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¹⁾ 古林 孝夫²⁾
大久保 忠勝^{**} 宝野 和博³⁾

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く(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/in²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SiO₂を粒界相として孤立分散させたナノグラニューラ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/in²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、 $K_u V$ となるので、Co基合金の結晶磁気異方性では5 nm程度で $K_u V < 60 k_B T$ 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2 Tbit/in²超に高めるためには、L1₀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。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_1 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⁽¹⁾。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に関心を集めた。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

* 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)

** 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 Institute 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、 α -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 バリア中に存在している。一方で、You ら⁽⁸⁾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⁽⁶⁾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⁽¹²⁾。キップ層がなぜ、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⁽¹¹⁾。

図 1 には熱酸化 Si 基板/Ta(5)/Ru(10)/Ta(5)/Co₂₀Fe₆₀B₂₀(6)/MgO(2.1)/Co₂₀Fe₆₀B₂₀(3)/Ta(5)/Ru(5)の擬スピナルブ型の素子の (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

図 1 Ta キップした CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ の断面の明視野像。(a) 成膜直後、(b) 500°C 熱処理後、(c) 600°C 熱処理後、(d) 650°C 熱処理後。

たれている。650°C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 1 nm 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 2-3 nm 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、(c) 600°C、(d) 650°C 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 キップした CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ の断面の高分解能 TEM 像。(a) (b) 500°C 熱処理後、(c) (d) 600°C 熱処理後、(e) (f) 650°C 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°C 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 O 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°C 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°C 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°C 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°C 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°C 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°C の熱処理で

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 Δ_1 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°C 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。

3. 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⁽¹³⁾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⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。CPP-GMR 素子においてホイスラー合金層の規則度やスパ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_2MnSi ⁽¹⁶⁾ 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⁽¹⁷⁾を紹介する。

素子の膜構成は、 $\text{MgO}_{\text{sub}}/\text{Cr}(10)/\text{Ag}(200)/\text{CMS}(20)/\text{Ag}, \text{Cu}(5)/\text{CMS}(5)/\text{Co}_{72}\text{Fe}_{25}(2)/\text{Ir}_{22}\text{Mn}_{78}(10)/\text{Ru}(8)$ のスピナバルブであり、室温での MR 曲線を図 4 に示す。図 4

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°C 熱処理後、(c) 600°C 熱処理後、(d) 650°C 熱処理後。

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 $L2_1$ 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 $L2_1$ 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

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 $L2_1$ 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 $L2_1$ 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]

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]