高濃度オゾン酸化法による金属 Al 膜の酸化過程とそれを用いて作製した 強磁性トンネル接合膜の磁気抵抗効果

High-Concentration Ozone Oxidation Process of a Metal Al Film and Tunnel Magnetoresistance Properties of Magnetic Tunnel Junctions with Ozone-Oxidized Al-O Barriers

吉村 哲^{*, **}・成澤 洋祐^{**}・角田 匡清^{**}・高橋 研^{**, ***}

^{*}日本学術振興会特別研究員

^{**}東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

^{***}東北大学未来科学技術共同研究センター, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10 (〒980-8579)

S. Yoshimura^{*, **}, Y. Narisawa^{**}, M. Tsunoda^{**}, and M. Takahashi^{**, ***}

^{*}Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science

^{**}Dept. of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 6-6-05, Sendai 980-8579 Japan

^{***}New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Aoba-yama 6-6-10, Sendai 980-8579 Japan

The ozone oxidization process of metal Al film for the formation of barriers in magnetic tunnel junctions (MTJs) is investigated. The ozone exposure method, in which atomic oxygen in the ground state is an oxidizing species, is expected to oxidize ultra-thin Al films more mildly than the plasma oxidization method, since the energy level of atomic oxygen is ~ 2 eV lower in the ozone method than in the plasma method. The main results were as follows: (1) In the case of ozone oxidation, the diffusion coefficient of oxygen in Al-O is much smaller than in the plasma oxidation case. (2) Ozone oxidation of Al films is spontaneously stopped at the interface to the bottom Co-Fe, regardless of the exposure amount. (3) In the case of plasma oxidation, the exposure condition in which the TMR ratio reaches its maximum shifts with increasing Al layer thickness. However, in the case of ozone oxidation, that exposure condition does not shift, regardless of the Al layer thickness. (4) In MTJs fabricated by ozone oxidation, a high TMR ratio is obtained without annealing. We conclude from all these findings that ozone oxidation of metal Al layers is a promising barrier formation process for realizing high-quality and very thin insulating layers.

Key words: magnetic tunnel junction, high concentration ozone, oxygen species, oxidation process

1. はじめに

強磁性層/絶縁層/強磁性層からなる強磁性トンネル接合膜 (MTJ) をメモリセルとする磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) は, 情報の不揮発性, ほぼ無限の書き換え可能回数, 高速書き込み読み出しといった従来のメモリには無い特徴を有する¹⁾. MRAM の読み出し時のエラーレートの低減並びに高速動作化のためには, MTJ の磁気抵抗変化率 (TMR 比) の増大並びに接合の抵抗面積積 ($R \times A$) の低減が必要不可欠であり²⁾, 過不足酸化(窒化)やピンホールなどの欠陥の無い均一な組織を有する高品質な酸化(窒化)物極薄絶縁層を作製しなければならない.

金属積層膜に酸化処理を施して酸化物絶縁層を作製する場合,

高い TMR 比が得られるという観点から, 一般的に金属 Al 膜のプラズマ酸化が用いられてきた. 著者らは, 高品質絶縁膜形成を目的とし, 電子温度が 1 eV 程度と極めて低く, かつ高いエネルギー準位を有し酸化活性が高いと考えられる $O(2p^1D)$ ラジカルを酸化種とするマイクロ波励起プラズマ酸化法³⁾を用いて金属 Al 膜の酸化を行った結果, Co-Fe / Al(1.5 nm)-O / Co-Fe から成る MTJ において, 58.8% の極めて高い TMR 比を得ることに成功した⁴⁾. しかし, 絶縁層厚低減のための被酸化金属膜の極薄化に伴い, マイクロ波励起プラズマ酸化法では, その反応性の高さから酸化膜形成速度が速く⁵⁾, 下部強磁性層界面までの精密な酸化が極めて困難になってきている⁶⁾ことから, 金属 Al 膜をマイルドに酸化させる新しい手法の確立が要求されている. 一般に用いられている自然酸化法による金属 Al 膜の酸化手法は, 酸化種がエネルギー準位の低い酸素分子であるため, 酸化膜形成速度は遅いものの, その反応性の乏しさによりストイキオメトリックな酸化物の形成が難しいと考えられており, 一般に高いバリアハイトを有する絶縁層の形成が困難である⁷⁾.

金属膜の酸化過程が酸化種のエネルギー準位に大きく影響されると考えれば, 酸素分子のエネルギー準位よりも 2.5 eV 高く, 原子状酸素ラジカル ($O(2p^1D)$) のそれよりも 1.95 eV 低い原子状酸素⁸⁾を酸化種として用いる酸化法において, 金属 Al 膜のマイルドな酸化, およびストイキオメトリックな酸化物の形成の実現が期待される. オゾン暴露は原子状酸素を酸化種とする酸化法であり, 金属膜上へのオゾン照射により, その表面でオゾンが解離して原子状酸素と酸素分子を生成し, そのうちの原子状酸素が金属薄膜の酸化に大きく寄与するものと考えられている⁹⁾. また, オゾン暴露はプラズマフリーな酸化プロセスであるので, 薄膜へのダメージについて懸念する必要がないことから, 表面粗れや欠陥の無い均一な組織を有する酸化物絶縁層の形成も期待される.

これまでもオゾンを用いた金属膜の酸化が報告されているが, オゾン生成の手法は, 放電方式¹⁰⁾あるいは, 紫外光照射¹¹⁾,¹²⁾を用いた純酸素からの生成であり, そのオゾン濃度が不明であると同時に生成原理的に高濃度化を図ることが難しい. それゆえ, これらの報告の手法の実際はオゾンと酸素分子ガスの混合暴露による酸化であり, 原子状酸素を用いて酸化を施した

Al-O 絶縁層を有する MTJ の TMR 特性はもちろんのこと、原子状酸素による金属 Al の酸化過程の詳細さ、未だ明確になっていない。最近、特殊なシリカゲルを用いたオゾン濃縮技術¹³⁾を採用したオゾン発生装置が開発され、濃度が 95% を越えるオゾンの連続供給が可能となった。この高濃度オゾン暴露を用いて金属 Al 膜の酸化を行うことにより、原子状酸素により酸化された Al-O 絶縁層を有する MTJ の TMR 特性が明らかになることはもちろんのこと、原子状酸素による金属 Al の酸化過程の解明にも有効であると考えられる。

本研究では、金属 Al 膜に高濃度オゾン暴露を施す酸化プロセスを用い、その酸化過程について検討した。そして、金属 Al 膜に高濃度オゾン暴露を施すことにより作製した Al-O 絶縁層を有する MTJ を作製し、その TMR 特性について検討を行った。

2. 実験方法

フォトリソグラフィプロセス及びイオンミリングを用いて $5 \times 5 \mu\text{m}^2 \sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ のサイズの接合に加工した MTJ の積層構造は、熱酸化膜付 Si 基板 / Ta 5 nm / Cu 40 nm / Ta 5 nm / $\text{Ni}_{76}\text{Fe}_{24}$ 2 nm / Cu 5 nm / $\text{Mn}_{75}\text{Ir}_{25}$ 10 nm / $\text{Co}_{71}\text{Fe}_{29}$ 4 nm / Al-O / $\text{Co}_{71}\text{Fe}_{29}$ 4 nm / $\text{Ni}_{76}\text{Fe}_{24}$ 20 nm / Ta 5 nm とした。Al-O 絶縁膜は、0.8 ~ 1.5 nm の金属 Al 膜を成膜後、オゾン酸化法により形成した。金属 Al 膜のオゾン酸化過程とプラズマ酸化過程との比較の目的で、マイクロ波励起プラズマ酸化³⁾による Al-O 絶縁膜の形成も行った。オゾンの生成には高濃度(95%以上)オゾン発生装置(岩谷産業 AP-800)を用い、同オゾンによって自発的に内表面酸化処理された SUS 配管を通じてプロセスチャンパーに導入した。オゾン濃度は、オゾン発生装置のオゾン供給口に高濃度オゾン対応型のインライン式紫外線吸収式オゾンモニターを設置することにより、確認を行った。オゾン暴露条件は、オゾンガス分圧を $2.3 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-1}$ Torr, 暴露時間を 30s ~ 500s の範囲で変化させた。プラズマ酸化の条件は、酸素に混合する希ガスに Kr を用い、酸素ガス濃度 0.5 ~ 3%, プロセス圧力約 1 Torr, 印加マイクロ波電力 1.1 W/cm^2 の条件でプラズマ酸化時間を 2 ~ 15 s の範囲で変化させた。同一の接合に対して、真空中 1 kOe の磁界印加の下で $200^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲の各温度で順次熱処理を行った後、室温で TMR 特性を評価した。

絶縁層の評価には、各 MTJ と同条件で作製した熱酸化膜付 Si 基板 / Ta 5 nm / Cu 40 nm / Ta 5 nm / $\text{Ni}_{76}\text{Fe}_{24}$ 2 nm / Cu 5 nm / $\text{Mn}_{75}\text{Ir}_{25}$ 10 nm / $\text{Co}_{71}\text{Fe}_{29}$ 4 nm / Al-(0.8nm)-O の膜構成の試料を用い、Conducting-AFM 法¹⁴⁾により局所伝導特性を評価した。導電性カンチレバーには、窒化 Si 製チップを Ti 及び Pt コートしたものを用い、原子間力一定のコンタクトモードで試料表面を走査して表面形状を得ると同時に、試料に電圧を印加し、試料-探針間に流れる電流をマッピングして電流像を得た。絶縁層の障壁の情報を得るため、局所 I-V 特性を同試料に対して 5 ~ 10 点測定し、Simmons の式¹⁵⁾を用いてフィッティングを行い、各点での barrier height ϕ , barrier width d を導

出し、さらにそれらの平均値 ϕ_{ave} , d_{ave} を求めた。

3. 実験結果および考察

3-1. オゾン酸化法及びプラズマ酸化法の酸化過程の相違

金属の酸化速度についてはこれまで詳しく研究されており¹⁶⁾、金属の表面が酸化し始めると、続く酸化は酸化種が酸化膜を通じて拡散し、酸化膜 / 金属の界面に到達しなければならず、この時、酸化反応は酸化膜を通しての物質輸送により律速される(拡散律速)ことが知られている。酸化膜が厚くなると拡散距離が長くなるため、酸化速度(酸化膜厚の増加速度 $d\xi/dt$)は酸化膜厚(ξ)に逆比例して減少することから、

$$d\xi/dt = k_p / \xi \quad \xi^2 = 2k_p t = k_p t \quad (1)$$

と表される。比例定数 k_p は放物線速度定数と呼ばれ、酸化速度はこのような放物線則に従う。また、酸化膜厚が薄い場合には、反応それ自体が律速になり(反応律速)、形成される酸化膜厚が酸化時間に依存しないことから、

$$\xi = k \quad (2)$$

と表される。よって、酸化のごく初期段階では反応律速で酸化が進行し、表面に酸化膜が形成されると拡散律速により酸化が進行する。

プラズマ酸化法とオゾン酸化法における金属 Al 膜の酸化速度を比較することを目的とし、それぞれの場合における放物線速度定数 k_p について検討した。Fig.1 に、膜厚 1.5 nm の金属 Al にオゾン酸化法もしくはプラズマ酸化法を用いて作製した MTJ における、酸化膜厚 ξ の 2 乗の酸化時間依存性を示す。 ξ は MTJ の I-V 特性を Simmons の式¹⁵⁾を用いてフィッティングを行い導出したバリア幅とした。プラズマ酸化における酸素分圧およびオゾン酸化におけるオゾン分圧はおおよそ 20 mTorr とした。プラズマ酸化法を用いて作製した MTJ の酸化膜厚 ξ

Fig. 1 Plasma (open symbols) or ozone (closed symbols) oxidation time dependence of the barrier width of MTJs with a metal Al film thickness of 1.5 nm. The barrier width is obtained by fitting the I-V curve of each MTJ with the Simmons model.

の2乗を酸化時間 t に対してプロットし、直線でフィッティングすることによって求められる傾き k_p は $4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。一方オゾン酸化の場合の k_p は、プラズマ酸化の場合に比較して2桁程度も減少し、 $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。また、反応律速に従い瞬時に酸化する膜厚（反応律速酸化膜厚）がおおよそこれらの直線のy軸の切片に相当するとすると、プラズマ酸化の場合の約0.9 nm程度に対し、オゾン酸化の場合は約0.6 nm程度と、減少する傾向にあった。これより、金属Al膜のオゾン酸化は、プラズマ酸化に比較して、瞬時に形成される反応律速酸化膜厚が薄く、かつ酸素の拡散律速に従い形成される酸化膜の形成速度も十分に遅いことがわかる。

本研究では、自然酸化法を用いたMTJの作製は行っていないため、自然酸化法とオゾン酸化法との酸化膜形成速度の相違について直接比較することはできない。しかしながら、自然酸化法により作製したMTJにおいて、1 nm程度のバリア幅を得るためには、少なくとも10 Torr以上の酸素分圧並びに30分以上の酸化時間が必要であることが示されている^{17), 18)}。このことから、本オゾン酸化法における酸化膜の形成速度は、自然酸化法の場合に比較して速いことが推察される。

次に、金属Al膜のオゾン酸化過程とプラズマ酸化過程を比較検討することを目的として、以下の方法で下部強磁性層への酸化の進行度合いを求めた。金属Al膜までで積層工程を止めた以外はMTJと同じ積層構造の多層膜を用い、種々のオゾン暴露量もしくはプラズマ暴露量において、金属Al膜厚を変化させたときの多層膜の下部強磁性層の飽和磁気モーメントの変化を求めた。

Fig. 2に、金属Al膜にオゾン酸化もしくはプラズマ酸化を施したときの、多層膜の下部強磁性層の飽和磁気モーメント M の変化を、金属Al膜厚に対して示す。オゾン酸化条件は $7.0 \times 10^4 \text{ L}$ と $9.6 \times 10^7 \text{ L}$ の2条件で、プラズマ酸化条件は $2.4 \times 10^3 \text{ L}$ と $7.0 \times 10^4 \text{ L}$ の2条件で行った。ここで、 $L(\text{Langmuir})$ は暴露量の単位であり、 $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{sec}$ で定義されている。各多層膜の下部強磁性層の飽和磁気モーメント値は、酸化処理が施されていない多層膜の下部強磁性層の飽和磁気モーメント値 $M_{L=0}$ で規格化されている。いずれの酸化法を用いた場合におい

Fig. 2 Metal Al layer thickness dependence of the saturation magnetization for the bottom ferromagnetic layer of MTJs fabricated in various ozone oxidation conditions (closed circles: $7.0 \times 10^4 \text{ L}$, double circles: $9.6 \times 10^7 \text{ L}$) or plasma oxidation conditions (open symbols).

ても、金属Al膜厚が厚い場合は規格化飽和磁気モーメントが1.0であり、下部強磁性層に酸化が及んでいないことが判るが、金属Al膜厚の低減に伴いある金属Al膜厚から規格化飽和磁気モーメントが減少し始める。ここで、膜厚0.7 nm以下の金属Al膜を有するMTJの磁化曲線においては、下部強磁性層(固定層)と上部強磁性層(自由層)とが交換結合している傾向が見られたことから、金属Al膜厚が0.7 nmでは、既に連続化膜を形成していないと考えられる。ゆえに、いずれの暴露条件における多層膜においても金属Al膜厚0.8 nm未満において規格化飽和磁化が1.0以下を示す要因は、下部強磁性金属膜の表面がオゾンやプラズマに直接曝されて酸化されていることによるものと考えられる。そこで、金属Al膜厚0.8 nm以上の場合について過酸化の影響を考える。暴露量を増大させた場合の規格化飽和磁気モーメントの変化の様子が酸化法により異なることが判る。プラズマ酸化法では、暴露量を $2.4 \times 10^3 \text{ L}$ から $7.0 \times 10^4 \text{ L}$ に増大させることにより規格化飽和磁気モーメントが1.0から減少し始める金属Al膜厚がおおよそ0.8 nmから1.3 nmへと増大する一方、オゾン酸化法では、暴露量を $7.0 \times 10^4 \text{ L}$ から $9.6 \times 10^7 \text{ L}$ に増大させても規格化飽和磁気モーメントが1.0から減少し始める金属Al膜厚が0.8 nm一定である。

すなわち、金属Al膜が連続膜を形成している場合 ($d_{\text{Al}} > 0.8 \text{ nm}$) において、プラズマ酸化法を用いた場合は暴露量の増大に伴い過酸化傾向になる一方、オゾン酸化法を用いた場合は暴露量を増大しても過酸化傾向にならないことが判る。この要因として、プラズマ酸化では、Fig. 1で述べたように金属Al膜の酸化速度が速いことで下部強磁性層表面にも酸素が拡散すること、オゾン酸化では、Fig. 1で述べたように金属Al膜の酸化速度が遅いことで酸素が下部強磁性層表面に拡散しにくいこと、が考えられる。

尚、オゾン酸化が、金属Al膜の極表面で停止するか、もしくは金属Al膜と下部強磁性層との界面で自発的に停止するかは、下部強磁性層の飽和磁気モーメントの変化を測定した本検討のみからは定めることはできない。以下、オゾン酸化法を用

Fig. 3 Resistance-area product of as-prepared MTJs with Al layer thicknesses of 0.7 nm (square), 0.8 nm (circle), 1.0 nm (triangle), and 1.5 nm (rhombi), fabricated in various conditions of ozone oxidation (closed symbols) or plasma oxidation (open symbols). The horizontal axis corresponds to the length of ozone or plasma exposure.

いて作製した MTJ の TMR 特性を調べると共に、上記いずれの現象が起こっているか、検討する。

Fig.3 に、オゾン酸化法もしくはプラズマ酸化法により作製した種々の絶縁層膜厚を有する MTJ における $R \times A$ のオゾン暴露量もしくはプラズマ暴露量依存性を示す。ここでの $R \times A$ は、成膜直後の MTJ の値を示している。いずれの酸化法においても、金属 Al 膜厚の増大に伴い $R \times A$ の絶対値は増大する傾向を示す。しかし、暴露量の増大に対する $R \times A$ の変化の傾向は酸化法によって異なる傾向を示し、プラズマ酸化法においてはいずれの金属 Al 膜厚においても、暴露量の増大に対して単調に $R \times A$ が増大する傾向がある一方、オゾン酸化法においてはいずれの金属 Al 膜厚においても、 $R \times A$ は 10^5 L 以上の暴露量において飽和する傾向がある。

プラズマ酸化法において、暴露量の増大に対して $R \times A$ が単調に増大する原因は、Fig.2 で述べたように下部強磁性層表面にも酸化が進行し、その酸化物が MTJ の抵抗の増大に寄与するものと考えられる。すなわち、プラズマ酸化法を用いて金属 Al 膜を下部強磁性層との界面まで正確に酸化させるためには、精密な暴露量の制御が要求されることが判る。一方、オゾン酸化法において、 $R \times A$ が暴露量に対して飽和傾向を示す要因は、Fig.2 で述べたように暴露量に関わらず下部強磁性層表面への酸化の影響が小さいことに因るものと考えられる。またオゾン酸化法において、 $R \times A$ の飽和値が金属 Al 膜厚の増大に伴い増大する傾向を示すことから、酸化は金属 Al 膜の極表面で停止するのではなくその内部まで進行しているものと考えられる。ゆえに、Fig.2 と Fig.3 の結果を合わせて考えると、オゾン酸化法を用いて金属 Al 膜を酸化させる場合、プラズマ酸化法の場合に比較して、酸化が金属 Al 層の下部界面で自発的に止まり下部強磁性層への進行が少ないと考えられ、金属 Al 膜のオゾン酸化は、過不足酸化の抑制に極めて有効であることが示唆される。

3.2 高濃度オゾン酸化法を用いて作製した MTJ の TMR 特性

Fig.4 に、オゾン酸化法及びプラズマ酸化を用いて作製した MTJ における TMR 比のオゾン暴露量もしくはプラズマ暴露量

Fig. 4 TMR ratios of MTJs with Al layer thicknesses of 0.7 nm (square), 0.8 nm (circle), 1.0 nm (triangle), and 1.5 nm (rhombi), fabricated in various conditions of ozone oxidation (closed symbols) or plasma oxidation (open symbols). Thermal annealing was performed at 240 ~300 °C.

依存性を示す。ここでの TMR 比は、240 ~300 °C の熱処理が施された MTJ の値を示している。ここで、0.7 nm の金属 Al 膜厚を有する MTJ において TMR 比が得られていない要因は、Fig.2 にて前述したように 0.7 nm の金属 Al 膜が連続膜を形成していないからであると考えられる。上記 0.7 nm の金属 Al 膜を有する MTJ を除き、いずれの酸化法においても、暴露量の増大に伴い TMR 比は一旦増大する傾向を示し、ある暴露量で最大値を取った後減少する傾向を示す。しかし、高い TMR 比が得られるときの暴露量を最適暴露量と定義すると、最適暴露量以上の暴露量の増大における TMR 比の減少割合が、また金属 Al 膜厚を変化させたときの最適暴露量の変化の傾向が、酸化法によって異なる。プラズマ酸化法においては、最適暴露量以上の暴露量の増大により TMR 比が急激に減少し、かつ金属 Al 膜厚が 0.8 nm から 1.5 nm へと増大することにより、最適暴露量が 2×10^3 L 程度から 2×10^5 L 程度へと増大する。一方、オゾン酸化法においては、最適暴露量以上の暴露量の増大においても TMR 比の減少は緩やかであり、かつ最適暴露量は金属 Al 膜厚に依存せず 10^5 L ~ 10^6 L 程度の広い範囲で一定である。

これらの結果に Fig.1 から Fig.3 の結果を考え合わせると、各酸化法を用いた場合における金属 Al の酸化過程並びに MTJ の TMR 特性は、以下のように考えられる。プラズマ酸化においては、各金属 Al 膜厚において暴露量が最適化されている場合は金属 Al 膜が下部強磁性層界面まで酸化されて高い TMR 比が得られる。暴露量が最適暴露量以上の場合において TMR 比が激減する要因は、金属 Al 膜のみならず下部強磁性層にも酸化が容易に進行する結果、下部強磁性層の分極率が激減することによるものと考えられる。一方、オゾン酸化においては、 10^5 L ~ 10^6 L 程度の暴露量において、金属 Al 膜厚に関わらず酸化が金属 Al 膜と下部強磁性層との界面で自発的に止まることで高い TMR 比が得られる。 10^6 L 程度以上の暴露量の場合において TMR 比が徐々に減少する要因は、過剰に暴露された酸素のごく一部が下部強磁性層界面まで拡散し、下部強磁性層表面をこ

Fig. 5 Annealing temperature dependence of the TMR ratio and barrier height for MTJs with metal Al layer thicknesses of 0.8 nm fabricated by ozone oxidation (closed symbols) or plasma oxidation (open symbols).

く僅かに酸化してその分極率を低下させるものと推測される。

Fig.5 に、オゾン酸化法及びプラズマ酸化を用いて作製した、金属 Al 膜厚 0.8 nm の MTJ における、TMR 比ならびに絶縁層の障壁高さ ϕ の熱処理温度依存性を示す。TMR 比は、いずれの酸化法においても、熱処理温度の増大に伴い一旦増大する傾向を示し、300 において最大値約 40% 程度を示した後、それ以上の熱処理温度において減少する傾向を示す。 ϕ は、いずれの酸化法においても、熱処理温度の増大に伴い増大する傾向を示し、300 ~ 320 において最大値約 2 eV 程度を示す。しかし、オゾン酸化法を用いて作製した MTJ は、成膜直後から高い TMR 比ならびに ϕ を有していることがわかる。ここで、300 以上の熱処理において TMR 比が減少する要因として、反強磁性層に用いている Mn の金属 Al 膜と下部強磁性層界面への拡散による下部強磁性層の分極率の低下によるものと考えられる^{19), 20)}。

酸化法の違いが TMR 特性に及ぼした影響の原因を、Ando

Fig. 6 Current images ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$) of the surface of Al-O fabricated by the plasma oxidation method without annealing and with annealing at 300 and fabricated by ozone oxidation without annealing and with annealing at 300. Current histograms statistically calculated from the current images are indicated by circles. Solid lines are the fitting results taking account of the Gaussian distribution and the Fowler-Nordheim equation.

ら¹⁴⁾ にならない Conducting-AFM 法によって調べた絶縁層の局所伝導特性の測定結果を用いて考察する。

プラズマ酸化法およびオゾン酸化法を用いて作製した成膜直後の試料、300 の熱処理が施された試料、それぞれの電流像と各電流像から求めた電流分布を Fig.6 に示す。ここで、電流の分布は主に絶縁層の障壁高さ ϕ に依存することが知られているため¹⁴⁾、障壁高さがガウス分布、

$$P(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\phi - \phi_{ave})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3)$$

で分散していると仮定し、各 ϕ に対するトンネル電流 J が、以下に示す Fowler-Nordheim の式で与えられると仮定して、実験で得られた電流分布に対して σ をパラメータとしてフィッティングを行った。

$$J(\phi) = A_{eff} \frac{e^3 m_0}{8\pi h m_{eff}} \frac{1}{t(E)^2} \frac{\beta^2 V^2}{\phi d_{ave}^2} \times \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m_{eff}}}{3he} v(E) \frac{d_{ave}}{\beta V} \phi^{3/2}\right\} \quad (4)$$

ここで ϕ_{ave} および d_{ave} は、局所 I - V 特性から求めた絶縁層の障壁高さ ϕ および障壁幅 d の平均値を用いた。参考までに、Fig.7 に、オゾン酸化法を用いて作製した成膜直後の試料の局所 I - V 特性及び Simmons の式¹⁵⁾ を用いてフィッティングを行った結果を示す。 σ はガウス分布の標準偏差、 V は測定電圧である。 A_{eff} は探針と試料の接触面積で、電流像から得られる電流分布の中心値を用いて求めた。 e は電子の電荷、 h はプランク定数である。 m_{eff}/m_0 は電子の静止質量に対する Al-O における伝導帯での電子の有効質量の比、 $t(E)$ 、 $v(E)$ はそれぞれ鏡像効果による障壁高さの低下を考慮した関数²¹⁾、 β は探針の形状を表すパラメータであり、それぞれ 0.5, 1, 0.93, 0.5 の各値を用いた。フィッティングによって得られた電流分布曲線と σ を、フィッティングに用いた各パラメータ(ϕ_{ave} , d_{ave})と共に図中に示す。

Fig. 7 The local I - V characteristic of Al-O fabricated by the ozone oxidation without annealing. Solid line is the fitting results taking account of the Simmons model.

プラズマ酸化法を用いた場合、熱処理前後で、 ϕ_{ave} は 0.8 eV から 2.1 eV へと増大及び σ は 0.2 eV から 0.1 eV へと減少した。このことは、熱処理によって Al と O の反応が促進し、その結合が強化したこと、並びにその Al 酸化物が均一に形成された²²⁾ことを意味していると考えられる。一方オゾン酸化法を用いた場合、熱処理後のみならず、成膜直後から比較的高い ϕ_{ave} (1.2 eV) 及び小さい σ (0.1 eV) が実現されている。このことから、要因は定かではないが、オゾンを用いて酸化を施す場合、その熱処理を施さなくとも、Al と O の反応が促進してその結合が強化すること、並びにその Al 酸化物が均一に形成されることが考えられる。オゾン酸化におけるこのような ϕ_{ave} や σ の傾向が、成膜直後から高い TMR 比が得られた要因であるものと考えられる。

4. まとめ

オゾン酸化法とプラズマ酸化法における金属 Al 膜の酸化過程の相違、並びにそれらを用いて作製した Co-Fe/Al-O/Co-Fe 強磁性トンネル接合膜の TMR 特性の相違について検討し、以下の結論を得た。

プラズマ酸化法では、Al 酸化膜中の酸素の拡散速度が速いことから、過剰な暴露を施すことにより金属 Al 膜のみならず下部強磁性層にまで酸化が進行する傾向を示す一方、オゾン酸化法では、Al 酸化膜中の酸素の拡散速度が遅く、酸素が下部強磁性層表面まで拡散しにくいことから、酸化の進行が金属 Al 層の下部界面であたかも自発的に止まるような傾向を示す。

プラズマ酸化法では、金属 Al 膜厚の増大に伴い高い TMR 比が得られる最適暴露量も増大するのに対し、オゾン酸化法では、最適暴露量は金属 Al 膜厚に依存せず、 10^5 L ~ 10^6 L 程度の広い範囲で一定である。

オゾン酸化法では、成膜直後から Al と O の反応が促進してその結合が強化した高品質な酸化物絶縁層を形成することができる。

以上のことから、金属 Al の高濃度オゾン酸化は、過不足酸化の無い、かつ Al と O の結合が強化した、均一な極薄 Al 酸化物絶縁層の形成に極めて有効であると言える。

謝辞 本研究は、文部科学省科学技術振興費 主要 5 分野の研究開発委託事業の IT プログラム「高機能・超低消費電力メモリの開発」によって行われた。高濃度オゾン発生装置 (AP-800) の使用は岩谷産業株式会社の協力によるものである。

Reference

- 1) S. Tehrani, J. M. Slaughter, M. Deherrera, B. N. Engel, N. D. Rizzo, J. Salter, M. Durlam, R. W. Dave, J. Janesky, B. Butcher, K. Smith, and G. Grynkeiwich, *Proceedings of the IEEE*, **91**, 703 (2003).
- 2) K. Inomata, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 1826 (1999).
- 3) K. Nishikawa, M. Tsunoda, S. Ogata, and M. Takahashi, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2718 (2002).
- 4) M. Tsunoda, K. Nishikawa, S. Ogata, and M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3135 (2002).
- 5) S. Yoshimura, M. Tsunoda, S. Ogata, and M. Takahashi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **27**, 1130 (2003).
- 6) S. Yoshimura, T. Shoyama, T. Nozawa, M. Tsunoda, and M. Takahashi, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2290 (2004).
- 7) M. Sato, and K. Kobayashi, *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 3553 (1997).
- 8) B. M. Smirnov, "Physics of Weakly Ionized Gases, English Translation", *Mir Publishers, Moscow* (1981).
- 9) I. Munemiya, "New technology of utilization of ozone", *Sanyu Shoboh* (1986).
- 10) B. Park, and T. D. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230, Part 1**, 926 (2001).
- 11) P. Rottlander, H. Kohlstedt, H. A. M. de Gronckel, E. Girgis, J. Schelten, and P. Grunberg, *J. Magn. Magn. Mater.*, **210**, 251 (2000).
- 12) U. May, K. Samm, H. Kittur, J. Hauch, R. Calarco, U. Rudiger, and G. Guntherodt, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 14 (2001).
- 13) E. Coleman, T. Siegrist, D. A. Mixon, P. L. Trevor, and D. J. Trevor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9 (4)**, 2408 (1991).
- 14) Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, **38**, L237 (1999).
- 15) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 238 (1963).
- 16) Edited by Fussyoku Bousyoku Kyokai, "Oxidation and erosion of metallic materials in high temperature", *Maruzen* (1982).
- 17) Z. G. Zhang, P. P. Freitas, A. R. Ramos, N. P. Barradas, and J. C. Soares, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8786 (2002).
- 18) H. Kikuchi, M. Sato, and K. Kobayashi, *FUJITSU Sci. Tech. J.*, **37**, 183 (2002).
- 19) S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, P. Wei, and J. C. Soares, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 610 (2000).
- 20) S. Cardoso, P. P. Freitas, C. de Jesus, and J. C. Soares, *J. Appl. Phys.*, **87**, 6058 (2000).
- 21) M. Lenzlinger, and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.*, **40**, 278 (1956).
- 22) T. S. Yoon, T. Shoyama, Y. W. Lee, M. Tsunoda, M. Takahashi, D. Y. Kim, and C. O. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **284**, 330 (2004).

2005 年 2 月 3 日受理, 2005 年 6 月 10 日採録