

GdFe 合金垂直磁化膜を用いた GMR 膜および TMR 膜

GMR and TMR Films Using GdFe Alloy with Perpendicular Magnetization

池田 貴司・綱島 滋*

キヤノン (株) 中央研究所, 東京都大田区下丸子 3-30-2 (〒146-8501)

*名古屋大学大学院工学研究科, 名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

T. Ikeda and S. Tsunashima*

Research Center, Canon Inc., 3-30-2, Ohta-ku, Tokyo 146-8501

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(1999年10月29日受理、2000年1月25日採録)

We observed hysteresis loops of resistance in GMR and TMR films using GdFe alloy with perpendicular. The MR ratio of GMR film was approximately 0.036% when the thickness of Cu film was 4 nm. $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$ film with a surface roughness of approximately 0.2 nm was used for the under electrode of TMR film. The Al_2O_3 film was prepared by direct deposition on an Al_2O_3 target, and atomic ratio O/Al of the Al_2O_3 film was 1.52 according to an RBS analysis. The MR ratio of TMR film was approximately 0.95% when the thickness of Al_2O_3 film was 2.2 nm.

Key words: perpendicular magnetization, GdFe alloy, giant magnetoresistance, anomalous Hall effect, surface roughness AlCu alloy, tunneling magnetoresistance,

1. はじめに

1988年にBaibichらによって金属人工格子多層膜に対する報告¹⁾がされて以来、巨大磁気抵抗(GMR)効果の研究は、理論的にも実験的にも精力的に行われてきた。膜構成もいくつか提案されているが、特にスピバルブ膜に対する研究成果は、現在、実用化レベルに達している。

これに対してトンネル磁気抵抗(TMR)効果の研究は、強磁性トンネル接合に対するものが、GMR効果の研究報告よりも前の1975年にJulliereによって報告された²⁾が、成膜や加工が難しいために、その後しばらく多くの研究成果は得られなかった。しかし最近では、技術力の進歩により多くの研究報告がなされるようになった³⁻⁶⁾。理論的には、TMR効果による電気抵抗の変化率は、GMR効果のそれよりも大きく、大きな可能性を秘めているといえる。

ところで、GMR効果やTMR効果に対するこれまでの研究は、そのほとんどが面内磁化膜を用いた磁気抵抗効果膜に対するものであり、垂直磁化膜を用いたものが無い。磁気抵抗効果の発生メカニズムから考えると、垂直磁化膜においても面内磁化膜の場合と同様に磁気抵抗効果が見られると予想される。そこで本研究では、垂直磁化膜を用いたGMR膜およびTMR膜を作成し、その磁気抵抗効果の測定を試みた。

2. 実験方法

2.1 GMR膜

成膜チャンバー内を 1×10^{-5} Pa以下まで真空引きした後、表面酸化処理されたSiウエハー上に、SiN(5 nm)/GdFe(15 nm)/Cu/GdFe(5 nm)/Cu(5 nm)を真空を破ることなく連続して成膜した。SiN膜および上部Cu膜はどちらも保護膜である。SiN膜は、 Si_3N_4 ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタ法によって、Cu膜はDCマグネトロンスパッタ法によって成膜した。また、GdFe膜はGdターゲットおよびFeターゲットをそれぞれRFおよびDCマグネトロンスパッタ法を用いてコスパッタリングし、組成はどちらの膜もFe副格子磁化優勢なものとした。磁気抵抗効果の測定は、直流四端子法を用い、電流を膜面内方向に流し、磁界を膜面法線方向に印加して行った。

2.2 TMR膜

GMR膜と同様に、成膜チャンバー内を 1×10^{-5} Pa以下まで真空引きした後、表面酸化処理されたSiウエハー上に、下部電極として25 nmのAlCu合金膜をDCマグネトロンスパッタ法で作成し、さらにその上にGdFe(5 nm)/ Al_2O_3 /GdFe(15 nm)/Pt(2 nm)を真空を破ることなく連続成膜した。 Al_2O_3 膜の成膜は Al_2O_3 ターゲットを用いてRFマグネトロンスパッタ法で行い、保護膜であるPt膜はDCマグネトロンスパッタ法で行った。下部電極は、その表面のラフネスが小さくなるようにCu組成を50 at.%とした。また、下部電極膜の表面のラフネスは、AFMで測定した。 Al_2O_3 膜の組成はRBSにより確認した。

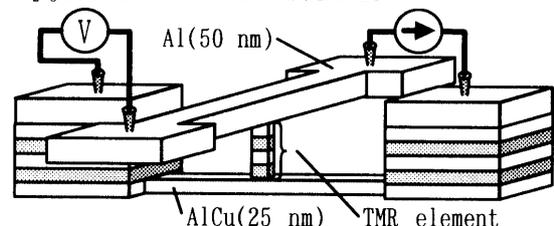


Fig. 1 Schematic illustration of TMR element

このようにして得られたTMR膜にフォトリソグラフィによりレジストマスクを形成し、逆スパッタ法によって加工を施しTMR膜を微細化した。微細加工後は、真空を破ることなく保護膜および絶縁膜としてSiN膜を成膜した。上記のようなレジス

トマスクの形成、微細加工、SiN 膜の成膜という行程を 2 度繰り返した後、リフトオフによって Al 上部電極を形成した。得られた素子の概略図を Fig.1 に示す。磁気抵抗効果の測定は、直流四端子法を用い、磁界を膜面法線方向に印加して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 GMR 膜の磁気抵抗効果

Fig.2 は Cu 中間膜の膜厚が 4 nm の GMR 膜を長さ 15 mm、幅 5 mm の大きさに切り出し、直流四端子法により測定したヒステリシスカーブである。ただし、電圧端子間距離は 3 mm であり、電流は試料の長さ方向に 1 mA 流している。印加磁界の大きさが 10 Oe および 100 Oe 付近で見られる電圧変化は、磁化反転によるものであると予想される。しかし、これまで報告されてきた膜内磁化膜を用いた GMR 膜の磁気抵抗曲線と形が異なっており、GMR 効果が現れているか明らかではない。また、膜面内方向に同じ大きさの磁界を印加した場合には、電圧変化は全く確認されなかった。

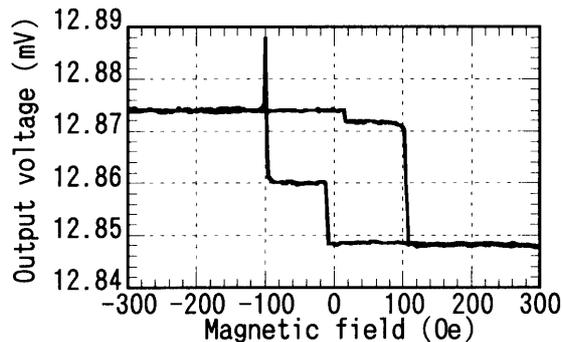


Fig.2 Hysteresis loop of output voltage for Si/SiN(5 nm)/GdFe(15 nm)/Cu(4 nm)/GdFe(5 nm)/Cu(5 nm).

ところで、上記測定において、磁界を強磁性膜の法線方向に印加し、かつ電流を膜面内方向に流しているのであるから、異常ホール効果により、磁界と電流に直交する方向すなわち試料の幅方向に起電力が生じる筈である。つまり、測定端子が一直線上に並んでおらずずれがあるならば、本測定においてそれに伴う電圧変化が得られる。そこで、測定に使用した端子のずれを調べたところ、電流端子を結ぶ直線から電圧端子が 0.1 mm 程度ずれていることがわかった。したがって、この磁気抵抗効果の測定で、異常ホール効果が検出される可能性は十分に考えられる。異常ホール効果によるヒステリシスループは、印加磁界の方向によらず電圧変化量は同じで、ヒステリシスループの中心点に対してほぼ対称な形になるはずである。しかし、得られたヒステリシスループがそのような形になっていないことから、異常ホール効果以外の現象が作用していると考えられる。そこで、異常ホール効果に加えてさらに GMR 効果の出現を仮定してみると、定性的には Fig.2 のヒステリシスループを説明できる。

上記のような仮定に基づき、保磁力の小さな GdFe 膜の異常

ホール効果による電圧変化量を V_H 、GMR 効果による電圧変化量を V_g とすると、10 Oe 付近に見られる電圧変化において、プラス方向の印加磁界における変化量 V_+ は $V_H - V_g$ であり、マイナス方向における変化量 V_- は $V_H + V_g$ である。つまり、 V_g は

$$V_g = (V_- - V_+)/2$$

で求められる。

Fig.3 は、上記式を用いて求めた Cu 中間膜の膜厚に対する GMR 効果による磁気抵抗変化率を示す図である。この図からわかるように、Cu 中間膜が 8 nm ~ 4 nm の範囲では、膜厚が薄くなるに従い、磁気抵抗変化率は徐々に増加しており、期待される結果が得られている。Cu 中間膜が 3 nm になると上下の GdFe 膜の磁化の結合力によって磁化の反平行状態が得られなくなる。Cu 中間膜の膜厚が 4 nm のときに磁気抵抗変化率は最大値を示しているが、その値は 0.036 % 程度で著しく小さい。この原因を明確にするには、さらに十分な検討を要するが、GdFe 合金垂直磁化膜を用いた GMR 膜における伝導電子が、Fe 原子の 3d 電子であり、Gd 原子の 4f 電子が関与していないとするならば、Gd 原子は電氣的に不純物と考えられるので、これにより磁気抵抗変化率が低下しているということも予想される。

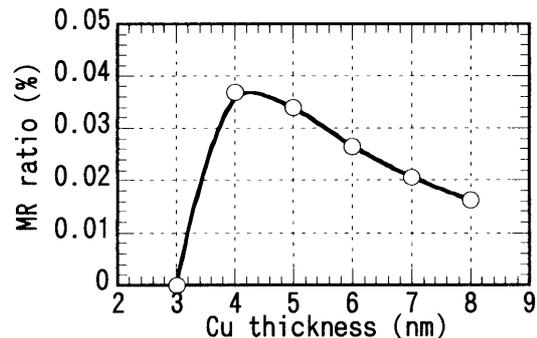


Fig.3 MR ratio as a function of Cu film thickness for Si/SiN(5 nm)/GdFe(15 nm)/Cu/GdFe(5 nm)/Cu(5 nm).

3.2 TMR 膜の磁気抵抗効果

3.2.1 下部電極膜の表面ラフネス

TMR 膜に用いられる Al_2O_3 膜は 2 nm 程度の薄膜であり、均一な薄膜を形成するためには、下地膜の表面が平坦であることが好ましい。本研究に用いた TMR 膜の膜構成では、 Al_2O_3 膜の下には下地電極膜と GdFe 合金膜が存在しているが、下地電極膜の材料として Al 等の金属をスパッタリング法で形成すると多結晶構造となることから、その表面ラフネスが大きくなってしまふことが予想される。そこで本研究では、まず下部電極の表面ラフネスについて調べ、より小さなラフネスを有する下地電極膜の作成を試みた。

Fig.4(a)は Si ウエハー上に膜厚 50 nm の Al 膜を DC マグネトロンスパッタ法により成膜しその表面形状を AFM によって測定した結果である。測定エリアは $1\mu m \times 1\mu m$ であるが、その

中に～数十 nm の凹凸が多く見られ、このラフネスは約 3.5 nm と大きな値を示した。ただし、用いた Si ウエハーの表面ラフネスは 0.2 nm 以下である。

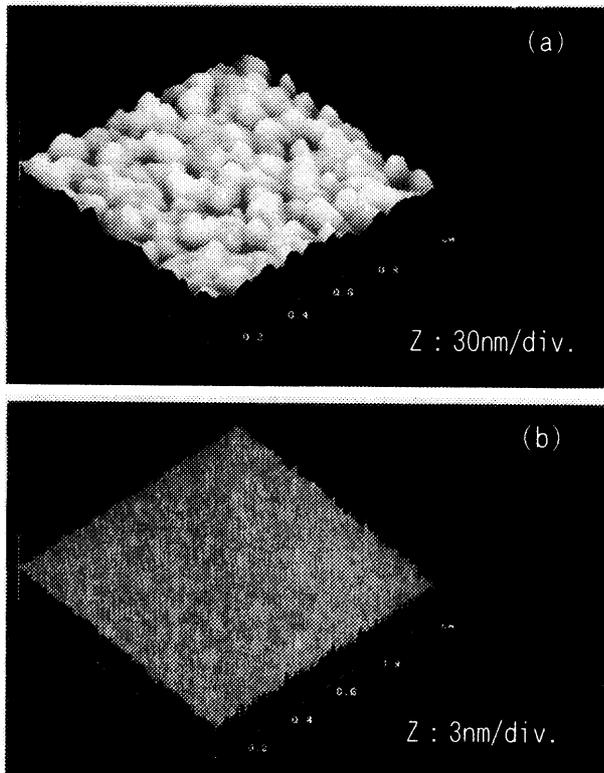


Fig.4 AFM images of the surfaces of under electrodes: (a)Al, (b)Al₅₀Cu₅₀.

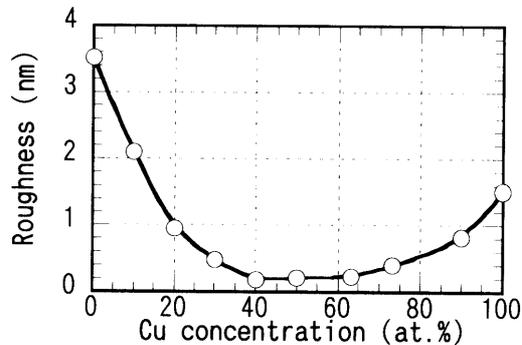


Fig.5 Surface roughness as a function of Cu concentration for under electrode.

Al 膜の表面ラフネスが大きな値を示す原因が結晶粒によるものであるとすると、結晶粒を小さくすることにより表面ラフネスは小さくなると予想される。そこで、下地電極膜を AlCu 合金とし、その組成と表面ラフネスの大きさについて調べた。その結果を Fig.5 に示す。この結果から分かるように、Cu 組成が 40 at.%～60 at.% の領域で表面ラフネスが小さくなる。Fig.4(b) は Cu 組成が 50 at.% の場合の AFM 測定結果である。また、Fig.6 は Si ウエハー上に AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/Al₂O₃(2 nm)/GdFe(15 nm)/SiN(10 nm) を連続して成膜した試料の断面 TEM 像であり、各層が平坦で一般的な膜厚で成膜されていることがわかる。

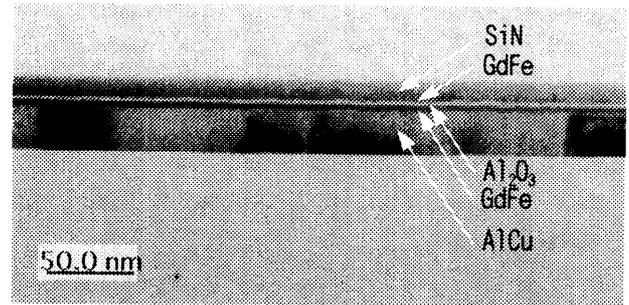


Fig.6 TEM image of AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/Al₂O₃(2 nm)/GdFe(15 nm)/SiN(10 nm).

以上の結果から、下地電極膜の材料として Al₅₀Cu₅₀ 膜を用いた TMR 膜を作成することとした。

3.2.2 磁気抵抗効果

Fig.7 は Al₂O₃ 膜の膜厚が 1.5 nm の TMR 膜の磁気抵抗効果の測定結果である。ただし、素子サイズは 10 μm×10 μm であり測定電流は 1 mA とした。GMR 膜の場合と異なり一般的に見られるヒステリシス曲線が得られている。

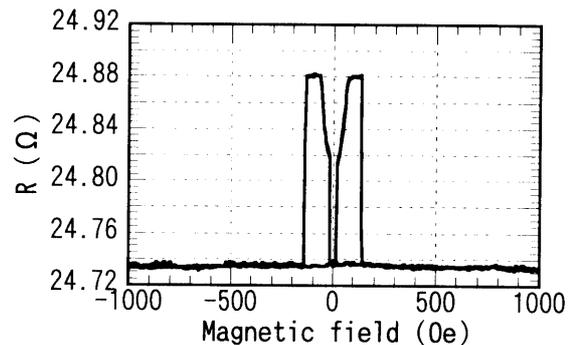


Fig.7 Magnetoresistance curve for Si/AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/Al₂O₃(1.5 nm)/GdFe(15 nm)/Pt(2 nm).

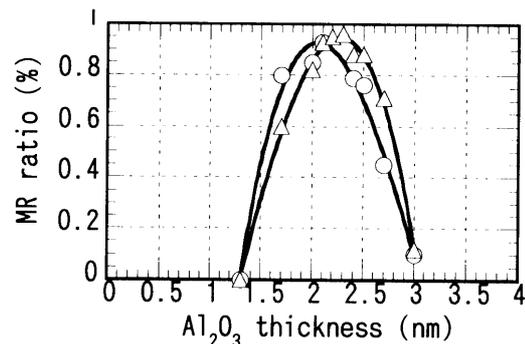


Fig.8 MR ratio as a function of Al₂O₃ film thickness for Si/AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/Al₂O₃/GdFe(15 nm)/Pt(2 nm).

Junction size, Δ : 20 μm×20 μm, \circ : 10 μm×10 μm

次に Al₂O₃ 膜の膜厚を 1.3 nm～3.0 nm の間で変え、磁気抵抗変化率の大きさがどのように変化するか調べた。作成した素子の接合サイズは、10 μm×10 μm および 20 μm×20 μm であり、どちらも測定電流は 10 μA とした。得られた結果を Fig.8 に示す。Al₂O₃ 膜の膜厚が 2.2 nm 付近で磁気抵抗変化率は最大値を示し、膜厚の変化に対して急峻に変化している。磁気抵抗

変化率の最大値は約 0.96 %と小さいが、これは磁性膜が GdFe 膜であることによると考えられ、今後、スピン分極率等を明らかにする必要がある。また、 Al_2O_3 膜の膜厚が薄い場合には、接合サイズが $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ のものは $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ のものに比べて低い磁気抵抗変化率を示し、膜厚が厚いときにはその逆の傾向を示す。この原因については未だ明らかではなく、更なる検討が必要である。

3.2.3 素子抵抗とエネルギー障壁

Fig.9 は Al_2O_3 膜の膜厚と素子抵抗の関係を示した図である。ただし、抵抗値は接合面積との積である。この結果から明らかのように、本研究における抵抗値はこれまでに報告されている値よりも3桁も小さい^{7),8)}。この原因として Al_2O_3 膜の組成ずれが考えられる。そこで、Si 基板上に約 150 nm の Al_2O_3 膜を作成し、その膜を RBS によって組成分析した。その結果、O 原子の Al 原子に対する比は 1.52 で、膜深さ方向で一定であった。したがって、 Al_2O_3 膜の組成はほぼ化学量論比に近い値であり、所望の膜が得られていると思われる。

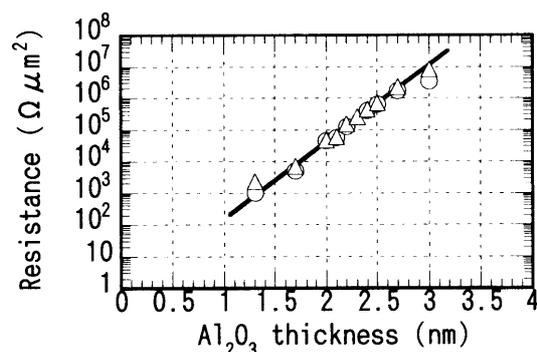


Fig.9 Resistance as a function of Al_2O_3 film thickness for Si/AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/ Al_2O_3 /GdFe(15 nm)/Pt(2 nm). Junction size, Δ : $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, \circ : $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

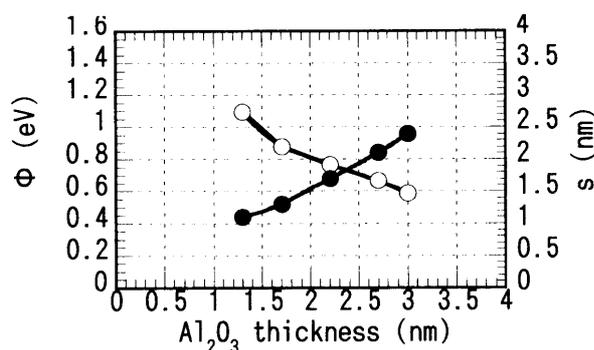


Fig.10 Barrier height Φ (\circ) and width s (\bullet) calculation from I-V characteristics of Si/AlCu(25 nm)/GdFe(5 nm)/ Al_2O_3 /GdFe(15 nm)/Pt(2 nm).

Fig. 10 は各 Al_2O_3 膜の膜厚の試料について I-V 特性を測定し、それをもとにして Simmons の式⁹⁾から求めたエネルギー障壁高さおよび幅である。この結果によると、エネルギー障壁幅は Al_2O_3 膜の膜厚の約 8 割である。また Al_2O_3 膜の膜厚が厚くなるとそれに伴ってエネルギー障壁高さは低くなっていく。

上記の結果から、本研究で作成した TMR 膜は接合部分以外でも電流が流れている可能性が考えられる。その電流が漏れている部分のエネルギー障壁高さが Al_2O_3 膜のそれよりも低ければ、 Al_2O_3 膜の膜厚が厚くなるに従い、 Al_2O_3 膜をトンネリングする電流が減少するため、見かけ上のエネルギー障壁が低くなることが予想される。

4. まとめ

GdFe 合金垂直磁化膜を用いた GMR 膜および TMR 膜を作成し、その基本的特性を調べることにより以下の結果を得た。

GMR 膜

- (1) GdFe 合金垂直磁化膜を用いた GMR 膜において、異常ホール効果と磁気抵抗効果が合成されたと考えられるヒステリシスカーブが得られた。
- (2) GMR 膜の磁気抵抗変化率は Cu 膜厚が 4 nm のとき最大となり、その値は 0.036% であった。

TMR 膜

- (1) $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{50}$ 膜の表面ラフネスは約 0.2 nm と小さく、TMR 膜の下部電極として有用である。
- (3) Al_2O_3 ターゲットを用いて作成した膜の原子比(O/Al)は 1.52 であった。
- (4) GdFe 合金垂直磁化膜を用いた TMR 膜において、磁気抵抗効果が確認された。
- (5) TMR 膜において、 Al_2O_3 膜の膜厚が 2.2 nm 付近で磁気抵抗変化率が最大となり、その値は約 0.96 % と小さい。

謝辞 断面 TEM 像の観察においてご協力いただいたキャノン(株)中央研究所の饗場、野間両氏に感謝致します。

文献

- 1) M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Greuzet, A.Friederich and J.Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2473(1988).
- 2) M.Julliere: *Phys. Lett.*, 54A, 225(1975).
- 3) J.S.Moodera, L.R.Kinder, T.M.Wong and R.Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, 54A, 225(1995).
- 4) H.Fujimori, S.Mitani and S.Ohnuma: *Mater. Sci. Eng.*, B31, 219(1995).
- 5) T.Miyazaki and N.Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, 139, L231(1995).
- 6) K.Inomata *et al*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 1380(1997).
- 7) H.Kubota, T.Watabe, Y.Fukumoto and T.Miyazaki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, 23, 67(1999).
- 8) 沢崎立雄, 森口晃治, 山崎篤志, 田ノ上修二: 日本応用磁気学会誌, 23, 1293(1999).
- 9) J.G.Simmons: *J. Appl. Phys.*, 34, 1793(1963).