

GMR用磁性材料

Giant Magneto-Resistance Materials

薦田 智久*
Tomohisa Komoda

道嶋 正司*
Masashi Michijima

磯野 仁志*
Hitoshi Isono

出口 治彦*
Haruhiko Deguchi

中林 敬哉*
Takaya Nakabayashi

享保 昌則*
Masanori Kyoho

吉良 徹*
Tohru Kira

要 旨

ハードディスク装置の大容量化に対応し、面記録密度を向上させるためには、高感度な磁気ヘッドの開発が必須である。そのため、GMR (Giant Magneto-Resistance) 膜の開発が活発に行われている。本稿では、GMR膜の中で最も感度の良いスピバルブ構造膜に用いられているMnを主体とした反強磁性膜と強磁性膜間の交換結合磁界の温度特性と膜構造の関連について調べた。その結果、熱処理による交換結合磁界の低下は、反強磁性膜の膜厚方向の相の成長の差によるものであると考えられる。

またスピバルブ構造の再生ヘッドを試作した結果、規格化出力として $1.5\text{mVp-p}/\mu\text{m}$ が得られた。

Never ending demand for a hard disk drive with a huge capacity makes giant magneto-resistive films much attractive, as they are the best candidate to realize a highly sensitive magnetic reproducing heads. A Mn-based anti-ferromagnetic film stacked with a ferromagnetic film is a promising combination for a spin-valve structured film, which is considered one of the most sensitive GMR films. Crystallographic analyses and the temperature dependence of exchange-coupling field of those films reveal that α -phase-oriented grain penetration through the Mn-based film is crucial to control the exchange-coupling field after a certain thermal process. Our test-fabricated GMR head with a spin-valve structure reproduced a normalized output of $1.5\text{ mVp-p}/\mu\text{m}$.

まえがき

現在、ハードディスク装置では、年60%以上という非常に早い速度で面記録密度の高密度化が進んでいる。これは主に再生用ヘッドとしてMRヘッドが実用化されたことによる。さらに最近ではGMRヘッドの搭載が始まっており、1平方インチあたり4 Gbit以上の超高密度記録が実現されている。これらのGMRヘッドにはスピバルブと呼ばれる多層薄膜構造が使用されている。

一般的にスピバルブ膜には、磁化を固定するために、反強磁性/強磁性膜の交換結合が用いられている。反強磁性膜/強磁性交換結合はMRヘッドにおいては、MR素子の単磁区化のために使用されており、反強磁性膜としてFeMnが用いられてきたが、耐食性に大きな問題があった。また、反強磁性/強磁性交換結合は磁区制御に用いるためには効果が不十分であった為、改善が求められている。スピバルブ膜の実用化のためには、新たに耐食性に優れ、更に交換結合磁界の大きな材料が要求されている。

現在、反強磁性膜として、Mnを主体とした各種の反強磁性材料が検討されている¹⁾²⁾。これらの中には、 α -Mn系の不規則合金と規則合金系がある。 α -Mn系の不規則合金は、一般的に熱処理が不要であり、as-deposit膜で交換結合が得られる。このため製造が容易であり、スピバルブ構造の軟磁気特性の劣化も無いが、プロッキング温度が200前後と低く、また温度依存性が大きい。これに対して、規則系の合金では380程度の高いプロッキング温度が得られるが²⁾、比較的高い温度での磁界中熱処理が必要であり、この磁界中熱処理により自由層の軟磁性膜の磁気異方性が回転するという問題がある³⁾。

本稿では、反強磁性膜としてMnPt, MnRu不規則合金を取り上げ、交換結合磁界の温度特性を測定し、交換結合磁界の熱履歴による低下の原因と膜構造の相関を調べた。

* 生産技術開発推進本部 精密技術開発センター

また、熱処理による交換結合磁界の低下の少ない MnRu を用いたスピナル構造の再生ヘッドを試作し、再生出力について調べたので報告する。

1. 反強磁性 / 強磁性交換結合膜

1.1 実験条件

試料は、3 ターゲットのスパッタ装置を用い、 3×10^{-5} Pa まで排気した後、# 7059 ガラス基板上に作成した。膜構成は、Ta (20) / NiFe (10) / AF (20, 100) あるいは Ta (20) / NiFe (5) / AF (7 ~ 50) / NiFe (8) である。(ここで () 内は膜厚 (nm), AF は MnPt または MnRu の反強磁性膜)。成膜時には、約 4 kA/m の磁場を印加しながら、同一真空中で作成した。Ta 層は DC マグネトロンスパッタ法、NiFe 層は RF スパッタ法、MnPt および MnRu 層は DC マグネトロンスパッタ法で複合ターゲットを用いて成膜した。熱処理は、成膜時の磁界印加方向と同じ方向に 24 kA/m の磁界を印加しながら 10^{-4} Pa 台の真空中で行った。磁気特性の評価には VSM (振動試料型磁力計) を、結晶構造の評価には X 線回折、組成分析には EPMA を用いた。

1.2 実験結果

図 1 に as-deposit 膜の Ta/NiFe/MnRu および Ta/NiFe/MnPt 交換結合膜の、Ru あるいは Pt 組成に対する交換結合エネルギー J_k の依存性を示す。

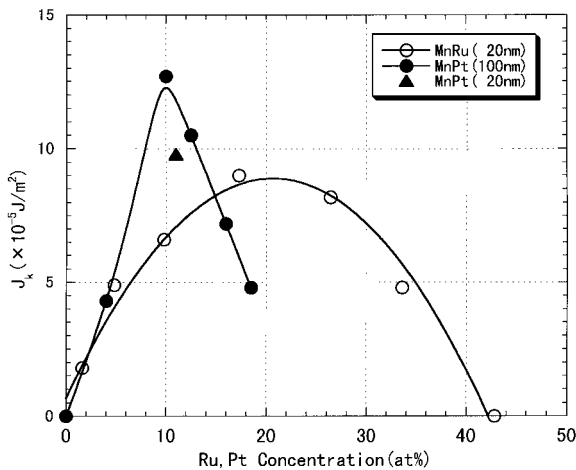


図 1 交換結合エネルギーの Ru, Pt 組成依存性
Fig. 1 Dependences of exchange coupling energy on Ru, Pt concentration.

この図に示す様に MnRu を用いた交換結合膜の場合、 J_k は Ru 組成が約 17at% のとき最大となり、約 9×10^{-5} J/m² の J_k が得られた。また、MnPt を用いた交換結合膜の場合、 J_k は Pt 組成が約 10at% のとき最大となり、約 13×10^{-5} J/m² の J_k が得られた。

尚、交換結合エネルギー J_k は次式により算出した。

$$J_k = M_s \cdot t \cdot \text{Hex} = M \cdot \text{Hex} / S \quad (1)$$

ここで、M は交換結合膜の磁化 (Wb/m), Hex は磁化曲線のシフト量から得られた交換結合磁界 (A/m), S は試料の面積 (m²) である。

図 2 に、as-deposit 膜で最大の J_k が得られた組成である Mn-17at%Ru および Mn-10at%Pt を用いた交換結合膜の温度特性を示す。 J_k は、MnPt, MnRu 共に温度に対し単調に減少する傾向を示した。 J_k が 0 になる温度、いわゆるブロッキング温度 (T_b) は MnRu で 250 , MnPt では約 200 である。

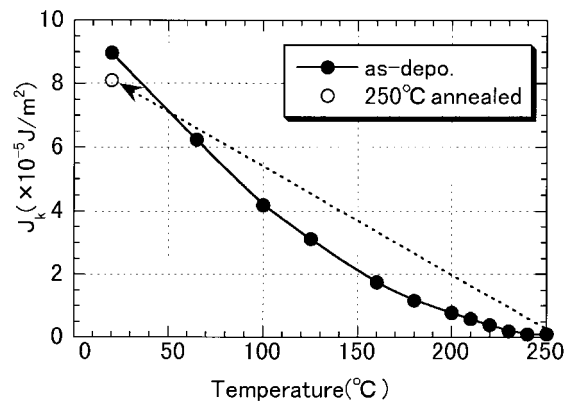


図 2 (a) NiFe/MnRu 膜の交換結合エネルギーの温度特性
Fig. 2 (a) Dependence of the exchange coupling energy of NiFe/MnRu film on temperature.

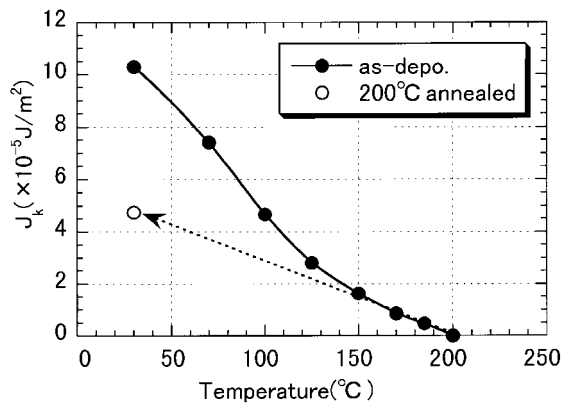


図 2 (b) NiFe/MnPt 膜の交換結合エネルギーの温度特性
Fig. 2 (b) Dependence of the exchange coupling energy of NiFe/MnPt film on temperature.

また、一旦ブロッキング温度まで昇温した後、一方磁界中で室温まで冷却した際の J_k は、MnRu の場合、as-deposit 膜と比較して、約 10% の減少であるのに対し、MnPt の場合は、約 50% の低下が見られる。

上述した MnRu あるいは MnPt を用いた交換結合膜の熱処理後の J_k の低下の違いを明らかにするために、Ta/NiFe/Mn-17at%Ru/NiFe, Ta/NiFe/Mn-10at%Pt/NiFe 膜を作成し、反強磁性膜の上下の NiFe 膜との J_k の変化および、X線回折から MnRu, MnPt 層の構造の違いを調べた。

図3に、MnRu, MnPt 膜厚を変化させたときの、反強磁性膜の下側および上側の NiFe との結合エネルギー J_k の変化を示す。下側 NiFe との J_k は MnRu あるいは MnPt 膜厚が 10nm 以上で一定で約 $10 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ である。また、上側 NiFe との結合エネルギーは、MnRu の場合は、MnRu 膜厚の増加とともに減少し膜厚 50nm では $J_k = 0$ となる。これに対して MnPt の場合には、 J_k の変化は MnRu の場合ほど顕著ではなく、MnPt 膜厚が 50nm でも上側 NiFe との結合エネルギーが存在している。

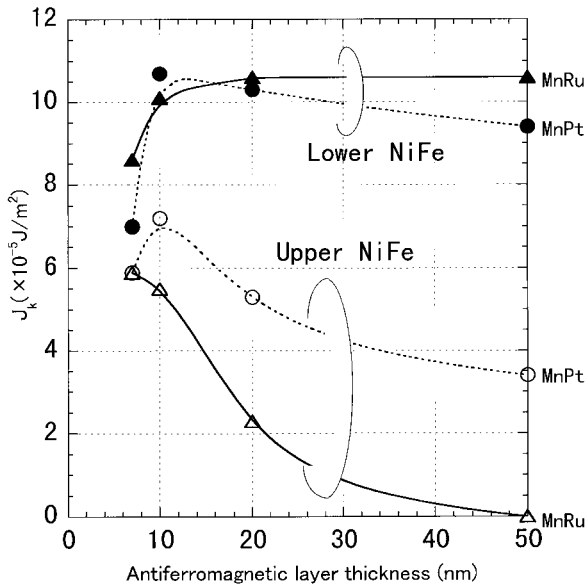


図3 交換結合エネルギーの反強磁性膜厚依存性
Fig. 3 Dependence of exchange coupling energy on antiferromagnetic layer thickness.

MnRu 層厚を変化させた時の、Ta/NiFe/Mn-17at%Ru/NiFe 積層膜の X 線回折の結果、MnRu 層厚が 7 nm の時 -Mn のピークと、常温では反強磁性を示さない相のものと思われるピークが観測された。これに対して MnRu 層厚が 20nm 以上では 相のものと思われるピークしか観測できなかった。

また、MnPt の場合も XRD 測定では同様の傾向を示した。

以上の様に、上層の NiFe との J_k 、および X 線回折の結果から、MnRu および MnPt を用いた交換結合膜の間には次のような構造上の違いがあることが考えられる。すなわち、図4に模式的に示すように、MnRu

の場合も MnPt の場合も NiFe 上に堆積したときには、NiFe との界面付近には 相が成長する。MnRu の場合は 20nm の厚さでは、上層の NiFe との J_k が 1/4 に低下していることからすでに膜面の 3/4 程度の面積で 相が成長していると推測される。これに対して MnPt の場合には、相が形成されるのは比較的遅く、20nm の厚さではまだ 1/2 程度の面積では 相が形成されていると推測される。

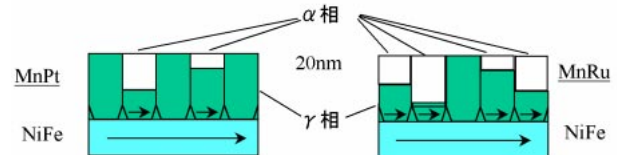


図4 MnPt, MnRu 膜の相構造
Fig. 4 Crystallographics of MnPt, MnRu films.

このような MnRu と MnPt の構造の違いから、熱処理後の J_k の低下と構造の間の相関を次のようなモデルを用いて説明する。図5は、NiFe 層上に反強磁性体 (以後 AF) 層が積層された状態を示している。図中円筒は AF 中の 相の結晶粒を示したものである。前記結晶粒の NiFe との接触面積を S とすると、結晶粒全体の交換結合エネルギーは $J_k \cdot S$ で表される。また、反強磁性体のもつ異方性エネルギーを K_{AF} 、結晶粒の体積を V とすると、結晶粒全体の異方性エネルギーは $K_{AF} \cdot V$ で表される。熱処理後の交換結合エネルギーの低下は、 $J_k \cdot S$ と $K_{AF} \cdot V$ の大小関係に依存する⁴⁾。すなわち $J_k \cdot S > K_{AF} \cdot V$ の時、熱処理によって反強磁性状態を失った AF が、冷却の際 AF 結晶粒のもつ異方性エネルギーより大きい NiFe との交換結合エネルギーにより AF 結晶粒のスピンの向きが NiFe のスピンの向きに揃う。これに対し、 $J_k \cdot S < K_{AF} \cdot V$ の場合、AF 結晶粒のもつ異方性エネルギーが大きい為、AF 結晶粒のスピンの向は NiFe のスピンの向きに揃う事ができなると考えられる。したがって、反強磁性膜として MnPt を用いた場合でも熱処理による J_k の低下を改善するためには $J_k \cdot S$ を一定で $K_{AF} \cdot V$ を小さくすれば良いと考えられる。

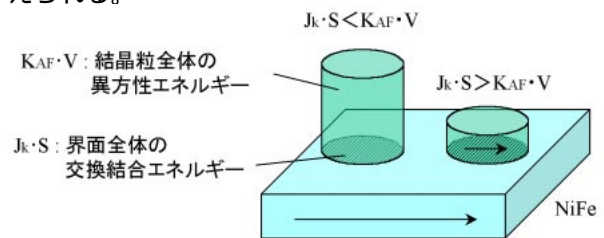


図5 異方性エネルギーと交換結合エネルギーの相関に関するモデル
Fig. 5 A model of the correlation between anisotropic energy and exchange coupling energy.

1.3 組成変調膜

上記の結果をもとに、熱処理による MnPt 膜の交換結合エネルギー低下の抑制について検討した。反強磁性膜厚の J_k 依存性の影響をできるだけ取り除き、また、前述の MnRu 膜との比較を行う事ができるように、20nm の膜厚で $K_{AF} \cdot V$ を小さくする為に、ここでは膜厚方向に組成を変調させた構造を形成し、交換結合エネルギーの温度変化を調べた。

まず、図6に Mn-11at%Pt および Mn-18at%Pt を用いた交換結合膜の交換結合エネルギーの温度特性を示す。Mn-18at%Pt を用いた交換結合膜のブロッキング温度は 80 と非常に低い。ブロッキング温度はネール温度および $K_{AF} \cdot V$ の大きに大きく依存し、Mn-18at%Pt の $K_{AF} \cdot V$ は Mn-11at%Pt に比べ、かなり小さいと考えられる。

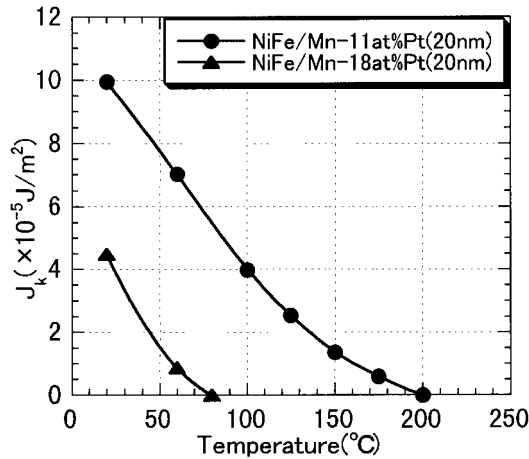


図6 NiFe/MnPt 膜の交換結合エネルギーの温度特性
Fig. 6 Temperature characteristics of exchange coupling energy of NiFe/MnPt films.

図7に、3通りの Ta/NiFe/MnPt 交換結合膜の構造と、熱処理前後の交換結合磁界の変化を示す。図7(a)の交換結合膜は、NiFe 上に、 $K_{AF} \cdot V$ の大きい Mn-11at%Pt (5 nm)、 $K_{AF} \cdot V$ の小さい Mn-18at%Pt (15 nm) を順次積層した構造であり、AF 膜厚を変えずに組成を変えることで AF 膜の $K_{AF} \cdot V$ を減少させた。組成は成膜中のガス圧を変えることで変化させ、連続的に成膜した。図7(b)は、NiFe 上に、5 nm の薄い Mn-11at%Pt を形成したものであり、AF 層厚を薄くして AF 膜の $K_{AF} \cdot V$ を減少させた。図7(c)は、通常の 20nm の Mn-11at%Pt を用いた交換結合膜の変化である。この膜は最初に述べた様に 250 の熱処理によって交換結合エネルギーは約 1/2 に低下する。これに対して(a)の $K_{AF} \cdot V$ を減少させた交換結合膜の熱処理後の交換結合エネルギーの低下は 20%程度であり、熱処理に

よる特性の劣化を改善を図ることができる事がわかった。また、(b)の Mn-11at%Pt 厚を 5 nm まで薄くした交換結合膜においては、成膜直後から交換結合エネルギーは小さいものの熱処理による交換結合エネルギーの低下は見られなかった。

また、MnRu 膜との比較すると、図7(c)の組成変調膜においても、まだ熱処理後の交換結合エネルギーの低下の度合いが大きい。更に、この膜ではブロッキング温度が 160 に低下する。

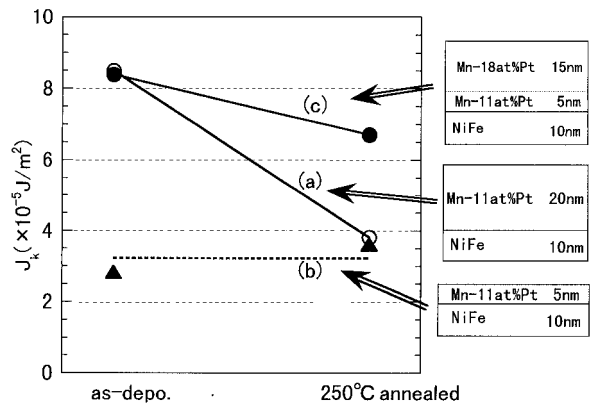


図7 熱処理による交換結合エネルギーの変化
Fig. 7 Change of exchange coupling energy after annealing.

前述のように MnRu を用いた交換結合膜の場合、 J_k は若干小さく、また、相を形成している膜厚は薄いがブロッキング温度は高い。これらの事から、MnRu 膜では成膜直後から結晶粒が成長し易く NiFe との界面での接触面積が MnPt 膜よりも大きくなっているものと考えられる。

反強磁性膜としては非常に薄い単結晶膜が理想的であるが、現実の磁気ヘッドの作成においてはほとんど不可能である。対策としては、超清浄雰囲気成膜技術などの導入により、結晶粒の増大を図ることが有効な手段と考えられる。また、この技術を導入することによって、 J_k の向上も期待できる⁵⁾。

2. 再生ヘッド特性

1章で述べた様に熱処理後の特性変化の少ない MnRu 反強磁性膜を用いて、スピンバルブ構造膜を作成した。成膜には、到達真空度が 1.5×10^{-7} Pa 以下まで排気可能な 5 ターゲットのスパッタ装置を用いた。膜構造および各層の膜厚は以下の通りである。基板 / Ta (5) / NiFe (7) / Co (0.7) / Cu (2.8) / Co (1) / NiFe (5) / MnRu (12) / Ta (10) ()内は膜厚 (nm)。

図8にこの膜の磁界に対する抵抗変化曲線を示す。抵抗変化率7.3%，交換結合磁界 $H_{ex}=20$ (kA/m)，感度 $0.01\%/(\text{A/m})$ が得られている事が分かる。このスピバルブ膜を用いて実際の両面シールド型の再生ヘッドを試作した。ヘッドの構造及びパラメータは表1の通りである。

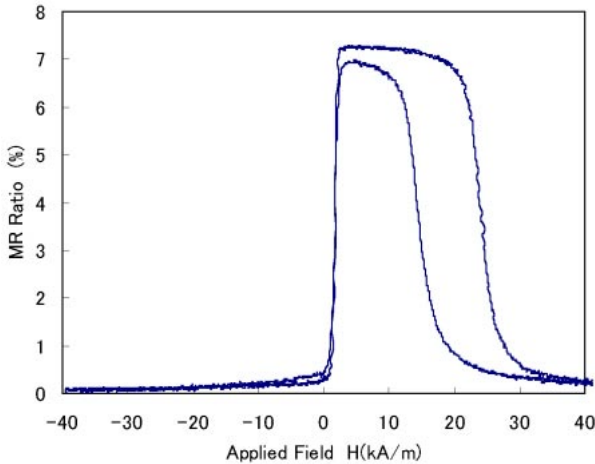


図8 スピバルブ膜の抵抗変化曲線

Fig. 8 Magnetoresistance curve of spin valve film.

表1 試作ヘッド仕様

Table1 Specifications of the test fabricated head.

下部シールド	FeAlSi 2 μm
下部ギャップ	Al ₂ O ₃ 140nm
GMR膜	上記の通り
上部ギャップ	Al ₂ O ₃ 90nm
上部シールド	NiFe 3 μm
GMR高さ	0.75 μm
トラック幅	2.0 μm

図9に，両面シールド型ヘッドの再生波形を示す。測定には，市販の2.5インチドライブ用の媒体を使用し，浮上量は50nmで行った。尚，センス電流は3.2mAである。規格化出力として $1.5\text{mVp-p}/\mu\text{m}$ が得られている。これは，今後の面記録密度の向上に十分対応可能な値である。

むすび

-Mn系の反強磁性膜としてMnPtおよびMnRuの温度特性と構造について検討した結果，両者の温度特

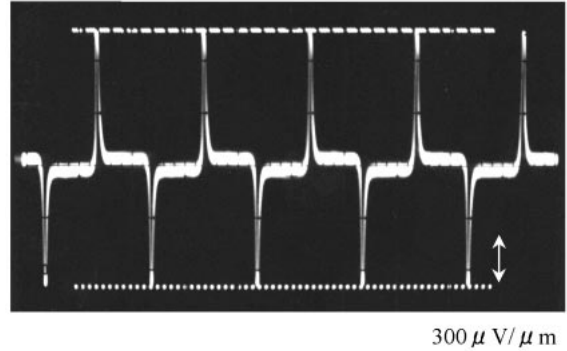


図9 出力波形

Fig. 9 Output waveform.

性の違いは，-Mn層の成長の違いによるものであり， $K_{AF} \cdot V < J_k \cdot S$ を実現することにより熱処理後の交換結合エネルギーの低下を抑制する事が可能であることがわかった。また，熱処理後の交換結合磁界の低下の少ないMnRu反強磁性膜を用いたスピバルブ膜において，高密度記録が可能である事が確認出来た。今後，更に狭ギャップ化の為に，スピバルブ構造の薄膜化が課題である。

謝辞

本研究の機会を与えて頂いた生産技術開発推進本部山岡本部長 精密技術開発センター奥田所長に感謝致します。

参考文献

- 1) Hiromi Nui Fuke et al., " Spin-valve giant magnetoresistive films with antiferromagnetic Ir-Mn layers ", J. Appl. Phys., 81 (8), 4004-4006 (1997).
- 2) 斎藤 柿原他, " PtMn反強磁性膜と強磁性膜の交換結合 ", 日本応用磁気学会誌, 21, 505-508 (1997).
- 3) 清水 岸他, " PdPtMn反強磁性材料を用いたスピバルブ素子形成技術の検討 ", 第21回日本応用磁気学会学術講演会概要集 248a-248b (1997).
- 4) M. Tsunoda et al., " Micro structure of antiferro-magnetic layer affecting on magnetic exchange coupling in trilayered NiFe/25at%NiMn/NiFe films ", J. Magn. Magn. Mat., 171, 29-44 (1997).
- 5) 采山 角田他, " NiFe/25at%Ni-Mn膜の交換結合に及ぼす界面ガス吸着の影響 ", 日本応用磁気学会誌, 21, 517-520 (1997).

(1998年10月5日受理)