

	た なか あつし
氏 名	田 中 厚 志
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 14 年 9 月 1 1 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	Pd-Pt-Mn 反強磁性薄膜と強磁性薄膜との交換結合に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 深道 和明
論文審査委員	主査 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 猪俣 浩一郎 東北大学教授 島田 寛

論 文 内 容 要 旨

1. 序論

反強磁性材料と強磁性材料との界面に働く交換結合磁界は、1956 年に Meiklejohn と Bean により見出された。引き続き、1988 年に巨大磁気抵抗効果 (GMR) が発見され、さらに GMR 効果を磁気センサーに適用可能とするスピバルブ構造が提案されに至ってこの交換結合は実用上極めて重要な技術となった。すなわち、スピバルブヘッドにおいては、磁性層の磁化状態を交換結合により固定し、その磁化状態を基準に信号磁界を検出する。スピバルブヘッドの動作安定性を確保するために、厳しい要求に応える反強磁性材料の開発が強く望まれた。本研究の目的は第一にスピバルブ用反強磁性材料を開発してスピバルブヘッドの実用化を目指すことである。第二に磁気記録の高密度化および安定動作の要求に対して反強磁性材料の特性改善を進めることである。第三に開発した反強磁性材料と強磁性材料の交換結合の温度特性を明らかにしつつ、当該材料系における交換結合現象についての知見を得ることである。

2. スピバルブ用反強磁性材料の開発仕様の定量化

スピバルブヘッドでは 2 枚の磁性層のうち 1 枚の磁性層の磁化状態を交換結合により固定し、その磁化状態を基準に信号磁界を抵抗変化に変換する。固定された磁化状態は種々の要因により乱され可能性がある。微細形状に起因する反磁界、センス電流磁界、磁区制御膜が作る磁界等を解析した結果、ヘッドにおいては一方向性異方性磁界(H_{ua})が 200 Oe 以上が必要であると結論された。ヘッド動作時の温度上昇を見込むと 120°C において前記の H_{ua} が必要となる。NiMn、PtMn、PdMn の CuAu-I 型規則系反強磁性材料では Néel 温度 (T_N) が高く、ヘッドの動作温度でも安定した交換結合特性が期待できる。このため、本研究においては CuAu-I 型反強磁性材料に絞り開発を行った。これらの材料は、成膜後の熱処理により規則化が進み反強磁性相に変化する。スピバルブの熱劣化を避けるためには 230°C

程度の低温熱処理で規則化が進むことが望ましい。また、反強磁性膜は薄いほど高密度化に有利であるため、所要膜厚 25nm 以下を開発目標とした。

3. Pd-Pt-Mn の交換結合の基本特性

上記の開発目標のうち H_{ua} と規則化温度の仕様を満たすため、 $(Pd \cdot Pt)_{50} Mn_{50}$ 付近の等比組成の 3 元系の合金の開発を進めた。検討の結果、この 3 元系合金は比較的低温で規則化が進む PdMn と、 H_{ua} が大きな PtMn の両者の特性を併せ持つことが判明した。組成の最適化を進めた結果、 $Pd_{0.30}Pt_{0.18}Mn_{0.52}$ (以下 Pd-Pt-Mn と略す) と強磁性の積層膜に対して 230°C のアニールを施し、交換結合エネルギー $J=0.10-0.23 \text{ erg/cm}^2$ 、4 nm 厚の Ni-Fe、Co-Fe に対してそれぞれ 300 Oe 以上の H_{ua} を得ることができた。また、230°C 以上のアニールにより Pd-Pt-Mn が立方晶から CuAu-I 型構造に規則化することを X 線構造解析および透過電子顕微鏡 (TEM) による局所構造解析により確認した。規則化の開始までにはアニール温度に依存する潜伏時間が存在し、その温度依存性から規則化に必要な活性化エネルギーは 18 kcal/mol と算出された。Pd-Pt-Mn/NiFe 積層膜では、 H_{ua} は室温から 140°C 付近まではほぼ一定値を保ちヘッド動作時の熱安定性の観点から非常に好ましい。140°C 以上では H_{ua} は直線的に減少する。 H_{ua} がゼロとなる温度、いわゆるブロッキング温度はおよそ 300°C である。Pd-Pt-Mn は耐蝕性にも優れている。以上によりスピバルブヘッドに要求される材料特性をほぼ満足することが判かった。但し、上記の H_{ua} を得るためには 25 nm 厚の Pd-Pt-Mn が必要であり、その薄膜化が課題として残った。

4. 超高真空成膜による交換結合特性の改善

成膜条件に検討を加え、真空環境を清浄にすることで、交換結合の特性改善を試みた。 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以上の背圧で Pd-Pt-Mn 膜が上層にある top-type の交換結合膜を成膜した。その結果、交換結合界面に酸素が吸着し、背圧の増加とともに Pd-Pt-Mn 膜の 111 配向性が悪化して H_{ua} が減少することが判明した。一方、 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下の清浄環境下で成膜した場合には、酸素の吸着は見られず Pd-Pt-Mn 膜は強く 111 配向し、大きな H_{ua} が得られた。Pd-Pt-Mn 膜が下層、磁化固定層が上層にある bottom-type 積層膜においては Ta/Ni-Fe をバッファ層として用いることで、Pd-Pt-Mn 膜の 111 配向が確保できた。bottom-type 積層膜においても、Pd-Pt-Mn 膜の 111 配向と H_{ua} には明確な相関があり、強い配向が大きな H_{ua} を得るのに必要である。また、111 配向の強い Pd-Pt-Mn ほど短時間で規則化が進むことが確認された。Ta/Ni-Fe バッファ層を用いた bottom-type 積層膜で、top-type とほぼ同様の交換結合特性を得ることができた。

111 に配向した Pd-Pt-Mn 膜は、基板と斜め方向に走る 111 面を境界とする双晶を発生させ規則化が進む。この双晶境界の発生状況は PtMn、NiMn などの報告例と異なっている。Pd-Pt-Mn は、NiMn、PtMn に較べ立方晶からの乖離が大きく、規則化に伴って結晶が大

大きく歪むため、双晶を多数発生させ規則化に伴う応力を緩和させる。このため、Pd-Pt-Mn では強磁性材料との結晶接合に制約されることなく規則化が進行する。このことが比較的低温でのアニールによる規則化を可能にし、また、top-type および bottom-type のいずれにおいても同様の H_{ua} が得られる理由であると考えられる。

結論として、超高真空環境で Pd-Pt-Mn/NiFe 積層膜を形成し、Pd-Pt-Mn の臨界膜厚を 10 nm まで減少させ、15 nm において所要の H_{ua} を発現させ、安定したスピバルブ膜特性を得ることができた。酸素の混入の少ない清浄な交換結合界面を形成し、また、111 配向を確保して Pd-Pt-Mn の規則化を促進することができたため、交換結合の特性改善が図られたものである。

5. 温度依存性

Pd-Pt-Mn と強磁性膜の交換結合の温度特性を知ることは実用上重要であり、また、交換結合のメカニズムを理解するうえでも有意義である。交換結合膜の膜厚、積層構造などを変えて温度特性を評価した。Pd-Pt-Mn /NiFe 交換結合系においては、室温から温度を上げた場合 H_{ua} はわずかに増加した後 150°C 以上で直線的に減少する。ブロッキング温度はおよそ 300°C である。 H_c は室温以上で減少して 150°C 以上で増加に転じ、230°C 付近でブロードなピークを持つ。120°C のヘッド動作温度では H_{ua} が室温よりやや大きくなり一方で H_c が小さくなるため、上記の温度特性は実用的な観点からは有利である。この温度依存性は Pd-Pt-Mn の厚さ、NiFe の厚さ、積層順序によらず、ブロッキング温度もほぼ同じである。特に Pd-Pt-Mn の厚さを変えてもブロッキング温度がほとんど変わらない点は、不規則系の γ -IrMn の交換結合膜とは大きく異なる特性である。ブロッキング温度の分布についても Pd-Pt-Mn の厚さにはほとんど依存しない。このように、反強磁性材料の厚さに依存しない温度特性もまた、実用的な観点からは優位な点である。

強磁性材料を変えた場合には、交換結合の温度特性に変化が現れる。Ni-Fe では室温以上で H_{ua} にわずかなピークが現れるが、Co-Fe 系ではそのようなピークが存在しない。 T_N とキュリー温度(T_c)を比較すると、 T_c ($Co_{90}Fe_{10}$)=1040°C、 T_N (Pd-Pt-Mn)=600°C、 T_c (Permalloy)=570°C、 T_c (Permalloy-Ta5at%)=400°C であり、 $T_N > T_c$ の積層膜系で、 H_{ua} のわずかなピークが観測されることが判明した。PtMn 積層膜、NiMn 積層膜における報告でも同様な傾向が見られる。これらの CuAu-I 型反強磁性膜では T_N が高いため、交換結合する強磁性材料によっては $T_N > T_c$ となる。一方で H_{ua} から計算される交換結合エネルギー J はほとんど強磁性材料によらない。交換結合界面における強磁性材料および反強磁性材料のスピンのオーダーリングが、反強磁性材料により決定されると仮定すると実測された H_{ua} および J の温度変化を説明し得る。

6. スピンバルブヘッドへの適用

Pd-Pt-Mn をスピンバルブ膜に適用してヘッドの開発を進めた。その結果、スピンバルブ膜の最上層に Pd-Pt-Mn を積層する top-type スピンバルブ膜、最下層に Pd-Pt-Mn を積層する bottom-type スピンバルブ膜、上下に Pd-Pt-Mn を積層し 2 枚の磁化固定層を有する dual-type スピンバルブ膜において、所要の H_{ua} および熱安定性を満たすことを確認した。また、top-type および bottom-type スピンバルブ膜を用いたヘッドを試作開発し、安定動作を確認した。Pd-Pt-Mn 交換結合は熱安定性に優れるため、ESD(静電気放電)による磁化状態の乱れに対しても優れた耐性を示す。ヘッド開発の結果、所要の特性が得られたため、1998 年に富士通製ハードディスクドライブのスピンバルブヘッドに Pd-Pt-Mn が採用された。それ以来、富士通製磁気ヘッドについては Pd-Pt-Mn 反強磁性材料が適用され続けている。

7. まとめ

1988 年に見出された巨大磁気抵抗効果は、スピンバルブ膜という構造を採用して実ヘッドとしてハードディスクドライブに搭載され、磁気記録密度の飛躍的な向上の牽引役を果たした。そのスピンバルブヘッドの実用化に当たって、重要な技術項目に挙げられたものに反強磁性材料開発および強磁性膜との交換結合特性向上があった。このような背景の中で CuAu-I 型 Pd-Pt-Mn 反強磁性材料の開発を進めた。開発に当たっては、規則化挙動を詳細に調べ、X 線による構造解析および TEM による局所構造解析を行った。その結果、230°C の比較的低温のアニールでも CuAu-I 型に規則化すること、双晶を発生させ規則化に伴う応力を緩和させることがわかった。真空成膜環境を清浄にすることで成膜時の不純物の混入を低減させ、Pd-Pt-Mn の 111 配向性を向上させることができた。これらの効果により交換結合を得るための Pd-Pt-Mn の所要膜厚を減少させ、15 nm 以下の膜厚でも安定した交換結合を実現できた。また、Ta/NiFe バッファ層を用いることで、top-type、bottom-type のいずれにおいてもほぼ同等の交換結合特性を得ることができた。以上の成果を基に Pd-Pt-Mn を用いたスピンバルブヘッドの開発を進め実用化に結びつけた。

論文審査結果の要旨

1988年に巨大磁気抵抗効果(GMR)が発見され、さらにGMR効果を磁気センサーに適用可能とするスピバルブ構造が提案され、この交換結合は、実用上極めて重要な技術となった。本論文は、スピバルブヘッド用の反強磁性材料についてCuAu-I型合金に属するPd-Pt-Mnを取り上げ、規則化挙動、交換結合特性の改善、温度特性そしてスピバルブ膜としての特性を研究したものであり、全編8章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景、交換結合に関する実験的動向および理論的展開をまとめ、本研究の目的を述べている。

第2章では、これまでに報告されている材料の異方性磁界 H_{ua} 、規則化温度、温度特性や耐食性などを比較検討して、スピバルブ用反強磁性材料としてPd-Pt-Mn系を選択した理由を明らかにしている。

第3章は実験方法であり、成膜条件、構造解析を含む材料の解析方法および磁気抵抗などの材料評価の方法を説明している。

第4章ではPd-Pt-Mn反強磁性膜の基本特性を調べている。特に規則化と交換結合特性を詳しく議論している。その中で、組成依存性、規則化と特性の変化を調べ、Pt-Mn系合金の場合よりも低温の230°Cで規則化が達成されることを述べている。

第5章では超高真空中で成膜すると交換結合特性が向上することを見出し、その理由として結晶界面の不純物が低減し、(111)配向が高まることを層構造および結晶構造の解析から明らかにしている。交換結合の清浄界面の形成と、この配向に伴う規則化促進の2つの要因から、Pd-Pt-Mn合金においては、清浄環境下での成膜により、交換結合の特性改善が図られ、Pd-Pt-Mn合金の所要膜厚を15nm程度まで低下できることを結論している。

第6章においては実用上最も大切な交換結合の温度特性を詳細に検討している。その中で、Fulcomerの熱揺らぎモデルで温度特性が説明されることを示し、ブロッキング温度は約300°Cで、異方性磁界 H_{ua} は140°C付近までほぼ一定であり、デバイスの安定動作の観点から、非常に好ましい温度特性を示すことを指摘している。また、耐食性もNi-Fe並で良好であることも確認している。

第7章では実際のデバイスの特性を知るために、Top-typeおよびBottom-typeのスピバルブ膜の交換結合の温度特性を議論し、両方において信頼性および安定性に優れた特性が得られることを実験的に示している。

第8章は総括である。

本研究は世界に先駆けて、スピバルブ用の規則系反強磁性材料をPd-Pt-Mn系で開発したものであり、この材料において、230°C程度の低温焼鈍でも規則化し、十分大きな異方性磁界 H_{ua} も発現し、さらに、超高真空中で成膜することで、ブロッキング温度は300°Cと十分に高く、ヘッド動作温度でも、安定性に優れていることを明らかにしている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。