

研究課題別評価

1 研究課題名:

超 Gbit-MRAM のための単結晶 TMR 素子の開発

2 研究者氏名:

湯浅 新治

3 研究のねらい:

1995年に磁気トンネル接合(トンネル障壁層を2枚の強磁性金属の電極層で挟んだ接合素子:以下, Magnetic Tunnel Junction の頭文字を取って MTJ と記す)が室温で GMR 効果よりも大きな磁気抵抗を示すことが発見され, トンネル磁気抵抗効果(Tunnel MagnetoResistance (TMR) 効果)と名付けられた. この現象は GMR ヘッドに代わる次世代の高性能磁気ヘッドに応用できるほか, 新しい不揮発性メモリ(MagnetoResistive Random Access Memory (MRAM))の開発を可能とするものである. MRAM は不揮発・高速動作・優れた書換え耐性などの特徴を併せ持つ究極のメモリになると期待されており, 現在世界規模で研究開発が進められている.

本研究では, 超 Gbit 級の大容量 MRAM や超高密度 HDD 用磁気ヘッドなどを実現するための鍵となる, 高性能トンネル磁気抵抗素子の開発を行った. 新規のトンネル障壁材料である結晶性の酸化マグネシウム(MgO)を用いた MTJ 素子を作製し, 応用上切望されてきた室温巨大 TMR 効果の実現を目指した. さらに, この MgO 障壁 MTJ 素子の生産プロセスの開発も行った

4 研究成果:

(1)研究背景

1995年に東北大学の宮崎等はトンネル障壁にアモルファス酸化アルミニウム(AI-O), 電極層に多結晶の遷移金属強磁性体を用いた MTJ 素子を作製し, 室温で 18%という当時としては非常に大きな MR 比を実現したことにより, TMR 効果が一躍注目を集めることとなった. この室温 TMR 効果の実現が契機となって MTJ 素子を用いた新しい不揮発性メモリ MRAM の研究開発が世界規模で始まり, これまでに 4 Mbit の MRAM が製品出荷されるに至っている. 過去約 10 年間, AI-O 障壁を用いた MTJ 素子の改良が世界中で精力的に行われ, 強磁性電極材料の最適化(CoFeB 合金など)や AI-O 障壁の作製法(酸化法や熱処理法)の工夫によって, 現在までに室温で約 70% (低温で約 100%)の MR 比が実現されている. 室温で 70%の MR 比を示す MTJ 素子を用いれば, 64~128 Mbit 程度の MRAM が実現可能と考えられている. しかし, さらに Gbit 級の大容量 MRAM を高速で動作させるために, 室温で少なくとも 150%以上の巨大な MR 比の実現が渴望されていた. また, MR 比が大きいほど, MRAM の読み出し速度を高速化できる. AI-O 障壁の従来型 MTJ 素子ではこれ以上の飛躍的な MR 比の向上は望めない. 室温で 150%を超えるような巨大な MR 比を実現する手法が, 結晶性のトンネル障壁である. 2001年に Butler 等と Mathon 等は, 酸化マグネシウム(MgO)をトンネル障壁に用いた Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)構造のエピタキシャル MTJ 素子に関する第一原理計算を行い, 1000%を超える巨大な TMR 効果が期待できることを理論的に示した. この巨大 TMR 効果の物理的機構は, 完全スピン分極を持つ高対称 Δ_1 ブロッド状態のコヒーレントなトンネル伝導に起因する. 従来型のアモルファス AI-O トンネル障壁と結晶 MgO(001)トンネル障壁のトンネル過程の違いをまとめると図 1 のようになる. Fe/MgO/Fe エピタキシャル MTJ は高対称な原子配列を持つためトンネル電子のコヒーレンシーが保存される結果, 完全スピン分極した Fe- Δ_1 電子が支配的にトンネル伝導する(図 1(b)). 一方, アモルファス AI-O 障壁 MTJ 素子では, トンネル障壁中および界面において原子構造の対称性が崩れているため, 電極内の全ての電子状態が有限の確率でトンネル伝導に寄与する結果, TMR 効果が低下してしまう(図 1(a)).

2001年の MgO 障壁エピタキシャル MTJ の巨大 TMR 効果の理論予測と前後して, 実際に Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子を作製する試みが欧州の公的研究機関を中心に行われたが, 不成功であった. その原因として Fe/MgO 界面に過剰の酸素原子が入り込

み、界面の Fe 原子が酸化されてしまうことが指摘された。理論計算によると、界面に過剰な酸素原子が存在する場合、Fe- Δ_1 状態が MgO- Δ_1 状態に結合できないために、MR 比が著しく減少してしまう。つまり、巨大 TMR 効果を実現するためには界面 1 原子層の構造制御が非常に重要である。しかし、過剰な酸素原子が無い清浄な界面を作製することは、これまで困難であった。

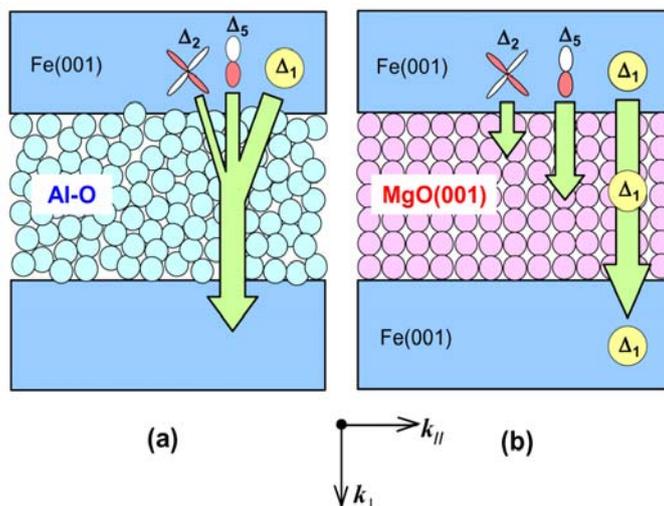


図 1: トンネル過程の概念図. (a) アモルファス Al-O トンネル障壁. (b) 単結晶 MgO(001) トンネル障壁

(2) MBE 成長による単結晶 MgO(001)障壁 MTJ 素子の作製

本研究ではまず、超高真空蒸着 (MBE 法) を用いて Fe/MgO/Fe エピタキシャル MTJ 素子の作製を行った。Fe と MgO のソース材料からの電子線蒸着により、超高真空中で MgO(001) 単結晶基板の上に Fe(001) 層と MgO(001) 層をエピタキシャル成長した。MgO 蒸着中の成長チャンバ内の不純ガスの四重極質量スペクトルを観察した結果、不純ガスの主要成分は原子状酸素 O (質量数 16) と酸素分子 O₂ (質量数 32) であり、これらの酸素ガスの分圧は MgO の蒸着速度に比例して増加することが分かった。このことは、MgO ソース材料から蒸発した MgO 分子の一部が成長チャンバ内で Mg 原子と O 原子に分解し、さらに O 原子同士が再結合して O₂ 分子が形成されることを意味する。このようにして生成した O 及び O₂ が MgO 成長前の Fe(001) 下部電極の表面に吸着することによって、Fe(001) 下部電極層と MgO(001) 障壁層の界面に過剰な酸素が残るものと考えられる。同様に、MgO 障壁を成長した後の表面に O や O₂ が吸着することによって、Fe(001) 上部電極との界面にも過剰な酸素が残留すると考えられる。この問題を解決するために、MgO 蒸着中の真空度を 2.5×10^{-7} Pa より良く保つことによって Fe 下部電極表面の酸素吸着を抑え、さらに MgO 成長後に超高真空中でアニールすることによって MgO 表面の吸着酸素を除去することを試みた。これらの工夫を行った結果、過剰な酸素が存在しない清浄な Fe(001)/MgO(001) 界面が実現されていることが、放射光 (KEK-PF) を用いた X 線吸収 (XAS) と X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定によって確認された (詳細は割愛)。

作製した Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) エピタキシャル MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 2 に示す。高品質の単結晶 Fe(001) 電極層と単結晶 MgO(001) トンネル障壁層、および原子レベルで平坦な界面で構成されていることが分かる。TMR 効果を測定するためには、トンネル障壁薄膜を微細加工してトンネル接合素子を作製しなければならない。フォトリソグラフィーや電子線リソグラフィーを用いてレジスト・パターンを描画し、Ar イオンミリング等によりトンネル接合の柱状構造を削り出し、その側壁を SiO₂ 等の層間絶縁層で被覆し、その上に上部配線を積層することによって MTJ 素子が完成する。また、本研究の実験では、一枚の基板上で MgO 層の厚さを連続的に変化させたウェッジ形状のトンネル障壁層を成長し、微細加工によって 1 枚の基板上に異なる MgO 障壁層厚さ (t_{MgO}) を持つ多数の MTJ 素子を作製した。

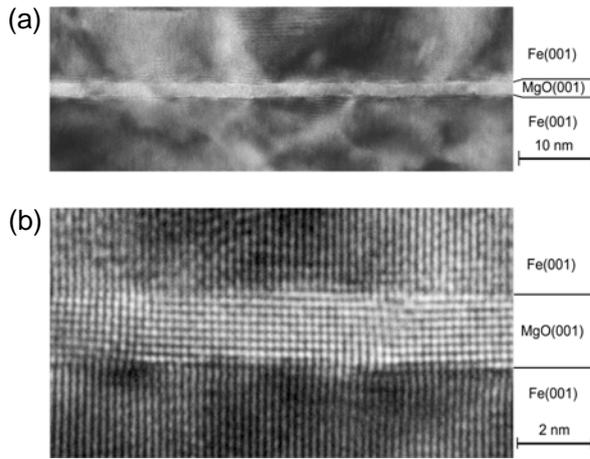


図 2: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真. (b)は(a)の拡大写真.

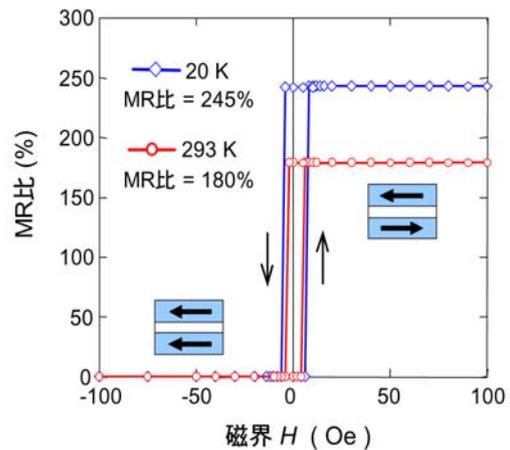


図 3: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子 (MgO 障壁厚さ 2.3 nm) の磁気抵抗曲線.

Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子の典型的な磁気抵抗特性を図 3 示す. 室温で 180%, 低温で 245%という巨大な MR 比が実現された. これは, 従来型の Al-O 障壁 MTJ 素子の 2 倍を超える巨大な室温 TMR 効果である(図 4 の①). さらに下部電極に bcc Co(001) を用いることによって, 室温で 271%の MR 比が得られた.

次に, MR 比の MgO 障壁厚さ (t_{MgO}) 依存性を図 5 に示す. 驚くべきことに MR 比は t_{MgO} に対して周期的に振動するという新現象が観測された. 振動周期は 0.30 nm である. ちなみに, MgO(001)1 原子層の厚さは 0.22 nm であるから, TMR 振動の周期とは一致しない. つまり, この振動現象は MgO(001)障壁層の原子層成長では説明できない. また, このような振動はアモルファス Al-O 障壁では全く観測されなかった現象である. このような振動現象の機構として, MgO バンドギャップ中の浸み出し電子状態の干渉効果が考えられる. この機構の詳細な説明は割愛するが, この振動現象はトンネル電子が波動関数のコヒーレンシーを保ったままトンネル伝導していることを示す直接的な証拠であると考えられる.

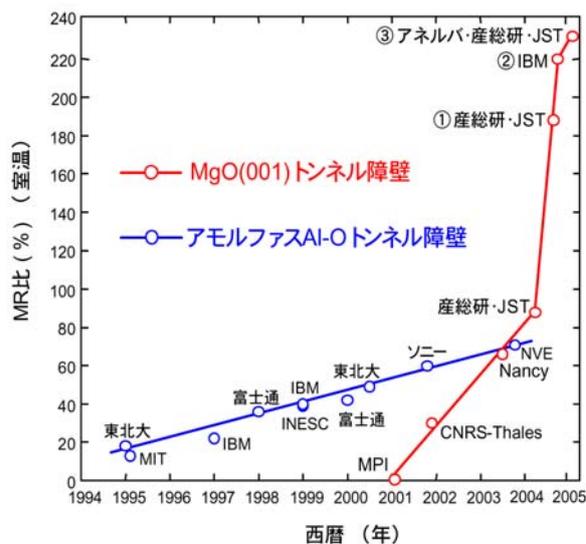


図 4: 磁気トンネル接合 (MTJ) の室温における磁気抵抗 (MR) 比の改善の歴史.

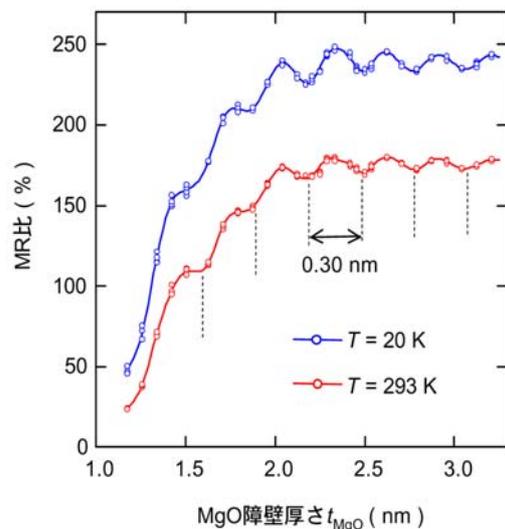


図 5: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子の MR 比の MgO 障壁厚さ (t_{MgO}) 依存性.

本研究ではこの他に、Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ の詳細なトンネル分光測定を行い、アモルファス Al-O 障壁では観測されたことのない複雑な構造を持つトンネル・スペクトルの観測に成功した(詳細は割愛)。

(2)スパッタ成膜による高配向多結晶 MgO(001)障壁 MTJ 素子の作製

上述の MBE 成長したエピタキシャル MTJ 素子は探索的な研究および基礎物理研究には最適であるが、生産プロセスとの整合性が悪いため工業応用には不向きである。実際の MRAM や HDD 磁気ヘッドの製造のためには、スパッタ法を用いた成膜により金属(Cu)配線上に MTJ 素子を積層できなければならない。成膜温度は室温が理想的である。このため、任意の下地層の上に室温スパッタ成膜で MgO 障壁 MTJ 素子を作製できるプロセスが必要となる。IBM グループは、スパッタ法を用いて高配向多結晶 FeCo(001)/MgO(001)/FeCo(001)構造の MTJ 素子を作製し、室温で 200%を超える MR 比を実現した(図 4 の②)。しかし、bcc 構造の FeCo 電極層と MgO 障壁層を全て(001)面を優先配向させて成長する必要があり、このために特殊なシード層やバッファ層を用いて多層膜全体の結晶配向を制御しなければならず、やはり応用には不向きである。生産プロセス適合性の問題の解決策として、本研究では次に述べるようにアモルファス CoFeB 電極と MgO(001)障壁を組み合わせた MTJ 素子を開発した。

本研究では、HDD 磁気ヘッドの生産などで標準的に用いられている生産用スパッタ装置(ANELVA C-7100)を用いて、8 インチの大径熱酸化シリコン基板の上に MgO 障壁 MTJ 素子を作製した。薄膜は全て室温スパッタ成膜で作製し、MgO 障壁層は MgO 焼結体ターゲットからの RF マグネトロンスパッタ法、その他の層は合金ターゲットからの DC マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。作製した薄膜の成膜直後の断面 TEM 写真を図 6 に示す。強磁性下部電極層はアモルファス CoFeB であり、反強磁性 Pt-Mn 交換バイアス層によってピンされた積層フェリ構造 (CoFe/Ru/CoFeB) で構成されている。これらの下部構造は、MRAM や磁気ヘッドで標準的に用いられている構造であり、特殊な構造や材料は一切用いていない。驚くべきことに、アモルファス CoFeB 下部電極層の上に積層された MgO トンネル障壁層は(001)面方位に高配向した多結晶層として成長していることが図 6(b)の高分解能 TEM 写真から確認できる。また、この MgO 障壁層の上に積層した CoFeB 層はアモルファスとなる。なぜアモルファス CoFeB の上に高配向多結

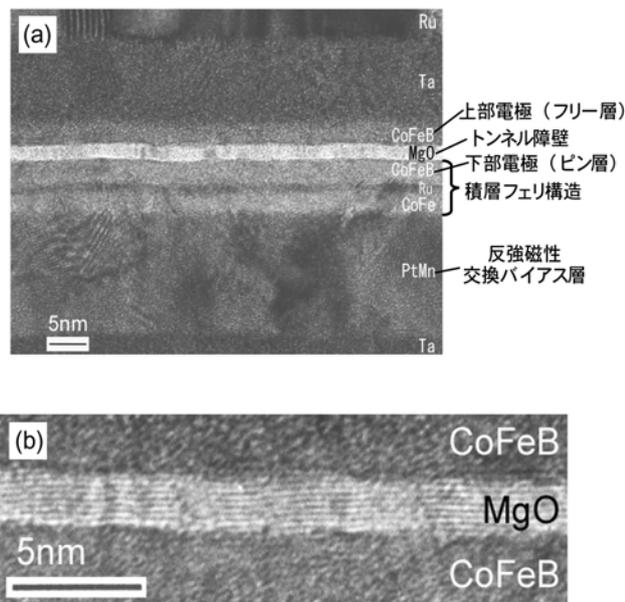


図 6: CoFeB/MgO(001)/CoFeB-MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真. (b)は(a)の拡大写真.

晶 MgO(001)層が成長するのか、詳細な結晶成長の機構はよく分かっていない。以上のように、アモルファス CoFeB を下部電極層に用いることによって、MgO 障壁 MTJ 素子を任意の下地の上に室温スパッタ成膜で作製可能なため、その生産プロセス適合性は理想的である。この CoFeB/MgO(001)/CoFeB 多層膜を 360°C でポスト・アニール処理した後、微細加工して MTJ 素子を作製した結果、室温で 230%、低温で 295% という巨大な MR 比が実現された(図 3 の③)。

次に、CoFeB/MgO(001)/CoFeB 構造においてなぜ巨大な TMR 効果が出現するのかという問題について考察する。トンネル障壁が単結晶 MgO(001)でも高配向多結晶 MgO(001)でもバンドギャップ中の電子状態は基本的に同じなので、MgO- Δ_1 状態を介したトンネル過程が支配的であることに変わりはない。問題は、電極のどのような電子状態が MgO- Δ_1 状態に接続するかということである。アモルファス CoFeB 電極の場合には、そもそも電極内に特定のバンド分散を持った電子状態は存在しない。また、界面構造に対称性が全く無ければ、電極内の種々の対称性を持ったブロッホ状態が MgO- Δ_1 状態に有限確率で接続することが可能となり、アモルファス Al-O 障壁の場合と同じように MR 比が低下すると予想される。しかし、360°C のポスト・アニールにより、CoFeB 電極が(001)面に優先配向した bcc 多結晶構造に結晶化することが、詳細な RHEED 観察の結果明らかになった。つまり、微視的に見れば bcc CoFeB(001)/MgO(001)/bcc CoFeB(001)構造を持っているため、CoFeB 不規則合金による乱れの効果を無視すれば、エピタキシャル MTJ と同様のコヒーレント・トンネルが起こってもよい。

エピタキシャル Fe/MgO/Fe-MTJ と比べて、多結晶 CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ は結晶の品質がかなり低い。多結晶 MgO(001)障壁層には結晶粒界や誤配向が多数存在するためである。にもかかわらず、多結晶 CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ はエピタキシャル MTJ とほぼ同じ MR 比や RA 値を示し、大径基板上で良好な均一性も得られている。どうやら、多結晶 MgO(001)障壁の結晶粒界や誤配向は素子特性に悪い影響は与えないらしい。このことは、応用のためには非常に幸運なことである。

5 自己評価:

さきがけ開始時の室温 MR 比の最高値は 70% だった。さきがけでは、室温で 150% を越える MR 比の実現と実際に MRAM で使える素子の開発を目標に研究を開始した。3 年間の研究の結果、結晶 MgO(001)トンネル障壁を用いて室温で 300% を越える MR 比を実現し、MRAM 生産プロセスに適合した素子作製法の開発にも成功した。MgO トンネル素子は既にスピントロニクス応用の主流となっている。さきがけ研究の目標達成率は 100% 以上と言ってよい。このように研究開発が成功した要因として、研究者の努力や技術力も多少はあると思われるが、何よりも「MgO の素性の良さ」に助けられた部分が大きい。つまり、最初のテーマ設定が良かったということに尽きると言える。

6 研究総括の見解:

トンネル磁気抵抗効果素子は高感度の磁気ヘッドおよび高速・大容量・不揮発ランダムアクセスメモリー(MRAM)の有力な候補として世界的に激しい研究開発が続けられている対象である。本研究はトンネルを担うスピン偏極電子のコヒーレンスを劣化させるトンネルバリア膜および界面状態の抜本的な改善によって性能向上を図ろうとする研究であり、結晶性 MgO をバリア層として用いるというアプローチを取った。

主要な研究成果として次の 3 点を挙げる事が出来る。第 1 に分子ビームエピタキシー法によって Fe/MgO/Fe 単結晶積層構造を作成し、トンネル電子流のコヒーレンスを向上させた結果、オンオフ比を従来の 70% より大幅に上回る 180% まで向上させ、さらに近年 Co/MgO/Co 系で 410% という世界記録を樹立したこと; 第 2 にコヒーレントトンネリングを実証する現象としてオンオフ比のバリア膜厚依存性が振動性の挙動を示すことを発見したこと; 第 3 に大面積で生産性の高い製造方法としてスパッタリングとポストアニールリングの組み合わせで結晶性の良い MgO バリア膜を作製する方法を考案し、室温でのオンオフ比 230% を記録したこと、である。これらの成果は次世代メモリー産業の最も有力な新技術を提供するものと考えられ、開発研究に向かって研究をさらに加速している。また、種々の手法を用いてトンネル過程の詳細な分析も行っており、制御性の向上の基礎とし

て重要な知見を蓄積している。

研究成果は 11 篇の原著論文、25 件の招待講演、4 篇の解説論文等で公表している。2005 年度文部科学大臣若手科学者賞、応用物理学会 JJAP 論文賞を含む 7 件の表彰を受けており、社会的な評価の高さを裏付けている。全体として予想を大幅に超える画期的な成果を挙げた研究と判断する。

7 主な論文等:

論文

- [1] S. Yuasa, Y. Suzuki, T. Katayama, and K. Ando
“Characterization of growth and crystallization processes in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction structure by reflective high-energy electron diffraction”
Appl. Phys. Lett. **87**, pp.242503-1-3 (2005).
- [2] S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando
“Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial bcc Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”
Appl. Phys. Lett. **87**, pp.222508-1-3 (2005).
- [3] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki and K. Ando
“230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions”
Appl. Phys. Lett. **86**, pp.092502-1-3(2005).
- [4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, K. Ando and Y. Suzuki
“Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”
Nature Mater. **3**, pp.868-871 (2004).
- [5] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando and Y. Suzuki
“High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling”
Jpn. J. Appl. Phys. **43**, pp.L588-L590 (2004).

他 6 篇

特許出願

研究期間累積出願件数: 国内 4 件、外国 5 件、PCT3 件

[1]発明者: 湯浅新治

発明の名称: 磁気抵抗素子及びその製造方法

出願人: JST, 産業技術総合研究所

優先権基礎番号(出願日): 特願 2004-071186(平成 16 年 3 月 12 日)

PCT 公開番号(公開日): WO2005/088745 A1(平成 17 年 9 月 22 日)

台湾公開番号(公開日): 200531323(平成 17 年 9 月 16 日)

他に国内出願中 3 件、外国出願中 4 件、PCT 出願中 2 件

受賞

- [1] 2006 年 丸文学術賞
件名:「磁気トンネル接合素子のトンネル磁気抵抗効果の研究」
- [2] 2005 年 市村学術賞(貢献賞)
件名:「超 Gbit-MRAM のための高性能 TMR 素子の開発」
- [3] 2005 年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞
件名:「単結晶 TMR 素子の開発とコヒーレント TMR 効果の実証」
- [4] 2005 年 応用物理学会 JJAP 論文賞
件名:“High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling”
- [5] 2004 年 日本応用磁気学会 優秀研究賞
件名:「単結晶磁気トンネル接合素子の開発とコヒーレント TMR 効果の実現」

他 2 件

招待講演

- [1] S. Yuasa
“Giant room-temperature magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with crystalline MgO(001) barrier”
The 12th International Workshop on Oxide Electronics, Cape Cod (USA), 5 Sept. 2005.
- [2] S. Yuasa, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama, T. Katayama, Y. Suzuki and K. Ando
“Coherent spin-dependent tunneling in magnetic tunnel junctions with MgO(001) tunnel barrier”
The 2005 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG), Nagoya (Japan), 7 April 2005.
- [3] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando
“High tunnel magnetoresistance effect in single-crystal Fe/MgO/Fe tunnel junctions”
49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), Jacksonville (USA), 8 Nov. 2004.
- [4] S. Yuasa
“High tunnel magnetoresistance effect in single-crystal Fe/MgO/Fe tunnel junctions”
Gordon Research Conference on Magnetic Nanostructures, Montana (USA), 23 Aug. 2004.
- [5] S. Yuasa, T. Nagahama, Y. Suzuki
“Quantum-size Effect of Tunneling Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions”
American Vacuum Society (AVS) 50th International Symposium, Baltimore (USA), 3 Nov. 2003.

他 20 件

プレス発表

- [1] 産業技術総合研究所・JST 共同プレス発表 (2004 年 11 月 1 日)
「巨大な TMR(トンネル磁気抵抗)効果の発生メカニズムを実証」

[2] 産業技術総合研究所・JST 共同プレス発表 (2004 年 3 月 2 日)
「単結晶 TMR(トンネル磁気抵抗)素子で世界最高性能を達成」