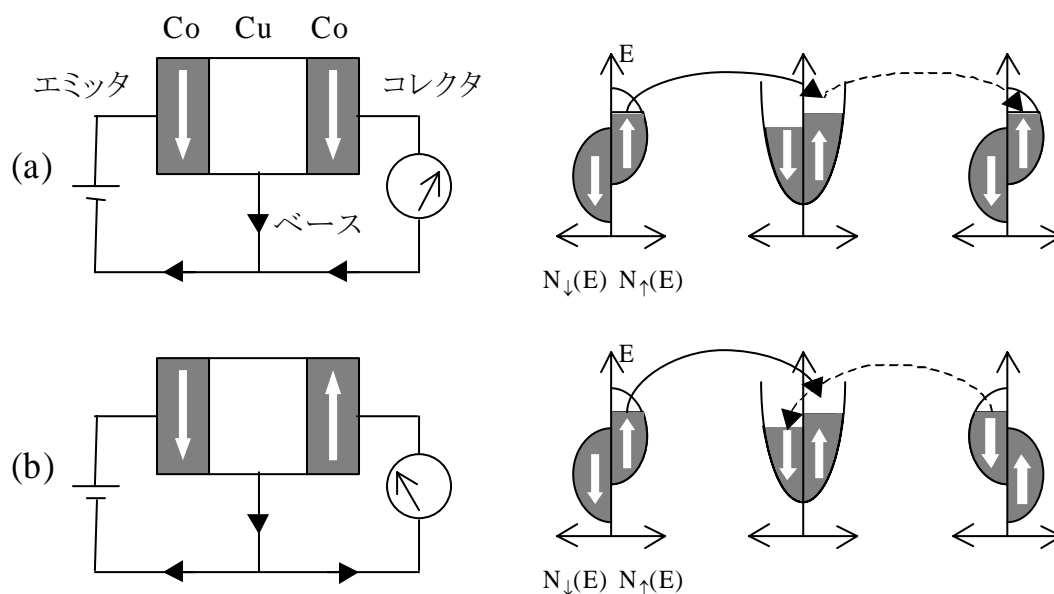


図 2-16: スピントランジスタの模式図 (a) 磁化平行状態 (b) 磁化反平行状態

2.6. まとめ

本章では、巨大磁気抵抗効果とその原理・材料および工学的応用について総括した。本章の要旨をまとめると以下のようなになる。

- (1) 巨大磁気抵抗効果(GMR)は数 10 \AA オーダーで堆積した強磁性層／非磁性層からなる多層膜において発現するスピン依存散乱現象であり、数 10% もの大きな抵抗率変化を示す。強磁性層間の距離によって層間結合エネルギーが変化し、強磁性層間の磁化のなす相対角度によって伝導電子が受けるスピン依存散乱確立が変化するため、大きな抵抗変化を生じる。
- (2) スピン依存散乱のメカニズムを理解するには、GMR 人工格子における伝導電子が材料によって異なるため、例えば Fe/TM 系では s-d 混成電子による界面散乱の寄与が大きく、Co/Cu 系ではフェルミレベル付近の s 電子による散乱を考慮する必要がある。
- (3) スピンバルブは強磁性層／非磁性層／強磁性層からなる GMR サンドイッチ膜に反強磁性層を付与した構造を持ち、片方の強磁性層の磁化をピン止めし強磁性層間の磁化の相対角度を変化させることにより、巨大磁気抵抗効果を発現するデバイスである。強磁性フリー層は外部磁界に対して反応しやすく高い磁界感度を持つため、磁気記録における再生ヘッドとして利用されはじめている。
- (4) スピン依存散乱現象を応用したデバイスとしては、上記の再生ヘッド以外にも磁界センサやスタティックメモリなどがあげられる。

2.7. 参考文献

- ¹ M. N. Baibich *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988)
- ² S. S. P. Parkin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990)
- ³ S. S. P. Parkin *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2710 (1991)
- ⁴ K. Inomata *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **74**, 4096 (1993)
- ⁵ 「日経エレクトロニクス 11/17 号」, 15 (1997)
- ⁶ 久保田均 他: 日本応用磁気学会誌, **18**, 335 (1994)
- ⁷ Inoue *et al.*: *Prog. Theor. Phys.*, **S106**, 187 (1991)
- ⁸ D. M. Edwards *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3548 (1991)
- ⁹ J. Barnaś *et al.*: *Phys. Rev. B*, **42**, 8110 (1990)
- ¹⁰ K. Takanashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 4148 (1992)
- ¹¹ S. S. P. Parkin *et al.*: *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.*, **231**, 211 (1992)
- ¹² H. Sakakima *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, **121**, 374 (1993)
- ¹³ T. Shinjo *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3061 (1990)
- ¹⁴ H. Hasegawa: *Phys. Rev. B*, **47**, 15080 (1993)
- ¹⁵ J. Inoue *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 376 (1991)
- ¹⁶ W. P. Pratt Jr. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 3060 (1991)
- ¹⁷ M. A. M. Gijs *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6709 (1994)
- ¹⁸ W. P. Pratt Jr. *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, **126**, 406 (1993)
- ¹⁹ 入江庸介 他: 日本金属学会春季大会講演概要集, 41, (1994)
- ²⁰ M. A. M. Gijs *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3343 (1993)
- ²¹ A. E. Berkowitz *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992)
- ²² J. Q. Xiao *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992)
- ²³ J. S. Jiang *et al.*: *Proc. of 6th Intl. Conf. Ferrites*, 944 (1992)
- ²⁴ J. S. Jiang *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2362 (1992)
- ²⁵ A. Maeda *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, 315 (1994)
- ²⁶ 新庄輝也: 信学技報, MR95-31 (1995)
- ²⁷ B. Dieny *et al.*: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991)

- ²⁸ S. Soeya *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **74**, 6297 (1993)
- ²⁹ T. C. Anthony *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 3819 (1994)
- ³⁰ 尾中和弘 他: 第17回日本応用磁気学会学術講演概要集, 93 (1993)
- ³¹ J. M. Daughton: *Thin Solid Films*, **216**, 162 (1992)
- ³² H. Sakakima *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, **156**, 405 (1996)
- ³³ Z. Wang *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4022 (1996)
- ³⁴ M. Johnson *et al.*: 日本応用磁気学会誌, **19**, 684 (1995)

第3章 金属人工格子のスパッタ堆積

3.1. はじめに

近年数原子層オーダーで異種の原子や分子を交互に積層させた人工格子多層膜の研究が盛んに行われるようになり、新たな新物性の報告が相次いでいる。例えば垂直磁気異方性・巨大磁気抵抗効果・磁気光学効果等がトピックスとして注目されており、その物性・工学的応用などに関して研究がすすめられている。こうした研究の主な目的は、積層構造あるいは界面の特殊性を利用した新物性や新材料の開発である。

これら人工格子多層膜の特性を大きく変化させる要因としては、材料の組み合わせや層厚の調整のみならず、層界面での構造、特に平坦性や相互拡散の度合、さらに結晶性自体が非常に重要である。これらを制御するために様々な方法が検討されており、また膜堆積の方法についても工夫がなされている。

金属人工格子の堆積法は、通常スパッタ法および分子線エピタキシー(MBE)法が用いられる。スパッタ法による薄膜堆積は基板と膜との付着力も強く、組成の制御が容易であることなどの特徴を有し、現在広く使われている。巨大磁気抵抗効果を発現するためには厳密な膜堆積条件を設定し、かつ複数の材料からなる薄膜の周期構造を再現性よく堆積する必要があるため、膜堆積の条件を広くコントロールできる工程上の工夫が重要となる。

この章では以上のような背景から、巨大磁気抵抗効果を示す多層膜を作製するためにスパッタ法に着目し、スパッタ膜の特徴と各種スパッタ法による膜堆積について述べる。最後に本研究で用いた、イオン照射効果を用いて広範囲な膜特性のコントロールが可能である、デュアルイオンビームスパッタ法についてその原理と特徴・装置構造などについて概説する。

3.2. スパッタリング現象

図 3-1に示すように、+イオンなどの粒子を加速してターゲットと呼ばれる固体表面に衝突させると、ターゲット表面の構造原子・分子と弾性・非弾性衝突し、ターゲット表面上では様々な現象を引き起こす¹。このとき、運動量の交換によってターゲット構成原子が空間に放出される現象のことをスパッタリング(Sputtering)という。

加速粒子としては、アルゴンやクリプトンといった不活性ガスが一般的に用いられる。そしてスパッタによって放出された原子を基板上に堆積させて薄膜を形成することをスパッタ堆積、その方法をスパッタ法と呼ぶ。

スパッタ法の特徴としては、主に以下のことが挙げられる。

1. 高融点の金属・合金・酸化物などの化合物といった真空蒸着しがたい物質でも、ほとんど全ての固体の薄膜化が可能である。
2. 化合物や合金を薄膜化しても組成ずれが少なく、組成の制御が比較的容易である。そのため合金ターゲットや複合ターゲットを容易に用いる事ができる。
3. スパッタされた飛来粒子のエネルギーがほかの膜堆積方法と比べても大きく、基板への膜の付着力がきわめて大きい。
4. 広い範囲にわたって、均質・均一な膜が得られる。
5. 制御性・応答性・再現性が良い。

薄膜堆積法としてはこれまでに数多くの方式が提案されており、それぞれの方式毎に特徴を持っている。現在、スパッタ法は図 3-2に示すように真空蒸着法、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、イオンプレーティング法などとともに、薄膜の研究や応用に欠かせない方法となっている²。薄膜堆積法は大きく物理的方法と化学的方法の2つに分けることができる。特に人工格子の研究の世界では、物理的方法であるスパッタ法とMBE法で作製したものが大勢を占めている。

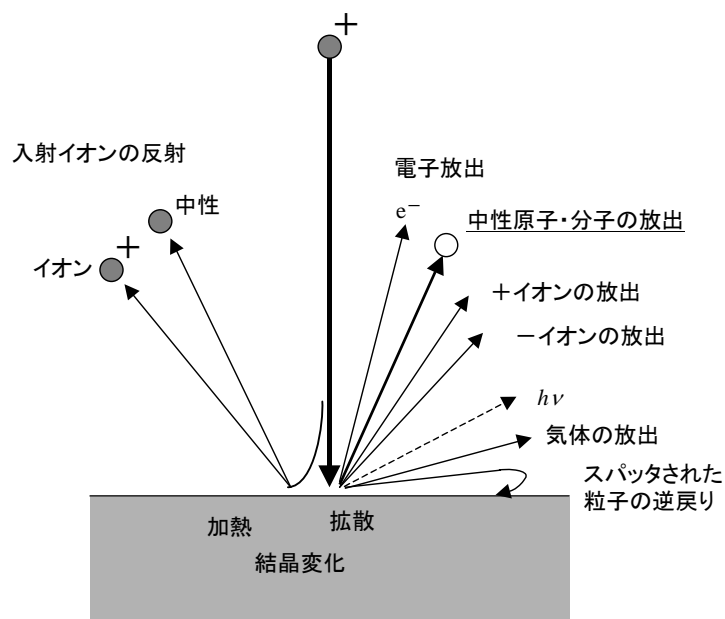


図 3-1: ターゲットへのイオン衝突に伴う諸現象

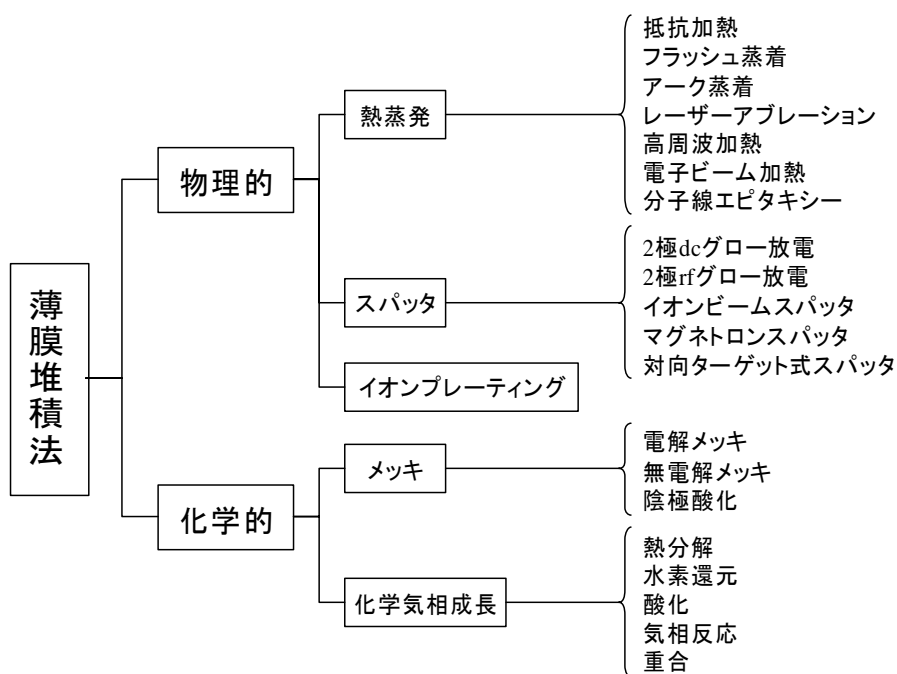


図 3-2: 薄膜堆積法の分類

ここでスパッタ法によって作製した膜の特徴としては、やはり3の飛来粒子のエネルギーが大きい事があげられる。図3-3に示したように、真空蒸着における飛来原子のエネルギーは $10^{-2} \sim 1$ eV程度であるが、スパッタ法では $1 \sim 10^3$ eVに達する³。しかしながら基板に到達するまでに、この放出原子は雰囲気ガスと衝突し、エネルギーが減少する。衝突回数は雰囲気ガスの圧力が高いほど多くなるため、このガス圧力によって堆積する膜の結晶構造が変化することになる。

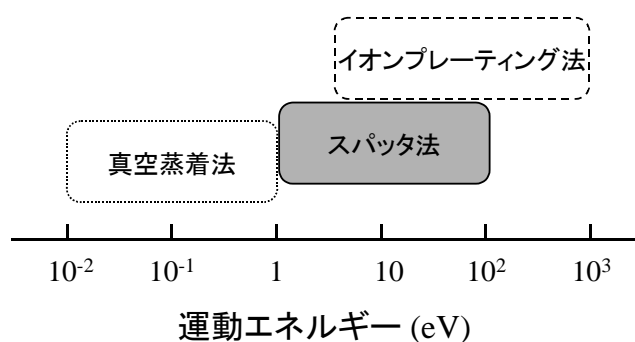


図 3-3: 主な薄膜堆積法における飛来原子の運動エネルギー

イオンを加速し、ターゲットに衝突させてスパッタリングを行う。その際、2次電子(γ -電子)が発生し、ターゲットにかけられた負の高電界によってその電子が加速される。

また同時に、この γ -電子は空間に存在する不活性ガスに衝突してさらにイオン化させ、ターゲット付近にプラズマを形成する。つまり、ターゲットはそうしてできたプラズマ中に多く存在するイオンを引き寄せることでスパッタされ、さらに発生した2次電子によってプラズマを維持することで連続してスパッタができるのである。

プラズマ式スパッタ法の特徴は、プラズマとターゲットと基板が同じ空間内に存在する事である。場合によっては基板がプラズマと接触する可能性もある。したがって良好な膜を作製するには、プラズマにさらされないようにする事が必要となる。特に高エネルギー粒子による薄膜表面への衝突は、それらの組成・構造・磁性に致命的なダメージを与えることが多い。例えば γ -電子は極めて軽いためスパッタは起こさないが、高エネルギーをもって基板に入射しているために基板を加熱することになる。さらに電氣的に浮いた状態の基板ホルダーを利用している場合には、この γ -電子によるチャージアップのため、プラズマ中から Ar^+ イオンを引き出し膜面に衝撃・損傷を引き起こす。これら諸問題を解決するために、様々な工夫がなされてきている。

さて現在用いられている各種プラズマスパッタ方式について、以下に概略を記す。

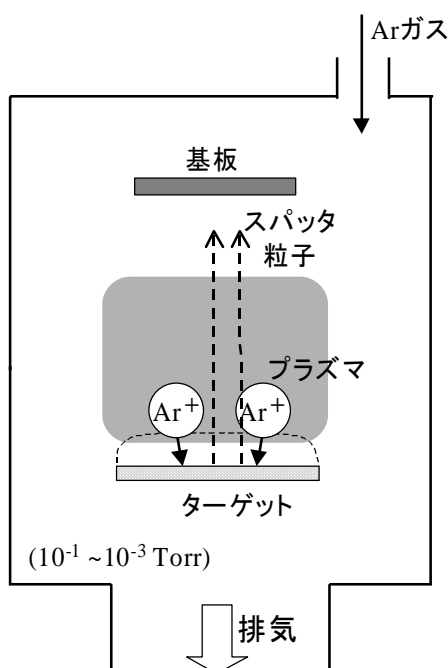


図 3-4: プラズマスパッタ方式の原理

(1) 2極スパッタ法

DC や RF によって動作される 2 極スパッタ法は、構造が最も簡単であり、スパッタ原理を考えるうえでは標準的な堆積方法である。磁性体以外にも幅広い材料をスパッタ堆積できるが、幾つかの大きな欠点がある。

- 動作ガス圧力が $10^{-2} \sim 1$ Torr 程度と非常に高いため、基板上へ到達したスパッタ粒子の持つエネルギーが低くなり、特に低温基板上では欠陥の多い構造の膜しか堆積できない。
- γ -電子や高エネルギー粒子が直接基板上へ衝撃するため、堆積している膜の損傷が大きく、かつ基板温度の上昇がかなり大きい。
- 膜堆積速度が遅い。

これらの原因は、次のようにまとめることができる。図 3-5にdc 2 極スパッタ法におけるスパッタ現象と粒子の進行方向の模式図を示す。大運動量を持った Ar^+ イオンのターゲットへの衝突によって放出される、高エネルギーの γ -電子や負イオン Me^- は、 Ar^+ から伝達されたエネルギーに加えてターゲット近傍付近の陰極降下部にかかっている高電界 E によって強力に加速され、正面方向に進行する。またターゲット表面で反跳された Ar^0 や励起した Ar^* も、高いエネルギー状態で正面方向へ進む。従ってターゲット面と対向させて基板を配置した場合、成長中の膜表面をそれら粒子が直撃するために大きな損傷を引き起こすことになる。またスパッタ粒子 Me^0 はターゲット・基板に対して側面方向へはじき出されやすく、そのためターゲットに対向した基板上でのスパッタ堆積速度は遅くなる。

これらの諸問題のうち、動作ガス圧力を低下させるためには、熱電子を放出するためのフィラメント電極をつけた3極、4極スパッタ法によってある程度解決できたが、根本的に γ -電子の衝撃による膜損傷という課題は解決できていない。

(2) マグネトロンスパッタ法

マグネロン方式ではターゲットの近傍に高密度プラズマを作り、大きなイオン電流

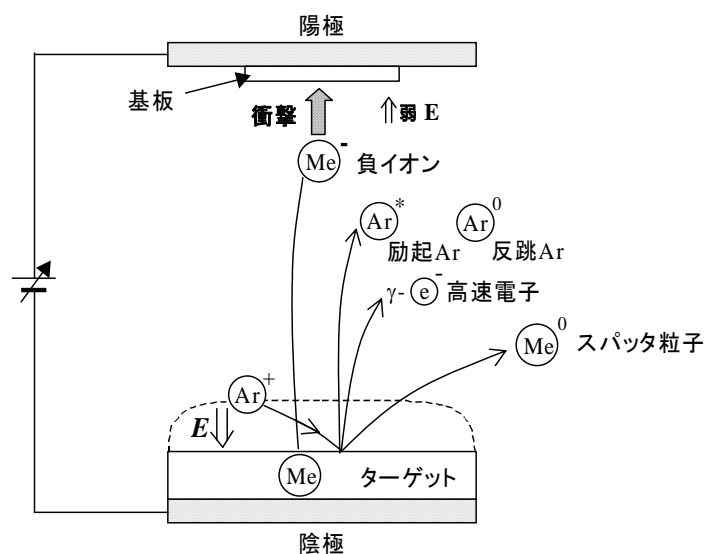


図 3-5: dc 2 極スパッタ法におけるスパッタ現象と粒子の進行方向

を流すことで高速スパッタが行なえるように改良されている。図 3-6にマグネトロン方式の構造を示す。この方式では電界と磁界が直交したマグネトロン放電を利用することで、 γ -電子がターゲットの近傍を連続した軌道に沿って螺旋運動をし、動作ガスのイオン化を促進することができる。これによってプラズマの高密度化が図られ、放電インピーダンスを低下させ、1 スパッタ原子あたりの電力効率が最高になる 500 V程度にターゲット電圧を低下できる。

マグネトロン方式には、同軸・平板・空洞陰極・Sガンなどの方式が開発されている⁴。⁵。しかしながら、この方式にも次のような欠点が残っている。

- ターゲットが強磁性体の場合、磁束がターゲット内部を通ってしまうためにターゲット表面へ漏洩する磁界が減少し、 γ -電子の閉じ込めが十分にできなくなる。
- ターゲット表面の磁界分布が不均一のため、ターゲットの侵食が不均一となり、利用効率の低下を招く。さらに堆積した膜において、膜厚の均一性が損なわれる恐れがある。
- ターゲットと基板が対向しているため、反跳粒子や原理的に閉じ込めできない成分を持った γ -電子による衝撃を受けやすく、膜構造の劣化の原因となる。

これらの問題を解決するために、ターゲットに小さなギャップ を数多く設けたGT (Gapped Type)ターゲット⁶や内蔵永久磁石の構造・配置の最適化⁷などの方法が提案されている。

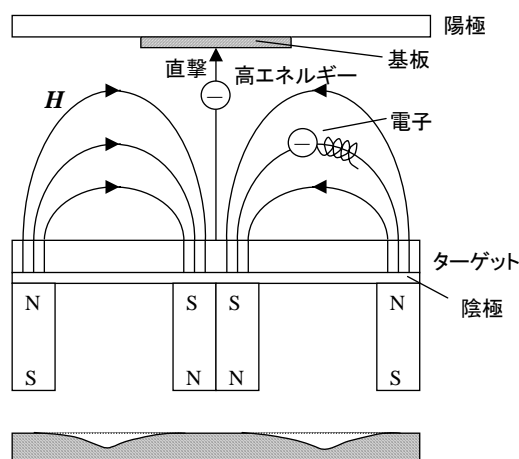


図 3-6: マグネトロンスパッタ法の原理およびターゲットの侵食の様子

(3) 対向ターゲット式スパッタ法

マグネロン方式では、前述のとおり強磁性体材料のスパッタにおいて問題がある。対向ターゲット方式では、2枚の平板ターゲットを向かい合わせて配置し、プラズマ収束磁界をターゲット表面に垂直に印加した構造を持つ。図 3-7はマグネロン方式と対向ターゲット方式における、ターゲットと磁石の配置を模式的に表したものである。

対向ターゲット方式では、両ターゲットがターゲットから放出され陰極降下部で加速された γ -電子に対してそれぞれ反射電極として働き、またこれら γ -電子の側方への移動は、両ターゲット間に印加されたプラズマ収束磁界 H によって拘束される。このようにして閉じ込められた電子は、両ターゲット間を往復する間に雰囲気ガスのイオン化を促進する^{8,9}。

この方式ではターゲットが強磁性体であっても、ターゲットの厚さに関係なく高速スパッタを行うことができる。また基板は両ターゲットに対して側方に配置してあるため、 γ -電子などの高エネルギー粒子による衝撃を抑制でき、膜損傷などのダメージを防ぐことが可能である。さらに低ガス圧力・低印加電圧・高ターゲットの利用効率などの利点があげられる。

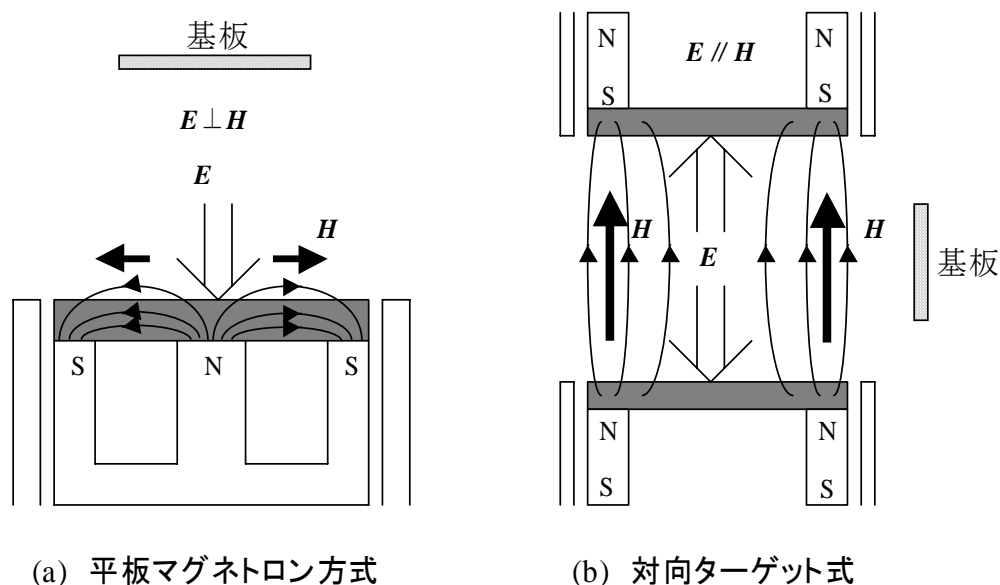


図 3-7: ターゲットと磁石の配置の比較 (E ; 電界, H ; 磁界)

3.3.2. イオンビーム方式

プラズマスパッタ方式は、スパッタと同時にプラズマを維持する方法であり、ターゲット、プラズマ、基板が同じ空間内に存在している。一方、イオンビームスパッタ方式ではスパッタを行うところ(堆積室)と、高エネルギー粒子を発生するところ(イオン源)が空間的に分離されている点が大きな特徴である。

図 3-8にイオンビーム方式の模式図を示す。高エネルギー粒子はイオンガンと呼ばれるイオンビーム生成装置で作られる。そこからイオンを取り出して、加速収束しビーム状にして、別の高真空の薄膜堆積槽内に設置されたターゲットをスパッタする。この方式の特色は、ターゲット付近でプラズマを作らずにすむため、ターゲットとその近くに置かれる基板付近を高真空($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr)にすることができることである。それゆえ、残留ガスによる影響を受けにくい^{10, 11}。

またターゲットには、グロー放電のような負バイアスが印加されていないので、スパッタされた正イオンのターゲットへの逆流・負イオンや γ -電子のターゲット付近での加速が起こらない特徴がある。しかもスパッタされた原子が基板に届くまでの空間が高真空

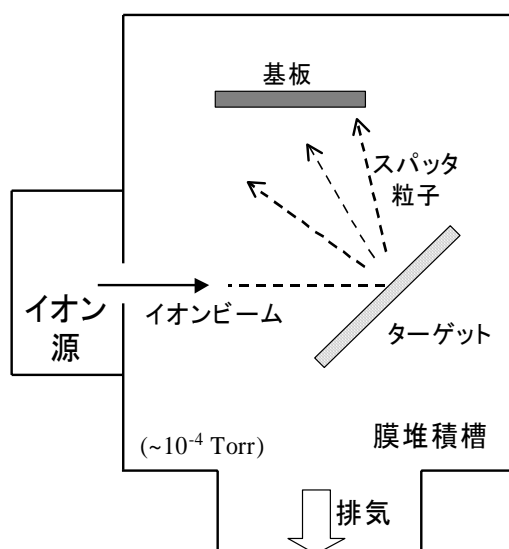


図 3-8: イオンビームスパッタ方式の原理

のため、平均自由行程も数 10 cm から数 m と長く、エネルギーを失うことなく堆積する。したがって基板への付着力もよく、結晶性の良好な膜を作製することができる。イオンビーム方式では基板へ入射するスパッタ粒子の持つエネルギーは、主にターゲットへの照射イオンビームのエネルギーにより決定される。

さらに金属人工格子をデバイス化する際には、フォトリソグラフィーによる微細加工がよく用いられるが、イオンビーム方式ではスパッタ粒子が高エネルギーかつ鋭い方向性を保ったまま基板に入射するため、基板への入射角を変えたりマスクを有効に用いることにより、堆積膜の 2 次元的・3 次元的構造を制御することも可能である。また膜の付着力も強いため、リフトオフ行程でも非常に加工しやすい。さらにイオンビーム方式は各スパッタリングパラメータを独立制御できるため、様々なスパッタの状況を作りだせ、スパッタ研究には欠かせない方法となっている。

しかし欠点もあり、装置がプラズマスパッタ方式に比べかなり複雑である・膜堆積速度が遅いといったことが挙げられる。さらに、高真空中でスパッタ堆積できるため反跳粒子のエネルギーも同様に減衰することがなく、そのまま基板へと高エネルギー入射することによる膜構造のダメージも、装置構造によっては大きな問題となってくる。

3.4. デュアルイオンビームスパッタ法

図 3-9に一般的なデュアルイオンビームスパッタ(Dual Ion Beam Sputtering; DIBS)装置の原理図を示す。このDIBSでは、前述のようなターゲットをスパッタするためのメインイオンガンのほかに、堆積中の膜表面を直接照射するためにもう一基のアシスト用サブイオンガンを備えた構造を持っている。ある程度高いエネルギーをもったアルゴンなどの不活性ガスイオンをサブイオンガンから膜堆積前に基板へ照射してやれば、基板表面に物理的に吸着しているコンタミネーションを落とすことができ、このことをスパッタクリーニングと呼んでいる。

しかし、デュアルイオンビームスパッタ法の最大の特徴は、メインイオンガンによってターゲットがスパッタされている最中に、膜表面へイオンを同時に照射することができることである。その条件はメインスパッタの条件によらず、独立したパラメータとして扱うことができる。つまりサブイオンガンで生成されたイオンは、同様に加速電圧と電流密度とが独立に制御され膜面へ照射することが可能である。デュアルイオンビームスパッタ法はサブイオンガンをうまく使うことで、イオンビームスパッタ法とイオン照射効果の両方の利点をいかすことができ、非常に機能的な薄膜作製法といえる。

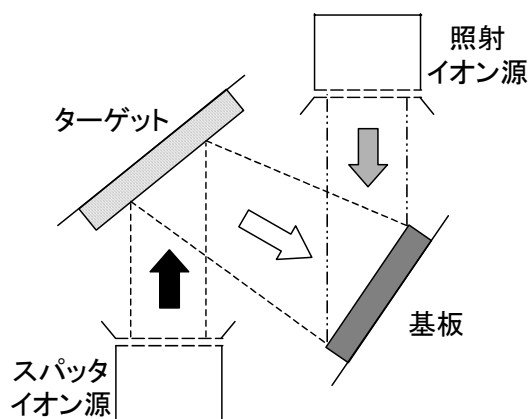


図 3-9: デュアルイオンビームスパッタ法の原理図

3.4.1. イオン照射効果

サブイオンガンを用いることで、成長中の膜表面に様々な条件でイオン照射でき、薄膜の特性や構造の改善を図ることができる^{12, 13}。そのため通常のイオンビームスパッタ法に比べると以下のような条件が新たに作製条件に追加される。

- ① イオン加速電圧
- ② 基板上でのイオン電流密度
- ③ イオン照射時間・間隔
- ④ イオン照射角度
- ⑤ 照射イオン種

これらの条件は薄膜の堆積機構に直接関係するため、膜の構造や電氣的・磁気的特性に大きな変化をもたらす。特に条件①, ②は堆積中の薄膜へ直接伝達されるエネルギー総量を表しており、その量によって膜の構成原子と照射イオンは様々な現象を生じる。そこで以下にイオン照射を行なった場合の、エネルギーの高い場合から低い場合まで観察される現象をそれぞれ挙げた。

1. 不純物の打ち込み (数 kV)
2. 再スパッタリング (数 100 eV)
3. 膜表面の改質 (数 10 ~ 200 eV)

まず不純物の打ち込みであるが、数 kV オーダーの高エネルギーをもった原子が物質表面に飛来すると、膜表面から内部へ原子が入り込み、エネルギーを失うまで侵入する現象である。これによって様々な原子をイオン注入により膜中へドープすることができ、膜自体の電氣的特性などを能動的に制御することができる。

次に原子の持っていたエネルギーを少し下げてやると、もはや膜中へは侵入できなくなり、代わりに堆積しつつある膜表面をスパッタするようになる。その再スパッタの

ために膜堆積速度は落ちてしまうが、膜表面を全体的に平坦化する働きがある。イオン電流密度によっては、膜中に空孔や格子欠陥が多数生じる場合もあり、ピーニング効果によって膜内部に強い圧縮応力を発生させることもある。

さらにエネルギーを下げてやると、再スパッタも小さくなり、膜表面へエネルギーを与えるのみになる。このとき堆積中の膜表面にエネルギーを与えることで、その構造改質を得ることができる。例えば、適度のイオン照射を行うことにより堆積粒子のモビリティを向上させ、非常に緊密で付着力の強い膜を得ることができる。さらに結晶性の向上をめざしたり、もしくはアモルファス状態を作り出したりすることも可能である。また、膜中の原子の拡散を促すこともでき、それによって多層膜の界面の鋭さをコントロールすることも有効に行なえる。図 3-10はデュアルイオンビームスパッタ法で作製した膜厚 1000 ÅのFe単層膜における保磁力のイオン照射加速電圧 V_{sg} 依存性を示したものである。 V_{sg} が 110 Vの試料において、保磁力が極小値を取り 1.5 Oe程度 of 良好な軟磁気特性を有している。このとき、X線回折によると軟磁気特性が良好な V_{sg} が 110 V付近

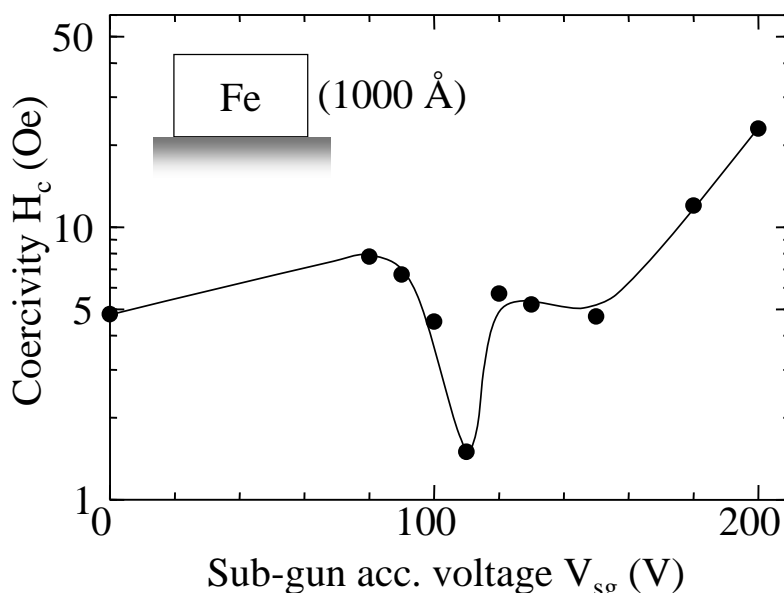


図 3-10: Fe単層膜の保磁力のイオン照射加速電圧 V_{sg} 依存性

で最も α -Feの最密面である(110)面のピーク強度が強くなり、結晶性が向上していた。材料によって最適な V_{sg} の値は異なるが、イオン照射効果によって結晶構造および磁気特性の制御が可能であることをこのことは端的に表している。そのほかイオン照射効果によって堆積中の膜に導入できる諸現象を図 3-11にまとめた。

条件③のイオン照射時間・間隔については、本研究ではイオン照射による界面変調技術を提案しており、結晶構造や電気的特性・膜中の内部応力などが制御できることを確認している。これについては第5章で詳しく述べることにする。

条件④のイオン照射角度を変化させた場合、薄膜の磁気異方性の度合を変化できることが知られている。これは斜めから入射してくるイオンビームによって膜の構造および堆積の様子が影響を受けるためと考えられる。

最後に条件⑤の照射イオン種についてだが、例えば一般的な不活性ガスを用いてイオン照射を行なった場合は主に薄膜の結晶構造を大きく変化できる。ここで照射イオン種として窒素や酸素などの反応性ガスイオンを用いれば、窒化膜や酸化膜の堆積が制御性よく行なえることが報告されている。

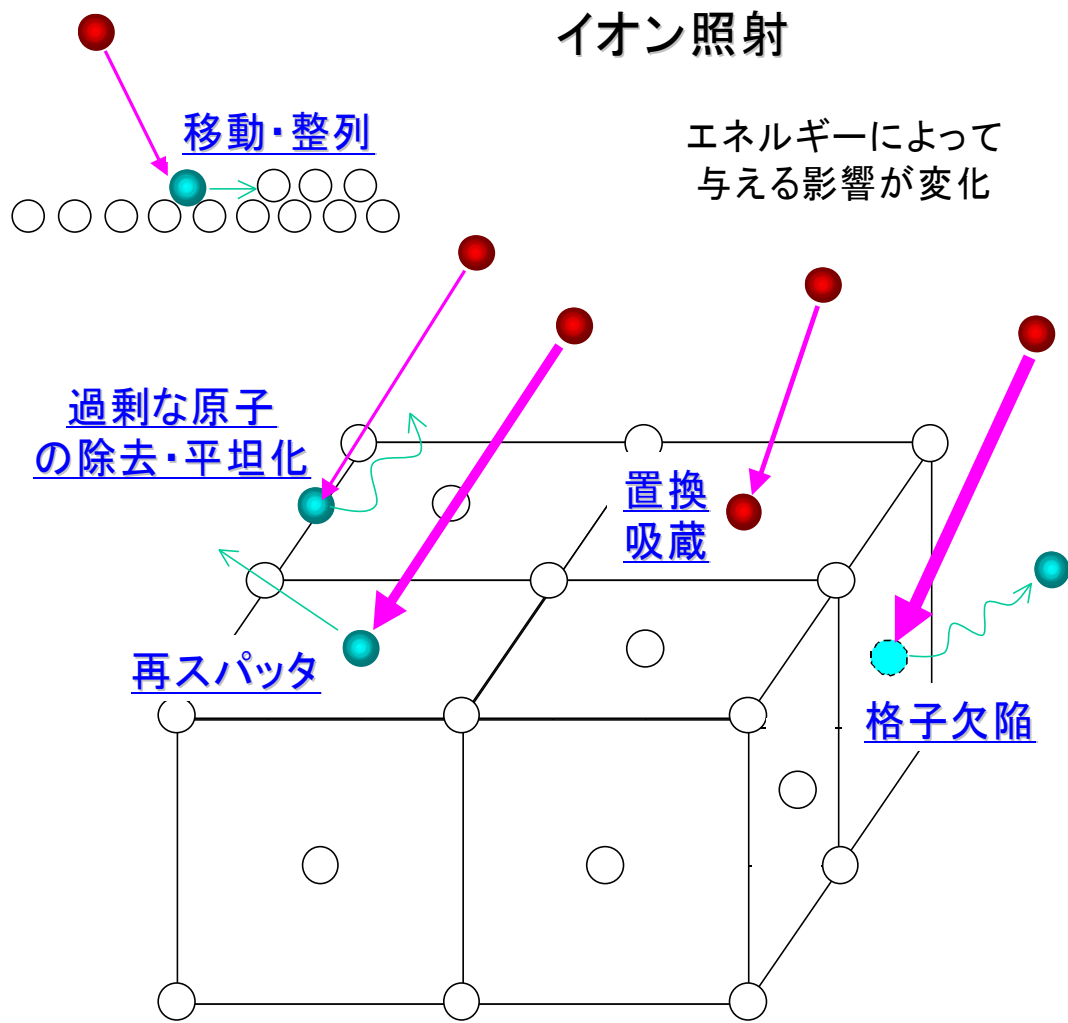


図 3-11: イオン照射による様々な影響

3.4.2. 装置の構成

図 3-12に本研究で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の全体概略図を示す。スパッタリングチャンバーは、直径 38 cm, 高さ 27 cmの円筒形をしている。そして、チャンバーの上下にそれぞれ1個ずつのイオン源を備えている。

下側のイオン源がメインイオンガンで、ターゲットをスパッタするためのものであり、上側のイオン源がサブイオンガンで、膜表面をイオン照射するためのイオン源となっている。このとき、それぞれの加速電圧を V_{mg} , V_{sg} と定義する。 V_{mg} , V_{sg} はイオンビームのもつエネルギー分布と直接関係する要素である。

チャンバーの上部は扉状になっており、そこをイオン源ごと開けて基板の入れ替えを行うことになる。また、チャンバーの側面には覗き窓がついており、イオンビームの様子を外から監視することができる。チャンバー外周にはリボンヒーターが巻いてあり、ベーキングを行えるようになっている。

排気系は、排気速度 300 l/sec.のロータリーポンプと口径 6 inchのディヒュージョンポンプを用いており、液体窒素トラップと水冷バツフルを備えている。ベーキング後に液体窒素トラップに液体窒素を満たした状態で、チャンバー内の到達真空度は 2×10^{-7} Torr以下である。

スパッタ堆積部の詳細図を図 3-13に示す。ターゲットホルダーおよび基板ホルダーは、それぞれ三角柱・四角柱状であり、互いに平行な軸を中心に回転することができる。そのためイオン源からのイオンビームの照射角度をターゲット・基板とも制御可能である。ターゲットは 100 mm × 160 mmのサイズの物を 3 枚まで取り付け可能であり、ターゲットホルダーをコンピュータ制御によって回転することで、異なるターゲットを交互にスパッタでき多層膜を連続的に作製できる。さらに内蔵の水晶振動子式膜厚モニターでその回転周期を変化させることで、多層膜の各層厚をコントロールすることが可能である。また、四角柱の基板ホルダーの各面には、最大4枚の基板を装着できるが、シャッターがついていないためスパッタ粒子の回り込みを考慮して実際には対向する 2 面、および対向した永久磁石を配置して 250 Oeの一方向磁界が印加可能な 1 面を

使用した。

なお、ターゲット・基板距離は本装置では図 3-13に示したように 8 cmである。一般的にスパッタ原子が単原子の状態であると仮定すれば、スパッタ粒子の平均自由行程は次式で表せる¹⁴。

$$\lambda^{-1} = \sqrt{2} \pi n_s \phi_s^2 + \frac{\pi}{4} n_g (\phi_s + \phi_g)^2 \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

M_s : スパッタ原子の原子量

M_g : スパッタガスの原子量

n_s : スパッタ原子密度

n_g : ガス原子密度

ϕ_s : スパッタ原子直径

ϕ_g : ガス原子直径

ここで、 $n_s \ll n_g$ であることから第1項を無視し $p_g = n_g k_B T$ を用いて整理すると、

$$\lambda^{-1} = \frac{\pi}{4} n_g (\phi_s + \phi_g)^2 \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

p_g : ガス圧力 (Pa)

以上のことから、本装置において Ar ガス圧力 0.2 mTorr で Cu をスパッタした場合のスパッタ原子の平均自由行程を計算すると 42.899 cm になり、スパッタ原子はほとんどエネルギーを失うことなく基板上に到達しているものと考えられる。

基板は、シリコン(100)ウエハーもしくはガラス基板を 50 mm × 25 mm または 30 mm × 25 mm のサイズに切って、純水および 2-プロパノールによる超音波洗浄を数回行ったあと沸洗をして、十分に汚れを落としてから基板ホルダーにセットした。スパッタ中に

は、ターゲットホルダーおよび基板ホルダーは水冷している。そのため膜堆積中にはターゲット・基板ともほぼ室温であり、スパッタ時の基板の温度上昇は、熱電対で測定したところおおむね 2°C 以下であった。

図 3-14は、本研究で使用したデュアルイオンビームスパッタ装置の概観およびチャンバー内の様子を示した写真である。本装置には、膜堆積チャンバー・イオン源・真空排気系の他にも、空冷ファンや水晶振動子式膜厚計などが装備されている。またイオン源を動作させるための専用電源を2台使用している。デュアルイオンビームスパッタ装置では非常に高精度な製膜の制御が可能であるが、実際の装置構造としてはチャンバーやイオン源の大きさと比べてかなり大がかりで複雑となっている。

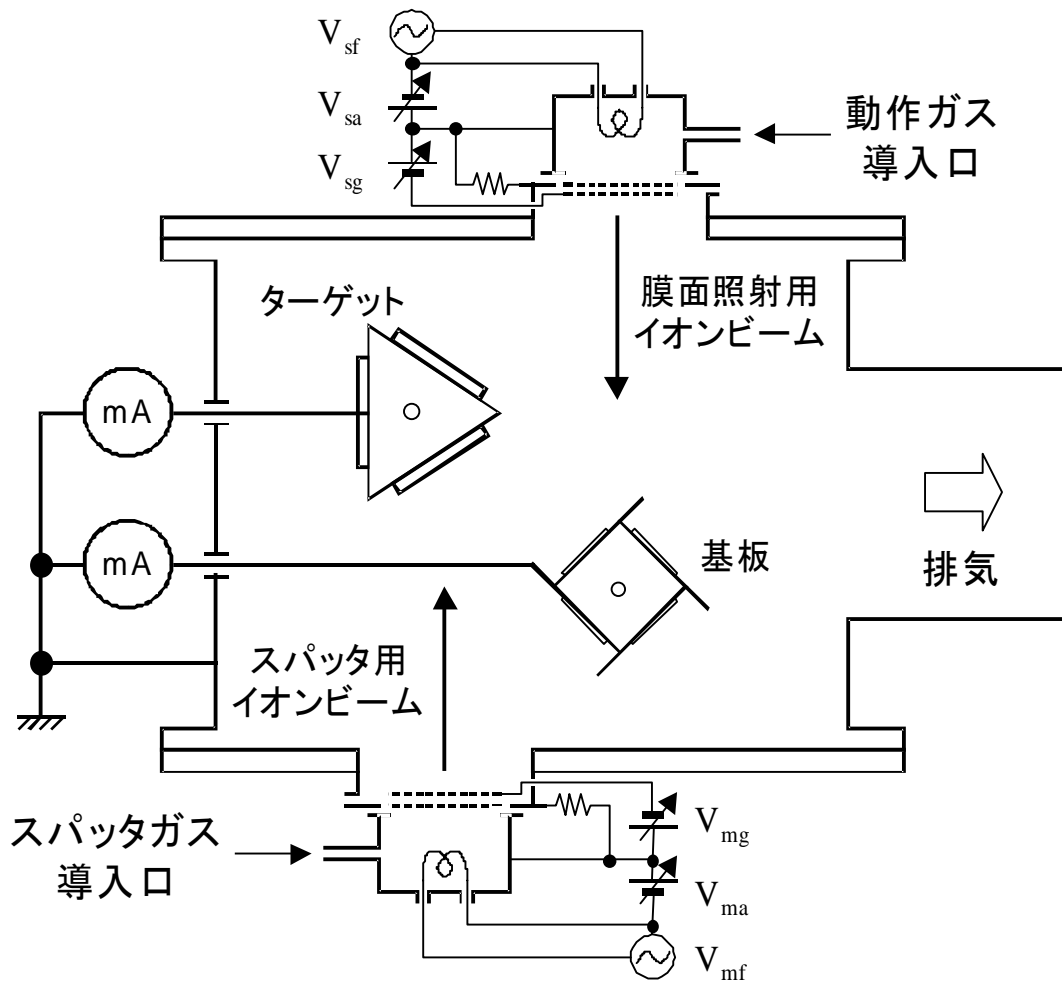


図 3-12: デュアルイオンビームスパッタ装置の概略図

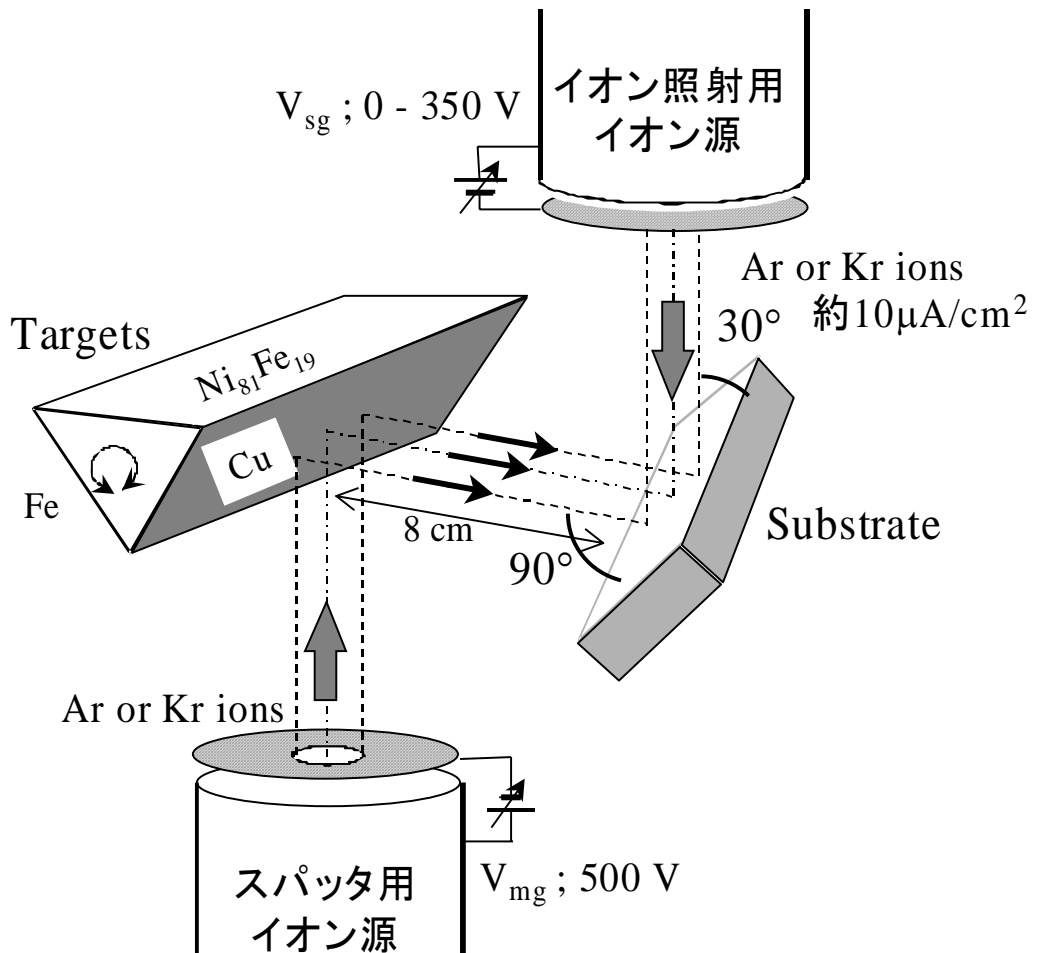


図 3-13: スパッタ堆積部の詳細図

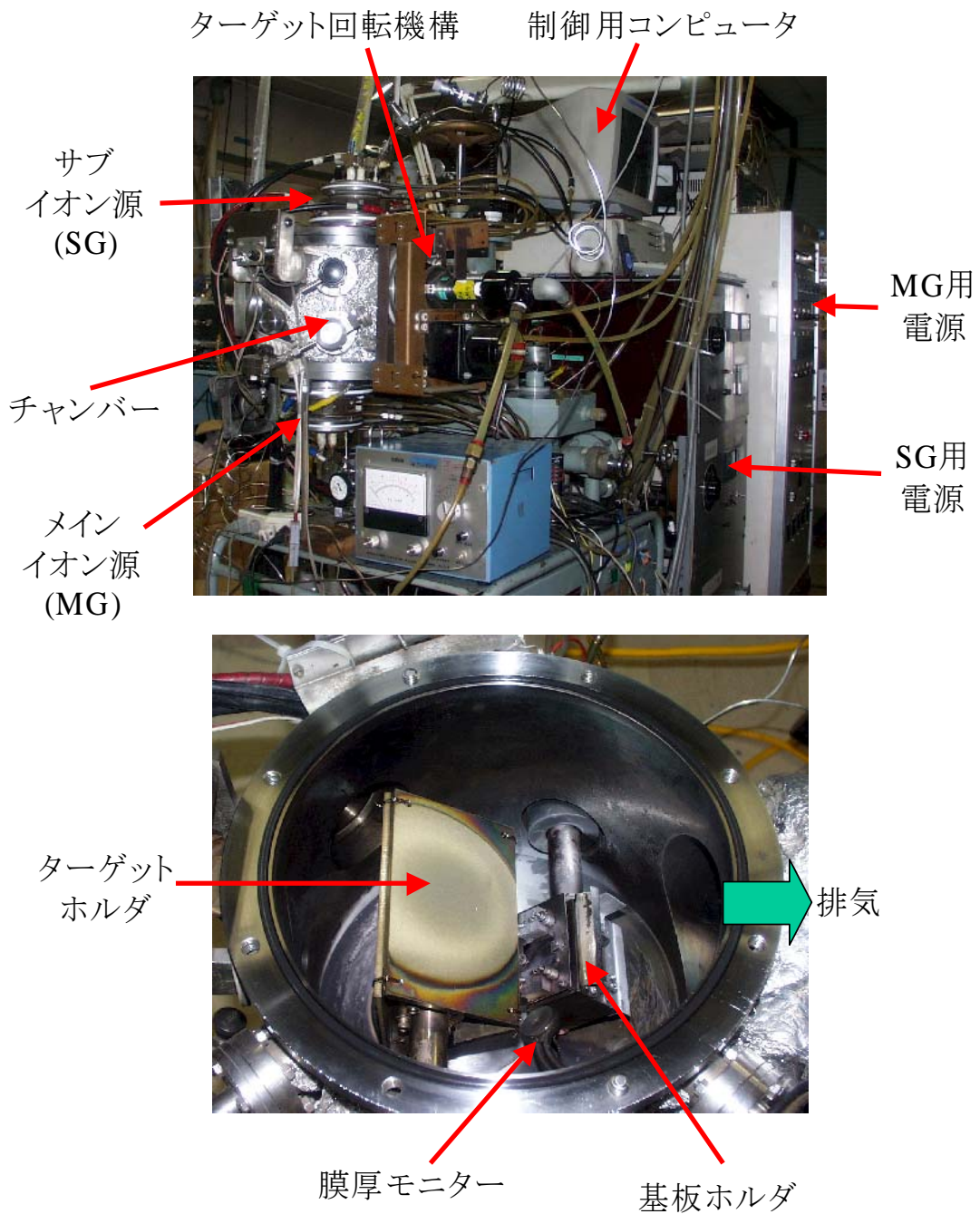


図 3-14: デュアルイオンビームスパッタ装置の外観および内部の構造

3.4.3. イオン源

イオン源は、デュアルイオンビームスパッタ法においてもっとも大事な部分である。その機能は、イオン化物質の供給系、イオンを発生させる放電室とイオンの引き出し・加速をする電極系、およびイオンの中和用電子供給源から構成されている。現在イオン源としては、デュオプラズマトロン型・電子衝撃型・バケット型が主に使われている。産業などのマスマプロダクションでは、大容量・大電流を取り出せるということから、バケット型がよく利用されている。

さて、本研究で用いたイオン源は電子衝撃型イオン源である。電子衝撃型にもいろいろあるが、ここでは図 3-15に示したような、熱陰極放電を利用するKaufman型イオン源を用いた¹⁵。

これはもともとイオンロケット用に開発されたものであり、多極磁場と多孔式イオン引き出し系を備えている。主な構成としては、アルニコ磁石によって約 60 G の軸方向磁界を印加された放電室(アノード)・電子放出用フィラメント(カソード)とイオン引き出し電極系から成立している。放電室は 80 mm ϕ の円筒形であり、内部の磁界を均一にするためのヨークが突き出た構造を持つ。アノード電極はタンタル板をリング状に形成したものを使得っており、電位的には放電室と同じである。またスクリーンおよび加速グリッドはカーボングラファイト製であり、高温にも耐えられる様になっている。

フィラメントから放出された熱電子は、アノード電圧によって加速される。そしてイオン源内に導入されたArに衝突し、Ar⁺ と電子の対を生成しプラズマを形成する。また放電室に配置された磁石によって、マグネトロンスパッタ型の電磁界によって閉じこめられている。これを繰り返してできた、たくさんの Ar⁺はグリッド電圧によって加速されターゲットへ向かう。このとき、電子はスクリーングリッドによって反射され、イオン源内に閉じこめられ外に出て来る事ができない。一般的にアノード電圧は数 10 Vであり、放電電流を数 Aから数 10 A流すことによって 10¹¹ cm⁻³台のプラズマ密度が得られる。

以上の手順が、イオンビームを取り出す原理である。なお、スクリーングリッドと加速グリッドは各引出口の軸を不整合にしてビームを収束させ、ターゲット以外の所へ照射されるのを防ぐようになっている。

表 3-2: イオン源の動作条件

フィラメント	材質	タングステン線 (純度 99.9%)
	電流	17 ~ 25 A
放電アルゴンガス圧力		$1 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr
アノード電圧		50 V

このKaufman型イオン源は放電ガス圧力も低くでき($\sim 10^{-4}$ Torr)、放電電圧も 50 V 程度と低くイオンビームスパッタ用としてたくさんの優れた点をもっている。今回の実験では表 3-2に示した条件でイオン源を動作させた。

ここで、イオンビームの特性を決定するイオン引き出し電極系についても述べる必要がある。プラズマからのイオン引き出しは図 3-16の様に行われる。プラズマの内部

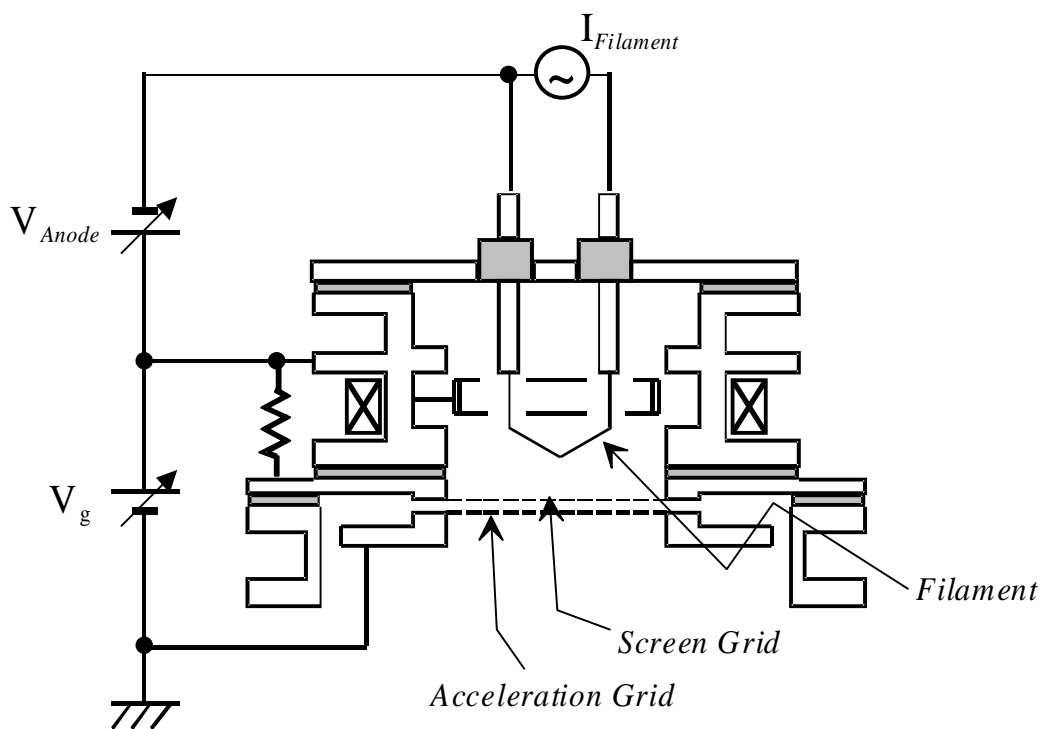


図 3-15: Kaufman 型イオン源の構造図

から境界面まで拡散したイオンは、イオンシース中の電界によって加速され引き出されることになる。また実際の引き出し電極系近傍における電位分布の様子を図 3-17に示すが、引き出されるイオン量は通常動作条件下で空間電荷効果によって制限され、次式で表される。

$$J = \frac{4\varepsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{m}} \cdot \frac{V^{3/2}}{d^2}$$

ε_0 : 真空の誘電率

q : イオン電荷量

m : イオン質量

d : プラズマ境界面と引き出し電極との距離

V : 引き出し電圧

J : イオン電流密度

通常電極系は固定されているので、 d をほぼ一定と考えれば J は大体 $V^{3/2}$ に比例することになる。

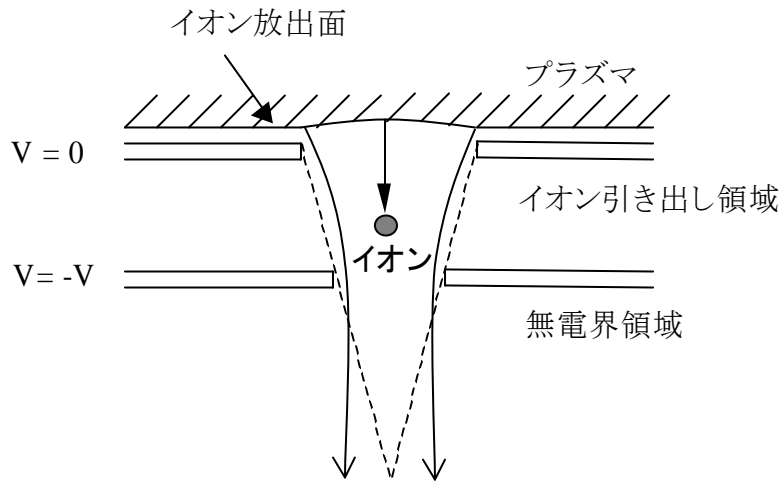


図 3-16: 2 電極によるイオンの引き出しの説明図

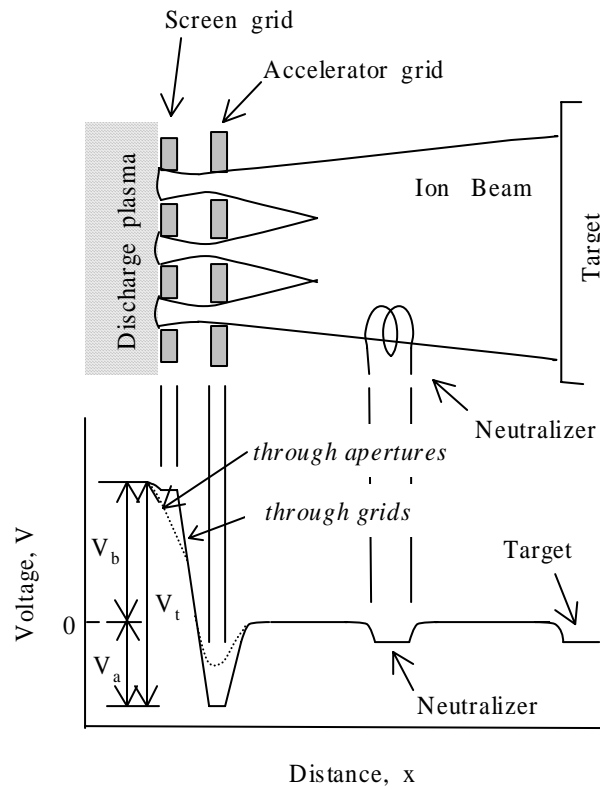


図 3-17: イオン引き出し電極系の電位勾配

3.4.4. 堆積速度のイオンビーム・基板角度依存性

イオンビームスパッタ法で薄膜を堆積する場合、プロセスが高真空中でなされるために、スパッタ粒子は指向性が鋭く高エネルギーの状態では基板に到達し堆積する。本研究で用いた DIBS 装置では、基板ホルダーへスパッタ粒子が入射してくる角度を自由に定めることができるため、スパッタ粒子もしくは反跳粒子の基板への影響について調べ、基板角度の基本位置を設定する必要がある。

そこで、純Fe単層膜をArガス圧力 0.1 mTorr一定で 1 時間堆積させた場合の基板角度依存性を調べた。図 3-18に規格化堆積速度 R_d ($0 < R_d < 1$) の基板角度 θ 依存性を示す。基板角度 θ が 0° の時は基板に対して垂直な方向からスパッタ粒子が入射していることを表す。堆積速度は θ が 0° の時にもっとも速く、約 $14.5 \text{ \AA}/\text{min}$.程度であった。そこから θ が徐々に増加もしくは減少すると、堆積速度は $R_d = \cos \theta$ の関数にちょうどどのように変化することがわかる。これよりスパッタ粒子の飛来方向はかなり平行性が保たれているものと考えられる。

以降本研究では、スパッタ粒子が基板に対して垂直の方向から入射してくるように ($\theta = 0^\circ$)基板ホルダーの位置を設定した。このとき、メインイオンガンからのイオンビームがターゲットとなす角は 60° に固定されている。この時幾何学的にサブイオンガンからの照射イオンビームは、図 3-13に示したように基板に対して 30° の角度で入射することになる。

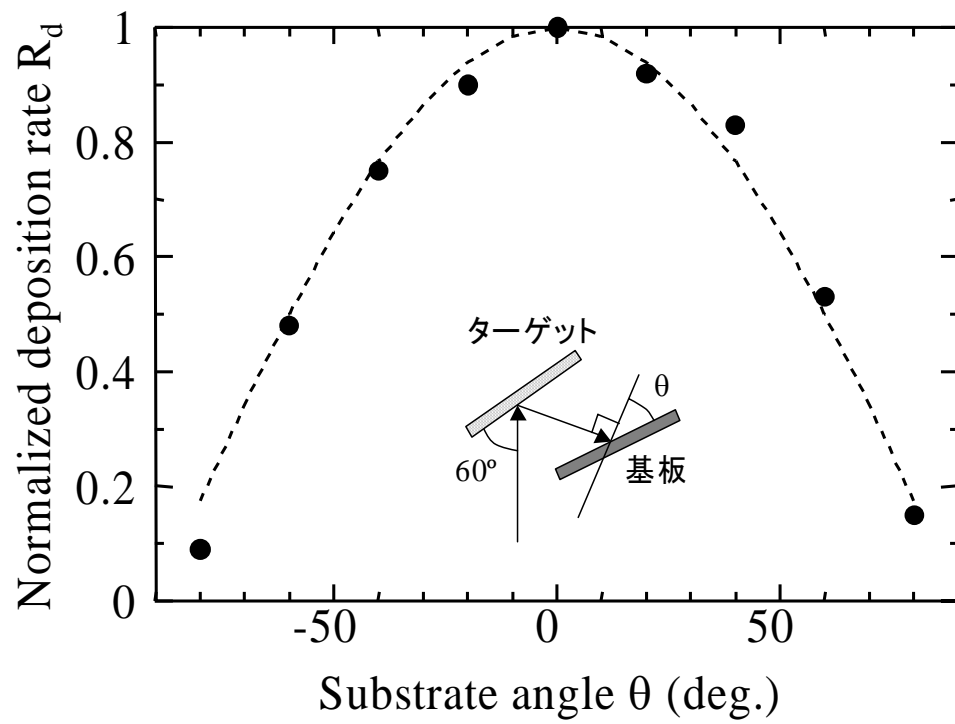


図 3-18: Fe 単層膜の堆積速度の基板角度依存性

3.5. まとめ

本章では、スパッタ法により堆積された膜の特徴について述べ、その特徴をもたらす原因に着目しながら様々なスパッタ方式を総括した。本章の要旨をまとめると以下のようになる。

- (1) 通常スパッタ法では、プラズマ中の高エネルギーイオンやターゲットで反跳した高速粒子の影響を受けながら膜堆積が行われる。この膜堆積過程が膜質に大きな影響を及ぼすため、さまざまなスパッタ法が考案されている。スパッタ法の堆積条件を制御することにより、結晶構造・結晶性・応力分布などの制御も可能である。
- (2) スパッタ法はプラズマ方式とイオンビーム方式に分類される。イオンビーム方式はプラズマ方式に比べて、高真空中でのスパッタが可能・スパッタ条件の厳密な制御が可能・基板とプラズマが離れているため膜に対するプラズマの影響がなく基板温度を低く保つことが可能などの特徴を持つ。
- (3) 膜面へのイオン照射が可能なデュアルイオンビームスパッタ法では、照射イオン種・エネルギー・イオン電流密度の独立制御が可能であり、スパッタ粒子の基板上でのモビリティ・結晶構造・結晶性を変化でき、広範囲な膜特性のコントロールが可能である。

3.6. 参考文献

- ¹ 麻蒔立男: 「薄膜作製の基礎 第3版」, (日刊工業新聞社, 1996)
- ² 和佐清孝, 早川茂: 「薄膜化技術 第2版」, (共立出版, 1992)
- ³ T. Takagi: *Thin Solid Films*, **92**, (1982) 1
- ⁴ J. A. Thornton: *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 171 (1978)
- ⁵ K. Wasa *et al.*: *Thin Solid Films*, **52**, 31 (1978)
- ⁶ K. Nakamura *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18**, 1080 (1982)
- ⁷ T. Hata *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 505 (1983)
- ⁸ M. Naoe *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 646 (1980)
- ⁹ 星陽一 他: 電子通信学会論文誌, **J65-C**, 490 (1982)
- ¹⁰ 直江正彦 他: 金属表面技術, **31**, 120 (1980)
- ¹¹ 直江正彦 他: 日本応用磁気学会誌, **14**, 559 (1980)
- ¹² M. Nagakubo *et al.*: *Mat. Res. Soc.*, **80**, 415 (1987)
- ¹³ N. Ishiwata *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2152 (1987)
- ¹⁴ W. D. Westwood: *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 380 (1980)
- ¹⁵ H. R. Kaufman: “*Fundamentals of Ion-Source Operation*”, Commonwealth Scientific Corporation.

第4章 Ni-Fe/Cu 多層膜における巨大磁気抵抗効果

4.1. はじめに

巨大磁気抵抗効果(GMR)を有する多層膜は、その磁気抵抗変化率が数 10 %にもおよぶ画期的な材料であるが、その飽和磁界や保磁力が大きく、軟磁気特性が良好なものとはいいがたい。工学的応用を考えるうえでは、高い磁気抵抗変化率をもち、高い磁界感度・低い飽和磁界という特性が必要となる。したがって GMR を有しながら、軟磁気特性を兼備する多層膜材料を開発することが急務となっており、世界中で研究が進められている。

GMR効果が種々の磁性体・非磁性体の組み合わせで見いだされているが、これらの巨大磁気抵抗多層膜の中でもNi-Fe/Cu多層膜はNi-Feの軟磁気特性によって比較的軟磁気特性を示す組み合わせと考えられ^{1, 2, 3}、本研究でも採用することにした。特に多層膜における巨大磁気抵抗効果は、層厚など厳密な制御が必要であるため、イオンビームスパッタ法を用いて膜堆積を行なった。

この章では、Ni-Fe/Cu 巨大磁気抵抗効果多層膜の作製および基礎的な特性の調査を目的とし、これらについて検討を行なった。また多層膜の結晶構造と磁気抵抗特性の関係を調べるために、配向制御や熱処理といった手段を用いることにした。特に

バッファー層による結晶構造への影響が大きいと考えられるため、これについても述べることにする。

4.2. 実験方法

4.2.1. 膜作製条件

Ni-Fe/Cu多層膜の作製には、イオンビームスパッタ法を用いた。この方法は厳密な膜厚制御や良好な界面を形成できる点で、GMR多層膜を堆積するには適した方法であるといえる。到達真空度は 2×10^{-7} Torr以下であり、十分な真空度を得ている。また、各層厚はターゲットホルダーの回転時間制御により堆積した。

ターゲットにはNi₈₁Fe₁₉, Fe(4N), Cu(4N)の3種類の金属ターゲット(100 mm × 160 mm)を用いた。基板としては、Si(100)ウエハーまたはガラス基板を50 mm × 25 mmのサイズに切り出し、洗浄を行った後基板ホルダーに取り付けた。その外の作製条件については表 4-1にまとめた。

アルゴン動作ガス圧力は、0.1 mTorr とした。スパッタ用イオン源の加速電圧およびアノード電圧については、すべての膜堆積において一定とした。またターゲット電流とは、イオンビームによってスパッタイオン源からターゲットへと流れる電流のことであり、この値によって大きくターゲットのスパッタリング速度および膜堆積速度が左右される。

図 4-1は、今回作製したNi-Fe/Cu巨大磁気抵抗効果多層膜の積層構造概念図である。まずバッファ層としてFeを 50 Å堆積した後、その上にNi-FeとCuを交互に堆積し多層膜を作製する。ここで、Ni-Fe層およびCu層の各層厚をそれぞれ $\delta_{\text{Ni-Fe}}$, δ_{Cu} と定義し、このとき 5 ~ 35 Åの範囲で変化させた。なお、Ni-Fe/Cuの2層膜を 5 ~ 40 周期の範囲で堆積したが、特にことわりがない場合は 30 周期とした。

表 4-1: Ni-Fe/Cu 多層膜の膜堆積条件

膜堆積法		イオンビームスパッタ法
動作アルゴンガス圧力		0.1 ~ 0.2 mTorr
イオン源加速電圧	V_{mg}	500 V
アノード電圧	V_{Anode}	50 V
フィラメント電流		17 ~ 25 A
ターゲット電流		3 mA
基板温度		Room Temperature
全膜厚		150 ~ 1700 Å
堆積速度	Fe	11 Å/min.
	Ni ₈₁ Fe ₁₉	14 Å/min.
	Cu	23.5 Å/min.

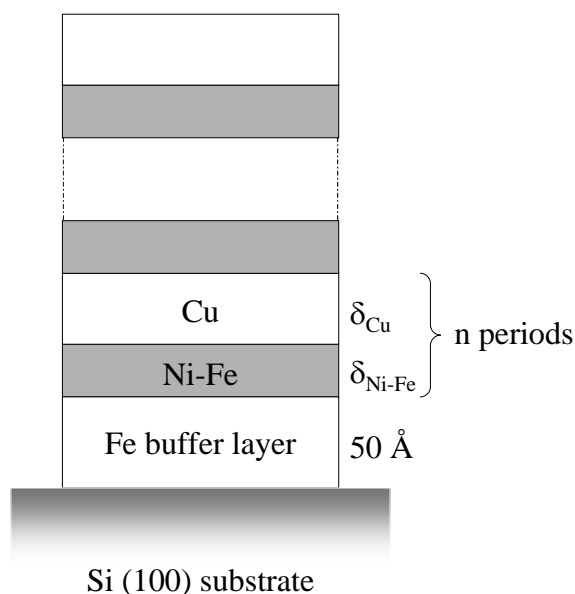


図 4-1: Ni-Fe/Cu 多層膜の積層構造概念図

4.2.2. 評価法

4.2.2.1. 組成

堆積した膜の組成は、誘導結合型プラズマ分光分析法(Inductively Coupled Plasma Spectrometry; ICPS)によって調査した。

4.2.2.2. 微細構造評価

堆積した膜の微細構造は、金属顕微鏡・走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy; SEM)・分子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)によって観察した。

4.2.2.3. 膜構造評価

作製した膜の結晶性と、周期構造の解析に X 線回折(X-Ray Diffractometry; XRD)を用いて観測した。XRD はサンプルを非破壊で観測でき、その構造を理解するのに欠かせないものである。CuK α 線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)を X 線源として、低角回折および

高角回折を測定した。検査対象が薄膜であるため、結晶性が悪いものであると回折像が現れない恐れが十分にあり、この測定のみで結晶構造を判断できないが、ある程度の目安としては評価できる。面間隔 d は次式のような Bragg の法則より求めた。

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

また、多層膜の周期性は低角X線回折法 (**Low-Angle Diffractometry; LAD**)で評価した。界面の構造は回折ピークの強度と半値幅から評価できる。多層膜の界面原子の相互拡散がなく各層の層厚が完全に制御された理想的な条件を考えた場合、図 4-2 (a)に示すようなステップモデルで考えることができる。この時の m 次回折ピーク強度 $|F(m)|^2$ は以下のように表される。

$$|F(m)|^2 = |\Phi_A - \Phi_B|^2 \frac{\sin^2(\pi m D_A / \Lambda)}{(\pi m / \Lambda)^2}$$

ここで Φ_A , Φ_B はA層, B層の散乱能密度, D_A はA層の層厚, Λ は1周期の層厚を表す。この式から mD_A / Λ が整数となるような次数の回折ピークは現れないことが分かる。例えば $D_A = D_B$ の試料においては、偶数次の回折強度はすべて0となる。

次に、界面原子の相互拡散による影響を考えることにする。散乱能密度関数は図 4-2 (b)に示すような台形モデルで仮定することができる。この時の m 次回折ピーク強度 $|F(m)|^2$ は同様に以下のように表される。

$$|F(m)|^2 = |\Phi_A - \Phi_B|^2 \frac{\sin^2(\pi m D_A / \Lambda)}{(\pi m / \Lambda)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi m d_{dif} / \Lambda)}{(\pi m d_{dif} / \Lambda)^2}$$

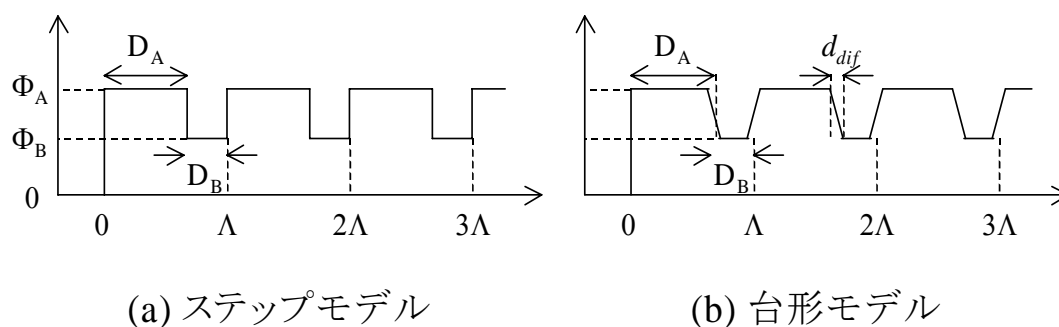


図 4-2: 散乱能密度関数の各種モデル

この式から拡散領域の厚さ d_{dif} が大きいほど強度の減衰が大きく、また、高次のピークほど減衰の度合いが大きいことがわかる。さらに、基板の凹凸を反映した界面の凹凸が存在する場合にも高次の回折ピークは減衰する。

界面における原子拡散や界面の凹凸によってピーク強度の減衰は見られるが、一般的にピークの幅には影響しない。これに対して原子層ステップなどにより、面内で層厚に分布が存在する場合には、ピークの半値幅が増加することになる。

4.2.2.4. 膜厚

膜厚は、接触針の動きのプロフィールから求める触針式段差計を用いて測定した。最低レンジは 100 \AA/cm 程度であり、十分とはいえないもののほぼ測定には支障がない。実際の測定には、主に 500 \AA/cm のレンジを用いた。また探針の荷重は約 10 mg 程度とした。

4.2.2.5. 電気的特性

(1) 電気抵抗率

サンプルの電気抵抗率 ρ は直流 4 探針法による抵抗率計もしくは定電流源と電圧計からなる測定回路により測定した。この方法は電流導入端子と電圧測定端子が独立しているために、抵抗率を高精度で測定できる。図 4-3 に示したような長方形の試料の場合、 ρ は次式で決まる。

$$\rho = \left(\frac{V}{I} \right) \cdot C \cdot t$$

C: 形状補正係数

t: 膜厚

試料としては、ある程度の大きさをもったものを用いて、その形状による測定誤差を少なくしている。本研究では 1 cm 角に切った試料を用い、 Ω/\square レンジで測定した場合 $C = 4.2209/4.5324$ を補正係数として採用した。ちなみに $C = 1$ となるのは、無限大の面積を持つ試料であり、エッジによる電流のまわりこみのない条件のときである。

(2) 磁気抵抗特性

磁気抵抗特性の測定においては、サンプルを 1 組みのソレノイドコイルの間において後に印加磁界強度を変化させながら、その抵抗率を同様に直流 4 探針法で測定することで行った。磁界方向はサンプルの面内であり、試料の磁化容易軸方向・困難軸方向の 2 方向に印加した。サンプルにかけた外部磁界は最大 8.5 kOe であった。この時得られる磁気抵抗特性のグラフは図 4-4 のようになる。磁気抵抗変化率 MR ratio の算定には、一般的に飽和した状態の抵抗率(飽和抵抗率) ρ_s と抵抗率変化分 $\Delta\rho$ を用いて、

$$\text{MR ratio} = \Delta\rho / \rho_s$$

と定義している。本論文もそれにしたがって MR ratio を算出した。

また、磁界感度 $\Delta\text{MR}/\Delta H$ は以下の様に定義する。

$$\Delta\text{MR}/\Delta H = \left. \frac{d\text{MRratio}}{dH} \right|_{H=10\text{Oe}}$$

つまりある外部磁界における、磁気抵抗変化率の傾きより算出した。さらに便宜上、外部磁界 10 Oe における磁界感度を比較の上でひとつの目安とした。この磁界感度という値は、巨大磁気抵抗効果を再生ヘッドや磁界センサなどへ応用しようとした時に、

磁界に対する反応を示す非常に重要なパラメータとなる。

更に、飽和磁界 H_s は図 4-4における抵抗率の変化がほぼなくなる時の外部印加磁界の強度で定義した。

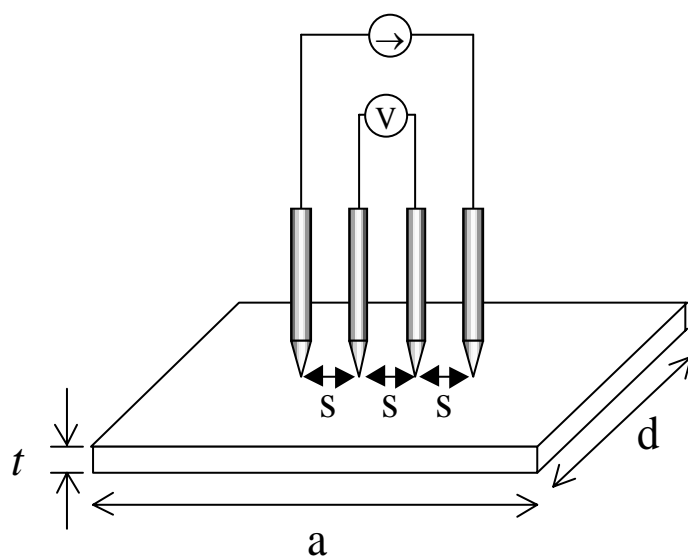


図 4-3: dc 4 探針法による抵抗率測定法

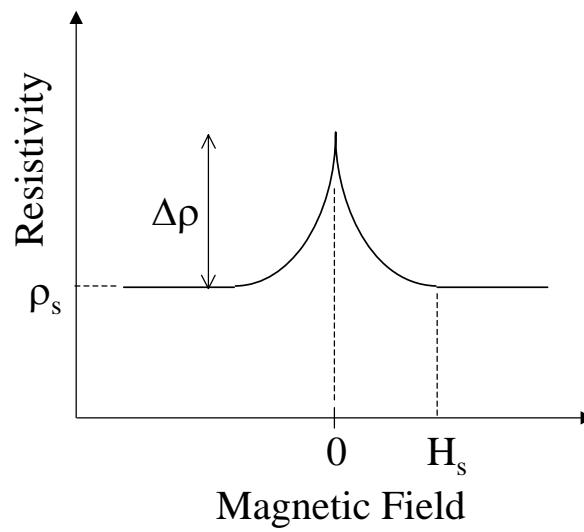


図 4-4: 磁気抵抗特性の様々なパラメータ

4.2.2.6. 機械的特性

(1) 内部応力

内部応力 σ (dyn/cm^2) は、膜を堆積後のカバーガラス基板の湾曲より次式から求めることができる。

$$\sigma = \frac{\delta \cdot E_s \cdot ds^2}{3(1 - \nu_s) \cdot l^2 \cdot df} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

δ : 薄膜の変形量

E_s : 基板のヤング率

ds : 基板の厚さ

ν_s : 基板のポアソン比

l : 基板の長さ

df : 薄膜の厚さ

また、 d は基板の曲率半径 r を用いて、

$$\delta = r - r \cos \theta = r \cdot \frac{\theta}{2} = \frac{l^2}{2r} \tag{Eq. 4-2}$$

Eq. 4-1 および 4-2 から、

$$\sigma = \frac{E_s \cdot ds^2}{6(1-\nu_s) \cdot df \cdot r} \tag{Eq. 4-3}$$

と導出できる。

実際の内部応力測定は図 4-5 のようにして行った。まず基板の一端を固定し、基板に He-Ne レーザー光を照射して反射光の位置を記録する。その後基板を Δx ずらして入射レーザー光の位置を変化させた場合の反射光の位置を記録する。ここで図 4-5 で示した基板の湾曲量 θ は非常に小さいので、次のような近似式が成立する。

$$\frac{\Delta x}{D} = \frac{2b}{r} \tag{Eq. 4-4}$$

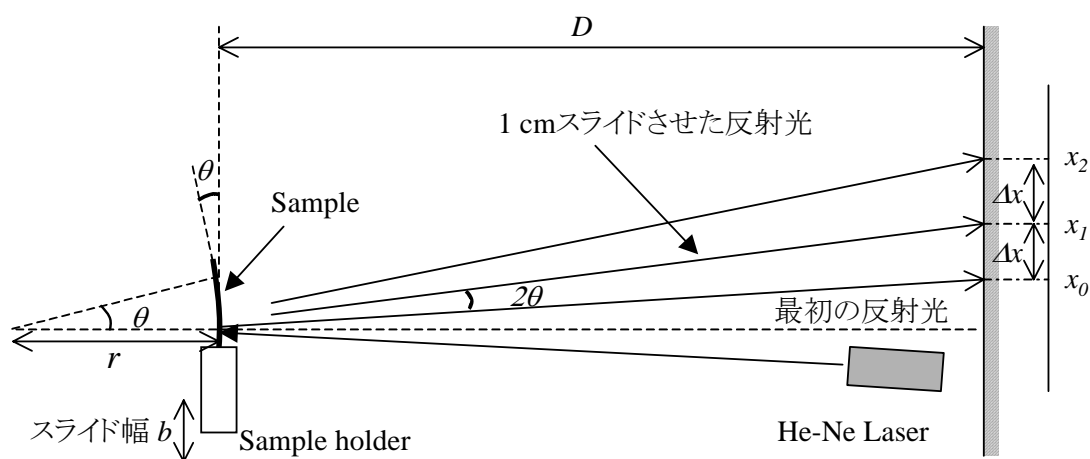


図 4-5: 応力測定法

表 4-2: カバーガラス基板の諸定数

基板の厚さ	0.12 ~ 0.17 mm (Matsunami No.1)
ヤング率	7.23×10^{11} dyn/cm ²
ポアソン比	0.23

Eq. 4-3 および Eq. 4-4 より内部応力は、

$$\sigma = \frac{E_s \cdot ds^2 \cdot \Delta x}{12(1-\nu_s) \cdot df \cdot b \cdot D} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

と、表せる。なお、基板をずらす距離は、1 cm とした。

また測定に使用したカバーガラス基板の諸定数は、表 4-2のものを採用した。

4.2.2.7. 磁気的特性

(1) 保磁力・飽和磁化・磁気異方性

サンプルの磁気特性は、振動試料型磁束計(Vibrating Sample Magnetometer; VSM)によって測定した磁化曲線から求めた。このとき外部印加磁界として最大 ± 10 kOe、通常 ± 5 kOeを印加した。磁界印加方向は面内であり、試料の磁化容易軸・困難軸の2方向について測定した。また保磁力 H_c の測定にはヘルムホルツコイルを用い、 ± 250 Oe以下の磁界中で測定した時の磁化曲線より求めた。測定試料は基板の中心付近から、10 mm \times 10 mmもしくは5 mm \times 5 mmのサイズに切り出して用いた。

(2) 高周波比透磁率

比透磁率の測定には、コの字型をしたフェライトコアに均等にコイルを巻き付けた、8の字コイル法を用いた。この8の字コイルの上に測定試料を置いた時のインダクタンスの変化 ΔL より、以下のように比透磁率 μ_r は導かれる。

$$\mu_r = 1 + \frac{d}{n^2 \mu_0 l w} \cdot \Delta L$$

d : フェライトコアのギャップ

n : コイルの巻き数

l : 試料の膜厚

w : 試料の長さ

測定は 1 MHz の高周波を印加して行った。

4.3. Ni-Fe/Cu 多層膜の基礎特性

4.3.1. 結晶学的構造

図 4-6にNi-Fe層厚 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ を 10 Å一定としてCu層厚 δ_{Cu} を 5 ~ 35 Åの間で変化させた[Ni-Fe/Cu]₃₀試料のX線回折(XRD)ダイアグラムを示す。このグラフにおいてははっきりとあらわれているピークは44°および51°付近に2つあり、それぞれNi-FeおよびCuの最密面の(111)面と準最密面の(200)面の回折ピークである。Ni-FeおよびCuは同じ面心立方格子(f.c.c.)構造を取り、格子定数も非常に近いためにそれらのピークは重なっている。Cu層厚が薄い領域では、Ni-FeおよびCuの(111)配向であるのに対して、 δ_{Cu} が約 20 Å以上になると(100)配向を示す領域が存在する。さらに δ_{Cu} が約 34 Å以上ではまた(111)配向が顕著となり、Cu層厚に対して配向方向がちょうど周期的に変化している傾向があるものと思われる。 δ_{Cu} が 34 Åの試料では、とくにNi-FeおよびCuの(111)配向が顕著であるが、これは全膜厚が 1300 Å程度と厚いために、初期に堆積した層が上部の層の配向制御バッファー層として働いているためと考えられる。

次に、(111)面および(200)面からのX線回折強度をそれぞれ $I_{(111)}$ 、 $I_{(200)}$ として、全回折強度に対する $I_{(200)}$ の割合 $I_{(200)}/\{I_{(111)}+I_{(200)}\}$ のCu層厚依存性をグラフにしたものが図 4-7である。このグラフにおいて、 δ_{Cu} が 20, 32 Åの場合に、(100)配向度が顕著に高くなることがわかる。さらにその配向度は、Cu層厚に伴って振動している様子を示している。

図 4-8は逆にCu層厚を 10 Å一定とし、Ni-Fe層厚を変化させたときのXRDダイアグラムの変化を示したものである。このグラフにおいてもNi-FeおよびCuの(111)面および(200)面のピークがあらわれており、 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ 層厚に伴ってその配向の様子が異なっている。特に $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ が 20 ~ 30 Åの範囲では(100)配向が顕著である。

一般的にNi-Fe/Cu多層膜に限らず、数 10 Åオーダーで積層した巨大磁気抵抗効果を有するFe/Cr多層膜やCo/Cu多層膜において、同様な配向の振動現象が観測されている。また巨大磁気抵抗効果を発現しない非磁性のNi₅₀Cu₅₀/Cu多層膜において

も同様な振動現象が報告されている⁴。このことから、数原子層オーダーで堆積した多層膜において金属学的な原子配列のために配向の振動、すなわち原子の配置が若干変化するものと考えられる。特に最密面である(111)面の原子配列から、わずか10%程度の原子位置のずれによって、容易に準最密面の(100)面の原子配列を取ることができ、応力の膜中における分布などがあれば十分配向が変化する可能性がある。

図4-9は、多層膜中における各原子の様子を模式的にあらわした図である。Ni-Feは(111)配向しやすい材料であり、エピタキシャル成長における(111)配向制御層としてもよく使われている。一方、CuはNi-Feと同じ面心立方格子を取るが、(111)配向だけでなく、膜堆積条件によっては(100)配向もとりやすく、比較的原子の位置が動きやすい柔らかい金属といえる。Cu原子は、 $\{\text{Ar}\}:3d^{10}4s^1$ の電子配置をとっており3d軌道がすべて充滿しているために、隣り合ったCu原子同士の自由度が高いからである。またNi-Fe層中のFe原子とCu原子は結晶構造も異なり、お互いに固溶しないため、界面付近ではお互いに特定の周期(1:1, 2:1など)で入り交じった構造を持っているものと考えられる。さらにその界面から2原子層程度の性質は、上下の各層(bulk)から原子配列の影響を受けやすい。

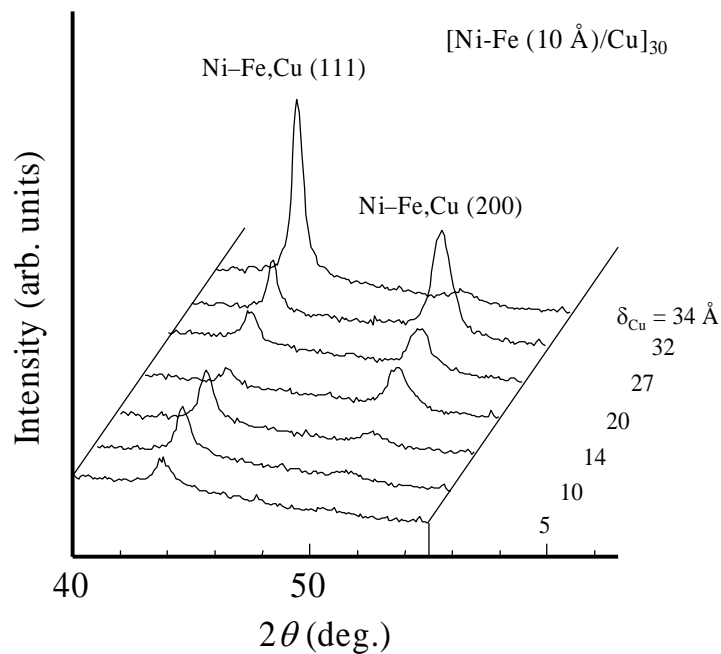


図 4-6: 各 Cu 層厚における[Ni-Fe(10 Å)/Cu]多層膜の X 線回折ダイアグラム

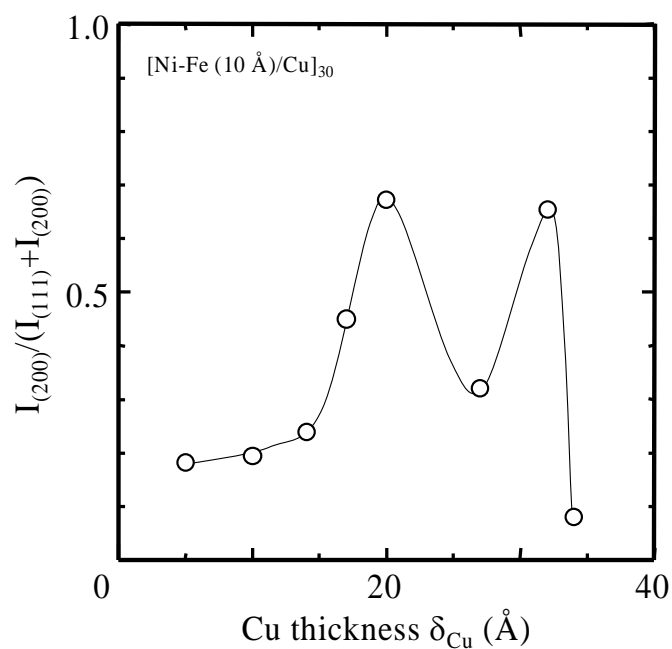


図 4-7: Ni-Fe および Cu の(200), (100)面の XRD 回折強度比の Cu 層厚依存性

すると、Cu層厚が10 Å程度、つまり6原子層程度と薄い条件においては、上下層の影響を受けやすいと仮定できる。この場合Cuは柔らかいため、上下層のNi-Feによる(111)配向をそのまま逆エピタキシャル成長的に受け継いだため、XRDで観測した場合には(111)配向が顕著になったものと思われる。

他方、Ni-Fe/Cu多層膜が(100)配向をしている δ_{Cu} が20, 32 Åの条件においては、界面付近では上下層の影響によって1~2原子層程度は<111>配向を取っている可能性があるが、Cu層内部ではCuの配向しやすい<100>配向を示していると考えられる。つまりXRDで観測した場合の(111)面のピークは主にNi-Fe層によるものであり、(200)面のピークはCu層によるものであると思われる。

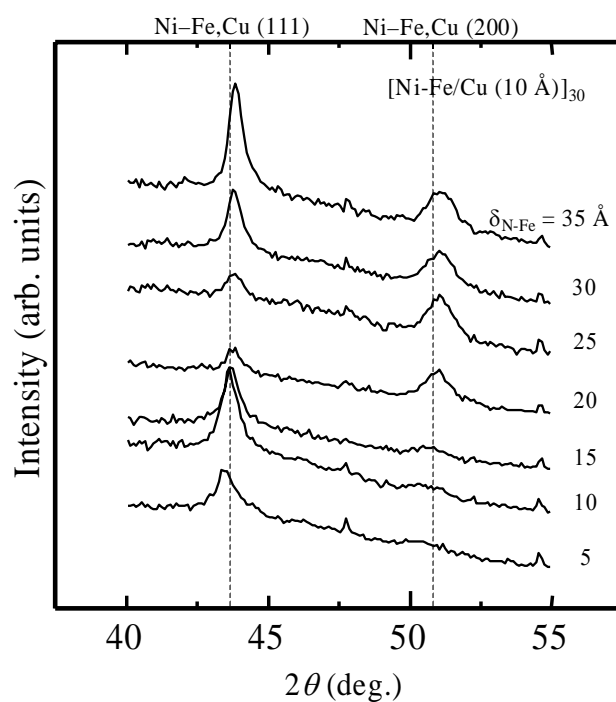
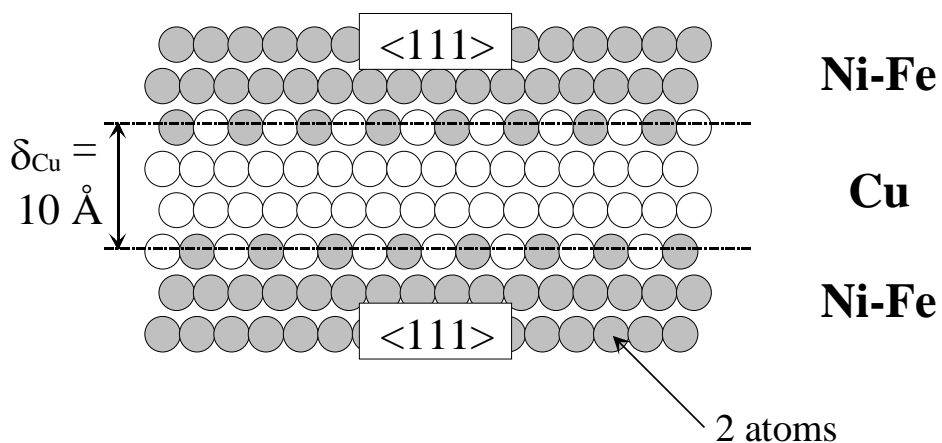


図 4-8: 各 Ni-Fe 層厚における[Ni-Fe/Cu(10 Å)]多層膜の X 線回折ダイアグラム

Structural condition at 1st peak



Structural conditions at 2nd & 3rd peaks

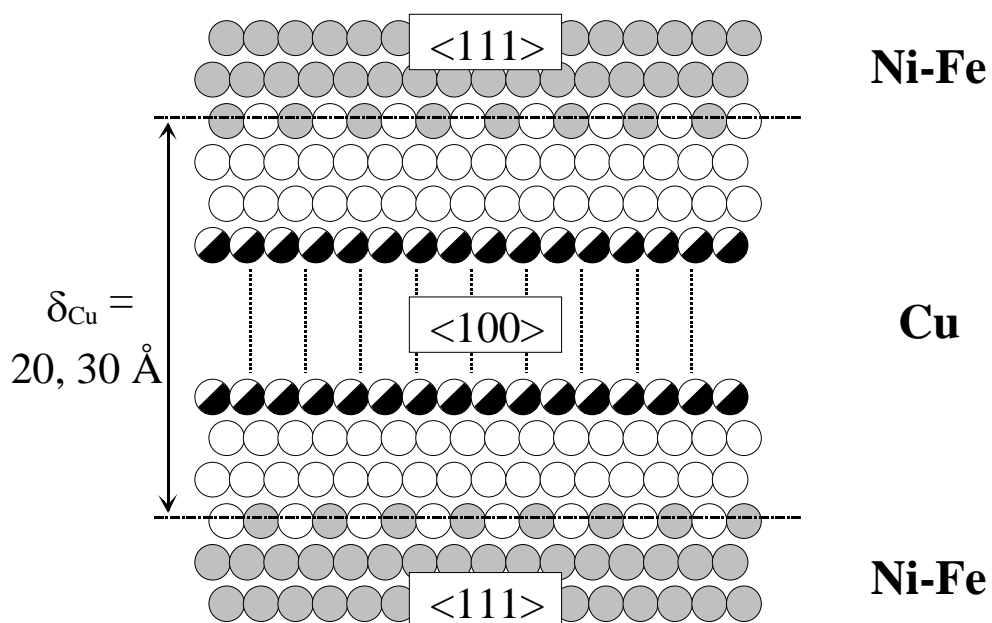


図 4-9: 多層膜中における原子状態の模式図

4.3.2. 磁気抵抗特性

図 4-10は、Ni-Fe層厚 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ を 10 Å一定とした[Ni-Fe/Cu]₃₀多層膜における、磁気抵抗変化率MR ratioのCu層厚 δ_{Cu} 依存性を示したものである。Cu層厚が 10, 20, 32 Åのところでは、MR ratioが極大を示す周期性が現れている。ほぼ、この振動周期は 10 Å となっている。特に 1 次ピークに相当するCu層厚が 10 Åのサンプルでは、MR ratioが 12 %を示し、最大のMR ratioを持つことがわかった。また δ_{Cu} が 20 Åの時には約 6 %程度のMR ratioをもっているが、Cu層厚が増加するにつれてMR ratio自体のピーク強度は減衰している。

この振動の理由としては、非磁性層を挟んで隣接している磁性層同士の相互結合がCu層厚に伴って強磁性的・反強磁性的の間を振動しているためと考えられる。そのため第 2 章で述べたように、伝導電子の持つスピン情報と磁性層間で働くスピン依存散乱により、巨大磁気抵抗効果が生じているようである。ところで、このような大きなMR ratioが得られたCu層厚は、図 4-6に示したX線回折による観測において、Ni-FeおよびCuの(100)配向の結晶子が優先配向するCu層厚と一致していることは興味深い。このようなCu層厚に対する、配向の振動現象はこれまでに日立などのグループから報告されているが⁵、いずれもイオンビームスパッタ法で作製した点が共通している。イオンビームスパッタ法では、多層膜がダメージフリーの状態では堆積できるため、より詳しい原子の動きを捕らえることができたものと考えられる。当初、このNi-FeおよびCuの(100)配向が磁気抵抗特性を向上させるために必要と考えられていたが、本研究で第 5 章に述べるような、イオン照射を用いて原子配列状態を変化させた場合には必ずしも成立しない。そのため原子配列状態と巨大磁気抵抗効果との関連を調べるためには更なる考察が必要となる。

また、図 4-11は 1 次ピークに相当する [Ni-Fe(10Å)/Cu(10Å)]₃₀のサンプルについて、外部印加磁界に対する抵抗率の変化を示したグラフである。とくに外部印加磁界が比較的小さな領域である ± 250 Oeの範囲について拡大した。丸印は-から+、逆三角印は+から-方向にそれぞれ印加磁界を変化させた場合の履歴曲線である。こ

のサンプルについての履歴曲線の差(ヒステリシス)は非常に小さく約 20 Oe以下であることがわかる。

ちなみに同様に巨大磁気抵抗効果を示す系のなかでも、 $\rho - H$ ループのヒステリシスがかなり大きいものとして Co/Cu/Ni-Fe 多層膜があげられる。この系で巨大磁気抵抗効果が生じる原因としては、Cu層を挟んでいる2つの磁性層の保磁力に差があり、そのため磁化過程において2つの磁性層の磁化の向きが反平行となる状態が存在するためと考えられている。つまりNi-Fe層は軟磁気特性に優れているために、低磁界中で容易に磁化反転するが、一方のCo層は若干ハードなため磁化反転は起きず、そのため2つの強磁性層間の磁化は反平行を向くことになる。したがってこれらの磁性層間には磁氣的な相互作用はなく、保磁力差のみが巨大磁気抵抗効果に寄与しているとえいる。また磁性層間の相互作用が完全にCu層によって磁氣的に分断されていなければならない、そのためこの系ではCu層厚が50~90 Å程度と厚めである必要がある。逆にNi-Fe/Cu多層膜のような系では磁性層間の相互作用が比較的強く存在しており、外部磁界0付近ではCu層厚も薄いため安定な反強磁性結合を形成していると考えられることができる。

また図 4-12は、Cu層厚を10 Å一定とした $[\text{Ni-Fe}(\delta_{\text{Ni-Fe}})/\text{Cu}(10\text{\AA})]_{30}$ 多層膜のNi-Fe層厚 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ に対する磁気抵抗変化率を示したグラフである。Ni-Fe層厚が10 Å付近から急激に増加し、約16%のMR ratioを示した状態で飽和する。さらに、25 Å以上では急激にMR ratioは減少する傾向を示した。Ni-Fe層厚が10 Å以下の場合には、磁性層厚が薄いため、膜表面では一様なNi-Fe層が形成されておらず、いわゆる島状構造を取り、そのため磁性層と非磁性層がきちんとした界面を有する多層構造を形成していないものと考えられる。そのため、非磁性層をはさんで隣接した磁性層同士が場所によっては接触した状態を作り、外部磁界0の時にもそれらの磁化が安定に反平行状態を形成できず、巨大磁気抵抗効果を示さないものと思われる。

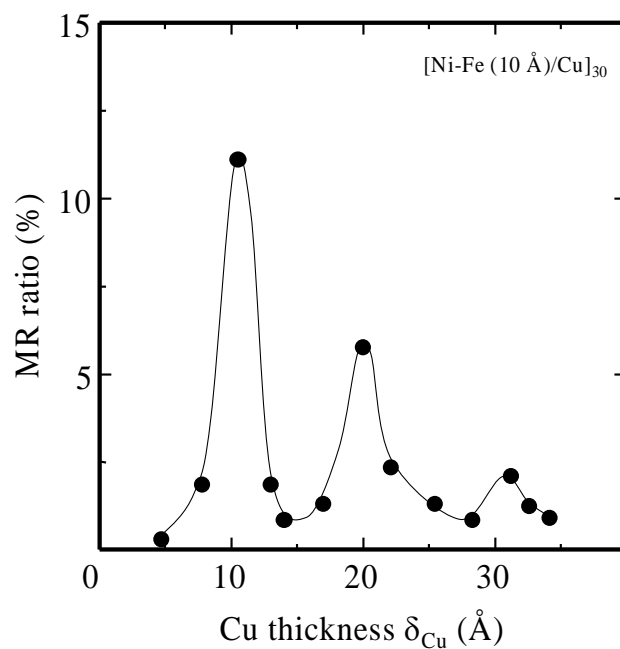


図 4-10: [Ni-Fe(10 Å)/Cu]₃₀多層膜におけるMR ratioのCu層厚依存性

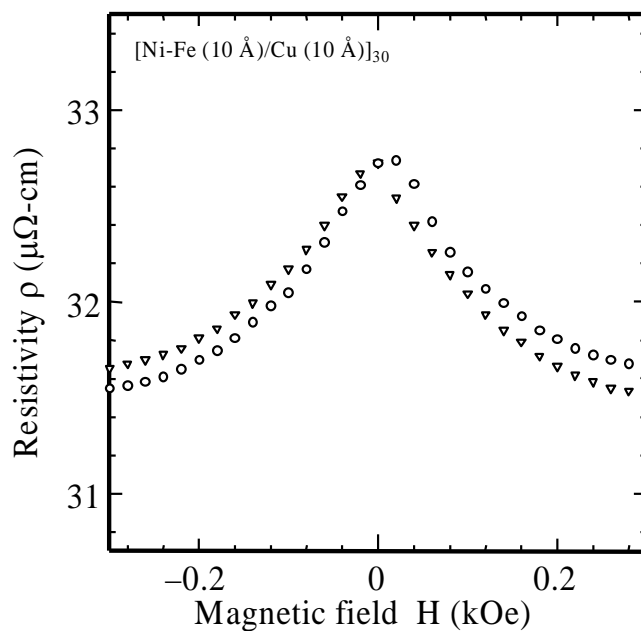


図 4-11: 1次ピークにおける外部印加磁界に対する抵抗率の変化

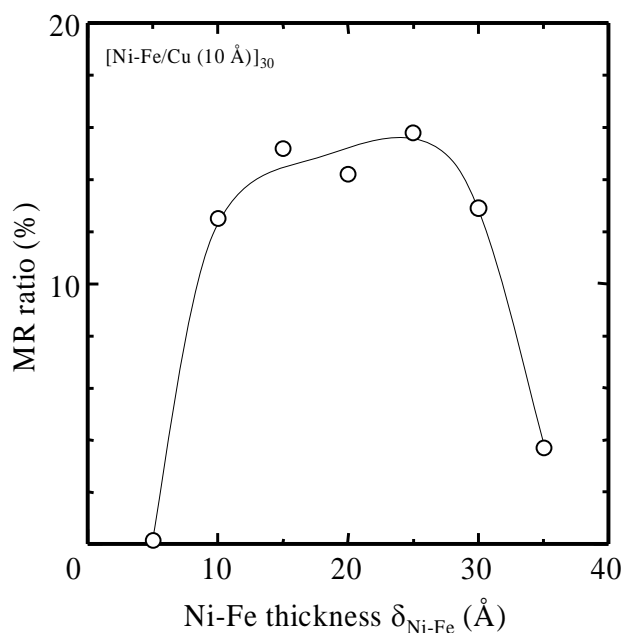


図 4-12: $[\text{Ni-Fe/Cu}(10\text{\AA})]_{30}$ 多層膜における磁気抵抗変化率のNi-Fe層厚依存性

他方、Ni-Fe 層厚が 25 Å 以上でも MR ratio の大きさが減少するが、これについては、Ni-Fe 層厚に対して相対的に Cu 層厚が薄くなっているために、Ni-Fe 磁性層間の結合が強く強磁性的結合を取りやすくなるために、磁化の向きが反平行状態を作れなくなってしまうとも考えられる。結局、Ni-Fe 層自身が強磁性を安定に示しながら、かつ隣り合った強磁性層間の磁化を反平行に整列する必要があることから、それらが適度に調整された 10 ~ 25 Å の層厚のときに高い磁気抵抗変化を生じたものと推察できる。

4.3.3. 磁気特性

4.3.3.1. 飽和磁化および保磁力

図 4-13にMR ratioが最大となる $[\text{Ni-Fe}(10\text{\AA})/\text{Cu}(10\text{\AA})]_{30}$ 多層膜におけるVSMによって測定したヒステリシスループを示す。この試料において、飽和磁化 $4\pi M_s$ は約 2 kG弱となっており、通常のNi-Fe薄膜よりも小さな値となっている。これには、Cu層厚も

含めた多層膜全体の膜厚で規格化を行ったことと、Ni-Fe/Cu界面の数が60もあり界面付近の強磁性層の磁化がいわゆるdead layerのような状態になった可能性が考えられる。したがって巨大磁気抵抗効果を考えるうえでは、界面構造を無視することはできないといえる。

一方、は2番目に大きなMR ratioを持っていた[Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]₃₀多層膜のヒステリシスループである。この試料では階段上のループを示しているが、外部磁界が0近傍で全Ni-Fe層のうち約半数が磁化回転を行ったことで、隣り合った磁性層間の磁化が反平行状態を形成し、巨大磁気抵抗効果を発現したものと考えることができる。その後、外部磁界が約20 Oeの保磁力以上になると、すべてのNi-Fe層の磁化が反転を起こし、これら図4-13、図4-14より、非磁性Cu層厚がわずか10 Å変化しただけでも、磁性層間の結合の様子は大きく変わっており、巨大磁気抵抗効果の起源である長周期的な伝導電子による強磁性層間の交換結合作用が大きく影響しているものと思われる。

図4-15はNi-Fe層厚を10 Å一定とした場合の、保磁力 H_c のCu層厚依存性を示したグラフである。全体的に見ても保磁力は20 Oe以下と、巨大磁気抵抗効果を示す材料の中では極めて低く、軟磁気特性に優れていることがわかる。さらに最大のMR ratioを示す δ_{Cu} が10 Åの試料においては、 H_c が4 Oeと非常に良好な軟磁気特性を持っていた。

Cu層厚が厚くなると、全膜厚に占める非磁性層の割合が高くなるため、保磁力が高くなり、軟磁気特性が悪化するものと考えられる。Cu層厚が15 Å以下では比較的保磁力が低く、ちょうどこのあたりにそのしきい値があるものと思われる。

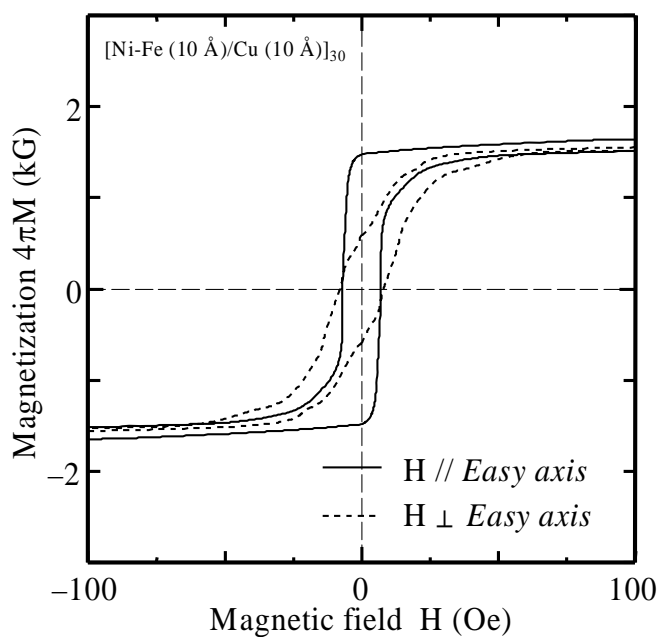


図 4-13: [Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜のM-H特性

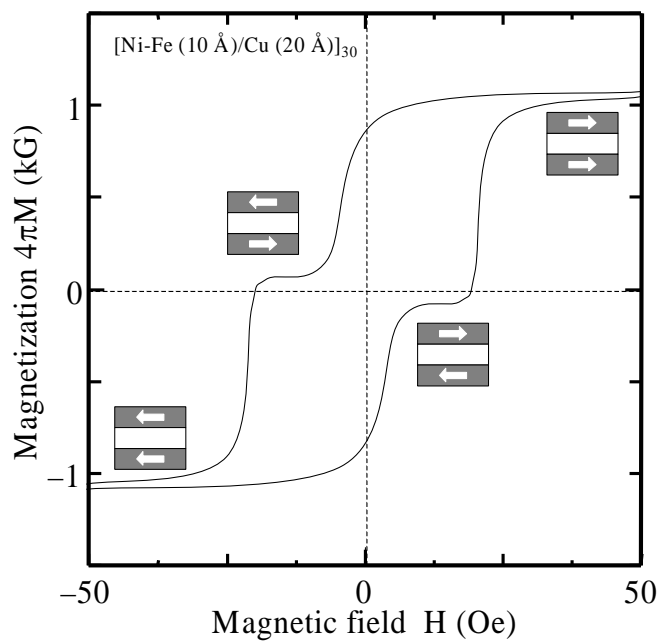


図 4-14: [Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]₃₀多層膜のM-H特性

このようなCu層厚によって保磁力が変化する現象は、磁化回転のメカニズムが異なっていることで説明できる。 δ_{Cu} が10 Åの試料では層間結合の安定性が低く、強磁性層の磁化がなだらかに回転し面内磁気異方性をもっているため、みかけでは保磁力が減少する。しかし飽和するために要する磁界はかなり大きく、磁気抵抗特性的には飽和磁界 H_s が大きな特性を持つことになる。飽和磁界 H_s とは、図4-4に示したような磁気抵抗特性のグラフにおいて、外部磁界の印加に対して抵抗率変化がほとんどなくなるような印加磁界のことをさす。一方 δ_{Cu} が20 Åの試料では、層間結合が安定であり、そのため各強磁性層自身がそれぞれのもつ保磁力に相当する磁界で確実に磁化反転を行い角形比が大きな磁化曲線をとることになる。そのため磁気的には面内で等方的な性質を持つが、外部磁界に対して比較的早く飽和するので、 H_s は低く押さえることができる。

また、Cu層厚を10 Å一定とした時の保磁力 H_c のNi-Fe層厚依存性を図4-16に示す。こちらも軟磁気特性は比較的良好であり、Ni-Fe層厚5 ~ 10 Oeでは5 Oe以下となった。Cu層厚を一定とした試料における保磁力の δ_{Cu} 依存性は、図4-15と同様な傾向を持っており、主にNi-Fe層の磁化状態の安定性などが大きく寄与しており、磁化反転機構に影響を与えたものと考えられる。

以上のように、Ni-Fe/Cu多層膜では δ_{Cu} 、 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ を適当に変化させてやることにより、巨大磁気抵抗効果を発現しながら、比較的良好な軟磁気特性を有することがわかった。

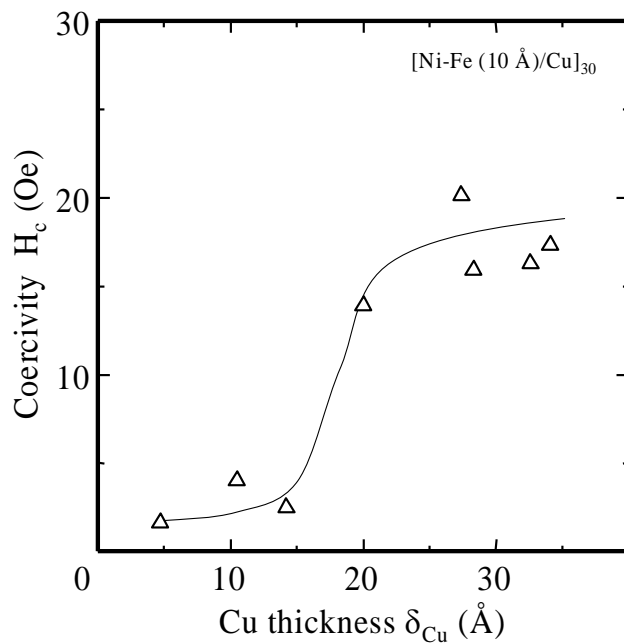


図 4-15: [Ni-Fe(10 Å)/Cu]₃₀多層膜における保磁力 H_c のCu層厚依存性

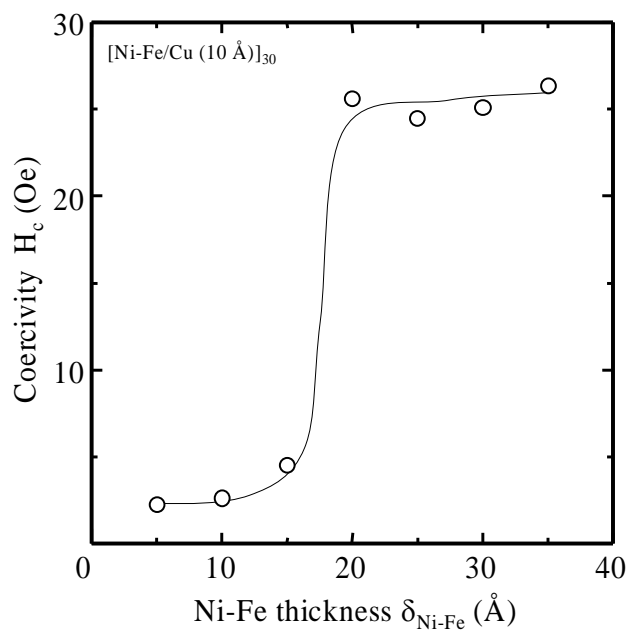


図 4-16: [Ni-Fe/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における保磁力のNi-Fe層厚依存性

4.3.3.2. 比透磁率

図 4-17に、Ni-Fe層厚を 10 Å一定とした場合のCu層厚 δ_{Cu} に対する比透磁率 μ_r の変化を示す。保磁力の特性と同じく、15 Åを境にして、その上下で特性が異なっている。15 Å以下では比透磁率も高く、とくにMR ratioが最大となる1次ピークにおいては約800と比較的高い値をもち、このまま再生ヘッドの主磁路用として使用可能であると考えられる。

次に図 4-18に、Cu層厚を 10 Å一定とした場合のNi-Fe層厚 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ に対する比透磁率を示す。比透磁率は図 4-12に示したMR ratioのグラフを上下ひっくり返した形をしており、Ni-Fe層厚が 20 ~ 30 Å付近で極小値約 100 を取る。

図 4-17, 図 4-18とも比透磁率が極小となる範囲の試料では、面内磁気異方性がほとんど見られず、等方的な磁気特性を持っていた。いずれにしても再生ヘッド用材料として考えるならば、更なる高透磁率・低保磁力・大MR ratioが必要となるのは明白である。

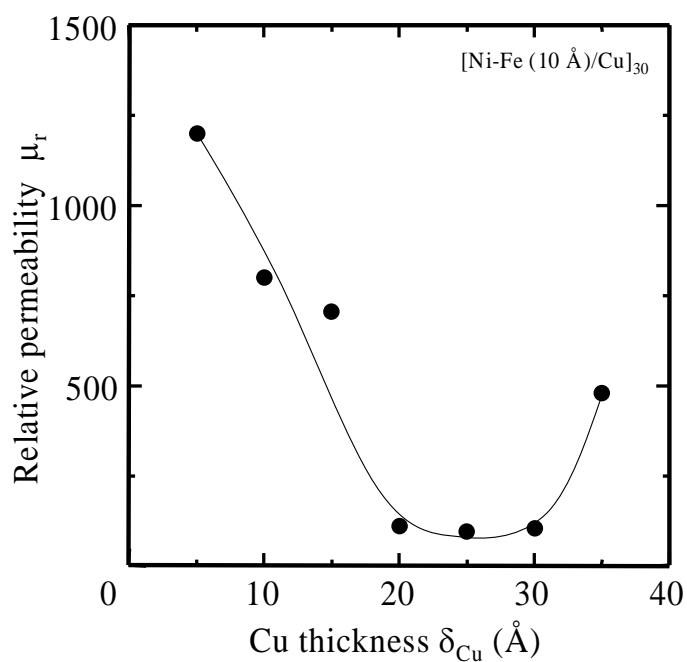


図 4-17: [Ni-Fe (10 Å)/Cu]₃₀多層膜における比透磁率 μ_r のCu層厚依存性

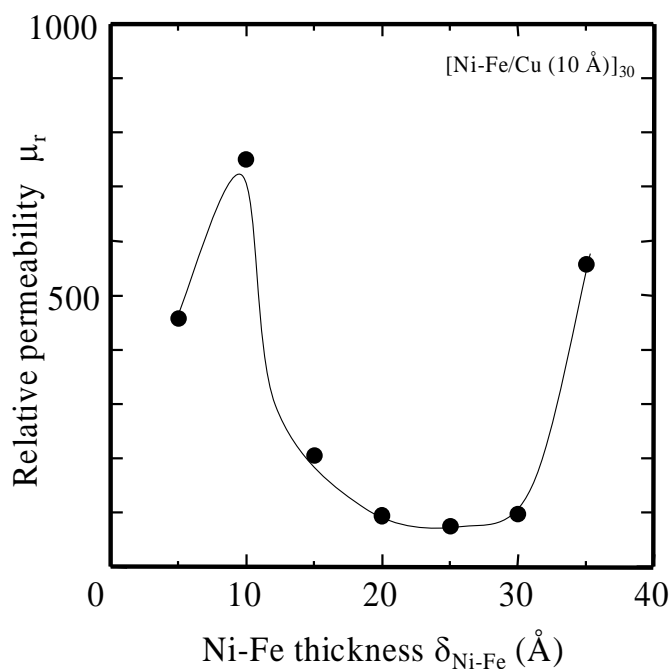


図 4-18: [Ni-Fe/Cu (10 Å)]₃₀多層膜における比透磁率 μ_r のNi-Fe層厚依存性

4.4. Fe バッファ層の磁気抵抗特性への影響

4.3節では[Ni-Fe/Cu]多層膜の積層回数を 30 周期一定として試料を堆積したが、磁気抵抗特性の積層回数依存性を調べておく必要があると思われる。そこで図 4-19 に[Ni-Fe/Cu]_n多層膜における磁気抵抗変化率の積層回数n依存性を示す。ここで白丸はFeバッファ層を 50 Å堆積した後に[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合であり、黒丸はFeバッファ層を用いずにSi基板上に直接[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合である。

一般的に人工格子膜は、基板に直接成長させる場合とバッファ層を介して成長させる場合がある。ここでいうバッファ層は、基板と人工格子膜の格子歪を緩和したり界面を平坦化するためのもので、エピタキシャル成長膜あるいは良質の膜を作るときによく使用される。

4.4.1. Fe バッファ層上に[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合

図 4-19に白丸で示したように、25 周期ぐらいでほぼMR ratioの大きさは積層周期nに依存しなくなり飽和する特性を示している。これより、GMR多層膜中で主に電気伝導を担うCuの4s電子が約 25 周期分の距離を伝導すると、その保持していたスピン情報を失い、もしくは界面での反射が顕著となって、散乱されてしまうためと考えられる。このことからNi-Fe/Cu多層膜中での伝導電子のスピンフリップの平均行程はおおよそ $25 \text{ period} \times (10+10) \text{ \AA} = \text{約 } 500 \text{ \AA}$ 程度であると見積もる事ができる。したがって、それ以上の積層を行っても、途中で伝導電子が散乱されてしまう可能性が高いため、磁気抵抗変化率はほぼ飽和してしまい、これ以上大きなMR ratioを得ることは多層化をただ図るだけでは難しくなると考えられる。

また積層回数が 5 周期以下ではほとんど巨大磁気抵抗効果を示さないが、これには以下のような理由が考えられる。

1. 磁気抵抗特性の測定上の精度の問題。
2. 多層膜自体の構造が巨大磁気抵抗効果を示すのには不向きである。
3. Fe バッファ層によるマスキング効果・シャント効果が大きい。

まず1については、この実験を行った当時の磁気抵抗効果測定装置の能力では、磁界に関して 10 Oe オーダー、抵抗率に対して約 $\pm 1 \mu\Omega\text{-cm}$ 程度と分解能・精度が悪く、あまりにも小さな抵抗率変化分 $\Delta\rho$ のために検出不可能であった、ということである。

次の2は、膜自体の膜厚も薄いため試料自体の抵抗率が高く、また強磁性層・非磁性層のサンドイッチ構造の絶対数が少なく GMR の発現に寄与する成分が小さいため、抵抗率変化分 $\Delta\rho$ があまりにも小さくなってしまふ、ということである。つまり、根本的に巨大磁気抵抗効果の大きさがあまりにも小さすぎるといえる。さらに多層膜の全膜厚が薄い場合には、試料をチャンバーから取り出した後に、膜表面から空気中の水分や酸素による侵入・表面吸着などによって耐蝕性が悪化し、磁気抵抗特性の劣化が著しくなることも考えられる。

最後に3については、Fe バッファ層が試料の本来持っているはずの巨大磁気抵抗効果を隠してしまっているのではないかと、ということである。Fe バッファ層の層厚は 50 Å であるが、これ単体では明らかに巨大磁気抵抗効果を示さない。また一方、GMR 多層膜自体の膜厚はこの場合 100 Å 以下であるため、Fe バッファ層の与える磁気特性がかなり効いて来るのではないかと考えられる。さらに測定時に流す定電流が Ni-Fe/Cu 多層膜のみならず Fe バッファ層にも流れてしまふ、いわゆるシャント効果が無視できなくなる事もあげられる。

4.4.2. Si 基板上に直接[Ni-Fe/Cu]多層膜を堆積した場合

Fe バッファ層なしで GMR 多層膜を堆積した場合の、磁気抵抗変化率の積層回数依存性を図 4-19 中に黒丸で示した。積層回数が約 30 周期で、ほぼ MR ratio は飽和しているが、この時の大きさは Fe バッファ層が存在する場合と比べて、1/3 程度と

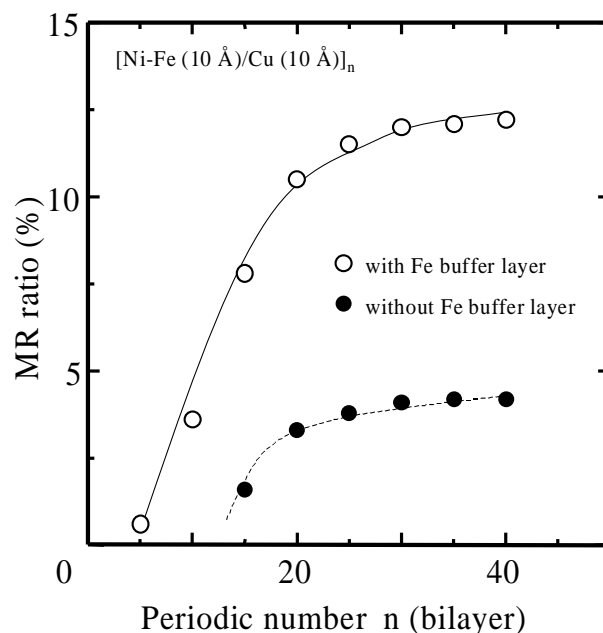


図 4-19: $[\text{Ni-Fe}(10 \text{ \AA})/\text{Cu}(10 \text{ \AA})]_n$ 多層膜における磁気抵抗変化率の積層回数依存性

非常に小さくなってしまった。さらに、巨大磁気抵抗効果が観測できるようになる積層回数は約 15 周期以上であった。先のFeバッファ層ありの場合と比べて、より多くの積層回数が必要となる。

これらのことから、Feバッファ層が存在することにより、その上に堆積されたGMR多層膜はより大きな巨大磁気抵抗効果を発現しやすくなると考えられる。また、Feバッファ層がない場合、最初の7~8周期分は巨大磁気抵抗効果の発現にはほとんど寄与していないのではないかとと思われる。逆に、この初期層はFeバッファ層がない場合にはSi基板の影響を直接受けてしまい、例えば応力や結晶成長の点で影響を受け、巨大磁気抵抗効果を発現しにくくなるのではないかと考えられる。またFeバッファ層の有無による結晶構造への影響も大きな原因と考えられるため、4.4.3節でより詳しく述べることにする。

以上のことから、今後特にことわりがない場合は、Fe バッファ層を 50 Å 堆積した

後、GMR 多層膜を堆積することにする。さらにその上に堆積する Ni-Fe/Cu 多層膜の積層回数は、十分な磁気抵抗特性を得られると考えられる、30 周期とする。

4.4.3. Fe バッファ層の Ni-Fe 層へ与える影響

Fe バッファ層が [Ni-Fe/Cu] 多層膜の磁気抵抗特性に与える影響を調査するために、Fe バッファ層の存在の有無によってそのすぐ上に堆積した Ni-Fe 層が構造的にまずどのような影響を結晶成長において与えるかを調べた。そのために図 4-21 に示したような拡大モデルを用いて、比較を行った⁶。

一方の試料は Ni-Fe 層を直接 Si 基板の上に 1200 Å 堆積した Ni-Fe 単層膜であり、他方は Fe 層を Si 基板上に 600 Å 堆積させた後に Ni-Fe 層を 600 Å 堆積させた Fe/Ni-Fe 2 層膜構造の膜である。まずそれぞれの試料をイオンビームスパッタ法で作製し、その X 線回折ダイアグラムの違いを評価した。試料としてこのように比較的厚い膜を堆積した理由としては、結晶成長の変化を十分に XRD で捉えるためである。これらの XRD ダイアグラムを図 4-20 に示す。

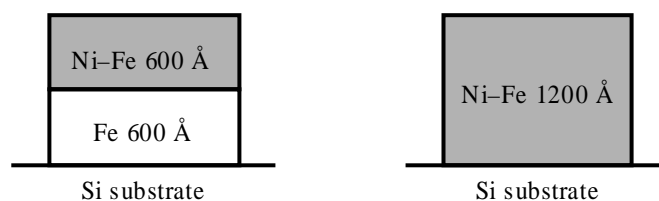


図 4-21: 堆積した Fe/Ni-Fe 2 層膜と Ni-Fe 単層膜の構造図

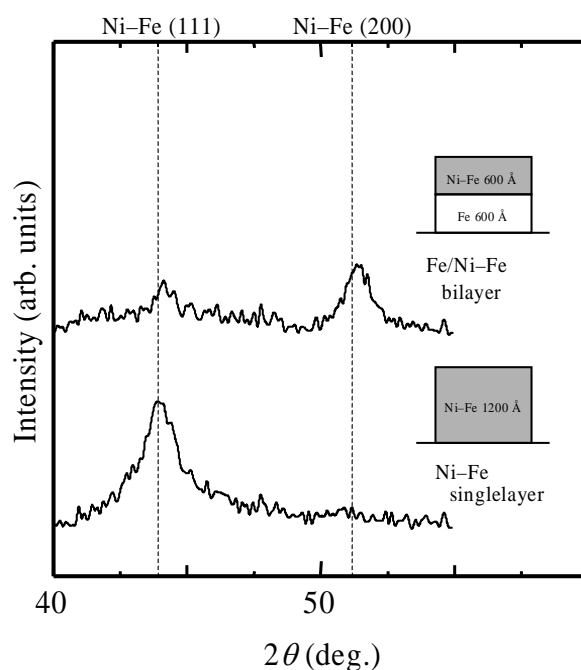


図 4-20: Fe/Ni-Fe 2 層膜と Ni-Fe 単層膜の X 線回折ダイアグラムの比較

これより明らかに、2つの試料では Ni-Fe の成長面に違いを生じていることがわかる。Ni-Fe 単層膜では(111)面のみのピークが現れているが、これは Ni-Fe が面心立方構造 (f.c.c.) を持っていることから、その最密面が基板面に平行に成長するためであると考えられる。しかもその回折ピーク強度も高く、結晶性もかなり良好な試料のようである。

しかし Fe/Ni-Fe 2 層膜では Ni-Fe の(111)面のピークも現れているが、Ni-Fe の(200) の回折強度も大きくなり、(100)配向の結晶子の成長の方が優勢的に現れていることがわかる。これは、GMR 多層膜中では Fe バッファー層が存在した場合、その上に形成

された Ni-Fe が(100)面を優先的に配向する傾向にあることを示唆しているものと考えられる。実際には GMR 多層膜において Fe バッファ層は 50 Å しか堆積しておらず非常に薄い部分であるために、例えば X 線回折などの方法では結晶子が小さすぎて測定限界を越えており、その様子が見えてこないものと思われる。また、この XRD ダイアグラムでは 600 Å 堆積したはずの Fe に関する明確なピークを観察できなかった。

この結果より、Fe バッファ層は Ni-Fe 層中の結晶子を(100)配向させる効果を有していると考えられる。同時にこの Fe バッファ層の存在によって、その上に堆積した [Ni-Fe/Cu] 多層膜もヘテロエピタキシャル的に(100)面成長しやすくなり、結晶構造に敏感な磁気抵抗特性にも影響を与えているものといえる。

4.5. Fe バッファ層の配向制御

4.4節の結果より、Feバッファ層はその上に堆積されたNi-Fe層の結晶配向に影響を与えている可能性がある。更に、実際の[Ni-Fe/Cu]多層膜の堆積時にはFeバッファ層厚は50 Åと薄いため、 α -Feの(100)配向と(110)配向の結晶子が混合して存在しているものと思われる。

図4-22は体心立方格子b.c.c. α -Fe結晶子の(100)面やf.c.c. Ni-Feの(100)面などの各結晶子の様子を模式的に描いたものである⁷。これに示したように、Ni-Fe (100)配向を得るためにはFeバッファ層が(100)配向であれば、ミスフィットは14%と比較的大きめではあるが、ヘテロエピタキシャル的な効果が働くものと考えられる。

またFe (110)面上において、結晶子の形がまったく異なるNi-Fe (100)面や(111)面がヘテロエピタキシャル的に成長することは考えにくいため、Fe バッファ層とその上に堆積したNi-Fe層はそれぞれ独自に成長するものと考えられる。そこで、Fe バッファ層の結晶配向を意識的に制御した場合に、[Ni-Fe/Cu]多層膜の磁気抵抗特性にど

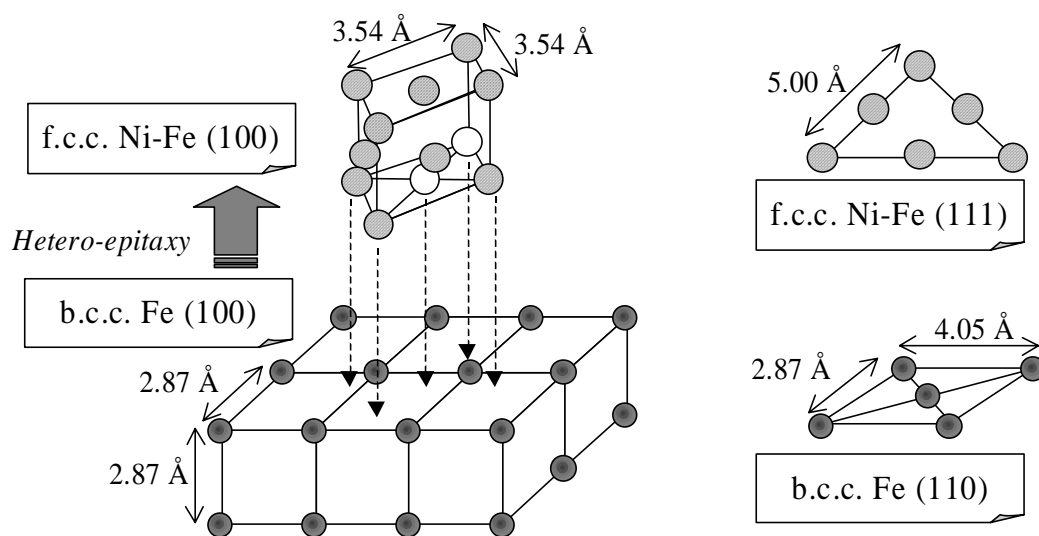


図 4-22: Fe と Ni-Fe の結晶子の様子

表 4-3: Fe バッファ層の配向制御条件

	Fe(110)配向面 (最密面)	Fe(100)配向面 (次最密面)
メインガン加速電圧 V_{mg}	500 V	200 V
サブガン加速電圧 V_{sg}	160 V	使用せず
堆積速度	11 Å/min.	3.1 Å/min.

のような影響が現れるかについて調べることにした。

通常のスパッタ法では(特に第3章に示したようなプラズマスパッタ法では)、Fe薄膜の配向性を制御することはプラズマによるダメージなどで困難であるが、デュアルイオンビームスパッタ装置では作製条件を適当に調整することで、Fe単層膜の配向制御を行うことが可能であることが知られている^{8,9}。

そこで α -Feの最密面である(110)面と、次最密面の(100)面とにそれぞれ配向制御したFeバッファ層を作製し、その上にGMR多層膜を堆積した場合の特性の違いを調べることにした。Feバッファ層の配向を制御するための条件を表 4-3に示す。

α -Fe の最密面である(110)面を得るためにはサブガンによるイオンアシスト効果を用いる必要がある。これは、イオンビームスパッタ法でスパッタされた粒子のもつ基板上でのモビリティが小さいため最密結晶格子を形成しにくいからである。そこで、基板上へイオンビーム照射を直接行いスパッタ粒子へ適当なエネルギーを与えることにより、きちんと最密に原子が詰まった格子を形成できるようになる。一方(100)面は次最密面であるが、こちらは膜堆積速度を遅くしてスパッタ粒子のもつ基板上でのエネルギーを低くして、ゆっくりと膜を堆積してやれば良い。つまり基板上へ到来するスパッタ粒子数が少ないため、格子間に比較的余裕のある(100)配向膜を得ることができる。

この条件で作製した膜厚 700 ÅのFe単層膜におけるX線回折ダイアグラムの比較を図 4-23に示す。これよりFe (110)面の堆積に関しては完全に制御できていることがわかる。またFe (100)面は弱いながらも配向の制御ができており、また同時にFe(110)の

成長を認めていないことがわかる。一般に単元素金属の堆積では、堆積速度が遅く基板上へ到達した単位時間あたりのスパッタ粒子数が少ないときには、原子配列が最密ではない準安定・次最密構造を取る。以下、これらの条件で作製したFeバッファ層を用いて、その上に[Ni-Fe/Cu]₃₀多層膜を作製した。更に、それらFeバッファ層の結晶配向の違いによる、磁気抵抗特性の変化について評価した。

4.5.1. 結晶学的構造

図 4-24にNi-Fe層厚を 10 Å一定とした時の、Cu層厚が 10, 20 Åの多層膜のX線回折ダイアグラムを示す。Cu層厚が 10 Åの時は膜厚自体も 600 Å程度と薄く、結晶子のサイズが小さいためにピーク強度が弱くなっているものと思われるが、全体的にもNi-Fe, Cu (111)ピークが現れており、(200)のピークはほとんど見られない。

また δ_{Cu} が 10 および 20 Åの試料とも、Fe(110)バッファ層の場合にはNi-FeおよびCuの(111)ピーク強度が強くなっている。これには図 4-22に示したような、結晶学的配列が主に関わっているのではないかと考えている。つまり、Fe (110)配向のバッファ層ではNi-FeおよびCuの結晶面の形も異なり、ヘテロエピタキシャル成長が考えにくく、このためにFeバッファ層の配向とは不連続にNi-FeおよびCu自身が独自に最密結晶格子である(111)成長しているものと思われる。逆にFeバッファ層が(100)配向の場合は先に書いたようにミスフィットは 14 %と少し大きい、一部では若干のヘテロエピタキシー効果が作用して、Ni-FeおよびCuの(100)配向がその上に局所的に成長しており、Ni-FeおよびCuの(111)ピーク強度が減少したものと考えられる。

本実験では完全に Fe が(100)配向した試料を得られていないため、Fe バッファ層の Ni-Fe/Cu 多層膜へ与える結晶学的な影響を調べるためには、バッファ層材料について詳しく検討する必要がある。

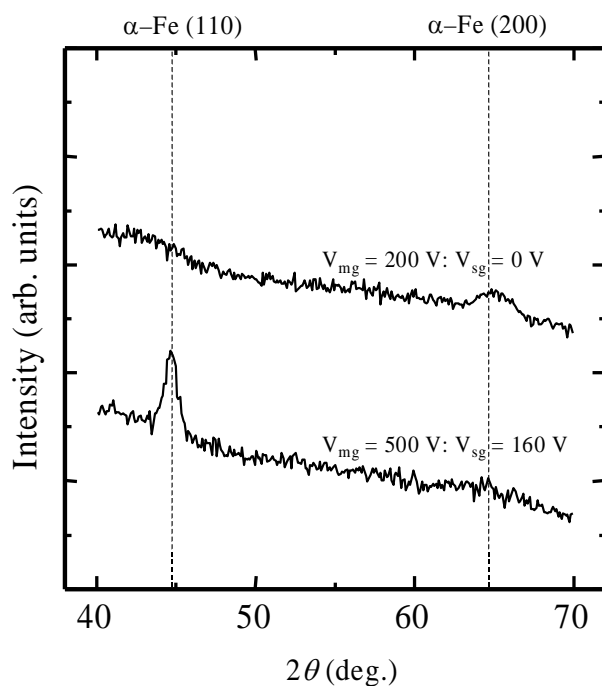


図 4-23: 堆積条件を変化させて配向制御を行った Fe の X 線回折ダイアグラム

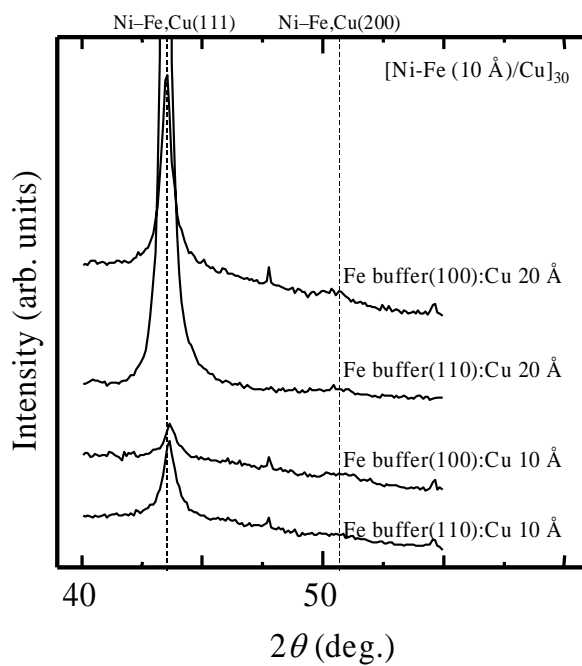


図 4-24: Ni-Fe 層厚 10 Å 一定で Cu 層厚 10, 20 Å の多層膜の X 線回折ダイアグラム

4.5.2. 磁気抵抗特性

4.5.2.1. 磁気抵抗変化率

Fe(110), (100)配向したバッファ層上に堆積したNi-Fe層厚 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ を 10 Å 一定とした[Ni-Fe/Cu]多層膜における、磁気抵抗変化率のCu層厚 δ_{Cu} 依存性を図 4-25に示す。Feバッファ層の配向の差違からくるMR ratioの大きさの違いはほとんどなく、MR ratioの大きさ自体はFeバッファ層の結晶配向の状態にはあまり関係がないと考えられる。MR ratioはCu層厚に対して約 10 Å周期で振動しており、Cu層厚が厚くなるにしたがってその大きさは減少する。これは、Cu層厚の増減に伴って隣接している上下の磁性層が反強磁性結合と強磁性結合を繰り返しているものと考えられる。またCu層厚が厚くなると、Cu層を伝導電子が通過する時にそのスピン情報が少しずつ失われて来るために、MR ratioが減少する。この傾向は図 4-10と同様であるが、若干MR ratio自体の大きさは最高でも 9 %程度と小さくなっている。Feバッファ層の結晶配向を変化させるのにイオン照射などの手段をとったために、アルゴンの膜中への取り込みや結晶自体の乱れなどの変化が生じ、材料自体の抵抗率 ρ が大きくなってしまったことが大きな原因と考えられる。

またCu層厚が 20 Åの試料は4.3節にも示したように、比較的大きめな抵抗変化率を示しながらも飽和磁界が低く、工学的応用の観点からみても非常に興味深い試料である。そこでCu層厚 δ_{Cu} を 20 Å一定としてNi-Fe層厚を変化させた[Ni-Fe($\delta_{\text{Ni-Fe}}$)/Cu(10 Å)]多層膜における磁気抵抗変化率のグラフを図 4-26に示す。 $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ が約 15 Å周期でMR ratioが振動しており、Ni-Fe層厚が 15 Åで最大のMR ratioの約 5 %という大きさを持つことがわかる。さらにFeバッファ層の(100), (110)といった配向の違いにもかかわらず、ほぼ同様な傾向をもった特性を示している。

このようにFeバッファ層の配向を変化させた場合でも、磁気抵抗変化率に関しては両者の特性に差は生じなかった。図 4-24のXRDダイアグラムで示したように、根本的にこれらの試料はNi-FeおよびCuの(111)配向が優先であり、結晶構造に対する磁気抵抗特性の変化を調べるのが不可能であった。

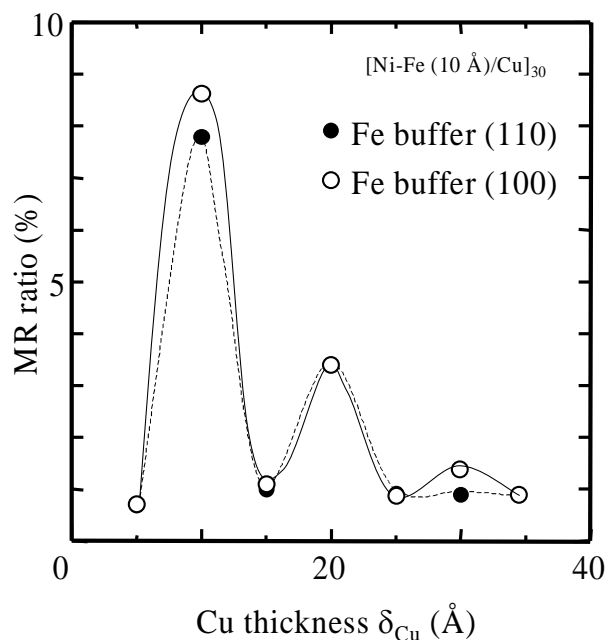


図 4-25: Fe バッファ層の(110), (100)配向の膜に対する磁気抵抗変化率の Cu 層厚依存性

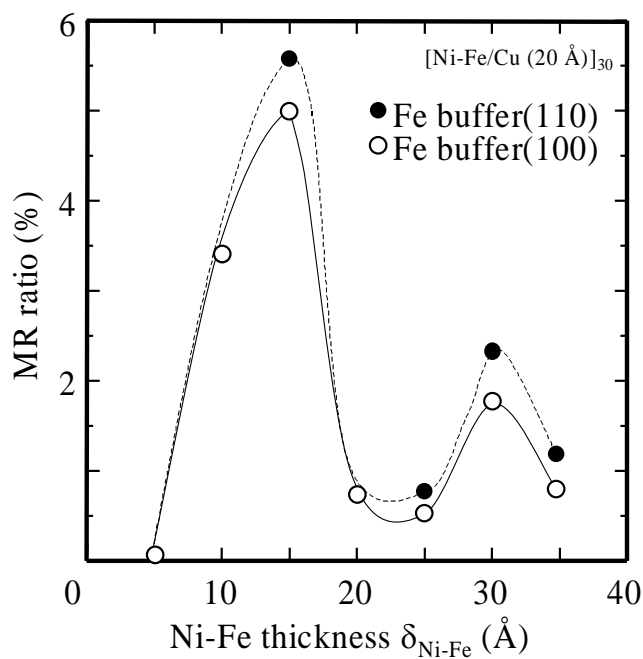


図 4-26: Fe バッファ層の(100), (110)配向の膜に対する磁気抵抗変化率の Ni-Fe 層厚依存性

4.5.2.2. 磁界感度

磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の外部磁界依存特性を、 $\delta_{Cu} = 10, 20 \text{ \AA}$ について、それぞれ図 4-27, 図 4-28に示す。これらはそれぞれ1次, 2次ピークに相当する。

図 4-27をみると、1次ピークに相当する[Ni-Fe (10 \AA)/Cu (10 \AA)]₃₀多層膜について、Feバッファ層が(100)配向している場合の方が(110)配向に比べて、低磁界においてMR ratioの変化がより大きく、したがって磁界感度も高いことがわかる。10 Oeにおける磁界感度の比較では、(100)配向の 0.032 %/Oeに対して、(110)配向では 0.015 %/Oeと半分以下のかかなり小さい値となっている。

さらに、磁界に対する抵抗率の変化がほぼ飽和に達する飽和磁界 H_s の大きさは、Fe (100)配向のバッファ層を用いた場合では約 400 Oeであり、Fe (110)配向のバッファ層を用いた場合では約 800 Oeである。Fe (100)配向の場合、350 Oe付近で急激に磁界感度が減少し飽和に達するのに対し、Fe (110)配向では 1000 Oe付近までほぼ一様に減少する。

また2次ピークに相当する[Ni-Fe (10 \AA)/Cu (20 \AA)]₃₀多層膜についても同様であり、図 4-28に示すように全体的にFe (100)配向の方が良好な特性を示している。外部磁界が 10 Oeの状態における磁界感度については、Fe (100)配向のバッファ層を用いた場合では 0.08 %/Oeであり、Fe (110)配向のバッファ層を用いた場合では 0.063 %/Oe程度である。また飽和磁界 H_s についてもFe (100)配向の方がより低磁界側で飽和していることがわかる。さらに外部磁界 0 の状態にまで磁界を減少していくと、Fe (100)バッファ層の方がより磁界感度が上がり、有利となることが予想される。

図 4-29のグラフは、外部印加磁界が 10 Oeにおける磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ のCu層厚 δ_{Cu} 依存性を示したものである。Feバッファ層の(100)および(110)配向による磁界感度の違いが顕著に現れている。[Ni-Fe (10 \AA)/Cu (10 \AA)]₃₀多層膜において、Feバッファ層の配向が(100)および(110)の場合、 $3 \times 10^{-2} \text{ %/Oe}$, $1 \times 10^{-2} \text{ %/Oe}$ という値をそれぞれとった。更に2次ピークにおける磁界感度は1次ピークに比べて、約2倍も大きな値を持っていることがわかる。2次ピークの試料では、強磁性層同士の交換相互作用がCu層厚が若干厚めなために弱くなっており、それに伴い強磁性層の磁化の動き

の自由度が高くなったため、外部磁界に対する磁化の反応である磁界感度が向上したものと考えられる。

以上のことから、MR ratio は Fe バッファー層の配向にあまり依存していないが、磁界感度 $\Delta\text{MR}/\Delta H$ は Fe バッファー層の配向に依存しており、特に Fe バッファー層が (100)配向の方が(110)配向よりも磁界感度が高い様子がわかる。

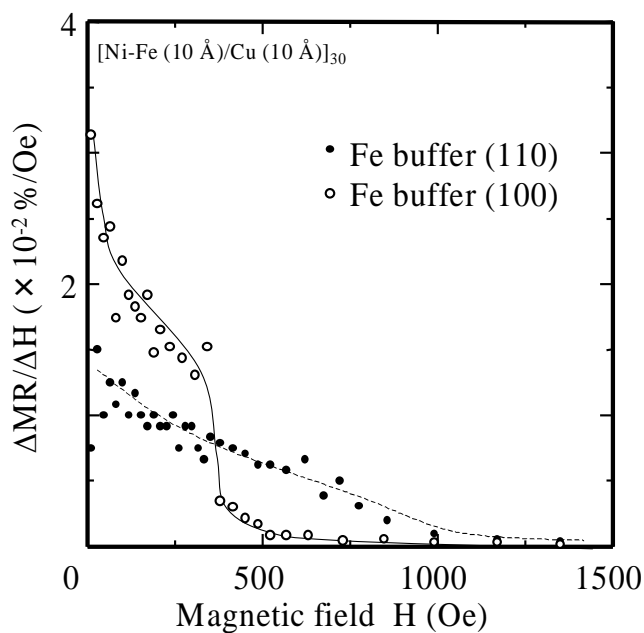


図 4-27: [Ni-Fe (10 Å)/Cu (10 Å)]₃₀多層膜の磁界感度 $\Delta\text{MR}/\Delta H$ の外部磁界依存特性

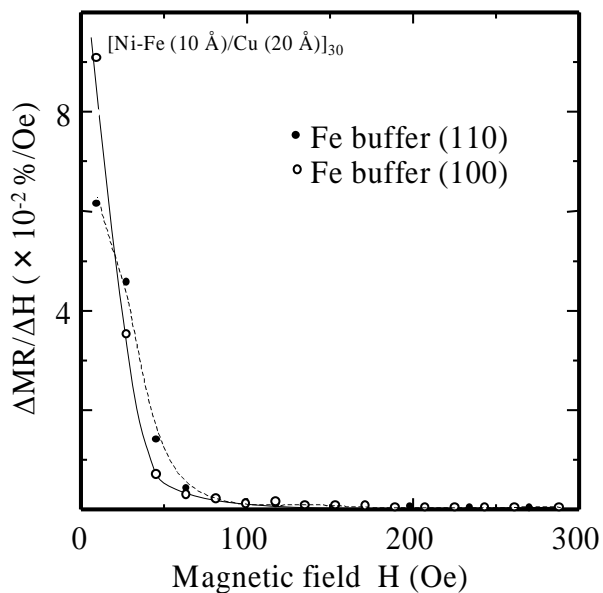


図 4-28: [Ni-Fe (10 Å)/Cu (20 Å)]₃₀ 多層膜の磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の外部磁界依存特性

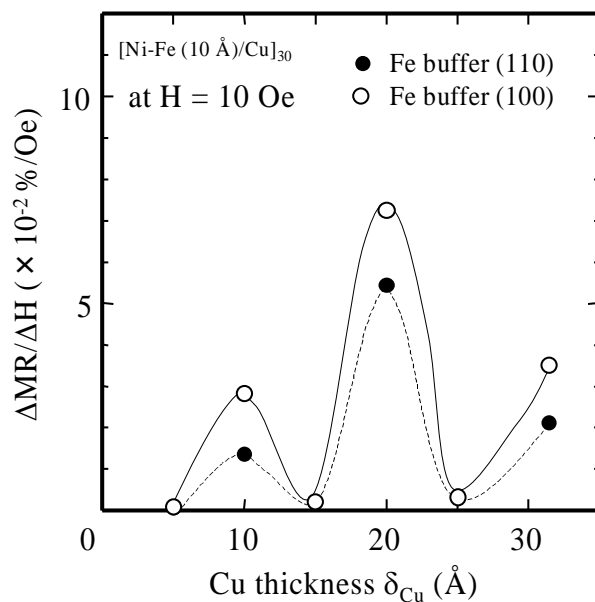


図 4-29: 外部印加磁界 10 Oe における磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の Cu 層厚依存性

4.6. 後熱処理による磁気抵抗特性の変化

試料を作製した後に熱処理を加えることでも、相互拡散や結晶粒の成長などを引き起こすことができる。実際のハードディスクにおける再生ヘッドなどでは、抵抗率測定のためのGMR素子へ流す電流によっておよそ100~200°C程度まで温度上昇が起こる。したがって、試料を堆積後にポストアニールを行った場合の磁気抵抗特性の変化についても、あらかじめ調べておく必要があるものと思われる。

ここで作製した試料は、4.2.1節の図4-1に示したような非常にシンプルなものであり、イオンビームスパッタ法で堆積した。その他の実験条件も表4-1に示したとおりである。またチャンバーから取り出した試料は各種測定を室温で行った後、真空中で1時間のアニール処理を行った。このときアニール温度 T_A は100~400°Cの範囲で変化させた。アニール時の到達真空度はおよそ 8×10^{-6} Torrであった。この時の結晶構造の変化や磁気抵抗特性のアニール温度依存性について調査を行った¹⁰。

4.6.1. 結晶構造

図4-30に[Ni-Fe/Cu]多層膜における各アニール温度 T_A のXRDダイアグラムを示す。このグラフをより、すべての試料においてNi-FeおよびCuの最密結晶構造である(111)配向を示すピークが見えている。また T_A の上昇に伴って、Ni-FeおよびCuの(200)ピークが増加しており、アニールを行うことで再結晶化が促進されていることを示している。これよりas-depositedの試料においても、Ni-FeおよびCuが(100)配向している部分が偏在しており、アニールによる結晶粒成長によりXRDで観察できるようになったものと考えられる。また、Ni-FeおよびCuの(111)ピーク位置が徐々に高角側にシフトしており、結晶内の応力の分布や強度が緩和されているものと思われる。

次に図4-31に[Ni-Fe/Cu]多層膜の各アニール温度 T_A における低角X線回折ダイアグラムを示す。20 Å周期の多層構造を示す4.42°付近に、すべての試料において1次回折ピークがあらわれている。 T_A の上昇に伴って、このピーク強度は減少していく様

子を示している。一般的にNi-FeとCuは非固溶系であるが、後熱処理によって相互拡散が T_A とともに進み界面状態が曖昧になり、多層構造が劣化しているものと考えられる。また T_A が 150°C の場合、1次ピークが若干高角側へシフトしており、かつ複数のピークの和のような状態に見える。この時恐らく界面付近において原子層オーダーでNi, Fe, Cuが相互拡散が起こりはじめたものと考えられ、これによってみかけ上の層厚が薄くなったように1次ピークが高角側へ移動したと思われる。多層膜構造は、このようにアニール温度によってかなり変化する様子を示しており、原子同士の相互拡散や結晶粒の成長が促進されているものといえる。

4.6.2. 磁気抵抗特性

図 4-32, 図 4-33は、[Ni-Fe/Cu]多層膜における磁気抵抗変化率MR ratioおよび磁界感度 $\Delta\text{MR}/\Delta H$ の T_A 依存性を示したグラフである。MR ratio, $\Delta\text{MR}/\Delta H$ ともに T_A が 150°C において極大値をそれぞれ取り、その後急激に減少する傾向を示している。特に T_A が 150°C では、as-depositedの試料と比較して磁気抵抗特性は向上している。これは図 4-31にも示したが、界面付近で若干の相互拡散や相分離などが適度に生じているアニール温度に相当し、界面構造状態に磁気抵抗特性が左右されたものと思われる。

比較的低温でのアニールは界面近傍での相互拡散が顕著であるのに対して、高温でのアニールはかなり相互拡散が進み、場合によっては多層構造自体が乱されてしまい、磁気抵抗特性の悪化を導く結果となる。特に 300°C 以上でのアニールでは、粒成長が顕著となり膜が荒れた状態になるため急激にMR ratio および $\Delta\text{MR}/\Delta H$ の劣化を引き起こしている。

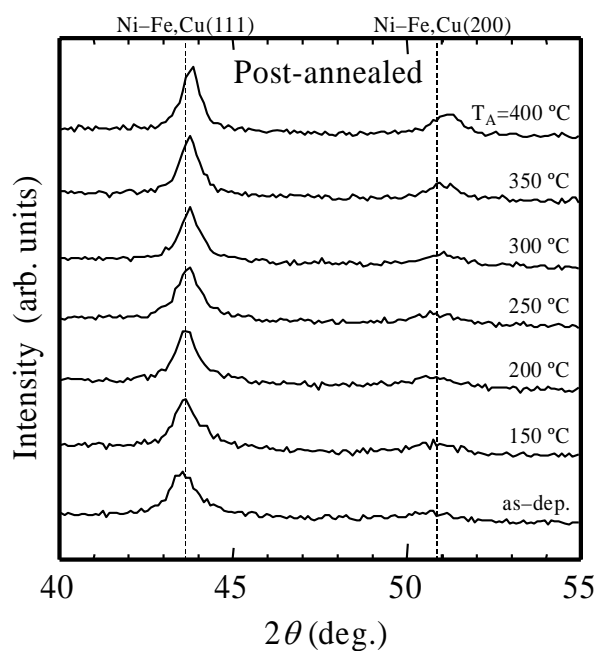


図 4-30: [Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における各アニール温度の XRD ダイアグラム

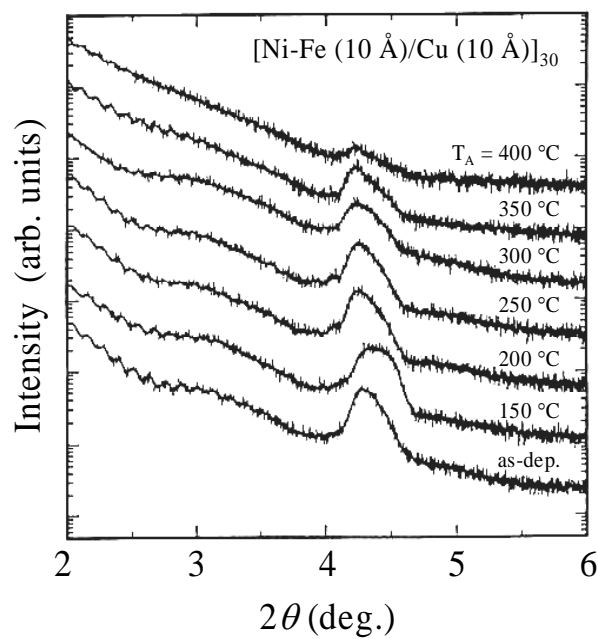
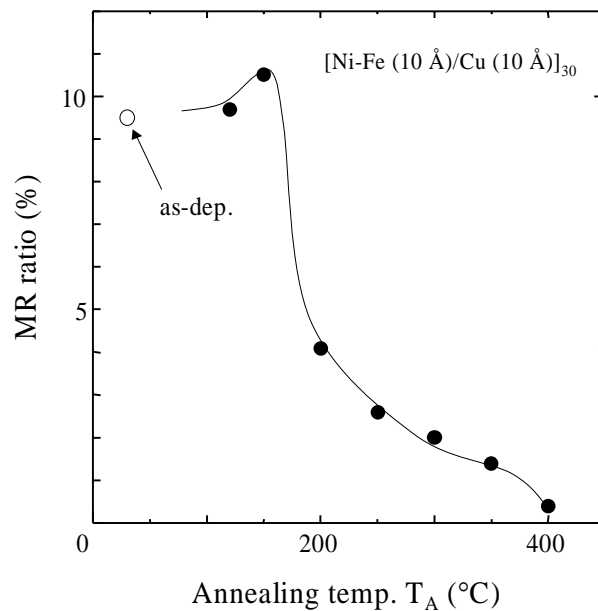
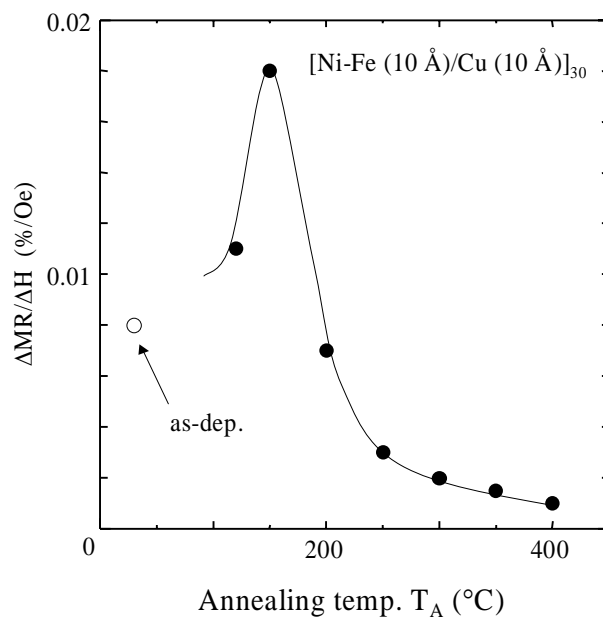


図 4-31: [Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における各アニール温度の LAD ダイアグラム

図 4-32: $[\text{Ni-Fe}(10 \text{ \AA})/\text{Cu}(10 \text{ \AA})]$ 多層膜における MR ratio のアニール温度依存性図 4-33: $[\text{Ni-Fe}(10 \text{ \AA})/\text{Cu}(10 \text{ \AA})]$ 多層膜における $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ のアニール温度依存性

4.7. まとめ

イオンビームスパッタ法によって作製した $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ 多層膜における基礎的な磁気抵抗特性を調べた。また試料多層膜のFeバッファ層の配向制御およびNi-Fe/Cu多層膜の後熱処理を行ない、以下のような結果を得た。

- (1) $[\text{Ni-Fe (10 \text{ \AA})}/\text{Cu (10 \text{ \AA})}]_{30}$ の構造を持つ多層膜において、常温で約12%の巨大磁気抵抗効果の発現を確認した。この試料では比透磁率も800と比較的高い。またCu層厚に対してMR ratioの値が振動しており、約10 Å周期で極大値をとった。高いMR ratioを有する試料においては、比較的Ni-FeおよびCuの(100)結晶子の成長が見られる。
- (2) Fe バッファ層を設けることにより、MR ratio の値を向上できる。 $[\text{Ni-Fe/Cu}]$ 2層膜を約25周期堆積すると、MR ratio は飽和する。Fe バッファ層の結晶配向をデュアルイオンビームスパッタ法で制御することにより、磁界感度に大きな差が生じることを確認した。Fe(100)バッファ層を用いた $[\text{Ni-Fe (10 \text{ \AA})}/\text{Cu (10 \text{ \AA})}]$ 多層膜の場合、 $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ が0.032 %/Oeと比較的高い値を取り、さらに飽和磁界も400 Oe程度に低減できた。
- (3) $[\text{Ni-Fe/Cu}]$ 多層膜を150°Cで後熱処理することにより、界面における相互拡散や相分離が適度に生じ、as-depositedの試料と比較してMR ratioを向上できた。それ以上の高温での熱処理は、相互拡散の度合いが高くなり多層構造が崩れてしまうために磁気抵抗特性の著しい劣化を導く。

4.8. 参考文献

- ¹ S. S. P. Parkin: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1358 (1992)
- ² R. Nakatani *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2668 (1992)
- ³ M. Naoe *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6525 (1994)
- ⁴ 中谷亮一 他: *Sputtering & Plasma Processes*, **8**, (5), 35 (1993)
- ⁵ R. Nakatani *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.*, **126**, 492 (1993)
- ⁶ S. Nakagawa *et al.*: *Proc. of 6th Joint MMM-Intermag Conference*, BB-12 (1994)
- ⁷ 宮本泰敬 他: 信学技報, MR93-74 (1994)
- ⁸ 石綿延行 他: 信学技報, MR86-22 (1986)
- ⁹ 永久保雅夫 他: 信学技報, MR86-21 (1986)
- ¹⁰ T. Yoshitani *et al.*: *Proc. of 6th Korea-Japan Joint Symposium on Magnetic Recording*, MR95-57 (1995)

第5章 イオン照射による磁気抵抗特性の 向上

5.1. はじめに

磁性薄膜は膜の構造や組織を制御することでバルクの磁性材料にない様々な特徴を付与することが可能であるが、このことは材料以外にその作製プロセスにも大きく依存することを意味し、目的にあった作製装置並びに作製方法を選択することが必要となる。

既に第4章では、[Ni-Fe/Cu]多層膜の持つ基礎的な磁気抵抗特性について示した。磁気抵抗特性は結晶構造に大きく影響をうけるため、膜堆積条件によって大きく変化するものと考えられる。本章では、堆積中の膜面に対してイオン照射を行なうことのできるデュアルイオンビームスパッタ法を採用し、結晶構造と磁気抵抗特性についてまとめた。

またイオンビームスパッタ法では、動作ガス圧力が低いために残留不純物ガスの低い環境で純度の高い膜を堆積できるが、平均自由行程が長く高いエネルギーを持った反跳粒子がターゲットから入射しており膜面を衝撃してしまう。そこでこの問題に対処するために Kr をスパッタガスとして採用し、磁気抵抗特性の変化について調べた。

ところでGMRの発現機構として、主な伝導電子であるCuの4s電子による強磁性層／非磁性層界面での散乱が重要な役割を果たしている。イオン照射効果を用いた膜堆積法は、多層構造の試料の膜厚方向に対して任意の部位に任意の量のイオンをあてることができ、結晶成長をより緻密に制御することができる。プラズマ方式スパッタ法ではしばしば基板加熱や基板にバイアス電圧を用いながら同様な効果を得ようとして膜堆積が行なわれるが、これらの方法では本質的に膜全体に影響がおよんでしまい必要とする構造を作製することは困難である。本章では強磁性層／非磁性層の界面へのみイオン照射を行なう界面変調を確立し、界面構造と磁気抵抗特性の関連について検討を行なった。

5.2. Krによるスパッタ堆積

イオンビームスパッタ法では高真空中での膜堆積が可能であり、また加速電圧やイオン電流密度などの各パラメータを独立に制御できるという利点を持っている。しかしながらターゲットと基板が対面しているという装置構造、および高真空中で膜堆積を行なえるため平均自由行程も長いことを考慮すると、他のスパッタ法と比べてターゲットからの反跳粒子の影響が大きいことが予想される。しかも、高エネルギーを持った反跳アルゴンが膜面へ衝撃を与えるため、再スパッタや局所的な温度上昇・膜中へのアルゴンの取り込みといった損傷がおこることが考えられる。この節では、これらの問題を解決するために質量のより大きなKrを採用したスパッタ堆積について述べることにする。

5.2.1. Krによるスパッタ堆積と磁気抵抗特性

スパッタガスとしてArおよびKrを用いて、まず[Ni-Fe/Cu]多層膜を作製した。スパッタ時の動作ガス圧力は0.1 mTorr一定とし、堆積した膜の構造は図4-1に示した巨大磁気抵抗効果を示す標準的な多層膜構造とした。膜堆積条件は表5-1に示したとお

りである。図 5-1にArおよびKrを用いてスパッタ堆積した[Ni-Fe/Cu]多層膜のXRDダイアグラムを示す。 2θ が 48° および 54.5° 付近の鋭いピークはSi基板による回折ピークである。スパッタガスとしてArを用いて作製した多層膜においてはNi-FeおよびCuの(111)回折ピークが見られるが、Krを用いた場合には明確なNi-FeおよびCuに関する回折ピークは観測されず微結晶状態とみなせる。

図 5-2は、ターゲット構成原子およびスパッタガス原子の原子量を比較したものである。Arは原子量が 39.95 であり、ターゲットの構成原子であるFe, Ni, Cuのそれぞれの原子量 55.85, 58.71, 63.55 と比較して約 2/3 程度と小さいため、スパッタ時にArは大きな運動エネルギーを持って後方に散乱を受け反跳されることが考えられる。一方、Krは原子量が 83.80 とFe, Ni, Cuよりも原子量が大きいため、運動量交換後に後方に散乱されたKrの運動エネルギーは低く押さえることができるものと見積もれる。これについては5.2.2節で詳しく検討を行なうことにする。特にArをスパッタガスとして用いた場合、ターゲットからの反跳粒子が基板上に到達した時に堆積中の原子に対して大きな運動エネルギーを与えることになり、したがってNi-FeおよびCuの最密結晶格子であ

表 5-1: Kr によるスパッタ堆積条件

膜堆積法		イオンビームスパッタ法
スパッタ時ガス圧力		0.1 mTorr (Ar, Kr とも)
イオン源加速電圧	V_{mg}	500 V
アノード電圧	V_{Anode}	50 V
フィラメント電流		17 ~ 25 A
ターゲット電流		3 mA
基板温度		Room Temperature
全膜厚		150 ~ 1700 Å
堆積速度	Fe	11 Å/min.
	Ni ₈₁ Fe ₁₉	14 Å/min.
	Cu	23.5 Å/min.

る(111)面成長したものと考えられる。

図 5-3は、ArスパッタおよびKrスパッタで堆積した[Ni-Fe/Cu]多層膜の低角X線回折ダイアグラムである。このグラフで 4.42°付近に存在するピークは、20 Å周期の多層構造に対応している。全体的にArをスパッタガスとして堆積した多層膜の方には拡張ラウエ関数による振動がはっきりとあらわれており、界面構造は比較的シャープであるものと思われる。これに対してKrでスパッタ堆積した場合には、拡張ラウエ関数による振動がほとんどみられず、また界面付近では原子層オーダーでの拡散もしくはゆらぎが起こっているものと考えられる。

また表 5-2はArおよびKrを用いてスパッタ堆積した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜の磁気抵抗特性を示したものである。飽和抵抗率 ρ_s はKrをスパッタガスとして用いることで減少できていることがわかる。Krは膜中に取り込まれにくく、したがって多層膜自体の抵抗率を低く押さえることができているものと考えられる。また抵抗率変化分 $\Delta\rho$ についてもKrを採用することで向上でき、MR ratioも 14.5 %と比較的大きくすることができた。図 5-4は、[Ni-Fe(10 Å)/Cu]₃₀多層膜においてArおよびKrを用いてスパッタした試料のMR ratioのCu層厚 δ_{Cu} 依存性を示したグラフである。全領域でKrを用いることで大幅に大きなMR ratioを得ている。特に2次ピークにおけるKrスパッタ膜の8%という値はかなり大きく、かつこの時の飽和磁界 H_s も 600 Oe程度であった。またMR ratioのCu層厚に対する振動現象は、Arスパッタ膜の場合と同様であり、強磁性層同士の層間結合が大きく左右しているものと考えられる。

Krスパッタ膜では、 $\Delta MR/\Delta H$ についてはArでスパッタした試料と比べると約1/3まで減少しており、外部磁界に対する反応はかなり劣化している。一般的に、強磁性層の層間結合が強くなっている時には高いMR ratioが得られる反面、磁界感度は低くなることが知られており、いわばトレードオフの関係になっている。

このときVSMによって磁気特性を調べたところ、どちらの多層膜も外部印加磁界がない状態において、隣り合ったNi-Fe強磁性層同士の磁化の向きが、良好な反平行状態を形成している様子がみられた。

表 5-2: Ar または Kr でスパッタした[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の磁気抵抗特性

スパッタガス	MR ratio (%)	ρ_s ($\mu\Omega\text{-cm}$)	$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\text{-cm}$)	$\Delta\text{MR}/\Delta H$ ($\times 10^{-3} \text{ \%}/\text{Oe}$)
Ar	11.1	32.3	3.5	27.0
Kr	14.5	27.3	4.0	9.4

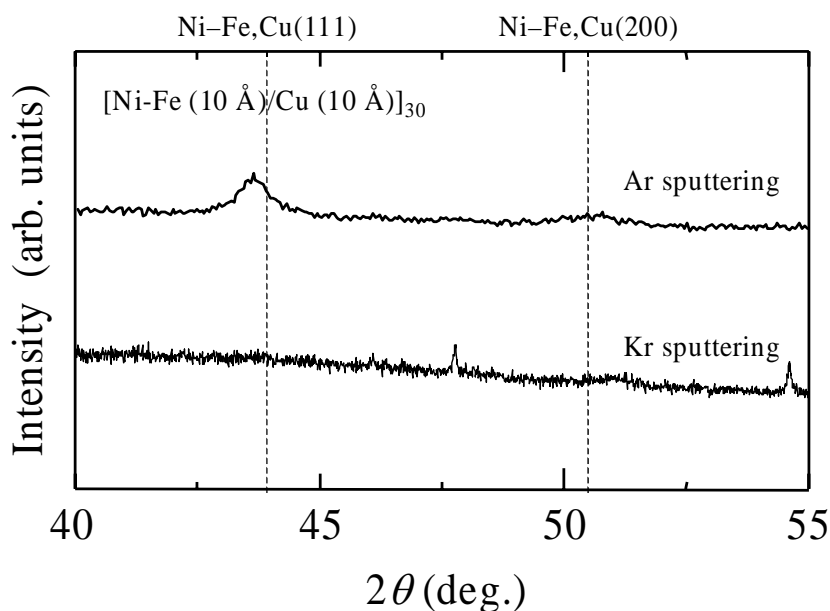


図 5-1: Ar および Kr を用いてスパッタ堆積した[Ni-Fe/Cu]多層膜の XRD ダイアグラム

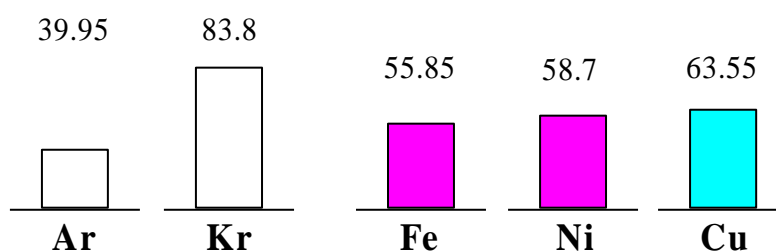


図 5-2: ターゲット構成原子およびスパッタガス原子の原子量の比較

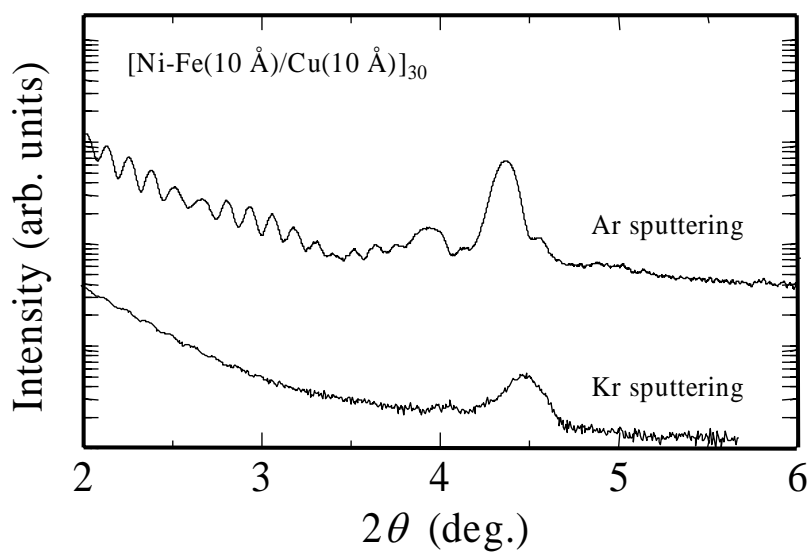


図 5-3: Ar および Kr スパッタで堆積した[Ni-Fe/Cu]多層膜の低角 X 線回折ダイアグラム

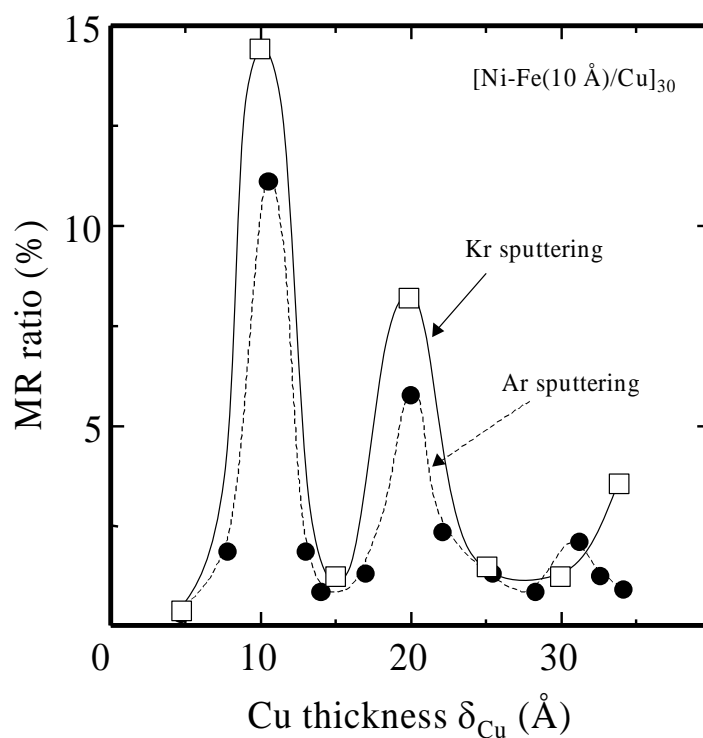


図 5-4: Ar および Kr スパッタで堆積した[Ni-Fe(10 Å)/Cu]₃₀多層膜におけるMR ratio のCu層厚 δ_{Cu} 依存性

5.2.2. 反跳粒子による影響

5.2.1節では、反跳粒子が基板へ高エネルギーで衝撃を起こしている可能性について述べた。そこでこの節では反跳粒子の基板への入射エネルギー量を計算してみることとする。ターゲット構成原子がスパッタにより飛び出す過程は、入射粒子とターゲット構成原子との衝突による運動量交換によって考えることができる。スパッタ時のターゲット構成原子とスパッタ用イオン源から照射されたArイオンなどの入射粒子の関係は微視的に図 5-5のように表せる。このとき各原子を球体と近似すれば、入射する位置によって入射粒子の散乱される様子が変化するものと考えられる。入射粒子の原子量がターゲット構成原子の原子量よりも小さい場合には、入射粒子は飛来方向とまったく逆方向へ散乱されてしまう。逆に入射粒子の方がターゲット構成原子よりも原子量が大きければ、入射粒子の運動量のうち入射方向のベクトル成分の符号が変化することではなく、後方散乱されないことを意味する。

実際の計算のために、図 5-6に示したような 2 球体の衝突モデルを仮定した。原子量 M_1 の入射粒子(半径 r_1)が V_1 の速度で原子量 M_2 のターゲット構成原子(半径 r_2)へ衝突した場合、入射粒子の衝突後の速度 V_1' および放出角度 ϕ は反発係数を e としたときに次式で表せる¹。

$$V_1' = V_1 \frac{|M_1 - eM_2|}{M_1 + M_2} \sqrt{1 + \left\{ \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 - eM_2} \right)^2 - 1 \right\} \frac{x^2}{(r_1 + r_2)^2}} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 - eM_2} \cdot \frac{x}{\sqrt{(r_1 + r_2)^2 + x^2}} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{x}{r_1 + r_2} \right) - \frac{\pi}{2}$$

まずターゲット構成原子のうちもっとも原子量が大きなCuにArが入射した場合を考えてみることにする。これら原子の原子量は図 5-2に示した値を用いた。反発係数 e を1.0すなわち完全弾性衝突したと仮定する。本研究で用いたイオンビームスパッタ装置では、ターゲット面に対して約 60° の角度からイオンビームが入射する構造をとってい

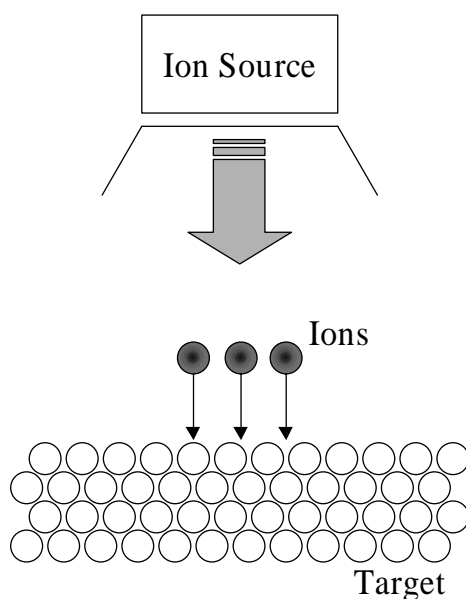


図 5-5: スパッタ時のターゲット近傍の様子

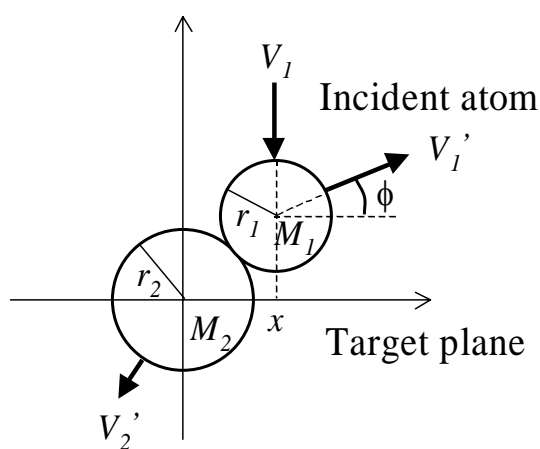


図 5-6: 2 体粒子の衝突の模式図

る。図 5-7は 500 eVのエネルギーをもったAr粒子が中央に置かれた 1 個のCu原子へ入射した場合、反跳Arの散乱角度およびエネルギー分布がどのようになっているか、Eq. 5-1 を用いて計算したものである。Ar粒子の場合は衝突後に後方散乱される確率が高く、そのターゲット面からの放出角度が低いほどエネルギーが高いことがわかる。実際の基板位置は図 5-7に示したあたりに存在するとみなせるため、約 200 eVのエネルギーを持った反跳Arが成長中の膜面へ入射・衝撃していることになる。このエネルギー帯では再スパッタ効果もかなり顕著に起こりはじめており、膜構造の欠陥を容易に導くものと予想される。しかも動作ガス圧力は 0.1 mTorr前後であり平均自由行程は 3.4.2 節で算出したように、40 cm ~ 1 m程度であるため反跳Arは途中で散乱を受けず、このエネルギーのまま直接基板上へ到達・衝撃することになる。

これに対して図 5-8は、Krが同じ 500 eVでターゲットに入射した場合の反跳粒子の散乱角度およびエネルギー分布を計算したものである。Krの場合は運動量はほとんどターゲット内部方向への成分を示しており、後方散乱される過程は極めて少ないものと考えられる。つまりKrをスパッタガスとした場合には、反跳粒子によって基板上へエネルギーが伝達されないため、堆積中のスパッタ粒子のモビリティが十分でなく図 5-1に示したように微結晶状態を形成しているものと思われる。

以上のように、特にスパッタガスとして Ar を用いた場合には反跳粒子のもつエネルギーを制御することは不可能であり、かなり高いエネルギーでの膜面への入射が問題になってしまう。Kr のような原子量の大きなガスを採用することで、構造欠陥に関する問題の解決については図ることができるものと思われる。また、ターゲット構成原子と入射粒子の原子量がほぼ等しいときに、もっとも効率的に運動量交換が行われる。そこで例えば Ar と Kr の混合ガスを用いることによりみかけの原子量をターゲット構成原子と等しくできれば、反跳粒子によって基板上へ伝達されるエネルギーを最大にすることができ、結晶性の良好な最密結晶格子の堆積を有効に行うことも期待できる。

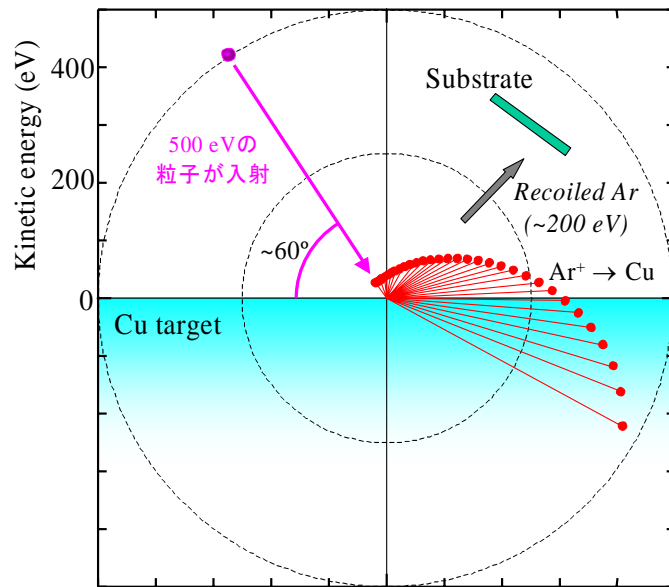


図 5-7: 弾性衝突後の Ar の放出角度・エネルギー分布

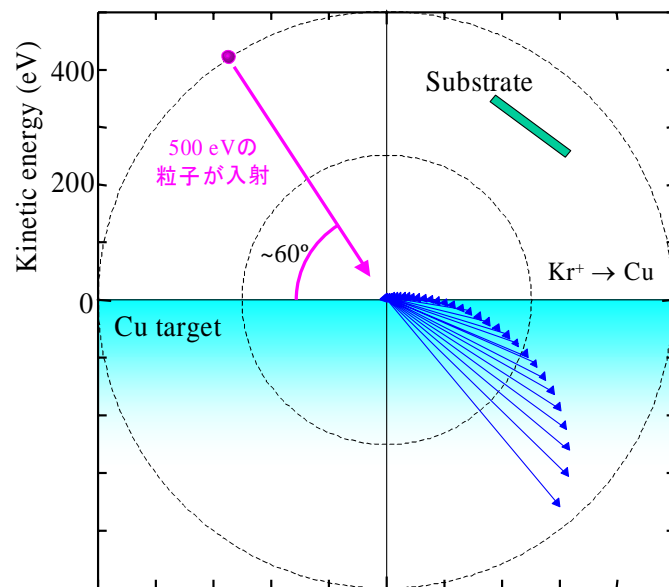


図 5-8: 弾性衝突後の Kr の放出角度・エネルギー分布

5.3. 全体イオン照射による磁気抵抗特性の変化

磁気抵抗特性は多層膜の結晶構造と密接に関連している。バッファー層を用いることでその上に堆積した多層膜は構造的に大きく影響を受ける。様々なバッファー層材料が検討・採用されているが、良好な巨大磁気抵抗特性を得るためには、FeもしくはHfが最適であることが報告されている。特にFeは比較的安価で高純度なものが手に入りやすく、また[Ni-Fe/Cu]多層膜の構成原子と原子サイズが近いことため本研究でも採用している²。

Fe バッファー層の存在によって、その上に堆積された[Ni-Fe/Cu]多層膜は(100)配向をとりやすくなる傾向を示す。これは b.c.c. α -Fe (100)面の原子間隔が、f.c.c. Ni-Fe (100)面の原子間隔に近いことが原因であると考えられる。したがって、Fe バッファー層の配向によってその上に堆積された Ni-Fe 層や Cu 層が、ヘテロエピタキシャル的な効果によってその配向の様子を左右されるものと考えられる。

ところでデュアルイオンビームスパッタ法では、かなり確実に堆積した膜の結晶方位を制御でき、また堆積速度も遅いため良好な多層膜構造を作製できる。この節では、Fe バッファー層および GMR 多層膜自体へイオン照射を行うことにより、構造へ与える影響や磁気抵抗特性の変化について調査・検討を行った。

5.3.1. 膜作製条件

試料の作製にはデュアルイオンビームスパッタ(DIBS)装置を用いた。Ni₈₁Fe₁₉、CuとFeの3種類のターゲットをArガス0.2 mTorr一定の条件下でスパッタし、Siウェハー基板上に室温で堆積した。図 5-9は、今回作製したNi-Fe/Cu巨大磁気抵抗効果多層膜の積層構造概念図である。まずバッファー層としてFeを 50 Å堆積した後、その上にNi-FeとCuを交互に堆積し多層膜を作製する。ここで、Ni-Fe層およびCu層の各層厚をそれぞれ $\delta_{\text{Ni-Fe}}$ 、 δ_{Cu} と定義し、このとき 5 ~ 30 Åの範囲で変化させ合計 30 周期堆積した。(a)の試料では、Feバッファー層の堆積時よりArによるイオン照射を同時に行っており、[Ni-Fe/Cu]多層膜にも同様に照射している。また(b)の試料では、[Ni-Fe/Cu]多

層膜のみにイオン照射を行ない、Feバッファ層堆積時には特にイオン照射は行なわなかった。その他の膜堆積条件は、表 5-3に示す。またデュアルイオンビームスパッタ装置のイオン源の動作条件は表 5-4に示したとおりである。

5.3.2. 結晶学的構造

図 5-10に、(a) Feバッファ層およびGMR多層膜の双方にイオン照射を行った試料について、各イオン照射加速電圧 V_{sg} に対するX線回折ダイアグラムの変化を示す。全体的にNi-FeおよびCu (111)面のピークが観察され、(111)優勢配向している様子を示している。サブガンからのイオン照射の加速電圧 V_{sg} が 160 Vの時に、(111)の回折強度が最も強くなっている。これは適当なエネルギーのイオン照射により、個々のスパッタされた原子が基板上でのモビリティを獲得し、原子が最密結晶格子を形成するように配列したものと考えられる。

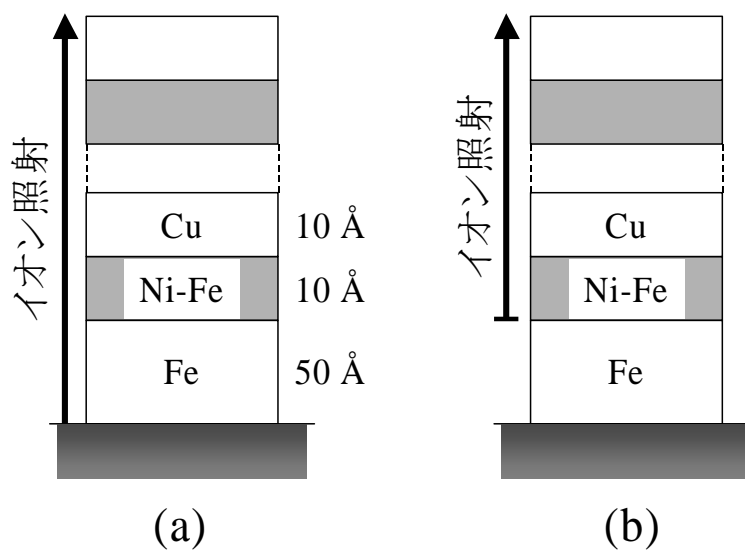


図 5-9: 全体イオン照射した Ni-Fe/Cu 多層膜の積層構造概念図

表 5-3: イオン照射した試料の作製条件

スパッタガス	Ar	
到達真空度	$< 2 \times 10^{-7}$ Torr	
スパッタ時ガス圧力	0.2 mTorr	
基板	Si(100)ウェハ	
基板温度	Room temperature	
膜厚	150 ~ 1700 Å	
堆積速度	Fe	11 Å/min.
	Ni-Fe	14 Å/min.
	Cu	23.5 Å/min.

表 5-4: 全体イオン照射時のデュアルイオンビームスパッタ装置の動作条件

膜堆積法	デュアルイオンビームスパッタ法
動作ガス圧力	0.2 (0.1 + 0.1) mTorr
メインガン加速電圧 V_{mg}	500 V
メインガンアノード電圧 V_{ma}	50 V
メインガンフィラメント電流	20 ~ 25 A
ターゲット電流	3 mA
サブガン加速電圧 V_{sg}	0 ~ 250 V
サブガンアノード電圧 V_{sa}	60 V
サブガンフィラメント電流	6 A

またこの時、Feバッファ層にもイオン照射を行ったことにより、特に V_{sg} が 160 V で堆積した試料では、Feバッファ層も最密配向面である α -Feの (110)配向しているものと考えられる。さらにその上に堆積したGMR多層膜は、その結晶子の形がFe層とあまりにも異なるためにヘテロエピタキシャル効果がFe層との間で働くことなく、適当なイオンアシストを受けてNi-FeおよびCuの最密面である(111)面に配向したと思われる。したがって、このピークがX線回折ダイアグラムで観測されたものと推察される。

さらに V_{sg} が上昇するにつれて、今度は逆に(111)のピーク強度が急激に減少する様子が観測されている。これはイオン照射のエネルギーが強すぎるために、再スパッタ効果などが膜面で発生したために、多層膜の結晶性が悪化したためと考えている。

一方、図 5-11は(b) GMR多層膜のみにイオン照射を行った試料の各 V_{sg} に対するX線回折ダイアグラムの変化を示したものである。こちらの試料ではNi-FeおよびCuの弱い(111)ピークの他に(200)のピークが現れている。また(111)ピークの強度は図 5-10の(a)のサンプルと比べてかなり減少しており、微結晶構造になっているものと思われる。

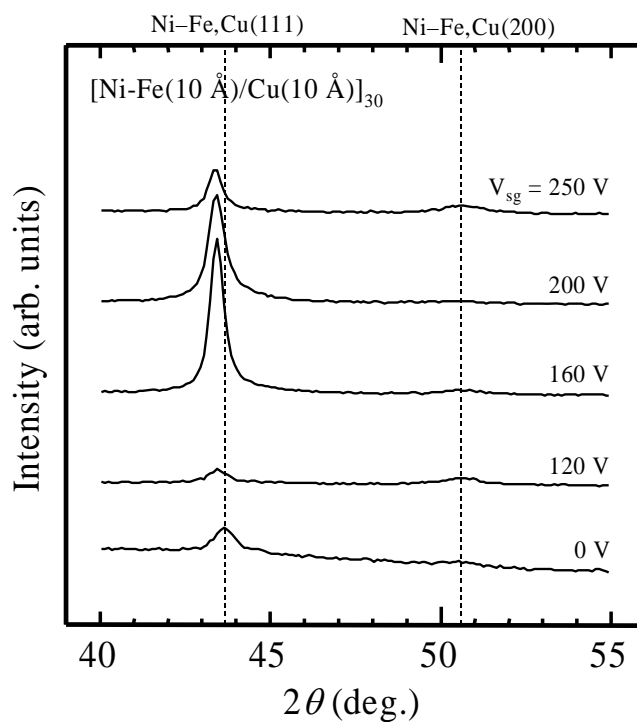


図 5-10: Feバッファ層およびGMR多層膜の双方をイオン照射した場合の V_{sg} に対するXRDダイアグラム

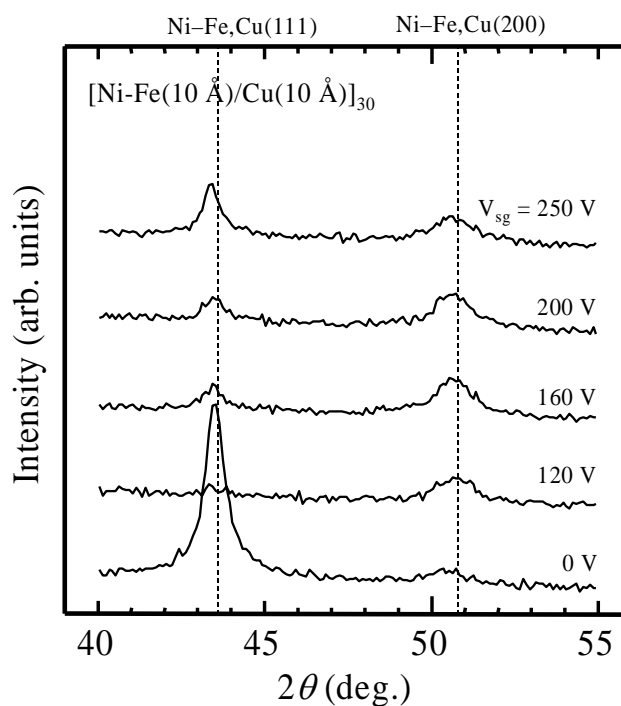


図 5-11: GMR多層膜のみをイオン照射した場合の V_{sg} に対するXRDダイアグラム

また(a)で(111)ピーク強度が最も大きくなった V_{sg} が160 V付近において、(b)では(200)ピークが大きくなっており、結晶格子の形成過程が異なっている様子を示している。4.5節において、b.c.c. α -Feの(100)面上にf.c.c. Ni-FeおよびCuの(100)面がヘテロエピタキシャル的に成長する事を記述した。したがって(b)のFeバッファ層はイオン照射されていないため、スパッタされたFe原子の基板上でのモビリティが低く、むしろ準最密結晶格子でありエネルギー的に低い(100)結晶格子が優勢的にまず基板上に成長しているものと考えられる。そのため、その上にヘテロエピタキシャル的にGMR多層膜が(100)優勢配向し、Ni-FeおよびCuの(111)面のピーク強度が減少したものである。また V_{sg} が160 Vという適当な強さのエネルギーを持つイオン照射を行なうことにより、ヘテロエピタキシャル効果がより有効的に働いたようである。以上のことから、Feバッファ層はGMR多層膜の結晶構造を議論する上で、重要な役割を果しているものと思われる。

図 5-12は、図 5-10, 図 5-11から求めたNi-FeおよびCuの(200)ピーク強度 $I_{(200)}$ の全ピーク強度 $I_{(111)} + I_{(200)}$ に対する割合を V_{sg} に対してプロットしたグラフである。これより(b)のFeバッファ層にイオン照射をしていない試料において、Ni-FeおよびCuの(100)配向が顕著であることを明らかに示している。これは前述のように、Fe (100)面とNi-Fe (100)面との間で、ヘテロエピタキシャル的な効果が働いているためと考えられる。Feバッファ層にイオン照射をしないことによってFe原子の基板上でのモビリティが小さくなり、最密面である(111)面よりも空間的に余裕のある準最密面の(100)面配向の状態にあるものと考えられる。

V_{sg} が250 V付近という高い加速電圧でイオン照射した場合は、Ni-FeおよびCuの(200)ピークおよび(111)のピーク強度は急激に弱くなっているが、これもまた再スパッタによる影響と思われる。また、これ以上の領域になると、(a), (b)ともさほど結晶構造に違いを生じなくなっており、これはイオン照射のエネルギーが強すぎるために、Feバッファ層の状態の差だけによる影響が隠されてしまい、(a), (b)とも結晶構造が近くなったためと考えている。

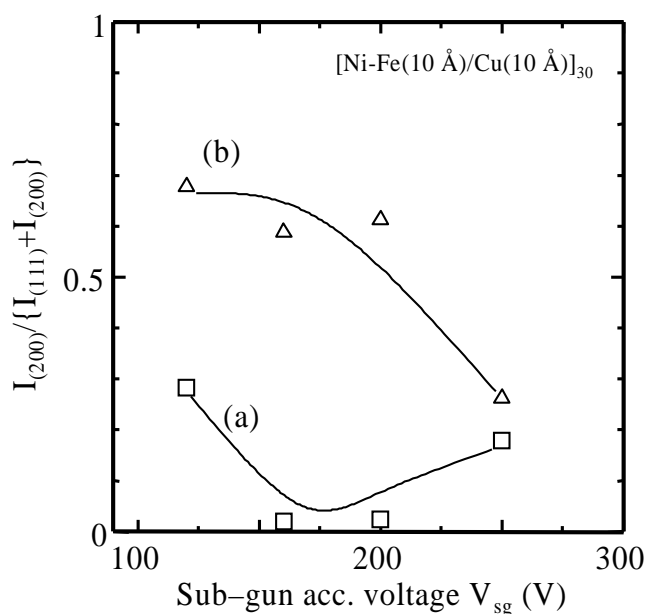


図 5-12: Ni-FeおよびCuの(200)面, (111)面のX線回折強度比の V_{sg} 依存性

以上をまとめると、(a)および(b)の結晶状態については、概ね図 5-13, 図 5-14のように模式的に表される。(a)の場合、Ni-Fe(111)面とCu(111)面は非常に格子定数も近く、また同じf.c.c.構造を持つことから、ほぼヘテロエピタキシャル的に成長しているものと考えても良い。しかし、Fe(110)面とはかなりその結晶子の様子が異なり、したがってFeバッファ層とその上のGMR多層膜は無関係に成長しているものと思われる。他方(b)の場合、Ni-Fe(100)面とCu(100)面のエピタキシー効果はもちろんとし、Fe(100)面ともヘテロエピタキシャル効果が働いているが、微結晶状態のためピーク強度は弱くなっていることが考えられる。

さらに低角 X 線回折による調査も同時に行ったが、(a), (b)のサンプル共に、特に層間拡散や多層構造の周期の変化は見られなかった。

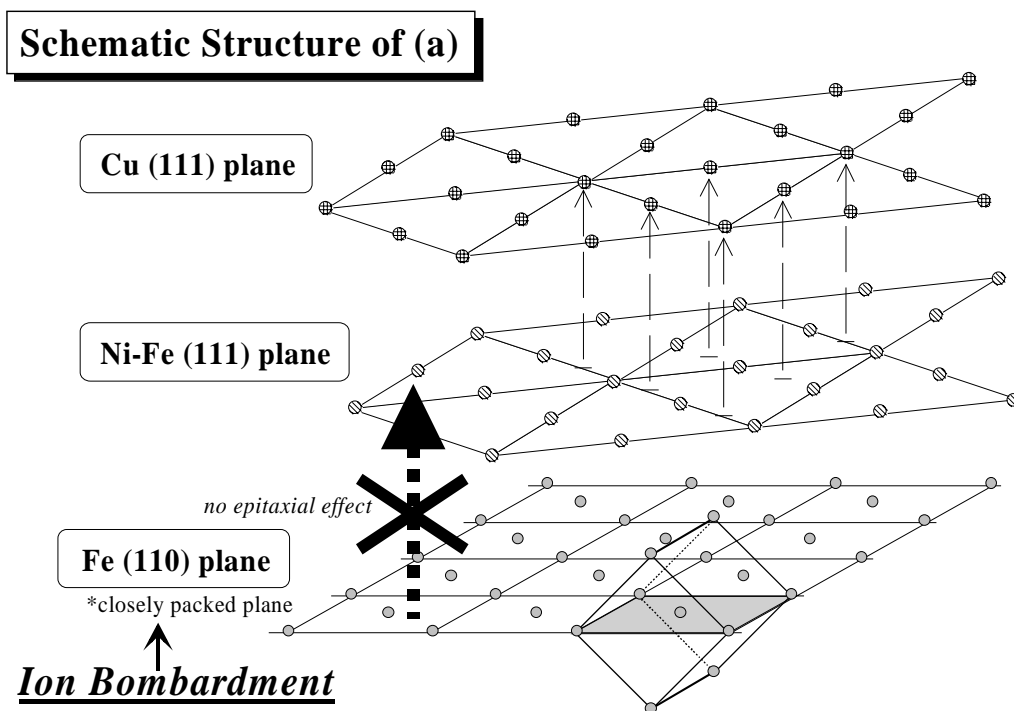


図 5-13: (a)の試料の結晶構造模式図

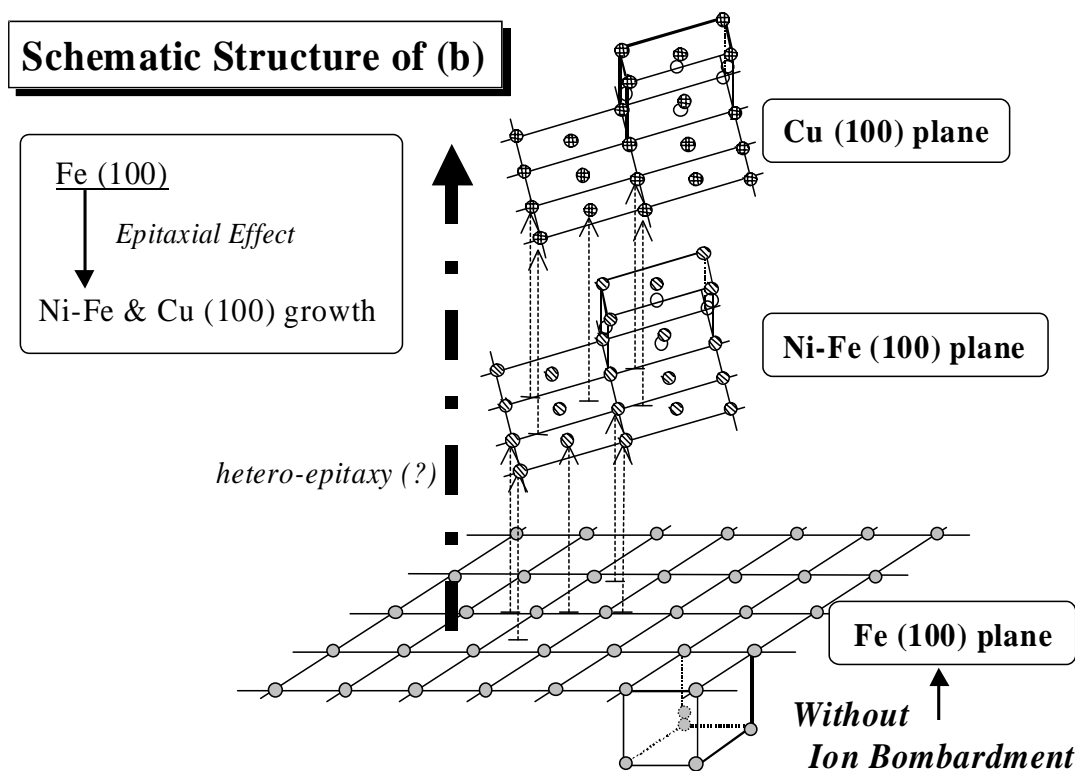


図 5-14: (b)の試料の結晶構造模式図

5.3.3. 磁気抵抗特性

5.3.3.1. 磁気抵抗変化率

図 5-15は、 $[\text{Ni-Fe (10 \AA)/Cu (10 \AA)}]_{30}$ 多層膜における、それぞれ(a), (b)の条件でイオン照射を行った試料のMR ratioのイオン照射加速電圧 V_{sg} 依存性を示したものである。全体的に(b)のFeバッファ層にはイオン照射をせず、GMR多層膜にのみ照射した試料の方が、(a)の試料よりも大きなMR ratioを持っていることがわかった。しかしながら、イオン照射を一切しなかった試料のMR ratioの大きさの約 12 %に比べると最大でも 6 %程度と比較的小さい。これは、測定時にはさほど $\Delta\rho$ の大きさに変化がなかったにもかかわらず、分母に相当する飽和抵抗率 ρ_s が約 2 倍に大きくなってしまったためである。おそらく、イオン照射を膜堆積中に行なったことによってアルゴンなどの膜中への取り込みが大きくなり、試料自体の抵抗率が不純物効果により上昇したものであると思われる。

イオン照射のエネルギーが必要以上に高くなり V_{sg} が 250 Vを越えるようになると、MR ratioは急激に減少するが、これは図 5-10, 図 5-11に示されたピーク強度の減少に一致している。これは再スパッタによって膜の結晶構造が悪化したためと考えられ、膜中の結晶子配向と大きく関連しているといえる。

イオン照射を行っていない Fe バッファ層上に堆積した GMR 多層膜は、先に述べたように(100)配向を取りやすく、それにともない MR ratio もかなり向上することが知られている。また Fe バッファ層厚は 50 Åと非常に薄いため、Fe バッファ層の結晶配向や特性はイオン照射によって容易に変化すると考えられる。これは、成長中の膜へのイオン照射は原子の配列に影響を与え、特に初期層の堆積時には大きな影響を及ぼすためであるからである。したがって、Fe バッファ層へのイオン照射によって磁気抵抗特性が悪化したものと理解できる。

5.3.3.2. 磁界感度

図 5-16は、 $[\text{Ni-Fe (10 \AA)/Cu (10 \AA)}]_{30}$ 多層膜における外部印加磁界に対する磁界感度 $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ の変化を示したものである。空丸は、Feバッファ層にはイオン照

射をせず、GMR多層膜のみに照射したサンプルを表す。明らかに(b)の条件で作製した試料の方が高い磁界感度を持ち、(a)と比べて良好な特製を示すことが確認された。

しかし、この磁界感度の大きさ自体も決して高いものではない。こちらも磁気抵抗特性と同様、イオン照射によるアルゴンの取り込みが大きくMR ratioが低いと推察している。アルゴンが結晶格子中に存在するために結晶構造に乱れが生じ、例えば磁壁移動を妨げるように働くために、磁界に対する応答も劣化したものと思われる。

また磁界感度のピークの位置が図 4-26, 図 4.27と比べて約200~300 Oeほど高磁界側へシフトしていることが観測された。この現象は興味深い、おそらくイオン照射によって膜中へ導入された磁氣的異方性が原因になっているものと考えられる。

5.3.4. 全体イオン照射に関するまとめ

以上のことから、GMR多層膜の結晶配向・Feバッファ層の結晶配向・MR ratio・磁界感度の間には、大きな依存関係があるものと推察される。また、GMR多層膜はヘテロエピタキシャル効果によってFeバッファ層の影響を大きく受けるものと考えられる。

またイオン照射を多層膜全体へ行うことにより、結晶配向の制御ができることを確認した。しかしながら磁気抵抗特性的には全体イオン照射では膜中に取り込まれるArの総量が多すぎ、膜中での不純物効果が大きくなるために飽和抵抗率が極端に悪化した。したがって、結晶構造を制御するために最低限のイオンの量で行うことについて検討が必要となる。5.4節では、全体イオン照射におけるこれらの欠点に対処できる、界面変調を提案し紹介することにする。

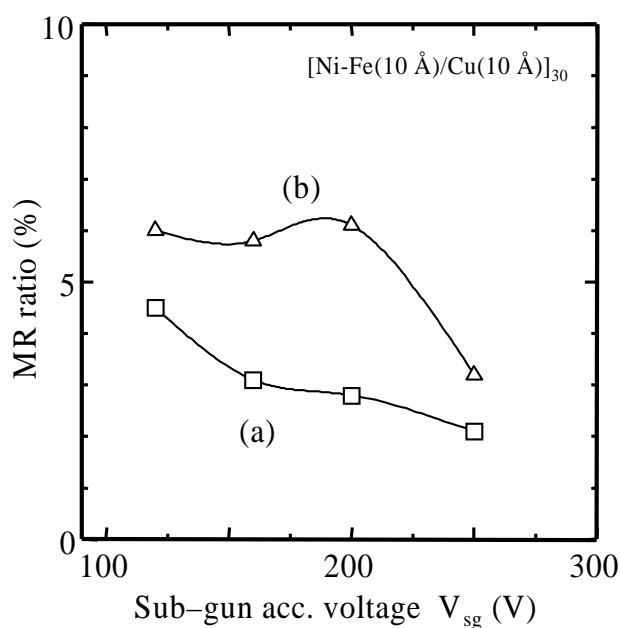


図 5-15: 全体イオン照射した[Ni-Fe/Cu]多層膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性

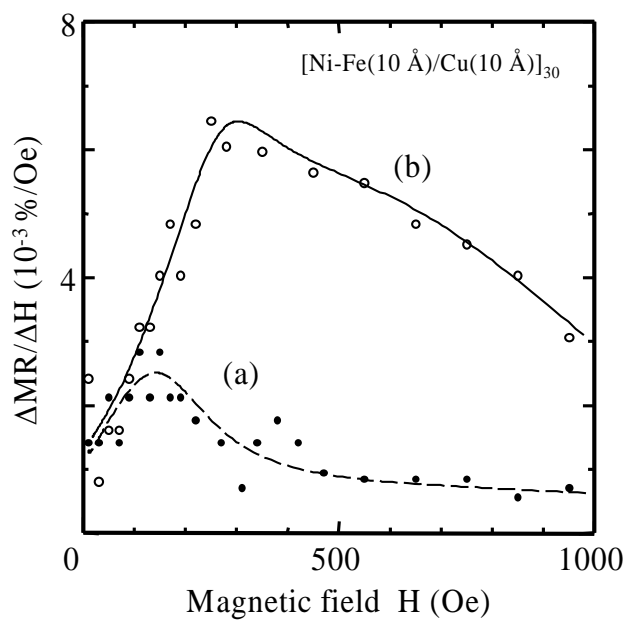


図 5-16: 全体イオン照射した[Ni-Fe/Cu]多層膜における磁界感度の外部印加磁界依存性

5.4. 界面変調による磁気抵抗特性の向上

Fe/Cr多層膜において巨大磁気抵抗効果(GMR)が発見されて以来、その基礎的物性から工学的応用まで広い範囲にわたって研究が行われている。材料自体の特性を考えた場合、磁気抵抗変化率MR ratio自体の向上はもちろんのこと、磁界に対する変化率である磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の増大や飽和磁界 H_s の低下といった更なる特性の向上を達成する必要がある。既にGMR多層膜においては、結晶構造と磁気抵抗特性の関連性が指摘されており³、バッファ層の材料の選択^{4, 5}や同時イオン照射を用いて結晶性を改善すること⁶により、これらの諸特性を向上できることが報告されている。本研究ではイオン照射を用いて多層膜の結晶配向を制御することを試みているが、多層膜の全体に渡ってイオン照射を行った場合には、結晶配向の制御だけでなくArの膜中への取り込みも顕著になるために、逆に磁気抵抗変化率が減少することを5.3節において検討している⁷。

ところでGMRの発現機構としてスピン依存散乱が考えられており、近年では界面散乱やバルク散乱現象の解明についてよく議論がなされている⁸。主にCuの4s電子が伝導電子として働くが、強磁性層／非磁性層界面に散乱中心があると考えられるために、GMRの発現機構を実験により解明する上ではこの界面の状態を変化させることが有効であると考えられる。そこでこの節では、多層膜中の各界面へイオン照射を行うことで界面の状態を変調させ、それに伴う磁気抵抗特性の変化を調査した。

5.4.1. イオンビーム照射による界面変調法

[Ni-Fe/Cu]多層膜において界面変調を行うために、本研究では膜面へのイオン照射を用いた。多層膜の界面変調プロセスの模式図は図 5-17のようになる。作製した試料において、各界面からの数原子層相当にのみ照射を行った。デュアルイオンビームスパッタ法では、スパッタ用・照射用のイオン源がそれぞれ独立しているため、イオン源動作パラメータおよびイオン照射時間・照射間隔などを制御することにより自由に多

層膜における原子配列を制御することが可能である。

図 5-18は実際に作製した試料構造と、イオン照射を行った試料多層膜中の原子の堆積状態を段階的に示した模式図である。(1)は前層を堆積した直後の原子状態を模式的に表している。(2)ここでArイオンによる照射を開始し、同時に(3)のように次のターゲット材料をスパッタし始めることで、やがて次層のスパッタ粒子が基板へと飛来することになる。(4)このまま界面から数原子層相当が堆積するまで、イオン照射およびスパッタ堆積を同時に行う。照射時間は層厚 10 \AA を6原子として照射層数を比例配分し、専ら時間によって制御した。この段階で堆積した界面付近の原子層は、イオン照射の影響を最も強く受けているものと考えられる。(5)その後、膜面へのイオン照射は停止させるが、スパッタ粒子は予定の層厚になるまでそのまま堆積しつづける。(6)各層が指定の層厚になると、(1)に戻って同様に次の層を堆積・イオン照射する。このようにして、各界面へイオン照射を行うことにより界面付近の原子配列状態を変化させる方法を、本研究では界面変調(Interfacial Modulation Technique)として提案する⁹。こ

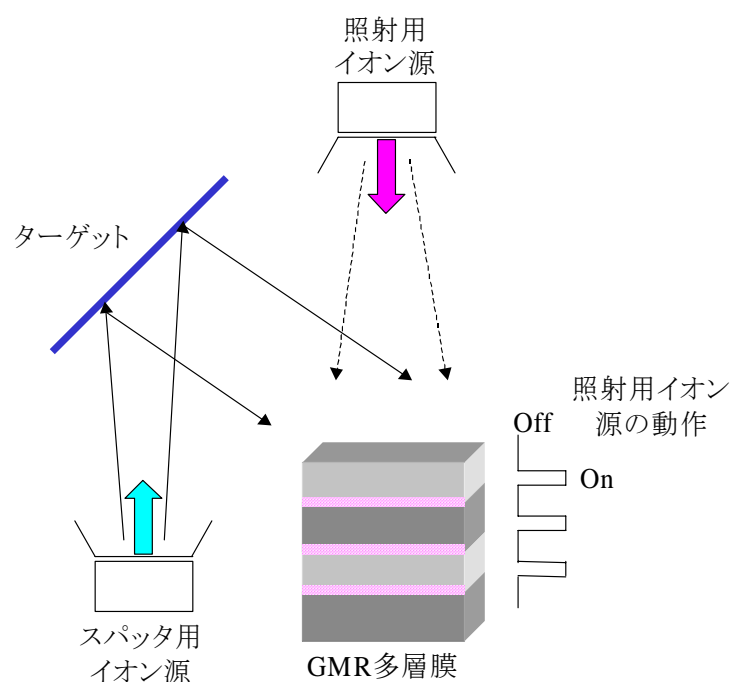


図 5-17: 多層膜の界面変調プロセスの模式図

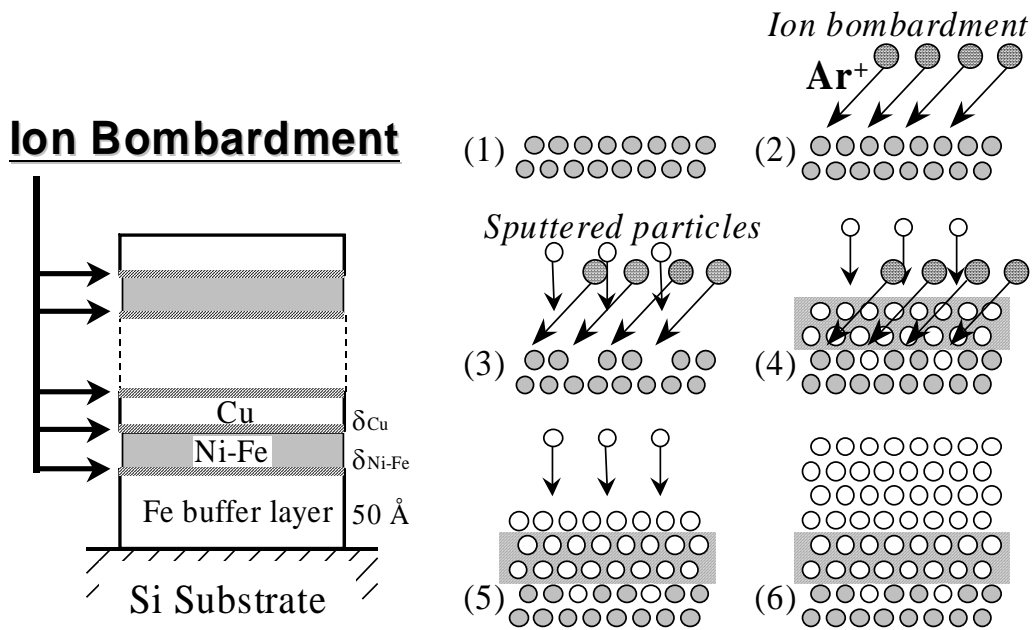


図 5-18: 作製した試料構造と界面変調した試料多層膜の原子の堆積状態の模式図

の一連の手続きを堆積周期に応じてくり返すことにより、多層膜の堆積が完了する。

多層膜堆積時の全ガス圧力は 0.2 mTorr 一定とし、スパッタ用・照射用イオン源からそれぞれ 0.1 mTorr ずつイオン源へ導入した。この時、照射イオンの加速電圧 V_{sg} を 0 ~ 350 V の範囲で変化させた。基板上でのイオン照射による電流密度はおおよそ $10 \mu A/cm^2$ のオーダーである。またスパッタ用イオン源の加速電圧 V_{mg} は 500 V もしくは 1000 V で動作させている。全体イオン照射時のデュアルイオンビームスパッタ装置の動作条件を表 5-5 に示した。

今回実験で用いたデュアルイオンビームスパッタ装置にはイオンビーム用のシャッターが装備されていないため、イオン照射を行わないときには照射用イオン源のフィラメント電流を停止することで制御した。イオン源の立ち上がり・安定には約 1 秒ほどかかっているため、より界面への照射を厳密に制御するにはできればシャッターなどを利用した方が良いものと思われる。

表 5-5: 界面イオン照射時のデュアルイオンビームスパッタ装置の動作条件

膜堆積法	デュアルイオンビームスパッタ法
動作ガス圧力	0.2 (0.1 + 0.1) mTorr
メインガン加速電圧 V_{mg}	500, 1000 V
メインガンアノード電圧 V_{ma}	50 V
メインガンフィラメント電流	20 ~ 25 A
ターゲット電流	3 mA
サブガン加速電圧 V_{sg}	0 ~ 350 V
サブガンアノード電圧 V_{sa}	60 V
サブガンフィラメント電流	6 A

5.4.2. イオン照射層数による磁気抵抗特性の変化

まずは、[Ni-Fe/Cu]多層膜において界面へのイオン照射を行う領域および層数を決定し最適化するために、基礎的なデータとして Ar によってターゲットをスパッタし、Ar で界面イオン照射を行った試料について調べることにした。

5.4.2.1. 結晶学的構造

まずイオン照射層数を変化させたときの特性の変化を調べた。図 5-19は [Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜の界面 1 原子層相当へArイオン照射を行なった試料の各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を示したものである。なおスパッタガスはArを用いている。また図 5-20は界面の2原子層相当へイオン照射を行なった試料の同様なXRDダイアグラムである。どちらの図においても V_{sg} が0 ~ 160 V程度まではNi-FeおよびCuの最密配向面である(111)面成長が優先的に見られている。また V_{sg} が 200 Vを越えるようになると、急激に(111)ピークは消失し、Ni-FeおよびCuの準最密面である(100)配向を示す弱くブロードなピークが見られた。ちなみに、界面の1~3 原子層相当へイオン照射を行なった試料において、ほぼ同様にこの傾向を観測することができており、いずれの場合でも、 V_{sg} が 160 ~ 200 Vの範囲で(111)配向から弱い(100)配向への急激な構造変化が起こっていた。

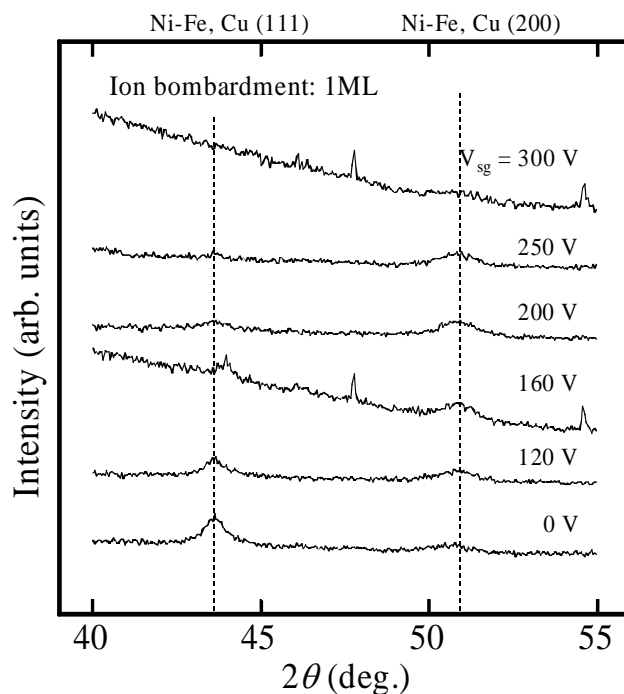


図 5-19: 多層膜の界面 1 原子層へArイオン照射した試料の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

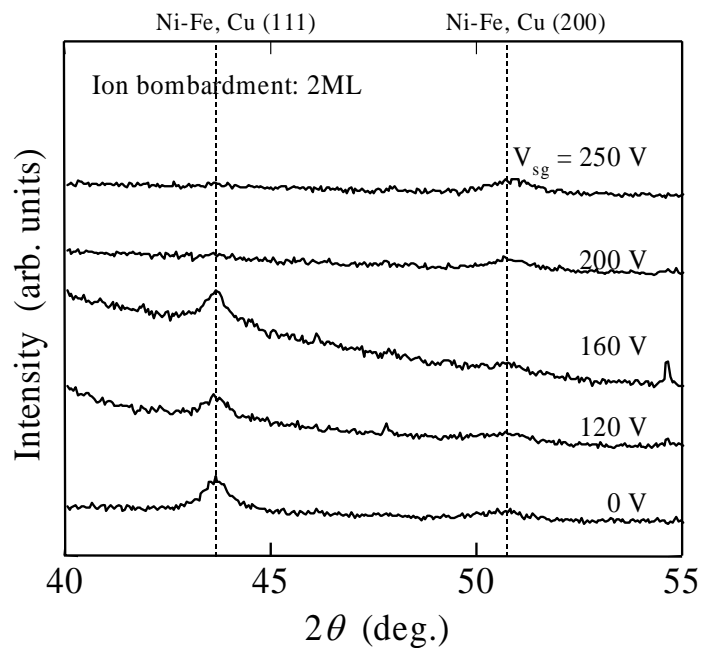


図 5-20: 多層膜の界面 2 原子層へArイオン照射した試料の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

図 5-21は原子の様子を模式的に示した図である。 V_{sg} が 160 Vでイオン照射を行った場合、まず界面付近の層が最密結晶格子を形成し、それに引きずられる形で膜全体も(111)面が成長するものと考えられる。特にNi-Feは(111)面成長をしやすくCuは原子の転移を容易に生じるため、わずか界面のみへイオン照射した場合でも多層膜全体の結晶構造を変化させることができる。また V_{sg} が 200 V以上になると、高エネルギーをもつArイオンの照射によって生じた再スパッタ現象と、それによる膜質の悪化および各原子の持つモビリティの低下のため結晶構造が大きく変化するものと考えられる。また各層厚 10 Åはせいぜい6原子層相当しかないので、3原子層以上のイオン照射を行なった場合には、界面だけでなく膜全体をイオン照射しながら堆積した試料と比べて特徴的な差は生じないようである。

図 5-22は、界面 2 原子層相当へイオン照射を行った[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜の各 V_{sg} における低角X線回折ダイアグラムを示したものである。特に V_{sg} が 160 Vの時に、拡張ラウエ関数による回折線および1次ピーク強度がもっとも高くなり、この試料では界面がかなりシャープかつ平坦になっているものと考えられる。その後 V_{sg} の増加と共に界面はかなり相互拡散を引き起こしており、多層膜全体に渡って拡散が生じている様子が見られる。低角X線回折におけるこのような傾向は、界面 1 原子層相当へイオン照射を行った場合にも同様に見られた。

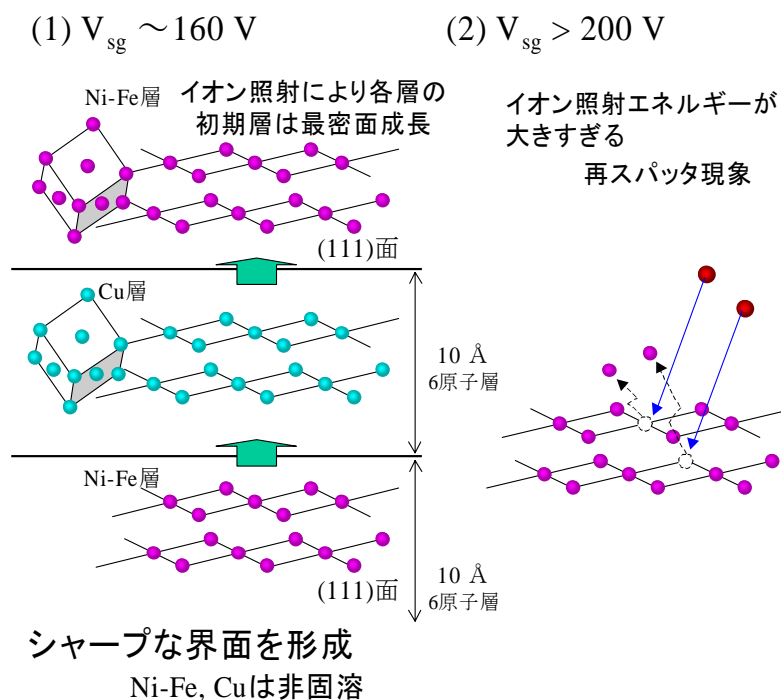


図 5-21: 界面照射を行なった試料の結晶構造の模式図

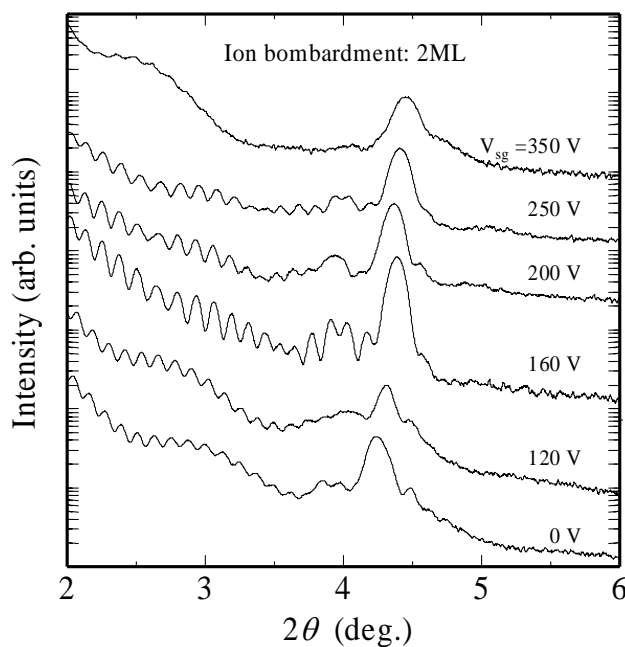


図 5-22: 多層膜の界面 2 原子層へArイオン照射した試料の各 V_{sg} における低角X線回折ダイアグラム

5.4.2.2. 磁気抵抗特性

図 5-23はイオン照射を界面 1 原子層相当に行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における、MR ratioおよび印加磁界 10 Oeにおける $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 V_{sg} が高くなるにつれて徐々にMR ratioは減少しているが、それでもかなり高い350 V程度エネルギーでのイオン照射を行なった場合を除いて急激な変化は見られない。つまりイオン照射のエネルギーが高くなって界面付近の構造が徐々に荒れた状態になっても、それ程大きな影響を受けていないといえる。一般にNi-Fe/Cu多層膜のスピンの依存散乱はバルク散乱による影響も無視できないと考えられており、イオン照射によって界面を乱した場合でも、偏極伝導電子の層間の移動過程にはあまり影響を与えていないものと思われる。もしくはある程度の界面の乱れによって、MR ratioのバルクにおける急激な落ち込みをキャンセルできるだけのスピン依存散乱が、界面において新たに発生している可能性も考えられる。

他方 $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ については、 V_{sg} が上昇するにつれて $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ も徐々に増加を続け、160 V付近において極大値をとっている。さらにそれ以上加速電圧をあげていくと、200 V付近で急激に減少する特性を持っていることがわかる。ちょうどこの様子は図 5-19で示した結晶配向・構造の変化に対応して敏感に反応しているといえる。つまり界面での磁化ベクトルの振る舞いは、界面近傍のローカルな構造に大きく影響されているものと考えられる。またこの時飽和磁界 H_s についても調査したところ、やはり V_{sg} が200 V付近で急激に悪化していることが確認できた。

また図 5-24は同様にイオン照射を界面 2 原子層相当に行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における、MR ratioおよび $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。全体的に界面 1 原子層相当へイオン照射を行なった場合と同じ特性を持っていることがわかる。ここでも、抵抗変化率は界面構造にあまり影響を受けていないのに対して、磁界感度は大きく界面状態の悪化を反映しており、前述の考察を適用できるものと考えている。

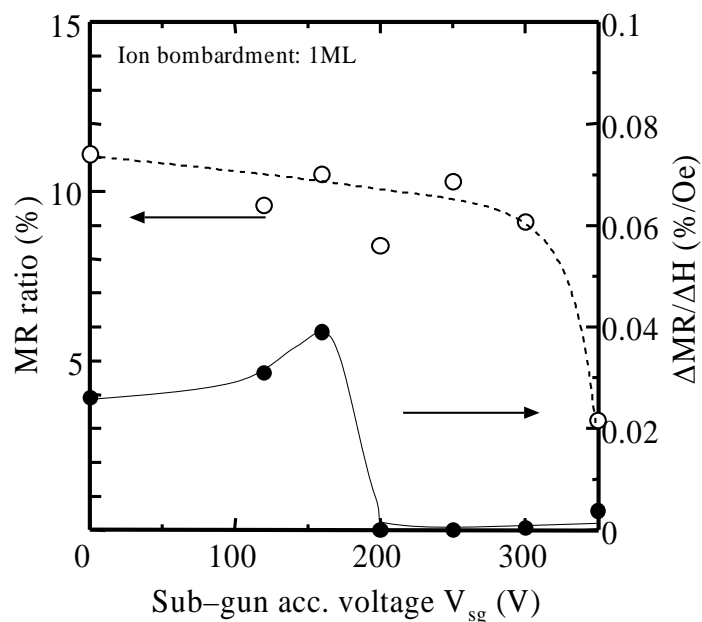


図 5-23: 多層膜の界面 1 原子層へArイオン照射した試料のMR ratioおよび $\Delta MR/\Delta H$ の V_{sg} 依存性

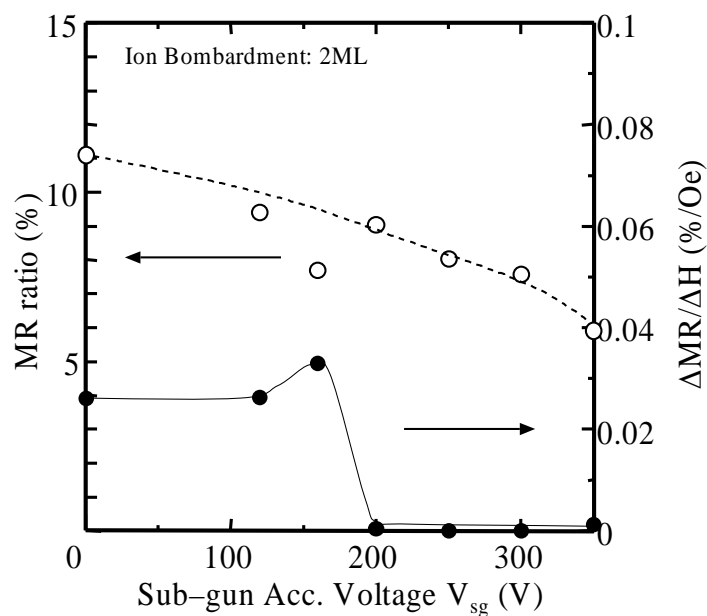


図 5-24: 多層膜の界面 2 原子層へArイオン照射した試料のMR ratioおよび $\Delta MR/\Delta H$ の V_{sg} 依存性

5.4.2.3. 磁気的特性

図 5-25はイオン照射を界面に行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における、飽和磁化 $4\pi M_s$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。界面 2 原子層へイオン照射をした試料においては、 V_{sg} が 160 V のときに極大値約 7 kG を持っていることがわかる。これは図 5-20 に示した Ni-Fe および Cu の (111) 配向度が高い点と一致し、原子の配列・充填状態が高いことと関連しているものと思われる。これに対して、界面 1 原子層へイオン照射をした試料ではほぼ V_{sg} 全域にわたってそれ程大きな変化は見られない。わずかに V_{sg} が 160 V 付近で M_s が上昇しているようにも見える。また V_{sg} の上昇による結晶性の悪化と共に飽和磁化も減少する特性を持っている。

図 5-26は、界面 2 原子層相当へイオン照射を行った[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における、各 V_{sg} における M-H ループの変化を示したものである。実線は磁化容易軸方向であり基板の長手方向に一致し、破線は磁化困難軸方向を示す。縦軸についてはとくに規格化を行わず、また各試料ごとの規格化も行っていない。 V_{sg} が 160 V 以下では磁化容易軸方向の保磁力も 5 Oe 程度以下であり、比較的軟磁気特性が良好である。これに対し、 V_{sg} が高くなり結晶構造が悪化する領域になると、保磁力も結晶構造に対応して約 16 Oe 程度と高くなる。面内での磁気異方性もこの領域ではなくなり、等方的な特性を持っている。このような傾向は界面 1 原子層へイオン照射を行った試料においても観察された。さらに面内磁気異方性がなくなる領域では、透磁率特性も悪化する。磁気特性は特に結晶構造と密接に関連しているため、界面へのイオン照射の影響を反映しやすいものと考えられる。

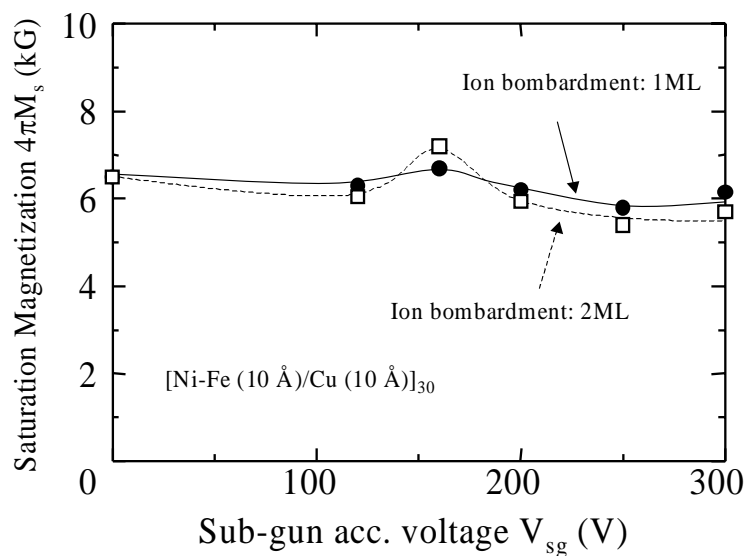


図 5-25: 多層膜の界面へArイオン照射した試料の $4\pi M_s$ の V_{sg} 依存性

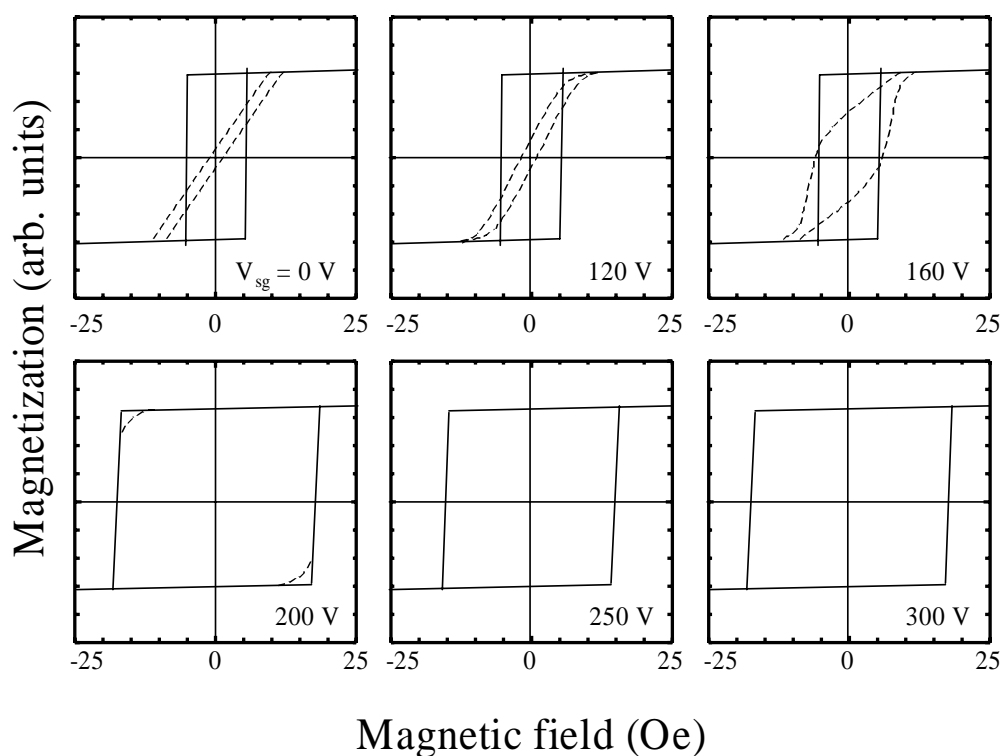


図 5-26: 多層膜の界面へArイオン照射した試料の各 V_{sg} におけるM-Hループの変化

5.4.2.4. イオン照射層数に関するまとめ

以上界面へのイオン照射のエネルギーの度合によって、界面のみならず多層膜全体の結晶構造も大きく影響され、それに伴い磁気抵抗特性・磁気特性も変化することが確かめられた。本研究で用いたKaufman型イオン源の立ち上がりには要する安定時間は約1秒であるため、界面1原子層へイオン照射を行なう試料においては照射時間が短く、特性的にばらつきを生じやすい傾向にある。また各層厚はせいぜい6原子層相当しかないので、3原子層以上のイオン照射を行なった場合には、界面だけでなく膜全体をイオン照射しながら堆積した5.3.2節に示した試料と比べて特徴的な差は見られなかった。そのため以後は、多層膜の界面2原子層相当へイオン照射を行なう界面変調法を採用することにする。

5.4.3. スパッタ用イオン源の加速電圧の最適化

スパッタ粒子の基板上での移動度を大きくし、結晶成長の様子をわかりやすくするために、通常よりも高めのスパッタ加速電圧である V_{mg} を1000Vとして、Arガスでターゲットをスパッタすることにより膜堆積を行なった。これにより、スパッタ時にターゲットからの反跳Arのエネルギーが5.2.2節によると400eV程度に大きくなると見積もれるため、できた膜構造にも様々な変化が生じることが予想される。特に界面変調を行って作製した試料の磁気抵抗特性・界面状態について考えた場合、照射イオン源の加速電圧 V_{sg} とも関連しているものと思われるため、スパッタイオン源の加速電圧 V_{mg} の最適化を図ることが必要となる。

5.4.3.1. 結晶学的構造

図5-27は V_{mg} を1000Vで堆積させた[Ni-Fe(10Å)/Cu(20Å)]多層膜において、界面の2原子層相当へイオン照射した試料の各 V_{sg} でのXRDダイアグラムの変化を示したものである。2 θ が48°および54.5°付近に見られる弱いピークはSi基板からの回折線であり、それぞれSi(220)面およびSi(311)面に相当する。Ni-FeおよびCuの(200)ピーク

強度比は V_{sg} が 160 Vで最大となっている様子がわかる。一般に V_{sg} が 160 Vというエネルギーでイオン照射した場合、結晶配向性が向上することが知られている¹⁰。これより、堆積中の原子の持つ基板上での移動度が十分に高くなり、この[Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]多層膜のもっとも配向しやすい状態である(100)配向をとったものと考えられる。

Cuは比較的転移を起こしやすく、かつNi-Feと格子定数が近いこと、さらにCu層厚もNi-Fe層厚に比べて厚いため、膜全体を通してヘテロエピタキシャル的に成長しているものと思われる。他方、Ni-FeおよびCuの(111)配向が V_{sg} が 250 V以上で徐々に顕著になっていく。しかし、この条件ではArイオンの入射エネルギーが比較的高いため、多層構造が乱れて層間拡散が促進される傾向にあり、多層膜全体にわたって結晶化が進んだ状態と考えられる。

図 5-28は同じ試料多層膜の低角X線回折ダイアグラムを示している。これより界面イオン照射を行った場合でも、長周期的な構造が崩れている様子は特に見られな

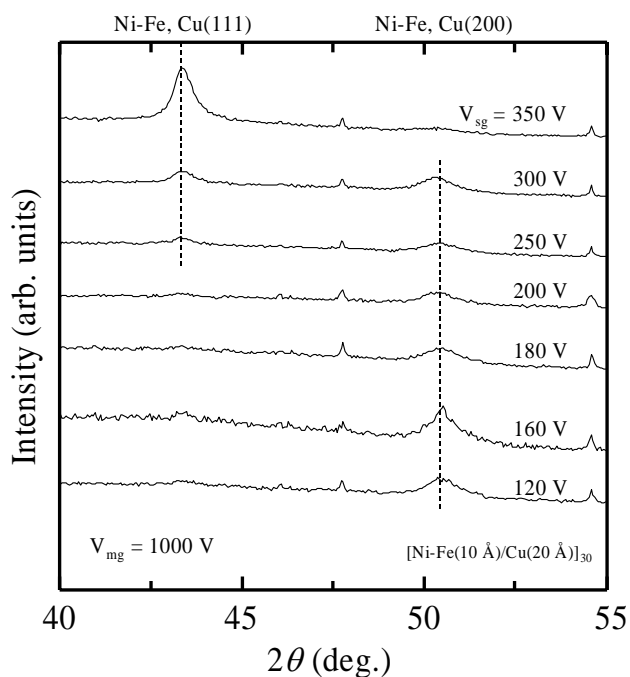


図 5-27: V_{mg} を 1000 Vで堆積した多層膜における各 V_{sg} でのXRDダイアグラム

い。また V_{sg} が 160 Vの時には、1次ピークがもっともシャープであること、さらに高次の

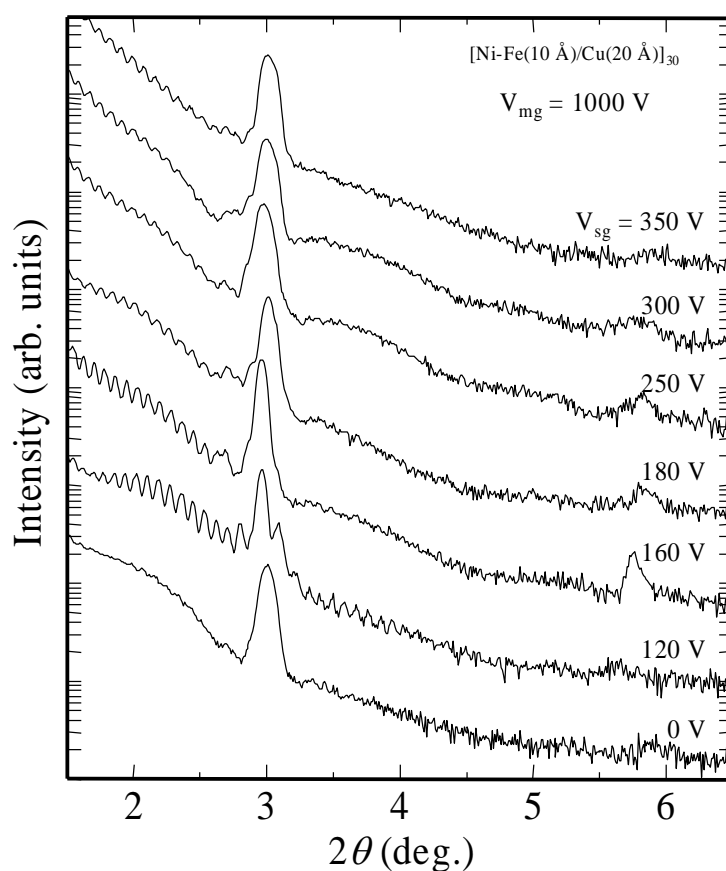


図 5-28: V_{mg} を 1000 Vで堆積した多層膜の各 V_{sg} での低角X線回折ダイアグラム

ピークまで観測されたことから、最も界面状態が優れているものと思われる。また V_{sg} が高くなるにつれて若干1次ピーク的位置が低角側へ移動しているようであるが、これは界面イオン照射により界面状態が1~2 Åのオーダーで乱れているためと見積もることができる。

5.4.3.2. 磁気抵抗特性

図 5-29にスパッタ時の加速電圧 V_{mg} を 1000 Vおよび 500 Vで作製したで作製した [Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]多層膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性を示した。界面へのイオン照射により、 V_{sg} が 160 VのときにMR ratioが極大値を持つことがわかる。特にいわゆる2次ピークに相当する V_{mg} が 500 Vの時には約7%近い大きな値をもっており、明ら

かに V_{mg} が 1000 Vで堆積した試料と比べて良好な特性を持っている。この原因を調べるためには、MR ratioは飽和抵抗率 ρ_s と抵抗率変化分 $\Delta\rho$ の比で表せるため、 ρ_s および $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性を考慮する必要がある。

まず図 5-30は V_{mg} を 1000 Vおよび 500 Vで作製したで作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]多層膜における ρ_s の V_{sg} 依存性を示している。スパッタ時の加速電圧 V_{mg} を 1000 Vおよび 500 Vとしたときのグラフをそれぞれ上下に示した。どちらのグラフにおいてもほぼ同様な傾向を持っており、 V_{sg} の増加と共に ρ_s がまず減少し、 V_{sg} が 160 Vで極小値を取る。先に図 5-27に示したとおり、結晶構造や界面状態に伴って原子の整列状態の対称性が比較的向上したためであると考えられる。 V_{sg} を 180 V以上に増

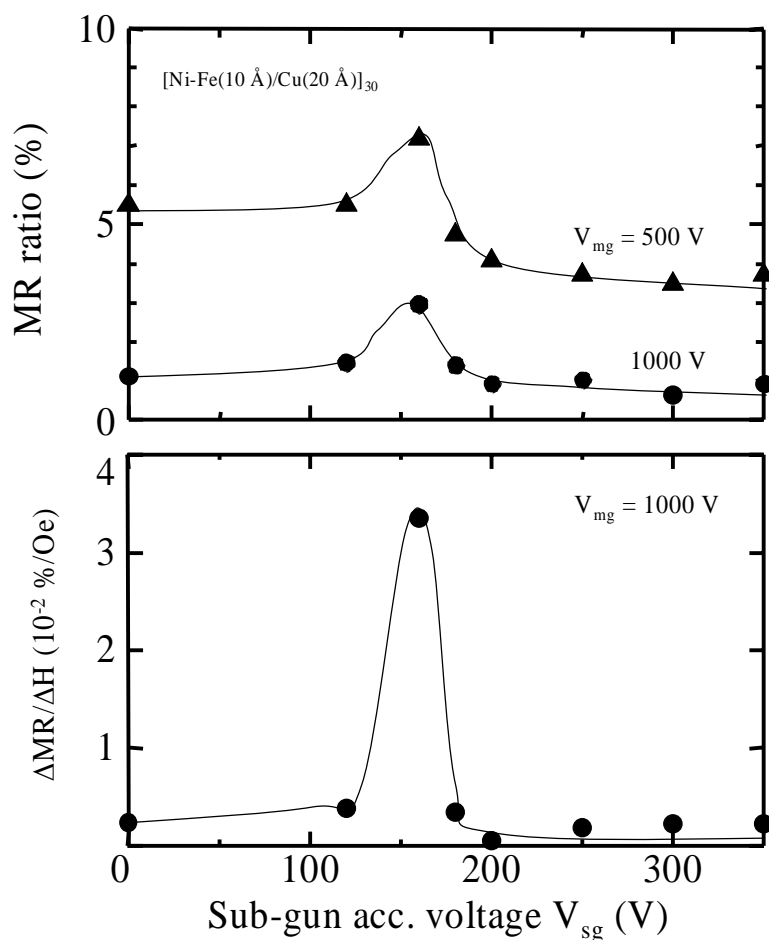


図 5-29: V_{mg} を 500, 1000 Vで堆積した多層膜のMR ratioの V_{sg} 依存性

加したときには、イオン照射のエネルギーが逆スパッタ効果を顕著にする閾値を越え、原子配列状態の秩序性が壊れはじめ抵抗率が大幅に増大する。さらに V_{sg} を増加させた場合には若干 ρ_s は減少する傾向を示しているが、ちょうど図 5-27のNi-FeおよびCuの(111)配向度が高くなってくる付近であり、原子の配列状態が結晶化に伴い多少規則的になったものと考えられる。

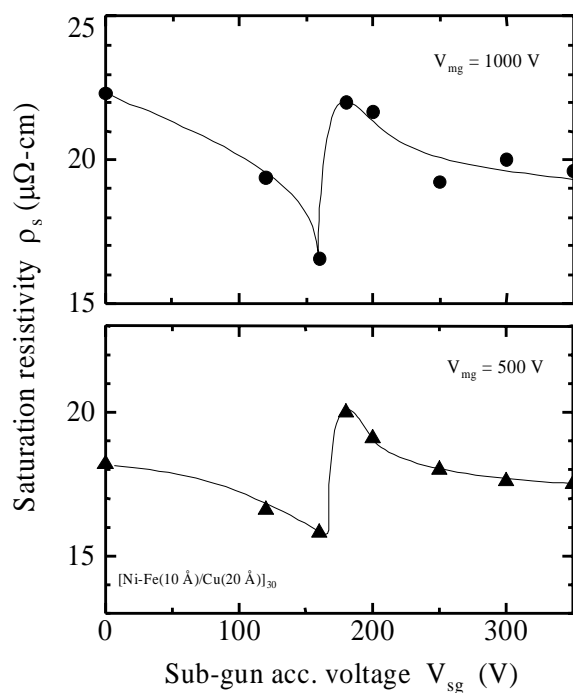


図 5-30: V_{mg} を 500, 1000 Vで堆積した多層膜の ρ_s の V_{sg} 依存性

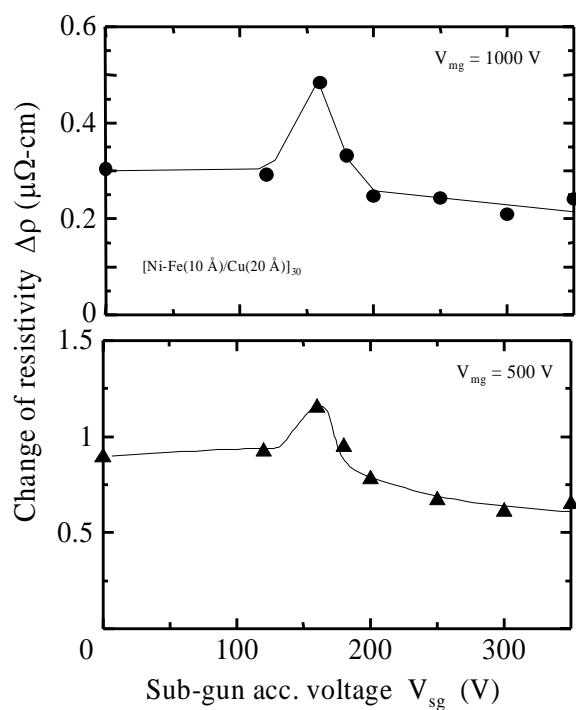


図 5-31: V_{mg} を 500, 1000 Vで堆積した多層膜の $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性

また V_{mg} が 1000 Vと 500 Vの場合では ρ_s の大きさに差を生じているが、これは主に反跳Arによる成長中の膜面への高エネルギーの衝撃が大きな原因となっていると思われる。特に V_{mg} を 500 Vで作製した試料の場合、イオンエネルギーあたりのスパッタ効率が極大であることが知られている¹¹。そのためスパッタ粒子とArとの運動量交換が最も効率的に行われ、反跳粒子のエネルギーを比較的抑えることができるので、多層膜の抵抗率を下げるのに有効であるといえる。

図 5-31はスパッタ時の加速電圧 V_{mg} を 1000 Vおよび 500 Vとして作製した[Ni-Fe (10 Å)/Cu (20 Å)]多層膜の抵抗率変化分 $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性を示している。 $\Delta\rho$ も V_{sg} が 160 Vのときに極大値を持っており、それ以外の点では V_{sg} の増加に対して単調に若干減少する特性を示しており、結晶構造の変化にそれほど敏感でないと見られる。

5.4.3.3. 磁氣的・機械的特性

界面イオン照射による特徴的な磁気特性の変化として、図 5-32に M_s/M_r の値を角型比Sとしてその V_{sg} 依存性を示した。角型比Sは、外部磁界がない場合に隣り合った強磁性層同士の磁化の向きが反平行状態であるかを表すパラメータと考えられ、値が小さいほど良好な反平行磁化状態となっている。ここでFeバッファ層による寄与を考えるとNi-Fe層の総磁化の1/4に相当するため、角型比で0.25に近いほどNi-Fe層同士は外部磁界がない場合に反平行の磁化配列を保持しているといえる。やはり V_{sg} が 160 VでSも極小値0.28をとっているが、これは外部磁界を印加していない状態において隣り合った磁性層同士の磁化の向きがほぼ反平行配列に近いことを示しており、図 5-29, 図 5-30, 図 5-31に示したような磁気抵抗特性の向上を示唆しているものと考えられる。なお、すべての試料膜で保磁力 H_c は 5 ~ 15 Oe程度であった。また図 5-31の $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性と比較すると、Sが大きいときには $\Delta\rho$ も大きくなっており、良好な反平行状態を保持しているかどうかの目安となりうる様子を示している。

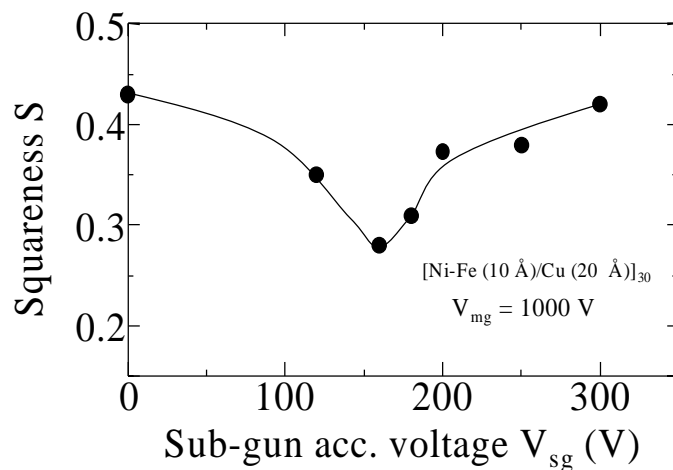


図 5-32: V_{mg}を 1000 Vで堆積した多層膜の角型比SとしてそのV_{sg}依存性

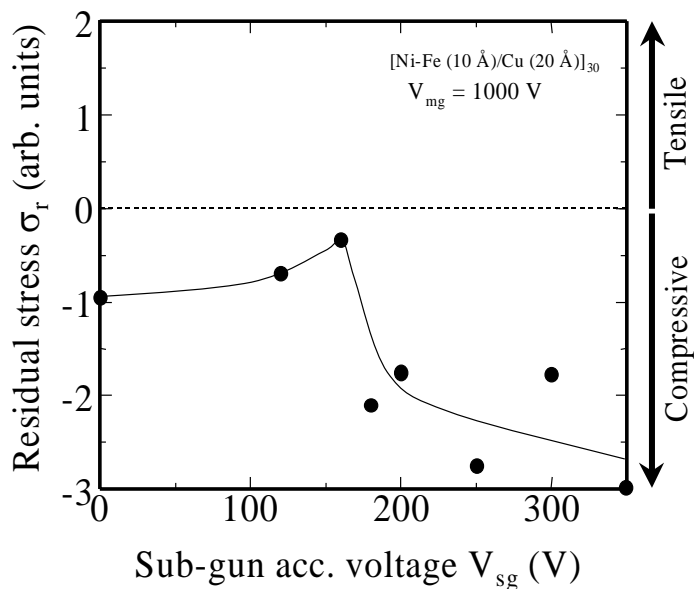


図 5-33: V_{mg}を 1000 Vで堆積した多層膜の残留応力σ_rのV_{sg}依存性

また一般に薄膜における抵抗率は、薄膜の持つ応力によって大きく影響される。そこで、残留応力 σ_r の V_{sg} 依存性を測定してプロットしたものが図 5-33に示したグラフである。全体的に圧縮応力を持っているが、界面へのArイオン照射を行うことで、特に V_{sg} が 160 Vの時に、多層膜の残留応力を著しく低減する効果があることを示している。全体的に膜中に圧縮応力が導入されているが、これは高エネルギーでのArスパッタにより、堆積中の膜表面でピーニング効果が顕著になったものと考えられる。つまり高速粒子がスパッタ膜の結晶格子内に格子間原子として侵入すること、および表面のスパッタ原子を内側の結晶に格子間原子として押しこむことにより、スパッタ膜の堆積を膨張させ圧縮応力を発生させている。ちょうど図 5-27, 図 5-28に見られたような結晶性の向上と関連して、磁気抵抗特性を向上させている要因の一つと考えることができる。

5.4.3.4. 加速電圧の最適化に関するまとめ

以上のことから、スパッタ用イオン源の加速電圧 V_{mg} によって磁気抵抗特性は大きく影響をうけるものと結論できる。つまり、膜中へのArの取り込みや高エネルギーによる衝撃が問題となっている。そこで本研究では、イオンエネルギーあたりのスパッタ効率が極大であり、スパッタ粒子とArとの運動量交換が最も効率的に行われ、反跳粒子のエネルギーを比較的抑えることができる、 V_{mg} を 500 Vとして最適化し膜堆積を行うことにする。

5.5. 照射イオン種の最適化

5.4節において界面変調を多層膜堆積中に行うことで、結晶配向や界面状態・磁気抵抗特性の制御を行うことができる可能性を示した。しかしながら本研究ではイオン照射を界面の数原子層のみという非常に微小な領域へ行なっているために、5.2.2節に示したように反跳による膜面への衝撃が無視できない問題となってきた。ターゲット材料として用いている、Fe, Ni, Cuの原子の質量(56~64)と比較した場合、Arでは約40しかなくターゲット材料の原子と比べて2/3程度と軽いため反跳のエネルギーが高くなる。そこでさらに質量の大きなKrなどをスパッタガスや照射イオンビームとして採用して最適化を行うことにより、結晶性の改善を図ることができるものと考えられる。

そこでガス種変更による影響の調査を行うために、基板上へ飛来してくる粒子の分類を考慮する必要がある、その様子を模式的に図 5-34に示す。スパッタガスの原子量の違いによって、反跳粒子による基板上へ衝撃の有無が大きな特徴としてあげることができる。スパッタガスがArかKrかによるターゲットとの相対的な質量の違いによって、スパッタ粒子のもつ基板への飛来エネルギーにどの程度の変化を生じるのかまず見積もることとする。スパッタ粒子のエネルギーの分布は次式で与えられる¹²。

$$\Phi(E, \phi)d\Omega dE = P \cos \phi \frac{1 - \sqrt{\frac{E_b + E}{\Lambda E_1}}}{E^2 \left(1 + \frac{E_b}{E}\right)^3} \cdot d\Omega dE \quad (\text{Eq. 5-2})$$

$$P = \frac{\pi a^2 n \Lambda E_a \eta D \Phi_1}{16}$$

$$\Lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

E_I : 入射イオンエネルギー

M_I : 入射イオンの質量

M_2 : スパッタ粒子の質量

n : 原子密度

ここで、原子の結合エネルギー E_b を5 eVとしてEq. 5-2により計算したグラフを図5-35に示す。フラックスの総量はKrによりスパッタを行なった方がかなり多いが、エネルギーの分布で比較するとさほどKrとArとの場合では変化がない。数eVのエネルギーを持つ粒子が最も多く存在するように計算できているが、そのピーク位置もArとKrとでは違いが見られない。したがって基板上では、スパッタガスとしてArもしくはKrを用いた場合にはスパッタ粒子に関してはほぼ同じエネルギーで飛来してくるものと考えられる。そのためスパッタガスとしてArを用いた場合には、反跳粒子の衝撃による基板へのエネルギー付与を考慮する必要があり、Krをスパッタガスとして用いた場合と比較すると大きな違いとして現れてくるものと推察される。また入射イオンエネルギー E_I が数10 eVの領域ではスパッタ粒子の持つエネルギーは主に E_I と E_b によって決定され、ガス種にはほとんど依存していない。

そこでこの節では、まずスパッタガスとしてArを用いた場合の界面イオン照射種の影響について記し、その後Krをスパッタガスとした場合の状況を記すことにする。

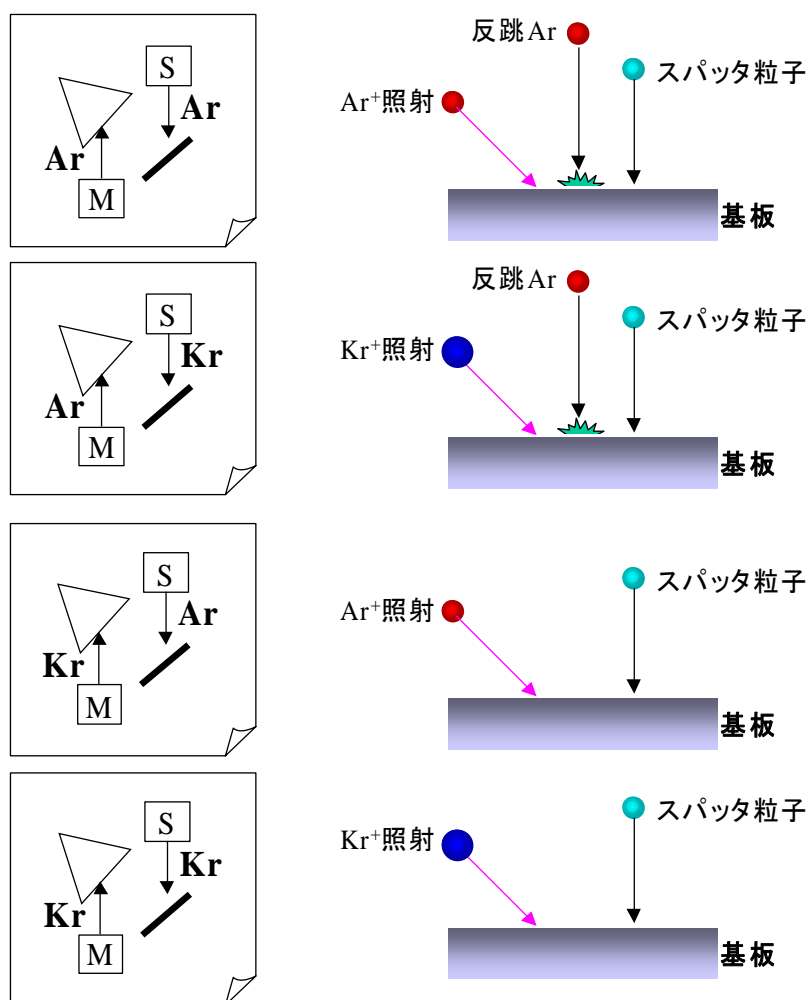


図 5-34: 基板上へ飛来する粒子の様子

5.5.1. Ar スパッタ膜における界面イオン照射種の影響

5.5.1.1. 結晶学的構造

図 5-36にArスパッタKr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を示す。 V_{sg} が 140 V以上においてNi-FeおよびCuの(111)面が成長している。比較的高い運動エネルギーを持

つKrイオンを界面に照射することにより、界面において結晶格子に完全に収まっていない原子は再スパッタされ、また基板上的アダトムの持つランダムウォーク過程におけるモビリティが向上することにより、Ni-Fe層とCu層の間のヘテロエピタキシャル効果が促進され、結晶性が向上したものと考えられる。またKrはNi, Fe, Cu原子よりも原子サイズが大きいため膜中に取り込まれにくく、結晶子成長を妨げることなく最密結晶格子を形成したと思われる。

図 5-37は各 V_{sg} におけるArスパッタKr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の低角X線回折ダイアグラムである。 V_{sg} が120 V付近において界面の状態が最もシャープになり、それ以上の加速電圧でのイオン照射で界面構造が乱れてくる。つまり、適当なエネルギーでイオン照射をすることで界面の構造を十分に調整可能であることを示唆している。ところで、ArスパッタAr界面照射の試料では図 5-22に示したように、Ni-FeおよびCuの(111)面配向が顕著のときに最も界面構造が良好であったが、Kr界面照射の試料においては界面状態が良好なときには必ずしも高い(111)配向が

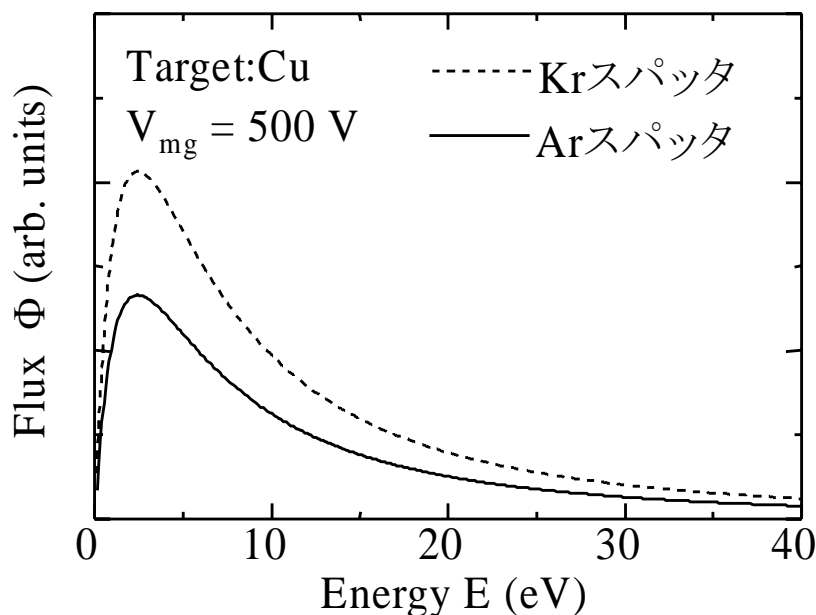


図 5-35: スパッタ粒子の持つエネルギーの分布

得られていない。またArスパッタにより作製した試料ではArもしくはKrによって界面照射をすることで、かなり界面のフラットネスを向上させることができている。Arでスパッタした場合、基板上へ入射している反跳Arによりエネルギーが堆積中の粒子に対して与えられるため、わずかなイオンアシスト効果を界面イオン照射で与えることにより容易に最密結晶格子もしくはフラットな界面を形成できるものと考えられる。

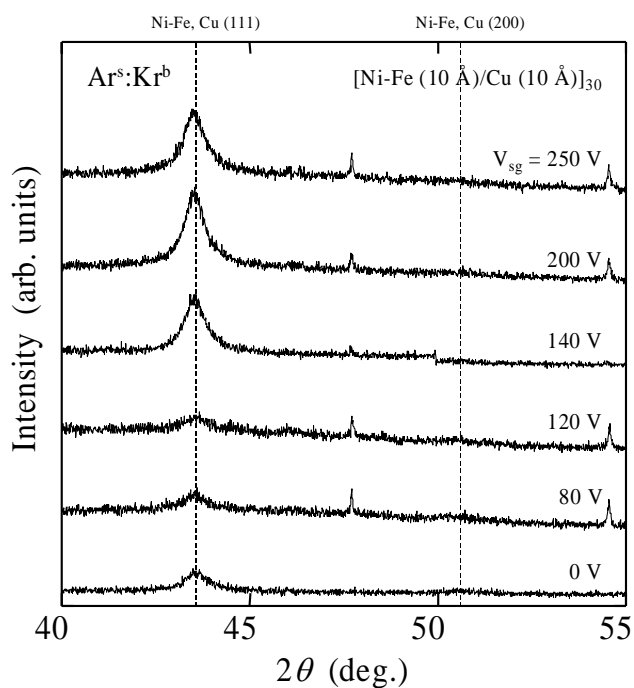


図 5-36: ArスパッタKr界面照射多層膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

5.5.1.2. 磁気抵抗特性

図 5-38にArスパッタKr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜のMR ratioの V_{sg} 依存性を示す。若干の上下動はあるものの、全体的には V_{sg} の増加と共にMR ratioは減少していき、ちょうど図 5-24に示したArスパッタAr界面照射した試料と同様な傾向を持っている。根本的にArでスパッタした試料においては、界面へのイオン照射によって大きく磁気抵抗特性が変化する様子を見せていない。逆にいうと5.5.1.1節でも述べたが、Arスパッタにより作製した試料では界面イオン照射により、界面構造が非常にシャープかつフラットな膜を得やすいが、高い磁気抵抗変化率を得るためにはある程度の界面のゆらぎが必要であるものと推察できる。また反跳Arによる膜面への衝撃によって、イオン照射の効果がマスキングされている可能性もある。

図 5-39は、ArスパッタKr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の飽和抵抗率 ρ_s の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 V_{sg} の増加と共に ρ_s は徐々に上昇する様子がわかる。Kr照射によってKr自身が膜面に取り込まれることは考えにくいため、界面付近の原子の配列状態の悪化が主な原因と考えている。また図 5-40はArスパッタKr界面照射により作製した試料の抵抗率変化分 $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。全体的にみても大きな特異的な変化は見せておらず、全 V_{sg} にわたってほぼ2.5 ~ 3.5 $\mu\Omega\text{-cm}$ の範囲に収まっている。Arスパッタ膜においては、 $\Delta\rho$ の大きさは界面イオン照射によってほとんど変化しておらず、界面での伝導電子の鏡面散乱による寄与が少ないものと思われる。

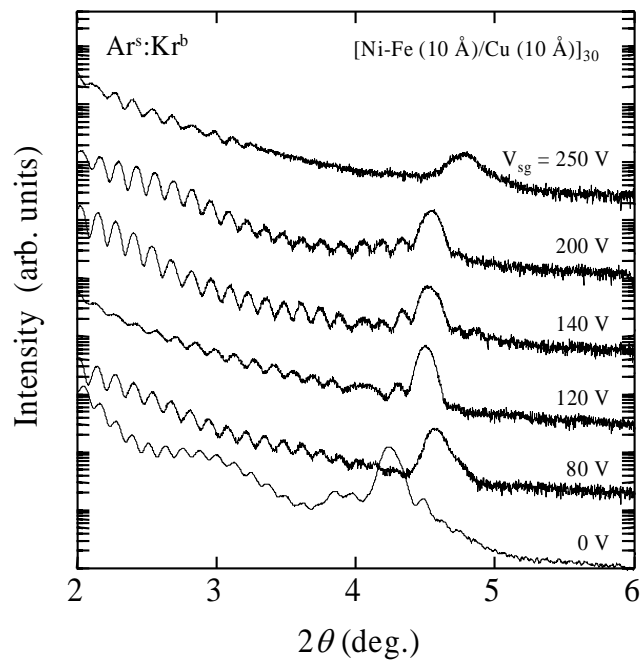


図 5-37: ArスパッタKr界面照射多層膜の各V_{sg}における低角X線回折ダイアグラム

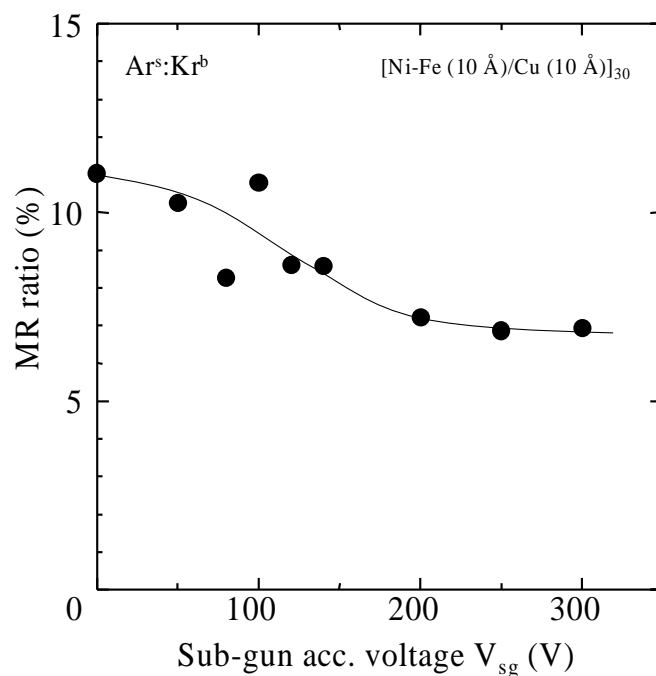


図 5-38: ArスパッタKr界面照射多層膜のMR ratioのV_{sg}依存性

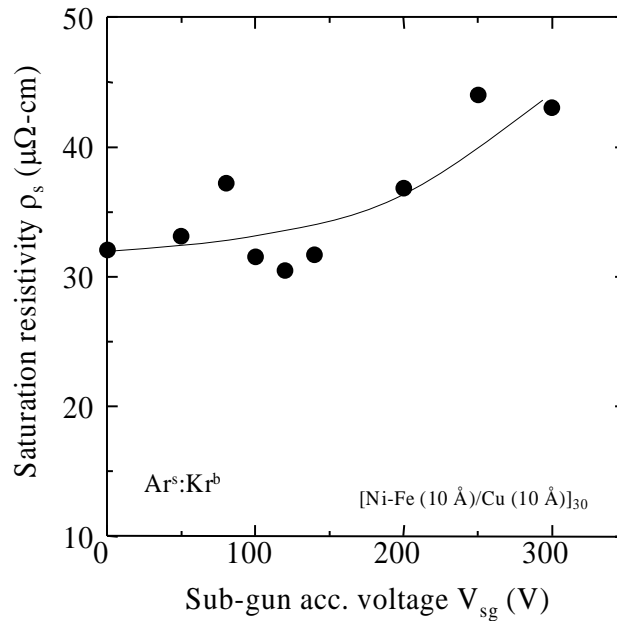


図 5-39: ArスパッタKr界面照射多層膜の ρ_s の V_{sg} 依存性

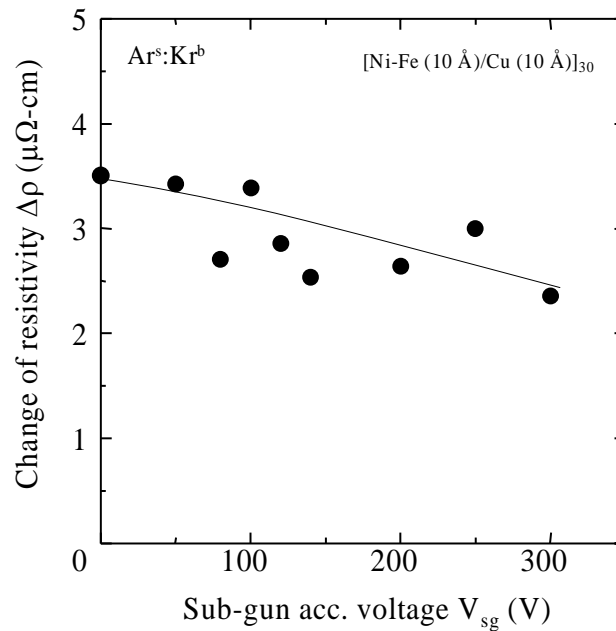


図 5-40: ArスパッタKr界面照射多層膜の $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性

5.5.1.3. 磁気的特性

図 5-41にArスパッタKr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の飽和磁化 $4\pi M_s$ の V_{sg} 依存性を示す。この $4\pi M_s$ の値は強磁性層厚ではなく全膜厚で規格化しているため、強磁性層の飽和磁化としては小さくなっている。イオン照射を行なわなかった試料においては約 6.3 kG程度の飽和磁化を持っている。しかしKrによるイオン照射を行なうと、 V_{sg} が 80 ~ 100 Vと低い領域では、5.5 kG程度にまで V_{sg} が減少している。この領域では図 5-36に示したようにNi-FeおよびCuの(111)回折ピーク強度が下がっており、Krイオン照射によるスパッタ粒子へのエネルギーの受けわたしが有効に働いていないものと考えられる。Krイオン自体が大きいためArに比べて各Krがより広い範囲に影響を及ぼし、局所的にはスパッタ粒子に対するエネルギー密度が下がってしまうことによるが原因としてあげられる。また V_{sg} が 120 ~ 160 Vの試料において $4\pi M_s$ は再度上昇しており、ちょうどNi-FeおよびCuの(111)配向が高い状態に対応しており、すなわちこれは原子が最密充填されておりNi, Feといった強磁性金属の単位体積あたりの密度が向上したためである。さらに V_{sg} が上昇した場合はまた $4\pi M_s$ は減少に転じており、多層膜の結晶性の悪化および界面での激しい相互拡散が原因であると考えられる。

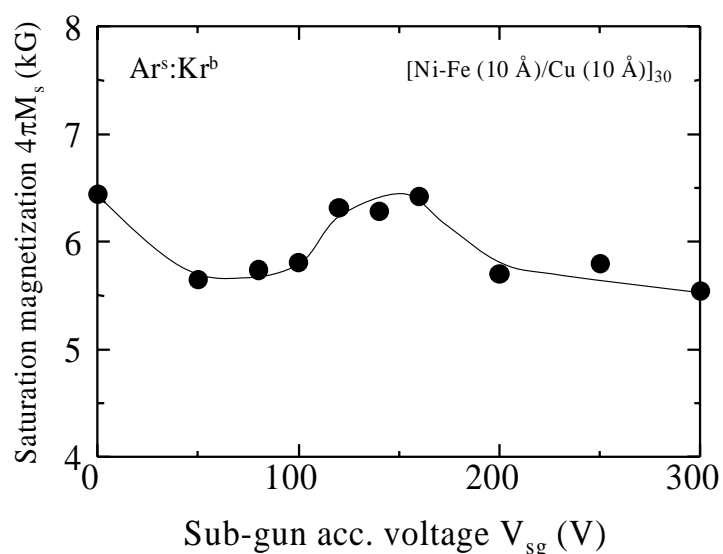


図 5-41: ArスパッタKr界面照射多層膜の $4\pi M_s$ の V_{sg} 依存性

5.5.2. Kr スパッタ膜における界面イオン照射種の影響

5.5.2.1. 結晶学的構造

図 5-42はKrスパッタAr界面照射により作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を示す。48°および 54.5°付近の弱い回折ピークはSi基板によるものであり、それぞれ(220)および(311)面に対応するピークである。最大の最密結晶格子のNi-FeおよびCuの(111)回折ピークが V_{sg} が 140 Vの場合に得られている。これは適当なエネルギーのイオン照射によって、堆積中の原子が(111)面成長するように整列したためと考えられる。また図 5-43は同じKrスパッタAr界面照射により作製した試料の低角XRDダイアグラムである。 V_{sg} が 140 Vの時には最もシャープかつクリアな界面が形成されている様子を示している。

これに対して界面照射種をKrにし、Krスパッタにより作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を図 5-44に示す。 V_{sg} が 0 Vの試料では図 5-42の条件と異なったダイアグラムとなっているが、これはKrスパッタAr界面照射の試料ではチャンバー内でArとKrが分圧 50 %ずつ存在

しているため雰囲気異なることによる。 V_{sg} が100 V以下の場合には特に明確な回折ピークは見られず、全体的に微結晶状態となっている。また V_{sg} が比較的高い領域である160 V以上、特に200 Vの時にNi-FeおよびCuの(111)配向が顕著となっている様子を示している。Krイオンによる照射は、Arよりも2倍も大きな質量を持つため、Kr照射をした試料では結晶性が非常に大きく影響され、アモルファスに近い状態になってしまうものと思われる。

図 5-45はKrスパッタKr界面照射により作製した試料の低角XRDダイアグラムである。Kr界面照射を行なった試料では、Ar界面照射した試料よりも界面のゆらぎが大きいことを示しており、回折ピーク強度も全体的に小さくなっている。図 5-44では V_{sg} が200 V以上で高いNi-FeおよびCuの(111)配向度を示しているが、多層構造はかなり乱されているものと考えられる。

図 5-46はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった試料の表面SEM写真をArスパッタAr界面試料を行なった試料と比較したものである。左側の写真はそれぞれNi-FeおよびCuの結晶性が良い条件もしくは界面構造が最も良好な試料であり、右側は V_{sg} が250 Vという高いエネルギーで界面照射を行なった試料である。まず左側の写真に示したArスパッタした試料では表面も非常にスムーズであり、また構造的な欠陥があるようには見えない。KrスパッタAr界面照射の試料でも表面状態としてはそれほど大きく乱れた様子は見受けられない。しかしKrスパッタAr界面照射の試料では若干表面が荒れている様子を示しているが、これは界面のゆらぎに影響されているものと思われる。一方、右側の写真はすべての試料において膜表面で荒れており、高いエネルギーでイオン照射されているため、膜構造に欠陥が生じているものと思われる。

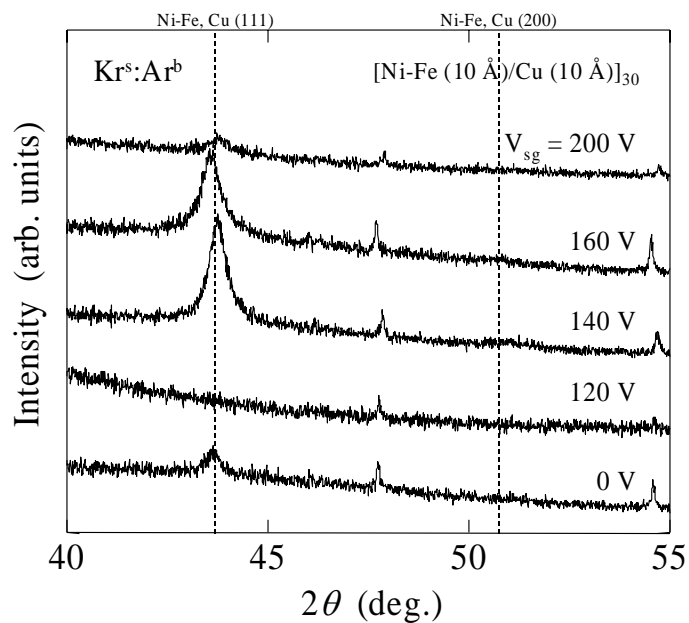


図 5-42: KrスパッタAr界面照射多層膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

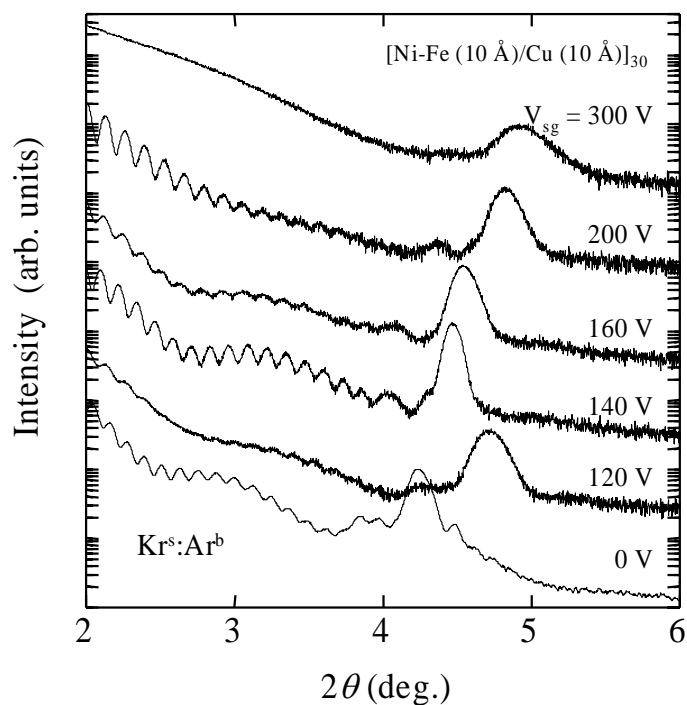


図 5-43: KrスパッタAr界面照射多層膜の各 V_{sg} における低角X線回折ダイアグラム

5.5.2.2. 磁気抵抗特性

図 5-47はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性を示したグラフである。このグラフをみるとKrスパッタにより作製した試料では、5.5.1.2節のArスパッタにより作製した試料の場合と傾向に大きな違いを生じている。KrスパッタAr界面照射の試料では、 V_{sg} が140 Vの時にMR ratioが極大値8 %を取り、それ以外の測定点では4 %程度であった。他方、KrスパッタKr界面照射の試料では、 V_{sg} が100 Vの時に最も大きなMR ratioである17.8 %をとった後、急激に V_{sg} の増加と共に減少し、5 %以下まで劣化してしまう特性を示している。このように非常に優れた磁気抵抗変化を示したことは、次に示す図 5-48の飽和抵抗率 ρ_s と相互に関係している。なお本研究で用いたデュアルイオンビームスパッタ装置では、装置上の問題のためイオン源の安定な放電ができず、 V_{sg} が80 V以下で界面照射した試料を作製できなかった。

図 5-48はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における飽和抵抗率 ρ_s の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 ρ_s が最小となるのはそれぞれAr界面照射した試料では V_{sg} が140 Vの時であり26.2 $\mu\Omega\text{-cm}$ 、Kr界面照射した試料では V_{sg} が100 Vの場合であり20.3 $\mu\Omega\text{-cm}$ であった。これらの事実より、比較的原子の配列状態・結晶性がよく界面構造が整っていれば、多層膜自体の抵抗率を下げるができることがわかる。図 5-49にNi, Fe, Cu, Ar, Krの各原子の原子半径を示した。電子構造的には、例えばCuは{Ar}: $3d^{10}4s^1$ といった構造を持ち、Arと親和性が高い。またNi-FeやCuがf.c.c.結晶格子を形成している場合、Arは原子半径もNi, Fe原子と近くその格子中に入りながら膜成長することができ、そのため膜中への取り込みという現象が顕著に現れてくる。Krをスパッタガスとして作製した試料では、反跳粒子による衝撃がないため堆積した膜の原子は微結晶状態となり、比較的すきまのある格子を組みやすい傾向をもつ。そのため多少の原子の大きさの差も吸収し、Arの膜中への取り込みが容易に発生する。

Krによる界面照射を行なった試料では全体的に低い抵抗率を持っているが、これ

は大きな原子半径を持つKrは容易にNi-FeやCuによるf.c.c.結晶格子中に取り込まれることがないために、電気伝導に関して不純物的な効果がKr界面照射の場合には働かないためと考えられる。他方Ar界面照射した試料では、 V_{sg} が200 V付近では膜の結晶性および界面の平坦性が悪化すると共に、 ρ_s が急激に上昇する様子を示している。これはArが膜中に取り込まれやすく、そのため膜の構造や電気的特性を大きく変えてしまうものと思われる。

図 5-50はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における抵抗率変化分 $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。Ar界面照射およびKr界面照射の双方の試料とも $\Delta\rho$ の極大値があり、ちょうどMR ratioが高くなる V_{sg} に一致している。とくにKr界面照射を行なった試料では比較的 $\Delta\rho$ の値も高く、このことから図 5-45の低角X線回折ダイアグラムに現れたNi-Fe/Cu界面のゆらぎがある程度 $\Delta\rho$ の大きさを決める因子であるものと思われる。 V_{sg} が高くなるとゆらぎによるGMRのエンハンスメント効果より、界面での相互拡散が激しくなりGMRに寄与する伝導電子の散乱が小さくなるために、 $\Delta\rho$ はかなり小さくなると推察される。

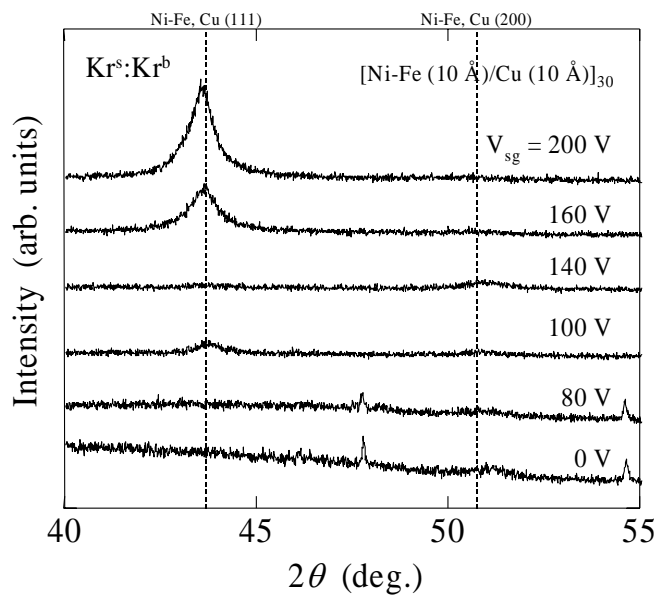


図 5-44: KrスパッタKr界面照射多層膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

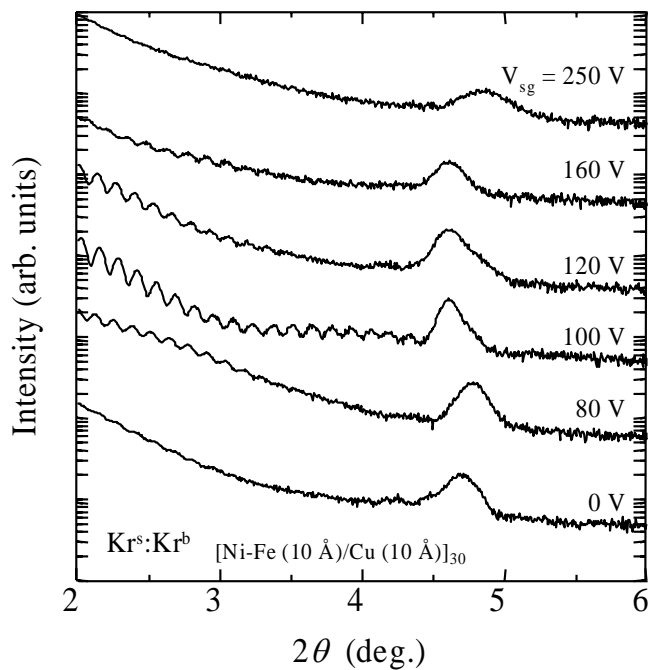


図 5-45: KrスパッタKr界面照射多層膜の各 V_{sg} における低角X線回折ダイアグラム

5.5.2.3. 機械的特性

図 5-51はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における残留応力 σ_r の V_{sg} 依存性を示したグラフである。Ar界面照射膜では V_{sg} が 140 V, Kr界面照射膜では V_{sg} が 100 V付近でほぼ残留応力が 0 になっている。ちょうどこのあたりのエネルギーで界面照射を行なった試料の場合、5.5.2.2節で述べたとおり磁気抵抗特性も比較的良好であった。 σ_r は、主にNi-Fe/Cu界面の原子の配列状態によって決定されるようであり、イオン照射のエネルギーに依存することになる。そのうえ図 5-47, 図 5-48に示したようなMR ratioや ρ_s といった磁気抵抗特性は、 σ_r の低減によるところが非常に大きく、特に V_{sg} が 100 VのエネルギーでKr界面照射を行なった試料において界面付近のゆらぎが σ_r の低減に効果的に働いているようである。おそらく界面付近での原子の特定の割合でのゆらぎ・界面混合により応力が緩和できるものと思われる。またどちらの試料においても V_{sg} が上昇するにつれて σ_r は徐々に圧縮方向になるが、これはピーニング効果によるものと考えることができる。特にAr界面照射の場合Ar自身が格子間に原子半径が近いいため入りやすくピーニング効果が強く働くため、全体的に圧縮応力を示すことになる。逆にKrは、低いエネルギーの場合では格子間に入りにくく格子間に比較的余裕があるため、引っ張り応力を膜中に導入している。

工学的応用のためにさらに良好な磁気抵抗特性を得るためには、 ρ_s と結晶子サイズの関係などについても詳しく調べる必要があるものと考えられる。また界面への適当なエネルギーおよびその総量・場所・ガス種などを制御したイオン照射は、Ni-Fe/Cu多層膜における周期構造や結晶性を制御するのに非常に効果的であり、良好な巨大磁気抵抗特性を発現させるために有効な手段であるといえる。

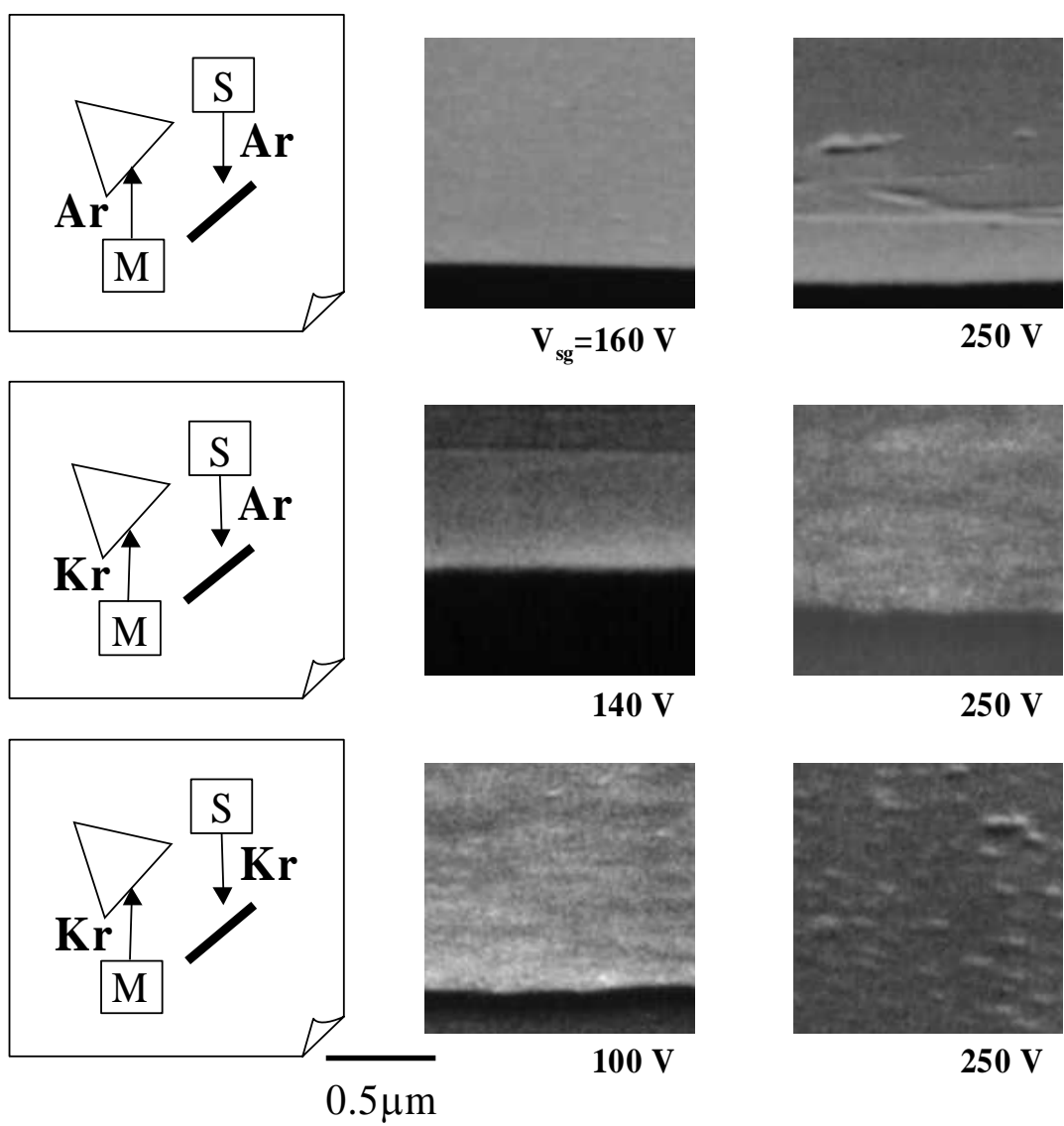


図 5-46: Kr スパッタ Ar/Kr 界面照射を行なった試料の表面 SEM 写真

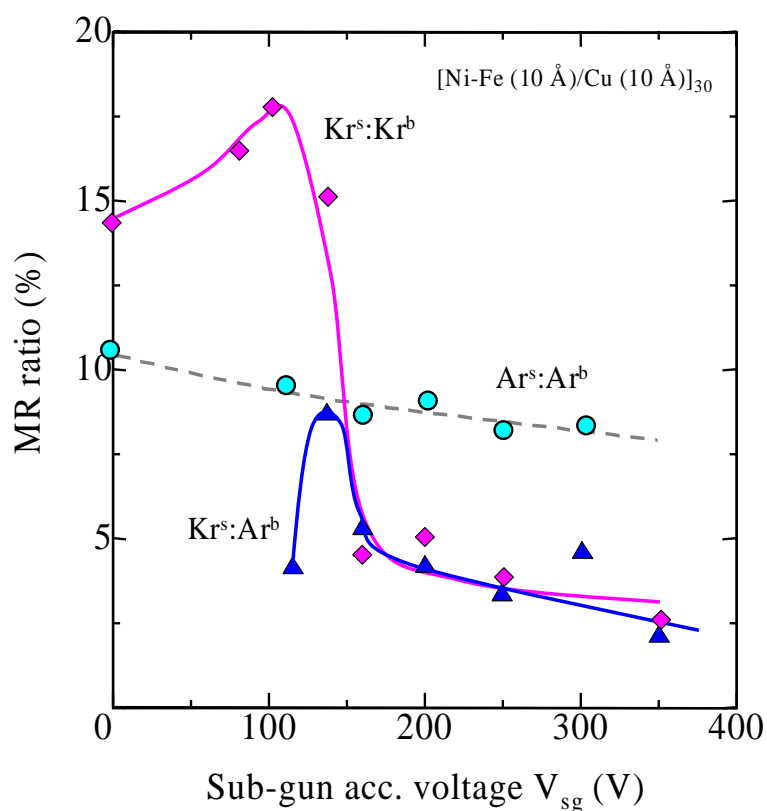


図 5-47: KrスパッタAr/Kr界面照射多層膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性

5.5.3. 界面変調による構造の変化

ここでは図 5-42, 図 5-44のXRDダイアグラムより、界面変調による構造の変化について考察する。スパッタガス種に関らず、Arによって界面照射を行なった試料では V_{sg} が 100~160 V付近で最密結晶格子を形成している。これは界面イオン照射によって各層の初期堆積層に相当する部分に適度なエネルギーが与えられるために最密結晶格子を形成し、その上に堆積した原子も初期層の影響を受けながら成長するためNi-FeおよびCuの高い(111)配向膜が得られたものと理解できる。

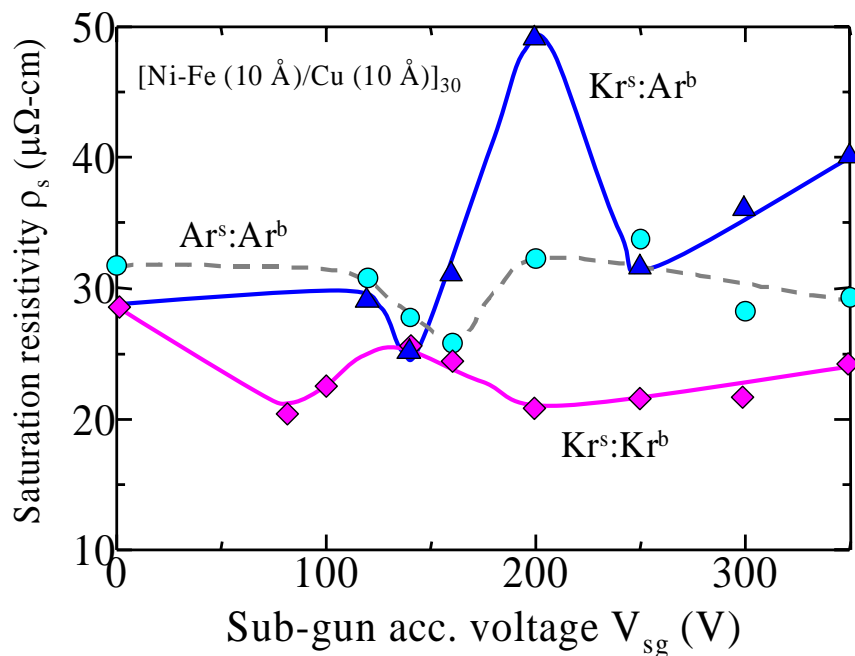


図 5-48: KrスパッタAr/Kr界面照射多層膜における ρ_s の V_{sg} 依存性

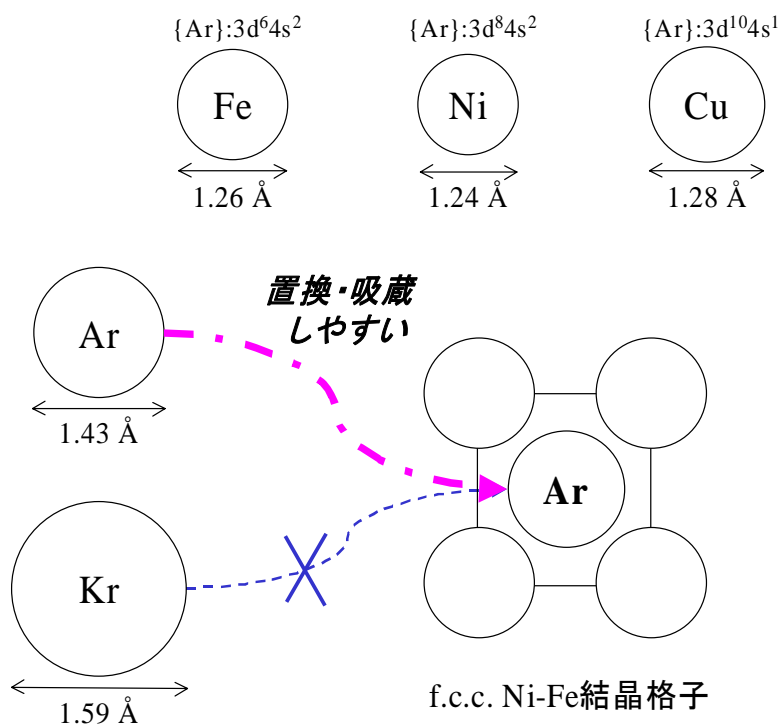


図 5-49: 各原子の原子半径の比較

一方Krによって界面照射を行なった試料では、100~160 V程度の V_{sg} で照射した時は界面構造が最も良好となるが、逆に最密結晶格子は形成できていない。逆に最密結晶格子を得るためには、200 V程度の更に高い V_{sg} が必要である。界面照射ではイオンが斜め方向から膜に対して入射していることもあり、特にKrは大きく重たい原子のため入射エネルギーが広範囲に分散されいわばロスを生じる。したがって、局所領域でのエネルギーはAr界面照射の場合よりも低くなり、高い V_{sg} を必要とするものと考えられる。この場合界面における相互拡散が激しく起こっており、低角X線回折ダイアグラムに現れているように周期的構造は著しく乱された状態となる。しかも高いNi-FeおよびCuの(111)配向膜が得られた状態であっても、XRDダイアグラムでの回折ピークは幅が広く結晶子に乱れが生じており、磁気抵抗特性も周期構造の悪化に伴って劣化することになる。

また界面状態について低角X線回折ダイアグラムより類推すると、Arスパッタ膜では非常にシャープな界面を形成しているのに対して、Krスパッタ膜では界面に揺らぎを生じている。これは反跳Arによって堆積中の原子のモビリティが向上したものであるが、同時にイオン照射による影響をマスキングすることになり、Krスパッタ膜においてみられるあるエネルギーでの界面照射によって磁気抵抗変化率が極大値を取る現象が見られない。さらに図 5-52に模式的に示したように、Arスパッタ膜では根本的にArの取り込みによる不純物的な効果による飽和抵抗率 ρ_s の増大が見られる。一方Krスパッタ/Kr界面照射膜では、界面のゆらぎによっていわば散乱中心が増加した影響によって $\Delta\rho$ が増大し、かつKrの取り込みがないために ρ_s は低減できたことが、高い磁気抵抗変化率を示した原因であるといえる。

以上のように、この章では主に界面変調を用いた巨大磁気抵抗効果多層膜の作製について述べてきた。ラザフォード後方散乱による Ar などの取り込み量の測定や、界面構造のより詳しい検証によって、さらに界面におけるスピン依存散乱現象の解明が進むものと期待している。

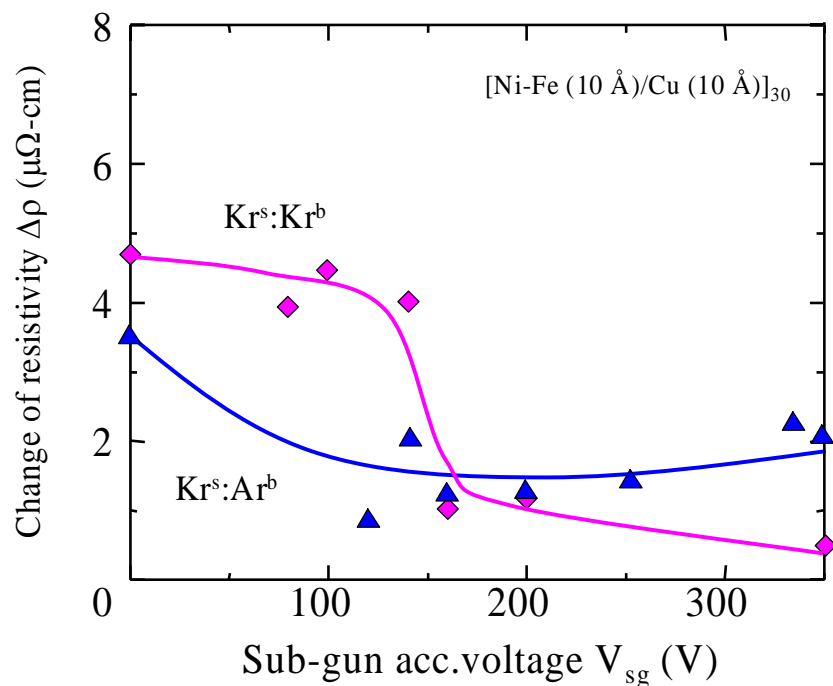


図 5-50: KrスパッタAr/Kr界面照射多層膜における $\Delta\rho$ の V_{sg} 依存性

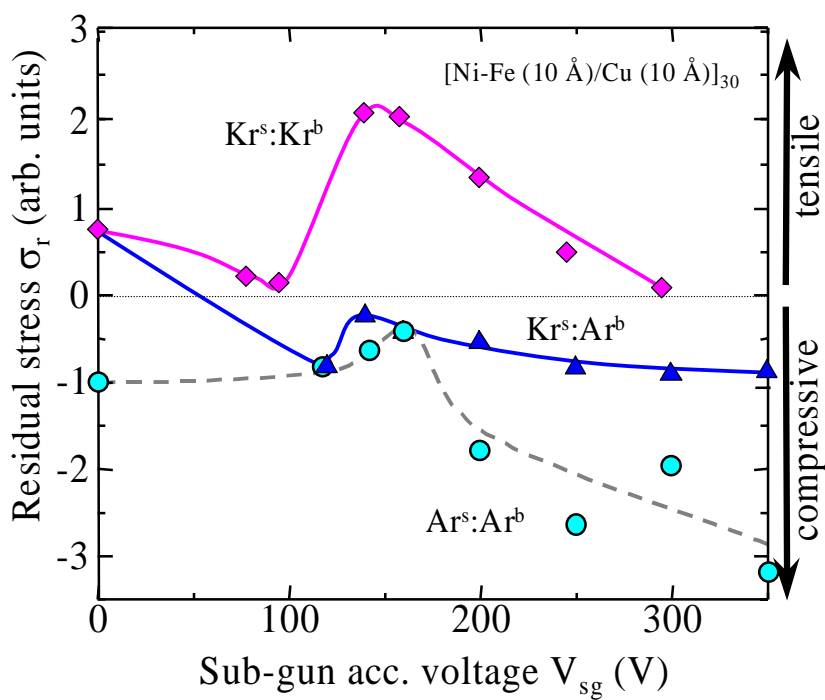


図 5-51: KrスパッタAr/Kr界面照射多層膜における σ_r の V_{sg} 依存性

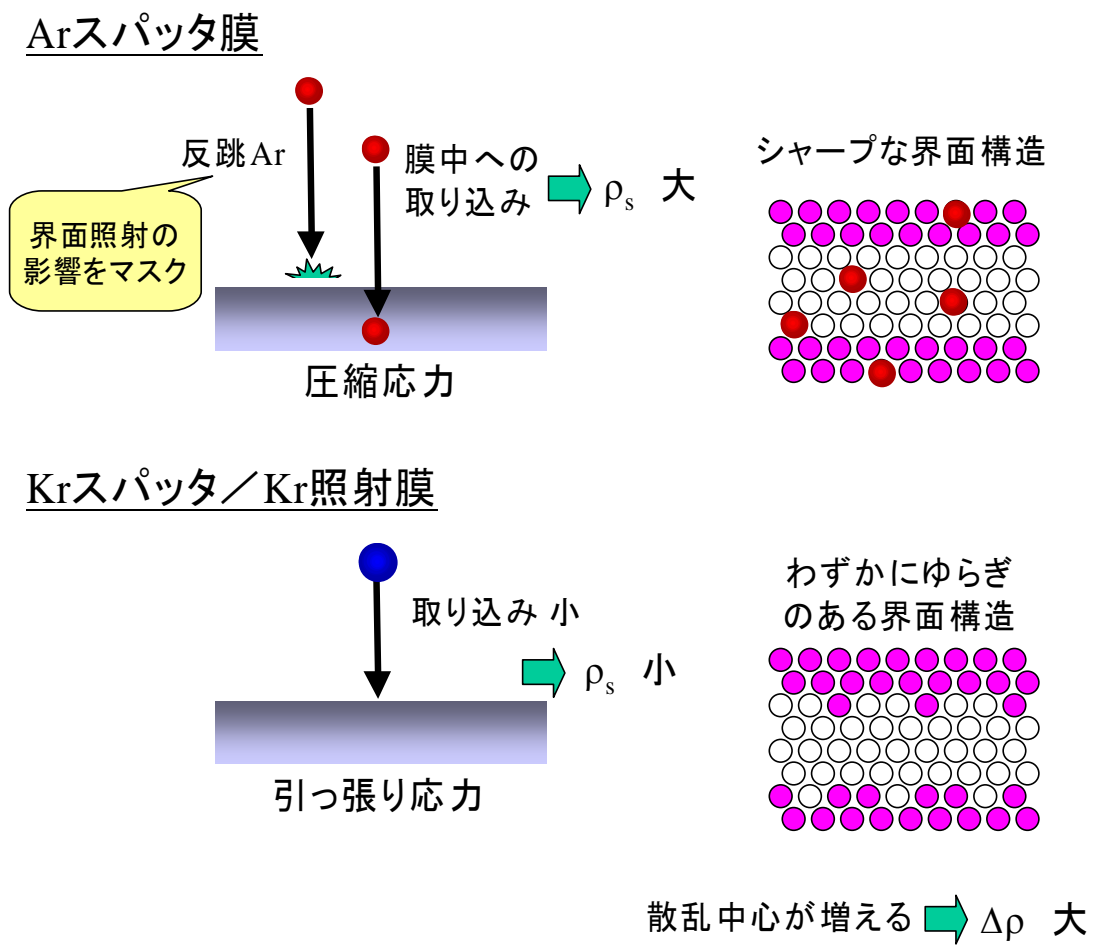


図 5-52: 各界面変調の条件における膜堆積の模式図

5.6. まとめ

堆積中の $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]_{30}$ 多層膜の結晶構造の制御を行なうために、スパッタガスの変更やイオン照射を全層もしくは界面に行ない、磁気抵抗特性の変化を調べた。以下に得られた結果をまとめて記す。

- (1) 質量の大きな Kr をスパッタガスとして採用することにより、反跳粒子による膜面への衝撃および取り込みが抑えられるために抵抗変化率を増大することができる。
- (2) 全体イオン照射により結晶構造を制御でき、Ni-Fe および Cu の(100)配向が優勢である場合には(111)配向膜よりも磁気抵抗特性が高めである事を確認した。しかし、全体イオン照射では膜中への Ar の取り込みが多すぎるために、飽和抵抗率が約 2 倍に増加し磁気抵抗特性は悪化する。
- (3) 界面へのイオン照射はわずか数原子層のみに行なった場合でも、膜堆積の初期層であるため全層にわたって結晶構造を十分に制御できる。また結晶構造の変化に伴って強磁性層の磁化の振る舞いや電子の伝導特性が変化するため、磁気抵抗変化率や磁界感度が大きく影響を受ける。
- (4) KrスパッタKr界面照射を行なった試料では V_{sg} が 100 Vのときに、残留応力が小さくなりかつ最大の磁気抵抗変化率である 17.8 %が得られた。Kr界面照射によって界面では若干ゆらぎが発生するが、このときスピン依存散乱において界面散乱の寄与が増大したものと考えられる。

5.7. 参考文献

- ¹ 中川茂樹: 東京工業大学博士論文, 193 (1993)
- ² Y. Miyamoto *et al.*: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, S1, 409 (1994)
- ³ R. Nakatani *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1417 (1992)
- ⁴ 後藤章二 他: 日本応用磁気学会誌, **18**, 345 (1994)
- ⁵ R. Nakatani *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 133 (1994)
- ⁶ Y. Miyamoto *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 4103 (1995)
- ⁷ 宮本泰敬 他: 信学技報, MR95-30 (1995)
- ⁸ B. Dieny: *Europhys. Lett.*, **17**, 261 (1992)
- ⁹ Y. Miyamoto *et al.*: *Proc. of 7th Joint MMM-Intermag Conference*, CP-13 (1998)
[*IEEE Trans. Magn.*, (to be published in 1998.)]
- ¹⁰ 宮本泰敬 他: 信学技報, MR93-74 (1994)
- ¹¹ 麻蒔立男: 「薄膜作製の基礎 第3版」, 208 (日刊工業新聞社, 1996)
- ¹² M. W. Thompson: *Philos. Mag.*, **18**, pp. 377-414 (1968)

第6章 FeMn 反強磁性層の最適化

6.1. はじめに

1988年の巨大磁気抵抗効果の発見以来、スピン依存散乱現象は物性の研究が盛んに進められてきている。また1997年11月には、IBMおよび東芝からスピバルブを再生ヘッドに使うことにより、記録密度を約3 Gbit/inch²まで高めたハードディスクが発表された。このことはスピン依存散乱が単なる研究上の興味より一歩進んだ段階に入ったことを意味する。スピバルブに関する研究は現在もなお世界中で続けられており、熾烈な競争が行われている。特に再生ヘッドとして必要な材料の特性のみならず、記録・再生ヘッドの作製工程やサーボなど広範囲に渡っている。

このスピバルブの動作を決定づける条件が幾つかあげられる。例えば、反強磁性層による強磁性ピン層へ印加される交換バイアス磁界が安定であること・磁界に対する反応が優れていること・センス電流による温度上昇に対して安定であること・磁区制御が安定に行なえることなどである。よりよい動作をできるスピバルブを開発するためには、これら全ての条件に積極的に対応する必要がある。

特にこれら必要条件のうち、スピバルブ用反強磁性層の交換バイアス磁界に本研究では着目した。現在、反強磁性体材料として様々な材料が開発・検討されており、本章ではそれぞれの材料の特徴を比較し解説を記述した。また反強磁性層として用いることのできるFeMn薄膜を作製するために、配向制御層やデュアルイオンビームス

パッタ法による界面変調で対応できることを確認しており、これについても本章の中で述べることにする。

6.2. スピンバルブにおける反強磁性層

スピンバルブについては第 2 章で既に解説しているため、ここではその構造については簡単に書くに留める。スピンバルブは磁化が自由に動ける強磁性フリー層と固定されている強磁性ピン層およびその間の非磁性層からなる多層構造を持っており、ピン層は反強磁性層からの交換結合により磁化のピン止めが行われ、一方向異方性が交換バイアス磁界という形で見られる¹。何らかの原因により交換結合が弱くなりピン層の磁化のピン止めが外れると、再生ヘッドの動作上大きな問題となる。そのため反強磁性層はスピンバルブ膜において重要な役割を担っているといえる。しかしながら全ての条件を満足する反強磁性膜が得られておらず、一方向異方性出現のメカニズムも十分に解明されていないのが現状である。

そこでこの節では、スピンバルブ用の反強磁性層として必要な特性・条件や現在既に研究や開発で用いられている主な材料についてまとめた。さらに本研究で採用している FeMn についてもその特徴および問題点を述べることにする。

6.2.1. スピンバルブ用反強磁性膜に要求される条件

理想的なスピンバルブ用の反強磁性層の条件については、以下のようにあげることができる。

1. 強磁性層との交換結合によるピン止め磁界が大きいこと。

ピン層の磁化の向きが、記録媒体からの漏れ磁束・記録ヘッドからの磁界・磁区制御のための縦方向バイアス磁界などの外乱に対して安定でなければならない。

2. 交換結合のブロッキング温度が高いこと。

デバイス動作をさせた場合、センス電流によって約 100°C 程度のジュール熱が発生するため、これに対して安定であり、かつブロッキング温度の場所による分布を少なくする必要がある。

3. ヘッド製造プロセスの高温(max 250°C)で不可逆的な劣化のないこと。

反強磁性層そのものの結晶構造や組織が熱で変化したり、反強磁性層と強磁性層の界面での相互拡散や反応の進行による熱劣化がなるべくおきにくい組成系の選択が必要である。

4. 高温長時間のアニールを必要としないこと。

反強磁性を得るためのアニールによって、スピバルブの界面などを劣化させるほどの高温長時間アニールプロセスが必要でないこと。

5. 耐蝕性が良好であること。

作製プロセスである程度カバーできるが、最低限実際にデバイスとして使用される環境での耐蝕性は必要である。

6. 電気抵抗がある程度高く、反強磁性層へのセンス電流の分流が少ないこと。

スピバルブ素子を流れるセンス電流のうち、GMR に寄与するのは Cu 層や強磁性層およびそれらの界面を流れる伝導電子であり、反強磁性層内部を流れる電流は GMR に寄与しないため、反強磁性層の比抵抗は高い方が望ましい。

7. 層厚が薄くても十分な交換結合が得られること。

反強磁性層はなるべく薄い方が、GMR のシャント効果を抑えることができる。また将来の高密度記録に対応できる素子サイズを考慮すると薄い方が望ましい。

8. スピバルブの中で反強磁性層を置く位置を選ばないこと。

反強磁性層の結晶成長や強磁性層との界面での結晶の整合性などの関係から、強磁性層と反強磁性層の配置を考えなければならない材料もある。デュアルスピバルブ²を作製するには、配置位置をスピバルブ構造のどこに置いても反強磁性を示す必要がある。

6.2.2. 主な反強磁性材料

反強磁性材料は、これまでAMRヘッドの磁区制御用として以前から多くの研究がなされ、数 10 nmの膜厚のNi-Feに対して交換結合磁界やブロッキング温度が報告されている。これまでに報告されている主な反強磁性材料を表 6-1に示す³。なお交換結合磁界は 4 nm厚のNi-Fe膜で規格化している。

Mn系反強磁性膜は、MnにCr, Ni, Feなどの 3d遷移金属を添加したものと、Pt, Pdなどの貴金属を添加したもの、あるいは両者を複合添加したものなどがあげられる。FeMn/Ni-Feの交換結合に関する研究は最も多く^{4, 5, 6}、スピバルブの反強磁性層としても早くから用いられている。これは熱処理なしで一方向異方性が得られ、5 nm程度の膜厚で大きな交換結合磁界を示し、ピン層の保磁力の増大も見られないからである。しかし耐蝕性が悪く、ブロッキング温度も 150°Cと低いのが欠点である。またFeMnはf.c.c.構造かつ γ 相ができなければ反強磁性にはならないために、構造制御が必要となる。FeMnは通常スピバルブ素子の上部に設置される。Ni-Mn⁷, PtMn⁸, PdPtMn⁹はCuAu-Iタイプの結晶構造を持つ反強磁性規則合金でバルク合金のネール点はそれぞれ約 800, 700, 540°Cである¹⁰。これらは規則化するために熱処理が必要である。IrMn¹¹, RhMn¹²はFeMnと同様なf.c.c.構造を持つ反強磁性不規則合金であり、熱処理なしで一方向異方性を強磁性層へ付与できる。特にIrMnでは強磁性層がNi-FeよりもCoFeの方が大きな交換バイアス磁界を得ることができる。またブロッキング温度もFeMnよりも高く 250°C程度である。耐蝕性も良好で、近年ではよくスピバルブに用いられている¹³。

Cr系反強磁性膜としてはCrAl¹⁴があげられ、b.c.c.構造を持つ反強磁性不規則合金である。高いネール温度・高電気抵抗率・高耐蝕性を示し、熱処理なしで一方向異方性が得られる。

また反強磁性体ではないが、フェリ磁性体であるアモルファスのTbCo¹⁵とNi-Feの2層膜においても大きな交換結合が報告されている。この材料では膜作製時のバイアス電圧に交換結合磁界・ピン層の保磁力・ブロッキング温度が依存する。

酸化物系の反強磁性膜には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁶、NiO¹⁷、CoO、NiO/CoO 2層膜¹⁸などがある。すべて耐蝕性に優れ、また絶縁体で比抵抗率が大きくセンス電流のシャント効果がないので高出力化が期待できる。NiOの交換バイアス磁界は 200 Oeであるが、ブロッキング温度は 200°CとFeMnよりも優れており一時期スピバルブ用反強磁性材料としてよく用いられていた¹⁹。またNiO膜の特徴として、強磁性ピン層が基板側に設置されている場合、FeMnよりもNiOを使った方が高いMR ratioを示す事があげられる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のネール温度は約 680°Cと高く、ブロッキング温度は 200 ~ 250°C程度である。一方向異方性はあまり大きくなく、また堆積した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜の特性は作製条件にもよるが再現性が比較的低い。

表 6-1: 反強磁性層として報告されている主な材料

	材料	交換結合 磁界 (Oe)	必要 膜厚 (nm)	ブロッキ ング温度 (°C)	抵抗率 ($\mu\Omega\text{-cm}$)	耐蝕性	熱処理
Mn 系	FeMn	420	>7	150	150	悪	不要
	NiMn	450 ~860	25~40	450	175	やや良	必要
	Ir ₂₀ Mn ₈₀	200	42~69	130		良	不要
	PtMn ₃	500	30	380		良	必要
	PdPtMn	280	25	300		良	必要
	RhMn	425	10			良	不要
Cr 系	PtCrMn	220	30	380	310~345	良	不要
	CrAl	48	50		1300	良	不要
希土類	Tb ₂₈ Co ₇₂	300	12	150	アモルフ アス	悪	不要
酸化物	NiO	200	50	200	絶縁体	良	不要
	CoO/NiO	150	0.6~1.2/ 50		絶縁体	良	不要
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	40~75	100	200~250	絶縁体	良	不要

6.2.3. 反強磁性 FeMn

本研究ではスピバルブ用反強磁性体として、FeMnを採用することにした。表 6-1に示したように、FeMnは導伝性がありイオンビームスパッタ法でもニュートライザを使うことなくスパッタ堆積することができるものと思われる。また熱処理不要や必要膜厚が薄いという特徴も将来の超高記録密度を考えた場合大きな長所である。一般的にMnは表 6-2に示したように複雑な結晶構造を取り、FeMnを反強磁性体として使うならば γ 構造の(111)配向した膜を堆積しなければならない。図 6-1に γ -FeMnの結晶構造とスピンの状態を示す²⁰。この図からわかるように、 γ -FeMn構造の(111)面が基板に平行に堆積するとスピンの状態が反平行に整列し、これによって強磁性ピン層へ交換バイアス磁界を印加することができる。通常FeMnを反強磁性層として利用する場合には、図 6-2に示したようにスピバルブの最上部に配置し γ -FeMn構造の(111)面配向をとりやすくさせている。しかしながらFeMnはもともと耐蝕性が悪く、できれば酸化を防ぐため大気にふれないように配置することが望ましく、AuやTaによるキャップ層(酸化防止層)の設置も常々行われている手段である。

γ 相は高温相であるためにRFスパッタ法では比較的容易に基板直上でも作製できるが、イオンビームスパッタ法で γ -FeMnを得ることが非常に困難であり、通常より安定なb.c.c.構造の α -FeMnが堆積されることが知られている。そこでイオンビームスパッタ法で γ -FeMn膜を堆積するためには、様々な工夫を取る必要が生じる。

表 6-2: Mn の各相の作製温度および結晶構造

	作製温度	結晶構造
α -Mn	~ 742°C	複雑な立方晶
β -Mn	742 ~ 1095°C	複雑な立方晶
γ -Mn	1029 ~ 1134°C	f.c.c.構造
δ -Mn	1134 ~ 1245°C	b.c.c.構造

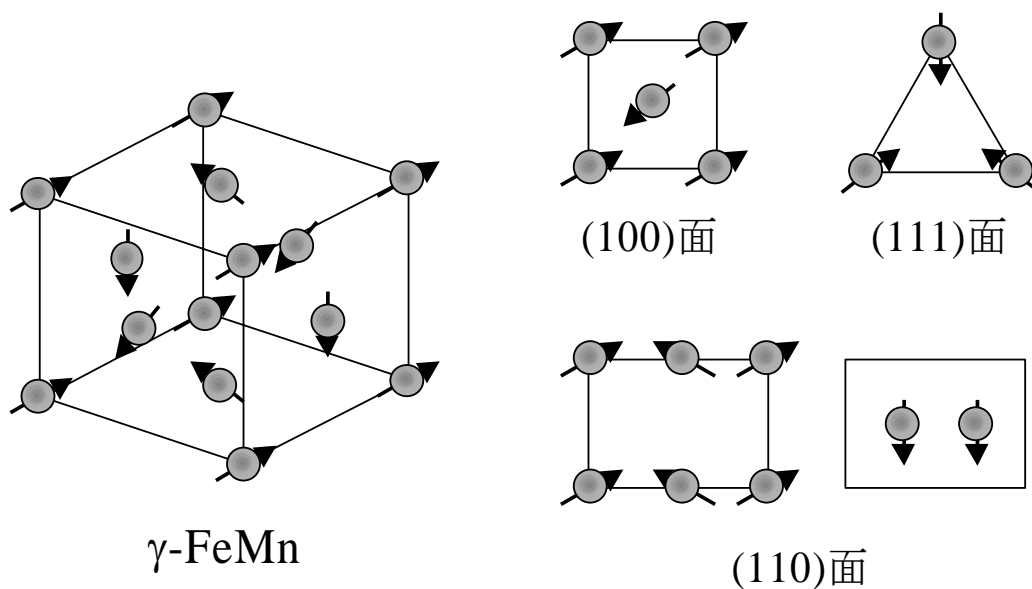


図 6-1: γ -FeMn の結晶構造とスピン状態

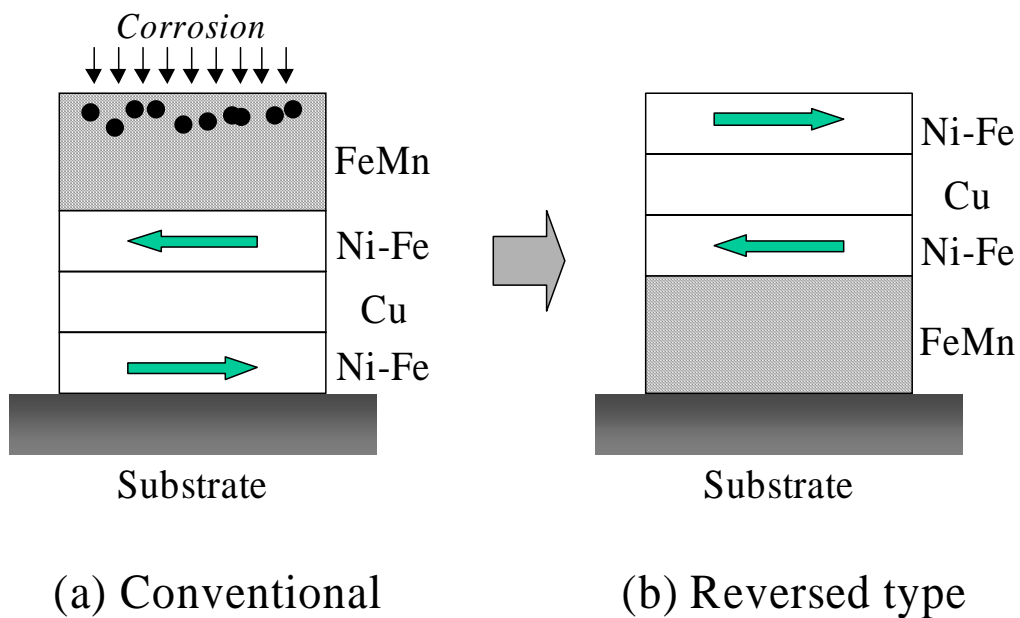


図 6-2: FeMn を用いたスピバルブの構造

6.3. 配向制御層による FeMn 層の反強磁性発現

Fe₅₀Mn₅₀薄膜は、スピバルブにおいて交換バイアス磁界を強磁性層へ印加するための反強磁性層としてしばしば用いられている。しかしながらFeMnが十分な反強磁性を示すためには、 γ -FeMn構造の(111)配向が必要である。 γ 相は高温相であるため、基板加熱や基板バイアスを用いて堆積しなければなかなか得ることが難しい。

本研究では γ -FeMn の(111)配向を増大させるために、配向制御層を採用しヘテロエピタキシャル効果を利用することが有効であるものと思われる。そこで優れた γ -FeMn の(111)配向を得るために最適な配向制御層について調べることにした。

6.3.1. 作製条件

作製したスピバルブ構造の試料の模式図を図 6-3に示す。全ての試料は、Si(100)ウェハー基板の上にデュアルイオンビームスパッタ法を用いて堆積している。作製条件によっては、FeMnに一軸異方性を導入するために、膜堆積時に膜面に平行に約 250 Oeの一定磁界を印加した。そのほかの膜堆積条件は表 6-3に示したとおりである。

表 6-3: スピバルブ構造の試料の膜堆積条件

バックグラウンドガス圧力	2×10^{-7} Torr
スパッタガス・イオン照射種	Ar
動作ガス圧力	0.2 mTorr
スパッタ用イオン源加速電圧 V_{mg}	500 V
照射用イオン源加速電圧 V_{sg}	0 ~ 350 V
基板温度	Room Temperature

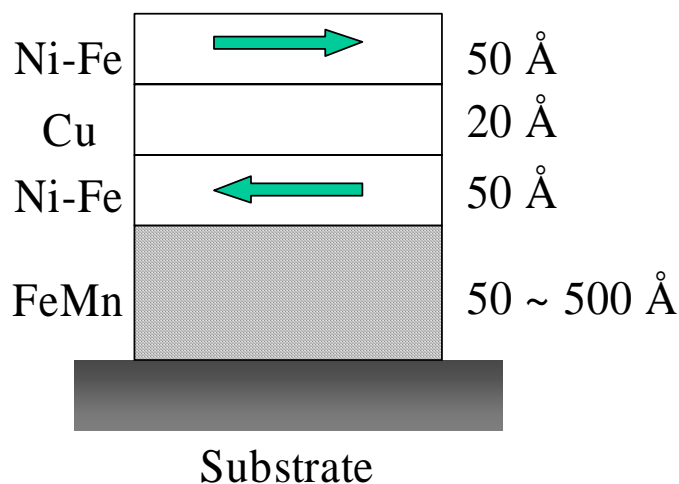


図 6-3: 作製したスピバルブ構造の模式図

6.3.2. 配向制御しにくい FeMn

図 6-4は[Ni-Fe(50 Å)/Cu(20 Å)/Ni-Fe(50 Å)/FeMn]多層膜におけるXRDダイアグラムを示したグラフである。鋭い 48° および 54.5° のピークは、それぞれSi基板によるものであり、Si(220), Si(311)に対応する。FeMn層厚がかなり薄い 50 Å の場合には γ -FeMnの(111)回折ピークが全膜厚も薄いのかかわらずはっきりと現れている。しかしFeMn層厚が厚くなり 500 Å 程度になると、急激にFeMnのピークは消失している。図 6-5に模式的に示したが、FeMnの初期成長層は比較的(111)配向をしているものと思われるが、膜の成長と共に結晶性が悪化し(111)結晶子の成長がしにくくなったものと考えられる。このように(111)配向度の低いFeMn層の場合には、ほとんど強磁性層へかかっている交換バイアス磁界 H_{ex} を確認することができなかった。またFeMn層厚が 50 Å の時には比較的高い(111)配向のFeMnが得られているものと思われるが、層厚が薄いために十分な反強磁性体となりえておらず、交換バイアス磁界も確認できなかった。一般的に金属原子は、膜堆積中にイオン照射を行なうことでエネルギーを付与されると、あるエネルギー範囲で最密結晶格子を形成しやすくなることが知られている²¹。し

かしながらFeMn薄膜においては、イオン照射効果を用いて(111)配向した膜を得ることができなかつた。Ni-Fe, Cu, FeMnはいずれもf.c.c.構造をとり、格子定数もそれぞれ3.54, 3.62, 3.67 Åと比較的近い。そこで (111)配向を持つNi-FeもしくはCuを配向制御層として採用し、図 6-6のような 2 層構造にすることにより、その上に(111)配向の γ -FeMnをヘテロエピタキシャル的に成長させることができるのではないかと考えられる。

6.3.3. Cu による FeMn 配向制御

まずCuを配向制御層とした場合について述べることにする。FeMn層の成長に関して十分に基板からの影響を切り離すために、配向制御層の層厚は50 Åとした。図 6-7に、FeMn(500 Å)/Cu(50 Å)の2層膜のXRDダイアグラムを示す。(a)はSiウェハー基板上にCu層を堆積し、その上にFeMnを堆積した構造である。また(b)は、(a)と同じ構造を取るが、Cu層堆積時にイオン照射を V_{sg} を160 Vで同時に行なっておりCu層の(111)配向度を向上させることを試みた。この V_{sg} を160 Vでのイオン照射は第4章, 第5章でもしばしば出てくるが、イオンアシスト効果により最密結晶格子を形成しやすい条件である。XRDダイアグラムではSi基板のピークのみがはっきり現れており、(a), (b)いずれの場合も明確なFeMn(111)の回折ピークは見ることができなかつた。そのためFeMn層は十分な反強磁性体となりえていないことがわかる。Cu原子はかなり転移を起こしやすく格子定数も大きく変化できるため、上に堆積した格子定数の大きくかつ層厚も厚いFeMn層によって逆エピタキシーにより影響を受け、Cu層の配向が当初の目的の(111)方向に向くことができなかったものと思われる。

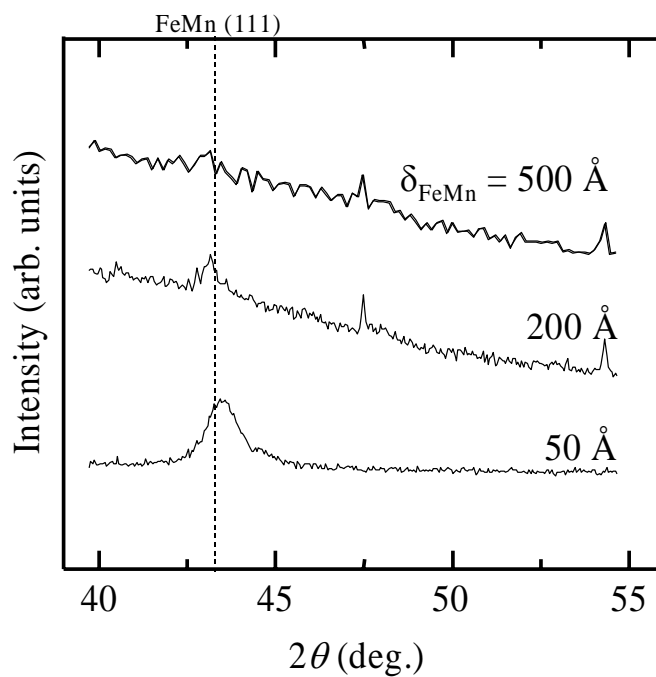


図 6-4: [Ni-Fe/Cu/Ni-Fe/FeMn]多層膜における XRD ダイアグラム

δ_{FeMn}	FeMn結晶子の様子	結晶性
50 Å		good
200 Å		↓ bad
500 Å		

図 6-5: FeMn の各層厚における結晶子の様子

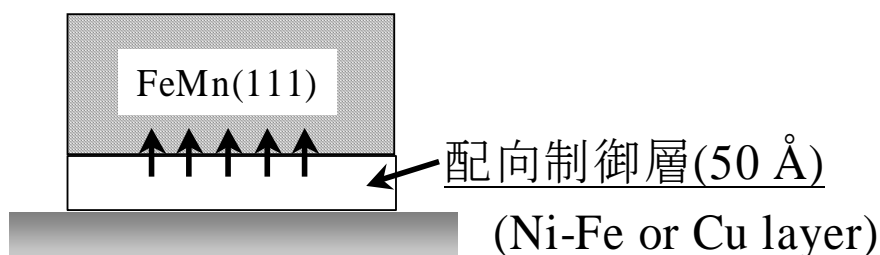


図 6-6: 配向制御層による FeMn の配向制御

6.3.4. Ni-Fe による FeMn 配向制御

他方Ni-Fe層を配向制御層として用いた場合について、FeMn(500 Å)/Ni-Fe(50 Å)の構造の2層膜について図 6-8にXRDダイアグラムを示す。Cuを配向制御層として用いた場合と同様に(c)はSiウェハース基板上にNi-Fe層を堆積し、その上にFeMnを堆積した構造である。また(d)は、(c)と同じ構造を取るが、Ni-Fe層堆積時にイオン照射を V_{sg} を 160 Vで同時に行なっている。(c)のNi-Fe層をただSi基板上に堆積するだけでもわずかながらFeMn(111)の回折ピークが観測できる。その上更にイオン照射をNi-Fe配向制御層へ行なった(d)の試料では、非常に高いFeMn(111)配向を得ることができた。これはNi-Fe層へのイオン照射が高い最密結晶構造の(111)配向を得るのに非常に有効であることを示唆している。また(111)配向したNi-Fe層はFeMn層の配向をヘテロエピタキシャル効果によって制御するのに非常に有効であり、従来のスピバルブ素子の反強磁性層の代わりにFeMn/Ni-Fe 2 層膜を使うことでさらに大きな交換バイアス磁界を得る可能性があるといえる。

6.3.5. FeMn/Ni-Fe 2 層構造反強磁性層

そこでこのFeMn/Ni-Fe 2 層膜を実際にスピバルブ素子中に組み込むことにした。従来、FeMn層は(111)配向の γ -FeMnをイオンビームスパッタ法で堆積することは難しく、

そのためスピバルブ中で強磁性層／非磁性層／強磁性層のサンドイッチ構造を堆積した後に、ヘテロエピタキシャル効果によりFeMn反強磁性層を堆積していた。しかしながらFeMnは耐蝕性が悪く、スピバルブの上部に置くと空気中の水分・酸素と反応しやすいためスピバルブ素子の動作を劣化させることになる。FeMn/Ni-Fe 2層膜構造を採用することで十分な反強磁性を示すことができるならば、Si基板上にこの2層膜を堆積しその上にサンドイッチ構造を置くことにより、耐蝕性の問題も大きく改善することができるものと思われる。さらに、高いMR ratioや磁界感度が得られるとされるSymmetric Spin Valveの構造²²にするためには反強磁性層を基板面側にも配置する技術が必要となる。

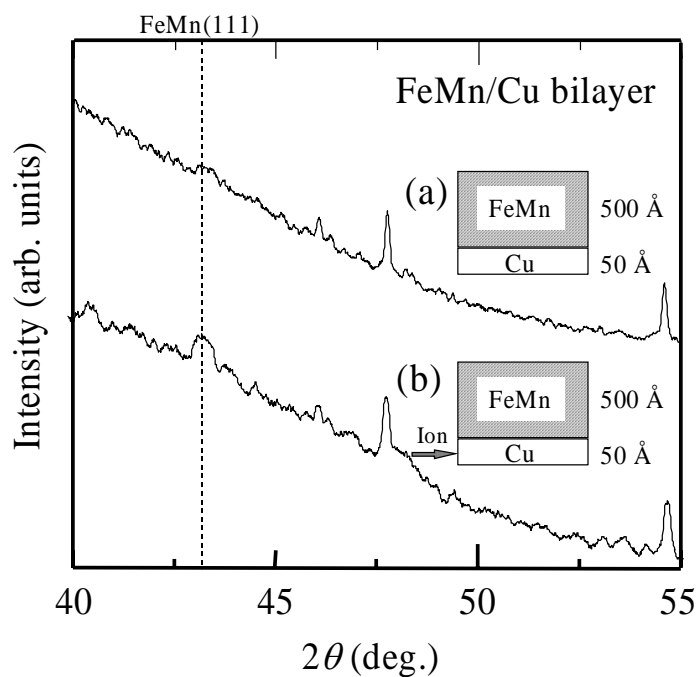


図 6-7: FeMn(500 Å)/Cu(50 Å)の2層膜のXRDダイアグラム

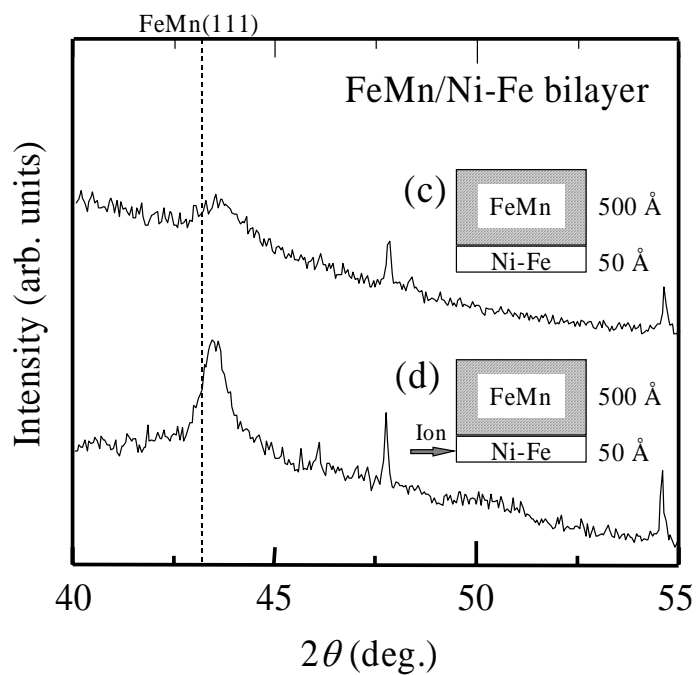


図 6-8: FeMn(500 Å)/Ni-Fe(50 Å)の2層膜のXRDダイアグラム

図 6-9はFeMn/Ni-Fe 2層膜構造を反強磁性層として作製した[Ni-Fe(50 Å)/Cu(20 Å)/Ni-Fe(50 Å)/FeMn(500 Å)]構造のスピバルブの模式図である。それぞれ、(1)は配向制御層を設けていない構造、(2)はNi-Fe配向制御層を採用した構造、(3)はNi-Fe配向制御層堆積時に V_{sg} を160 Vでイオン照射を行なった構造である。図 6-10にそれぞれのXRDダイアグラムを示す。(1)の構造では、明確なFeMnの(111)回折ピークは見られない。それに対し、(3)の構造ではFeMnの高い(111)配向が得られており、500 Åというかなり厚いFeMn層に対してもNi-Fe層による配向制御がきれいにできているといえる。

図 6-11は(3)の構造のスピバルブにおけるM-Hループを示したものである。このグラフより約 30 Oe程度の交換バイアス磁界が反強磁性層からNi-Fe強磁性層へ印加されており、また比較的高い磁界感度が外部磁界が 0 付近で得られている。しかし(1)および(2)のスピバルブ構造でははっきりとした H_{ex} が得られず、FeMn層が十分な反強磁性体となりえていないものと思われる。高い H_{ex} を得るためにはFeMnの結晶配向や結晶性をうまく制御する必要があるといえる。このようにNi-Fe配向制御層にイオン照射を行なうことで(111)配向度を高めたFeMn/Ni-Fe 2層膜構造は、スピバルブ素子における反強磁性層として十分使用可能であることが明らかとなった。さらにエージング試験の結果FeMn層はGMRサンドイッチ構造と基板によって挟まれているため、酸化に対しても非常に強い耐性を持っていることが確かめられた。

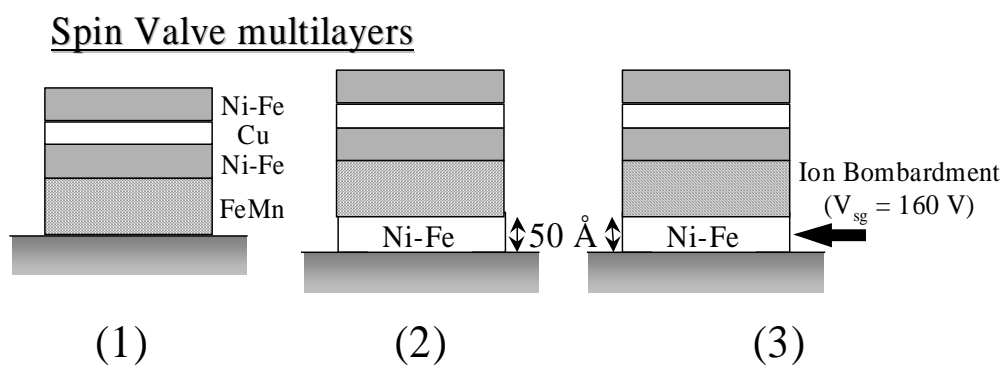


図 6-9: FeMn/Ni-Fe 2層膜構造を用いたスピバルブ

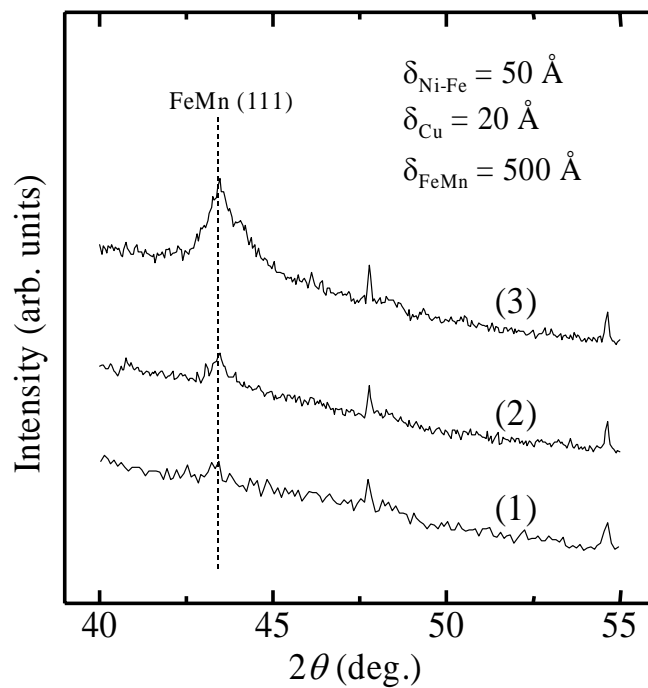


図 6-10: FeMn/Ni-Fe 2 層膜構造を用いたスピバルブの XRD ダイアグラム

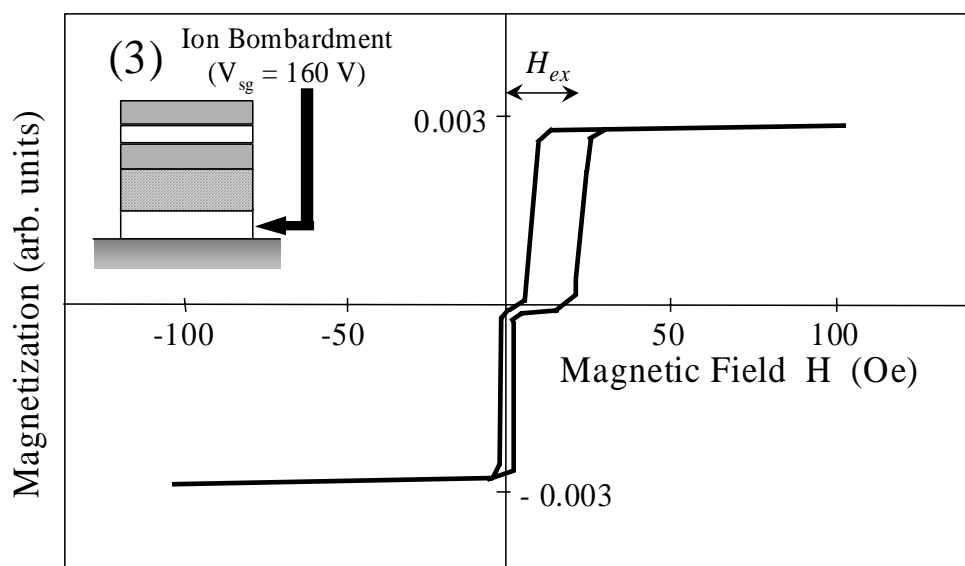


図 6-11: (3)の構造のスピバルブにおける M-H ループ

6.4. 界面変調による交換バイアス磁界の調整

界面の揺らぎや界面における原子の配置のため、ところどころ強磁性／反強磁性層界面で交換相互作用にばらつきが生じ、これにより交換バイアス磁界の大きさは影響を受けることになる。5.4 節において、[Ni-Fe/Cu]多層膜の界面へイオン照射を行なうことは界面構造を変化させるために非常に有効な手段であることを既に示している。そこでこの節では、強磁性／反強磁性層界面へイオン照射を行なうことにより界面構造を変化させた場合の、交換バイアス磁界および結晶構造の変化について調べることにした。

6.4.1. 膜堆積方法

図 6-12に、界面イオン照射による交換バイアス磁界の変化を見るために作製した Ni-Fe/FeMn膜の模式図を示す。基板にはSi(100)ウェハーを用いた。50 Åの厚さのSi₃N₄層を基板からの影響を防ぐためのバッファー層として堆積した。Si₃N₄層は反応性イオンビームスパッタリングにより堆積し、この時スパッタガスとしてN₂+Ar混合ガスを用いた。N₂およびArのスパッタガス分圧はそれぞれ 0.08, 0.02 mTorrとした。図 6-13に300 Å厚のSi₃N₄膜の表面AFM像を示す。この条件で堆積したSi₃N₄薄膜は透明であり、また表面平坦性にかなり優れており平均表面荒さR_aは約 1.5 Å程度であった。

Si₃N₄バッファー層上にNi-Fe(100 Å)層を堆積し、最後にFeMn(200 Å)層をその上に堆積した。Arイオンビームによる界面照射はNi-Fe/FeMn界面に行なった。この時のイオン照射加速電圧V_{sg}を0 ~ 350 Vの範囲で変化させた。イオン照射の電流密度は約 10 μA/cm²程度で一定とした。イオン照射層数は、FeMn層の堆積初期からFeMn全層までに相当する0 ~ 120 MLとした。堆積中の膜に対して、250 Oeの一方向外部磁界を印加したものと印加しないものを作製した。

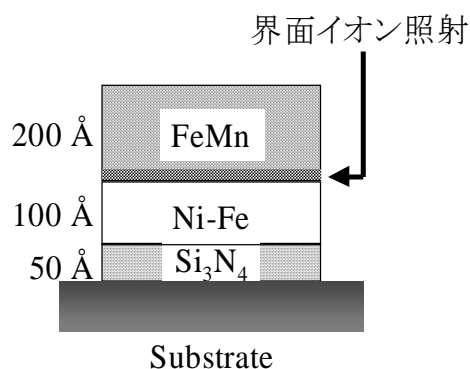


図 6-12: 界面イオン照射を行なった Ni-Fe/FeMn 膜の模式図

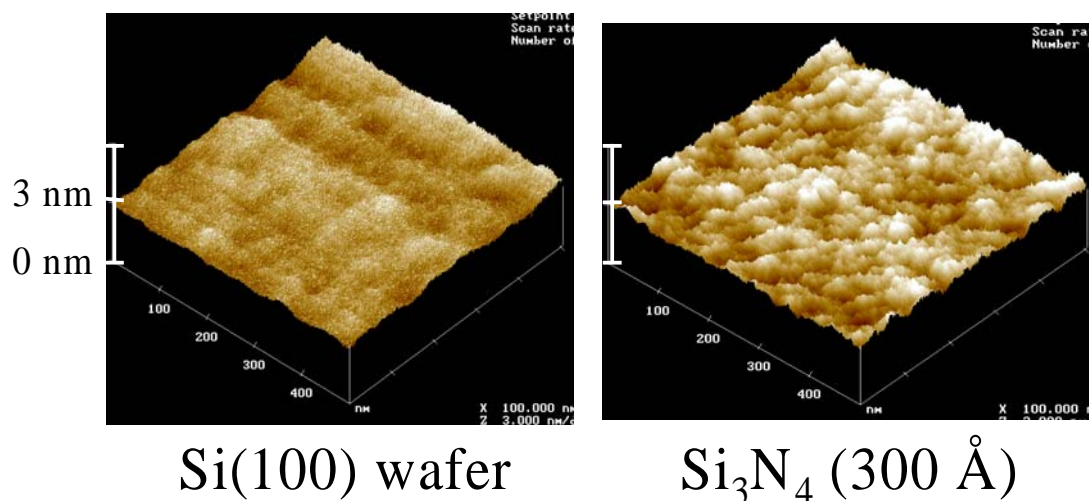


図 6-13: Si基板およびSi₃N₄膜の表面AFM像の比較

6.4.2. 界面へのイオン照射層数と結晶構造の変化

図 6-14はNi-Fe/FeMn 2層膜の界面へイオン照射を V_{sg} が 200 Vの条件で行なった試料の、各イオン照射層数におけるXRDダイアグラムの変化を示したものである。イオン照射はFeMn層の堆積と同時に開始している。またおよそ 120 MLの厚さがFeMn層の層厚 200 Åに相当する。2 ~ 20層程度の界面イオン照射により、Ni-Feの最密結

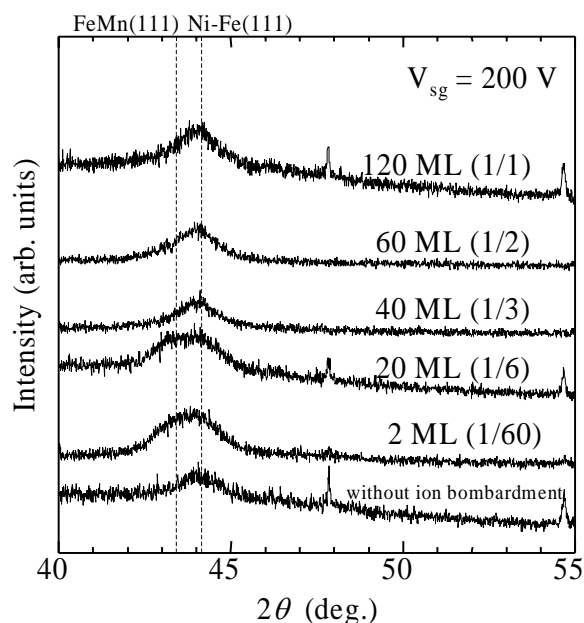


図 6-14: Ni-Fe/FeMn 膜の界面イオン照射をした試料の各イオン照射層数における XRD ダイアグラム

晶構造である(111)配向を示す回折ピークのほかに γ -FeMnの(111)ピークも見ることができる。しかしイオン照射層数を 40 ML以上にすると、 γ -FeMnの(111)ピークは消失し Ni-Feの(111)ピークしか検出できなかった。Arによるイオン照射によって基板上に堆積中の粒子に対してエネルギーを与えることができるが、それと同時にNi-FeやFeMn結晶格子中にArは容易に取り込まれることが知られている。そのため、過剰なArイオン照射による結晶中への取り込みが γ -FeMnの結晶成長を阻害しているものと考えられる。また逆に、界面のわずか数原子層のみにイオン照射を行なうことでも数 10 倍の層厚を持つFeMn層の結晶構造を十分に制御することが可能であることを示唆している。すなわち初期成長層の与える影響は、結晶成長において非常に広範囲におよぶものと考えられ、膜の応力分布などにも直接関連しているものと思われる。

6.4.3. イオン照射エネルギーの調整による交換バイアス磁界の変化

6.4.3.1. 微細表面構造

図 6-15はNi-Fe/FeMn 2層膜の界面 2 原子層相当へイオン照射した試料について各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるAFM写真の比較を示したものである。イオン照射を行っていない試料では表面構造は荒れていない様子がわかる。 V_{sg} が上昇するにつれて表面では徐々に粒状に膜が成長しており、 V_{sg} が 200 V付近で粒子サイズが極大となる。その後は V_{sg} の上昇と共に粒成長は逆スパッタによって抑えられ、小さくなる傾向を示す。また特に V_{sg} が 300 V以上になるとその形状に異方性がついているように見ることができる。本研究で用いたデュアルインビームスパッタ装置においてイオン照射を基板へ行なった場合、主に基板の長手方向に容易軸が形成されるが、このときその方向に形状異方性をもった粒が成長しやすい。 V_{sg} が 100 V程度と比較的イオン照射のエネルギーが低い場合には、全体的にはそれ程荒れが見られないが、それ以上になると急激に表面に大小の粒成長が認められる。100 ~ 200 Vのエネルギーによるイオン照射では、主に堆積中のスパッタ粒子の基板上でのモビリティを向上させるため、粒の成長も徐々に進むものと考えられる。さらに 300 V以上でのイオン照射では再スパッタ効果も顕著になるため、基板表面はかなり荒れを生じ、かつイオンビームによる選択的な再スパッタ効果のために粒の成長は方向性をもち粒径は小さくなるものと思われる。

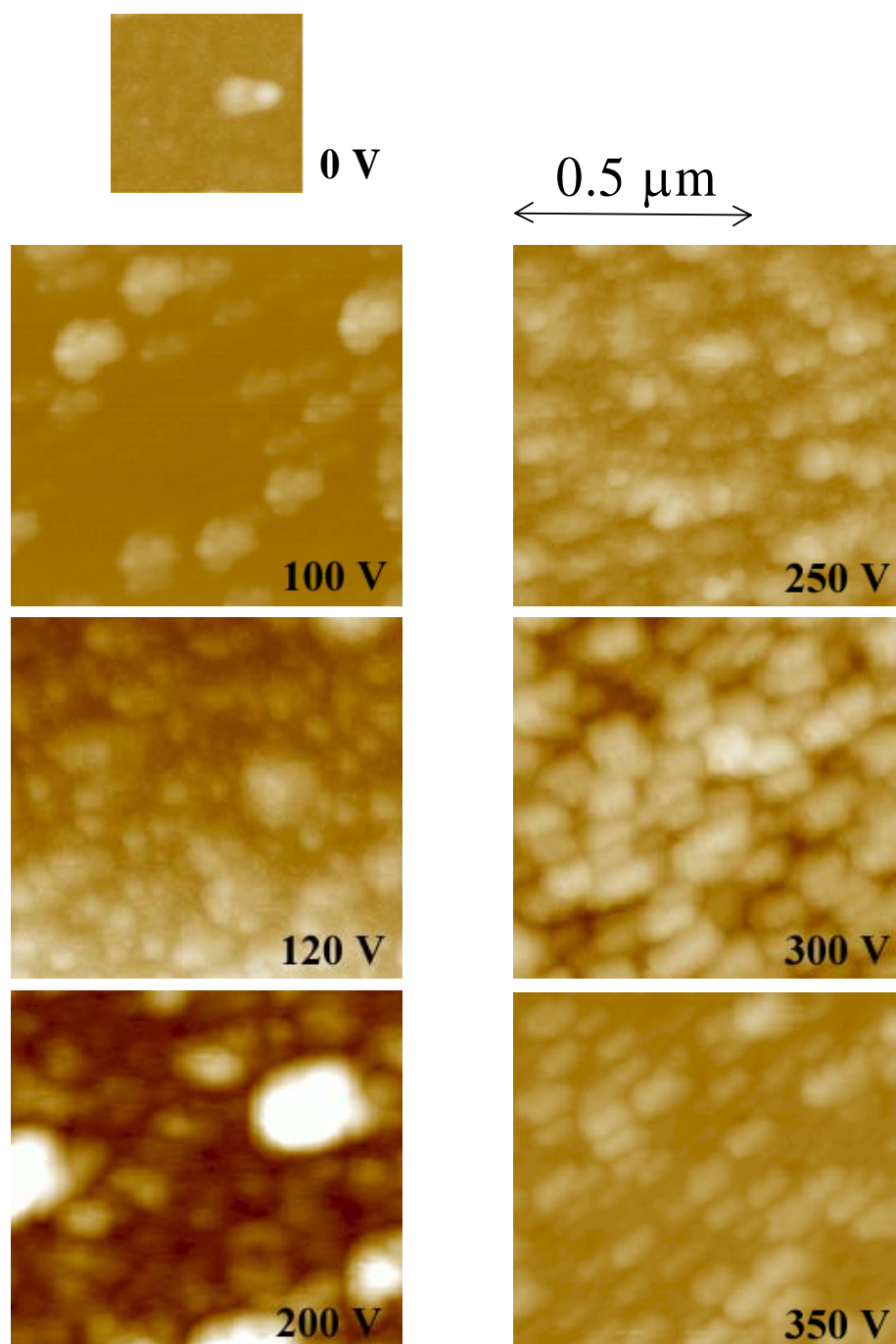


図 6-15: Ni-Fe/FeMn 膜へ界面イオン照射した試料における AFM 像の比較

6.4.3.2. 結晶学的構造

図 6-16はNi-Fe/FeMn 2 層膜の界面 2 原子層相当へイオン照射した試料について、各イオン照射加速電圧 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を示したものである。膜堆積中には特に基板に対して磁界を印加していない。Ni-Fe層に関してはイオン照射を行なうことによりほぼ(111)面回折を示すピークが見えているのに対して、FeMn層の回折ピークは V_{sg} に対して大きく変化をしている。イオン照射を行なわなかった試料では全体的に回折ピーク強度も低く、微結晶構造を示している。 V_{sg} が 100 ~ 200 V付近では比較的強い γ -FeMn構造の(111)配向膜およびNi-Fe層の高い(111)配向膜が得られ、それ以上ではこの回折ピーク強度は徐々に減少する。高いエネルギーでのイオン照射により、界面付近で生じた荒れや相互拡散がFeMnの(111)配向を疎外しているものと考えられる。またわずかに 2 原子層のみへイオン照射を行なっただけでも、堆積初期層の構造を変化させているため、そのエネルギー強度によって大きく堆積した膜の構造が変化している。おそらく V_{sg} が 100 Vで行なった界面イオン照射により、界面では核形成の助長やアダトムのマイグレーションの助長が起こっており、比較的界面におけるゆらぎも少ないため、イオンビーム照射により(111)配向したNi-Fe層の上にヘテロエピタキシャル的に(111)配向の γ -FeMn層が堆積できたものと考えられる。

6.4.3.3. 磁気的特性

図 6-17はNi-Fe/FeMn 2 層膜の界面 2 原子層相当へイオン照射した試料について、交換バイアス磁界 H_{ex} および一軸異方性定数 J_k の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 H_{ex} はVSMによって測定した磁化容易軸方向のM-Hヒステリシスループにおける磁界軸方向の原点からのずれであり、スピンバルブ素子における強磁性ピン層の保磁力に相当する。また一軸異方性定数 J_k は以下の式によって導かれる。

$$J_k = M_s \cdot \delta_{Ni-Fe} \cdot H_{ex}$$

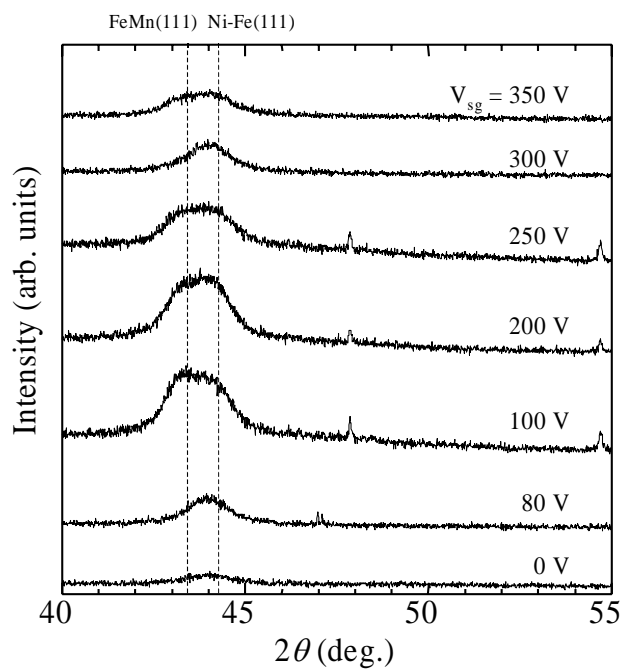


図 6-16: 界面イオン照射したNi-Fe/FeMn膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

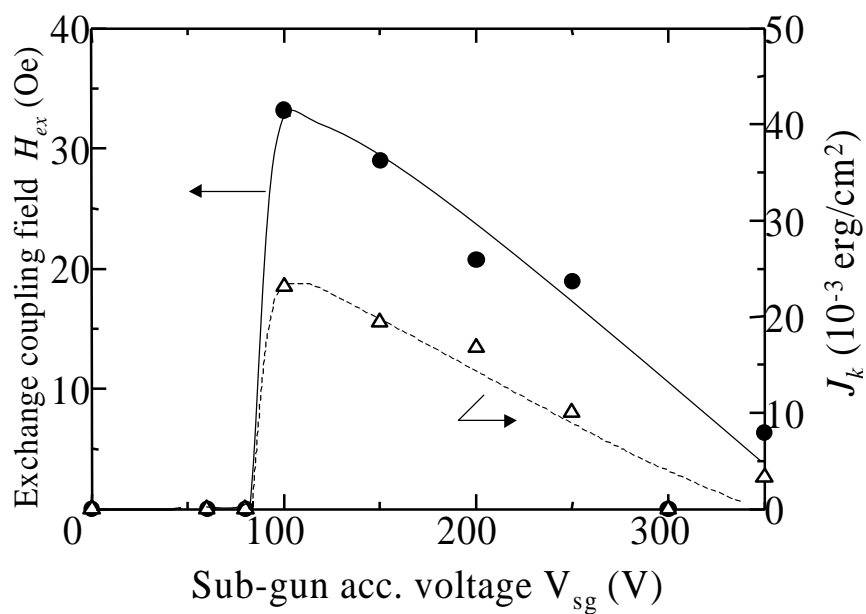


図 6-17: 界面イオン照射したNi-Fe/FeMn膜の H_{ex} および J_k の V_{sg} 依存性

ここで δ_{Ni-Fe} は強磁性 Ni-Fe 層の層厚である。イオン照射を行なわなかった試料では γ -FeMn の (111) 配向膜が得ることができなかつたため、まったく交換バイアス磁界の発現を確認することができなかつた。これに対し、XRD ダイアグラムで明確な γ -FeMn の (111) 回折ピークを観測できた V_{sg} が 100 V の試料においては最大の H_{ex} である約 35 Oe 程度を得ることができている。この時の J_k の値は 2.31×10^{-2} erg/cm² であり、比較的高めであった。それ以上のエネルギーの界面イオン照射では、エネルギーの増加と共に H_{ex} および J_k は減少しており、これはちょうど図 6-16 の γ -FeMn の (111) 配向度の劣化と対応している。このように高い交換バイアス磁界を得るためには、 γ -FeMn の (111) 配向度が高い膜を作製することが必要であり、また界面構造によっても大きくその大きさが変化してしまうことを示唆している。また図 6-18 は Ni-Fe/FeMn 2 層膜の界面 2 原子層相当へイオン照射した試料について、保磁力 H_c の V_{sg} 依存性を示したグラフである。すべての試料において H_c はおおむね 10 Oe 以下であり、とくに V_{sg} によって大きく変化する様子は見せていない。

6.4.4. 磁界中膜堆積と界面変調による影響

6.4.4.1. 結晶学的構造

次に基板へ一軸異方性を導入するため、図 6-19 に示したような構造を持つ磁界バイアス印加用基板ホルダーを用いて、膜堆積中に基板に対して約 250 Oe の外部平行磁界を膜面内方向に印加した。図 6-20 は磁界印加をしながら堆積した Ni-Fe/FeMn 2 層膜の界面 2 原子層相当へイオン照射した試料について、各イオン照射加速電圧 V_{sg} における XRD ダイアグラムの変化を示したものである。この場合、 V_{sg} が 200 V の比較的高い場合のみ、若干 FeMn の (111) 回折ピークを見ることができ、図 6-16 に示した外部磁界を印加しなかつた試料の XRD ダイアグラムと比較すると、外部磁界を印加したことにより大きく結晶構造が変化し、特に最密結晶格子を形成しにくくなっているものといえる。このように磁界を印加することによって結晶成長面が変化する現象は、以下のように考えることができる。

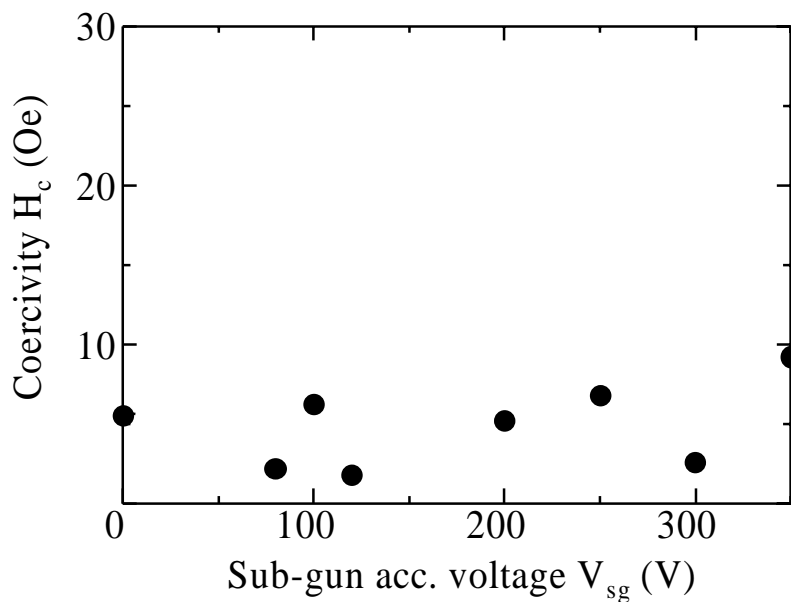


図 6-18: 界面イオン照射したNi-Fe/FeMn膜の H_c の V_{sg} 依存性

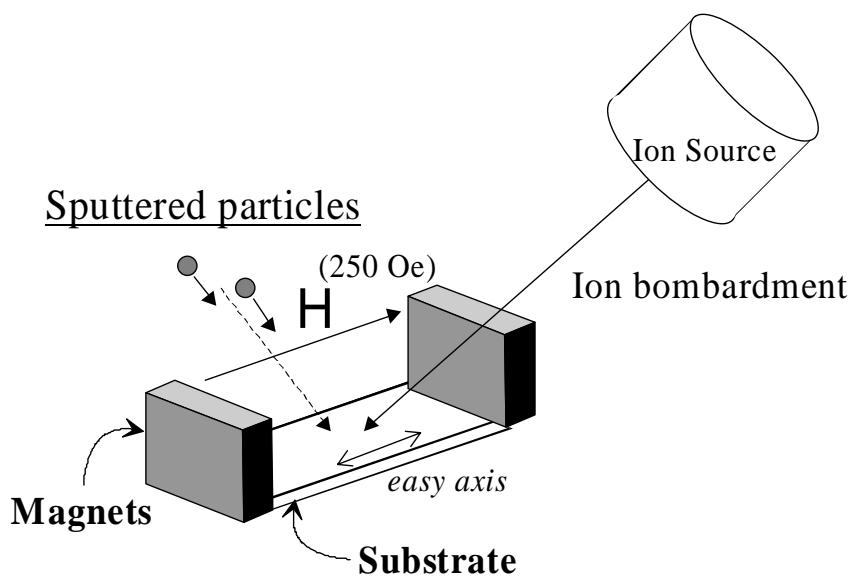


図 6-19: 磁界バイアス印加用基板ホルダーの構造図

磁界印加した試料の基板ホルダーと印加しない試料の基板ホルダーは、基板面とターゲット間の距離が若干異なり、そのため膜堆積速度に差がある。堆積中のスパッタ粒子が照射イオンから与えられる平均的なエネルギーの期待値 E_{ave} は、以下のように表せる²³。

$$E_{ave} = E_{ion} \cdot R_{ion} = E_{ion} \cdot \frac{J_{ion}}{J_{atom}}$$

E_{ion} : 照射イオンの持つエネルギー

R_{ion} : 1 堆積原子あたりに照射しているイオンの数

J_{ion} : イオンのflux

J_{atom} : 堆積原子のflux

磁界印加した試料および印加していない試料のNi-Fe膜の堆積速度は、それぞれ

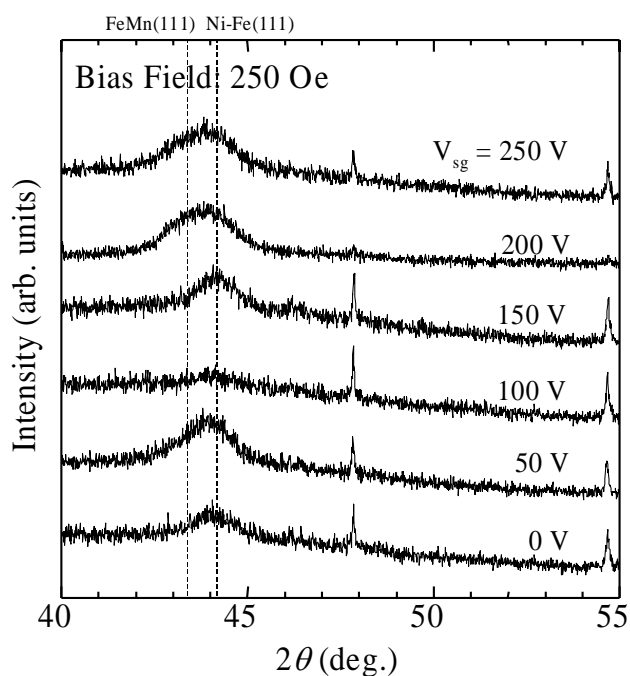


図 6-20: 磁界中で界面イオン照射しながら堆積したNi-Fe/FeMn膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラム

20.0 Å/min., 14.9 Å/min.であった。それゆえ磁界印加を行なった試料では、 R_{ion} が小さくなり、 E_{ave} が明らかに磁界印加を行なわなかった試料に比べて小さくなる。すなわち基板へ磁界を印加した試料では、スパッタ粒子の基板上でもつエネルギー総量が小さくなり、最密結晶格子を形成しにくくなるものと考えられる。そのためFeMnの(111)配向を得るためにはより高いエネルギーのイオン照射が必要となり、その反面再スパッタ効果も働くためピーク強度は相対的に弱くなってしまったものと考えられる。いずれにしても基板に磁界バイアスを印加した場合には、明確な γ -FeMnの(111)配向を得ることができなかった。本研究で用いた照射ビームのイオン密度は約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であるが、さらに増加させることで基板上の堆積粒子のモビリティを向上する方法も考えられる。

なお、このような磁界印加を行ないながら堆積した試料における最密結晶構造を取りにくい傾向は、他の材料においても見ることができる²⁴。例えば図 6-21に示した構造の[Ni-Fe/Cu]₃₀多層膜へ 250 Oeの磁界印加を行なった場合があげられる。この時[Ni-Fe/Cu]多層膜のみに、 V_{sg} を 160 Vのエネルギーでイオン照射を行ないながら膜堆積を行なった。この試料では、図 6-22のようなXRDダイアグラムを得ることができる。本来Ni-Feは、イオン照射によって最密結晶格子である(111)配向をしやすい材料であるが、これに外部磁界を印加した場合、準安定な(100)配向を取っていることがわかり、かつその配向度も高い。

6.4.4.2. 磁気的特性

図 6-23は磁界印加をしながら堆積したNi-Fe/FeMn 2層膜の界面2原子層相当へイオン照射した試料について、交換バイアス磁界 H_{ex} および一軸異方性定数 J_k の V_{sg} 依存性を示したグラフである。図 6-22のXRDダイアグラムと対応して、 V_{sg} が 200 Vの時のみ約 14 Oe程度の小さな H_{ex} が得られており、 γ -FeMnの(111)回折強度の低下と共に H_{ex} および J_k も減少する特性を示している。この H_{ex} の値では実用上不都合であるので、さらに大きな値を得るためには結晶性や結晶構造を考慮して膜堆積を行う必要がある。

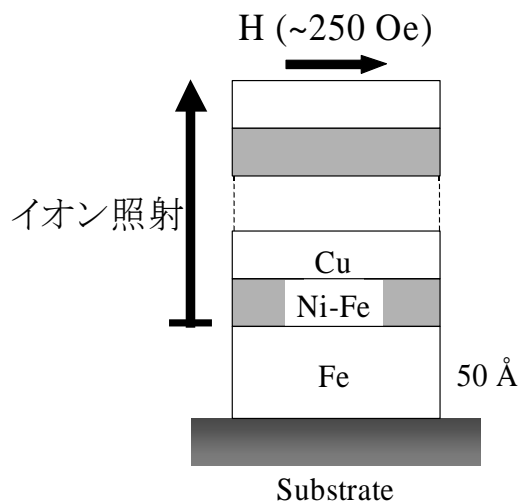


図 6-21: 磁界中で全体イオン照射しながら堆積した[Ni-Fe/Cu]₃₀膜の構造模式図

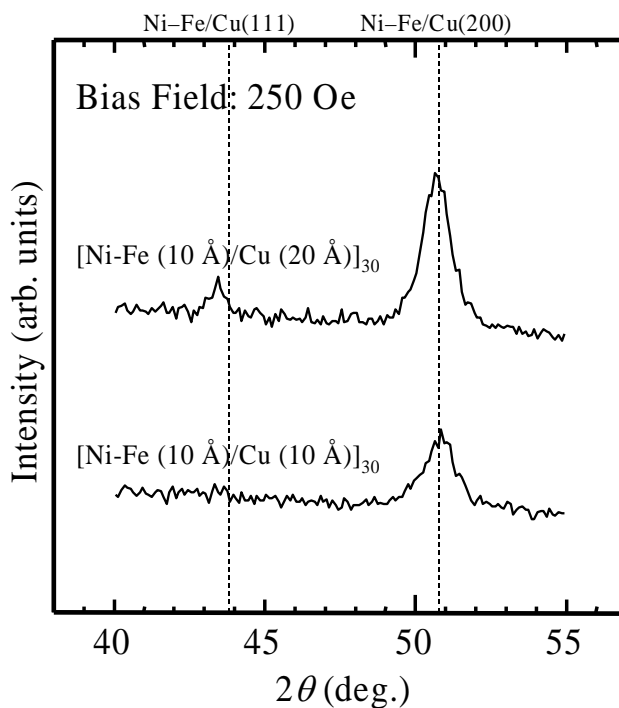


図 6-22: 磁界中で全体イオン照射しながら堆積した[Ni-Fe/Cu]₃₀膜の各V_{sg}におけるXRDダイアグラム

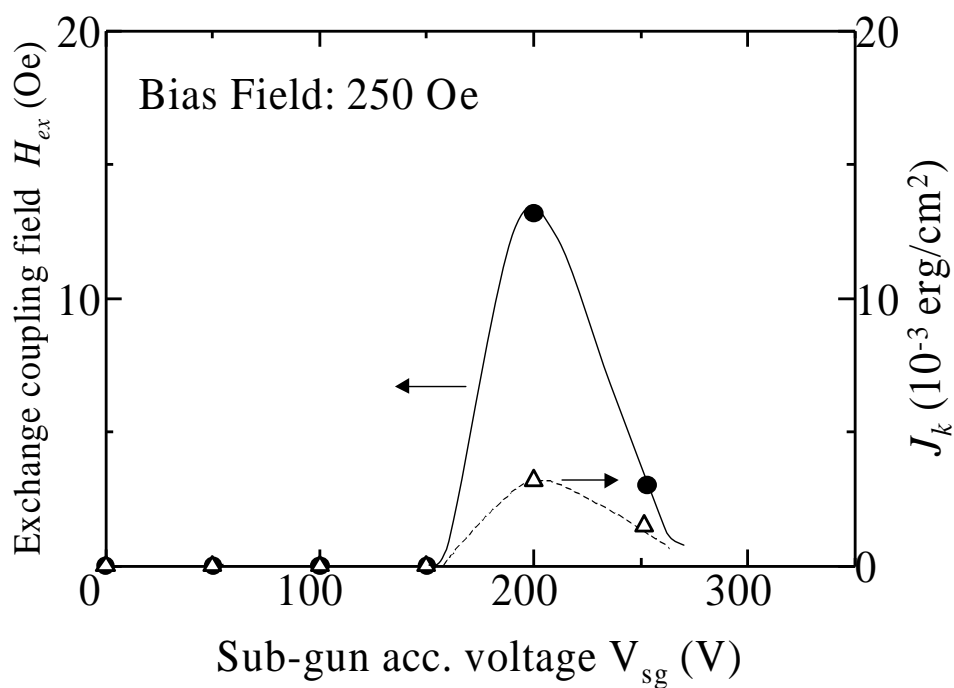


図 6-23: 磁界中で界面イオン照射しながら堆積したNi-Fe/FeMn膜の H_{ex} および J_k の V_{sg} 依存性

6.5. まとめ

本章では、イオンビームスパッタ法では堆積しにくい高温相である γ 相の FeMn をスピバルブ用反強磁性層として採用するために、配向制御層や界面変調を用いた FeMn の結晶構造の制御を試みた。以下に、得られた結果をまとめて記す。

- (1) FeMn が反強磁性を発現するには、 γ 相の(111)配向の膜を作製する必要がある。イオン照射を 160 V のエネルギーで行なうことにより(111)配向度を高めた Ni-Fe を配向制御層として用いたところ γ 相の FeMn を堆積することができ、約 30 Oe の交換バイアス磁界を確認することができた。この FeMn/Ni-Fe 2 層膜構造は、スピバルブの反強磁性層として用いることが可能であることを示した。また従来反強磁性を発現させるために膜表面側に設置されていた FeMn のかわりに、基板側に FeMn/Ni-Fe 2 層膜反強磁性層を設置することにより FeMn 自体の耐蝕性を向上できる。
- (2) FeMn/Ni-Fe 2 層膜の界面 2 原子層相当へ 160 V のエネルギーで Ar イオン照射を行ない界面構造をシャープにすることにより、 γ 相の FeMn を(111)配向させることができ、約 35 Oe の交換バイアス磁界を得ることができた。界面照射のエネルギーに依存して界面構造が変化し、交換バイアス磁界の大きさも影響を受けることを確認した。

6.6. 参考文献

- ¹ B. Dieny *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4774 (1991)
- ² W. F. Egelhoff, Jr. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **78**, 273 (1995)
- ³ 神保睦子 他: 日本応用磁気学会 第99会研究会資料, 35 (1997)
- ⁴ B. Dieny *et al.*: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991)
- ⁵ C. Tsang *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2471 (1981)
- ⁶ W. C. Cain *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4170 (1987)
- ⁷ T. Lin *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1183 (1994)
- ⁸ 斎藤正路 他: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 21aC-7 (1996)
- ⁹ H. Kishi *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3380 (1996)
- ¹⁰ 近角聡信 他編: 「磁性体ハンドブック」, 401 (朝倉書店, 1975)
- ¹¹ H. Yoda *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3363 (1996)
- ¹² 瀧口雅史 他: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 21aC-6 (1996)
- ¹³ K. Hoshino *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 607 (1996)
- ¹⁴ 宇山浩子 他: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 21aC-5 (1996)
- ¹⁵ P. P. Freitas *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 493 (1994)
- ¹⁶ W. C. Cain *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4170 (1987)
- ¹⁷ M. J. Carey *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 306 (1992)
- ¹⁸ J. Fujikata *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4621 (1996)
- ¹⁹ S. Soeya *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **79**, 1604 (1996)
- ²⁰ R. Jungblut *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6659 (1994)
- ²¹ Y. Miyamoto *et al.*: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **18**, (S1), 409 (1994)
- ²² T. C. Anthony *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 3819 (1994)
- ²³ M. Nastasi *et al.*: “*Iron-Solid Interactions*”, pp. 363-407, (Cambridge University Press, 1996)
- ²⁴ Y. Miyamoto *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 4103 (1995)

第7章 将来展望と課題

本研究では、デュアルイオンビームスパッタ法により巨大磁気抵抗効果を有する強磁性金属／非磁性金属を交互堆積した人工格子を作製し、多層膜の結晶構造を制御することにより優れた磁気抵抗特性が得られることを示した。またイオンビーム照射を用いた界面変調により、界面における相互拡散や残留応力が制御できることを確認した。膜堆積技術および巨大磁気抵抗効果の工学的応用の観点で、以下に将来展望と課題を記す。

7.1. 界面変調による人工格子の堆積

スピン依存散乱現象について実験的に更に詳しく検証するためには、界面状態を確実に制御できる技術が必要となる。そのためには、超高真空中で不純残留ガスによる影響をなるべく少なくした状態で、純度の高いスパッタガスおよびターゲット材料を用いて膜堆積を行なう必要があることは明らかである。

本研究で提案した界面変調技術は、多層膜作製時にイオン照射によって界面構造を変化することができるため、層間拡散の度合を制御したり単原子成長を局所的に行なうことなどにより、今までにない新材料を堆積できる可能性がある。また膜内部の応力分布をイオン照射種やエネルギーなどの調整によって制御できるため、巨大磁気

抵抗効果多層膜や軟磁性多層膜の作製以外にも各種機能性材料の合成が期待できる。界面における原子の状態を直接観察することができるようになれば、原子の動力的状態を界面変調により変化させ、新たな界面物性の研究領域を広げることができるようになるものと思われる。しかしながらイオン照射によってノイズの影響が大きくなることも考えられるため、界面構造とノイズに関する詳細なデータを得ることにより、工学的応用にもフィードバックできるものと考えている。

また膜表面の原子の配列状態を変化させるために、直接原子を探針などによって移動させる方法などが最近しばしば報告されるようになった。本研究で用いたイオン照射以外にも、このような直接原子を扱う方法によっても界面構造を変化できるものと考えられ、興味深い界面物性の発現を確認できるものと思われる。

7.2. スピンバルブ再生ヘッド

スピンバルブに代表される、スピン依存散乱現象の工学的応用が非常に注目されているが、本研究では主にその反強磁性層材料の観点から研究を行なった。しかしながらスピンバルブ全体の構造や磁気抵抗特性の改善が必要なことは明白であり、近い将来問題になると思われることについて以下に述べることにする。

ハードディスクの面記録密度は1.6倍/年と急激な伸びを示し、激しい技術革新が続いている。現在の製品レベルは1~2.5 Gbit/inch²であるが、この速度で記録密度の向上が維持されるならば3年後には10 Gbit/inch²を越えていくものと予想される。しかし面記録密度の上昇に伴って狭トラック化が必要となり、スピンバルブヘッド自体のサイズが小さくなり加工が非常に難しくなる。現状ではスピンバルブヘッドを作製するためには、主にリフトオフプロセスを用いている。この方法ではサブミクロンオーダーになるとフォトリソグラフィの際に、マスク形成が難しくなる問題がある。また狭トラックでは磁区制御層がスピンバルブ膜の近傍に設置されるため十分な感度を得にくくなる。したがってリアクティブイオンエッチングなどの方法によって直接微細加工をすることが

必要となる。またスピバルブ素子自体の大きさも小さくなるため、安定な出力を得るためには構造や材料などの最適化を素子サイズに応じて行なわなければならない。そのためにデュアルスピバルブなどに代表される、構造の大幅な変革を図ることが重要と思われる。また超高記録密度におけるトラック幅やギャップ長の大幅な減少に対して、記録ヘッドと再生ヘッドが分離した構造を取らなければならない以上、2つのヘッドの最適配置や極めて精度の高い加工技術が今後ますます要求されることになる。磁性材料・デバイス設計・加工のすべての技術の向上を図ることが不可欠であるが、巨大磁気抵抗効果を用いた再生ヘッドは今後の磁気記録技術の発展の要となる部分であるため、更なる発展を遂げることが期待される。

第8章 結論

本研究において、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて巨大磁気抵抗効果を有する[Ni-Fe/Cu]多層膜および FeMn 反強磁性膜の作製を試み、磁気抵抗特性の向上および界面構造の制御を目標とした。

得られた成果について以下にまとめる。

[Ni₈₁Fe₁₉/Cu]多層膜において抵抗変化率が 12 %で比透磁率が約 800 の巨大磁気抵抗効果の発現を確認した。デュアルイオンビームスパッタ法を用いてイオン照射を成長中の膜面へ行なうことにより、堆積中の薄膜の結晶構造性を制御した。また磁気抵抗特性はFeバッファ層の存在によって影響を受けるが、Fe(100)配向面をバッファ層として用いることにより磁界感度の向上および飽和磁界の低減を図れることがわかった。

質量の大きな Kr をスパッタガスとした場合、反跳による膜面への衝撃が減るため明確な X 線回折ピークは見られなくなるが、飽和抵抗率が減少し抵抗変化率を増大できることがわかった。また Ar および Kr をスパッタガスに採用した場合の反跳の様子を調べ、本研究で用いたイオンビームスパッタ装置での基板への入射エネルギーを見積もった。

界面へのイオン照射はわずか数原子層のみに行なった場合でも、膜堆積の初期層であるため、多層膜全体の結晶構造を変化することができる。また構造変化に伴っ

て強磁性層の磁化の振る舞いや電子の伝導特性が大きく変化するため、磁気抵抗特性も大きく影響を受けることを確認した。スパッタガスとして Kr を用い、Kr によって 100 V のエネルギーで界面照射を行なうと、残留応力を極小にできかつ最大の磁気抵抗変化率 17.8 %を得ることができた。イオンの種類を適宜選択して、かつ厳密にエネルギーを制御された状態で成長膜面へイオン照射できるデュアルイオンビームスパッタ法は、膜の結晶構造や応力分布・磁気抵抗特性を制御するうえで非常に有利であることがわかった。さらに、イオン照射を行なう部位や照射種・エネルギーを調整することによって、所望の膜構造を得る界面変調技術を提案した。

またイオンビームスパッタ法では堆積しにくい高温相である γ 相の FeMn をスピンバルブ用反強磁性層の材料として採用するために、配向制御層や界面変調を用いることにより FeMn の結晶構造の制御を行なった。Ni-Fe(111)面上に γ -FeMn(111)面がヘテロエピタキシャル的に成長でき、Ni-Fe/Cu 界面において交換バイアス磁界の発現を確認した。交換バイアス磁界は Ni-Fe/FeMn の界面構造に依存し、界面 2 原子層へ 160 V のエネルギーでイオン照射を行ない界面構造をシャープにすることにより、交換バイアス磁界の増大を図ることができた。さらにイオン照射を膜面に行なった場合、膜構造の変化の様子を AFM により明らかにした。

以上、イオンビーム照射効果のエネルギーおよび照射部位を最適に調整した人工格子膜作製技術によって、巨大磁気抵抗効果および結晶構造の制御が可能であることを示した。特に界面変調技術は、これからの界面物性の研究分野や 3 次元型多層構造の制御において有望であると思われる。

謝辞

本研究を終えるにあたり、1992年3月に卒業研究のために直江研究室に配属されて以来の6年間の長きにわたり、終始暖かくご指導をしていただきました直江 正彦教授に心より感謝いたします。巨大磁気抵抗効果という最も新しくかつ世界の最先端のテーマを戴き、また数々の学会、特に5度の海外での国際会議などで口頭発表の機会を与えてくださり、自分をいろいろ磨くことができたのはひとえに先生の時には厳しくまた的確なご指導のお蔭であります。

この研究を進めるうえで、常日頃より研究に対する討論・指導・さらに的確なご助言をいただきました中川 茂樹 助教授に深く感謝いたします。研究に対する目的意識や視点など、先生に教えていただいたことは数多くありました。

様々な研究上の問題点や実験装置に対して、また多くのリクエストなどに対して、問題解決にむけての助言や指導をいただきました松下 伸広 助手に深く感謝いたします。

本研究に対し、様々なご助言をいただきました森泉 豊榮 教授、阿部 正紀 教授、小長井 誠 教授、岩本 光正 教授に深く感謝いたします。

実験上の問題などに関して、また直江・中川研究室の前塾頭として、終始サポートしていただいた野間 賢二 博士(現 富士通)に感謝いたします。

信州大学 森迫 昭光 助教授、門倉 貞夫 博士(現 エフティーエス)には様々な知識や実験結果に対する重要なご助言・ご検討を戴き、感謝いたします。

直江研究室の先輩である宋 基峯 博士(現 コロン)、濱口 雄彦 氏(現 日立製作所)、吉田 伸也 氏(現 ソニー)にはたくさんの有益な研究上および研究生活に関するアドバイスをいただきました。また會田 博之 氏(現 東芝)にはデュアルイオンビームスパッタ装置の取り扱い法など教えていただきました。誠にありがとうございました。

元客員研究員の韓国忠北大学校 兪 聖鈔 教授、韓国暎園大学校 金 敬桓 助教授、直江研究室の元研究生の平田 豊明 氏(元 大阪真空, 現 薄膜ソフト)、山城

高久 氏(現 花王)には、研究生生活のみならずさまざまな文化を教えていただき、自分の視点を常に広げていくことができました。

直江研究室の同期である市原 貴幸 君とは、6 年間にわたってよきライバルとしてお互いを磨けたと思います。ありがとうございました。

私が直江・中川研究室に所属して以来共に研究生生活を送ってきた仲間・後輩である、山口 淳 君(現 パイオニア)、藤田 篤史 君(元 フジクラ)、葭谷 徹 君(現 三菱電機)、田中 聡 君(現 東芝)、李 淵 君(現 日立金属)、趙 佑錫 君、入山 明浩 君(現 シャープ)、小川 肇 君(現 パイオニア)、末光 克巳 君(現 日本電気)、藤田 信之 君(元 ハイパーネット)、高山 誓龍 君(現 ソニー)、渡邊 健太郎 君、山内 亮 君、浪川 達男 君、松宮 寛昭 君、畠山 大 君、塩沢 友祥 君、桜木 豊 君(現 日放電子)、西村 高一 君、一瀬 誠 君、高山 和久 君、竹内 友生 君、中平 吉彦 君、吉田 隆一 君(現 松下電器)、馮 潔 さん、平出 和成 君、渡部 康 君、清水 優 君、島田 栄児 君、清水 裕雅 君、福田 匡広 君、宮崎 暁 君、村社 智宏 君、佐藤 厚 博士、長谷川 周 君の諸氏・諸君には様々な形で協力していただきました。

事務的手続きなどで研究を支えてくださった鈴木 千種 さん、伊藤 京子 さん、志儀 宏子 さん、金田 久美子 助手にも大変お世話になりました。

阿部研究室、小長井・山田研究室、岩本研究室および本学 金属工学科 入戸野研究室、本学 研究協力課の皆さんには測定装置などで色々とお世話になりました。特に阿部研の伊藤友幸 元助手(現 エプソン)、北本 仁孝 助手、白崎 文雄 技官にはいろいろと便宜を図っていただきました。

最後に、本研究は共同研究者である葭谷 徹 君、渡邊 健太郎 君、西村 高一 君、清水 優 君の諸君と共に 1992~1998 年に行なった実験をもとにまとめたものであります。彼らには実験や測定など献身的に協力していただきました。6 年間にわたる私の研究を様々な角度から支えてくれたのは彼らであり、また彼らの協力なくしては私の博士論文をこのようなかたちで提出することはできませんでした。葭谷君、渡邊君はそれぞれ 3 年間の長期間にわたって私を助けていただきました。DIBS の仲間であったみなさんに最大級の賛辞を贈りたいと思います。

本研究に関する発表論文リスト (1993. 10 ~ 1998.1)

1. 印刷発表論文

1.1. 筆頭論文

[1] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Enhancement in MR Field Sensitivity of $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by control of Crystallite Orientation in Fe Buffer Layer.”

Journal of The Magnetics Society of Japan, **18**, (S1), 409 (1994)

[2] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Effect of Ion bombardment and Bias Fielding for $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers with Giant Magnetoresistance Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”

IEEE Transactions on Magnetics, **31**, (6), 4103 (1995)

[3] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Change of MR Characteristic and Crystal Structure by Ion Bombardment to Interfaces in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers.”

Journal of Applied Physics, **79**, (8), 6392 (1996)

[4] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Effects of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ Underlayer and Ar Ion Bombardment to Deposition of (111) Oriented $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Layers for Spin Valve Devices.”

IEEE Transactions on Magnetics, **32**, (5), 4672 (1996)

[5] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

-
- “Investigations of GMR Characteristics and Crystal Structures for Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
IEEE Transactions on Magnetics, **32**, (5), 4719 (1996)
- [6] 宮本 泰敬, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:
“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面へのイオン照射”
日本応用磁気学会誌, **21**, (4-2), 565 (1997)
- [7] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“MR Characteristics of Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers Deposited by Kr Sputtering with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
IEEE Transactions on Magnetics, **33**, (5), 3523 (1997)
- [8] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Giant Magnetoresistance of Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”
Proc. of 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, 123, (1997)
- [9] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and Crystallite Structures of Multilayered Films.”
Proc. of 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, 245, (1997)
- [10] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Improvement of GMR Characteristics in [Ni₈₁Fe₁₉/Cu] Multilayers by Interfacial Modulation Technique using Kr Ions.”
IEEE Transactions on Magnetics, (to be published in 1998.)
- [11] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and

Masahiko NAOE:

“Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and Crystallite Structures of Multilayered Films.”

Vacuum, (to be published in 1998.)

1.2. 共著論文

[12] Masahiko NAOE, Yasuyoshi MIYAMOTO and Shigeki NAKAGAWA:

“Preparation of Ni-Fe/Cu Multilayers with Low Coercivity and GMR Effect by Ion Beam Sputtering.”

Journal of Applied Physics, **75**, (10), 6525 (1993)

[13] 中川 茂樹, 宮本 泰敬, 直江 正彦:

“デュアルトラック相補型薄膜磁気ヘッド用軟磁性巨大磁気抵抗効果多層膜の作製”

日本応用磁気学会誌, **17**, (S2), 97 (1993)

[14] 中川 茂樹, 宮本 泰敬, 葭谷 徹, 直江 正彦:

“GMR・スピバルブ素子用 Ni-Fe/Cu 多層膜の界面調整と特性制御”

日本応用磁気学会誌, **19**, (S2), 34 (1995)

[15] Kentaro WATANABE, Yasuyoshi MIYAMOTO, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Investigations of the Exchange Coupling Field between Ni₈₁Fe₁₉/Fe₅₀Mn₅₀ Bilayers in Spin Valve Devices by Ion Bombardment to Interfaces.”

Journal of The Magnetics Society of Japan, **21**, (S2), 379 (1997)

2. 学会発表

2.1. 国際会議

- [1] Masahiko NAOE*, Yasuyoshi MIYAMOTO and Shigeki NAKAGAWA:
“Preparation of Ni-Fe/Cu Multilayers with Low Coercivity and GMR Effect by Ion Beam Sputtering.”
The 38th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials **MMM’93**, ER-10, Nov. 1993, (Minneapolis/Minnesota)
- [2] Shigeki NAKAGAWA, Yasuyoshi MIYAMOTO* and Masahiko NAOE:
“Improvement of MR Field Sensitivity $\Delta MR/\Delta H$ of Ni-Fe/Cu Multilayers by Controlling Crystallite Orientation in Fe Buffer Layers Using Ion Beam Sputtering.”
The 6th Joint Magnetism & Magnetic Materials - Intermag Conference, BB-12, Jun. 1994, (Albuquerque/New Mexico)
- [3] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Enhancement in MR Field Sensitivity of $[Ni_{81}Fe_{19}/Cu]$ Multilayers by control of Crystallite Orientation in Fe Buffer Layer.”
The 3rd Perpendicular Magnetic Recording Conference **PMRC’94**, 13aB-7, Oct. 1994, (Tokyo/JAPAN)
- [4] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Change of MR Characteristic and Crystal Structure by Ion Bombardment to Interfaces in $[Ni_{81}Fe_{19}/Cu]$ Multilayers.”
The 40th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials **MMM’95**, HA-07, Nov. 1995, (Philadelphia/Pennsylvania)
- [5] Tohru YOSHITANI*, Yasuyoshi MIYAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Annealing and Ion Bombardment Studies of Ni-Fe/Cu GMR and Spin Valve

Multilayers.”

6th Korea-Japan Joint Symposium on Magnetic Recording, MR95-57, Nov. 1995,
(Pohang/KOREA)

- [6] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Effects of Ni₈₁Fe₁₉ Underlayer and Ar Ion Bombardment to Deposition of (111) Oriented Fe₅₀Mn₅₀ Layers for Spin Valve Devices.”

International Magnetism Conference **INTERMAG'96**, FR-07, Apr. 1996,
(Seattle/Washington)

- [7] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Investigations of GMR Characteristics and Crystal Structures for Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”

International Magnetism Conference **INTERMAG'96**, FB-06, Apr. 1996,
(Seattle/Washington)

- [8] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“GMR Characteristics of Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers Deposited by Kr Sputtering with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”

International Magnetism Conference **INTERMAG'97**, BQ-06, Apr. 1997, (New Orleans/Louisiana)

- [9] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Giant Magnetoresistance of Ni₈₁Fe₁₉/Cu Multilayers Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”

International Symposium on Sputtering and Plasma Processes **ISSP'97**, SP1-4, Jun. 1997, (Kanazawa/JAPAN)

- [10] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and

Crystallite Structures of Multilayered Films.”

International Symposium on Sputtering and Plasma Processes **ISSP'97**, AP2-1, Jun. 1997, (Kanazawa/JAPAN)

- [11] Kentaro WATANABE*, Yasuyoshi MIYAMOTO, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Investigations of the Exchange Coupling Field between $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Bilayers in Spin Valve Devices by Ion Bombardment to Interfaces.”

The 4th Perpendicular Magnetic Recording Conference **PMRC'97**, 22pA-7, Oct. 1997, (Akita/JAPAN)

- [12] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Improvement of GMR Characteristics in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by Interfacial Modulation Technique using Kr Ions.”

The 7th Joint Magnetism & Magnetic Materials - Intermag Conference, CP-13, Jan. 1998, (San Francisco/California)

2.2. 国内学会

- [13] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“GMR 素子用 Ni-Fe/Cu 膜における界面へのイオン照射”

日本応用磁気学会学術講演会, 23aF-4, Sep. 1995, (東工大)

- [14] 葭谷 徹*, 宮本 泰敬, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe 層によるスピバルブ中 FeMn 層配向度制御効果”

日本応用磁気学会学術講演会, 25pF-3, Sep. 1995, (東工大)

- [15] 中川 茂樹, 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 直江 正彦:

“GMR・スピバルブ素子用 Ni-Fe/Cu 多層膜の界面調整と特性制御”

第4回垂直磁気記録シンポジウム **PMRS'95**, 26A-1, Oct. 1995, (裏磐梯)

- [16] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面へのイオン照射”

日本応用磁気学会学術講演会, 23pC-7, Sep. 1996, (東邦大)

[17] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 西村 高一, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu および FeMn/Ni-Fe 多層膜における界面変調効果”

日本応用磁気学会学術講演会, 3aC-1, Oct. 1997, (名工大)

[18] 中川 茂樹, 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 西村 高一, 直江 正彦:

“イオンビームを用いた界面ミキシングによる巨大磁気抵抗変化の増大”

表面技術協会講演大会, Mar. 1998, (慶應大) (*to be presented.*)

2.3. 研究会等

[1] 宮本 泰敬*, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“イオンビームスパッタ法による Ni-Fe/Cu 巨大磁気抵抗効果多層膜のバッファ層制御特性”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR93-74, Mar. 1994

[2] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu GMR 多層膜におけるイオン照射による配向・界面制御効果”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR95-30, Sep. 1995

[3] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni₈₁Fe₁₉/Cu 多層膜におけるイオン照射による磁気抵抗特性および結晶構造の変化”

日本学術振興会磁気記録第 144 委員会研究会, 117-2, Jan. 1996

[4] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面イオン照射効果と磁気抵抗特性の変化”

電気学会マグネティックス研究会, MAG-96-81, Jul. 1996

[5] 渡邊 健太郎*, 西村 高一, 宮本 泰敬, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Kr イオンビームスパッタ堆積による GMR 多層膜の特性改善”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR97-27, Sep. 1997

- [6] 宮本 泰敬*, 中川 茂樹, 直江 正彦:
“照射ビームイオン種の最適化による Ni-Fe/Cu 多層膜の結晶性改善”
日本応用磁気学会光スピニクス専門研究会, Dec. 1997

3. 受賞等

- [1] 宮本 泰敬:
“高次元人工格子型磁性薄膜の創成と新機能化デバイスへの応用”
東京工業大学電気・情報系同窓会「楽水会」第3回学術奨励賞, Jun. 1997

イオンビーム照射による巨大磁気
抵抗効果の制御に関する研究

(論文要旨)

1998年1月14日

指導教官: 直江 正彦 教授

電子物理工学専攻

宮本 泰敬

本論文目次

第1章 緒論

第2章 スピン依存散乱現象

2.1 はじめに	3
2.2 多層膜における巨大磁気抵抗効果.....	4
2.3 グラニューラー構造における巨大磁気抵抗効果.....	15
2.4 スピンバルブ	17
2.5 スピン依存散乱現象の工学的応用	18
2.6 まとめ	25

第3章 金属人工格子のスパッタ堆積

3.1 はじめに	28
3.2 スパッタリング現象	29
3.3 スパッタ法について.....	32
3.4 デュアルイオンビームスパッタ法.....	40
3.5 まとめ	56

第4章 Ni-Fe/Cu多層膜における巨大磁気抵抗効果

4.1 はじめに	58
4.2 実験方法.....	59
4.3 Ni-Fe/Cu 多層膜の基礎特性.....	67
4.4 Fe バッファー層の磁気抵抗特性への影響.....	80
4.5 Fe バッファー層の配向制御.....	86
4.6 後熱処理による磁気抵抗特性の変化.....	96
4.7 まとめ	100

第 5 章 イオン照射による磁気抵抗特性の向上

5.1 はじめに	102
5.2 Kr によるスパッタ堆積	103
5.3 全体イオン照射による磁気抵抗特性の変化	112
5.4 界面変調による磁気抵抗特性の向上	123
5.5 照射イオン種の最適化	143
5.6 まとめ	164

第 6 章 FeMn反強磁性層の最適化

6.1 はじめに	166
6.2 スピンバルブにおける反強磁性層	167
6.3 配向制御層による FeMn 層の反強磁性発現	174
6.4 界面変調による交換バイアス磁界の調整	183
6.5 まとめ	195

第 7 章 将来展望と課題

7.1 界面変調による人工格子の堆積	197
7.2 スピンバルブ再生ヘッド	198

第 8 章 結論

謝辞	202
----------	-----

本研究に関する発表論文リスト	204
----------------------	-----

第1章 緒論

コンピュータのハードウェアが進歩し処理速度が向上するにつれて、ソフトウェアが要求するシステムリソースが増え、記録・記憶用デバイスの大容量化が必須となってきた。このような膨大な量のデータを蓄積するためには、ハードディスクに代表される磁気記録技術が最も優れている。磁気記録の高密度化を可能にしてきた技術として、信号処理やサーボ等の関連技術の発展もあるが、やはり磁気記録媒体および磁気ヘッド技術の進歩によるものが大きい。特に近年の磁気記録における記録密度は、磁気抵抗効果型再生ヘッドの登場により年に60%もの急激な向上がなされている。

一方薄膜堆積技術の進歩により、わずか数原子層のオーダーで異種の原子を堆積した構造を持つ金属人工格子が作製可能となり、それに伴って新奇な物性を持つ現象が次々と報告されている。そのなかでも1988年に発見された巨大磁気抵抗効果は、その潜在的に持つポテンシャルの高さのため世界中で注目されている。現在ではスピン依存散乱現象として、物性のみならず工学的応用にも関心が持たれており、特にスピバルブと呼ばれる素子は次世代磁気記録用再生ヘッドとして最有望視されている。更に、将来の超高記録密度に対処できるように更なる特性の向上を図る必要があり、材料・構造・作製技術などの最適化を詳しく検討すべきである。

本研究では Ni-Fe/Cu 多層膜において発現する巨大磁気抵抗効果に着目し、イオン照射効果を用いることにより磁気抵抗特性の制御を行うことを目的とした。

第2章では、本研究の主題である巨大磁気抵抗効果について発現のメカニズムや材料について解説を行ない、第3章では、金属人工格子を作製する技術としてスパッタ法を取り上げ、各種方式やその特徴・問題点を概説した。特にイオン照射とデュアルイオンビームスパッタ法に関して、原理・装置構成・特徴について述べている。第4章では、軟磁気特性に優れた Ni-Fe/Cu 多層膜の磁気抵抗特性について基礎的な評価を行ない、Feバッファ層の配向制御や後熱処理による磁気抵抗特性の改善を試みた。第5章では、Ni-Fe/Cu 多層膜の堆積中に全ての層にわたって、もしくは界面のみにイオン照射を行なうことにより結晶構造の制御および磁気抵抗特性の向上を試み、界面変調技術を提案した。また界面構造と磁気抵抗特性の関連について考察している。第6章では、スピバルブ用の反強磁性層用材料について検討した。配向制御層や界面変調により FeMn の構造制御を行ない、スピバルブ用の反強磁性層として採用できることを示した。第7章では、本研究で得られた知見を元にスピン依存散乱現象の工学的応用と将来展望について記し、第8章で、本研究で得られた知見と成果をまとめ結論とする。

第2章 スピン依存散乱現象

1988年に Baibich によって発見された巨大磁気抵抗効果(GMR)は、現在磁性・磁気分野において最も熱い関心を持たれており、全世界で研究が進められている現象である。この現象は数10 Å オーダーで堆積された強磁性層／非磁性層からなる多層膜構造において発現し、外部磁界の印加と共に抵抗率が10～100%と大きく

減少する特性を持っている。GMR はもともとスピン依存散乱現象であり、GMR 発現の条件としては以下の 3 つがあげられる。

1. 非磁性層を介して強磁性層のスピン反平行配列が実現される。
2. 伝導電子のスピンに依存した抵抗率の違いが大きい。
3. 伝導電子の平均自由行程が少なくとも人工格子の周期よりも大きい。

GMR の起源としては、材料によらない界面での伝導電子の散乱現象、すなわち界面での不規則な交換ポテンシャルがあげられる。Fe/TM(TM は Cr などの 3d 非磁性元素)系と Co/Cu 系では伝導電子が、前者は s-d 混成電子、後者は s 電子と互いに異なるので理論的な取り扱いがそれぞれ別になる。ここでは本研究で用いた Ni-Fe/Cu 多層膜の伝導電子の様子に近いと考えられる Co/Cu 系の人工格子におけるスピン依存散乱現象について解説する。

図 2-1 は、Co/Cu 多層膜構造におけるバンドモデルを示したものである。(a) は、2 つの強磁性層の磁化 M_1 , M_2 が上向きで平行となっている場合である。強磁性体特有の現象である 3d スピンバンドの分裂が生じており、 \uparrow スピンが Co/Cu の場合ほとんどフェルミレベル E_F 以下で存在しているため ($N_{\uparrow}(E_F) = 0$)、 \downarrow スピンサブバンドのみが空いた状態となっている。Cu の抵抗率は Co よりも小さいので、電気伝導は主にフェルミレベルに近いエネルギーを持った Cu の s 電子が担っているものと考えられる。Co と Cu の界面に乱れが存在すると、Co は Cu 中の少数の磁性不純物となる。Co の d 準位は Cu の s 電子と s-d 混成して仮想束縛状態 (Virtual Bound State) になる。磁性層の磁化が平行な場合、Cu 中の s 電子のうち \downarrow スピンは界面で散乱を受けて d 状態に散乱 (s-d 散乱) されるが、 \uparrow スピンは d 状態に散乱されない。反平行の場合には \uparrow スピンも \downarrow スピンもどちらかの界面で共に d 状態に散乱されるため (a) に比べて (b) の場合には電気伝導に寄与する s 電子が減少し、磁気抵抗が大きくなると理解されている。したがって Cu と 3d 遷移金属の GMR は VBS の状態で決まり、図 2-2 のように理論的に求められ、実験も行われている。実験値はピーク位置のずれや、Fe 側で急激に小さくなるなど不一致も見られるが、定性的には理論と一致した傾向を示す。

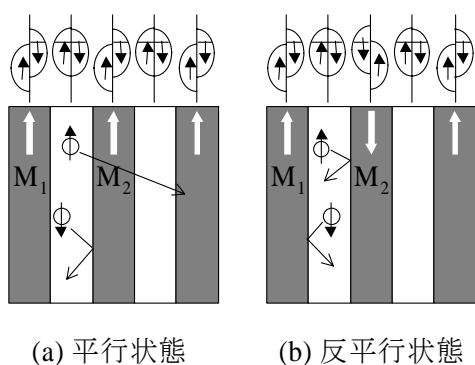


図 2-1 Co/Cu 多層膜構造におけるバンドモデル

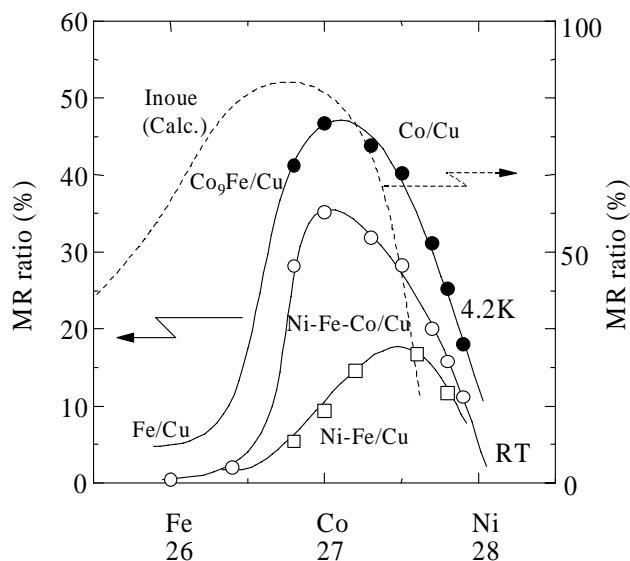


図 2-2 遷移金属/Cu 多層膜の MR ratio

巨大磁気抵抗効果が注目される理由のひとつは、磁気記録用再生ヘッド材料としての可能性にあり、そのためには大きな抵抗変化をごく微小な磁界で発生させることが要求される。そこで実的にみて、層間結合をしていないスピバルブが最有望である。スピバルブとは1991年にIBMより発表された、非結合型巨大磁気抵抗効果を示す構造である。図2-3に示したように、2つの強磁性層には共に軟磁気特性を持つNi-Fe合金を用いるが、一方の層は磁氣的にフリーな状態(フリー層)にし、他方の層は反強磁性層と接合させて交換バイアス磁界を印加し保磁力を高めにした(ピン層)。この2つの磁性層は別々の磁界で磁化の方向を変化させるため、ある磁界領域では両者は反平行に配列し、GMRが発現する。またフリー層の磁化が反転する付近では、抵抗変化率は外部磁界に対して鋭く反応するため、再生ヘッドなど磁界感度が高いことが必要なデバイスにも応用が可能となる。ピン層は反強磁性層からの交換結合により磁化のピン止めが行われ、一方向異方性が交換バイアス磁界という形で見られる。何らかの原因により交換結合が弱くなり、ピン層の磁化のピン止めが外れると再生ヘッドの動作上大きな問題となる。そのためスピバルブにおいては、主に反強磁性層の最適化が大きな目標となっている。

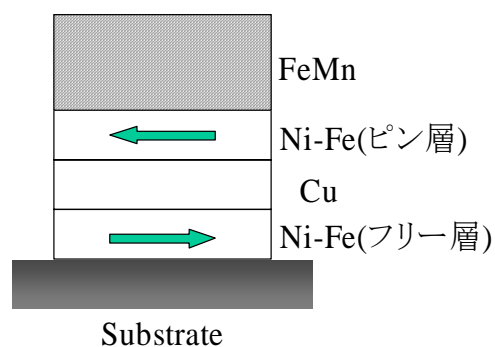


図 2-3 スピバルブの構造図

第3章 金属人工格子のスパッタ堆積

イオンビームスパッタ法では、図3-1に示したようにスパッタを行う堆積室と、高エネルギー粒子を発生するイオン源が空間的に分離されている点が大きな特徴である。高エネルギー粒子はイオン源で作られた後、そこからイオンをとりだして加速収束し、ビーム状にして別の高真空の薄膜堆積槽内に設置されたターゲットをスパッタする。この方式の特色は、ターゲット付近でプラズマを作らずに住むため、ターゲットとその近くに置かれる基板付近を高真空($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr)にすることができることである。それゆえ残留ガスによる影響を受けにくいといえる。

またターゲットには、グロー放電のような負バイアスが印加されていないので、スパッタされた正イオンのターゲットへの逆流および負イオンや γ -電子のターゲット付近での加速が起こらない特徴がある。しかもスパッタされた原子が基板に届くまでの空間が高真空のため平均自由行程も十分長く、エネルギーを失うことなく膜堆積が行なえる。イオンビームスパッタ法では基板へ入射するスパッタ粒子の持つエネルギーは、主にターゲットへの照射イオンビームのエネルギーにより決定される。また各スパッタリングパラメータを独立制御できるため、様々なスパッタの状況を作り出せ、スパッタ研究には欠かせない方法となっている。このことは金属人工格子のように複雑な堆積技術を必要とする膜堆積において優れた制御性を有することを意味している。しかしながらイオンビーム式スパッタ法の欠点もあり、装置構造が複雑・膜堆積測度が遅い・反跳粒子による膜衝撃などがあげられる。

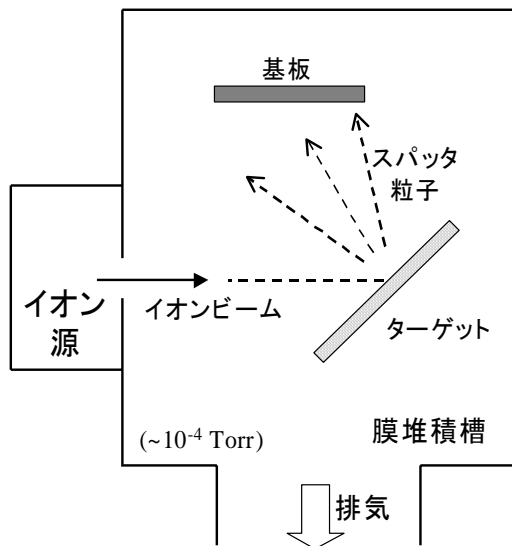


図 3-1 イオンビームスパッタ法の原理

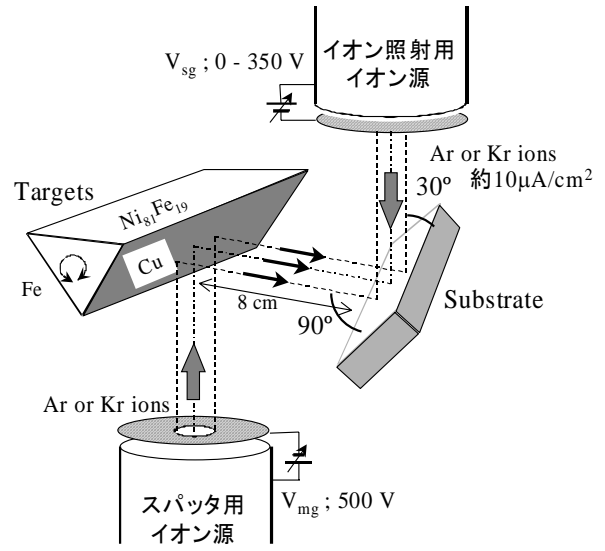


図 3-2 デュアルイオンビームスパッタ法

デュアルイオンビームスパッタ(DIBS)法では、前述のようなターゲットをスパッタするためのイオン源の他に、堆積中の膜表面を直接照射するためにもう一基のサブイオン源を持っている。具体的な構造を図 3-2に示す。すなわちスパッタを行ないながら、膜表面へイオンを同時に照射することができ、いわゆるイオン照射効果を利用しながら膜堆積を行うことになる。サブイオン源で生成されたイオンは、同様に加速電圧と電流密度とが独立に制御され膜面へ照射することが可能である。イオン照射効果によって堆積中の原子に与えられる様々な現象を図 3-3に示す。これらはイオン照射のエネルギーによって異なった振る舞いをすることを意味している。本研究ではこのイオン照射のエネルギーを V_{sg} と定義し、堆積した膜構造を制御できるパラメータとして設定した。

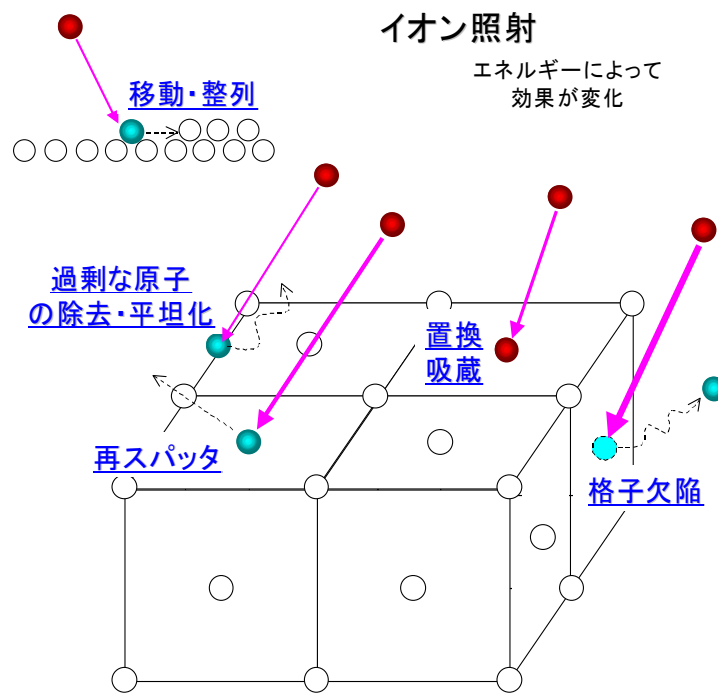


図 3-3 イオン照射による様々な影響

第4章 Ni-Fe/Cu 多層膜における巨大磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果(GMR)を有する多層膜は、その磁気抵抗変化率が数 10 %にもおよぶ画期的な材料であるが、工学的応用を考えるうえでは、高い磁気抵抗変化率をもち、高い磁界感度・低い飽和磁界という特性が必要となる。したがって GMR を有しながら、軟磁気特性を兼備する多層膜材料を開発することが急務となっている。Ni-Fe/Cu 多層膜は Ni-Fe の軟磁気特性によって比較的軟磁気特性を示す組み合わせと考えられ、本研究でも採用することにした。

Ni-Fe/Cu多層膜の作製には、特に多層膜における巨大磁気抵抗効果は、層厚など厳密な制御が必要であるため、イオンビームスパッタ法を用いて膜堆積を行なった。ターゲットにはNi₈₁Fe₁₉, Fe, Cuの3種類の金属ターゲットを用いた。膜作製条件については表 4-1にまとめた。

表 4-1 Ni-Fe/Cu 多層膜の膜堆積条件

動作アルゴンガス圧力	[mTorr]	0.1 ~ 0.2
イオン源加速電圧	V_{mg} [V]	500
アノード電圧	V_{Anode} [V]	50
フィラメント電流	[A]	17 ~ 25
ターゲット電流	[mA]	3
基板温度		Room Temperature
堆積速度	[Å/min.]	Fe: 11 Ni ₈₁ Fe ₁₉ : 14 Cu: 23.5

図 4-1は、今回作製したNi-Fe/Cu巨大磁気抵抗効果多層膜の積層構造概念図である。まずバッファー層としてFeを 50 Å堆積した後、その上にNi-FeとCuを交互に堆積し多層膜を作製する。ここで、Ni-Fe層およびCu層の各層厚をそれぞれ δ_{Ni-Fe} , δ_{Cu} と定義し、このとき 5 ~ 35 Åの範囲で変化させた。なお、Ni-Fe/Cuの2層膜を 5 ~ 40 周期の範囲で堆積したが、特にことわりがない場合は 30 周期とした。

図 4-2は、 δ_{Ni-Fe} を 10 Å一定とした[Ni-Fe/Cu]₃₀多層膜における、磁気抵抗変化率MR ratioの δ_{Cu} 依存性を示したものである。Cu層厚が 10, 20, 32 ÅのところMR ratioが極大を示す約 10 Åの周期性が現れ、Cu層厚が増加するにつれてMR ratio自体のピーク強度は減衰している。特に 1 次ピークに相当するCu層厚が 10 Åのサンプルでは、MR ratioが 12 %を示し、最大のMR ratioを有する試料においては、Ni-FeおよびCuの(200)結晶子の成長が見られた。非磁性層を挟んだ

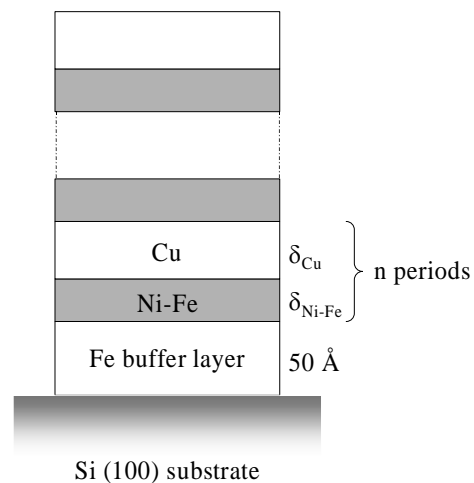


図 4-1 Ni-Fe/Cu 多層膜の積層構造概念図

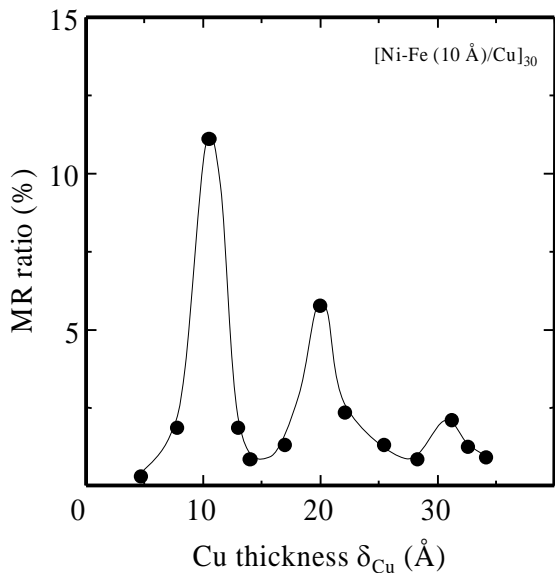


図 4-2 Ni-Fe/Cu膜のMR ratioの δ_{Cu} 依存性

強磁性層同士の相互結合が強磁性的・反強磁性的の間をCu層厚に伴って振動しており、磁性層間で働くスピン依存散乱が変化することによりGMRが生じているものと考えられる。図 4-4は 2 番目に大きなMR ratioを持っていた[Ni-Fe(10 Å)/Cu(20 Å)]₃₀多層膜のヒステリシスループである。この試料では階段上のループを示しているが、外部磁界が 0 近傍で全Ni-Fe層のうち約半数が磁化回転を行ったことで、隣り合った磁性層間の磁化が反平行状態を形成し、GMRを発現したものと考えられる。その後、外部磁界が約 20 Oe以上になると、すべてのNi-Fe層の磁化が反転を起し磁化は平行状態に戻る。この試料では、層間結合が強固であり、そのため各強磁性層自身がそれぞれのもつ保磁力に相当する磁界で確実に磁化反転を行い角形比が大きな磁化曲線をとることになる。

図 4-3に示したグラフはMR ratioの積層周期n依存性である。白丸はFeバッファ層を用いた試料であり、25 周期ぐらいではほぼMR ratioの大きさはnに依存しなくなり飽和する特性を示すことがわかった。これは、GMR多層膜中で主に電気伝導を担うCuの 4s電子が約 25 周期分の距離を伝導すると、その保持していたスピン情報を失い、もしくは界面での反射が顕著となって散乱されてしまうためである。また黒丸はFeバッファ層なしでGMR多層膜を堆積した場合である。積層回数が約 30 周期で、ほぼMR ratioは飽和しているが、この時の大きさはFeバッファ層が存在する場合と比べて、1/3 程度と非常に小さい。これらのことから、Feバッファ層が存在することにより、その上に堆積されたGMR多層膜はより大きな巨大磁気抵抗効果を発現しやすくなるといえる。

このようにFeバッファ層による磁気抵抗特性への影響が大きいと考えられることから、Feバッファ層の結晶配向を意図的に制御した場合に[Ni-Fe/Cu]₃₀多層膜の磁気抵抗特性にどのような影響が現れるかについて

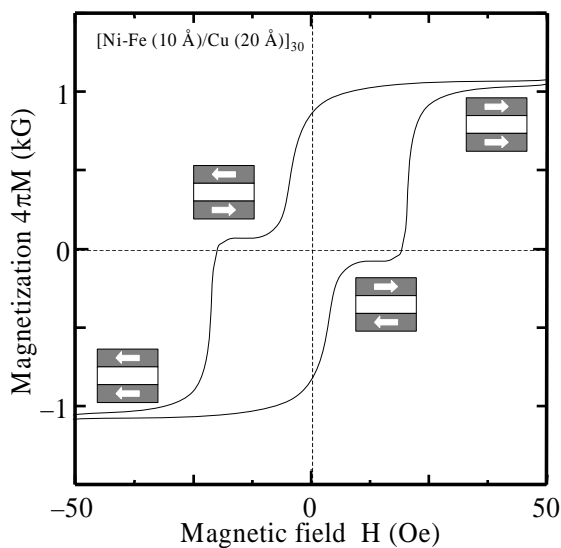


図 4-4 [Ni-Fe(10Å)/Cu(20Å)]膜の M-H 特性

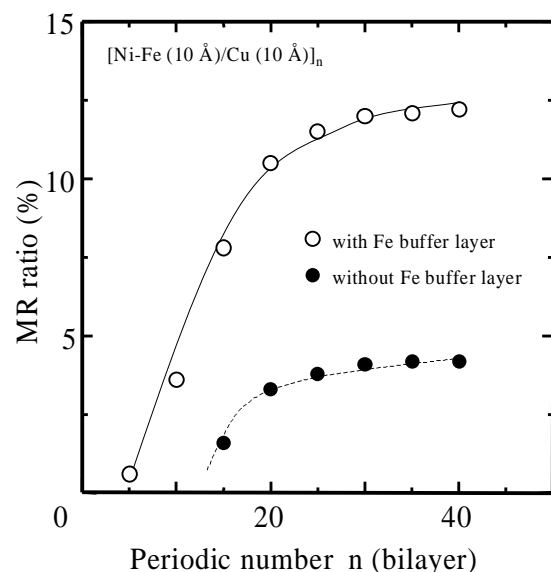


図 4-3 MR ratio の積層回数依存性

調べた。通常のスパッタ法では、Fe薄膜の配向性を制御することはプラズマによるダメージなどで困難であるが、DIBS法では作製条件を適当に調整することで、Fe単層膜の配向制御を行うことが可能である。そこで α -Feの最密面である(110)面と、準最密面の(100)面とにそれぞれ配向制御したFeバッファ層を作製し、その上にGMR多層膜を堆積した場合の特性の違いを調べることにした。Feバッファ層の配向を制御するための条件を表 4-2に示す。

図 4-5にバッファ層としてそれぞれFe(110)、(100)配向面を用いた[Ni-Fe (10 Å)/Cu (10 Å)]₃₀多層膜の磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ の外部磁界依存特性を示す。Feバッファ層が(100)配向している場合の方が(110)

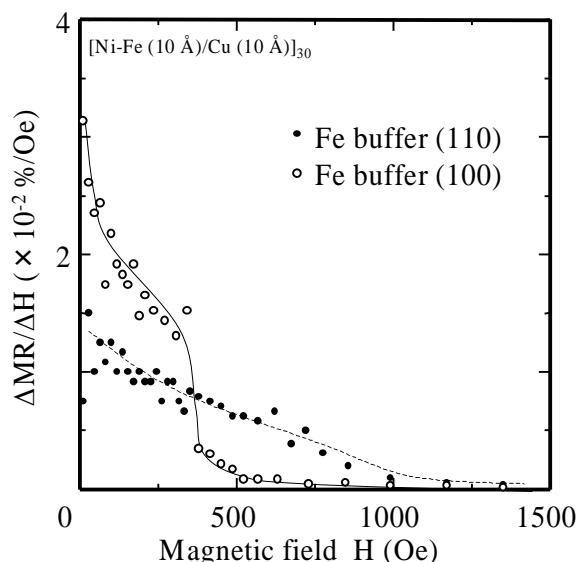


図 4-5 $\Delta MR/\Delta H$ の外部磁界依存性

配向に比べて、低磁界においてMR ratioの変化がより大きく、したがって磁界感度も高いことがわかる。10 Oeにおける磁界感度の比較では、(100)配向の 0.032 %/Oeに対して、(110)配向では 0.015 %/Oeと半分以下のかかなり小さい値となっている。さらに、磁界に対する抵抗率の変化がほぼ飽和に達する飽和磁界 H_s の大きさは、Fe (100)配向のバッファ層を用いた場合では約 400 Oeであり、Fe (110)配向のバッファ層を用いた場合では約 800 Oeであった。Fe (100)配向の場合、350 Oe付近で急激に磁界感度が減少し飽和に達するのに対し、Fe (110)配向では 1000 Oe付近までほぼ一様に減少する。以上のことから、磁界感度 $\Delta MR/\Delta H$ はFeバッファ層の配向に依存しており、特にFeバッファ層が(100)配向の方が(110)配向よりも磁界感度が高く磁気抵抗特性が良好であることがわかった。

表 4-2 Fe バッファ層の配向制御条件

	Fe(110)配向面 (最密面)	Fe(100)配向面 (次最密面)
メインガン加速電圧 V_{mg} [V]	500	200
サブガン加速電圧 V_{sg} [V]	160	使用せず
堆積速度 [Å/min.]	11	3.1

第5章 イオン照射による磁気抵抗特性の向上

GMR 多層膜においては、結晶構造と磁気抵抗特性の関連性が指摘されており、バッファ層の材料の選択や同時イオン照射を用いて結晶性を改善することにより、これらの諸特性を向上できることが報告されている。本研究でもイオン照射を用いて多層膜の結晶配向を制御することを試みているが、多層膜の全体に渡ってイオ

ン照射を行った場合には、結晶配向の制御だけでなく Ar の膜中への取り込みも顕著になるために、逆に磁気抵抗変化率が減少することを確認している。ところで GMR の発現機構としてスピン依存散乱が考えられており、近年では界面散乱やバルク散乱現象の解明についてよく議論がなされている。主に Cu の 4s 電子が伝導電子として働くが、強磁性層／非磁性層界面に散乱中心があると考えられるために、GMR の発現機構を実験により解明する上ではこの界面の状態を変化させることが有効であると考えられる。そこでこの章では、多層膜中の各界面へイオン照射を行うことで界面の状態を変調させ、それに伴う磁気抵抗特性の変化を調べた。

[Ni-Fe/Cu]多層膜において界面変調を行うために、本研究では界面へのイオン照射を用いた。DIBS法では、スパッタ用・照射用のイオン源がそれぞれ独立しているため、イオン源動作パラメータおよびイオン照射時間・照射間隔などを制御することにより自由に多層膜における原子配列を制御することが可能である。ここでは作製した試料において、各界面からの数原子層相当にのみ照射を行った。図 5-1は実際に作製した試料構造と、イオン照射を行った試料多層膜中の原子の堆積状態を段階的に示した模式図である。各界面へイオン照射を行うことにより界面付近の原子配列状態を変化させる方法を、本研究では界面変調(Interfacial Modulation Technique)として提案する。その他の膜堆積条件を表 5-1に示す。

表 5-1 界面変調のデュアルイオンビームスパッタ装置の動作条件

動作ガス圧力		[mTorr]	0.2 (0.1+0.1)
メインガン加速電圧	V_{mg}	[V]	500, 1000
メインガンアノード電圧	V_{ma}	[V]	50
メインガンフィラメント電流		[A]	20 ~ 25
ターゲット電流		[mA]	3
サブガン加速電圧	V_{sg}	[V]	0 ~ 350
サブガンアノード電圧	V_{sa}	[V]	60
サブガンフィラメント電流		[A]	6

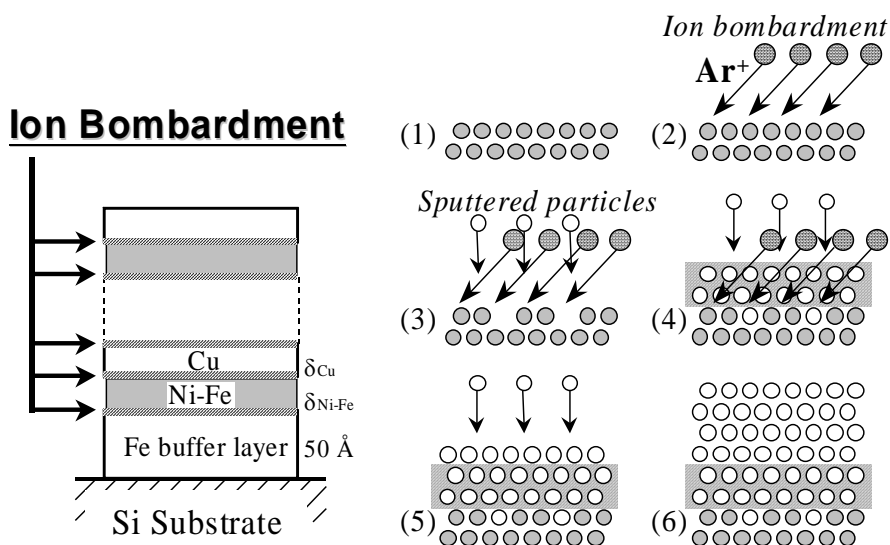


図 5-1 作製した試料構造と界面変調した多層膜の原子の堆積状態の模式図

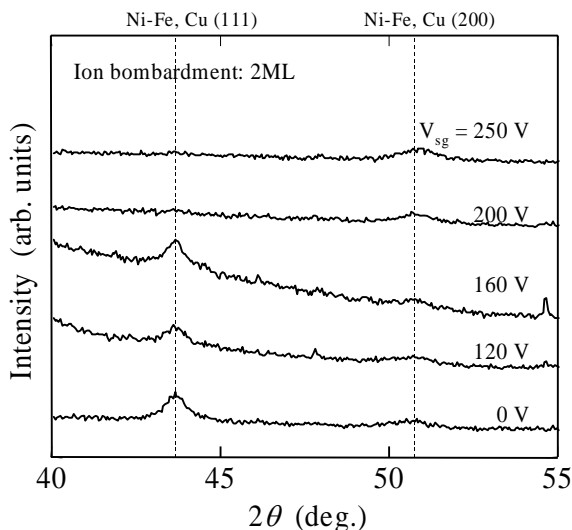


図 5-2 Ar 界面変調した試料の XRD ダイアグラム

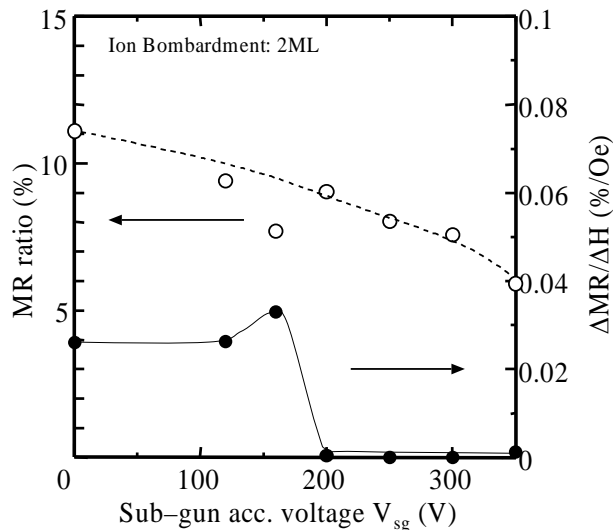


図 5-3 Ar 界面変調した試料の磁気抵抗特性の V_{sg} 依存性

図 5-2は界面の2原子層相当ヘイオン照射を行なった[Ni-Fe (10 Å)/Cu (10 Å)]₃₀多層膜のXRDダイアグラムである。 V_{sg} が0~160 VまではNi-FeおよびCuの最密配向面である(111)面成長が優先的に見られている。また V_{sg} が200 Vを越えるようになると、急激に(111)ピークは消失し、160~200 Vの範囲で(111)配向から弱い(100)配向への急激な構造変化が起こっていた。また低角XRDダイアグラムによると、 V_{sg} が160 Vの試料では、界面がシャープかつ平坦になっており、 V_{sg} の増加と共に界面は相互拡散を引き起こし、多層膜全体に渡って拡散が生じている様子が見られた。

図 5-3はイオン照射を界面2原子層相当に行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]₃₀多層膜における、MR ratioおよび $\Delta MR/\Delta H$ の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 V_{sg} が高くなるにつれて徐々にMR ratioは減少しているが急激な変化は見られない。つまりイオン照射のエネルギーが高くなって界面付近の構造が徐々に荒れた状態になっても、それ程大きな影響を受けていないといえる。一般にNi-Fe/Cu多層膜のスピンの依存散乱はバルク散乱による影響も無視できないと考えられており、イオン照射によって界面を乱した場合でも、偏極伝導電子の層間の移動過程にはあまり影響を与えていないものと思われる。他方 $\Delta MR/\Delta H$ については、 V_{sg} が上昇するにつれて徐々に増加を続け、160 V付近において極大値をとっている。さらにそれ以上加速電圧をあげていくと、200 V付近で急激に減少する特性を持っていることがわかる。ちょうどこの様子は図 5-2で示した結晶配向・構造の変化に対応して敏感に反応しているといえる。つまり界面での磁化ベクトルの振る舞いは、界面近傍のローカルな構造に大きく影響されているものと考えられる。

このように界面変調を多層膜堆積中に行うことで、結晶配向や界面状態・磁気抵抗特性の制御を行うことができることを示した。しかしながら本研究ではイオン照射を界面の数原子層のみという非常に微小な領域へ行なっているために、反跳による膜面への衝撃が無視できない問題となってきている。ターゲット材料のFe, Ni, Cuの原子の質量(56~64)と比較した場合、Arでは約40しかなく軽いいため反跳Arの持つエネルギーが高くなる。そこでさらに質量の大きなKrなどをスパッタガスや照射イオンビームとして採用して最適化を行うことにより、結晶性の改善を図ることができるものと考えられる。図 5-4に、Cu原子をスパッタするときArおよびKrが後方散乱される様子を示した。スパッタガスとしてArを用いた場合には、反跳粒子の衝撃による基板へのエネルギー付与を考

慮する必要があり、Krをスパッタガスとして用いた場合と比較すると大きな違いとして現れることになる。

界面照射種をKrにし、Krスパッタにより作製した[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜の各 V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を図 5-6に示す。 V_{sg} が 100 V以下の場合には特に明確な回折ピークは見られず微結晶状態であったが、界面構造は若干のゆらぎが認められるものの比較的良好であった。また V_{sg} が高くなるにつれてNi-FeおよびCuの(111)配向が顕著となっているがこの試料では多層構造が劣化していた。Krイオンによる照射は、Arよりも2倍も大きな質量を持つため、Kr照射をした試料では結晶性が非常に大きく影響されてしまうものと思われる。

図 5-5はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性を示したグラフである。Krスパッタにより作製した試料では、図 5-3に示したArスパッタにより作製した試料の場合と大きな違いを生じている。特に、KrスパッタKr界面照射の試料では、 V_{sg} が 100 Vの時に非常に大きなMR ratioである 17.8 %をとった後、急激に V_{sg} の増加と共に減少し、5 %以下まで劣化してしまう特性を示している。このように優れた磁気抵抗変化を示す試料では、試料自体の持つ抵抗率が極小となっていた。つまり原子の配列状態・結晶性がよく界面構造が整っていれば、多層膜自体の抵抗率を下げることができ、磁気抵抗特性を向上できるといえる。

図 5-7はKrスパッタAr/Kr界面照射を行なった[Ni-Fe(10 Å)/Cu(10 Å)]多層膜における残留応力 σ_r の

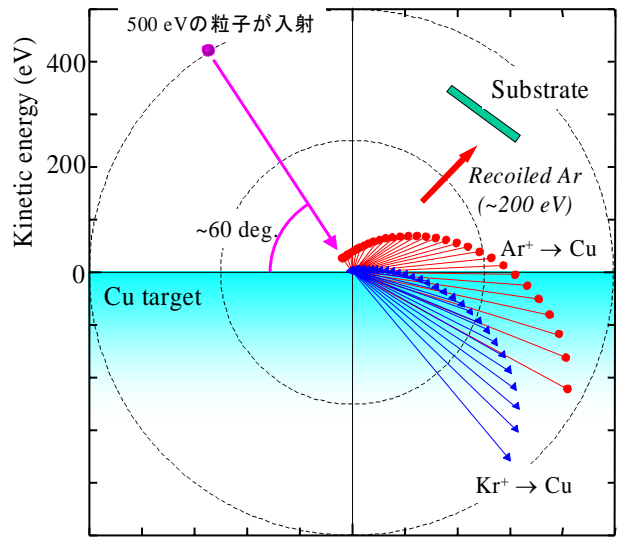


図 5-4 弾性衝突後の Ar, Kr の放出角度・エネルギー分布

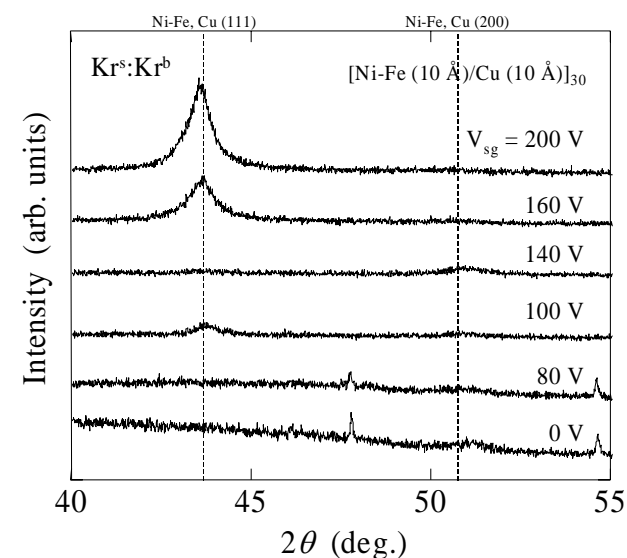


図 5-6 Kr スパッタ Kr 界面照射膜の XRD ダイアグラム

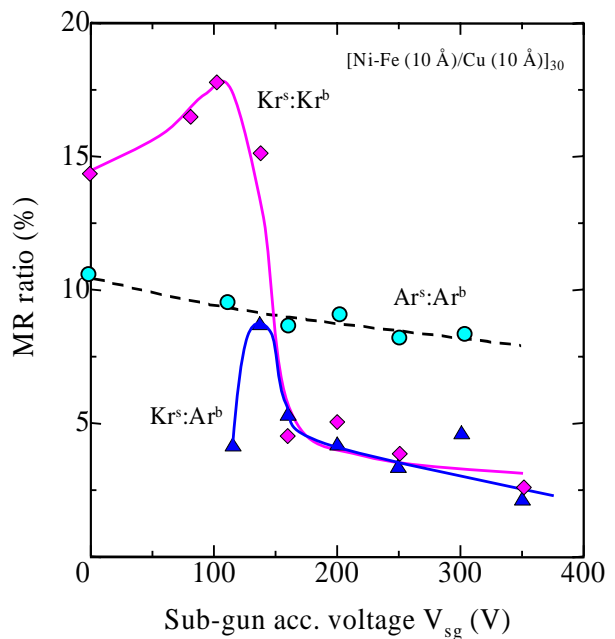


図 5-5 界面変調膜におけるMR ratioの V_{sg} 依存性

V_{sg} 依存性を示したグラフである。Ar界面照射膜では V_{sg} が140 V, Kr界面照射膜では V_{sg} が100 V付近ではほぼ残留応力が0になっており、ちょうど磁気抵抗特性が良好となる試料に一致していた。 σ_r は主にNi-Fe/Cu界面の原子の配列状態によって決定され、特に V_{sg} を100 VとしてKr界面照射を行なった試料においてみられる界面付近のゆらぎが σ_r の低減に効果的に働いているようである。またどちらの試料においても V_{sg} が上昇するにつれて σ_r は徐々に圧縮方向になるが、これはピーニング効果によるものである。特にAr界面照射の場合はAr自身が格子間に原子半径が近いため入りやすく、全体的に圧縮応力を示すことになる。Krは逆に低いエネルギーの場合には格子間に入りにくく格子間に比較的余裕があるため、引っ張り応力を膜中に導入している。

以上のように、界面変調を用いた膜堆積では GMR 多層膜の結晶構造を制御するのに有効であり、同時に磁気抵抗特性もスパッタガス種・イオン照射種の選択や照射エネルギーを調整することにより制御が可能であることがわかった。

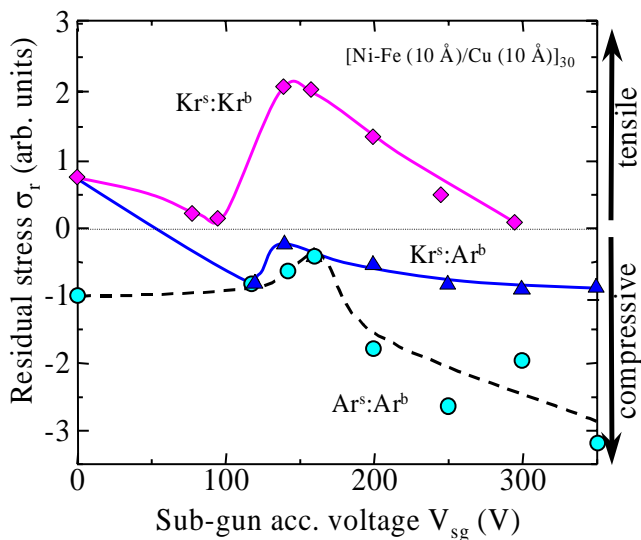


図 5-7 界面変調膜における σ_r の V_{sg} 依存性

第6章 FeMn 反強磁性層の最適化

本研究ではスピバルブ用反強磁性体として、FeMnを採用している。FeMnは熱処理不要や必要膜厚が薄いという特徴をもち、将来の超高記録密度を考えた場合大きな長所である。しかし、FeMnを反強磁性体として使うならば γ 相構造の(111)配向した膜を堆積しなければならない。図 6-1に γ -FeMnの結晶構造とスピンの状態を示す。この図からわかるように、 γ -FeMn構造の(111)面が基板に平行に堆積するとスピンの反平行に整列し、これによって強磁性ピン層へ交換バイアス磁界を印加することができる。 γ 相は高温相であるためにRFスパッタ法では比較的容易に作製できるが、イオンビームスパッタ法では非常に困難であり、そこで様々な工夫を取る必要が生じる。そのため的手段として、本研究では配向制御層の利用と界面変調を行なった。ここでは界面変調によるFeMnの反強磁性発現について述べる。

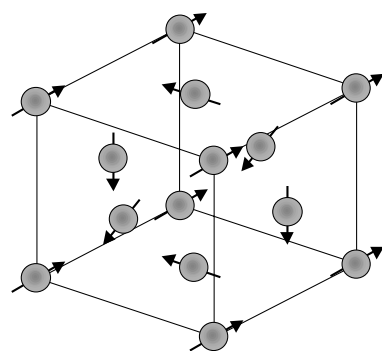


図 6-1 γ -FeMn の結晶構造とスピン構造

界面の揺らぎや界面における原子の配置のため、場所によって強磁性/反強磁性層界面で交換相互作用にばらつきが生じ、これにより交換バイアス磁界の大きさは影響を受け

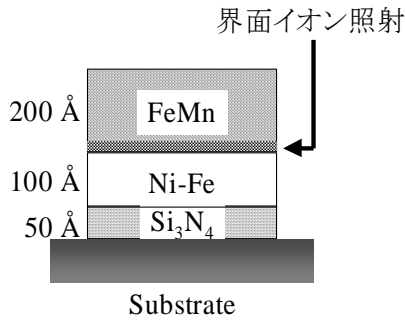


図 6-3 界面イオン照射を行なった Ni-Fe/FeMn 膜の模式図

るものと考えられる。ところで本研究では、[Ni-Fe/Cu]多層膜の界面構造を変化させるために界面へイオン照射を行なうことは非常に有効な手段であることを確認している。そこで、強磁性／反強磁性層界面へイオン照射を行なうことにより界面構造を変化させた場合の、交換バイアス磁界および結晶構造の変化について調べた。図 6-3に、界面イオン照射による交換バイアス磁界の変化を見るために作製したNi-Fe/FeMn膜の模式図を示す。50 Åの厚さのSi₃N₄層をSi基板からの影響を防ぐためのバッファ層として堆積した。その上にNi-Fe(100 Å)層を堆積し、最後にFeMn(200 Å)層をその上に堆積した。Arイオンビームによる界面照射はNi-Fe/FeMn界面に行なった。この時のイオン照射加速電圧V_{sg}を0 ~ 350 Vの範囲で変化させた。イオン照射の電流密度は約 10 μA/cm²程度で一定とした。イオン照射層数は、FeMn層の堆積初期からFeMn全層までに相当する0 ~ 120 MLとした。

図 6-2はNi-Fe/FeMn 2層膜の界面へイオン照射をV_{sg}が200 Vの条件で行なった試料の、各イオン照射層数におけるXRDダイアグラムの変化を示したものである。2 ~ 20 ML程度の界面イオン照射により、Ni-Feの(111)配向を示す回折ピークのほかにγ-FeMnの(111)ピークも見ることができる。これは界面のわずか数原子層のみにイオン照射を行なうことにより、FeMn層の結晶構造を十分に制御することが可能であることを示唆している。

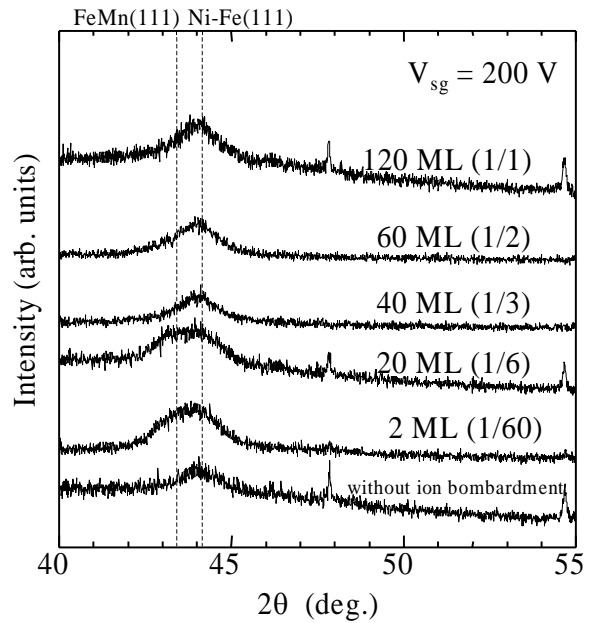


図 6-2 界面照射 Ni-Fe/FeMn 膜の各イオン照射層数における XRD ダイアグラム

図 6-4にNi-Fe/FeMn 2層膜の界面2原子層相当へイオン照射した試料について各 V_{sg} におけるAFM写真を示した。イオン照射を行っていない試料では表面構造は荒れていないが、100 ~ 200 eVのエネルギーによるイオン照射では、主に堆積中のスパッタ粒子の基板上でのモビリティを向上させるため、粒の成長も徐々に進んでいる。さらに 300 eV以上でのイオン照射では再スパッタ効果も顕著になるため、基板表面は荒れを生じ、かつイオンビームによる選択的な再スパッタ効果のために粒の成長は方向性をもち粒径は小さくなる。

図 6-5はNi-Fe/FeMn 2層膜の界面2原子層相当へイオン照射した試料について V_{sg} におけるXRDダイアグラムの変化を示したものである。FeMn層の回折ピークは V_{sg} に対して大きく変化をしている。 V_{sg} が100 ~ 200 V付近では比較的強い γ -FeMn構造の(111)配向膜およびNi-Fe層の高い(111)配向膜が得られ、それ以上ではこの回折ピーク強度は徐々に減少する。高いエネルギーでのイオン照射により、界面付近で生じた荒れや相互拡散がFeMnの(111)配向を疎外しているものと

考えられる。またわずかに2原子層のみへイオン照射を行なっただけでも、堆積初期層の構造を変化させているため、そのエネルギー強度によって大きく堆積した膜の構造が変化している。100 Vのエネルギーで行なった界面イオン照射により、界面では核形成の助長やアダトムのマイグレーションの助長が起こっており、かつ比較的界面におけるゆらぎも少ないため、イオンビーム照射により(111)配向したNi-Fe層の上にヘテロエピタキシャル的に(111)配向の γ -FeMn層が堆積できたものと考えられる。図 6-6はNi-Fe/FeMn 2層膜の界面2原子層相当へイオン照射した試料について、交換バイアス磁界 H_{ex} の V_{sg} 依存性を示したグラフである。 H_{ex} は、スピンバルブ素子における強磁性ピン層の保磁力に相当する。イオン照射を行なわなかった試料では γ -FeMnの(111)配向膜が得ることができなかつたため、まったく交換バイアス磁界の発現を確認することができなかつた。これに対し、XRDダイアグラムで明確な γ -FeMnの(111)回折ピークを観測できた V_{sg} が100 Vの試料においては最大の H_{ex} である約35 Oe程度を得ることができている。それ以上のエネルギーの界面イオン照射では、エネルギーの増加と共に H_{ex} は減少しており、これはちょうど図 6-5における γ -FeMnの(111)配向度の劣化と対応している。このように高い交換バイアス磁界を得るためには、 γ -FeMnの(111)配向度が高い膜を作製することが必要であることを確認し、また界面構造によっても大きくその大きさが変化してしまうことがわかった。

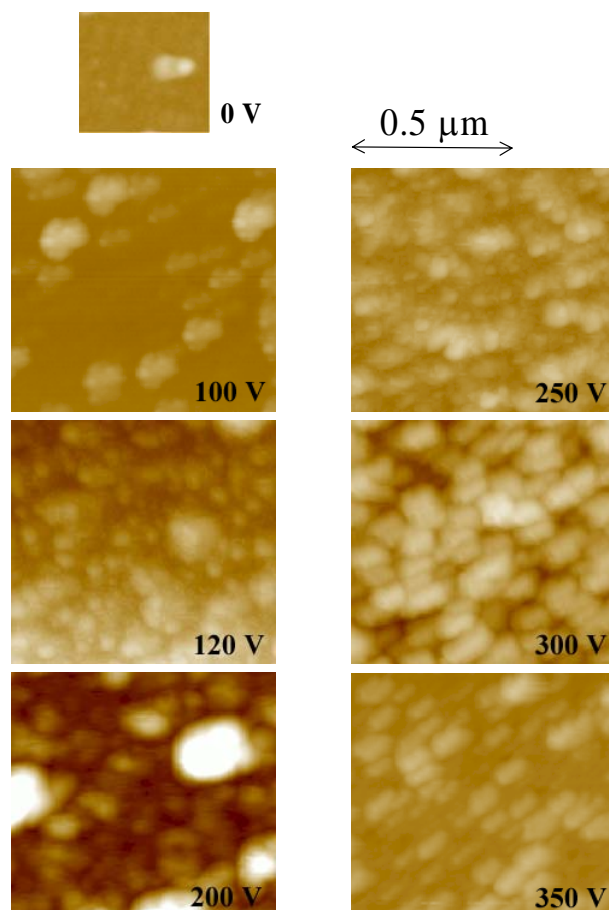


図 6-4 界面照射 Ni-Fe/FeMn 膜の AFM 像

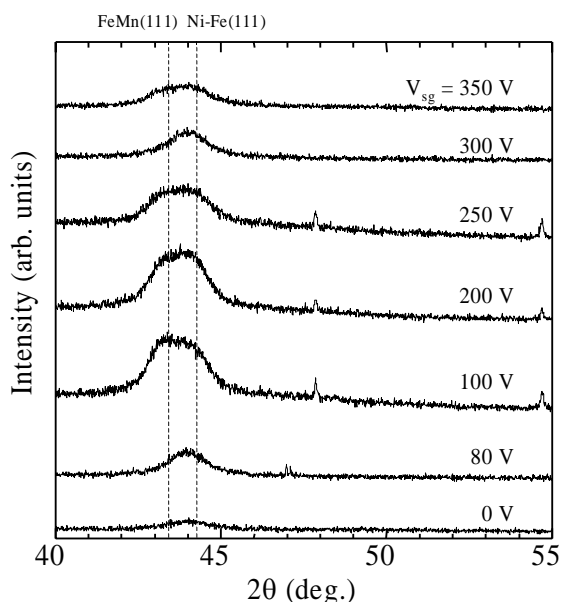


図 6-5 界面照射Ni-Fe/FeMn膜の各 V_{sg} におけるXRD
ダイアグラム

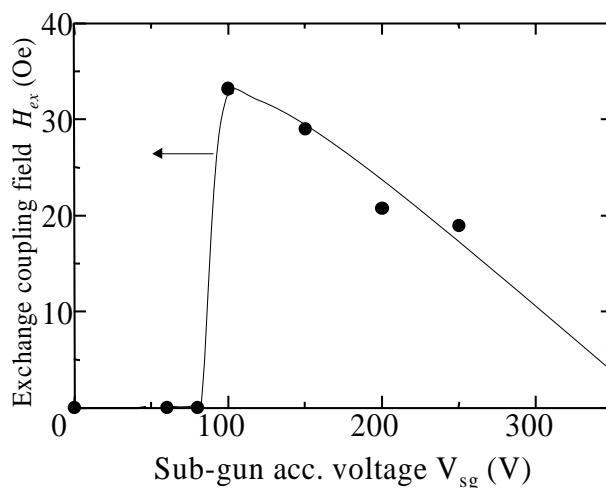


図 6-6 界面照射Ni-Fe/FeMn膜の H_{ex} の V_{sg} 依存性

第7章 将来展望と課題

本研究では、デュアルイオンビームスパッタ法により巨大磁気抵抗効果を有する強磁性金属／非磁性金属を交互堆積した人工格子を作製し、多層膜の結晶構造を制御することにより優れた磁気抵抗特性が得られることを示した。また界面変調により界面における相互拡散や残留応力を制御できることを確認した。巨大磁気抵抗効果の工学的応用の観点で、ここではスピバルブ再生ヘッドについて以下に将来展望と課題を記す。

ハードディスクの面記録密度は1.6倍／年と急激な伸びを示し、激しい技術革新が続いている。現在の製品レベルは1～3.0 Gbit/inch²であるが、この速度で記録密度の向上が維持されるならば3年後には10 Gbit/inch²を越えていくものと予想される。しかし面記録密度の上昇に伴って狭トラック化が必要となり、スピバルブヘッド自体のサイズが小さくなり加工が非常に難しくなる。現状ではスピバルブヘッドを作製するためには、主にリフトオフプロセスを用いている。この方法ではサブミクロンオーダーになるとフォトリソグラフィーの際に、マスク形成が難しくなる問題がある。また狭トラックでは磁区制御層がスピバルブ膜の近傍に設置されるため十分な感度を得にくくなる。したがってリアクティブイオンエッチングなどの方法によって直接微細加工をすることが必要となる。またスピバルブ素子自体の大きさも小さくなるため、安定な出力を得るためには構造や材料などの最適化を素子サイズに応じて行なわなければならない。そのためにデュアルスピバルブなどに代表される、構造の大幅な変革を図ることが重要と思われる。また超高記録密度におけるトラック幅やギャップ長の大幅な減少に対して、記録ヘッドと再生ヘッドが分離した構造を取らなければならない以上、2つのヘッドの最適配置や極めて精度の高い加工技術が今後ますます要求されることになる。すなわち、磁性材料に対応できる微細加工技術の開発が必要である。本研究では主に反強磁性層および強磁性層／非磁性層界面のみに焦点をあわせ、特性改善を行ってきた。しかしながら巨大磁気抵抗効果を用いた再生ヘッドは今後の磁気記録技術の発展の要とな

る部分であるため、磁性材料・デバイス設計・加工のすべての技術の向上を図ることが不可欠であり、更なる発展をすることが期待される。

第8章 結論

本研究において、デュアルイオンビームスパッタ法を用いて巨大磁気抵抗効果を有する[Ni-Fe/Cu]多層膜および FeMn 反強磁性層の作製を試み、磁気抵抗特性の向上および界面構造の制御を目的とした。得られた結果について以下にまとめる。

[Ni₈₁Fe₁₉/Cu]多層膜において抵抗変化率が 12 % で比透磁率が約 800 の巨大磁気抵抗効果の発現を確認した。デュアルイオンビームスパッタ法を用いてイオン照射を成長中の膜面へ行なうことにより、堆積中の薄膜の結晶構造性を制御した。また磁気抵抗特性は Fe バッファ層の存在によって影響を受けるが、Fe(100)配向面をバッファ層として用いることにより磁界感度の向上および飽和磁界の低減を図れることがわかった。

質量の大きな Kr をスパッタガスとした場合、反跳による膜面への衝撃が減るため明確な X 線回折ピークは見られなくなるが、飽和抵抗率が減少し抵抗変化率を増大できることがわかった。また Ar および Kr をスパッタガスに採用した場合の反跳の様子を調べ、本研究で用いたイオンビームスパッタ装置での基板への入射エネルギーを見積もった。

界面へのイオン照射はわずか数原子層のみに行なった場合でも、膜堆積の初期層であるため、多層膜全体の結晶構造を変化することができる。また構造変化に伴って強磁性層の磁化の振る舞いや電子の伝導特性が大きく変化するため、磁気抵抗特性も大きく影響を受けることを確認した。スパッタガスとして Kr を用い、Kr によって 100 eV のエネルギーで界面照射を行なうと、残留応力を極小にできかつ最大の磁気抵抗変化率 17.8 % を得ることができた。イオンの種類を適宜選択して、かつ厳密にエネルギーを制御された状態で成長膜面へイオン照射できるデュアルイオンビームスパッタ法は、膜の結晶構造や応力分布・磁気抵抗特性を制御するうえで非常に有利であることがわかった。さらに、イオン照射を行なう部位や照射種・エネルギーを調整することによって、所望の膜構造を得る界面変調技術を提案した。

またイオンビームスパッタ法では堆積しにくい高温相である γ 相の FeMn をスピバルブ用反強磁性層の材料として採用するために、配向制御層や界面変調を用いることにより FeMn の結晶構造の制御を行なった。Ni-Fe(111)面上に γ -FeMn(111)面がヘテロエピタキシャル的に成長でき、Ni-Fe/Cu 界面において交換バイアス磁界の発現を確認した。交換バイアス磁界は Ni-Fe/FeMn の界面構造に依存し、界面 2 原子層へ 160 eV のエネルギーでイオン照射を行ない界面構造をシャープにすることにより、交換バイアス磁界の増大を図ることができた。さらにイオン照射を膜面に行なった場合、膜構造の変化の様子を AFM により明らかにした。

以上、イオンビーム照射効果のエネルギーおよび照射部位を最適に調整した人工格子膜作製技術によって、巨大磁気抵抗効果および結晶構造の制御が可能であることを示した。特に界面変調技術は、これからの界面物性の研究分野において有望であると思われる。

謝辞

本研究を終えるにあたり、1992年3月に卒業研究のために直江研究室に配属されて以来の6年間の長きにわたり、終始暖かくご指導をいただきました直江 正彦 教授に心より感謝いたします。特に5度の海外での国際会議などで口頭発表の機会を与えてくださり、自分を磨くことができたのは先生の時には厳しくまた暖かいご指導のお蔭であります。

この研究を進めるうえで、常日頃より研究に対する討論・指導・さらに的確なご助言をいただきました中川 茂樹 助教授に深く感謝いたします。

本研究に対し、様々なご助言をいただきました森泉 豊榮 教授, 阿部 正紀 教授, 小長井 誠 教授, 岩本 光正 教授に深く感謝いたします。

様々な研究上の問題点や実験装置に対して、問題解決にむけての助言や指導をいただきました松下 伸広 助手に感謝いたします。

本研究は共同研究者である葭谷 徹 君, 渡邊 健太郎 君, 西村 高一 君, 清水 優 君の諸君と共に1992~1998年に行なった実験をもとにまとめたものです。彼らには実験や測定など献身的に協力していただき、また様々な角度から支えてくれたことに対して感謝します。

信州大学 森迫 昭光 助教授, 門倉 貞夫 博士(現 エフティーエス)には様々な知識や実験結果に対する重要なご助言・ご検討を戴きました。

直江研究室の仲間である野間 賢二 博士, 市原 貴幸 君をはじめとした直江・中川研究室の皆さんにも様々な形で協力していただきました。

事務的手続きなどで研究を支えてくださった鈴木 千種 さんにも大変お世話になりました。

阿部研究室, 小長井・山田研究室, 岩本研究室の皆さんには測定装置などで色々とお世話になり、ありがとうございました。

本研究に関する発表論文リスト (1993. 10 ~ 1998.1)

1. 印刷発表論文

1.1. 筆頭論文

- [1] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Enhancement in MR Field Sensitivity of $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by control of Crystallite Orientation in Fe Buffer Layer.”
Journal of The Magnetics Society of Japan, **18**, (S1), 409 (1994)
- [2] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Effect of Ion bombardment and Bias Fielding for $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers with Giant Magnetoresistance Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”
IEEE Transactions on Magnetism, **31**, (6), 4103 (1995)
- [3] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Change of MR Characteristic and Crystal Structure by Ion Bombardment to Interfaces in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers.”
Journal of Applied Physics, **79**, (8), 6392 (1996)
- [4] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Effects of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ Underlayer and Ar Ion Bombardment to Deposition of (111) Oriented $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Layers for Spin Valve Devices.”
IEEE Transactions on Magnetism, **32**, (5), 4672 (1996)
- [5] Yasuyoshi MIYAMOTO, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Investigations of GMR Characteristics and Crystal Structures for $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
IEEE Transactions on Magnetism, **32**, (5), 4719 (1996)
- [6] 宮本 泰敬, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:
“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面へのイオン照射”
日本応用磁気学会誌, **21**, (4-2), 565 (1997)
- [7] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“MR Characteristics of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers Deposited by Kr Sputtering with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
IEEE Transactions on Magnetism, **33**, (5), 3523 (1997)
- [8] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Giant Magnetoresistance of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”
Proc. of 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, 123, (1997)
- [9] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
“Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and Crystallite Structures of Multilayered Films.”

Proc. of 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, 245, (1997)

- [10] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Improvement of GMR Characteristics in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by Interfacial Modulation Technique using Kr Ions.”

IEEE Transactions on Magnetics, [to be published in 1998.]

- [11] Yasuyoshi MIYAMOTO, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and Crystallite Structures of Multilayered Films.”

Vacuum, [to be published in 1998.]

1.2. 共著論文

- [12] Masahiko NAOE, Yasuyoshi MIYAMOTO and Shigeki NAKAGAWA:

“Preparation of Ni-Fe/Cu Multilayers with Low Coercivity and GMR Effect by Ion Beam Sputtering.”

Journal of Applied Physics, **75**, (10), 6525 (1993)

- [13] 中川 茂樹, 宮本 泰敬, 直江 正彦:

“デュアルトラック相補型薄膜磁気ヘッド用軟磁性巨大磁気抵抗効果多層膜の作製”

日本応用磁気学会誌, **17**, (S2), 97 (1993)

- [14] 中川 茂樹, 宮本 泰敬, 葭谷 徹, 直江 正彦:

“GMR・スピントラップ素子用 Ni-Fe/Cu 多層膜の界面調整と特性制御”

日本応用磁気学会誌, **19**, (S2), 34 (1995)

- [15] Kentaro WATANABE, Yasuyoshi MIYAMOTO, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Investigations of the Exchange Coupling Field between $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Bilayers in Spin Valve Devices by Ion Bombardment to Interfaces.”

Journal of The Magnetics Society of Japan, **21**, (S2), 379 (1997)

2. 学会発表

2.1. 国際会議

- [1] Masahiko NAOE*, Yasuyoshi MIYAMOTO and Shigeki NAKAGAWA:

“Preparation of Ni-Fe/Cu Multilayers with Low Coercivity and GMR Effect by Ion Beam Sputtering.”

The 38th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials **MMM'93**, ER-10, Nov. 1993, (Minneapolis/Minnesota)

- [2] Shigeki NAKAGAWA, Yasuyoshi MIYAMOTO* and Masahiko NAOE:

“Improvement of MR Field Sensitivity $\Delta\text{MR}/\Delta\text{H}$ of Ni-Fe/Cu Multilayers by Controlling Crystallite Orientation in Fe Buffer Layers Using Ion Beam Sputtering.”

- The 6th Joint Magnetism & Magnetic Materials - Intermag Conference, BB-12, Jun. 1994, (Albuquerque/New Mexico)
- [3] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Enhancement in MR Field Sensitivity of $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by control of Crystallite Orientation in Fe Buffer Layer.”
 The 3rd Perpendicular Magnetic Recording Conference **PMRC’94**, 13aB-7, Oct. 1994, (Tokyo/JAPAN)
- [4] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Change of MR Characteristic and Crystal Structure by Ion Bombardment to Interfaces in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers.”
 The 40th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials **MMM’95**, HA-07, Nov. 1995, (Philadelphia/Pennsylvania)
- [5] Tohru YOSHITANI*, Yasuyoshi MIYAMOTO, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Annealing and Ion Bombardment Studies of Ni-Fe/Cu GMR and Spin Valve Multilayers.”
 6th Korea-Japan Joint Symposium on Magnetic Recording, MR95-57, Nov. 1995, (Pohang/KOREA)
- [6] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Effects of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ Underlayer and Ar Ion Bombardment to Deposition of (111) Oriented $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Layers for Spin Valve Devices.”
 International Magnetism Conference **INTERMAG ’96**, FR-07, Apr. 1996, (Seattle/Washington)
- [7] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Tohru YOSHITANI, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Investigations of GMR Characteristics and Crystal Structures for $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
 International Magnetism Conference **INTERMAG ’96**, FB-06, Apr. 1996, (Seattle/Washington)
- [8] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “GMR Characteristics of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers Deposited by Kr Sputtering with Ar Ion Bombardment on Interfaces.”
 International Magnetism Conference **INTERMAG ’97**, BQ-06, Apr. 1997, (New Orleans/Louisiana)
- [9] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Giant Magnetoresistance of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers Deposited by Dual Ion Beam Sputtering.”
 International Symposium on Sputtering and Plasma Processes **ISSP’97**, SP1-4, Jun. 1997, (Kanazawa/JAPAN)
- [10] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Effects of Ion Bombardment to Interfaces on Residual Internal Stress and Crystallite Structures of Multilayered Films.”
 International Symposium on Sputtering and Plasma Processes **ISSP’97**, AP2-1, Jun. 1997, (Kanazawa/JAPAN)
- [11] Kentaro WATANABE*, Yasuyoshi MIYAMOTO, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:
 “Investigations of the Exchange Coupling Field between $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ Bilayers in Spin Valve Devices by Ion Bombardment to Interfaces.”

The 4th Perpendicular Magnetic Recording Conference **PMRC'97**, 22pA-7, Oct. 1997, (Akita/JAPAN)

- [12] Yasuyoshi MIYAMOTO*, Kentaro WATANABE, Koichi NISHIMURA, Shigeki NAKAGAWA and Masahiko NAOE:

“Improvement of GMR Characteristics in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]$ Multilayers by Interfacial Modulation Technique using Kr Ions.”

The 7th Joint Magnetism & Magnetic Materials - Intermag Conference, CP-13, Jan. 1998, (San Francisco/California)

2.2. 国内学会

- [1] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“GMR 素子用 Ni-Fe/Cu 膜における界面へのイオン照射”

日本応用磁気学会学術講演会, 23aF-4, Sep. 1995, (東工大)

- [2] 葭谷 徹*, 宮本 泰敬, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe 層によるスピバルブ中 FeMn 層配向度制御効果”

日本応用磁気学会学術講演会, 25pF-3, Sep. 1995, (東工大)

- [3] 中川 茂樹, 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 直江 正彦:

“GMR・スピバルブ素子用 Ni-Fe/Cu 多層膜の界面調整と特性制御”

第 4 回垂直磁気記録シンポジウム **PMRS'95**, 26A-1, Oct. 1995, (裏磐梯)

- [4] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面へのイオン照射”

日本応用磁気学会学術講演会, 23pC-7, Sep. 1996, (東邦大)

- [5] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 西村 高一, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu および FeMn/Ni-Fe 多層膜における界面変調効果”

日本応用磁気学会学術講演会, 3aC-1, Oct. 1997, (名工大)

- [6] 中川 茂樹, 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 西村 高一, 直江 正彦:

“イオンビームを用いた界面ミキシングによる巨大磁気抵抗変化の増大”

表面技術協会講演大会, Mar. 1998, (慶應大) [*to be presented.*]

2.3. 研究会等

- [1] 宮本 泰敬*, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“イオンビームスパッタ法による Ni-Fe/Cu 巨大磁気抵抗効果多層膜のバッファー層制御特性”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR93-74, Mar. 1994

- [2] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu GMR 多層膜におけるイオン照射による配向・界面制御効果”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR95-30, Sep. 1995

- [3] 宮本 泰敬*, 葭谷 徹, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni₈₁Fe₁₉/Cu多層膜におけるイオン照射による磁気抵抗特性および結晶構造の変化”

日本学術振興会磁気記録第 144 委員会研究会, 117-2, Jan. 1996

[4] 宮本 泰敬*, 渡邊 健太郎, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Ni-Fe/Cu 多層膜における界面イオン照射効果と磁気抵抗特性の変化”

電気学会マグネティックス研究会, MAG-96-81, Jul. 1996

[5] 渡邊 健太郎*, 西村 高一, 宮本 泰敬, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“Kr イオンビームスパッタ堆積による GMR 多層膜の特性改善”

電子情報通信学会磁気記録研究会, MR97-27, Sep. 1997

[6] 宮本 泰敬*, 中川 茂樹, 直江 正彦:

“照射イオン種の最適化による Ni-Fe/Cu 多層膜の結晶性改善”

日本応用磁気学会光スピニクス専門研究会, Dec. 1997

3. 受賞等

[1] 宮本 泰敬:

“高次元人工格子型磁性薄膜の創成と新機能化デバイスへの応用”

東京工業大学電気・情報系同窓会 「楽水会」 第 3 回学術奨励賞, Jun. 1997