# スピントロニクス材料の ナノ構造評価と特性制御

## 高 橋 有紀子<sup>\*</sup>」 古 林 孝 夫<sup>\*</sup> 大久保 忠 勝<sup>\*\*</sup> 宝 野 和 博<sup>\*</sup>

### 1. はじめに

近年テレビのデジタル化に伴い一般家庭でのデータストレ ージ量が肥大化し、ビット単価の安さからハードディスクド ライブ(HDD)が大量に使われるようになっている(年間生産 台数約5億台).現在使われている垂直磁気記録方式による HDD の磁気記録密度は 550 Gbit/in<sup>2</sup> であるが, 高密度化の 要求はさらに高まっている. HDDの高密度化には、Co-Cr-Pt 合金ナノ粒子を SiO<sub>2</sub> を粒界相として孤立分散させたナノ グラニュラー型の媒体における強磁性微粒子のサイズ低減と 同時に, 強磁性相の高異方性化が試みられている. このよう な媒体構造の改善とともに、再生ヘッドの高感度化が磁気記 録密度の躍進に大きく貢献してきた. 1996年に面内電流型 (CIP)-巨大磁気抵抗(GMR)素子が再生ヘッドとして採用さ れてから HDD の記録密度は飛躍的に増加した.また2005年 以降は磁気抵抗出力が GMR よりもはるかに高い CoFeB/ MgO/CoFeB トンネル型磁気抵抗(TMR)素子が実用化され, HDD の高密度化にさらに貢献した.しかし,現行の垂直磁 気記録方式の記録密度は、近い将来 1-2 Tbit/in<sup>2</sup> 程度で限界 に達すると考えられている. 強磁性ナノ粒子の異方性エネル ギーは結晶磁気異方性 $K_u$ , ナノ粒子の体積をVとすると,  $K_{\rm u}V$ となるので、Co基合金の結晶磁気異方性では 5 nm 程 度でK<sub>u</sub>V<60k<sub>B</sub>Tと、熱エネルギーにより磁化が不安定に なってくる.記録密度をさらに2Tbit/in<sup>2</sup>超に高めるために は、L1<sub>0</sub>構造を持つFePtなどの保磁力の高いナノ粒子を一 時的にレーザーで加熱して磁化する熱アシスト磁気記録など の新しい記録方式への移行が必要とされている. この領域で は、絶縁膜により電気抵抗が高い TMR 素子では十分な高速 応答性が得られなくなり、より素子抵抗値が低く十分に高い 磁気抵抗出力の見込まれる面直電流型(CPP)-GMR素子が 再検討され始めている.特に,近年開発の進んでいる高いス ピン偏極率を持つホイスラー合金を強磁性電極として用いた CPP-GMRは、従来の強磁性層を用いたものより10倍以上

の MR 比が得られることで注目されている.

このような磁気抵抗素子の MR 比は磁性層/スペーサ(ト ンネルバリア)/磁性層の構造・界面構造によって大きく変化 するので,素子構造を詳細に解析し,伝導特性が構造と組成 によりどのように変化するのかを理解することが重要であ る.そこで本稿では,最近の我々の研究例から,TMR素子 とホイスラー合金を強磁性層とした CPP-GMR 素子の構造 と伝導特性の関係を研究した例をいくつか紹介する.

## 2. Ta キャップ CoFeB/MgO/CoFeB-TMR 素子の 微細構造と伝導特性

現行 HDD の再生ヘッドとして使われている CoFeB/ MgO/CoFeB-TMR 素子は, bcc-CoFe の Δ<sub>1</sub> バンド電子の みが運動量を保存してトンネルする現象を利用している.成 膜直後のアモルファス(以後 a-)CoFeB が熱処理により MgO をテンプレートとしてヘテロエピタキシャル成長し, 整合な界面が実現される<sup>(1)</sup>. MgOは *a*-CoFeB 上にスパッ タ成膜すると、(001)面に優先配向した多結晶膜が成長す る. よって, スパッタ法で*a*-CoFeB/MgO(001)/*a*-CoFeB 膜を作製し、それを熱処理することによりCoFe(001) [110]/MgO(001)[100]/CoFe(001)[110]の積層膜を製造で きる. それまで整合トンネル素子が単結晶基板を用いて作製 されていたのと異なり、CoFeB/MgO/CoFeB-TMR素子は スパッタ法で Si 基板上に製造できるために,大量生産に向 いており、瞬く間に既存のGMR ヘッドに取って代わった. このような素子で高いTMR 比を実現するには CoFe と MgOの界面を整合かつ清浄に保つ必要があり、特に CoFe の結晶化により排出されるBが伝導特性に及ぼす影響が関 心を集めた. これまでに XPS, EELS, エネルギーフィルタ によって CoFeB/MgO/CoFeB の成膜直後と熱処理後の化学 状態が詳細に検討されている(2)-(11). これらの論文による と、成膜直後には、CoFeB/MgO界面に Fe-O が形成され ている.熱処理を行うことにより Fe-O が還元されると同時

<sup>\*</sup> 物質・材料研究機構磁性材料センター磁性材料グループ;1)主幹研究員(兼任)JST-さきがけ 2)主席研究員 3)フェロー・磁性材料センター長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

<sup>\*\*\*</sup> 物質・材料研究機構磁性材料センターナノ組織解グループリーダー Microstructure Analysis and Control of the Transport Properties of Spintronics Materials; Yukiko Takahashi, Takao Furubayashi, Tadakatsu Ohkubo, Kazuhiro Hono(National Inatitute for Materials Science, Tsukuba) Keywords: *microstructure, CoFeB/MgO/CoFeB-TMR device, Heusler alloy, CPP-GMR device* 2010年8月30日受理

に、*a*-CoFeBの結晶化により排出されたBが余剰Oと反応 してB-Oを形成し、それがMgOバリア中に存在するとし ている.一方で、Youら<sup>(8)</sup>は、エネルギーフィルタ付TEM で組成分布を詳細に解析し、その結果BはCoFeB/MgO界 面に偏析し、MgO中には存在しないと結論している.また、 Pinitsoontornら<sup>(6)</sup>は3次元アトムプローブを用いた解析を 行い、上部CoFeBのBはCoFeB/MgO界面に偏析し、下 部CoFeBのBは下地Ru層に拡散していると報告してい る.このように、熱処理に伴うBの挙動は完全には明らか になっていない.またTMR比は上記3層構造の上下にTa キャップ層を加えることにより、大きく増加することが報告 されている<sup>(12)</sup>.キャップ層がなぜ、熱処理後のTMR値を 大きく変化させるのかを理解するために、我々は熱処理によ る素子構造の変化と元素の分配をエネルギーフィルタ付 TEMにより詳細に解析した<sup>(11)</sup>.

図1には熱酸化Si基板/Ta(5)/Ru(10)/Ta(5)/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub> B<sub>20</sub>(6)/MgO(2.1)/Co<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>(3)/Ta(5)/Ru(5)の擬スピン バルブ型の素子の(a)成膜直後,(b)500°C,(c)600°C,(d) 650°Cで熱処理した素子の断面の明視野像を示す.TMR比 は500°Cの熱処理で500%を示すが,500°C以上の熱処理で TMR比は減少する.成膜直後の素子では、いずれの層にお いても急峻な界面が実現しており層厚も設計値と一致した. 下部 Ru 上のTaは(001)配向をしており柱状構造を示して いるが、上部Taは回折コントラストが観察されないことか らアモルファスであると考えられる.また上下 CoFeB もア モルファスである.500°Cおよび600°C熱処理後の素子で は、上部Ta/Ru と下部Ta/CoFeB 以外では急峻な界面が保

(a) as-depo, TMR ~ 40% (b)  $500^{\circ}$ C, TMR = 500%

 $\frac{hcp Ru}{a-Ta}$   $\frac{a-CoFeB}{MeO(oreB}$   $\frac{hcp Ru}{a-Ta}$   $\frac{a-Ta}{Substrate}$   $\frac{10 nm}{10 c}$ (c) 600°C, TMR = 300% (d) 650°C, TMR < 30% (d) 650°C, TMR < 30% 10 nm 10 nm 10 nm 10 nm

図1 Ta キャップした CoFeB/MgO/CoFeB-MTJの 断面の明視野像. (a) 成膜直後, (b) 500℃熱処 理後, (c) 600℃熱処理後, (d) 650℃熱処理後. たれている. 650℃で熱処理をした素子は,上下 CoFeB/Ta 界面ともに不明瞭である.

図2には(a)(b)500°C,(c)(d)600°C,(e)(f)650°Cで熱処理 した素子の断面の高分解能TEM像を示す.500°Cで熱処理を した素子では,Ta,Ru,MgO層は成膜直後と同様である が,下部CoFeBとTaの界面に1nm弱のアモルファス領 域が存在し,CoFeB電極はMgOと(001)[110]MgO// (001)[100]CoFeの方位関係を持って結晶化している. 600°C熱処理後の素子では,RuとMgOは成膜直後と同様であるが,下部CoFeBとTaとの界面に2-3nmのアモルファス領域が観察され,また高品質なCoFe層が形成されている.また,上部Ru/Ta界面からTaナノ結晶が成長している.650°C熱処理後の素子では,下部CoFeB/Taの界面はさらに不明瞭になりCoFe結晶の(001)配向は完全に失われている.

図3には,(a)成膜直後,(b)500℃,(c)600℃,(d)650℃で 熱処理した素子のエネルギーフィルタによるBの元素マッ プ像を示す.元素マップ像では明るくイメージされていると



図2 Ta キャップした CoFeB/MgO/CoFeB-MTJの 断面の高分解能 TEM 像. (a) (b) 500℃熱処理 後, (c) (d) 600℃熱処理後, (e) (f) 650℃熱処理 後.

ころがその元素濃度が高いことを示す. また図中の矢印の間 が MgO バリアに相当する部分である. 成膜直後の素子(図 3(a))では, Bが上下 CoFeB 層に均一に分散している. 500℃で熱処理をした素子は, B が下部 CoFeB/Ta の界面に 偏析しており、これは図2で示したアモルファス領域に対 応している.少量ではあるが下部 CoFeB/MgO 界面に B が 析出している.しかし、上部 CoFeB/MgO 界面には B の析 出は観察されない.下部 CoFeB/MgO 界面で観察される B は,余剰0と反応したB酸化物の可能性がある.上部 CoFeB/MgO 界面で B の析出が観測されないのは、上部 a-TaがBを固溶したためである.一方,下部Taは結晶のた め、Bの固溶量が少なく界面に偏析したと考えられる. 600℃で熱処理をした素子は、下部CoFeB/Ta界面からBの CoFe 層への粒界拡散が見られる. また, 上下 CoFeB/MgO 界面に少量のBが観察される.下部界面におけるBの析出 の理由は前述した通りであるが、上部界面における B の析 出は上部 Ta が結晶化する際に排出された B と推察される. 650℃で熱処理をした素子では、下部 CoFeB/Ta 界面から析 出した B が Ru 層まで拡散している.また,STEM を用い た line-EDS 解析では,600℃の熱処理をした素子の MgO バリアの中に3%程度のTaが検出され、650℃の熱処理後 には多量のTaとOが上下CoFeB層とMgOに拡散してい ることが分かっている.

以上の詳細な微細組織観察より,TMR比の温度依存性は 以下のように説明できる.500℃の熱処理で500%という大 きなTMR比を示したのは,(1)(001)に高配向したbcc-CoFeがMgOバリアと(001)[011]MgO//(001)[100]CoFe という方位関係を持つこと,(2)Bフリーの高品質なMgOバ リアが形成されており,急峻なCoFeB/MgO界面が得られ ていることが主な原因として挙げられる.600℃の熱処理で



図3 Ta キャップした CoFeB/MgO/CoFeB-MTJの 断面のBの元素マップ像.(a)成膜直後,(b) 500℃熱処理後,(c)600℃熱処理後,(d)650℃ 熱処理後.

TMR 比が減少するのは、(1)上部 Ta-B アモルファス層の結 晶化によりTaナノ結晶が成長し、上部a-Taから排出され たBが上部CoFeB/MgO界面に析出したこと,(2)下部 CoFeB/Ta 界面に析出していた B が CoFeB の粒界を拡散し 下部 CoFeB / MgO 界面にも B が析出していること, (3) MgO バリア中に Ta が存在していること、が主な原因であ る. すなわち,上下 CoFeB/MgO 界面に B が析出している ことと低濃度のTaがMgOバリア中に存在していること は、フェルミレベル付近に余分なエバネッセント状態を作り 出しΔ1バンドの対称性を壊すためにTMR 比が減少したと 考えられる. さらに650℃の熱処理でTMR 比が急激に減少 したのは、多くのTaがCoFeBに拡散し上下CoFeBの (001) 配向が失われたことと Ta と O の拡散のために CoFe 組成がずれたことが原因と考えられる.以上のように,熱処 理によるBの挙動は、キャップ層の相変態にも深く関連し ていることがわかる.

### ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子の微細 構造と伝導特性

通常の強磁性層を用いた CPP-GMR では,室温での MR 比が数%程度であった<sup>(13)</sup>が,近年ホイスラー合金を強磁性 層として用いた CPP-GMR で30%を超える MR 比が報告さ れ始めている<sup>(14)(15)</sup>. CPP-GMR 素子においてホイスラー合 金層の規則度やスペーサとの格子ミスマッチが伝導特性に大 きく影響を与えると考えられるので,素子を構成する強磁性 層の構造や界面構造と伝導特性の関係について,詳細な研究 が必要である.ここでは,TMR 素子電極としてハーフメタ ル性が確認されている Co<sub>2</sub>MnSi<sup>(16)</sup>を強磁性層とした CPP-GMR 素子の伝導特性と積層膜構造の相関を詳細に解析した 研究例<sup>(17)</sup>を紹介する.

素子の膜構成は、MgOsub/Cr(10)/Ag(200)/CMS(20)/ Ag, Cu(5)/CMS(5)/Co<sub>72</sub>Fe<sub>25</sub>(2)/Ir<sub>22</sub>Mn<sub>78</sub>(10)/Ru(8)のス ピンバルブであり、室温でのMR曲線を図4に示す、図4



図 4 (a) CMS/Ag/CMS, (b) CMS/Cu/CMS の CPP-GMR 素子の室温での MR 曲線.

(a)がAgスペーサの素子, (b)がCuスペーサを用いた CPP-GMR 素子の MR 曲線である. Ag スペーサの素子は 11.9%の MR 比を示すのに対し、Cu スペーサでは8.6%にと どまっている.このMR比の違いについて検討するために TEMによる微細構造観察を行った.図5にAgスペーサの 素子の断面の高分解能 TEM (HREM)像(図5(a)),上部 CMS と下部 CMS のナノビーム回折像(NBED)(図 5(b), 図 5(c))を示す. HREM 像から, CMS と Ag がエピタキシ ャル成長しており、平坦性のよい界面が実現していることが わかる. 下部 CMS の NBED には L21 の超格子反射斑点で ある(111)が明瞭に観察される.上部 CMS の NBED 像にも (111)からの回折斑点が観測されているが、強度が弱いこと からL21規則度が下部CMSと比較すると弱いと言える.図 6にCuをスペーサ層としたCPP-GMR素子の断面の HREM 像と上下 CMS の NBED を示す. 図 6(a) は電子線の 入射方向が CMS の[110]方向,図 6(b)は CMS の[100]方





図5 (a) CMS/Ag./CMS の CPP-GMR 素子の断面高 分解能 TEM 像, (b) 上部 CMS 層および (c) 下 部 CMS 層 のナノビーム回折像. [JAP107 113917 (2010)転載. American Institute of Physics の掲載許可済]

向である. Cuスペーサの場合も下部 CMS から上部 CMS までエピタキシャル成長している.しかし, Cu スペーサに は格子歪みが観察され、下部 CMS の(110)面に対して上部 CMS の(110)は5°程度傾いている. Cu スペーサ層に観察さ れる多くの格子欠陥や歪みは Cu[110] (CMS[100]) 方向から 観察することにより明瞭に観察される(図6(b)).数原子層 の厚さの(111)多重双晶が観測され,NBED 像にも(111)双 晶に対応する回折斑点が観測される. Cuは CMS に対して -9.7%もの大きな格子ミスフィットがあるにもかかわらず エピタキシャル成長をしていることから、スペーサ層が双晶 変形し(111)の多重双晶が発生したものと考えられる.また NBED から,下部 CMS は L2<sub>1</sub> に規則化しているが,上部 CMSはB2にしか規則化していない. Agスペーサ上の CMSはL21構造に規則化していたことを考えると、大きな 格子ミスフィットによる格子歪みにより規則化が妨げられて いると考えられる. Ag スペーサ層と Cu スペーサ層で MR



図 6 (a) CMS/Cu/CMS の CPP-GMR 素子の断面高 分解能 TEM 像および上下 CMS 層のナノビーム 回折像. (b) Cu[110], CMS[100]方向から観察 した Cu スペーサ層の断面高分解能 TEM 像. [JAP107 113917 (2010) 転載. American Institute of Physics の掲載許可済]

比が大きく異なった理由として、上部 CMS の規則度が異 なっていること、および欠陥を多く含む Cu でスピンが散乱 されていることが挙げられる. このことから, 高い MR 比 を実現するには、格子ミスマッチの少なく高いL21規則度 を実現しやすいスペーサ層を選択することが必要である.

#### 5. ま لح め

本稿で示したように, TMR および GMR 素子における電 気伝導は素子を構成する層の構造と熱処理による合金元素の 拡散・固溶・偏析により大きく変化することがわかる. 従っ て、熱処理による素子構造と伝導特性の因果関係を解明する ことは、素子の伝導特性向上に極めて重要である. CoFeB/ MgO/CoFeB-TMR 素子では, B の挙動が伝導特性に大き く影響を与えており、それは Ta キャップが B の吸収体とし て作用するためであると考えられる.同じエネルギーフィル タによる解析でも、Bが MgO に固溶しているといった報告 もあり、TEM で定量の困難な B の挙動は完全に解明された 訳ではない. 3次元アトムプローブにより TMR 素子の B を 定量しようとした試みもあるが、試料作製・アトムプローブ 分析の困難さから,伝導特性と関連づけた研究は殆どない.

また,ホイスラー合金を強磁性層として用いた CPP-GMR では、ホイスラー合金層の規則度およびスペーサ層中 の欠陥によって大きく磁気抵抗特性が変化することがわか る. 上部ホイスラー合金の規則度はスペーサ層との格子整合 に依存することも明らかになった.よって、高い MR 特性 を実現するには,比較的低い温度での熱処理でL2<sub>1</sub>規則化 する合金で、格子整合のよいスペーサ層の選択が重要であ る. さらにはホイスラー合金層とスペーサ層とバンドの整合 性がよく高い界面散乱異方性が得られるようなスペーサの材 料選択も必要であり、現在バンド整合を考慮した材料選択の 実験も進んでいる.

本研究は、物質・材料研究機構 磁性材料センターのS. V. Karthik 博士, 筑波大学大学院生の中谷友也氏との共同 研究により行われました. Ta キャップ CoFeB/MgO/ CoFeB-MTJのサンプルの提供をしていただいた東北大 学,池田正二教授,大野英男教授に感謝いたします.また, 本稿で紹介した研究は、科学研究費特定研究「スピン流の創 出と制御」の支援によって実施されました.

#### 文 献

(1) D. D. Djavaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki and K. Ando: Appl. Phys. Lett, 86(2005), 092502.

- (2) J. Y. Bae, W. C. Lim, H. J. Kim, T. D. Lee, K. W. Kim and T. W. Kim: J. Appl. Phys., 99(2006), 08T316.
- (3) J. Schmalhorst, A. Thomas, G. Reiss, X. Kou and E. Arenholz: J. Appl. Phys., 102(2007), 053907.
- (4) J. C. Read, P. G. Mather and R. A. Buhrman: Appl. Phys. Lett., **90**(2007). 132503.
- (5) T. Takeuchi, K. Tunekawa, Y. Choi, Y. Nagamine, D. D. Djayaprawira, A. Genseki, Y. Hoshi and Y. Kitamoto: J. J. Appl. Phys., 46(2007), L623.
- (6) S. Pinitsoontorn, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, D. Mauri, L. Folks and M. J. Carey: Appl. Phys. Lett., 93(2008), 071901.
- (7) J. J. Cha, J. C. Read, R. A. Buhrman and D. A. Muller: Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 062516.
- (8) C. Y. You, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi and K. Hono: J. Appl. Phys., 104 (2008), 033517.
- (9) J. C. Read, J. J. Cha, W. F. Egelhoff, H. W. Tseng, P. Y. Huang, Y. Li, D. A. Muller and R. A. Buhrman: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 112504.
- (10) J. J. Cha, J. C. Read, W. F. Egelhoff, Jr., P. Y. Huang, H. W. Tseng, Y. Li, R. A. Buhrman and D. A. Muller: Appl. Phys. Lett, 95(2009), 032506.
- (11) S.V. Karthik, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, K. Hono, S. Ikeda and H. Ohno: J. Appl. Phys., 106 (2009), 023920.
- (12) S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Kimura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura and H. Ohno: Appl. Phys. Lett., 93(2008), 082508.
- (13) A. C. Reilly, W. Park, R. Slater, B. Ouaglal, R. Loloee, W. P. Pratt, Jr. and J. Bass: J. Magn. Mgn. Mater. 195(1999), 269.
- (14) T. M. Nakatani, T. Furubayashi, S. Kasai, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, S. Mitani and K. Hono: Appl. Phys. Lett. 96 (2010), 212501.
- (15) Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe and M. Shirai: Phys. Rev. B, 82 (2010), 094444.
- (16) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki and H. Kubota: Appl. Phys. Lett., 88 (2006), 192508.
- (17) T. Furubayashi, K. Kodama, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata and K. Hono: J. Appl. Phys., 107 (2010), 113917.



◎磁気デバイスに用いられる磁性薄膜の微細構造と特 性の相関に関する研究に従事

\*\*\*\*\*









宝野和博