

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5735661号

(P5735661)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

| | |
|---------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| HO 1 L 43/08 (2006. 01) | HO 1 L 43/08 Z |
| HO 1 L 29/82 (2006. 01) | HO 1 L 29/82 Z |
| HO 1 L 21/8246 (2006. 01) | HO 1 L 27/10 4 4 7 |
| HO 1 L 27/105 (2006. 01) | |

請求項の数 21 (全 21 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2013-553583 (P2013-553583) | (73) 特許権者 | 506245062 |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年2月10日 (2012. 2. 10) | | マグアイシー テクノロジーズ インコーポレイテッド |
| (65) 公表番号 | 特表2014-513866 (P2014-513866A) | | Mag i C Technologies, Inc. |
| (43) 公表日 | 平成26年6月5日 (2014. 6. 5) | | アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 3 5 ミルピタス サウスミルピタスブルバード 4 6 3 - 4 7 1 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2012/024613 | | |
| (87) 国際公開番号 | W02012/109519 | (74) 代理人 | 110001357 |
| (87) 国際公開日 | 平成24年8月16日 (2012. 8. 16) | | 特許業務法人つばき国際特許事務所 |
| 審査請求日 | 平成27年2月6日 (2015. 2. 6) | (72) 発明者 | ジャン ゲノル |
| (31) 優先権主張番号 | 12/931, 866 | | アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 5 サンノゼ コー アベニュー 4 4 8 |
| (32) 優先日 | 平成23年2月11日 (2011. 2. 11) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| 早期審査対象出願 | | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の隣接層に対するフリー層の第 1 界面および第 2 界面において界面垂直異方性を示す磁気素子であって、

(a) 基板の上に形成されたピンド層と、

(b) 前記ピンド層の表面に隣接するトンネルバリア層と、

(c) 前記ピンド層から離れた前記トンネルバリア層の表面と共に第 1 界面を形成する下面と、 H k 増加層と共に第 2 界面を形成する上面とを有し、

第 1 C o F e B 磁性層中の F e 含有量と第 2 C o F e B 磁性層中の F e 含有量とが異なる 2 つの C o F e B 磁性層の複合体であり、

垂直磁気異方性 (P M A : Perpendicular Magnetic Anisotropy) を有する、前記フリー層と、

(d) 前記フリー層において前記第 1 界面および前記第 2 界面における界面垂直異方性が形状異方性磁界を支配するように、前記第 2 界面に沿った前記フリー層において界面異方性を提供する前記 H k 増加層と、

(e) 前記 H k 増加層の上面に隣接するキャップ層と、

を備え、

ピンド層 / トンネルバリア層 / フリー層 / H k 増加層 / キャップ層からなる積層構造を有する、

磁気素子。

【請求項 2】

前記トンネルバリア層は、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_x または HfO_x であり、あるいはこれらの酸化物のうちの 1 または 2 以上の積層体である、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 3】

前記フリー層は、5 オングストローム以上 25 オングストローム以下の厚さを有する、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 4】

前記 Hk 増加層は、 MgO 、 SiO_x 、 $SrTiO_x$ 、 $BaTiO_x$ 、 $CaTiO_x$ 、 $LaAlO_x$ 、 MnO_x 、 VO_x 、 AlO_x 、 TiO_x および HfO_x から選択される 1 または 2 以上の酸化物からなる単層または積層体であると共に、前記トンネルバリア層の面積抵抗（抵抗×面積： RA ）値よりも小さい面積抵抗値を有する、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 5】

さらに、前記 Hk 増加層の中に埋め込まれた Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Cr 、 Au 、 Ag および Cu のうちの 1 または 2 以上からなる粒子を備えた、

請求項 4 記載の磁気素子。

【請求項 6】

前記 Hk 増加層は、 Ru 、 Ta 、 Ti 、 B 、 V 、 Mg 、 Ag 、 Au 、 Cu または Cr からなる、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 7】

前記キャップ層は、前記 Hk 増加層に用いられる前記酸化物の酸化物形成の自由エネルギーよりも大きな酸化物形成の自由エネルギーを有する、

請求項 4 記載の磁気素子。

【請求項 8】

前記トンネルバリア層および前記 Hk 増加層は、 MgO からなり、

前記キャップ層は、 Ru である、

請求項 7 記載の磁気素子。

【請求項 9】

前記界面垂直異方性は、 $12000 Oe$ よりも大きな強度を有し、

前記フリー層の磁化方向は、前記フリー層の上面および下面に対して垂直である、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 10】

前記 (a) のピンド層、前記 (b) のトンネルバリア層、前記 (c) のフリー層、前記 (d) の Hk 増加層および前記 (e) のキャップ層は、磁気トンネル接合 (MTJ: Magnetic Tunnel Junction) 素子の一部であり、

前記磁気トンネル接合素子のアレイは、MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory)、スピントランスファ MRAM または他のスピントロニックデバイスのデジタルストレージに用いられる、

請求項 1 記載の磁気素子。

【請求項 11】

所定の隣接層に対するフリー層の第 1 界面および第 2 界面において界面垂直異方性を示す磁気素子であって、

(a) 基板の上に形成されたシード層と、

(b) 前記シード層の上面に隣接する Hk 増加層と、

(c) 前記 Hk 増加層の上面と共に第 2 界面を形成する下面と、トンネルバリア層と共に第 1 界面を形成する上面とを有し、

第 1 CoFeB 磁性層中の Fe 含有量と第 2 CoFeB 磁性層中の Fe 含有量とが異なる 2 つの CoFeB 磁性層の複合体であり、

10

20

30

40

50

垂直磁気異方性（PMA）を有し、
前記第1界面および前記第2界面における前記界面垂直異方性により形状異方性磁界が
支配される、前記フリー層と、

（d）前記トンネルバリア層と、

（e）前記トンネルバリア層の上面に隣接するピンド層と
を備え、

シード層／Hk増加層／フリー層／トンネルバリア層／ピンド層からなる積層構造を有
する、

磁気素子。

【請求項12】

前記トンネルバリア層は、MgO、Al₂O₃、TiO_xまたはHfO_xであり、ある
いはこれらの酸化物のうちの1または2以上の積層体である、

請求項11記載の磁気素子。

【請求項13】

前記フリー層は、5オングストローム以上25オングストローム以下の厚さを有する、
請求項11記載の磁気素子。

【請求項14】

前記Hk増加層は、MgO、SiO_x、SrTiO_x、BaTiO_x、CaTiO_x、
LaAlO_x、MnO_x、VO_x、AlO_x、TiO_xおよびHfO_xから選択される1
または2以上の酸化物からなる単層または積層体であると共に、前記トンネルバリア層の
面積抵抗（抵抗×面積：RA）値よりも小さい面積抵抗値を有する、

請求項11記載の磁気素子。

【請求項15】

さらに、前記Hk増加層の中に埋め込まれたFe、Co、Ni、Ru、Cr、Au、A
gおよびCuのうちの1または2以上からなる粒子を備えた、

請求項14記載の磁気素子。

【請求項16】

前記Hk増加層は、Ru、Ta、Ti、B、V、Mg、Ag、Au、CuまたはCrか
らなる、

請求項11記載の磁気素子。

【請求項17】

前記シード層は、前記Hk増加層に用いられる前記酸化物の酸化物形成の自由エネルギー
よりも大きな酸化物形成の自由エネルギーを有する、

請求項14記載の磁気素子。

【請求項18】

前記トンネルバリア層および前記Hk増加層は、MgOからなり、

前記キャップ層は、Ruである、

請求項17記載の磁気素子。

【請求項19】

前記フリー層の前記界面垂直異方性は、前記フリー層の磁化方向が前記フリー層の上面
および下面に対して垂直になるように、12000Oeよりも大きな強度を有する、

請求項11記載の磁気素子。

【請求項20】

前記（a）のシード層、前記（b）のHk増加層、前記（c）のフリー層、前記（d）
のトンネルバリア層および前記（e）のピンド層は、磁気トンネル接合（MTJ）素子の
一部であり、

前記磁気トンネル接合素子のアレイは、MRAM、スピントランスファーMRAMまた
は他のスピントロニックデバイスのデジタルストレージに用いられる、

請求項11記載の磁気素子。

【請求項21】

10

20

30

40

50

前記第2 CoFeB磁性層は、50原子%以上のFe含有量を有するFeリッチであり

、
前記Hk増加層は、MgO、 TiO_x 、 HfO_x または Al_2O_3 からなる、
請求項1記載の磁気素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トンネルバリア層に接するフリー層と薄い面外Hk強化層とを含む磁気素子に関し、これにより強化された面垂直異方性を与えて垂直異方性磁場を低下させるものである。ここでは、面内磁化方向の形態では反転電流が低下し、面垂直磁化方向のデバイスでは熱安定性が向上する。

10

【背景技術】

【0002】

シリコンCMOSと磁気トンネル接合技術とを組み合わせた磁気抵抗効果型ランダムアクセスメモリ(MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory)は、SRAM、DRAMおよびフラッシュメモリ等の現行の半導体メモリに対して大いに競争力を有する主要な新興技術として注目されている。同様に、C.Slonczewskiによる非特許文献1に記載のスピントランスファ(スピントルク)磁化反転は、STT-MRAM等のギガビット規模のスピントロニック素子に応用できる可能性があることから、近年多大な関心を呼んでいる。

20

【0003】

フィールドMRAMおよびSTT-MRAMは、いずれもトンネル磁気抵抗(TMR: Tunneling magnetoresistance)効果に基づくMTJ素子を有している。このMTJ素子の積層構造は、2つの強磁性層が薄い非磁性誘電体層により分離された構造を有している。一方の強磁性層は磁気モーメントが第1の方向に固定(pinned)されている。一方、他方の強磁性層の磁気モーメントは自由であり、第1の方向に対して平行または反平行方向のどちらにも回転できる。MRAMセルの大きさが小さくなるにつれて、フリー層の磁気モーメント方向を反転させるために電流通過線によって生じる外部磁場を用いると、問題が生じやすくなる。半選択の問題を解消することにより大きな磁化反転マージンを確保することが、超高密度のMRAMの製造を実現するための鍵の一つである。このような理由により、スピントランスファ(スピントルク)デバイスと呼ばれる新しいタイプのデバイスが開発された。このスピントランスファトルクあるいはSTT-MRAMは、これまでのMRAMと比較して、次のような利点を有する。この利点とは、半選択の問題を回避すると共に隣接するセル間の書き込み動作を抑えることである。スピントランスファ効果は、強磁性層-スペーサ層-強磁性層という多層構造がもつスピン依存性の電子伝導特性に起因するものである。スピン偏極電流が膜面垂直通電(CPP: Current Perpendicular to Plane)構造の磁気多層体の内部を横断する際、強磁性層へ入射する電子のスピン角運動量(spin angular moment)が、その強磁性層と非磁性スペーサ層との界面近傍において、その強磁性層の磁気モーメントと相互に作用する。この相互作用を通じて、電子の角運動量が強磁性のフリー層に移動することになる。その結果、スピン偏極電流の電流密度が十分に高く、多層構造の寸法が小さければ、スピン偏極電流は強磁性のフリー層の磁化方向を反転させることができる。

30

40

【0004】

STT-MRAMを90nmテクノロジーノード以上において実現可能とするには、極小のMTJ素子(ナノマグネットとも称する)が、NiFeからなるフリー層と AlO_x からなるトンネルバリア層とを有する従来のMRAM-MTJよりも遥かに高いMR(magnetoresistive)比を発揮する必要がある。さらに、100nmのゲート幅につき100 μA を供給可能なCMOSTランジスタによって駆動するには、臨界電流密度(J_c)を $10^6 A/cm^2$ 未満とする必要がある。スピントランスファ反転の臨界電流(I_c) $[=(I_c^+ + I_c^-)/2]$ は、現在の180nmノードのサブミクロンMTJ素子(楕円

50

形に形成された上下面の面積が $0.2 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$) では一般的に数マイクロアンペアである。臨界電流密度 (J_c) は、例えば (I_c / A)、 $10^7 \text{A} / \text{cm}^2$ のオーダーである。このような、スピントランスファース効果を引き起こすような高い電流密度は、 AlO_x や MgO などからなる薄いトンネルバリア層を破壊する可能性がある。したがって、STT-MRAMなどのギガビット規模の高密度デバイスにおいては、MTJデバイスの電氣的破壊を回避し、かつ、下方に配置されるCMOSトランジスタ(特定のメモリを選択する際の反転電流を供給するもの)と適合させるために、臨界電流 I_c (およびその臨界電流密度 J_c) を1桁以上低減させることが望ましい。

【0005】

STT-MRAMのような磁気メモリに、あるいは、電流誘起磁壁移動(Current Induced Domain Wall Motion)のMRAM、ロジックおよびセンサ適用品にスピントランスファートルクメカニズムを用いる方法がいくつか提案されている。電流誘起磁壁移動については特許文献1, 2に記載されている。TMR構造中で、ピンド強磁性層とフリー強磁性層とが酸化物からなるトンネル層によって分離された構造を有する磁気トンネル接合素子(MTJ: Magnetic Tunnel Junction)を用いて実施することが好ましい。この方法は、MRAMにおけるメモリ素子として用いるため、あるいは、ハードディスクドライブ(HDD)ヘッドにおけるセンサとして用いるために広く研究されている。

【0006】

図1Aおよび図1Bに示したように、TMR構造の2つの磁性層では、その磁化方向が膜面内であっても膜面外であってもよい。面内の磁化の例を図1Aに示す。この図1Aでは、ピンド層10がX軸に沿った磁気モーメントを有し、フリー層12が(+)または(-)のX軸方向に回転自由な磁気モーメントを有している。絶縁(トンネルバリア)層11が上記2つの強磁性層を隔てている。面外磁化については図1Bに示す。この図1Bでは、ピンド層20がY軸方向あるいは膜面に対して垂直方向の磁化方向を有し、フリー層21が(+)または(-)のY軸方向のどちらにも回転自由な磁気モーメントを有している。両例共に、フリー層およびピンド層の磁化は、静止状態において互いに平行または反平行になる。そして、フリー層12(またはフリー層21)の磁化方向によって、デジタル情報が記憶される。

【0007】

メモリ素子に、膜面内の磁気モーメントを有するフリー層を用いるとき、磁場の磁化配向を反転させるために必要な電流は、正味の電流の分極度、体積、磁化、ギルバート減衰定数(Gilbert damping constant)および作用磁場の異方性磁場に比例する。このような磁化の反転に必要な臨界電流(i_c)は、下記数式(1)で表される。

【数1】

$$i_c = \frac{\alpha e V M_s}{g \hbar} \left[H_{\text{keff}, \parallel} + \frac{1}{2} H_{\text{keff}, \perp} \right] \dots \dots (1)$$

【0008】

ここで、 e は電子の電荷、 α はギルバートダンピング定数、 M_s はフリー層の飽和磁化、 \hbar は換算プランク定数、 g は磁気回転比、 $H_{\text{keff}, \parallel}$ は面内異方性磁場、 $H_{\text{keff}, \perp}$ は反転磁場の面外異方性磁場、および V はフリー層の体積である。ほとんどの場合、スピン偏極電流はできるだけ小さくしておく。

【0009】

$k_B T$ の値は、磁気素子の熱安定性の測定値である。磁化方向が面内である場合には、その値は以下の数式(2)で表すことができる。

10

20

30

40

【数 2】

$$\Delta = \frac{M_S V H_{k_{eff, \parallel}}}{2k_B T} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

【0010】

ここで、 k_B はボルツマン定数 (Boltzmann constant)、 T は温度である。

【0011】

残念ながら、磁場の熱安定性を向上させるためには、大きな磁化が必要であるが、これにより、ほとんどの場合、磁場の配向を反転させるのに必要なスピン偏極電流が増加する。

【0012】

図1Bに示したように、フリー層の磁化方向が膜面に対して垂直方向であるとき、磁気素子の反転に必要な臨界電流は、以下の数式(3)に示すように、垂直異方性磁場に直接比例する。

【0013】

数式(3)のパラメータは、数式(1)で説明したものと同様である。

【0014】

数式(4)に示したように、熱安定性は垂直異方性磁場の関数である。

【数 4】

$$\Delta = \frac{M_S V H_{k_{eff, \perp}}}{2k_B T} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

【0015】

図1Aおよび図1Bに示した面内および面外の構造の両方で、磁気素子の垂直異方性磁場は、以下の数式(5)のように表される。

【0016】

ここで、 M_S は飽和磁化、 d は磁気素子の厚み、 $H_{k, x, y}$ は垂直方向の結晶異方性磁場、 $K_{U(100)}$ は磁気素子の上下面の表面垂直異方性である。強力な結晶異方性がないとき、磁性層の垂直異方性磁場は、形状異方性磁場($-4 M_S$)によって支配される。この形状異方性磁場($-4 M_S$)はほとんど制御できない。所定の厚みでは、飽和磁化を小さくすることにより、形状異方性およびスピン偏極反転電流が小さくなる。しかしながら、熱安定性も低くなり、好ましくない。したがって、面内の磁化方向を有するフリー層のスピン偏極反転電流を小さくし、面外の磁気異方性を有するフリー層の熱安定性を向上させる磁気素子の構造が必要である。

【0017】

非特許文献2では、MgO面上に成長させたFe膜の一軸異方性について記載されている。この一軸異方性は、膜面に垂直方向の容易軸によるものである。

【0018】

特許文献3は、 $(Co/Pt)_n$ または $(Co/Pd)_n$ からなる多層磁気超格子構造について記載している。 $(Co/Pt)_n$ または $(Co/Pd)_n$ は適切なシード層上に形成されると、非常に大きく、かつ、制御可能な磁化保持力を示す。

【0019】

特許文献4では、フリー層と金属の反強磁性層との間に酸化物からなる反強磁性層を用いている。この酸化物からなる反強磁性層は、スピンスピンフリップ散乱によるスピン緩和を抑えるために用いられている。これにより、スピントランスファートルク反転電流を大きく減少させることができる。

【0020】

特許文献5は、フリー層とその上層の上部コンタクトとの間の酸化物拡散バリア層を示している。ここでは、この酸化物拡散バリア層の酸化物形成のエネルギーが上部コンタクト層の酸化物形成のエネルギーよりも小さくなっている。

【0021】

特許文献6には、非磁性のスペーサで隔てられた2つの強磁性層からなるフリー層が開示されている。この2つの強磁性層は、それぞれの双極子場を通じて互いの静磁場が反平行方向に対をなすようになっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0252539号明細書

【特許文献2】国際公開第2009/101827号明細書

【特許文献3】米国特許第6,743,503号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2010/0072524号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2008/0278867号明細書

【特許文献6】米国特許第6,166,948号明細書

【非特許文献】

【0023】

【非特許文献1】C.Slonczewski著、「Current driven excitation of magnetic multilayers」、J.Magn. Magn.Mater.、1996年、V159、L1 - L7

【非特許文献2】M.Klaui著、「Growth,structure,electronic,and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers」、Physical Review B、2001年、Vol.64、134411 - 1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

本発明の第1の目的は、面内方向の磁化を有するフリー層を含み、熱安定性またはMR比を低下させることなく、臨界反転電流を減少させることが可能な磁気素子を提供することにある。

【0025】

本発明の第2の目的は、面外方向の磁化を有するフリー層を含み、強化された界面垂直異方性が用いられた磁気素子を提供することにある。これにより高いMR比を維持しつつ、熱安定性を向上させることが可能となる。

【課題を解決するための手段】

【0026】

これらの目的は、ピンド層、トンネルバリア層および以下のような磁気素子を含む磁気トンネル接合(MTJ:Magnetic Tunnel Junction)素子を提供することにより達成可能である。この磁気素子は、トンネルバリア層に接する第1面を有するフリー層、フリー層の第2面に接するHk強化層およびキャップ層を有するものである。第1面および第2面は、それぞれボトム型のスピバルブ構造におけるフリー層の下面および上面である。第1面および第2面の両方の界面は、強力な面垂直異方性を示す。フリー層は単層であってもよく、あるいは多層であってもよい。このフリー層は、FeとCo、NiおよびBのうちの少なくとも1つの合金を含んでいてもよい。フリー層の厚みは5オングストローム~25オングストロームであってもよい。面垂直異方性磁場が、形状異方性磁場に比べて大きくなるようにフリー層は十分に薄くなっていることが好ましい。更に、界面垂直異方性が面外磁化構造における異方性磁場を支配するように、フリー層を設計するようにしてもよい。面外磁化構造は、垂直磁気異方性(PMA:Perpendicular Magnetic anisotropy)としても知られている。一つの態様として、MTJ素子がボトム型のスピバルブ構造を有するようにしてもよい。ボトム型のスピバルブ構造としては、例えばシード層/AFM層/ピンド層/トンネルバリア層/フリー層/Hk強化層/キャップ層が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0027】

Hk強化層は、フリー磁性層（フリー層が複数層からなる場合には、その最上層の磁性層）に接した際に、付加的な界面垂直異方性を与えるものであれば、どのような材料により構成するようにしてもよい。Hk強化層は、フリー層のうち、トンネルバリア層が接している面とは反対側に形成されている。好ましい形態では、トンネルバリア層およびHk強化層ともにMgOにより構成される。この場合には、Hk強化層におけるMgOの厚みおよび酸化状態を制御して、面積抵抗（RA）積をトンネルバリア層の面積抵抗（RA）積よりも小さくすることができる。これにより、磁気抵抗（MR）比の低下を最小限に抑えることが可能となる。他の態様では、Hk強化層をMgO、SiO_x、SrTiO_x、BaTiO_x、CaTiO_x、LaAlO_x、MnO_x、VO_x、AlO_x、TiO_xおよびHfO_xを含む他の酸化物により構成するようにしてもよい。その他の態様として、Hk強化層がRu、Ta、Ti、B、V、Mg、Ag、Au、CuおよびCrのうちの1つであってもよい。更に、Hk強化層が酸化物からなるとき、この酸化物にFe、Co、Ni、Ru、Cr、Au、AgおよびCuのうちの少なくとも1つからなる導電性の粒子が埋め込まれていてもよい。これにより、この層の抵抗を下げる事が可能となる。

10

【0028】

キャップ層（バッファ層とも称する）は、Ruにより構成することが好ましい。Hk強化層が酸化物である場合には、Hk強化層の形成自由エネルギーよりも、十分に高い形成自由エネルギーを有するように、バッファ層を選択することが重要である。これにより、アニール処理の工程で、バッファ層がHk強化層の酸化状態を変化させないようになる。換言すれば、バッファ層に用いられる金属が、アニール処理工程中に酸化物からなるHk強化層から酸素を引き付けることがないようにする。これにより、フリー層とHk強化層との界面の誘起垂直異方性が減少する虞があるためである。

20

【0029】

あるいは、トップ型のスピバルブ構造で、トンネルバリア層の下にフリー層を形成するようにしてもよい。トップ型のスピバルブ構造としては、例えばシード層/Hk強化層/フリー層/トンネルバリア層/ピンド層/AFM層/キャップ層が挙げられる。この場合、シード層がRuであることが好ましい。これにより、シード層では、酸化物形成の自由エネルギーが、酸化物からなるHk強化層の自由エネルギーよりも非常に小さくなる。

30

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1A】面内の磁化方向を有する磁気トンネル接合素子を表す断面図である。

【図1B】面外の磁化方向を有する磁気トンネル接合素子を表す断面図である。

【図2】本発明の第1の形態に係る磁気素子の構成を表す断面図である。この磁気素子のフリー層はトンネルバリア層との第1界面およびHk強化層との第2界面を有している。

【図3】本発明の第2の形態に係る磁気素子の構成を表す断面図である。この磁気素子のフリー層は複合体であり、トンネルバリア層との第1界面およびHk強化層との第2界面を有している。

【図4】垂直飽和磁場の測定値をMgO/CoFeB/Ru積層構造中のCoFeB層の厚みの関数としてプロットした図である。

40

【図5】本発明のボトム型のスピバルブ構造の形態を用いて形成されたMTJ素子の構成を表す断面図である。この構造では、複合体のフリー層の上面、下面にHk強化層、トンネルバリア層がそれぞれ接している。

【図6】本発明の一の形態を用いて形成されたMTJ素子の構成を表す断面図である。ここでは、トップ型のスピバルブ構造において、複合体のフリー層が設けられており、このフリー層の上面、下面にトンネルバリア層、Hk強化層がそれぞれ接している。

【図7】本発明の一の形態に係るCoFeB/MgOの積層構造中では、MgOからなるHk強化層の酸化状態（高い面積抵抗（RA））を高めることにより垂直飽和磁場が下がることについて説明するためのプロットである。

50

【図 8】B H ルーパーを用いて測定されたフリー層の磁気モーメントの関数として反転電流をプロットした図である。

【図 9】磁性構造における磁気モーメントの関数として垂直 H k をプロットした図である。

【図 10】本発明の一の形態に係る磁性材料 / H k 強化層の組み合わせを表した表である。この組み合わせは、界面垂直異方性を生じさせるのに適したものである。

【図 11】様々な物質の酸化物形成の自由エネルギーを一覧にした表である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明は、面垂直異方性が磁気素子の複数の界面で強められ、反転電流を小さくすると共に熱安定性を向上させる可能性があることを発見したことに基づくものである。代表的な形態として M T J 素子におけるボトム型のスピバルブ構造を示すが、当業者であればわかるように、本発明はトップ型のスピバルブ構造およびデュアル型のスピバルブ構造をも含むものである。面垂直異方性が向上するように設計された磁気素子は、T M R 構造中のフリー層を含んでいてもよい。更に、設計された磁気素子を、S T T - M R A M あるいは他のスピントロニックデバイスの一部としての M T J 素子として用いるようにしてもよい。あるいは、磁壁運動デバイスにおける磁壁のための伝播媒体として用いるようにしてもよい。界面垂直異方性および面垂直異方性の語は、ほとんど同じ意味で使用される。

【0032】

本出願人は、関連出願（米国特許第 8,470,462 号）において、N C C (nanocurrent channel) 層を C o F e B フリー層に取り込むことにより、どのように H e f f が下げられているのか、と共にこれにより界面垂直異方性 H k (interfacial) が強まることを明らかにした。加えて、同じ B s では、2つの N C C - M T J の H c および熱安定性の方が、1つの N C C - M T J よりも大きくなることが観測された。上記数式 (1), (2) に基づくと、H k e f f (例えば磁場のうち垂直異方性磁場) は、面内磁化方向を有するフリー層の熱安定性を低下させることなく、スピン偏極反転電流を小さくするように制御できる可能性があるように思える。更に、例え臨界電流が小さくなくても、独立して磁気モーメントもしくは体積の熱安定性を向上させたい場合には、面垂直のフリー層の構造において垂直異方性を増加させることは、明らかに利点がある。従って、図 1 A および図 1 B に示した面内および面外の両方の構造で、数式 (5) に示した磁気素子の垂直異方性磁場を向上させることが望まれる。ここで、本出願人は、フリー層の上面および下面での界面垂直異方性を強めた磁気素子を示す。この磁気素子により、面内磁化方向の形態では、反転電流が小さくなり、面外の形態では M R 比等の他の特性に大きな影響を及ぼすことなく、熱安定性を向上させることが可能となる。

【0033】

図 2 は、本発明の一実施の形態を表している。例えば M g O からなるトンネルバリア層 30 を含む磁気素子が示されている。このトンネルバリア層 30 の上に、連続して、フリー磁性層 31、H k 強化層 32 およびキャップ層 33 が形成されている。そして、磁気素子の機能部 34 は、フリー層 31 の下面とトンネルバリア層 30 との間の第 1 界面、およびフリー層の上面と H k 強化層 32 の下面との間の第 2 界面を有している。ここでは、上面をトンネルバリア層と対向して離間する面、下面をトンネルバリア層との対向面とする。このような構造では、上述の第 1 界面に強力な面垂直異方性（数式 (5) の $K_{U1}(\theta, S)$ ）がある。同様に、第 2 界面で強力な面垂直異方性（ $K_{U2}(\theta, S)$ ）が生じるように、H k 強化層 32 の材料を選択する。フリー磁性層 31 の全体の厚み d は、界面垂直異方性（ $K_{U1}(\theta, S) + K_{U2}(\theta, S)$ ）/ $M_s d$ が、形状異方性磁場に比べて大きくなるように、十分に薄くしておく。例えば、C o₂₀F e₆₀B₂₀ からなるフリー層の形状異方性磁場 $4 M_s$ はおよそ 12000 Oe である。機能部 34 の構成に依存するが、本出願人は、厚み d を 5 オングストローム ~ 25 オングストロームの間に保つことにより、界面垂直異方性を 12

10

20

30

40

50

0000eよりも大きくすることが可能であることを見出した。このような状況下では、フリー層における面外磁化が確立される。界面垂直異方性が形状異方性磁場の大きさよりも小さいと、フリー層の磁化は面内のままとなる。

【0034】

トンネルバリア層30はMgOからなり、このトンネルバリア層30が自然酸化(NOX: Natural Oxidation)工程で形成されていることが好ましい。この自然酸化工程では、ピンド層上に第1のMg層が設けられ、次いで、NOX法により酸化される。典型的には、このNOX工程では、30秒~50秒間、酸素圧0.05torr~1torr、で0.1slm(standard liters per minute)~1slmの流量の酸素が流される。次いで、このMgO層の上に第2のMg層が設けられる。実質的には、MTJ素子の残りの層を設けた後のアニール工程により、均一なMgOのトンネルバリア層が形成される。この均一なMgOのトンネルバリア層では、第2のMg層は、下層のMgOからの酸素分散によって、および、フリー層31から酸素を得ることによって、酸化されている。Mg成膜およびNOX酸化の一連の工程は、トンネルバリア積層物上に最上層のMg層を設けた後、アニール工程により酸化する前に、一回以上繰り返すようにしてもよい。トンネルバリア層は、 Al_2O_3 、 TiO_x または HfO_x により構成するようにしてもよい。更に、トンネルバリア層は、上述の酸化物のうちの一種または複数の積層体であってもよい。

【0035】

重要な特徴は、界面垂直異方性は酸化物と磁性金属との間で確立されているということである。CoFe層およびCoFeB層は、通常、面内方向の磁化を有している。界面垂直異方性が磁性層の形状異方性磁場を超える条件下では、このようなCoFe層またはCoFeB層がMgOなどの酸化物層に接すると、この磁化方向は面外方向に配列する。FeリッチのCoFeB層は、MgO(トンネルバリア層)/CoFeB(フリー層)構造において、高いMR比を得るために好ましいが、本発明では、フリー層31として、FeとCo、NiおよびBのうちの少なくとも一つと他の合金を用いてもよい。トンネルバリア層が Al_2O_3 からなる形態では、フリー層にCoリッチ合金を用いることが好ましい。

【0036】

図4は、 $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$ フリー層の垂直飽和磁場を、それぞれ異なる厚みのフリー層について示したものである。この $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$ フリー層は、MgO層およびRu層の間に挟まれている。MgO層上に、薄い $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$ 層と厚みが50オングストロームのRu層とを順にスパッタで成膜した後、10000eの磁場を印加しながら、330で1時間に亘るアニール処理を施した。測定は試料振動型磁力計(vibrating sample magnetometer)を用いて行った。この測定は、明らかに、MgO/CoFeB界面の面垂直異方性が、厚みの小さいCoFeBでの垂直飽和磁場の減少に関係していることを示している。MgO層は、約10オングストロームであり、NOX II工程で形成されたものである。このNOX II工程は、6オングストロームの第1のMg層を設け、NOXを施し、3オングストロームの第2のMg層を設けて第2のNOXを施した後、第3のMg層を設けるものである。この第3のMg層は3オングストロームの厚みを有し、後の330のアニール工程で酸化される。

【0037】

本発明は、フリー層が2層以上の磁性層で構成された複合体の形態をも含んでいる。図3に示した代表的な形態では、複合体のフリー層は第1の磁性層31および第2の磁性層35から構成されている。第1の磁性層31は上述と同様のものである。第2の磁性層35は、例えばCo、NiおよびFeのうちの少なくとも一つを含んでもよく、これらとBとの合金であってもよい。例えば、第1の磁性層31がCoFeBからなり、第2の磁性層35がCo、Fe、CoFeあるいは第1の磁性層31とはFeの含有量が異なる他のCoFeBにより構成されていてもよい。2つの磁性層(第1の磁性層31、第2の磁性層35)全体の厚みdは、5オングストローム~25オングストロームであることが好ましい。この形態では、磁気素子の機能部36は、トンネルバリア層上に、第1の磁性

層 3 1、第 2 の磁性層 3 5、H k 強化層 3 2 およびキャップ層 3 3 が順に形成された構成を有している。このトンネルバリア層は、M g O により構成することが好ましい。トンネルバリア層 3 0 と第 1 の磁性層 3 1 との界面、および第 2 の磁性層 3 5 の上面と H k 強化層 3 2 の下面との界面で強力な面垂直異方性が確立される。

【 0 0 3 8 】

一つの態様として、図 2 の磁性層 3 1 と図 3 の磁性層 3 1 , 3 5 とが面内方向の磁気モーメントを有するものがある。他の形態として、界面垂直異方性が形状異方性磁場を支配するように、フリー層と H k 強化層とを選択するようにしてもよい。その結果、磁性層 3 1 (図 2) の磁化および磁性層 3 1 , 3 5 (図 3) の磁化は、層の面に対して垂直方向になる。このような状況は、垂直磁気異方性 (P M A : Perpendicular Magnetic Anisotropy) としても知られている。複合体のフリー層を有する形態では、磁性層 3 1 , 3 5 が互いに同じ方向に配列された磁気モーメントを有していることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

上記の全ての形態において、H k 強化層 3 2 は、磁性層 3 1 (図 2) の上面、あるいは図 3 に示した複合体のフリー層構造における磁性層 3 5 の上面に接したときに界面垂直異方性を生じる材料により構成される。好ましい形態として、H k 強化層 3 2 を M g O により構成したものが挙げられる。この H k 強化層 3 2 の M g O では、面積抵抗 (R A) 積がトンネルバリア層 3 0 の面積抵抗 (R A) 積よりも小さくなるように、厚みおよび酸化状態が制御されている。これは、M R 比 (T M R 構造における T M R 比) の低下を最小限に抑えるためである。他の形態として、H k 強化層が、S i O_x, S r T i O_x, B a T i O_x, C a T i O_x, L a A l O_x, M n O_x, V O_x, A l O_x, T i O_x および H f O_x を含む他の酸化物により構成されていてもよい。その他の形態として、H k 強化層を R u, T a, T i, B, V, M g, A g, A u, C u および C r のうちの一つにより構成するようにしてもよい。更に、H k 強化層が酸化物からなるときには、この酸化物に F e, C o, N i, R u, C r, A u, A g および C u のうちの少なくとも一つからなる導電性の粒子が埋め込まれていてもよい。これにより、この層の抵抗を下げる事が可能となる。例えば、H k 強化層が S i O_x または A l₂O₃ により構成されているとき、導電性粒子が H k 強化層の重量の 2 0 % ~ 4 5 % であってもよい。本発明では、H k 強化層が複数の酸化物層を含む積層体であってもよいことが予測される。この複数の酸化物は、上述の酸化物のうちの少なくとも一つを含んでいる。

【 0 0 4 0 】

上述した形態での、もう一つの重要な特徴は、キャップ層 3 3 に用いられる材料である。好ましい形態では、キャップ層は R u から構成される。代わりに、キャップ層に他の元素を用いるようにしてもよい。しかしながら、H k 強化層に用いられている酸化物の自由エネルギーに比べて著しく高い酸化物形成の自由エネルギーを有する物質が最も適している。図 1 1 は様々な元素の酸化物形成の自由エネルギーの一覧を表している。H k 強化層として M g O が用いられている場合には、キャップ層の物質としては、- 1 1 4 6 k J / m o l e よりも著しく高い酸化物形成の自由エネルギーをもつものが好ましいことに着目する。従って、図 1 1 の表の上部付近の元素の方が、下部付近の元素に比べて好ましい。前者の方が後者よりも小さな負の値 (より高い酸化物形成のエネルギー) を有しているからである。従って、キャップ層としては、T a は R u よりも好ましくない。T a の酸素に対する親和性は M g に近く、このことは、アニーリング工程中に酸素が M g O の H k 強化層から R u のキャップ層よりも T a のキャップ層に移動し易いことを意味するからである。H k 強化層での酸素の減少は、フリー層との界面での界面垂直異方性を低下させる。これにより、フリー層 3 1 (またはフリー層 3 5) における誘起 P M A が減少する。上述のように、フリー層の界面に関連した界面垂直異方性の結果として、フリー層で最も大きな P M A が誘起された時に、本発明のトンネルバリア層 / フリー層 / H k 強化層 / キャップ層の構造によってもたらされる最大の利益が生じる。キャップ層 3 3 が R u / T a または R u / T a / R u で構成されている形態では、H k 強化層に接する最下層 (図示せず) が酸化物の H k 強化層に比べて酸化物形成の高いエネルギーを有するようにする。

【0041】

図5は、磁気素子がボトム型のスピバルブ構造を有するMTJ素子の一部である形態を示している。MTJ素子は、下部電極（図示せず）等の基板上に形成されていてもよく、例えば、シード層/AFM層/ピンド層/トンネルバリア層/フリー層/Hk強化層/キャップ層の積層構造を有している。シード層27は、NiCrまたは当該技術分野で用いられる他のシード材料であってもよい。反強磁性（AFM：anti-ferromagnetic）層28は、ピンド層の磁化方向を固定するために用いられる。AFM層28は、IrMn, NiMn, OsMn, RuMn, RhMn, PdMn, RuRhMnまたはMnPtPdにより構成することも可能であるが、MnPtにより構成することが好ましい。ピンド層29は、AP2/カップリング/AP1構造として知られている反平行結合（SyAF：synthetic anti-ferromagnetic）構造を有している。これにより、MTJ素子の熱安定性を向上させると共に、フリー層に印加される層間カップリング H_{in} （オフセット）磁場を小さくすることが可能となる。一の形態では、AP2層およびAP1層（図示せず）がCoFeおよびCoFeBのうちの少なくとも一つにより構成され、カップリング層がRuにより構成される。 H_o （オフセット磁場）がおよそ0 Oeとなるよう、AP2層およびAP1層の厚みを変えてもよい。

【0042】

図5に示したMTJ素子の例では、第1の磁性層31および第2の磁性層35を含んでいる。第1の磁性層31は絶縁層（トンネルバリア）30と第1の界面71を形成し、第2の磁性層35は上層のHk強化層32と第2の界面72を形成する。MTJ積層体の最上層としてキャップ層が設けられている。この本発明の一の形態に係る磁気素子は、磁性層31, 35、Hk強化層32およびキャップ層33を有している。最大の界面垂直異方性を示すように、第1の磁性層31およびトンネルバリア層30を選択することが重要である。トンネルバリア層はMgOにより構成し、第1の磁性層はCo, NiおよびBのうちの1種以上を含むFeリッチの合金により構成することが好ましい。このような合金としては、Feの含有量が50原子%以上である、 $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$ または $Co_{10}Fe_{70}B_{20}$ 等が挙げられる。同様に、第2の磁性層およびHk強化層も、最大の界面垂直異方性を供するように選択される。Hk強化層がMgO, TiO_x , HfO_x あるいは Al_2O_3 からなり、第2の磁性層がCo, NiおよびBのうちの少なくとも1種以上を含むFeリッチの合金であることが好ましい。このような合金としては、Feの含有量が50原子%以上である、 $Co_{20}Fe_{60}B_{20}$ が挙げられる。あるいは、第1の磁性層31および第2の磁性層35の一方を、Fe, NiおよびBのうち1種以上を含むCoリッチの合金により構成するようにしてもよい。この合金では、Coの含有量は50原子%以上である。

【0043】

図6には代替の形態であるトップ型のスピバルブ構造のMTJ素子を示している。このトップ型のスピバルブ構造では、ここで定義された磁気素子37がトンネルバリアの下に配置され、シード層/Hk強化層/フリー層/トンネルバリア層/ピンド層/AFM層/キャップ層の構造となっている。複合体のフリー層を有する形態では、第1の磁性層31とトンネルバリア層30との間の第1の界面71、および第2の磁性層35とHk強化層32との間の第2の界面72が存在する。これにより、図5のボトム型のスピバルブ構造と同程度の非常に大きな界面垂直異方性が生じる。トップ型のスピバルブの形態は、トンネルバリア層、フリー層およびHk強化層の組成および特性の点で、ボトム型のスピバルブの形態と同様の特徴を保持している。しかしながら、この場合、シード層27はHk強化層の面に接している。このHk強化層の面は、フリー層との第2の界面72に離間して対向する面である。シード層は、金属または合金により構成される。Ruによりシード層を構成するとよい。このシード層の構成材料は、Hk強化層に用いられる酸化物の自由エネルギーよりも、十分に大きな酸化物形成の自由エネルギーを有している。シード層が複合体である場合には、Hk強化層に接する最上層（図示せず）がHk強化層に比べて高い酸化物形成のエネルギーを有するようにする。

【0044】

10

20

30

40

50

図10は、大きな界面垂直異方性を生じさせる磁性層/トンネルバリア層、または磁性層/Hk強化層における各構成材料の好適な組み合わせの追加例を示した一覧表である。Hk強化層として酸化物を用いるとき、酸化状態を低下させるか、あるいは、導電性(磁性もしくは非磁性)の不純物を層にドーピングすることにより、RA値を下げるのが可能になる。この導電性の不純物は、MRAMもしくはスピントロニックデバイスにおいて有益なFe, Co, Ni, Ru, Cr, Au, AgおよびCuのうちの少なくとも一つを含んでいる。表中に示したFeまたはCoの例に代えて、上記組み合わせの磁性(フリー)層の部分として、Feリッチ合金またはCoリッチ合金を用いるようにしてもよい。

【0045】

図7の測定結果は、強化された垂直異方性により、垂直飽和磁場が劇的に低下することを示している。特に、本発明の一の形態に係るHk強化層としてMgOを用いることにより、一般的なMTJ積層構造、例えば、(NiCr)シード層/(MnPt)AFM層/(CoFe/Ru/CoFe)ピンド層/(MgO)トンネルバリア層/(Co₂₀Fe₆₀B₂₀)フリー層/(Ru)キャップ層の構造(データポイント40)に比べて垂直飽和磁場を抑えることができる。更に、(MgO)Hk強化層の酸化状態を高めると、より大きな界面垂直異方性が得られ、垂直飽和磁場は低下する。図7(41-46)の結果は、(NiCr)シード層、(MnPt)AFM層、(CoFe/Ru/CoFe)ピンド層、(MgO)トンネルバリア層および(Co₂₀Fe₆₀B₂₀)フリー層/(MgO)Hk強化層/(Ru)キャップ層の本発明の一の形態に係る磁気素子を含む完全なMTJ積層構造について示している。Co₂₀Fe₆₀B₂₀層は20オングストロームの厚みを有している。酸化状態は、データポイント46(酸化6)からデータポイント41(酸化1)にかけて高まる。一般的に、酸化状態が高まるにつれて、垂直飽和磁場およびMR比は低下する。しかしながら、RA値が5.5から6(ポイント42, 43)の範囲でさえもMR比は、リファレンスデータポイント40と同様に高いレベルが維持される。一方、データポイント42をリファレンスポイント40と比較すると、垂直飽和磁場は50%を超えて低下する。RAが7に増加するとき(データポイント41)、リファレンスと比較して少しMR比は低下するが、垂直飽和磁場がさらに低下する。ポイント41-46のRA値は、両方のMgO層からの付加的な寄与を表すことに注目する。 $RA_{(MgO1+MgO2)} = 7$ の例(ポイント41)中で、MgOトンネルバリア層(MgO1)はRA値5~5.5に寄与し、MgO Hk強化層(MgO2)はよりRAへの寄与が少なく、RA=2までである。

【0046】

上記のように、RA値は酸化物(MgO)層の厚みにも依存する。従って、少なくとも一方のMgOの厚みおよび酸化状態を調整して、所定のRA値を得るようにしてもよい。通常は、一方または両方のMgOの厚みおよび酸化状態を減少させることにより、RA値を低くすることが可能となる。この実験(図7)では、MgO1層は上述のNOX II工程で形成され、MgO2層は以下のように形成される。まず、4.5オングストロームの厚みで最初のMg層を設け、NOX処理を施した後、3オングストロームの厚みで2番目のMg層を設けて、MgO2層を形成する。従って、MgO2層はMgO1層の厚みよりも小さくなり、これにより、MgO2層では、約2よりも小さな低いRA値が生じることになる。低い酸化状態は、上述のNOX工程において少なくとも一つのMg層を酸化する際に、酸化時間を短くするか、あるいは、O₂流量を下げるにより得ることが可能であることに注目する。続いて、330℃で1時間(ex-situ)アニーリングを行うことにより、CoFeB層上に、実質的に均一なMgO Hk強化層が約10オングストロームの厚みで形成される。フリー層の磁化を面内に維持するため、比較的厚いCoFeBフリー層を用いた(図7)。トンネルバリア層/フリー層/Hk強化層/キャップ層の構造に係る本発明の一実施の形態によれば、MR比の減少を最小限に抑えるために、図11の表からRuなどのキャップ層が選択される。

【0047】

図8は、フリー層の磁気モーメントに対してMTJデバイスの反転電流(mA/cm²)の測定値をプロットしたものであり、垂直異方性磁場の減少が磁気素子の磁化方向を反

10

20

30

40

50

転させるのに必要なスピン偏極電流の減少に換算されることを示している。 $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}/\text{MgO}/\text{Ru}$ 面内磁化構造中のHk強化層としてMgOを用いると、データポイント52での臨界電流密度(J_{c0})は、データポイント51a, 51b表される一般的な $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}/\text{Ru}$ フリー層/キャップ層の構造の臨界電流密度よりも低くなる。更に、本発明に係る $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}/\text{MgO}/\text{Ru}$ 構造は、より高いBsを有している。これは、磁気素子でより高い熱安定性が実現されることを意味する。従って、図7, 8のデータは、フリー層が面内磁化を有する本発明の一の形態に係る磁気素子を用いることにより、MR比を犠牲にすることなく、臨界電流密度を下げると共に高い熱安定性を実現できることを示す。

【0048】

図9は、フリー層の磁化方向がフリー層の面に対して垂直となるように、界面垂直異方性がフリー層の全体の異方性磁場を支配する形態の結果を示している。データポイント61, 62を作成するのに用いられ、本発明の一の形態を表すサンプルは、AlTiC基板上にスパッタたい積法(sputter deposition tool)を用いてNiCrシード層、MnPt AFM層、CoFe/Ru/CoFe ピンド層、MgOトンネルバリア、 $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ フリー層、MgO Hk強化層およびRuキャップ層を順に形成した後、図7, 8で形成した完全なMTJ積層体と同様に、10000Oeの磁場を印加しながら330で1時間アニール処理を施した。重要な違いは、前述の面内構造の形態のCoFeBフリー層の厚みが17.5オングストロームであるのに対して、CoFeBフリー層が薄く(14-16オングストローム)、強化された界面垂直異方性磁場が形状異方性磁場を支配することができるようになることである。データポイント60に用いられるリファレンス構造は、一般的なNiCr/MnPt/CoFe/Ru/CoFe/MgO/ $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ フリー層/Taキャップ層構造を有している。この構造は、上記と同じ条件でアニール処理されたものである。新規構造は、実質的に従来技術の構造と同じ垂直異方性磁場を示すが、著しく高い磁気モーメントを与える。この高い磁気モーメントが、PMAを有するフリー層に基づいて、磁気素子の熱安定性を高めることになる。PMAはMRAM適用品において有益である。

【0049】

磁気素子34, 36, 37または磁気素子36または磁気素子37を含むMTJの全ての層は、通常、3つのPVD(Physical vapor deposition)チャンバーを有するAnnealing C-7100薄膜スパッタリングシステムなどの中で形成することが可能である。3つのPVDチャンバーは、それぞれが5つのターゲット、酸化チャンバーおよびスパッタエッチングチャンバーを有している。少なくとも一つのチャンバーは共スパッタリングが可能である。通常、スパッタたい積工程ではアルゴンスパッタガスおよび金属または合金により構成されたターゲットが基板上に蒸着される。一旦、磁気素子34, 36, 37または磁気素子36または磁気素子37を含むMTJの全ての層を基板上に設けた後、真空オープン中300~360で1時間~5時間、X軸(容易軸)に沿って5000Oe~10000Oeの磁場を印加することにより、高温アニーリングを行うようにしてもよい。その後、従来のフォトリソグラフィによるパターニングおよび反応性イオンエッチ(RIE: Reactive ion etch)工程を含む工程により、実質的に垂直な側壁を有するMTJ素子のアレイを形成することができる。フォトリソグラフィによるパターニングおよび反応性イオンエッチは、当該技術分野でよく知られており、ここではこれについて記載しない。次いで、隣り合うMTJ素子を電氣的に分離するために、絶縁層を設けるようにしてもよい。化学的機械研磨(CMP: Chemical mechanical polish)工程は、通常、絶縁層の上面をMTJアレイの上面と共平面になるよう、滑らかにするために用いられる。その後、磁気デバイスを形成するため、ビット線層等の付加的な金属層をMTJ素子上に形成してもよい。

【0050】

ここで説明した全ての形態は、標準の手段および方法の製造スキームと組み合わせてもよい。特に、熱安定性(面垂直の形態)または低反転電流(面内の形態)のどちらかにお

10

20

30

40

50

ける顕著な利点は、例えばMR比等の他の実行特性を犠牲にすることなく、実現される。これは、64Mbおよび256MbのSTT-MRAM技術を可能にするため、および低反転電流、低RA値、高MR比および高い熱安定性が重要なパラメータである他の磁気デバイスにおいて重要な利点である。

【0051】

本発明について、その好適な実施の形態および実施例を参照して具体的に説明したが、当業者であれば、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、形式的な変更および詳細な変更をなし得ることを理解することができよう。

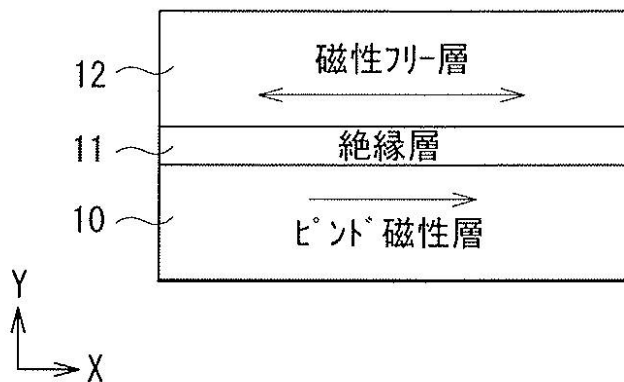
【符号の説明】

【0052】

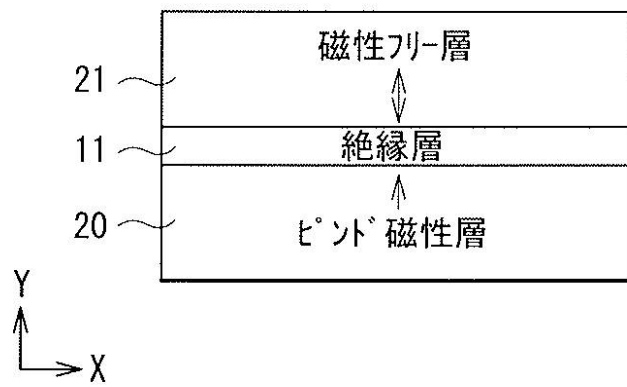
27・・・シード層、28・・・AFM層、29・・・ピンド層、30・・・トンネルバリア層、31・・・フリー磁化層、32・・・Hk強化層、33・・・キャップ層、34、36・・・機能部、71・・・第1界面、72・・・第2界面。

10

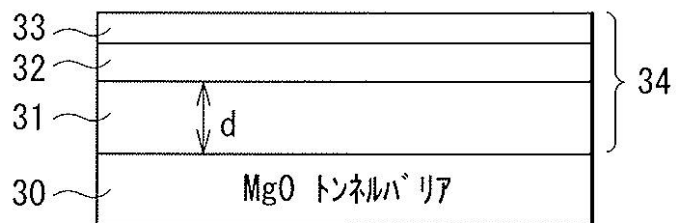
【図1A】



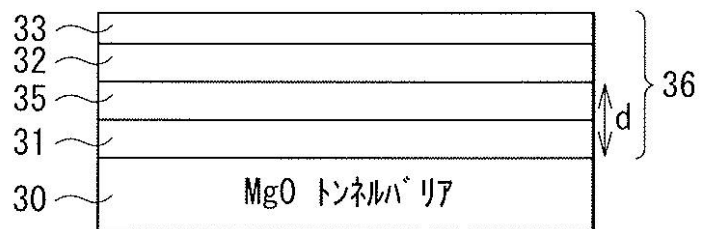
【図 1 B】



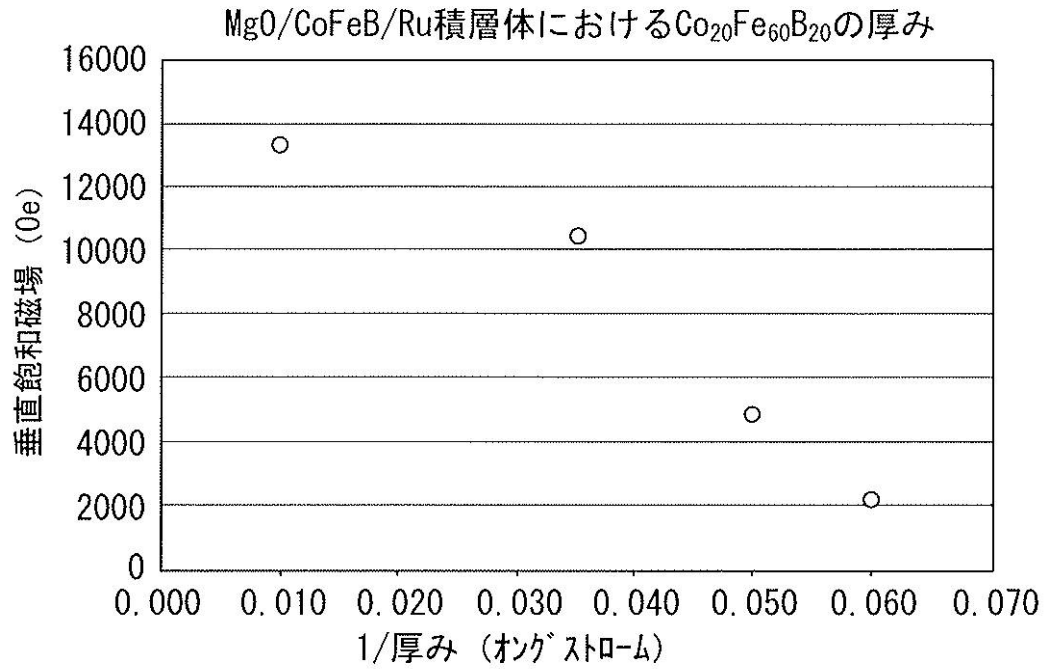
【図 2】



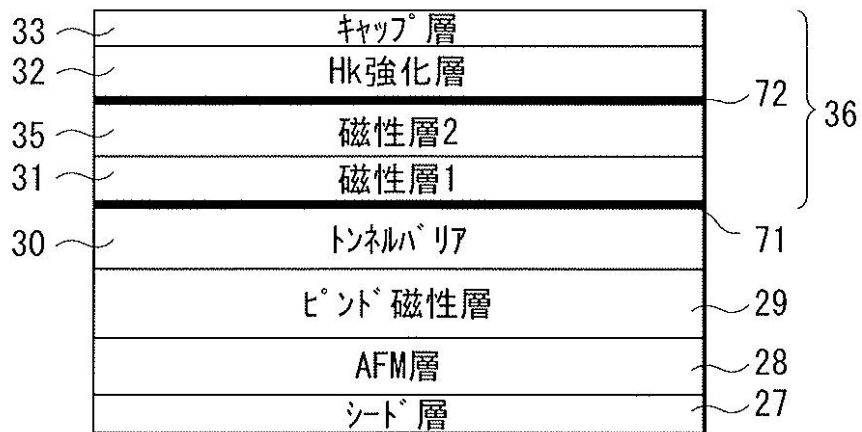
【図 3】



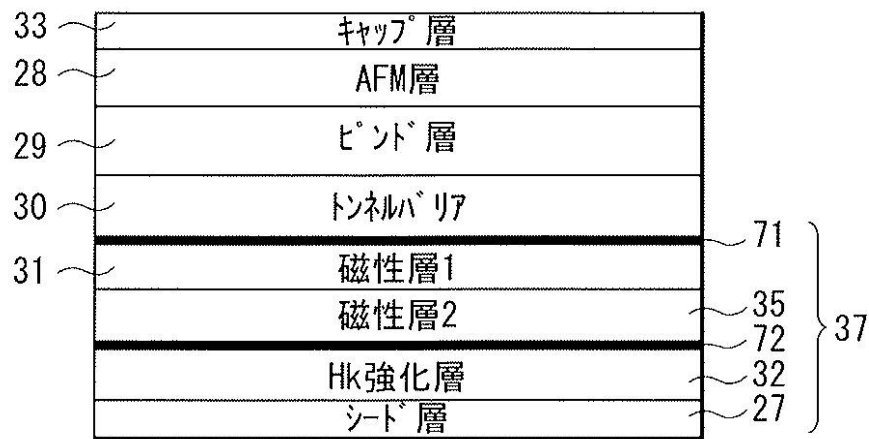
【図4】



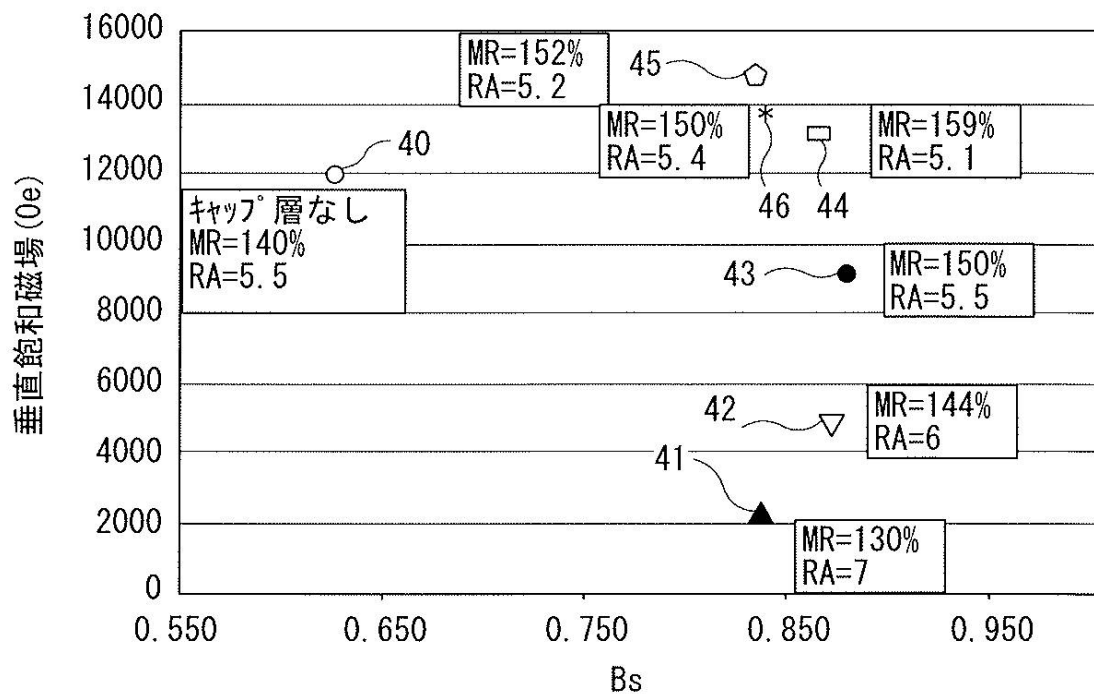
【図5】



【図6】

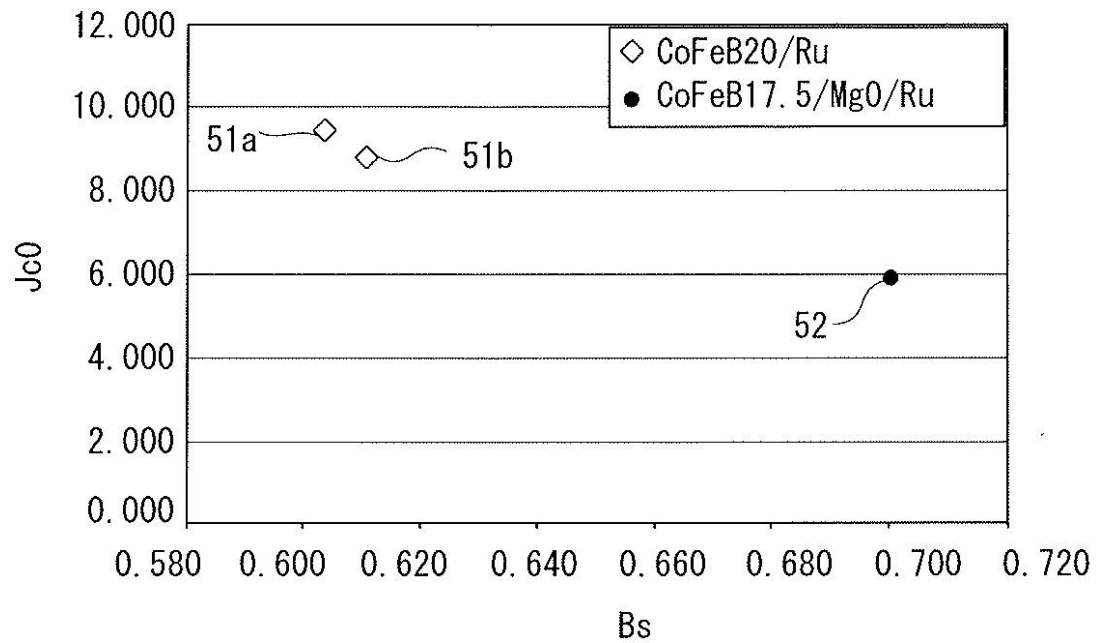


【図7】

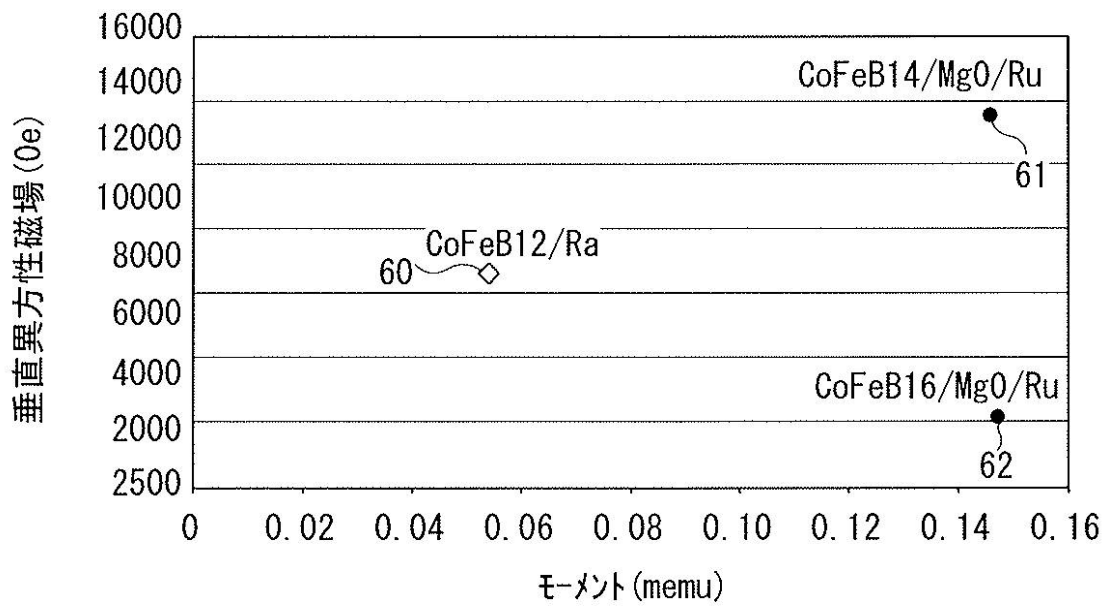


- 40 ○ Co₂₀Fe₆₀B₂₀/Ru
- 41 ▲ Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態1)/Ru
- 42 ▽ Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態2)/Ru
- 43 ● Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態3)/Ru
- 44 □ Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態4)/Ru
- 45 ◇ Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態5)/Ru
- 46 * Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO (酸化状態6)/Ru

【図 8】



【図 9】



【図 10】

| Feリッチ界面 | Coリッチ界面 |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Fe/Ag | Co/Ag |
| Fe/Au | Co/Au |
| Fe/Cr | Co/Cr |
| Fe/Cu | Co/Cu |
| Fe/GaAs | Co/GaAs |
| Fe/MgO | Co/MgO |
| Fe/Vacuum | Co/Si |
| Fe/Si | Co/SiO ₂ |
| Fe/SiO ₂ | Co/Al ₂ O ₃ |
| Fe/Al ₂ O ₃ | Co/V |
| Fe/Ta | Co/Ir |
| | Co/Mo |
| | Co/Os |
| | Co/Ru |

【図 11】

| 元素 | 酸化物 | O ₂ 1モル当たりの形成自由エネルギー (×10 ⁻⁶ J. kmol ⁻¹) |
|----|--------------------------------|--|
| Au | Au ₂ O ₃ | 109 |
| Ag | Ag ₂ O ₃ | -7 |
| Ru | RuO ₂ | -253 |
| Cu | CuO | -254 |
| Co | CoO | -426 |
| Ni | NiO | -432 |
| Fe | FeO | -488 |
| Fe | Fe ₂ O ₃ | -495 |
| Mo | MoO ₂ | -502 |
| W | WO ₃ | -509 |
| Sn | SnO | -514 |
| Zn | ZnO | -636 |
| Cr | Cr ₂ O ₃ | -699 |
| Nb | Nb ₂ O ₅ | -708 |
| Ta | Ta ₂ O ₅ | -788 |
| B | B ₂ O ₃ | -796 |
| Si | SiO ₂ | -805 |
| Mn | Mn ₂ O ₃ | -854 |
| Ti | TiO ₂ | -890 |
| Zr | ZrO ₂ | -1037 |
| Al | Al ₂ O ₃ | -1053 |
| Ba | BaO | -1056 |
| Hf | HfO ₂ | -1084 |
| Mg | MgO | -1146 |
| Ca | CaO | -1208 |

フロントページの続き

(72)発明者 トン ロ イン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 3 2 ロスガトス ロスホヤ コート 1 7 0 3

(72)発明者 クーラ ヴィトルト

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 8 6 サニーベール サウス パストリア アベニュー 1 3 5

(72)発明者 ホン チン ティー .

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 0 サンノゼ カルカテラ ドライブ 7 1 7 4

審査官 境 周一

(56)参考文献 国際公開第2011/111473(WO, A1)

国際公開第2010/026703(WO, A1)

特開2012-059808(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/10 - 27/118

H01L 29/82

G11C 11/00 - 11/16

H01L 43/00 - 43/14