

TMR 素子の磁化反転磁界抑制の検討

Reduction of the Switching Field of TMR Devices

平本雅祥・松川 望・小田川明弘・榊間 博・飯島賢二
松下電器産業(株), 京都府相楽郡精華町光台 3-4 (☎619-0237)

M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, H. Sakakima, and K. Iijima
Matsushita Electric Ind., Co., Ltd., 3-4 Hikaridai, Seika, Kyoto 619-0237

Two types of laminated structures for free layers were investigated to avoid the increase in the switching field of the free layer caused by the reduction of the size of the TMR element. Laminated free layers of NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) and NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4) showed a lower switching field than a single free layer of NiFe(8). The low switching field of the synthetic free layer is due to the decrease in the net moment, which results in a decrease of the demagnetizing field. In the case of the NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4) free layer, there is a possibility that magnetostatic coupling plays an important role in the decrease in the demagnetizing field.

Key words: TMR, MRAM, demagnetizing field, synthetic ferrimagnetic free layer, magnetostatic coupling

1. はじめに

1995年に従来に比べ著しく大きな強磁性トンネル磁気抵抗(TMR)効果が報告^{1),2)}されて以来, HDDの記録密度の向上や, MRAM実用化へ向けての研究が加速されてきている。一方, 100 Gbit/in²を超える高記録密度化や, 1 Gbitを超えるMRAM素子の高集積化には素子サイズのサブミクロン化が必須となる。この際, 素子膜面内のサイズ縮小に対して, フリー層の膜厚が同じであれば, 微細化が進むにつれ反磁界が大きくなる。反磁界の増大に伴う磁化反転磁界の増大は, 例えばMRAMでは, 書き込み電流の増加に伴う消費電力の増大を招く。反磁界の抑制には, 素子サイズに対するフリー層の膜厚を, 無視できる程度まで薄くすればよい。しかしながら, 磁性層の薄膜化は, 膜微細構造の変化, あるいは界面拡散などにより磁気特性の劣化を生じる。この薄膜化の下限はおおよそ1~2 nm程度であり, 例えば膜厚2 nmのフリー層をもつMRAM素子を考えると, 飽和磁化が20 kG, 素子サイズが0.1×0.3 μmのとき, 扁平楕円体近似による, 二つの主軸方向の反磁界係数差のみを考慮した磁化反転磁界の概算値は300 Oeにものぼり, 実用化上, 大きな課題となることが予想される。

本研究は, 反磁界による磁化反転磁界増大の抑制を目的とし, フリー層に非磁性体と磁性体の多層膜を用いた素子について検討したものである。

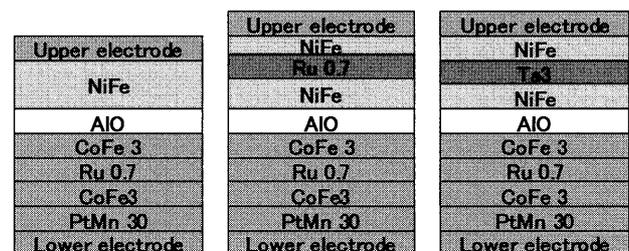
2. 実験方法

成膜は, Si熱酸化基板上にマグネトロンスパッタ法を用いて行った。反磁界効果による影響を明らかにするために, フリー層の磁性体には, 膜の保磁力が比較的小さいNi₈₁Fe₁₉(at%)を

用いた。Fig. 1に, 作製した3種類のスピバルブタイプの膜構造を示す。固定磁性層は, フリー層への漏れ磁界を抑制するためにPtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)(単位はnm)の構成をもつ積層フェリ固定層とした。またそれぞれのフリー層は, タイプAではNiFe単層膜, タイプBではNiFe/Ru(0.7)/NiFe多層膜, また, タイプCではNiFe/Ta(3)/NiFe多層膜を用いた。ここで, タイプBは, GMR膜で検討されている積層フェリ型フリー層^{3),4)}であり, 反強磁性結合を利用し, 物理的膜厚に対する実効磁化を抑制することで, 反磁界の低減を狙ったものである。またタイプCは, 静磁結合による反磁界の低減⁵⁾を期待したものである。トンネル絶縁層にはAlOを用い, 下部電極のシート抵抗は素子測定抵抗に比べ十分低い値とした。また固定磁性層の一方異方性付与のために, 240°C, 5 kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。また, 微細加工はフォトリソグラフィを用いて行い, 素子幅 W を2~10 μmとし, 素子幅 W に対する素子長さ L は1:1または1:5とした。ここで, 素子の長手方向は, 固定磁性層の一方異方性と一致させている。素子のMR- H 曲線は, 直流四端子法を用い, 素子長手方向に磁界を印加して測定した。またフリー層の実効磁化を調べる目的で, VSMを用い磁化曲線を測定した。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果および考察

まず, 本実験でのNiFeの膜厚限界を調べるために, NiFeの設計膜厚に対する磁化の変化について調べた。結果をFig. 2に示す。膜構成は, Si/SiO/NiFe(X)/Ta(3)($X=1\sim 8$ nm)で熱処理は行っていない。図のように, 膜厚が薄くなるにつれ1 kOeでの磁化が小さくなる傾向が見られる。これは測定誤差に対して十分に優位な変化と思われる。一方, 膜のソフト性は2 nm



Type A

Type B

Type C

Fig. 1 Schematic illustrations of the structures of three types of free layer.

から劣化が始まり、これ以下の膜厚では、実効磁化は強い印加磁場依存性をもった。この現象は、タイプ A のフリー層構造で AlO を下地とし、Ta(3) を保護膜とした試料でも同様に観察された。実効磁化の減少の原因については明らかではないが、SiO あるいは AlO 上での NiFe の結晶性、あるいは Ta と NiFe の界面反応などが影響しているものと思われる。

次に、基板上に下部電極を形成後、以下の 4 種類のフリー層をもつ多層膜を作製し、 $5 \times 5 \mu\text{m}$ のサイズに素子加工した。以下で、AlO の膜厚は断面 TEM から求めた値である。

(タイプ A)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.2)/NiFe(8)

(タイプ B)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.2)/NiFe(5)/
Ru(0.7)/NiFe(3)

(タイプ B')

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.2)/NiFe(3)/
Ru(0.7)/NiFe(5)

(タイプ C)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.2)/NiFe(4)/
Ta(3)/NiFe(4)

それぞれの素子の MR-H 曲線を Fig. 3 に示す。いずれの膜の RA も $60 \Omega\mu\text{m}^2$ 程度であった。図のように、NiFe(8) フリー層をもつタイプ A では、通常のスピンバルブタイプの MR-H 曲線を示している。一方、トンネル絶縁層側の NiFe 膜厚が厚い NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層をもつタイプ B では、 $\pm 400 \text{ Oe}$ 近傍に特徴的な MR 値の変曲が観測される。これは Ru を挟んで反強磁性結合を行っている二つの NiFe 層が、外部磁界が強くなるにつれスピフロップを起こした様子が、磁気抵抗の変化として観測されたものと思われる。また、トンネル絶縁層側の NiFe 層を薄くしたタイプ B' では、スピフロップ以下の低磁界において、MR 値が最大となる外部磁界の向きが、タイプ B と反対となっており、低磁界においては、膜厚の厚い NiFe 層が磁化反転方向を決定していることがわかる。またタイプ B' では、スピフロップ以上の高磁界において、低磁界よりも高い MR 値を示していることから、NiFe/Ru/NiFe フリー層の反強磁性結合が、タイプ B よりも不完全となっているものと思われる。タイプ B およびタイプ B' の印加磁化に対する磁化方向の変化を AlO 近傍の CoFe と、2 層の NiFe について図中に示しておく。一方、NiFe(4)/Ta(3)/NiFe

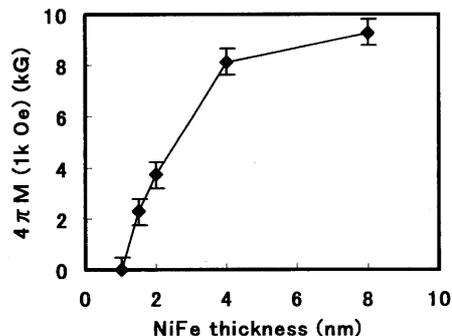


Fig. 2 NiFe thickness dependence of the magnetization, $4\pi M$, in a field of 1 kOe.

(4) フリー層からなるタイプ C では、タイプ B および B' で観察されたような MR 値の変曲は表れず、Ta を挟んだ NiFe 層

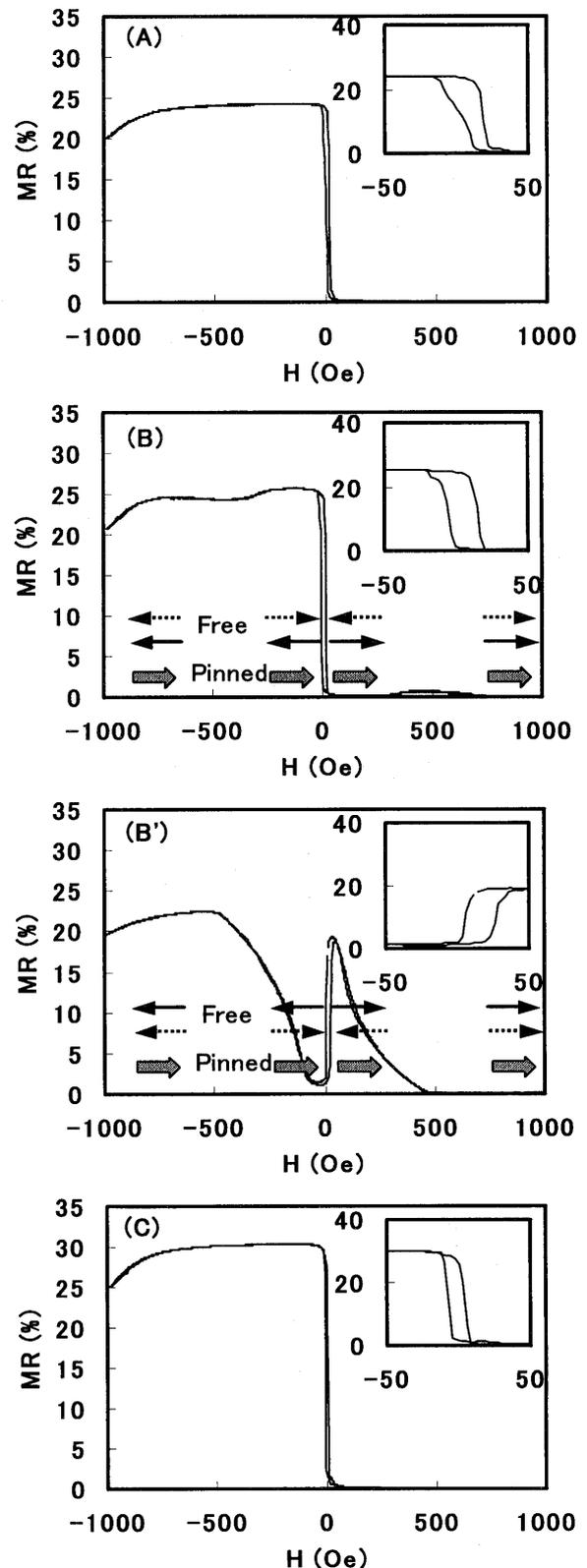


Fig. 3 Typical MR-H curves of spin-valve films patterned at $5 \times 5 \mu\text{m}$ with a free layer of (A) NiFe(8), (B) NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3), (B') NiFe(3)/Ru(0.7)/NiFe(5), and (C) NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4).

間には、タイプ B のような強い磁氣的結合は働いていないものと思われる。また、それぞれのタイプの MR 値を比較すると、タイプ C が最も高い値を示しているが、素子抵抗が比較的低いことによるばらつきの可能性があり、ここでは、磁化の並行、反平行状態との関係については言及しない。それぞれのヒステリシス形状を観察すると、タイプ A と比較して、タイプ B およびタイプ C の素子では、角形形状が改善されており、フリー層が多層化されることで、磁区構造が単磁区に近づいている可能性が考えられる。

次に、反磁界による磁化反転磁界の変化を調べるために、以下の異なる 4 種のフリー層をもつ多層膜について、素子サイズ ($W:L=1:5$) に対する磁化反転磁界の変化を調べた。なお、形状効果を考慮し、AlO の膜厚は先の ($W:L=1:1$) のサンプルより厚く形成している。結果を Fig. 4 に示す。

(タイプ A)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.7)/NiFe(8)

(タイプ A')

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.7)/NiFe(4)

(タイプ B)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.7)/NiFe(5)/
Ru(0.7)/NiFe(3)

(タイプ C)

PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/AlO(1.7)/NiFe(4)/
Ta(3)/NiFe(4)

Fig. 4 のように、それぞれ素子は、サイズが微細になるにつれ、磁化反転磁界が増大する傾向が見られる。この傾向は、膜厚が最も厚い NiFe(8) フリー層の素子において顕著であることから、反磁界の増大の影響と考えられる。一方、NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4) フリー層の素子では、磁化反転磁界の増大が最も小さい。これは、Ta を挟んだ膜厚の等しい NiFe 層間で、反磁界を抑制するような静磁結合が行われている可能性がある。しかしながら、NiFe(4) フリー層をもつ素子との差が小さく、単に、2 層の NiFe(4) 単層膜が互いに磁氣的に独立に振舞った結果を観察しているとも考えられ、さらに微細化したパターンでの検討を要する。

形状異方性による磁化反転磁界の大きさは、単磁区構造を仮定した場合、長軸と短軸の反磁界係数差として、次式のように表される。

$$H_s = \alpha \cdot 4\pi M \cdot t/W + H_{s, \text{int}} \quad (1)$$

ここで α は素子のアスペクト比により決まる補正係数で、 $W:L$ が 1:5 の場合、楕円体近似による計算から約 0.89 と求められる。また、 $4\pi M$ は実効磁化、 t は実効膜厚、 $H_{s, \text{int}}$ は、膜の真性磁化反転磁界であり、NiFe に熱処理時に誘導された一軸異方性や結晶磁気異方性などが含まれる。

Fig. 4 を $1/W$ 対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。それぞれの膜の H_s は $1/W$ にほぼ比例していることがわかる。最小二乗法による近似直線から求めたそれぞれの膜の $H_{s, \text{int}}$ は、3~4 Oe 程度で、ほぼ一定値を示した。Fig. 6 に α を 0.89 として、 $4\pi M$ に NiFe の飽和磁化である 10 kG を用いた H_s の計算値を 3 種類の膜厚の単層膜について示す。Fig. 5 および Fig. 6 の比較から、NiFe(8) フリー層および NiFe(4) フリー層をもつ素

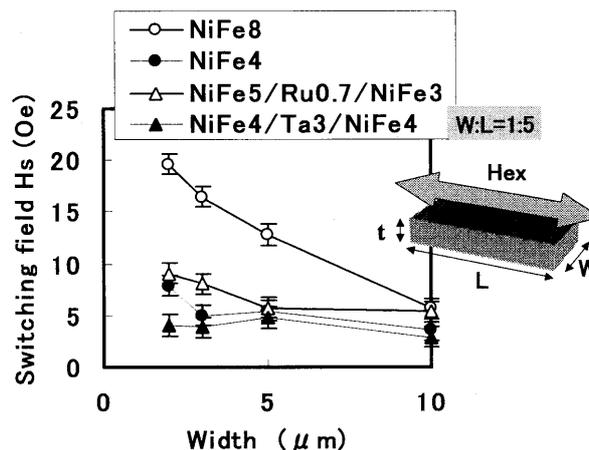


Fig. 4 Width dependence of the switching fields for various free layers.

子の $1/W$ に対する傾きは、単磁区理論から求めた計算値の半分以下となっていることがわかる。この傾向は、Gallagher らの実験結果⁶⁾と同様で、素子の端部磁区生成による磁化反転磁界の低下⁷⁾と思われる。

次に、再び Fig. 5 において、実際に作製された素子間で比較してみる。まず、NiFe(8) および NiFe(4) フリー層の素子間の磁化反転磁界比を見ると、単純に膜厚比から予想される 2 倍ではなく、3.3 倍となっていることがわかる。また、NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層の素子においては、反強磁性結合により期待される NiFe の実効膜厚は、NiFe(2) (=NiFe(5)-Fe(3)) であるため、磁化反転磁界の大きさは、NiFe(4) フリー層の半分程度と予想されるのに対し、むしろ 1.1 倍と大きな値を示していることがわかる。これらの予想値との相違の要因として、一つには先と同様、比較するサンプル間の磁区構造の相違が影響しているものと思われる。特に、NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層では、Fig. 3 で示したように NiFe 単層膜と比較して、ヒステリシスの角形形状が改善する傾向が見られる。すなわち、磁区が単磁区に近づくことで、端部磁区による磁化反転エネルギーの減少が生じにくくなり、相対的に磁化反転磁界が大きくなった可能性がある。また、その他の要因として、Fig. 2 で示したように、NiFe の磁化の膜厚依存性により、実際に作製した素子の実効磁気モーメントが、予想設計値と異なること、また、特に NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層においては、層内での反強磁性結合が不十分であることも考えられる。

これらの実効磁気モーメントの影響を調べるために、Fig. 4 および Fig. 5 で示した NiFe(8) (タイプ A)、NiFe(4) (タイプ A'), NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) (タイプ B) のそれぞれのフリー層をもつ多層膜の磁化曲線を測定した。結果を Fig. 7 に示す。サンプルサイズはいずれも 10×10 mm である。外部磁界が高くなるにつれ、いずれの多層膜の磁気モーメントもしだいに大きくなる傾向が見られる。これは NiFe(8)、NiFe(4) のフリー層をもつ多層膜では、主として積層フェリ固定層の磁気モーメントの影響であると考えられる。また NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層をもつ多層膜では、この固定層の磁気モーメントにフ

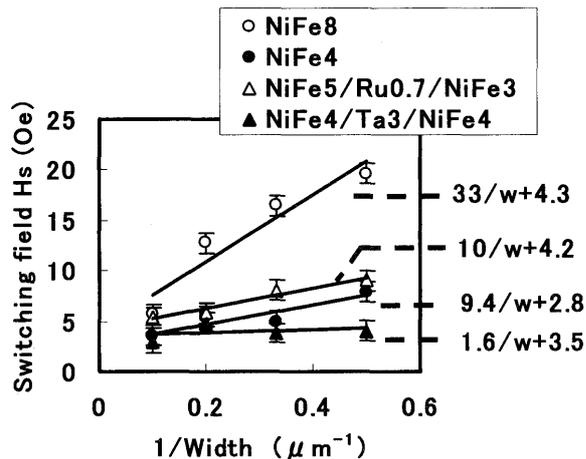


Fig. 5 Fitting results for the width dependence of switching fields for various free layers.

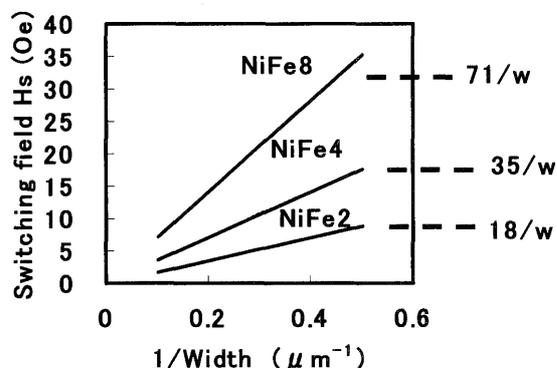


Fig. 6 Switching fields estimated from the demagnetization fields.

リー層自身のスピフロップによるモーメントの増加が加算されたものと考えられる。磁化反転が起こる程度の低磁界での多層膜の磁気モーメントは、NiFe(8)フリー層の多層膜では $6.2 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ emu, NiFe(4)フリー層の多層膜で $2.6 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ emu と読みとれる。この値をNiFeフリー層のみの磁気モーメントとして磁化に換算するとNiFe(8)が9.7 kG, またNiFe(4)が8.3 kG程度となる。これらの値は、Fig. 2 で示した、それぞれ8 nm および4 nm の膜厚をもつNiFe単層膜の磁化の値とほぼ等しく、低磁界での多層膜の磁気モーメントは、それぞれのフリー層の磁気モーメントとして扱ってよいものと考えられる。一方、NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)フリー層の多層膜での磁気モーメントは、 $2.2 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ emu 程度と、NiFe(4)フリー層に対して、わずかではあるものの、有意な範囲で小さな値を示している。また、この値はFig. 2 のそれぞれ、5 nm および3 nm のNiFe単層膜の外挿値から換算した磁気モーメント（それぞれ、 3.3×10^{-4} emu および 1.3×10^{-4} emu）から求めた差 ($1.9 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ emu) とほぼ同じか、わずかに大きい程度である。したがって、作製したNiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)フリー層は、反強磁性結合が不十分であった可能性があること、およびNiFeの磁化の膜厚依存性が考慮されていないことの二つの原因により、予想値以上に大きな磁化モーメントとなっていたものと考えられる。いずれにせよ、NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)フリー層は、NiFe(4)フリー層の

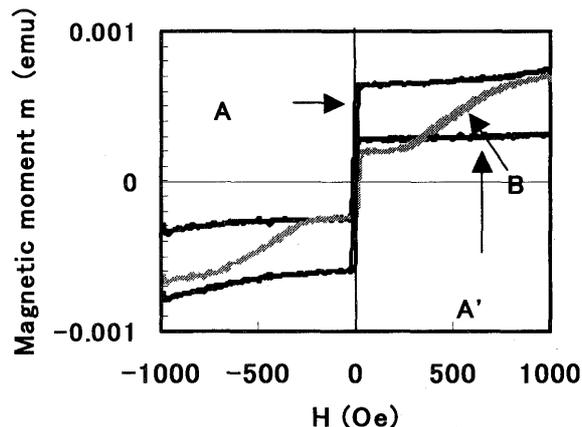


Fig. 7 Typical M - H curves of spin-valve films with a free layer of (A) NiFe(8), (A') NiFe(4), and (B) NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3).

磁気モーメントよりも低い値を示しているにもかかわらず、それ以上の大きな磁化反転磁界を示していたことになる。

実験値間における予想値とのずれと実効磁気モーメントの影響の関係についてTable 1にまとめる。表では、Fig. 5から求めた $1/W$ に対する傾きを(測定値)、 $4\pi M$ を一定とし単磁区理論から求めた傾きを(計算値①)、また、Fig. 7から読みとったフリー層の磁気モーメントを用いて計算した傾きを(計算値②)とし、それぞれのNiFe(4)フリー層の素子の傾きを1として相対比較した結果を示している。表から、フリー層と同じ組成の磁性体(NiFe)を用いた場合においても実効的な磁気モーメントを用いた補正計算が必要であることがわかる。また同時に、実効磁気モーメントだけでは、理論値との相違を十分説明できず、先述のような膜の磁区構造の影響などを考慮していく必要があるものと思われる。

積層フェリフリー層は、原理上、単層フリー層よりも、反磁界を抑制する効果が期待できる。しかしながら、同時に、反強磁性結合により磁区を単磁区化する傾向があると思われる。このために、積層フェリフリー層の磁化反転磁界の優位性は、より高い飽和磁化の磁性体と比較する、あるいは単層膜フリー層の磁区構造が単磁区構造に近づく程度まで微細化した状態で比較することなどで、より明らかになるものと思われる。積層フェリ構造は反磁界抑制効果のほか、層数を重ねることで、単層膜と比較し、磁性体の物理的膜厚を任意に厚くできるという特徴をもつ。これは、 $K_u V / k_B T$ (K_u は一軸異方性エネルギー、 V は体積、 $k_B T$ はボルツマン定数、および絶対温度)で表される熱安定性指標において V を大きくできることを意味し、微細化が進むにつれ、単層膜フリー層よりも熱安定性の点で優位であると言える。換言すれば、同じ熱安定性である場合、 $2K_u / 4\pi M$ で表される磁化反転磁界を小さくできることを意味し、将来のGbit級MRAM素子をはじめとするTMRデバイスに有効な技術の一つであると思われる。

4. まとめ

反磁界による磁化反転磁界増大の抑制を目的とし、フリー層に非磁性体と磁性体の多層膜を用いたTMR素子について検討

Table 1 Comparison of $\alpha \times 4\pi M \times t$ standardized by that of NiFe(4) for various free layers. Cal. ① was estimated by $4\pi M$ of 10 kG. Cal. ② was estimated using $4\pi M$ of Fig. 7

Free layer	Measured	Cal. ①	Cal. ②
NiFe(8)	3.5	2.0	2.3
NiFe(4)	1.0	1.0	1.0
NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)	1.1	0.5	0.83
NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)	0.16	—	—

した。

NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層をもつ TMR 素子および、NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4) フリー層を用いた TMR 素子は、NiFe(8) フリー層を用いた素子に比べ、低い磁化反転磁界を示した。しかしながら NiFe(4) フリー層を用いた素子に対しては、明瞭な優位性を示さなかった。NiFe(8) フリー層に対する NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3) フリー層の磁化反転磁界の低下は、反強磁性結合による磁気モーメントの減少によるものと思われる。一方、NiFe(4) に対して明瞭な磁化反転磁界の低下が観察されなかったのは、積層フェリを構成する NiFe 層の磁化の

膜厚依存性や反強磁性結合の不完全さにより、実効的な磁気モーメントが十分小さくならなかったこと、および積層フェリ構造によるフリー層の磁区構造の変化が原因と思われる。一方、NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4) 多層膜については、二つの磁性層間に働く静磁結合による反磁界の抑制の効果、あるいは NiFe(4) 単層膜として振舞っているという二つの可能性が考えられる。いずれの素子構造においても、さらに微細化を行うことなどで、それぞれの効果を明瞭にする必要があると思われる。

文 献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 2) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. W. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 3) V. S. Speriosu *et al.*: Digests of INTERMAG '96, AA-04 (1996).
- 4) 齊藤正路, 柿原芳彦, 渡辺利徳, 長谷川直也: 日本用磁気学会誌, **21**, 505 (1997).
- 5) H. Clow: *Nature*, **194**, 1035 (1962).
- 6) 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 G. Xiao: *J. Appl. Phys.*, **81**, 3741 (1997).
- 7) K. Matsuyama, F. Nakamura, and Y. Nozaki: *J. Magn. Magn. Mat.*, **198-199**, 248 (1999).

2000 年 10 月 25 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録