

デュアルスピンバルブタイプ強磁性二重トンネル接合の熱処理による特性変化 Characteristics of Annealed Dual Spin-valve Type Ferromagnetic Double Tunnel Junctions

天野 実・斉藤好昭・中島健太郎・高橋茂樹・猪俣浩一郎†

(株) 東芝研究開発センター, 川崎市幸区小向東芝町 1 (〒212-8582)

M. Amano, Y. Saito, K. Nakajima, S. Takahashi, and K. Inomata†

Corporate Research and Development Center, Toshiba Corp., 1 Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, 212-8582

(2000 年 10 月 6 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録)

Exchange-biased dual spin-valve type magnetic double tunnel junctions (DSV-MTJs) of Ir-Mn/Co-Fe/ AlO_x /Co-Fe/ AlO_x /Co-Fe/Ir-Mn were annealed at 175–400°C. After annealing at 325°C, the magnetoresistance (MR) ratio and bias voltage V_b , at which the MR ratio is reduced by 50%, in the DSV-MTJs were greatly increased to 42% and 930 mV, respectively. After annealing above 325°C, the MR ratio and V_b decreased. This degradation of DSV-MTJs annealed above 325°C was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The XPS spectra and TEM images showed that an $\text{AlO}_x/\text{MnO}_x$ composite tunnel barrier was formed due to the diffusion of Mn through the Co-Fe layer and oxygen redistribution above 300°C. Taking into account the spin-independent two-step tunneling via defect states in the barrier, we considered that this $\text{AlO}_x/\text{MnO}_x$ composite barrier leads to decreasing the MR ratio and V_b and increasing the tunnel resistance.

Key words: tunnel magnetoresistance, thermal stability, double tunnel junction, X-ray photoelectron spectroscopy, magnetic random access memory

1. はじめに

室温での大きなトンネル磁気抵抗効果(TMR)が発見されて以来^{1),2)}, 磁気抵抗効果メモリ(MRAM)や磁気ヘッドへの応用を想定した強磁性トンネル接合(MTJ)の研究がさかに行われている。その中でも熱処理による特性変化については, 初期特性の改善, 加工プロセスとの整合性, 素子の信頼性など実用的にも重要な課題に関連するため, 様々な角度からの検討がなされている³⁾⁻⁹⁾。これまでの報告では, 300 °C程度の熱処理により MR 比の増大³⁾⁻⁹⁾や電流-電圧特性の非対称性の消失³⁾といった特性の改善が見られており, 初期特性改善のためのアニールは必要な工程と考えられている。一方, 300 °Cを超えた熱処理では特性の劣化が生じるといわれており³⁾⁻⁹⁾, MRAM 等半導体 LSI 製造プロセスで想定される 400 °C程度の熱工程には現状では耐えられない。300 °C以上で生じる劣化の原因としては, 反強磁性層に用いている Mn の拡散によって引き起こされる強磁性層中

のスピンの偏極率の低下⁵⁾や, バリア/強磁性層界面構造の変化⁵⁾等が示唆されている。しかしながら, Ta 薄膜で Mn の拡散を抑制しても 320 °Cで同様な劣化が見られる¹⁰⁾など, いまだ高温での劣化メカニズムは十分に解明されたとは言えない。今回我々は, 出力特性で優位と思われるデュアルスピンバルブタイプ (DSV) の MTJ¹¹⁾を作製し, 磁場中アニールによる特性改善効果の検討と高温アニールでの劣化原因の解析を行ったので報告する。

2. 実験方法

試料の作製は, 超高真空スパッタリング法による MTJ 薄膜の成膜と, フォトリソグラフィ/Ar イオンミリングによる加工を用いて行った。MTJ の積層構造は, 以下に示すように上下強磁性層を固着層とし, 中間強磁性層を自由層としたデュアルスピンバルブタイプの二重トンネル接合 (DSV-MTJ) で, トンネルバリアの形成方法の異なる 2 種類の試料 A, B を作製した。

試料 A: AlO_x ダイレクトスパッタ/プラズマ酸化法
(Si/SiO₂)Sub./Ni-Fe(5)/Ir-Mn(12)/Co₅₀Fe₅₀(3)/
 $\text{AlO}_x(1.5)$:酸化/Co₅₀Fe₅₀(3)/ $\text{AlO}_x(1.9)$:酸化/
Co₅₀Fe₅₀(3)/Ir-Mn(12)/Ni-Fe(5) (単位: nm)

試料 B: Al スパッタ/プラズマ酸化法
(Si/SiO₂)Sub./Ni-Fe(5)/Ir-Mn(12)/Co₅₀Fe₅₀(3)/
Al(0.9):酸化/Co₅₀Fe₅₀(3)/Ni-Fe(6)/Co₅₀Fe₅₀(3)/
Al(0.9):酸化/Co₅₀Fe₅₀(3)/Ir-Mn(12)/Ni-Fe(5) (単位: nm)

成膜は背圧 5×10^{-9} Torr 以下, Ar ガス圧約 1 mTorr, 成膜速度約 0.04 nm/sec で行った。プラズマ酸化は純酸素ガスを用い, 投入パワーと酸化時間は, 試料 A では 30 W・80 秒, 試料 B では 7 W・90 秒とした。

磁場中アニールは真空中 (5×10^{-8} Torr 以下), 印加磁場一定 (6.5 kOe), アニール時間一定 (1 時間) で行い, 同一試料を 175 °C から 25 °C ステップで温度を上げて 400 °C までアニールを繰り返した。電流-電圧 (I - V) 特性および MRR 比の評価は直流四端子法を用い, 測定は室温で行った。アニールによる各層の変化の様子は高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて評価した。なお, XPS 評価用の試料には下側バリア層よりも下側の積層構造 (Ni-Fe/Ir-Mn/Co₅₀Fe₅₀/AlO_x) を別途作製したものをを用いた。

† 現所属: 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻
仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (〒980-8579)

3. 実験結果および考察

Fig. 1~Fig. 3にMR比, R_{min} (3つの強磁性層のスピンの向きがそろった時の抵抗値), V_h (MR比が最大値の1/2となるバイアス電圧)の磁場中アニールによる変化を示す。なお, 加工中に150°Cの熱工程を経たため, 図中にはアニール前の特性を150°Cとしてプロットしてある。Fig. 1に示すMR比のアニール変化は, 試料A, Bともに同じような傾向を示しており, アニールによりMR比が向上して300°C近辺で40%を超える値にまで達するが, さらに高温でのアニールでは急激に減少している。一方, Fig. 2の R_{min} のアニール変化はトンネルバリアの形成方法によって異なっている。試料Aでは200°Cまで大幅に増大し, その後多少の増減をした後325°Cで急激に減少するが, 350°Cから再び増大している。一方試料Bでは, 300°Cまで少しずつ減少し, 300°Cを超えたところで急激に増大している。次にFig. 3を見ると, アニール前にはどちらの試料も V_h が正負で大きく異なっており, MR比のバイアス依存性が正負で非対称であることがわかる。アニールにより V_h が大きくなると同時にこの非対称性はなくなっていく, 325°Cで V_h が正負でほぼ同じ値を示し

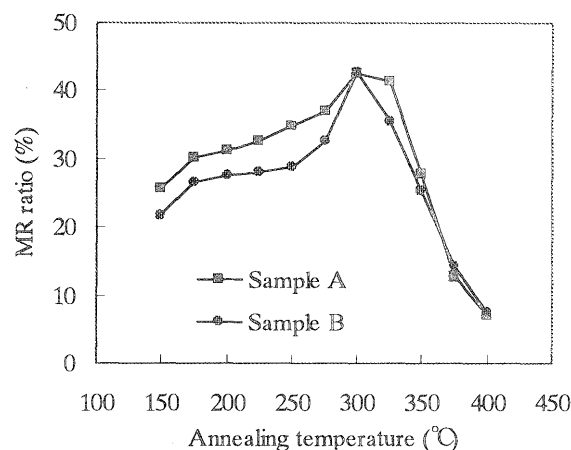


Fig. 1 MR ratio in the DSV-MTJs as a function of annealing temperature.

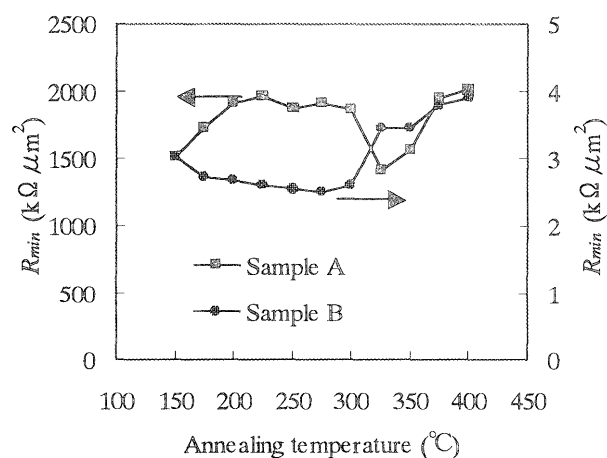


Fig. 2 R_{min} in the DSV-MTJs as a function of annealing temperature.

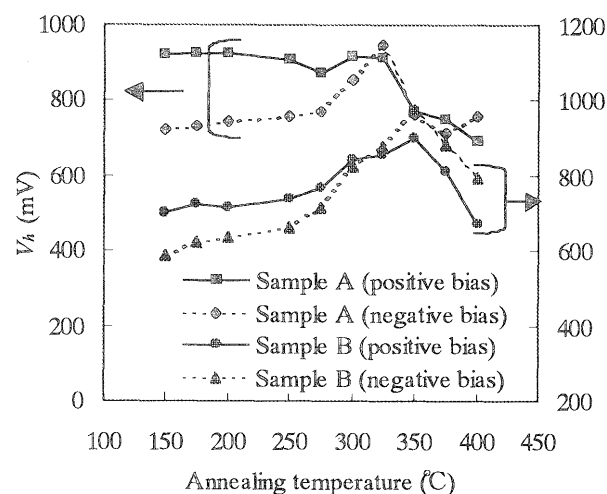


Fig. 3 V_h in the DSV-MTJs as a function of annealing temperature. Positive bias indicates current flows from top electrode to bottom electrode.

ている。この時, 試料Aでは V_h が最大になり900 mVを超えている。試料Bは350°Cで最大に達し, 負の方がやや大きくなっているものの, やはり正負いずれも900 mVを超えている。さらに高温のアニールでは, 試料A, Bともに急激に V_h が減少している。

以上に示したように, 300~325°C程度のアニールによりMR比や V_h の増大といった特性改善が見られている。ここで, この特性改善アニールの効果についてももう少し詳しく見てみる。特性改善アニールによって得られた試料AのMR比のバイアス電圧依存性をFig. 4に示す。比較のためアニール前の特性も示してある。アニールにより大幅な特性改善が図られ, アニール後はバイアス電圧0.5 VでMR比31%, 1 VでもMR比20%と, 高いバイアス電圧においても大きなMR比が得られている。

325°Cより高温のアニールで見られる特性劣化について詳しくみてみる。先に述べたように, 高温でのアニールではMR比と V_h は減少し, R_{min} は増大するという変化を示している。これまで

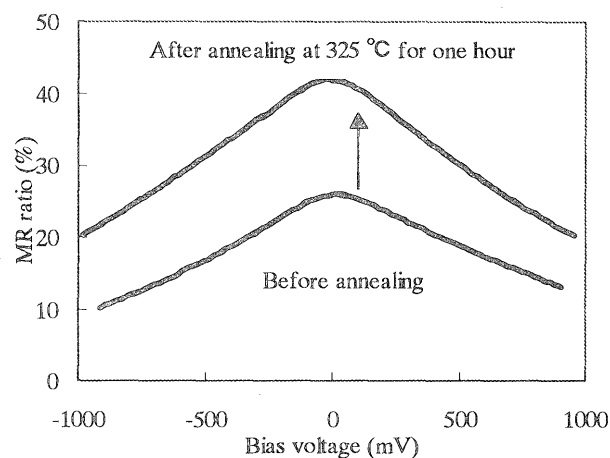


Fig. 4 Bias voltage dependence of the MR ratio in a DSV-MTJ before and after annealing at 325°C for one hour.

特性劣化の原因だと言われてきた Mn の拡散によって引き起こされるスピン偏極率の低下が起こっているとすると、MR 比の減少については説明できるが、他の 2 つパラメータの変化については十分な説明ができない。したがって、他にも特性劣化を引き起こしている現象があると思われる。特に R_{pin} が増大しているということからバリア層が変化していることが予想される。

上記の劣化メカニズムを調べるため、XPS と断面 TEM で分析を行った。Fig. 5～Fig. 7 に XPS 分析の結果のうち特徴的なアニール変化を示した Fe, Co, Mn のスペクトルを示す。図中には、成膜後(as depo.), 200 °Cアニール, 300 °Cアニール, 375 °Cアニールの試料の XPS スペクトルを示してある。Fig. 5, Fig. 6 より Fe と Co は 200 °C までは変化がないが、300 °C からピークが減少し始めているのがわかる。また、今回作製したバリア形成条件では、成膜後もアニール後も酸化物のピークが見えていない。これに対し Fig. 7 に示す Mn は、200 °C までは変化がなく金属 Mn のピークのみが観察されているが、300 °C では金属 Mn のピークが増大するとともに Mn 酸化物のピークが見えてきており、さらに 375 °C ではこれら両方のピークが増大している。これらのことは、300 °C から Mn が上方に拡散してきて酸化物をつくり、一方、Co と Fe は下方に拡散していることを示している。Fig. 8 に XPS スペクトルから求めた Fe と Mn の原子数比の

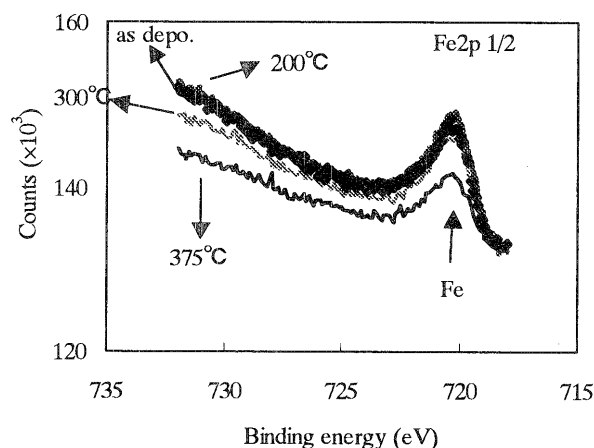


Fig. 5 Fe2p XPS spectra in Ni-Fe/Ir-Mn/CoFe/AlO_x

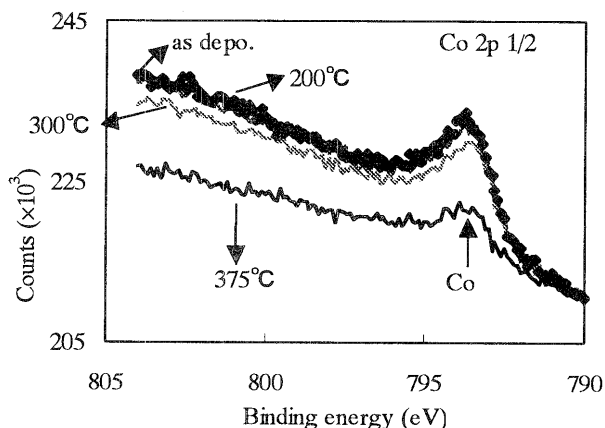


Fig. 6 Co2p XPS spectra in Ni-Fe/Ir-Mn/CoFe/AlO_x

アニールによる変化を示す。300 °C から Fe に対する Mn の割合が増加し、それが光電子取り出し角 (TOA) が小さいほど大きくなっている。このことは 300 °C 以上では Mn が Fe より上方に

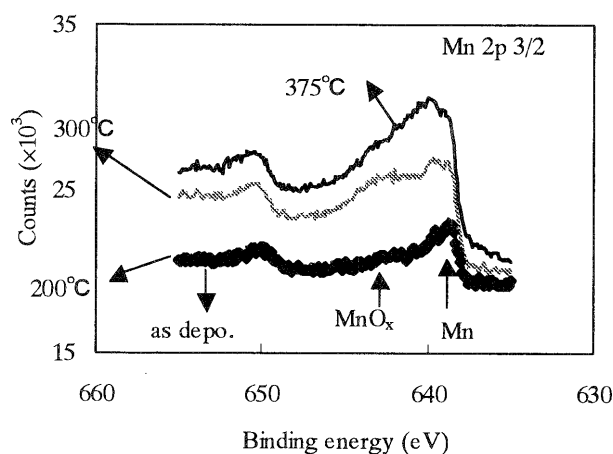


Fig. 7 Mn2p XPS spectra in Ni-Fe/Ir-Mn/CoFe/AlO_x

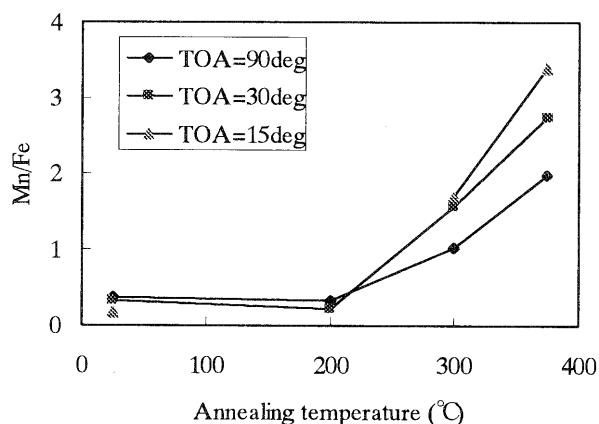
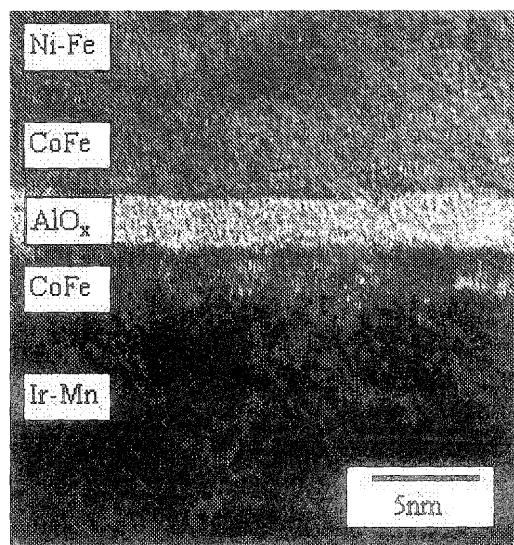


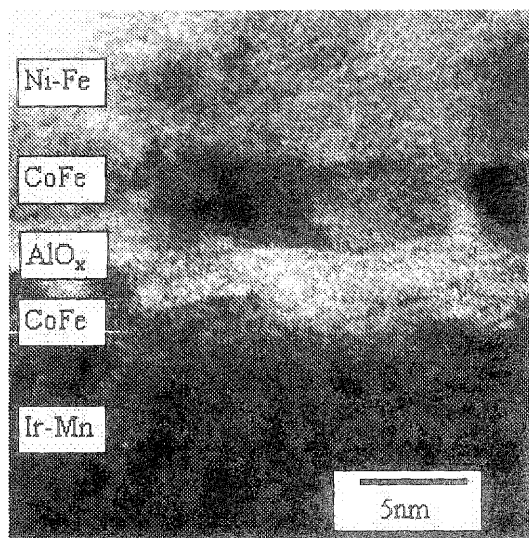
Fig. 8 Composition ratio of Mn to Fe as a function of annealing temperature.

ていることを示している。一方、375 °C での Al と Mn の原子数比の TOA に対する変化を調べると、TOA=90 ° では Mn/Al=0.12 であるのに対し、30 ° で 0.05、15 ° で 0.03 と、Al に対する Mn の割合が TOA が小さいほど減少しており、Mn は Al より下側にあるといえる。これらのことと Fig. 5～7 の結果を合わせて考えると、CoFe/AlO_x バリア界面またはバリア中の界面に近い部分に Mn 酸化物が形成されていることがわかる。次に断面 TEM の結果について見てみる。Fig. 9 の 300 °C と 375 °C の断面 TEM 像からわかるように、300 °C では明瞭な界面を持つアモルファス状のバリア層が観察されているのに対し、375 °C ではバリア層の界面がぼやけてアモルファス状の部分が広がっており、全体としてバリア層が厚くなっている。以上のことを総合して考えると、高温アニールの結果バリア層下側界面近傍に Mn 酸化物が形成され、その Mn 酸化物がトンネルバリアの一部として機能する AlO_x/MnO_x 複合トンネルバリアが形成されたということがいえる。

ここで、アニールで拡散してきた Mn により AlO_x/MnO_x 複合トンネルバリアが形成された場合、MR 比および V_d の減少と抵抗値



a) After annealing at 300 °C



b) After annealing at 375 °C

Fig. 9 Cross-section TEM images of Ni-Fe/Ir-Mn/CoFe/AlO_x/CoFe/Ni-Fe near the AlO_x barrier after annealing a) at 300 °C, and b) at 375 °C.

の増大が起こりうるかどうか考えてみる。拡散してきた Mn が酸化物を形成するということは酸化物トンネルバリア層の厚さが増大することを意味し、これは抵抗の増大につながることになる。このことは、Fig. 9 で、375 °C のアニールでバリア層が厚くなっていることとも一致している。次に V_d の減少する原因について考えてみる。これまで MR 比のバイアス依存性のメカニズムについて多くの議論がなされてきたが、MR 比も V_d も減少する理由がバリア中の欠陥などによる準位を介したスピンの依存しないホッピング伝導成分にあるという報告がある¹²⁾。これを我々の結果にあてはめてみる。特性改善アニールによって酸化の均質化や酸化プラズマダメージの回復によって欠陥の少なくなった AlO_x 単層のトンネルバリアに対し、高温アニールにより AlO_x/MnO_x 複合バリアが形成される場合、拡散してきた Mn と O が

結合する際に AlO_x 結合構造が変化したり、欠陥が増加したり、あるいは酸化が不完全で欠陥の多い MnO_x が形成されたりすることになる。それゆえ、バリア中に欠陥などによる準位が増加し、この準位を介したスピンの依存しないホッピング伝導成分が増加し、これが V_d の減少とさらには MR 比の減少につながると考えられる。以上を考慮すると、AlO_x/MnO_x 複合バリアの形成により、高温劣化領域での特性変化、すなわち、MR 比および V_d の減少と接合抵抗の増大が起こるということが全て矛盾なく説明できる。

4. まとめ

上下の強磁性層を Ir-Mn 反強磁性層により固着し、中間層を自由記録層としたデュアルスピンバルブタイプ二重トンネル接合において、アニールによる特性改善の効果、高温での特性劣化の原因を調べた。300 °C 程度のアニールにより特性が改善されることがわかり、325 °C のアニールでは、MR 比=42 %、 V_d =930 mV という良好な特性を得た。さらに、高温アニールでの劣化は、反強磁性層から拡散してきた Mn がバリアとの界面近傍で酸化し、AlO_x/MnO_x 複合トンネルバリア層が形成されることが原因の一つであることがわかった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、XPS 分析および TEM 観察において有益な議論をしてくださった、(株)東芝 環境技術・分析センターの高橋護氏、高島章氏に深謝いたします。

文 献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
- 2) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 3) M. Sato and K. Kobayashi: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 3553 (1997).
- 4) R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, P. P. Freitas, A. King, M. F. da Silva, and J. C. Soares: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3288 (1998).
- 5) S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei, and J. C. Soares: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 610 (2000).
- 6) S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. DeHerrera: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2814 (1999).
- 7) S. S. P. Parkin, K. -S. Moon, K. E. Pettit, David J. Smith, R. E. Dunin-Borkowski, and M. R. McCartney: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 543 (1999).
- 8) 菅原淳一, 中塩栄治, 尾上精二, 熊谷静似: 日本応用磁気学会誌 **24**, 195 (2000).
- 9) 上条誠村井純一郎, 久保田均, 安藤康夫, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌 **24**, 591 (2000).
- 10) S. Cardoso, R. Ferreira, P. P. Freitas, P. Wei, and J. C. Soares: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3792 (2000).
- 11) Y. Saito, M. Amano, K. Nakajima, S. Takahashi, M. Sagoi, and K. Inomata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1035 (2000).
- 12) J. Zhang and R. M. White: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6512 (1998).