

令和元年6月21日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06083

研究課題名(和文) Fe系磁性合金ハイブリッドドット創成によるスピン・電子制御と新機能メモリ応用

研究課題名(英文) Formation of Fe-based Hybrid-Nanodots and Their Magnetoelectronic Transport Properties

研究代表者

牧原 克典 (Makihara, Katsunori)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90553561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：保磁力の異なる規則化合金FePtナノドットの二層構造の局所電気伝導特性を非磁性AFM探針を用いて評価した結果、ナノドットの保磁力差を反映してドットの磁化状態に起因する電子輸送変化が室温で観測できた。また、4.5kOeで平行磁化状態を実現でき、1.0~2.0kOeを印加することで保磁力の小さな下層ドットの磁化方向のみを制御できることが分かった。さらには、シリコン熱酸化膜上の極薄Fe/Si/Fe積層構造を外部非加熱でリモートH₂プラズマ処理することで、Feシリサイドナノドットが高密度・一括形成できるとともに、初期膜厚の組成比を制御することで、ホイスラー合金Fe₃Si相のナノドットの形成を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、次世代不揮発性ワークメモリとして磁気トンネル接合(MTJ)を用いた磁気抵抗メモリ(MRAM)に高い関心が集まっているが、高密度集積化と高信頼動作の確保の両立が重要課題となっている。本研究で提案する「磁性合金ナノドットのハイブリッド集積構造」は、異なる磁化特性を有する合金ナノドットの一次元連結構造でハイブリッド集積構造内の磁化状態を反映するトンネル磁気抵抗効果を使った不揮発性メモリ開発に向けた独創的な構造であり、これらの課題は克服できる。

研究成果の概要(英文)：We fabricated FePt and D03-orderd Fe₃Si-nanodots nanodots on an ultrathin SiO₂ and evaluated local I-V characteristics through individual dots by using a magnetic cantilever under the external magnetic fields. A significantly high spin dependent current ratio of more than 100 was observed by changing the relative direction of magnetizations between a FePt nanodot base and a CoPtCr-coated atomic force microscope probe at room temperature. We believe our findings will open a way to realize a spin transistor that exhibiting a high on/off ratio, sufficiently large thermal stability for data retention, low power consumption, and room temperature operation.

研究分野：半導体工学

キーワード：磁性ドット

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノメートル領域において、スピンを活用した室温・低電圧(1V程度)動作する不揮発メモリが実現できれば、飛躍的な進歩を遂げているシリコン ULSI 技術をベースに Si 系量子ドットトランジスタやフローティングメモリデバイスを組み合わせ、将来の少数電子・少数スピンを使った大規模な高度情報処理へと発展する可能性が高い。

本研究において提案する保磁力の異なる磁性合金ナノドットを極薄シリコン酸化膜を挟んで一次元連結した磁性合金ハイブリッドドット構造は、平成 25 年度からの 3 年間の若手研究 A において確立した(I)リモート水素プラズマ支援による合金ナノドットおよび規則化シリサイドナノドットの高密度・一括形成技術と(II)シリコン量子ドットのセルフアラインプロセスを組み合わせ、高度化することで初めて実現できる。この保磁力の異なる磁性合金ナノドットが一次元結合した系では、外部磁場の大きさにより、ドット間の磁氣的結合を変調・制御できると考えられる。具体的には、磁化固定ドットとして、実績のある垂直磁気異方性を有する規則化合金 L_{10} -FePt ナノドット形成プロセスと磁化フリードットとして、 DO_3 - Fe_3Si ナノドット形成プロセスを融合させ、一次元に自己整合したスピハイブリッド構造を形成する。この構造では、スピン固定ドットとスピフリードットの保磁力に応じた外部磁場により各ドットのスピン方向を平行・反平行状態を制御する。つまり、各々のドット内のスピン方向が平行状態の場合は、トンネル磁気抵抗が低下するため低抵抗状態となる。一方、スピン平行状態から弱磁場を印加し、フリー層のみスピン反転させると、トンネル磁気抵抗が増大するため、高抵抗状態が実現できる。従って、この一次元連結磁性合金ドットハイブリッド構造では、スピフリードットのスピン反転により抵抗変化メモリ効果が期待できる。さらには、低電流密度スピン注入磁化反転による書き込み・消去が実現を目指す。

2. 研究の目的

磁気異方性を有する規則化合金ナノドット(L_{10} 構造 FePt)と磁性シリサイド(DO_3 構造 Fe_3Si) ナノドットが一次元(縦積み)連結した磁性ハイブリッドドット構造を新たに創成し、磁性ドット間のスピン相関が電子輸送に及ぼす影響を明らかにする。さらには、スピン相関の制御手法を確立し、磁性ハイブリッドドットを用いた新規な高密度不揮発メモリの実現を目指す。具体的には、申請者が確立したプロセス技術 (I) IV 族半導体量子ドットの自己整合・セルフアラインプロセス、(II) リモート水素プラズマ支援合金化反応技術、(III) 規則化合金ナノドットの形成技術、を融合し、プロセスを高度化することで磁性ハイブリッドドット構造を創成し、低電流密度スピン注入磁化反転を活用した低消費電力抵抗変化メモリを実現する。

3. 研究の方法

極薄金属(Pt/Fe)積層構造を、極短時間 VHF リモート水素プラズマに曝すことで、規則化合金 L_{10} -FePt ナノドットを形成した後、Si および Ge の選択成長および極薄 Fe 薄膜を形成した後、リモート水素プラズマのフラックス量の精密制御により DO_3 - Fe_3Si ナノドットを形成することで、磁性合金ナノドットセルフアラインプロセスを確立し、異なる保磁力を有する磁性合金ナノドット一次元連結構造における特有の物性・機能を明らかにする。さらに、導電性 AFM 探針を用いた局所電気伝導評価により、ドットの磁化方向・磁気特性を反映した電子輸送現象を明らかにすることで、スピンを活用した低電圧動作抵抗変化メモリ開発への指針を得る。

4. 研究成果

(1) 高密度 FePt ナノドットスタック構造の電子輸送特性

p-Si(100)基板の上に膜厚~2.0nm の熱酸化膜を形成後、EB 蒸着により Fe 薄膜(膜厚~0.9nm)と Pt 薄膜(膜厚~1.1nm)の積層膜を形成し、60MHz 高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度水素プラズマを用いて平均高さ~5.1nm の FePt ナノドットを形成した。その後、EB 蒸着により SiO_x 薄膜(~2.0nm)堆積を行い、引き続き、Pt(~2.8nm)/Fe(~2.3nm)積層膜の H_2 -RP 処理により平均高さ~7.9nm の FePt ナノドットを形成した。尚、形成した上部および下部 FePt ナノドットの保磁力は各々 H_c : ~2.5 kOe、 H_c : ~0.5 kOe であることは室温の M-H カーブ測定により確認している。FePt ナノドット二層構造形成後、Si 基板裏面に、Al コンタクト層を蒸着形成した。局所電気伝導特性は、非磁性 Rh コート Si カンチレバーを用いて評価した。外部磁場印加は、試料直下に磁石を配置し、表面磁束密度 0.5~4.5kOe の範囲で磁界および印加方向を変化させた(Fig. 1)。

非磁性探針を用いて測定した外部磁場印加有無における局所電流-電圧(I-V)特性を Fig. 2 に示す。初期状態では、Tip バイアス-7.0V 近傍で電流レベルの増大が認められ、4.5kOe の磁場を面

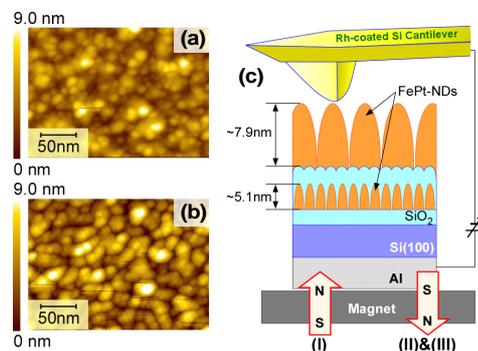


Fig. 1 AFM images of upper (a) and lower FePt-NDs (b) and schematic view of an experimental set up for the local I-V measurements.

直方向に印加した場合、大幅な電流レベルの増大・しきい値電圧の低下が認められる(I)。その後、逆方向磁場を 0.5kOe 印加した場合、非印加時に比べ僅かに電流値が減少した(II)。また、初期外部磁場と逆向き外部磁場 1.5kOe を印加した場合は、顕著な変化は認められないものの、2.5kOe 以上印加した際、再び大幅な電流レベルの増大・しきい値電圧の低下が認められた(III)。これらの結果は、I-V 特性が上下のドットの磁化の平行、反平行により大きく変化し、保磁力の小さなドットの磁化状態を制御することで電子輸送の制御が可能であることを示している。

FePt ナノドットスタック構造上部に Al 電極を形成し、FePt ナノドットの帯磁状態が電気伝導に及ぼす影響を評価した結果、形成した 2 層ドット積層構造の電流 - 電圧特性において、4.5kOe の磁場印加により着磁後、逆向きに 1.2kOe の磁場印加を施すと、電流レベルの顕著な低減が認められた。さらに同方向（初期とは逆向き）に 4.5kOe 印加後は、再び初期着磁時の電流レベルに戻ることが分かった。電流 - 電圧特性から、0.5 V 時の電流レベルを着磁磁場に対してまとめた結果(Fig. 3)、初期着磁(4.5kOe)後、逆方向磁場を 1.0kOe まで増加した場合、電流レベルは徐々に減少し初期電流レベルの~15%まで抑制される。その後、1.4kOe までは着磁磁場を増大しても電流レベルの変化は認められないが、1.4kOe 以上で電流レベルは徐々に増大し、4.5kOe で初期電流レベルまで回復する。これらの結果は、下層および上層ドットの磁化方向が平行から反平行に変化する際には、保磁力の小さな下層ドットのサイズばらつきが反映されるものの、1.0kOe で着磁したとき、完全に反平行になることで磁気抵抗が最大値を示し、反平行状態から下層ドットと同方向に磁場印加する際には、上層ドットのサイズばらつきを反映して平行状態が実現されたとして解釈できる。

(2) リモート水素プラズマ支援による Fe シリサイド ナノドットの高密度一括形成と磁化特性評価

シリサイド相制御を目的とし、異なる膜厚比の Fe/Si/Fe 積層構造に H₂-RP 処理施すことで、ホイスラー合金 Fe₃Si 相のナノドットの形成を試みた。

p-Si(100)基板を 1000°C、2% O₂ 中で酸化して形成した厚さ 3.6nm の SiO₂ 膜上に、化学量論組成比が Fe:Si=3:1 になるように、Fe/Si(~2.0nm)/Fe 積層構造を電子線蒸着により連続堆積した。その後、外部非加熱で、H₂ ガスのリモートプラズマ処理(60MHz-ICP: 500W, 13.3Pa)を行った。

H₂-RP 処理前後の表面形状像測定において、Fe(~2.0nm)/Si(~2.0nm)/Fe(~1.5nm)積層構造から面密度 ~4.9 × 10¹¹cm⁻²、平均ドット高さ~8.3nm のナノドット一括形成を確認した。さらに、AFM 探針を使った電子注入・放出後の表面電位計測により個々のナノドットが電気的に分離していることを明らかにした。形成した Fe シリサイドナノドットの室温磁化特性を調べた結果、僅かながらヒステリシスが認められ(H_c 11Oe, H_c ~17 Oe)、飽和磁化値は~750emu/cc であった(Fig.4)。この結果は、DO₃ 型 Fe₃Si 結晶薄膜(厚さ~50nm)の報告値と同程度であることから、規則合金 DO₃ 型 Fe₃Si ナノドットの形成が示唆される。また、磁性金属コート探針(保磁力: 220 Oe)を用いてナノドットの帯磁特性を評価した結果、探針磁化方向と同一方向に試料を着磁した場合、ドットに対応する領域に探針 試料間の磁氣的引力に起因する明るいコントラストが観測された。一方、試料と探針を逆方向に着磁し、同一条件で MFM 測定した場合は、斥力を反映したコントラ

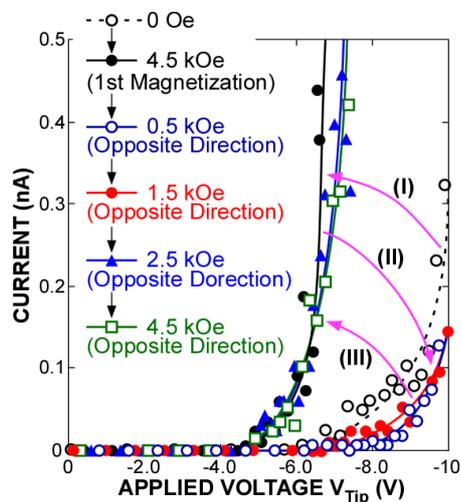


Fig. 2 Room temperature I-V characteristics of a double stack FePt-NDs structures with magnetic field ranging from 0 to 4.5kOe.

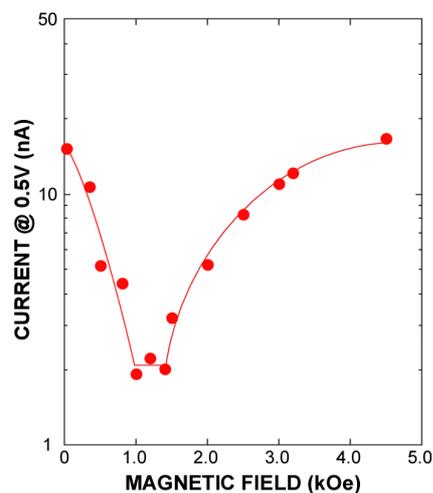


Fig. 3 The current level of the sample shown in Fig. 1 which was measured at 0.5V as a function of applied magnetic field after the first magnetization. The magnetic field was applied in opposite direction to the first magnetization.

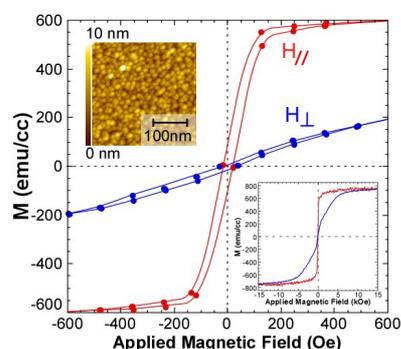


Fig. 4 Hysteresis Loops of Fe-silicide NDs at room temperature. An AFM image of Fe-silicide NDs is also shown in the inset.

ス

トの反転が確認できた。これらの結果は、形成したナノドットが磁性合金であることを示しており、磁化特性の結果と矛盾しない。

(3) Ni/SiO_x/Ti Nanodots/SiO_x/Ni ダイオードの抵抗変化特性評価

導電性バスの制御による抵抗変化動作の安定化を目指し、H₂-RP 支援による Ti ナノドットの高密度形成と、それらを埋め込んだ SiO_x 膜の特性評価を行った。

SiO₂/n-Si(100)を下地基板として、EB 蒸着により Ni 下部電極(~15nm)を形成した後、SiO_x 膜(~1nm)、Ti 膜(~3nm)、を堆積後、さらに Ge 膜(~20nm)を積層した。Ge 膜の堆積の意図は、Ge 膜が、H₂-RP 処理により容易にエッチング除去される事に着目し、大気暴露による Ti 表面の酸化の抑制と、Ge 選択エッチング時の発熱による Ti 原子の凝集の促進を期待したためである。Ti ナノドット形成には、外部非加熱で H₂-RP 処理(60MHz-ICP: 500W, 24Pa)を施し、その後、SiO_x 膜(~8nm)、Ni 上部電極(膜厚: ~50nm, 電極面積: ~2.6 × 10⁻³cm²)を堆積して、MIM ダイオードを作製した。また、比較として、Ti ナノドットを埋め込んでいないダイオードも作製した。

Ti ナノドット形成過程で測定した AFM 表面形状像から、厚さ 3nm の Ti 膜堆積後の表面ラフネス(RMS)は 0.59nm であり(Fig. 5(a))、SiO_x/Ni 表面の RMS(0.50nm)に比べて僅かに増大するものの、ほぼ均一な Ti 膜形成が認められる。さらに、厚さ 20nm の Ge 膜を積層することで RMS は 0.16nm 程度増大し(Fig. 5(b))、H₂-RP 処理を 15 分施すことでナノドットに起因する凹凸が観測され、その面密度は 3.3 × 10¹¹cm⁻²であった (Fig. 5(c))。

別途行った XPS 分析により、H₂-RP 処理による Ge 膜のほぼ完全な除去を確認しており、原子状水素による Ge エッチング反応および吸着表面における再結合によって、Ti 原子の表面マイグレーション・凝集が促進されたと解釈できる。また、大気暴露に起因した Ti ナノドット表面の酸化が認められた。MIM ダイオード作製後、Ni 上部電極への負電圧掃引により得られた電流電圧特性では(Fig. 6)、Ti ナノドットの埋め込みに関わらず、ユニポーラ型抵抗変化動作が観測された。また、Ti ナノドットを用いることで高抵抗および低抵抗状態の電流レベルのばらつきが少なくなると共に、RESET 電圧が低減し、SET 電圧と RESET 電圧の分布が分離した安定動作が認められた。これらの結果は、ナノドットの形状と Ti 酸化物の高い比誘電率に起因した電界集中効果に寄与すると考えられる。

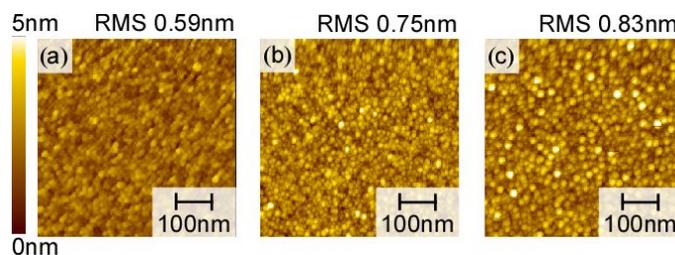


Fig. 5 AFM topographic images taken after deposition of (a) a ~3nm-thick Ti layer on SiO_x/Ni bottom electrode, (b) a ~20nm-thick Ge layer, and (c) H₂-RP exposure at a VHF power of 500 W for 15min without external heating.

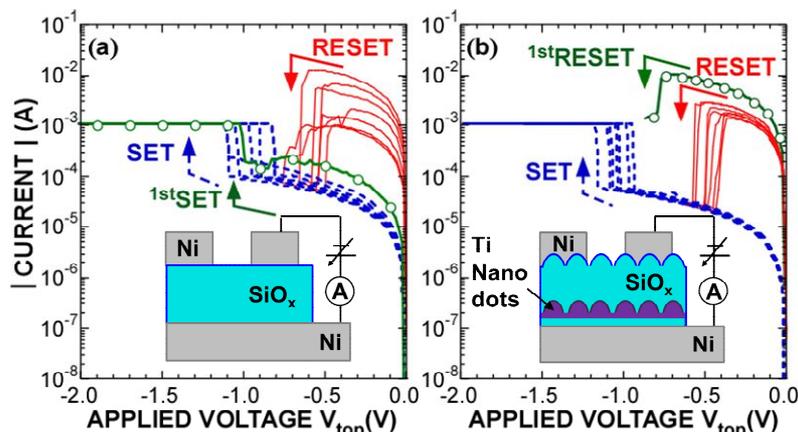


Fig. 6 Typical I-V curves measured for (a) Ni/SiO_x/Ni and (b) Ni/SiO_x/Ti Nanodots/SiO_x/Ni diodes. During the SET process, the current compliance level was set at 1mA.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

1. H. Zhang, K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, and S. Miyazaki, High Density Formation and Magnetoelectronic Transport Properties of Fe₃Si Nanodots, ECS Trans. 86(7), 131-138 (2018); doi:10.1149/08607.0131ecst, 査読有
2. Y. Wen, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation of Mn-germanide nanodots on ultrathin SiO₂ induced by remote hydrogen plasma, Jpn. J. Appl. Phys. 57 01AF05(2018); https://doi.org/10.7567/JJAP.57.01AF05, 査読有
3. K. Makihara, T. Kawase, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Magnetoelectronic transport of

double stack FePt nanodots, Appl. Phys. Lett., Appl. Phys. Lett. 111, 052403 (4pages) (2017), 査読有

4. Y. Kato, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Embedding of Ti Nanodots into SiO_x and Its Impact on Resistance Switching Behaviors, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, vol. E100-C, no. 5, 2017, pp.468-474 (May. 2017) doi: 10.1587/transele.E100.C.468, 査読有
5. T. Arai, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Impact of Embedded Mn Nanodots on Resistive Switching Characteristics of Si-rich Oxides as Measured in Ni-Electrodes MIM Diodes, Jpn. J. of Appl. Phys., 55, 06GH07/5pages (2016), 査読有
6. Y. Wang, D. Takeuchi, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, High-density formation of Ta nanodot induced by remote hydrogen plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 56, 01AE01/4pages (2017).
7. K. Makihara, T. Kato, Y. Kabeya, Y. Mitsuyuki, A. Ohta, D. Oshima, S. Iwata, Y. Darma, M. Ikeda and S. Miyazaki, Nano spin-diodes using FePt-NDs with huge on/off current ratio at room temperature, Scientific Reports, 6, 33409/7pages (2016), 査読有
8. H. Zhang, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation and characterization of high-density FeSi nanodots on SiO₂ induced by remote H₂ plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 55, 01AE20/4pages (2016), 査読有

[学会発表](計 24 件)

1. Y. Hashimoto, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, High Density Formation of FePt Nanodots and Their Magnetic Properties, 40th International Symposium on Dry Process (DPS), (Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan, November13 - 15, 2018)
2. Y. Hashimoto, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation and Magnetic Characterization of High Density FePt Nanodots Induced by Remote H₂ Plasma, 12th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, P-01 (2018, Dec. 6-7, Sendai, Japan)
3. K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Impact of Surface Pre-Treatment on Metal Migration Induced by Remote H₂-Plasma Treatment, International Conference of Atomic Control Surface and Interface-14 (ACSIN-14), Sendai, Oct. 21-25, 2018, 22P006.
4. H. Zhang, K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, and S. Miyazaki, High Density Formation and Magnetoelectronic Transport Properties of Fe₃Si Nanodots, AiMES 2018 Meeting, ECS and SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Sep. 30-Oct. 4.
5. S. Ishida, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, High Density Formation of Fe-silicide Nanodots and Their Magnetic Properties, IUMRS-ICAM 2017 (August 27-September 1, 2017, Kyoto)
6. K. Makihara, T. Kawase, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Magnetoelectronic Transport of Double Stack FePt Nanodots, 2017 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices 8A-3 (Gyeongju, Korea, July 3-5, 2017)
7. H. Zhang, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, "Fabrication and Magnetoelectronic Transport Fe₃Si-Nanodots on Ultrathin SiO₂", The 10th International Conference on Silicon Epitaxy and heterostructures, (Coventry, UK, 14 -19th May 2017).
8. Y. Wen, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation of Mn-germanide Nanodots on Ultrathin SiO₂ Induced by Remote Hydrogen Plasma, 8th International Symposium on

Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2016)/9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2016), 03P82 (Chubu University, Kasugai, Aichi, Japan, March 1-5, 2017).

9. Y. Wang, D. Takeuchi, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, High Density Formation of Ta/Ta-Oxide Core-Shell Nanodots, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016) (Kyoto, November, 2016), 11P-11-57.
10. K. Makihara, T. Kawase, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Magnetotransport Properties of FePt Alloy-NDs Stacked Structures, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (Tsukuba, Sep. 27-29, 2016), D-6-02.
11. H. Zhang, K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, and S. Miyazaki, Formation of Fe₃Si-Nanodots on Ultrathin SiO₂ Induced by H₂-plasma Treatment and Their Magnetic-Field Dependent Electron Transport Properties, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials (APAC-SILICIDE2016) (Fukuoka, July, 2016), 17-AM-III-3.
12. Y. Kato, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Embedding of Ti Nanodots into SiOx and Its Impact on Resistance Switching Behaviors, 2016 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD 2016), (Hakodate, Japan, July 4-6, 2016), B3-4.
13. H. Zhang, M. Ikeda, K. Makihara, A. Ohta and S. Miyazaki, Formation and Electron Transport Properties of Fe₃Si Nanodots on Ultrathin SiO₂, 2016 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD 2016), (Hakodate, Japan, July 4-6, 2016), A1-6.
14. T. Kawase, Y. Mitsuyuki, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Electron Transport Properties of High Density FePt-NDs Stacked Structures, 7th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces and 8th International SiGe Technology and Device Meeting joint meeting (ISCSI-VII/ISTDM 2016) (Nagoya, June., 2016), WA2-B-3.
15. S. Miyazaki, Y. Mitsuyuki, T. Kawase, M. Ikeda, and K. Makihara, A Study of Magnetoelectronic Transport in Double Stack FePt Nanodots on Ultrathin SiO₂/c-Si for Functional Memories, E-MRS 2016 Fall Meeting (September 19 to 22, 2016, Warsaw) I-13-4.
16. [招待講演] 牧原克典、宮崎誠一, Si-Ge ナノ構造制御で展開する電子デバイス開発, 2018年日本表面真空学会中部支部研究会 (於 静岡大学, 2018年11月30日)
17. [招待講演] 牧原克典、宮崎誠一, ナノ構造制御で展開する電子デバイス開発と機能進化・高度化への挑戦, 第3回ニューフロンティアリサーチワークショップ (於 岐阜大学, 2018年6月8日)

他、国内学会発表 7 件

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、研究者個人に帰属されます。