

硬 X 線光電子分光法を利用したトンネル磁気抵抗効果膜の
サブナノオーダー領域におけるバリア層の化学状態分析
**Chemical state analysis of barrier layer in the sub-nanometer
ranges for tunneling magnetoresistance films by hard x-ray
photoemission spectroscopy.**

柳内 克昭, 平田 京, 大川 和香子, 土屋 芳弘
Katsuaki Yanagiuchi, Kei Hirata, Wakako Okawa, Yoshihiro Tsuchiya

TDK 株式会社
TDK CORPORATION

硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) 利用の第一段階として、トンネル磁気抵抗効果 (TMR) 素子膜の最上層の保護膜である膜厚調整ルテニウム (Ru) 膜の膜厚を変えた試料の測定を行った。各元素のスペクトル強度から減衰長さを調べ、深さ方向の分析領域を見積もった。次にアニール前後の試料を用いて、ボロン (B) の化学状態解析を行った。金属間結合によると考えられるわずかなケミカルシフトが観測され、 BO_x の生成までには至っていないことが判明した。

キーワード： 磁気多層膜、磁気記録、スピントロニクス、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

スピントロニクス分野における、トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を利用したハードディスクドライブ (HDD) 用の再生磁気ヘッドあるいは磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) では、高い磁気抵抗効果を示す酸化マグネシウム (MgO) が TMR 素子のバリア層として用いられている。この高い磁気抵抗効果を利用して、HDD 用の再生磁気ヘッドでは良好な再生感度が実現され、高い記録密度を実現可能にしている [1]。そして、将来の高速かつ不揮発なランダムアクセスメモリの 1 つとして研究開発が進められている、MRAM においても高い信号対雑音 (SN) 比を得るためには、高い MR 比が必要となっている。

MgO は結晶質であり (100) 方向に結晶配向した状態において、上下に配置される Fe あるいは CoFe とのバンド構造の良好なマッチングによって、コヒーレントトンネル効果による高い磁気抵抗 (MR) 比が実現されている。高い MR 比を得るために Fe (001) 配向膜あるいは CoFeB アモルファス膜上に MgO を堆積し、 300°C 以上の高温熱処理を施すことが報告されている [2] [3]。しかし、 300°C 以上の高温で熱処理を行った場合、 MgO と CoFeB 界面での原子のマイグレーションによって B 酸化物が生成され [4]、MR 比低下の要因の一つとされている。

また、CoFeB を強磁性電極膜として用いる場合に問題となるのは、バリア層界面でのラフネスに起因した MgO の欠陥や、磁性層あるいは反強磁性層からのバリア層内部・界面への元素拡散による MR 比の低下である。 MgO 層は 1 nm 以下の極薄膜であり、このようなサブナノオーダー領域の元素情報を調べる手法として、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によるエネルギー分散分光法 (EDS) やエネルギー損失分光法 (EELS)、軟 X 線領域の光電子分光法 (XPS) を用いて測定した例はあるが、試料の作製が難しいことと、これらの手法は TMR 膜を構成する各層を露出させて化学状態分析を行っているため、検出される情報は試料の「表面」情報を含んでおり、実際の MgO 層内部のバルク的な状態と異なっている可能性があった。

HDD 用の信号再生用磁気ヘッドとしては、TMR 素子の下部に信号磁界を吸収するための、軟磁性シールドが配置されており、 300°C 以上の高温の熱処理によって結晶粒径が肥大化して軟磁気特性が劣化してしまうため、可能な限り低い温度での熱処理が必要となっている。

本報告では、非破壊で多層膜内部の化学状態を分析できる BL46XU の HAXPES による各元素の検出深さの推定と 300°C より低い温度で熱処理を施した場合における B の化学状態を分析した結果について報告する。

実験：

シリコン基板上に下地層/反強磁性層/固定層(Co, B を含む磁性層)/バリア層(MgO)/自由層(Co, B を含む磁性層)からなる積層膜に膜厚調整のための Ru をそれぞれ 5, 7.6, 10.6, 13.6, 15 nm の膜厚で成膜した試料とそれぞれ 300°C より低い温度として 250°C でアニールした試料を用意し、SPring-8, BL46XU の HAXPES を用いて、Ru 3*d*, Co 2*p*, B 1*s*, Mg 1*s* の各スペクトルを測定した。

次に本実験の多層膜構造における各元素の減衰長さを調べるために以下の式を用いた。
2層モデルの第1層の強度は、

$$I = I_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{d}{L \cos \theta} \right) \right) \quad (1)$$

となり、第2層の強度は、

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{d}{L \cos \theta} \right) \quad (2)$$

で表される [5]。ただし、*d* は第1層の膜厚、*I*₀ は目的元素の層が十分に厚いときの強度、*L* は減衰長さ、*θ* は法線と検出器のなす角である。第1層の膜厚 *d* と HAXPES 各スペクトルの測定強度との関係から Ru は(1)式を、B, Mg, Co については、(2)式を用いて、最小二乗近似法によって、*I*₀ および *L* を求めた。本実験の多層膜試料における B1*s* の場合について、フィッティングの結果を Fig. 1 に示す。同様にして求めた *I*₀ および *L* を Table 1 に示す。

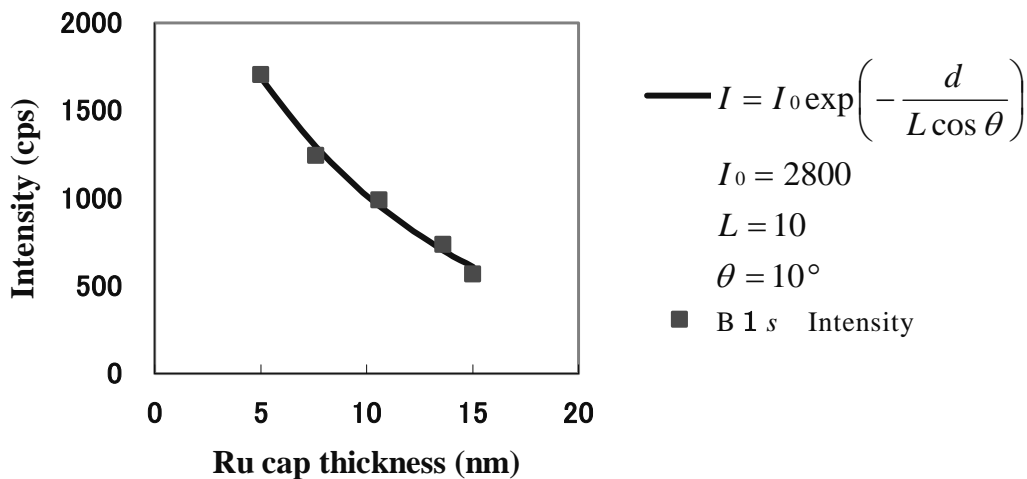


Fig. 1 Least-squares fitting of B1*s* intensity profile and intensity profile calculated by (2) formula

Table 1. Calculated Initial Intensity and Attenuation length of Ru 3d, Co 2p, B 1s and Mg 1s, respectively

	I_0	L
Ru 3d	12300	3.0
Co 2p	46500	5.1
B 1s	2800	10.0
Mg 1s	43500	6.1

次に求めた I_0 および L を使って、多層膜試料の各元素の検出深さを次の式から推定した。

$$d = -L \cos \theta \ln \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \quad (3)$$

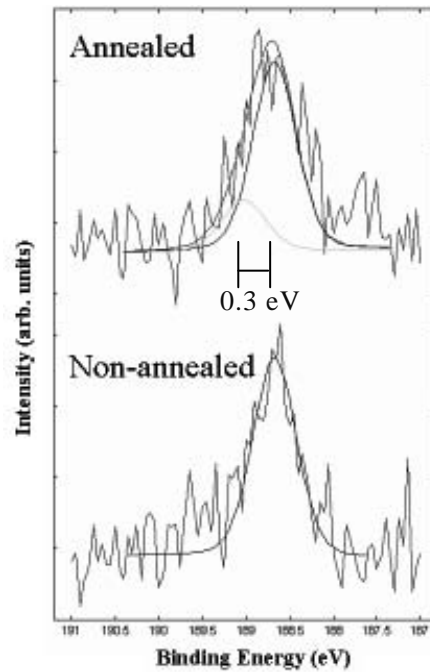


Fig. 2 B 1s spectra of annealed and non-annealed TMR multilayer films which the thickness of capping Ru is 8 nm.

結果および考察：

(3)式を用いて推定した Mg 1s の検出深さは、13.5 nm であった。膜厚調整 Ru 膜の膜厚が 5 nm の場合には、MgO 層の全体が検出されているが、膜厚調整 Ru 膜の膜厚が 7.6 nm の場合には、MgO 上層の半分のみが検出されており、バリア層と膜厚調整 Ru 膜との間の膜厚 5.9 nm と合わせて本実験試料の場合には、MgO は 13.5 nm の領域まで検出可能と判断した。

また、B 1s についても同様に推定した。膜厚調整 Ru 膜の膜厚が 7.6 nm より薄い場合には、MgO 層の下にある Co、B を含む磁性層まで検出されているのに対して、膜厚調整 Ru 膜の膜厚が 10.6 nm の場合には、MgO 層より上にある Co、B を含む磁性層までしか検出していないことが判明した。本実験試料の場合の B 1s の検出深さは、17.6 nm であった。

膜厚調整 Ru 膜 10.6 nm のサンプルにおけるアニール処理前後の B 1s スペクトルを Fig.2 に示す。アニール後のスペクトル幅に広がりが見られたため、波形分離を行ったところ、アニール前のスペクトルのピークエネルギー188.7 eV に加えて 189.0 eV の高結合エネルギー側に 0.3 eV シフトしたピークが得られた。

CoFeB/MgO 積層膜を 375°C でアニールした場合、BO_x の生成が確認された事例が報告されている[6]が、BO_x の場合、B 1s XPS スペクトルが、4 eV 程、高結合エネルギー側にシフトする。しかし、本研究の試料で観測された 0.3 eV のシフトは、金属間結合の違いによると考えられるわずかな変化であり、250°C で熱処理を施した場合には、BO_x の生成までには至っていないことが明らかとなった。

今後の課題：

B の挙動、状態変化に加えて MgO 膜中および界面の構造を明らかにすることが、高い MR 比を持つ TMR 素子进行設計する上では、極めて重要である。今後、HAXPES の測定精度の向上を図るとともに今回得られた知見を基に膜厚調整 Ru 膜の膜厚の最適化を行い、実験を継続していきたいと考えている。

参考文献：

- [1] T. Kagami, T. Kuwashima, S. Miura, T. Uesugi, K. Barada, N. Ohta, N. Kasahara, and K. Sato, et al., IEEE Trans. on Magn., 42, 93 (2006).
- [2] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S. Hun Yang, Nat. Mater. 3, 862 (2004).
- [3] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, and K. Ando, Appl. Phys. Lett. 86, 092502 (2005).
- [4] J. Y. Bae, W. C. Lim, H. J. Kim, and D. T. Lee, J. Appl. Phys., 99, 08T316 (2006).
- [5] M. P. Seah, in Practical Surface Analysis, second edition, Vol.1, ed. By D. Briggs and M. P. Seah, Chapt.5 (1990).
- [6] J. C. Read, P. G. Mather, and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. **90**, 132503 (2007).