「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」 平成14年度採択研究代表者

小柳 光正

(東北大学大学院工学研究科 教授)

「共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発性メモリの創製」

研究実施の概要

我々はトンネルするエネルギーバンドの状態、トンネル電子のスピン状態、電荷状態を 考慮した非対称トンネル効果に基づく新しい「共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発性メモ リ」を提案している。本研究プロジェクトでは、この共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発 性メモリ(磁気ナノドットメモリ)の動作確認と、それを用いたメモリベースの新しい超高 速、低電力回路の可能性を示すことを目的としている。このような磁気ナノドットメモリ の浮遊ゲート電極として働く固定磁性体磁気ナノドットには、1×10¹³cm⁻²以上のドット密 度と1 KOe 以上の高い保持力、400℃以上の耐熱性が要求される。これまで、従来より約2 桁高いドット密度(2×10¹³cm⁻²)をもつ磁気ナノドットの成膜方法を確立するとともに、こ の方法を用いて形成した FePt 磁気ナノドットが室温で良好な磁化特性を示すことを明らか にした。具体的には、高温(600℃~800℃)における超高真空中の In-situ アニールや磁場 中アニールによって、20 KOe 以上という大きな保持力をもつ FePt 磁気ナノドットが得られ ることを示した。このような FePt 磁気ナノドットの結晶構造が、強磁性を発現する fct (L₁₀)構造となっていることも確認した。更に、FePt 磁気ナノドットの磁化状態を電子線 ホログラフィーによって直接観察することにも成功している。また、XPS(X線光電子分光法) を用いて、共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発性メモリ動作の基本となる磁気トンネル効 果に大きな影響を与える FePt 磁気ナノドット膜の結合状態やバンド構造の解析も行った。 その結果、ナノドット膜堆積直後 (as-depo)はナノドット膜中の Fe、Pt とも一部酸化さ れており、高温における超高真空中の In-situ アニールによって、酸化された Fe、Pt が還 元されて純粋な FePt ナノドットに変わることが明らかになった。Fe、Pt の還元に伴って、 FePt ナノドット膜母材の Si02 膜も、酸素と未結合のシリコン原子が減って良質の Si02 膜に 変わることも確認できた。 今後はこのような良質の FePt 磁気ナノドット膜を用いて実際に メモリトランジスタの試作を行う。

2. 研究実施内容

本研究では磁気ナノドットによる磁気現象を MOS トランジスタに取り込んだ新しい不揮

発性メモリを提案し、その動作確認とそれを用いたメモリベースの新しい超高速、低電力

回路の可能性を示すことを目的としている。この 磁気ナノドットメモリのメモリ構造の一例を図1 に示す。図からわかるように、この磁気ナノドッ トメモリは、磁界によってスピンの方向を変えら れる自由磁性体層と磁気ドットから成る固定磁性 体層から構成される MTJ (Magnetic Tunnel Junction)と、増幅素子として働く SOI・MOS ト ランジスタが融合したような構造をしている。



図1 共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮 発性メモリの構造

磁気ナノドットの TMR 効果を利用して書き込み、保磁特性の改善を行うとともに、磁気ナ ノドットの保持する電荷による MOS トランジスタのしきい値電圧の変化を信号として読み 出す。磁気ナノドットを用いることによって、従来の微細化限界を越えた高性能の不揮発 性メモリが実現できるものと期待される。

このような磁気ナノドットメモリ実現の鍵を握っているのが、固定磁性体層として働く 磁気ドットの磁化特性とトンネル酸化膜の特性である。前年度までは磁気ナノドット材料 として FePt を中心に、磁気ナノドットの磁化特性を評価した。磁気ナノドットには1 KOe 以上の高い保磁力と 400℃以上の耐熱性が要求される。そこで、熱処理(アニール)による FePt ナノドットの磁化特性の変化を重点的に評価した。アニール方法としては、ナノドッ ト膜形成後そのまま超高真空中で熱処理する In-situ アニールと、真空中で磁場を印加し ながら熱処理する磁場中アニールを検討した。その結果、In-situ アニールでは、600℃以 上のアニールで、10 KOe 以上という大きな保磁力が得られこと、また、800℃という高温 のアニールを行っても、FePt ナノドットが良好な磁化特性を示すことなどが明らかになっ た。磁場中アニールにおいては、アニール中の磁場の強さを大きくするとともに FePt ナノ

ドットの結晶構造はfcc構造から強磁性を 発現する fct (L₁₀)構造へと相変換を起 こし、磁化特性が改善されることがわかっ た。結果として、700℃(1時間)、20 KOe の磁場中アニールで、20 KOe 以上という大 きな保磁力が得られた。このような FePt ナノドット膜について、電子線ホログラフ ィーを用いて、個々の FePt ナノドットが 磁化している様子を直接観察することに 成功した。図2に示した FePt ナノドット



図2 FePt ナノドット膜断面の電子線ホログラフィー写真 (a) TEM 明視野像 (b) 電子線ホログラフィー位相マップ (c) 明視野像と位相マップの 重合わせ (d) ナノドットの磁化方向

膜断面の電子線ホログラフィー写真から明らかなように、各ドットの磁化の方向が膜に平 行な方向に揃う傾向にあることもわかった。また、電子線ホログラフィーを用いて、磁場 中アニールしたFePtナノドット膜が磁場印加無しでアニールした膜に比べて磁化の強さが 著しく増すことも確認できた。

以上のように良好な磁化特性を有するFePt 磁気ナノドット膜を用いて MOS キャパシタを 作製し、C-V特性を測定することにより磁気トンネル効果の評価を行ったが、磁場の印加 による明確なC-V特性の変化は確認できなかった。浮遊ゲート電極に FePt 平板電極を用 いた MOS キャパシタでは磁場の印加によるC-V特性の変化を明確に観察できたことから、 FePt ナノドット膜を用いた MOS キャパシタで磁場の影響が観察できなかった原因を FePt ナノドット膜やトンネル酸化膜の原子の結合状態やバンド構造にあると考え、XPS(X線光電 子分光法)を用いて結合状態やバンド構造の解析を行った。その結果、図3、図4に示すよ うに、ナノドット膜堆積直後 (as-depo)はナノドット膜中の Fe、Pt とも一部酸化されて おり、高温における超高真空中の In-situ アニールによって、酸化された Fe、Pt が還元さ れて純粋な FePt ナノドットに変わることが明らかになった。また、図5に示すように、Fe、 Pt の還元に伴って、FePt ナノドット膜母材の SiO₂膜も、酸素と未結合のシリコン原子が減 って良質の SiO₂膜に変わることも確認できた。





図4 FePt ナノドット膜の XPS スペクトル(Pt 4f 軌道) 図5 FePtナノドット膜の XPS スペクトル(0 1s 軌道)

図3は、スパッタSi02膜(1nm)/FePtナノドット膜(10nm)/熱酸化Si02膜(2.5nm)/Si 基板から成る構造を用いてFe 3p 軌道のスペクトルを測定した結果である。図からわかるように、熱処理温度を高くするとともに、鉄の酸化物であるFeOおよびFe203の結合に関係したFe²⁺、Fe³⁺の波形のピーク値が減少し、酸化されていない鉄のピーク値が増加している。同様に、図4は、Pt 4f 軌道のスペクトルを測定した結果であるが、白金の酸化物であるPt0の結合に関係したPt²⁺の波形のピーク値が減少し、酸化されていない白金のピーク値が増加している。図5は、01s 軌道のスペクトルを測定した結果である。このスペクトルには、Si02結合をしているSi⁴⁺のピークと鉄の酸化物に関係したFe²⁺、Fe³⁺のピークが観測されている。Fe²⁺、Fe³⁺のピークに関しては、図3の場合と同様、熱処理温度を高くするとともにピーク値が減少している。一方、Si⁴⁺

のピーク値は逆に増加している。このように、FePt ナノドット膜は、高温における超高真空中の In-situ アニールによって膜質が改善されることがわかったが、ナノドット膜母材の

Si0₂ 膜に関しては、図6に示すように、まだ よくわからない現象も観測されている。図6 は、Si 2p 軌道のスペクトルを測定した結果で あるが、図からわかるように、Si0₂ 結合をして いる Si⁴⁺のピーク位置が、熱酸化 Si0₂ 膜のピー ク位置よりも約 1eV、低エネルギー側にずれて いる。FePt ナノドット膜の母材の Si0₂ 膜と同 じ条件で形成したスパッタ Si0₂ 膜では、熱酸 化 Si0₂ 膜とほぼ同じエネルギー位置でピーク 値が観測されているので、母材の Si0₂ 膜の膜

質が特に劣化しているとは考えら れない。図6の結果は as-depo の 膜で得られた結果であるが、熱処 理後の結果を図7、図8に示す。 図7はSi1s軌道のスペクトル、図 8はSi2p軌道のスペクトル、図 8はSi2p軌道のスペクトルである。 図からわかるように、どちらの場合 にも、熱処理温度を上げると、Si02 結合をしている Si⁴⁺のピーク値が増 加するとともに、ピークとなるエネ ルギーの位置が熱酸化 Si02 膜のピ ーク位置のエネルギーに近づいて くる。したがって、熱処理によっ



(Si 2p 軌道)



XPS スペクトル(Si 1s 軌道) XPS

XPS スペクトル(Si 2p 軌道)

て、ナノドット膜の母材の Si0²膜の膜質も改善され、熱酸化 Si0²膜のそれに近づいてくる と考えられるが、as-depo 膜でピークとなるエネルギーの位置が低くなっている理由は今の ところ不明である。以上の結果は、FePt ナノドット膜内部で得られた結果であるが、ナノ ドット膜表面近傍では、Fe や Pt の酸化がより激しく起こっていることも XPS 測定から確認 されている。そのため、今後は、膜形成条件および熱処理条件を最適化して、酸化の影響 の少ない FePt ナノドット膜の実現を目指す。図9に、XPS のエネルギー損失スペクトルを 示す。このスペクトルから、FePt ナノドット膜の母材の Si0²膜のバンドギャップ・エネル ギーを算出することができる。図には、ナノドット膜表面近傍で得られたエネルギー損失 スペクトルと、ナノドット膜内部で得られたエネルギー損失スペクトルの両方が示されて いる。図からわかるように、as-depo (as-grown) 膜では、どちらの場合も、バンドギャッ プの値が 7eV 以下と、熱酸化 Si0²膜のそれ(~9eV)よりも小さくなっている。しかし、高温 で熱処理することによって、熱酸化 SiO₂膜のそれに近 い値にまで増加することから、エネルギーバンド構造 の点からも、超高真空中での In-situ アニールによっ て、FePt ナノドット膜の膜質が改善されることを確認 できた。

ところで、磁気トンネル効果には、FePt ナノドット 膜の膜質が大きな影響をもっていることは明らかで あるが、FePt ナノドット膜上に形成する NiFe 自由磁 性体層の影響も無視できない。そこで、トンネル絶縁 膜を挟んで FePt ナノドット膜上に形成した NiFe 自由 磁性体層の磁化特性について検討した。トンネル絶縁



図9 FePt ナノドット膜の XPS エネルギー損失スペクトル

膜としては、スパッタ法により形成した SiO₂ 膜、Al₂O₃ 膜、MgO 膜の 3 種類を検討した。図 10に、このようなトンネル絶縁膜を有する FePt ナノドット膜上に形成した NiFe 自由磁 性体層の磁化特性を示す。図から明らかなように、NiFe 自由磁性体層の磁化特性は、トン ネル絶縁膜の種類によって大きく変わっている。SiO₂ 膜上に形成した NiFe 自由磁性体層が

最も良好な磁化特性を示し、A1₂0₃ 膜上に形成 した NiFe 自由磁性体層が最も悪い特性を示し た。トンネル絶縁膜の種類によるこのような 違いは、トンネル絶縁膜の表面平坦性に起因 していることが TEM 観察結果から明らかにな った。図11は、3種類のトンネル絶縁膜を 有する FePt ナノドット膜上に形成した NiFe 自由磁性体層の TEM 断面観察写真である。写 真からわかるように、最も表面平坦性の良い SiO₂膜に形成した NiFe 膜は多結晶状態となっ ており、最も表面平坦性の悪い A1₂O₃ 膜上に形



図10トンネル絶縁膜を有する FePt ナノ ドット膜上に形成した NiFe 自由磁性体層 の磁化特性

成した NiFe 膜はアモルファス状態となっている。このように、NiFe 自由磁性体層の磁化特性には、トンネル絶縁膜の表面平坦性が大きな影響をもっていることがわかった。今後は、この点からも、トンネル絶縁膜と NiFe 自由磁性体層の形成条件の最適化を行って、NiFe 自由磁性体層と FePt 磁気ナノドット間での磁気トンネル効果を実証し、メモリトランジスタを動作させることに注力する。



⁽a) Si0₂膜トンネル膜上

(b)A1₂0₃トンネル膜上

(c)Mg0 トンネル膜上

図11 トンネル絶縁膜を有する FePt ナノドット膜上に形成した NiFe 自由磁性体層の TEM 断面観察写真

3. 研究実施体制

(1)「磁気ナノドットメモリ設計・試作」グループ

①研究者名

小柳 光正(東北大学大学院工学研究科 教授)

②研究項目

共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発性メモリの試作・評価

- (2)「モデリング」グループ
 - ①研究者名

名取 研二(筑波大学大学院物理工学系 教授)

②研究項目

共鳴磁気トンネル・ナノドット不揮発性メモリの理論解析

(3)「ナノドット評価」グループ

①研究者名

宮尾 正信(九州大学大学院システム情報科学研究院 教授)

②研究項目

共鳴磁気トンネル・ナノドットの形成・および評価

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

【国内】

・ ナノメートル CMOS デバイスの課題と展望
 [電気学会論文誌 C, JUNE 2006 Volume 126-C Number 6 pp.690-695]
 名取研二

【国際】

- Magnetic properties of FePt nanodots formed by a self-assembled nanodot deposition method [APPLIED PHYSICS LETTERS Volume 89 7 August 2006 Number 6, pp.063109-1-063109-3]
 C.K.Yin, T.Fukushima, T.Tanaka, M.Koyanagi, J.C. Bea, H.Choi, M.Nishijima, M.Miyao
- New Magnetic Flash Memory with FePt Magnetic Floating Gate
 [Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4B, 2006, pp.3217-3221, published online
 April 25, 2006]
 Cheng-Kuan Xin, Ji-Chel Bea, Youn-Gi Hong, Takafumi Eukushima, Masanohu Miyao, Ke

Cheng-Kuan Yin, Ji-Chel Bea, Youn-Gi Hong, Takafumi Fukushima, Masanobu Miyao, Kenji Natori and Mitsumasa Koyanagi

- Effect of Ion Implantation Damage on Elevated Source/Drain Formation for Ultrathin Body Silicon on Insulator Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor
 [Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No.4B, 2006, pp.2965-2969, published online April 25, 2006]
 Hycukjae OH, Takeshi SAKAGUCHI, Takafumi FUKUSHIMA and Mitsumasa KOYANAGI
- Characteristics of Silicon-on-Lw *k* Insulator Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor with Metal Back Gate

[Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No.4B, 2006, pp.3040-3044, published online April 25, 2006]

Yusuke YAMADA, Hycukjae OH, Takeshi SAKAGUCHI, Takafumi FUKUSHIMA and Mitsumasa KOYANAGI

Analysis of GOI-MOSFET with high-k gate dielectric and metal gate fabricated by Ge condensation technique
 [SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Volume 38, Published Online 29 Nov 2006 pp.1720-1724]

Mungi Park, Jicheol Bea, Takafumi Fukushima and Mitsumasa Koyanagi

Epitaxial Growth of Ferromagnetic Silicide Fe₃Si on Si (111) Substrate
 [Japanese Journal Applied Physics. Vol.45, No.4B, 2006, pp.3598-3600 published online April 25, 2006]

Taizo Sadoh, Hisashi Takeuchi, Koji Ueda, Atsushi Kenjo, and Masanobu Miyao

- Ultimate Top-down Etching Processes for Future Nanoscale Devices
 [Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, No.4A, 2006, pp2395-2407, published online
 April 7, 2006]
 Seiji Samukawa
- Damage-free MOS Gate Electrode Patterning on Thin HfSiON Film Using Neutral Beam Etching

[Journal of Vacuum Science and Technology, A24 (4) (2006) pp.1414-1420, published 22 June

2006]

Shuichi Noda, Takuya Ozaki and Seiji Samukawa

 Fabrication of FinFET by Damage-free Neutral Beam Etching Technology [IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, Vol.53 No.8, August (2006), pp.1826-1833]

Kazuhiko Endo, Shuichi Noda, Meishoku Masahara, Tomohiro Kubota, Takuya Ozaki, Seiji Samukawa, Yongxun Liu, Kenichi Ishii, Yuki Ishikawa, Etsuro Sugimata, Takashi Matsukawa, Hidenori Takashima, Hiromi, Yamauchi and Eiichi Suzuki

High-Performance and Damage-Free Magnetic Film Etching Using Pulse-Time Modulated Cl₂
 Plasma

[Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, No.6B, 2006, pp5542-5545, published online June 20, 2006]

Tomonori Mukai, Hiromitsu Hada, Shuichi Tahara, Hiroaki Yoda, and Seiji Samukawa

Surface Reactions during Etching of Organic Low-k Films by Plasmas of N₂ and H₂
 [JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 99, (2006), pp083305-1-083305-6, published online 3
 May 2006]

Kenji Ishikawa, Yoshikazu Yamada, Moritaka Nakamura, Yuichi Yamazaki, Satoshi Yamazaki, Yasushi, Ishikawa and Seiji Samukawa

- Low Damage Atomic Layer Modification of SAM using Neutral Beam Process
 [APPLIED PHYSICS LETTERS, 89, 2006, pp123122, published online 22 September 2006]
 Yasushi Ishikawa, Takao Ishida and Seiji Samukawa
- Real-time Monitoring of Charge Accumulation during Pulse-Time-Modulated Plasma
 [Journal of Vacuum Science and Technology, A24 (6), 2006, pp. 2172-2175, published 20
 October 2006]

Hiroto Ohtake, Butsurin Jinnai, Yuya Suzuki, Shinnosuke Soda Tadashi Shimmura and Seiji Samukawa

 Effects of Thermal Annealing of Restoration of UV Irradiation Damage during Plasma Etching Processes

[Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, 2006, pp8370-8373, published online October 24, 2006]

Yoshinari Ichihashi, Yasushi Ishikawa, Yuji Kato, Ryu Shimizu, Misturu Okigawa and Seiji Samukawa

 Characterization of neutral beam source based on pulsed inductively coupled discharge: Time evolution of ion fluxes entering neutralizer

[Journal of Vacuum Science and Technology, A25 (1), 2007, pp. 134-140, published, 3 January 2007]

Sergey N. Abolmasov, Takuya Ozaki, and Seiji Samukawa

 Surface Reaction Enhancement by UV irradiation during Si Etching Process with Chlorine Atom Beam

[Japanese Journal of Applied Physics, Vol.46, 2007, pp. L64-66, published online January 12, 2007]

Seiji Samukawa, Butsurinn Jinnai, Fumihiko Oda, and Yukihiro Morimoto

On-wafer monitoring of electron and ion energy distribution at the bottom of contact-hole
 [Journal of Vacuum Science and Technology, B25 (2) (2006) pp. 400-403, published 7 March 2007]

Hiroto Ohtake, Butsurin Jinnai, Yuya Suzuki, Shinnosuke Soda Tadashi Shimmura and Seiji Samukawa

- High aspect ratio spiral microcoils fabricated by a silicon lost molding technique
 [JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 16 (2006)
 pp.1057~1061 Published 12 April 2006]
 Y G Jiang, T Ono, M Esashi
- Fully performed constant-momentum-transfer-averaging in low-energy electron diffraction demonstrated for a single-domain Si (111)4x1-In surface
 [e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 4(2006) pp.661-668 23 December 2006]
 Tadashi Abukawa, Tomoyuki Yamazaki, Shozo Kono

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:0件(CREST 研究期間累積件数:2件)