Al を wedge 状に形成した強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果

Magnetoresistive Effect in Ferromagnetic Tunneling Junctions Fabricated from Wedge-Shaped Aluminum

安藤康夫・横田匡史・宮崎照宣

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻,仙台市青葉区荒巻字青葉08 (980-8579)

Y. Ando, M. Yokota, and T. Miyazaki

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering., Tohoku University, Aoba-yama 08, Sendai 980-8579 (1998年10月14日受理, 1998年12月4日採録)

Ferromagnetic tunneling 80NiFe/Co/Al oxide/Co junctions with various Al oxide thicknesses were fabricated. To prepare Al oxide, a wedge-shaped piece of pure Al was sputtered without exposure to air. The surface roughness of the unexposed samples was quite small, while that of a sample with an air-leak tended to grow larger with increasing oxidization time and also d_{Al} . The tunneling magnetoresistive effect (TMR) was observed at an Al thickness of about 9 Å for exposed junctions. Below this thickness, the barrier height estimated from the *I-V* curve decreased. On the other hand, the barrier height and thickness were roughly constant for junctions with d_{Al} ?9 Å. This indicated that the metallic Al could exist, causing a reduction in the TMR.

Key Words: TMR, tunneling junction, $Ni_{80}Fe_{20}$, Co, wedge, surface roughness, exposure

1. はじめに

強磁性トンネル接合(強磁性体/絶縁体/強磁性体)^{1),2)}は、 室温で大きな磁気抵抗(TMR)比を示すことから工学的応 用が期待され、近年、研究が盛んに行われている.このこと から、デバイス化を意識して面積を微小化した接合につい て研究が始められている^{3),4)}.しかし,現在の比抵抗値のま ま数μm²まで接合面積を小さくすると、その抵抗値は非常 に大きな値となり,再生磁気ヘッドおよび磁気メモリー等 のデバイスを念頭におくと、素子抵抗を2~3桁下げること が不可欠となる5.これを達成するためには、絶縁層膜厚を 非常に薄い領域で制御する必要があり、この時のTMR比お よびトンネル抵抗値を実験的に明確にすることが重要であ る.TMR 比およびトンネル抵抗値の絶縁層厚依存性に関し てはこれまでにいくつか報告されている ハバが, より系統的 な実験を行うためには接合は同一基板上に作製される必要 がある.このような観点から我々は同一基板上に絶縁層厚 を変化させた接合を作製して磁気抵抗効果を調べた^{8),9)}.し かし下部電極を成膜した後メタルマスクを交換する際に大 気暴露を行った接合は系統的な絶縁層厚依存性を示さな かった.

本研究では、下部電極とAIまでを大気暴露無しに成膜した 80NiFe/Al-oxide/Coおよび80NiFe/Co/Al-oxide/Coトンネル 接合を作製し、磁気抵抗効果を測定した.AIは同一基板上 に膜厚を連続的に変化,すなわち wedge 状に形成した.こ れらの接合について磁気抵抗効果,表面粗さを調べた.

2. 実験方法

RFスパッタ法を用い,80NiFe(200 Å)/A1($d_{Al}=2-25$ Å) - oxide/Co (1000 Å)および80NiFe(200 Å)/Co(17 Å)/A1($d_{Al}=2-25$ Å) - oxide/Co (1000 Å) 接合を作製した.スパッタ条件は 80NiFeがアルゴン圧:4.5 mTorr,速度:1Å/s,Coが1.5 mTorr, 2.3 Å/s,Alが1.5 mTorr,16 Å/s である.作製した試料の断 面形状および配置図をFig.1 に示す.2 枚の1 inch 角の表面 酸化Si 基板上に、メタルマスクを用いて面積が100 × 100 μ m²の接合を横に30 個並べて同時に作製した.下部電極と Al の側面を覆うためにAl₂O₃を1000 Å ダイレクトスパッタ している.Al の成膜時に、シャッターを低速度で制御する ことによりその全面にわたりAl膜をwedge状に形成した.こ のAl-wedge 膜の膜厚を正確に算出するため、同一チャンバ 内でAl-wedge のみを100 回累積させた試料を作製し、触針



Fig. 1 Schematic illustrations of the ferromagnetic tunneling junctions fabricated from wedge-shaped aluminum.

式段差計を用いて膜厚測定した. A1の酸化は 60 Cの恒温槽 中で48~1000時間行った. 抵抗測定は直流四端子法を用い, 印加電圧 1 mV,最大印加磁界 130 Oe で行った. また AFM (原子間力顕微鏡) で膜の平坦性を調べた. 500 x 500 nm² の 範囲を走査し,極端な突起のない 300 x 300 nm² の領域で Ra (平均粗さ) 値を算出した. さらに A1 膜の酸化状態を, FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) で調べた. 試料内での赤 外光の拡散反射を抑えるために,ATR (全反射測定)法を用 いた. プリズムは先端径約 10 μ m ϕ の Ge を用い,波数範囲 は 800~4000 cm⁻¹ で,スペクトルは 100 回積算した.

3. 実験結果

3-1. 磁気抵抗効果

Fig. 2 に大気暴露を行わずに AI までを形成して作製した 80NiFe/AI-oxide/Coおよび80NiFe/Co/AI-oxide/Co接合におけ る(a)トンネル抵抗および(b)TMR比の AI 膜厚 d_{AI} 依存性を示 す.酸化時間を1000時間と48時間行った接合について示し てある.トンネル抵抗は1000時間酸化させた場合は80NiFe/ Co/AI-oxide/Co接合では d_{AI} に対して exponential 的に増加す るのに対して,80NiFe/AI-oxide/Co接合では d_{AI} =15Å付近を 最大にむしろ減少する傾向を示す.しかし48時間酸化の場 合は d_{AI} 依存性を殆ど示さない.TMR比は1000時間酸化を 行ったいずれの接合も d_{AI} =9Å近傍で最大を示すが,48時間 酸化の接合はピーク位置が薄い d_{AI} へシフトする.これらの



Fig. 2 (a) Tunnel resistance and (b) TMR ratio of 80NiFe/ Al oxide/Co ((, , A)) and 80NiFe/Co/Al oxide/Co ($(, \Delta)$) junctions as a function of the Al thickness. The Al was oxidized for 1000 ($(, \Delta)$) and 48 ((A, Δ)) hours. 結果は、AIを形成する際にマスク交換のための大気暴露を 行った接合における結果^{8),9)}と比較して大きく異なっている. 大気暴露を行った場合は、トンネル抵抗は d_{AI} 依存性を殆ど 示さずばらついた.またTMR比は48時間酸化では d_{AI} =11Å 近傍でピークを示し、酸化時間の増加とともにピーク位置 は薄い膜厚へとシフトする傾向を示した.

これらの接合についてバリアの形成状態を確認するため に,室温でI-V特性を測定した.これらの結果からトンネル 的な非線形の I-V 曲線が得られたものに対して Simmons の 関係式10でフィッティングを行う事によりバリアの幅と高さ を求めた. Fig. 2は大気暴露を行わずにAIまでを形成して作 製した80NiFe/Al-oxide/Coおよび80NiFe/Co/Al-oxide/Co接合 における(a)バリアの幅と(b)高さのd₄依存性を示す.1000時 間酸化させた接合はd_aが9Å以下でバリア高さが減少する のに対して幅はほぼ一定値を示す.48時間酸化させた接合 はほぼ同様の傾向を示すが、ややd_{AI}が薄い領域までバリア の高さが低下せずに維持する傾向を示している. なお、 80NiFe/Al-oxide/Coの1000時間酸化させた接合以外の接合に おいてはd₄₁が10Å以上ではI-V曲線が非線形を示さなかっ た. 80NiFe/Co/Al-oxide/Coの1000時間酸化させた接合は抵 抗はd」に対してexponential的に増加していたにもかかわら ず、理想的なトンネル障壁は形成されていないものと考え られる.

3-2. AFM



Fig. 3 (a) Barrier thickness and (b) height of 80NiFe/Al oxide/Co ((), \triangle) and 80NiFe/Co/Al oxide/Co (), \triangle) junctions as a function of the Al thickness. The Al was oxidized for 1000 ((), \bigcirc) and 48 (\triangle , \triangle) hours.

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 4-2, 1999

TMRの出現には,接合面の表面粗さが大きな影響を与えることが考えられる.そこでAlを形成する際に大気暴露を行った場合と行わない場合でAFMを用いてAl-oxide表面を観察した.Fig.4に一例として80NiFe/Co/Al膜表面を(a)大気暴露を行った試料について60 \mathbb{C} ,330時間酸化を行った場合,および(b)大気暴露を行わないで作製した試料を500時間酸化を行った場合のAFM像を示す. d_{Al} はそれぞれ26.5および28Åである.大気暴露を行った試料は大気暴露を行わない場合と比較して表面性の悪化が著しいことが見て明らかである.

80NiFe/Co/Alおよび80NiFe/Al膜についてそれぞれ平均表 面粗さRaを算出し、Al膜厚に対して整理した結果をFig.5 に示す.大気暴露を行った試料の場合、酸化の初期段階では いずれの d_{Al} においても平均表面粗さは0.25 nmでほぼ一定 値をとるが、酸化時間が長くなるに従い表面粗さが増大す る.特に80NiFe/Co/Al膜の d_{Al} が15Å以上においてこの傾向 が顕著であり、330時間の酸化でRaが0.6 nm 近くまで達す る.一方、大気暴露を行わない場合は80NiFe/Co/Alおよび 80NiFe/Alのいずれの膜においても、酸化を500時間行った 後も d_{Al} に依存せずRaが0.15 nmで一定である.この値は大 気暴露を行った膜の初期状態よりもさらに平滑である.す なわち大気暴露後にAlを成膜した場合は酸化する以前から 表面性の悪化が存在している.

4. 考察

前節のAFMの結果から、いかに平滑なAI膜を作製して も、下部電極とAIを成膜する間に大気暴露が入った場合,酸 化時間,AI膜厚に依存して表面性が悪化する.この表面性 の悪化の原因について検証するために、FT-IRを用いてAI の酸化状態を調べた.Al-oxide は約960 cm⁻¹の波数にAl-O 間の縦光学モードが存在する¹¹ため、反射法で測定を行え



Fig. 4 AFM images on the surface of 80NiFe/Co/Al oxide films. The Al was sputtered (a) with an air-leak and (b) without exposure.

ば、AI 膜表面の極薄い酸化層内部のAI-O 結合数に比例した 吸光度を得ることができる. すなわち吸光度は概ねAl-oxide 膜厚に比例すると考えられる⁸. Fig. 6は各種構成のAI 膜表 面における吸光度の酸化時間依存性を示す. 基板上に直接 成膜した Al 表面(○)の酸化速度と比較して、金属電極上 に成膜した Al 表面(●, ▲)の酸化速度は速いことがわか る. すなわち AI 膜の下に金属電極が存在する場合,酸化は 表面からの進行に加え下部電極とA1の界面からも進行して いることがうかがえる.これはAI成膜時に下部電極表面を 大気暴露したために酸素および水分等が界面に侵入し、こ れらが酸化処理の過程で徐々にAl-O結合が生成されたもの と考えられる.分散した吸着サイトを中心にこの結合生成 が進行すれば、酸化時間に依存した Raの上昇をまねくこと が予想される. すなわち大気暴露を行った接合における表 面性の悪化は酸化層厚の分散に起因しているため、抵抗値 のばらつき,TMR比の減少の一因となっている可能性があ る.

一方,大気暴露の入らない接合についてTMR比が比較的 狭い範囲でのみ大きな値を示す原因については以下のよう に考えられる. d_A >9Åの領域ではAI層の表層のみが酸化さ れその下部に金属AIが残存し,分極率の低下によりTMR比 の減少を招いている可能性がある.これは*I-V*曲線から求め たバリアの高さ,幅が一定値を持っていることにより裏付 けられる.そこでTMR比がピークを示す d_{AI} においてちょう どAIのみが全て酸化され,この膜厚を越えるAI(AI_{res})は 金属としてAI-oxide層の下部に残存していると仮定し,その 膜厚に対してTMR比を整理した結果をFig.7(a)に示す.膜 構成,酸化時間の異なる接合に対する結果は一つの曲線上 にほぼ乗ることがわかる.すなわちAIは表面から酸化時間 に依存したある一定膜厚のみが酸化し,ちょうどAI全てが 酸化された場合にTMR比が最大になっているものと考えら



Fig. 5 *Ra* values as a function of the Al thickness for 80NiFe/ Co/Al oxide $(\Box, \bigcirc, \bullet)$ and 80NiFe/Al oxide $(\nabla, \triangle, \blacktriangle)$ films.



Fig. 6 Oxidization time dependence of the absorbance for various types of junctions.

れる.一方 d_{Al}<9Åの領域ではバリア幅の薄い接合が形成されているのではなく,下部電極とのミキシングによりバリ ア高さの低い絶縁層が形成され,これによりTMR比が減少 したものと解釈される.これはI-V曲線から求めたバリアの 高さが減少している事が裏付けている.そこで,TMR比が ピークを示す膜厚よりも薄いd_{Al}の接合のみについてバリア 高さと TMR 比を整理した結果を Fig. 7 (b)に示す.4種類の 膜構成,酸化時間の異なる接合に対する結果はほぼ同様の 傾向を示すことがわかる.この結果は以前報告されている TMR 比のバリア高さ依存性¹⁰と定性的に矛盾しないが,理 論結果と定量的に比較するためにはTMR比を低温で測定す る必要がある.以上の結果から,TMR 比の絶縁層厚依存性 を明らかにするためには,wedge 状の Al のみを全て酸化さ せる必要があり,酸化プロセスを更に検討する事が必要で あると考えられる.

5. まとめ

RFスパッタ法を用い,同一基板上にAIの膜厚を連続的に 変化させた,すなわち wedge 状に形成したトンネル接合を 作製した.下部電極とAIを成膜する際に大気を暴露するこ となく作製することにより酸化による表面性の悪化を大幅 に改善できることを示した.しかしTMR比はAI膜厚の非常 に狭い範囲でのみ極大を示した.このピークを示す膜厚以 上ではAl-oxideの下部に金属 AIが残存することにより,ま た,この膜厚以下では下部電極の酸化によるバリア高さの 減少により TMR 比を減少させていることがわかった.

謝 辞 本研究は旭硝子財団, 三菱財団, 矢崎財団の研究 助成, 新エネルギー産業技術開発機構(NEDO)国際共同 研究助成, 科学研究費補助金(基盤研究08405001および特 定領域研究「微小領域の磁性と伝導」09236101)および情 報ストレージ研究推進機構(SRC)研究助成により行って いる.



Fig. 7 (a) Residual Al and (b) barrier height dependence of the TMR ratio.

文 献

- T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mat., 139, L231 (1995).
- J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, 74, 3278 (1995).
- T. Miyazaki, S. Kumagai and T. Yaoi: J. Appl. Phys., 81, 3753 (1997).
- W. J. Gallagher, S. S. P. Perkin, Yu Lu, X. P. Bian, A. Marley, K. P. Roche, R. A. Altman, S. A. Rishton, C. Jahnes, T. M. Shaw and Gang Xiao: *J. Appl. Phys.*, 81, 3741 (1997).
- 5) J. M. Daughton: J. Appl. Phys., 81, 3758 (1997).
- M. Sato and K. Kobayashi: *IEEE Trans. Magn.*, 18, 3553 (1997).
- J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson and J. Nowak: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3050 (1997).
- (4) 横田匡史,安藤康夫,手束展規,宮崎照宣:日本応用磁気学会 誌, 22,569 (1998).
- 9) Y. Ando, M. Yokota and T. Miyazaki: J. Magn. Soc. Jpn., (to be published).
- 10) J. G. Simmons: J. Appl. Phys., 34, 1793 (1963).
- 11) R. W. Hannah, Appl. Spectrosc., 17, 23 (1963).
- 12) 手束展規,安藤康夫,宮崎照宣,H.G. Tompkins, S. Tehrani and H. Goronkin: 日本応用磁気学会誌, **21**, 493 (1997).

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 4-2, 1999