

# 放射光を用いた磁気センサ膜の評価

(株)日立製作所 基礎研究所 上 田 和 浩

# 放射光を用いた磁気センサ膜の評価

上田 和浩

(株) 日立製作所 基礎研究所

はじめに 1990年代後半から、2000年代前半のハードディスクの記録密度は年率100%で高記録密度化が進んだ。この高記録密度化を支えた技術の一つに、巨大磁気抵抗 (Giant Magneto-Resistive: GMR) 効果を利用した超小型高感度磁気センサ技術がある。GMRセンサはニッケルやコバルトの合金磁性層の間に2~3nmの非磁性層(銅)を挿入した構造を基本構造とし、合金磁性層の多層化により高感度化を進めてきた。また、記録ビットサイズの狭小化に伴い、センサヘッド自身の大きさも小型化が進められ、幾何学トラック幅は100nmを切るレベルにある。

**磁気センサ膜評価の課題** この加工サイズの実現のために、Arイオンビームエッチングが利用されている。センサが小さくなるに従って、センサ膜端部の影響が相対的に大きくなり、センサ膜端部のエッチングダメージが懸念される。また、GMRセンサは膜厚数nm、密度 $8.75 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ の3d金属合金10数層からなる積層体である。積層金属毎に格子定数が異なっているため、膜内には応力が生じる。積層膜全体の応力は測定できるが、センサ主構成要素がどのような応力を受けているか評価することは、薄膜であること、格子定数が近い事等から困難である。これら以外に磁気センサ膜評価には幾つもの課題がある。それらは当日、紹介したい。

**結果** 基板上に反強磁性PtMn膜を形成し、Arイオンビーム照射した試料からの、侵入深さ制御した面内X線回折の結果を図1に示す。入射角を深く、X線の侵入深さが大きい条件では、 $L1_0$ 規則化構造のPtMn膜の面内回折が測定されるが、入射角を浅く、侵入深さを小さくすると、規則化構造は無くなり、ダメージを受けたPtMn膜のfcc構造が測定された。Arイオンビームの照射条件を変えて測定することにより、低ダメージ照射条件を探索することができた。

図2は、基板/下地/CoFe(0.5nm)/NiFe(3nm)/CoFe(0.5nm)/Cu(2.2nm)/Taキャップ積層体のCu層およびNiFe層の面内回折を分離した結果である。Cuの吸収端前後、Niの吸収端前後で面内回折を測定し、その差分から得た結果である。バルクのCuとNiFeの(220)面の面間隔のミスフィットは、1.7%であるのに対して、SV積層膜中のCu薄膜とNiFe薄膜の場合のミスフィットは0.7%に小さくなっていることが分かった。

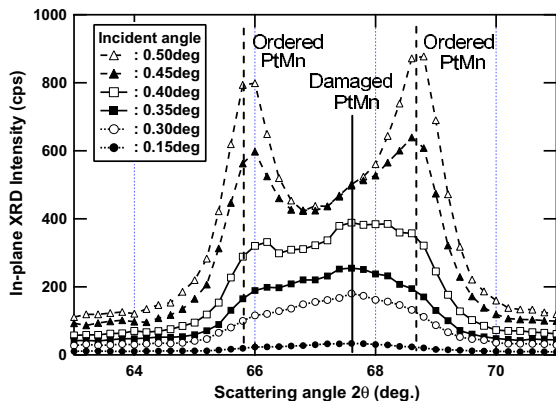


図1 侵入深さ制御面内X線回折法によるPtMn反強磁性層の加工ダメージ評価結果

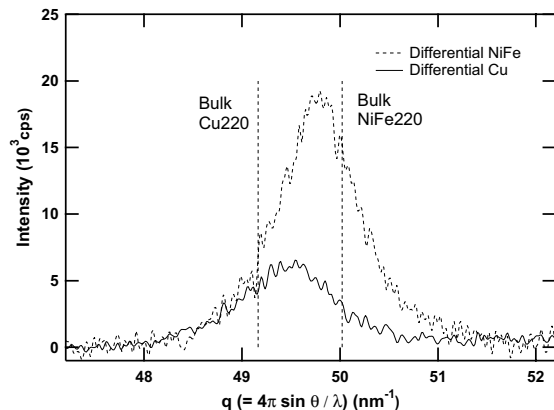


図2 異常分散効果を利用した差分面内X線回折法によるNiFe/Cu回折の分離結果

# 放射光による磁気センサ膜の評価

株式会社日立製作所 基礎研究所  
上田 和浩

E-mail:kazuhiro.ueda.ha@hitachi.com

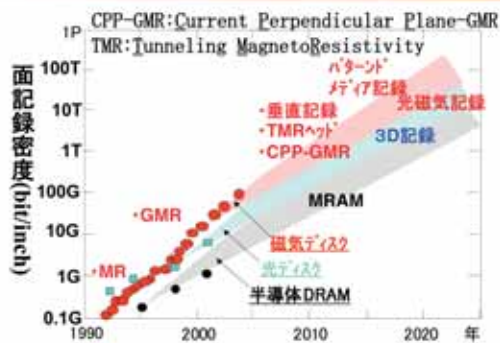
HITACHI  
Inspire the Next

Copyright © 2007 Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Dec. 17, 2007

## 磁気センサ膜解析の背景

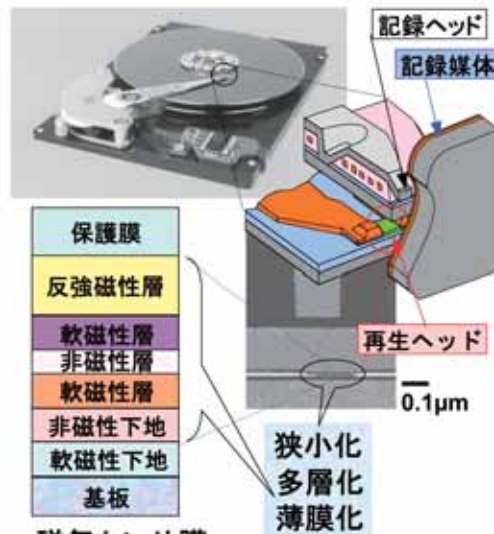
Page 2



半導体/磁気記録のトレンド

磁気ディスク装置：  
年率30%の高記録密度化

磁気センサの高感度化と微細化

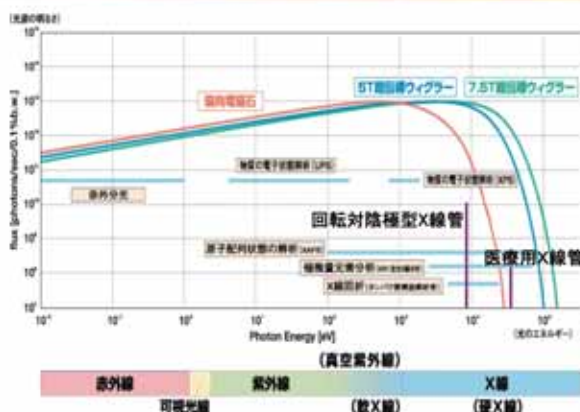


HITACHI  
Inspire the Next

Copyright © 2007 Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Dec. 17, 2007

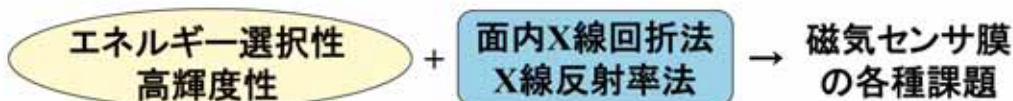
# 放射光利用のポイント



## 放射光の特徴

- ・広エネルギー域:  
可視光～X線(連続)
- ・高輝度: X線管より2桁強力  
点光源 <サブmm  
発散角 <サブmrad
- ・偏光性: 直線, 左右円偏光
- ・パルス性: ピコ秒パルス光

佐賀LS放射光の輝度スペクトル



# 磁気センサ膜の課題(1)

- 高記録密度化 → 磁気センサの高感度化 (Magnetic head.)  
→ 磁気センサの微小化 (Magnetic head, MRAM, etc.)

- 磁気抵抗効果(MR比)の大化.
- 外部磁場への鋭敏化.



GMRセンサ膜は自由層や固定層の極薄膜化, 多層化により, 磁気抵抗効果を増加させ, 年率100%の高記録密度化を実現



# 異常分散効果利用多波長反射率

- X線の異常分散効果の利用
- X線の波長選択により、界面でのX線反射強度を向上

**refractive index**

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \xi = 10^{-3}, \eta = 10^{-4}$$

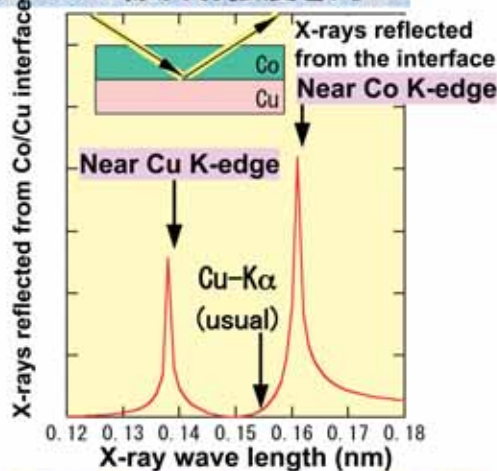
$$= 1 - \left(\frac{\lambda}{4\pi}\right)^2 (\xi + i\eta)$$

$Z$ : atomic number  
 $r_0$ : c. e. radius  
 $\lambda$ : X-ray wave  
 $N$ : atomic density

$\xi = 8\pi r_0 N (Z + f')$   
 $\eta = 8\pi r_0 N f''$

**f' and f'' depend on X-ray wave length strongly.**

Fresnel reflection for transition metal  
 $F_{\text{total}} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{2q} = 0$  at  $K\alpha$  line  
 $= 0$  at near K-edge



多波長X線反射率法により、膜厚・密度・界面幅を高精度に解析

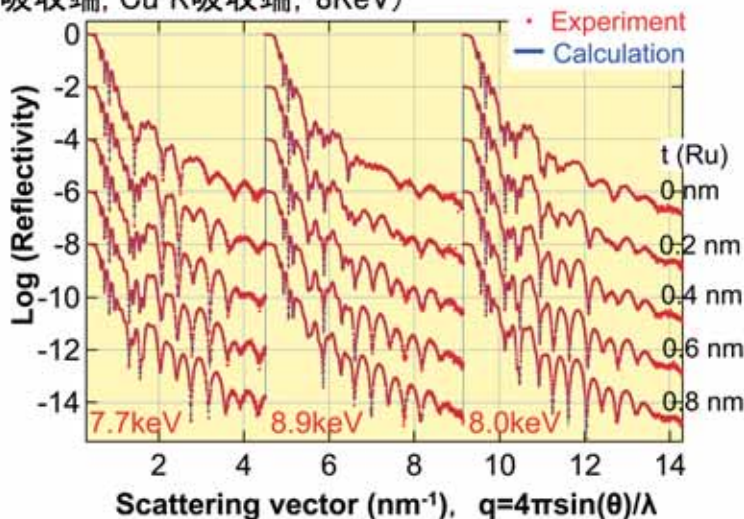
# 高感度GMRヘッド膜のsub-nm膜厚評価

3波長のX線(Co K吸収端, Cu K吸収端, 8KeV)

Ta	(3)
CrMnPt	(20)
u-CoFe1	(1.5)
Ru	(t=0~0.8)
u-CoFe2	(2.0)
Cu	(2.3)
d-CoFe	(1)
NiFe	(5)
Ta	(5)
Si sub.	

( ): in nm

GMR 多層膜



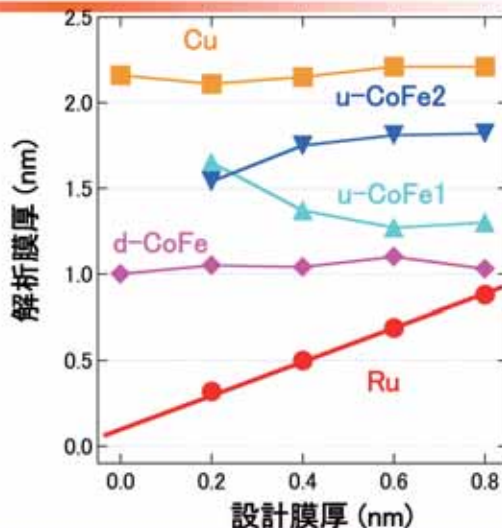
散乱ベクトル,  $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$

## 多波長反射率法の解析精度

Ta (3)
CrMnPt (20)
u-CoFe1 (1.5)
Ru (t=0~0.8)
u-CoFe2 (2.0)
Cu (2.3)
d-CoFe (1)
NiFe (5)
Ta (5)
Si sub.

( ):in nm

GMR 多層膜



結果:	膜総数	最小膜厚	解析精度
	15	0.5 nm	0.05nm

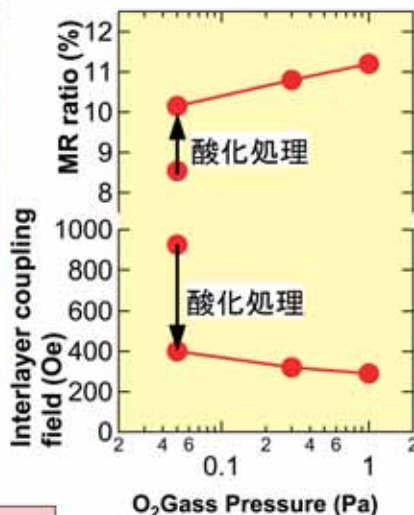
## nm酸化層挿入によるGMRヘッド感度向上

( ):in nm

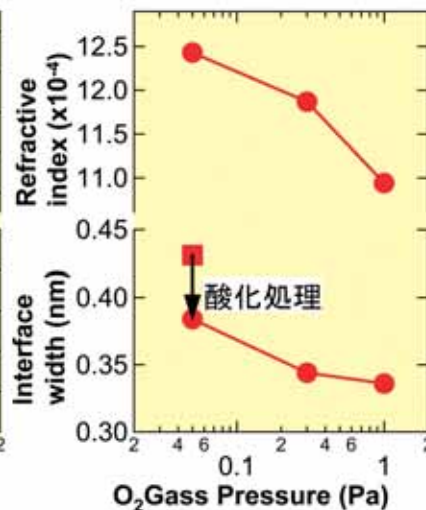
Ta (1)
Cu (0.6)
NiFe (3)
CoFe (0.5)
Cu (2)
CoFe (2)
Oxidation
CoFe (1.5)
PtMn (15)
Glass Sub.

磁気センサ膜の構造

酸化条件  
 ・O<sub>2</sub>ガス圧:0.051Pa  
 ・1分保持で酸~化



磁気特性のO<sub>2</sub>ガス圧依存性



膜厚・界面幅のO<sub>2</sub>ガス依存性

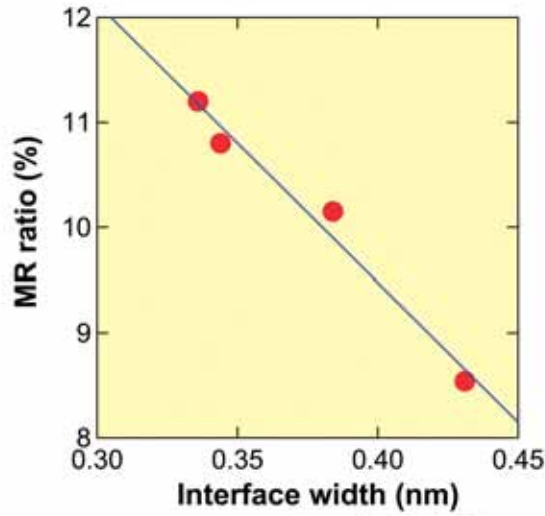
# 界面平坦化によるGMRヘッド感度向上

( ):in nm

Ta	(1)
Cu	(0.6)
NiFe	(3)
CoFe	(0.5)
Cu	(2)
CoFe	(2)
Oxidation	
CoFe	(1.5)
PtMn	(15)
Glass Sub.	

磁気センサ膜の構造

酸化条件  
 ・O2ガス圧:0.05~1Pa  
 ・1分保持で酸化



MR比の界面幅依存性

■酸化処理による界面幅の減少によりMR比向上

# 磁気センサ膜の課題(2)

➢ 高記録密度化 → 磁気センサの高感度化 (Magnetic head.)

→ 磁気センサの微小化 (Magnetic head, MRAM, etc.)

→ 磁気抵抗効果(MR比)の大化. → 多層化/薄膜化

→ 外部磁場への鋭敏化.

磁気センサ膜中の歪が変化 → 磁歪制御



格子不整合

Table 1 Sensor's layer structure

Element	Crystal structure	Lattice constant	Thickness	Grain size
Cu	fcc	0.3615nm	~2 nm	~20nm
Co	fcc	0.3545nm		
Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub>	fcc	0.354nm		

GMR積層膜の面内回折をピーク分離することは困難なため、センサ膜中歪を評価できない。



# 異常分散効果利用差分回折法

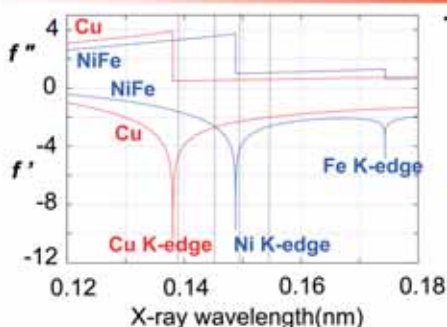


Table2 Calculated Structure factors and Diffraction intensities on wavelengths

wave length (nm)	Cu		NiFe	
	on edge	post edge	on edge	post edge
0.13812		0.14542	0.14887	0.15499
$ F_{Cu} ^2$	936	2611	2900	2904
$ F_{NiFe} ^2$	2819	2394	1143	2252
$\frac{I_{on\ edge}}{I_{post\ edge}}$	81%		77%	

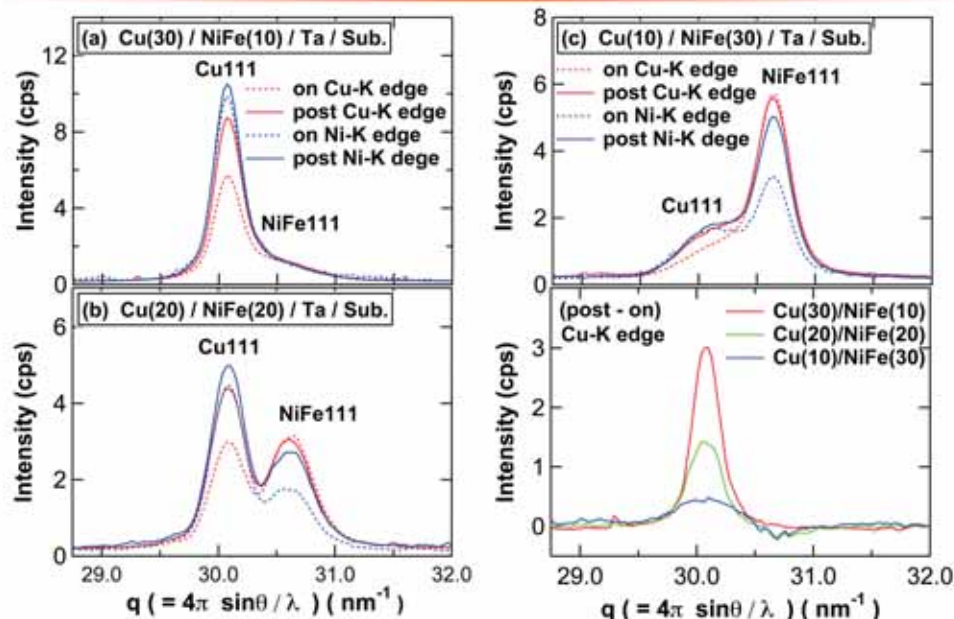
Fig.1 Dependence of Anomalous dispersion effect on wavelength

$f'$  and  $f''$  depend on X-ray wavelength strongly.

異常分散効果により特定の元素を含む結晶からの回折強度を変化させることができる。

磁気センサ膜構成要素である、NiFe/Cu積層膜の面内回折ビームを異常分散効果を利用して分離することを検討。

# Cu/NiFe積層膜からの111回折パターンと差分





## Cu/NiFeモデル膜での検討結果

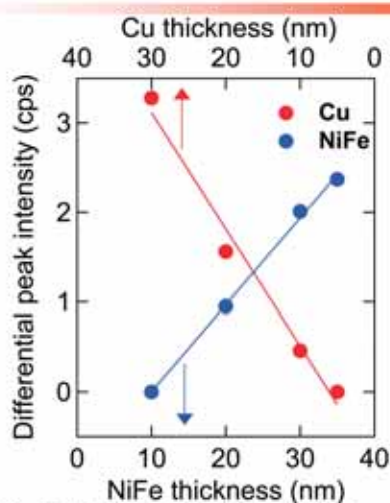


Fig.6 Differential peak intensity versus Cu and NiFe thickness.

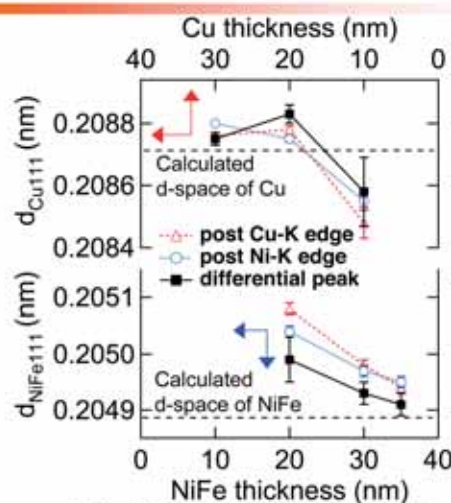
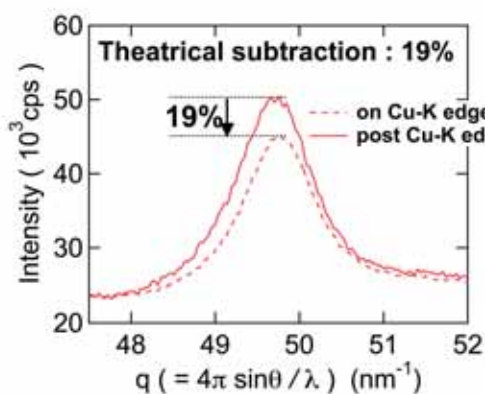


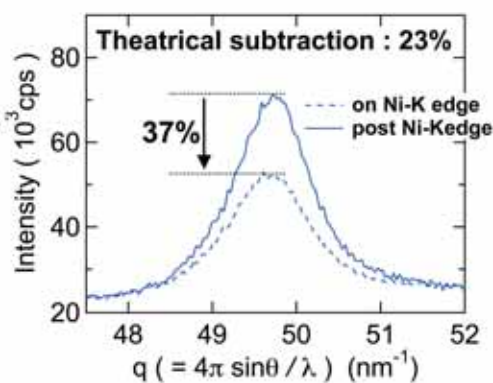
Fig.7 A d-space versus the thicknesses

異常分散効果により、NiFe/Cu積層膜の回折ピーク分離が可能。

## 磁気センサ膜からの面内回折



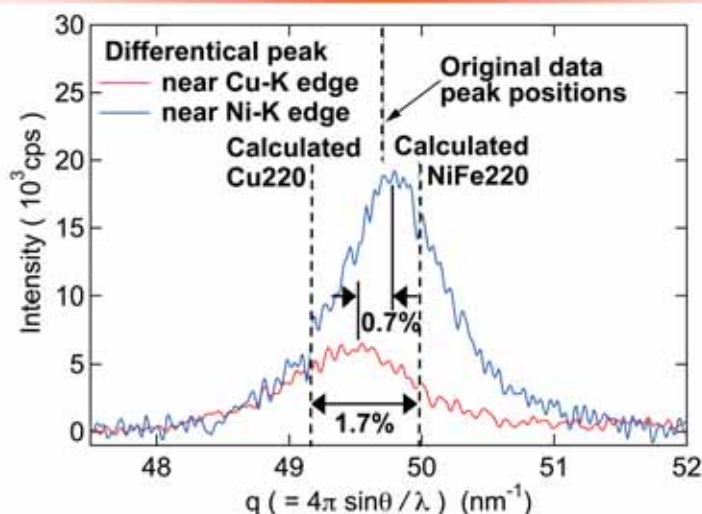
(a) Cu吸収端付近で測定した磁気センサ膜の面内X線回折



(b) Ni吸収端付近で測定した磁気センサ膜の面内X線回折

4つの異なる波長で測定したCu/NiFe積層膜からの220面内X線回折パターン

# 磁気センサ膜中のCu,NiFeの面内回折



**Fig.9 Differential Cu and NiFe diffraction patterns.**  
Two dashed lines shows the calculated peak positions based on JCPDS.

# 磁気センサ膜の課題(3)

- 高記録密度化 → 磁気センサの高感度化 (Magnetic head.)
  - 磁気センサの微小化 (Magnetic head, MRAM, etc.)

- 磁気抵抗効果(MR比)の大化.
- 外部磁場への鋭敏化.

微弱な外部磁場に敏感に磁化が反転応答  
微細結晶粒化が必要

高記録密度化 = 記録媒体からの漏れ磁場の大きさが減少



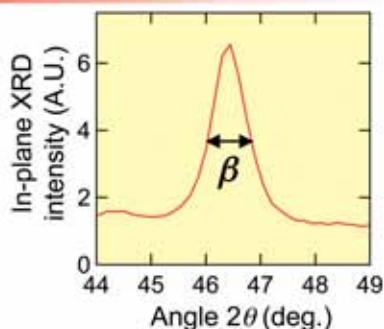
軟磁性自由層の結晶粒径を知ることは重要である.

## 磁気センサ膜の結晶粒径・歪の評価

- Hall法を面内X線回折に適用  
複数の回折線から粒径と歪を分離

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$\beta$ :回折幅     $\epsilon$ :粒径    ランダム歪



- 問題点:1軸配向膜では複数の回折線測定が不可  
従来装置:波長0.154nm(Cu-Kα)



放射光利用:波長0.10nm

2θ angle for wavelength

Wavelength (nm)	fcc(220)	fcc(440)
0.154	74.8°	×
0.10	46.5°	104.1°

## 面内X線回折による粒径・歪の評価

In-plane XRD (thickness):in nm

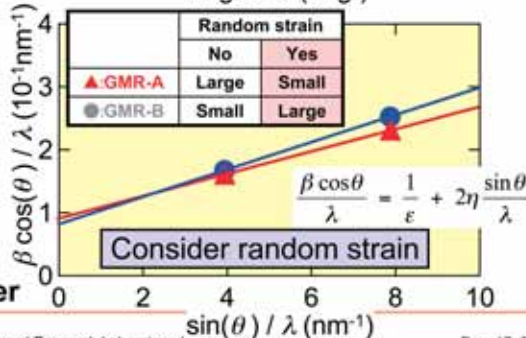
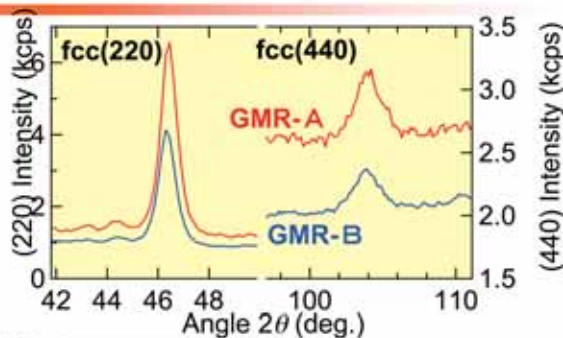
Ta (1)	Ta (1)
Oxide (1)	Oxide (1)
Cu (1)	Cu (1)
CoFe (2)	CoFe (2)
Cu (2)	Cu (2)
CoFe (2)	CoFe (2)
FeOx (1)	CoFe (2)
Ru (1)	RuOx (1)
CoFe (2)	CoFe (2)
PtMn (15)	PtMn (15)
Underlayer (5)	Underlayer (5)
Glass Sub.	Glass Sub.

GMR-A (High sensitive)

GMR-B

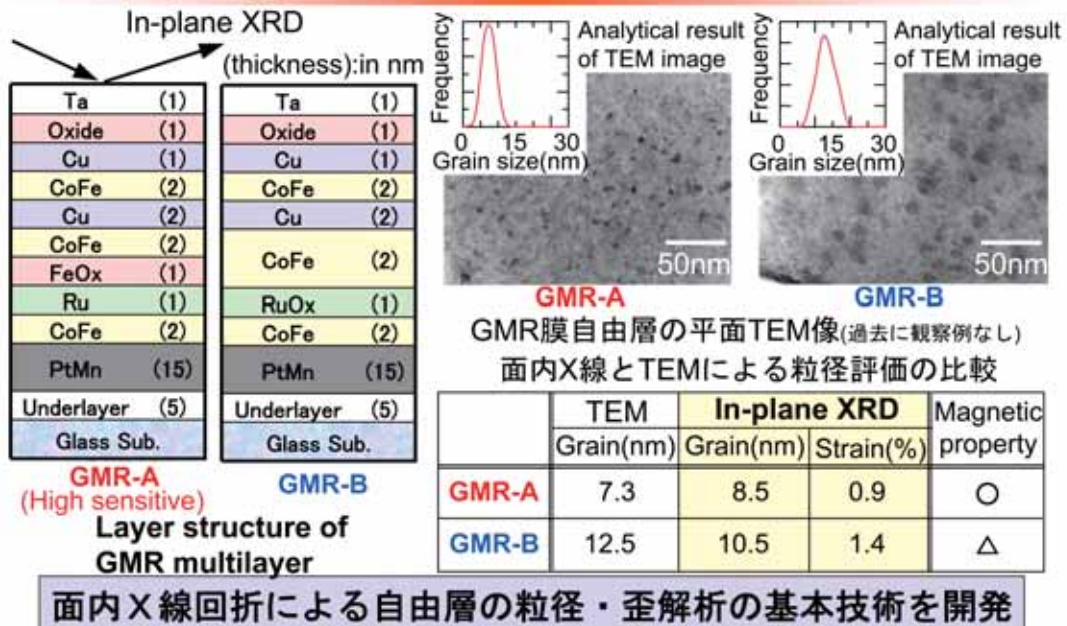
Expected size of grain	
Small	Large

Layer structure of GMR multilayer

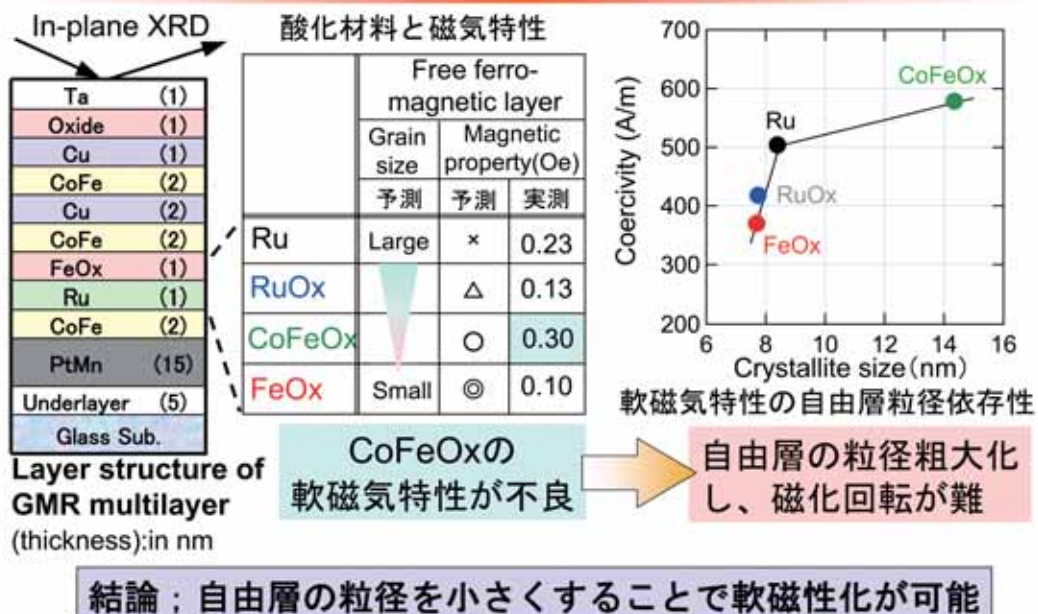




# 面内X線回折とTEMによる粒径評価



# 自由層の粒径制御による軟磁性化の評価

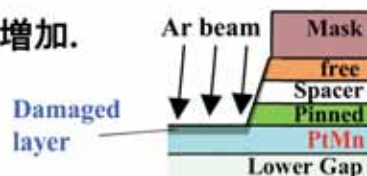




## 磁気センサ膜の課題(4)

- 高記録密度化→磁気センサの高感度化 (Magnetic head.)  
→磁気センサの微小化 (Magnetic head, MRAM, etc.)

- 素子形状に占める加工端領域の増加.
- Arエッチングによる素子加工時のダメージが大きな問題.

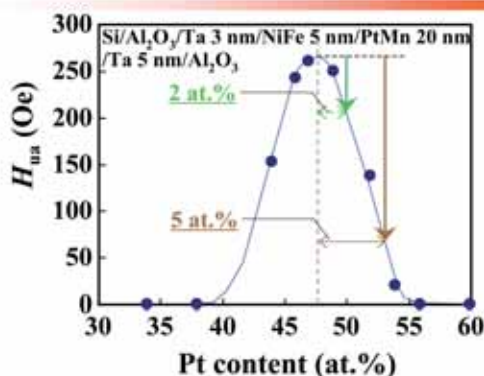


- 反強磁性材料は磁気センサの高感度化において重要な材料.

微細な磁気センサを作る上で、反強磁性層のエッチングダメージの詳細を知ることは重要である.

- 放射光斜入射面内回折を利用して、反強磁性層のダメージの評価を試みた。

## PtMn反強磁性層の問題点



M. Saito et al.: J. Magn. Soc. Japan 21, 505(1997).

PtMnの磁気特性( $H_{ua}$ )の高い  
Pt濃度範囲は狭い

最適値よりPt濃度が2 at.% 増加  
→  $H_{ua}$ は最大値の75%に低下.

最適値よりPt濃度が5 at.% 増加  
→  $H_{ua}$ は最大値の25%に低下.

組成ずれは、PtMnの磁気特性  
を急激に低下させる



# 入射角制御面内X線回折

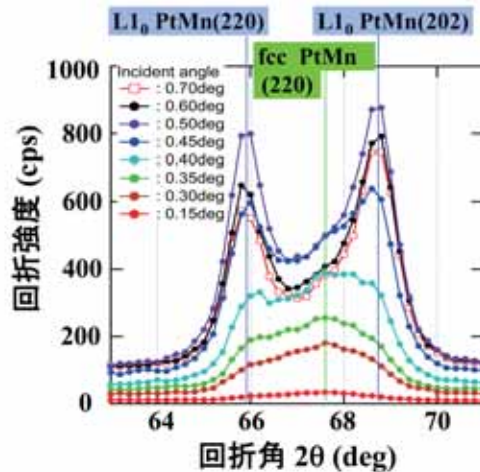
PtMnへのX線の侵入深さを制御して、a軸とc軸の格子定数、不規則相(fcc) / 規則相(L1<sub>0</sub>)の存在比を測定。

## エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )依存性

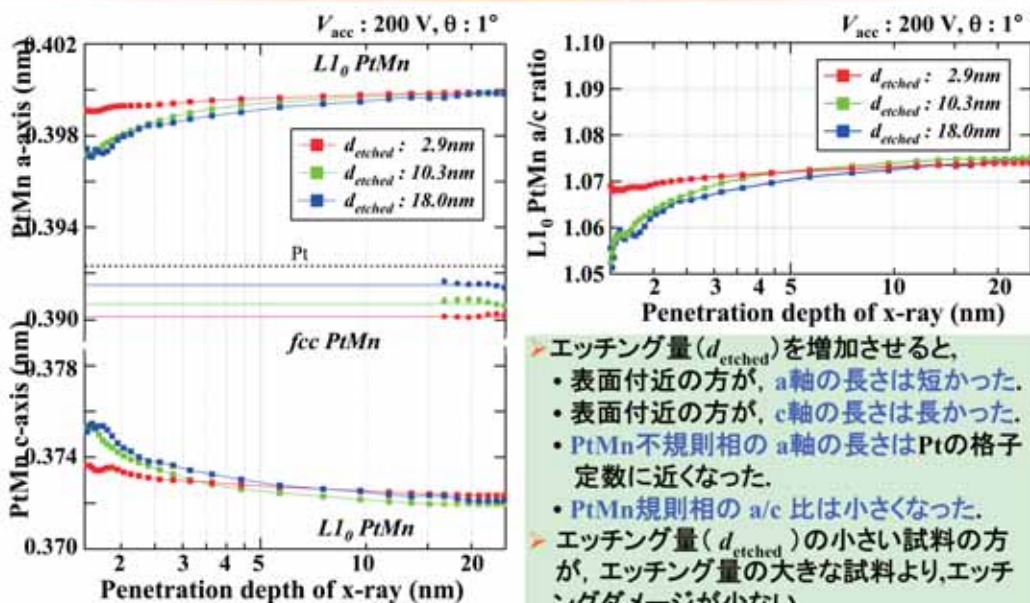
$V_{\text{acc}}$ (V)	$d_{\text{etched}}$ (nm)
200	2.9
	10.3
	18.0

## 加速電圧( $V_{\text{acc}}$ )依存性

$V_{\text{acc}}$ (V)	$d_{\text{etched}}$ (nm)
100	≈ 10
200	
425	

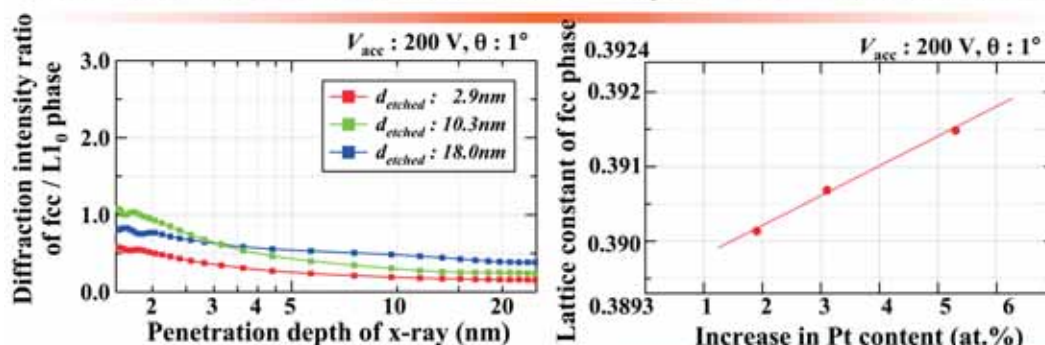


# PtMn Lattice Parameters – $d_{\text{etched}}$ depend.



- エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )を増加させると、
- 表面付近の方が、a軸の長さは短かった。
- 表面付近の方が、c軸の長さは長かった。
- PtMn不規則相のa軸の長さはPtの格子定数に近くなった。
- PtMn規則相のa/c比は小さくなった。
- エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )の小さい試料の方が、エッチング量の大きな試料より、エッチングダメージが少ない。



Structural Alteration from  $L1_0$  to fcc –  $d_{\text{etched}}$  depend

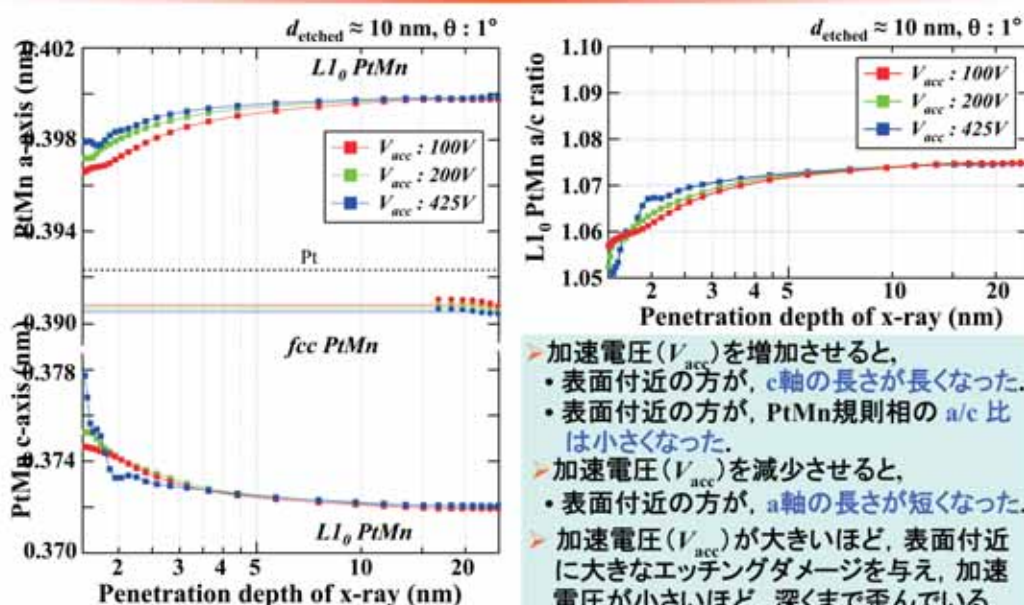
	$d_{\text{etched}}$		
	2.9nm	10.3nm	18.0nm
fcc density on surface	51%	53%	41%
Destruction depth	1.5nm	1.6nm	8.3nm
fcc lattice constant(nm)	0.3901	0.3906	0.3915
Increase in Pt content	1.9at.%	3.1at.%	5.3at.%

- エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )を増やすと、
  - fcc/ $L1_0$ 比は表面付近で若干増加した
  - fcc相の格子定数が増大した。
- エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )が小さい試料も大きな試料も、不規則化ダメージに差はない。
- エッチング量( $d_{\text{etched}}$ )が小さい試料の方が大きな試料よりも、Pt濃度増加ダメージは少ない。

HITACHI  
Inspire the Next

Copyright © 2007 Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Dec. 17, 2007

PtMn lattice parameters –  $V_{\text{acc}}$  depend.

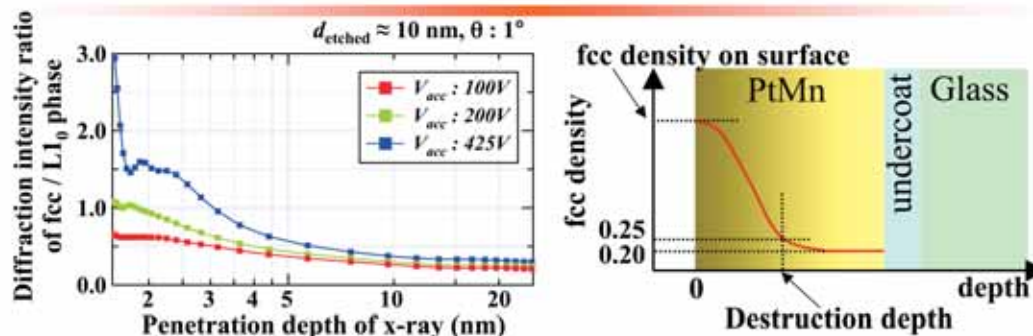
- 加速電圧( $V_{\text{acc}}$ )を増加させると、
  - 表面付近の方が、c軸の長さが長くなった。
  - 表面付近の方が、PtMn規則相の a/c 比は小さくなった。
- 加速電圧( $V_{\text{acc}}$ )を減少させると、
  - 表面付近の方が、a軸の長さが短くなった。
- 加速電圧( $V_{\text{acc}}$ )が大きいほど、表面付近に大きなエッチングダメージを与え、加速電圧が小さいほど、深くまで歪んでいる。

HITACHI  
Inspire the Next

Copyright © 2007 Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Dec. 17, 2007

## Structural Alteration from $L1_0$ to fcc – $V_{acc}$ depend



	$V_{acc}$		
	100V	200V	425V
fcc density on surface	31%	53%	95%
Destruction depth	2.0nm	1.6nm	1.2nm
fcc lattice constant(nm)	0.3905	0.3907	0.3908
Increase in Pt content	2.8at.%	3.1at.%	3.0at.%

- 加速電圧 ( $V_{acc}$ ) を増やすと、
  - fcc/ $L1_0$ 比は表面付近で増大した。
  - ダメージ深さは1.5nm程度である。
- 加速電圧 ( $V_{acc}$ ) が小さい試料の方が、大きな加速電圧でエッチングした試料より、PtMnに与える不規則化ダメージは、小さい。

## まとめ

放射光の波長選択性と高輝度性を利用することにより、実験室装置では計測できないような情報を得ることができる。

- 1) 波長選択性を利用した異常分散利用面内X線回折法により、ナノ薄膜の回折を分離計測可能。
- 2) 波長選択性を利用した異常分散利用多波長X線反射率法により、10数層積層した磁気センサ膜のナノ薄膜の膜厚と界面幅が計測可能。
- 3) 大強度X線を利用した高次面内X線回折測定により磁気センサ膜中のナノ薄膜の結晶粒径と歪を分離して計測可能。
- 4) 高輝度高平行性X線を利用した面内X線回折法により、磁気センサ膜の加工ダメージの深さ分布をナノメートルで測定可能。