

# プラズマ酸化法による低抵抗強磁性トンネル接合の作製

## Fabrication of Low-Resistance Ferromagnetic Tunnel Junctions Using Plasma Oxidation

矢尾板和也・上條誠・新関智彦・\*山本直志・久保田均・安藤康夫・宮崎照宣

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0 8 (〒980-8579)

\*日本真空技術(株) 筑波超材料研究所応用技術センター, 茨城県つくば市和台2 9 (〒300-4247)

K. Yaoita, M. Kamijo, T. Niizeki, T. Yamamoto\*, H. Kubota, Y. Ando, and T. Miyazaki

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University,

Aoba-yama 08, Sendai 980-8579

\*Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC Japan, Ltd., 29 Wadai, Tsukuba 300-4247

(2000年10月6日受理, 2001年1月24日採録)

Ferromagnetic tunnel junctions, Ta/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/IrMn/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/Al-oxide/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Ta, were fabricated using ICP oxidation, and the detailed annealing temperature dependence of the TMR effect was investigated. Thickness of the Al layer was varied from 6.6 to 7.7 Å before oxidation, and the oxidation time was optimized for each thickness. The 1-μm<sup>2</sup> junctions were microfabricated using e-beam lithography. When the Al thickness was 6.6 Å, the RA decreased to 60-100 Ω·μm<sup>2</sup> and the TMR ratio became 30%. The lower the RA was, the lower the TMR ratio became.

**Key words** : tunnel magnetoresistance, Al-oxide, ICP oxidation, e-beam lithography, annealing

### 1. はじめに

強磁性トンネル接合に関して, 室温における高磁気抵抗比を示す報告以来<sup>1,2,3</sup>, 再生用磁気ヘッド, 磁気メモリ等のデバイスへ応用するための研究が盛んに行われている<sup>4,5</sup>. 特に再生用磁気ヘッドをターゲットとした場合には抵抗×接合面積積(RA)が10 Ω·μm<sup>2</sup>以下で, かつ高いトンネル磁気抵抗(TMR)比を維持することが不可欠となる. このためには絶縁層のさらなる薄膜化を図り, かつ均一な絶縁層の形成が必要である. 低抵抗トンネル接合を作製するためのさまざまな絶縁層作製方法が検討されている. 自然酸化法は低抵抗トンネル接合の作製に有効で, 多くのグループで実験が行われているが, 得られた接合の障壁高さが一般的に低く, またプロセスに要する時間も長い<sup>6</sup>. これに対してプラズマを用いた酸化法は高い障壁高さが期待でき, かつ短時間で障壁生成が可能である<sup>7</sup>. またプラズマ酸化により作製したトンネル接合は, 適度な熱処理により高い磁気抵抗

比を示すことが知られている<sup>7-10</sup>.

そこで本研究ではプラズマ酸化を用いて絶縁層膜厚が8 Å以下の接合を作製し, 熱処理温度依存性を詳細に調べることによって低抵抗かつ高TMR比を示す接合を作製することを目的とする.

### 2. 実験方法

成膜はすべてRFマグネトロンスパッタ法を用い, 表面に4500 Åの熱酸化膜を有するSi基板の上に Ta(30Å)/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>(30Å)/Cu(200Å)/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>(30Å)/IrMn(100Å)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(40Å)/Al-oxide(*d*<sub>Al</sub>)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(40Å)/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>(200Å)/Ta(50Å)接合を作製した. Cu層は接合のシート抵抗を下げるため, またその直上のNi<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>層はIrMnの配向性を上げるために設けている<sup>11</sup>. 絶縁層にはAl成膜後にICP酸化を用い, *d*<sub>Al</sub> = 6.6 Å, 7.4 Åおよび7.7 Åとした. また酸化時間を10 s~35 sの範囲で変化させた. 酸化の際のガス圧はアルゴンを0.40 Pa, 酸素を0.70 Paとし, 投入電力はコイルに100 W, ターゲットに10 Wとした. 成膜後, フォトリソグラフィを用いて面積3×3 μm<sup>2</sup>~100×100 μm<sup>2</sup>の接合を, 電子線リソグラフィを用いて面積1×1 μm<sup>2</sup>~3×3 μm<sup>2</sup>の接合を形成した. 熱処理は真空中および330 Oeの磁場中で行った. 温度上昇及び下降の割合を100 °C/hとし, 設定温度で1時間保持した. TMR測定及びI-V測定には直流四端子法を用いた.

### 3. 実験結果

Fig. 1に面積1×1 μm<sup>2</sup>, *d*<sub>Al</sub> = 6.6 Åの接合におけるR-H曲線の一例を示す. as-depo. の状態でRA = 80 Ω·μm<sup>2</sup>, TMR比30%を示し, 200 °Cの熱処理によってTMR比は最大33%まで上昇する. またシフト磁界もこれまでのAl電極を用いた接合<sup>7</sup>と比較して約2倍に増加した. これはIrMnの<111>配向が向上したことによると考えられる.

Fig. 2に、 $d_{Al} = 7.7 \text{ \AA}$  に固定し酸化時間( $t_{ox}$ )を変化させた接合におけるTMR比とRAの熱処理温度依存性を示す。いずれの接合でも200~300℃の熱処理温度でTMR比がピークを示す。この傾向はこれまで報告されている熱処理温度依存性の結果<sup>7-10</sup>とほぼ一致する。 $t_{ox}$ を減少させるとRAが単調減少する。TMR比の最大値は $t_{ox} > 15 \text{ s}$ の接合では45%以上の大きな値を示すのに対して $t_{ox} < 10 \text{ s}$ の接合では最大でも30%程度にとどまった。同様に $d_{Al} = 7.4 \text{ \AA}$ および $6.6 \text{ \AA}$ の接合に対して $t_{ox}$ を変化させて最適な条件を検討した。Fig. 3はそれぞれの膜厚に対して最適な時間の酸化を施した接合におけるTMR比とRAの熱処理温度依存性を示す。RAは $d_{Al}$ を減少させることで単調減少をし、 $d_{Al} = 6.6 \text{ \AA}$ の接合では $RA = 60 \sim 100 \text{ \Omega} \cdot \mu\text{m}^2$ である。TMR比は、200~300℃でピークを示す傾向は従来の接合と同様であるが、 $d_{Al}$ の減少に伴い熱処理による増加率も徐々に減少し、その最大値が小さくなる。

Fig. 4 (a) (b)にRAおよびTMR比の $d_{Al}$ 依存性を示す。RAは絶縁層が比較的厚い接合から単調に減少しているのに対して、TMR比は $d_{Al} = 7.7 \text{ \AA}$ まで45~50%の値を保ち、 $d_{Al} < 7.7 \text{ \AA}$ で減少を始める。なお $d_{Al} = 10 \text{ \AA}$ の接合は強磁性体としてCoを用いたためTMR比の絶対値が他の接合に比べて小さい。Fig. 4(c)はそれぞれの接合の電流-電圧特性をSimmonsの式にフィッティングすることで求めた絶縁障壁高さ( $\phi$ )の $d_{Al}$ 依存性を示す。 $d_{Al} = 10 \text{ \AA}$ 以上の接合は十分高い $\phi$ 値を持つが、 $d_{Al} = 10 \text{ \AA}$ 以下で $\phi$ 値は急激に減少している。

#### 4. 考察

Al膜厚を固定して酸化時間を変化させた場合、Al膜内に侵入する酸素の量が変わると考えられる。Fig. 2において $t_{ox} = 15 \text{ s}$ の接合はas-depo.の状態ではTMR比が30%を超える大きな値を示し、熱処理によって最大で48%にまで上昇することからほぼ最適時間で酸化を施していると考えられる。一方 $t_{ox} = 35 \text{ s}$ の接合はas-depo.の状態ではTMR比

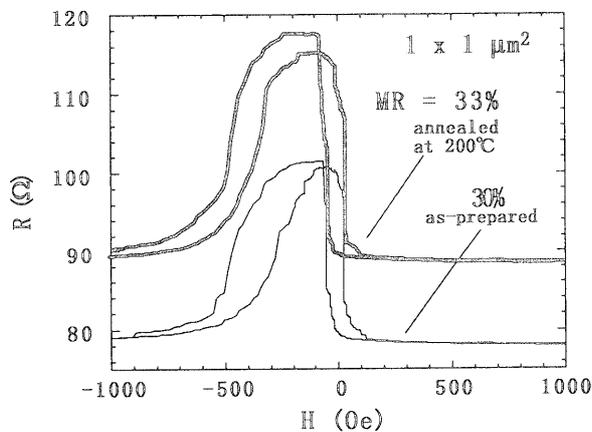


Fig. 1 MR curves for a junction formed by a 10 s. oxidation of 6.6-Å Al.

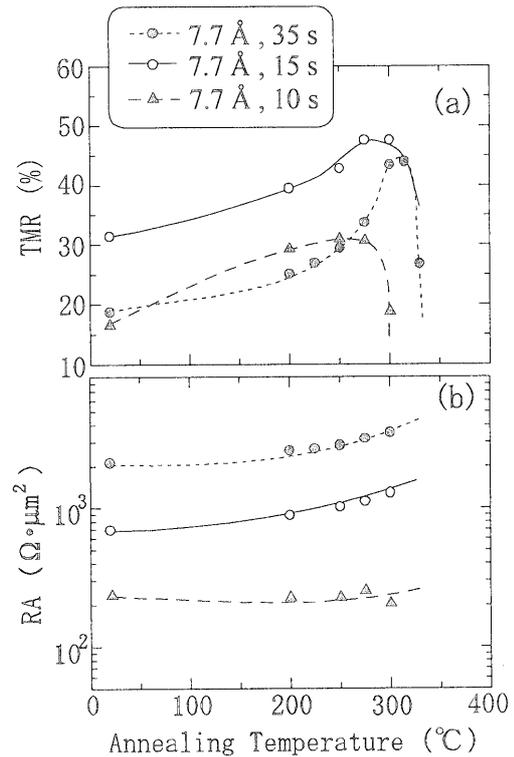


Fig. 2 Annealing temperature dependence of (a) TMR ratio and (b) resistance area product for a junction with 7.7-Å Al with various oxidation times.

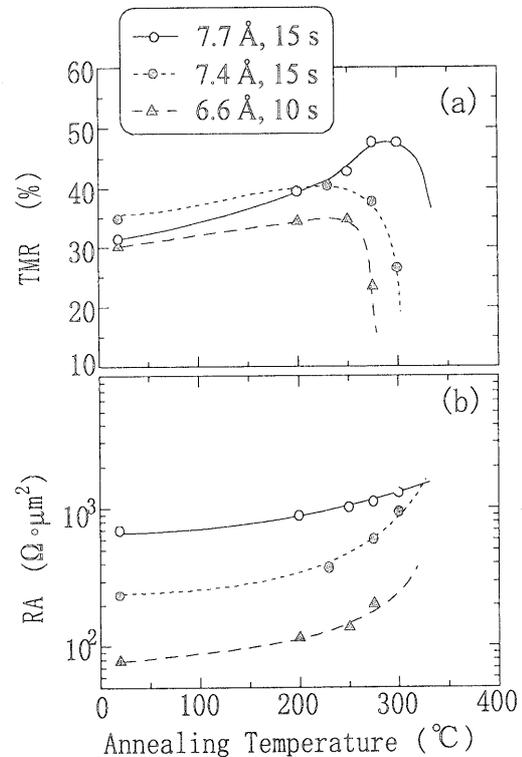


Fig. 3 Annealing temperature dependence of (a) TMR ratio and (b) resistance area product for junctions with various Al thicknesses and optimum oxidation time.

が小さい。これは過剰な酸素がAl粒間に侵入し下部電極まで酸化が進んでしまったことによるもので、熱処理をすることで酸化のしやすいAlに下部電極部の酸素が移動し均一化されることによりTMR比が大きく増加していると推測される。逆に  $t_{ox} = 10$  s の接合においては酸化が不十分なため全てのAlを酸化させるのに十分な酸素が供給されず、熱処理後もさほどTMR比が増加しなかったと考えられる。Al膜厚を減少させるとas-depo. の状態でのTMR比は30~35%程度と高いものの熱処理温度に対してTMR比の上昇がほとんどなく、酸化が不十分と考えられる接合とその傾向が類似している。Fig. 4(c)において、 $d_{Al} = 10$  Å以上の接合で十分高い $\phi$ 値を持つのは、Al層内に十分な酸素が供給され均質な絶縁層が形成されているためであると考えられる。一方  $d_{Al} = 10$  Å以下での $\phi$ 値の減少はAl層内の酸素の量が十分でなく絶縁層に何らかの欠陥が生じていることを示唆する。

Fig. 5にこれらの傾向を説明するためのモデルを示した。(a)が  $d_{Al} = 7.7$  Å,  $t_{ox} = 15$  s の接合を、(b)が  $d_{Al} = 6.6$  Å,  $t_{ox} = 10$  s の接合を表している。下部磁性層を成膜すると膜の内部に数nmのgrainが成長することが断面TEM写真からわかっている<sup>11)</sup>。従って、この上部に金属Alを成膜した場合には下部のgrainを反映した構造を取ることが予想

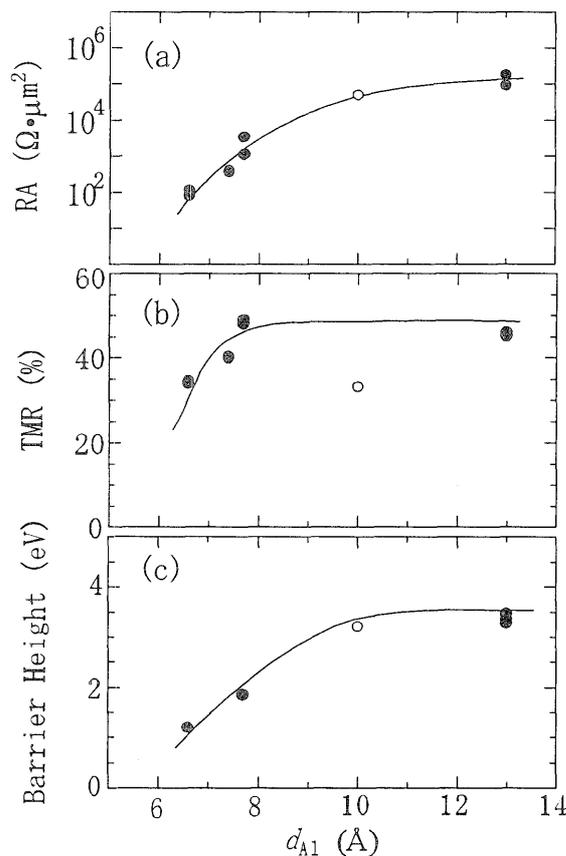


Fig. 4 The dependence of (a) resistance area product, (b) TMR ratio, and (c) barrier height on Al thickness. The white circles are the data for junctions with Co as the ferromagnetic electrodes.

される<sup>12-14)</sup>。そのためプラズマ酸化を行うと酸素が入りやすいgrain boundaryから酸化が始まり、続いてgrainの内部に向かって酸素が浸透していくことが考えられる。これは絶縁層作製後の試料のAFM電流像を観察したときに、電流の流れにくい領域が下部層の断面TEM写真におけるgrainと同程度の大きさの粒形状を縁取るように分布していることから予想できる<sup>11)</sup>。絶縁層が厚い接合では酸化を長時間行うためgrainの中心部にまで酸素が浸透することで均質な絶縁層が得られる。また絶縁層内に存在する酸素の量が多いため熱処理によってTMR比が大きく増加する。それに対して絶縁層が比較的薄い接合では、酸化時間が10 s程度と短時間になるため酸化の不十分な領域が多く残り、熱処理によって均質になるだけの酸素を十分に含まない。この酸化の不十分な領域が小さいTMR比、 $\phi$ の値をとり、さらに伝導においては支配的になるため、結果として接合全体のTMR比、 $\phi$ 値についても小さくなることが説明できる<sup>15)</sup>。

最後にTMR比とRAの関係について本報告の値と最近の他のグループの報告値をまとめ、Fig. 6に示す<sup>4,6,10,16,17)</sup>。本報告値は  $RA > 1$  k  $\Omega \mu m^2$  ではTMR比が50%近い非常に大きな値を示しているが、 $RA < 1$  k  $\Omega \mu m^2$  で値が減少する傾向にある。RAを減少させるに伴ってTMR比が減少する傾向は

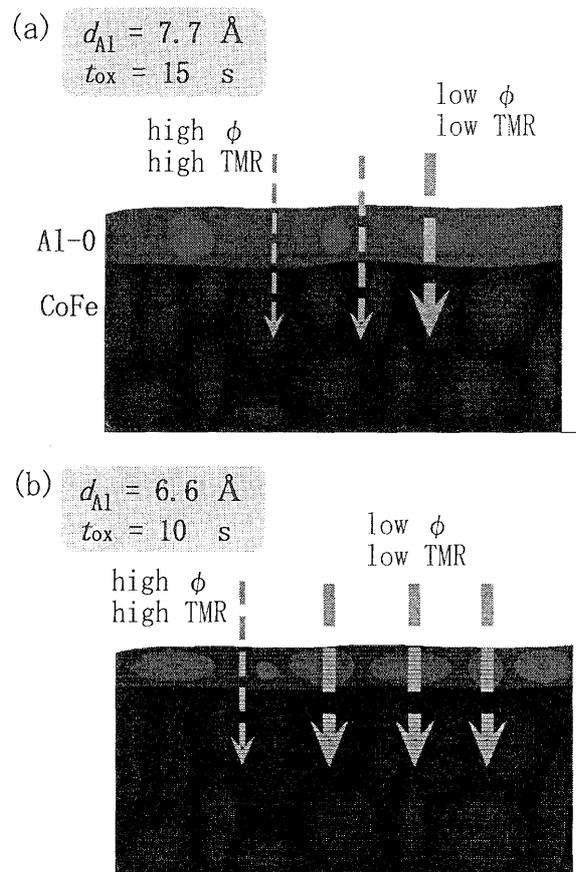


Fig. 5 Schematic illustration of the oxidation process for junctions with different Al thicknesses.

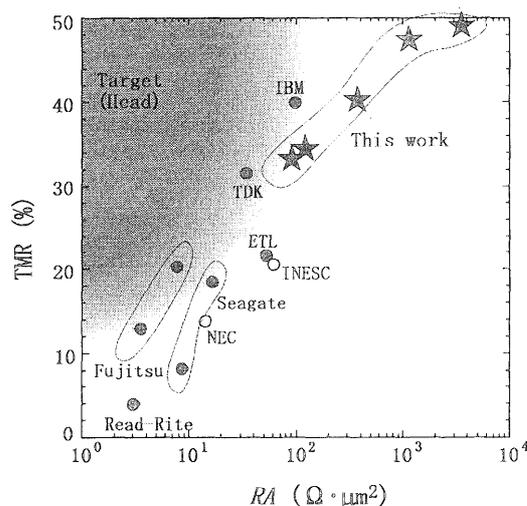


Fig. 6 TMR ratio as a function of resistance area product. The star and circles indicate our results and those reported by others, respectively.

他のグループも同様である。この原因に関する解析の詳細は別に報告する<sup>15)</sup>。10 Ω程度の低抵抗領域の値を示しているグループの多くは絶縁層作製に自然酸化を用いることで低抵抗な接合を得ているが、TMR比が最大でも20%程度と小さい。それに対してプラズマ酸化を用いて作製した本報告値は、大きなTMR比を得ているものの低抵抗化が十分でない。グラフ内には強磁性トンネル接合を磁気ヘッドとして実用化の際に必要なとされるTMR比とRAのおおまかな値(領域)を示してある。現在のトンネル接合の伝導特性は最低限の条件を満たしつつあるものの、高密度HDD用の再生ヘッドとしてはさらに一桁の低抵抗化が必要である。高TMR比を維持しつつ低抵抗化を進めていくためには、ラジカルなどを利用しAlの粒内部まで均一に酸化を行う手法の確立が必要であると考えられる。

### 5. まとめ

ICP酸化を用いてAl膜厚および酸化時間を系統的に変えた接合を作製した。これらの接合におけるTMR比、RAの熱処理温度依存性を調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 絶縁層の膜厚および酸化時間を減少させた場合いずれにおいてもRAは減少し、 $d_{Al} = 6.6 \text{ \AA}$ ,  $t_{ox} = 10 \text{ s}$ の接合において $RA = 80 \text{ } \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ , TMR比 = 30%の値を得た。
- (2) プラズマ酸化を用いた場合には絶縁層の酸化を均質にするために熱処理をすることが必要不可欠となる。
- (3) 酸化時間の最適化を行っても、 $d_{Al} < 8 \text{ \AA}$ の範囲では $d_{Al}$ を減少させるに伴ってTMR比の最大値が徐々に小さくなる。これは酸化が短時間になるために酸化の不十分な領域が多く残るためと考えられる。

謝辞 本研究は住友財団、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および科学研究費補助金(基盤研究11355001, 地域連携推進研究11792002)により行われている。

### 文献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka : *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 2) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey : *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 3) X. F. Han, T. Daibou, M. Kamijo, K. Yaoita, H. Kubota, Y. Ando, and T. Miyazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L439 (2000).
- 4) K. Shimazawa, O. Rendon, N. Kasahara, J. J. Sun, S. Araki, H. Morita, and M. Matsuzaki : *Abstr. of Intermag 2000 FA-01* (Toronto, 2000).
- 5) S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. DeHerrera : *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2814 (1999).
- 6) J. J. Sun, K. Shimazawa, N. Kasahara, K. Sato, S. Saruki, T. Kagami, O. Rendon, S. Araki, H. Morita, and M. Matsuzaki : *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2424 (2000).
- 7) 上條誠, 村井純一郎, 久保田均, 安藤康夫, 宮崎照宣, C. Kim, O. Song : 日本応用磁気学会誌, **24**, 591 (2000).
- 8) H. Kikuchi, M. Sato, and K. Kobayashi : *J. Appl. Phys.*, **87**, 6055 (2000).
- 9) 菅原淳一, 中塩栄治, 尾上清二, 熊谷静似 : 日本応用磁気学会誌, **24**, 192 (2000).
- 10) S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, and J. C. Soares : *J. Appl. Phys.*, **87**, 6058 (2000).
- 11) Y. Ando, H. Kubota, M. Hayashi, M. Kamijo, K. Yaoita, A. C. C. Yu, X. F. Han, and T. Miyazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) in press.
- 12) Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota, and T. Miyazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L737 (1999).
- 13) Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota, and T. Miyazaki : *J. Appl. Phys.*, **87**, 5206 (2000).
- 14) 安藤康夫, 亀田博史, 林将光, 久保田均, 宮崎照宣 : 日本応用磁気学会誌, **24**, 611 (2000).
- 15) 林将光, 安藤康夫, 久保田均, 宮崎照宣 : 応用磁気学会誌投稿中。
- 16) S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher : *J. Appl. Phys.*, **85**, 5828 (1999).
- 17) S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei, and J. C. Soares : *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 610 (2000).