

研究報告書

「単原子層デザインによる希少金属フリー超高磁気異方性薄膜の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 薬師寺 啓

1. 研究のねらい

本研究では、コンピュータのゼロ待機電力化による劇的な消費電力削減を可能とする、磁性体エレクトロニクス(スピントロニクス)デバイスの超高性能化を目指した。これまでは、白金やパラジウム等の貴金属や、ネオジウムやテルビウムといったレアアースに頼った高性能化開発がほとんどであり、これら希少金属に頼らずに高性能化を果たすことは、物理的にも材料学的にも容易ではなかった。そこで、ブレークスルーの切り口として、規則的な原子配列デザインに着目し、自身で培ってきた高い薄膜形成技術にてそのデザインを目の前に実現することにより、貴金属やレアアースへ頼らずに高性能化を果たすことを目指した。これが第一の本研究の狙いである。このような新しい切り口によって、実際に貴金属やレアアースを用いずに高性能化を果たすことが出来れば、冒頭の消費電力削減などの既存デバイスの性能向上をもたらすことはもちろんのこと、全く新しいデバイスを産み出す可能性、環境負荷の低減など、多岐にわたり大きなインパクトをもたらすことが期待される。

スピントロニクスデバイス性能の詳細に目を向けると、デバイス構成材料の一つである「垂直磁化薄膜」の特性が、デバイス全体としての性能を左右する。垂直磁化薄膜は、磁化方向を1軸に規定するための高いエネルギーを有し、そのエネルギーが高いほど、磁化方向(つまり記録情報)を安定して保持することが出来る。1軸磁化方向規定のエネルギー密度は「垂直磁気異方性(Ku)」と呼ばれ、垂直磁化薄膜の重要な性能指数であり、スピントロニクスデバイス性能を左右する。本研究では、新しいスピントロニクスデバイスである、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)を現実的な応用ターゲットとして据え、MRAM 高性能化に向けた垂直磁気異方性の大幅な向上を第二の狙いとした。このとき注意すべきは、垂直磁気異方性以外の諸特性も同時に満たさなければならず、開発は一本槍では為し得ないということである。第二の狙いの観点からは、幅広い視点・経験に基づいたアプローチが求められる。

以上の2つの大きな狙いに沿って本研究を実施した。他には見られない本研究の特徴は、特に後者のMRAM 応用直結を前提とした垂直磁化薄膜の開発であり、これを同時に、第一の狙いである希少金属フリーとともに目指すことにある。これらのためには、基礎・応用両面の広い知見に加えて、高い実験技術が求められる。

2. 研究成果

(1) 概要

希少金属フリーにて垂直磁化薄膜を得ようとする場合、膨大な材料をむやみに組み合わせるのではなく、過去の研究や理論提唱を参照しながら材料探索の方針を立てる必要がある。

これらを振り返ってみると、各事例に共通するのは、1原子層レベルで異種材料を交互に積層させた場合や特徴的な界面が形成された場合に、希少金属フリーであっても垂直磁化薄膜に結びつく可能性を示唆している。それを原点として本研究は、(1)原子層レベル交互積層デザインによる垂直磁化薄膜開発、(2)界面状態と歪みを利用した垂直磁化薄膜開発の、以上の2つの課題を柱として行った。

前者課題ではMn系とCr系に着目した。MnやCrは組み合わせる材料の選択によって様々な磁気的狀態を取りうる興味深い元素である。特にテトラゴナルと呼ばれる結晶構造となるような材料選択をした場合、数百°Cの熱によって自己組織化により原子層の交互積層形態がもたらされる。このことを背景として、テトラゴナルなMn系Cr系材料の探索と成膜技術開発を行った。同時に下地層の開発にも注力した。下地層は、垂直磁化薄膜の結晶配向を決定づけるテンプレートであり、如何に高配向かつ平坦なテンプレートとするかが、その上に形成する垂直磁化薄膜のクオリティを左右する。この課題では、Mn-Al等の希少金属フリー垂直磁化薄膜の形成に成功するとともに、下地層開発における試行錯誤が、MRAM技術開発へ重要な知見を与えた。

後者課題ではCoに注目した。Coは様々な材料と界面を形成する際に、界面において垂直磁気異方性が誘起される例が知られている。しかしながら、界面を形成しづらい組合せでは、異方性のポテンシャルが計られないことが多かった。そこでこの課題では、成膜技術によってこれをクリアした場合にどのような異方性が得られるかについて調べた。またこの課題の一環において偶然に、Coの歪みによる垂直磁気異方性への影響を見出した。これらによりCo薄膜と垂直磁気異方性との関係を明らかにするとともに、最終的にはMRAM素子として作製することに成功した。

以上より結果として、既存のMRAM素子を凌駕する高性能化を果たすことが出来た。しかし、これは単に希少金属フリーという目的に沿った故では無く、その研究過程において明らかとした、材料と物理的因子の関係についての多くの知見が活かされたためである。

(2) 詳細

研究テーマA 「MgAlOテンプレートの開発とMn系垂直磁化薄膜の材料探索」

MnあるいはCrをいくつかの元素と組み合わせて、Cr(001)配向下地層上にMn合金、Cr合金薄膜の成膜を行った。多くの材料組合せでは、テトラゴナル構造が得られずに他の構造が形成されたことにより、垂直磁化薄膜が形成されなかったと考えられる。その中で、Mn-Al合金については垂直磁化薄膜を得ることに成功した。その原子層配列は、Mn原子層とAl原子層が交互に積層したテトラゴナル構造であると推察される。

ついで、MgAlOテンプレートの開発を行った。MgAlOは上述のCr(001)テンプレートの代替となり得るだけでなく、MgとAlの組成割合を変化させることにより、テンプレート結晶格子を広げたり狭めたりすることが可能であり、幅広い材料系への対応が可能になると見込まれる。これについては装置開発から行った。MgAlOは母材であるMg-Al合金薄膜を酸化することによって得られる。そのために酸化プロセスが重要であると考え、熱乖離した高活性な酸素原子を作り出すクラッカーセルを、量産向けスパッタ成膜装置に初めて採用した。結果としてMg-Al

合金薄膜のクラッキング酸化により、(001)高配向・高平坦な MgAlO テンプレートを形成することに成功した。これは、Mg あるいは Mg-Al のクラッキング酸化をスピントロニクス分野で実用的に成功させた世界初の例である。この MgAlO テンプレート上に Mn 系・Cr 系薄膜を成膜した際には、垂直磁化薄膜は得られなかったものの、クラッカーセルによる酸化膜の形成手法は、MRAM プロセスへの適用可能性を示した。

研究テーマ B 「Co 薄膜の垂直磁気異方性の研究と MRAM への応用」

通常の Co 薄膜は垂直磁化とは逆性能の面内磁化をもつ。このテーマで発見した積層構造は、Co 薄膜を垂直磁化にするだけでなく、垂直磁気異方性が 15M erg/cc 超という希少金属を用いた場合と同等の値に増大させた。この Co 薄膜の垂直磁化は、高配向 Ir 下地層上にわずか 1 nm の Co 層を、Ir と Co が混じり合わないよう成膜することで得られた。さらに Co 層上に、成膜が容易でない(111)配向の MgO 層を積層するという、特徴的な積層構造を作り込むことによって、垂直磁気異方性を著しく高めることに成功した。垂直磁気異方性の起源は完全には明らかではないものの、現在までに(i)Co 歪みの効果、(ii)Ir と Co 間の界面効果、の重畳が考えられる。ここで開発した成膜技術は簡便・汎用的でありながら、課題として掲げた、希少金属フリー、大きな垂直磁気異方性、さらには MRAM 応用に必要な膜厚 2 nm 以下、高平坦を全て同時に満たした。

次に、実際に垂直磁化 Co 薄膜の MRAM 素子への展開を試みた。MRAM 素子化にあたっては、他の構成薄膜の形成を阻害せず、磁気抵抗効果や低抵抗といった基本特性に優れていなければならない。その点で今回の垂直磁化 Co 薄膜はほぼ問題無く、ほとんどの基本特性が既存システムと同等値を示しているながら、MRAM 素子としての垂直磁気異方性が従来の 3 倍に達するという極めて優れた性能であることがわかった。一部の特性は、従来 MRAM 素子に追いついていない部分があるものの、一連の研究に於いて得られている多くの知見に基づけば、いずれそれらも解決しうると考えられる。

3. 今後の展開

今回は Co 薄膜における垂直磁化とその MRAM 応用までが得られたが、未だに垂直磁気異方性の発現とその値の大小については、どのような要素がどのような影響で係わっているか明確では無い。それを明らかにすることは、単に基礎物理的な探求に終わるのでは無く、今後の垂直磁化薄膜の開発に際してのバックグラウンド知見として重要になると考えられる。特に、垂直磁化 Co 薄膜において、一つの起源として考えられる歪みの効果については、是非とも明らかにしたいと考えている。今回は MgO(111)キャップ層を用いたことで、初めて明らかになった歪みの影響もあり、まだ調べられてないことも多い。今後は、成膜技術の進展による歪みの系統的变化と垂直磁気異方性の関係について、探求していきたい。

また Ir/Co にて高い垂直磁気異方性が得られたのは、固溶しやすい材料同士の組合せにて、相互拡散を最小限に抑制しながら界面を形成したことが大きな鍵となった。このように、固溶しやすく界面が形成されないために、機能発現が確認されていない材料組合せはまだ多いと見込まれる。垂直磁気異方性以外の界面起因の機能を含めて、新しい異種金属界面の物性を探

求する観点においても、研究を進めていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究は、磁性薄膜の垂直磁気異方性という、磁性材料学のもっとも基礎的な現象を扱っているながら、自身の立脚点は MRAM 応用という最先端デバイスにあった。このような真に役立つ応用を見据えた研究の進め方は、元素戦略の主旨に沿ったものであると評価出来る。特に、Co 薄膜における垂直磁気異方性の研究テーマについてはチャレンジングな課題であったものの、高性能な MRAM 素子化にまで至ることができた。開発内容は応用に即時転用可能であるため、経済への波及効果は大きいと考えられる。

さきがけ研究として、元素戦略としての MRAM 開発を開始したことで、スピントロニクス分野における自身の独自性が際立つようになった。本研究のような材料開発は重要視されていないながら、ほとんど実施出来る人材がいなかったからである。以降、私が行う材料開発は世界中から注目されるようになった。今後はこのような材料開発の重要性はさらに増すと考えられ、MRAM 開発では世界をリードする研究を継続していきたい。

研究実施体制としては、ほぼ一人で立案から研究実施までを行った。研究予算の執行は適切かつ速やかに行った。領域内での総括・アドバイザー・他研究者との議論は非常に刺激的であり、それらを自分の研究遂行に役立てることができた。そこで得られた人との繋がりは、大きな財産となった。今後は、さきがけ研究を行うことで得た成長を、後進の育成にも活かしていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、コンピュータのゼロ待機電力化による劇的な消費電力削減を可能とする、磁性体エレクトロニクス(スピントロニクス)デバイスの超高性能化を目指したものである。これまでは、白金やパラジウム等の貴金属や、ネオジウムやテルビウムといったレアアースに頼った高性能化開発がほとんどであり、これら希少金属に頼らずに高性能化を果たすことは、物理的にも材料学的にも容易ではなかった。そこで、ブレークスルーの切り口として、規則的な原子配列デザインに着目し、自身で培ってきた高い薄膜形成技術にてそのデザインを目の前に実現することにより、貴金属やレアアースへ頼らずに高性能化を果たすことを目指した。具体的には、希少金属フリーにて垂直磁化薄膜の実現にフォーカスし(1)原子層レベル交互積層デザインによる垂直磁化薄膜開発、(2)界面状態と歪みを利用した垂直磁化薄膜開発の、以上の2つの課題を柱として行った。

結果として、Mn-Al 等の希少金属フリー垂直磁化薄膜の形成に成功するとともに、下地層開発における試行錯誤が、MRAM 技術開発へ重要な知見を得ている。後者の課題では Co に注目し、Co 薄膜と垂直磁気異方性との関係を明らかにするとともに、最終的には MRAM 素子として作製に成功し、その性能は既存の MRAM 素子を凌駕している。

以上のように狭義の元素戦略という視点からは、未だ道半ばというところであるが、Co の超

薄膜で優れた垂直磁化特性を見出すなど、今後の発展が期待できる成果を挙げることができたことは大いに評価したい。本研究者はさきかけ期間中に試行錯誤をしながらも、後半に至り独自の構想を力強く推進したことは多くの関係者の認めるところである。この研究が大きく発展するかどうかは正にこれからであり、自信を持って邁進して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. 薬師寺啓ら、「大容量スピン RAM の実現に向けた垂直磁化 MTJ の開発」、まぐね、2012年、7巻1号、20-25頁
2. Do Bang et al., “Spin-torque diode spectrum of ferromagnetically coupled (FeB/CoFe)/Ru/(CoFe/FeB) synthetic free layer” Journal of Applied Physics, 2012年、111巻、07C917頁.
3. M. Konoto et al., ”Effect of MgO cap layer on Gilbert damping of FeB electrode layer in MgO-based magnetic tunnel junctions”, Applied Physics Express, 2013年、6巻、073002頁.
4. K. Yakushiji et al., “Ultralow-Voltage Spin-Transfer Switching in Perpendicularly Magnetized Magnetic Tunnel Junctions with Synthetic Antiferromagnetic Reference Layer”, Applied Physics Express, 2013年、6巻、113006頁.
5. S. Tsunegi et al., “Discontinuous frequency drop in spin torque oscillator with a perpendicularly magnetized FeB free layer” Japanese Journal of Applied Physics, 2014年、53巻、060307頁.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 著作物:工業材料 2013年7月号、「STT-MRAM 向け人工格子薄膜の開発」薬師寺啓ら
2. 受賞:The INC8 Japan Nano Day Best Poster Award, The INC8 Conference, 2012年9月
3. 国際会議招待講演:Semicon Korea 2012, “Development of Perpendicular-MTJs for Gigabit Scale STT-MRAM Application”, K. Yakushiji et al., 2012年2月9日
4. 国際会議招待講演:ICAUMS2012, “Development of Perpendicular-MTJs for Gigabit Scale Spin-RAM Application”, K. Yakushiji et al., 2012年10月3日
5. 国際会議招待講演:Korean Conference on Semiconductor 2013, “Development of Novel Materials For Ultrahigh-Density STT-MRAM”, K. Yakushiji et al., 2014年2月26日
6. 国内学会招待講演:応用物理学会, “高集積 STT-MRAM 実現に向けた垂直磁化トンネル接合の材料開発”, 薬師寺啓ら, 2014年9月18日