

| | | | |
|-------------|--|--------------|---------------|
| | にしかわ かずひろ | | |
| 氏 名 | 西川 和宏 | | |
| 授 与 学 位 | 博士 (工学) | | |
| 学位授与年月日 | 平成14年3月25日 | | |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第1項 | | |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻 | | |
| 学位論文題目 | マイクロ波励起プラズマによる Al 極薄膜の酸化過程と 高性能強磁性トンネル接合膜への応用に関する研究 | | |
| 指 導 教 官 | 東北大学教授 高橋 研 | | |
| 論 文 審 査 委 員 | 主査 | 東北大学教授 高橋 研 | 東北大学教授 荒井 賢一 |
| | | 東北大学教授 大野 英男 | 東北大学助教授 角田 匡清 |

論文内容要旨

第1章 序論

本章では強磁性トンネル接合膜の工学応用上の問題点を指摘し、それを解決するのに必要な技術課題を概説した。これによりトンネル接合膜についての要素技術を明確化させ本研究の展開を決定した。

近年強磁性トンネル接合にける TMR(Tunnel Magnetoresistance)効果は室温で大きな磁気抵抗変化率(MR比)を示すことが報告され、磁気ヘッドあるいは固体磁気メモリ(MRAM;Magnetic Random Access Memory)等への工学応用が期待されることから、数多くの研究がなされてきた。しかしながら、その特性は不十分であり、MR比の向上、バイアス電圧依存性の低下、低抵抗化が要求される。理論的な考察を行えば、トンネル障壁高さの増大と同障壁幅の薄化の実現が必要であることが分る。

トンネル障壁の薄化は、極薄絶縁膜を均一に形成することにより実現できる。しかしながら要求される絶縁膜厚は10Å以下程度と極めて薄く、ピンホールなく均一に形成することは大きな技術課題である。特に界面ラフネスが大きければ均一性が劣化することが予想できるため、ラフネス低下が絶縁膜厚の薄化、ひいてはTMR素子の低抵抗化に向けたキー要素である。

次にトンネル障壁高さの増大は、Al金属膜のプラズマ酸化によって形成されるAl酸化膜が現在有望視される。しかしながらプラズマ源には様々な種類が存在し、適切なプラズマ源を採用する必要がある。本研究では極薄Al酸化膜の形成において、特にプラズマ照射による膜へのダメージを極力抑えた酸化手法が有効であると判断した。

そこで本研究では、まず強磁性トンネル接合素子の高性能化に不可欠な強磁性層磁化配列の制御を検討した上で、トンネル接合界面の平坦性向上を実現する電極材料の開発を行った。ついで低イオン照射エネルギー(低電子温度)特性を有するRLSA(Radial Line Slot Antenna)をマイクロ波放出手段とする、マイクロ波励起プラズマをプラズマ酸化源として採用し、ダメージレスの高バリア障壁特性を有する酸化膜の形成を図った。これが本研究の第一の目的である。

第2章 実験方法

本章では、本研究で用いた各種試料の膜構成、成膜方法ならびに成膜に用いた超高真空対応 TMR 膜用成膜装置の概要、及び磁気特性、酸化膜特性等の評価方法について記述している。

第3章 強磁性トンネル接合膜の固定層交換結合磁界の向上

本章では、強磁性トンネル接合膜の強磁性層磁化固定に用いられる Co-Fe/ Mn-Ir 積層膜の交換磁気異方性に強磁性層 Co-Fe 層の組成が大きく影響を与えることを見出している。

Fig. 1 は sub./ Ta(50Å)/ Ni-Fe(20Å)/ Cu(50Å)/ Mn-Ir(d_{AF})/ $Co_{100-x}Fe_x(40Å)$ / Cu(10Å)/ Ta(20Å) の膜構造を持つ交換結合膜の交換磁気異方性定数 J_K の Co-Fe 強磁性層における Fe 組成依存性を示している。従来スピナルブ GMR(Giant Magnetoresistance)膜に多用される $Co_{90}Fe_{10}$ に対し、Fe 組成が増加するに伴い J_K が急激に増加していることが分る。このように J_K には極めて強磁性材料が大きく影響を及ぼすことが判明し、かつ J_K の最大値は 0.5 erg/cm^2 と従来報告例を凌ぐ値が得られることを示した。

熱特性に関しては Fe 組成依存性は認められず、 J_K が最大を示す Fe 組成(30at%)においては、ブロッキング温度約 300°C (反強磁性層膜厚 100Å の場合)が得られ、さらに 400°C の熱処理でも J_K が増大する結果を得た。

TMR 効果は、 $Co_{75}Fe_{25}$ で MR 比が最大となることが実験的にしめされており、本研究で得られた J_K の最適組成とほぼ一致する。すなわち本積層膜は巨大な J_K が得られ、かつ半導体プロセスで必要とされる熱処理にも耐え、さらにはトンネル接合の固定層としても有用であることが明らかとなった。

第4章 下地電極層制御によるトンネル接合界面の平滑性向上

本章では、トンネル接合界面の平滑性向上を目的として下部電極材料の検討を行っている。下部電極層の結晶粒を微細化することにより、上部に位置するトンネル接合界面の平滑化が実現可能であると判断し、従来多用される Cu に金属元素を添加した。金属元素には、合金の高融点化が期待できる Ta および W と、Cu に非固溶な Ag を採用した。

Cu-Ta、Cu-W および Cu-Ag は、全て Cu に比較して同一の膜厚でも表面ラフネスを抑えることが可能であった。しかし、電気抵抗は増加する傾向が見られる。Fig. 2 には各種材料 Cu-X を電極層(膜厚 t は $0\sim 1000\text{Å}$) とする膜構成 sub./ Ta(50Å)/ Cu-X($t \text{ Å}$)/ Ta(50Å)/ NiFe(20Å)/ Cu-Ag(50Å)/ MnIr(100Å)/ $Co_{70}Fe_{30}(25\text{Å})$ なる試料のシート抵抗と表面ラフネスとの関係を示している。Cu 電極に比し、Cu-Ta、Cu-W は同一のシ

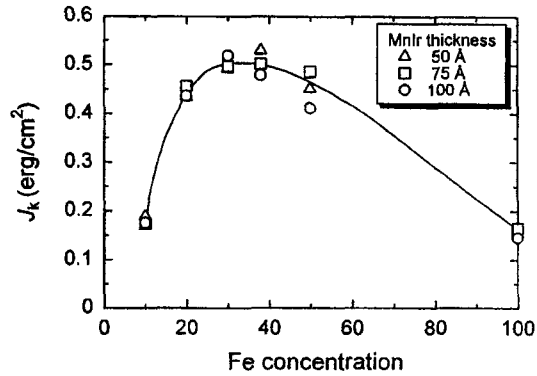


Fig. 1 Mn-Ir $d_{AF}/Co_{100-x}Fe_x 40\text{Å}$ 積層膜の交換磁気異方性定数 J_K の Co-Fe 組成依存性.

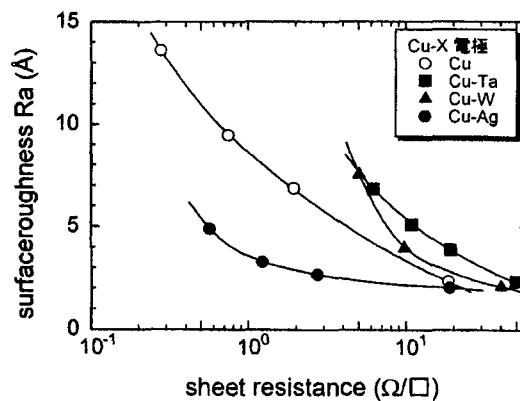


Fig. 2 Cu-X を電極材料として作製した試料の、シート抵抗に対する表面ラフネス変化.

ート抵抗において Cu 電極よりもむしろ表面ラフネスを増大させる結果となったが、Cu-Ag についてはラフネスを改善させる効果が認められた。300°Cの熱処理温度に対しても本試料のラフネスは変化することなく安定であり、また、この Cu-Ag 電極を採用した TMR 素子を作製したところ Cu と同様の特性を得られた。以上から、TMR 素子において界面ラフネスを低下できる本 Cu-Ag が電極材料として有用であることが明らかとした。

第5章 マイクロ波励起低電子温度プラズマによる極薄 Al 膜の酸化とそれを用いたトンネル接合の磁気抵抗効果

本章では、低電子温度を特徴とする新規マイクロ波励起プラズマ源(RLSAを用いたマイクロ波励起プラズマ源)を用いて極薄 Al 膜(膜厚 15Å)の酸化を行い、膜構成が sub./ Ta(50Å)/ Cu(200Å)/ Ta(200Å)/ Ni-Fe(20Å)/ Cu(50Å)/ Mn₇₅Ir₂₅(100Å)/ Co₇₀Fe₃₀(25Å)/ Al(15)-O/ Co₇₀Fe₃₀(25)/ Ni-Fe(100)/ Ta(350)/ Cu(4000)/ Ta(50)なるトンネル接合膜を作製している。

TMR 効果の熱処理温度依存性について検討した結果、最大 48.4%の MR 比が得られ、また、300°Cまでの熱処理によって、接合抵抗が一桁以上低下する特異な現象を見出した。温度特性等の検討より、本現象はピンホール生成には依らず、均質な絶縁膜の膜質低下によって起きていると考えられる。また、Al 膜厚を 21Å とし、同一の酸化処理を行っても MR 比の低下は小さく、かつ RA (トンネル抵抗率)、IV 特性から見積もられるトンネル障壁特性もほぼ同様であった。

従って、金属 Al 膜厚が異なってもほぼ同様の酸化膜が形成できているものと判断でき、Al 膜厚を厚く設定しても MR 比の低下が小さいことが分った。これは、特に低抵抗の TMR 素子形成において、設定 Al 膜厚を厚くして良いことを示唆する重要な知見である。

第6章 低電子温度プラズマの希釈ガスの違いによる Al 酸化膜の酸化過程の変化とそれによるトンネル型磁気抵抗効果への影響

準安定状態のエネルギー、衝突断面積等プラズマ特性に関わるパラメータが希釈ガス種によって大きく異なり、Al 酸化過程に大きな変化をもたらすことが予想できるため、本章では極薄 Al 膜のプラズマによる酸化過程における希釈ガスの影響を検討している。

Fig. 3 には、Ar+O₂ ガスによる金属 Al の酸化処理を行った TMR 素子の MR および RA の熱処理温度依存性をそれぞれ(a),(b)に、同じく He+O₂ ガスの場合を(c),(d)に、Kr+O₂ ガスの場合を(e),(f)に示している。Ar+O₂ 酸化の場合はいずれの酸化時間においても 250°Cの熱処理で MR 比

がピークを示すのに対し、He+O₂ 酸化、Kr+O₂ 酸化の場合は酸化時間が長くなるに従って MR 比がピークとなる熱処理温度が高温側にシフトするとともに得られる MR 比が増

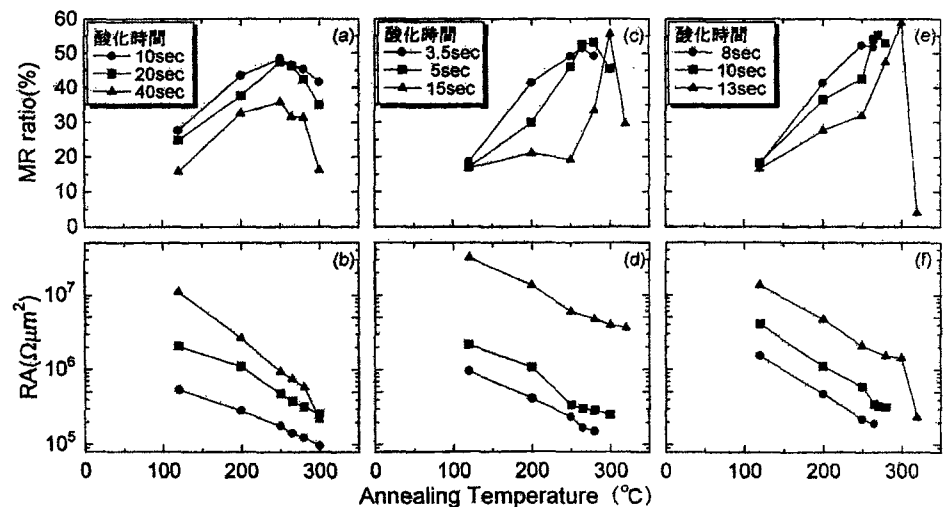


Fig. 3 Ar, He, Kr を希釈ガスとして Al 酸化処理を行った TMR 素子の MR 比と RA の熱処理温度依存性((a),(b):Ar ガス、(c),(d):He ガス、(e),(f):Kr ガス)。

大し、Kr+O₂酸化の場合は58.8%のMR比が得られた。

Ar+O₂酸化の場合に比べ、He+O₂酸化、Kr+O₂酸化の場合は酸化速度が極めて高速となっており、希ガスの準安定状態の原子が効率よく酸素分子を解離し、反応性に富む原子状ラジカルを形成できるためであると予想される。さらに、AFM電流像にてAlの酸化状態を調べたところ、Ar+O₂酸化よりもKr+O₂酸化の方が局所的な酸化状態の分布がなく、均一に酸化処理が行えていることが確認できた。

すなわち、He、Krを希釈ガスとして採用した場合には、Arに比して下部電極を酸化することなく高速均質にAl酸化膜を形成できることを見出した。これにより従来報告の最大値を約20%上回る58.8%のMR比を実現可能とした。

第7章 結論

本章では、本研究で得られた結論を総括している。

本論文は、まずMn-Ir/Co_{100-x}Fe_x積層膜において、Fe組成が30~38at%の時に交換磁気異方性定数が最大となることを見出し、強磁性層磁化配列制御を可能とした。ついで下部電極材料CuにAgを添加することによって該電極層の結晶粒を微細化でき、トンネル接合界面の平坦性制御を可能とした。さらに、新規低電子温度プラズマを用いて形成したAl酸化膜の特質の明確化を通じ、これを用いたトンネル接合素子において従来値を大きく上回るMR比の導出に成功した。

審査結果の要旨

強磁性トンネル接合素子の不揮発性固体磁気メモリ等への応用に際し、磁気抵抗変化率の向上が強く要請されている。著者は、極薄かつ高トンネル障壁エネルギーを有する高品質絶縁膜の形成手法に着目し、新たに低電子温度プラズマ源を用いた酸化プロセスを導入することにより、高い磁気抵抗変化率（MR 比）を有する強磁性トンネル接合素子の開発に成功した。さらに強磁性トンネル接合素子の高性能化に不可欠な強磁性層磁化配列の制御、並びに接合界面の平坦性向上を、強磁性層／反強磁性層積層膜を構成する材料並びに下部電極材料の開発により実現した。本論文はこの研究成果についてまとめたもので全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた成膜方法ならびに評価方法に関して記述している。

第3章では、強磁性トンネル接合膜の強磁性層磁化固定に用いられる Co-Fe/ Mn-Ir 積層膜の交換磁気異方性が Co-Fe 層の組成に強く依存することを見出し、Fe 濃度 30~38at%の組成において交換磁気異方性定数が $0.5\text{erg}/\text{cm}^2$ を超え、従来報告の最大値を 25%以上も上回ることを示した。さらに本積層膜の交換磁気異方性は、 400°C までの耐熱性を有しており、不揮発性固体磁気メモリの実現に不可欠な半導体プロセスとの融合に適することを示した。これは工学上有用な知見である。

第4章では、下部電極材料によるトンネル接合界面の平坦性制御について検討し、従来主に用いられる Cu に Ag を微量添加することにより結晶粒成長が抑制され、電気的等価膜厚下においては表面粗さ (Ra) が 7\AA から 3\AA へ低減することを明らかにした。これは工学上非常に有用な知見である。

第5章では、低電子温度を特徴とする新規マイクロ波励起プラズマ源を用いて極薄(15\AA)の Al 膜の酸化を行いトンネル接合膜を作製している。トンネル型磁気抵抗効果の熱処理温度依存性について検討した結果、 300°C までの熱処理によって接合抵抗が1桁以上低下する特異な現象を見出し、本現象がピンホール生成のない均質な絶縁膜の膜厚低下に因ることを明らかにした。これは低抵抗トンネル接合素子の作製に極めて有益な知見である。

第6章では、極薄 Al 膜のプラズマによる酸化過程における希釈ガスの影響を検討し、He、Kr ガスが従来用いられている Ar に比して高効率に原子状酸素を生成する結果、下部電極を酸化することなく高速均質に Al 酸化膜を形成できることを見出した。Kr+O₂ ガスプラズマを用いて作製したトンネル接合素子において、従来報告の最大値を約 20%上回る 58.8%の MR 比を実現した。これは工学上極めて重要な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、新規材料による強磁性層磁化配列制御、接合界面の平坦性制御に成功し、新規低電子温度プラズマを用いて形成した Al 酸化膜の特質の明確化を通じ、これを用いたトンネル接合素子において従来値を大きく上回る MR 比の導出に成功したものであり、薄膜工学、並びに磁気物性工学等の電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。