

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18827

研究課題名(和文) ストレッチャブルスピンドバイス実現を目指した超瞬間熱処理プロセス構築への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to realize ultra-instantaneous annealing process for stretchable spin devices

研究代表者

千葉 大地 (Chiba, Daichi)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：10505241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：CoFeB/MgO系MTJにおいて、フラッシュランプアニーリングを用いることにより、わずか1.7秒で100%に迫る高いTMR比を達成した。CoFeB層は熱によるBの拡散が完了する前に結晶化し始める可能性が高いことが分かった。これらの結果と考察から、CoFeB層の結晶化、B拡散等を細かく制御することが、フラッシュランプアニーリング条件をさらに改善する重要な要素になることが予想される。この結果は、フラッシュランプアニーリングが固体磁気メモリ(MRAM)や磁気センサーの製造において重要なスピントロニクスデバイスプロセスの時間コストを大幅に削減できることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた結果は、フラッシュランプアニーリング手法による瞬間熱処理がMRAMや磁気センサーの製造において重要なスピントロニクスデバイスプロセスの時間コストを大幅に削減できることを示唆している。また、圧倒的な時間短縮に加え、アニール処理にかかるエネルギーコストの削減も期待される。基板とその上のデバイスとの間の温度勾配のさらなる調査が必要であるが、FLAは耐熱性の低いフレキシブルまたはストレッチャブル基板上に形成されたスピントロニクスデバイスのアニールプロセスとしても有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In CoFeB/MgO MTJs, a high TMR ratio approaching 100% was achieved in only 1.7 seconds using flashlamp annealing. It was found that the CoFeB layer likely begins to crystallize before the thermal diffusion of B is completed. Based on these results and discussion, it is expected that fine control of crystallization, B diffusion of the CoFeB layer will be an important factor in further improving the FLA conditions. These results suggest that flashlamp annealing can significantly reduce the time cost of spintronics device processes, which is important in the fabrication of MRAM and magnetic sensors.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：瞬間熱処理 フラッシュランプアニーリング スピントロニクス 磁気トンネル接合 フレキシブルスピントロニクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

スピントロニクス=磁気記録や情報処理、というイメージが強く、そこからの脱却が困難である。そこで、研究代表者は、スピントロニクスで力学センシングを行うという新たな方向性を切り拓くことに挑戦している[1]。この取り組みが成功すれば、医療・スポーツ・VR・インフラなど、これまでのスピントロニクスの延長線上にない新たな展開が拓け、産業応用の観点だけでなく、高い学術的波及効果がある。これを実現するためには、柔らかい、生体親和性の高い基材上でのスピンデバイスの形成が不可欠である。特に熱耐性の低い基材上での熱処理プロセス技術の確立と高度化がカギを握る。そこで、研究代表者はスピンデバイスが実装されている基材表面のみを「超瞬間熱処理」する技術を開拓することによってこの課題を解決することに挑戦したいと考えた。

短時間で熱処理を行う先行研究として、Si 基板上に形成された磁気トンネル接合(MTJ)のラピッドサーマルアニーリング(RTA)がすでに報告されている[2]。しかし、高いトンネル磁気抵抗(TMR)比を得るには、数十秒以上の熱処理が必要であり、基材や周辺も同一温度に加熱されているものと考えられる。また、RTA ではなく、通常の熱処理炉を利用した 1 時間程度の長時間熱処理では、500°C を超えると TMR 比が低下することが報告されている[3]。

## 2. 研究の目的

本研究では半導体分野等で利用が広がりつつある超瞬間熱処理プロセス=フラッシュランプアニーリング(FLA)に注目する。具体的には、スピントロニクス素子として最も広く用いられている、磁気トンネル接合をターゲットとした FLA 技術を開拓する。本研究を最初のステップとした将来の最終目標として、スピントロニクスなど、新たな産業展開を見せようとしている先端研究へこれを拡大適用することでデバイスプロセス革命をもたらす、不可能を可能にするプロセスで、作ることができなかったデバイスの作製を可能ならしめることに挑戦する。

RTA や、通常の熱処理炉で行われる数十～数時間オーダーの長時間熱処理に対し、FLA は、表面だけ、超短時間・超高温にできるという大きな特徴がある。光が照射された表面だけが加熱されるため、メタルマスクなどで熱処理不必要な部分を覆えば、選択的領域だけ加熱することも可能である。また超短時間(秒スケール)であることから、配線や周辺回路の熱処理温度耐性を緩和できる可能性もある。つまり、これまでの熱処理プロセスを大幅時短し、また選択熱処理・条件緩和という新たな可能性をもたらすことが FLA を用いた MTJ 熱処理プロセスの独創性・先進性としてあげられる。

さらには、前述のように、最近研究代表者が進めている、フレキシブルスピントロニクス[1]において、柔らかい基材にダメージを与えないプロセス手法としての利用も適用可能である。現在用いているフレキシブル基板よりも、さらにストレッチャブルで生体親和性の高い、比較的熱耐性の低い基材上に実装された MTJ のプロセス、あるいは有機周辺回路を含むプロセスに自由度をもたらす手法として大いに期待がもてる。

研究代表者は最近、FLA を使い、Si 基板上に形成した CoFeB/MgO 系 MTJ に 10 マイクロ秒程度の超短光パルスを一発で 1-2 秒間、繰り返し連続照射することにより、100%の TMR 比を得た。簡易なシミュレーションではあるが、パルス光照射中の表面温度は最高で 1000°C 程度まで上昇していると推定した。かかる高温にもかかわらず、MTJ や周囲の配線(Cu, Ru, Ta などで構成)にダメージは無く、高い TMR 比を得た。降温速度も早く、10-20 秒後には基材周辺温度は 50°C 以下にまで低下する。この降温速度の速さは表面のみが加熱されていることによるものである。

このような高い TMR 比を発現させるには、ハーフメタル的なバンドが CoFeB 内に形成される必要があり、そのためには製膜時にはアモルファスであった CoFeB が結晶化しなければならない。この結晶化については、熱処理により CoFeB 中の B(ボロン)が隣接する Ta 層などに吸収されることで、CoFeB の bcc-CoFe への結晶化が促進することが知られている。

ここで、「1-2 秒の短い時間スケールで本当に結晶化が引き起こされているかどうか」という疑問が生じる。CoFeB の結晶化が促進しないと、高い TMR 比は得られないはずであるからである。さらにはこのような短い時間スケールの中で、Ta(タンタル)での B の吸収も起こっているかどうか興味深い点である。

原子拡散や結晶化に要する時間は、温度に対して指数関数的に変化すると予想されるが、フラッシュアニールによる瞬間加熱が本当に原子拡散と結晶化を瞬時に引き起こしているのであろうか？あるいは長時間熱処理とはどこか様子が異なるのであろうか？これらを解明することで、フラッシュアニールのプロセスレシピをさらに改良し、あるいは様々な状況に応じて対応可能なフラッシュアニールにしかできない必須要素技術に資するレシピを見出せる可能性も出てくる。後者(長時間熱処理とはどこか様子が異なるのであろうか?)は、具体的には熱処理による原子拡散などを照射パワー・照射時間でコントロールできる可能性を見出すことで、レシピに合った MTJ 膜構成の再検討や、MTJ の膜構成としてこれまで難しかった構成を検討の土俵に入れることができる可能性があるということである。そこで本研究では透過型電子顕微鏡を用いた

CoFeB 瞬間結晶化の機構解明について取り組むこととした。

### 3. 研究の方法

Si 基板上に形成した CoFeB/MgO 系 MTJ 試料の FLA や通常のアニール炉による熱処理は大阪大学産業科学研究所にて行った。また、透過型電子顕微鏡を用いた実験は、大阪大学超高压電子顕微鏡センターにて行った。用いた MTJ は、基板側から、Ta/Ru/Ta/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>/MgO/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>/Ta/Ru という構成となっている。各層の厚みは数 nm である。

Xe フラッシュランプの典型的な光照射プロファイルは以下のとおりである。2 ms の間に 10 個の光パルス (10 μs) を照射し、この一連のパルスを 1 つのパルスバンチと定義する。実験では、このパルスバンチを  $n$  回、N<sub>2</sub> 噴霧条件下で 50 ms 間隔で繰り返し照射した。したがって、総照射時間は  $52n - 50$  ms となる。各  $n$  回の条件での光照射時に、同一ウェハ上に作製した複数の MTJ を Al 製のサンプルホルダー上に固定した。光照射中および光照射後の試料位置付近のホルダーの温度は、熱電対でモニターした。ホルダーの温度は FLA 中に 180°C まで上昇し、光照射後 3-4 秒で 50°C 以下に低下しており、試料ホルダーの余熱によるアニール効果は支配的でないことが示唆される。また、ウェハ表面の温度、すなわち MTJ ピラー部の温度は、FLA 時に非常に高くなることが予想されるが、ウェハ表面の温度を直接モニターすることは困難である。そこで、同様の層構造を想定し、ウェハ表面温度のシミュレーションを行ったその結果、 $n > 30$  では 1000°C を超える温度となることが予想された。

MTJ 内の CoFeB や MgO 層の結晶性に及ぼす FLA の影響を見るために、HRTEM (high-resolution transmission electron microscope) と EDX (energy-dispersive X-ray spectrometry) の測定を行った。この測定のため、集束イオンビームマイクロサンプリング法により、断面試料を作製した。

### 4. 研究成果

3 で述べた条件のもと、FLA を行った結果、 $n = 33$  (総照射時間 ~ 1.7 秒) で最大 100% に近い TMR 比が得られた。一方、 $n$  がさらに大きくなると、TMR 比は徐々に減少することが分かった。

HRTEM 測定では、アニール前の MTJ の CoFeB 層はアモルファス状態であるが、通常アニールの MTJ では、(001) 配向の結晶化した状態であった。一方、 $n = 33$  の FLA を施した MTJ では、上層の CoFeB 層で結晶化が見られるが、下層では結晶化領域が MgO 層直下の約 1 nm の領域に限定されていることがわかった。さらに  $n$  を大きくすると、ボトム CoFeB 層での結晶化が全領域に拡大することがわかった。一方で、450°C で通常アニールを行った MTJ の TMR 比は 118% であった。

一方 EDX による原子分析の重要な結果は、通常アニールまたは FLA 後に、2 つの B (ボロン) ピークがそれぞれ上部および下部 Ta 層に向かってわずかにシフトしていることである。アニールプロセスによって上部および下部 Ta 層への B 拡散が誘発されていることがわかる。通常アニールの MTJ に比べて FLA の MTJ では MgO 層付近のボトム CoFeB 層でより大きな残留 B が確認され、FLA ではアニール時間が大幅に短いため、B 拡散が起こりにくいことが示唆される。この CoFeB と MgO の界面付近の残留 B が、FLA を施した MTJ の TMR 比が通常アニール後の MTJ のそれよりも小さい理由の 1 つであると予想される。B 拡散は CoFeB の結晶化を促進することが知られているため、ここで示唆された B 拡散の少なさは、 $n = 33$  の FLA を施した MTJ における最下層の CoFeB 層の不完全な結晶化の原因の 1 つになりうると考えている。

$n = 40$  と  $42$  の MTJ でも、底部 CoFeB 層周辺の B は依然として多く存在するが、CoFeB 層のほぼ完全な結晶化が観察された。熱的に活性化された B の拡散と CoFeB の結晶化の時間スケールの違いが、底部 CoFeB の結晶化の  $n$  依存性に重要な役割を果たすと考えられる。なお、MTJ ピラー内の温度勾配は、底部 CoFeB の結晶化の  $n$  依存性のもう一つの可能性であるが、この効果は現在のナノメートルサイズの膜厚を持つ層状構造では重要でない可能性がある。

結論を述べると、CoFeB/MgO 系 MTJ において、FLA を用いることにより、わずか 1.7 秒で 100% に迫る高い TMR 比を達成した。通常アニールを行った MTJ と FLA を施した MTJ では B の拡散の様子が異なり、CoFeB 層は熱による B の拡散が完了する前に結晶化し始める可能性が高いことが分かった。これらの結果と考察から、CoFeB 層の結晶化、B 拡散等を細かく制御することが、FLA 条件をさらに改善する重要な要素になることが予想される。例えば、 $n = 33$  照射後に Xe ランプの出力を下げたり、パルスバンチの間隔を大きくしたりして、よりソフトな FLA 処理を加えることで、より良い条件が見つかるかもしれない。いずれにせよ、MTJ のアニール工程はわずか 1 分以内に終了することが期待される。

この結果は、FLA が MRAM や磁気センサーの製造において重要なスピントロニクスデバイスプロセスの時間コストを大幅に削減できることを示唆している。また、圧倒的な時間短縮に加え、アニール処理にかかるエネルギーコストの削減も期待される。基板とその上のデバイスの間の温度勾配のさらなる調査が必要であるが、FLA は耐熱性の低いフレキシブルまたはストレッチャブル基板上に形成されたスピントロニクスデバイスのアニールプロセスとしても有用であると考えられる。

<引用文献>

- [1] 千葉大地, フレキシブルスピントロニクスの新展開, 応用物理 89, 585-588 (2020).
- [2] W. Wang, S. Hageman, M. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102502 (2011).
- [3] S. Ikeda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082508 (2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saito K., Imai A., Ota S., Koyama T., Ando A., Chiba D.	4. 巻 120
2. 論文標題 CoFeB/MgO-based magnetic tunnel junctions for film-type strain gauge	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 072407 ~ 072407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0085272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 千葉 大地
2. 発表標題 フレキシブル基材上に形成したスピントロニクス素子によるひずみセンシング
3. 学会等名 第36回エレクトロニクス実装学会春季講演大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 磁気抵抗素子の製造方法	発明者 千葉大地、関谷毅、 今井亜希子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/025284	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

大阪大学産業科学研究所・千葉研究室 <a href="https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/se/">https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/se/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	深見 俊輔  (Fukami Shunsuke)  (60704492)	東北大学・電気通信研究所・教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関