

実施課題番号： 2006B0146

実施課題名： XMCD-PEEM を用いた磁壁移動型メモリセルの磁区構造観察および XMCD を用いた MRAM 用磁気トンネル接合膜の加工ダメージ評価

実験責任者所属機関： 日本電気株式会社システムデバイス研究所

実験責任者氏名： 大嶋則和 (0018410)

使用ビームライン： BL25SU

実験結果：

XMCD-PEEM を用いた磁壁移動型メモリセルの磁区構造観察
および XMCD を用いた MRAM 用磁気トンネル接合膜の加工ダメージ評価

大嶋則和、深見俊輔、沼田秀昭、向井智徳、永原聖万
(NEC システムデバイス研究所)

【1. はじめに】

MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) は、高速、高密度で繰り返し回数に制限がない不揮発性メモリとして注目され、研究開発が進められている。これまでに 4~16Mbit の MRAM セルが実証されており [1]、2006 年には 4Mbit MRAM のテストサンプルが出荷されるようになった [2]。現在は、ここで開発された技術を背景として更に高密度化、高速動作を目指した MRAM の開発が進められている。配線電流からの磁場で素子を磁化反転させる従来方式には、メモリセルの微細化にともなう反転磁界の増加に起因する書き込み電流不足、複雑な書き込みシーケンスによる動作速度の制約といった問題がある。これを克服するため、電流の持つスピンドirect磁化を回転させる方式が検討されている。スピン電流により磁化を操作する手法では磁化反転が一定の電流密度以上で起こることから微細になるほど低電流動作が期待でき、高密度化に有望と考えられるからである。この方式を用いた MRAM 素子としては、スピン注入磁化反転を採用した Spin-RAM [3,4] と、スピン電流による磁壁移動を用いた DWM (Domain Wall Memory) 方式が考えられている [5]。このなかで、我々は微細化とともに高速動作が低電流で期待される DWM の検討を進めている。DWM は、Fig.1 に示すようにサブミクロンサイズの磁性膜パターン中に 2 つの磁壁トラッピングサイトを形成し、形成された磁壁をスピン電流で移動させるという記録方式をとる。セルサイズが小さくなるほど磁壁の移動距離が短くなるため動作速度が増加し、また電流密度が増加するため低電流化が期待される。磁壁移動部分にトンネルバリア層を介したピン層を形成して磁壁移動部分の磁化方向変化を MR 比として読み出せば、バリア層に強い電流が印加されることが避けられ、高い信頼性が得られる。不揮発メモリとして理想的な方式と考えられ、次世代 MRAM に有望な方式である [5]。

DWM を実現するためには、セルの磁気状態、特に磁壁のダイナミクスを知ることが重要であり、そのためには磁区観察が必須となる。また、微細な素子を磁性体に影響を与えることなく形成する加工技術の開発が必要になり、ダメージ評価手法の開発が必要である。

まず、微小磁性体の磁区観察には高分解能で、観察時の磁気的な擾乱のない手法が求め

られる。われわれはこれまでに MFM によるセル磁気構造の観察を試みているが、MFM 探針の磁束によりセルの磁化が擾乱を受け、セル本来の磁区像から変化してしまうという問題があった。そこで、試料に磁氣的な影響を与えない磁区観察方式である X 線磁気円二色性を利用した光電子顕微鏡 (XMCD-PEEM) に着目し、DWM セル観察を検討することにした。XMCD-PEEM は、分解能は MFM に比較すると低いが、磁化方向を一意に決定でき[6]、また、外部磁場による試料の擾乱なく観察できるため、DWM セルの磁気構造を調べるために好都合である。そこで、代表的な DWM セル形状である U 字形状パターンの磁区構造観察を試みた。その結果、静的な磁気構造および PEEM 中磁場印加による磁気構造変化が観察可能であり、同時に、セル動作の問題点が明らかになった。本報告の前半では、その結果について記述する。

また、サブミクロンのセルを形成する加工技術開発にあたっては、パターン形成時に導入される磁気特性へのダメージをできるだけ小さくする必要がある。我々は、微細加工の方法として Ar イオンミリング法と反応性イオンエッチング法 (RIE) を検討しているが、それぞれ膜に対して物理的、化学的な反応を与えて微細パターンを形成する方法であり、セル磁気特性への影響すなわちダメージがある。プロセス最適化のためにはダメージを低減する必要がある、そのためには、素子特性を決める磁気特性がエッチングによってうける変化を評価することが必要になる。我々はこれまで VSM による磁化測定からエッチング前後における磁気特性変化を評価し、エッチング方法に依存してダメージの程度が異なることを調べてきた。しかし、この方法では Co や Fe といったそれぞれの磁性元素がどのようなダメージを受けているかについては知ることができなかった。特に RIE のような化学的な手法でエッチングをおこなった場合、元素毎の影響の違いを知ることはダメージ低減の重要な情報となり、プロセス最適化を促進できる。こうした評価を可能とする手法が磁気特性を元素別に測定できる XMCD である。そこで、我々は XMCD を用いたプロセスダメージの物理的・化学的起源を調べることにした。磁気トンネル接合膜 (MTJ) を Ar イオンミリング法と RIE でエッチングしたときピン層を構成する Co と Fe の XMCD を測定した結果、Co と Fe のうけるダメージがエッチング手法により異なることわかった。本報告の後半では、その結果を記述する。

【2. XMCD-PEEM を用いた DWM セルの磁区構造観察】

2-1. 試料

熱酸化 SiO₂/Si 基板上にスパッタ法で Ta(15nm)/NiFe(10nm)/Ru(20nm)//基板なる構成の膜を形成した。次いで Fig.1 に示す DWM の U 字形状のレジストパターンをリソグラフィで形成し、Ar ミリングでパターン外の領域の磁性膜を除去した。このとき、X 線照射にともなう試料表面のチャージアップを防ぐため、下地層 Ru を数 nm 残した。最後に室温で 1kOe の磁場を素子に対して 10° 傾けた方向に印加した。この処理によって Fig.1 に示すように U 字パターンの右下に Tail-Tail の磁区を形成することができる。今回は線幅 320nm、400nm、480nm のパターンを観察試料とした。

2-2. 観察

磁気構造観察には大型放射光施設 SPring-8 の BL25SU (軟 X 線分光のビームライン) に設置されている ELMITEC 社製の XMCD-PEEM 装置を用いた。試料表面に形成された酸化物を除去する目的で XMCD-PEEM 装置の preparation chamber で 900sec の Ar イオンエッチングをおこな

った後、Ni および Fe の L 線ピークでの PEEM 像を観察、比較し、ノイズの低い像が得られる Ni L-III ピーク (853.2eV) を測定エネルギーと決めて、DWM セルパターンの観察をおこなった。観察は視野径 $5\mu\text{m}\phi\sim 25\mu\text{m}\phi$ でおこなった。

2-3. 結果

2-3-1. 静的な磁気構造

線幅 320nm、400nm、480nm の U 字状 DWM セルパターンについて $25\mu\text{m}\phi$ で観察した結果を Fig.2 に示す。ここでは、磁化方向が明確になるようにサンプルを反時計回りに 15° 傾けて観察している。

素子パターンの基本的な像は、2本の側面部分が黒く、底面部分が白となっている。これは、側面部分の磁化が図面の上方、底面磁化が左方向であり、右端部に Tail-Tail の磁区を形成した磁区構造であることを現している。この構造は、パターン形成後の着磁で想定されるものである。ただし、線幅 400nm のパターンには一部この配置とは異なるものがある。具体的には、セルが環状の磁化パターンとなって磁区を消失した構造をとったものが見られている。初期の着磁の条件が最適でなかった可能性がある。

磁壁構造を更に詳しく見る目的で領域を $5\mu\text{m}\phi$ に絞って観察した。線幅 400nm セルの磁区像が Fig.3 である。いずれの素子も左下端部では黒い側面部分から白い底面に移る過程は連続的な変化を示している。底面で左を向いていた磁化が側面部分に連続的に角度を変えながら変化していることを示している。この変化は、磁壁を形成する右下部分でもほぼ同様であり、連続的なコントラスト変化がみられている。磁化が右上から左下方向に連続的に移行した transverse 構造の磁壁になっていると考えられる。LLG によるマイクロマグネティックシミュレーション結果も NiFe10nm で素子幅 320-400nm では transverse 構造になることを予測しており、この結果とコンシステントである。磁性細線中の電流による磁壁移動では transverse 構造の磁壁が vortex 構造の磁壁と比較して動きがスムーズであることが予想されていることから、今回作製した U 字状パターンは、静的磁気構造の観点から DWM セルとして所望の位置に適切な構造の磁壁が形成できるものと考えられる。

2-3-2. PEEM 内磁場印加による磁気構造の変化観察

次に、PEEM 中で磁場を印加し、DW 素子の磁気構造が変化する様子を調べた結果を示す。PEEM 装置内に設置されている磁場印加用コイル (最大約 100Oe、X 線入射方向に対して 75° の方向から磁場印加) を用い、セルの底面方向に平行な磁場が印加されるように試料を回転させて、約 1 ミリ秒のパルス状磁場を試料に与えたときの磁化配置の変化を観察した。観察には線幅 400nm のパターンを用いた。

Fig.4 に磁場印加前後の磁区像を示す。Fig.4(a)は磁場印加前の状態である。試料を磁場印加方向にあわせて回転させたため、側面部分の磁化が右上、底面部分の磁化が左上を向く。この場合、X 線に対していずれも反平行成分がメインとなり、初期状態のセルは黒い像となっている。

約 100e 磁場を印加したときの磁気構造の変化を Fig.4(b)に示す。磁場印加により約 40% の磁化が変化を起こす。パターンには

- ① 底面部分の白黒が反転しているパターン

- ② 底面部分だけでなく、側面まで白黒反転しているパターン
- ③ 底面部分の中心付近で白黒のコントラストが反転しているパターン
- ④ 変化なし

の4種類あることがわかる。このうち、①が想定した動作をしているパターンである。②は磁壁が角でとどまらず、側面部分を越えて還流の磁化配置となったパターン、③は磁壁が底面中心付近に形成されたパターンである。③のパターンは、いずれも下部が白、上部が黒い像になっており、磁場印加により磁壁のトラップされていた右下端部から磁壁が移動をはじめたが、もう片側の端部に届く前の中間で安定化してしまったことを示している。上記3種類の磁気構造変化は数 Oe 程度から 30-40Oe 程度の広い範囲で分布して起こり、同一磁場を与えてもランダムに形成されている。

次に、磁場印加方向を逆転させたときの磁化配置を観察した結果を示す。磁場印加方向は、底面部分の磁化が左上を向く方向、すなわち底面の白い像が黒くなる方向とした。印加磁場増加にともなう像の変化が Fig.5 である。磁場強度を増すと点線で丸をつけた部分に変化が起こる。メモリ動作を想定している①状態のセルには磁場方向を逆転させると元に戻るものがあり、繰り返し磁壁移動によるセル動作を確認できる (Fig.5(b)-(d))。しかし、磁場印加で形成頻度が最も高いのは②のように磁壁が抜けた状態である。一度磁壁が消失すると、50Oe までの磁場印加では状態を変えることができなかつた。また、③のように底面中心に形成された磁区は数 Oe で容易に形成されるが、この磁区を動かすためには 30Oe 程度以上の磁場を印加する必要があると変化しにくい構造であることがわかった。

LLG シミュレーションによれば、底面方向に磁場を印加したとき一定の磁場範囲では①の状態となって磁壁が端部間を往復する。このとき、磁壁が端部を往復する磁場と磁壁が消失する磁場とは大きく異なるため①と②の状態は同一磁場で共存せず、また③のように中間位置に留まることはない。これは、観察結果とは必ずしも一致していない。このように、様々な磁気構造をとる要因としては、セル形状が磁壁移動には適切でなかつたこと、セル加工時に欠陥などの不均一さが導入されたこと、磁場の与え方が適切でなかつたことなどが考えられる。セル設計、プロセス最適化などを通じて、磁壁移動が均一なモードで生じ、多数の磁壁を意図的に移動させるための素子開発を進める必要がある。

2-4. 今後の展開

今回の XMCD-PEEM による磁区観察から、現状の U 字形状セルではきれいな初期構造は得られるものの、磁壁は磁場によって一様に動かしにくいことがわかった。今後は、DWM セルの一様動作を目的として形状や磁性材料などの最適化を図ったセルについて観察を進める。これと同時に、DWM セルの低電流化に必須な電流による磁壁移動のメカニズムを解明するため、パルス電流を通じたセルの磁壁の変化挙動観察を中心に検討を進めることを考えている。

【3. XMCD を用いたエッチングダメージ評価】

3-1. 試料

エッチングダメージ評価試料は以下の方法で作製した。まず、熱酸化シリコン基板上に

MRAM セル形成に用いる MTJ 膜

Ta/NiFe/Al-O/CoFe/Ru/CoFe/PtMn/Ta//SiO₂/Si 基板

を DC スパッタ法で成膜し、温度 548K、磁場 1.2T で 5 時間の磁場中熱処理を施した。次いでこの MTJ 膜から Ta/NiFe 層（フリー層）を Ar イオンミリング法および塩素系ガスを用いた RIE 法で除去して

Al-O/CoFe/Ru/CoFe/PtMn/Ta//SiO₂/Si 基板

なる構成の膜を作製した。RIE は塩素ガス系の反応ガスを用いておこない、プラズマパワーを 2 水準（低パワー、高パワー）に設定してエッチングをおこなった、これと Ar イオンミリング試料、上記構成でフリー層を形成せず Al-O を最表面としたリファレンス試料とあわせて 4 種類について測定をおこなった。

3-2. 測定

上記構成の試料で積層フェリ型固定層を構成する CoFe 膜の磁気特性がエッチング方法によって受けるダメージを以下の方法で評価した。

磁化測定： エッチング試料の磁気特性は試料振動型磁力計（vibration sample magnetometer:VSM 玉川製作所製）で測定した。

XMCD 測定： Co、Fe のダメージを元素毎の状態と磁性の両面から解明するため、BL25SU 設置の XMCD 装置を用い Co、Fe について磁場±1.4T を印加し、全電子収量法で測定した。

3-3. 結果

Fig.6 に磁化測定の結果を示す。いずれの膜もマイナス磁場側に PtMn 反強磁性層との交換結合を反映した大きなヒステリシスループ、プラス側には積層フェリ結合を反映した幅の狭いヒステリシスが形成されている。典型的な積層フェリ型固定層の磁化曲線である。磁化の大きさの変化は、表面に近い側の CoFe 層に現れ、リファレンス～RIE 低パワー>Ar イオンミリング>RIE 高パワーの順になっている。磁化の低減は最表面層が物理的あるいは化学的ダメージで変質した、あるいは除去されたためと考えられる。

この試料について、X 線吸収スペクトル（XAS）を測定し、XMCD スペクトルを得た。Co のスペクトルを Fig.7 に示す。Fig.7(a)に示した XAS からリファレンスの Co は金属 Co が支配的になるのに対し、エッチングを施した試料では、いずれも CoO などの酸化物と Co 金属が混在したスペクトルになっている（Fig.7(c)）[7]。また、エッチングを施すことにより約 784eV に弱いピークが現れる。このピークは RIE でエッチングした試料で強く、Ar イオンミリング試料では相対的に弱い。ピークの起源は現在検討中である。このとき、Fig.7(b)に示した XMCD 強度はリファレンス>RIE 低パワー>>Ar イオンミリング>RIE 高パワーの順である。磁化がほぼ同じなリファレンスと RIE 低パワーとで Co の XMCD の差が大きく異なっている。RIE による酸化で Co の磁化成分が減少したと考えられる。次に Fe の XAS および XMCD スペクトルを Fig.8 に示す。Fig.8(a)に示したリファレンスの XAS には金属 Fe を反映した 708eV と Fe-O に相当する 710eV のピークが混在し[7]、Fe-O ピーク強度が強くなっている。最表面 Al-O 層で CoFe 層を十分に保護できず、表面から酸化が進行してしまったと考えられる。リファレンスとして最適とはいえない

が、以下ではこれを基準としてエッチングダメージを比較することにする。Ar イオンミリング試料の XAS はリファレンスと同様に Fe-O のピークが強い。これに対して、RIE 試料はパワーによらず Fe のピークが強く、Fe-O が相対的に弱くなっている。このとき XMCD 強度は、RIE 低パワー>リファレンス>RIE 高パワー>Ar イオンミリングとなり (Fig.8(b))、磁化の大きさ順と対応しない。XAS からリファレンスや Ar イオンミリングでは Fe の酸化が顕著であるのに対して、RIE 試料、特に低パワーRIE 試料では Fe の酸化が抑制されていることがわかる。Fe の酸化が顕著な試料では室温で磁化を持たない酸化性分を形成したため XMCD 強度が弱くなるのに対して、Fe の酸化が抑制された RIE では金属的な Fe が大きな XMCD を出していると考えられる。

以上の結果から、①Ar イオンミリングでは Co、Fe ともに酸化を受けるが、特に Fe の酸化が支配的に生じて磁化が減少すること、②塩素系ガスによる RIE では、Co が主に酸化されて大きく磁化を失うが、Fe の酸化は抑制され金属 Fe が形成されるため磁化の消失は少ないこと、③ピン層は Co-10at%Fe 膜であり Co が主成分であるため Co の XMCD 強度と磁化とがほぼ対応するが、RIE 低パワー試料では Co の磁気モーメント消失分を Fe が補い Fe の酸化が進んだリファレンス試料とほぼ同じ程度の磁化になったこと、などが考えられる。これらのことは Ar イオンミリングと塩素系ガスを用いた RIE とでエッチングダメージによる磁化減少の担い手が異なり、一見磁化変化が同じであっても、磁化を担う元素が異なることを示している。RIE で反応を設計する上で重要な点である。こうした結果に基づいて反応性ガスの最適化をおこない低ダメージのプロセスを検討することで、完成度の高い DWM セルを形成することが可能になる。元素毎に磁気モーメントへの影響が明らかとなる XMCD は RIE の反応ガス検討などプロセス評価用に有効である。

【謝辞】 XMCD-PEEM 観察および XMCD 測定にご協力いただき、議論していただいた SPring-8 福本恵紀氏、中村哲也氏、課題申請から実験まで有意義な議論をしていただいた SPring-8 木下豊彦氏、渡辺義夫氏、NEC 泉弘一氏、中田正文氏に感謝します。この研究は、SPring-8 の戦略活用課題プログラム（課題番号 2006B0146）として実施されたものです。

【参考文献】

- [1] たとえば永原、日本応用磁気学会 145 回研究会資料 2006 年 1 月
- [2] Freescale Semiconductor Data Sheet, Document Number: MR2A16A (2006)
- [3] M. Hosomi, H. Yamagishi, Y. Yamamoto, K. Bessho, Y. Higo, K. Yamane, H. Yamada, M. Shoji, H. Hachino, C. Fukumoto, H. Nagao, and H. Kano, IEDM Technical Digest, 473 (2005)
- [4] Y. Huai, M. Pakala, Z. Diao, and Y. Ding, Appl. Phys. Lett. 87, 222510 (2005)
- [5] H. Numata and S. Tahara, Intermag 2006, Technical Digest HQ-03
- [6] たとえば木下豊彦 固体物理 40, 13 (2005)
- [7] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamann, F. Nolting, J. Luning, and J. Stohr, Phys. Rev. B 64, 214422, (2001)

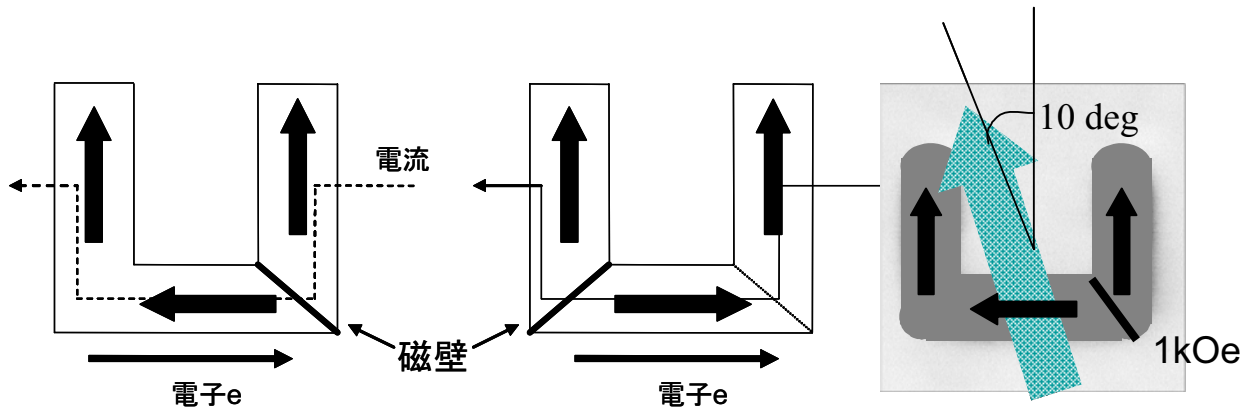


Fig.1 磁壁移動型メモリ (Seesaw Switch) の基本動作と代表的な U 字型形状セルおよび着磁方法

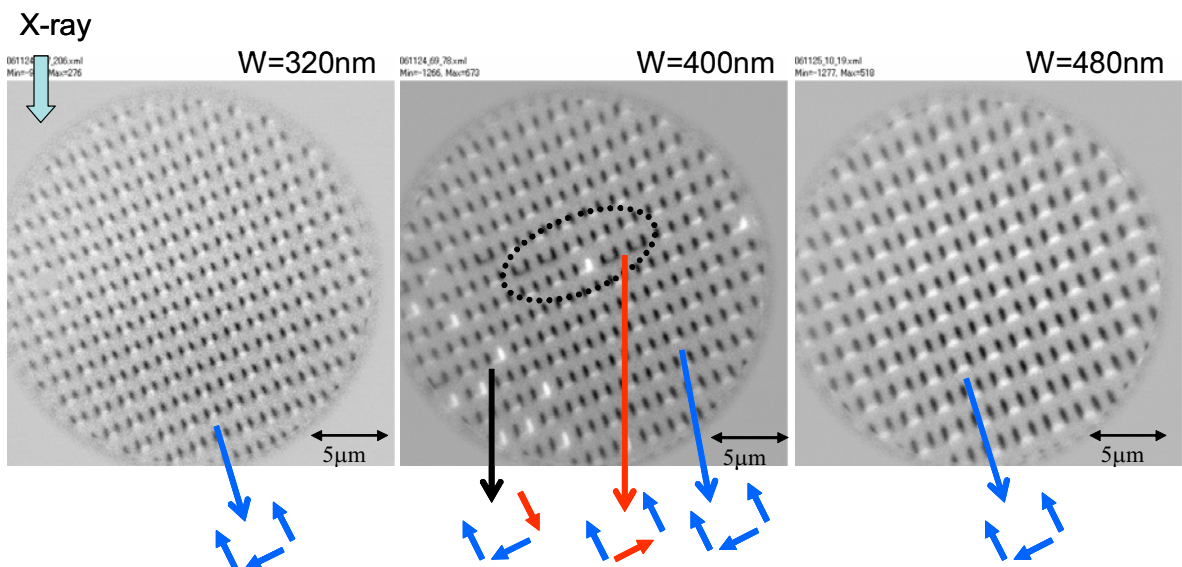


Fig.2 線幅 320nm、400nm、480nm の U 字状 DWM セルパターン の磁区像

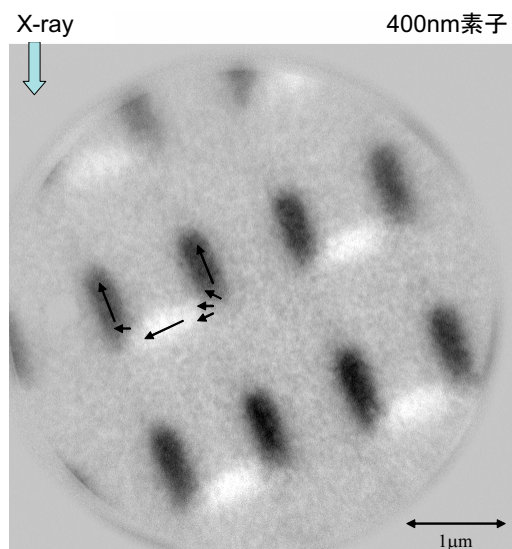


Fig.3 線幅 400nm U 字状 DWM セルパターン の磁区像と磁化配置

初期状態

90e

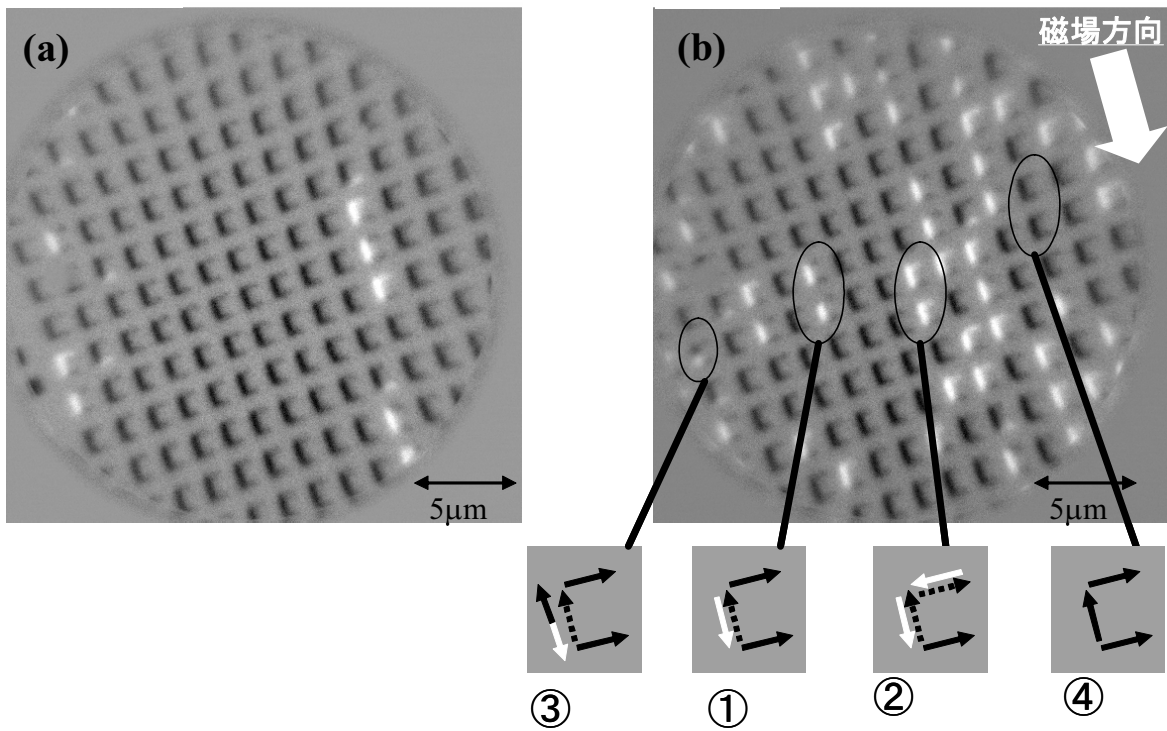


Fig.4 線幅 400nm U 字状 DWM セルの磁場印加前後の磁区像

(a) 初期状態、(b) 上から下に約 90e の磁場を与えた後の状態とその磁化配置

- ① 底面部分の白黒が反転しているパターン
- ② 底面部分だけでなく、側面まで白黒反転しているパターン
- ③ 底面部分の中心付近で白黒のコントラストが反転しているパターン
- ④ 変化なし

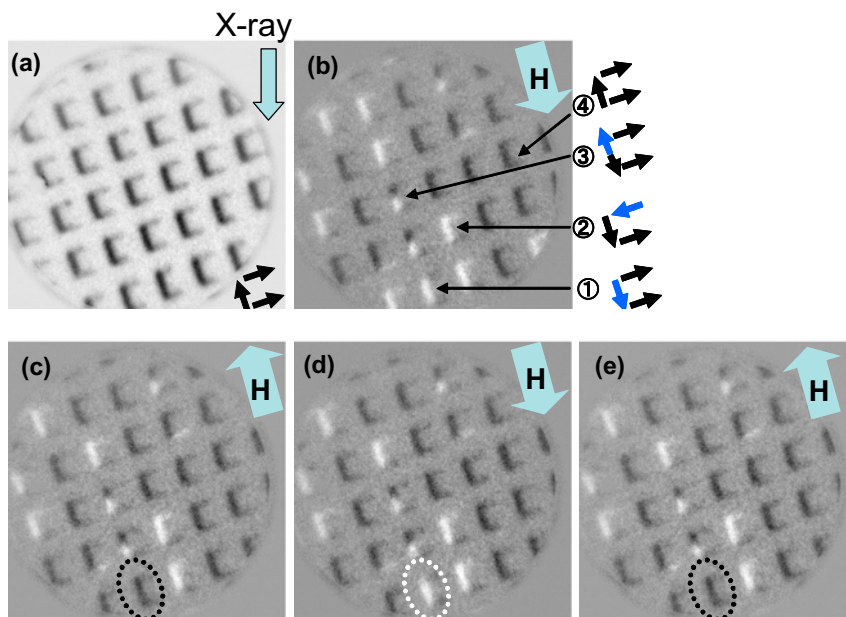


Fig.5 磁場印加で形成される磁気構造と磁場方向反転による可逆磁壁移動の例 (点線内)

(a) 初期状態 (b)上から下に 100e、(c)下から上に 50e、(d)上から下に 50e、(e)下から上に 50e

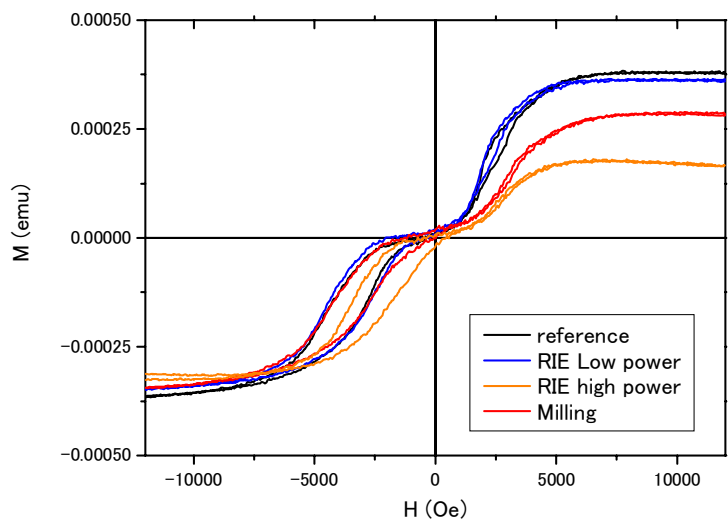


Fig.6 エッチング試料の磁化曲線

構成： Al-O/CoFe/Ru/CoFe/PtMn/Ta//SiO₂/Si 基板

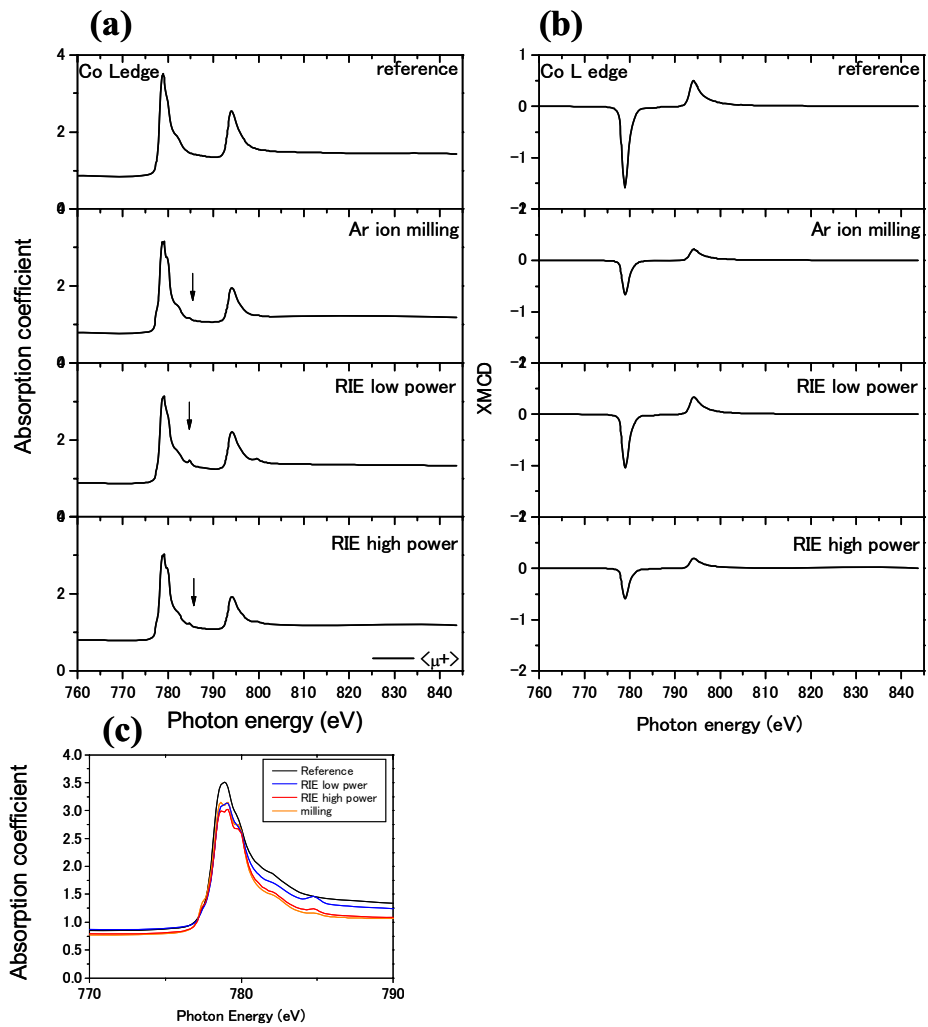


Fig.7 エッチング試料 Co の(a)X線吸収スペクトル、(b)XMCD スペクトル
(c)はLIIIピークを拡大して表示

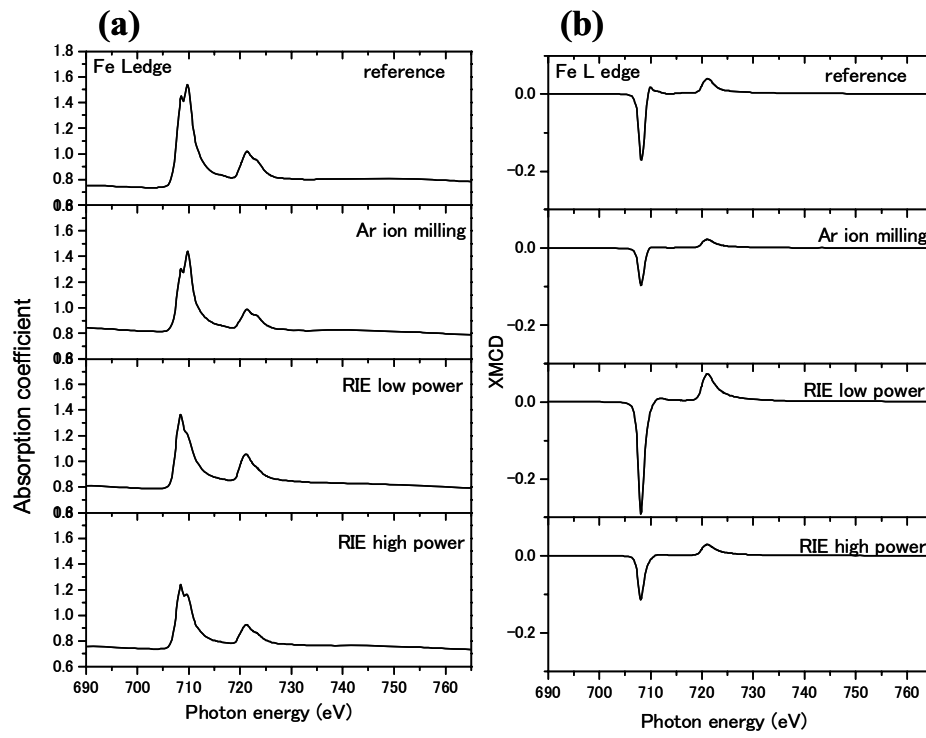


Fig.8 エッチング試料 Fe の(a)X線吸収スペクトル、(b)XMCD スペクトル