

電流分光法を用いた
トンネル接合に関する研究

平成 20 年度

堀切康平

第1章 序論	4
1.1 本研究の背景	4
1.1.1 トンネル接合	4
1.1.2 トンネル接合の評価方法	7
1.1.3 電流分光法	9
1.1.4 変調法による微分特性の測定	11
1.1.5 電流分光法による AlO_x の解析	13
1.1.6 金属の酸化	16
1.1.7 Al 薄膜の酸化過程	17
1.1.8 トンネル接合の絶縁破壊	18
1.2 本研究の目的	21
1.3 本論文の構成	23
第2章 実験方法	24
2.1 試料の作製方法	24
2.1.1 トンネル接合の構造及び形状	24
2.1.2 X線光電子分光法測定用試料の構造及び形状	24
2.1.3 トンネル接合の作製方法	26
2.2 絶縁層の評価方法	30
2.2.1 電気特性の測定	30
2.2.2 2層モデルシミュレーションを用いた評価	35
2.2.3 X線光電子分光法による評価	37
2.2.4 透過型電子顕微鏡による評価	42
第3章 Al 薄膜の熱酸化過程	43
3.1 $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ トンネル接合の電気特性	43
3.1.1 8 h 熱酸化接合	43
3.1.2 24 h 熱酸化接合	46
3.1.3 48 h 熱酸化接合	49
3.1.4 168 h 熱酸化接合	52
3.2 Al 薄膜の酸化状態	55
3.2.1 X線光電子分光法による Co/AlO_x 接合の酸化状態の評価	55
3.2.2 比誘電率による AlO_x の酸化状態の評価	65
3.2.3 透過型電子顕微鏡による AlO_x の酸化状態の評価	66
3.2.4 Al 薄膜の酸化過程	68
3.2.5 電流分光スペクトルによる AlO_x の酸化状態の解析	70
第4章 トンネル接合の絶縁破壊	71
4.1 定電圧印加によるエージング現象	71

4.1.1	トンネル抵抗の変化.....	71
4.1.2	電流分光スペクトルの変化.....	77
4.1.3	定電圧を印加しない場合の電流分光スペクトルの変化.....	80
4.1.4	電流分光スペクトルによるエージング現象の解析.....	83
4.2	Co/AlO _x /Co 接合の絶縁破壊.....	85
第5章	結論.....	95
参考文献	97
謝辞	100
付録	101

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 トンネル接合

トンネル接合は金属(metal)/絶縁体(insulator)/金属(metal)と 3 層構造をしている。Fig.1-1(a)にトンネル接合の模式図を示す。通常、絶縁層には電流は流れないが、その絶縁層が数 nm と薄くなると電子が絶縁層をトンネルし、トンネル電流が流れる。トンネル接合は金属層に用いる物質を変えることで異なる性質を示す。特に、Fig.1-1(b)のように金属層に強磁性体を用いたものはトンネル磁気抵抗(TMR : Tunneling Magneto-Resistance)接合、Fig.1-1(c)のように金属層に超伝導体を用いたものはジョセフソン接合と呼ばれ、広く応用されている。その他にも、トンネルダイオードなどトンネル接合を用いた素子は多い。

Fig.1-2 は TMR 接合の模式図である。2 つの強磁性体に絶縁層が挟まれた構造をしている。この 2 つ強磁性体の磁化の方向が平行な場合のトンネル抵抗を R_p と反平行な場合のトンネル抵抗を R_{ap} とすると、TMR 接合は $R_{ap} > R_p$ という性質を持つ。片側の強磁性層の磁化方向を固定すれば、磁場の向きによって固定していない強磁性層の磁化方向が変わり抵抗の大きさが変わるので、磁場の方向を抵抗の大きさの変化として検出できる。この性質を利用し、磁気ヘッドのセンサーとして使われている。また、 R_{ap} と R_p の抵抗の大きさの違いを 0 と 1 に対応させることで、MRAM(Magnetic Random Access Memory)の記録ビットとして応用されている。

Fig.1-3 はジョセフソン接合の応用例を示している。図のように超伝導体でできたリングの一部にジョセフソン接合を付けて利用する。この超伝導リングに磁場が印加されるとその磁場を打ち消す方向に超伝導リング内に超伝導電流が流れる。ジョセフソン接合は超伝導電流がトンネルするが、他の超伝導体のリングの部分に比較すると超伝導状態が弱い。そのために、ジョセフソン接合に超伝導電流が流れると電位差が発生する。したがって、超伝導リングに印加された磁場の大きさによって、流れる超伝導電流の大きさは変化し、接合に発生する電圧も変化するので、接合に発生した電位差によって磁場の大きさを測定することが出来る。この性質を利用して、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)磁束計などに応用されている。

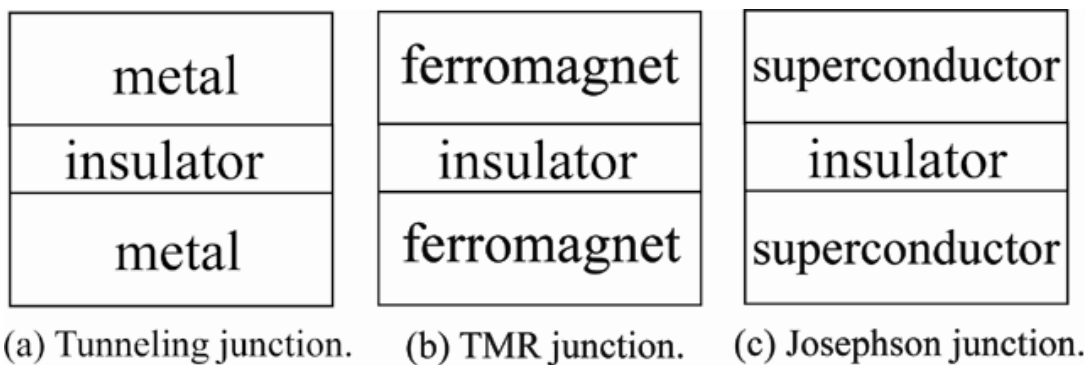


Fig.1-1 Schematic diagrams of tunneling junctions.

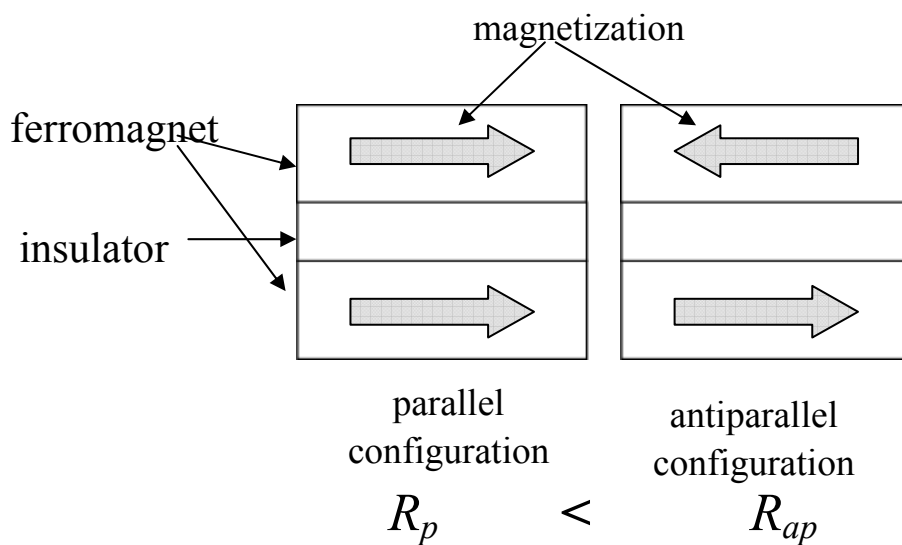


Fig.1-2 Schematic diagram of TMR junction.

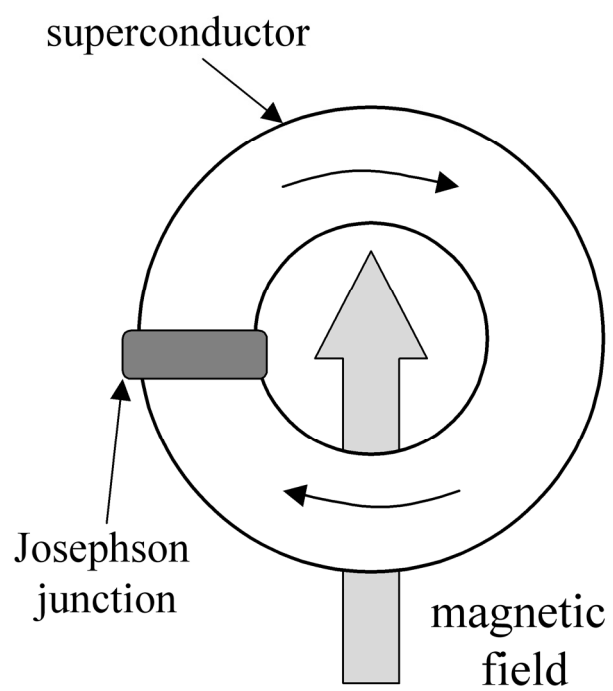


Fig.1-3 Schematic diagram of SQUID.

1.1.2 トンネル接合の評価方法

TMR 接合やジョセフソン接合の特性は絶縁層の状態と関係しており、特性を良くするためには絶縁層の状態を詳しく評価する必要がある。トンネル接合の評価方法として、Simmons の理論[1]による電流-電圧(I - V)特性のフィッティングがある。この理論は電子を自由電子近似し、絶縁障壁を矩形と仮定し、WKB 近似を用いて透過率を計算しているのが特徴である。この理論によると、トンネル電流は、以下のように計算される。

Fig.1-4 の様な金属 1 と金属 2 の間に絶縁層(insulator)が挟まれている構造を考える。金属 1 と金属 2 の両端に電圧を印加すると、絶縁層の膜厚が薄ければトンネル効果により、金属 1 のフェルミ準位近傍の電子が金属 2 にトンネルする。絶縁障壁を大きさが ϕ_0 の矩形と仮定した。トンネル透過率 $T(E_x)$ は WKB 近似より、

$$T(E_x) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} [2m(V(x) - E_x)]^{\frac{1}{2}} dx\right\} \quad (1-1)$$

で与えられる。

金属 1 から金属 2 にトンネルする単位時間当たりの電子数 N_1 は、

$$N_1 = \int_0^{v_m} v_x n(v_x) T(E_x) dv_x \quad (1-2)$$

で表される。 v_x は x 方向の群速度、 v_m は x 方向の群速度の最大値、 $n(v_x)$ は v_x をもった単位体積当たりの電子数である。 $n(v_x)$ はフェルミディラック分布関数 $f(E)$ を用いて表され、

$$n(v) dv_x dv_y dv_z = \frac{2m^4}{h^3} f(E) dv_x dv_y dv_z \quad (1-3)$$

となる。ここで v_y 、 v_z は各方向の群速度である。(1-3) 式を y 、 z 方向で積分すると、

$$n(v_x) = \frac{2m^4}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) dv_y dv_z = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{\infty} f(E) dE_r \quad (1-4)$$

となる。(1-4) 式は y - z 平面(膜面に平行方向)内で極座標化されている。(1-2) 式は

(1-4)式を用いて最終的に、

$$N_1 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} T(E_x) dE_x \int_0^\infty f(E) dE_r \quad (1-5)$$

となる。ここで、

$$v_r^2 = v_y^2 + v_z^2, \quad E = E_x + E_y + E_z, \quad E_r = E_y + E_z \quad (1-6)$$

である。 v_y 及び v_z は、 y 方向及び z 方向の群速度である。同様に、金属 2 から金属 1 にトンネルする単位時間当たりの電子数 N_2 は、

$$N_2 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} T(E_x) dE_x \int_0^\infty f(E + eV) dE_r \quad (1-7)$$

となる。(1-5)式及び(1-7)式の差が正味のトンネルする単位時間当たりの電子数となる。以上より、トンネル電流密度は、

$$J = \frac{e}{2\pi\hbar d^2} \left\{ \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi d}{h} (2m)^{\frac{1}{2}} \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi d}{h} (2m)^{\frac{1}{2}} \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (1-8)$$

となる。ここで、 d は膜厚である。

この式を実際に測定した $I-V$ 特性の結果にフィッティングすることによって、 ϕ_0 と d を算出し、トンネル接合の絶縁層を評価することが出来る。しかし、Simmons の理論は弾性的なトンネル電流の理論であり、金属フォノンの励起による電流のような非弾性トンネル電流は含まれていない。また、絶縁層にピンホールなどの導電パスが存在し、オーミックな電流が支配的なトンネル接合には適用することは出来ない。本来ならオーミックな電流も流れるトンネル接合ではフィッティングできないはずであるが、そのような接合の $I-V$ 特性にもみかけ上フィッティングできたとの報告[2]もあり、 $I-V$ 特性のみではトンネル接合の絶縁層の状態を評価することが出来ない。

1.1.3 電流分光法

電流分光法は絶縁層中の電子の流れを調べる方法で、特にトンネル接合について研究されたので一般にトンネル分光法といわれることが多い。この電流分光法は金属/絶縁層/金属等の接合に流れるトンネル電流の 2 階微分特性を測定し解析することによって、接合に存在する電子励起スペクトルを検出する方法である。

電流分光法の原理について簡単に説明する。Fig. 1-4 はトンネル接合のエネルギー状態の模式図であり、Fig. 1-5 (a)に $I-V$ 特性、(b)に 1 階微分特性、(c)に 2 階微分特性の模式図を示す。トンネル接合は金属 1/絶縁層/金属 2 の 3 層構造をしており、絶縁層が薄いためトンネル電流が流れる。Fig. 1-4 のように金属 1 のフェルミ準位近傍の電子が絶縁層を介して、金属 2 へ弾性的にトンネルする。この時、絶縁層もしくは金属/絶縁層界面においてエネルギー eV_0 を失って電子が非弾性的にトンネルしたとすると、Fig. 1-5 (a)の $I-V$ 特性において、電圧 V_0 で非弾性トンネル電流が流れ始め、電流値が変化する。その変化が微小であったとしても、(b)の 1 階微分特性ではステップ状の変化として現れ、(c)の 2 階微分特性ではピークとして検出することができる。このように、電流分光法は微少な電流の変化を検出でき、その 2 階微分特性から非弾性的に流れる電流について評価することができる。この方法による研究は高分子の構造解析等に多く用いられており、高分子の C-H 振動や C=O 振動などの情報を得る事ができる[3-7]。そのほかにも、トンネル接合のバンド構造 [8, 9]やマグノンによる励起[10, 11]、トンネル磁気抵抗接合[12-14] の解析などに用いられている。

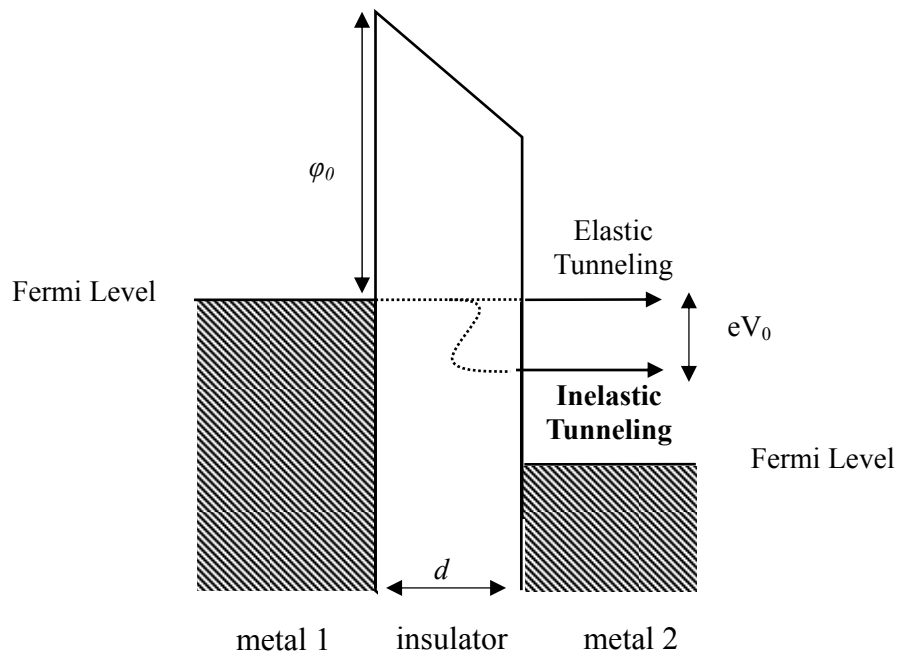


Fig.1-4 Schematic figure of tunneling junction.

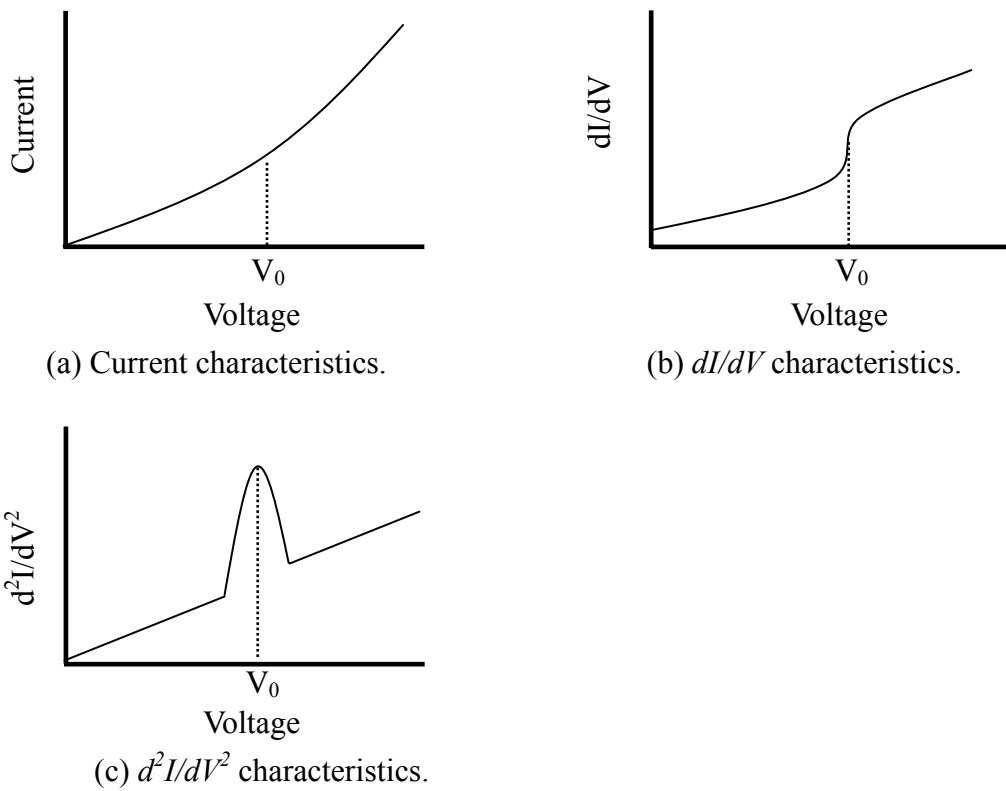


Fig.1-5 Schematics of current spectroscopy.

1.1.4 変調法による微分特性の測定

一般に数値微分は微小な差の割り算になるので、精度が悪い。そこで、高精度に $I-V$ 特性の微分特性を測定する方法として、変調法が開発されている[15, 16]。変調法による測定理論について説明する。変調法とは直流の電流に重畳した微小な交流電流を流すことにより $I-V$ 特性の 2 階微分特性を測定する方法である。素子に直流電流 I_0 と微小な交流電流 I_w が流れており、電圧を電流の関数として表すと電圧は以下の式で表される。

$$V(I) = V(I_0 + I_w \cos wt) \quad (1-9)$$

この式を I_0 の周りでテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} V(I) &= V(I_0) + \frac{dV}{dI} I_w \cos wt + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dI^2} I_w^2 \cos^2 wt + \dots \\ &= V(I_0) + \frac{dV}{dI} I_w \cos wt + \frac{1}{4} \frac{d^2V}{dI^2} I_w^2 (1 + \cos 2wt) + \dots \end{aligned} \quad (1-10)$$

のようになる。

$\cos wt$ の係数 C_1 と I_w を用いて 1 階微分特性は、

$$\frac{dI}{dV} = I_w / C_1 \quad (1-11)$$

と計算することができる。また、 $\cos 2wt$ の係数 C_2 より、

$$\frac{d^2V}{dI^2} = 4C_2 / I_w^2 \quad (1-12)$$

の値を得ることができる。この値と 1 階微分特性の値を用いて $I-V$ 特性の 2 階微分特性の値は数学的な関係式、

$$\frac{d^2I}{dV^2} = -\frac{d^2V}{dI^2} \cdot \left(\frac{dI}{dV} \right)^3 \quad (1-13)$$

を用いて計算することで得られる。

したがって、2階微分特性は I_w と $\cos\omega t$ の係数と $\cos 2\omega t$ の係数の値が得られれば、(1-11)式、(1-12)式と(1-13)式を用いて求めることができる。交流電流を測定することで I_w を求めることができ、同じ周波数の交流電圧成分を測定することで $\cos\omega t$ の係数が求められる。そして、2倍の周波数の交流電圧成分を測定することで $\cos 2\omega t$ の係数である $1/4 \cdot (d^2V/dI^2) \cdot I_w^2$ の値が求められるので変調法によって高精度に微分を求めることができる。

1.1.5 電流分光法による AlO_x の解析

電流分光法は R. C. Jacklevic and J. Lambe [3] により 1966 年に始めて報告された。トンネルした電子が絶縁層/金属界面で分子の振動モードと相互作用することが発見されたので、R. C. Jacklevic and J. Lambe は $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pb}$ 接合において、 AlO_x/Pb 界面に高分子を導入し電流分光を行い高分子の振動モードを検出することを試みた。 Al 上に AlO_x 膜を作製後、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$ や CH_3COOH 等の酸に曝すことで AlO_x/Pb 界面に高分子を導入した。そして、 O-H と C-H 結合のベンディングモードとストレッチングモードを検出した。Fig.1-6 がその結果である。図中 A は酸に曝さなかった接合、B は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$ に曝した接合、C は CH_3COOH に曝した接合である。酸に曝した接合では、酸に曝していない接合では観察されなかった C-H ベンディングモードのピークが 0.18 V に、 C-H ストレッチングモードのピークが 0.37 V に観察された。R. C. Jacklevic and J. Lambe は $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pb}$ 接合の他に、 $\text{Ta}/\text{TaO}_x/\text{Pb}$ 接合、 $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Sn}$ 接合、 $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ 接合で測定を行い同様の結果を得たが、 $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pb}$ 接合がもっとも精度が良いと報告している。上部電極として Pb は試料の分子に悪影響を与えないこと、比較的大きな原子であり絶縁層への拡散による短絡が起こりにくいこと、 4.2 K で超伝導状態になり感度と分解能の向上をもたらすという報告[17]がある。

以後、電流分光法で高分子の振動モードの研究が行われるようになった。薄膜形成が容易で、安定でよい絶縁特性を持つことから[17]、 AlO_x が絶縁層として一般的に用いられたが、研究の中心は AlO_x 界面に導入した高分子等である。

Fig1-6 において、どの接合でも 0.03 V 付近にピークが観察されている。J. Klein and A. Leger [18] は $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ 接合を用いて電流分光スペクトルの研究を行い、この 0.03 V のピークが Al フォノンピークであると最初に報告した。その後、同様のピークが観察されたとの報告がしばしばあるが[5-7, 19]、 0.03 V のピークが Al フォノンに由来するピークであることの明確な根拠は示されていない。

これらの研究ではピークの出現する電圧が興味を中心であった。異なる金属を電極に用いているために、状態密度関数が異なる。トンネル電流は電極金属の状態密度に依存するので分光スペクトルも非対称になる。そのため、電圧の印加方向の違いによる変化など他の情報は考慮されなかった。R. C. Jacklevic and J. Lambe の結果もプラス側の電圧のみであり、以後の研究も同様にプラス側の結果のみ提示されることが多かった。

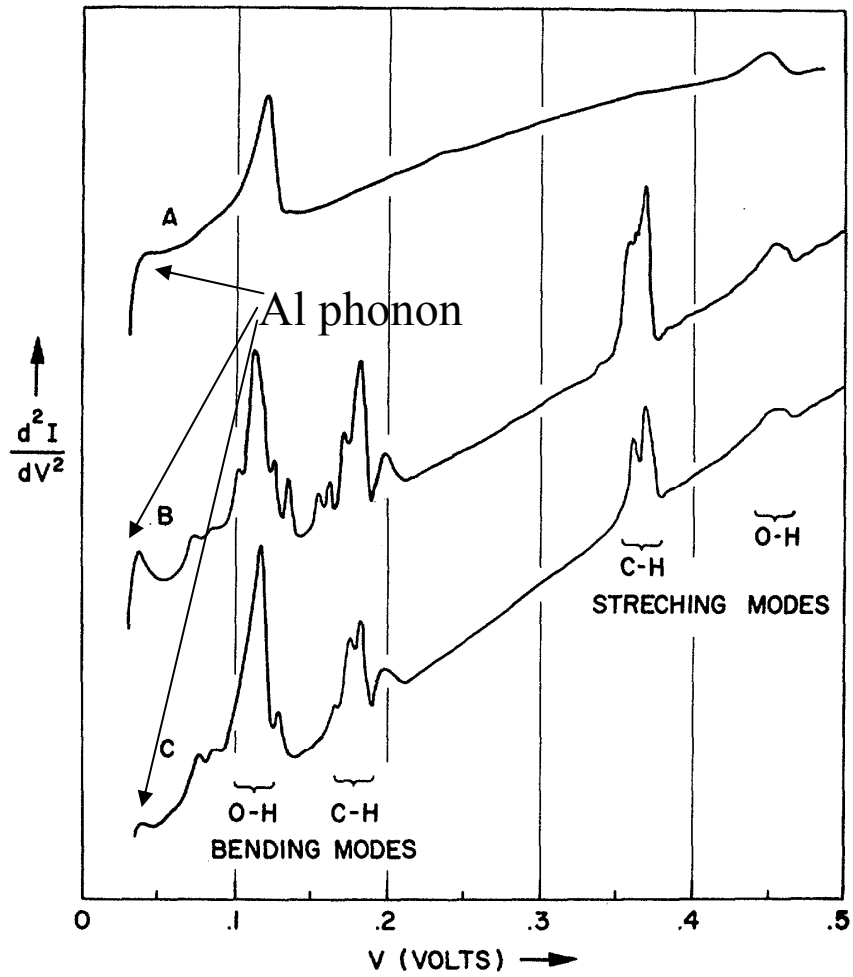


Fig.1-6 Inelastic electron tunneling (IET) spectrum Al/AIO_x/Pb junctions[2].

Fig.1-7 は我々が測定した Al/AIO_x/Al 接合の電流分光スペクトルである[20]。0.03 V 付近に Al フォノンピークが観察されている。電圧に関して非対称なスペクトルをしている。両電極ともおなじ金属なので、この非対称なスペクトルは AlO_x の酸化状態を反映した結果であると考えられる。しかし、何が原因でこのような非対称なスペクトルになるのかは明らかではない。この原因を解明できれば、電流分光法を用いて、AlO_x 絶縁層の酸化状態を評価できるようになるはずである。

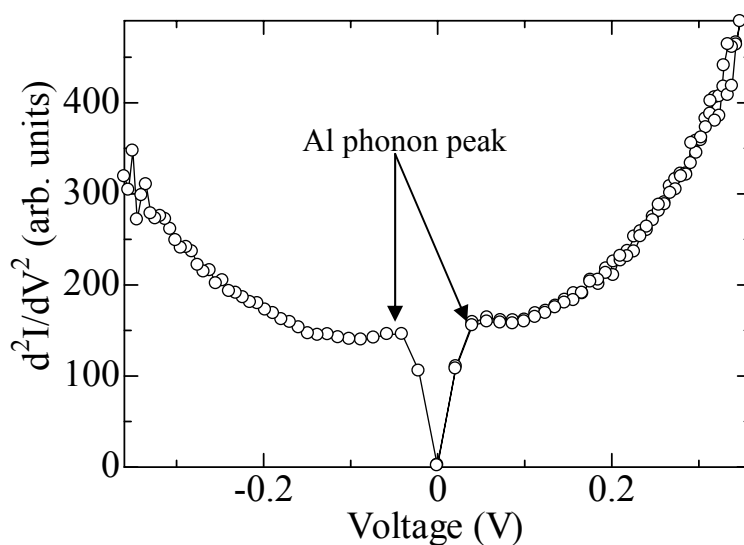


Fig.1-7 IET spectrum of Al/AIO_x/Al junction.

1.1.6 金属の酸化

金属の酸化機構は以下のように考えられている[21]。金属を酸素に曝すと表面が酸化され酸化物が形成され、酸素と金属が酸化物により分離される。さらに酸化が進むためには、金属が酸化物を通して移動し、酸化物/酸素界面で酸素と反応するか、酸素が酸化物内を通して、金属/酸化物界面に移動し、そこで酸素と金属が反応する必要がある。すべての金属酸化物は本質的にイオン性であるので、中性の金属や非金属の原子が酸化物内を移動するのではなく、イオンが移動していると考えられる。イオン性固体をイオンが移動するのは欠陥を利用しての拡散である。イオン性固体内の支配的な欠陥の種類によって拡散するイオンが固定される。例えば、Shottky 欠陥の場合は両イオンが移動できるが、Frenkel 欠陥の場合は陽イオンのみ移動できる。

実際の金属について見てみると、Si の場合、酸化の機構は以下のように考えられている[22]。まず、金属表面で酸素と反応するもしくは酸素を吸収し SiO_2 が形成される。続いて、酸素が SiO_2 を通って SiO_2/Si 界面に到達し、Si と反応し SiO_2 が形成される。

1.1.7 Al 薄膜の酸化過程

酸化 Al 薄膜はその高い比誘電率、熱的な安定性などの性質のためさまざまな研究がなされている。特に、 AlO_x をトンネル障壁として用いた TMR 素子において、室温での高い磁気抵抗(MR)比が発見されて以来[23, 24]、さらに注目を集めている。 AlO_x は Al 薄膜を酸化させることによって作製されることが多い。その方法として、自然酸化、熱酸化、プラズマ酸化などがある。

自然酸化は成膜した Al 薄膜を酸素雰囲気中に曝すことで酸化させる方法である。熱酸化は Al 薄膜を高温の酸素雰囲気中にさらすことにより酸化させる方法である。プラズマ酸化は酸素雰囲気中にプラズマを発生させ、そのプラズマにより酸素を励起することで酸化を促進する方法である。自然酸化法では Al 薄膜の表面から酸化が進行し[25, 26]、酸化時間に関係なく AlO_2 が生成される[27]ことが報告されている。熱酸化法に関しては、酸化温度によって Al 薄膜の酸化過程が異なり、400 °C 以上では結晶の Al_2O_3 が生成することが知られている[28, 29]。

先行研究では Al 薄膜の酸化過程における組成の変化に関しては議論されているが、Al 薄膜内の金属 Al の量の変化については詳しく調べられていない。Bae, *et al.* [25]は TEM 像からアモルファスな AlO_x が生成し、未酸化の Al はなくなったと判断しているが、生成した酸化 Al 薄膜の内部の金属 Al が完全に酸化されているかどうかは TEM 像からは判断することは出来ない。金属の Al が均一に含まれているもしくは AlO_x 下部に多く存在しているかもしれない。また、Snijders, *et al.* [28]と Jeurgers, *et al.* [29]は XPS により組成分析をし、酸化時間による組成の変化を調べているが、酸化過程で金属の Al の量や分布がどのように変化していったのかは明らかになっていない。また、これらはバルクの Al 膜の表面の酸化の研究であり、薄膜の Al の熱酸化過程は明らかになっていない。

このように、Al 薄膜の酸化過程、特に酸化 Al 薄膜内に存在する金属 Al の量は明らかでない。Al 薄膜の酸化過程を明らかにし、その過程に電流分光法を適用すれば、Al 薄膜の酸化状態と電流分光スペクトルの対応が付き、Al 薄膜の酸化過程を明らかに出来るようになるはずである。そして、電流分光スペクトルから Al 薄膜中の金属 Al の量の変化を明らかにすることが可能なはずである。

1.1.8 トンネル接合の絶縁破壊

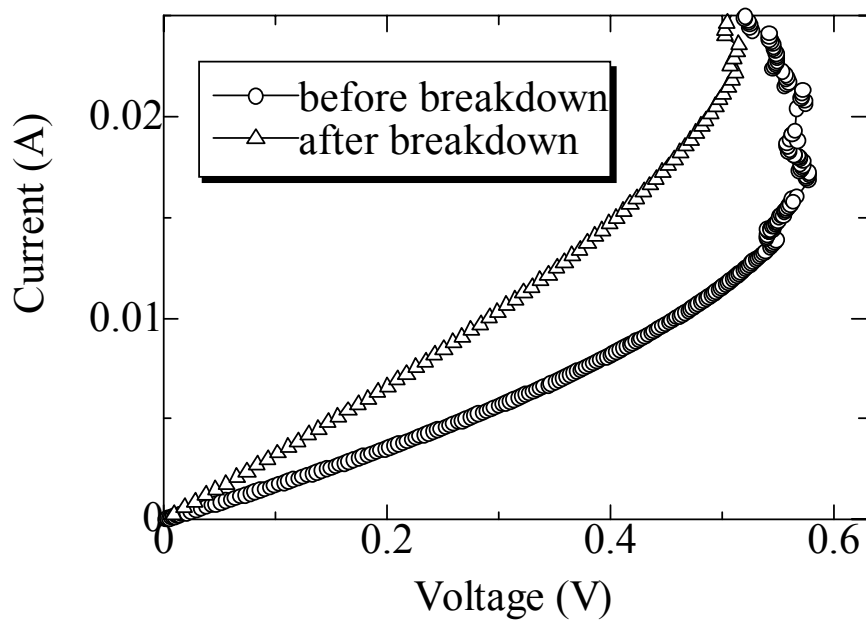
絶縁体の絶縁破壊の研究は半導体のゲート酸化物に用いられる SiO_2 について広く行われてきた[30-34]。電圧の印加によって絶縁層内に電荷トラップが作られ、その密度が高くなり破壊にいたる[30, 32-34]、また、電圧印加によりリーク電流が増えて破壊に至る[31]などの絶縁破壊のメカニズムに関する報告がなされている。

1995年に室温での巨大トンネル磁気抵抗効果が発見されると[23, 24]、 AlO_x を絶縁層に用いたトンネル接合の絶縁破壊に関する研究が盛んに行われるようになった。絶縁破壊の研究には、トンネル接合の絶縁層の破壊方法として以下の2つの方法が用いられる。トンネル接合に印加する電圧を徐々に上げていく方法とトンネル接合に一定の電圧を印加し続ける方法である。トンネル接合にかかる電圧を徐々に増加させていくと、ある電圧になったところで、トンネル抵抗が減少し絶縁破壊が起こる。この破壊現象には徐々に抵抗が減少していくパターン(gradual breakdown)と急激に抵抗が減少するパターン(abrupt breakdown)の2種類がある[35-38]。Fig.1-8に我々が行った実験で得られた2種類の破壊過程を示す[39]。(a)は gradual breakdown であり、印加電圧が 0.55 V になったあたりから徐々に抵抗が減少し始めている。(b)は abrupt breakdown であり、印加電圧が 1.2 V になったあたりで急激に抵抗が減少している。どちらの破壊過程も破壊後は破壊前と異なった $I-V$ 曲線を示しており、絶縁破壊が不可逆変化であることを示している。gradual breakdown はピンホール等の外的な要因に起因し、abrupt breakdown は内的な要因に起因するといわれている[35, 40-42]。例えば、T. Morozumi, *et al.* [37] は電圧を増加していくと、トンネル電流に加えて AlO_x の価電子帯からも電流が流れるようになりツェナー降伏が起こり、絶縁層が破壊されると報告している。しかし、そのメカニズムはよくわかっていない。

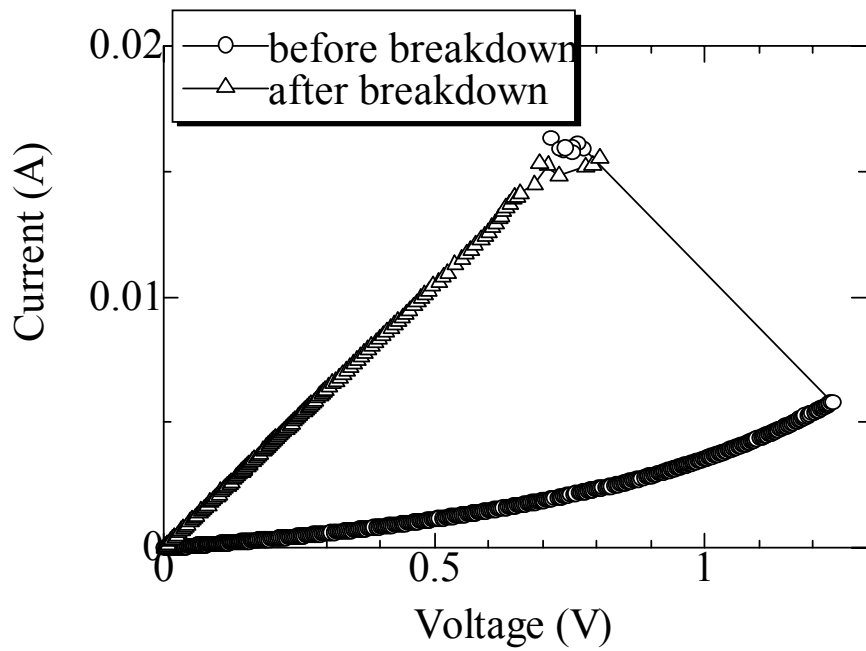
また、C. Shang, *et al.* [36] と W. Oepts, *et al.* [43] は破壊後のトンネル接合の $I-V$ 特性が金属的なことから、絶縁破壊によってトンネル接合はオーミックな伝導特性に変化したと報告している。D. Kim, *et al.* [44] はトンネル抵抗の温度依存性が低温になるほど抵抗が増加する絶縁体的であったものが、絶縁破壊によって低温になるほど抵抗が減少する金属的な特性に変化したことを根拠にして、絶縁破壊によってトンネル接合がオーミックな伝導特性になったと報告している。単純に $I-V$ 特性や電気抵抗を測定する方法では詳細はわからない。電流分光法は $I-V$ 特性の2階微分特性を測定する方法である。線形的な成分の2階微分特性は0であるので検出されず、トンネル電流のような非線形な電流は検出される。また、新しい伝導チャンネルが開いたら、ピークとして検出されるはずである。このように、破壊後のトンネル接合に電流分光法を適用すれば、破壊後のトンネル接合の状態が明らかになる可能性がある。

一方、トンネル接合に一定の電圧を印加し続けた場合、トンネル抵抗が徐々に減少し、ある時間になると急激に抵抗が減少し絶縁破壊が起こることが報告されている

[45, 46]。この破壊までにかかる時間の分布から統計的に寿命を予測した報告はしばしばあるが[47, 48]、定電圧の印加により絶縁層の内部が物理的にどのように変化したのか明らかにした研究はなされていない。定電圧の印加によるトンネル抵抗の減少は何らかの絶縁体内の変化の現れである。そこで、電流分光法を適用すれば定電圧の印加による絶縁体の変化を評価でき、絶縁破壊のメカニズムの解明につながると考えられる。



(a) Gradual breakdown.



(b) Abrupt breakdown.

Fig.1-8 Breakdown of tunneling junction.

1.2 本研究の目的

本研究ではトンネル接合を解析する方法として電流分光法に注目し、トンネル接合などの素子に応用して研究を行った。すなわち、本研究の目的は電流分光法を応用して次の3点を明らかにすることである。(1) 絶縁層の状態を明らかにする、(2) Al 薄膜の酸化過程を明らかにする、(3) トンネル接合の破壊メカニズムを明らかにすることである。

従来の電流分光法を用いた研究では、絶縁層に AlO_x が用いられているが、その興味を中心は絶縁層/電極界面に導入された高分子であり、 AlO_x の評価には用いられてこなかった。そのため、下部電極に Al が用いられており、分光スペクトルが非対称であったとしても、電極が原因なのか、絶縁層の非対称性が原因なのか区別することが出来なかった。そこで、本研究では電流分光スペクトルに AlO_x の酸化状態を反映させるために電極として Al 以外の金属を用いること考えた。TMR 接合の特性の評価への応用を考え、TMR 接合に用いられる強磁性金属の Co を電極に用いた $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合を用いることを考えた。また、接合の構造等が電流分光スペクトルの対称性に影響を与えないように $\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{AlO}_x/\text{Co}(10 \text{ nm})$ と対称な構造にすることにした。電極部分に Al が存在しなければ、Al フォノンピークは絶縁層中の金属 Al に由来するはずである。また、素子の構造が対称であるならば、電流分光スペクトルの対称性は絶縁層の酸化状態のみに依存するはずである。

Al 薄膜の酸化過程については薄膜内の金属 Al がどのように酸化していくのか、つまり、金属 Al の量がどのように変化していくのか明らかになっていない。そこで、酸化時間の異なる酸化 Al 薄膜を作製することを考えた。酸化時間が異なれば、Al 薄膜内の金属 Al の量も変化し、金属 Al の量の変遷が明らかになるはずである。酸化時間の異なる絶縁層を持つトンネル接合の電流分光スペクトルは、0.03 V のピークが Al フォノンピークであると考えられているので、Al 薄膜の酸化状態を反映して大きく変化するはずである。実際に、Al 薄膜中の金属 Al の量に応じて 0.03 V のピークが変化すれば、このピークが Al フォノンに由来するピークであることの根拠になるはずである。そして、電流分光スペクトルと Al 薄膜の酸化状態の対応がつけば、電流分光スペクトルにより AlO_x の酸化状態を評価できるようになるはずである。

トンネル接合に定電圧を印加していると、抵抗が変化するエージング現象が起こる。このエージング現象の解析に上記の結果を用い、電流分光法を適用することを考えた。たとえば、トンネル抵抗が増加した場合、 AlO_x の酸化が進行した可能性が考えられ、その変化が電流分光スペクトルにも現れるはずである。そこで、電流分光法を適用すれば定電圧の印加による絶縁体の変化を評価でき、絶縁破壊のメカニズムの解明につながるはずである。

破壊後の絶縁層はオーミックショートしたと考えられているので、Simmons モデルに

よるフィッティングではその状態を評価することが出来ない。そこで、電流分光法を微小な電流を検出できる方法として、絶縁破壊後の接合にも拡張することを考えた。電流分光法は微小な電流の変化を検出できるので、電流が流れていなくとも新しい伝導チャンネルが開くなどの電流の変化があれば検出できるはずである。このように、破壊後のトンネル接合に電流分光法を適用すれば、破壊後のトンネル接合の状態が明らかになるはずである。

そこで、本研究では Al 薄膜の酸化過程に電流分光法を適用し、電流分光スペクトルと AlO_x の酸化状態を対応付け、電流分光法によって AlO_x の酸化状態を評価できるようにすることを目的とした。さらに、電流分光法をトンネル接合の絶縁破壊現象に適用し、定電圧印加によるエージング現象や絶縁破壊後の絶縁層の状態を解明すること目的とした。このように、電流分光法を拡張し、トンネル接合を解析することが本研究の目的である。

1.3 本論文の構成

第1章では、電流分光法の原理、現状、Al 薄膜の酸化過程、 AlO_x 絶縁層の絶縁破壊に関する研究の現状について述べた。そして、これらの現象に電流分光法を適用するために本研究で行った事について述べた。

第2章では $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の作製方法、酸化 Al 薄膜の作製方法、電流分光法の方法、Al 薄膜の酸化過程解明のための酸化 Al 薄膜の評価方法、定電圧印加実験の方法について述べる。

第3章では電流分光法により Al 薄膜の酸化状態を評価できるようにしたことを述べる。酸化時間の異なる Al 薄膜を有するトンネル接合を作製し、Al 薄膜の酸化過程を明らかにしている。その酸化過程に電流分光法を適用し、電流分光スペクトルとその Al 薄膜の酸化状態の対応を調べ、また、 ± 0.03 V のピークが Al 由来のピークであることの根拠を示し、電流分光法により Al 薄膜の酸化状態を評価できるようにしている。

第4章では、本研究で開発した評価方法を用いてトンネル接合の絶縁破壊現象を解析したことについて述べる。トンネル素子のエージング現象と破壊後のトンネル接合の状態について電流分光法を適用する。定電圧印加前後の電流分光スペクトルを測定し、エージング現象を明らかにし、トンネル接合の寿命のバイアス方向による違いの原因を明らかにしている。

また、絶縁破壊後のトンネル接合において、電流分光スペクトルを測定し、破壊後の絶縁層の状態を明らかにしている。

第5章では本研究の結論を述べる。

第2章 実験方法

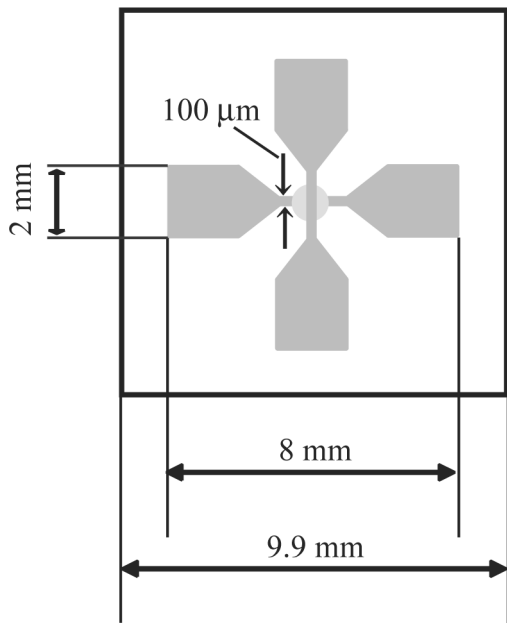
2.1 試料の作製方法

2.1.1 トンネル接合の構造及び形状

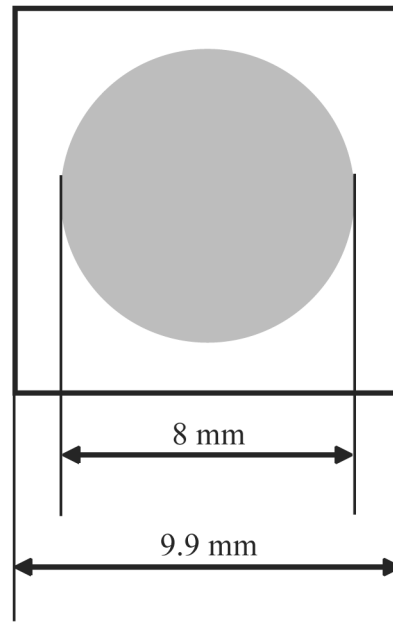
本研究に用いたトンネル接合はイオンビームスパッタ装置を用いてガラス基板上に作製された $\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{AlO}_x(2.5 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})$ と $\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{MgO}_x(2.0 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})$ 及び $\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{AlO}_x(2.5 \text{ nm})/\text{Al}(100 \text{ nm})$ である。Co と Al を電極として、 AlO_x 及び MgO_x を絶縁層として用いた。その形状を Fig. 2-1 (a) に示す。メタルマスクを用いることによりこのような形状に成膜した。1 層目と 3 層目の電極が絶縁層をはさんで互いに交差している。絶縁層は直径 2 mm 円形をしている。特に $\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{AlO}_x(2.5 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})$ には電極抵抗を低減するために、上部と下部にそれぞれ 100 nm の Al の電極層が積層し $\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{AlO}_x(2.5 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{Al}(100 \text{ nm})$ の 5 層構造にした。その断面図を Fig. 2-1 (c) に示す。2.1.3 に $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の作製方法を述べる。

2.1.2 X 線光電子分光法測定用試料の構造及び形状

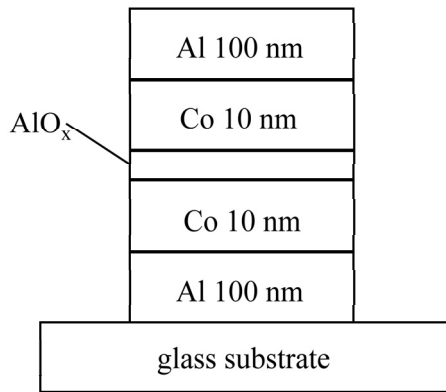
X 線光電子分光法(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)の測定に用いた試料は $\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{AlO}_x(2.5 \text{ nm})$ と 2 層構造をしている。Fig. 2-1 (b) にその形状を(d)にその断面図を示す。イオンビームスパッタ装置を用いてガラス基板の上に直径 8 mm の円形状に成膜した。トンネル接合試料と同時に作製した。



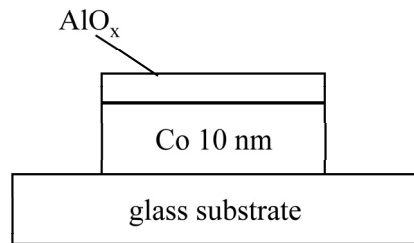
(a) Shape of tunneling junction.



(b) Sample shape for XPS measurement.



(c) Cross section of tunneling junction.



(d) Cross section of sample for XPS measurement.

Fig. 2-1 Illustrations of tunneling junction.

2.1.3 トンネル接合の作製方法

① 基板の洗浄

使用したガラス基板は、植木工作所から購入したコーニング社製両面光学研磨ガラス基板(#1053 : $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: 9.9 mm×9.9 mm×0.5 mm)である。

ガラス基板の表面を脱脂するために 10 分間超音波洗浄した。洗剤として、横浜油脂工業社製無機アルカリ性洗浄剤 L・G・L を約 1 %に希釈して使用した。洗浄後、流水にて洗剤を洗い流したあと、浄水された水で 5 分間超音波洗浄した。

洗浄後、十分に流水にさらし、スピンドライヤーを用いて基板を乾燥させた。基板が自然乾燥しないうちに、スピンドライヤーに乗せ、1200 rpm、140 s 回転させてガラス基板表面の水滴を飛ばした。

最後に、ガラス基板を試料ホルダにセットし、メタルマスクを装着して、イオンビームスパッタ装置の準備室に入れて真空にした。準備室内のヒーターによりガラス基板を 250 °C で 1 時間加熱し、その後、室温に冷却して、成膜を開始した。

② 下部電極の成膜

成膜には日本真空技術社製のイオンビームスパッタ装置を使用した。スパッタ装置は Fig. 2-2 にあるように準備室と成膜室に分かれている。試料ホルダを準備室から成膜室に移動し、真空度が $\sim 10^{-8}$ Torr になるまで待った。ターゲットの表面を清浄にするため、試料ホルダの前のシャッターを閉じて 5 分間プレスパッタした。その後、シャッターを開け Al を 100 nm 成膜した。スパッタガスは Ar ガスであり、純度が 99.99995 % の純 Ar ガスを用いた。膜厚は事前に測定したスパッタレートを用いて制御した。放電には高周波放電に磁場を重畳した磁場中放電(ECR : Electron Cyclotron Resonance)を用いた。成膜中は、基板ホルダーを 7 rpm で回転させることにより、膜の均一化をはかった。スパッタ時の成膜条件は Table2-1 の通りである。基板温度は室温、加速電圧は 1.25 kV、A/D 電圧は 2.5 kV、Ar 流量は 20 SCCM、Anode Moni. は 130 mA マイクロ波発振電力 0.3~0.33 kW とした。A/D 電圧はイオンを引き出し、電子を追い出すために印加する電圧で、Anode Moni. はマイクロ波発振管へ流す電流値のことである。

Al を成膜後、ターゲットを Co にかえて、真空度が $\sim 10^{-8}$ Torr になった後、5 分間プレスパッタした。その後、Co を 10 nm 成膜した。成膜条件は Al と同様である。真空度が $\sim 10^{-8}$ Torr になった後、試料ホルダを準備室に移し、準備室を大気に戻した。

③ 絶縁層の作製

AlO_x 絶縁層は Al 薄膜を恒温槽で熱酸化することで作製した。下部電極を成膜後、メタルマスクを円形のスリットの絶縁層用に交換をし、再び準備室にいった。準備室

から成膜室に試料ホルダを移動し、真空度が $\sim 10^{-8}$ Torrになるまで待った。プレスパッタを10分した後、2.5 nmのAlを成膜した。スパッタ条件などは下部電極成膜時と同様である。

成膜後、試料ホルダを取り出し恒温槽にいった。恒温槽内に1 atmの純酸素(純度99.9999%)を充満させ、200 °Cに加熱してAlを酸化させることで、絶縁層を作製した。酸化時間は8 h \sim 168 hと変化させた。

MgO_x 絶縁層は反応性スパッタ法により作製した。下部電極を成膜後、メタルマスクを円形のスリットの絶縁層用に交換をし、再び準備室にいった。準備室から成膜室に試料ホルダを移動し、真空度が $\sim 10^{-8}$ Torrになるまで待った。ターゲットをMgOに変更し、プレスパッタを10分間行い、純度が99.99995%のO₂ガスをアシストガンから流量1 SCCMで流しながらMgO_xを2 nm成膜した。

④ 上部電極の作製

絶縁層の作製後、下部電極と上部電極が互いに交差するように、メタルマスクを下部電極の時から90°回転させて装着し、試料ホルダをスパッタ装置に入れた。試料ホルダを成膜室に移し真空度が $\sim 10^{-8}$ Torrになった後、プレスパッタを5分間行ってからCoを10 nm成膜した。その後、ターゲットをAlに変えて、プレスパッタを5分間行いAlを100 nm成膜した。成膜条件は下部電極成膜時と同様でTable 2-1の通りである。その後、試料を取り出せば完成である。

⑤ スパッタレートの決定方法

ガラス基板を洗浄し試料ホルダにセットした後、ガラス基板の半分をアルミホイルで覆い、マスクした。その後、Al又はCoを1 h成膜する。成膜後、アルミホイルをはがすと中央部分にシャープな段差ができる。その段差をDekTak-3030型触針式段差計で計測することで膜厚を測定した。その膜厚を成膜した時間で割り、スパッタレートを計算した。Table 2-2にスパッタレートを示す。

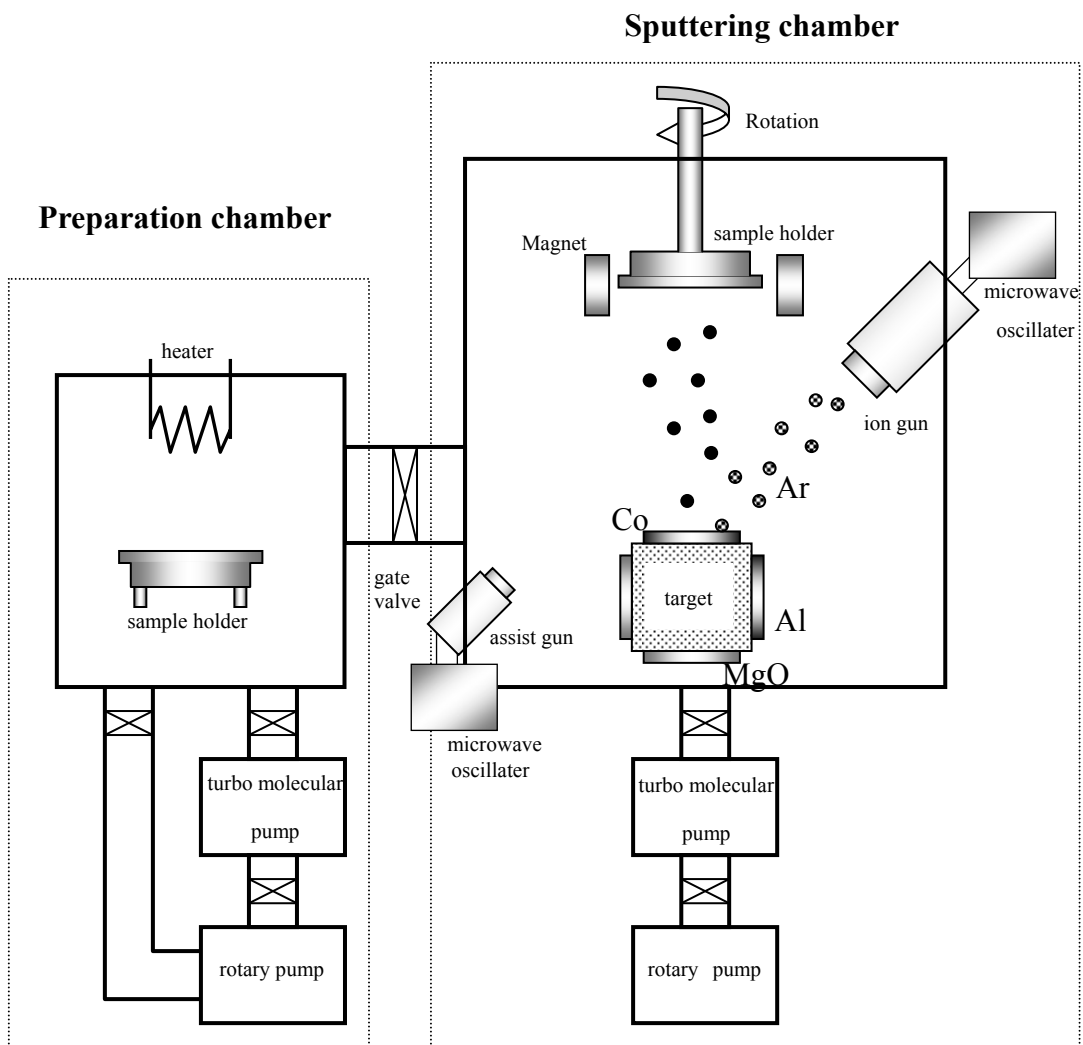


Fig. 2-2 Schematic illustration of the ion beam sputtering system.

Table 2-1 Sputtering condition.

	parameter
Vacuum before sputtering	$\sim 10^{-8}$ Torr
Sputtering vacuum	4.9×10^{-4} Torr
Temperature of substrate	R.T.
Substrate rotation	7 rpm
Acceleration voltage	1.25 kV
A/D Voltage	2.5 kV
Ion current	17~21mA
Anode Moni.	130 mA
Microwave oscillation power	0.3~0.33 kW
Discharge gas	Ar
Gas flow	20 sccm

Table 2-2 Sputtering ratio.

	Sputtering Ratio (nm/s)
Al	0.0510
Co	0.0356

2.2 絶縁層の評価方法

2.2.1 電気特性の測定

2.2.1-1 電流-電圧特性の測定

電流-電圧 (I - V) 特性は Fig. 2-3 の回路を用いて直流 4 端子法で測定した。バイポーラ直流電圧源(高砂製作所製 BWA25-1)により、回路に電圧を印加し、接合部の電圧・電流は KEITHLEY 社製デジタルマルチメータ KEITHLEY 2000 MULTIMETER で測定した。回路の電流は $1\ \Omega$ 抵抗の電圧を測定し、その値を電流値とした。接合部の電圧を $0.015\ \text{V}$ 刻みで変化させ、 $0\ \text{V}$ から $+0.3\ \text{V}$ まで上昇させていき、そこから $-0.3\ \text{V}$ まで減少させていき、再び $0\ \text{V}$ まで電圧を上昇させた。測定プログラムは付録に付した。

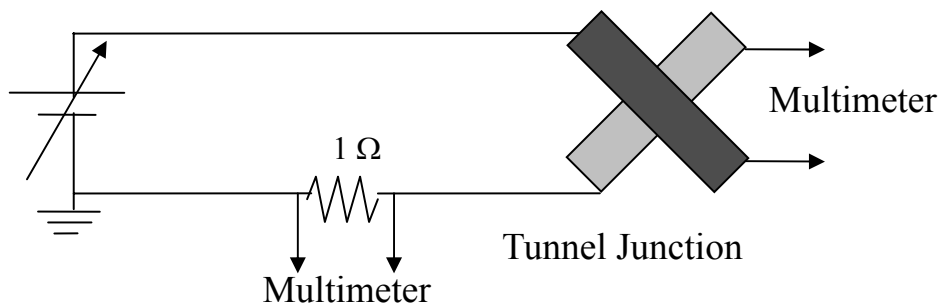


Fig. 2-3 Measurement circuit for I - V characteristics.

2.2.1-2 定電圧の印加による抵抗変化の測定

トンネル接合の定電圧印加による特性変化を調べるために、トンネル接合に一定の電圧を印加し、その抵抗変化を測定した。抵抗値は接合部の電圧と回路の電流を 4 端子法で測定し、その値から抵抗値を算出した。接合の印加電圧を一定にするために、接合部の電圧を測定する毎に電源電圧を比例制御している。測定回路の構成は $I-V$ 特性を測定するのに用いた回路 Fig.2-3 と同じである。

接合部の電圧が設定電圧になった時に回路に印加されている電圧を調べ、その電圧を初期電圧とした。回路に初期電圧を印加 15 s 待った。接合部の電圧と電流を測定し、その電圧と設定電圧の差分を印加電圧に足した値を回路に印加し 15 s 待った。この過程を 240 回繰り返した後、電圧の印加をとめて、 $I-V$ 特性を ± 0.3 V の範囲で測定した。再び、回路に初期電圧を印加し、同様の過程を繰り返した。バイポーラ直流電圧源(高砂製作所製 BWA25-1)により、回路に電圧を印加し、接合部の電圧・電流はアドバンテスト社製デジタルマルチメータ TR6846 で測定した。測定プログラムは付録に付した。

2.2.1-3 電流分光スペクトルの測定方法

Fig.2-4 の回路を用いて測定を行った。直流電流に微少な交流電流を重畳するために、バイポーラ直流電圧源(高砂製作所製 BWA25-1)と交流電圧源(ロックインアンプ内蔵の発振器)を並列に接続した。直流電圧源に交流電流が流れ込まないように抵抗とコンデンサによりローパスフィルタを、交流電圧源に直流電流が流れ込まないように $4.7 \mu\text{F}$ のコンデンサを直列に挿入した。このローパスフィルタのカットオフ周波数の計算値は 0.34 Hz である。交流の周波数は、直流電圧源への流れ込みを考慮すると高い方がよいが、高周波数では素子のキャパシタンス効果等の影響が現れる可能性がある。ここでは 12.5 kHz とした。印加交流電圧の周波数が 12.5 kHz のみになるように、さらに交流電源に含まれる 25 kHz 成分を減らすために 12.5 kHz のバンドパスフィルタ及び 25 kHz のノッチフィルタを挿入した。

電流分光測定は主に液体窒素温度で行った。直流電圧・電流は KEITHLEY 社製デジタルマルチメータ(KEITHLEY 2000 MULTIMETER)で測定した。直流電圧は 0 V から接合部の電圧を 0.05 V 刻みで上昇させていき、 0.2 V で反転させ -0.2 V まで同様に減少させた。この時、上部電極から下部電極に電流が流れる場合を正の電圧とした。交流電圧・電流はエヌエフ回路設計ブロック製 2 位相ロックインアンプ 5610B で測定した。なお、交流電圧は直流電圧を変化させ、ロックインアンプの出力が定常になるのを待った後(28 s 後)に測定した。交流の変調電圧値は 2 mV とした。時定数は 1 s に設定した。(1-13)式より、2 階微分特性を計算するためには 12.5 kHz の交流電圧値(基本波)、交流電流値、及び、 25 kHz の交流電圧値(第 2 高調波)を測定する必要がある。第 2 高調波の値は特に小さくノイズの影響を受けやすいので、ロックインアンプについているバンドパスフィルタの Q 値を 30 に設定し測定した。電圧値は直流、交流ともに 4 端子法により素子の両電極の電位差を測定した。電流値は回路中の標準抵抗(1Ω)にかかる電圧を測定することで求めた。測定プログラムは付録に付した。

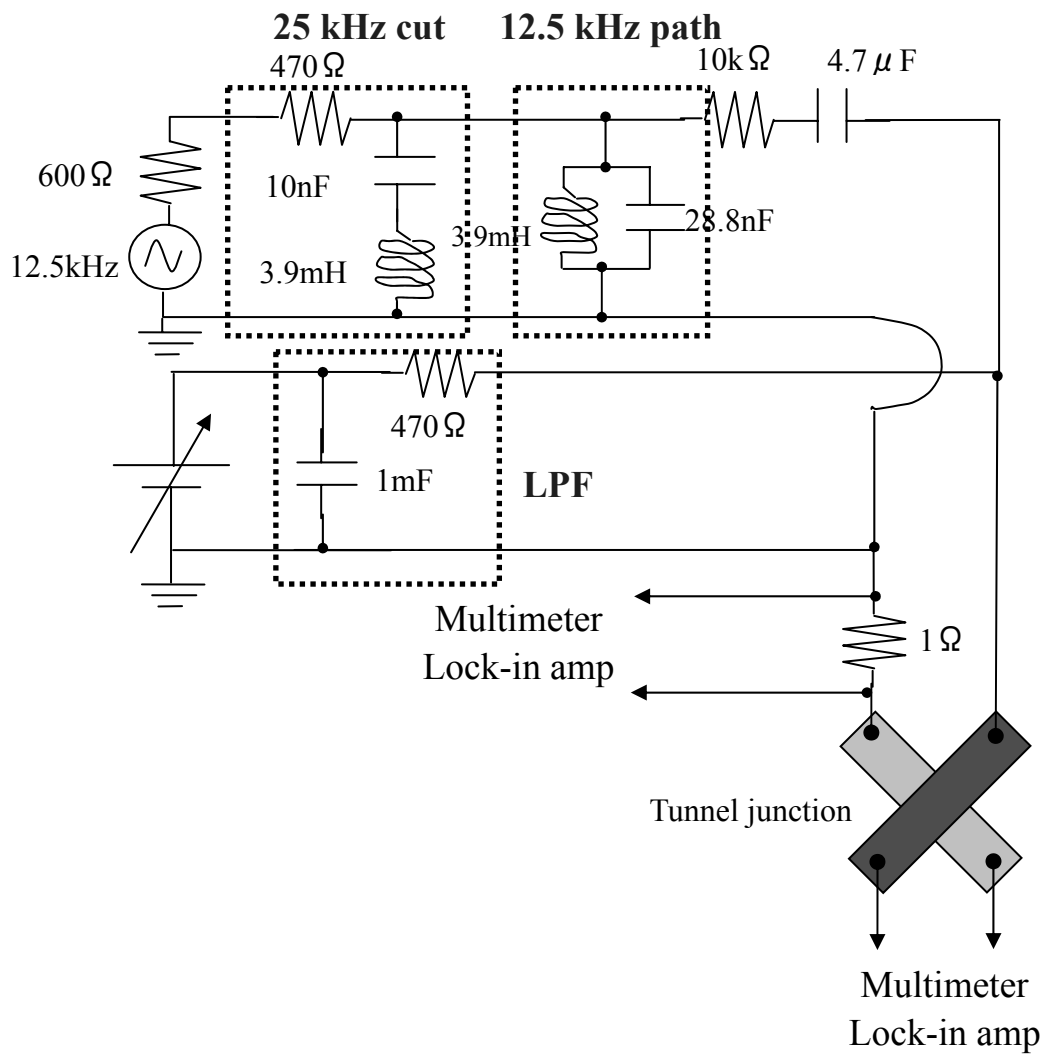


Fig. 2-4 Measurement circuit for current spectroscopy.

2.2.1-4 比誘電率による評価

作製した $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ の比誘電率を測定し、バルクのアルミナの値と比較することで、絶縁層の状態を評価した。比誘電率はトンネル接合のキャパシタンス C を測定して $C = \epsilon_0 \epsilon S/d$ より求めた。 ϵ は誘電率、 S は接合面積、 d は膜厚である。 ϵ を求める際の膜厚 d は 2 層ポテンシャルモデル(次節参照)によるフィッティング結果を用いた。キャパシタンス C の測定には、ヒューレット・パッカード社製の LCR メータ 4284A を用いて交流 4 端子法により測定した。測定条件は 100 kHz、10 mV とした。接合面積 S の測定にはレーザーテック社の走査型レーザー顕微鏡(1LM21WH)を用いた。接合部の外周の長さを測定し計算した。

2.2.2 2層モデルシミュレーションを用いた評価

トンネル接合に用いる絶縁層 AlO_x はAl薄膜を純酸素雰囲気中で酸化させて作製する。その為形成される絶縁層は膜厚方向に均一ではなく、酸素が外部から供給される表面付近とCo側の深い領域では環境が異なり、いくつかの相に分かれている可能性が考えられる。

そこで、膜厚方向に不均一さの考慮したポテンシャルモデルとしてArakawa, *et al.* [49]により考案された2層ポテンシャルモデルを用いて I - V 特性を計算して、測定した I - V 曲線にフィッティングすることで絶縁層を評価した。2層ポテンシャルモデルは、Fig. 2-5のように2つの絶縁障壁があると仮定して、トンネル電流を計算するモデルである。フィッティングパラメータはそれぞれの絶縁障壁の障壁高さ ϕ_a 、 ϕ_b 、膜厚 d 、絶縁障壁の割合 β である。

Simmonsの理論はトンネル電流を計算するに当たって、透過率 $T(E_x)$ をWKB近似を用いて計算しているが、2層モデルでは電子を自由電子近似し、シュレディンガー方程式を解析的に解くことで透過率 $T(E_x)$ を計算している。

2層ポテンシャルモデルでは、ポテンシャル関数 $U(x)$ を

$$U(x) = \begin{cases} \varepsilon_F + \phi_a - \frac{eV}{d}x & (0 < x < \beta d) \\ \varepsilon_F + \phi_b - \frac{eV}{d}x & (\beta d < x < d) \end{cases} \quad (2-1)$$

とおき、シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right\} \psi(x) = E_x \psi(x) \quad (2-2)$$

を解いて、波動関数を解析的に算出する。

その波動関数を用いて、透過率 $T(E_x)$ を

$$T(E_x) = \frac{-4ik\delta}{|ik - \delta|^2} \quad \text{ただし、} \delta = \frac{\psi'_{cal}(d)}{\psi_{cal}(d)} \quad (2-3)$$

と計算している。

この透過率を電流 I を表す式

$$I = A \times J = \frac{4\pi me k_B T A}{h^3} \int_0^{E_m} T(E_x) \ln \left[\frac{1 + \exp\{(\varepsilon_F - E_x)/k_B T\}}{1 + \exp\{(\varepsilon_F - E_x - V)/k_B T\}} \right] dE_x \quad (2-4)$$

に代入してトンネル電流を計算する。 A は接合面積である。

フィッティングパラメータはパラメータを順次変えてトンネル電流を計算し、

(2-5)式で計算される誤差がもっとも小さくなった時のパラメーターに決定する。

$$Q = \sum_{i=1}^N \left| \frac{I_{cal}^i - I_{exp}^i}{I_{MAX}} \right| \quad (2-5)$$

I_{exp}^i は実験値、 I_{MAX} は電流の最大値、 I_{cal}^i は計算値、 N は実験データの総数である。

後述するように、素子の断面TEM像から、フィッティングにより膜厚 d が正しく求められることを確認した。したがって、障壁高さ等のパラメーターはフィッティングで一義的に求められると考えられる。なおこの研究では $\varphi_a - \varphi_b < 0.1$ eVまたは $\beta < 0.1$ または $\beta > 0.9$ と評価された素子は膜厚方向に均一な絶縁層を有する接合と考えた。

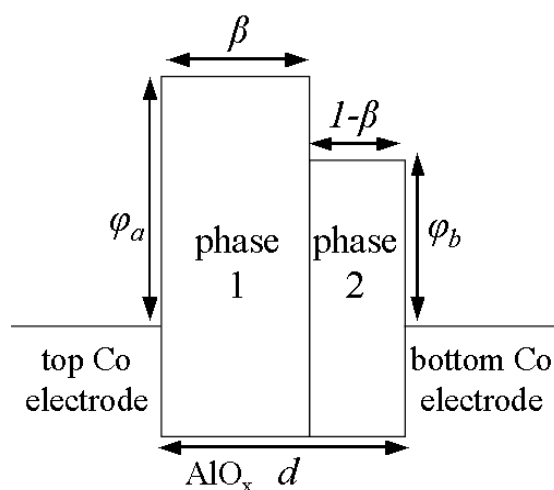


Fig. 2-5 Schematic illustration of the two-potential model.

2.2.3 X線光電子分光法による評価

X線光電子分光法(XPS)を用い、絶縁層の組成比及び絶縁層内の金属 Al の分析を行った。本研究で利用した装置は、日本電子(株)社製の JPS-9000MC 型 X線光電子分光装置である。イオンエッチングと測定を繰り返し、深さ方向分析(デプスプロファイル)を行った。測定条件は Table 2-3、2-4、エッチングの条件は Table 2-5 の通りである。

未酸化 Al の割合は波形分離した Al-Al ピークと Al-O ピークの強度比より求めた。ガラス基板上に Al を 100 nm 成膜した試料を用い金属 Al のピークを測定した。そのピークを分析対象の試料の Al-Al ピークの最大値と強度が同じになるようにかんざんし、実際の測定結果のピーク強度から引くことで、測定結果から Al-O ピーク波形を分離した。実際に測定した Al 2p ピークの積分強度から波形分離した Al-O ピークの積分強度を引いた値を Al-Al ピークの積分強度とした。Fig.2-6 が金属 Al の Al 2p ピークである。

また、Al₂O₃ 標準試料(サファイア)の Al 2p(Al-O)ピーク波形と O 1s ピーク波形の積分強度の割合を 1.5 として、実際に測定した試料から得られた Al-O ピークと O 1s ピークの波形の積分強度の割合から絶縁層の組成比 O-Al レシオを求めた。O-Al レシオとは、形成された絶縁層に関して、Al 1 原子にどれだけの O 原子が結合しているかを示す値である。例えば Al₂O₃ の場合は、1.5 である。Fig.2-7、2-8 は標準試料の O 1s ピークと Al 2p ピークである。その積分強度は Table 2-6 の通りであり、強度比 O/Al は 6.3 である。

O-Al レシオ及び未酸化 Al の割合の酸化時間依存性は 6 s エッチングした後に測定された値を用いて調べた。これは、大気暴露された試料表面の影響を除去するためである。

Table 2-3 Parameters of X-ray.

X-ray	Current (mA)	Voltage (kV)	Vacuum (Torr)	Analyze area (mm ²)
AlK α	10	10	3.8×10^{-8}	28

Table 2-4 Conditions of measurement.

Peak	Scan range (eV)	Pass energy (eV)	Voltage step (eV)	Number of scans	Dwell time (ms)
Co 1s	790~760	10	0.1	5	100
O 1s	545~515	10	0.1	5	100
Al 2p	85~63	10	0.1	5	100

Table 2-5 Etching conditions.

Gas	Voltage (V)	Current (ms)	Time (s)	Vacuum (Torr)
Ar	500	7~8	6	3.8×10^{-4}

Table 2-6 Standard Al₂O₃ sample.

Peak	Area
Al 2p	4579.6
O 1s	29206.8

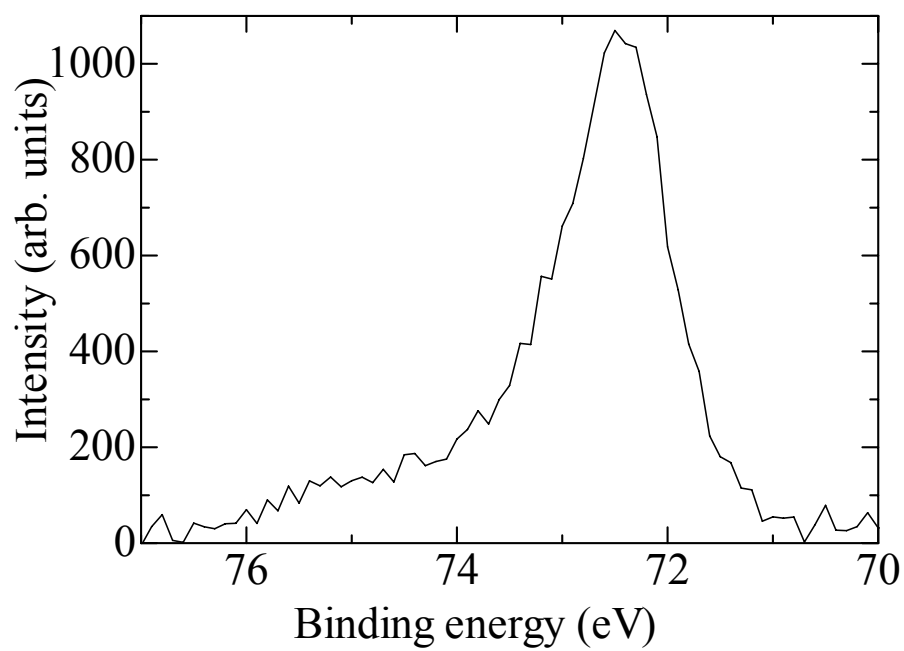


Fig.2-6 Al 2p peak for metallic Al.

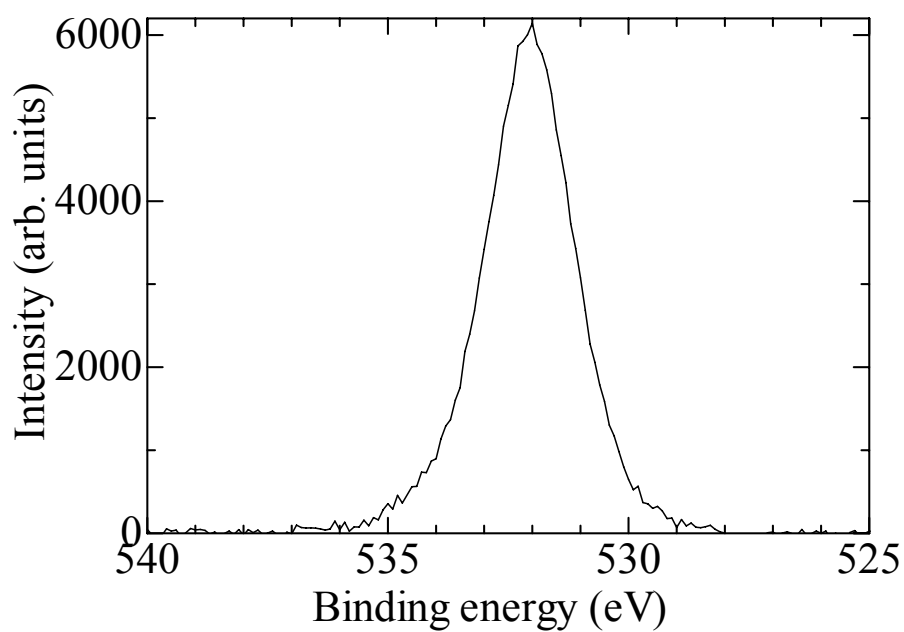


Fig.2-7 O 1s peak for standard Al₂O₃ sample.

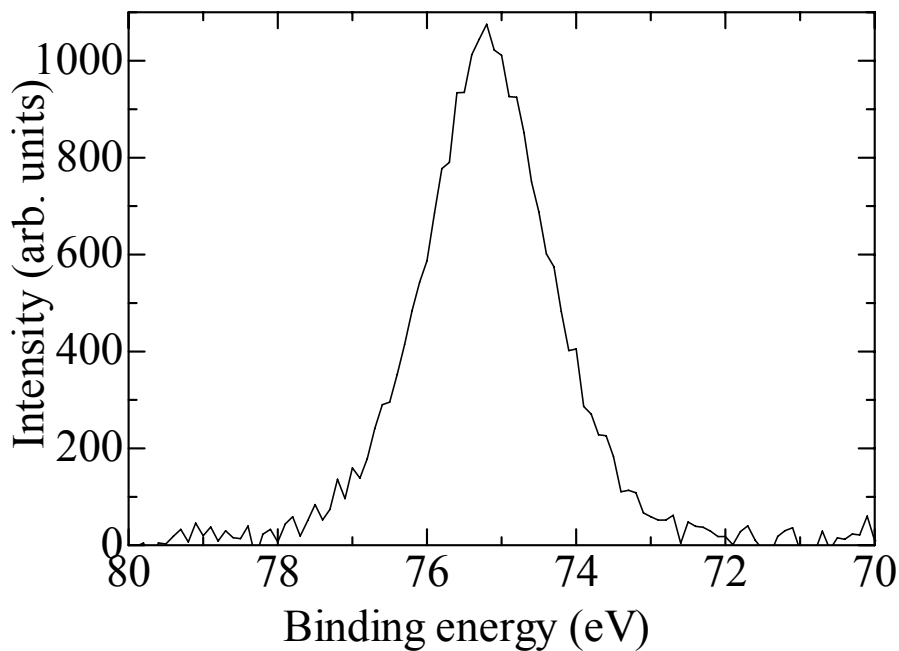


Fig.2-8 Al 2p peak for standard Al₂O₃ sample.

また、XPS により深さ方向の濃度分布を調べた。まず、エッチングをしないで試料の Al 2p ピーク、O 1s ピーク、Co 2p ピークの強度を測定した。その後、6 s エッチングをし、再びそれぞれのピーク強度を測定した。このように、エッチングと測定を繰り返すことにより、深さ方向の濃度分布を調べた。

XPS の深さ方向のエッチング時間が実際の AlO_x の膜厚ではどの程度の厚さを分析しているのかを定量化を行った。以下にその定量化の方法を示す。

XPS の絶縁層評価で用いた 200 °C で 24 時間酸化して作製した AlO_x/Co 2 層膜試料の半分にはアピエゾンワックスを塗りマスクした。その試料を XPS のエッチングユニットを用いて 120 s エッチングを行った。エッチング後、トリクロロエチレンでワックスを溶かし、島津製作所製の走査型プローブ顕微鏡 (SPM : Scanning Probe Microscopy) の原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscopy) モードを用いて、エッチングを行った面とマスクしてあった面の中心部の段差を測定した。走査領域は 20 μm×20 μm とした。測定された段差は 12 nm 程度であった。

2 h 成膜した膜厚 128 nm の Co 膜も同様にマスクをし、XPS のエッチングユニットを用いて 200 s エッチングを行った。ワックスを溶かし、DekTak-3030 を用いてエッチングを行った面と、マスクしてあった面の中心部の段差を測定した。200 s のエッチングにより Co 膜は 60 nm 削られていた。これより求めた Co のエッチングレートは 0.3 nm/s

程度である。

AlO_x の膜厚は上部の 2.5 nm 程度であるとする、残りの 9.5 nm が Co と考えられる。よって Co/ AlO_x 膜の Co をエッチングするのにかかる時間は 31.7 s である。残りの 88.3 s で AlO_x をエッチングしたとすると、 AlO_x のエッチングレートは 0.03 nm/s と見積もられる。40 s 程度エッチングした場合、XPS では表面から 1.2 nm 程度までの組成比を分析していることになる。

2.2.4 透過型電子顕微鏡による評価

AlO_x の結晶構造を FEI 社 TECNAI 12 型 Transmission Electron Microscope (TEM) を用いて観察した。電子の加速電圧は 200 kV とした。

観察用の試料の作製方法を以下に示す。試料にはガラス基板上に Al(100 nm)/Co(10 nm)/ AlO_x (2.5 nm)/Co(10 nm)/Al(100 nm) と 5 層に成膜されたものを用いた。これはトンネル接合と同時に作製され、直径 8 mm の円形に成膜されている。エポキシ樹脂を用いて成膜されたガラス基板を 2 枚張り合わせ、切断面に AlO_x の断面が出るように、ダイヤモンドカッターで 1 mm 幅に切り取った。切断面を厚さが約 80 μm になるまで研磨し、バイコウスキージャパン社製アルミナ研磨剤バイカロックスで鏡面になるまで研磨した。研磨した面に深さ約 40 μm のくぼみをデインプラーを用いて作った。デインプラーで開けたくぼみをアルミナ研磨剤で研磨し、そのくぼみによって薄くなった部分にイオンミリングで小さな穴を開けた。その穴の周辺部に電子が透過できるぐらい薄い部分ができるので、その部分にある AlO_x の断面を TEM で観察した。

第3章 Al薄膜の熱酸化過程

3.1 Co/AlO_x/Co トンネル接合の電気特性

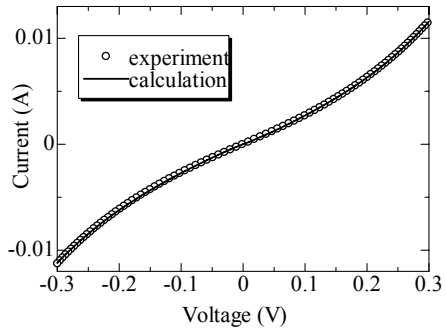
3.1.1 8 h 熱酸化接合

Fig. 3-1 は 8 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の室温での I - V 特性の測定結果と、2 層モデルによるフィッティング結果である。白丸が測定結果で、曲線はフィッティングによって推定された計算結果である。電圧の増加にともない抵抗が低下しており、トンネル伝導的な伝導特性をしていることがわかる。Table 3-1 にフィッティングによって求められたパラメーターと比誘電率をまとめた。均一性 (Uniformity) は深さ方向の均一性を表しており、 $|\varphi_a - \varphi_b|$ の値が 0.05 eV 以下の接合もしくは $\beta > 0.9$ または $\beta < 0.1$ の接合を均一である (○) として示した。 φ_a の平均値は 0.95 ± 0.10 eV であり φ_b の平均値は 0.85 ± 0.12 eV であった。8 h 酸化では φ_a と φ_b の差が大きく不均一な絶縁層と判断された接合が多い。平均の膜厚は 1.82 ± 0.08 nm であった。また、比誘電率は 16 前後の値である。

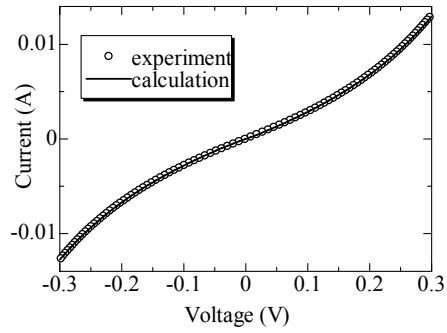
Fig. 3-2 は 8 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルである。どの試料でも ± 0.03 V 付近にピークが観察され、プラス側のピークがマイナス側のピークよりも大きいという結果になった。非対称なスペクトルをしている。 ± 0.2 V までの範囲ではこのピーク以外のピークは観察されなかった。

Table 3-1 Uniformity and relative permittivity of Co/AlO_x/Co junctions with 8 h thermal oxidation.

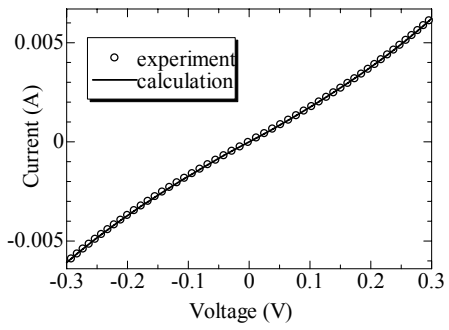
Sample No.	φ_a (eV)	φ_b (eV)	d (nm)	β	relative permittivity	Uniformity
1	0.87	0.58	1.89	0.75	19	×
2	0.76	0.68	2.01	0.62	16	×
3	1.37	1.11	1.58	0.72	14	×
4	0.74	0.70	1.95	0.50	17	○
5	0.82	0.73	1.93	0.48	16	×
6	1.16	1.30	1.54	0.04	14	○



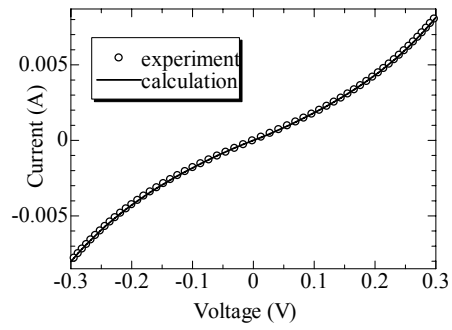
(a) No. 1 sample.



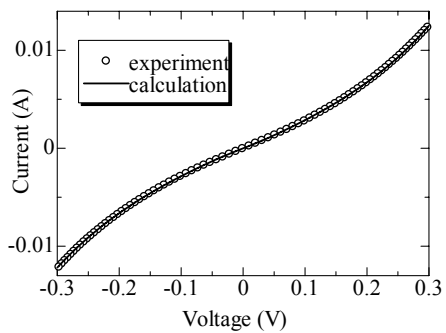
(b) No.2 sample.



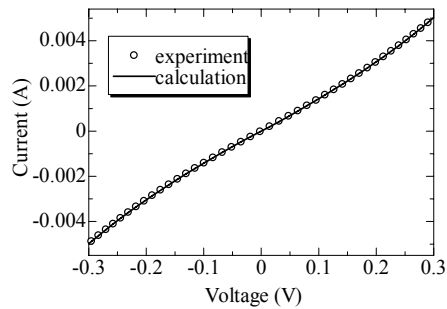
(c) No.3 sample.



(d) No.4 sample.

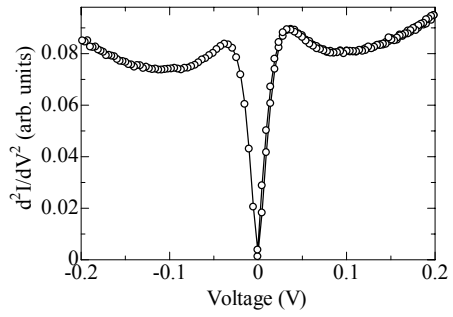


(e) No. 5 sample.

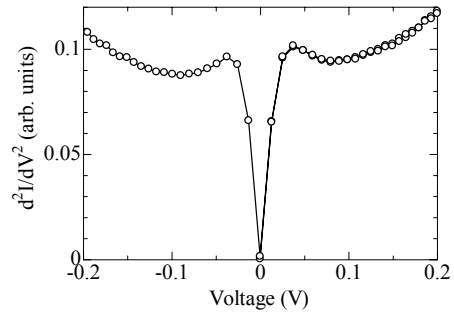


(f) No. 6 sample.

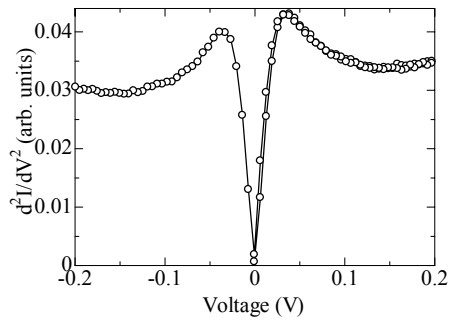
Fig. 3-1 I - V characteristics of Co/ AlO_x /Co junctions with 8 h thermal oxidation.



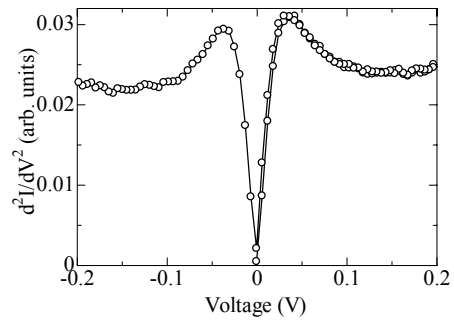
(a) No.1 sample.



(b) No. 2 sample.



(c) No. 3 sample.



(d) No. 4 sample.

Fig. 3-2 IET spectra of the Co/AlO_x/Co junctions with 8 h thermal oxidation.

3.1.2 24 h 熱酸化接合

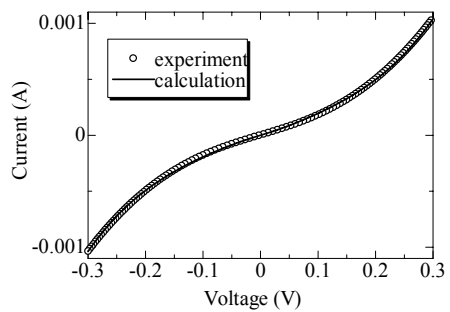
Fig. 3-3は24 h熱酸化したCo/AlO_x/Co接合の室温でのI-V特性の測定結果と、2層モデルによるフィッティング結果である。白丸が測定結果で、曲線はフィッティングによって推定された計算結果である。電圧の増加にともない抵抗が低下しており、トンネル伝導的な伝導特性をしている。Table 3-2にフィッティング結果と比誘電率をまとめた。

2層モデルのフィッティングにより求められた膜厚の平均値は2.31±0.02 nmであり、TEMの結果から計測した絶縁層の膜厚は2.41 nmとよく一致している。φ_aの平均値は0.60±0.02 eVでありφ_bの平均値は0.58±0.01 eVであった。φ_aとφ_bの差が小さく、均一な絶縁層を有していると判断された接合が多い。また、βが0、もしくは1で完全に均一な絶縁層であると評価される接合が含まれている。比誘電率は11前後の値のものが多し。8 h熱酸化したCo/AlO_x/Co接合の比誘電率より小さい値をしており、バルクのAl₂O₃の比誘電率の値である8に近い値になった

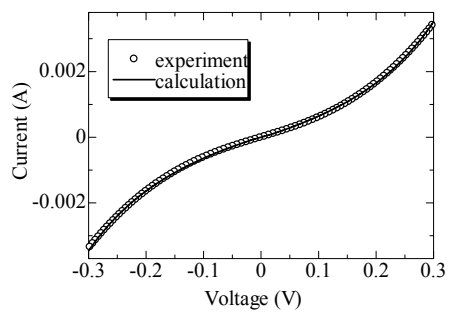
Fig. 3-4 は 24 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルである。どの試料でも±0.03 V 付近にピークが観察された。8 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルとは異なり、プラス側のピークとマイナス側のピーク値が等しく、対称な電流分光スペクトルになった。8 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合と同様に、±0.2 V までの範囲ではこのピーク以外のピークは観察されなかった。

Table 3-2 Uniformity and relative permittivity of Co/AlO_x/Co junctions with 24 h thermal oxidation.

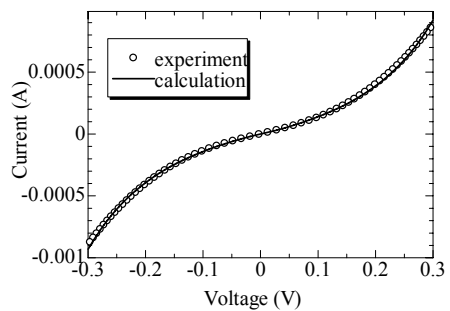
Sample No.	φ _a (eV)	φ _b (eV)	d (nm)	β	relative permittivity	Uniformity
1	0.67	0.60	2.38	0.24	10	○
2	0.54	0.56	2.51	0.54	8	○
3	0.60	0.56	2.21	0.57	11	○
4	0.55		2.30	1.00	12	○
5		0.59	2.10	0.00	12	○
6	0.67	0.60	2.38	0.24	14	○



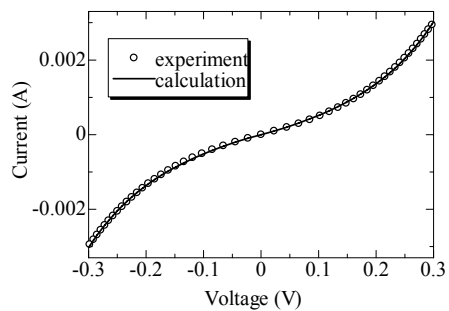
(a) No. 1 sample.



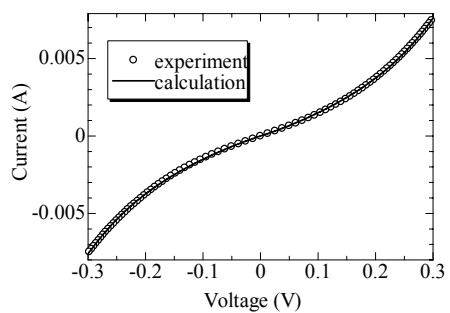
(b) No.2 sample.



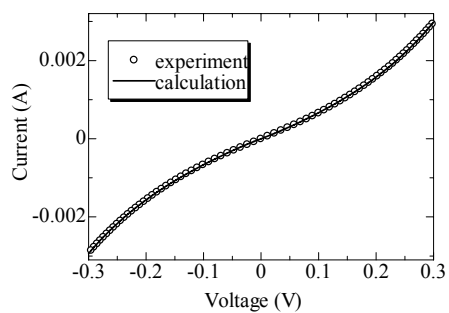
(c) No. 3 sample.



(d) No. 4 sample.

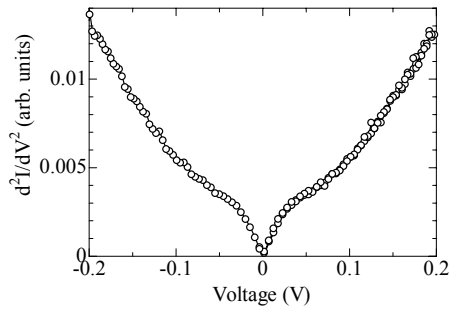


(e) No. 5 sample.

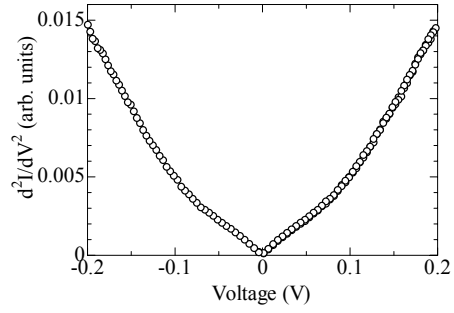


(f) No. 6 sample.

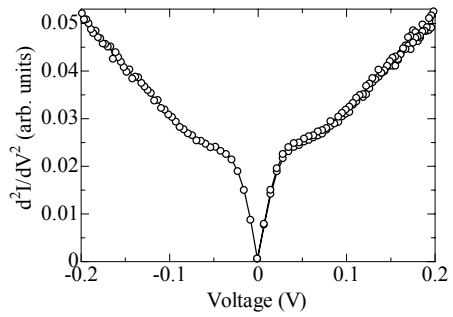
Fig. 3-3 I - V characteristics of Co/ AlO_x /Co junctions with 24 h thermal oxidation.



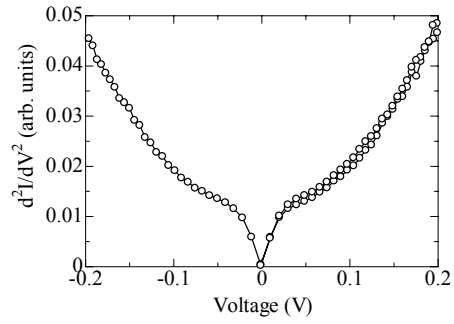
(a) No. 1 sample.



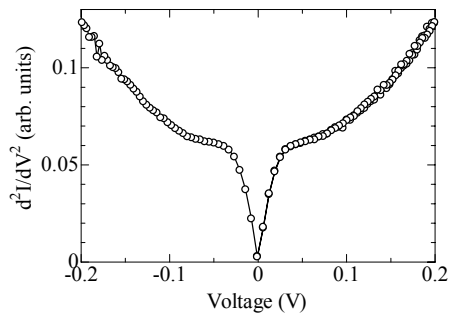
(b) No.2 sample.



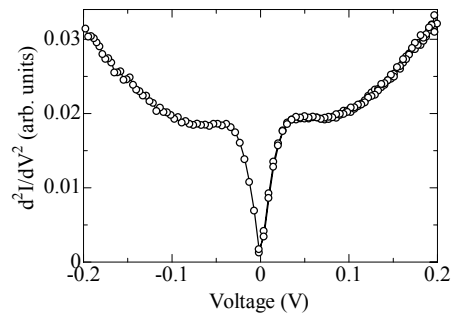
(c) No. 3 sample.



(d) No. 4 sample.



(e) No. 5 sample.



(f) No. 6 sample.

Fig. 3-4 IET spectra of the Co/AlO_x/Co junctions with 24 h thermal oxidation.

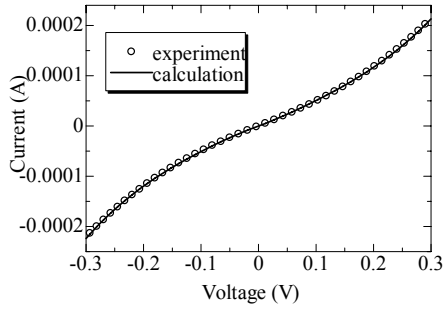
3.1.3 48 h 熱酸化接合

Fig. 3-5 は 48 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の室温での I - V 特性の測定結果と、2 層モデルによるフィッティング結果である。白丸が測定結果で、曲線はフィッティングによって推定された計算結果である。電圧の増加にともない抵抗が低下しており、トンネル伝導的な伝導特性をしている。Table 3-3 にフィッティング結果と比誘電率をまとめた。 φ_a の平均値は 0.98 ± 0.09 eV であり φ_b の平均値は 1.16 ± 0.10 eV であった。 φ_a と φ_b の差が大きく、また、 β の値も 0.7 前後とすべての接合が不均一な絶縁層であると評価された。平均の膜厚は 2.05 ± 0.07 nm であった。比誘電率は 9 前後の値のものが多い。24 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の比誘電率よりさらに小さくなり、酸化時間とともにバルクの Al₂O₃ の比誘電率の値である 8 に近い値になった。

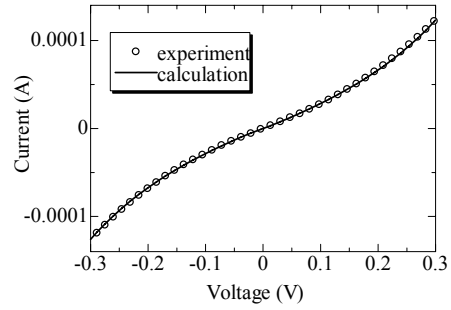
Fig. 3-6 は 48 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルである。どの試料でも ± 0.03 V 付近にピークが観察された。8 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルとは反対に、プラス側のピークよりマイナス側のピークが大きく、非対称な電流分光スペクトルである。他の酸化条件の Co/AlO_x/Co 接合と同様に、 ± 0.2 V までの範囲ではこのピーク以外のピークは観察されなかった。

Table 3-3 Uniformity and relative permittivity of Co/AlO_x/Co junctions with 48 h thermal oxidation.

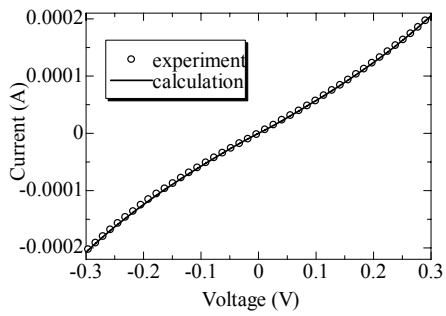
Sample No.	φ_a (eV)	φ_b (eV)	d (nm)	β	relative permittivity	Uniformity
1	0.86	1.13	2.11	0.67	8	×
2	0.85	0.97	2.16	0.45	10	×
3	1.34	1.51	1.75	0.62	9	×
4	0.97	1.24	2.06	0.70	11	×
5	0.86	0.93	2.18	0.60	7	×



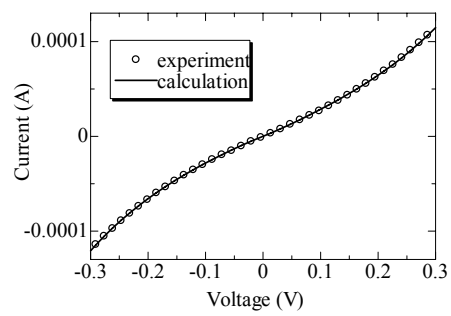
(a) No. 1 sample.



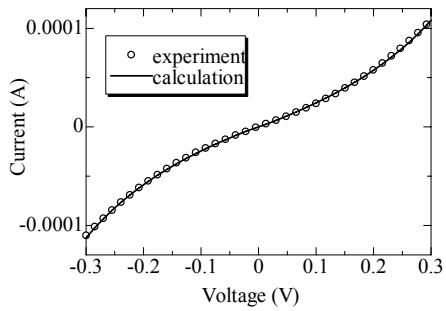
(b) No.2 sample.



(c) No. 3 sample.

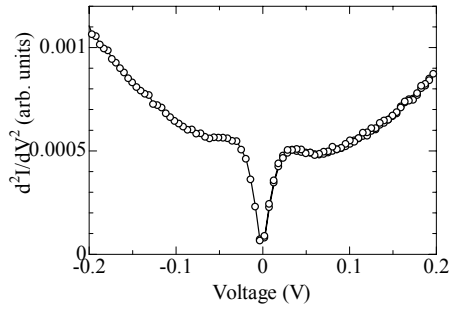


(d) No. 4 sample.

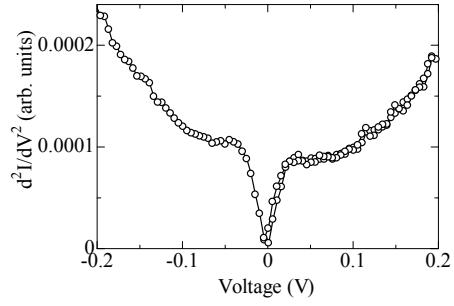


(e) No. 5 sample.

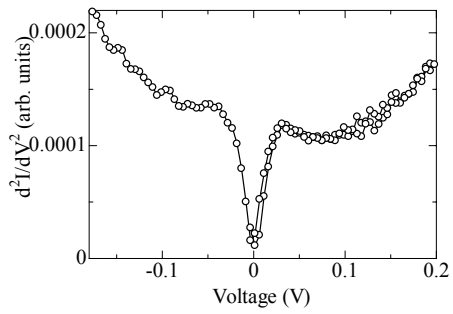
Fig. 3-5 I - V characteristics of Co/ AlO_x /Co junctions with 48 h thermal oxidation.



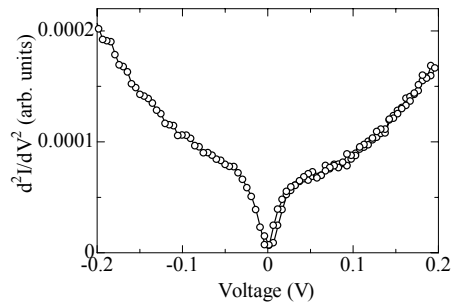
(a) No. 1 sample.



(b) No.2 sample.



(c) No. 4 sample.



(d) No. 5 sample.

Fig. 3-6 IET spectra of the Co/AlO_x/Co junctions with 48 h thermal oxidation.

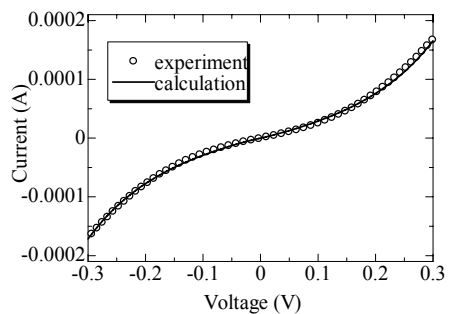
3.1.4 168 h 熱酸化接合

Fig. 3-7 は 168 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の室温での I - V 特性の測定結果と、2 層モデルによるフィッティング結果である。白丸が測定結果で、曲線はフィッティングによって推定された計算結果である。電圧の増加にともない抵抗が低下しており、トンネル伝導的な伝導特性をしている。Table 3-4 にフィッティング結果と比誘電率をまとめた。 ϕ_a の平均値は 0.46 ± 0.09 eV であり ϕ_b の平均値は 0.59 ± 0.02 eV であった。すべての接合が β の値が 0.1 以下であり、均一な絶縁層を有していると判断された。また、 β が 0 に近く、均一度が高い絶縁層であると評価された。比誘電率は 8 前後の値のものが多い。48 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の比誘電率よりさらにバルクの Al₂O₃ の比誘電率の値である 8 と近い値となった。

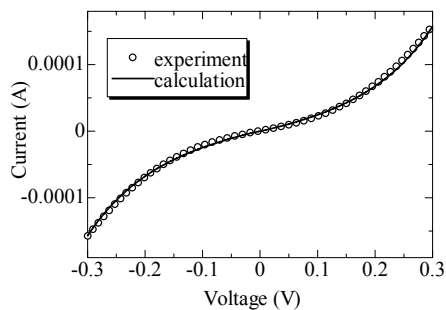
Fig. 3-8 は 168 h 熱酸化した Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルである。他の酸化条件の Co/AlO_x/Co 接合の電流分光スペクトルで観察された、 ± 0.03 V 付近のピークは観察されなかった。対称なスペクトルをしており、 ± 0.2 V までの範囲ではピークは観察されなかった。

Table 3-4 Uniformity and relative permittivity of Co/AlO_x/Co junctions with 168 h thermal oxidation.

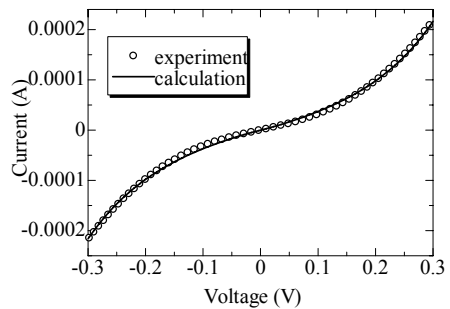
Sample No.	ϕ_a (eV)	ϕ_b (eV)	d (nm)	β	relative permittivity	Uniformity
1	0.49	0.63	2.58	0.08	7	○
2	0.74	0.54	2.72	0.03	7	○
3		0.56	2.66	0.00	8	○
4	0.48	0.53	2.60	0.12	8	○
5	0.43	0.59	2.66	0.07	8	○
6	0.16	0.68	2.40	0.12	7	○



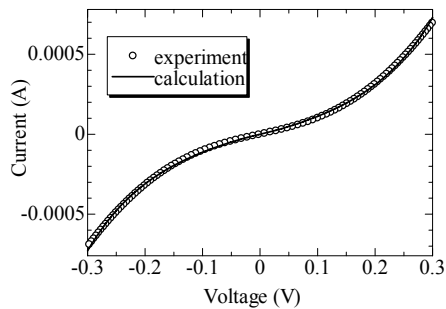
(a) No. 1 sample.



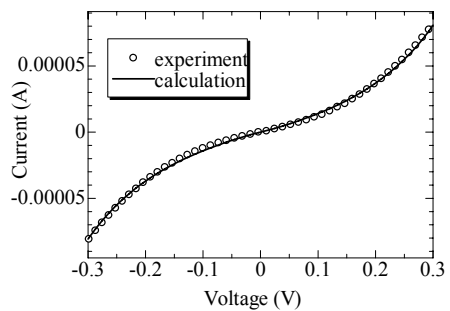
(b) No.2 sample.



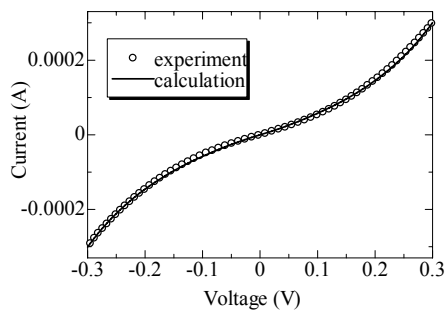
(c) No. 3 sample.



(d) No. 4 sample.

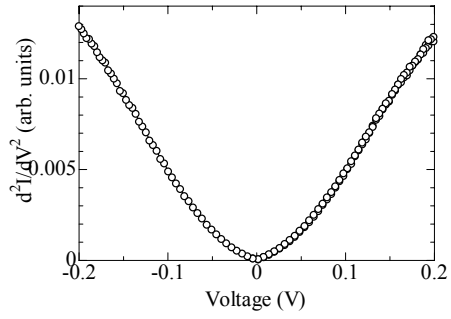


(e) No. 5 sample.

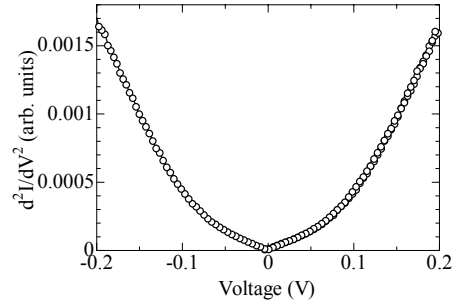


(f) No. 6 sample.

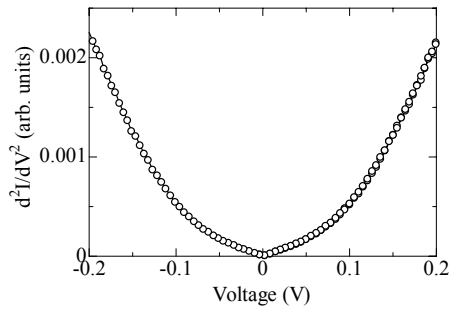
Fig. 3-7 I - V characteristics of Co/ AlO_x /Co junctions with 168 h thermal oxidation.



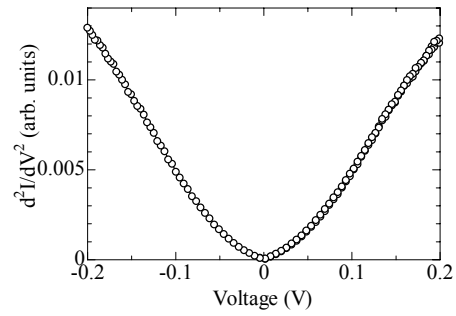
(a) No. 1 sample.



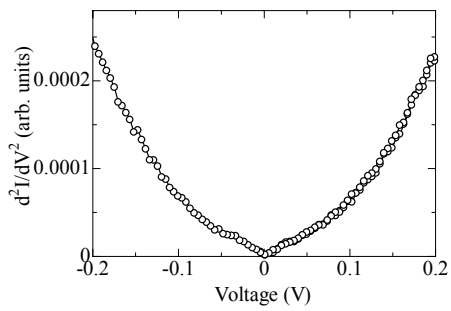
(b) No.2 sample.



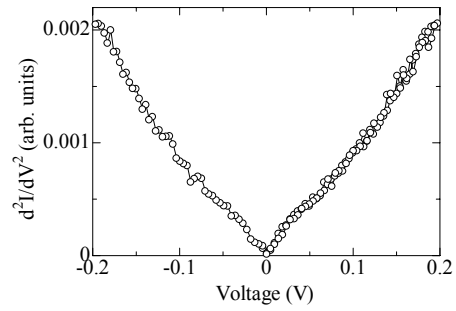
(c) No. 3 sample.



(d) No. 4 sample.



(e) No. 5 sample.



(f) No. 6 sample.

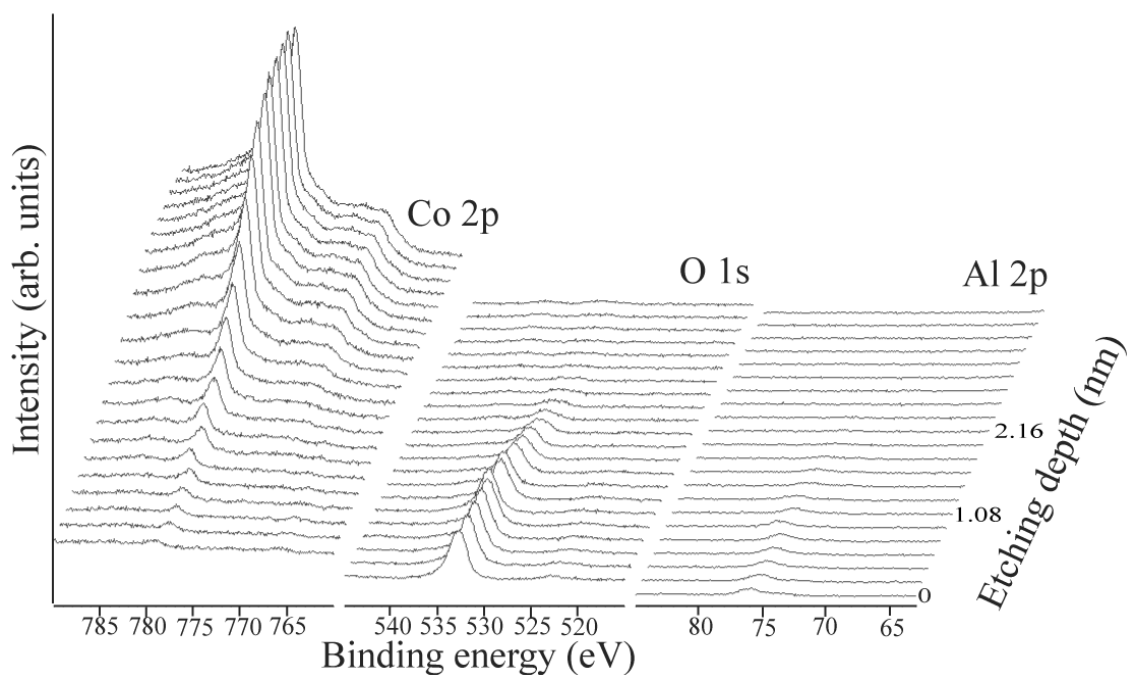
Fig. 3-8 IET spectra of the Co/AlO_x/Co junctions with 168 h thermal oxidation.

3.2 Al 薄膜の酸化状態

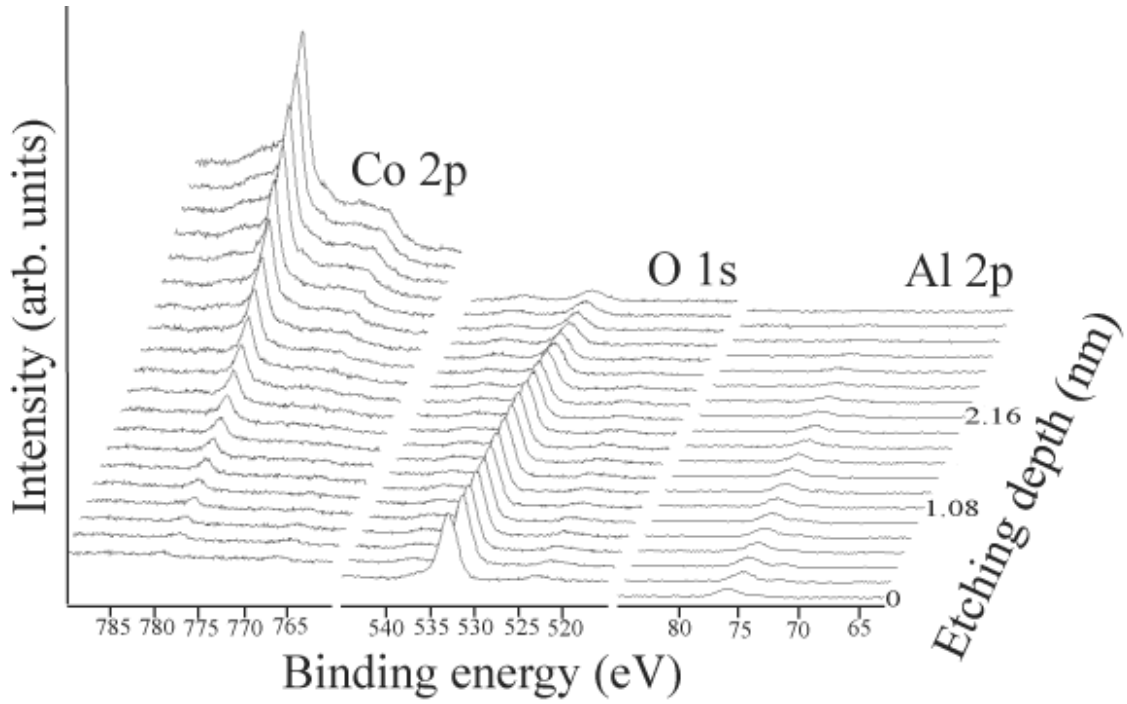
3.2.1 X線光電子分光法による Co/AlO_x 接合の酸化状態の評価

3.2.1-1 X線光電子分光法の測定結果

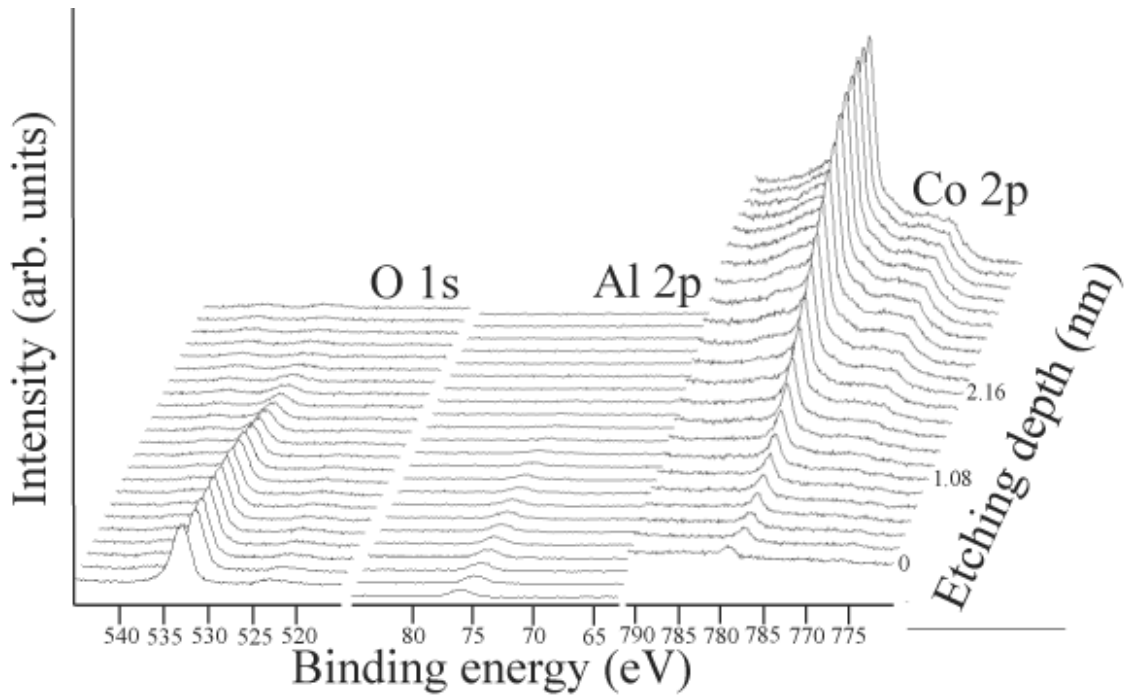
Fig.3-9 は XPS の測定結果である。XPS により測定された Co 2p、O 1s、Al 2p 光電子の強度がそれぞれのエッチング深さごとに示されている。(a)は 8 h 酸化した接合、(b)は 24 h 酸化接合、(c)は168 h 酸化した接合の結果である。どの結果も Al と O のピークは深くなるにしたがって小さくなり、Co のピークは大きくなっており、接合の構造を反映している。この結果を用いて次節以降で詳しく解析する。



(a) Co/AlO_x junction with 8 h thermal oxidation.



(b) Co/AlO_x junction with 24 h thermal oxidation.



(c) Co/AlO_x junction with 168 h thermal oxidation.

Fig. 3-9 Result of XPS depth profiling analysis.

3.2.1-2 AlO_x 内の未酸化 Al

Fig. 3-10 は 8 h 熱酸化した Co/AlO_x 接合に含まれる金属 Al の深さ依存性を示している。横軸のエッチング深さは表面からの距離を示している。縦軸の Al の割合は Al-Al ピークと Al-O ピークの強度比で、値が多いほど金属 Al が多く存在していることを示している。8 h 熱酸化した Co/AlO_x 接合は深さが増えるにしたがって金属 Al の割合が上昇している。 Al_2O_3 の電子の脱出深さは 0.6 nm、Al の電子の脱出深さは 0.4 nm 程度である[50]ので、表面付近のプロットには底面付近の情報は含まれておらず、 AlO_x 表面よりも AlO_x/Co 界面付近に金属 Al が多く存在していることを示している。したがって、8 h 熱酸化した AlO_x は不均一な構造をしている。

Fig. 3-11 は 24 h 熱酸化した Co/AlO_x に含まれるとしてよい金属 Al の深さ依存性を示している。エッチング深さに対して、金属 Al の割合はほぼ一定であり、金属 Al が AlO_x 内に均一に存在していることを示している。したがって、24 h 熱酸化した AlO_x は均一に金属 Al を含有している。

Fig. 3-12 は 168 h 熱酸化した Co/AlO_x に含まれる金属 Al の深さ依存性を示している。エッチング深さに関係なく、金属 Al の割合がほぼ 0 であった。つまり、168 h 熱酸化した AlO_x は完全に酸化しており、金属 Al は存在していないことを示している。したがって、168 h 熱酸化した AlO_x は均一な絶縁層である。

Fig. 3-13 は金属 Al の割合の酸化時間依存性を示している。酸化時間が長くなるほど、金属 Al の割合が低下し、酸化時間が 168 h になると金属 Al は存在しなくなった。これは、酸化時間が長くなるほど、Al 薄膜の酸化が進行していることを示している [51]。

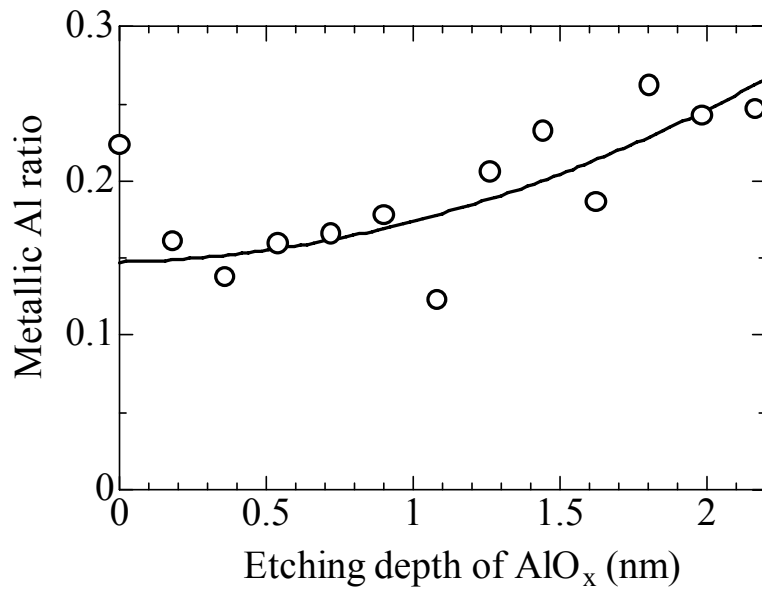


Fig. 3-10 Depth profile of the metallic Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 8 h thermal oxidation.

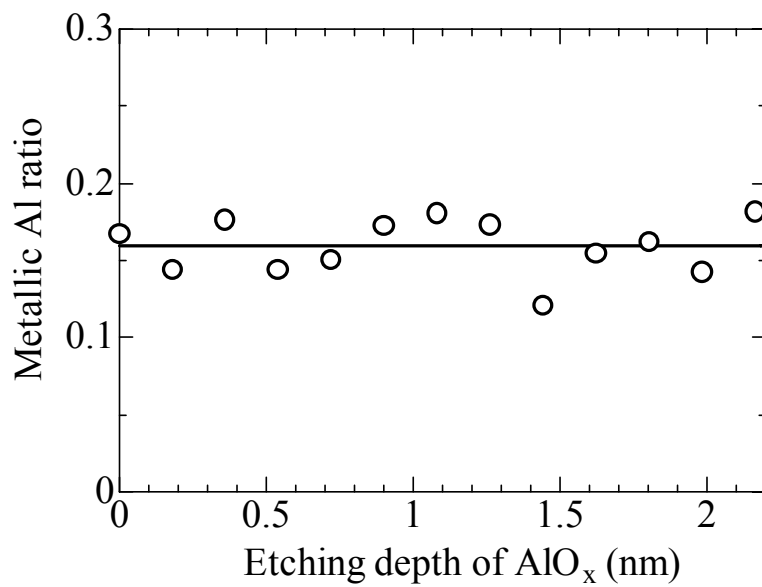


Fig. 3-11 Depth profile of the metallic Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 24 h thermal oxidation.

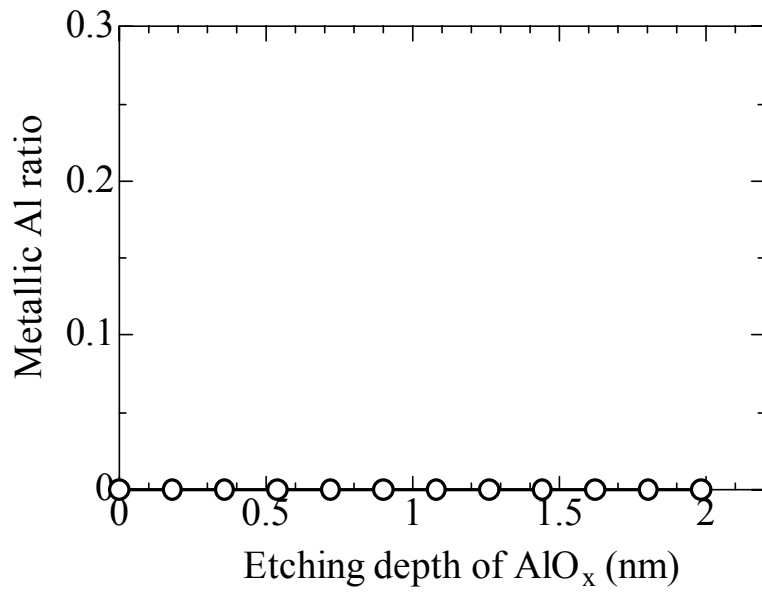


Fig. 3-12 Depth profile of the metallic Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 168 h thermal oxidation.

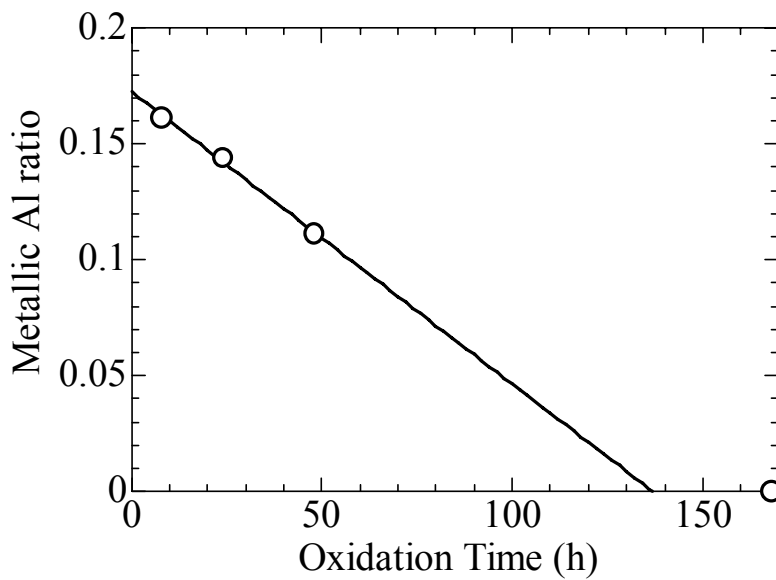


Fig. 3-13 Oxidation time dependence of the metallic Al ratio for the Co/AlO_x barrier.

3.2.1-3 AlO_x の組成

Fig. 3-14 は 8 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオの深さ方向依存性を示している。横軸のエッチング深さは表面からの距離を示している。縦軸の O-Al レシオはひとつの Al に対していくつの O が結合しているかを示しており、 AlO_x の組成を意味している。たとえば、O-Al レシオが 2.0 ならば AlO_2 、1.5 ならば Al_2O_3 であると考えられる。8 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオは深さに依存せず、2 に近い値を示している。酸化物として、 AlO_2 が形成されていることを示している。

Fig. 3-15 は 24 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオの深さ方向依存性を示している。24 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオは深さに依存せず、1.5 に近い値を示している。つまり、酸化物として、 Al_2O_3 が形成されていることを示している。

Fig. 3-16 は 168 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオの深さ方向依存性を示している。168 h 熱酸化した Co/AlO_x の O-Al レシオも全領域で 1.5 に近い値を示しており、 Al_2O_3 が形成されていることを示している。

Fig. 3-17 は O-Al レシオの酸化時間依存性を示している。8 h の熱酸化では O-Al レシオは 2 に近い値であるが、酸化時間が 24 h になると 1.5 に近くなり、その後は酸化時間が 168 h になっても 1.5 のまま変化していない。最初に AlO_2 が形成され、酸化時間が長くなると Al_2O_3 に変わる。 Al_2O_3 が形成された後は、酸化時間が長くなっても組成は変化しないことを示している[51]。

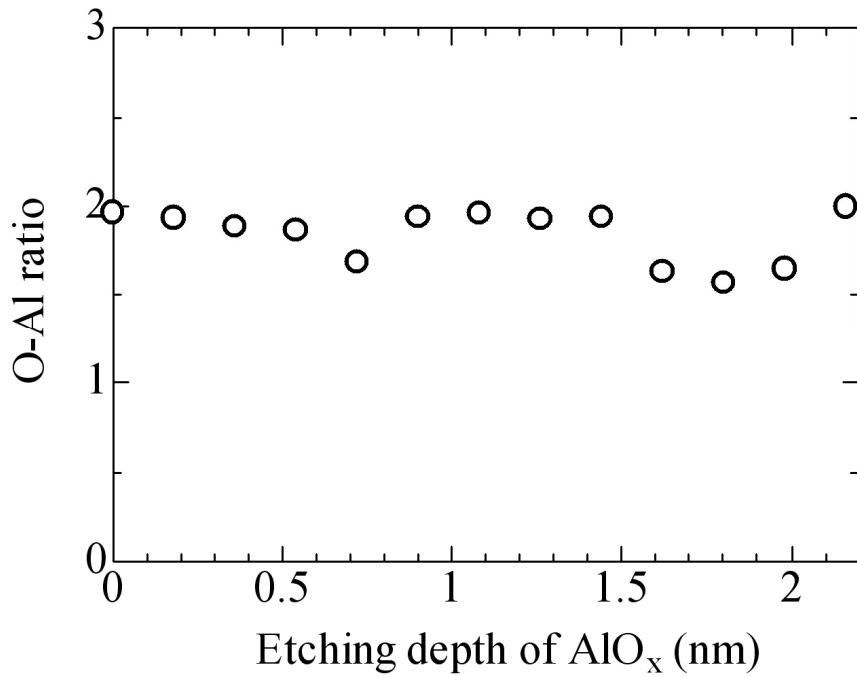


Fig. 3-14 Depth profile of the O–Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 8 h thermal oxidation.

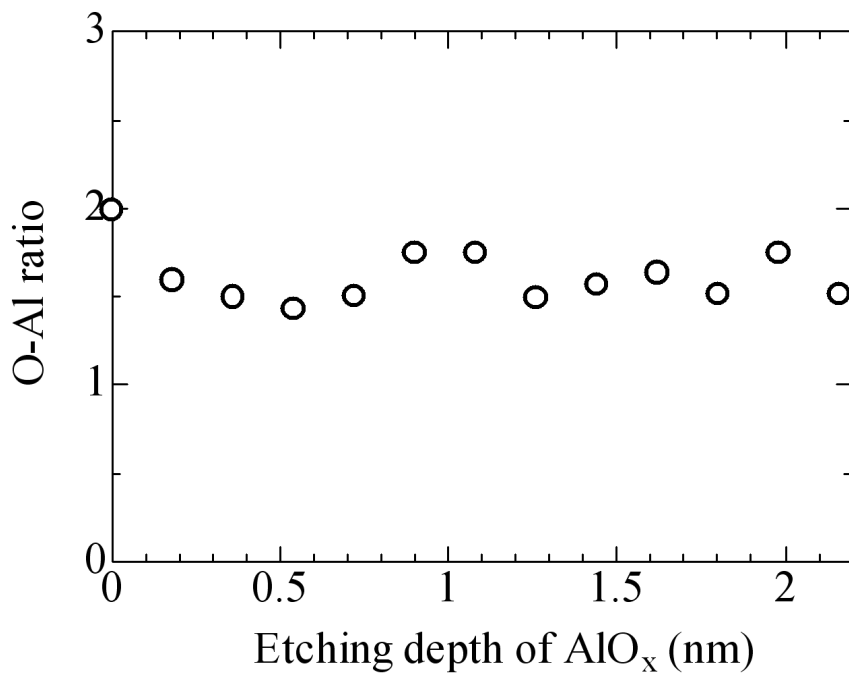


Fig. 3-15 Depth profile of the O–Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 24 h thermal oxidation.

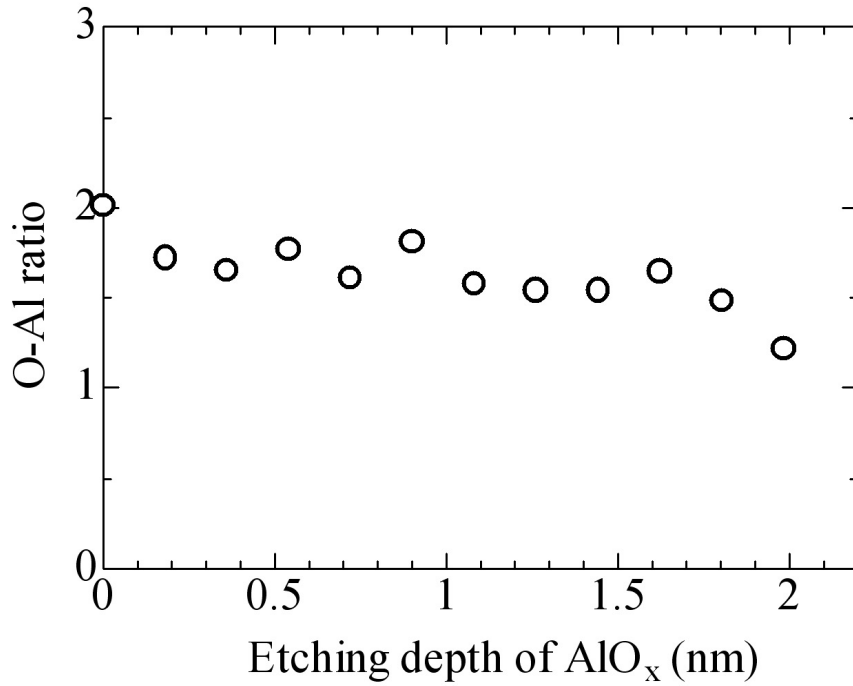


Fig. 3-16 Depth profile of the O–Al ratio for a Co/AlO_x barrier with 168 h thermal oxidation.

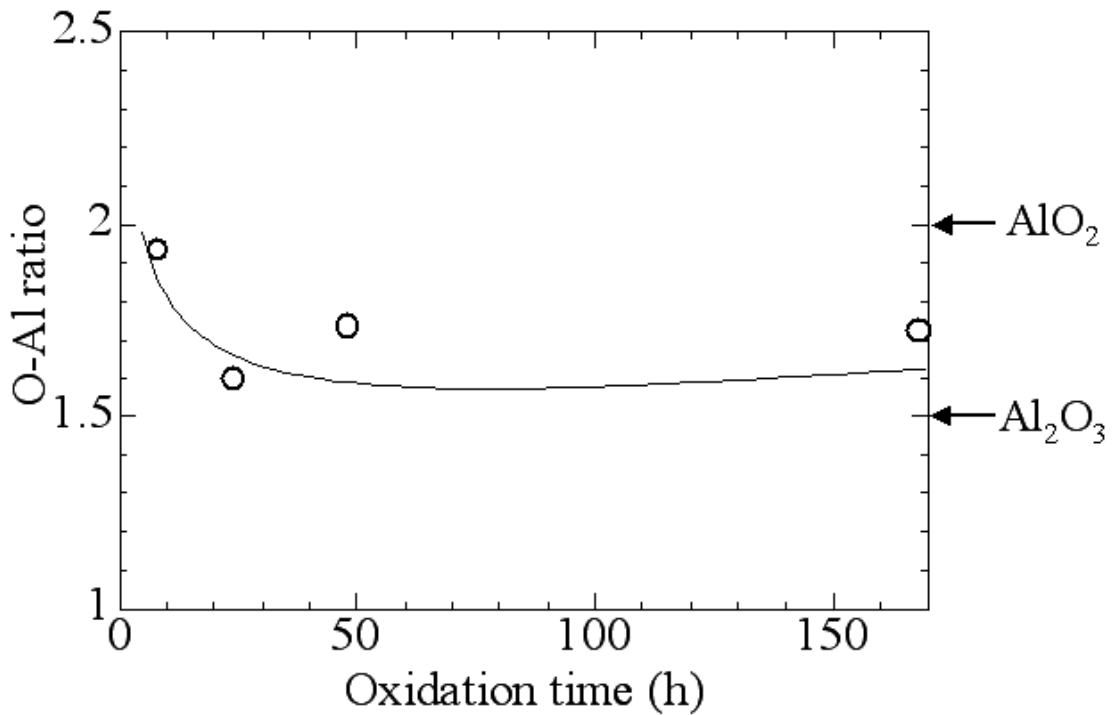
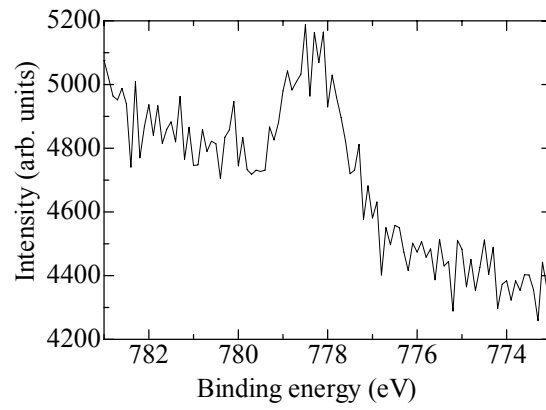


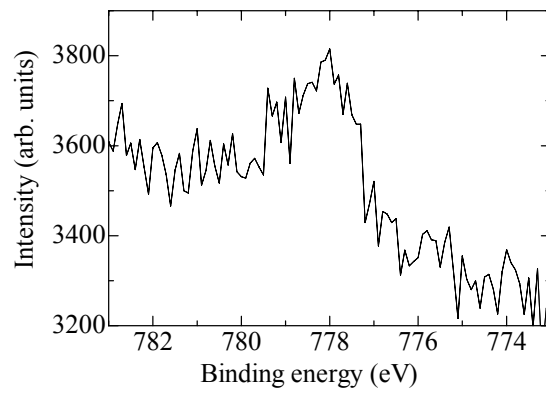
Fig. 3-17 Oxidation time dependence of the O–Al ratio for the Co/AlO_x barrier.

3.2.1-4 Co/AlO_x 界面の酸化状態

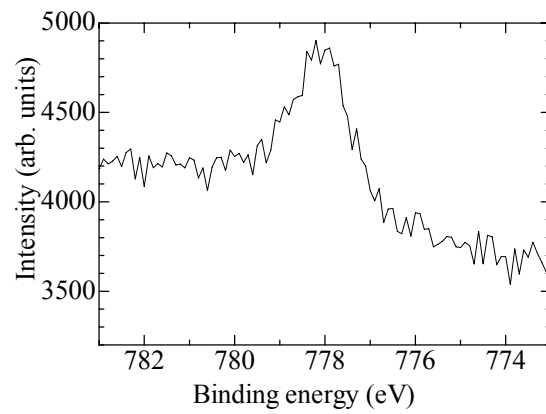
Fig. 3-18 は XPS により測定された Co 2p ピークである。(a) は 8 h 酸化された Co/AlO_x、(b) は 24 h 酸化された Co/AlO_x、(c) は 168 h 酸化された Co/AlO_x の Co 2p ピークである。酸化時間によらず、778 eV のところにピークが観察された。このことは、酸化時間に関係なく、Co/AlO_x 界面の Co は酸化されていないことを示している。



(a) 8 h oxidation.



(b) 24 oxidation.



(c) 168 oxidation.

Fig. 3-18 Co 2p peak for a Co/ AlO_x barrier.

3.2.2 比誘電率による AlO_x の酸化状態の評価

Fig. 3-19 は 3.1 節で求められた $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の比誘電率の酸化時間依存性を示したものである。酸化時間の増加にともない、比誘電率は減少している。8 h 酸化した $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ の比誘電率が一番大きい値で、バルクの AlO_2 の比誘電率に近い値をしている。酸化時間が増加すると比誘電率は減少していき、最終的にバルクの Al_2O_3 の比誘電率の値である 8 に近づいた。このことは、まず、 AlO_2 が形成されて、その後酸化時間が増加すると Al_2O_3 が形成されることを示している[51]。

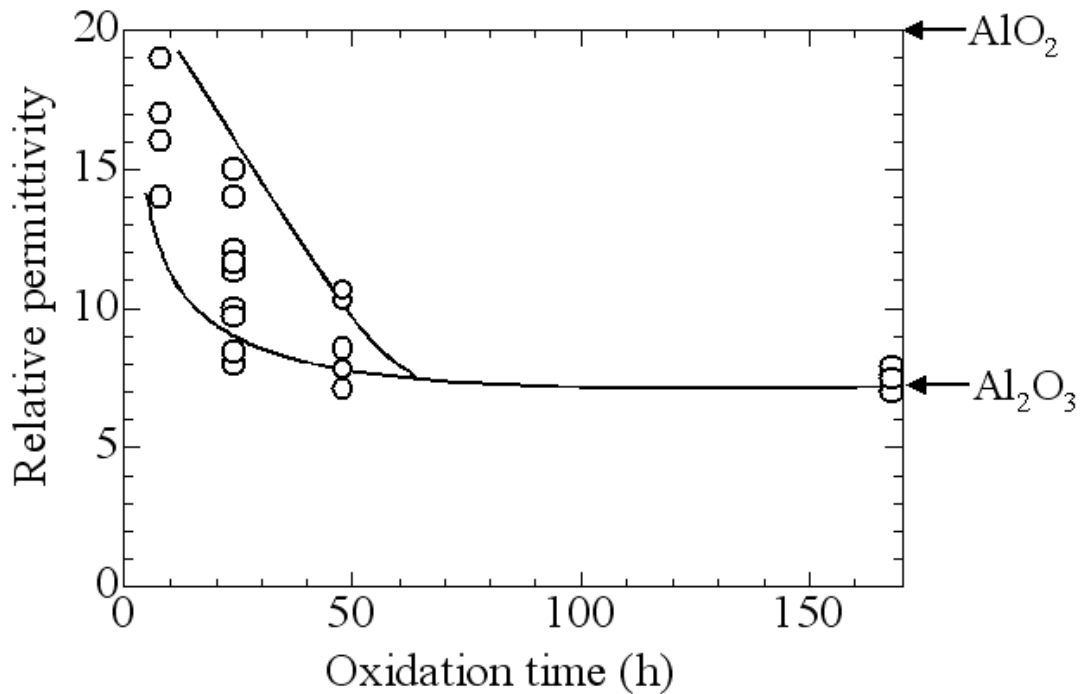


Fig. 3-19 Oxidation time dependence of relative permittivity for the $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ junction.

3.2.3 透過型電子顕微鏡による AlO_x の酸化状態の評価

Fig. 3-20 は 24 h 酸化された $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の断面の TEM 像である。電極部分の Co は結晶であるが、絶縁層の AlO_x はアモルファスな構造をしている。Fig. 3-21 は 168 h 時間酸化された $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ の断面の TEM 像である。こちらも、 Co 電極の部分は結晶であるのは 24 h の時と同様であるが、絶縁層の AlO_x は 168 h 酸化したことにより結晶化している。24 h 酸化と 168 h 酸化の AlO_x は組成の面では Al_2O_3 でおなじみであるが、アモルファスと結晶の違いがあった。このことは酸化時間が長くなるにしたがって、アモルファス Al_2O_3 が結晶化することを示している。

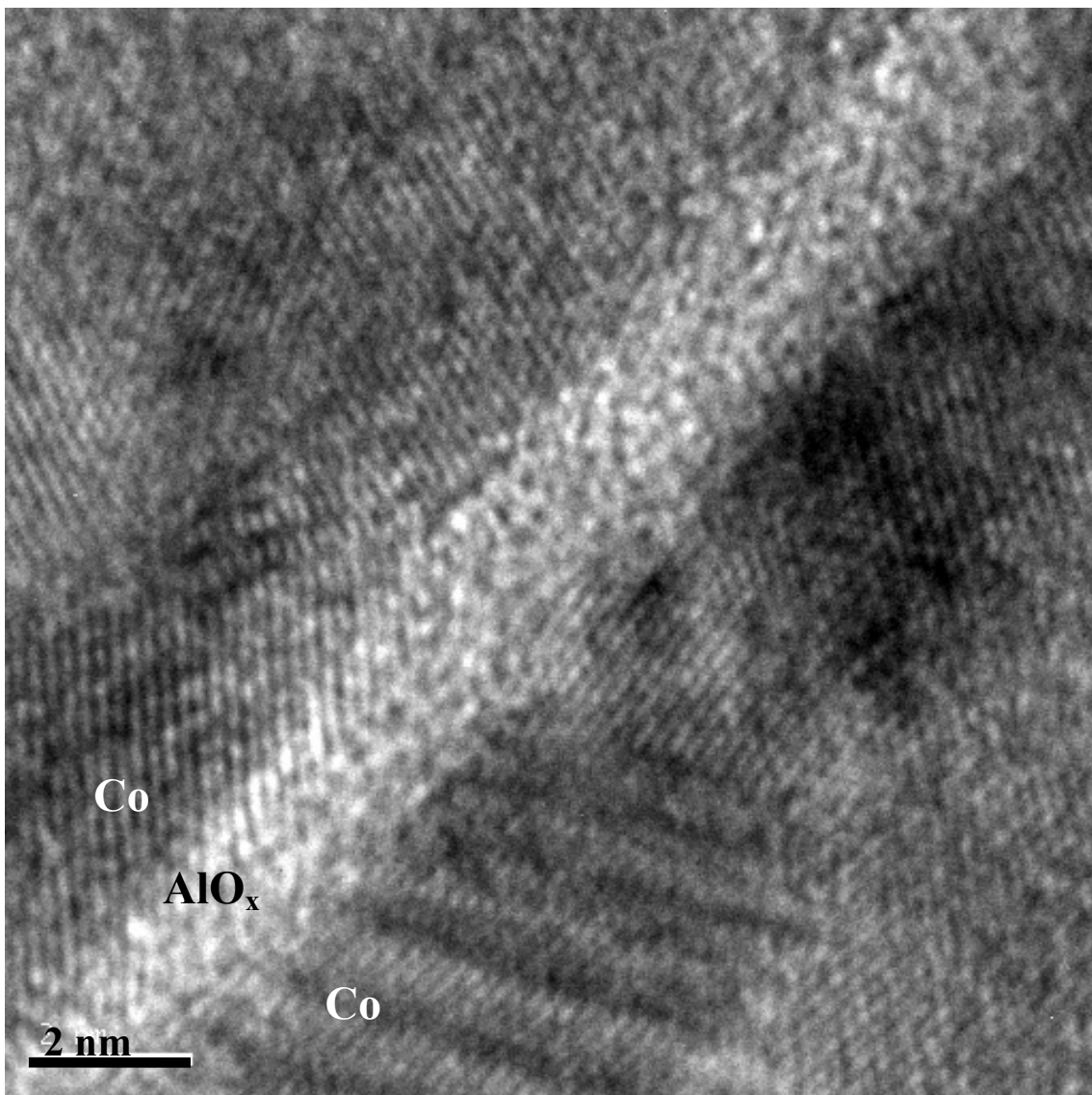


Fig. 3-20 Cross section TEM image for the $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ junction with 24 h oxidation.

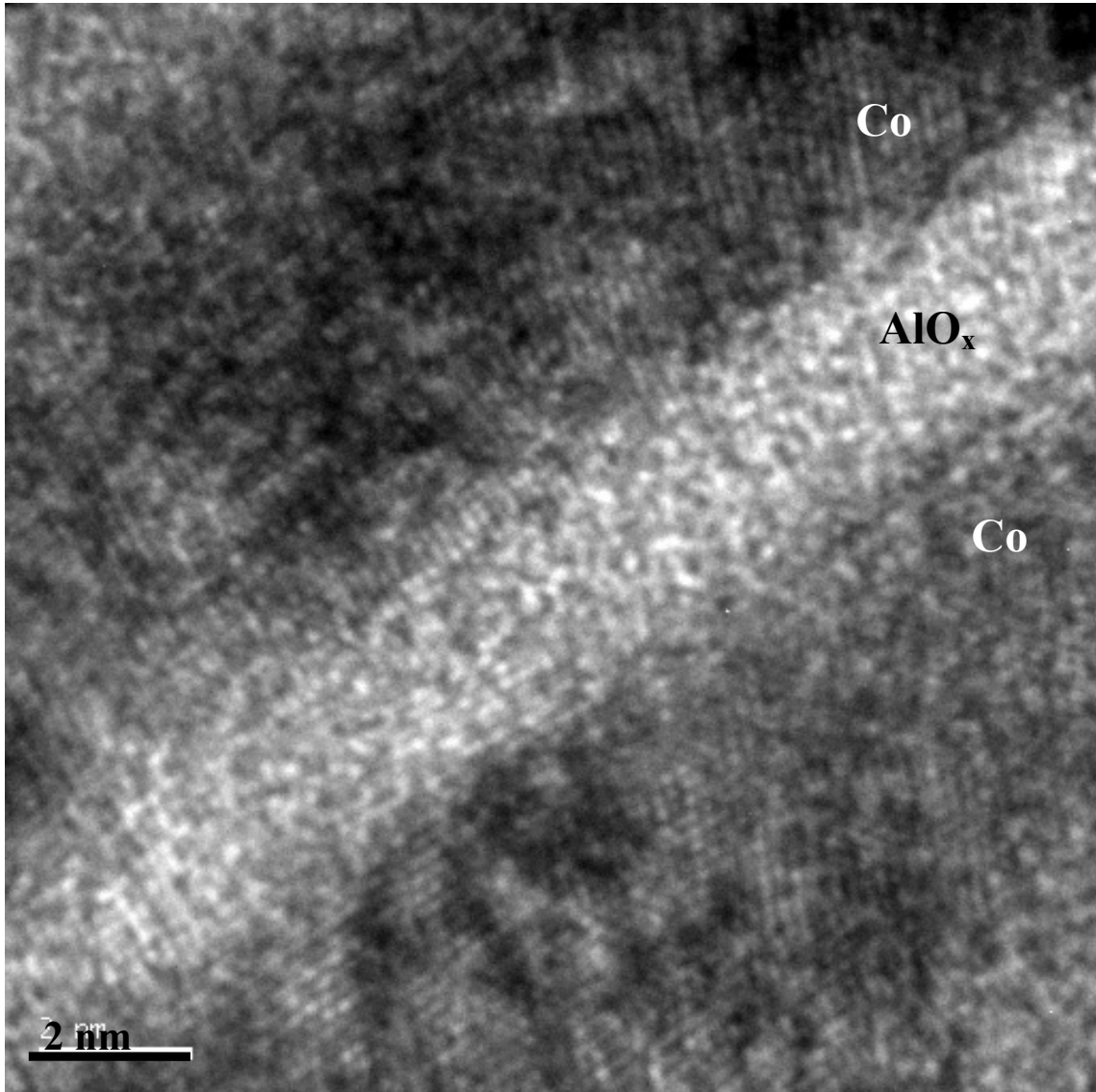


Fig. 3-21 Cross section TEM image for the Co/AlO_x/Co junction with 168 h oxidation.

3.2.4 Al 薄膜の酸化過程

以上の結果をまとめると Al 薄膜の熱酸化過程は Fig. 3-22 に示したように、3 つの段階からなることがわかる。

第一段階は、酸素が Al 薄膜の表面から Al 中を拡散して行き、薄膜の表面から酸化され、 AlO_2 が形成される。8 h 熱酸化された AlO_x は XPS の分析結果から金属 Al が絶縁層下部に残っていることを示している。このことは、Al 薄膜が表面から酸化された事を示している。また、O-Al レシオが 1.9 でバルクの AlO_2 の値の 2.0 に近く、比誘電率もバルクの AlO_2 の 20 という値に近い。これらの結果が、 AlO_2 が形成されたことを示している。

第二段階では酸化物としてアモルファスの Al_2O_3 が形成される。ただし、金属 Al も絶縁層中に一様に存在している。O-Al レシオがバルクの Al_2O_3 の値である 1.5 に近い 1.6 であること、比誘電率がバルクの Al_2O_3 の値の 8 に近いことから、酸化物として Al_2O_3 が形成されたと推定される。また、TEM 像から 24 h 熱酸化中に形成された Al_2O_3 がアモルファスであることがわかる。

第三段階で結晶の Al_2O_3 が生成する。XPS の結果から求めた金属 Al の割合が 0 であることが、金属 Al が含まれていないことを示している。また、O-Al レシオがバルクの値に近い 1.7 であり、比誘電率もバルクの値の 8 に等しく、 Al_2O_3 が形成されたことを示している。168 h 熱酸化した接合の TEM 像から、 Al_2O_3 が結晶であることがわかる。

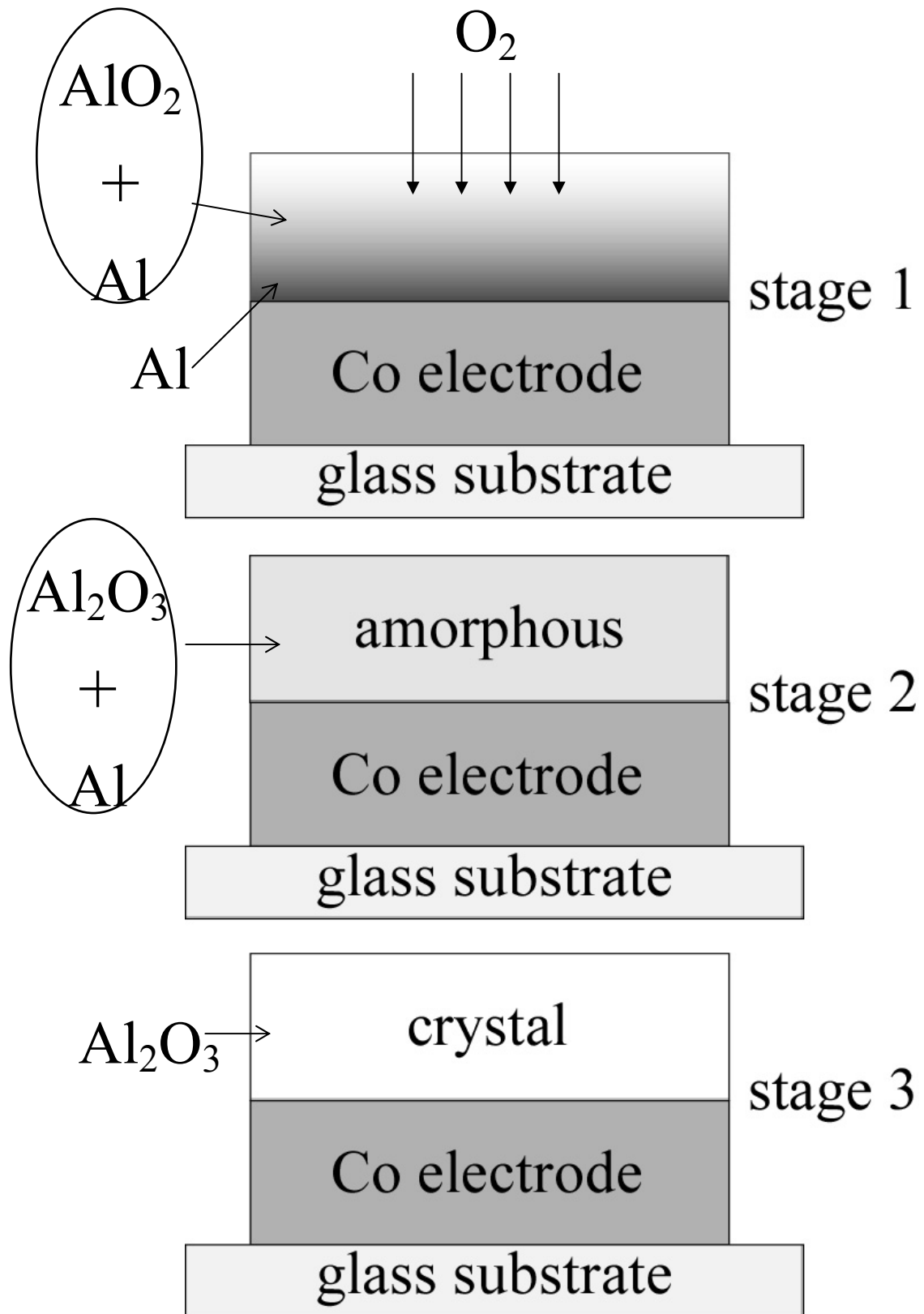


Fig. 3-22 Thermal oxidation process of an Al ultra thin film.

3.2.5 電流分光スペクトルによる AlO_x の酸化状態の解析

3.1 に示したように 8 h 熱酸化されたトンネル接合の分光スペクトルは非対称なスペクトルであり、24 h 熱酸化されたトンネル接合は対称なスペクトルであった。一方、XPS による分析によると、8 h 熱酸化された試料は金属 Al が薄膜の上部よりも下部に多く存在しており、金属 Al が不均一に存在し、24 h 熱酸化した試料は金属 Al が薄膜に均一に存在していることがわかる。また、2 層モデルによるフィッティングでは、8 h 熱酸化された接合は下部電極側の絶縁障壁が低く不均一な絶縁層を有すると評価され、24 h 熱酸化された接合は均一な絶縁層であると評価された。このように、不均一な絶縁層と非対称な電流分光スペクトル、均一な絶縁層と対称な電流分光スペクトルが対応している[51]。

過酸化により下部電極の Co の表面が酸化されると、トンネル接合の構造が $\text{Co}/\text{CoO}_x/\text{AlO}_x/\text{Co}$ と非対称になり、分光スペクトルの非対称の原因になる可能性がある。しかし、XPS の結果は下部電極 Co は酸化されていないことを示しており、電流分光スペクトルの対称性に Co 電極の影響はないと考えられる。

また、8 h、24 h、48 h 熱酸化された試料は XPS による評価から薄膜中に金属 Al を含むと判断された。これらの酸化時間のトンネル接合の電流分光スペクトルはすべて ± 0.03 V にピークを持つ。一方、薄膜内に金属 Al を含まないと評価された、168 h 熱酸化されたトンネル接合は電流分光スペクトルの ± 0.03 V にピークが観察されなかった。このことは、この ± 0.03 V のピークは金属 Al に由来していることを示している[51]。

以上のことから、電流分光法によりトンネル接合の AlO_x 絶縁層の酸化状態を評価できることがわかる。非対称な電流分光スペクトルからはそのトンネル接合の AlO_x に金属 Al が不均一に存在することを示し、対称な電流分光スペクトルからはそのトンネル接合の AlO_x に金属 Al が均一に存在することがわかる。また、電流分光スペクトルに ± 0.03 V のピークが存在しない接合においては金属 Al が存在せず完全に酸化していることがわかる。

第4章 トンネル接合の絶縁破壊

4.1 定電圧印加によるエージング現象

4.1.1 トンネル抵抗の変化

Fig. 4-1 は Co/AlO_x/Co 接合にプラスに電圧を印加した時のトンネル抵抗の経時変化を示している。(a)は 0.5 V の電圧が印加されたときの結果である。電圧印加直後からトンネル抵抗が増加し始め、その後、抵抗の増加と減少を繰り返した。270 時間経過したところで、トンネル抵抗が大きく減少し、絶縁破壊が起きた。(b)は 0.6 V の電圧印加時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加直後から電圧が減少し、95 時間経過したところで抵抗が大きく減少し、絶縁破壊が起きた。(c)は 0.7 V の電圧印加時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加直後から電圧が減少し始め、25 時間が経過したところで抵抗が大きく減少し、絶縁破壊を起こした。(d)は 0.9 V の電圧が印加された時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加直後から電圧が減少し始め、0.9 時間が経過したところで抵抗が大きく減少し、絶縁破壊を起こした。

以上のことをまとめると、トンネル接合に印加された電圧が低い(～0.5 V)と電圧印加直後からトンネル抵抗は増加し、印加電圧が高く(～0.9 V)なるとトンネル抵抗は減少している[52]。

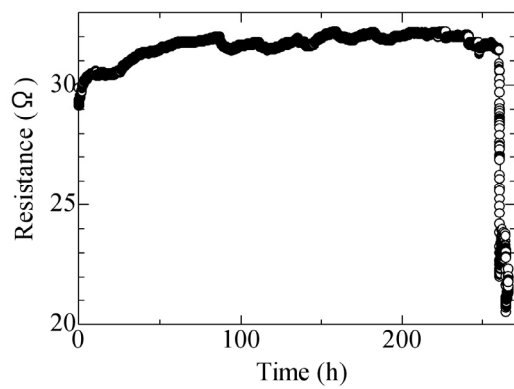
Table 4-1 は Co/AlO_x/Co 接合についてプラスの電圧の寿命(破壊に至る時間)、100 時間経過した時点で破壊しているか否か、及び、接合の均一性を示している。なお、破壊時間の欄の n は破壊する前に電圧の印加をとめたことを示している。また、均一性は 2 層モデルによる評価の結果である。0.5 V に印加した時は 7 サンプル中 4 サンプルが、0.6 V に印加した時は 12 サンプル中 10 サンプルが 100 時間以内に絶縁破壊を起こしている。2 層モデルにより不均一であると評価された接合の平均寿命は、約 20 h である。均一と評価された素子の平均寿命は約 60 h であり、不均一な接合よりも寿命が長かった[52]。なおここでは、破壊する前に電圧印加を停止した接合の寿命は 100 h として計算した。

Fig. 4-2 は Co/AlO_x/Co にマイナスに電圧を印加した時のトンネル抵抗の経時変化を示している。(a)は -0.5 V の電圧が印加された時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加後、トンネル抵抗が増加した。その後、増加と減少を繰り返し、90 時間経過したが絶縁破壊は起こらなかった。(b)は -0.6 V の電圧が印加された時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加後からトンネル抵抗が減少し、115 時間経過したところで、トンネル抵抗が大きく減少し、絶縁破壊が起こった。(c)は -0.7 V の電圧が印加された時のトンネル抵抗の経時変化を示している。0.6 時間経過したとこ

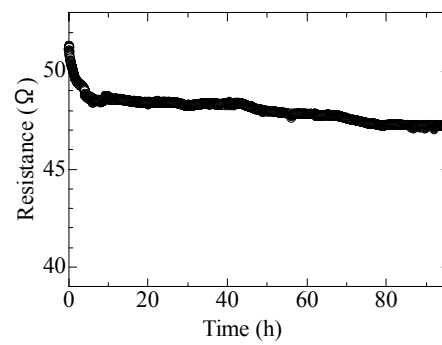
ろで抵抗が急激に減少して、絶縁破壊が起こった。トンネル接合に印加された電圧が低い(~ 0.5 V)と電圧印加直後からトンネル抵抗は増加し、印加電圧が高くなるとトンネル抵抗は減少した[53]。また、寿命は印加電圧が高いほど短くなった。

Table 4-2 は Co/ AlO_x /Co 接合についてマイナスの電圧を印加した時の寿命、100 時間経過した時点で破壊しているか否か、及び、接合の均一性を示している。 -0.5 V に印加した時は 6 サンプル中 0 サンプルが、 -0.6 V に印加した時は 6 サンプル中 2 サンプルが 100 時間以内に絶縁破壊を起こした。2 層モデルにより不均一であると評価された接合の平均寿命は約 79 h であった。一方、均一な接合の平均寿命は約 104 h であり、マイナスに電圧を印加した場合も、均一な接合のほうが寿命が長いことがわかる。

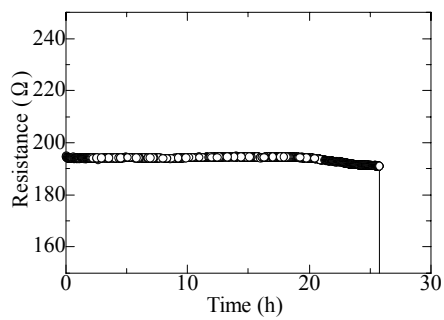
電圧の印加方向に関係なく、トンネル接合に印加する電圧が低い場合は、定電圧印加により抵抗が増加し、電圧が高いとトンネル抵抗が減少した[53]。また、電圧が高い方が絶縁破壊までにかかる時間が短く、電圧の印加方向には依存しなかった。しかし、100 時間以内に絶縁破壊を起こしたサンプルの割合は、マイナスに電圧を印加したほうが小さく、電圧の印加方向に依存性があった。また、均一な接合のほうが寿命が長い。



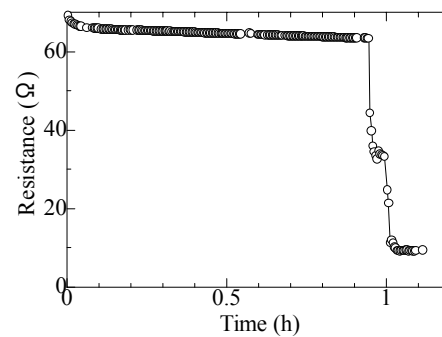
(a) Applied voltage is +0.5 V.



(b) Applied voltage is +0.6 V.



(c) Applied voltage is +0.7 V.

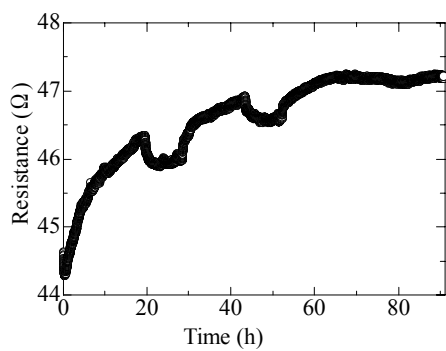


(d) Applied voltage is +0.9 V.

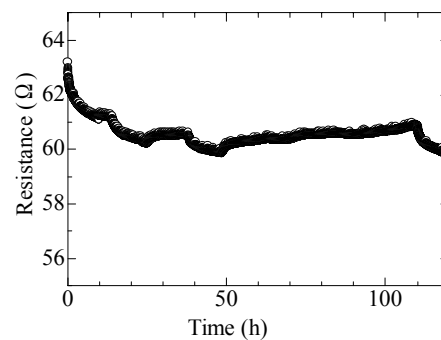
Fig. 4-1 Voltage dependence of the aging effect of the Co/AlO_x/Co under positive voltage stress.

Table 4-1 Aging effect of the Co/AlO_x/Co under positive voltage stress.

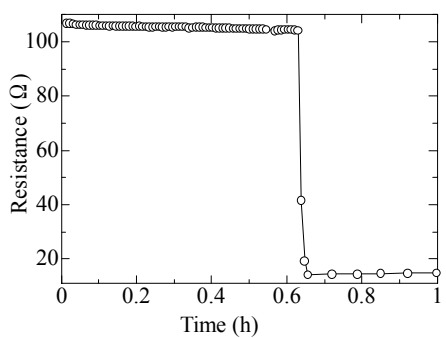
Applied voltage (V)	Breakdown time (h)	Lifetime above 100 h	φ_a (eV)	φ_b (eV)	d (nm)	β	Uniformity
0.45	0.15	×	0.95	0.80	1.83	0.60	×
0.50	2.3	×	1.00	0.90	1.90	0.60	×
0.50	1	×	0.85	0.80	1.93	0.61	○
0.50	5.8	×	0.75	0.70	2.02	0.40	○
0.50	1	×	1.55	1.30	1.44	0.60	×
0.50	n	○	0.54	0.56	2.51	0.54	○
0.50	n	○	0.68	0.75	2.18	0.92	○
0.50	n	○	0.45	0.66	2.24	0.04	○
0.60	25	×	1.70	1.75	1.48	0.41	○
0.60	21	×	1.45	0.90	1.83	0.20	×
0.60	22	×	1.30	1.20	1.79	0.50	×
0.60	95	×	1.40	0.61	1.67	0.80	×
0.60	7.5	×	1.20	1.25	1.76	0.60	○
0.60	38	×	0.95	0.90	1.89	0.60	○
0.60	68	×	1.60	0.50	1.62	1.00	○
0.60	12	×	1.05	1.00	1.89	0.21	○
0.60	0.1	×	0.76	0.90	1.90	0.15	×
0.60	0.6	×	0.90	0.95	1.90	0.48	○
0.60	220	○	0.69	0.69	2.15	0.96	○
0.60	n	○	0.67	0.60	2.38	0.24	○



(a) Applied voltage is -0.5 V.



(b) Applied voltage is -0.6 V.



(c) Applied voltage is -0.7 V.

Fig. 4-2 Voltage dependence of the aging effect of the $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ under negative voltage stress.

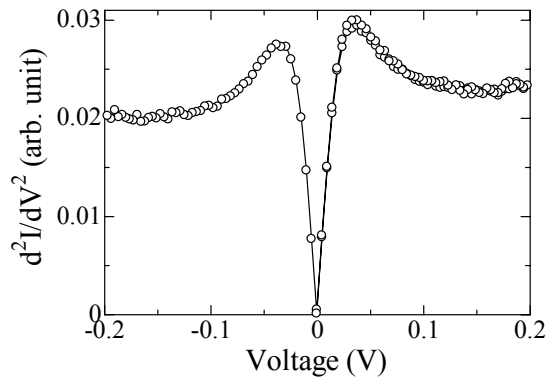
Table 4-2 Aging effect of the Co/AlO_x/Co under negative voltage stress.

Applied voltage (V)	Breakdown time (h)	Lifetime above 100 h	φ_a (eV)	φ_b (eV)	d (nm)	β	Uniformity
-0.45	n	○	1.08	0.84	1.74	0.59	×
-0.50	n	○	1.11	1.03	1.78	0.48	×
-0.50	n	○	0.45	0.66	2.24	0.04	○
-0.50	n	○	0.78	0.79	1.97	0.15	○
-0.50	n	○	1.05	1.17	1.66	0.58	×
-0.50	n	○	1.05	1.41	1.64	0.97	○
-0.50	n	○	1.16	0.75	2.03	0.00	○
-0.55	0.8	×	1.15	1.10	1.78	0.20	○
-0.60	65	×	1.05	0.80	1.84	0.50	×
-0.60	119	○	1.56	1.55	1.55	0.10	○
-0.60	199	○	1.15	1.20	1.85	0.20	○
-0.60	6	×	1.55	1.30	1.44	0.60	×
-0.60	116	○	1.03	1.44	1.71	0.98	○
-0.60	n	○	0.81	0.53	1.99	0.88	×

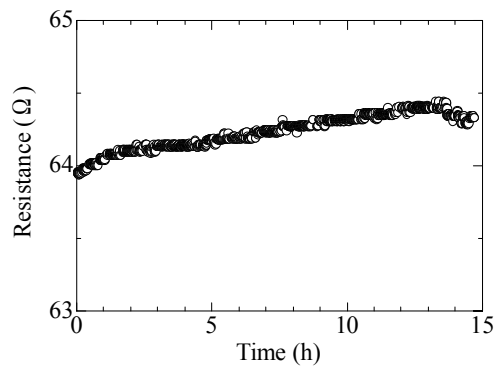
4.1.2 電流分光スペクトルの変化

Fig. 4-3 は Co/AlO_x/Co 接合にプラスに定電圧を印加した前後の電流分光スペクトルの変化を示している。この接合は $\varphi_a = 1.28$ eV、 $\varphi_b = 1.03$ eV、 $d = 1.61$ nm、 $\beta = 0.61$ であり、不均一な絶縁層を有していると評価された。(a)は定電圧印加前の分光スペクトルである。非対称な分光スペクトルであった。(b)は(a)の分光スペクトルを持つ接合に+0.5 Vの定電圧を印加したときのトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加により 0.3 Ω トンネル抵抗が増加している。(c)は定電圧印加後の電流分光スペクトルを示している。電圧印加前と同様に非対称なスペクトルをしている。プラスに電圧を印加した場合、トンネル抵抗は増加したが、電流分光スペクトルは変化しなかった[53]。

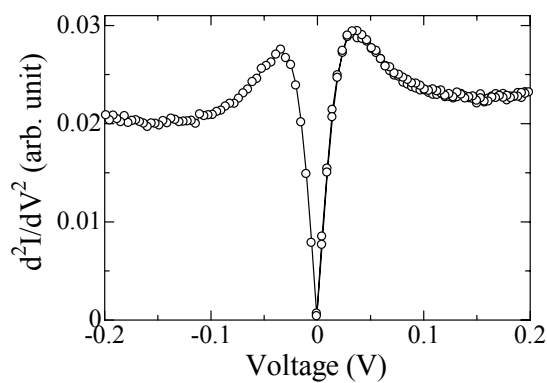
Fig. 4-4 は Co/AlO_x/Co 接合にマイナスに定電圧を印加した前後の電流分光スペクトルの変化を示している。この接合は $\varphi_a = 1.33$ eV、 $\varphi_b = 0.92$ eV、 $d = 1.57$ nm、 $\beta = 0.55$ であり、不均一な絶縁層を有すると評価された。(a)は定電圧印加前の分光スペクトルである。非対称な分光スペクトルである。(b)は-0.5 Vの定電圧を印加した時のトンネル抵抗の経時変化を示している。電圧印加によりトンネル抵抗が 4.5 Ω 増加した。(c)は定電圧印加後の電流分光スペクトルを示している。電圧印加前とは異なり対称な分光スペクトルをしている。マイナスに電圧を印加した場合、非対称な分光スペクトルが定電圧印加により対称な分光スペクトルに変化した[53]。



(a) Before constant voltage stress at +0.5 V.

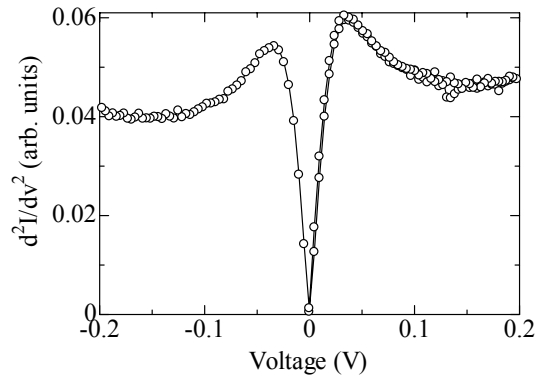


(b) Change of tunneling resistance by constant voltage stress at +0.5 V.

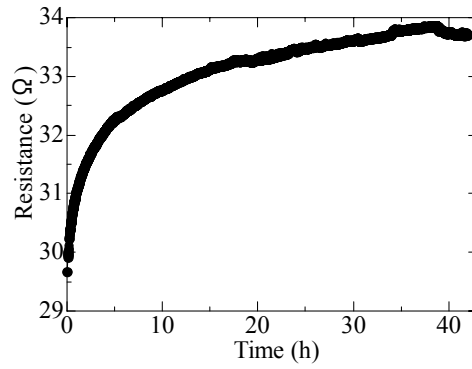


(c) After constant voltage stress at +0.5 V.

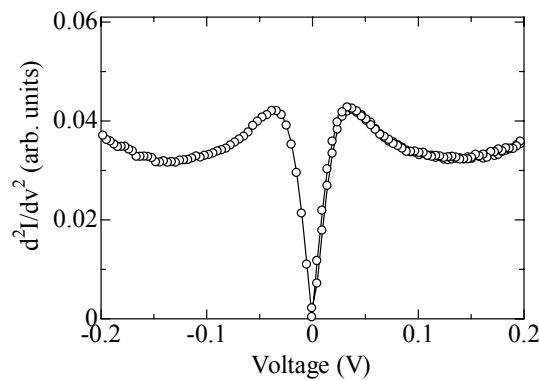
Fig. 4-3 Change in the IET spectrum of the Co/ AlO_x /Co before and after constant voltage stress.



(a) Before constant voltage stress at -0.5 V.



(b) Change of tunneling resistance by constant voltage stress at -0.5 V.



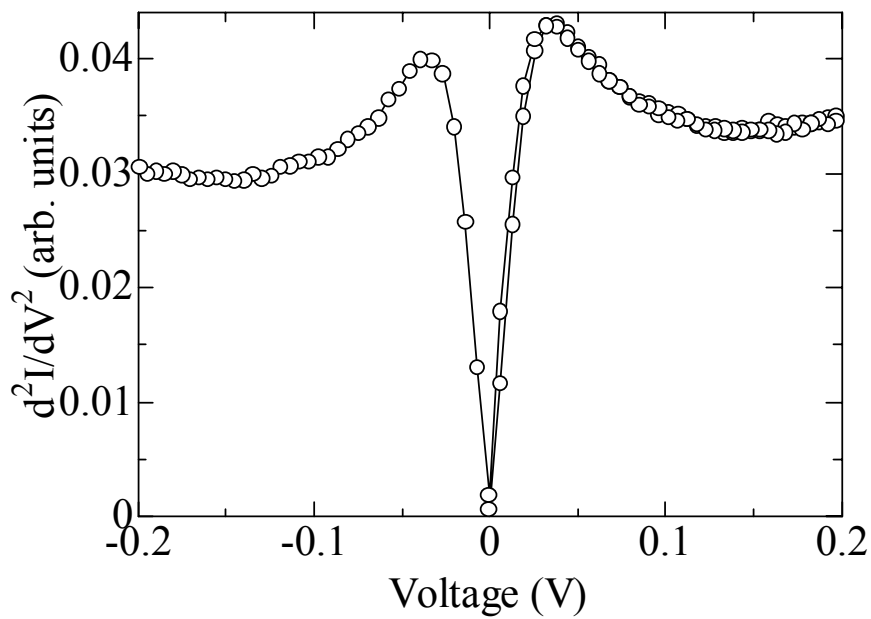
(c) After constant voltage stress at -0.5 V.

Fig. 4-5 Change in the IET spectrum of the $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ before and after constant voltage stress.

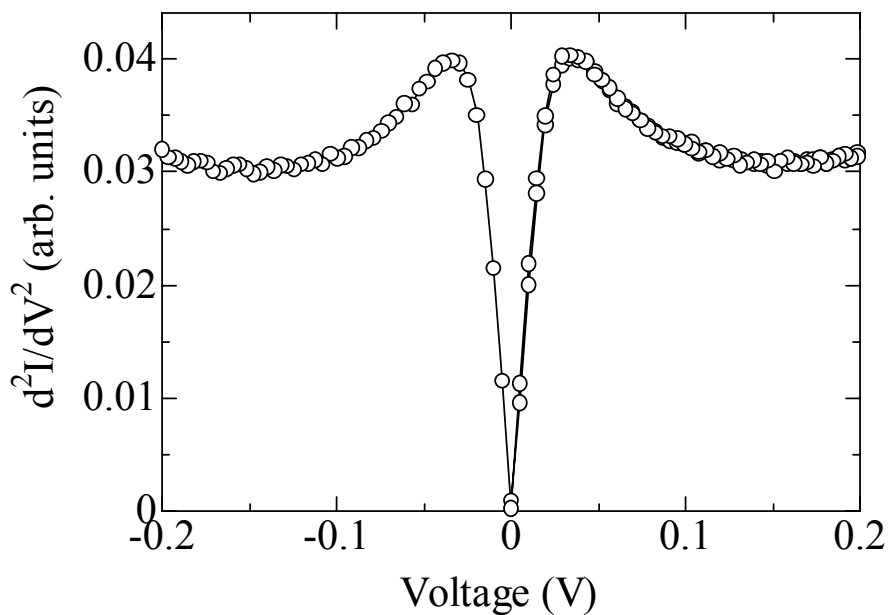
4.1.3 定電圧を印加しない場合の電流分光スペクトルの変化

Fig. 4-6 は Co/AlO_x/Co 接合を作製後、室温で3ヶ月間放置した時の電流分光スペクトルの変化を示している。この接合の作製直後の構造は $\varphi_a = 1.37$ eV、 $\varphi_b = 1.11$ eV、 $d = 1.58$ nm、 $\beta = 0.72$ であり、不均一な絶縁層を有すると評価された。(a)にあるように非対称な電流分光スペクトルをしていた。(b)は3ヶ月経過したこの接合の電流分光スペクトルである。3ヶ月経過したことにより非対称な分光スペクトルが対称な分光スペクトルに変化した。

Fig. 4-7 は Co/AlO_x/Co 接合を 200 °Cで 24 h アニールした時の電流分光スペクトルの変化を示している。熱処理前の接合は $\varphi_a = 1.3$ eV、 $\varphi_b = 0.78$ eV、 $d = 1.66$ nm、 $\beta = 0.71$ であり、不均一な絶縁層を有すると評価された。(a)はアニール前の分光スペクトルを示しており、非対称な電流分光スペクトルをしている。(b)はアニール後の電流分光スペクトルである。アニールしたことにより非対称な分光スペクトルが対称な分光スペクトルに変化した。

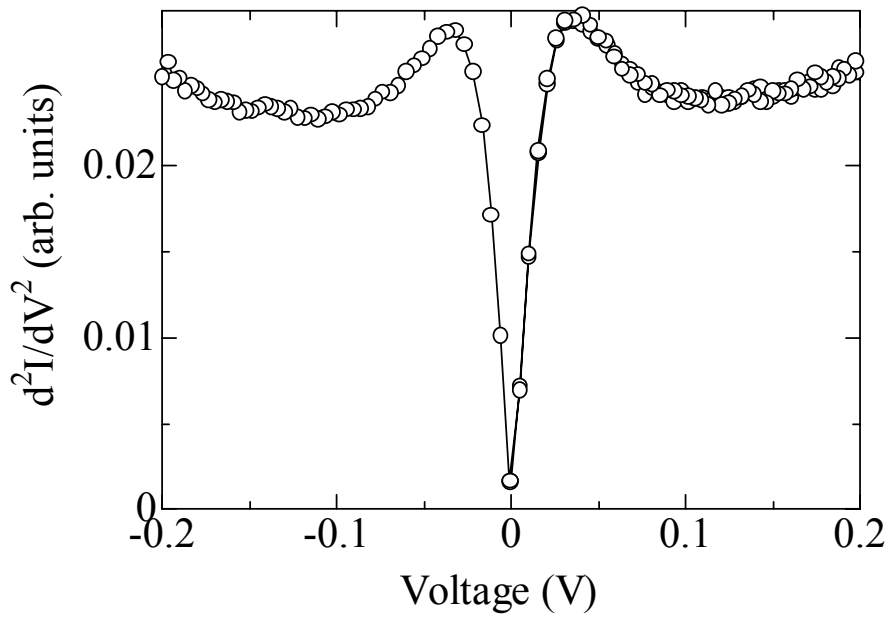


(a) As-made sample.

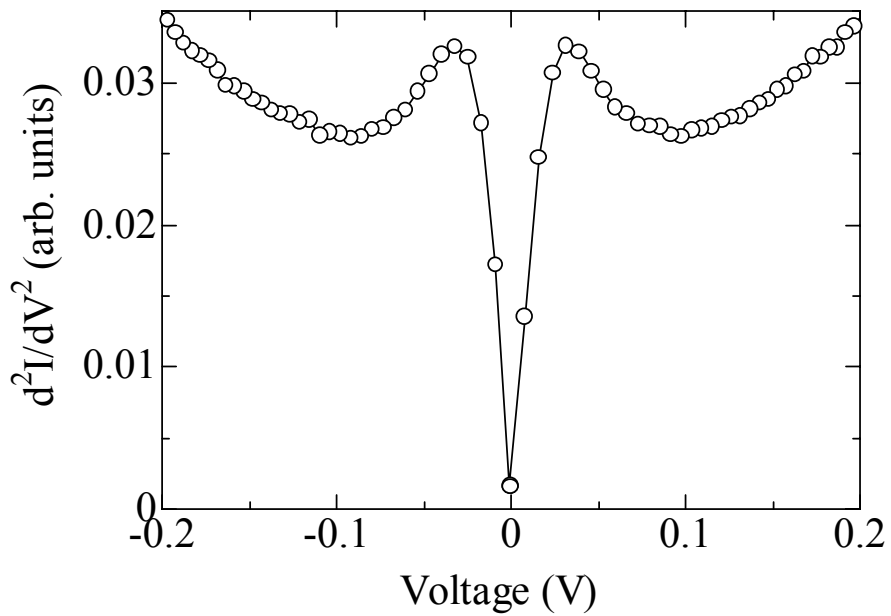


(b) After 3 month.

Fig. 4-6 Change in the IET spectrum of the Co/AlO_x/Co by time.



(a) Before annealing.



(b) After annealing.

Fig. 4-7 Change in the IET spectrum of the Co/ AlO_x /Co by annealing.

4.1.4 電流分光スペクトルによるエージング現象の解析

非対称な電流分光スペクトルは金属 Al が下部に多く存在している不均一な AlO_x を反映している。一方、対称なスペクトルは金属 Al が AlO_x 内に均一に存在していることを反映している。非対称な分光スペクトルが対称な分光スペクトルに変化したことは AlO_x が均一になったことを示している。つまり、下部に多く存在した金属 Al が酸化されて減少したことを示している[53]。

実験に使用した AlO_x は Al 薄膜を酸素に曝すことで酸化している。したがって、Al 薄膜の表面から酸素が Al 内部に拡散して酸化が進行しているため、 AlO_x 上部に酸素が多いと考えられる。非対称な分光スペクトルより AlO_x の下部は金属 Al が存在しており、酸素が欠乏している。このように酸素濃度に勾配があるので、酸素の拡散が起き、下部の金属 Al が酸化されて、非対称な分光スペクトルが対称な分光スペクトルに変化したと考えられる。室温で 3 ヶ月間経過した接合の電流分光スペクトルが均一になったのもそのためと考えられる。200 °C でアニールした接合は熱により、酸素の濃度勾配により起こる拡散が促進され、24 h と短時間の内に対称な分光スペクトルに変化したと考えられる。

マイナスの電圧を印加した場合は、電圧によって拡散が促進された可能性がある。接合にマイナス電圧を印加した場合は下部電極がプラスに帯電する。酸素イオンは負イオンなので正極側に引き寄せられると考えられる。下部電極/ AlO_x 界面側に金属 Al が多く存在するので、酸素の拡散方向と酸素イオンの引き寄せられる方向が同じである。したがって、マイナス方向に電圧を印加されることによって酸素の拡散が促進され、 AlO_x 下部の金属 Al が酸化されて分光スペクトルが対称になったと考えられる。

プラスに電圧を印加した場合は、上部電極側に酸素が動くはずである。これは酸素の拡散の方向と逆である。そのため、酸素の拡散が起こりにくく、 AlO_x 下部の金属 Al が酸化されないでそのまま残存し、分光スペクトルが非対称のままであったと考えられる。トンネル抵抗がマイナスに印加した場合 12 h で 1.1 倍になっているが、プラスに印加した場合は 12 h で 1.005 倍にしかなっていない。プラスに印加した場合は抵抗変化が小さく、マイナスに印加した場合よりも酸化された Al が少ないと考えられる。このことも、プラスに印加した場合、酸素の拡散が少なく分光スペクトルが変化しなかったことを裏付けている。

次に、プラスに電圧を印加した方がマイナスに印加した場合よりも寿命が長い理由を考察する。

金属 Al を多く含んだ AlO_x や酸化の不十分な AlO_x は化学論的組成で均一な AlO_x に比べて破壊されやすいと思われる。プラスに電圧を印加した場合、酸素の拡散は促進されず、 AlO_x 下部に金属 Al や酸化の不十分な AlO_x がそのまま残される。その

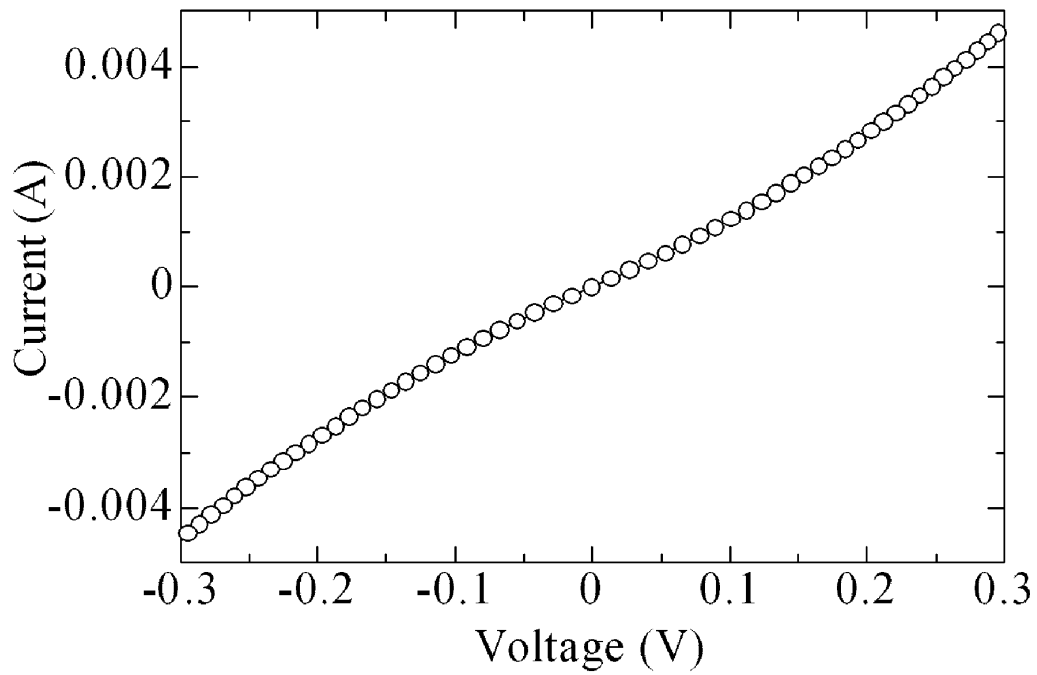
ために、寿命が短いと考えられる。

一方、マイナスに電圧を印加した場合は酸素が下部電極側に移動する。酸素の移動によって酸化が進み均一な AlO_x になったと考え、寿命がプラスに電圧を印加したときよりも長かったことが説明できる。

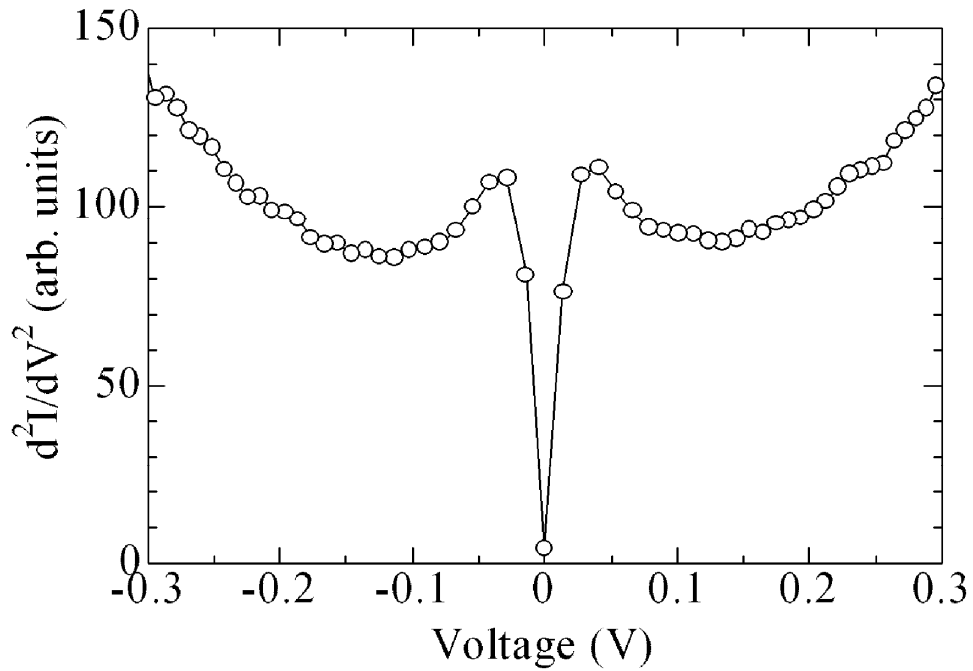
印加電圧が低いと抵抗が増加し、高いと抵抗が減少した理由は次のように考えられる。電圧印加により酸素が移動する。その酸素の供給源は余剰酸素と AlO_x である。そのため、電圧印加により AlO_x が還元されると抵抗が減少すると考えられる。電圧が低い場合、抵抗が上昇した。これは還元される AlO_x よりも酸化される Al が多いために抵抗が増加したと考えられる。電圧が高くなると酸化される Al よりも還元される Al のほうが多くなる。そのために電圧が高くなると抵抗が減少したと考えられる。

4.2 Co/AlO_x/Co 接合の絶縁破壊

Fig. 4-8 は典型的な絶縁破壊前の Co/AlO_x/Co の 77 K での トンネル特性を示している。(a)は $I-V$ 特性である。電圧の増加に対して、電流が非線形に増加しており、トンネル電流が流れていることがわかる。(b)は電流分光スペクトルである。 ± 0.03 V にピークが観察され、対称なスペクトルをしていた。 ± 0.3 V の範囲内では、 ± 0.03 V のピークのみ観察された。



(a) $I-V$ characteristics.



(b) IET spectrum.

Fig. 4-8 The typical tunneling characteristics of as-made a Co/AlO_x/Co junction at 77 K.

Fig. 4-9 は典型的な $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ の絶縁破壊を示している。トンネル接合に印加する電圧を徐々に増加させていくと、ある電圧で抵抗が急激に減少した。抵抗が減少した後は、抵抗の減少前と同じ $I-V$ 特性に戻ることはなかった。このような抵抗の不可逆な現象が起こった時、トンネル接合が絶縁破壊されたとした。以下に示す絶縁破壊後の電流分光の測定結果は、このように破壊したトンネル接合の測定結果である。

Fig. 4-10 は破壊後の $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の電気特性を示している。77 K における結果である。(a)は $I-V$ 特性である。 $I-V$ 曲線が線形的であり、金属的な電流が流れているように見える。(b)は接合の電流分光スペクトルである。破壊前には観察されなかった鋭いピークが ± 0.09 V に観察された。 ± 0.03 V のピークは破壊後も観察され、対称なスペクトルのまま変化はなかった[19]。

Fig. 4-11 は破壊後の $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ の電流分光スペクトルを室温で測定した結果である。 ± 0.03 V、 ± 0.09 V のピークはともに室温では観察されなかった。

Fig. 4-12 は $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ 接合の破壊前後の電流分光スペクトルの変化を示している。(a)は破壊前の、(b)は破壊後の分光スペクトルを示している。破壊前は 0.03 V 付近のピークのみ観察されたが、破壊後には $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合と同様に 0.09 V 付近にピークが観察された[19]。

Fig. 4-13 は絶縁層を AlO_x から MgO_x に変えた $\text{Co}/\text{MgO}_x/\text{Co}$ 接合の絶縁破壊後の電流分光スペクトルを示している。0.09 V 付近のピークは観察されなかった。破壊後に現れた 0.09 V のピークは、電極の材料には関係なく、絶縁層が AlO_x の場合に観察された。このように、このピークは AlO_x と関係していると考えられる。

Fig. 4-14 は 0.6 V の定電圧を印加し破壊に至った $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 接合の電流分光スペクトルを示している。この試料についても 0.09 V にピークが観察された。このように、このピークはトンネル接合の破壊の仕方によらず破壊後に出現する[19]。

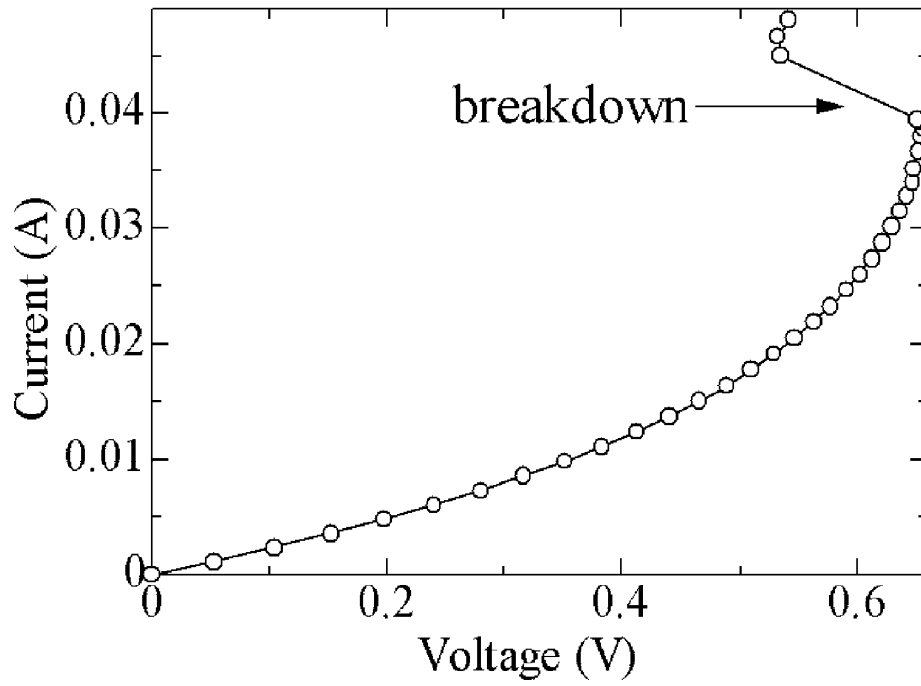
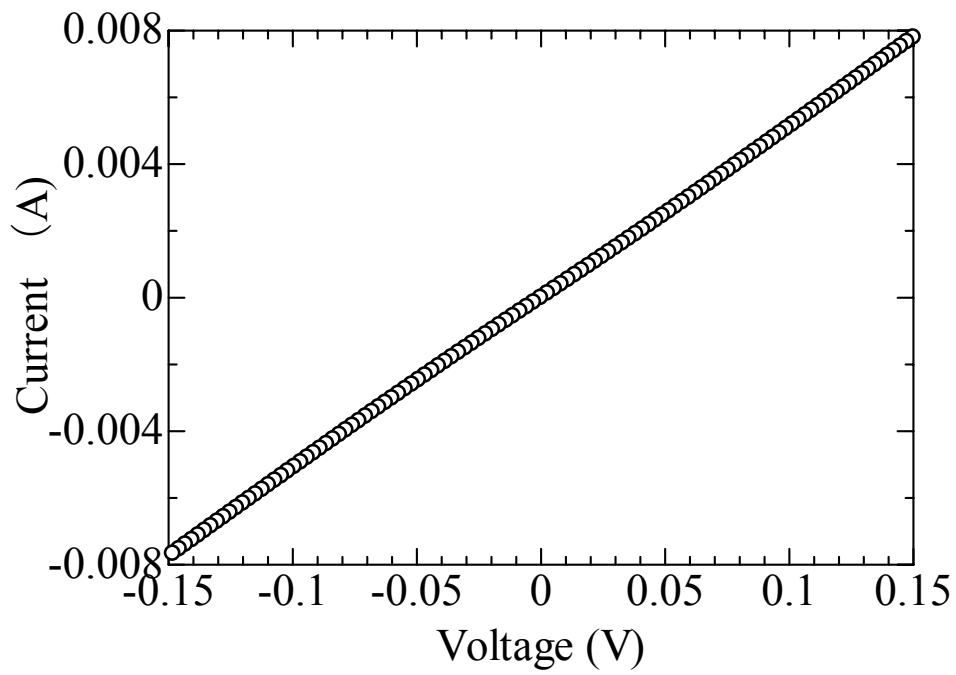
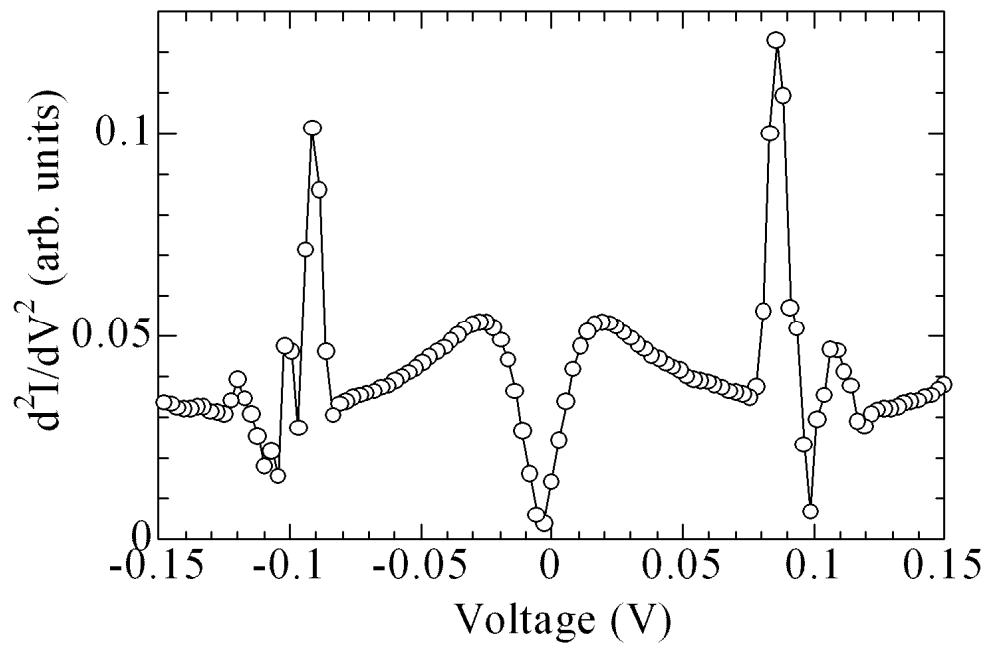


Fig. 4-9 A typical breakdown of a Co/AlO_x/Co tunneling junction.



(a) $I-V$ characteristics.



(b) IET spectrum.

Fig. 4-10 Tunneling characteristics of Co/ AlO_x /Co junction at 77 K after breakdown.

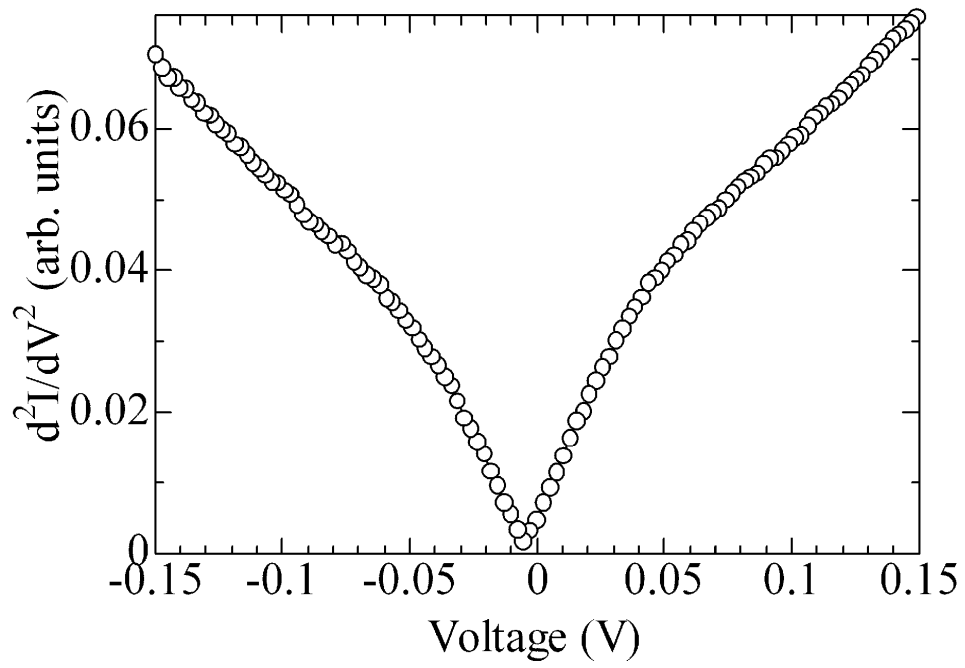
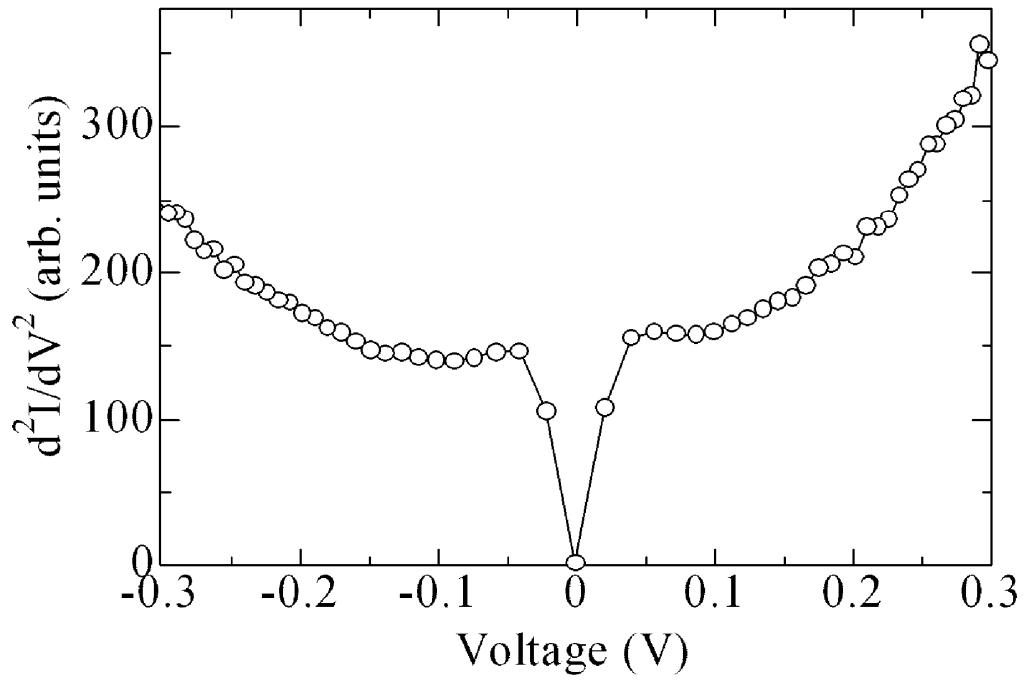
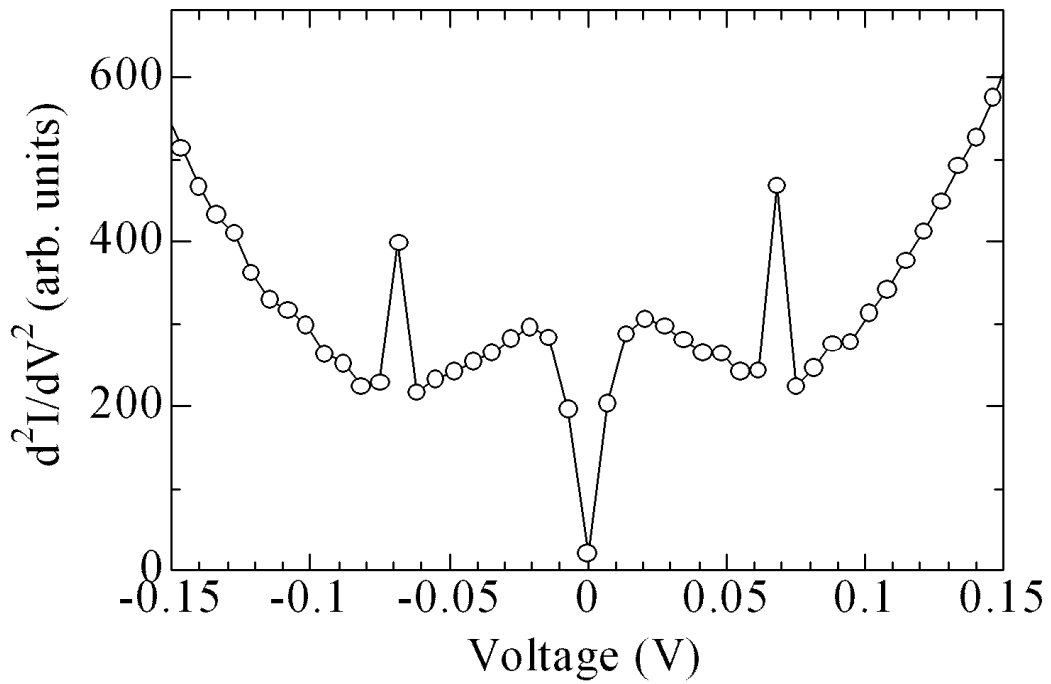


Fig. 4-11 IET spectrum of Co/AlO_x/Co junction at room temperature after breakdown.



(a) Before breakdown.



(b) After breakdown.

Fig. 4-12 IET spectrum of Al/AlO_x/Al junction at 77 K.

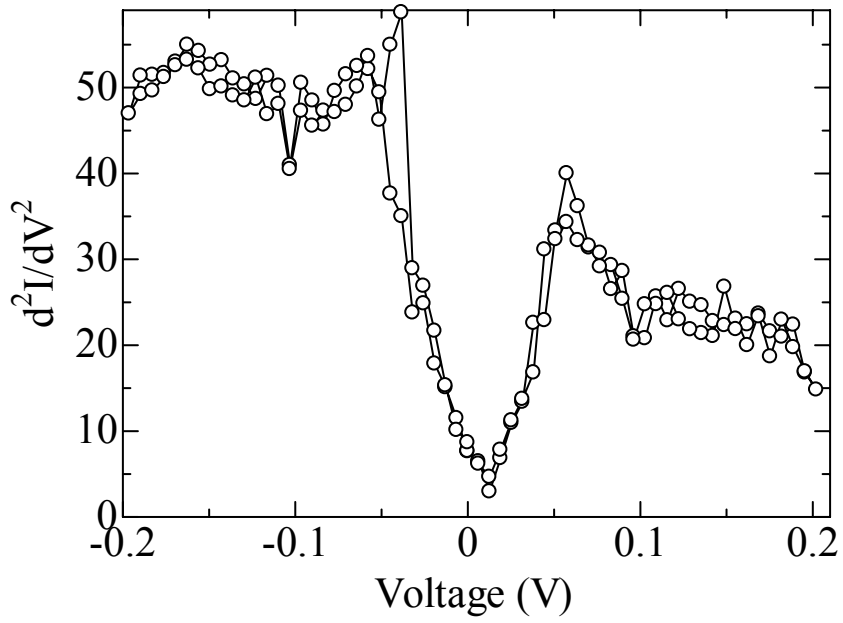


Fig. 4-13 IET spectrum of Co/MgO_x/Co junction at 77 K after breakdown.

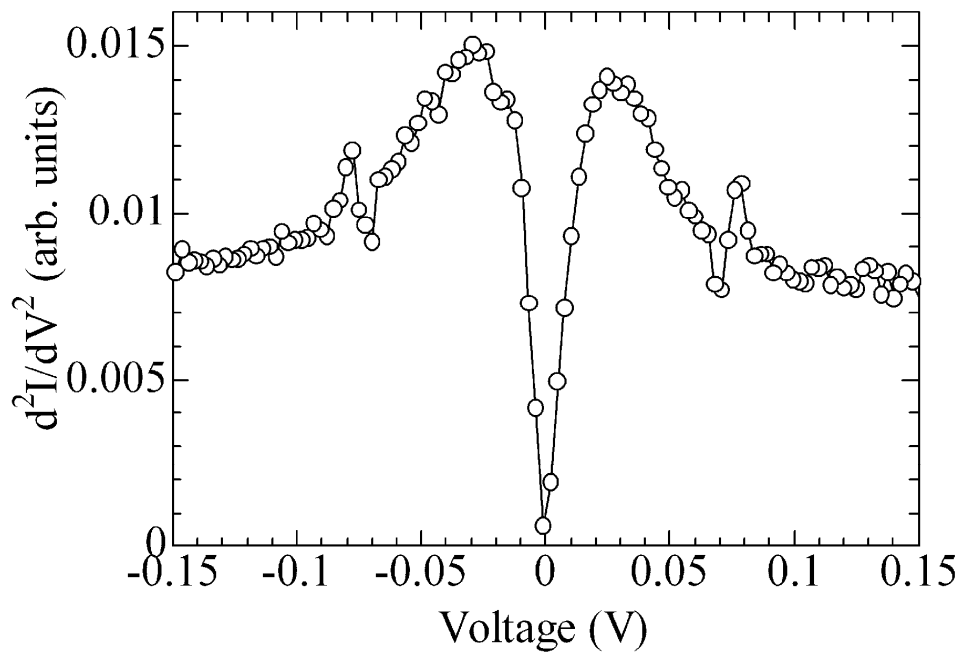


Fig. 4-14 IET spectrum of Co/AlO_x/Co junction at 77 K, in which break down was produced by a constant voltage stress.

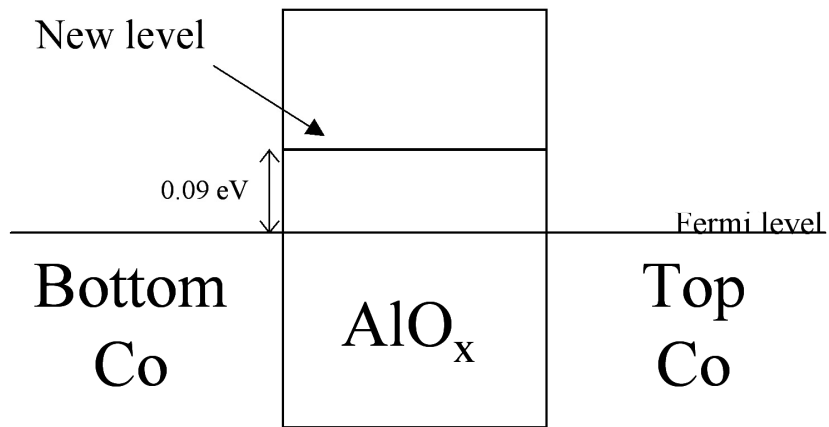
絶縁破壊によってオーミックな伝導特性に変化したら、電圧は電流に比例するので $I-V$ 特性の1階微分は一定で、2階微分は0になり、ピークは出現しないはずである。しかし、絶縁破壊によって2階微分特性にピークが出現している。このことから、破壊によりピンホールのようなものができてオーミックな伝導特性になったという簡単なモデルでは、破壊後の AlO_x の状態を説明できない。ピークが出現したということは、その電圧で電流の変化があり、新たな伝導チャンネルを電流が流れ出したことを意味している。

たとえば、 AlO_x 内に不純物が生成し、それによる新しいエネルギー準位が Fig.4-15 (a)のようにフェルミ準位より0.09 eV 高い位置にできたとする。印加電圧が0の時は両 Co 電極のフェルミ準位がおなじエネルギーであり、フェルミ準位近傍の電子のトンネル先に電子が存在するので電子がトンネルできず、トンネル電流は流れない。

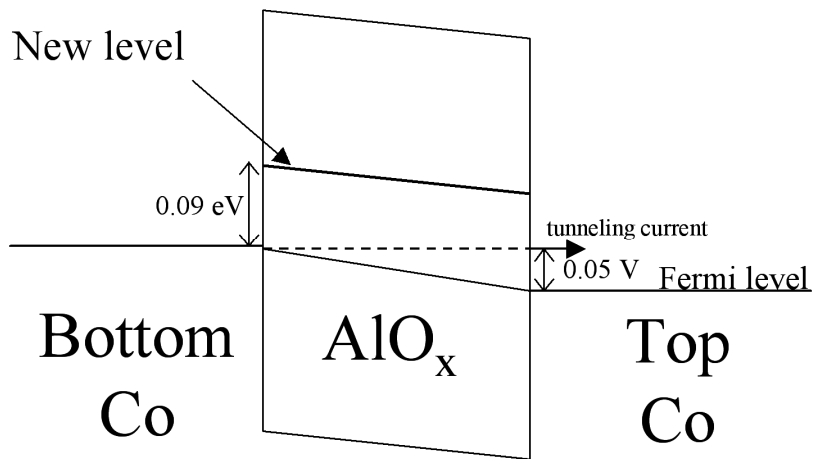
電圧を印加すると下部 Co 電極側のフェルミ準位が持ち上がり、トンネル電流が流れ始める。Fig.4-15 (b)は0.05 Vの電圧を印加した時のトンネル接合の模式図である。下部 Co 電極のフェルミ準位が上部 Co 電極より0.05 V高い。そのため、下部 Co 電極の電子のトンネル先が電子の存在しない伝導帯になり、電子がトンネルでき、トンネル電流が流れる。

印加電圧が0.09 Vになったとき、その新しい準位にトンネルする電子が現れ、その準位を通る電流が流れ始める。Fig.4-15 (c)は0.1 Vの電圧を印加した時のトンネル接合の模式図である。トンネル電流に加えて、新しい準位を通して流れる電流が流れている。印加電圧を増加させて0.09 Vになったとき、トンネル電流に加えて、新しい準位を通して流れる新しい伝導チャンネルができる。そのために、2階微分特性の0.09 Vにピークが出現したと考えられる。絶縁破壊後の電流分光スペクトルにピークが出現したのは何らかの不純物が生成したためではないかと考えられる[19]。

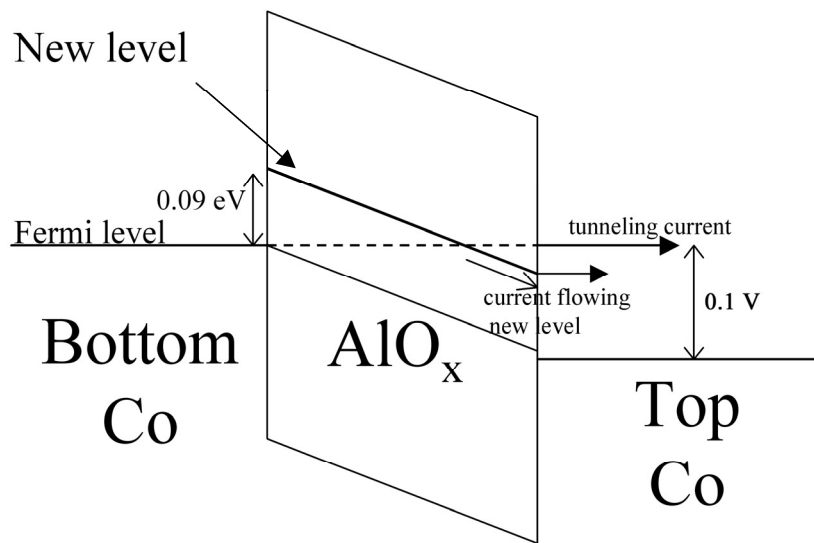
電極の金属によらず $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ 接合ではピークが出現したが、絶縁体が MgO_x である $\text{Co}/\text{MgO}_x/\text{Co}$ 接合では破壊後にピークは観察されなかった。したがって、このピークの原因の可能性のある不純物は、 AlO のような Al 酸化物であると考えられる。4.1.3 より、電圧を印加すると AlO_x 内の酸素が動くので AlO_x から酸素の数が減少する。このことから、生成された不純物は AlO のような酸素の少ない Al 酸化物であると推定される。



(a) At 0 V.



(b) At 0.05V.



(c) At 0.1 V.

Fig.4-15 Schematic illustration of after breakdown junction.

第5章 結論

Al 薄膜の酸化過程を酸化時間の異なる酸化 Al 薄膜を作製しそれを XPS 等で解析することで調べた。同時に作製した酸化時間の異なる接合の電流分光スペクトルを測定し、電流分光スペクトルと Al 薄膜の酸化状態を対応付けることで酸化過程を明らかにした。そして、電流分光法によって AlO_x の酸化状態を評価可能にした。その結果、以下のことが明らかになった。

- XPS による評価から薄膜中に金属 Al を含むと判断されたトンネル接合試料の分光スペクトルはすべて ± 0.03 V にピークを持つが、薄膜内に金属 Al を含まないと評価されたトンネル接合は電流分光スペクトルの ± 0.03 V にピークが観察されないことがわかった。したがって、この ± 0.03 V のピークは金属 Al に由来する。
- 金属 Al を不均一に有する AlO_x のトンネル接合の電流分光スペクトルは非対称なスペクトルである。金属 Al を均一に有する AlO_x のトンネル接合の電流分光スペクトルは対称なスペクトルを持つことがわかった。
このことから、電流分光スペクトルからトンネル接合の酸化状態が評価できるようになった。
- Al 薄膜は以下の三段階を経て酸化される。第一段階には、酸素が Al 薄膜の表面から酸化され、 AlO_2 が形成される。第二段階にはアモルファスの Al_2O_3 が均一に形成される。ただし、金属 Al も AlO_x 中に存在している。第三段階では Al_2O_3 が金属 Al は含まれていない均一な絶縁層になり、アモルファスから結晶に変わる。

電流分光法をトンネル接合の絶縁破壊現象の解析に適用した。

トンネル接合に一定の電圧を印加し続けることで、定電圧印加によるエージング現象を調べた。また、電圧印加前後のトンネル接合の状態を電流分光法を用いて解析し、エージング現象を明らかにした。

- 定電圧の印加による抵抗の変化を観察することで、電圧の印加方向に関係なく、トンネル接合に印加する電圧が低い場合は、定電圧印加により抵抗が増加し、電圧が高いとトンネル抵抗が減少する、電圧が高いほうが絶縁破壊までにかかる時間が短いことがわかった。
- 均一な接合のほうが寿命が長く、金属の Al が絶縁層中に存在すると破壊しやすい。
- 非対称な電流分光スペクトルがマイナスの電圧の印加により対称なスペクトルになったことから、電圧の印加により酸素が動き AlO_x 内の金属 Al が酸化された。

マイナスに電圧を印加したほうが寿命が長いのは、マイナスに電圧を印加すると金属 Al が酸化するからである。

絶縁破壊したトンネル接合の電流分光スペクトルを測定し、絶縁破壊後の AlO_x の解析を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 絶縁破壊後の電流分光スペクトルを測定した結果、破壊前の接合の分光スペクトルには見られなかった鋭いピークが $\pm 0.09\text{V}$ に出現した。このピークは Al に関係している。
- 絶縁破壊によってオーミックショートしたのならば、電流分光スペクトルは 0 になり、ピークは出現しないはずである。したがって、電流分光スペクトルにピークが出現したことから、絶縁破壊によりピンホールのようなものが出来てオーミックショートしたという簡単なモデルでは破壊後の AlO_x の状態を説明できない。

参考文献

- [1] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793, (1963).
- [2] B. Oliver, G. Tuttle, Q. He, X. Tang and J. Nowak, *J. Appl. Phys.* **94**, 1783, (2003).
- [3] R. C. Jacklevic and J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139, (1966).
- [4] J. Lambe and R. C. Jaklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821, (1968).
- [5] W. M. Bowser and W. H. Weinberg, *Surface Sci.* **64**, 377, (1977).
- [6] M. K. Konkln and J. G. Adler, *J. Phys. Chem.* **87**, 2477, (1983).
- [7] M. Higo and S. Kamata, *J. Phys. Chem.* **94**, 8709, (1990).
- [8] M. Bowen, A. Barthél y, M. Bibes, E. Jacquet, J. -P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Du  and R. Bertacco, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137203, (2005).
- [9] C Tiusan, F Greullet, M Hehn, F Montaigne, S Andrieu and A Schuhl, *J. Phys.: Condens Matter* **19**, 165201, (2007).
- [10] J. Murai, Y. Ando, M. Kamijo, H. Kubota and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1106, (1999).
- [11] T. Nagahama, S. Yuasa, Y. Suzuki and E. Tamura, *J. Appl. Phys.* **91**, 7035, (2002).
- [12] J. S. Moodera, J. Nowak and R. J. M. van de Veerdonk, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2941, (1998).
- [13] M. Hayashi, Y. Ando, M. Oogane, H. Kubota and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7472, (2004).
- [14] Y. Ando, T. Miyakoshi, M. Oogane, T. Miyazaki, H. Kubota, K. Ando and S. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 142502-1, (2005).
- [15] A. B. Dargis, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 46, (1981).
- [16] C. Petit and G. Salace, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4462, (2003).
- [17] M. Higo, *BUNSEKI KAGAKU*, **50**, 637, (2001) [in Japanese].
- [18] J. Klein and A. Leger, *Phys. Letters* **28A**, 134, (1968).
- [19] J. Murai, Y. Ando, N. Tezuka and T. Miyazaki, *J. Mag. Soc. Jpn.* **22**, 573, (1998) [in Japanese].
- [20] K. Horikiri and K. Shiiki, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 2589 (2008).
- [21] N. Birks, G. H. Meier 著, 西田恵三, 成田敏夫 訳, 「金属の高温酸化入門」丸善, 33 (1988).
- [22] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- [23] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Matter.* **139**, L231 (1995).
- [24] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273, (1995).
- [25] J. S. Bae, K. H. Shin, T. D. Lee and H. M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1168, (2002).

- [26] A. C. C. Yu, R. Doole, A. Petford-Long and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5058, (2001).
- [27] H. Kaiju, Y. Otaka and K. Shiiki, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 256, (2006).
- [28] P. C. Snijders, L. P. H. Jeurgens and W. G. Sloof, *Surface Sci.* **496**, 97, (2002).
- [29] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* **92**, 1649, (2002).
- [30] R. S. Scott, N. A. Dumin, T. W. Hughes, D. J. Dumin and B. T. Moore, *IEEE Trans. Electron Devices* **43**, 1133, (1996).
- [31] K. Sakakibara, N. Ajika, M. Hatanaka, H. Miyoshi and A. Yasuoka, *IEEE Trans. Electron Devices* **44**, 986, (1997).
- [32] R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellens, J. L. Ogier, M. Depas, P. J. Roussel, and H. E. Maes, *IEEE Trans. Electron Devices* **45**, 904, (1998).
- [33] K. S. Kim and B. K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 142106-1 (2005).
- [34] Y. L. Wu and S. T. Lin, *IEEE Trans. Device and Materials Reliability* **6**, 75, (2006).
- [35] B. Oliver, Q. He, X. Tang and J. Nowak, *J. Appl. Phys.* **91**, 4348, (1999).
- [36] C. Shang, Y. Chen, and K. Moon, *J. Appl. Phys.* **93**, 7017, (2003).
- [37] T. Morozumi, H. Kaiju, Y. Ohtaka, and K. Shiiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 197, (2004).
- [38] J. Ventura, R. Ferreira, J. B. Sousa and P. P. Freitas, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2658, (2006).
- [39] 堀切康平, 森住昌弘, 高橋肇, 椎木一夫, 日本物理学会講演概要集 **61**, 315 (2006).
- [40] R. Schad, D. Allen, G. Zangari, I. Zana, D. Yang, M. tundra and D. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 607, (2000).
- [41] B. Oliver, G. Tuttle, Q. He, X. Tang and J. Nowak, *J. Appl. Phys.* **95**, 1315, (2004).
- [42] K. S. Kim, B. K. Cho, T. W. Kim and W. J. Park, *J. Appl. Phys.* **93**, 8364, (2003).
- [43] W. Oepts, H. J. Verhagen, R. Coehoorn and W. J. M. de Jonge, *J. Appl. Phys.* **86**, 3863 (1999).
- [44] D. Kim, T. Kim, S. Kim, J. H. Kong, Y. Yu and K. Char, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1242, (2003).
- [45] E. Girgis, H. Boeve, J. De Boeck, J. Schelten, P. Rottländer, H. Kohlstedt and P. Grünberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 133, (2000).
- [46] J. Das, R. Degraeve, H. Boeve, P. Duchamps, L. Lagae, G. Groeseneken, G. Borghs and J. De Boeck, *J. Appl. Phys.* **89**, 7350, (2001).
- [47] D. Rao, K. Sin, M. Gibbons, S. Funada, M. Mao, C. Chien, and H. -C. Tong, *J. Appl. Phys.* **89**, 7362, (2001).

- [48] P. K. Wong, K. Inage, A.W. y. Lai, E.C. W. Leung and T. Shimizu, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 232 (2006).
- [49] N. Arakawa, Y. Otaka and K. Shiiki, *Thin Solid Films* **505**, 67, (2006).
- [50] 日本表面科学会, 「X線光電子分光法」丸善, 222, (1998).
- [51] K. Horikiri, M. Morizumi and K. Shiiki, *Thin Solid Films* (submitted).
- [52] K. Horikiri and K. Shiiki, *physica status solidi (c)* **4**, 4532, (2007).
- [53] K. Horikiri and K. Shiiki, *Material Research Society Symposium Proceedings* (accepted).

謝辞

本研究は慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻椎木研究室にて行われたものです。

研究を進めるにあたって多大な御指導、御助言いただきました椎木一夫教授に深く感謝致します。研究者としての心構えだけでなく、多くのことを学ばせていただきました。また、研究以外にも将来の進路に関する事などいろいろと相談にのっていただきました。本論文をまとめることができたのも先生が粘り強く私を指導してくれたからであります。本当にありがとうございました。

また、物理情報工学科の太田英二教授、的場正憲教授、電子工学科の松本智教授には、本論文をまとめるに当たり、非常に有益な議論をしていただきました。太田先生には実験方法から破壊後の絶縁層状態の仮説まで幅広くディスカッションしていただきました。的場先生には XPS の実験結果に関して貴重な助言をいただきました。松本先生には Al の酸化に関して Si の酸化と対比しながら議論していただきました。本当にありがとうございました。

研究室の後輩の森住昌弘氏には Al 薄膜の酸化状態、熱酸化過程等についていろいろと議論をしていただきました。また、LabVIEW の使い方を教えてもらいました。ありがとうございました。

同期の荒川信行氏、旭慎太郎氏、五十嵐一也氏、河野剛氏、税所和也氏には 2 年間大変お世話になりました。実験装置の使い方を教えていただき、いろいろとディスカッションしていただきました。ありがとうございました。

椎木研で一緒に研究をしてきた先輩や後輩の皆様にも感謝いたします。輪講や普段の研空室生活等を通していろいろとお世話になりました。楽しく研究することができたのも皆様のおかげです。ありがとうございました。

中央試験所の皆様にはいつも実験装置をよい状態で使わせていただきました。また、実験装置の使い方がわからなくなったときは教えていただき、いろいろと実験装置の調整もしていただきました。特に三谷氏には学部時代から長きに渡り大変お世話になりました。ありがとうございました。

付録

付録として測定に使用した以下のプログラムを添付する。測定プログラムはナショナルインスツルメンツ社の LabVIEW にて作製した。

1. $I-V$ 測定プログラム
2. 定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラム
3. 電流分光スペクトル測定プログラム

1. $I-V$ 測定プログラム

Fig.1 は $I-V$ 測定プログラムのフローチャートである。0 V \sim 0.3 V $I-V$ 測定部では、回路に電圧を印加し、接合部の電圧と電流を測定する。接合部の電圧と0.3 Vを比較して、接合部の電圧が 0.3 V 未満であれば、電圧差分を印加電圧に足しこんで再び接合部の電圧と電流を測定し、0.3 V と接合部の電圧の値を比較する。電圧差分は電圧の増加速度を決めるパラメータである。これを接合部の電圧が 0.3 V 以上になるまで繰り返し、0.3 V 以上になったら 0.3 V \sim -0.3 V $I-V$ 測定部に移行する。回路に電圧を印加し、接合部の電圧、電流を測定し、-0.3 V と接合部の電圧を比較し-0.3 V 以上であったら、印加電圧から電圧差分を引く。再び、電圧を印加し、接合部の電圧、電流を測定し-0.3 V と接合部の電圧を比較する。この過程を接合部の電圧が-0.3 V 以下になるまで繰り返し、-0.3 V 未満になったら、-0.3 V \sim 0 V $I-V$ 測定部に移行する。回路に電圧を印加し、接合部の電圧と電流を印加する。0 V と接合部の電圧を比較して、接合部の電圧が 0 V 以下であれば、印加電圧に電圧差分を足しこむ。再び回路に電圧を印加し、接合部の電圧、電流を測定し、0 V と接合部の電圧を比較する。この過程を接合部の電圧が 0 V 以上になるまで繰り返し、0 V 以上になったら測定終了である。

Fig.2 は $I-V$ 測定プログラムのフロントパネルである。フロントパネルは測定プログラムを制御する部分である。この画面上で、初期電圧、電圧差分、測定電圧の最大値(通常は 0.3 V に設定)の 3 つのパラメータを設定できる。そして、 $I-V$ の測定結果がグラフ上に表示される。

Fig.3 は $I-V$ 測定プログラムの全体図である。3 つのループが並んでおり、①のループが 0 V \sim 0.3 V $I-V$ 測定部、②のループが 0.3 V \sim -0.3 V $I-V$ 測定部、③のループが -0.3 V \sim 0 V $I-V$ 測定部である。①、②、③と順々にループが実行されていくように並んでいる。Fig.4-5 は $I-V$ 測定ループの中身の主要部分でそれぞれ、電圧印加部、接合部の電圧測定部、電流測定部である。この 3 つが順々に行われるのが 1 つのループで、それが目的の条件まで繰り返される。

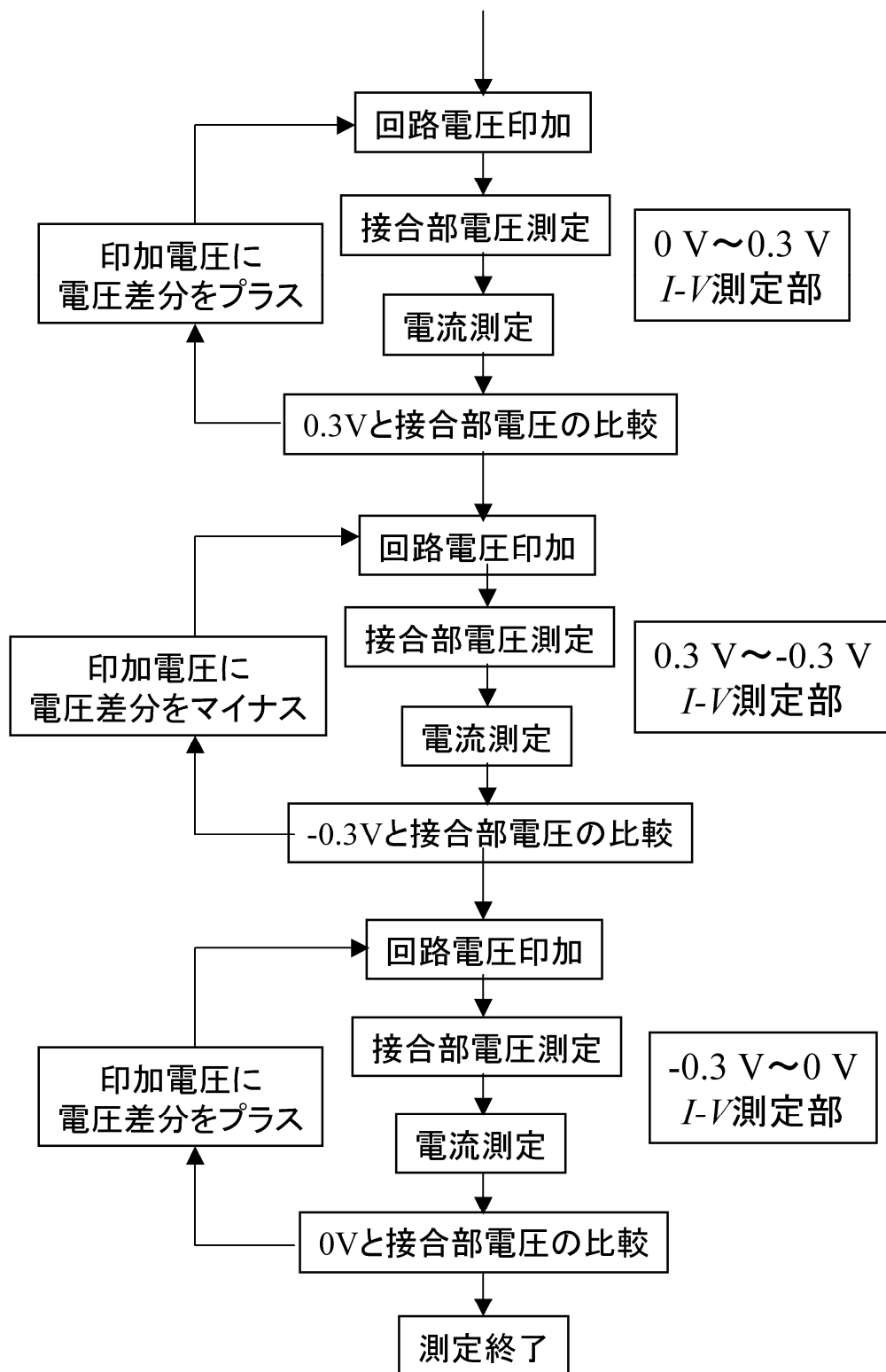


Fig.1 I-V 測定プログラムのフローチャート

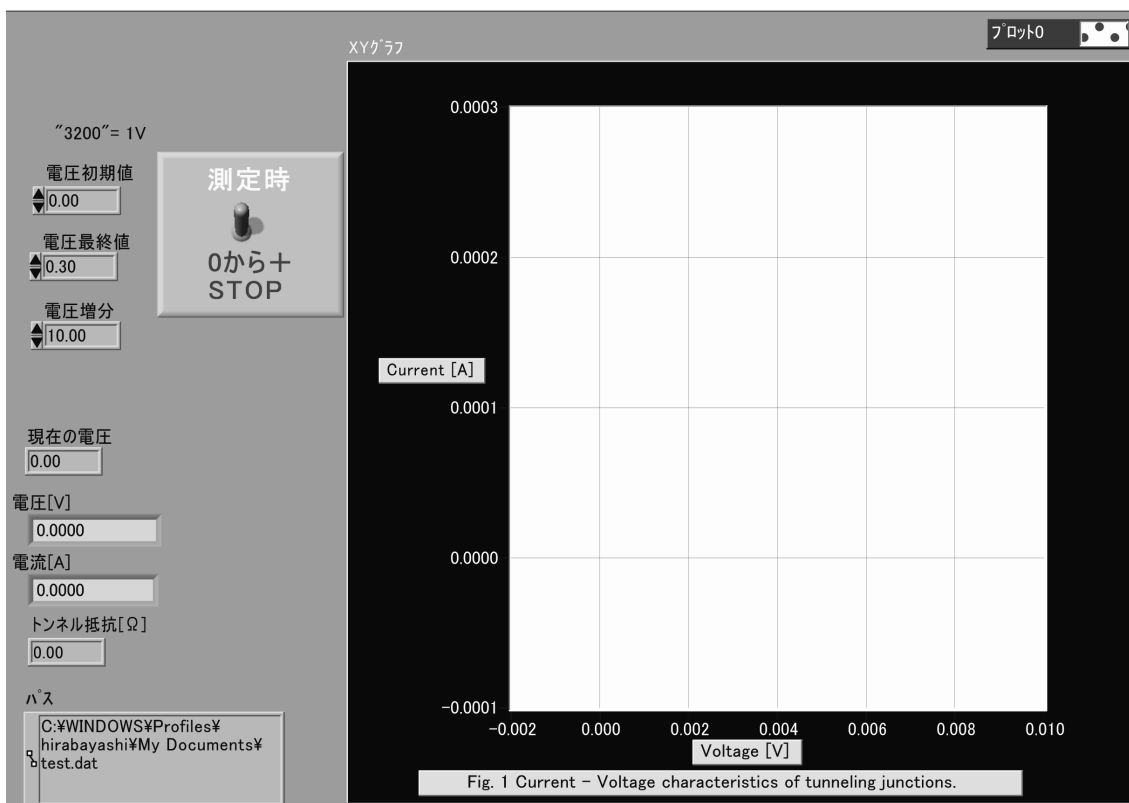


Fig.2 I-V 測定プログラムのフロントパネル

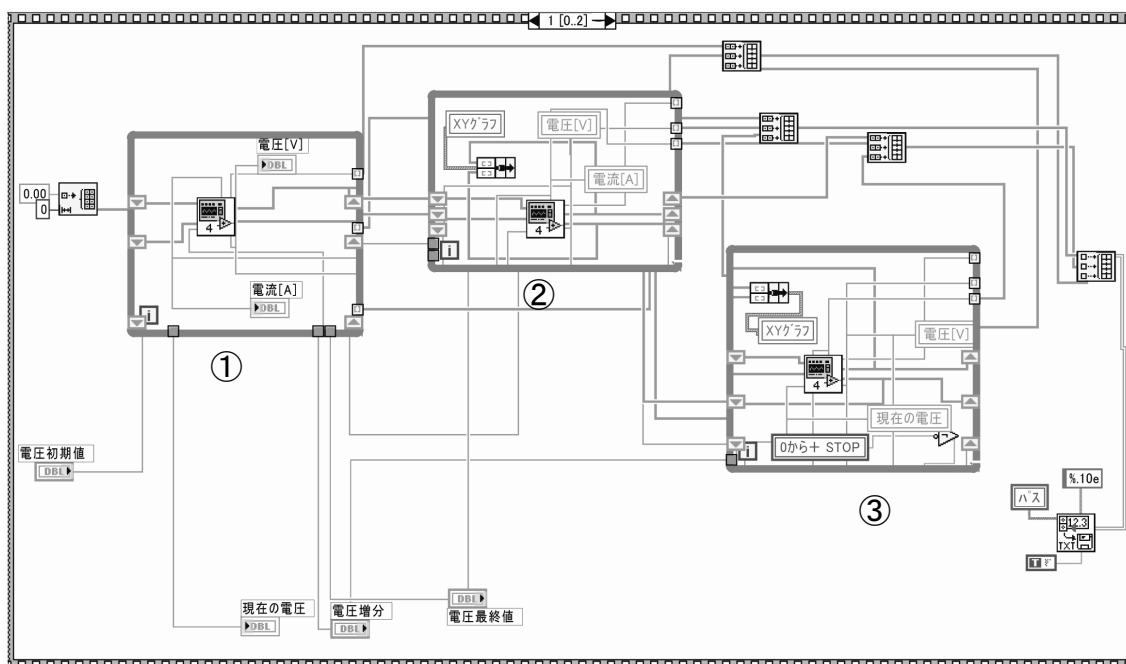


Fig.3 I-V 測定プログラムの全体図

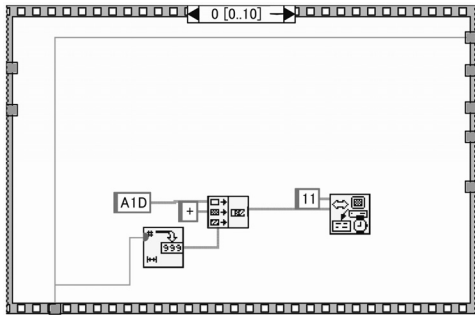


Fig.4 電圧印加部

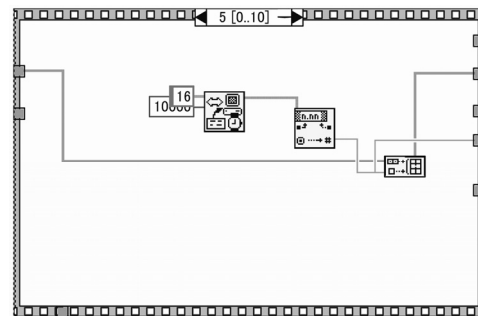


Fig.5 電圧測定部

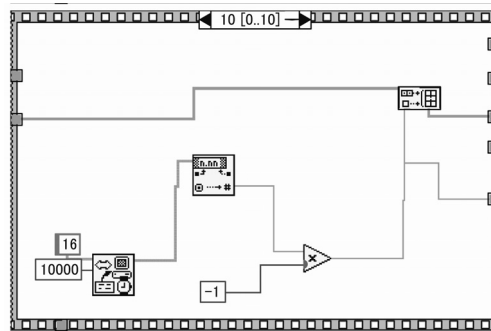


Fig.6 電流測定部

2. 定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラム

Fig.7 は定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラムのフローチャートである。このプログラムは $I-V$ 測定部と定電圧印加部からなっており、この2つが繰り返される。プログラムがスタートすると $I-V$ 測定部がスタートする。回路に電圧を印加し、接合部の電圧と電流を測定する。その後、0.3 V と接合部の電圧を比較して、印加電圧を増加させるか決定される。このように、 $I-V$ 測定部は $I-V$ 測定プログラムと中の構成は同じである。0.3 V から -0.3 V までの間の $I-V$ 特性が測定できたら、 $I-V$ 測定部は終了し、定電圧印加部に移行する。

定電圧印加部では、まず、初期電圧を回路に印加する。初期電圧は接合部の設定電圧になったときの回路に印加されていた電圧の値である。その後、15 s 間待ち、接合部の電圧と電流を測定する。設定電圧と接合部の電圧差分を印加電圧に足しこむ。このことで、接合部の電圧が一定になるように制御している。その後、設定した測定回数と実際の測定回数を比較してループを継続するか決めている。このことで、 $I-V$ 測定をする間隔を制御している。待ち時間が 15 s で測定回数が 240 回ならば、測定

時間は $15 \times 240 = 3600$ s で 1 時間に 1 回 $I-V$ 測定をすることになる。

定電圧の印加が所定回数終わったら、回路にかかる電圧を 0 にして、再び $I-V$ 測定部に移行し、この過程が繰り返される。

Fig.8 は定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラムのフロントパネルである。ここでは、印加電圧、測定待ち時間、測定回数、初期電圧、 $I-V$ 測定の最大電圧、 $I-V$ 測定の電圧の増加速度を設定することが出来る。トンネル抵抗および接合部の電圧の時間依存がグラフに表示される。

Fig.9-11 は接合部の電圧を 0 にする部分、 $I-V$ 測定部、定電圧印加部のプログラムである。この 3 つのプログラムが順々に繰り返される。 $I-V$ 測定部の中の構成は $I-V$ 測定プログラムと同じなので省略する。Fig.12-14 は定電圧印加部の中のプログラムであり、それぞれ一定時間待つ部分、接合部の電圧を測定する部分、電流を測定する部分である。これらのプログラムが所定回数繰り返される。

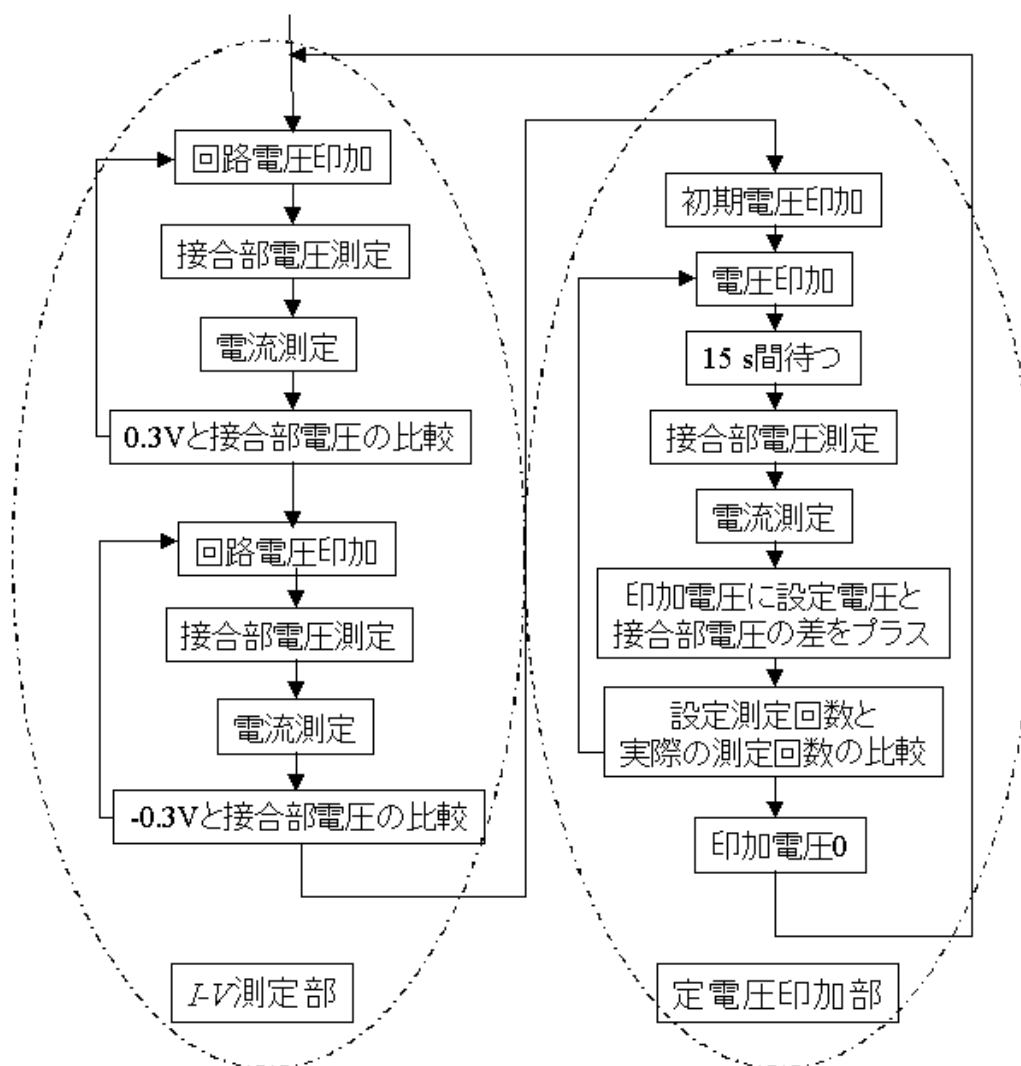


Fig.7 定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラムのフローチャート

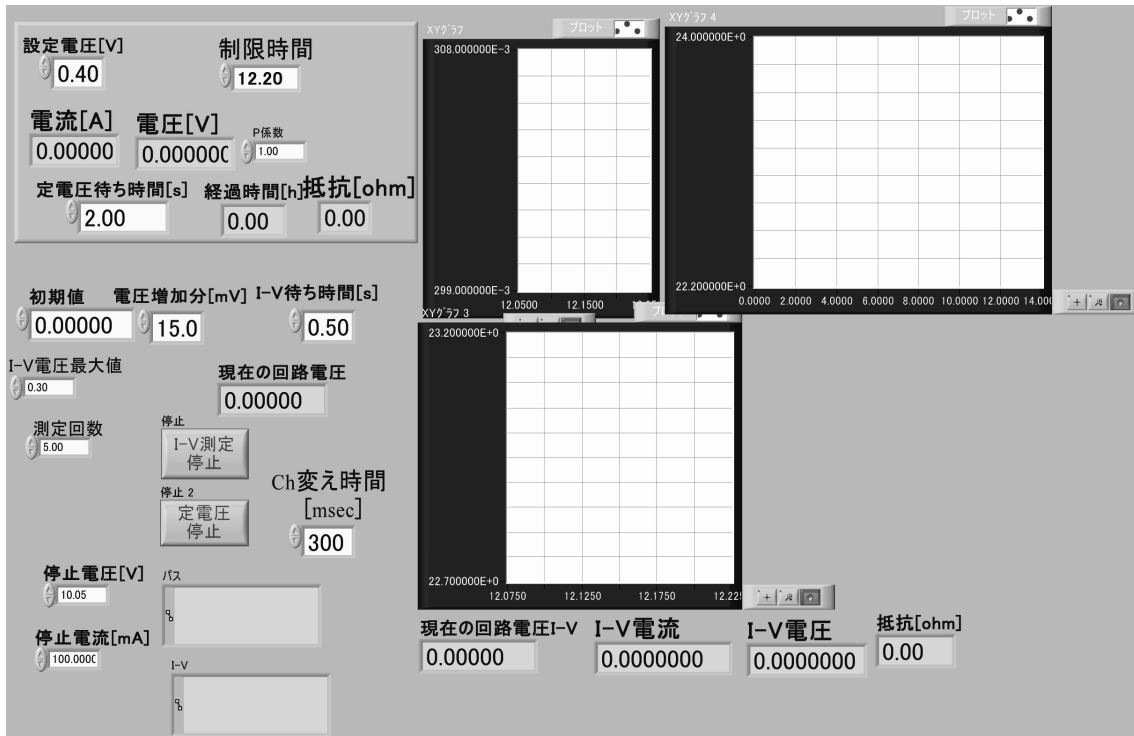


Fig.8 定電圧印加中のトンネル抵抗の変化測定プログラムのフロントパネル

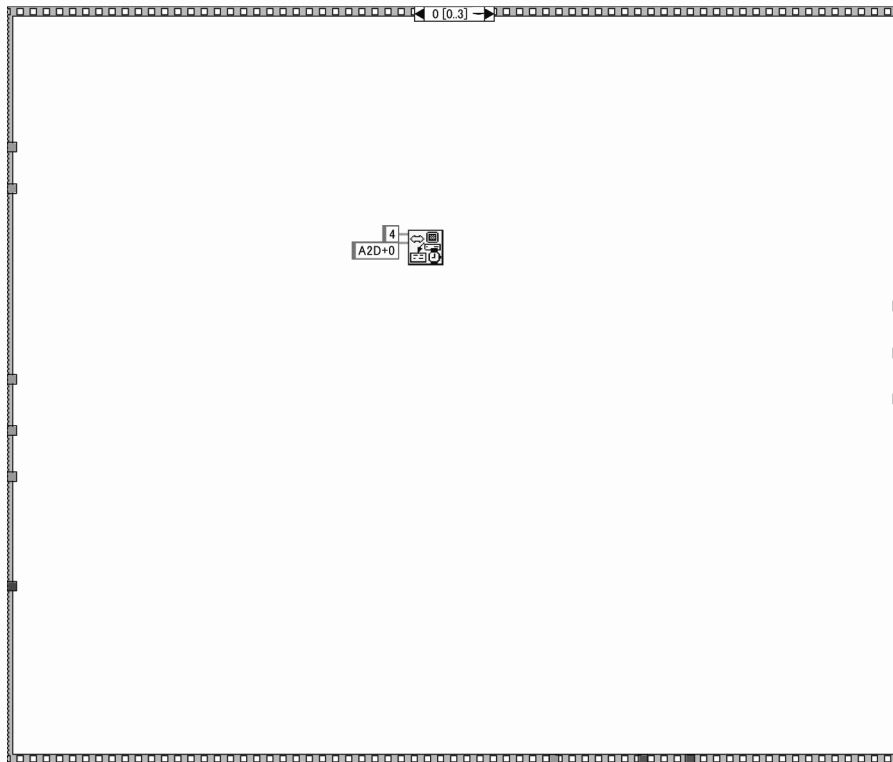


Fig.9 回路の電圧を 0 にする部分

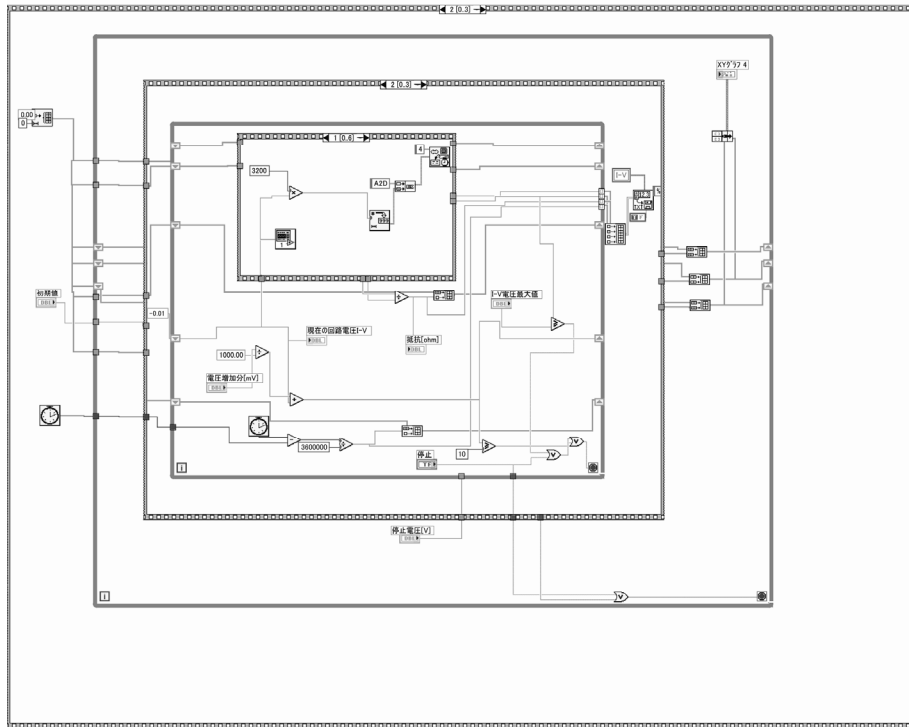


Fig.10 $I-V$ 測定部

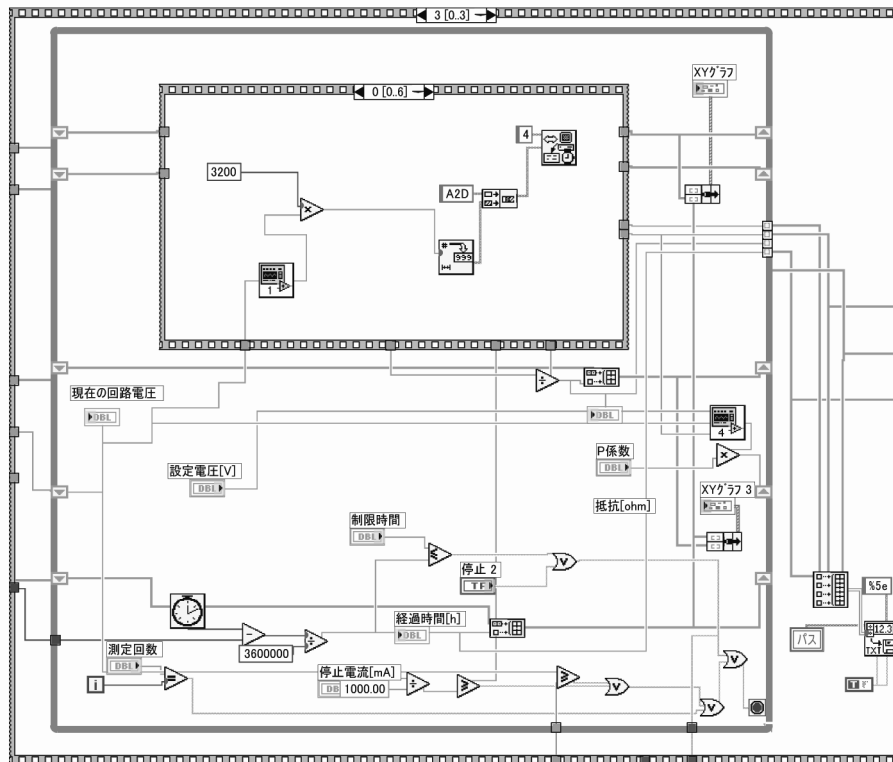


Fig.11 定電圧印加部

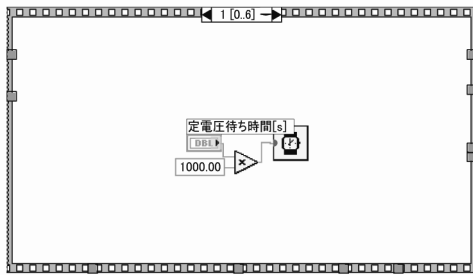


Fig.12 一定時間待つ部分

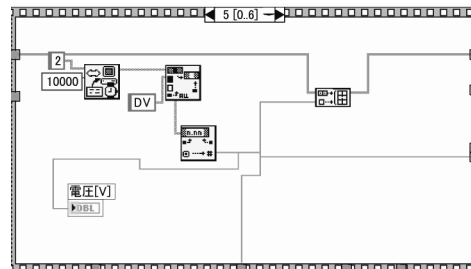


Fig.13 接合部電圧測定部

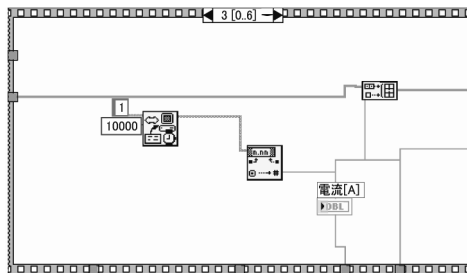


Fig.14 電流測定部

3. 電流分光スペクトル測定プログラム

Fig.15 は電流分光スペクトル測定プログラムのフローチャートである。まず、回路に直流電圧を印加し、接合部の電圧と電流を測定する。その後、重畳した交流成分が落ち着くのを待つために設定時間だけ待ち、交流電圧を測定する。設定した測定回数と実際の測定回数を比較して、ループを継続するか決める。ループが継続する場合は印加電圧に電圧差分の値が足された電圧が印加される。測定回数と電圧差分を利用して、交流電圧の最大値を制御している。電圧差分は1回の測定ごとに変化させる電圧量を意味している。したがって、測定回数×電圧差分が測定の最大電圧値である。

プラス側の最大電圧まで測定されたら、差分電圧をマイナスするようにプログラムの条件が変化し、同様に電圧印加、接合部電圧測定、電流測定、一定時間待つ、交流電圧測定、測定回数の比較というループが繰り返される。所定の測定回数(マイナスの最大の電圧になった時の測定回数)になった時測定が終了する。

Fig.16 は電流分光測定プログラムのフロントパネルである。ここでは、電圧初期値、電圧差分、回路電圧の最大電圧値を設定できる。この回路電圧の最大電圧値を電圧差分で割った値が測定回数になる。

Fig.17 はトンネル分光スペクトル測定プログラムの全体図である。電圧印加、接合部電圧測定、電流測定、一定時間待つ、交流電圧測定が繰り返し行われる。

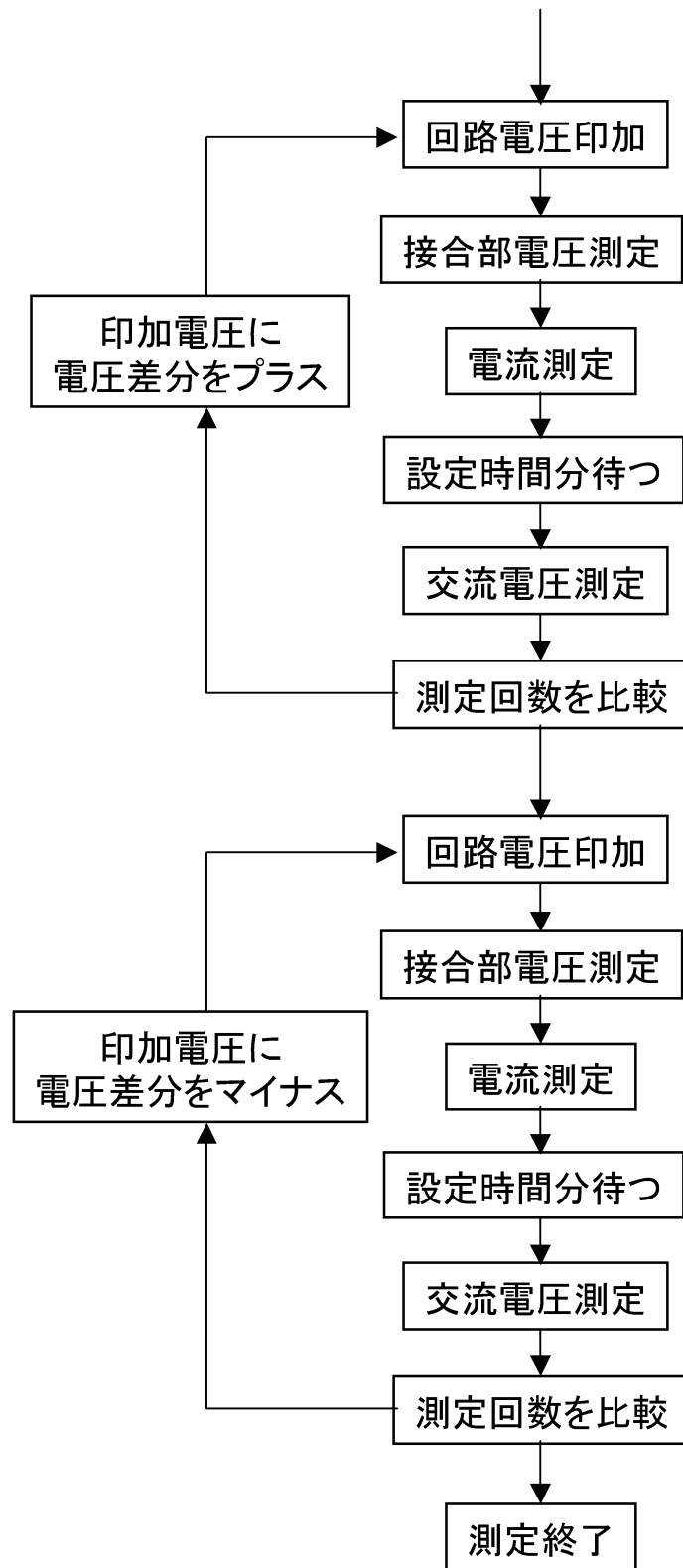


Fig.15 電流分光スペクトル測定プログラムのフローチャート

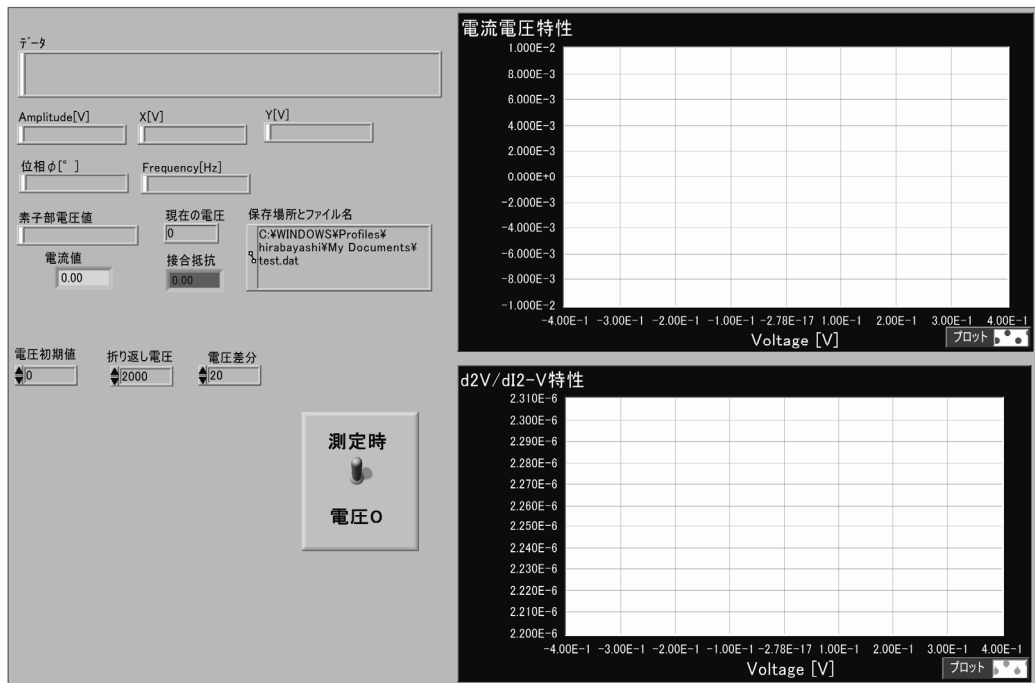


Fig.16 電流分光スペクトル測定の前パネル

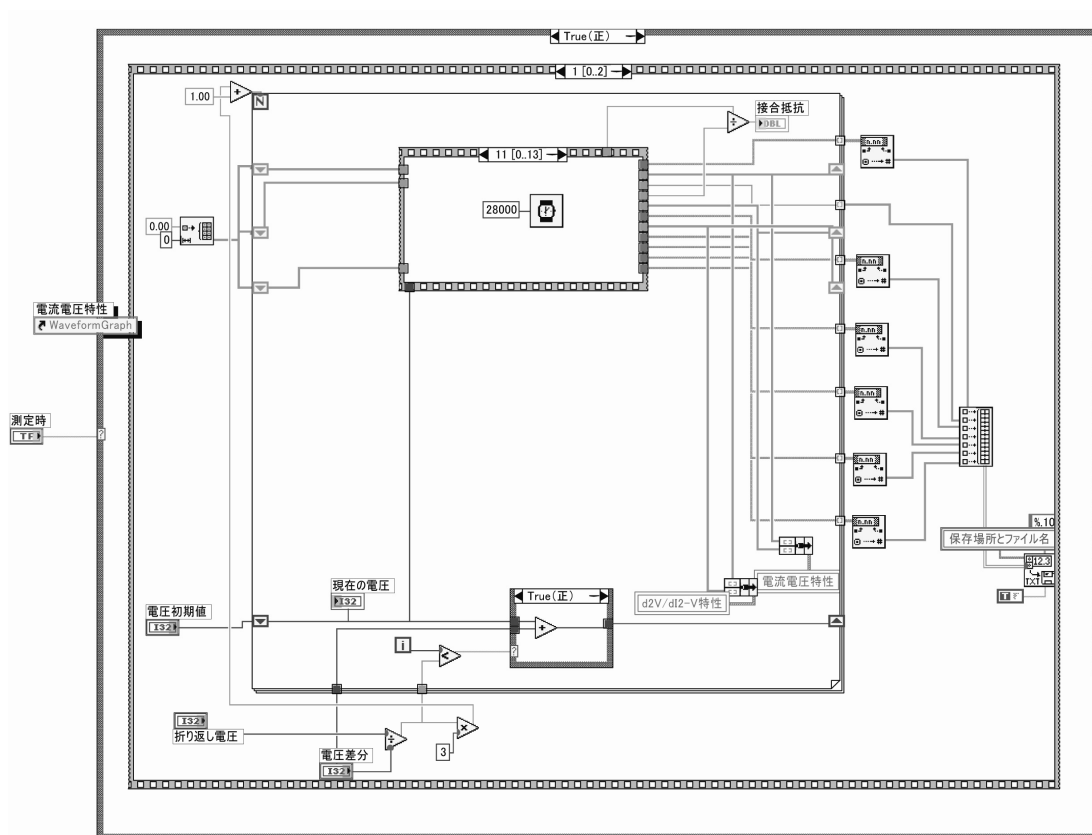


Fig.17 電流分光スペクトル測定プログラム全体図