CCP-NOL を用いた CPP-GMR スピンバルブ膜

CPP-GMR Spin-Valve Films with a Current-Confined-Path Nano-Oxide-Layer (CCP-NOL)

福澤英明・湯浅裕美・橋本 進・伊藤順一・鴻井克彦・高岸雅幸・岩崎仁志 H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, J. Ito, K. Koi, M. Takagishi, and H. Iwasaki (株)東芝 研究開発センター,川崎市幸区小向東芝町1(〒212-8582) Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-8582, Japan

We investigated the film performance and nanostructure of current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) spin-valve film with a current-confined path nano-oxide layer (CCP-NOL). By applying ion-assisted oxidation (IAO) for the CCP-NOL formation, we enhanced the MR ratio to 5.4% at a small RA value of 500 m $\Omega\mu$ m² for conventional Co₉₀Fe₁₀ layers. Furthermore, the use of bcc-Fe₅₀Co₅₀ also increased the MR ratio to 8.2% at a small RA value of 580 $m\Omega\mu m^2$. A modified Valet-Fert model for the CCP-NOL showed that the MR enhancement by the IAO is due to the improvement of resistivity of the CCP, and that by $Fe_{50}Co_{50}$ is due to a larger spin-dependent interface scattering effect. Analysis by cross-sectional TEM and three-dimensional atom probe confirmed the formation of the CCP-NOL structure. The CPP-GMR spin-valve film with the CCP-NOL is extendable to future highdensity recording heads due to its potential for a higher MR ratio at a small value of RA.

Key words: current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR), nano-oxide-layer (NOL), current-confined-path (CCP), spin-valve film, transmission electron microscope (TEM), local electrode atom probe (LEAP)

1. はじめに

CPP-GMR (Current-Perpendicular-to-Plane Giant MagnetoResistance) スピンバルブ膜は 200 Gbit/inch² (Gbpsi) 級以上の高記録密度を実現する再生ヘッド候補として注目を集めている.高密度再生ヘッドのもう一つの候補である TMR (Tunneling MagnetoResistance) 膜と比べた CPP-GMR スピンバルブ膜のメリットは,低抵抗の素子が実現できるため高周波応答に優れること,かつショットノイズの影響がないため高密度記録に適していることが挙げられる¹⁾.しかしながら,CPP-GMR スピンバルブ膜においては、ピン層,スペーサー層,フリー層からなるスピン依存散乱ユニットの抵抗が TMR 膜に比べて著しく低いため,大きな MR 変化率および大きな面積抵抗変化量 ΔRA が得られず,なかなか実用化に向けた議論に至らな

かった. これを解決するためには, 膜材料, 成膜技術に関 して大幅な MR 変化率向上のためのブレークスルー技術 が必要とされている.

大きな MR 変化率を示す CPP-GMR スピンバルブ膜を 実現するために,筆者らは全層が金属層からなるオールメ タル CPP-GMR スピンバルブ膜構造から開発をスタート した.その結果,磁性層を従来のfcc-Co₉₀Fe₁₀から bcc-Fe₅₀Co₅₀層に替えるとスピン依存界面散乱効果が上 昇すること,および磁性層中に極薄の Cu 層を挿入すると スピン依存バルク散乱効果が上昇することを見いだし た^{2)~7)}.しかし,これらの MR 変化率, ΔRA の値は,200 Gbpsi 以上で必要とされるパフォーマンス¹⁾に対しまだ不 十分であった.

また、別のアプローチとして、フルホイスラー金属を用 いた CPP-GMR 膜スピンバルブ膜のデュアル構造で、MR 変化率=11.5%、 ΔRA = 9.1 m $\Omega\mu$ m² という良好な値が斎 藤らによって報告され、今後の発展が期待されている⁸⁾. しかし、今後の高密度記録では狭ギャップ長が必要とされ るため、デュアル構造のような厚い膜厚のスピンバルブ膜 を用いることが困難になる.したがって、狭ギャップ長に 対応可能なシングル構造のスピンバルブ膜で、十分なパ フォーマンスが得られるかどうかがこれからの課題であ る.

これらオールメタルの CPP-GMR スピンバルブ膜に対 し、CPP-GMR スピンバルブ膜中に極薄酸化物層 (NOL: Nano-Oxide-Layer)を挿入した CPP-GMR スピンバルブ 膜が複数機関で検討されている^{1),9)~24)}. ここで、スピンバ ルブ膜中に NOLを挿入するのは、筆者らが CIP-GMR (Current-In-Plane Giant MagnetoResistance) 膜開発か ら始めた技術である. 筆者らは、CIP-GMR 膜のピン層中 に極薄酸化物層を挿入して、スペキュラー反射効果を得る ことに成功し、この極薄酸化物層を NOL (Nano-Oxide-Layer)と命名した²⁵⁾. GMR 膜において数 nm の極薄酸化 物層を挿入するという試みは、このときが初めてであり、 その後、複数の報告を行ってきた^{26)~31)}. そして、CPP-GMR スピンバルブ膜においても、NOL による新しい効果 を期待して,NOL を用いた CPP-GMR スピンバルブ膜の 検討が進められている.

CPP-GMR スピンバルブ膜における NOL を用いた研究 として,長坂らは,CoFeB を酸化した極薄酸化層をスペー サー層に挿入して,RA=1120 m $\Omega\mu$ m², Δ RA=23 m $\Omega\mu$ m², MR 変化率=2.3%と、シングル構造オールメタ ルスピンバルブ膜の Δ RA の値を改善することに成功し た¹⁹. この MR 変化率の上昇の起源は明らかではないが、 CoFeB を完全に酸化するのではなく、磁気モーメントが 残る程度の部分酸化にとどめることが、高 MR 変化率を得 るには必要としている^{20),21}. さらに最近、CoFe 層を酸化 した酸化層をスペーサー層に挿入した膜においても同様の 効果が確認され^{22)~24},プロトヘッドによる検証も行われ ている²².

一方, NOL を CPP-GMR スピンバルブ膜に適用して, MR 変化率を向上させる試みとして、スピンバルブ膜内の 電流を狭窄する構造について提案してきた^{1),32)}. その構造 の概念図を Fig.1 に示す. 図のように、ピン層とフリー層 の間のスペーサ層に、NOLを挿入する. NOL 材料として 絶縁材料を用い、その層を上下に貫通する複数のメタルパ スを形成して、メタルパス部分にのみ電流が通電し、それ 以外の部分には電流が通電しないようにする. このような NOL を、電流を狭窄するための NOL ということで CCP (Current-Confined-Path)-NOL と呼ぶ. CCP-NOL によっ て,GMR 効果を発現するスピン依存散乱ユニット内での 電流を狭窄し、適度なメタルパス占有率に制御する. これ により, CPP-GMR スピンバルブ膜の課題であったスピン 依存散乱ユニットの極端な低抵抗を調整することが可能と なり, MR 変化率, および ΔRA がともに増大することが 期待される.

CCP-NOL 構造を設けると CPP-GMR スピンバルブ膜の MR 変化率が増大するのは当然の原理といえる.しかしながら, Fig. 1 のような複雑な CCP-NOL のナノ 微細構造を, CPP-GMR 膜のような極薄金属積層膜の一部分のみに



Fig. 1 Schematic diagram of a CPP-GMR spinvalve film with a CCP-NOL. The current is confined by small metallic paths in the CCP-NOL.

実現するには非常に難しい技術が必要とされる.実際, CCP-NOL 構造の形成を狙った CPP-GMR スピンバルブ 膜では,MR 変化率が 0.5%以下と,すべからく小さな値 しか報告されておらず^{18,20)},CCP-NOL 構造の実現は「絵 に描いた餅」となりつつあった.つまり,通常の酸化プロ セスでは,Alの酸化と同時に,メタルパスとなる Cu も酸 化されてしまうので,電流狭窄効果を得るのは非常に困難 となる.

筆者は、CCP-NOL 形成時の酸化プロセスを工夫するこ とにより、自然酸化プロセスで形成した場合に比べて、Cu メタルパスの酸化を著しく抑制した CCP-NOL 構造を実 現し、MR 変化率を向上させることに成功したので、本稿 で報告する.

2. CCP-NOL を有する CPP-GMR の膜特性^{9)~12)}

2.1 実験方法

膜面垂直通電の特性を測定するために, Fig. 1 に示した ようなスピンバルブ膜の素子面積 $A \ge 1 \sim 9 \mu m^2$ の範囲 で変えた素子を作製し,抵抗 R,および抵抗変化量 ΔR の 面積 A の依存性から,面積抵抗 RA,面積抵抗変化量 ΔRA ,および MR 変化率の値を算出した.

CPP-GMR スピンバルブ膜の基本構成は,基板/Ta(5)/ Ru (2) / PtMn (15) / Co₉₀Fe₁₀ (4) / Ru (0.9) / Co₉₀Fe₁₀ (4) / Al₉₀Cu₁₀(0.6~1.0)/酸化プロセス /Co₉₀Fe₁₀(1)/NiFe(3.5)/ キャップ(単位:nm)とした.ここで,金属 Al₉₀Cu₁₀の 成膜後に行う酸化プロセスで Alを酸化して Al₂O₃ とし, Cuを酸化せずに金属として残すことによって CCP-NOL 構造を形成することを試みた.これを実現するための酸化 プロセスとして,自然酸化 (NO: Natural Oxidation) と Ion-Assisted Oxidation (IAO)²⁸⁾の二つを比較した.ここ で,IAOを用いる目的は,酸化のための酸素フローと同時 にAr イオンビームを照射することによって,酸化されや すい Al のみを酸化し,比較的酸化されにくい Cu は,Ar イオンビームによる還元効果によって,金属状態を保つこ とを狙ったものである.

CCP-NOL の作製後、フリー層となる $Co_{90}Fe_{10}/NiFe$, およびキャップ層を成膜した.その後、PtMn の規則化の ための熱処理を行い、CCP-NOL の下層にある CoFe をピ ン層として磁化固着し、スピンバルブ膜構造とした.

2.2 実験結果

比較のために作製した、ピン層/スペーサ層/フリー層が Co₉₀Fe₁₀(4 nm)/Cu (5 nm)/Co₉₀Fe₁₀(4 nm) とした標準的 なオールメタル CPP-GMR スピンバルブ膜では、RA =100 m $\Omega \mu$ m², $\Delta RA = 0.5 m\Omega \mu$ m², MR 変化率 = 0.5% で あった.

それに対し, CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバル ブ膜の, MR 変化率の *RA* 依存性を Fig. 2 に示す. ここ



Fig. 2 Relationship between the MR ratio and *RA* for a CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL formed by the NO and the IAO. Solid lines are fitted by applying a modified Valet-Fert model to the CCP-NOL. The fitted line for the NO is $\rho_{Cu} = 160 \,\mu\Omega$ cm, and that for the IAO is $\rho_{Cu} = 65 \,\mu\Omega$ cm.



Fig. 3 Typical MR loop of a CPP-GMR spinvalve film with a CCP-NOL formed by the IAO, where $RA = 500 \,\mu\Omega$ cm and the MR ratio was 5.4%, derived from 1/A dependence.

で、*RA*は Al₉₀Cu₁₀の成膜膜厚を変えることによって制御 した. 図からわかるように, NO の場合の MR 変化率は, RA の上昇とともにオールメタル CPP-GMR スピンバル ブ膜の MR 変化率の値 0.5%から上昇していき, RA が約 300 mΩµm² で MR 変化率は 1.5% に到達する. さらに RA を上昇させても, MR 変化率は RA が 1600 mΩµm² までほぼフラットな依存性を示した. CCP-NOL を挿入す ることによって、MR 変化率の上昇は確認することができ たものの、この特性では高記録密度用再生ヘッドとして十 分な出力電圧を確保することは困難である.一方,NOに 対し, IAO で CCP-NOL を形成した場合には, 著しい上昇 効果を確認することができた. Fig. 2 からわかるように, MR 変化率は, RA が 500 m $\Omega\mu$ m² 程度までは, RA の上 昇に伴い急激に上昇していき, RA が 500 mΩµm²のとき に 5.4%と, NO の場合と比べて 3 倍以上の良好な値を示 した. このような低抵抗領域において、 ΔRA が 27 m Ω µm²という値は、実用化を考えたときにも非常に魅力的な

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 9, 2005

値であり,通常のオールメタル CPP-GMR スピンバルブ膜 と比較すると、実に 50 倍以上の値である. また、RA を 500 m $\Omega\mu$ m² よりも上昇させても MR 変化率があまり上 昇しない傾向は、NO の場合と同様であり、RA が 1400 m $\Omega\mu$ m² のときの MR 変化率は 6% であった.

IAO で CCP-NOL を形成した $RA = 500 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$, $\Delta RA = 27 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$, MR 変化率=5.4% を示した素子の, R-Hループを Fig. 3 に示す. 図からわかるように, R-Hルー プの形状は, 600 Oe 以下の磁界において左右対称であり, 正常なスピンバルブ膜特性を示していることがわかる. つ まり, ピンホールが存在する場合の TMR 膜のような左右 非対称なループ形状とはなっておらず³³, CCP を形成する メタルパスが, 面内に均一に分布していることを示唆して いる.

2.3 考察

CCP-NOL を形成するときの酸化プロセスを NO から IAO に変えるだけで、同じ RA の領域においても 3 倍以 上も MR 変化率が上昇した理由について考察を行う. ここ では Valet と Fert によって提案されたモデル (Valet-Fert モデル)³⁴⁾を用いて考察する.本研究の実験結果を考 察するためには、Valet-Fert モデルを CCP-NOL 構造に 適するように変更を加える必要がある.そこで、以下のよ うなモデルに基づいて Valet-Fert モデルの拡張を行っ た.

CCP-NOL 構造ではスペーサ層部分の Cu のメタル部分 が狭窄されるため、Cu スペーサ層、Cu スペーサ層とピン 層、および Cu スペーサー層とフリー層との界面のそれぞ れの面積が、メタルパス占有率 D [%] に依存して減少す るとした.また、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバ ルブ膜における全抵抗は、CCP-NOL 部分の占める割合が 高くなる.そこで、スピン依存散乱のうち、界面散乱効果 のほうが、バルク散乱効果よりも影響が大きくなると考え られる.そのため、ここでは計算を簡単にするためバルク 散乱効果は無視した.

以上のモデルに基づいた CCP-NOL を有する CPP-



Fig. 4 Equivalent circuit of a CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL.

GMR スピンバルブ膜の等価回路図を Fig. 4 に示す. ここ で, RA_{upper} はフリー層より上部のキャップ層や上部リー ドの面積抵抗, RA_{free} はフリー層の面積抵抗, RA_{pinned} は GMR 効果に寄与する Ru と CCP-NOL に挟まれた CoFe ピン層の面積抵抗, RA_{lower} は Ru よりも下層の CoFe ピ ン層や PtMn, 下地層, 下部リード層などの面積抵抗であ る. CCP-NOL 構造部分については, Cu メタルパスの抵抗 は, CCP 構造内部の Cu の比抵抗 ρ_{Cu} と膜厚 t_{Cu} の積を, メタルパス占有率 D で除算した分だけ上昇するとした.ま た, スペーサ Cu と ピン層や フリー 層 との 界面抵抗 $RA_{CoFe/Cu}$ も同様に, メタルパス占有率 D で除算した分だ け上昇するとした.また, γ はスペーサー層と磁性層の界 面のスピン依存界面散乱係数である.

これらのモデルを基に、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜の RA と MR 変化率の関係の計算を行っ た.まず、RA_{CCP}を除いた残りの部分の RA 値を 100 m $\Omega\mu$ m²とした.これは、オールメタル CPP スピンバル ブ膜の実験から求まった RA が 100 m $\Omega\mu$ m² であったた めである.また、RA_{CoFe/Cu} は文献値から 0.2 m $\Omega\mu$ m² と し^{34),35)}、t_{cu} として断面 TEM (Transmission Electron Microscope) 観察結果から得られた CCP-NOL 膜厚の 1.5 nm を用い、 γ はオールメタル CPP-GMR スピンバルブ膜 の実験から求めた 0.62 を用いた^{2)~5)}.これらの値を用いて CCP-NOL 構造の Cu の比抵抗 ρ_{Cu} をパラメータとし、メ タルパス占有率 D を変えることで面積抵抗 RA を変えて 実験データをフィッティングした.その結果も Fig.2 に実 線で示している.

Fig. 2 から, CCP-NOL 構造を仮定したモデルで,実験 データを極めて良く再現していることがわかる. NO, IAO ともに見られたように, *RA* が 500 m $\Omega\mu$ m²程度までは *RA* の上昇に伴い MR 変化率が上昇し,それ以上の*RA* で は MR 変化率はほぼ飽和する傾向も,良く一致している. このことから, CCP-NOL を挿入することで,狙いどおり に電流狭窄効果によって MR 変化率が向上すると説明で きる.

さらに NO と IAO の違いについてフィッティングした 結果を見ると、NO で CCP-NOL を形成した場合には CCP-NOL の Cu メタルパスの比抵抗 ρ_{Cu} が 160 $\mu\Omega$ cm で あるのに対し、IAO で形成した場合には ρ_{Cu} は 65 $\mu\Omega$ cm と減少し、Cu メタルパス純度が著しく向上することがわ かった. つまり、NO で形成した場合には、CCP-NOL 形成 時の酸化プロセス時に当然 Cu も酸化されているのに対 し、IAO の場合には、AI の酸化時に AI よりも酸化エネル ギーの高い Cu に対して、Ar イオンビームによる還元効 果が同時に生じていると考えられる³⁶.

以上の考察から, IAO を用いたことによる MR 変化率 の向上は, Cu 純度の改善に成功したものに起因すると考 えられる.

2.4 FeCo 層による高 MR 変化率の実現

2.3 節で述べたように、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜では、面積抵抗 RA および MR 変化率は ほとんど CCP-NOL スペーサー層近傍で決定されている. つまり、スペーサー層と磁性層のスピン依存界面散乱効果 を上昇させた場合には、MR 変化率が上昇する寄与は、 オールメタル CCP-GMR 膜よりも大きいことが予想され る.そこで、スピン依存界面散乱効果が大きいことがすで にわかっている bcc-Fe₅₀Co₅₀^{2)~5)}を用いた場合について、 CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜特性の検 討を行った.

膜構成は、基板/Ta(5)/Ru(2)/PtMn(15)/Co₉₀Fe₁₀(4)/ Ru (0.9) / Magnetic Layer / Al₉₀Cu₁₀ / IAO / Magnetic Layer/キャップ(単位: nm)である. ここで Magnetic Laver として,従来のfcc-Co₉₀Fe₁₀(4 nm)と,bcc-Fe₅₀Co₅₀ (4 nm) の二つを比較した. ここで, Fe₅₀Co₅₀ 4 nm のものは、1 nm おきに極薄の Cu(0.25 nm) が挿入さ れた膜構成を用いている. その結果を Fig.5 に示す. 図か らわかるように、Magnetic Layer を Co₉₀Fe₁₀ 4 nm か ら、Fe₅₀Co₅₀(4 nm) に置き換えることで、MR 変化率は約 2倍も大きく上昇することが確認できた. 例えば, RA が 570 mΩµm²と低い RA 領域のところでも MR 変化率= 8.2%, $\Delta RA = 46.7 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$ という,非常に大きな値が得 られ,比較的高い RA 領域では, $RA = 4100 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$, MR 変化率=10.2%,ΔRA=418 mΩμm² という,大きな値が 得られた. これらの抵抗変化量 ΔRA の値は, 高記録密度 用再生ヘッドのパフォーマンスとして、十分実用化の議論 をでき得る値であり、これまで報告されていた 0.5%以下 の小さい MR 変化率と比べると、飛躍的に大きい値であ る. また, *RA* = 4100 mΩµm² と抵抗が比較的高い膜につ



Fig. 5 MR ratio dependence on RA for $Co_{90}Fe_{10}$ magnetic layers and $Fe_{50}Co_{50}$ magnetic layers. A significant increase in the MR ratio can be seen for the $Fe_{50}Co_{50}$ layers. The solid lines are fitted using the modified Valet–Fert equations extended for the CCP-NOL structure.

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 9, 2005

いても, *I-V* 特性はトンネル伝導ではなくメタリックな伝 導特性を示したため, TMR 効果ではなく, GMR 効果に起 因した MR 効果であることも確認できた.

Fig. 5 には、2.3 節で用いた CCP-NOL に拡張した Valet-Fert モデルでフィッティングした結果も実線で示 してある. ここで, Magnetic Layer として標準的な Co₉₀Fe₁₀(4 nm)を用いた場合に, Fig. 2 よりも若干 MR 変 化率が小さく、 かつ ρ_{Cu} の値も 75 $\mu\Omega cm$ とメタルパス純 度が悪いのは、Fig. 5の実験では異なる成膜装置を用いた ためである.興味深いことは, Magnetic Layer として Fe₅₀Co₅₀(4 nm)を用いたときのMR変化率の値は, Co₉₀Fe₁₀-Cu 界面でのスピン依存界面散乱の値 γ=0.62 に 対し, Fe₅₀Co₅₀-Cu 界面でのスピン依存界面散乱の値 γ= 0.72^{2)~5)}を代入するだけで、実験結果と極めて良い一致を 示していることである. つまり, CCP-NOL に拡張した Valet-Fert モデルで、今回の実験事実を良く説明ができ ることがわかる. CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバ ルブ膜においては、スペーサー層近傍の MR 変化率への寄 与が極めて大きいため、当初の予想どおり、スピン依存界 面散乱効果が大きい材料を用いることが、高 MR 変化率の 実現のために非常に重要であることを示している.

以上示したように、良好なメタル純度の CCP を形成す る CCP-NOL 形成プロセスの工夫と、大きなスピン依存界 面散乱効果を有する材料の組み合わせによって RA が $600 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$ 以下の低抵抗でも、8%を超える高 MR 変化 率を実現することに成功した.

3. CCP-NOL の構造観察

3.1 断面 TEM による CCP-NOL 構造観察^{13)~15)}

2節で示したように、CCP-NOLを用いて良好な MR 特 性の CPP-GMR スピンバルブ膜が得られることを述べた. しかし、実際に CCP-NOL 構造が形成されているのか否か は不明のままだった. CCP-NOL 構造の直接的な確認は, 面積抵抗 RA, MR 変化率の制御性や、ヘッドデバイスと しての信頼性を考察するためには不可欠である.しかしな がら、CCP-NOL 構造の明確な構造観察は容易には実現し 得なかった.その最大の理由は、例えば TEM (Transmission Electron Microscopy) で観察しても、実際には膜断 面の 2 次元平面を切り出して見ているわけではなく、ある 厚さをもつ 3 次元構造のサンプルを膜断面方向から透か して見ていることに起因する.そのため、サンプル厚さよ りもはるかに小さいメタルパスを有する CCP-NOL 構造 の観察は至難となる.

筆者らは、物質・材料研究機構の高橋・宝野と共同で、 明瞭な CCP-NOL 構造を観察することに成功した.構造観 察した膜構成は、基板/Ta(5)/Ru(2)/PtMn(15)/Co₉₀Fe₁₀ (4)/Ru(0.9)/Co₉₀Fe₁₀(4)/Al₉₀Cu₁₀/IAO/Co₉₀Fe₁₀(4)/ キャップ(単位:nm)である.これは、フリー層の膜構成



Fig. 6 Cross-sectional TEM image of a CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL.



Fig. 7 Enlarged TEM images of regions (a), (b), and (c) in Fig. 6. Lattice fringes that bridge two CoFe layers through the oxide amorphous layer can be clearly seen. These can display the current-confined-path (CCP) effect when the conduction electron flow is perpendicular to the film plane. The bridge width is about 5 nm. The lower figures show nanobeam EDS spectra for the crystalline, metallic path, and for the oxide amorphous layer. The crystalline path is Cu-rich and Al-poor, while the amorphous region is Al-rich and Cu-poor, indicating that the crystalline path is made of Cu, while the amorphous layer is Al_2O_3 .

が Fig. 2 に示した $Co_{90}Fe_{10}(1)/NiFe(3.5)$ とは異なるもの の、スペーサー層界面の材料は両者で全く同じであること から、スピン依存界面散乱効果は同じとなる. 具体的には、 $RA=380 m\Omega\mu m^2$, $\Delta RA=16 m\Omega\mu m^2$, MR 変化率=4.3% と、Fig.2の膜と同様の CPP-GMR スピンバルブ膜特性が 得られている. その膜の断面 TEM 観察結果を Fig.6 に示 す. 図からわかるように、CPP-GMR スピンバルブ膜のス ペーサー層近傍にアモルファスの酸化物層を認めることが できる. Fig. 6 の (a), (b), (c) 部分を拡大したものが Fig. 7 である. Fig.7 からわかるように、アモルファス酸化層の 一部を、金属の結晶格子が上下に貫通しているメタルパス が存在することがわかる. 金属結晶格子部分の直径は約5 nm であり、この部分が垂直通電時の電流狭窄部分として 機能するメタルパスと考えられる。約1nmのスポット径 のナノEDS (Energy Dispersive X-ray Spectrum)によっ て, Fig. 7(c) の金属結晶部分とアモルファス部分を組成分 析した結果も Fig.7 に示してある. 図からわかるように, 金属結晶部分はCu リッチで、アモルファス構造部分はAl リッチになっている. このことから, 結晶構造部分はCu のメタルパスが形成され、アモルファス構造部分はアモル ファス Al₂O₃ が形成されていることがわかる. ナノ EDS の結果として Al₂O₃ と Cu が完全には分離していないの は、前述したように構造観察サンプルがある厚さをもつた め、1 nm スポット径のナノ EDS を用いても、Al₂O₃ 絶縁 層部分のみ, または Cu メタルパス部分のみを見ているわ けではないからと考えられる.

以上示したように、断面 TEM によって明確な CCP-NOL 構造を観察することに成功し、Fig. 1 で示したよう な CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜が「絵 に描いた餅」ではなく、実際に形成されていることが確認 できた.

3.2 3次元アトムプローブによる CCP-NOL 構造観 察^{16), 17)}

以上のように CCP-NOL 構造の存在を確認することは できた.しかし,直径数 nm,膜厚 1~2 nm というメタル パスの膜面内における分布密度や,Cu メタルパスのメタ ル純度,といったことを分析することは,測定サンプルを 透かして観察している従来の電子顕微鏡では,どうしても 把握することはできない.このような特殊なナノ微細構造 を観察するには、3次元アトムプローブ顕微鏡が適してい る³⁷⁾.3次元アトムプローブ顕微鏡とは,測定サンプルを 直径約 100 nm 径程度のニードル状に加工し,その先端に 電圧を印加することによって先端部分を電界蒸発させて, 位置敏感な検出器で各元素の質量電荷比と,(x,y)の2次 元座標を得る分析手法である.電界蒸発は一原子ごとに生 じるので,時間軸の分析が,2方向の情報を得ることにな り,高分解能な3次元の微細構造を得ることができる.

3次元アトムプローブ顕微鏡を用いて、オールメタルの CIP-GMR 膜を模擬したモデルサンプルにおいては、原子 オーダーの分解能で構造観察に成功した例が報告されてい る^{38)~41)}. 今回,筆者らは、Imago Scientific Instruments 社の Local Electrode Atom Probe (LEAP) を用いて、



Fig. 8 LEAP image of a CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL.



Fig. 9 Isoconcentration surfaces to visualize the Al_2O_3 and Cu in the CCP-NOL (top view).

CCP-NOL構造観察を試みた. 従来の3次元アトムプロー ブ顕微鏡と比較して, LEAPでは電界蒸発のための電極 (Local Electrode)が,測定サンプルに近接して設けられて いることが最大の特徴である. このような装置構成のメ リットとして,従来の3次元アトムプローブ顕微鏡よりも ビューアングルが広いこと,データ取得速度が速いことな どが挙げられる^{42,43)}.

LEAP 観察のための膜構成は、特別なモデル膜構成とす る必要がなく、キャップ膜構成が厚いことを除いて、素子 で MR 特性を確認しているスピンバルブ膜と同じ構成で ある. 測定した膜構成は、 基板/Ta(5)/Ru(2)/PtMn(15)/ Co₉₀Fe₁₀ (4) / Ru (0.9) / Co₉₀Fe₁₀ (4) / Al₉₀Cu₁₀ / IAO / Co₉₀Fe₁₀(1)/NiFe(30) (単位: nm) とした. ここで、基板 は電界蒸発を生じさせるための電極としても用いるために 十分な導電率を有する必要があるため、Sn ドープされた 0.01 Ω cm の高導電性 Si 基板を用いた.

その結果を Fig.8 に示す.キャップ層として用いている NiFe 層から、下層の PtMn 層まで明瞭に分析できている ことがわかる. CCP-NOL 部分を膜平面で切り出し、膜面 上側から見たものを Fig.9 に示す. 図からわかるように、

日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 9, 2005

Al₂O₃からなる絶縁層の一部に,数nmの径からなるCu メタルパスが上下に貫通した構造を確認することができ る.メタルパスの最大径のものでは約5 nm であり,Fig. 6,Fig.7の断面 TEM で確認されたメタルパス径とおおむ ね一致している.さらに,Fig.6,Fig.7では確認すること ができなかった 5 nm よりも小さなメタルパスについても LEAP 像では確認することができており,それによってメ タルパス密度も確認することができる.CPP-GMR スピン バルブ膜特性と,LEAP 像データとの対応は現在調査中で あり,今後の展開が期待される.

CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜の 高記録密度用ヘッドへの拡張性

以上述べたように、*RA*が570 m $\Omega\mu$ m²という低い*RA*においても、8%以上の高 MR 変化率を示す CCP-GMR 膜特性が実現でき、かつ3次元構造を有する CCP-NOL のナノ微細構造分析も最先端の分析手法を駆使することで進みつつある。一方、CoFe を酸化した CoFe-NOL をスペーサー層に用いた CPP-GMR スピンバルブ膜を用い、*RA*=600 m $\Omega\mu$ m²、MR 変化率=3%と MR 変化率があまり大きくない膜パフォーマンスであっても、高*S*/*N*比を示すヘッドの特性も報告されている²²⁾.これは TMR 膜と異なり、CPP-GMR スピンバルブ膜ではノイズが小さいために極端に大きな MR 変化率を必要としないという、CPP-GMR スピンバルブ膜のメリットに起因する.ここでは、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜の高記録密度用磁気再生ヘッドとしての拡張性について検討する.

3.2節で検討したように、現状では Cu メタルパスの純度 $\rho_{Cu} = 65 \mu\Omega cm$ と、バルク Cu の比抵抗値 1.7 $\mu\Omega cm$



Fig. 10 Simulated MR ratio performance of CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL. ρ_{Cu} and γ are used as parameters. The head spec-line is also plotted in this figure, where a larger MR ratio than the dotted line is needed, and a lower *RA* less than the vertical dotted line each for 200 Gbpsi and 400 Gbpsi is needed.

と比較するとまだ桁違いに大きい値であり, IAO を用いて もいまだ CCP 構造内の Cu メタルパスが, 酸化を完全に は抑制できていないことを示している. 逆にいうと, Cu メタルパスのメタル純度を改善することができると, さら に MR 変化率は上昇するポテンシャルを秘めている. Cu メタルパスの純度を改善できた場合の, 前記モデルに基づ く MR 変化率の予想ラインを Fig. 10 に示す. ここで, 200 Gbpsi, もしくは 400 Gbpsi の再生ヘッドに要求され るスペックラインも同時にプロットしてある¹⁾. ここで横 方向にプロットされた点線よりも大きな MR 変化率, およ び縦方向にプロットされた別の点線 (200 Gbpsi, 400 Gbpsi それぞれプロットされた線) よりも低い面積抵抗 *RA* が必要とされ, 高記録密度になるほど低い面積抵抗 *RA* が必要となることがわかる.

図からわかるように、Cu メタルパスの純度を改善する ことで、500 m $\Omega\mu$ m²と低抵抗でも 30%近い大きな MR 変化率が実現でき、さらにはスピン依存界面散乱効果の大 きい FeCo を用いることで 500 m $\Omega\mu$ m² で 40% 近い MR 変化率、300 m $\Omega\mu$ m² まで低抵抗にしても 30% 以上の MR 変化率が実現できることを示している. これは 200~ 400 Gbpsi のヘッドスペックを十分実現可能な範囲であ り、低抵抗を実現することが困難な TMR ヘッドと比較す ると、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバルブ膜の拡 張性は極めて大きいことがわかる. このようなパフォーマ ンスを実現するためには、高純度のメタルパスを実現でき る酸化プロセス技術、および材料の工夫が今後必要になる と考えられる.

5. ま と め

A1酸化物とCuメタルパスからなるCCP-NOL構造を スペーサ層として用いた,電流狭窄効果を有するCPP-GMR スピンバルブ膜の膜形成プロセス,膜特性,膜微細 構造を調べた.

CCP-NOL 形成の酸化プロセスとして IAO を用いるこ とによって、Cu メタルパスの純度を向上させることに成 功し、かつ磁性層としてスピン依存界面散乱効果が大きい bcc-Fe₅₀Co₅₀ と組み合わせることで、 $RA = 570 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$, $\Delta RA = 46.7 \text{ m}\Omega\mu\text{m}^2$, MR 変化率 = 8.2% の良好な膜パ フォーマンスを実現した. さらに、CCP-NOL のナノ微細 構造観察を行い、直径が数 nm のメタルパスが Al₂O₃ 絶縁 膜中に貫通した CCP-NOL 構造が実際に実現できている ことを断面 TEM 観察、および 3 次元アトムプローブ顕微 鏡観察によって確認した.

また、Cu メタルパスの純度をさらに向上させることに より、RA が 300 m $\Omega\mu$ m²程度の低い抵抗においても 30%以上の大きな MR 変化率の実現もシミュレーション から期待され、CCP-NOL を有する CPP-GMR スピンバル ブ膜は高密度記録用再生ヘッドの有力な候補である。高い MR変化率の実現に向けた膜材料・プロセスの開発のため には、NOL内部のナノ微細構造解析まで踏み込むことが、 今後ますます重要になると考えられる。

謝辞 多大な困難を伴う CCP-NOL 構造の断面 TEM 観察を行っていただいた独立行政法人物質・材料研究機構 の高橋有紀子氏,および宝野和博氏に深く感謝いたしま す.また,LEAPを用いて CCP-NOL 構造の3次元アトム プローブ顕微鏡観察を行っていただいた Robert M. Ulfig 氏,および David J. Larson 氏に深く感謝いたします.

References

- M. Takagishi, K. Koi, M. Yoshikawa, T. Funayama, H. Iwasaki, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *IEEE Trans. Magn.*, 38, 2277 (2002).
- M. Yoshikawa, M. Takagishi, H. Yuasa, K. Koi, H. Iwasaki, and M. Sahashi: TMRC 2001.
- H. Yuasa, M. Yoshikawa, Y. Kamiguchi, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, and M. Sahashi: 46th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM) at Seattle, WA, CB-04 (2001).
- H. Yuasa, M. Yoshikawa, Y. Kamiguchi, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, and M. Sahashi: J. Appl. Phys., 92, 2646 (2002).
- H. Yuasa, H. Fukuzawa, H. Iwasaki, M. Yoshikawa, K. Koi, M. Takagishi, and M. Sahashi: J. Magn. Soc. Jpn., 26, 942 (2002).
- H. Yuasa, H. Fukuzawa, H. Iwasaki, M. Yoshikawa, M. Takagishi, and M. Sahashi: J. Appl. Phys., 93, 7915 (2003)
- H. Yuasa, H. Fukuzawa, and H. Iwasaki: J. Magn. Magn. Mat., 286, 95 (2005).
- M. Saito, N. Hasegawa, Y. Ide, T. Yamashita, Y. Hayakawa, Y. Nishiyama, M. Ishizone, S. Yanagi, K. Honda, N. Ishibashi, D. Aoki, H. Kawanami, K. Nishimura, J. Takahashi, and A. Takahashi: Digest of INTERMAG 2005, No. FB-02.
- H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, Y. Tanaka, and M. Sahashi: The 9th Joint MMM/Intermag Conference at Anaheim, CA, No. AC-09 (2004).
- H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, Y. Tanaka, and M. Sahashi: *IEEE Trans. Magn.*, 40, 2236 (2004).
- 11) H. Fukuzawa: Toshiba Review, 59(5), 58(2004).
- 12) H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, H. Iwasaki, and Y. Tanaka: to be published in *Appl. Phys. Lett.*
- 13) H. Fukuzawa, H. Yuasa, K. Koi, H. Iwasaki, Y. Tanaka, Y. K. Takahashi, and K. Hono: 49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM) at Jacksonville, FL, EG-02 (2004)
- 14) H. Fukuzawa, H. Yuasa, K. Koi, H. Iwasaki, Y. Tanaka, Y. K. Takahashi, and K. Hono: *J. Appl. Phys.*, **97**, 10C509 (2005).
- Y. K.Takahashi, K. Hono, H. Fukuzawa, and H. Iwasaki: Materia, 43, 1031 (2004).
- H. Fukuzawa, H. Iwasaki, Y. Tanaka, R. M. Ulfig, and D. J. Larson: Digest of INTERMAG 2005, No. GQ-03.
- 17) H. Fukuzawa, H. Iwasaki, Y. Tanaka, R. M. Ulfig, and D.

J. Larson: will be submitted elsewhere.

- 18) H. Fujiwara, T. Zhao, G. J. Mankey, K. Zhang, W. H. Butler, and S. Matsunuma: *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, 3, 95 (2003).
- 19) K. Nagasaka, Y. Seyama, L. Varga, Y. Shimizu, and A. Tanaka: J. Appl. Phys., 89, 6943 (2001).
- 20) H. Oshima, K. Nagasaka, Y. Seyama, A. Jogo, Y. Shimizu, A. Tanaka, and Y. Miura: *IEEE Trans. Magn.*, **39**, 2377 (2003).
- A. Tanaka, Y. Seyama, A. Jogo, H. Oshima, R. Kondo, H. Kishi, C. Kamata, Y. Shimizu, S. Eguchi, and K. Satoh: *IEEE Trans. Magn.*, 40, 203 (2004).
- 22) K. Nakamoto, H. Hoshiya, T. Okada, H. Katada, M. Hatatani, K. Hoshino, N. Yoshida, I. Nunokawa, K. Etoh, and K. Watanabe: Digest of INTERMAG 2005, No. DB-05.
- 23) K. Hoshino, H. Hoshiya, H. Katada, N. Yoshida, K. Watanabe, and K. Nakamoto: Digest of INTERMAG 2005, No. FB-03.
- 24) S. Maat, M. Carey, J. A. Katine, J. R. Childress, K. Hoshino, K. Watanabe, H. Hoshiya, K. Meguro, K. Nakamoto: Digest of INTERMAG 2005, No. GQ-05.
- 25) Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Koi, H. Iwasaki, and M. Sahashi: Digest of INTERMAG '99, No. DB-01 (1999).
- 26) H. Fukuzawa, K. Koi, H. Tomita, H. N. Fuke, Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, and M. Sahashi, J. Magn. Magn. Mat., 235, 208 (2001).
- 27) K. Koi, H. Fukuzawa, H. Tomita, H. N. Fuke, Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, and M. Sahashi: The 8th Joint MMM-Intermag Conference at San Antonio, TX, No. EB-13 (2001).
- 28) H. Fukuzawa, K. Koi, H. Tomita, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi: J. Appl. Phys., 91, 6684 (2002).
- 29) H. Yuasa, Y. Kamiguchi, and M. Sahashi: J. Magn. Magn. Mat., 267, 53 (2003).
- 30) M. Doi, M. Izumi, Y. Abe, H. Fukuzawa, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi: J. Magn. Magn. Mat., 287, 381 (2005)
- H. N. Fuke, H. Tomita, H. Iwasaki, M. Doi, and M. Sahashi: The 9th Joint MMM/Intermag Conference at Anaheim, CA, No. CG-04 (2004).
- 32) Private Communication with Prof. H. Fujiwara, Alabama University (2001).
- 33) B. Oliver, Q. He, X. Tang, and J. Nowak: J. Appl. Phys., 91, 4348 (2002).
- 34) T. Valet and A. Fert: Phys. Rev. B, 48, 7099 (1993)
- 35) J. Bass and W. P. Pratt, Jr.: J. Magn. Magn. Mat., 200, 274 (2000).
- 36) T. J. Chuang, C. R. Brundle, and K. Wandelt: *Thin Solid Films*, 53, 19 (1978).
- 37) K. Hono, T. Ohkubo, and Y. K. Takahashi: J. Magn. Soc. Jpn., 29, 388(2005).
- 38) D. J. Larson, A. K. Petford-Long, A. Cerezo, G. D. W. Smith, D. T. Foord, T. C. Anthony: *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1125 (1998).
- 39) D. J. Larson, R. L. Martens, T. F. Kelly, M. K. Miller, and N. Tabat: J. Appl. Phys., 87, 5989 (2000).
- 40) D. J. Larson, P. H. Clifton, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, R. L. Martens, and T. F. Kelly: *Appl. Phys. Lett.*, 77, 726 (2000).
- 41) D. J. Larson, A. Petford-Long, R. L. Martens, T. F. Kelly, N. Tabat: J. Appl. Phys., 89, 7517 (2001).

- 42) T. F. Kelly, T. T. Gribb, J. D. Olson, R. L. Martens, J. D. Shepard, S. A. Wiener, T. C. Kunicki, R. M. Ulfig, D. R. Lenz, E. M. Strennen, E. Oltman, J. H. Bunton, and D. R. Strait: *Microsc. Microanal.*, 10, 373 (2004).
- 43) T. F. Kelly and D. J. Larson: *Mater. Char.*, 44, 59 (2000).(2005年6月10日受理)



福澤英明 ふくざわ ひであき

平7 横浜国立大学大学院工学研究科電子 情報工学専攻修士課程修了,**同年**株式会 社東芝 研究開発センター 入社,磁性薄 膜,磁気ヘッドの研究開発に従事,**平16** 東北大学工学研究科電子工学専攻社会人博 土課程修了,同社 研究開発センター 研 究主務,現在に至る.

專門 磁性薄膜,磁性材料 (工博)



湯浅裕美 ゆあさ ひろみ

平10 慶應義塾大学大学院理工学研究科 物理学専攻修士課程修了,同年 株式会社 東芝 研究開発センター 入社,磁性薄 膜,磁気ヘッドの研究開発に従事,同社 研究開発センター 研究主務,現在に至 る.

專門 磁性薄膜, 磁性材料



橋本 進 はしもと すすむ

昭54 大分工業高校卒,**同年**東京芝浦 電気(株)総合研究所(現(株)東芝研究開 発センター)入社、磁性材料、磁性薄膜の 研究開発に従事,同社研究開発センター研 究主務,現在に至る. **専門**磁性薄膜



伊藤順一 いとう じゅんいち

昭59 東京理科大学理工学部物理学科卒 業、同年 日本ビクター株式会社入社,薄 膜磁気テープ・磁気ヘッドの研究開発に従 事,平10年 富士通株式会社,平15年 株式会社東芝研究開発センター,同社 研 究開発センター 研究主務,現在に至る. 専門 磁気ヘッド薄膜プロセス



鴻井克彦 こうい かつひこ

平9 東京大学大学院理学系研究科物理学 専攻博士課程修了,同年 株式会社東芝 研究開発センター 入社,磁性薄膜の研究 開発に従事,**平17** 株式会社東芝 デジ タルメディアネットワーク社 コアテクノ ロジーセンター,同社 コアテクノロジー センター 主務,現在に至る. **専門** 磁性物理 (理博)

高岸雅幸 たかぎし まさゆき

昭 63 大阪大学大学院理学研究科修士課 程修了, 同年 住友金属工業(株)尼崎総合 研究所 研究員, 平4 リードライト・エ スエムアイ株式会社 出向, 平12 株式 会社東芝 研究開発センター, 平14 株 式会社東芝 デジタルメディアネットワー ク社 コアテクノロジーセンター, 株式会 社東芝 研究開発センター 主任研究員, 現在に至る. 專門 物性計算,磁気ヘッド



岩崎仁志 いわさき ひとし

昭 56 東京工業大学大学院金属工学専攻 修士課程修了,**同年**株式会社東芝 総合 研究所 入社,高 Bs 材料,GMR ヘッドな ど磁気ヘッド開発に従事,同社 研究開発 センター 研究主幹,現在に至る. 専門 磁性材料,磁気ヘッド