



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

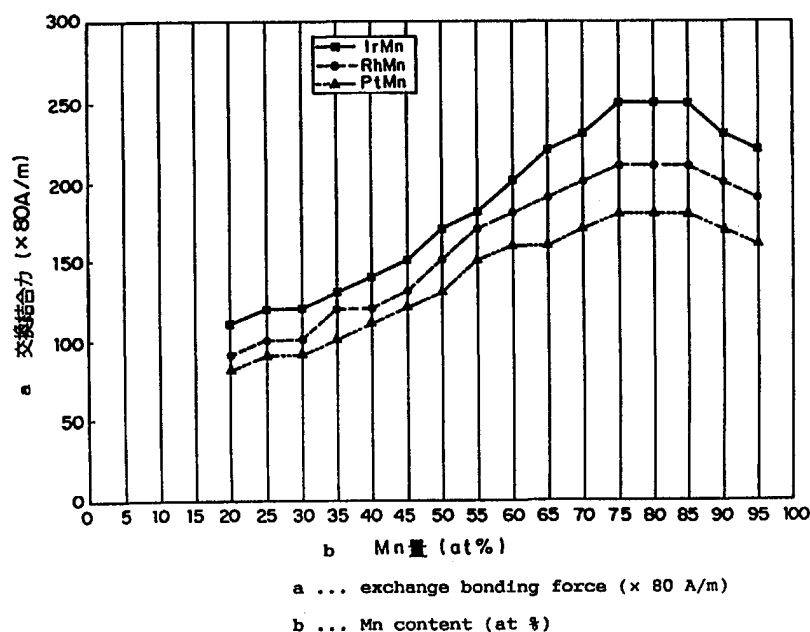
(51) 国際特許分類6 C23C 14/34, 14/14	A1	(11) 国際公開番号 WO98/22636
		(43) 国際公開日 1998年5月28日(28.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04232		齋藤和浩(SAITO, Kazuhiro)[JP/JP] 〒241 神奈川県横浜市旭区東希望が丘21-3 Kanagawa, (JP) 岩崎仁志(IWASAKI, Hitoshi)[JP/JP] 〒239 神奈川県横須賀市久里浜7-2-1-503 Kanagawa, (JP) 佐橋政司(SAHASHI, Masashi)[JP/JP] 〒245 神奈川県横浜市泉区中田町139-25 Kanagawa, (JP) 渡辺高志(WATANABE, Takashi)[JP/JP] 〒235 神奈川県横浜市磯子区汐見台2-8-2, B-207 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 須山佐一(SUYAMA, Saichi) 〒101 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(22) 国際出願日 1997年11月20日(20.11.97)		
(30) 優先権データ 特願平8/308816 1996年11月20日(20.11.96)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山野辺尚(YAMANOBÉ, Takashi)[JP/JP] 〒194 東京都町田市南成瀬6-11-3, M608-22 Tokyo, (JP) 藤岡直美(FUJIOKA, Naomi)[JP/JP] 〒228 神奈川県座間市南栗原4-3-11-402 Kanagawa, (JP) 石上 隆(ISHIGAMI, Takashi)[JP/JP] 〒247 神奈川県横浜市栄区桂町303-1-2-713 Kanagawa, (JP) 勝井信雄(KATSUI, Nobuo)[JP/JP] 〒221 神奈川県横浜市神奈川区斎藤分町40-1-31 Kanagawa, (JP) 福家ひろみ(FUKE, Hiromi)[JP/JP] 〒213 神奈川県川崎市高津区二子512-11-1102 Kanagawa, (JP)		

(54)Title: SPUTTERING TARGET AND ANTIFERROMAGNETIC FILM AND MAGNETO-RESISTANCE EFFECT ELEMENT FORMED BY USING THE SAME

(54)発明の名称 スパッタリングターゲット、それを用いて形成した反強磁性体膜および磁気抵抗効果素子

(57) Abstract

A sputtering target which is substantially composed of at least one R element selected from among Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, V, Nb, Ta, Cu, Ag, Au, Ru, Os, Cr, Mo, W, and Re, and Mn. The target contains at least one kind of alloy or compound phase selected from among the alloy and compound phases of the R element and Mn in at least part of its target texture. In addition, the target contains ≤ 1 wt.% (including 0 %) oxygen. When this sputtering target is used, an antiferromagnetic film composed of an R-Mn alloy having an excellent corrosion resistance and heat characteristic can be formed, and the quality of the film can be stabilized. When an exchange bonding film is formed by laminating the antiferromagnetic film with a ferromagnetic film, a sufficiently strong exchange bonding force can be obtained stably. Such an exchange bonding film can be used for a magneto-resistance effect element, etc.



実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットである。スパッタリングターゲットは、ターゲット組織の少なくとも一部として、R元素とMnとの合金相および化合物相から選ばれる少なくとも1種を有している。さらに、ターゲット中の酸素含有量が1重量%以下(0を含む)である。このようなスパッタリングターゲットを用いることによって、耐食性や熱特性に優れるRMn合金からなる反強磁性体膜の膜組成や膜質の安定化を図ることができる。この反強磁性体膜によれば、それと強磁性体膜と積層して交換結合膜とした際に、十分な交換結合力が安定して得られる。このような交換結合膜は磁気抵抗効果素子などに使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GU	グアム	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KR	韓国	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CN	中国	LI	リベリア	RU	ロシア		
CU	キューバ	LR	レソト	SD	スーダン		
CY	キプロス	LS		SE	スウェーデン		
CZ	チェコ			SG	シンガポール		
DE	ドイツ			SI	スロベニア		
DK	デンマーク			SK	スロヴァキア		
EE	エストニア			SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

明 細 書

スパッタリングターゲット、それを用いて形成した反強磁性体膜
および磁気抵抗効果素子

技術分野

本発明は、スパッタリングターゲット、それを用いて形成した反強磁性体膜および磁気抵抗効果素子に関する。

背景技術

従来から、高密度磁気記録における再生用ヘッドとして、磁気抵抗効果素子（以下、MR素子と記す）を用いた磁気ヘッド（MRヘッド）の研究が進められている。現在、磁気抵抗効果膜（MR膜）としては、異方性磁気抵抗効果（AMR）を示す $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (at%) 合金（パーマロイ）などが一般的に使用されている。AMR膜は磁気抵抗変化率（MR変化率）が3%程度と小さいことから、これに代わる磁気抵抗効果膜材料として、巨大磁気抵抗効果（GMR）を示す $(\text{Co}/\text{Cu})_n$ などの人工格子膜やスピバルブ膜が注目されている。

AMR膜を用いたMR素子においては、AMR膜が磁区を有することから、この磁区に起因するバルクハウゼンノイズが実用化の上で大きな課題となっている。このため、AMR膜を単磁区化する方法が種々検討されている。その1つとして、強磁性体であるAMR膜と反強磁性体膜との交換結合を利用して、AMR膜の磁区を特定方向に制御する方法が適用されている。ここでの反強磁性体としては従来から $\gamma\text{-FeMn}$ 合金が広く知られている（例えば、米国特許第4,103,315号明細書、米国特許第5,014,147号明細書、米国特許第5,315,468号明細書など参照）。

一方、スピバルブ膜は強磁性層／非磁性層／強磁性層の積層構造か

らなるサンドイッチ膜を有し、一方の強磁性層の磁化をピン止めすることにより GMR を得ている。スピンバルブ膜の一方の強磁性層の磁化のピン止めにも、反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合を利用する技術が普及している。この際の反強磁性体膜の構成材料としても γ -FeMn 合金が広く使用されている。

しかしながら、 γ -FeMn 合金は耐食性が低く、特に水により腐食しやすいという欠点を有している。このため、 γ -FeMn 合金からなる反強磁性体膜を用いた MR 素子は、素子形状やヘッド形状への加工工程で腐食、特に大気中の水分による腐食が生じやすく、この腐食に基づいて経時的に MR 膜との交換結合力が劣化しやすいという問題がある。

反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合膜には、信頼性という観点から例えば 393K で 200 Oe 以上の交換結合力が要求されている。393K で 200 Oe 以上の交換結合力を得るためには、室温での交換結合力に加えて、交換結合力の温度特性が良好である必要がある。ことが求められる。交換結合力の温度特性に関しては、強磁性体膜と反強磁性体膜との交換結合力が失われる温度であるブロッキング温度ができるだけ高いことが望ましい。しかし、 γ -FeMn 合金はブロッキング温度が 443K 以下と低く、また交換結合力の温度特性も非常に悪い。

一方、例えば米国特許第 5,315,468 号には、面心正方晶系の結晶構造を有する NiMn 合金などの θ -Mn 合金を、反強磁性膜として使用することが記載されている。 θ -Mn 合金からなる反強磁性体膜を用いると、高温域でも反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合力が低下しないことが示されている。

さらに、ブロッキング温度が高く、交換結合力が大きいと共に、耐食性に優れる反強磁性体膜として、面心立方晶系の結晶構造を有する IrMn 合金が提案されている。同じ結晶構造を有する反強磁性体膜として

は、PtMn合金やRhMn合金などの γ -FeMn合金以外の γ -Mn合金が知られている（米国特許第4,103,315号、第5,315,468号など参照）。

上述したように、IrMn合金、PtMn合金、RhMn合金、NiMn合金、PdMn合金、CrMn合金などのMn合金は、耐食性に優れ、さらに交換結合膜のブロッキング温度を高くすることができる。よって、MR素子の長期的な信頼性を高める反強磁性体として注目されている。

ところで、反強磁性体膜の形成には一般的にスパッタ法が採用されている。上記したようなMn合金を構成する各元素からなるスパッタリングターゲットを用いて、反強磁性体膜をスパッタ成膜している。しかしながら、従来のスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜は、面内の膜組成が不均一になりやすい。このような反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合膜では、十分な交換結合力が得られないという問題があった。また、そのような交換結合膜を用いたMR素子やMRヘッドは、それらを構成する他の層から反強磁性体膜が悪影響を受け、交換結合特性が劣化しやすいなどの問題を有している。

さらに、従来のスパッタリングターゲットは、スパッタ初期とライフエンド近くとで、成膜された膜組成に大きな組成ずれが生じやすいという問題を有している。このような反強磁性体膜の膜組成の経時変化も交換結合特性の劣化を生じさせる原因になっている。

本発明の目的は、耐食性や熱特性に優れるMn合金からなる反強磁性体膜の膜組成や膜質の安定化を図ると共に、ライフエンドまで組成ずれの少ないスパッタリングターゲットを提供することにある。そして、室温および高温域で十分な交換結合力が安定して得られる反強磁性体膜を、再現性よく形成することを可能にしたスパッタリングターゲット、およ

びそのような特性を有する反強磁性体膜を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、そのような特性に優れる反強磁性体膜を使用することによって、安定した特性や出力を再現性よく得ることを可能にした磁気抵抗効果素子を提供することにある。

発明の開示

本発明における第1のスパッタリングターゲットは、実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット組織の少なくとも一部として、前記R元素とMnとの合金相および化合物相から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴としている。

本発明の第2のスパッタリングターゲットは、実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット組織の少なくとも一部として、前記R元素とMnの合金相および化合物相から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ酸素含有量が1重量%以下(0を含む)であることを特徴としている。

第1および第2のスパッタリングターゲットは、さらに前記合金相および化合物相を構成するMnを除く残余のMnの粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

本発明の第3のスパッタリングターゲットは、実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素

と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、酸素含有量が1重量%以下(0を含む)であることを特徴としている。

本発明のスパッタリングターゲットは、さらに炭素含有量が0.3重量%以下(0を含む)であることが、また相対密度が90%以上であることが好ましい。本発明のスパッタリングターゲットは、例えばMnを30原子%以上含有する。本発明のスパッタリングターゲットは、さらにBe、Ti、Zr、Hf、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、SnおよびNから選ばれる少なくとも1種の元素を含有していてもよい。

本発明の反強磁性体膜は、上記した本発明のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ成膜してなることを特徴としている。

本発明の磁気抵抗効果素子は、上記した本発明の反強磁性体膜を具備することを特徴としている。本発明の磁気抵抗効果素子は、例えば上記した本発明の反強磁性体膜と、前記反強磁性体膜と交換結合された強磁性体膜とを具備している。さらには、上記した本発明の反強磁性体膜と、前記反強磁性体膜と交換結合された第1の強磁性層と、前記第1の強磁性層と非磁性層を介して積層された第2の強磁性層とを具備している。本発明の磁気抵抗効果素子は、例えば磁気ヘッドに用いられる。本発明の磁気抵抗効果素子は、MRAMのような磁気記憶装置、磁気センサなどに使用することもできる。

本発明ではR元素をMnとの合金相や化合物相として、スパッタリングターゲット中に分布させている。R元素とMnとの化合物相や合金相としてR元素をターゲット組織中に分布させることによって、ターゲット中の組成を均一化することができる。さらに、ターゲット組織としても均一な状態に近付く。特に、ターゲットの全体組成がMnリッチである場合、R元素をMnとの合金相や化合物相として分布させることによって、組成や組織の均一性を向上させることができる。

さらに、スパッタリングターゲット中の酸素含有量を 1 重量% 以下とすることによって、Mn リッチのターゲット組成を有するスパッタリングターゲットであっても、容易に高密度化することができる。スパッタリングターゲットの低酸素濃度化や高密度化は、それを用いて成膜した反強磁性体膜の高純度化および低酸素濃度化に大きく寄与する。さらに、反強磁性体膜の膜質や膜組成（ターゲット組成からのずれ）などの改善にも寄与する。

上述したような本発明のスパッタリングターゲットを用いて、反強磁性体膜をスパッタ成膜することによって、面内の膜組成の均一性に優れる反強磁性体膜が安定して得られる。さらに、スパッタリングターゲットの組成や組織の均一化は、スパッタ初期からターゲットのライフエンドまでの組成ずれの抑制に効果を発揮する。スパッタリングターゲットの低酸素濃度化や高密度化も同様である。

このように、本発明のスパッタリングターゲットを用いることによって、膜組成の安定性および面内の膜組成の均一性に優れる反強磁性体膜を再現性よく得ることができる。このような反強磁性体膜を例えば強磁性体膜と積層して交換結合膜を構成することによって、十分な交換結合力、良好な耐食性や耐熱性などの優れた特性を安定して得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の反強磁性体膜を使用した交換結合膜の一実施形態の構成を示す断面図である。

図 2 は本発明の磁気抵抗効果素子の一実施形態の構成を示す断面図である。

図 3 は図 2 に示す磁気抵抗効果素子の変形例を示す断面図である。

図4は本発明の磁気抵抗効果素子の他の実施形態の構成を示す断面図である。

図5は本発明の磁気抵抗効果素子を使用した磁気ヘッドの一実施形態の構成を示す断面図である。

図6は図5に示す磁気ヘッドの変形例を示す断面図である。

図7は本発明の実施例3によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜の交換結合力の組成依存性を示す図である。

図8は本発明の実施例7によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した交換結合膜試料の耐食性試験の結果を示す図である。

図9は本発明の実施例7によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した交換結合膜試料の交換バイアス力の測定結果を示す図である。

図10は本発明の実施例7によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した交換結合膜試料のブロッキング温度の測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明のスパッタリングターゲットとしては、まず実質的にNi、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるものが挙げられる。このような本発明のスパッタリングターゲットを用いて成膜した、RMn合金からなる反強磁性体膜は、種々の強磁性体膜と積層することによって、例えば交換結合膜として使用される。

本発明のスパッタリングターゲットにおいて、Mnの含有量はR元素との組合せに基づいて適宜設定されるが、少なくともMn含有量は10原子%以上とすることが好ましい。Mn含有量があまり少なすぎると、良

好な交換結合力を得ることができない。一方、R元素の含有量が少なすぎると耐食性が低下する傾向がある。このようなことから、Mn含有量は10～98原子%の範囲とすることが好ましい。本発明はMn含有量が30原子%以上というように、Mnリッチな組成を有するスパッタリングターゲットに対して特に効果的である。

Mn含有量のより好ましい範囲は、選択したR元素に基づいて設定される。例えば、R元素がIr、Rh、Au、Ag、Co、Ru、Reである場合、Mn含有量は40～98原子%の範囲とすることが好ましく、さらには60～95原子%の範囲とすることが望ましい。上記したR元素を含むRMn合金は、一般に上記したような組成範囲で面心立方晶系の結晶構造が安定となる。結晶構造の少なくとも一部が面心立方晶構造のRMn合金は、特に高いネール温度（反強磁性体が反強磁性を失う温度）を有することから、交換結合膜のブロッキング温度をより一層向上させることができる。

また、R元素がNi、Pdである場合には、結晶構造が面心正方晶系のときに熱安定性が向上する。従って、このような結晶構造が安定となる組成範囲、すなわちMn含有量を30～70原子%の範囲とすることが好ましい。R元素がCrである場合には、RMn合金は体心立方晶構造や体心正方晶構造をとり、Mn含有量は30～70原子%の範囲とすることが好ましい。R元素がPtである場合には、面心立方晶および面心正方晶共に熱安定性に優れる。この際のMn含有量は30～98原子%の範囲、特に60～95原子%の範囲とすることが好ましい。

本発明のスパッタリングターゲットには、上記したR元素の他に、Be、Ti、Zr、Hf、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、SnおよびNから選ばれる少なくとも1種の元素（A元素）を含有させてもよい。RMn合金からなる反強磁性体膜は、上述した組成範囲や結

晶構造などに基いて、従来の Fe Mn 合金に比べて良好な耐食性が得られているが、このような添加成分を含有させることで一段と耐食性を向上させることができる。ただし、A 元素をあまり多量に含有すると、交換結合力が低下するおそれがある。A 元素の配合量は 40 原子% 以下とすることが好ましく、さらに好ましくは 30 原子% 以下である。

本発明のスパッタリングターゲットは、ターゲット組織の少なくとも一部として、R 元素と Mn との合金相および R 元素と Mn との化合物相から選ばれる少なくとも 1 種を有している。R 元素と Mn とを組合せたスパッタリングターゲットは、一般的に粉末焼結法などで高密度化することが難しく、さらに Mn に対して R 元素を均一に分布させることが困難である。Mn リッチな組成範囲を適用した場合、特に R 元素の分布が不均一になりやすい。

このような R 元素と Mn との組合せにおいて、本発明では R 元素を Mn との合金相や化合物相として、スパッタリングターゲット中に分布させている。例えば、R 元素として Ir を用いた場合、これらの化合物相としては IrMn_3 が挙げられる。このような Mn リッチな化合物相や合金相として R 元素をターゲット組織中に分布させ、単相として存在する R 元素量を極力減らすことによって、ターゲット中の組成を均一化することができる。さらに、ターゲット組織（金属組織）としても均一な状態に近付く。特に、ターゲットの全体組成が Mn リッチである場合、R 元素を Mn との合金相や化合物相として分布させることによって、組成や組織の均一性を向上させることができる。

ここで、R 元素として 2 種類以上の元素を使用する場合、R 元素と Mn との合金相や化合物相は、各 R 元素と Mn との合金や化合物であってもよいし、また 2 種以上の R 元素と Mn との合金や化合物であってもよい。例えば、R 元素として Ir と Rh を選択した場合、Ir と Mn の

2元系の合金や化合物、R hとM nの 2元系の合金や化合物、および I rとR hとM nの 3元系の合金や化合物のいずれか 1種以上が存在していればよい。

なお、上記した合金相や化合物相を構成するM n以外は、M n単相として存在することができる。本発明においては、R元素の一部も単相として存在することが許容されるが、その比率は上記したような理由から極力減少させることが好ましい。

さらに、上記した合金相や化合物相を構成するM nを除く残余のM nの粒径は $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。単相として残存するM nの粒径が大きいと、微視的に見るとM nが偏析していることになる。このようなM nの偏析に起因する組成や組織の不均一を解消する上で、単相としてのM nの最大粒径は $50\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、そのM nの平均粒径は $10\sim 40\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。

M n粒径の微細化は特にM nリッチなターゲット組成に対して効果を示す。しかし、その平均粒径があまり小さいと酸素含有量の増大原因となるため、 $10\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。M nの最大粒径は $30\mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましい。ここで、M nの粒径とはM n粒を囲む最小円の直径のことを言う。

上述したような本発明のスパッタリングターゲットを用いて、反強磁性体膜をスパッタ成膜することによって、面内の膜組成の均一性に優れる反強磁性体膜が安定して得られる。スパッタリングターゲットの組成や組織の均一化は、スパッタ初期からターゲットのライフエンドまでの組成ずれの抑制にも効果を発揮する。このように、本発明のスパッタリングターゲットを用いることによって、膜組成の安定性に優れる反強磁性体膜を再現性よく得ることができる。得られる反強磁性体膜は、さらに面内の膜組成の均一性にも優れるものである。

本発明のスパッタリングターゲットは、さらにターゲット中の酸素含有量を 1重量% 以下(0を含む) とすることが好ましい。ターゲット中の酸素含有量が多すぎると、特に焼結時の Mn の組成制御が難しくなると共に、スパッタ成膜して得られる反強磁性体膜中の酸素量が増大する。これらは反強磁性体膜の特性劣化の要因となるおそれがある。さらに、ターゲット中の酸素含有量が多すぎると、ターゲットを高密度化することが困難となる。また、加工性が悪くなる上に、スパッタ中にターゲットに割れが入りやすくなるなどの問題が生じる。より好ましい酸素含有量は 0.7重量% 以下であり、さらに好ましくは 0.1重量% 以下である。

さらに、ターゲット中の炭素含有量が多すぎ場合にも、焼結時や塑性加工時に割れなどの欠陥が生じやすくなる。さらに、得られる反強磁性体膜の交換結合磁界やブロッキング温度などの特性も低下する。従って、ターゲット中の炭素含有量は 0.3重量% 以下(0を含む) とすることが好ましい。より好ましい炭素含有量は 0.2重量% 以下であり、さらに好ましくは0.01重量% 以下である。

特に、スパッタリングターゲット中の酸素含有量や炭素含有量を低減することによって、Mn リッチのターゲット組成を有するスパッタリングターゲットであっても、容易に高密度化することができる。さらに、スパッタリングターゲットの低酸素濃度化や低炭素濃度化は、それを用いて成膜した反強磁性体膜の高純度化、膜質や膜組成（ターゲット組成からのずれ）の改善などに寄与する。これらは反強磁性体膜の交換結合磁界やブロッキング温度などの特性を向上させる。

本発明のスパッタリングターゲットの密度は相対密度で 90%以上とすることが好ましい。スパッタリングターゲットの密度が多すぎると、スパッタ時にターゲットの欠陥部分での異常放電によりパーティクルが発生しやすくなる。パーティクルが反強磁性体膜中に分散すると、特性

が劣化すると共に、歩留りの低下要因となる。より好ましい相対密度は95%以上である。

なお、本発明のスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット組織の一部を合金相や化合物相とする構成、および酸素含有量を1重量%以下とする構成の一方を満足させることによって、少なくとも所期の効果が得られる。ただし、これら構成はいずれも満足させることが特に好ましい。

本発明のスパッタリングターゲットの製造には、焼結法および熔融法のいずれを適用してもよい。ただし、製造コストや原料歩留りなどを考慮した場合、焼結法を適用することが好ましい。

焼結法を適用して本発明のスパッタリングターゲットを製造する場合、まず上記したようなターゲット組織（合金相や化合物相を含む金属組織）を得る上で、極力微細な原料粉末（R元素およびMnの各原料粉末）を使用することが好ましい。例えば、微細なIr粉末などのR元素粉末と微細なMn粉末とを用いることによって、焼結の前段階で均一な混合状態が得らると共に、R元素とMnとの間の反応を促進することができる。これらは焼結時にR元素とMnとの合金相や化合物相の生成量の増大に寄与する。さらに、单相として残存するMn粒径の微細化に対しても効果を発揮する。

ただし、R元素およびMnの各原料粉末の粒径があまり小さいと、原料段階での酸素含有量が増大し、これがターゲット中の酸素量の増大原因となる。特に、Mnは酸素を吸着しやすいため、それを考慮して粒径を設定することが好ましい。このようなことから、R元素の原料粉末の平均粒径は20～50 μm の範囲とすることが好ましい。Mnの原料粉末の平均粒径は100 μm 以下とすることが好ましく、特に40～50 μm の範囲とすることが望ましい。

次に、上記したようなR元素の原料粉末とMnの原料粉末とを所定の比率で配合し、十分に混合する。原料粉末の混合にはボールミル、Vミキサーなど、各種公知の混合方式を適用することができる。この際、金属不純物の混入や酸素量の増加などが生じないように、混合条件を設定することが重要である。原料粉末中の酸素については、さらに積極的に減少させるために、脱酸剤として微量の炭素を添加してもよい。ただし、炭素自体も成膜された反強磁性体膜の特性低下要因となるため、上述したようにターゲット中の炭素量が0.3重量%以下となるように条件設定することが好ましい。

例えば、ボールミル混合を適用する場合、金属不純物の混入を防止するために、樹脂（例えばナイロン）製容器やボール、あるいは原料粉末と同質の友材を内張りした容器やボールを用いることが好ましい。特に、原料粉末と同質の材料を適用することが好ましい。さらに、混合工程中に容器内に閉じ込められたガス成分が原料粉末に吸着もしくは吸収されることを防止するために、混合容器内は真空雰囲気もしくは不活性ガスで置換した雰囲気とすることが好ましい。ボールミル混合以外の混合方式を適用する場合においても、同様な不純物の混入防止策を施すことが好ましい。

混合時間は、混合方法、投入する粉末量、混合容器の大きさなどにより適宜設定するものとする。混合時間が短すぎると、均一な混合粉末が得られないおそれがある。一方、混合時間が長すぎると、不純物量が増大するおそれがおおきくなる。混合時間はこれらを考慮して適宜設定する。例えば、10リットルの混合容器を用いて、粉末5kg投入でボールミル混合する場合、混合時間は48時間程度とすることが適当である。

次に、上記したようなR元素の原料粉末とMnの原料粉末との混合粉末を焼結させて、ターゲット素材を作製する。焼結は高密度の焼結体が

得られるホットプレス法やH I P法を適用して実施することが好ましい。焼結温度は原料粉末の種類に応じて設定するものとするが、特にR元素とMnとの反応を促進するように、Mnの融点（1244℃）直下の1150～1200℃の範囲とすることが好ましい。このような高温で混合粉末を焼結させることによって、スパッタリングターゲット中のR元素とMnとの合金相や化合物相の量を増加させることができる。言い換えると、単相として存在するR元素量を低減することが可能となる。ホットプレスやH.I.P時の押圧力は、高密度化が可能な20MPa以上とすることが好ましい。

得られたターゲット素材は、所定のターゲット形状に機械加工される。これをバックングプレートに例えば半田接合することによって、本発明のスパッタリングターゲットが得られる。

上述したような条件を満足する焼結方法を適用することによって、後述する溶解法より製造コストが安価な焼結法で、R元素をMnとの合金相や化合物相として存在させると共に、酸素含有量や炭素含有量を低減したスパッタリングターゲットを安定して製造することができる。さらに、焼結法は後述する溶解法に対して使用する希少金属原料の歩留りが高いというような利点も有している。

溶解法を適用して本発明のスパッタリングターゲットを製造する場合には、まず所定の比率で配合したR元素の原料とMnの原料を溶解する。溶解には一般的な誘導式電気炉を適用することができる。誘導式で溶解する場合には、不純物の揮発を促進するために、減圧下（真空中）で溶解することが好ましい。ただし、Mnなどの揮発による組成変動を抑制したい場合には、不活性ガス中で実施してもよい。また、原料の形状によっては、アーク溶解や電子ビーム溶解を適用することも可能である。

上記したような溶解方法により得られたインゴットは、例えば塑性加

工した後、所定のターゲット形状に機械加工される。これをバックングプレートに例えば半田接合することによって、本発明のスパッタリングターゲットが得られる。溶解法によっても、上述した焼結法と同様に、R元素をMnとの合金相や化合物相として存在させると共に、酸素含有量や炭素含有量を低減したスパッタリングターゲットを製造することができる。

本発明の反強磁性体膜は、上述した本発明のスパッタリングターゲットを用いて、常法によりスパッタ成膜することで得られる。本発明のスパッタリングターゲットを用いて形成した反強磁性体膜は、前述したように膜組成の安定性、および面内の膜組成の均一性に優れるものである。このような反強磁性体膜は、強磁性体膜と積層して交換結合膜として用いる際に、十分な交換結合力、良好な耐食性や耐熱性などの優れた特性が安定して得られる。

本発明の反強磁性体膜は、例えば強磁性体膜と積層して交換結合膜として使用される。図1は、本発明の反強磁性体膜を用いた交換結合膜の一実施形態の構成を模式的に示す図である。基板1上に形成された交換結合膜2は、積層された反強磁性体膜3と強磁性体膜4とを有している。反強磁性体膜3と強磁性体膜4とは、これらの間で交換結合が生じるように、少なくとも一部を積層させて形成すればよい。

なお、交換結合が生じる条件下であれば、反強磁性体膜3と強磁性体膜4との間に他の層を介在させることも可能である。また、反強磁性体膜3と強磁性体膜4との積層順は用途に応じて設定され、反強磁性体膜3を上側に配置してもよい。反強磁性体膜3と強磁性体膜4とを多重積層した積層膜で交換結合膜を構成することも可能である。

R Mn合金（もしくはR Mn A合金）からなる反強磁性体膜3の膜厚は、反強磁性を発現する範囲内であれば特に限定されるものではないが、

大きな交換結合力を得るためには、反強磁性体膜 3 の膜厚を強磁性体膜 4 の膜厚より厚くすることが望ましい。反強磁性体膜 3 を強磁性体膜 4 の上側に積層する場合には、熱処理後の交換結合力の安定性などの観点から 3～15nm 程度とすることが好ましく、さらに好ましくは 10nm 以下である。また、強磁性体膜 4 の膜厚も同様の観点から 1～3nm 程度とすることが好ましい。一方、反強磁性体膜 3 を強磁性体膜 4 の下側に積層する場合には 3～50nm 程度とすることが好ましく、強磁性体膜 4 の膜厚も 1～7nm とすることが好ましい。

強磁性体膜 4 には、Fe、Co、Ni やこれらの合金からなる各種の単層構造の強磁性層、さらには強磁性的な性質を示す磁性多層膜やグラニューラー膜などを用いることができ、具体的には異方性磁気抵抗効果膜（AMR 膜）やスピバルブ膜、人工格子膜、グラニューラー膜などの巨大磁気抵抗効果膜（GMR 膜）などが例示される。これら強磁性体のうち、特に Co または Co 合金は R Mn 合金からなる反強磁性体膜 3 と積層形成することで、ブロッキング温度の非常に高い交換結合膜 2 が得られることから好ましく用いられる。

上述した実施形態の交換結合膜 2 は、磁気抵抗効果素子（MR 素子）における強磁性体膜のバルクハウゼンノイズの除去、あるいは人工格子膜やスピバルブ膜における強磁性体膜の磁化固着などに有効に使用されるものである。ただし、反強磁性体膜およびそれを用いた交換結合膜 2 の用途は MR 素子に限られるものではなく、例えば強磁性体膜からなる磁気ヨークのような各種磁気路の磁気異方性制御など、各種の用途に使用し得るものである。

次に、上述したような交換結合膜を使用した磁気抵抗効果素子（MR 素子）の実施形態について、図 2～図 5 を参照して説明する。MR 素子は、例えば HDD のような磁気記録装置用の磁気ヘッドの再生素子や磁

界検出用センサなどとして有効であるが、これら以外に磁気抵抗効果メモリ (MRAM (Magnetoresistive randomaccess memory)) のような磁気記憶装置にも使用することができる。

図2は本発明による交換結合膜を異方性磁気抵抗効果膜 (AMR膜) のバルクハウゼンノイズの除去などに使用したAMR素子5の一構成例を示している。AMR素子5は強磁性体膜として、電流の方向と磁性膜の磁化モーメントの成す角度に依存して電気抵抗が変化する $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ などの強磁性体からなるAMR膜6を有している。AMR膜6の両端部上には、反強磁性体膜3がそれぞれ積層形成されている。これらAMR膜6と反強磁性体膜3とは交換結合膜を構成しており、AMR膜6には反強磁性体膜3から磁気バイアスが付与されている。

また、AMR膜6の両端部には、反強磁性体膜3を介して電氣的に接続されたCu、Ag、Au、Al、これらの合金などからなる一対の電極7が形成されており、この一対の電極7によりAMR膜6に電流 (センス電流) が供給される。これらAMR膜6、反強磁性体膜3および一対の電極7によりAMR素子5が構成されている。なお、電極7はAMR膜6に直接接触する形態としてもよい。また、これらの各構成要素は、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiC}$ などからなる基板1の主表面上に形成されている。

上述したAMR素子5においては、AMR膜6と反強磁性膜3との交換結合を利用し、AMR膜6に磁気バイアスを付与して磁区制御しており、このAMR膜6の磁区制御によって、バルクハウゼンノイズの発生を抑制している。反強磁性体膜3によるAMR膜6への磁気バイアスの付与は、図3に示すように、AMR膜6上に交換バイアス磁界調整膜8を介して反強磁性体膜3を積層形成し、これらAMR膜6と反強磁性体膜3との交換バイアス磁界調整膜8を介した交換結合により実施しても

よい。この場合、一対の電極 7 は反強磁性体膜 3 の両端部と一部積層するように形成される。

A M R 素子 5 における A M R 膜 6 への磁気バイアスの付与に、本発明の反強磁性体膜を使用した場合には、前述したように R M n 合金などからなる反強磁性体膜 3 の基本特性を十分かつ安定して発揮させ、室温および高温域で十分な交換結合力を安定して得ることができるため、バルクハウゼンノイズの発生を各種条件下で再現性よく抑制することが可能となる。

図 4 は、本発明の反強磁性体膜を巨大磁気抵抗効果膜（G M R 膜）の強磁性層の磁化固着に適用した G M R 素子 9 の一構成例を示している。G M R 素子 9 は強磁性体膜として、強磁性層／非磁性層／強磁性層のサンドイッチ構造の磁性多層膜を有し、これら強磁性層間の磁化の成す角度に依存して電気抵抗が変化するスピバルブ膜、あるいは強磁性層と非磁性層との多層積層膜を有し、G M R を示す人工格子膜などからなる G M R 膜 10 を有している。

図 4 に示す G M R 素子 9 は、スピバルブ膜からなる G M R 膜（スピバルブ G M R 膜）10 を有している。このスピバルブ G M R 膜 10 は、強磁性層 11／非磁性層 12／強磁性層 13 のサンドイッチ膜を有し、このうち上側の強磁性層 13 上に反強磁性体膜 3 が積層形成されている。強磁性層 13 と反強磁性体膜 3 とは交換結合膜を構成している。上側の強磁性層 13 は反強磁性体膜 3 との交換結合力により磁化固着されたいわゆるピン層である。一方、下側の強磁性層 11 は、磁気記録媒体などからの信号磁界（外部磁界）により磁化方向が変化するいわゆるフリー層である。なお、スピバルブ G M R 膜 10 におけるピン層とフリー層の位置は、上下逆であってもよい。

強磁性層 11 は、必要に応じて磁性下地層（もしくは非磁性下地層）

14上に形成される。磁性下地層14は1種類の磁性膜で構成してもよいし、異なる種類の磁性膜の積層膜であってもよい。具体的には、磁性下地層14としてはアモルファス系軟磁性体や面心立方晶構造を有する軟磁性体、例えばNiFe合金、NiFeCo合金、これらに各種添加元素を添加した磁性合金などが用いられる。なお、図中15はTaなどからなる保護膜であり、必要に応じて形成される。

スピバルブGMR膜10の両端部には、Cu、Ag、Au、Al、これらの合金などからなる一対の電極7が形成されており、この一対の電極7によりスピバルブGMR膜10に電流（センス電流）が供給される。これらスピバルブGMR膜10および一対の電極7によりGMR素子9が構成されている。なお、電極7はスピバルブGMR膜10の下側に形成する形態としてもよい。

スピバルブ型のGMR素子9において、一方の強磁性層の磁化固着に本発明の反強磁性体膜を使用した場合、前述したようにRMn合金などからなる反強磁性体膜3の基本特性を十分かつ安定して発揮させ、室温および高温域で十分な交換結合力を安定して得ることができるため、ピン層の磁化固着状態が安定かつ強固となり、よって良好なGMR特性を安定して得ることが可能となる。

次に、前述した実施形態のMR素子（例えばGMR素子）を、再生用MRヘッドおよびそれを用いた記録・再生一体型磁気ヘッドに適用する場合の実施形態について、図5～図6を参照して説明する。

図5に示すように、 $Al_2O_3 \cdot TiC$ などからなる基板21の主表面上には、 Al_2O_3 などからなる絶縁層22を介して、軟磁性材料からなる下側磁気シールド層23が形成されている。下側磁気シールド層23上には、 Al_2O_3 などの非磁性絶縁膜からなる下側再生磁気ギャップ24を介して、例えば図4に示したGMR素子9が形成されている。

図中 25 はスピバルブ GMR 膜 10 にバイアス磁界を付与する CoPt 合金などからなる硬質磁性膜（ハードバイアス膜）である。バイアス膜は反強磁性体膜で構成することも可能である。一対の電極 7 は硬質磁性膜 25 上に形成されており、スピバルブ GMR 膜 10 と一対の電極 7 とは硬質磁性膜 25 を介して電氣的に接続されている。スピバルブ GMR 膜 10 にバイアス磁界を付与する硬質磁性膜 35 は、図 6 に示すように、予め下側再生磁気ギャップ 24 上に形成しておいてもよい。この場合、一対の硬質磁性膜 25 上を含めて下側再生磁気ギャップ 24 上にスピバルブ GMR 膜 10 を形成し、その上に一対の電極 7 が形成される。

GMR 素子 9 上には、 Al_2O_3 などの非磁性絶縁膜からなる上側再生磁気ギャップ 26 が形成されている。さらにその上には、軟磁性材料からなる上側磁気シールド層 27 が形成されており、これらにより再生ヘッドとして機能するシールド型 GMR ヘッド 28 が構成されている。

シールド型 GMR ヘッド 28 からなる再生ヘッド上には、誘導型薄膜磁気ヘッド 29 からなる記録ヘッドが形成されている。シールド型 GMR ヘッド 28 の上側磁気シールド層 27 は、誘導型薄膜磁気ヘッド 29 の下部記録磁極を兼ねている。この上側磁気シールド層を兼ねる下部記録磁極 27 上には、 Al_2O_3 などの非磁性絶縁膜からなる記録磁気ギャップ 30 を介して、所定形状にパターンニングされた上部記録磁極 31 が形成されている。

このようなシールド型 GMR ヘッド 28 からなる再生ヘッドと、誘導型薄膜磁気ヘッド 29 からなる記録ヘッドとによって、録再一体型磁気ヘッド 32 が構成されている。なお、上部記録磁極 31 は、記録磁気ギャップ上に形成された SiO_2 などからなる絶縁層にトレンチを設け、このトレンチ内に埋め込み形成したものであってもよく、これにより狭

トラックを再現性よく実現することが可能となる。録再一体型磁気ヘッド32は、例えば半導体プロセスを利用して形状形成や分割などを行うことにより作製される。

上記した実施形態の録再一体型磁気ヘッド32におけるシールド型GMRヘッド28では、RMn合金からなる反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合膜が有する大きな交換結合力および高いブロッキング温度を十分に生かすことができる。なお、本発明によるAMR素子を再生用磁気ヘッドに適用する場合においても、同様にして記録・再生一体型磁気ヘッドを構成することができる。

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

実施例1、2

R元素の原料粉末として、平均粒径が $20\mu\text{m}$ のIr粉末、Pt粉末、Rh粉末、Ni粉末、Pd粉末、Ru粉末、Au粉末を用意した。一方、Mnの原料粉末として平均粒径が $40\mu\text{m}$ のMn粉末を用意した。これら各原料粉末を表1にそれぞれ示す配合比（原料組成）で配合した後、金属不純物による汚染を防ぐために、ナイロン製のボールミルを用いて混合した。混合はそれぞれ減圧下で48時間実施した。これら各混合粉末を真空ホットプレスにより25MPaの圧力で焼結させた。ホットプレスはMnの融点直下である 1150°C で実施した。

得られた各ターゲット素材の構成相をXRDとEPMAによる面分析により調べた。その結果、いずれもの素材もR元素とMnの合金相および化合物相を有していることが確認された。各ターゲット素材の主要合金相および主要化合物相を表1に示す。また、SEMにより単相として存在するMnの粒径を調べた。Mn粒径はいずれのターゲット素材も最大で $30\mu\text{m}$ 、平均で $20\mu\text{m}$ であった。

次に、上述した各ターゲット素材をターゲット形状に加工し、これら

をバックングプレートに半田接合してスパッタリングターゲットをそれぞれ作製した。これら各スパッタリングターゲットを高周波マグネトロンスパッタ装置にセットし、基板加熱しない状態で反強磁性体膜を磁界中成膜した。反強磁性体膜は交換結合膜を形成するように成膜した。

具体的には、熱酸化膜を被覆した Si (100) 基板上に、厚さ 5nm の Ta 下地膜、厚さ 5nm の Co 系強磁性体膜、厚さ 15nm の各組成の反強磁性体膜を順次形成した。このようにして、それぞれ交換結合膜を作製した。この段階で交換バイアス力を測定した。ただし、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ 膜および $\text{Pd}_{50}\text{Mn}_{50}$ 膜に関しては、熱処理を施さないと交換結合力が得られないため、270℃で5時間の熱処理を施した後に交換バイアス力を測定した。これらの値を表1（実施例1）に示す。

本発明の他の実施例（実施例2）として、平均粒径が $150\mu\text{m}$ の Mn 粉末を用いる以外は同様な工程により、それぞれ同一組成のスパッタリングターゲットを作製した。この実施例2による各スパッタリングターゲットについても、実施例1と同様な評価を行った。その結果を表1（実施例2）に併せて示す。

なお、実施例2による各スパッタリングターゲットの構成相を XRD と EPMA による面分析により調べた結果、同様な合金相や化合物相を有していたが、SEM で Mn の粒径を調べたところ、最大で $100\mu\text{m}$ 、最小 $40\mu\text{m}$ 、平均で $80\mu\text{m}$ であった。

また、本発明との比較例1として、実施例1および実施例2で使用した各原料粉末を用いて、ホットプレスの温度条件を合金相や化合物相が形成されない温度条件（1000℃未満）とする以外は同様な工程により、それぞれ同一組成のスパッタリングターゲットを作製した。比較例1による各スパッタリングターゲットの構成相を XRD と EPMA による面分析により調べた結果、合金相や化合物相は存在していなかった。

表1

試 No	原料組成 (at.%)	ターゲット組成 (at.%)	主要合金相	主要化合物相	交換バイアス力 ($\times 80\text{A/m}$)		
					実施例1	実施例2	比較例1
1	Ir22, Mn78	Ir ₂₂ Mn ₇₈	IrMn合金	IrMn ₃	250	180	170
2	Pt18, Mn82	Pt ₁₈ Mn ₈₂	PtMn合金	PtMn ₃	190	140	140
3	Rh20, Mn80	Rh ₂₀ Mn ₈₀	RhMn合金	RhMn ₃	210	150	140
4	Ir20, Mn80	Ir ₂₀ Mn ₈₀	IrMn合金	IrMn ₃	260	180	170
5	Ni40, Mn60	Ni ₄₀ Mn ₆₀	NiMn合金	NiMn	250	180	180
6	Pd40, Mn60	Pd ₄₀ Mn ₆₀	PdMn合金	PdMn	180	130	120
7	Pt20, Pd20, Mn60	Pt ₂₀ Pd ₂₀ Mn ₆₀	PtPdMn合金	(Pt, Pd)Mn化合物	250	220	210
8	Pt20, Ru20, Mn60	Pt ₂₀ Ru ₂₀ Mn ₆₀	PtRuMn合金	(Pt, Ru)Mn化合物	230	200	180
9	Pd20, Ru20, Mn60	Pd ₂₀ Ru ₂₀ Mn ₆₀	PdRuMn合金	(Pd, Ru)Mn化合物	200	170	160
10	Au10, Pt10, Mn80	Au ₁₀ Pt ₁₀ Mn ₈₀	AuPtMn合金	(Au, Pt)Mn化合物	180	160	160
11	Rh10, Ru10, Mn80	Rh ₁₀ Ru ₁₀ Mn ₈₀	RhRuMn合金	(Rh, Ru)Mn化合物	240	210	200
12	Rh10, Pt10, Mn80	Rh ₁₀ Pt ₁₀ Mn ₈₀	RhPtMn合金	(Rh, Pt)Mn化合物	240	200	210

表1から分かるように、本発明のスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜を含む交換結合膜は、いずれも大きな交換結合力が得られており、優れた特性を示しているのに対して、比較例の各スパッタリングターゲットを用いた交換結合膜は小さな交換結合力しか得られなかった。

次に、上記した実施例1による各反強磁性体膜のスパッタ時間の経過に伴う組成変動を調べた。組成変動は、スパッタ初期(1時間後)の反強磁性体膜と20時間スパッタを実施した後に形成した反強磁性体膜の組成を、蛍光X線分析により測定することにより調べた。その結果を表2に示す。

表 2

	試料 No	ターゲット組成 (at.%)	膜組成のずれ (at.%)	
			1時間後	20時間後
実施例 1	1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	$\text{Ir}_{21.8}\text{Mn}_{78.2}$
	2	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	$\text{Pt}_{18.3}\text{Mn}_{81.7}$
	3	$\text{Rh}_{20}\text{Mn}_{80}$	$\text{Rh}_{20}\text{Mn}_{80}$	$\text{Rh}_{19.5}\text{Mn}_{80.5}$
	4	$\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$	$\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$	$\text{Ir}_{20.3}\text{Mn}_{79.7}$
	5	$\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{60}$	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$	$\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{50.5}$
	6	$\text{Pd}_{40}\text{Mn}_{60}$	$\text{Pd}_{50}\text{Mn}_{50}$	$\text{Pd}_{49.5}\text{Mn}_{50.5}$
実施例 2	1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	$\text{Ir}_{25}\text{Mn}_{75}$	$\text{Ir}_{30}\text{Mn}_{70}$
比較例 1	1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	$\text{Ir}_{21}\text{Mn}_{79}$	$\text{Ir}_{27}\text{Mn}_{73}$

さらに、実施例 1 の試料 1 によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜（IrMn 合金膜）と、比較例 1 によるスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜（IrMn 合金膜）を用いて、膜面内の組成分布を調べた。測定点は Si 基板の中心点（A 点）と外周側に四方 3cm 離れた 4 点（B, C, D, E 点）とした。測定結果を表 3 に示す。

表 3

	ターゲット組成 (at.%)	基板内の各位置の Ir 組成 (at.%)				
		A 点	B 点	C 点	D 点	E 点
実施例 1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	22.0	21.8	21.7	21.6	21.5
比較例 1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	25.0	23.8	23.5	24.1	23.4

表 2 および表 3 から明らかなように、本発明のスパッタリングターゲットを用いて形成した反強磁性体膜は、スパッタ時間の経過に伴う組成ずれが小さく、また基板面内の組成分布の均一性にも優れていることが分かる。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で、各種組成の I r M n ターゲット、R h M n ターゲット、P t M n ターゲットをそれぞれ作製した。これら種々の組成の I r M n ターゲット、R h M n ターゲット、P t M n ターゲットをそれぞれ用いて、実施例 1 と同様にして交換結合膜を作製した。これら各交換結合膜の交換結合力を測定し、交換結合力の組成依存性を調べた。その結果を図 7 に示す。

図 7 より明らかなように、本発明のスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜を有する交換結合膜は、広い組成範囲で十分な交換結合力が得られていることが理解できる。

実施例 4

表 4 に記載された平均粒径を有する M n 粉末を用いる以外は実施例 1 と同様な工程により、表 4 に示す M n の粒径がそれぞれ異なるスパッタリングターゲットを作製した。

得られた各スパッタリングターゲットの酸素含有量を測定すると共に、実施例 1 と同様に膜を成膜し、交換バイアス力を測定した。また、実施例 1 と同様の方法により膜面内の組成分布を調べた。その結果を表 4 に示す。

表4

試 No	ターゲット組成 (at.%)	原料Mn粉 平均粒径 (μm)	ターゲット Mn粒径 (μm)		基板内の各位置のIr組成 (at.%)					交換バイアス力 ($\times 80\text{A/m}$)
			平均	最大	A点	B点	C点	D点	E点	
1	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	10	<10	<10	22.0	21.7	21.6	21.7	21.5	200
2		40	20	30	22.0	21.8	21.6	21.5	21.6	250
3		80	30	40	22.3	22.0	22.2	21.8	22.0	250
4		150	80	130	25.0	23.8	23.5	24.1	23.4	240

表4から明らかなように、Mn粒の最大粒径および平均粒径が大きなスパッタリングターゲットを用いて成膜した膜の組成は、基板面内でのばらつきが大きく、量産性の点で問題があることが理解できる。一方、Mn粒の最大粒径および平均粒径が小さいスパッタリングターゲットを用いて成膜した膜は、基板面内での組成のばらつき点では問題はないが、交換バイアス力が低下する傾向にある。

実施例5

表5に示す各スパッタリングターゲットを、実施例1と同様な焼結法とそれとは別に溶解法を適用してそれぞれ作製した。これら各スパッタリングターゲットの加工性とガス成分濃度（酸素含有濃度および炭素含有濃度）を調べた。さらに、実施例1と同様にして交換結合膜を作製し、それら各交換結合膜の交換バイアス力とブロック温度を測定した。これらの結果を表5に示す。なお、この実施例3による各スパッタリングターゲット中の構成相は実施例1と同様であった。

一方、本発明との比較例2として、炭素不純物量が比較的多い原料粉末を用いると共に、混合を大気中で行う以外は、上記実施例と同様な焼結法でスパッタリングターゲットを作製した。また、炭素不純物量が比

較的多い原料粉末を用いると共に、溶解時の脱ガス時間を実施例より短く設定する以外は、上記実施例と同様な溶解法でスパッタリングターゲットを作製した。これら比較例による各スパッタリングターゲットについても、加工性とガス成分濃度、交換結合膜の交換バイアス力とブロッキング温度を測定した。これらの結果を併せて表5に示す。

表5

	ターゲット組成 (at. %)	製法	ガス成分濃度 (wt%)		交換バイアス力 ($\times 80\text{A/m}$)	ブロッキング温度 ($^{\circ}\text{C}$)
			酸素	炭素		
実施例5	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	焼結法	0.600	0.200	250	290
	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	溶解法	0.028	0.005	250	280
	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	焼結法	0.580	0.160	180	390
	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	溶解法	0.025	0.005	180	400
比較例2	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	焼結法	3.120	1.010	180	210
	$\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}$	溶解法	1.580	0.980	180	200
	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	焼結法	2.140	1.220	130	350
	$\text{Pt}_{18}\text{Mn}_{82}$	溶解法	1.760	0.790	130	360

表5から明らかなように、酸素含有量および炭素含有量を減少させた本発明のスパッタリングターゲットによれば、それを用いて形成した反強磁性体膜を有する交換結合膜の特性を向上させることができる。

実施例6

この実施例では、実施例1と同様のスパッタリングターゲットを用いて成膜した反強磁性体膜と強磁性体膜との交換結合膜を使用して、図4および図6に示したスピンバルブ膜を有するGMR素子およびそれを用いた磁気ヘッドを作製した。

スピバルブ GMR 膜 10 において、強磁性層 11、13 としてはそれぞれ厚さが 3nm、2nm の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 膜を、非磁性層 12 としては厚さ 3nm の Cu 膜をそれぞれ用いた。ここで成膜した $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 膜は、いずれも面心立方晶系の結晶構造を有していた。反強磁性体膜 3 には、上記実施例 1 および実施例 3 で作製した各反強磁性体膜（膜厚 8nm）を使用した。

また、磁性下地層 14 には厚さ 10nm の $\text{Co}_{88}\text{Zr}_5\text{Nb}_7$ 膜と厚さ 2nm の $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 膜の積層膜、電極 7 には厚さ $0.1\mu\text{m}$ の Cu 膜、保護膜 15 には厚さ 20nm の Ta 膜を使用した。さらに、硬質磁性膜 25 には厚さ 40nm の $\text{Co}_{83}\text{Pt}_{17}$ 膜を用いた。

強磁性層 11、13、非磁性層 12 および反強磁性体膜 3 の成膜は磁界中で行い、さらに磁界中で熱処理を施して、強磁性層 13 と反強磁性体膜 3 との交換結合に一方向異方性を付与した。また、磁性下地層 14 についても、磁界中で成膜した後に熱処理を施して、一軸磁気異方性を付与すると共に、硬質磁性膜 25 を着磁することでその一軸磁気異方性を一段と強めた。最後に、通常の半導体プロセスに準じて素子加工を行って、GMR 素子およびそれを用いた磁気ヘッドを作製した。

この実施例で形成した GMR 素子に外部から磁界を印加して、その磁界応答性を調べたところ、反強磁性体膜に $\gamma\text{-FeMn}$ 合金を用いた GMR 素子と同等以上の安定した出力が得られた。また、磁壁移動に伴うバルクハウゼンノイズの発生も見受けられなかった。しかも、反強磁性体膜に $\gamma\text{-FeMn}$ 合金を用いた GMR 素子に比べて、反強磁性体膜の耐食性が良好であること、さらに交換結合膜のブロッキング温度が高く、かつ交換結合力が大きいことに起因して、安定した出力が得られる高感度の GMR 素子を歩留りよく得ることができた。

さらに、そのような GMR 素子を有する磁気ヘッドにおいて、特に耐

食性が高い I r M n 系反強磁性体膜を用いたヘッドによれば、腐食により F e M n では加工不可能であった、 $0.1\mu\text{m}$ デプスが可能となり、大きな再生出力を得ることができた。

実施例 7

I r M n 合金および N i、C u、T a、H f、P b、T i、N b、C r を添加した I r M n 合金を用いて、実施例 1 と同様な工程によりスパッタリングターゲットをそれぞれ作製した。

これら各スパッタリングターゲットを用いて、実施例 1 と同様の方法で交換結合膜試料をそれぞれ作製し、これらの試料に対して耐食性試験を行った。耐食性試験は、上記各試料を水中に一昼夜浸漬した後の腐食ピット発生率を調べた。その結果を図 8 に示す。

また、本発明との比較例として、I r M n 合金に代えて、 $(\text{F e}_{0.5}\text{M n}_{0.5})_{89.5}\text{I r}_{10.5}$ 合金および $\text{F e}_{50}\text{M n}_{50}$ 合金からなる反強磁性体膜を用いた試料についても、同様な耐食性試験を行った。その結果を併せて図 8 に示す。

図 8 の耐食性試験の結果から明らかなように、I r M n 合金に添加元素を含有させることによって、腐食ピットの発生率が低下していることが分かる。

また、図 9 および図 10 に各試料の交換バイアス磁界とブロッキング温度の測定結果を示す。図 9 および図 10 から明らかなように、交換バイアス磁界とブロッキング温度が向上している。

産業上の利用可能性

本発明のスパッタリングターゲットによれば、耐食性や熱特性に優れる M n 合金からなる反強磁性体膜の膜組成や膜質の安定化を図ることができる。よって、十分な交換結合力が安定して得られる反強磁性体膜

を再現性よく提供することが可能となる。このような本発明の反強磁性体膜は、磁気抵抗効果素子などに有効に使用されるものである。また、本発明の反強磁性体膜を用いた磁気抵抗効果素子によれば、安定した特性や出力を再現性よく得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、

ターゲット組織の少なくとも一部として、前記R元素とMnとの合金相および化合物相から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

2. 実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、

ターゲット組織の少なくとも一部として、前記R元素とMnの合金相および化合物相から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ酸素含有量が1重量%以下(0を含む)であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

3. 請求項1または請求項2記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記合金相および化合物相を構成するMnを除く残余のMnの最大粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であり、かつ平均粒径が $10\sim 40\mu\text{m}$ であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

4. 実質的に、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、V、Nb、Ta、Cu、Ag、Au、Ru、Os、Cr、Mo、WおよびReから選ばれる少なくとも1種のR元素と、Mnとからなるスパッタリングターゲットであって、

酸素含有量が 1重量% 以下(0を含む)であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

5. 請求項 2 または請求項 4 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

炭素含有量が 0.3重量% 以下(0を含む)であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

6. 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

相対密度が 90%以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

7. 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

Mn を 30原子% 以上含有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

8. 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

さらに、Be、Ti、Zr、Hf、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn および N から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有することを特徴とするスパッタリングターゲット。

9. 請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項記載のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ成膜してなることを特徴とする反強磁性体膜。

10. 請求項 9 記載の反強磁性体膜を具備することを特徴とする磁気抵抗効果素子。

11. 請求項 9 記載の反強磁性体膜と、前記反強磁性体膜と交換結合された強磁性体膜とを具備することを特徴とする磁気抵抗効果素子。

12. 請求項 9 記載の反強磁性体膜と、前記反強磁性体膜と交換結合された第 1 の強磁性層と、前記第 1 の強磁性層と非磁性層を介して積層された第 2 の強磁性層とを具備することを特徴とする磁気抵抗効果素子。
13. 請求項 10 ないし請求項 12 のいずれか 1 項記載の磁気抵抗効果素子を具備することを特徴とする磁気ヘッド。

図 1

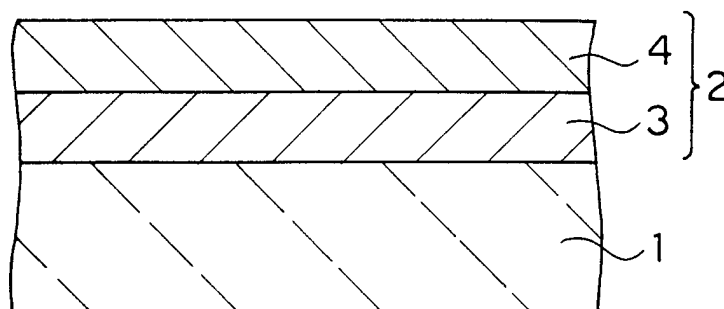


図 2

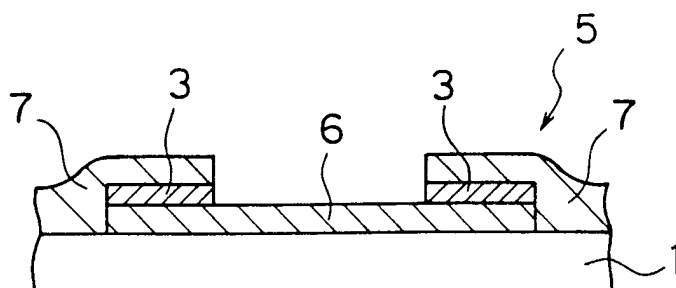


図 3

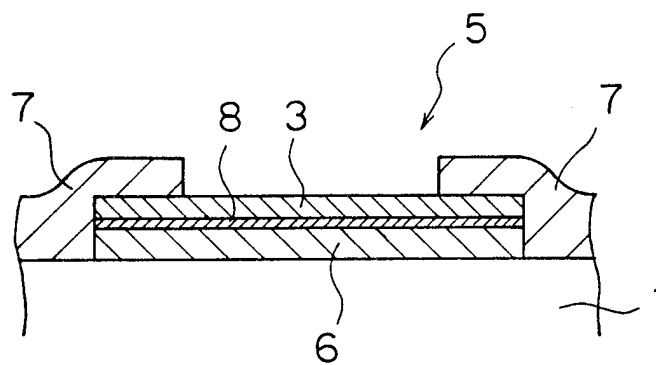


図 4

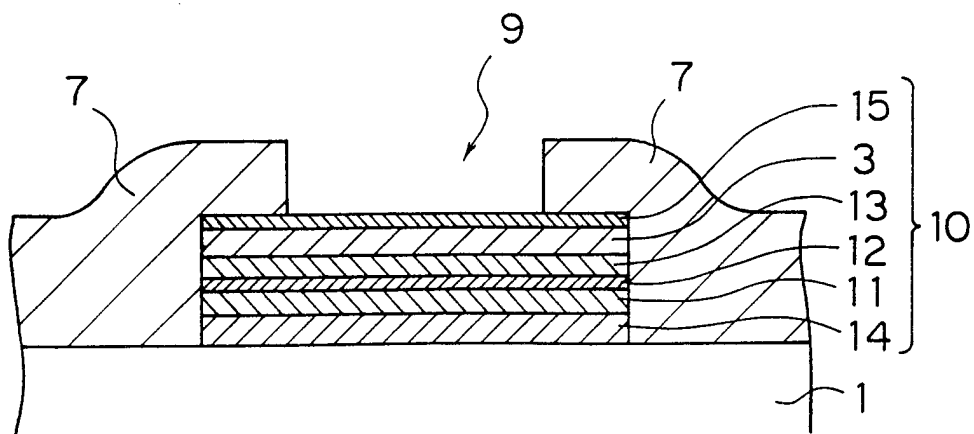


図 5

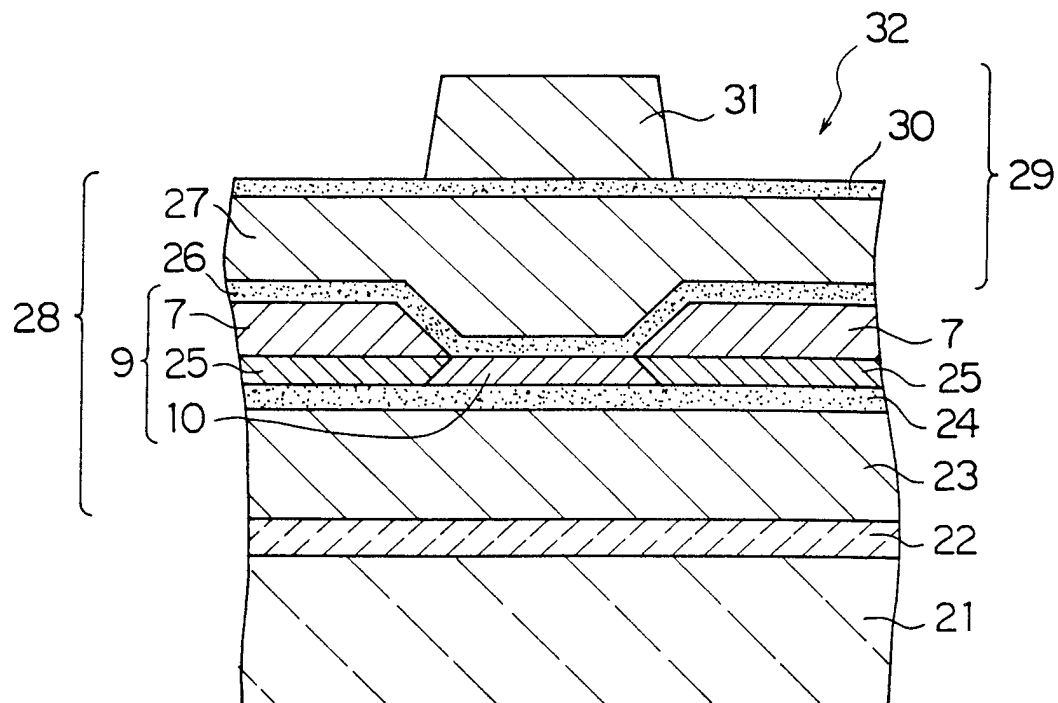


図 6

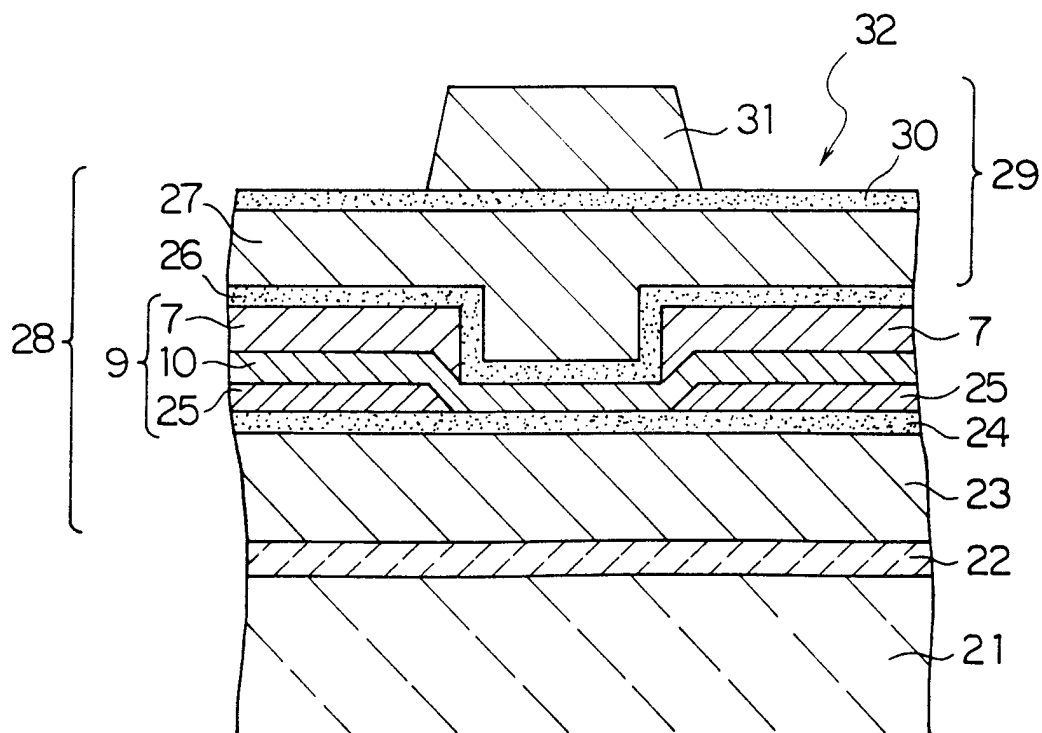


図 7

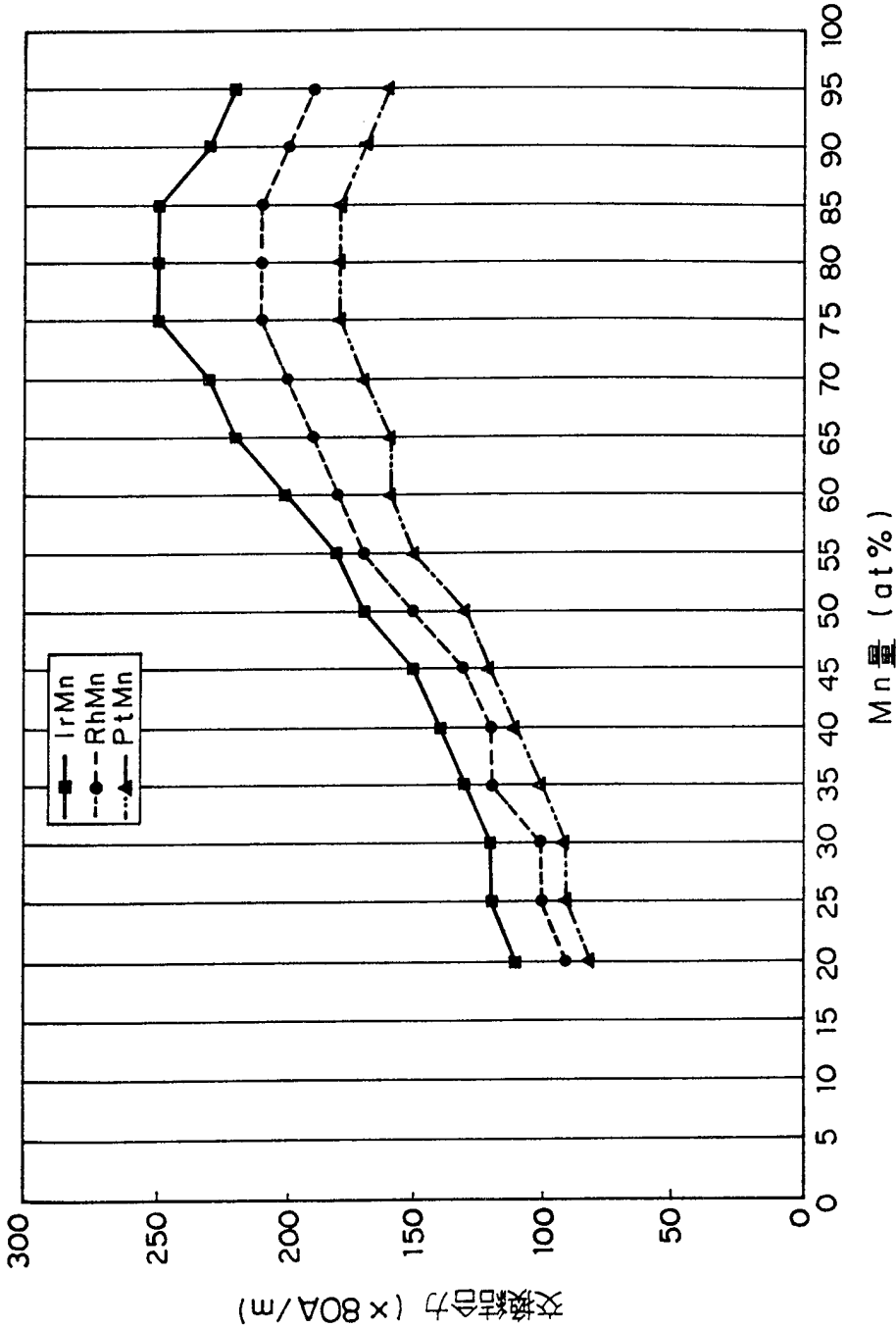


図 8

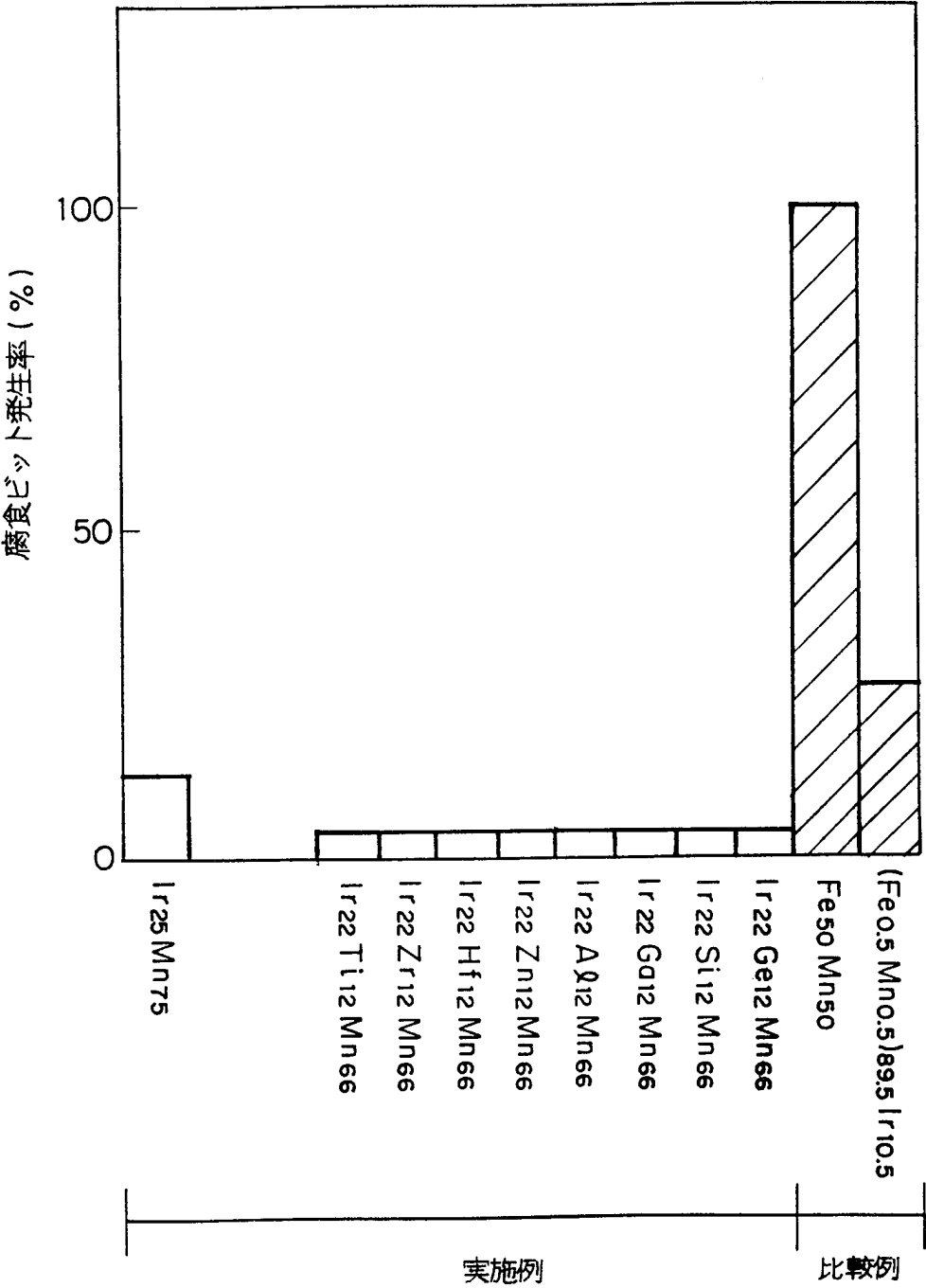


図 9

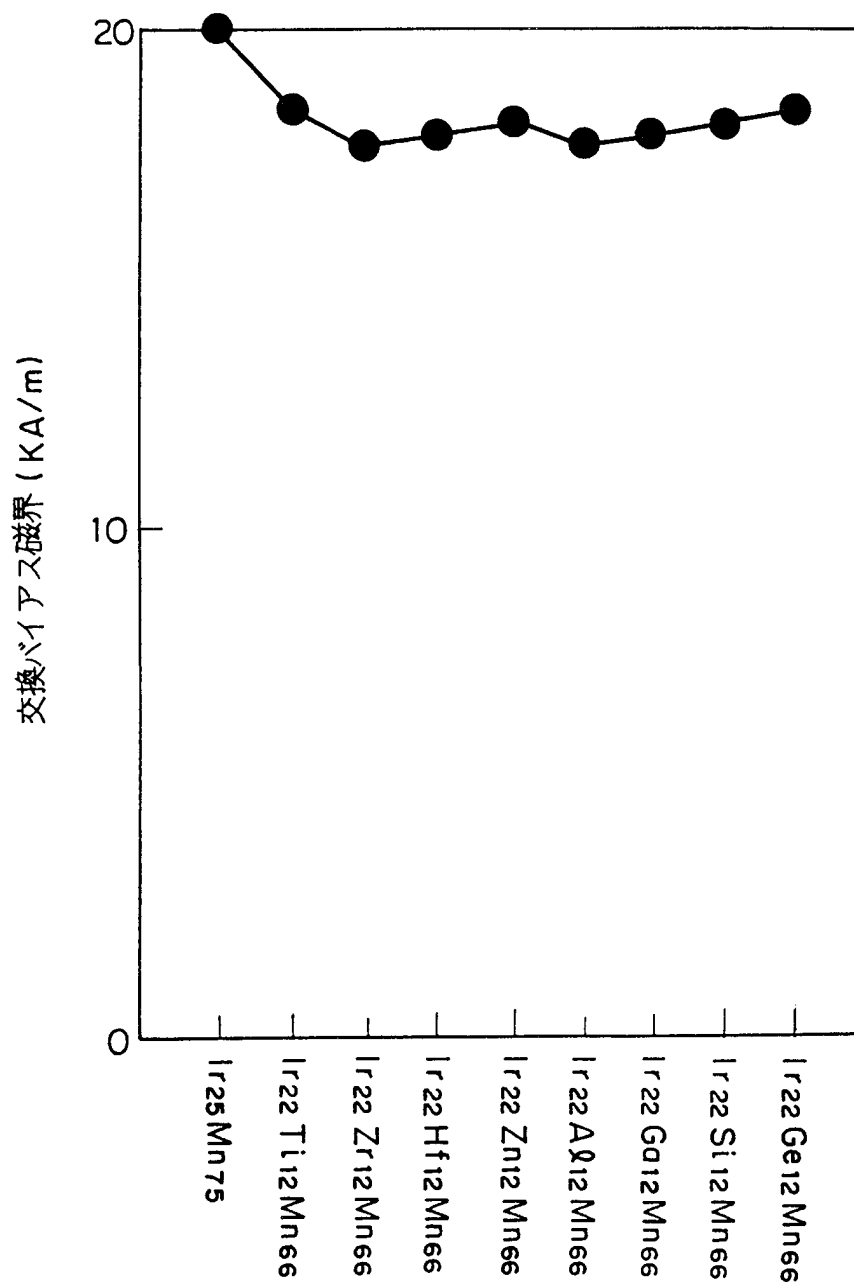
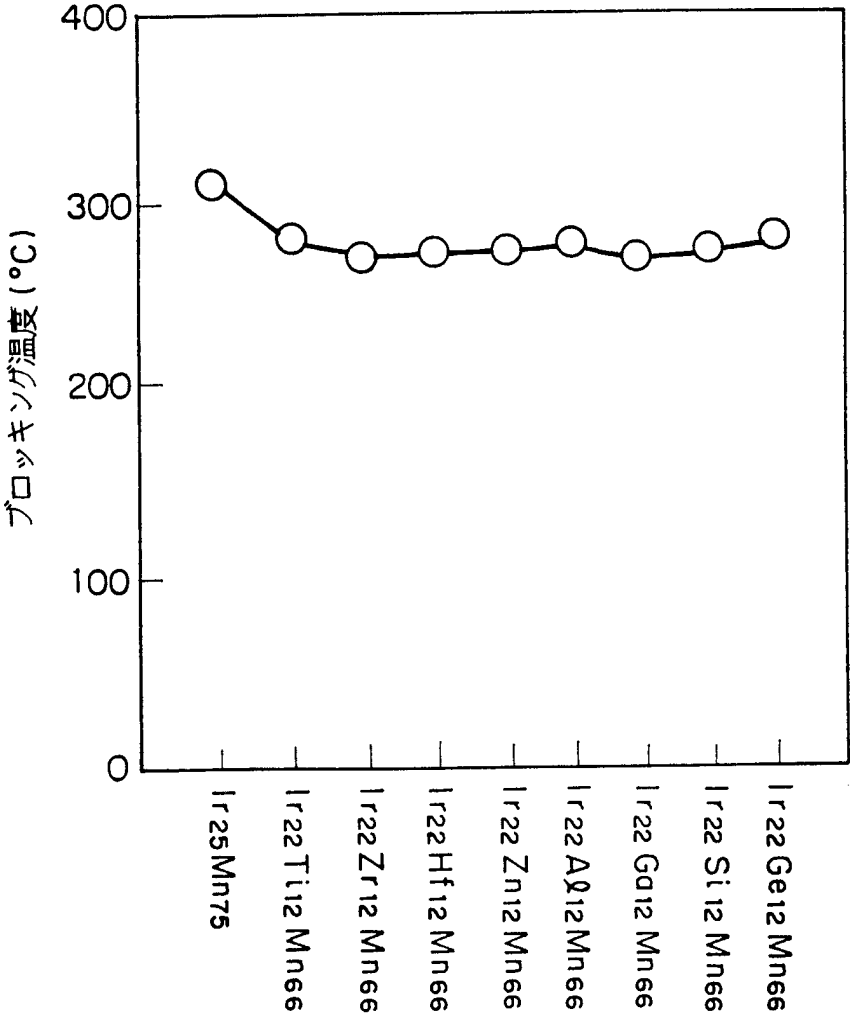


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C23C14/34, C23C14/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C23C14/34, C23C14/14, G11B5/39, H01L43/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-271359, A (The Japan Steel Works, Ltd.), December 3, 1991 (03. 12. 91) (Family: none)	1-13
A	JP, 63-21298, A (Murata Mfg Co., Ltd.), January 28, 1988 (28. 01. 88) (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 February 17, 1998 (17. 02. 98)

 Date of mailing of the international search report
 March 3, 1998 (03. 03. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. C16 C23C14/34, C23C14/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. C16 C23C14/34, C23C14/14, G11B5/39, H01L43/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, A, 3-271359 (株式会社日本製鋼所), 3. 12月, 1991 (3. 12. 1991) (ファミリーなし)	1~13
A	J P, A, 63-21298 (株式会社村田製作所), 28. 1月, 1988 (28. 1. 1988) (ファミリーなし)	1~13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 2. 98	国際調査報告の発送日 03.03.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 板谷 一弘	4 K 8821
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		