Mn 系反強磁性合金の物性と応用—高機能磁気素子への応用—

γ 型 IrMn 反強磁性膜を用いた スピンバルブ GMR ヘッド

福 家 ひろみ*

1. はじめに

ハードディスクドライブ(HDD)の面記録密度は、年率60から100%の勢いで上昇を続けており、21世紀の高度情報化社会に不可欠な大容量ストレージの中心的な役割を担うことが期待されている。このような著しい記録密度向上を可能にするキー技術として、巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistance)を利用したスピンバルブ GMR ヘッドの実用化が約 4 Gb/in² から始まった。この第一世代スピンバルブ GMR ヘッドの実用化を可能にしたのは反強磁性膜の開発である。

本稿では、そのスピンバルブ GMR ヘッドでの反強磁性膜の重要な役割を述べると共に、Mn 基合金の γ 相(不規則相)および γ' 相(規則相)の存在する組成に対応する γ 型 IrMn スピンバルブ GMR の特性を紹介する。

2. スピンバルブ GMR の原理と反強磁性膜に要求される特性

図 1(a)にスピンバルブ GMR 記録再生ヘッド構造と記録媒体の関係の概略図を示す。スピンバルブ GMR 膜の断面が媒体と向かい合っている構造となる。(b)には y 軸方向から見たスピンバルブ膜構造を拡大して示す。スピンバルブ膜は、下地膜(図中省略)、フリー層と呼ばれる強磁性膜、非磁性の Cu 膜、ピン層と呼ばれる強磁性膜、さらに反強磁性膜、保護膜(図中省略)の積層構造で構成されている。ピン層磁化は隣接している反強磁性膜からの交換結合磁界(または一方向異方性磁界とも呼ばれる)により、一方向にピン止め

図 1 スピンバルブ GMR ヘッド構造。
(a)記録再生ヘッドと記録媒体, (b)スピンバルブ GMR 膜構造。

* 株式会社東芝 研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー 研究主務(〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町 1)
Spin-Valve GMR Head with γ -type IrMn Antiferromagnetic Layer; Hiromi Fuke (Storage Materials & Devices Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki)
Keywords: giant magnetoresistance (GMR), head, spin-valve, antiferromagnetic film, IrMn exchange bias
2000年 6 月28日受理

図2 スピンバルブ GMR の動作原理。

される．そのため媒体からの磁界に反応して動くのはフリー層のみとなる．この場合の媒体磁界と磁気抵抗の関係を示す．図2(a)中央のように媒体磁界ゼロの状態では、ピン層磁化は反強磁性膜からの交換結合磁界により媒体磁界流入方向(図1(b))における素子高さ方向)にしっかりと固定されており、一方フリー層磁化は、自己の結晶磁気異方性と図1(b)に示されたような両サイドに隣接するハードバイアス膜(フリー層のバルクハウゼンノイズを除去するために設置)からの磁界によりトラック幅方向(素子長手方向)に向けられているため、ピン層磁化とフリー層磁化は直交磁化配列している．この状態に媒体磁界が入るとフリー層磁化は、図2(a)の右下に示すようにピン層磁化と平行、または、左上に示すように反平行へとその磁化配列が変化する．このとき図2(b)のように、伝導電子はそのスピンの向きが強磁性膜の磁気モーメントと反対向きの時、強く散乱されるが(左図)、同じ向きでは通過することが出来るため(右図)、磁化配列が平行の時と反平行の時とで平均自由行程に大きな差が生じ巨大磁気抵抗効果が生じる．つまり反強磁性膜からの交換結合磁界によって、ピン層磁化をしっかりと固定することで高抵抗変化率、かつ媒体磁界に対する抵抗変化の線形応答を得ることができる．以上のように反強磁性膜はスピンバルブ GMR ヘッドの原理、信頼性の面で重要な役割を担っている．

反強磁性膜に要求される特性は、第一に反強磁性膜と強磁性膜との交換結合磁界(H_{ex})または一方向異方性(H_{UA})と呼

ばれる磁界が大きいこと、第二にはその交換結合磁界の消失する温度であるブロッキング温度(T_B)が高いことが要求される．この第一、二の項目は、ESD(Electrostatic Discharge)によるピン磁化反転および高温ドライブ動作時におけるヘッドの耐熱性(信頼性)を支配する要因である．また、面記録密度の向上に応じて記録ビットを小さくする必要があり、狭トラック幅化、狭ギャップ化が必須となる．狭ギャップ化に際してはスピンバルブ GMR 膜の膜厚を薄くしなければならない．GMR 膜の中で最も厚いのは反強磁性膜である．このため反強磁性膜の薄膜化も高記録密度には重要な技術となり、薄い反強磁性膜で上記一と二の条件を満たさなければならない．第三にはヘッドの作製行程には水分を含む溶液を使った行程があるため、歩留まりをあげるために耐食性が良いことが必要となる．

上記の要求特性を十分に満足するための反強磁性膜開発が活発に行われた．現在報告されている GMR 用反強磁性膜は大きくは as-depo. 状態で強磁性膜と交換結合する γ 型 Mn 合金の fcc(面心立方)構造の不規則系($\text{IrMn}^{(1)-(7)}$, $\text{RhMn}^{(8)(9)}$, $\text{RuMn}^{(10)}$, $\text{RhRuMn}^{(11)(12)}$)と、交換結合磁界を発現するのに 500 K 以上の高温で比較的長時間の熱処理を必要とする CuAu-I 型の fct(面心正方)構造をとる($\text{NiMn}^{(13)(14)}$, $\text{PtMn}^{(15)(16)}$, $\text{PdPtMn}^{(17)(18)}$)の二種類に分類される．本稿で報告する γ 型 IrMn 反強磁性膜は前者に属し、その中で最も高いブロッキング温度を示す．

3. γ 型 IrMn スピンバルブ膜の交換結合特性

IrMn 膜は、Ir-Mn の平衡状態図において、fcc 相が安定に存在する約 25 mol%Ir 近傍の組成領域近傍において⁽¹⁹⁾、最も安定した fcc 構造が成長し、また、強磁性膜との交換結合特性もその組成領域で良好である⁽²⁾⁽⁴⁾．したがって、以下の γ 型 IrMn 膜の組成は $\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$ の場合である．

γ 型 IrMn スピンバルブ膜は as-depo. 状態ですでに強磁性膜と交換結合をするが、543 K で 1 時間の 398 kA/m の真空磁界中で熱処理を施すと室温での交換結合磁界が減少し、一方、交換結合磁界の温度依存性は、熱処理前では下に凸の温度依存性を示していたのに対し、熱処理後改善されて上に凸の温度依存性を示す⁽¹⁾．われわれは熱処理により結晶粒が大きくなる傾向を X 線回折、断面 TEM 等で確認している．この熱処理前後の変化は耐熱性に大きな影響を与えており、高耐熱性を得るためには、初期熱処理が必要となる．以下に示す γ 型 IrMn 交換結合特性は、398 kA/m の真空磁界中において 543 K で 1 h 熱処理したサンプルの特性である．

DC マグネトロンスパッタ法で成膜された Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe(2 nm)/IrMn(x nm)/Ta 膜での室温での交換結合磁界(H_{ex})とブロッキング温度(T_B)の γ -IrMn 膜厚依存性を図3に示す．ここで、NiFe は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 、CoFe は $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ を表わす．膜厚が 12 nm 以下の薄いところで、高い交換結合

図3 交換結合磁界, ブロッキング温度の γ 型 IrMn 膜厚依存性.

図4 交換結合磁界, ブロッキング温度の γ 型 IrMn 結晶粒径依存性.

磁界を示していることがわかる. 一方, ブロッキング温度は, 膜厚が厚くなるに従い高くなり, 10 nm 近傍で 570 K まで達する. 規則系反強磁性膜と比較して, 薄い膜厚で高い交換結合磁界を示すことが γ 型 IrMn の特徴であり, これは高記録密度化に伴う狭ギャップ化において膜厚的に有利であると考えられるが, 唯一の弱点は 7 nm 以下で急激にブロッキング温度が下がってしまうことである.

γ 型 IrMn(111)の X 線回折ピークから, 次式で与えられる Sherrer の式を用いて結晶粒径 D を求めた.

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta_B.$$

ここで, B は回折線の半値幅, λ は X 線波長である⁽²⁰⁾. 図 3 を結晶粒径依存性を書き換えたのが図 4 である. 粒径の増大に伴い交換結合磁界は減少傾向を示し, 逆にブロッキング温度は増加傾向を示すことがわかる. γ 型 IrMn 系のブロッキング温度も CrMnPt 合金で報告されているように, 異方性エネルギー $K_{AF} \cdot V$ (K_{AF} は反強磁性膜の結晶磁気異方性, V は反強磁性膜の結晶粒体積) の増大に伴い増加すると考えられる⁽²¹⁾. 交換結合磁界については, Cr-Al 系で結晶粒径に反比例することが報告されている⁽²²⁾. $L = D$ (L は交換結合エリヤ, D は反強磁性膜の結晶粒径) を仮定することにより, 交換結合磁界が $1/D$ に比例することが Malozemoff の random field モデル⁽²³⁾により説明できる. Cr-Al は交換結合磁界を発現できる臨界膜厚が 30 nm と厚い系であるので $L = D$ と仮定できるが, 6 nm 近傍に臨界膜厚を持つ γ 型 IrMn では $L = nD$ (n は係数) を仮定する必要がある. γ 型 IrMn の交換結合磁界も結晶粒径, つまり反強磁性の磁区に

関係した現象であると考えられる.

γ 型 IrMn 層中酸素含有量と交換結合特性の関係を調べるため, γ 型 IrMn ターゲット中の酸素含有量と成膜中の Ar ガス圧力を変化させることにより, 酸素含有量を変化させたサンプルを作製した. 表 1 に酸素含有量が 500 ppm と 3000 ppm の二種類の IrMn ターゲットを用いて成膜した Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe(2 nm)/IrMn(10 nm)/Ta 膜における γ 型 IrMn 層中の酸素含有量を示す. 酸素量は SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) を用いて分析した. 表中の酸素量は, 検出された酸素プロファイルのピークカウントで示している. γ 型 IrMn 層中の酸素含有量は, 酸素量の多いターゲットを用いた時ほど, また成膜中の Ar ガス圧力が高いほど多くなっていることがわかる. これら層中酸素含有量の異なる 6 種類のサンプルについて, 交換結合磁界とブロッキング温度を調べた結果を図 5 に示す. 酸素含有量が

表 1 各条件で作製した Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe(2 nm)/IrMn(10 nm)/Ta 膜における IrMn 層中の酸素含有量.

(単位 : counts)

IrMn ターゲット 中酸素含有量	IrMn 成膜中の Ar ガス圧力		
	0.7 Pa	1.3 Pa	2 Pa
500 ppm	190	220	1860
3000 ppm	570	2100	9010

図5 交換結合磁界、ブロッキング温度と γ 型IrMn層中の酸素含有量の関係。

図6 γ 型IrMnの結晶粒径と層中酸素含有量の関係。

減少するにつれて、交換結合磁界は減少し、反対にブロッキング温度は上昇する傾向を示している。やはり交換結合磁界とブロッキング温度は逆比例の関係にある。図6に示すとおり、このとき、 γ 型IrMn結晶粒径は酸素含有量の減少とともに増大していることがわかる。これは、 γ 型IrMn層中の酸素量は結晶成長に影響を与えること、さらにこの層中酸素量制御が570 Kの高ブロッキング温度を得るためには重要であることを示している。粒径を大きくすることが高ブロッキング温度化に有効であると考えられる。以上より、 γ 型

IrMnでは交換結合磁界を高くすると、ブロッキング温度が下がるという結晶粒径に依存した特有な傾向を示すことになる。

4. 今後の展開—おわりにかえて—

以上、高記録密度化に伴う狭ギャップ化に適切な薄い膜厚を有する γ 型IrMnスピンバルブGMR膜について、交換結合磁界とブロッキング温度が結晶粒径に依存していると思われる逆比例の関係にあり、ブロッキング温度を上げると交換結合磁界が下がること、また、 γ 型IrMn膜中の酸素含有量が多いと(すなわち、結晶粒径を大きくしないと)10 nmで570 Kの高ブロッキング温度が実現できないことを述べた。今後の高記録密度化では、ピン層の耐熱性条件はさらに厳しくなる。これへの対応としてはピン層にSyAF(Synthetic Antiferromagnet)と呼ばれるCo(Fe)/Ru/Co(Fe)の三層構造を用いると、Ruを介した強い反強磁性結合により大きな有効交換結合磁界が得られ、耐熱性も改善される⁽³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。この技術を用いると結晶粒径を大きくして得られる高ブロッキング温度を保ったまま、その小さい交換結合磁界を補うことが出来る。この先の高記録密度化に伴う狭ギャップ化には10 nm以下でも570 K以上の高ブロッキング温度を得ることが開発課題である。

GMRヘッ드의第一世代開発の中心は、ピン層の耐熱性確保であった。第二世代以上では高感度化に伴う高MR、極薄フリー層開発が中心となる。フリー層の膜厚を低減すると、特に出力増大のため素子高さを狭めた場合、ピン層からの漏洩磁界の影響を強く受け、媒体磁界に対してフリー層磁化が動く線形応答領域が横方向にシフトし[†]、線形応答動作点(バイアス点)を調整することが困難になることが知られている。そこでピン層をSyAFの三層構造にすることにより、ピン層からの漏洩磁界を小さくすることができ、その結果素子高さが低くても、バイアス点調整が可のままフリー層の膜厚を薄く出来る⁽²⁶⁾。40 Gb/in²の実現に向けて、フリー層を極薄化すると発生するMRの低下、センス電流によるバイアス点変動[‡]などの問題を解決するため、高伝導層をフリー層に積層し、SyAFピン層と組み合わせたスピンフィルタースピンバルブ膜を我々は提案している⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。その先の100 Gb/in²までの高MRが得られる技術として、薄い酸化層(Nano Oxide Layer, NOL)を挿入し、電子の鏡面反射を利用したいわゆるスペキュラスピンバルブも提案されている⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾。従来のスペキュラスピンバルブ膜は反強磁性膜に酸化物系を

† 線形応答領域が横方向にシフトすると、ゼロ磁界を中心としたプラス、マイナスの媒体磁界範囲内での線形領域が狭くなり、再生出力に影響を与える。

‡ フリー層を極薄化すると、媒体磁界以外の磁界にもフリー層磁化が鋭敏に応答するので、SyAF構造によるピン層漏洩磁界の低減に加えて、センス電流磁界も低減する必要がある。

用いて鏡面反射させていたために、良好なピン特性の確保が難しかった。鏡面反射層として NOL 層をピン層に挿入することにより、本稿で報告した γ 型 IrMn 膜や CuAu-I 型 PtMn 膜などの金属反強磁性膜の使用が可能になり、良好なピン特性と高 MR の両立が可能となっている。

以上説明したアドバンスド GMR の研究開発は、2003 年頃までに 100 Gb/in² を実現するための鍵を握る重要技術である。

本研究を進めるにあたりご指導、ご議論していただきました株式会社 研究開発センターの佐橋政司技監、岩崎仁志主任研究員をはじめとする共同研究者の諸氏に感謝いたします。また、SIMS 測定を行っていただきました同所の本郷智恵研究主務に感謝いたします。

文 献

- (1) H. N. Fuke, K. Saito, Y. Kamiguchi, H. Iwasaki and M. Sahashi: J. Appl. Phys., **81**(1997), 4004.
- (2) 福家ひろみ, 上口裕三: 日本応用磁気学会誌, **22**(1998), 58.
- (3) H. N. Fuke, K. Saito, M. Yoshikawa, K. Kouji, H. Iwasaki and M. Sahashi: Intermag'99 Digest, BP-05.
- (4) 福家ひろみ: 金属, **69**(1999), 730.
- (5) H. N. Fuke, K. Saito, M. Yoshikawa, H. Iwasaki and M. Sahashi: Appl. Phys. Lett., **75**(1999), 3680.
- (6) K. Hoshino, R. Nakatani, H. Hoshiya, Y. Sugita and S. Tsunashima: Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996), 607.
- (7) A. J. Devasahayam, P. J. Sides and M. H. Kryder: J. Appl. Phys., **83**(1998), 7216.
- (8) 滝川雅史, 菅原伸浩, 岡部明彦, 林 和彦: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 21ac-6(1996).
- (9) A. Veloso, P. P. Freitas, N. J. Oliveira, J. Fernandes and M. Ferreira: IEEE Trans. Magn., **34**(1998), 2343.
- (10) 滝川雅史: 日本応用磁気学会第99回研究会資料, (1997), 53.
- (11) 佐野正志, 小俣英一, 太田 学, 荒木 悟, 野口 潔, 森田治幸, 松崎幹男: 第21回日本応用磁気学会学術講演概要集, 2pc-9(1997).
- (12) S. Araki, E. Omata, M. Sano, M. Ohta, K. Noguchi, H. Morita and M. Matsuzaki: IEEE Trans. Magn., **34**(1998), 387.
- (13) T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J. K. Howard and G. L. Gorman: Appl. Phys. Lett., **65**(1994), 1183.
- (14) S. Mao, S. Gangopadhyay, N. Amin and E. Murdock: Appl. Phys. Lett., **59**(1996), 3593.
- (15) 斎藤正路, 柿原芳彦, 渡辺利徳, 長谷川直也: 日本応用磁気学会誌, **21**(1997), 505.
- (16) M. Saito, N. Hasegawa, F. Koike, H. Seki and T. Kuriyama: J. Appl. Phys., **85**(1999), 4928.
- (17) H. Kishi, Y. Kitade, Y. Miyake, A. Tanaka and K. Kobayashi: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 700.
- (18) A. Tanaka, Y. Shimizu, H. Kishi, K. Nagasaka, H. Kanai and M. Oshiki: IEEE Trans. Magn., **32**(1996), 3380.
- (19) E. Raub and W. Mahler: Z. Metallkd., **46**(1955), 282.
- (20) カリティ, X 線回折要論, 松村源太郎訳, アグネ, (1980), pp. 92-96.
- (21) K. Nishioka, S. Shigematsu, T. Imagawa and S. Narishige: J. Appl. Phys., **83**(1998), 3233.
- (22) H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, O. Kitakami, Y. Shimada and J. Echigoya: Appl. Phys. Lett., **71**(1997), 1258.
- (23) A. P. Malozemoff: Phys. Rev. B, **35**(1987), 3679.
- (24) M. Mao, M. Miller, P. Jhonson, H. C. Tong, C. Qian, L. Miloslavsky, C. Y. Hung, J. Wang and H. Hegde: J. Appl. Phys., **85**(1999), 4454.
- (25) Y. Huai, J. Zhang, G. W. Anderson, P. Rana, S. Funada, C. Y. Hung, M. Zhao and S. Tran: J. Appl. Phys., **85**(1999), 5528.
- (26) J. L. Leal and M. H. Kryder: J. Appl. Phys., **83**(1998), 3720.
- (27) H. Iwasaki, H. Fukuzawa, Y. Kamiguchi, H. N. Fuke, K. Saito, K. Koi and M. Sahashi: Intermag'99 Digest, BA-04.
- (28) 岩崎仁志, 福沢英明, 鴻井克彦, 佐橋政司: 日本応用磁気学会誌, **24**(2000), 1093.
- (29) Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Kouji, H. Iwasaki and M. Sahashi: Intermag'99 Digest, DB-01.
- (30) 上口裕三, 湯浅裕美, 佐橋政司: 第23回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1999), p. 188.
- (31) 湯浅裕美, 上口裕三, 佐橋政司: 第23回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1999), p. 416.