

プログラム名：無充電で長期間使用できる究極のエコ IT 機器の実現

PM名：佐橋政司

プロジェクト名：電圧駆動 MRAM 開発タスクフォース

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 28 年度

研究開発課題名：

電圧駆動 MRAM のための新材料素子の開発

研究開発機関名：

物質・材料研究機構

研究開発責任者

宝野和博

# I 当該年度における計画と成果

## 1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

電圧駆動 MRAM を実現するために、(i) 300%を超える MR 比、(ii) 電圧効果 1500 fJ/Vm 以上、(iii) 磁気異方性エネルギー $2\sim 3$  mJ/m<sup>2</sup> 以上の磁気抵抗素子を開発する。非磁性材料としては、MgO 系、MgTiO、スピネル系酸化物や半導体酸化物材料を、磁性層については Fe 基合金、L1<sub>0</sub> 構造合金、Mn 基フェリ磁性材料の他、ホイスラー合金系材料の組み合わせで、格子整合と界面の高品質化を図り、適度な RA 値を持つ素子で高 Ku とその大きな電圧効果、および、高い MR 比の実現を目指す。

## 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

### 2-1 進捗状況

計画に掲げた種々の酸化物バリア材料 (MgO, MgTiO, MgAlO, MgGaO) を用いた研究が進捗し、下記に示すとおり、MR 比、電圧効果、磁気異方性エネルギーに関して特許を含む一定の成果を得た。半導体バリアとして CuInGaSe を用いた MR 素子においても従来にない高出力を得ることができた。まとまった成果には至っていないが、磁性層に関しても研究を進めており、Mn 系フェリ磁性材料や L1<sub>0</sub> 構造合金で大きな磁気異方性を得ている。

実用化に不可欠なエピタキシャル MR 素子のウェハーボンディングに関しても、下記のとおり、世界に先駆ける成果を得た。

### 2-2 成果

#### スピネルバリア MTJ による高 TMR 比と垂直磁化

大きな MR 比、電圧効果、磁気異方性エネルギーの実現のために、絶縁バリア層について MgO に加えて、強磁性層と格子整合性が極めて良い MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (スピネル) 系材質の作製技術の向上と構造検討を加速させた。

まず、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> バリア作製において、従来法である Mg-Al 合金層の後酸化に加えて、新たに焼結体 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> からの直接スパッタ法を導入し、極めて高品質に作製する手法として確立した (Belmoubarik, Appl. Phys. Lett. 注目論文に選定、2016 年)。この手法の導入によって後酸化法の課題であった、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜厚の増加に伴う平坦性の悪化が劇的に抑制され原子レベルでの平坦性を実現するとともに (図 1)、Fe 電極を用いた MTJ として世界最大の室温 MR 比 245% を達成した (後酸化法: ~210%)。従来材料 MgO バリア作製に利用されている手法と同様であることから産業に適した作製手法として有望である。

次に高スピン分極ホイスラー合金 Co<sub>2</sub>FeAl を用いた格子整合 Co<sub>2</sub>FeAl/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>2</sub>FeAl 構造を実現し、大きな MR 比 342% (室温) を達成した (Scheike, Appl. Phys. Express 注目論文に選定、2016 年/特許出願 2016-018432)。この接合のバリア層は、高 MR 比を得るためには通常は不利とされているスピネル規則構造を持っているが、このことは、スピネル構造バリアにおいてもハーフメタル材料とともに用いることで実用的な高 MR 比を達成可能であることを新たに示している。

また、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ に代わる新スピネル材質を開発した。まずはLiを $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ に一部置換したLi-Mg-Al-Oの4元系スピネルバリアを実現し、120%程度の室温MR比を実現した(Scheike, Jpn. J. Appl. Phys. 2016年)。さらに $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ 逆スピネルバリアを直接スパッタ法によって作製することにも成功し、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ に比べバリア高さの半減が達成された。これにより低抵抗MTJを得ることに成功した(特許出願 2016-189475/Sukegawa, Appl. Phys. Lett., 2017年/AIP press release)。以上の新材質バリア導入によって垂直磁化、電圧効果の向上の可能性を広げることに加え、これらの物理メカニズム検証のために活用できると期待される。

さらに、完全格子整合 $\text{Co}_2\text{FeAl}$ 超薄膜(1 nm程度)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 構造を作製することによって従来 $\text{MgO}$ バリアを用いた接合に比べより強い垂直磁化を得ることに成功した(特許出願 2015-163996/Sukegawa, Appl. Phys. Lett., 2017年)。特に、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を用いることで、格子不整合による歪み起因の面内異方性を大きく低減することが可能になり、高い垂直磁気異方性の実現に有利に働いていることが分かった。

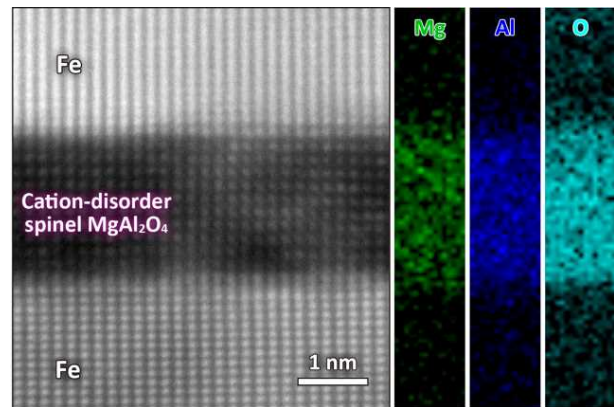


図1 直接スパッタ法によって作製されたFe/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ /Fe格子整合MTJの断面STEM像及び元素マッピング

### MgTiOバリアを用いた垂直磁化MTJと電界効果

強磁性金属-絶縁体界面における誘導磁気異方性の発現と電圧効果との相関について理解するため、Ti添加 $\text{MgO}$ (MTO)の検討を行った。多層膜構成はRu/Ta/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>(5)/MgO or Mg<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O(t)/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>(1)/Ta(5)/Ru(10)/Ta(5)である。MgO-MTJの場合、磁気異方性が絶縁体膜厚に強く依存するのに対して、MTO-MTJの場合には、大きな依存性がみられない。電圧に対する磁気異方性変化についても同様である。電圧効果は定性的には界面誘導磁気異方性 $K_i$ および反磁界を取り込んだ有効磁気異方性 $K_{\text{eff}}$ に比例する。これは、界面誘導磁気異方性の増大に対して電圧効果も同様に増大することを示唆している。

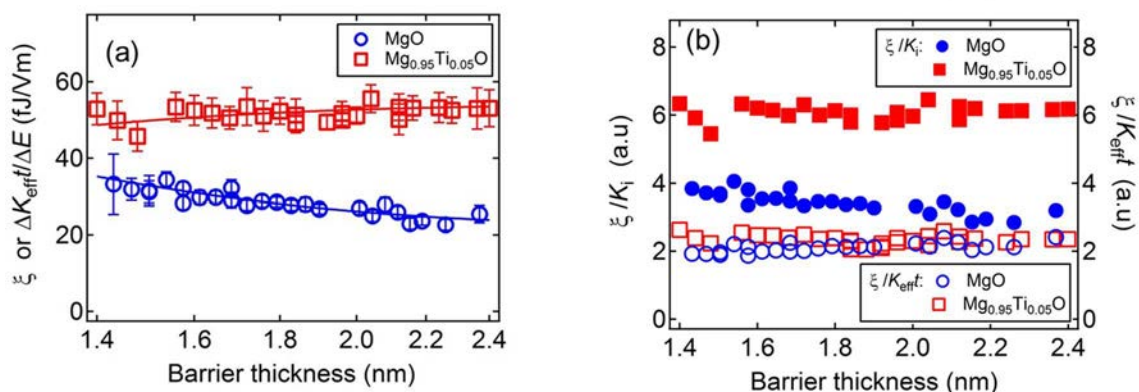


図2 (a)電圧による磁気異方性変化のMgOおよびMTO障壁厚さ依存性。(b)異方性に対する電圧効果のスケールング。

### Fe/MgO 界面垂直磁気異方性の電圧効果

Fe/MgO 界面は大きな垂直磁気異方性（PMA）を示すため、その特性改善や大きな電圧効果の創出に関して研究を推進した。約 2T という大きな異方性磁場を有する Fe/MgO 界面と面内磁化の Fe 膜を組み合わせた強磁性トンネル接合を作成し、TMR 測定により、PMA の電圧効果を種々の温度で評価した（図 3）。Nozaki らと同等の大きさの電圧効果が室温で得られており、200~300 fJ/Vm という電圧効果が試料構造の詳細に依らない本質的な特性値であることが分かる。さらに 100mV/nm 近傍で極小値を取る振る舞いも Nozaki らの結果に類似しており、本研究では低温でもその挙動が変わらないことを明らかにした。V 字型の PMA の電圧効果はこの系の電子構造に固有の効果であると考えられる。

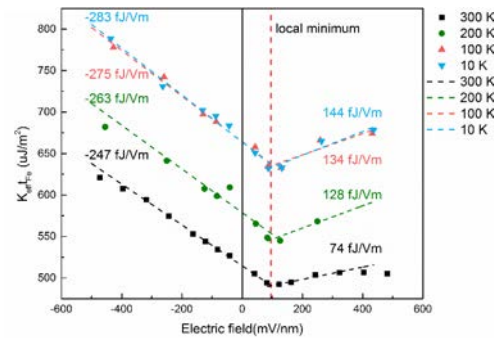


図 3 Cr/Fe/MgO の PMA の電圧効果とその温度依存性。

MgO 層に Al を添加することでスピネルバリアを用いた研究でも一定の進捗があった。1MJ/m<sup>3</sup> 程度の垂直磁気異方性を得ると同時に、Fe/MgO と同等の電圧効果が得られた。スピネル系の場合、組成によって格子定数を調整したり、規則化に伴って酸素位置が変位したりするため、構造最適化によって、より大きな電圧効果が得られる可能性がある。

### Si 基板上的エピタキシャル磁気抵抗素子の作製とウエハー接合への展開

我々のグループでは 2015 年度までの研究によって、ハーフネタルホイスラー合金を用いたエピタキシャル CPP-GMR 素子を MgO 基板上に作製し、室温で 80% を超える磁気抵抗比を実現する世界記録を打ち立てた。本年度はこれらの成果を、Si 基板を利用した 3 次元積層技術に展開させるため、Si 基板上にエピタキシャル磁気抵抗素子を作製するために最適な下地層材料の探索を行った。その結果、NiAl/CoFe/Ag の積層下地層を用いることによって、500°C 以上の耐熱性を実現し、MgO 基板上的素子と同等の磁気抵抗特性を有するエピタキシャル CPP-GMR 素子を作製することに成功した。これらの成果は Si 基板へのエピタキシャル素子の作製法として特許を出願した。さらにウエハー接合技術によりエピタキシャル磁気抵抗膜の多結晶電極膜への貼り付けをいち早く実現するために、産総研グループの共同研究によりエピタキシャル CPP-GMR 膜の多結晶電極基板への貼り付けを試みた。その結果、図 4 の TEM 像に示すとおり、積層構造にほぼ影響を与えず、エピタキシャル磁気抵抗膜を多結晶電極基板上に均一に貼り付けることに成功した。本成果は世界で初めてエピタキシャル磁気抵抗膜のウエハー接合に成功

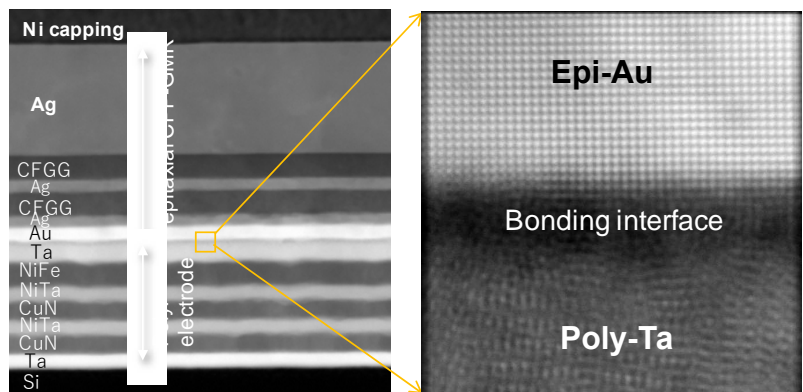


図 4 ウエハー接合したエピタキシャル CPP-GMR 素子の断面 TEM 像と、貼り付け界面の拡大像。

したものであり、今後 CMOS など多結晶ベースの下地への単結晶 TMR 素子貼り付けの実現可能性を示すものである。一方、本研究により開拓された NiAl 下地層は、産総研グループにより大口径 Si 基板上の単結晶 TMR 素子作製にも利用され、高品質 TMR 素子の作製に貢献することができた。

### 2-3 新たな課題など

なし

### 3. アウトリーチ活動報告

なし