

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560355

研究課題名(和文)極微細スピントロニクスデバイス形成技術の開発

研究課題名(英文)Development of formation technology for nano spintronics device

研究代表者

池田 正二(Ikeda, Shoji)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：90281865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：30nm以下の微細レジストパターン形成の問題を解決するために、HMDSを用いたレジストパターン形成技術を構築した。HMDSの塗布プロセスによって、レジストパターンの形成状態に違いがあることが分かった。このプロセスの改善により、30nm以下のMTJを形成することが可能となった。30nm以下のMTJの実現に向け、CoFeB/MgO積層構造、2重MgO記録層構造の材料探索を行った。

研究成果の概要(英文)：A difference in the EB-resist pattern formation depending on the HMDS coating process was confirmed. By improvement of this process, formation of MTJ of less than 30 nm was enabled. Material research such as CoFeB/MgO stack and double MgO stack structures have been performed for realization of MTJ of less than 30 nm.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：磁気トンネル接合

## 1. 研究開始当初の背景

不揮発性磁気トンネル接合 (MTJ) をメモリセルとして搭載した磁気抵抗ランダムアクセスメモリ (MRAM) をメインメモリに用いることで、情報通信機器の瞬時起動の実現・静的消費電力の大幅低減などが期待できる。また、MTJ を用いた不揮発性論理集積回路では、MTJ を演算回路中の配線レイヤーに配置することで不揮発性による低消費電力化・立体構造による配線遅延の低減が可能となり、さらに素子削減も期待でき、半導体のみでは不可能であった超低消費電力・高性能化が可能である。このように、MTJ を利用した不揮発性デバイスは環境配慮型デバイスとしてのポテンシャルを有している。

MRAM は現在国内外の研究機関・企業により開発が進められている。2006 年には 4Mbit、2010 年には 16Mbit の MRAM が米国企業の Everspin から製品化されている。この MRAM には、書き込み方式としてビット線とワード線に電流を流し発生する合成磁界によって自由層 (記録層) の磁化を反転させる磁界書き込み方式が採用されており、この方式では自由層の磁化スイッチング磁界が MTJ の微細化に伴い大きくなりビット線・ワード線への印加電流量が増大するため、高密度化による消費電力の増大が懸念されていた。この解決策として、スピン注入磁化反転方式が注目されている。スピン注入磁化反転は磁性層からスピン偏極して流れる伝導電子と自由層の磁化の間の角運動量の授受により、自由層の磁化にトルクが働き磁化反転が生じる現象で、1996 年に理論的に提案された。1998 年に巨大磁気抵抗 (GMR) 素子においてスピン注入による抵抗変化が、2000 年には磁化反転が実験的に実証され、その後 MTJ においても実験的に実証されている。このスピン注入磁化反転は MTJ の接合面積が小さくなるほど、書き込み電流が小さくできるスケラブルな書き込み方式である。すなわち、このスピン注入磁化反転方式を磁気情報書き込みに応用した RAM (Spin-transfer torque MRAM: STT-MRAM) は大容量になるほど書き込み電流が小さくなるため、低消費電力化の可能性から期待されている。STT-MRAM は 2005 年にソニーが 4kbit のチップを試作した。我々のグループにおいては 2007 年に 2Mbit の双方向書き込みチップで動作実証し、さらに 2009 年には積層フェリ自由層を持つ面内磁気異方性型 MTJ (i-MTJ) を使用し 150 nm-CMOS プロセスに基づく 32Mbit STT-MRAM において動作実証している。しかし、最先端の CMOS との混載においては MTJ のサイズの縮小に伴う熱安定性の低下に起因する誤書き込みが問題となる。そこで、最先端 CMOS プロセスで微細化しても 10 年データ保持の熱安定性が得られる可能性から、大きな磁気異方性を有する垂直磁気異方性電極を用いた p-MTJ が注目されている。2010 年には東芝において p-MTJ を利用した

64Mbit の STT-MRAM の動作実証がなされている。

最先端微細プロセスで CMOS と MTJ をハイブリッドさせた STTT-MRAM や不揮発性論理集積回路を実現するためには、以下のような開発課題がある。

- (1) デバイスの高速性の観点からの TMR 比の向上 (高信号出力化)
- (2) 低消費電力化のための書き込み電流の低減
- (3) 10 年間のデータ保持を保證する熱安定性の向上
- (4) 半導体プロセスでの MTJ の熱処理耐性 (350 ~ 400°C) の確保

我々が開発した CoFeB 電極/MgO 障壁 p-MTJ では、40nm において、100%以上の TMR 比・低 IC0・高・高熱処理耐性を同時に実現することができ、応用上有望であることを見出した。

## 2. 研究の目的

30nm 直径以下のさらなる MTJ の微細化に対しては、界面磁気異方性を増加し、かつダンピング定数を低減する材料探索等が必要であり、そのためには 20 ~ 30nm スケールの素子プロセスの開発を行う必要がある。20 ~ 30nm スケールの微細な素子プロセスでは、レジスト流れ・レジスト倒れによる素子不良が顕著にみられ、再現性も悪い。その一因として、基板とレジストとの濡れ性 (親水性・疎水性) が考えられ、このデータを蓄積しプロセス構築を行い、20 ~ 30nm スケールでのスピントロニクスデバイスの評価・材料開発を行う。

## 3. 研究の方法

MTJ 構造の成膜はスパッタ装置で行った。基板には 3 インチの熱酸化膜付 Si 基板を用いた。レジストパターン形成には電子線描画装置を用いた。レジストの濡れ性評価のために接触角計を導入した。MTJ に微細加工するためにミリング装置を用いた。磁気特性の測定には振動試料型磁力計を用いた。トンネル磁気抵抗効果は 4 端子法で評価した。

## 4. 研究の成果

H23 年度は、30nm 以下のレジストパターンを形成する際に、レジスト流れ・レジスト倒れの一因として考えられる基板の濡れ性を改善するために、HMDS (密着性向上塗布剤) での処理方法について検討した。また、レジストの濡れ性検討のために新規に接触角計を導入した。さらに、20 ~ 30nm スケールの CoFeB/MgO 垂直磁気異方性 MTJ の熱安定性の調査に向けて磁気異方性の CoFeB 組成依存性について検討した。30nm 以下のレジストパターンを形成する際に、レジスト流れ・レジスト倒れさらにその再現性が問題となっていた。その一因としてレジストと基板との濡れ性が挙げられる。そこで、現行プロセスでのレジスト流れ・レジスト倒れ等の基礎データ

を SEM 観察により蓄積し、さらに、レジストと基板との濡れ性を評価するために新規に接触角計を導入し・立ち上げを行った。

まず、30 nm 以下のレジストパターンを電子線描画装置により形成する際に、レジスト流れ・レジスト倒れの一因として考えられる基板の濡れ性を改善するために、HMDS(密着性向上塗布剤)での処理方法について検討した。HMDS 雰囲気中でレジストを熱酸化膜付き Si 基板にスピンコーターを用い塗布する方法と HMDS をスピンコーターで熱酸化膜付き Si 基板に塗布しその後レジストを塗布する方法でパターンを形成し SEM 観察により比較した。その結果、HMDS をスピンコーターで直接基板に塗布する方法の方が微細なレジストパターンにおいて流れ・倒れが抑制されることが分かった。また、レジストの濡れ性検討のために新規に接触角計を導入し、次年度以降のデータ蓄積のための準備を行った。さらに、20 ~ 30nm スケールの CoFeB/MgO 垂直磁気異方性 MTJ の熱安定性の調査に向けて CoFeB 磁性層の B 組成依存性について検討した。試料構造は基板/Ta(5)/MgO(1.0)/(Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>100-x</sub>B<sub>x</sub>(1.5-3.0)/Ta(5)/Ru(5) (単位:nm)であり、MTJ の上部電極構造に対応する。ターゲットの B 組成は  $x = 0-25at\%$  で変化させた。300 で熱処理した後に CoFeB/MgO の垂直磁気異方性は CoFeB が 1.5nm 厚の時に実効磁気異方性エネルギーが最大となり、界面磁気異方性エネルギーと反磁界エネルギーの兼ね合いに起因していることを示した。

H24 年度は、レジスト流れの基板との濡れ性の関連性について接触角計を用い検討した。また、MTJ 構造の最適化のために CoFeB/MgO 下部電極構造に対応する積層膜の磁気異方性を調べた。さらに、30nm 以下の MTJ 素子を作製し評価した。30nm 以下のレジストパターンを電子線描画により形成する際の HMDS 雰囲気中でレジストを基板にスピンコーターを用い塗布する方法と HMDS をスピンコーターで基板に塗布しその後レジストを塗布する方法とでは、後者の方が微細なレジストパターンにおいて流れ・倒れが抑制されることが分かっている。そこで、接触角計を用い前述の 2 つの方法の HMDS 処理を行った熱酸化膜付 Si 基板においてレジストを滴下し、基板上のレジスト形状から接触角を評価した。その結果、2 つの HMDS の処理方法において、レジストの接触角に違いが見られ、レジスト流れと基板の濡れ性に関連性があることがわかった。さらに、HMDS をスピンコーターで塗布する前に基板をあらかじめ加熱するとよりレジストパターンにおいて流れ・倒れが抑制されることが分かった。次に 30 nm 以下の CoFeB/MgO MTJ を形成し特性評価をする前に、その MTJ の構造最適化を図るために前年度の上部磁性電極構造に引続き、下部磁性電極構造の磁気特性について調べた。試料構造は基板/Ta(5)/(Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>)<sub>100-x</sub>B<sub>x</sub>(1.5-3.0)/MgO(1.0)/Ta(5)/Ru(5) (単位:nm)

であり、ターゲットの B 組成は  $x = 0-25at\%$  で変化させた。熱処理は 300 で行った。その結果、飽和磁化と界面磁気異方性エネルギーは下部磁性電極構造の方が小さくなっている。これは、CoFeB に隣接する Ta への B の拡散の仕方の違いに関連しているものと考えられる。一方、実効磁気異方性エネルギー密度は上部磁性電極構造(記録層)と下部磁性電極構造(参照層)とも同様の CoFeB 組成  $x=20$  で最大になった。このように記録層と参照層の最適化を行った後に、改善した HMDS 処理を用い MTJ 素子を作製した。MTJ の接合部のレジスト現像後の SEM 観察の結果 20 ~ 30nm のレジストパターンが形成されていることを確認した。MTJ プロセス完了後に 25nm の素子については、抵抗  $\times$  接合面積積  $RA$  の値から見積もった素子サイズとも矛盾しない。作製した素子において、室温で  $R-H$  特性を測定したところ、参照層と記録層ともに CoFeB 単層を使用しているために、参照層と記録層の熱安定性(保磁力)に大きな違いが無く、反平行磁化配列が安定でないために、詳細な TMR 特性評価にはいたらなかった。このように、最終年度に掲げていた目標である微細な MTJ での磁氣的・電氣的特性評価まで達成でき、さらに、参照層の熱安定性向上のための材料・素子構造の検討に着手することができた。

最終年度の H25 年度は、熱安定性向上のための参照層と記録層の材料・構造について検討し、さらに微細素子に関する知財化を行った。前年度に CoFeB の膜厚差を利用した 25nm 径の磁気トンネル接合を HMDS の処理方法を改善し作製し、参照層と記録層の熱安定性に大きな違いが無く、詳細な TMR 特性評価にはいたっていなかった。そのため、参照層に関しては、2 つの Co/Pt 多層膜層間に Ru を挿入した反平行結合膜を開発した。一方、記録層においては 2 重 CoFeB-MgO 界面構造にすることで、書込みに必要な電流を従来構造の単界面 CoFeB-MgO p-MTJ とほぼ同等の値に維持したまま熱安定性を増加させることができることがわかっている。スピン注入磁化反転の書込み電流は熱安定性とトレードオフの関係にあると考えられ、熱安定性を維持しつつ書込み電流を更に低減するためには磁気ダンピング定数の小さい磁性材料探索が必要である。Fe は強磁性 3d 遷移金属の中で低磁気ダンピング定数を有することで知られている。そこで、p-MTJ の記録層への適用を想定し、FeB を磁性層に適用した 2 重 FeB-MgO 界面積層構造の磁気特性を調べ、磁気異方性について検討した。熱酸化膜付き Si 基板上に Ta/MgO(1.0)/Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>( $t = 2 \sim 4$ )/MgO(1.0)/Ta(5)/Ru(5)を成膜した。熱処理は 300 で 1 時間行った。実効磁気異方性エネルギー密度  $K_{eff}$  と磁性層膜厚  $t$  の積  $K_{eff}t$  (単位面積当たりの実効磁気異方性エネルギー)を、磁化曲線から求め、その  $K_{eff}t$  の  $t$  依存性の  $y$  切片から界面磁気異方性エネルギー  $K_i$  を決定した。

FeB-MgO 単界面積層構造において  $K_1=1.4$  mJ/m<sup>2</sup>であったものが、2重 FeB-MgO 界面積層構造を適用することで、 $K_1=2.3$  mJ/m<sup>2</sup>に増加することがわかった。しかしながら、2重界面にしても  $K_1$ が単界面の2倍に達していない。これは、上下の MgO の配向性や界面のミキシングの違いによるものであると TEM および EDX 分析から推察される。そこで、上部の MgO の配向性を改善する複合磁性記録層の開発する設計指針を得た。また、20~30nm スケールの微細な磁気トンネル接合に関し特許出願を行った。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

S. Ishikawa, H. Sato, M. Yamanouchi, S. Ikeda, S. Fukami, F. Matsukura, and H. Ohno, "Magnetic properties of MgO-[Co/Pt] multilayers with a CoFeB insertion layer," Journal of Applied Physics 査読有、113 巻、2013 年、017C721-1-017C721-3

DOI: 10.1063/1.4798499

S. Ikeda, R. Koizumi, H. Sato, M. Yamanouchi, K. Miura, K. Mizunuma, H. D. Gan, F. Matsukura, and H. Ohno, "Boron composition dependence of magnetic anisotropy and tunnel magnetoresistance in MgO/CoFe(B) based stack structures," IEEE Transactions on Magnetics 査読有、46 巻、2012 年、3829-3832

DOI: 10.1109/TMAG.2012.2203588

S. Ikeda, H. Sato, M. Yamanouchi, H. D. Gan, K. Miura, K. Mizunuma, S. Kanai, S. Fukami, F. Matsukura, and H. Ohno, "Recent progress of perpendicular anisotropy magnetic tunnel junctions," SPIN 査読有、2 巻、2012 年、1240003-1-1240003-12

DOI: 10.1142/S2010324712400036

[学会発表](計 12件)

Y. Horikawa, S. Ishikawa, S. Ikeda, H. Sato, S. Fukami, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, "Top MgO layer thickness dependence of magnetic anisotropy in MgO/FeB/MgO stacks," 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 20 日, 青山大学

堀川喜久, 石川慎也, 池田正二, 佐藤英夫, 山ノ内路彦, 深見俊輔, 松倉文礼, 大野英男, "MgO/Fe(B)/MgO 積層膜の磁気特性," 応用物理学会東北支部第 68 回学術講演会, 2013 年 12 月 6 日, 青山大学

池田正二, 佐藤英夫, 山ノ内路彦, 石川

慎也, 水沼広太郎, 金井駿, 深見俊輔, 松倉文礼, 笠井直記, 大野英男, "不揮発性集積回路のための磁気トンネル接合の進展," 半導体界面制御技術 154 委員会・薄膜 131 委員会合同研究会(招待講演), 2013 年 01 月 18 日, キャンパスイノベーションセンター東京

S. Ikeda, R. Koizumi, S. Ishikawa, H. Sato, M. Yamanouchi, K. Mizunuma, S. Kanai, F. Matsukura, H. Ohno, "Magnetic anisotropy in CoFe(B)/MgO stack structures," The 2nd International conference of Asia Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), 2012 年 10 月 02 日~2012 年 10 月 05 日, Nara prefectural New Public Hall

池田正二, "スピントロニクス基礎," 新学術領域研究「超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア」プレスクール「異分野理解を深めるために」(招待講演), 2012 年 08 月 29 日, 北海道大学

S. Ikeda, M. Yamanouchi, H. Sato, K. Miura, H. D. Gan, K. Mizunuma, S. Fukami, S. Kanai, F. Matsukura, N. Kasai, and H. Ohno, "Perpendicular CoFeB-MgO magnetic tunnel junction," SPIE Nanoscience+Engineering 2012 (招待講演) 2012 年 08 月 12 日~2012 年 08 月 16 日, San Diego Convention Center, USA

池田正二, 佐藤英夫, 山ノ内路彦, 三浦勝哉, 水沼広太郎, 金井駿, 松倉文礼, 大野英男, "不揮発性集積回路応用に向けたナノ微細磁気トンネル接合," 共同プロジェクトS 研究会, 2012 年 07 月 13 日, 早稲田大学理工学部

S. Ikeda, R. Koizumi, H. Sato, M. Yamanouchi, K. Miura, K. Mizunuma, H. D. Gan, F. Matsukura, and H. Ohno, "CoFeB composition dependence of magnetic anisotropy and tunnel magnetoresistance in CoFeB/MgO stack structures," IEEE International Magnetic Conference (INTERMAG), 2012 年 05 月 07 日~2012 年 05 月 11 日, Vancouver Convention Center, Canada

小泉遼平, 佐藤英夫, 山ノ内路彦, 池田正二, 松倉文礼, 大野英男, "CoFeB/MgO 積層構造における磁気特性の CoFeB 組成依存性," 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学

小泉遼平, 佐藤英夫, 山ノ内路彦, 池田正二, 松倉文礼, 大野英男, "CoFeB/MgO 積層構造における磁気特性の CoFeB 組成依存性," 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学  
池田正二, 山ノ内路彦, 佐藤英夫, 甘華東, 小泉遼平, 三浦勝哉, 水沼広太郎, 金井駿, 松倉文礼, 大野英男, "超薄膜

を用いた垂直磁化型強磁性トンネル接合,” 第 59 回 応用物理学関係連合講演会(招待講演), 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学

R. Koizumi, S. Ikeda, H. Sato, M. Yamanouchi, K. Miura, K. Mizunuma, H. D. Gan, F. Matsukura, and H. Ohno, “ B concentration dependence of magnetic anisotropy in MgO/CoFeB/Ta stack structure ”, The 2nd CSIS International Symposium on Spintronics-based VLSIs, 2012 年 2 月 2 日, Tohoku University, Sendai

〔図書〕(計 1 件)

池田正二、佐藤英夫、山ノ内路彦、石川慎也、水沼広太郎、金井駿、深見俊輔、松倉文礼、笠井直記、大野英男、“不揮発性集積回路のための磁気トンネル接合の進展,” 半導体界面制御技術 154 委員会・薄膜 131 委員会合同研究会資料, 2013, 総ページ数 41 (9-15)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ

発明者: 池田正二, 佐藤英夫, 深見俊輔,  
山ノ内路彦, 松倉文礼, 大野英男,  
石川慎也

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-219675

出願年月日: 2013 年 10 月 22 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 正二 (IKEDA, SHOJI)  
東北大学・電気通信研究所・准教授  
研究者番号: 90281865