「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」 平成21年度採択研究代表者

H22 年度 実績報告

湯浅 新治

産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター・研究センター長

革新的プロセスによる金属/機能性酸化物複合デバイスの開発

§1. 研究実施の概要

平成 22 年度は、まず酸化物 MBE 成膜を用いて酸素欠損のない Fe-Co 系酸化物トンネル膜 の作製を行った。特に、電気伝導特性が酸素欠損に極めて敏感に依存する γ-Fe2O3をモデル材 料として、原子状酸素源を用いた成膜プロセスを開発した。成膜条件を最適化した結果、 MgO(001)シード層の上に良好なトンネル抵抗を示す γ-Fe2O3 障壁層を作製することに成功し、 室温で 80%(低温で約 200%)という世界最高のスピン・フィルター特性を実現した。さらに、γ -Fe2O3/Fe/Ir-Mn 積層構造において 100 Oe 程度の交換バイアス磁界を実現し、γ-Fe2O3/Fe 界 面に有効な交換結合が生じていることを示した。今後は、この成膜プロセスを用いて種々のフェラ イト系材料を作製し、電圧印加磁化反転および新規伝導デバイスの実現を目指す。

キヤノンアネルバでは、特殊な VHF(60MHz)専用カソードと従来型の DC/RF(13.56MHz)兼 用カソードを組み合わせたスパッタ成膜チャンバを開発し、既存の大型スパッタ成膜システムに接 続した。これと平行して、in situ ポスト・アニール法を用いてアモルファス下地の上に厚さ1 nmの 極薄 MgO(001)テンプレート層を作製するプロセスを開発した。そのプロセスを用いて、*RA*=1.0 Ω (µm)²という超低トンネル抵抗と室温で 175%に達する MR 比を実現した(低抵抗素子における 世界最高値)。この後は、この超低抵抗 MgO テンプレート層の上に機能性酸化物薄膜を作製す る。

電圧印加磁化反転に関しては、Au/超薄 FeCo/MgO/Fe 構造を基本とするトンネル接合素子を 作製し、電圧強度 –1.5 V(電界 –1 V/nm)、パルス幅 0.4 ns のパルス電界印加により、FeCo 層 の磁化反転を確認した。このように非常に短い時間のパルスを加えたときに磁化反転がより確実と なること、さらに、2 値状態間の双方向スイッチが単極性の電圧パルスで可能であることを明らかに した。今後は、印加磁化強度、印加電圧パルス幅・強度をパラメータとして反転確率の 2 次元マッ プを作成し、電圧誘起磁化反転のダイナミクスの機構の詳細を明らかにする。

§2. 研究実施体制

(1) 産総研グループ

- ①研究分担グループ長:湯浅 新治
 - (産業技術総合研究所 ナノスピントロニクス研究センター、研究センター長)
- 2研究項目
 - ・2重 MgO 障壁トンネル素子の作製と評価

・原子状酸素を用いた酸化物作製プロセスの開発とFe2O3トンネル障壁の作製

- (2)キヤノンアネルバグループ
 - ①研究分担グループ長:恒川 孝二

(キヤノンアネルバ株式会社 事業統括部門プロセス開発センター、課長)

- ②研究項目
 - ·酸化物スパッタ成膜チャンバの開発
 - ・アモルファス下地上への超低抵抗テンプレート層の作製

(3)大阪大グルー

- 研究分担グループ長:鈴木 義茂 (大阪大学 大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・電圧印加磁化反転技術の開発

§3. 研究実施内容

(3-1)2 重 MgO 障壁トンネル素子の作製と評価

2009年に東北大学グループによって、CoFeB/MgO/CoFeB(中間層)/MgO/CoFeB構造の2 重 MgO 障壁 MTJ 素子が室温で1000%を越える MR 比 (on/off 比に換算すると11 以上)とスイ ッチング的な得意な I-V 特性を示すことが報告された (L. Jiang *et al.*, Appl. Phys. Exp. 2, 083002 (2009).)。この素子は、中間層の CoFeB の平均膜厚が 1.2 nm と極めて薄く、グラニュラ ー的な不連続膜であることを特徴としていた。この素子の動作機構を解明して特性をさらに向上さ せることができれば、本プロジェクトの開発目標である不揮発性スイッチング素子に繋がると考え、 詳細かつ系統的な再現実験を行った。実験結果の一例を以下に示す。CoFeB 中間層の平均厚 さが 1.2 nm のとき、前記文献と同様にグラニュラー的な中間層が実現された(図 1)。しかし、特異 な磁気抵抗特性や I-V 特性は全く得られず、通常の CoFeB/MgO/CoFeB 1 重障壁 MTJ 素子 とほぼ同じ特性しか観測されなかった。そこで、中間層の原子組成を系統的に変化させた実験も 行ったが、図 2 のように特異なスイッチング特性は全く観測されなかった。この 2 重トンネル障壁 MTJ 素子では特異な伝導特性は得られないという結論に至ったところで、東北大グループの実 験結果が実験ミスに起因した誤りであったという報告が 2009 年秋になされたため、本研究を中止 した。結果的に相当な時間と労力が浪費されてしまったが、酸化物層上の超薄金属層の成長機 構に関する詳細な知見が得られたことは、本プロジェクトの今後の素子作製に役立つはずである。



図1 典型的な断面 TEM 像とその模式図(中間層の平 均膜厚が 1.2 nm の場合)

図2種々の組成の中間層に関するI-V特性 (上段)およびMR比のバイアス依存性)

(3-2)酸化物スパッタ成膜チャンバの開発

H22年度は1つの真空チャンバに2つのスパッタリングカソードを搭載した酸化物スパッタ成膜 チャンバを開発した(図 3)。2つのカソードのうち一方は DC/RF(13.56MHz)兼用カソード、他方 は VHF(60MHz)専用カソードである。このように配置した目的は、DC/RF 兼用カソードで①パル ス DC モードを用いた金属ターゲットの酸素雰囲気中反応性スパッタ成膜と②RF モードを用いた 酸化物ターゲットのダイレクトスパッタ成膜を行い、VHF 専用カソードで③VHF モードを用いた酸 化物ターゲットのダイレクトスパッタ成膜を行うためである。また基板ホルダーには結晶性の向上を 狙って基板加熱機構を設け、酸化物の成膜中に基板温度を400℃まで加熱可能なようにした。 さらに上記チャンバをキヤノンアネルバが所有する既存設備(超高真空マルチチャンバスパッタ 装置)に接続し(図 4)、成膜した酸化膜を *in-situ* で金属膜と積層したり、高速加熱/冷却したり、 薄膜表面の化学分析を行ったりできるように周辺設備環境を整えた。





図3酸化物スパッタ成膜チャンバ

図4 既存設備に接続後のスパッタ装置構成図

(3-3)アモルファス下地上への超低抵抗テンプレート層の作製

既存の RF スパッタカソードと基板加熱機構を用い て、極薄酸化物層のテンプレート層として有効な超低 抵抗 MgO トンネル障壁を作製するプロセスを開発し た。MgO トンネル障壁層は、現行の成膜方法である 13.56MHz の RF による酸化物ターゲットのダイレクト スパッタ法によってアモルファス CoFeB 下地電極上に 作製した。MgO 障壁層の膜厚は1 nm 前後である。ま た MgO 障壁層は成膜の直後に *in-situ* で 300℃の加 熱処理を行った。このようにして作製した磁気トンネル



接合は、図 5 のように室温において 1.0 Ω(μm)²の規格化トンネル抵抗値 RAと 176%の MR 比 を示した(論文投稿中)。これは、低抵抗領域における MR 比の世界最高値である(従来の最高値 は 100%程度)。この結果は、アモルファス CoFeB 上にアモルファス成長した極薄 MgO 層が *in situ* 加熱により(001)配向して結晶化しためであり、*in situ* のポスト・アニールの有効性が示され た。この極薄 MgO 層は、余計なトンネル抵抗をほとんど生じずにスピン偏極した電子を生成する 機能を有しているため、今後実現を目指す電圧印加磁化反転や新伝導デバイスのためのシード 層に適している。このような優れたシード層をアモルファス下地の上に作製できるプロセスが開発 できた。

(3-4) 電圧印加磁化反転技術の開発

今年度は電圧誘起磁気異方性変化を利用した、アシスト磁界下におけるパルス電圧誘起磁化 反転制御のシミュレーション計算、および実験実証を目指して研究を行った。

実験に用いた試料は前年度に異方性変化の定量 評価に用いた Au / 超薄膜 FeCo / MgO / Fe 構造を 基本とするトンネル接合素子であり、基本特性は素子 サイズ 0.2×0.8 μm²、RA 値 56 Ωμm²、MR 比 16%で ある。この素子に上部 Fe からの漏れ磁界を打ち消しつ つ垂直磁界成分を印加するために、面内磁化容易軸 から面直方向に 84 度傾けた方向に磁界を印加し(図 6(a) MR 曲線マイナーループ参照)、パルス電圧印加 による磁化状態の遷移を調べた。上部電極側が正とな る場合を正電圧と定義している。外部磁界 670 Oe で 初期磁化配置を反平行として、電圧強度-1.5 V(電 界:-1 V/nm)で幅 (b)0.4 ns および(c)2.4 ns のパルス 電圧を連続的に印加した場合の抵抗変化の様子を右 図に示す。パルス幅が 0.4 ns では反平行・平行間の遷 移が高い頻度で観測されたのに対し、2.4 ns の場合は 反転はほとんど生じなかった。このようなパルス幅による 磁化反転確率の変化はスピンの歳差運動に起因する 反転過程である可能性が高く、電圧誘起磁気異方性 変化を考慮したシミュレーション結果と非常によく一致 することが分かった(図 7)。今後は印加磁化強度、印加 電圧パルス幅・強度をパラメータとして反転確率の2次 元マップを作成し、電圧誘起磁化反転のダイナミクスを 明らかにする。

また、より大きな電圧効果を有する材料系の探索を 目的として、Pd / FePd / MgO / Polyimide / ITO 構 造の作製に着手した。FePd 層の成長温度、組成、お よび膜厚をパラメータ制御することにより数原子層オー ダーの超薄膜において垂直磁化膜を得ることに成功し



図 6(a) 面直 84 度方向に磁界を印加した 場合の TMR 曲線マイナーループ、およ び幅(b) 0.4 ns、(c) 2.4 ns のパルス電圧 印加による磁化反転制御例

た。また、電圧印加下での測定において、磁気カー楕円率の飽和信号強度の変化を見出した。カ ー楕円率信号は軌道磁気モーメントを反映した量であることから、電圧印加による軌道磁気モーメ ントの変化を観測したと期待される。今後は磁気光学スペクトル測定を用いて軌道磁気モーメント 変化の定量評価を通して、電圧効果の起源解明を試みたい。



図 7. パルス電圧を印加した時の磁化の運動のシミュレーション。パルス幅が 0.4ns のとき磁化反転が起こる。 パルス幅が 0.8ns になると磁化は一周して元に戻ってしまう。パルス幅が 2.3ns より長くなるとスピン系にエネル ギーが蓄積するためにパルスを切った後のリングが大きくなり、有限温度下では磁化反転が不確実となる。

§4. 成果発表等(4-1) 原著論文発表●論文詳細情報

1. Hiroki Maehara, Kazumasa Nishimura, Yoshinori Nagamine, Koji Tsunekawa, Takayuki Seki, Hitoshi Kubota, Akio Fukushima, Kay Yakushiji, Koji Ando, and Shinji Yuasa, "Tunnel Magnetoresistance above 170% and Resistance-Area Product of $1 \Omega(\mu m)^2$ Attained by In situ Annealing of Ultra-Thin MgO Tunnel BarrierTunnel Magnetoresistance above 170% and Resistance-Area Product of 1 Omega (mu m)(2) Attained by In situ Annealing of Ultra-Thin MgO Tunnel Barrier", Applied Physics Express, vol. **4**, no.3, 033002, 2011.3.