ECR プラズマ酸化により作製した $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Co}/\text{Al-O}/\text{Co}$ 接合の TMR

TMR Effect in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Co}/\text{Al-O}/\text{Co}$ Junctions Prepared by Using ECR Plasma Oxidation

久保田均・宮崎照宣

H. Kubota and T. Miyazaki

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

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

Aoba-yama 08, Sendai 980-8579, Japan

(1998 年 10 月 14 日受理, 1999 年 1 月 21 日採録)

$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Co}/\text{Al-O}/\text{Co}$ tunnel junctions were fabricated by using magnetron sputtering and metal masks. The insulator was prepared by ECR oxidation of a thin metallic Al film. The dependence of the tunnel resistance and TMR ratio on the oxidizing condition was examined. The tunnel resistance increased and the TMR ratio decreased rapidly with increasing acceleration voltage and oxidizing time. The junction area dependence of the tunnel resistance and TMR ratio was analyzed by taking account of a current distribution effect. The values of the TMR ratio and tunnel resistance obtained by this analysis were about 13% and $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$, respectively. The decrease in the TMR ratio can be explained by the oxidation of the surface of the lower Co layer.

Key words: TMR, tunnel resistance, ECR, plasma oxidation, current distribution effect

1. はじめに

強磁性金属/絶縁体/強磁性金属トンネル接合では室温で 18% 以上の巨大磁気抵抗効果(TMR)が報告され^{1), 2)}, 基礎物性のみならず, 高性能磁気デバイスの観点からも非常に注目されている。TMR は非常に薄い絶縁層を流れるトンネル電流によって生じるため, 絶縁層の構造に強く依存する。我々のグループではスパッタ法で作製した極薄アルミニウム膜を大気中で 48 ~ 500 時間酸化して絶縁層を形成してきた³⁾。この方法では障壁高さ ~ 2 eV, 障壁幅は金属アルミニウムの厚さとほぼ同じで良質の絶縁障壁が得られる⁴⁾。しかし, この方法は, 長時間かかる, 再現性が低い等の点で問題がある。

最近金属アルミニウムの表面を rf^{5), 6)} あるいは dc^{7), 8)} 酸素プラズマで数分間酸化させて作製した接合で比較的大きな磁気抵抗変化が報告されている。これらの接合のトンネル抵抗値は 10^6 ~ $10^9 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と非常に高く, デバイスに応用するためにはトンネル抵抗値の低減が必要となる。rf および dc 放電を用いた場合, プラズマのエネルギーとイオンの加速電圧を独立に制御することは難しい。これに対して ECR イオン源はマイクロ波放電によりプラズマを生成し, イオン加速用の電極によりイオンを引き出すため高い制御性を有している。従って, トンネル抵抗の低減, 再現性の向上のた

めには有利な方法であると考えられる。そこで我々は, プラズマの制御性が高い ECR イオン源を用いてトンネル接合を作製し, 酸化条件と TMR の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

2. 実験方法

試料の作製にはマグネトロンスパッタ装置を用いた。アルゴン圧は 1 Pa, 投入電力は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$: 200 W(rf), Co 40 W(dc), Al 200 W(rf) とした。スパッタ速度はそれぞれ, 0.2 nm/s, 0.4 nm/s, 0.6 nm/s であった。基板には厚さ 350 ~ 450 nm の熱酸化膜付きのシリコン基板(100)を用い, スパッタ時及び酸化時には水冷した。メタルマスクを用いて接合面積 $100 \times 100 \sim 500 \times 500 \mu\text{m}^2$ の接合を作製した。絶縁層の作製には ECR イオンガンを用い, アルミニウム薄膜の表面をプラズマ酸化した。Fig. 1 に ECR イオンガンを用いたプラズマ酸化実験の模式図を示す。イオンガンに 2 GHz マイクロ波を導入し, 酸素-アルゴン混合ガスのプラズマを作る。酸素流量: アルゴン流量 = 9 : 1, 酸化時の全ガス圧は 0.25 Pa とした。イオン源直上に加速のための 3 つの電極がある。試料に最も近い電極はアース電位, 中間電極の電位は -1 kV とした。イオン源に最も近い電極の電位 (V_{acc}) を +5 ~ 500 V の間で変化させた。イオン電流が 2 mA になるように整合器およびマイクロ投入電力を調整した。接合の作製手順はつぎのとおりである。下部電極 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (19 nm)/Co (3.9 nm) をスパッタした後, 大気中に取り出す。メタルマスクを交換後, Al (1-

Fig.1 Schematic illustration of a plasma oxidation experiment using an ECR ion source. The sample was rotated during oxidation.

1.3 nm)をスパッタする。大気中に取り出し、酸化装置に取り付けECR プラズマ酸化を行う。大気中に取り出し、メタルマスクを交換後Co (50–70 nm)をスパッタする。磁気抵抗効果の測定は直流4端子法により、最大印加磁界 130 Oe で室温で行った。130 Oe におけるトンネル抵抗値を R_s 、低磁界のトンネル抵抗の最大値を R_0 として磁気抵抗比を $MR\ ratio = (R_0 - R_s)/R_s \times 100 (\%)$ と定義した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に $V_{acc}=20$ V、酸化時間5分で作製した接合の磁気抵抗曲線を示す。図中に各接合の接合面積を示す。いずれの接合においても ± 20 付近の磁界でピークを示す。接合面積の減少に伴い高磁界における抵抗の飽和値 R_s は増加する。

Fig. 3 に接合面積 $100 \times 100 \mu m^2$ 当たりの R_s の V_{acc} 及び酸化時間依存性を示す。各点における抵抗値は、面積の異なる接合の抵抗値を面積で規格化し平均をとり求めた。図中の実線は各点の抵抗値をもとに引いた等高線である。実験値にはばらつきが大きく、実線の位置はおおまかなものであるが、 V_{acc} の増加に伴い又酸化時間の増加に伴い R_s は急激に増加する傾向を示す。

Fig. 4 に種々の酸化条件で作製した接合の抵抗値及び $MR\ ratio$ の接合面積依存性を示す。図中の○、●はそれぞれ、抵抗値及び $MR\ ratio$ を示す。 $V_{acc}=20$ V、酸化時間5分で作製

した試料では $100 \times 100 \mu m^2$ の面積で約 10Ω 、13% の値を示す。面積の増加に伴い $MR\ ratio$ は急激に増加し、30% 以上の値を示す。 $V_{acc}=40$ V、酸化時間5分及び $V_{acc}=20$ V、酸化時間10分で作製した試料も同様な傾向を示す。このような $MR\ ratio$ の面積依存性は接合部分上下の電極の面内抵抗によりトンネル電流が分布を持つ場合に現れる^{7),9)}。そこで電極抵抗を考慮したモデル⁹⁾を用いて R_s 及び $MR\ ratio$ の面積依存性を計算した。接合部のトンネル抵抗を R_{tunnel} 、上部および下部電極の面内抵抗を同じと仮定し R_{film} とすると、測定される抵抗の飽和値 R_{mes} は次式で表される。

$$R_{mes} = \sqrt{\frac{R_{film} \cdot R_{tunnel}}{2S}} \coth \sqrt{\frac{R_{film} \cdot S}{2R_{tunnel}}} - \frac{R_{film}}{2} \quad (1)$$

ここで R_{mes} , R_{film} , R_{tunnel} , S の単位はそれぞれ Ω , Ω , $\Omega \cdot \mu m^2$, μm^2 である。トンネル抵抗の磁気抵抗変化を MR_{tunnel} とすると、測定される MR_{mes} は次式で表される。

$$MR_{mes} = \frac{\sqrt{1 + \frac{MR_{tunnel}}{100}} \coth \sqrt{\frac{R_{film} \cdot S}{2R_{tunnel}(1 + \frac{MR_{tunnel}}{100})}} - \coth \sqrt{\frac{R_{film} \cdot S}{2R_{tunnel}}}}{\coth \sqrt{\frac{R_{film} \cdot S}{2R_{tunnel}}} - \sqrt{\frac{R_{film} \cdot S}{2R_{tunnel}}}} \quad (2)$$

ここで MR_{tunnel} , MR_{mes} の単位は%である。Fig. 4(a)-(e)中の実線及び点線はそれぞれ(1)及び(2)式を実験データにフィッティングした結果を示す。面積が小さい場合 R_{mes} は面積に反比例して増加する。しかし、面積が大きくなると急激に減

Fig. 2 Magnetoresistance curves of $Ni_{80}Fe_{20}/Co/Al-O/Co$ tunnel junctions prepared by ECR plasma oxidation with $V_{acc} = 20$ V for 2 minutes.

Fig. 3 Dependence of the resistance of the junctions on the acceleration voltage and oxidation time.

少し負の値を示す。面積が小さい場合 MR_{mes} はほぼ一定であるが、面積が増加すると急激に増大し、 $R_{mes}=0$ を示す面積で発散する。いずれの図においても計算は実験結果の傾向をよく再現している。フィッティングに用いた各パラメータの値を Table 1 に示す。 V_{acc} が大きくなる程、又酸化時間が長くなる程 MR_{tunnel} は減少し、同時に R_{tunnel} 及び R_{film} の値は急激に増加する傾向を示す。この原因は次のように推測できる。 Fig. 5 に Al 薄膜酸化時の断面模式図を示す。 $V_{acc}=20$ V、酸化時間 5 分 (Fig. 4(a)) の場合は得られた MR_{tunnel} が比較的大きな値を示していることから、Fig. 5(a) に示すようにほぼ Al が酸化され、下部電極表面の Co はあまり酸化されていない。しかし、 V_{acc} 及び酸化時間が大きくなると Fig. 5(b) に示すように酸素が Co 表面にまで侵入し、絶縁層厚が増加するため R_{tunnel} が増大する。 Co 層の一部が酸化され下部電極の金属部分の厚さが減少し、 R_{film} の値が増加する。下部

電極の厚さは約 23 nm と薄いため、膜厚の減少に対して面内の抵抗値が急激に増加することは十分あり得る。 Co 表面の酸化による分極率の低下、絶縁層の障壁幅の増加¹⁰⁾等により MR_{tunnel} が減少すると考えられる。以上の様に R_s 及び MR ratio の面積依存性を簡単なモデル計算により解析することで、電流分布の影響を取り除いた抵抗値及び磁気抵抗比を求めることができた。

ECR プラズマ酸化により絶縁層を作製した結果、rf^{5), 6)} および dc^{7), 8)} プラズマ酸化を用いて作製した接合にくらべトンネル抵抗値が低く、同程度の MR 比を示す接合を作製することができた。しかし、 $V_{acc} < 20$ V、酸化時間 < 5 分の条件ではほとんどの接合で $R_s < 0$ となり、(1), (2) のような簡単な式では実験結果を良く説明できなかった。これらの条件で作製した接合の R_{tunnel} 、 MR_{tunnel} を求めるためには、微細加工を用いて接合面積を減少させる必要がある。また、本実験で

Fig. 4 Junction area dependence of the resistance and magnetoresistance ratio measured at room temperature. Closed and open circles represent experimental results for the resistance and MR ratio, respectively. Solid and broken lines denote calculated results taking account of the current distribution effect.

はプラズマ酸化の直前に試料の表面を大気にさらすため、 V_{acc} 及び酸化時間をさらに減少させる場合には自然酸化の影響を無視できなくなる。今後はこれらの点に注意し V_{acc} 及び酸化時間の小さい条件で R_{tunnel} , MR_{tunnel} を求める必要がある。

5. まとめ

スパッタ法ならびにECRプラズマ酸化を用いて接合面積 $100 \times 100 \sim 500 \times 500 \mu\text{m}^2$ の $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Co}/\text{Al-O}/\text{Co}$ トンネル接合を作製し、TMRのプラズマ酸化条件依存性を調べた。その結果、 V_{acc} および酸化時間の増加に伴いトンネル抵抗値は急激に増加し、MR比は急激に減少した。電極抵抗による電流分布の影響を取り入れたモデルを用いて、トンネル抵抗値およびMR比の接合面積依存性を解析した。その結果電流分布の影響を取り除いた本来のトンネル抵抗値およびMR比を求めることができた。 $V_{acc}=20 \text{ V}$ 、酸化時間5分の条件でMR比13%、トンネル抵抗値 $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ を示した。 $V_{acc}>40 \text{ V}$ および酸化時間 >10 分におけるMR比の減少は下部電極Co表面まで酸化したためと考えられる。

謝 辞 本研究は旭硝子財団、三菱財団、矢崎財団、大倉和親記念財団、徳山科学技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、NEDO国際共同研究助成、科学研究費補助金(基盤研究008405001および特定領域研究「微小領域の磁性と伝導」09236101)により行われた。

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. Miservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 3) S. Kumagai, N. Tezuka, and T. Miyazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1498 (1997).
- 4) N. Tezuka, Y. Ando, T. Miyazaki, H. G. Tompkins, S.

Table 1 Parameters used in the fitting of eqs. (1) and (2) to experimental data in Fig. 4 (a)–(e).

V_{acc} (volt)	time (min.)	MR_{tunnel} (%)	R_{tunnel} ($\Omega \cdot \mu\text{m}^2$)	R_{film} (Ω)	
20	5	13	1.2×10^5	2	(a)
20	10	7	1.8×10^6	8	(d)
40	5	1.5	2.0×10^6	25	(b)
20	15	0.2	1.0×10^7	30	(e)
100	5	0.3	2.4×10^7	33	(c)

Fig. 5 Schematic illustrations of the cross-section of the insulator formed by ECR plasma oxidation.

- Tehrani, and H. Goronkin: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**, 493 (1997).
- 5) M. Sato, H. Kikuchi, and K. Kobayashi: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6691 (1998).
 - 6) J. J. Sun, R. C. Sousa, T. T. P. Galvao, V. S. Plaskett, and P. P. Freitas: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6694 (1998).
 - 7) J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowwak, P. LeClair, and R. Miservey: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 708 (1996).
 - 8) H. Boeve, R. J. M van deVeerdonk, B. Dutta, J. de Boeck, J. S. Moodera, and G. Borghs: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6700 (1998).
 - 9) R. J. Pederson and F. L. Vernon, Jr: *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 29 (1967).
 - 10) 宮崎照宣：日本金属学会会報，**37**, 724 (1998).