

スピンバルブライクトンネル接合における下地電極層の磁気抵抗への影響

Effects of Under-Electrode Layers on Magnetoresistance in Spin-Valve-Like Tunnel Junctions

中塩栄治・菅原淳一・熊谷静似・本多順一・池田義人・宮崎照宣*

ソニー (株), 多賀城市桜木3-4-1(〒985-0842)

*東北大学工学研究科, 仙台市青葉区青葉字青葉08(〒980-8579)

E. Nakashio, J. Sugawara, S. Kumagai, J. Honda, Y. Ikeda, T. Miyazaki*

Sony Corporation, 3-4-1 Sakuragi, Tagajyo 985-0842

*Graduate School of Engineering, Tohoku University, 08 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

(1998年10月14日受理, 1998年1月21日採録)

The relation between the under-electrode layers of spin-valve-like tunneling junctions and the tunneling magnetoresistive effect was investigated. Al, Cu, and Pt, which all have low resistivity, were selected for the electrode layer. The roughness of the oxidized Al surface with an Al electrode layer of more than 10 nm thickness increased drastically. In all junctions with Al layers thicker than 30 nm, the tunneling magnetoresistive effect was not observed. On the other hand, junctions with a Cu electrode exhibited an MR ratio of over 10%, even for Cu thicknesses of up to 80 nm. The MR ratio decreased with increasing roughness of the oxidized Al surface, irrespective of the electrode materials.

Key words: spin-valve-like tunnel junction, oxygen plasma, under-electrode layer, surface roughness

1. はじめに

強磁性トンネル接合に関する研究は, 室温で18%の磁気抵抗変化率(以下MR比)が報告されて以来¹⁾, 実験, 理論の両面から活発に行われている。最近では高密度ハードディスクドライブに搭載されつつあるスピンバルブヘッドの構造をトンネル接合に採用し20%以上のMR比が得られた結果が, 多数報告されており²⁻⁴⁾, 磁気トンネル素子はポストスピンバルブヘッドの有力な候補として注目されつつある。また情報の不揮発性と読み出し速度の高速性を生かし, トンネル接合を磁気メモリへ応用する研究も盛んに行われている⁵⁾。

強磁性トンネル接合は膜面に対し垂直方向に電流を流すCPP(current-perpendicular-to-plane)型のMR素子であり, 磁気ヘッドへの応用を考えた場合, 電極がMR素子の上部と下部に配置される構造となる。下部磁性層を電極とした場合はMR素子全体の厚みが増加することで再生感度の劣化が生じるため, 電極は非磁性金属が適していると考えられる。非磁性金属が電極層として機能することを考慮すると, ある程度の膜厚が要求され, 非磁性金属の膜厚の増加に伴い, 膜の結晶粒が粗大化して平坦性が劣化することが予想される。また酸化Al絶縁層が1~2nmと極めて薄いため, 電極層の平坦性の劣化が下部磁性層にまで波及し, 上部と下部の磁性層間で短絡が生じる可能性が考えられる。この結果, 絶縁層をトンネルする電流がリークしMR比が大幅に減少することが懸念される。本実験ではAl, Cu, Ptの三種類の非

磁性金属を電極層に用い, MR比と電極層の表面粗さ, 及び磁性層の磁化状態との関係を調べた。

2. 実験方法

作製したトンネル接合の膜構成はセンサー, メモリーなどへの応用を考えて比較的弱い磁界でも磁化の平行, 及び反平行配列を実現しやすく, 容易に抵抗変化が生じるスピンバルブライク構造を採用した。素子の膜構成は以下の通りである。

Al, Cu, Pt(0~80)/NiFe(18.8)/Co(3.9)/Al oxide(1.3)/Co(2.6)/NiFe(18.8)/FeMn(45.5)/Al, Cu, Pt(20) (単位: nm)

基板は表面を300nm熱酸化したSiウェハを用い, 到達真空度 4×10^{-5} Pa以下に排気された成膜室でArガス圧0.3 Pa, 投入電力4~6.5 W/cm²で磁性膜, 非磁性膜をそれぞれdc, rfマグネトロン法で基板回転成膜を行った。絶縁層の形成にはプラズマ酸化法を採用した。Alを成膜後, Ar:O₂が2:1の割合で0.3 Paになるように酸素ガスを導入し, 逆スパッタの要領で基板側にrf電力を印加し酸素プラズマを生成した。逆スパッタ時にAlがエッチングされる懸念があるため, 放電限界に近い0.003 W/cm²のrf電力を投入した。この状態で2000 secの間, 酸素プラズマ中に基板を曝すことでAlの酸化を行った。素子のパターニングは磁性体のメタルマスクを用い, マスクの交換は基板を大気中に曝露して行った。

素子の抵抗-磁界曲線の測定は, 下部電極の容易軸方向に磁界を印加させて直流四端子法で行った。MR比は磁界300 Oe印加時の抵抗値を R_s として $(R_{\max} - R_s) / R_s \times 100\%$ と定義した。作製した試料の磁気特性は振動試料型磁力計(以下VSM)を用いて測定した。下部電極の表面形状の観察は原子間力顕微鏡(以下AFM)を用い, 走査範囲は極端な凹凸のない $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域を選んで観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 磁気抵抗変化率と表面粗さ

本実験では比抵抗が小さいAl, Cu, Ptを電極材料として選び, それらの膜厚を0~80 nmまで変化させた。その時の抵抗値の変化をFig. 1に示す。電極層を付けない場合は素子の抵抗値が100 Ω以上となり, 接合面積である $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ で規格化した抵抗値は $1 \times 10^6 \Omega \mu\text{m}^2$ 以上となっている。こ

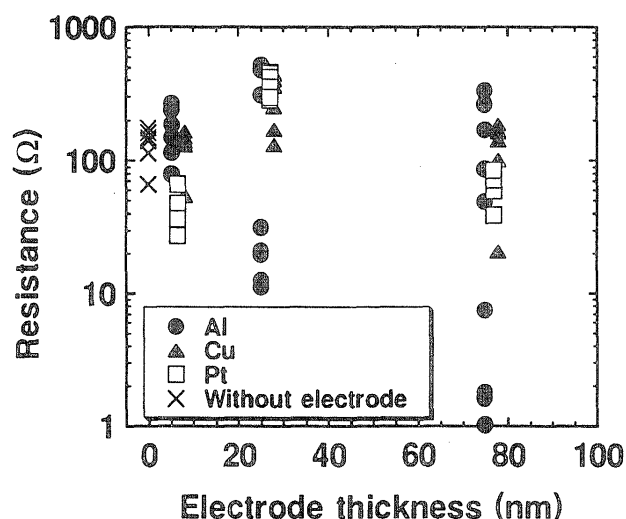


Fig. 1 Junction resistance vs. electrode thickness (Al, Cu, Pt). The junction area is $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, patterned with metal masks.

の値は純酸素導入法で絶縁層を形成したトンネル接合⁶⁾で報告されているものより3桁大きい値を示している。Alを電極層に用いた場合は抵抗値のバラツキがAl電極厚の増加に伴って著しく増大し、抵抗値が数十Ωから数百Ωにばらついている。Cu, Pt電極を使用した際にはデータのばらつきはあるものの、抵抗値は電極の厚さにあまり依存しない。Fig. 2にMR比の電極厚依存性を示す。Al電極の場合は電極層厚の増加と共にMR比は減少し、電極厚が30 nmを超えると磁気抵抗効果が発現しなくなる。一方、Cu電極の場合は電極厚を80 nmまで厚くしてもMR比は最大で10%以上の値が得られている。Pt電極の場合は、磁気抵抗効果が現れているものの、膜厚の増加とともにMR比は徐々に減少する。今回調べた非

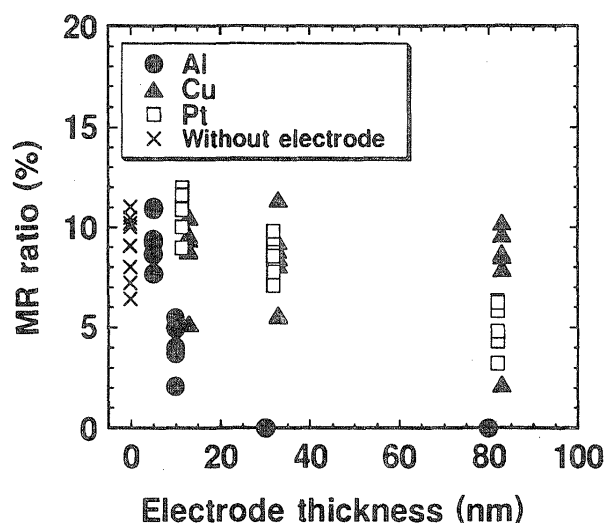


Fig. 2 MR ratio vs. electrode thickness (Al, Cu, Pt). The junction area is $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, patterned with metal masks.

磁性材料の中ではトンネル接合の電極材料としてCuが有望であることが判明した。

MR比の変化が電極層の付与による下部電極の平坦性の劣化によるものと考え、下部電極の材料と厚みを変化させた試料表面をAFMで観察した。Fig. 3に非磁性電極層厚10 nm, 80 nmの場合のAFM像を示す。同時に求めた表面粗さ R_a も併せて示す。ここで求めた R_a は、次式によって計算された値である。

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

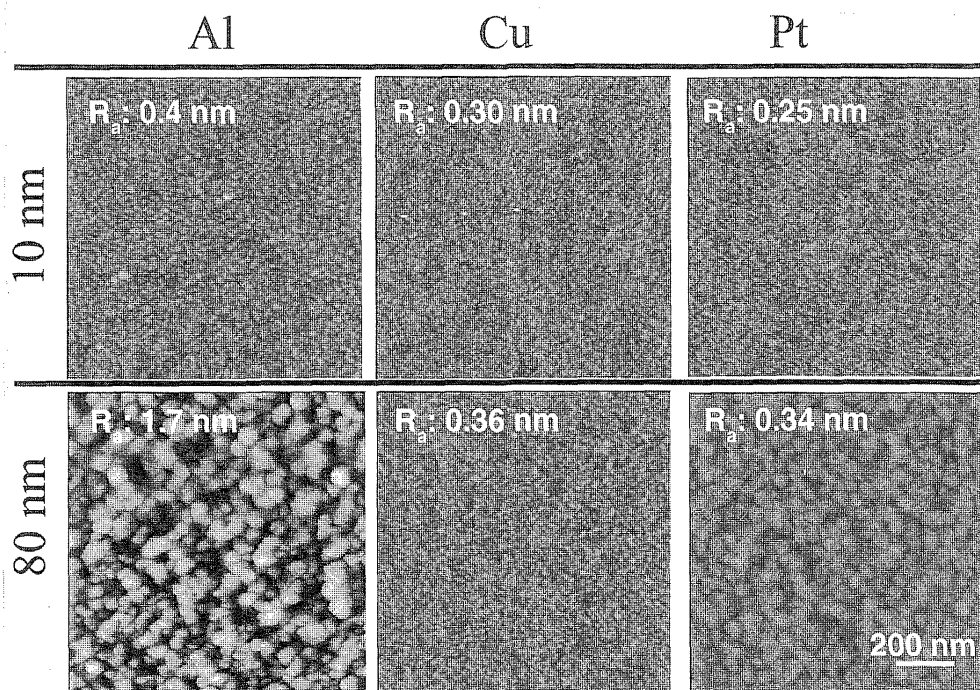


Fig. 3 AFM images of the oxidized Al surfaces. The scanned area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. R_a values from the images are also shown.

ここで L は測定長, $f(x)$ は測定曲線の中心線を基準にした時の粗さ曲線である. R_a は中心線から $f(x)$ までの偏差の絶対値を合計し, 平均した値であり, 局所的に大きい段差が測定値に与える影響が小さいので, 本実験では R_a を用いて表面粗さの評価を行った. なお, この測定を行った接合は, 電極材料とその膜厚を変化させて作製した試料において MR 比が最大値をとるものを選んだ. 観察した電極の粗さと酸化 Al 絶縁層の表面形状は異なっているが, Al 酸化層が非常に薄く, 酸化膜表面が下部電極の表面形状をほぼ反映したものとなっていることを他の AFM の観察結果から確認している. Al 電極層厚が 80 nm の時, R_a が 1.7 nm と他の電極の 5 倍程度まで増大していることが判る. この結果から, Fig. 2 で示した Al 電極を付与した場合の MR 比の減少は, 非磁性電極層の平坦性が損なわれたことにより, 磁性層間の短絡や磁化の反平行配列に変化が生じたためと考えられる. Cu と Pt の場合は電極厚みを増加させてもほとんど R_a の値は変化していないが, 電極厚 80 nm のものを比較すると表面の凹凸の大きさに差がある. この違いは Cu, Pt の単層の AFM 像からは認められなかった. したがって, 凹凸の大きさの違いは Cu と Pt を下地層にした場合の NiFe 膜の成長過程が異なっていることが原因であると考えられる.

AFM で測定した R_a を電極の厚さに対してプロットした結果を Fig. 4 に示した. この図より Cu, Pt 電極の場合は電極層を付与しても表面粗さの増大はほとんど認められず, Al 電極の場合は電極層の厚みが 10 nm を超えると急激に R_a が増大していることが判る.

R_a を横軸にして MR 比を示したものが Fig. 5 である. 電極材料に依存せず表面粗さの増加に伴い, MR 比が減少している. この結果, MR 比 10% 以上を得るためには R_a を 0.3 nm 以下に抑える必要があることが判る. Cu を電極層に用いた場

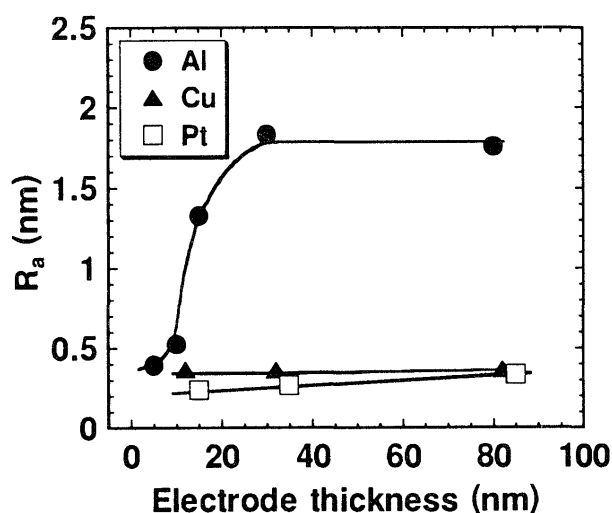


Fig. 4 Surface roughness(R_a) vs. electrode thickness (Al, Cu, Pt). The scanned area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

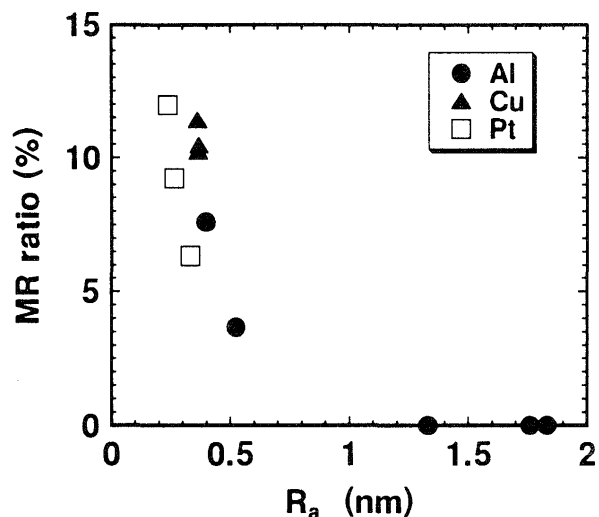


Fig. 5 MR ratio vs. surface roughness(R_a) of the junction in Fig. 4.

合, R_a が 0.3 ~ 0.4 nm の間に入っており 10% 程度の MR 比が得られている. Pt 電極の接合も同様に R_a は 0.3 nm 程度であるが, MR 比は 12% から 6% 程度まで減少している. Pt 電極で MR 比が減少する原因については現在のところ不明である.

3.2 磁気抵抗変化率と磁化状態

Al を電極に用いた場合, 膜厚の増加に伴って下部電極の平坦性が著しく劣化することが, AFM の観察から明らかになった. その結果, 上部電極と下部電極が短絡したことで Fig. 1 に示したような抵抗値が極端に低い接合ができ, それらの接合では, 磁気抵抗効果が発現しなくなったと推測される. 一方で下部電極の平坦性が劣化した接合でも数百 Ω の抵抗値を有する接合が存在しており, 全ての接合において短絡が生じているとは考えられない.

それらの接合について磁気抵抗効果が発現しない原因は磁性層の磁化状態によるものと考え, 磁化曲線を測定した. その結果を Fig. 6(a), (b) に示す. Fig. 6(a) は 10% 以上の MR 比が得られている電極層なしの試料, Fig. 6(b) は磁気抵抗効果の得られていない Al 電極層 80 nm の試料の磁化曲線である. なお, これらは基板上の 189 個の接合の全体の磁化曲線である. Fig. 6(a), (b) から Al 電極層が 80 nm の場合は, Al 電極なしの場合と比較して磁化自由層側の保磁力が増大し, 磁化の反平行配列に対応する部分が無くなっている. その結果, 磁気抵抗効果が消滅したと考えられる. これらの磁化曲線は, 交換結合磁界が約 40 Oe と非常に小さく, 磁化固定層に対応する磁化曲線の部分が磁界が正側と負側とに別れていることを示す. 比較のため, 永久磁石による一方向磁界で成膜を行った場合も交換結合磁界は同等の値を示した. 磁化固定層, 反強磁性層の成膜時, 基板の裏に配置したメタルマスク固定用の磁石の着磁方向が突き合っているため, 反対方向に交換結合した二つの磁化固定層が生じる.

ここで反平行配列の劣化によって MR 比が減少した接合に

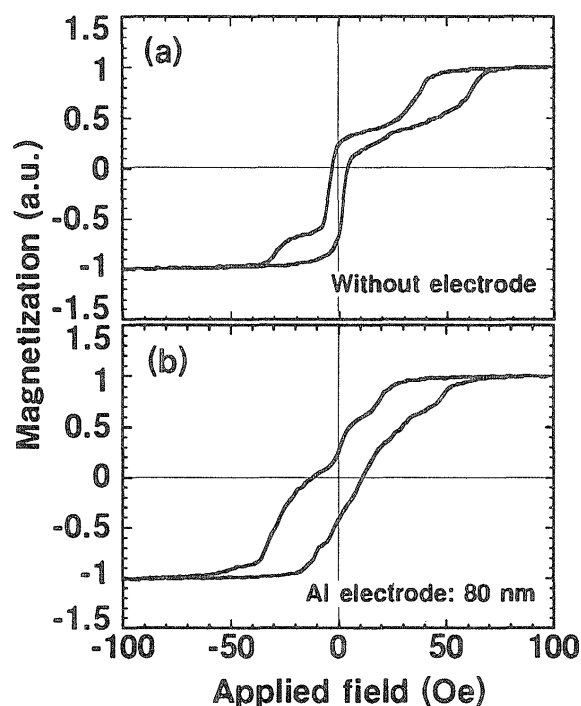


Fig. 6 Magnetization curves for the following samples: (a) Ni-Fe(18.8 nm)/Co(3.9 nm)/Al oxide(1.3 nm)/Co(2.6 nm)/Ni-Fe(18.8 nm)/Fe-Mn(45 nm)/Al(20 nm), (b) Al (80 nm)/Ni-Fe(18.8 nm)/Co(3.9 nm)/Al oxide(1.3 nm)/Co(2.6 nm)/Ni-Fe(18.8 nm)/Fe-Mn(45 nm)/Al(20 nm).

対しては、交換結合磁界を増加させることで磁化の反平行配列が実現可能になり、表面粗さの増大によるMR比への影響が明らかになると考えた。交換結合磁界を増加させる手段としては、磁化固定層側のNiFe層をより薄くすること、もしくは反強磁性膜をより交換結合磁界が大きいものに変えることが考えられる。しかしながら、NiFe層を薄くした場合にはCoの磁気特性が支配的になり、磁化固定層の保磁力が急激に増加した。そこで、磁化固定層を誘導結合rfプラズマ支援マグネトロンスパッタ法で成膜したCo/IrMn⁷⁾に変更しトンネル接合を作製した。その磁気抵抗曲線をFig. 7に示す。交換結合磁界は約90 Oe程度まで増加し、磁気抵抗効果が発現することが判る。しかしMR比は5%弱となり、Al電極なしの場合の約1/2となっている。磁化自由層の磁化応答に対応する部分の抵抗曲線が磁化固定層側にシフトしており、表面粗さの増大により磁化固定層と自由層間での強磁性的な相互作用の存在を示唆した抵抗曲線となっている。GMRスピナバル構造で報告されている表面粗さの増大による磁性層間の相互作用の増加⁸⁾が、トンネル接合においても確認された。

4. まとめ

強磁性トンネル接合の下部電極層としてAl, Cu, Ptを用いた結果、Cu, Pt電極の場合には平坦性の劣化が少なく、Cu電

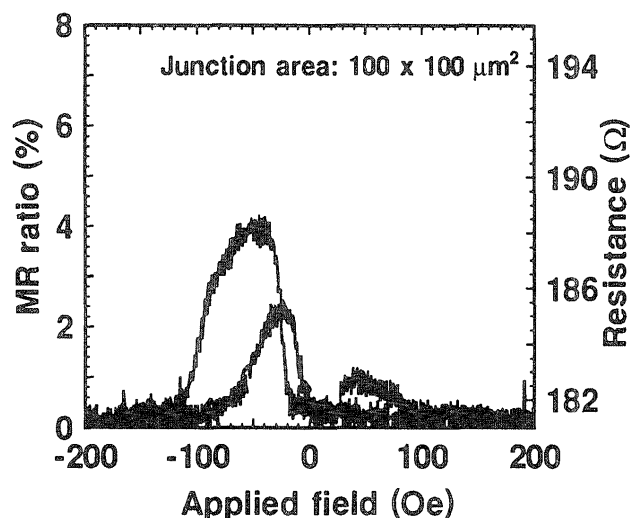


Fig. 7 MR curve for Al(80 nm)/Ni-Fe(18.8 nm)/Co(3.9 nm)/Al oxide(1.3 nm)/Co(5 nm)/Ir-Mn(15 nm)/Al(20 nm). The junction area is $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, patterned with metal masks. The Co/Ir-Mn layer was prepared by magnetron sputtering assisted by the use of an inductively coupled rf plasma.

極の場合は10%以上のMR比が得られた。Al電極の場合、10 nm以上のAl電極層を付与することにより、平坦性が著しく劣化し、磁化自由層の軟磁気特性が劣化した。それに伴って、磁化の反平行配列が不完全になり磁気抵抗効果が発現しない接合が生じた。安定してMR比10%以上を得るためには、下部電極層の表面粗さ R_a を0.3 nm以下に抑制する必要があることが明らかとなった。平坦性の劣化した接合で磁化の反平行配列を得るため、交換結合磁界を増加させたトンネル接合を作製した結果、MR比はAl電極なしの場合の1/2程度まで減少した。磁化固定層と自由層間での強磁性的な相互作用によりMR比が減少したと考えられる。

文献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka : *J. Magn. Magn. Mater.*, **151**, 403 (1995).
- 2) W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, 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).
- 3) M. Sato and K. Kobayashi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L200 (1997).
- 4) 熊谷, 手束, 宮崎 : 応用磁気学会誌, **22**, 561 (1998)
- 5) J. M. Daughton : *J. Appl. Phys.*, **81**, 3758 (1997).
- 6) H. Tsuge and T. Mitsuzuka : *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3296 (1997).
- 7) 菅原, 中塩, 熊谷, 本多, 池田, 宮崎 : 応用磁気学会誌投稿中.
- 8) Chang-Min Park, Kyeong-Ik Min, and Kyung Ho Shin : *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3422 (1996).