

氏名	かとう だい き 加藤 大 樹
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	生体磁場検出に用いる高感度強磁性トンネル接合磁気センサに 関する研究
指導教員	東北大学教授 安藤 康夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 安藤 康夫 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 北上 修 東北大学准教授 大兼 幹彦

論文内容要旨

【背景・目的】

脳や心臓から発生する生体磁場を計測することは、疾患の精密診断や医学研究の進展のために非常に有用である。しかし、生体磁場は微小($10^{-6} \sim 10^{-11}$ Oe)、かつ、低周波(数百 Hz 以下)の信号であるため、実用的には液体 He 等による冷却が必要な SQUID 装置による検出が一般的である。しかし、SQUID 装置は大型な冷凍機が必要で、ランニングコストが莫大である。一方で、強磁性トンネル接合(MTJ)は、極薄の絶縁体を強磁性体で挟んだ三層構造の素子であり、室温で大きなトンネル磁気抵抗(TMR)効果を示すことに加えて、小型・低コストであることから、SQUID に代わる生体磁場センサとして期待されている。しかし、生体磁場検出のためには、検出可能磁場が不足しており、高感度化(≒ TMR 比 $2H_k$, H_k : フリー層の異方性磁場)と低ノイズ化による高いシグナルノイズ比が必要である。以上の背景を踏まえ、本研究では、MTJ の材料開発、膜構造および作製方法の最適化により、アレイ構造によって心臓磁場($< 10^{-6}$ Oe 以下)のリアルタイム検出を可能にする MTJ センサに用いる素子構成、要素技術を確認する。また、高感度 MTJ センサ実現のための指針を得ることを目的とした。

【実験結果】

第 3 章 アモルファス CoFeSiB を用いた磁気センサ型 MTJ の作製とセンサ特性評価

フリー層にアモルファス CoFeSiB を用いた MTJ において、 $100\%/Oe$ を超える高い磁場感度を得ることに成功しているが[1]、低周波領域におけるシグナルノイズ特性は不明であり、検出可能磁場を評価する必要がある。さらに、従来材料である NiFe を用いた MTJ と比較を行った。

作製した MTJ 素子の CoFeSiB 膜厚は 30 nm – 200 nm とし、NiFe は 70 nm とした。TMR 比の CoFeSiB 膜厚依存性を調べたところ、CoFeSiB 膜厚増加に対して TMR 比が増加し、異方性磁場の値が減少し、結果として高い磁場感度を得ることができた。また、NiFe を用いた MTJ と比較し、CoFeSiB を用いた MTJ の TMR 比

は同程度にとどまったが、小さい異方性磁場による高い磁場感度を得られた。また、シグナル特性、ノイズ特性の外部磁場依存性を評価した結果、センサ動作点においてピークを示した。センサの動作点では、磁壁の移動が生じやすいことでシグナルが増加する一方で、磁化や磁壁が揺らぐ $1/f$ ノイズも増大すると考えられる。また、シグナルノイズ比を評価したところ、厚い CoFeSiB 膜厚の MTJ において高い値を得ることができ、NiFe を用いた MTJ よりも大きかった。検出可能磁場は CoFeSiB を 70 nm とした MTJ において 2.3×10^{-4} Oe、NiFe を用いた MTJ において 4.2×10^{-4} Oe となり、2 倍程度検出可能磁場を向上させることができ、CoFeSiB の有用性を確認することができた。

第4章 アモルファス NiFeSiB を用いた磁気センサ型 MTJ の作製

本研究では生体磁場検出を目指した MTJ センサの開発を目的としており、低周波領域における磁気的な $1/f$ ノイズの低減が重要となる。先行研究において磁気的な $1/f$ ノイズは飽和磁化の逆数に比例すると報告があるため[2]、高い飽和磁化を有する軟磁性薄膜を用いるにより、ノイズを低減できると考えられる。CoFeSiB と比較して高い飽和磁化が報告されているアモルファス NiFeSiB に着目し[3]、NiFeSiB 薄膜の作製条件の最適化とセンサ型の MTJ の作製を目的に実験を行った。NiFeSiB 作製条件として成膜時の投入電力に注目し、30 W - 150W と変化させて作製を行い、XRD、AFM、VSM による特性評価を行った。XRD の結果から 400°C のファーストアニール温度に対して結晶化に起因するピークは観測されず、アモルファス構造を維持する高いアニール耐性を有することが分かった。AFM による表面平坦性評価においても平均表面粗さが 0.1 nm 以下となる滑らかな表面構造を有し、MTJ 多層膜を作製するために良好な特性が得られた。また、ターゲット電力に対する磁気特性を評価した結果、異方性磁場の値は電力に対して明瞭な依存性は示さなかったが、飽和磁化の値は 100 W とした際に最も大きな値が得られた。薄膜の組成は電力によってほとんど変化していなかったため、投入電力による膜質の変化が磁化の値に影響を及ぼすことが示唆された。

次に NiFeSiB/Ru/CoFeB のフリー層を有する MTJ における磁気センサ特性の Ru 膜厚依存性を評価した。すべての Ru 膜厚において 200% を超える高い TMR 比を観測し、参照として作製した CoFeSiB、NiFe を用いた MTJ と同程度の高い TMR 比が得られることが分かった。また、薄い Ru 膜厚 0.4 nm - 0.7 nm の範囲において CoFeB と NiFeSiB が磁気的に結合し、よりソフトな NiFeSiB の磁気特性を反映したような磁気抵抗曲線が得られた。一方で 0.8 nm 以上の Ru 膜厚においては CoFeB と NiFeSiB の磁気的な結合が弱まることが分かった。

0.4 nm - 0.7 nm の Ru 膜厚を有する MTJ に関してセカンドアニールを施し、磁気抵抗曲線の評価を行ったところ、一部の MTJ において磁気センサとして使用可能な外部磁場に対してリニアな特性が得られたが、多くの素子でセカンドアニールによって磁気異方性が分散し、ヒステリシスを生じてしまったため、今後さらなる熱処理条件の最適化が必要であると考えられる。

第5章 熱処理プロセスおよび反強磁性 IrMn 層膜厚の最適化

第4章で述べたように NiFeSiB を用いた MTJ において、セカンドアニールによりフリー層の磁気異方性の分散が示唆されたため、NiFe、CoFeSiB、NiFeSiB を用いた各軟磁性薄層のセカンドアニールに対する磁気特性評価を行った。結晶性 NiFe においてはセカンドアニール温度を上昇させた場合においても磁気異方性がほとんど変化しなかった。一方で、アモルファス CoFeSiB と NiFeSiB においてはセカンドアニールを施すことにより、温度の上昇とともに磁気異方性が変化し、特に高温のアニール後は磁気異方性の方向も変化してしまった。セカンドアニールにおいてはピン層の磁気異方性のみを変化させることが重要であるが、従来用いていた IrMn 膜厚 10 nm の MTJ においては 260°C 程度が必要であり[4]、フリー層の磁気異方性が変化する温度と非常に近い。従って、セカンドアニール温度を低減する必要があると考えた。本研究においては、IrMn 膜厚に注目し、セカンドアニール温度を低減することを目指した。先行研究において、IrMn の交換結合磁場の値は膜厚を 4 nm 程度まで薄くした場合において変化せず[5]、ブロッキング温度は膜厚を薄くすることが可能であると報告されている[6]。以上の背景を踏まえ、IrMn 膜厚を 6–9 nm と従来の 10 nm よりも薄いピン層膜における磁気特性のセカンドアニール温度依存性を評価した。IrMn 膜厚に対して交換バイアス磁場の値は変化することなく一定の値を示し、IrMn 膜厚を減少させると低い 200°C 程度のセカンドアニールに対してピンの方向が変化することが分かった。このことから、IrMn 膜厚の薄膜化によってセカンドアニール温度を低減可能であることが示唆された。

異なる IrMn 膜厚を有する MTJ のセカンドアニール温度依存性について述べる。本実験ではフリー層を NiFe とし、ピン層 IrMn を 6 nm と 10 nm とした 2 種類の MTJ について作製し、磁気センサ特性を評価した。IrMn 膜厚によらず、ピン層とフリー層の磁気特性はほぼ同様の結果となった。また、厚い IrMn の MTJ においてはピン層の磁気異方性を変化させるために 260°C 程度のセカンドアニールが必要だったが、薄い IrMn の MTJ においては 220°C 程度で完全に磁気異方性を変化させることができた。また、薄い IrMn の MTJ においてシグナルノイズ比のセカンドアニール温度依存性を評価した結果、アニール温度によらずほぼ一定の値を示した。これらのことから、IrMn の薄膜化によって MTJ センサ特性を維持しつつ、セカンドアニール温度を低減することができた。

第6章 ピラー形状 MTJ の作製とセンサ特性評価

最終的なセンサ素子構造は、SN 比改善のために、多数の MTJ をアレイ状に配置した構造が有望である。そのためには、MTJ のフリー層を完全にミリングしたピラー形状の MTJ が必要となる。しかしながら、アレイ化した MTJ と連続膜フリー層を有する MTJ を比較した場合、異方性磁場が増大し、結果として磁場感度が低下してしまう問題点があった[4]。そこで本実験においてはピラー形状のフリー層の磁気特性とピラー形状の MTJ の磁気センサ特性を評価した。

30–200 nm と系統的に変化させた CoFeSiB 膜を微細加工し、磁気光学カー効果による磁気特性を評価した

ところ、膜厚増加により、異方性磁場は大きくなった。また、セカンドアニール温度依存性に関して評価した結果、薄い膜厚の場合はアニール温度の増加によって磁気異方性が変化した一方で、厚い CoFeSiB 膜厚の場合はほとんど変化しなかった。このことから、支配的な磁気異方性が、膜厚が薄い場合はアニールによる誘導磁気異方性であるのに対し、膜厚が厚い場合は反磁界の影響による形状磁気異方性となることが示唆された。

次にピラー形状の MTJ 磁気センサ特性の評価について述べる。作製した MTJ の CoFeSiB 膜厚は同様に 30–200 nm とした。磁気光学カー効果による磁気特性評価の結果と同様に、CoFeSiB 膜厚を増加させることで磁気異方性が増加する傾向が得られ、前述の結果をよく反映した結果となった。また、磁場感度も膜厚を増加させることで減少し、シグナル電圧、ノイズ電圧、シグナルノイズ比の値も減少した。本実験において得られた最小の検出可能磁場は CoFeSiB 膜厚を 30 nm とした MTJ の 7.8×10^4 Oe となった。この値は MTJ を 100×100 程度で集積アレイ化を施すことにより、生体磁場の中でも比較的大きな心臓磁場の値を積算することなくリアルタイムで検出が可能と考えられる値である。また、CoFeSiB 膜厚によって磁区構造が変化することが分かり、シグナルノイズ特性に大きな影響を与えることが示唆された。加えて、ノイズ低減のためには、磁区構造によるダンピング定数の変化等を考慮する必要があることが示唆された。このことから、シミュレーション等を行うことで、さらに検出可能磁場を向上させることが可能と考えられる。

【本研究の成果】

本研究は心臓磁場のリアルタイム検出を可能にする MTJ センサに用いる素子構成、要素技術を確認し、高感度 MTJ センサ実現のための指針を得ることを目的として実験を行った。軟磁性層に用いる材料およびピン層の反強磁性層膜厚等の素子構成、熱処理プロセス等の要素技術を確認することで、磁気センサ特性を向上させることができた。また、磁区構造の制御により、MTJ センサの性能をさらに向上させることが可能になることが示唆され、高感度 MTJ センサ実現に向けた重要な指針を得ることができた。得られた知見は、工学応用のみならず、応用物理学の発展に寄与する重要なものである。

【参考文献】

- [1] 加藤 大樹, 修士論文, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (平成 26 年度)
- [2] Z. Q. Lei, G. J. Li, W. F. Egelhoff, Jr., P. T. Lai, and P. W. T. Pong, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 602 (2011)
- [3] J. Park, and H. Yim, *IEEE Trans. Magn.* **45**, 2413 (2009)
- [4] 藤原 耕輔, 博士論文, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (平成 24 年度)
- [5] M. Ali, C. H. Marrows, M. Al-Jawad, B. J. Hickey, A. Misra, U. Nowak, and K. D. Usadel, *Phys. Rev. B* **68**, 214420 (2003)
- [6] A. J. Devasahayam and M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.* **85**, 5519 (1999)

論文審査結果の要旨

第1章は序論である。強磁性トンネル接合、磁気センサと生体磁場、MTJを用いた磁気センサなどの研究に背景に関して述べ、目的と実現目標を掲げている。

第2章は実験方法である。トンネル接合の作製方法について述べている。また試料の評価方法として、結晶構造、磁気特性、磁気抵抗効果、ノイズ特性、磁区構造の測定方法に関して、詳細を述べている。

第3章はアモルファス CoFeSiBを用いた磁気センサ型MTJの作製とセンサ特性評価に関して述べている。フリー層にアモルファス CoFeSiBを用いたMTJにおいて、100%/Oeを超える高い磁場感度を得ることに成功しているが、低周波領域におけるシグナルノイズ特性は不明であり、検出可能磁場を評価する必要があった。TMR比のCoFeSiB膜厚依存性を調べたところ、CoFeSiB膜厚増加に対してTMR比が増加し、異方性磁場の値が減少し、高い磁場感度を得ることができた。シグナル特性、ノイズ特性の外部磁場依存性を評価した結果、検出可能磁場はCoFeSiBを70 nmとしたMTJにおいて 2.3×10^{-4} Oe、NiFeを用いたMTJにおいて 4.2×10^{-4} Oeとなり、2倍程度検出可能磁場を向上させてCoFeSiBの有用性を確認することができた。

第4章はアモルファス NiFeSiBを用いた磁気センサ型MTJの作製に関して述べている。CoFeSiBと比較して高い飽和磁化が報告されているアモルファス NiFeSiBに着目し、NiFeSiB薄膜の作製条件の最適化とセンサ型のMTJの作製を目的に実験を行った。飽和磁化の値は100 Wとした際に最も大きな値が得られた。薄膜の組成は電力によってほとんど変化していなかった。次にNiFeSiB/Ru/CoFeBのフリー層を有するMTJにおける磁気センサ特性のRu膜厚依存性を評価し、全てのRu膜厚において200%を超える高いTMR比を観測した。セカンドアニールを施し、磁気抵抗曲線の評価を行ったところ、多くの素子で磁気異方性が分散し、ヒステリシスを生じてしまった。

第5章は熱処理プロセスおよび反強磁性 IrMn層膜厚の最適化について述べている。IrMn膜厚に対して交換バイアス磁場の値は変化することなく一定の値を示し、IrMn膜厚を減少させると200°C程度のセカンドアニールに対してピンの方向が変化することが分かった。実際にフリー層をNiFeとしたMTJを作製し、磁気センサ特性を評価した。薄いIrMnのMTJにおいてシグナルノイズ比のセカンドアニール温度依存性を評価した結果、アニール温度によらずほぼ一定の値を示した。これらのことから、IrMnの薄膜化によってMTJセンサ特性を維持しつつ、セカンドアニール温度を低減することができた。

第6章はピラー形状MTJの作製とセンサ特性評価に関して述べている。CoFeSiB膜を微細加工し、磁気光学カー効果による磁気特性を評価したところ、膜厚増加により、異方性磁場は大きくなった。また、セカンドアニール温度依存性に関して評価した結果、薄い膜厚の場合はアニール温度の増加によって磁気異方性が変化した一方で、厚いCoFeSiB膜厚の場合はほとんど変化しなかった。MTJにおいてもCoFeSiB膜厚を増加させることで磁気異方性が増加する傾向が得られた。また、磁場感度も膜厚を増加させることで減少した。本実験において得られた最小の検出可能磁場はCoFeSiB膜厚を30 nmとしたMTJの 7.8×10^{-4} Oeとなった。この値はMTJを 100×100 程度で集積アレイ化を施すことにより、生体磁場の中でも比較的大きな心臓磁場を積算することなくリアルタイムで検出が可能と考えられる値である。

第7章は総括である。本研究は心臓磁場のリアルタイム検出を可能にするMTJセンサに用いる素子構成、要素技術を確認し、高感度MTJセンサ実現のための指針を得ることを目的として実験を行ない、軟磁性層に用いる材料およびピン層の反強磁性層膜厚等の素子構造、熱処理プロセス等の要素技術を確認することで、磁気センサ特性を向上させることができた。得られた知見は、工学応用のみならず、応用物理学の発展に寄与する重要なものである。

従って本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。