Institute of Electronics, Information, and Communication Engineers

一般社団法人　電子情報通信学会
THE INSTITUTE OF ELECTRONICS,
INFORMATION AND COMMUNICATION ENGINEERS

信学技報
IEICE Technical Report
SDM2013-53 (2013-6)

# リモート $H_2$ プラズマ支援による CoPt ナノドットの高密度形成と帯電・帯磁特性評価

牧原 克典† 福岡 諒† 張 海† 壁谷 悠希† 大田 晃生‡ 宮崎 誠一†

† 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
‡ 広島大学大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1
E-mail: † makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

**あらまし** Co と Pt の合金化により高い一軸磁気異方性を示す CoPt 合金に着目し、Co 極薄膜上に形成した極薄 Pt 膜にリモート水素プラズマ処理を施すことで、合金ドットの形成を試みた。さらには、形成したナノドットの帯電および帯磁特性を走査プローブ顕微鏡により評価した。プラズマ処理前後の表面形状変化から、極薄 Pt/Co 積層膜へのリモート水素プラズマ照射によって、高密度ナノドットの高密度一括形成が認められ、形成したナノドットの光電子スペクトルにおける低運動エネルギ信号のしきい値エネルギから仕事関数を評価した結果、CoPt 合金ナノドットの形成が認められた。さらには、導電性 AFM 探針を用いた帯電特性評価において、探針電圧-2.0V 印加した後、電子注入・保持に起因した表面電位変化-30mV の負帯電が認められることから、形成した合金ナノドットは絶縁分離しており電荷保持ノードとして機能するとともに、CoPtCr コート Si 探針を用いて非接触測定した MFM 像において、探針–ナノドットの磁気的作用を反映した明瞭なコントラストが認められることからスピン保持ノードとしても機能することを明らかにした。

**キーワード** CoPt 合金，ナノドット，リモート水素プラズマ，KFM，MFM

# High Density Formation of CoPt Alloy Nanodots Induced by Remote Hydrogen Plasma and Charging and Magnetizing Characteristics

Katsunori Makihara† Ryo Fukuoka† Hai Zhang† Yuuki Kabeya† Akio Ohta‡ and Seiichi Miyazaki†

† Graduate School of Engineering, Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

‡ Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8530 Japan

E-mail: † makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

**Abstract** CoPt-alloy NDs with an areal density as high as ~$10^{12}$ $cm^{-2}$ and over on thermally-grown $SiO_2$ were successfully fabricated by remote $H_2$ plasma exposure to ultrathin Pt/Co bi-layer stack, which was confirmed after examining the surface morphology by AFM and measuring photoemission spectra. After scanning the CoPt-alloy NDs with a AFM tip biased at -2.0 V with respect to the substrate, a distinct decrease in the surface potential (-30 mV) in the corresponding area owing to electron charging to the dots was detected, which indicates that NDs were electrically isolated from each other. In the MFM image taken in the noncontact tapping mode with a distance of ~10 nm between the tip and the sample surface, a clear contrast was obtained with a good correlation to the NDs indicating the presence of perpendicular magnetic anisotropy of the CoPt-alloy NDs. These results imply that CoPt-alloy NDs can be active elements for both spin and charge storage.

**Keyword** PtCo Alloy, Nanodots, Remote $H_2$ Plasma, KFM, MFM

## 1. 背景

電子系に対する深い閉じ込めポテンシャル井戸を実現できる金属ナノドットをフローティングゲートとして MOS トランジスタのゲート絶縁膜に組み込むことで、室温・低電圧での多値動作や光信号に高感度応答する高機能メモリデバイスが実現できることから、様々な研究が行われている[1-5]。これまでに我々は、高密度金属ナノドット(Ni, Pt, Pd, Co)の自己組織化形成技術として、極薄金属膜へのリモート水素プラズマ処理($H_2$-RP)が有効であることを示すと共に、形成した



This article is a technical report without peer review, and its polished and/or extended version may be published elsewhere.
Copyright ©2013 by IEICE
NII-Electronic Library Service

金属ナノドット高密度アレーをフローティングゲートに応用した MOS キャパシタ構造において、電荷注入・放出特性を定量評価してきた[6-11]。さらには、この手法で形成したCoナノドットのMFM測定において、探針－Co ナノドットの磁気的斥力・引力作用に対応した Co ナノドットの帯磁状態を明らかにした[12]。本研究では、Co と Pt の組成比により特徴的な磁気特性を示す CoPt 合金に着目し、Co 薄膜上に形成した極薄 Pt 膜に $H_2$-RP 処理を施すことで、合金ドットの形成を試みるとともに、高密度一括形成したナノドットの帯電・帯磁特性を走査プローブ顕微鏡(AFM-KFM/MFM)により評価した。

## 2. 実験方法

n-Si(100)基板を 1000°C、2%$O_2$ 中で酸化して形成した膜厚 1.0nm の $SiO_2$ 膜上に、Pt/Co 極薄積層膜を形成するために電子線蒸着により膜厚~1.0nm の Co 薄膜を堆積した後、引き続き Ar スパッタにより膜厚~1.0nm の Pt 薄膜を形成した。その後、外部非加熱で、$H_2$ ガスのリモートプラズマ処理(60MHz-ICP: 400W, 13.3Pa)を行った。比較として、Co および Pt 極薄単層膜、成膜順を逆にした Co/Pt 極薄積層膜においても同様の処理を施した。

試料表面の帯電状態は、Rh コート Si カンチレバーを用い、電圧印加前後の表面電位測定(KFM)により評価した。帯磁状態は、CoPtCr コート Si カンチレバー(220 Oe)を用いた MFM 像測定により評価した。

## 3. 結果および考察

$H_2$-RP 処理前後における $SiO_2$ 上に形成した Pt/Co 極薄膜スタック構造の表面形状像を図 1((a), (a'))に示す。$H_2$-RP 処理前の Pt/Co 積層膜の表面平均粗さ(RMS=~0.41nm)は、下地 Co 薄膜の表面粗さ(RMS=0.22nm)に比べ、僅かに増大するものの、均一な Pt 膜の形成が確認された。また、$H_2$-RP 処理後には、ナノドット(平均ドット高さ 3.7nm、面密度~$10^{12}cm^{-2}$)の形成が認められた。これに対して Co/Pt 極薄積層膜では、$H_2$-RP 処理によって表面ラフネスが 1.7 倍に増大するに留まっており、形成されたドットの平均高さは 2.5nm と、Pt/Co 積層膜の $H_2$-RP 処理によって得られたドットに比べて明らかに小さい(図 1(b), (b'))。同条件で $SiO_2$ 上の Pt および Co 単層膜を処理した場合、Pt 薄膜では面密度 $1.3\times10^{12}cm^{-2}$ のドット形成が認められるのに対し Co 単層膜ではドット形成は認められない。そこで、金属箔で覆った熱電対を用いて金属箔の温度変化を測定した結果、Pt 箔は~500°C まで温度が上昇するのに対し、Co 箔では~400°C 程度であることが分った。次に、合金化反応を確認するため、形成したナノドットの光電子スペクトルにおける低運動エネルギ(高結合エネルギ端)の信号のしきい値（カットオフ）エネルギから仕事関数値を評価した結果を図 2 に示す。仕事関数値の決定には，フェルミレベル近傍での電子占有確率の熱ボケ（有限温度でのフェルミ分布関数）を考慮し、Fowler関数を用いて光電子エネルギ損失信号の高結合エネルギ端近傍の実測スペクトルに、カーブフィッティングさせ、その際に必要となるエネルギ軸のシフト量から仕事関数値を算出した[13]。この手法を用いて Pt および Co 単層膜に異なるプラズマ条件で処理を施

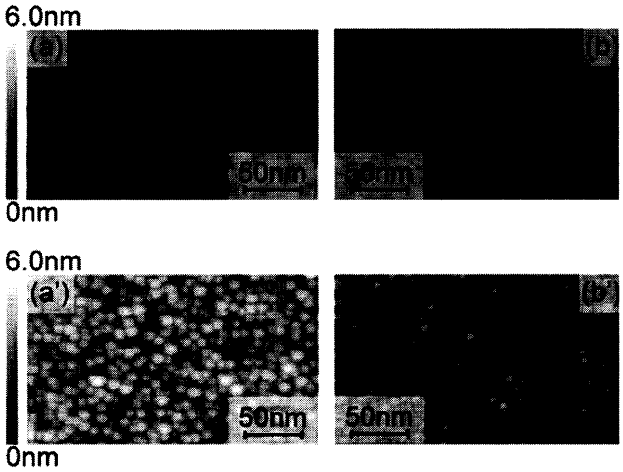


図 1　Pt/Co(a, a')および Co/Pt(b, b')極薄膜スタック構造における $H_2$-RP 処理前(a, b)後(a', b')の表面形状像。

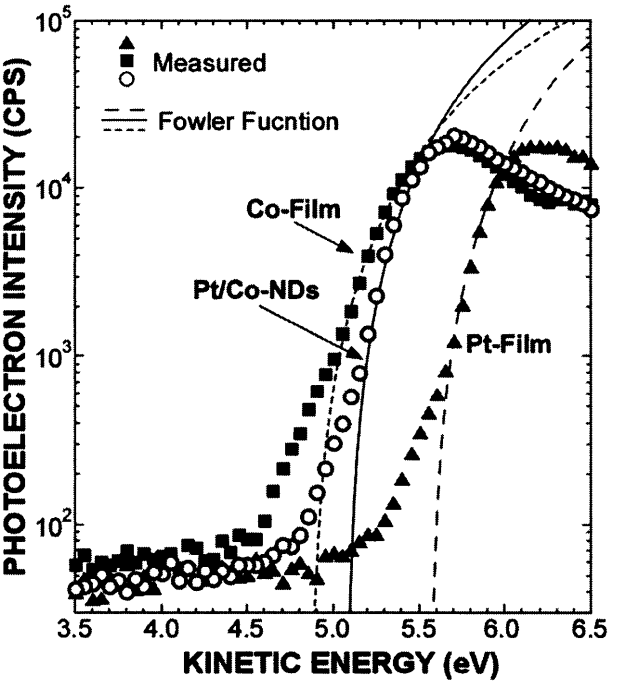


図 2　Pt/Co 極薄膜スタック構造および Pt、Co 単層膜を $H_2$-RP 処理して形成したナノドットの光電子スペクトルにおける低運動エネルギ信号のカットオフエネルギによる仕事関数評価。



NII-Electronic Library Service

Institute of Electronics, Information, and Communication Engineers

して形成した Pt ナノドット、Co ナノドットの仕事関数は、各々5.60、4.90eV であるのに対し、Pt/Co 積層膜を処理して形成したナノドットの仕事関数値は 5.10eV であった。これらの結果から、Pt/Co 極薄膜スタック構造における表面形状変化は、Pt 極薄膜表面で原子状水素の表面再結合が高効率に生じるため、その反応熱により上層 Pt 原子の表面マイグレーション・凝集と共に下地 Co との合金化反応が進行し、CoPt 合金ドットが形成したとして解釈できる。形成した CoPt 合金ナノドットが電気的に絶縁分離していることは、AFM/KFM による帯電電位評価により確認した。図 3(a)および(b)にバイアス印加前の表面電位像および中央部(500nm × 500mm)領域を Tip バイアス-2.0V 印加した後の表面電位像を示す。電圧印加前の表面電位は一様であるが、電圧印加した領域は電圧印加していない周辺に比べ電位が~30mV 減少する。一方、Co/Pt スタック構造においては、負帯電は認められなかった。これらの結果は、Pt/Co スタック構造からの $H_2$-RP 支援により形成したナノドット間が絶縁分離しており、探針からドットへ電子が注入され安定保持されていることを示している。

CoPt 合金ドットの帯磁状態を評価するため、CoPtCr コート Si 探針(220Oe)を用いて、フォースカーブおよび MFM 像観察を行った結果を図 4、5 に示す。図 4 は、Pt ナノドットおよび CoPt 合金ドットにおいて、探針－試料表面の距離を~300nm から近づけ接触させた後、再度初期の距離まで離した際の典型的なフォースカーブを示している。Pt ナノドットの場合、吸着水等の影響により探針は距離~75nm で試料に接触する。しかしながら、同条件で CoPt 合金ドットを測定した場合、探針—試料間距離~130nm 近傍で試料側にたわみ始め、探針が試料に接触する距離は~100nm であった。一方、非磁性金属コート Si 探針を用いて同条件で測定した場合では、試料によるフォースカーブの顕著な変化は認められないことから、この結果は、探針－試料間の磁気的引力の影響を受けていることを示唆している。さらには、CoPtCr コート探針を用いて試料－探針距離~20nm で測定した CoPt 合金ドットの MFM 像では、表面形状像で認められたナノドットの位置に対応して、明瞭なコントラスが認められた(図 5(a), (b))。CoPtCr コートをしてない探針を用いて同様の測定した場合、CoPt 合金ドットおよび Pt 単層膜に $H_2$-RP 処理を施ししてして形成した Pt ナノドットにおいても MFM 像にコントラストの変化は認められない(c)。従って、CoPt ナノドットにおける MFM 像のコントラストは、探針と CoPt ナノドット間の磁気的相互作用により生じた探針位相変化として理解できる。さらには、同様の手法で作成した Co ナノドットの MFM 像に比べ[12]、探針位相変化が顕著であることから、形成した CoPt 合金ドットの垂直磁気異方性が、薄膜の場合と同様に増大していることが示唆される。MFM 像で認められる位相差を探針－試料間距離でまとめた結果(図 6)、探針－試料間距離を~10nm まで近づけて測定した場合、斥力に起因する位相変化が明瞭になることが分かった。これは、探針とドットの磁化方向が反対を向いているた

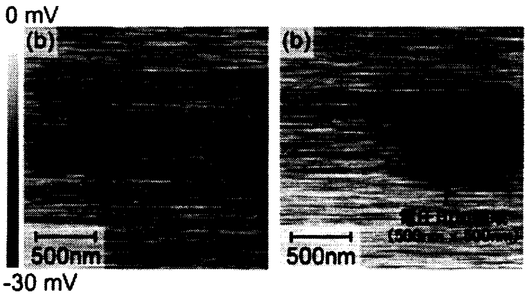


図 3 電圧印加前(a)および-2.0V 印加後における CoPt 合金ナノドットの表面電位像(b)。

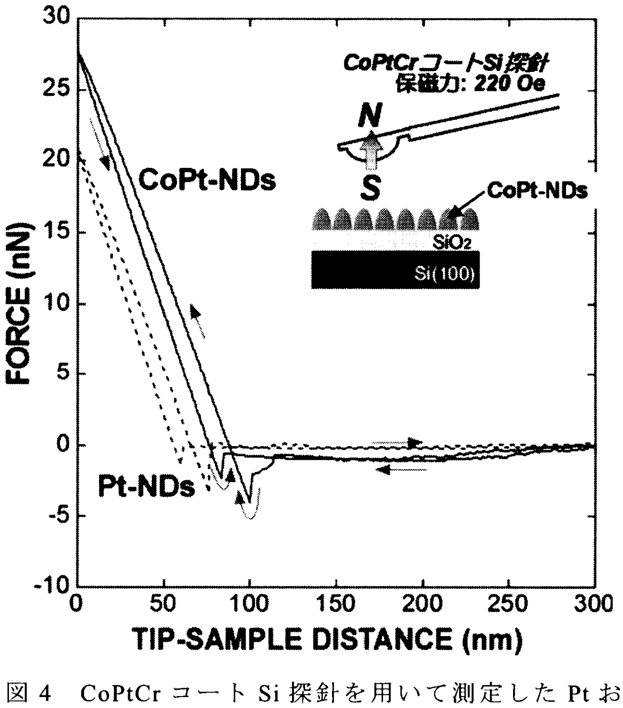


図 4 CoPtCr コート Si 探針を用いて測定した Pt および CoPt ナノドットのフォースカーブ。

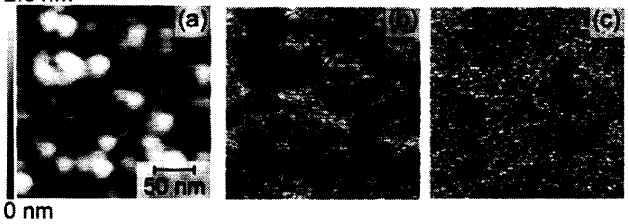


図 5 CoPtCr コート Si 探針を用いて測定した CoPt ナノドットの表面形状像(a)および MFM 像(b)。比較として Rh コート Si 探針を用いて同条件で測定した CoPt 合金ナノドットの MFM 像を(c)に示す。



NII-Electronic Library Service

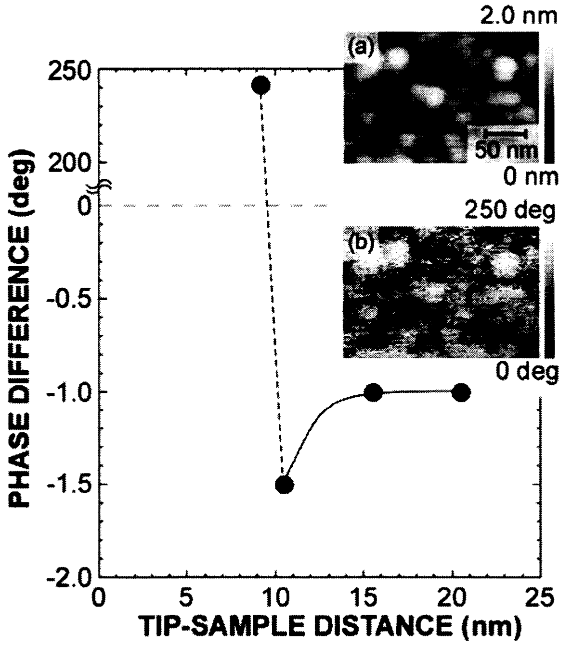


図 6 CoPt ナノドットの MFM 像より算出した位相変化量の探針―試料間距離依存性。CoPt 合金ナノドットの表面形状像(a)および探針―基板間距離~9nm で測定した MFM 像(b)を図中に示す。

め、斥力による位相変化が明瞭になることを示唆している。しかしながら、探針－試料間距離~10nm 以下では、MFM 像の位相コントラストの反転が認められた（図 6 挿入図）。この結果は、探針磁化によりドットの磁化が反転あるいは、ドット磁化により探針磁化が反転した結果として解釈できる。

## 4. まとめ

熱 $SiO_2$ 膜上の Pt/Co 極薄スタック構造を $H_2$-RP 処理することにより金属原子の表面マイグレーションと合金化反応を同時に促進させることで、CoPt 合金ナノドットを高密度(面密度: ~$10^{12}cm^{-2}$)形成できた。また、導電性 AFM 探針を用いた帯電状態を評価した結果、電子保持に起因する負帯電が認められた。さらには、帯磁評価において、探針－ナノドットの磁気的引力作用を反映した明瞭なコントラストが確認できた。これらの結果は、形成した CoPt 合金ナノドットは、電気的に絶縁分離しており、個々のナノドットが電荷保持ノードとして機能するのみならずスピン記録メモリとしても有望であることを示唆している。

## 5. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金若手研究（25709023）の支援を受けて行われた。また、本研究を実施するにあたり御協力・御議論を頂いた池田弥央博士（広島大学、研究員）に深く感謝致します。

## 文　献

[1] K. Inomata and Y. Saito, Spin-dependent Tunneling Through Layered Ferromagnetic Nanoperticles, Appl. Phys. Lett., vol 73, no. 8, pp.1143-1145, 1998.

[2] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei and E.C. Kan, Metal Nanocrystal Memories - Part I: Device Design and Fabrication, IEEE Trans., vol.49, no.9, pp.1606-1613, 2002.

[3] J.J. Lee and D.L. Kwong, Metal Nanocrystal Memory With High-k Tunneling Barrier for Improved Data Retention, IEEE Trans., vol.52, no.4, pp. 507-511, 2005.

[4] H. Kirimura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita, Study of Low-temperature Crystallization of Amorphous Si Film Obtained Using Ferritin With Ni Nanoparticles, Appl. Phys. Lett., vol.86, no.26, pp. 262106-262106-3, 2005.

[5] W.M. Tsang, V. Stolojan, B.J. Sealy, S.P. Wong and S.R.P. Silva, Electron Field Emission Properties of Co Quantum Dots in $SiO_2$ Matrix Synthesised by Ion Implantation, Ultramicroscopy, vol.107, no. 9, pp.819-824, 2007.

[6] K. Makihara, K. Shimanoe, Y. Kawaguchi, M. Ikeda, S. Higashi and S. Miyazaki, Self-Assembling Formation of Ninanodots on SiO2 Induced by Remote H2-plasma Treatment and Their Electrical Charging Characteristics, Jpn. J. Appl. Phys., vol.47, no.4, pp. 3099-3102, 2008.

[7] K. Shimanoe, K. Makihara, M. Ikeda, R. Matsumoto, S. Higashi and S. Miyazaki, Formation of Pd Nanodots Induced by Remote Hydrogen Plasma Treatment and Its Application to Floating Gate MOS Memories, IEICE Trans. on Electronics, vol. E92-C, no. 5, pp. 616-619, 2009.

[8] S. Miyazaki, M. Ikeda, K. Makihara, K. Shimanoe and R. Matsumoto, Formation of Metal Silicide Nanodots on Ultrathin $SiO_2$ for Floating Gate Application, Solid State Phenomena vol. 154, pp. 95-100, 2009.

[9] K. Makihara, K. Shimanoe, M. Ikeda, A. Ohta, S. Higashi and S. Miyazaki, Electronic Charged States of Pt-silicide Nanodots as Evaluated by Using an AFM/Kelvin Probe Technique, Trans. of MRS-J., vol. 34, no. 2, pp. 309-312, 2009.

[10] S. Miyazaki, M. Ikeda, K. Makihara, K. Shimanoe and R. Matsumoto, Formation of High Density Metal Silicide Nanodots on Ultrathin $SiO_2$ for Floating Gate Memory Application, J. of Materials Science Forum vol. 638-642, pp 1725-1730, 2010.

[11] K. Makihara, K. Shimanoe, A. Kawanami, M. Ikeda, S. Higashi and S. Miyazaki, Formation Mechanism of Metal nanodots Induced by Remote Plasma Exposure, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 12, No. 3, 2010, pp. 626-630.

[12] A. Kawanami, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation of Cobalt and Cobalt-silicide Nanodots on Ultrathin $SiO_2$ Induced by Remote Hydrogen Plasma, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, 08JA04 (4 pages), 2010.

[13] 宮崎誠一, 金属/高誘電率絶縁膜ゲートスタックの光電子分光分析, 表面科学, vol. 29, no. 2, pp. 84-91.



NII-Electronic Library Service