

## 研究報告書

### 「スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発性メモリの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 海住 英生

#### 1. 研究のねらい

高度情報化社会の発展に伴い、メモリデバイスの更なる高集積化・低消費電力化が要求されている。この要求を満たすためには、従来にはない革新的なデバイスの創製が必要となる。本研究では、強磁性薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟んだ強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を提案し、これにより全く新しい動作原理で駆動する高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製を目指す。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

本研究で提案した強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を図1に示す。この構造では強磁性薄膜のエッジとエッジが互いに直交しているため、強磁性薄膜の膜厚 $d$ によって接合面積 $S(=d \times d)$ が決まる。従って、例えば、強磁性薄膜の膜厚を1-25nmとすると、接合面積が $1 \times 1 - 25 \times 25 \text{ nm}^2$ となり、超微小ナノスケール接合の作製が可能となる。これにより全く新しい動作原理で駆動する高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製が期待できる。

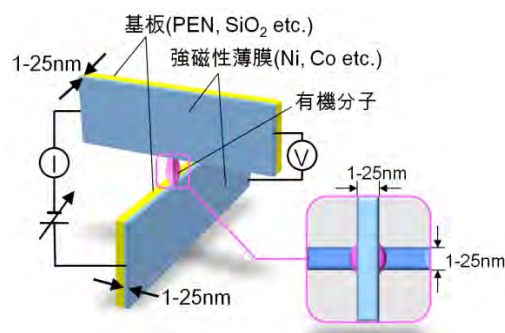


図1: 本研究で提案した強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子の構造。

本研究期間内に、本素子の作製基盤技術、及び、評価方法を構築することができ、これにより、Ni 薄膜/PEN 基板における Ni 薄膜エッジとエッジを直接コンタクトさせた Ni/Ni ナノ接合、Ni 薄膜エッジとエッジの間に NiO 絶縁体を挟んだ Ni/NiO/Ni ナノ接合、Ni 薄膜エッジとエッジの間に P3HT:PCBM 有機分子を挟んだ Ni/P3HT:PCBM/Ni ナノ接合を作製することに成功した。さらに、それらのナノ接合において電気伝導特性を調べた結果、金属-金属間オーミック挙動(H. Kaiju, *et al.*: Nanotechnology (2010))、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象(H. Kaiju, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. (2010))、分子内バリスティック伝導(H. Kaiju, *et al.*: InTech, Ch. 28 (2011), H. Kaiju, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. (2012))を観測することにも成功した。また、本素子の電極材料として、Ni/PEN の他に、NiFe 合金/PEN、Fe/PEN、Co/PEN、Co/Quartz 等を検討した結果、そのエッジ状態、並びに、磁化状態から、Co/Quartz が最適であることがわかった(H. Kaiju, *et al.*: IEEE Trans. Magn. (2010)、H. Kaiju, *et al.*: J. Appl. Phys. (2012)、H. Kaiju, *et al.*: Trans. Res. Net. (2012))。本成果は、不揮発性メモリデバイス創製に向けた新たな設計指針を与えるものであり、今後更なる

進展・発展が期待できる。

## (2) 詳細

図 1 に示した新規なナノ構造デバイスの創製を目指し、初めに、作製プロセスについて検討した。図 2 に本素子の作製方法を示す。初めに、真空蒸着装置を用いて、ポリエチレンナフタレート(PEN)有機膜基板上に強磁性薄膜を成膜する。次に、強磁性薄膜/PEN 有機膜をポリメタクリル酸メチル(PMMA)で挟み、機械化学研磨(CMP)法により強磁性薄膜のエッジを研磨する。最後に、有機分子をスピンコート、あるいは、蒸着し、室温圧着する。

図 3 に電極材料として用いた PEN 有機膜上の Ni 薄膜における断面 TEM 像、及び、表面 AFM 像を示す。図 3 より界面が明瞭で、表面が平坦な Ni 薄膜が形成できていることがわかる。また、断面 TEM 像から多結晶であることも確認でき、これは電子線回折結果とも良い一致を示した。図 4 に CMP 研磨後の Ni 薄膜エッジにおける AFM 同時電流測定結果を示す。Ni 薄膜の膜厚は 20nm としたので、Ni エッジ幅と良い一致を示すことがわかる。また、エッジ面粗さは 1.4nm となり、平坦なエッジの形成も可能となった。

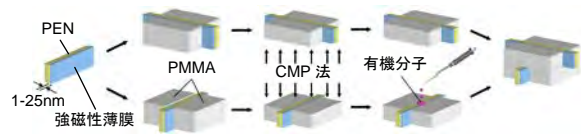




図 4: Ni 薄膜エッジにおける電流マッピング像.

次に、上述の作製方法を用い、種々のナノ接合を作製した。初めに、Ni 薄膜のエッジとエッジを直接コンタクトさせた Ni/Ni ナノ接合 ( $S=17 \times 17 \text{ nm}^2$ ) を作製した。その結果、電流電圧特性において経時変化のない安定したオーミック特性を得た。次に、Ni 薄膜のエッジとエッジの間に NiO 絶縁層を挟んだ Ni/NiO/Ni ナノ接合 ( $S=24 \times 24 \text{ nm}^2$ ) を作製した。その結果、図 5(a) に示すように、ナノスケールでのトンネル電流を観測した。さらに、Ni 薄膜のエッジとエッジの間に poly-3-hexylthiophene (P3HT): 6, 6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 有機分子を挟んだ Ni/P3HT:PCBM/Ni ナノ接合 ( $S=16 \times 16 \text{ nm}^2$ ) を作製した。その結果、図 5(b) に示すように、分子内のバリスティック伝導を観測した。また、Aluminum tris-8-hydroxy-quinoline ( $\text{Alq}_3$ ) 有機分子を挟んだナノ接合では特異なスイッチング現象を観測した。しかしながら、不揮発性メモリ効果は生じなかった。そこで、その原因を明らかにするため、Ni/PEN における磁化状態について調べた。その結果、Ni/PEN では磁気ヒステリシス曲線において角型比が 0.24 程度と小さく、単磁区構造が形成されていないことがわかった。これは、エッジの磁化方向がランダムに向くことを意味する。そこで、電極材料として、Fe/PEN、及び、Co/PEN を検討した。図 6 に Fe/PEN、及び、Co/PEN の磁化曲線を示す。Fe/PEN では、膜厚が薄くなるに従い、角型比、及び、保磁力が低下する。これは、膜厚が薄くなるに従い、多結晶相からアモルファス相になることが原因であることが電子線回折結果から明らかになった。一方、Co/PEN では、膜厚が薄くなるに従い、角型比、及び、保磁力が増大し、5.3nm の膜厚付近で最大ピーク値を示す。

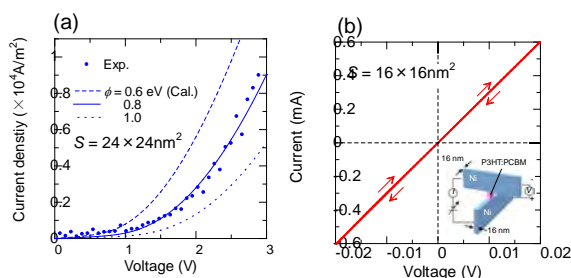


図 5: (a) Ni/NiO/Ni ナノ接合と (b) Ni/P3HT:PCBM/Ni ナノ接合における電流電圧特性.

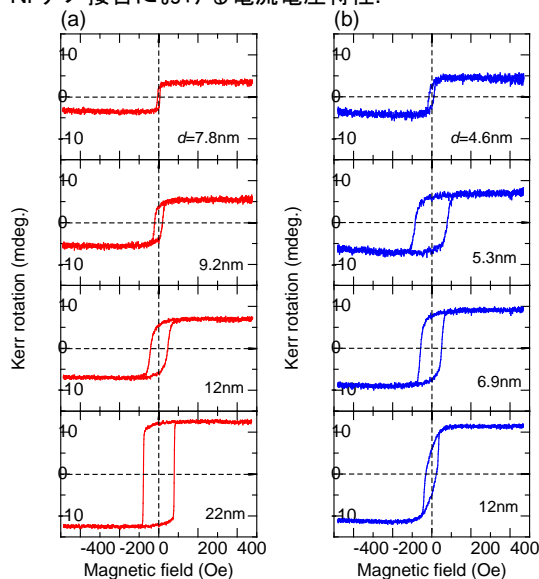


図 6: 磁気光学カー効果測定法による (a) Fe/PEN と (b) Co/PEN における磁化曲線.

これは、磁場中蒸着で付与した誘導磁気異方性と、PENとCoの表面粗さに由来する形状磁気異方性の競合から説明できることが、一軸異方性を仮定した自由エネルギーの計算から明らかになった。また、Co/PENでは、どの膜厚領域においても多結晶相となることが電子線回折結果から明らかになった。以上の結果から、スピン量子十字素子の電極材料としてはCo/PENが適していることがわかった。そこで、図 2 に示した手法を用いて、Co/有機分子/Coスピン量子十字素子の作製を試みた。しかしながら、本手法では、CMP研磨プロセスにおいて良好なCoエッジ面を見出すことができなかった。そこで、Co/有機分子/Coスピン量子十字素子の新たな作製手法として、基板と固定材を兼ね備えたQuartzブロックを用いる方法を考案した。この手法ではQuartzにCo薄膜を成膜し、そのCo薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟む。エッジの面出しには、CeO<sub>2</sub>ベースのCMP法とArプラズマソフトエッチング(PSE)法を用いた。その結果、図 7 に示すように、良好なエッジの面出しに成功した。なお、Quartz上のCo薄膜では、膜厚 5-30nmにおいて、角型比 0.9 以上、及び、保磁力 70-80 Oeが実現している。以上より、エッジ状態、及び、磁化状態の観点から、スピン量子十字素子の電極材料としてCo/Quartzが最適であることがわかった。本手法を用いて、Alq<sub>3</sub>を挟み電気伝導特性を調べた結果、不揮発性メモリ効果を示す興味深い結果を得た。本成果は不揮発性メモリ創製の観点から新しい可能性を示唆する結果であると考えられ、今後の更なる進展・発展が期待できる。

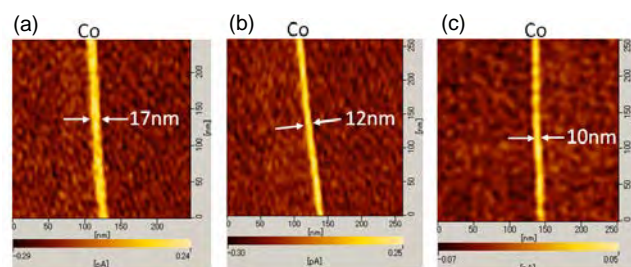


図 7: Co エッジの AFM 同時電流マッピング像. (a) 線幅 17nm, (b) 線幅 12nm, (c) 線幅 10nm.

### 3. 今後の展開

今後も引き続き、本研究で構築した作製技術を用いて、様々な強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を作製し、系統的な実験を進めて行く。具体的には様々な強磁性体材料、有機分子、接合サイズから構成されるスピン量子十字素子を作製し、電流電圧特性を調べる。そして、そのメカニズムを解明するため、温度特性、外部磁場応答、インピーダンス特性等を調べる。これにより、本研究で得られた結果を凌駕するような高抵抗変化率、低電流密度を兼ね備えた新規不揮発性メモリデバイスの創製を目指す。さらに、本デバイスはその構造上、高集積化・高速化・高 S/N 比・低消費電力化の可能性も秘めている。基本特許は既に出願済みであるため、産学連携を積極的に行い、将来産業応用にも繋げて行く。本研究が我が国独自の基盤技術構築の端緒となるように今後も幅広く展開して行きたい。

### 4. 自己評価

本研究では、磁性薄膜のエッジを利用した新たなナノスケール接合作製技術を構築し、これにより強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を用いた新たな不揮発性メモリデバイスを創製することを目標とした。研究期間内に、その作製技術、及び、評価手法を構築でき、Ni薄膜のエッジとエッジを直接コンタクトさせたNi/Niナノ接合、Ni薄膜のエッジとエッジの間にNiO絶縁体を挟んだNi/NiO/Niナノ接合、Ni薄膜のエッジとエッジの間にP3HT:PCBM有機分子を挟んだNi/P3HT:PCBM/Niナノ接合を作製することができた。それらのナノ接合において電気伝導特性を調べた結果、金属-金属間オーミック挙動、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象、分子内バリスティック伝導を観測することができた。また、Alq<sub>3</sub>を挟んだナノ接合では興味深い特異な電流電圧特性が得られた。しかしながら、研究期間内では、そのスピン依存現象を観測できるまでには至らなかった。これは今後の課題といえる。ただ、本手法により、従来のリソグラフィー法を用いることなく、ナノ細線、及び、ナノ接合が作製できるようになった意義は大きいと考えている。今後も引き続き様々な強磁性体/有機分子/強磁性体スピン量子十字素子を作製し、更なる新しい物理現象の発現、学術的知見の創出に努めたい。

### 5. 研究総括の見解

海住研究者は、これまでにない動作原理の不揮発性メモリデバイスを創り出すことを目標として、強磁性薄膜のエッジとエッジの間に有機分子を挟んだ強磁性体/有機分子/強磁性体の十字素子を提案しました。彼は、従来のトップダウン型微細加工でナノメータスケールの接合面を作るのは非常に困難なので、ナノメータの膜厚をもつ薄膜のエッジを十字に組み合わせることによって超微小接合を創るという独創的なアイデアにもとづいて実験を行いました。基板に蒸着したNi薄膜をアクリル樹脂に埋め込んで端面をCMP研磨したものを2つ用意し、スピンコート有機膜をはさんで十字に組み合わせさせて圧着することによって、素子を作製するのですが、なかなか当初予想した効果が得られず、磁性体・基板材料・有機物のさまざまな組み合わせについて試行錯誤を繰り返しました。その結果、Niを電極とした場合には、金属-金属間オーミック挙動、極薄絶縁層を介したナノスケールトンネル現象、分子内バリスティック伝導が見られること、SiO<sub>2</sub>基板上に蒸着したCoの場合には、平坦な端面が得られ、適切な有機材料をはさむと小さいながら抵抗値に電圧依存ヒステリシスが見られることを見いだしました。このデバイスはその構造上、高集



積化・高速化・高 S/N 比・低消費電力化の可能性も秘めているので、基本特許を出願しています。

海住研究者は、このヒステリシスが有機物に対するゼーマン効果に基づくスピンフィルタリングに由来すると考えていますが、現在までのところ、明確なスピン依存性を確認するに至らず、より大きな不揮発性メモリ効果を得るためにも、メカニズムについてのさらなる基礎研究が必要であると思われます。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. **H. Kaiju**, K. Kondo, A. Ono, N. Kawaguchi, J. H. Won, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi: “The fabrication of Ni quantum cross devices with a 17 nm junction and their current-voltage characteristics”, *Nanotechnology* **21**, pp. 015301-1-015301-6 (2010).
2. **H. Kaiju**, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Current-Voltage Characteristics in Nanoscale Tunnel Junctions Utilizing Thin-Film Edges”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, pp. 105203-1-105203-5 (2010).
3. **H. Kaiju**, N. Basheer, K. Kondo and A. Ishibashi: “Surface Roughness and Magnetic Properties of Ni and Ni<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub> Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, *IEEE Trans. Magn.* **46**, pp. 1356-1359 (2010).
4. **H. Kaiju**, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Fabrication of Nickel/Organic-Molecule/Nickel Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, pp. 065202-1-065202-8 (2012).
5. **H. Kaiju**, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, *J. Appl. Phys.* **111**, pp. 07C104-1-07C104-3 (2012).

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

1.

発 明 者: **H. Kaiju**, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, A. Ono, and A. Ishibashi

発明の名称: Nickel Thin Film, Method for Formation of the Nickel Thin Film, Ferromagnetic Nano-Junction Device, Method for Producing the Ferromagnetic Nano-Junction Device, Thin Metallic Wire, and Method for Formation of the Thin Metallic Wire

出 願 人: Hokkaido University

出 願 日: 2008/8/28 (PCT 米国移行日: 2010/3/19)

出 願 番 号: 12/679293

2.

発 明 者: **海住英生**、石橋晃

発明の名称: コバルト薄膜およびその形成方法ならびにナノ接合素子およびその製造方法ならびに配線およびその形成方法

出 願 人: 北海道大学

出 願 日: 2011/9/9



出 願 番 号：特願 2011-197115

### (3)その他の成果

#### [招待講演]

1. H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges”, 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Dalian, China, Track 7-2 (2011)
2. H. Kaiju, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Current-Voltage Characteristics”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium joined with the 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Japan (2012)
3. H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Ni-based Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges”, 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang, China (2013)
4. H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties”, Collaborative Conference on Materials Research 2013, Jeju Island, South Korea (2013)

#### [一般講演]

1. H. Kaiju, N. Basheer, K. Kondo, and A. Ishibashi : “A Study of Ni and  $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$  Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates for Spin Quantum Cross Devices”, 11th Joint MMM-Intermag Conference, Washington DC, BR-09 (2010)
2. H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Fabrication and Evaluation of Ni/P3HT:PCBM/Ni Nanoscale Junctions”, International Symposium on Joint Research Network for Advanced Material and Devices, Tomakomai, Japan, pp. 113-114, P-32 (2010)
3. H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Fabrication and current-voltage characteristics of Ni spin quantum cross devices with P3HT/PCBM organic materials”, 2010 Material Research Society Spring Meeting, San Francisco, California, J2.7 (2010)
4. H. Kaiju, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Large Thermoelectric Voltage in Ni Nanoscale Junctions”, The 29th International Conference on Thermoelectrics, Shanghai, China P2-93 (2010)

5. H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, Arizona, FU-12 (2011)

6. H. Kaiju, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Fabrication of Ni/NiO/Ni Nanoscale Tunnel Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Current-Voltage Characteristics”, The 12th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, Japan, pp. 74-75(2011)

7. H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Magnetic Properties of Co Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, The 19th International Conference on Magnetism, Busan, Korea, SM09 (2012)

[展示会・技術発表]

1. 海住英生, 「薄膜エッジを用いた新たなナノ細線・ナノ接合作製技術」産学官連携推進会議<第 11 回>イノベーション・ジャパン 2012、東京国際フォーラムN-1 (2012)

2. 海住英生, 「薄膜エッジを利用した新たなナノ細線・ナノ接合作製技術」新技術説明会、東京 (2013)

○著作物

1. H. Kaiju, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Lithography-Free Nanostructure Fabrication Techniques Utilizing Thin-Film Edges”, InTech “Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications” Chapter 28, pp. 569-590, ISBN 978-953-307-602-7 (2011).

2. H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi: “Recent advances in magnetic thin films on flexible organic substrates”, Transworld Research Network “RECENT RESEARCH DEVELOPMENTS IN APPLIED PHYSICS” Vol. 10, pp. 1-24, ISBN 978-81-7895-562-9 (2012).