反応性スパッタ法による薄膜 AlO_x を絶縁障壁とする 強磁性トンネル接合の作製*

原田 慎也*¹・椎木 一夫*¹

Study of Spin Tunnel Junctions using AlO_x Insulating Barrier Fabricated by Reactive Sputtering

Shinya HARADA*¹ and Kazuo SHIINKI*¹

*¹Department of Applied Physics and Physico-Infomatics, Keio University,
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 223-8522, Japan

(Received October 28, 2004, Accepted May 7, 2005)

The spin tunnel junctions (STJ) using AlO_x insulating barrier layer has been investigated and its composition and electrical characteristic are discussed. The AlO_x insulating barrier layer was fabricated by ion-beam-sputtering Al with oxygen ions accelerated from assist gun. The barrier height was determined by measuring the current-voltage characteristic of $\text{Co}(10\text{ nm})/\text{AlO}_x/\text{Co}(50\text{ nm})$ STJ and fitting the current-voltage curve by Simmons' fitting. It is revealed that varying the oxygen gas flow at the assist gun changed the composition of AlO_x and insulating layer characteristics, which can be explained by Anderson's model. The barrier height also depended on the sputtering time. Furthermore, the noise of STJ fabricated by this method was lower than the noise of STJ using insulating barrier layer fabricated by natural oxidization. From these experimental results, It is expected that by optimizing the oxygen gas flow at the assist gun and the sputtering time, we can obtain $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ STJ with high magnetoresistance ratio and low noise.

1. はじめに

高度情報化社会において磁気記録密度の向上が必要とされている。その中でトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を用いた TMR 素子の開発が急がれている。TMR 素子は強磁性層/絶縁層/強磁性層から構成され、絶縁層としては薄膜 AlO_x が用いられる事が多い¹⁾。

この絶縁層薄膜 AlO_x の作製法としては自然酸化法²⁾やプラズマ酸化法^{3,4)}など様々な方法が試みられているが、これらの手法は酸化させる Al 原子層が下部強磁性層の Grain を反映した構造を有することがわかっており、Al 原子の酸化がこの Grain boundary から始まるため、酸化不均一が生じる問題がある⁵⁾。

著者らは、デュアルビームイオンスパッタ法を用いて金属ターゲット Al のスパッタによる成膜を行う際に、アシストガンから印加電圧 500 V で加速させた O_2 を流入し、装置内で Al 粒子との酸化反応を促し、 AlO_x を作製して成膜を行う反応性スパッタ法を提案した。

本研究では同方法によって作製された薄膜 AlO_x について組成および結合状態の分析と障壁高さの測定を通して、反応性スパッタ法による絶縁層薄膜 AlO_x の物性と同薄膜を絶縁障壁とする $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ スピントネル接合の特性について調べた。

2. 実験方法

デュアルビームイオンスパッタ装置の概略図を Fig. 1 に示す。スパッタリングガスには Ar ガス (純度 99.9%) を用

Fig. 1 Schematic diagram of dual ion-beam sputtering system.

い、ガス流量は 20 sccm 一定とした。ターゲットには Al および Co (純度 99.99%, 直径 154 mm, 厚さ 5 mm) を用いた。槽内の到達真空度は約 1.16×10^{-5} Pa であり、スパッタ中の真空度は約 6.39×10^{-3} Pa であった。基板温度、ターゲット-基板間距離, Ar ガスの加速電圧はそれぞれ室温, 40 mm, 1.25 kV とした。マスクスパッタ法を用いて $\text{Co}(10\text{ nm})/\text{AlO}_x/\text{Co}(50\text{ nm})$ 型スピントネル素子および $\text{Co}(10\text{ nm})/\text{AlO}_x$ 積層試料を基板上に作製した。基板は Corning 社の 1753 ガラス基板を用いた。Al 成膜時にアシストガンか

* 平成 16 年 10 月 28 日 第 45 回真空に関する連合講演会において発表

*¹ 慶應義塾大学大学院理工学研究科 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

ら槽内に流す O_2 (純度99.999%) の流量は0.5 sccm から5.0 sccm まで変化させ、加速電圧を500 V に一定に保ち AlO_x 絶縁層を形成した。この時のスパッタ時間は40 sec. から180 sec. までとした。絶縁層の組成評価および化学結合状態の分析には Co/AlO_x 、積層試料を用いてX線光電子分光法 (XPS, $AlK\alpha$) によって測定した。組成はO原子とAl原子の原子数比をピークエリアから求め、標準試料サファイア (Al_2O_3) と比較する事でO/Al ratioを算出して評価した。同時に Ar^+ イオンスパッタエッチングによる、 $Al2p$ と $O1s$ スペクトルのDepth profilingを行い、深さ方向についての組成比と $O1s$ ピークの半値幅 (FWHM) の分析を行った。また、 $Co/AlO_x/Co$ スピントンネル素子について室温中直流4端子法による電流電圧特性測定を行い、Simmons' fittingにより絶縁層の障壁高さと膜厚を算出した。

3. 実験結果および考察

O_2 流入量変化による $Al2p$ スペクトル変化を Fig. 2 に示す。流量が0.5 sccm 以下の時、Bindeng energy が72.7 eV 付近において Al-Al スペクトルが観測された。また、Al-Al スペクトルエリアと Al-O スペクトルエリアの比 (Al-Al/Al-O ratio) と O_2 流量の関係を Fig. 3 に示す。流入 O_2 増加に従って直線的に未酸化 Al が減少している事がわかった。これらの未酸化 Al が存在する AlO_x を絶縁障壁とする $Co/AlO_x/Co$ スピントンネル素子ではトンネル電流は観測され

ず、接合部電圧の増加に伴い、電流の減少する金属的な電流電圧特性を示した。

0.5 sccm 以上の O_2 流入と組成比 O/Al ratio の関係を Fig. 4 に示す。 O_2 流入量の増加が AlO_x の過酸化を促す事がわかった。また、この O/Al ratio について Depth profile した結果を Fig. 5 に示す。深さ方向に ratio の変動はほとんど見られず、均一に酸化した絶縁層が一様に成膜されている事がわかった。O/Al ratio と絶縁層の障壁高さの関係を Fig. 6 に示す。これは AlO_x の過酸化に従って絶縁性が低下

Fig. 4 Relationship between O_2 flow and O/Al ratio for reactive sputtered AlO_x films.

Fig. 2 Effect of O_2 flow on $Al2p$ spectra of AlO_x layers.

Fig. 5 Depth profiles O/Al ratio for sputtered AlO_x films.

Fig. 3 Relationship between O_2 flow and Al-Al/Al-O ratio for reactive sputtered AlO_x films.

Fig. 6 Relationship between O/Al ratio and barrier height for reactive sputtered AlO_x films.

している事を意味している。これら過酸化 AlO_x 薄膜について $\text{Al}2p$ スペクトルの半値幅 (FWHM) を Depth profile した結果を Fig. 7 に示す。 O_2 流量の増加に伴って FWHM は上昇の傾向を示す。これは絶縁層内の Al-O 結合の Binding energy は広範囲に存在している事を示している。XPS 分析における Binding energy は最外殻からフェルミ準位までのエネルギーであり、バンドギャップに相当する。これが広範囲である事は AlO_x のバンドギャップが一定の幅を有している事を意味する。Anderson 局在⁶⁾によると非晶質物質はバンドギャップの深さがランダムになるに従って、強束縛近似が可能な結晶格子に比べ状態密度が広くなり、絶縁性が減少する。 AlO_x の過酸化によって絶縁性が低下する事はこれから説明が可能であると考えられる。

この最も絶縁性が高い 0.5 sccm の O_2 流入条件下において、 120 sec 成膜した時の障壁高さは 2.44 eV であった。この素子に電圧を印加した時のトンネル電流ノイズを測定した結果を Fig. 8 に示す。自然酸化法と比較してトンネル抵抗は 20 倍近いにもかかわらず、周波数特性の直線近似から以下の式で定義される雑音係数について

$$\frac{1}{f} = \beta \frac{(RI)^2}{f^\alpha} \quad (1)$$

Fig. 7 Depth profiles FWHM of XPS $\text{Al}2p$ spectra for reactive sputtered AlO_x films fabricated with different O_2 flows.

(f : 周波数 I : センズ電流 α, β は雑音係数)

自然酸化が $\alpha = 1.12$ $\beta = 7.3 \times 10^{-9}$, 反応性スパッタ法では $\alpha = 0.86$ $\beta = 1.1 \times 10^{-11}$ と 2 桁小さいオーダーを得た。雑音係数は不均一な混合材料の粒子や構造によって決定する事が報告されており⁷⁾, 反応性スパッタ法による絶縁層が一様な構造をしている事が実用上で問題とされている雑音低減の理由であると考えられる。

この絶縁層を 170°C でアニールすると障壁高さが増加する事を確認した。今後、表面処理をはじめ成膜真空度の向上や加速電圧の最適化で一層良質な薄膜 AlO_x が得られる事が期待でき、高磁気抵抗比を有する強磁性トンネル接合の作製が可能であると考えられる。

4. ま と め

本研究では反応性スパッタ法による AlO_x を絶縁障壁とする $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ スピントネル素子の作製と測定を行った。結果として流入 O_2 によって AlO_x の組成が変化し、それに対応して絶縁層の障壁高さは変化する。この現象は Anderson 局在によって説明が可能である。また、トンネル雑音は自然酸化よりも低減している事を確認した。これらの結果から、最適条件で成膜した絶縁層を用いる事で高 MR 比で低ノイズな TMR 素子の作製が期待できる。

〔文 献〕

- 1) 沢崎立雄, 森口晃治, 山崎篤志, 田ノ上修二: 日本応用磁気学会誌, **23** (1999) 1293.
- 2) H. Kaiju, K. Shiiki, S. Fujita and T. Morozumi: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 1246.
- 3) M. Tsunoda *et al.*: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 6061.
- 4) E. Y. Chen *et al.*: J. Appl. Phys., **87** (2000) 661.
- 5) 矢尾板和也, 上篠 誠, 新関智彦, 山本直志, 久保田均, 安藤康夫, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **25** (2002) 771.
- 6) P. W. Anderson: Phys. Rev., B109 (1958) 1786.
- 7) 西村真一, 平林直明, 海住英夫, 椎木一夫: 日本応用磁気学会学術講演会概要集, **16aE-8** (2003) 85.

Fig. 8 Results of measuring noise of STJ using AlO_x layer fabricated by different methods.