

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630291

研究課題名(和文) 強磁性体 - 酸化物界面の磁気異方性の不揮発変化を利用した超低消費電力メモリーの実証

研究課題名(英文) Study on voltage-induced change of interface magnetic anisotropy at ferromagnetic-oxide interface toward ultralow power consuming non-volatile memories

研究代表者

喜多 浩之 (Koji, Kita)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00343145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電圧印加による金属強磁性体CoFeB薄膜と絶縁膜の界面に生じる界面磁気異方性エネルギー(Kint)の変調効果を大きくするための絶縁膜材料探索を行った。まず厚さ数オングストロームの金属層をCoFeBと各種の酸化物の間に挿入し、酸素欠損となる酸化物で界面を形成させたところ、当初期待したような不揮発的なKintの変化は認められないものの、電圧によるKintの変化幅が約2倍に増大した。また、酸化物に代えてフッ化物を界面に導入したところ、Kintの増大とその電圧応答性の向上が見られ、界面における絶縁膜の化学状態や組成の制御の重要性が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the impacts of dielectric material selections on the voltage-induced change of interface anisotropy energy (Kint) at ferromagnetic CoFeB - dielectric interfaces. First we examined the effects of ultrathin metal insertion between the ferromagnetic and oxides. This does not induce any nonvolatile change of Kint, however, the amount of voltage-induced change of Kint was enlarged. This effect was pronounced especially when an element with small electronegativity, as Zr for example, was employed for the metal insertion layer. In addition an enhancement of both Kint and its voltage-induced change was found when oxide at the interface was partially replaced by fluoride. These results clearly show that the chemical states and compositions of the interface dielectrics are crucially important to maximize the voltage-induced effects.

研究分野：電子デバイス材料工学

キーワード：界面磁気異方性 強磁性体 電界効果 不揮発性メモリ 化学状態

### 1. 研究開始当初の背景

次世代の高密度不揮発性メモリの新しい技術には既に多くの有望な候補が提案されているものの、さらなる超低消費電力化、高密度化に応える新しい技術オプションの探索は不可欠である。実用化の始まった MRAM (magnetic random access memory) は、磁化の反転に伴うトンネル磁気抵抗の変化を利用して動作する。高集積化が可能で、保持特性、繰返し耐性に優れているものの、スピントランスファートルク方式によって磁化反転させる際の電力消費が不可避である。そこで、より少ない電力消費で磁化を書き換える技術があれば、超低消費電力化のための有用な技術オプションとなる。

そこで磁性体金属/酸化物の界面で生じる垂直磁気異方性の電界制御技術の可能性が注目される。これは界面電荷の増減が界面磁気異方性エネルギー( $K_{int}$ )を変える現象と考えられている。本研究の開始時に、既に我々は実際に Ta/CoFeB/MgO 系において電圧印加によって垂直磁化から面内磁化へと大きな異方性変化が生じること (J. Appl. Phys.にて発表 (2012)), 種々の酸化物系の界面で同様な現象が観測されること (MMM2013, Chicago) を見出していた。さらに界面酸化物を MgO ではなく酸素欠損を有する TiOx で置き換えた系では電界印加後に不揮発な磁気異方性の変化が存在することも確かめており (SSDM2013), 不揮発的な磁気異方性制御の可能性についても検討していた。

### 2. 研究の目的

既存の MRAM では磁化を書き換える操作に、電流によるスピン伝達を利用している。これを超低消費電力動作が可能でメモリへと発展させるため、電圧印加だけで界面磁気異方性を制御する技術を利用した磁化の書き換えの可能性を、特に強磁性体と界面を構成する遷移金属酸化物材料の変更によって追求することを目的とする。MgO に代わる絶縁体の選択と、その界面のナノ構造の設計の工夫によって電圧印加による磁気異方性変化の効果を巨大化することを試みる。また、不揮発的な変化の可能性のある材料の探索を進める。

### 3. 研究の方法

本研究では強磁性体として CoFeB 薄膜を選び、これと界面を構成する各種の絶縁膜を様々に変えたときの効果を調査することとした。まず典型的な酸化物絶縁膜として  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  を適用した際の効果の比較を行った。また、前述のような不揮発的な効果の発現には酸素空孔が重要な役割を持つとの予想があったことから、意図的に酸素欠損の組成とするために金属超薄膜 (~ML) を挿入してから

酸化物を堆積した場合の効果について検討を行った。さらに、絶縁膜の中でも酸化物よりもさらに大きな分極を作り易いフッ化物に着目し、 $Al_2O_3$  と  $AlF_3$  の各種の積層構造を絶縁層として利用した場合の効果を検討した。

### 4. 研究成果

(1) CoFeB/MOx 界面における界面磁気異方性の電圧制御性の M による違いと、金属超薄膜 (~ML) の界面挿入の与える効果の検討

予め熱酸化によって  $SiO_2$  を表面に形成した Si ウェハを基板として、Ta (3nm), CoFeB (1nm),  $Al_2O_3$  または  $ZrO_2$  (4nm) をスパッタリングにより連続堆積した。界面近傍に酸素欠損を導入する目的で、CoFeB 成膜後に Al または Zr の金属層を数Åだけ挿入してから酸化物を堆積するスタックも用意した。この上に、電気的な絶縁性を確保するために膜厚 30nm の  $HfO_2$  を積層してから  $N_2$  雰囲気中において  $300^\circ C$  でアニールを行った。最後に Au 電極を形成し、CoFeB 層を接地しながら Au ゲートに電圧を印加し、垂直磁場下での極 Kerr 測定を行った。

図 1 は電圧印加によって極 Kerr 測定によって得る M-H 曲線が変化する様子を示している。これによって得られる飽和磁場の電圧依存性から、 $K_{int}$  の電圧依存性を推定した。電圧に対する応答の強さの指標として、ここでは膜厚 34nm の酸化物層に対する平均の電界  $E_{ox}$  を用いて、 $\alpha = |\Delta K_{int} / \Delta E_{ox}|$  を推定した。

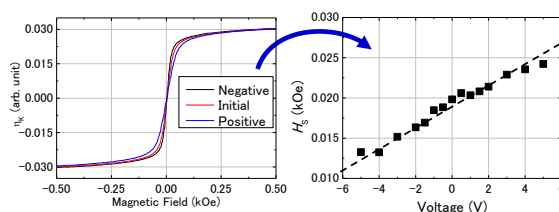


図 1 Ta/CoFeB/ $Al_2O_3$  スタック (上部に 30nm  $HfO_2$ , Au 電極を成膜) に対する電界印加効果。電圧に対する飽和磁場  $H_s$  の変化から  $K_{int}$  の  $E_{ox}$  依存性を推定した。

酸化物を  $Al_2O_3$  としたスタックの界面に金属 Al を挿入した場合、及び酸化物を  $ZrO_2$  としたスタックの界面に金属 Zr を挿入した場合のそれぞれについて、 $\alpha$  の金属膜厚依存性を図 2 に示す。挿入する金属膜厚が厚いと CoFeB との混合によって強磁性が失われてしまうため、挿入膜厚は  $0 \sim 5 \text{ \AA}$  と限定している。この図から 2 つのことが明確となった。まず第一に、挿入膜厚がゼロの場合については、 $Al_2O_3$  に比べて  $ZrO_2$  の  $\alpha$  が大きく、界面を構成する酸化物による違いは顕著であることである。そして第二に、金属層の挿入によって  $\alpha$  が増大し、特に  $ZrO_2$  界面への僅か  $2 \text{ \AA}$  程度の金属 Zr の挿入によって  $\alpha$  は約 2 倍へと増大したことである。このことは、界面を構成する絶縁膜の化学状態に対して  $\alpha$  が極めて敏感に変化することを意味しており、その最適化によって  $\alpha$  増大の余地が大きくあるこ

とが期待される。

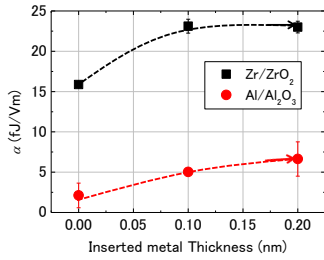


図2 Ta/CoFeB/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Ta/CoFeB/Zr/ZrO<sub>2</sub> スタックで、界面に挿入する Al 及び Zr の膜厚による、界面磁気異方性エネルギーの電界依存性  $\alpha (= \Delta K_{\text{int}} / \Delta E_{\text{ox}})$  の変化。金属挿入により  $\alpha$  は顕著に増大し、また酸化物による違いも明確である。

尚、当初は金属の挿入による酸素欠損の導入は、電圧印加時に酸素空孔を介した化学状態変化を誘起し、電圧印加時の状態が電圧解放後も持続する“不揮発的な変化”を発現することに期待していたのだが、今回はその効果はほとんど見られず、電圧解放後はほぼ完全に電圧印加前の状態に復帰した。しかしながら、このように（当初の予想とは違ったものの）金属の挿入によって  $\alpha$  が大きく増大する効果が明確に得られたことは注目すべき点であり、さらに調査を進めることとした。

金属層挿入の効果が発現する理由について検討するため、まず比較として ZrO<sub>2</sub> の界面に挿入する Zr 膜厚をゼロとした試料について、ZrO<sub>2</sub> 堆積前に意図的に低圧の酸素に暴露して CoFeB 表面に部分的に酸素と結合させてから成膜する実験を行った。その結果を図3に示す。低圧酸素への暴露だけで界面特性が劣化し、電界応答性が低下する様子が顕著である。以上のことから、界面への超薄金属層の重要な役割は、CoFeB の酸化を抑制することであり、金属層によって酸化膜成膜時の CoFeB 表面への過剰な酸素供給を緩和するものと推定するのが妥当である。また、この類推から、ZrO<sub>2</sub> が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも有利となっている理由の1つは、電気陰性度の小さい Zr を含む酸化物の方が界面でより強く酸素を奪う効果があるからだとも予想できる。

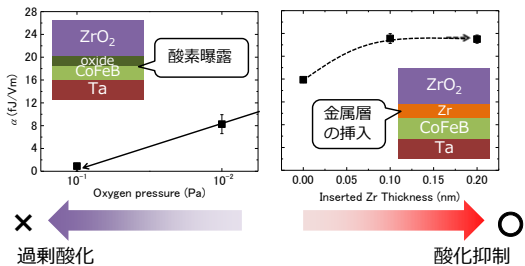


図3 Ta/CoFeB/Zr/ZrO<sub>2</sub> スタックで、(a)界面に Zr を挿入した場合（データは図2と同じ）と、(b)Zr 膜厚ゼロで界面を意図的に酸化した場合の  $\alpha (= \Delta K_{\text{int}} / \Delta E_{\text{ox}})$  の比較。金属挿入で増大、界面酸化の進行で劣化することから、界面での化学状態が鍵である。

次に、ZrO<sub>2</sub>/Zr/CoFeB スタックにおいて  $\alpha$  増大への貢献を決めるのが ZrO<sub>2</sub> なのか、Zr なのかを明確化するため、挿入する金属を Zr と Al を入れ替えた実験を行った。ZrO<sub>2</sub>/CoFeB 界面に Al を挿入した場合及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFeB 界

面に Zr を挿入した場合について調べた結果を図4に示す。前者では Al の挿入によってむしろ劣化してしまい、また後者では向上は見られるものの、Zr を等量挿入した ZrO<sub>2</sub> スタックの場合には及ばない。即ち、ZrO<sub>2</sub> と Zr の組み合わせでなければ  $\alpha$  は最大化されず、Al の存在は劣化を誘起するように見える。

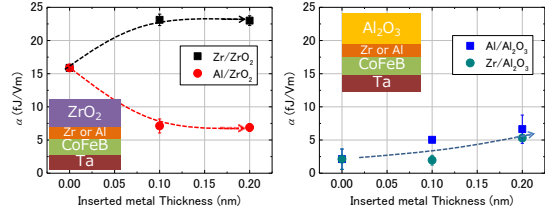


図4 (a)Ta/CoFeB/Zr/ZrO<sub>2</sub> 及び(b)Ta/CoFeB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スタックの界面に挿入する金属を Al と Zr とした場合の  $\alpha (= \Delta K_{\text{int}} / \Delta E_{\text{ox}})$  の変化の比較。ZrO<sub>2</sub> 界面に Zr を挿入した場合に特に顕著な効果が現れるが、Al を挿入した場合はむしろ劣化する。

これらのアニール後の界面を XPS にて評価したところ、ZrO<sub>2</sub> 界面に 2Å の Al を挿入する場合についても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面に 2Å の Zr を挿入する場合であっても、どちらも挿入金属の多くは酸化されていることが分かった。しかし、図5の Al2p 内殻スペクトルに示すとおり、ZrO<sub>2</sub> 界面に挿入された Al の一部は金属状態を保っており、これが界面劣化の原因である可能性がある。即ち、ZrO<sub>2</sub>/Zr/CoFeB では Zr が余剰な酸素を効率よく取り込み、自身が酸化することで CoFeB 表面を還元する効果が高く現れるのに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/CoFeB や ZrO<sub>2</sub>/Al/CoFeB では、Al が十分に酸素を取り込めず、自身が完全に酸化される前に CoFeB 表面の酸化が部分的に開始されて界面特性を劣化させることが想像される。これは電気陰性度の小さな Zr が界面に存在することの重要性を示唆するものである。

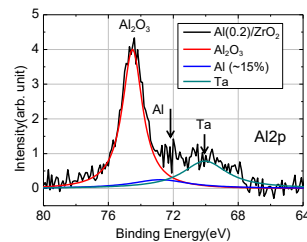


図5 Ta/CoFeB/Al/ZrO<sub>2</sub> スタックの Al2p 光電子内殻スペクトル。挿入された Al の多くは酸化されているが一部は未酸化のまま残ってしまうことが分かる。

## (2) CoFeB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面に対するフッ化物 (AlF<sub>3</sub>) 挿入効果の検討

CoFeB に対して電界を印加する上では、絶縁層は酸化物である必要はない。そこで材料探索範囲を拡大して界面にフッ化物を導入することを検討した。フッ化物には絶縁性に優れたものが多くあり、特にイオン性の強いフッ素—金属結合によって成り立っていることが特徴である。この特徴を考慮すると、

CoFeB 界面にフッ素が導入された場合には、酸素が CoFeB の表面を覆う場合に比べると多くの電子が CoFeB 側から絶縁膜側に引き出された界面となることが期待される。界面磁気異方性の起源が、CoFeB の表面（界面）原子の面内と面外の 3d 電子軌道の占有率の変化にあることを考慮すると、多くの電荷移動を伴うフッ化物のほうが、酸化物の界面よりも強い界面磁気異方性エネルギーを導入する可能性があり、従って電界による異方性変化幅を増大させる可能性がある。このような期待から、前節で述べた  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFeB}$  界面に対して  $\text{AlF}_3$  極薄膜を挿入し、その効果を評価することとした。

垂直磁場下での極 Kerr 測定結果を図 6 に示す。 $\text{AlF}_3$  を挿入したこと以外はまったく同様に作成したにも関わらず、挿入によって垂直磁化膜へと変化する様子が明確であり、従って界面磁気異方性エネルギーが  $\text{AlF}_3$  の存在によって増大したことがわかる。

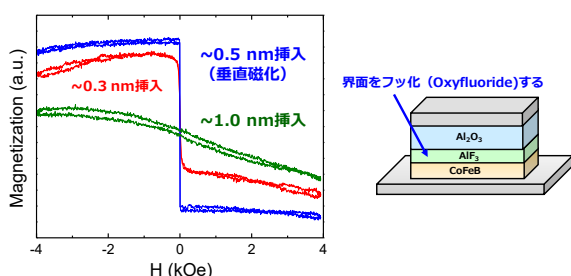


図 6 Ta/CoFeB/ $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  スタックの  $\text{AlF}_3$  膜厚を変化させたときの M-H 曲線の比較。0.5nm の挿入膜厚では垂直磁化膜が形成できる。

次に挿入する  $\text{AlF}_3$  層の膜厚依存性に注目すると、図 6 にあるように膜厚が 1nm を超えると急速に磁化が減少すると共に垂直磁化も失われた。この理由はまだ明確ではないが、数Å程度の超薄膜に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を積層してアニールすることにより両層が複合した酸フッ化物 (oxyfluoride) となっていることが界面制御に必須であった可能性が考えられる。これは、フッ化物では CoFeB との界面に反応性があり、酸化物のように界面が安定しないという予想である。

参考のため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で  $\text{AlF}_3$  を挟み込んだ  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  積層構造を用いて界面における混合の様子を SIMS で調べた結果を示す。SIMS の深さ分解能を考慮して各層を 10nm の厚膜、アニール温度を  $400^\circ\text{C}$  として調査している。界面での混合が明確であり、本研究で用いたスタックにおいても酸フッ化が進行していると考えてよい。しかし  $400^\circ\text{C}$  まで温度を高めていてもその混合範囲はせいぜい  $\sim 5\text{nm}$  程度の範囲に限定されている。よって本実験での  $300^\circ\text{C}$  のアニール条件ではさらに狭い範囲での混合しか生じないことが推定され、これが挿入可能なフッ化物の層厚を制約したと考えても矛盾しない。

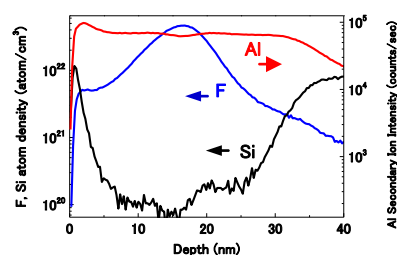


図 7  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  サンドイッチ構造の SIMS 測定結果。挿入された  $\text{AlF}_3$  の F が上下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  へ侵入の様子がわかる。各膜厚は 10nm ずつであり、あらかじめ表面酸化した Si 基板上に積層し、 $400^\circ\text{C}$  にてアニール処理(本研究の条件とは異なる)を行った際の参考データ。

最後に、 $\text{AlF}_3$  の挿入量を  $5\text{\AA}$  としたスタックに対して電圧を印加した。飽和磁場の変化を観察し、そこから界面磁気異方性エネルギーの電界依存性  $\alpha$  の値を推定したところ、 $\alpha$  は  $30\sim 40\text{ fJ/Vm}$  まで上昇しており、前節で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して極薄金属を挿入したケースと比べてもさらに数倍に増大することが分かった。これは期待通りにフッ素の導入によって界面磁気異方性エネルギー  $K_{\text{int}}$  と同時にその電界応答の大きさを増大させた効果であると考えられる。この定量的な評価については現在も進展中であり、今後より詳細な検討を追加する予定である。

### (3) 研究成果のまとめ

以上のように、まず界面へ金属極を挿入して界面近傍の絶縁膜の酸素欠損を制御すること、および界面の酸化物中にフッ素を共存させること、の 2 つのアプローチによって界面を構成する元素やその化学状態を制御するだけで、 $K_{\text{int}}$  の電界応答性の数倍の向上が可能であることを示した。しかし強磁性体への電界効果を利用した超低消費電力で動作するメモリ技術の実用化のためには、さらなる電界効果の増大は必須であり、引き続き同様な材料探索を追及する価値は高いと考えられる。

### 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 2 件)

- ① Jiayang Fei and Koji Kita, "Understanding on the Impact of Interface Reactions on Dipole Strengths at MgO/SiO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Interfaces", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 04EB11 (2016), DOI: 10.7567/JJAP. 55. 04EB11.
- ② Koji Kita, Richard Heihachiro Kikuchi, Hirohisa Hirai, and Yuki Fujino, "Control of 4H-SiC (0001) Thermal Oxidation Process for Reduction of Interface State Density", ECS Trans.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 大石竜輔, 喜多浩之, "Different effects between Al- and Zr-insertion on voltage control of PMA at CoFeB/oxide interface," 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 22a-W241-3, 2016 年 3 月 22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区).
- ② Ryusuke Oishi and Koji Kita, "Enhancement of voltage-induced magnetic anisotropy change by preventing ferromagnetic surface oxidation in CoFeB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoFeB/ZrO<sub>2</sub> stacks", 2016 Joint MMM (Magnetism and Magnetic Materials) -Intermag Conference, EG-09, 2016 年 1 月 14 日 San Diego, CA, (米国).
- ③ 大石竜輔, 喜多浩之, 「CoFeB/MOx 界面磁気異方性の電界応答に界面の化学状態が与える影響 (Effects of Chemical States at Interface on Electric Field Effects of CoFeB/MOx stacks)」 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 14a-2J-3, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
- ④ 大石竜輔, 喜多浩之, 「CoFeB と遷移金属酸化物 MOx の界面磁気異方性の電界応答性に遷移金属元素 M の性質が与える影響 (Effects of Transition Metal Oxide on Voltage Control of Magnetic Anisotropy of CoFeB/MOx Stacks)」 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 13p-D11-6, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).
- ⑤ Koji Kita, Richard Heihachiro Kikuchi, and Hirohisa Hirai, "Control of 4H-SiC (0001) Thermal Oxidation Process for Reduction of Interface State Density", 226th ECS Meeting, 2014 年 10 月 6 日, Cancun (メキシコ).
- ⑥ 大石竜輔, 喜多浩之, 「CoFeB/MOx 界面磁気異方性とその電界応答性の変化に与える金属元素 M の選択の効果」 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 19a-S2-1, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学 (北海道札幌市).

[図書] (計 2 件)

- ① Editors: S. Kar, D. Misra, K. Kita, D. Landheer, S. A. Dayeh, H. Jagannathan, ECS Transactions Vol. 69, No. 5,

"Semiconductors, Dielectrics, and Metals for Nanoelectronics 13", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2015 年 10 月).

- ② Editors: S. Kar, M. Houssa, S. Van Elshocht, D. Misra, K. Kita, D. Landheer, S. A. Dayeh, H. Jagannathan, ECS Transactions Vol. 64, No. 8, "Semiconductors, Dielectrics, and Metals for Nanoelectronics 12", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2014 年 10 月).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

研究室ウェブページ

<http://www.scio.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多 浩之 (KITA, Koji)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号 : 00343145

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし