日本応用磁気学会誌 24, 591-594 (2000)

強磁性トンネル接合の低抵抗化と熱処理効果

Reduction of Resistance and Annealing Effect in Ferromagnetic Tunnel Junctions

上條誠・村井純一郎・久保田均・安藤康夫・宮崎照宣・Changkyung Kim^{*}・Ohsung Song^{**}

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

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University 17 Hangdang, Sungdong, Seoul 133-791, Korea

M. Kamijo, J. Murai, H. Kubota, Y. Ando, T. Miyazaki, C. Kim^{*} and O. Song^{**} Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, *Aoba-yama 08, Sendai 980-8579*

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

Ferromagnetic tunnel junctions of Ta/Al/Ta/Ni₈₀Fe₂₀/IrMn/Co/ Al-oxide/Co/Ni₈₀Fe₂₀/Ta/Cu with various Al-oxide thicknesses were fabricated by rf magnetron sputtering and ICP oxidization. The thickness of Al was varied from 6 Å to 13 Å. With decreasing thickness , the tunnel resistance decreased from 3 x 10⁵ Ω •µm² to 1.2 x 10² Ω •µm². At Al thicknesses of 13 and 10 Å, the MR ratio was 22%-20%, and increased to 35%-30% after annealing. In other junctions, the MR ratios were small and increased only slightly after annealing. the *I*-*V* curves of all junctions were asymmetric before annealing. The curves were analyzed by taking account of both barrier heights ϕ_1 and ϕ_2 (upper and lower interfaces). The difference between ϕ_1 and ϕ_2 was reduced by annealing, and the MR ratio became large at $\phi_1 = \phi_2$.

Key words: tunnel magnetoresistance, Al oxide, annealing, barrier height, asymmetric

1.はじめに

強磁性トンネル接合の磁気ヘッド,磁気メモリ等へのデバ イス化に向けた研究が盛んに行われている.今日では50% 近いMR比が報告され¹⁾, 接合の高MR化が進められている. しかし接合の抵抗値が大きすぎるために,実用化を行ううえ では接合の低抵抗化が重要な課題である.様々な絶縁層の作 製法による低抵抗な接合の作製が検討されており²⁾,特に絶 縁層の薄膜化が有力な手段であると考えられる.また抵抗値 の比較的大きな接合ではアニールによるMR比の増加が報告 されており³⁾,低抵抗かつ高MR比の接合を作製するうえで は、絶縁層を薄膜化した接合でのアニールによる効果を調べ る必要があると考えられる.アニールによるMR比増加の要 因には強磁性層界面における分極率の増加及び絶縁層の障壁 高さの増加^{1,4,5)}などが考えられているが,現在のところ十分 な説明はなされていない. またアニール後の接合で1-V曲線 の非対称性が消失するといった報告があり5),絶縁障壁の非 対称性とMR比の関係をより詳しく調べる必要があると考え られる.

本研究は絶縁層膜厚を変えた接合を作製し,抵抗値及び MR比の絶縁層膜厚依存性及びMR比のアニール温度依存性 を調べ,アニールによる絶縁障壁の非対称性の変化とMR比の関係を明らかにすることを目的とする.

2. 実験方法

成膜はすべてICP支援RFマグネトロンスパッタ法を用い, 背圧 2.0 x 10^e Pa 以下の真空中および100 Oeの磁場中で連続 に行った. 基板は25 mm 角のSi(100) 基板(表面に4500 Åの酸 化膜を有する)を用いた. 接合の膜構成は以下に示すスピン バルブ型の構成とした.

SiO₂/Ta(20 Å)/Al(300 Å)/Ta(30 Å)/Ni₈₀Fe₂₀(30 Å)/IrMn(100 Å) /Co(50 Å)/Al-oxide/Co(40 Å)/Ni₈₀Fe₂₀(200 Å)/Ta(50 Å)

下部のAI(300 Å)層は電極抵抗を低減し,形状効果の影響⁶⁾を 除くためのものである. Ta/Ni₈₀Fe₂₀は IrMn の配向を高める ためのバッファ層であり,絶縁層下部の Co がピン層,上部 Co/Ni₈₀Fe₂₀がフリー層となる.抵抗値の異なる接合を作製す るため,絶縁層形成のための AI 膜厚をそれぞれ 13, 10, 8, 6 Åとした. AI 成膜後に ICP酸化ⁿを行ない,AI 膜厚と酸化時間を ではない.酸化の際のガス圧は酸素を 0.7 Pa,アルゴンを 0.4 Pa とし,投入電力はターゲットに 10 W,コイルに 100 W とした. 成膜後に フォトリソグラフィーとアルゴンイオン ミリングによる微細加工を行い,接合面積 3 x 3 ~ 100 x 100 µm²の接合部を形成した.最後に Cu(3000 Å)を成膜し,リー ド電極とした.アニールは真空中および330 Oeの磁場中で行

Table 1 Al thickness and oxidization time for tunnel barriers.

Sample	Al thickness (Å)	Oxidization time (sec)
А	13	210
В	10	120
С	8	60
D	6	25
E	6	15

なった. 温度の上昇及び下降は100 ℃/時間の割合とし,設 定温度に到達後1時間保持した. 抵抗値とMR比は直流四端 子法により測定し,その際の印加電圧は1mVとした.

3. 実 験 結 果と考察

Fig. 1 に試料Aの (a)成膜直後と (b) 275 °C でのアニール後 及び試料Eの (c) 成膜直後と (d) 300 °C でのアニール後のMR 曲線をそれぞれ示す. 接合面積はそれぞれ (a), (b) 30 x 30 µm² 及び (c), (d) 5 x 5 µm² である. 作製した接合のMR曲線はス ピンバルブ型であり,磁場中アニールによりピン層のシフト 磁界が増加していることが分かる. いずれの試料において もアニール後のMR比は増加しており, 試料Aでは約 35 % のMR比が得られている. 試料 EはAIの膜厚が6 Åと薄いた めに, 抵抗値は成膜直後で120 Ω•µm²と非常に低い値となっ た. しかしMR比は 5 - 6%と小さく, アニール後でも最大で 約 8 %となった.

Fig. 2に作製した全ての試料の抵抗値及びMR比のAI膜厚 依存性を示す.図中には成膜直後及び400 °C以下でアニー ル温度を変化したときに得られたMR比の最大値と,その ときの抵抗値をそれぞれ示してある.(a)に示すように抵抗 値はAI膜厚 13 Åで約3 x 10⁵ Ω•μm²であるが,AI膜厚が薄く なるにつれて指数関数的に減少し,AI膜厚 6 Åの試料Dでは 約1 x 10³ Ω•μm²,さらにAI膜厚 6 Åで酸化時間の短い試料E では約1 x 10² Ω•μm²まで低い値が得られている.成膜直後 のMR比は(b)に示すように,AI膜厚が薄くなるにつれて緩 やかに低下している.試料EのRs,MR比はともに試料 Dより 低い値を示しているが,これはA1の酸化が不十分であるた めと考えられる.アニール後にはAI膜厚が10Å以上の試料A とBで MR比が大きく増加しているが,膜厚がそれ以下の試



Fig. 1 MR curves of tunnel junctions. (a) before and (b) after annealing of sample A with a junction area of $30 \times 30 \ \mu\text{m}^2$, and (c) before and (d) after annealing of sample E with a junction area of 5 x 5 μm^2 .



Fig. 2 Al thickness dependence of (a) the resistance and (b) the MR ratio, before and after annealing at MR-maximum temperatures.



Fig. 3 Annealing temperature dependence of the MR ratio for samples A to E.

料ではわずかな増加にとどまっている.

Fig.3に試料A-DにおけるMR比のアニール温度依存性を示 す. 試料Aではアニール温度の上昇とともにMR比が増加し 275℃で最大の35%程度となり,さらに高い温度で急激に減 少している. 試料Bでは250℃付近で一度減少した後に300℃ で急激に30%程度まで増加している. 試料AとBに見られた 傾向はこれまでの報告例^{8.9)}にほぼ一致している. さらに絶 縁層膜厚の薄い場合について見ると,試料Cでは300℃で減 少した後に350℃で増加しており,これまでの報告と比較し て高い温度でMR比が極大を示している.また試料 D,E は 300℃でMR比が極大を示し,試料Bにおける傾向に類似して いる. これらの結果から,絶縁層膜厚が薄く低抵抗な接合 においてもMR比が増加する傾向があり,絶縁層の厚い接合 と同等の耐熱性があることが分かった.

Fig. 4に試料Aの *I-V* 曲線を示す. (a)は成膜直後, (b)は275 ℃でのアニール後,(c)は350℃でのアニール後のものである. (b)の*I-V* 曲線は原点に関してほぼ対称的であるが, (a)と(c)は非対称的であり, (a)では電圧の負の方向に,(c)では電圧の正の方向にシフトしている. したがって *I-V* 曲線の非対称性がアニール後に変化していることがわかる. これは絶縁障壁の対称性の変化に起因すると考えられる. そこで非対称な絶縁障壁を仮定したBrinkmanの近似式¹⁰⁾を用い,障壁の下部及び上部強磁性層との界面における障壁高さ φ₁, φ₂ をそれぞれ求めて非対称性の評価を行なった.以下に具体的な方法

を示す. 実験で得られた *I-V* 曲線の原点のシフト量をそれ ぞれ $\Delta V, \Delta J$ として, Simmons の式¹¹⁾における電圧 *V*を (*V*- ΔV),電流密度 *J*を (*J* - ΔJ) に置き換え, ϕ_{ave} , *d*, ΔV 及び ΔJ を フィッティングパラメータとして*I-V*曲線のフィッティング を行なった.ここで ϕ_{ave} は平均の障壁高さ, *d* は障壁幅であ る. フィッティングから得られた ϕ_{ave} , *d*, ΔV から Brinkman の近似式を用いて次のように ϕ_{J}, ϕ_{2} を求めた.

$$\Delta \phi = \phi_{1} - \phi_{2} \approx 1.54 \, d \, \phi_{m} e \, \Delta V. \tag{1}$$

$$\phi_{1} = \phi_{ave} + \Delta \phi / 2, \quad \phi_{2} = \phi_{ave} - \Delta \phi / 2. \tag{2}$$

ここで e は電子の電荷でる.

Fig. 5 に試料AからDの ϕ_l , ϕ_2 のアニール温度依存性を示す. 試料Eは抵抗値が最小接合面積 (9 µm²) においても10 Ω 程度 と低いために信頼性のあるフィッティングを行うことが出 来なかった. 成膜直後にはすべての試料で $\phi_l > \phi_2$ であり, 非対称な絶縁障壁が形成されていると考えられる. この原 因は明らかではないが,絶縁層上部において酸素が過剰な 状態であるために障壁高さが低下している,またはAl-Co-O といった複合酸化物が形成されていることなどが考えられ る. ϕ_l , ϕ_2 はアニール温度の上昇とともに変化し,試料Aでは 275 °C, 試料Bでは300 °C, 試料Cでは300 ~ 350 °C, 試料Dで は300 °Cでほぼ $\Delta \phi = 0$ となっている. このときには絶縁層 内におけるAl, O,及びCoの組成が膜厚方向で均質となり,対



Fig. 4 Measured I-V curves and best fitted curves of sample A (a) as deposited, (b) annealed at 275°C, and (c) annealed at 350°C.



Fig. 5 Annealing temperature dependence of ϕ_1 and ϕ_2 for samples A to D.



Fig. 6 $\Delta \phi$ dependence of the MR ratio for samples A to D before and after annealing at various temperatures.

称的な絶縁障壁が形成されていると考えられる.また φ₁ と φ₂ の平均値は絶縁層膜厚の減少とともに低下している.これは絶縁層膜厚の減少にともないピンホール等の欠陥が多くなるためと考えられる¹²⁾.フィッティングから得られた*d* は試料Aでは成膜直後に9Å程度であり,アニール温度の上昇とともに緩やかに増加し,300℃で10Å程度となった.試料 B,C,Dでは成膜直後に8Å程度であり,アニール温度150 ℃以上で急激に増加し,250~300℃で12~14Å程度となった.

Fig. 6に $\Delta \phi$ とMR比の関係をプロットしたグラフを示す. 試料Aでは $\Delta \phi = 0$ 付近でMR比が極大を示す傾向が見られ、 |試料Bも $\Delta \phi > 0$ で試料Aとほぼ同様な傾向が見られる. 試 料CおよびDにおいても $\Delta \phi = 0$ 付近で試料AとB同様にMR 比が増加している.しかしこの変化は絶縁層膜厚の厚い試 料 A, Bと比較して小さい. $\Delta \phi = 0$ 付近で MR 比が極大を 示す原因は現在のところ不明であるが、絶縁層膜厚の異な る全ての試料で同様の傾向が見られたことから、絶縁層の 膜厚に依存せず絶縁障壁の対称性はMR 比と密接に関連し ていると考えられる. またアニールによるMR比の増加はこ れまで報告されてきた障壁高さの増加や強磁性層界面の分 極率の増加に加えて、絶縁障壁の対称性の向上にも起因し ていると考えられる. 絶縁層膜厚の薄い試料C.Dにおける MR比は, ピンホールにおけるリーク電流のためにΔø~0付 近においても大きな増加が得られなかったと考えられる. したがって、低抵抗かつ高MR比の接合を作製するうえで は、薄い絶縁層におけるピンホールなどの欠陥をなくすこ とが課題であると考えられる.

4.まとめ

膜厚が13,10,8,6 ÅのAlをICP酸化法により酸化し,絶縁層膜厚の異なる強磁性トンネル接合を作製した.これらの

接合における抵抗値, MR 比の絶縁層膜厚依存性および MR 比のアニール温度依存性を調べた結果,

(1) 成膜直後の抵抗値はAI 膜厚の減少とともに指数関数的に 減少し, 膜厚 6 Å では 120 Ω•μm² と低い値が得られた.また 成膜直後の MR 比は AI 膜厚の減少とともにゆるやかに減少 し,13 Å の試料で 22 %,6 Å では 5~12 % となった.

(2)MR比のアニール温度依存性を調べた結果, Al 膜厚 13 Å のものでは275 ℃のアニールで約35 %, 10 Åのものでは300 ℃のアニールで約30 % まで増加し, 膜厚がそれ以下のものでも300 ~350 ℃ で増加した.

(3)得られた *I-V* 曲線はアニール前では原点に関して非対称で あり,アニール後に対称性が変化した. *I-V* 曲線をフィッティ ングし, Brinkman の近似式から絶縁層両界面に障壁高さ ϕ_i , ϕ_2 を求めた結果, $\phi_i = \phi_2(\Delta \phi = 0)$ でMR比が極大を示した.こ のことから絶縁障壁の対称性の向上はアニール後のMR比増 加の要因の一つであると考えられる.

謝辞 本研究は矢崎財団,村田学術振興財団の研究 助成,情報ストレージ研究推進機構(SRC)研究助成,新 エネルギー産業技術開発機構(NEDO)地域コンソーシア ム研究開発事業助成,科学研究費補助金(基盤研究 11355001,地域連携推進研究11792002及び特定領域研究 「微小領域の磁性と伝導」09236101),及び日本学術振興 会日韓科学協力事業助成により行われている.

文 献

- 1) 菅原淳一,中塩栄治,尾上清二,熊谷静似:第23回日本応用 磁気学会学術講演 7Aa-1 (1999).
- 2) K. Matsuda, A. Kamijo, T. Mitsuzuka, and H. Tsuge: J. Appl. phys., 85, 5261 (1999).
- 3) M. Sato and K. Kobayashi: IEEE Trans Magn., 33, 3553 (1997).
- 4) H. Kikuchi, K. Kobayashi and M. Sato: J. Magn. Soc. Japan., 23, 49 (1999).
- 5) R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, and P. P. Freitas: *J. Appl. phys.*, **85**, 5258 (1999).
- 6) J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 708 (1996).
- 7) 菅原淳一,中塩栄治,熊谷静似,本多順一,池田義人,宮崎 照宣:日本応用磁気学会誌 23,1281 (1999).
- 8) 佐藤雅重, 菊地英幸, 小林和雄: 日本応用磁気学会誌 22, 557 (1998).
- 9) J. J. Sun, R. C. Sousa, T. T. P. Glvao, V. Soares, and P. P. Freitas: J. Magn. Soc. Japan., 23, 55 (1999).
- W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell: J. Appl. Phys., 41, 1915 (1970).
- 11) J. G. Simmons: J. Appl. Phys., 34, 1793 (1963).
- 12) Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota, and T. Miyazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 38, L737 (1999).