

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年5月26日(26.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/086481 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/8246 (2006.01) H01L 43/08 (2006.01)
H01L 27/105 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084372
- (22) 国際出願日: 2016年11月18日(18.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-225994 2015年11月18日(18.11.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 英夫(SATO Hideo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 堀川 喜久(HORIKAWA Yoshikisa); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北

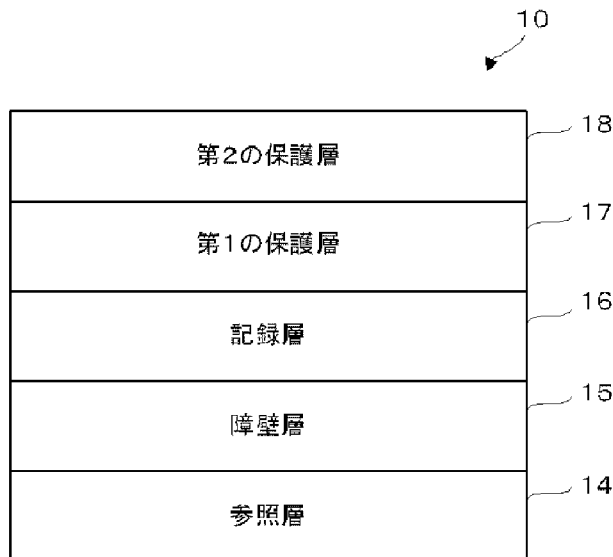
大学内 Miyagi (JP). 深見 俊輔(FUKAMI Shunsuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 池田 正二(IKEDA Shoji); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 松倉 文▲礼▼(MAT-SUKURA Fumihito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大野 英男(OHNO Hideo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 遠藤 哲郎(ENDOH Tetsuo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 本庄 弘明(HONJO Hiroaki); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 木村 満(KIMURA Mitsuru); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目7番地 協販ビル2階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC TUNNEL JUNCTION ELEMENT AND MAGNETIC MEMORY

(54) 発明の名称: 磁気トンネル接合素子及び磁気メモリ



- 14 Reference layer
15 Barrier layer
16 Recording layer
17 First protective layer
18 Second protective layer

(57) Abstract: This magnetic tunnel junction element (10) has a configuration wherein a reference layer (14) that is configured from a ferromagnetic material, a barrier layer (15) that contains O, a recording layer (16) that is configured from a ferromagnetic material containing Co or Fe, a first protective layer (17) that contains O, and a second protective layer (18) that contains at least one substance selected from among Pt, Ru, Co, Fe, CoB, FeB and CoFeB are laminated.

(57) 要約: 磁気トンネル接合素子(10)は、強磁性体から構成される参照層(14)と、Oを含む障壁層(15)と、Co又はFeを含む強磁性体から構成される記録層(16)と、Oを含む第1の保護層(17)と、Pt、Ru、Co、Fe、CoB、FeB又はCoFeBの少なくとも1つを含む第2の保護層(18)と、が積層された構成を有する。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：磁気トンネル接合素子及び磁気メモリ

技術分野

[0001] この発明は、磁気トンネル接合素子及び磁気メモリに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、C o F e Bから構成される記録層を、酸素を含む障壁層(M g O)と保護層(M g O)とで挟んだ構造(二重界面構造)を有するM T J素子が開示されている。二重界面構造を有するM T J素子は、特許文献2(段落0011、図1)にも開示されている。特許文献2に開示されたM T J素子の保護層は導電性酸化物層から構成されている。特許文献2には、さらに、酸化物キャップ層31(保護層)の上に金属キャップ層13が形成された構成を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-207469号公報

特許文献2：国際公開第2013/069091号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1及び2に記載のM T J素子は、現在の技術世代では、十分な特性を示しうる。しかし、M T J素子がより小型化されると、十分な特性が得られなくなるおそれがある。

[0005] この点をより詳細に説明する。M T J素子の性能は、トンネル磁気抵抗比T M R、熱安定性 Δ 、閾値電流で表される。トンネル磁気抵抗比T M Rは、式 $T M R = (R_{a p} - R_p) / R_p$ で表される。R pは、障壁膜に隣接する参照層と自由層の磁化が平行に配列した時のM T J素子の電流路の抵抗値、R a pは、障壁膜に隣接する参照層と自由層の磁化が反平行に配列した時の電流路の抵抗値である。また、熱安定性 Δ は、 $K_{e f f} \cdot V / k B T$ にほぼ

比例する。ここで、 K_{eff} ：実効磁気異方性エネルギー密度、 V ：体積、 k_B ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度である。一般に、トンネル磁気抵抗比 TMR は大きい方が好適であり、また、熱安定性 Δ を閾値電流で除した値が大きいほど好適である。

[0006] MTJ 素子を大容量記憶素子として使用するためには、10年以上のデータ保持期間が必要である。このデータ保持期間を確保するためには、80以上の熱安定性 Δ が必要となる。しかし、80以上の熱安定性 Δ を確保することは容易ではない。一例として、 $CoFeB$ から形成される強磁性電極と MgO 層の磁気トンネル接合の接合面を円形とした場合の、接合面のサイズ（直径）と熱安定性 $\Delta = 80$ を確保するために必要となる界面磁気異方性との関係を図19に示す。

[0007] 図19に示すように、接合面のサイズの縮小により、熱安定性 $\Delta = 80$ を確保するために必要となる界面磁気異方性は増大する。特に、接合面のサイズが30nm以下になると、熱安定性 $\Delta = 80$ を確保するために必要となる界面磁気異方性は急激に上昇する。接合面のサイズが20nm以下になると、 $2.5 [mJ/m^2]$ 以上の界面磁気異方性が必要となる。

[0008] しかし、特許文献1、2に開示された構成では、このような大きな界面磁気異方性を得ることはできない。

[0009] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、より熱安定性の高い磁気トンネル接合素子及び磁気メモリを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明の磁気トンネル接合素子は、
強磁性体から構成される参照層と、
Oを含む障壁層と、
Co又はFeを含む強磁性体から構成される記録層と、
Oを含む第1の保護層と、
Pt、Ru、Co、Fe、CoB、FeB又はCoFeBの少なくとも1つを含む第2の保護層と、

が積層して構成されている。

[0011] 前記第2の保護層は、例えば、Pt又はRuを少なくとも1つ含む層から構成され、0.3～3.5nmの厚さを有する。

[0012] 前記第2の保護層は、例えば、Co、Fe、CoB、FeB又はCoFeBを少なくとも1つを含む層から構成され、0.1～3.5nmの厚さを有する。

[0013] 例えば、前記参照層と前記障壁層との接合面、前記障壁層と前記記録層との接合面、前記記録層と前記第1の保護層との接合面、の少なくとも1つは、直径30nmの円の面積よりも小さな接合面である。

[0014] 前記記録層は、例えば、接触している障壁層又は第1の保護層との界面の磁気異方性に起因して、磁化の方向が界面に垂直である。

[0015] 前記磁気トンネル接合素子は、前記第2の保護層の上に、Ru、Rh、Pd、Cu、Ir、Au、Ta、Hf、W、Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr又はこれらの合金を含む第3の保護層を備えてもよい。

[0016] 前記第2の保護層は、例えば、0.6～1.5nmの厚さを有する。

[0017] 前記第2の保護層は、0.6～1.0nmの厚さを有することが望ましい。

[0018] 前記第2の保護層は非磁性体であることが望ましい。

[0019] 例えば、前記第2の保護層は磁性を有し、前記磁気トンネル接合素子は、前記第2の保護層の上に形成された非磁性層と、前記非磁性層の上に形成され、前記第2の保護層の磁化の方向と平行で反対方向に磁化された強磁性層と、をさらに備えてもよい。

[0020] 前記第2の保護層は、例えば、0.6～3.5nmの厚さを有する。

[0021] 前記強磁性層は、例えば、Co、Fe、CoB、FeB、CoFeB、CoPt合金、CoPd合金、FePt合金、FePd合金、フェリ磁性体の少なくとも1つを含む。

[0022] この発明に係る磁気メモリは、
上述の記載の磁気トンネル接合素子から構成された記憶セルと、

前記記憶セルを選択してデータを書き込む書き込み回路と、
前記記憶セルを選択してデータを読み出す読み出し回路と、
を備える。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、熱安定性の高い磁気トンネル接合素子とそれを用いた磁気メモリを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施の形態1に係る磁気トンネル接合素子（MTJ素子）の積層構造を示す図である。

[図2]実施の形態1に係るMTJ素子の磁気トンネル接合面の形状を示す図である。

[図3]図1に示すMTJ素子の実際の素子構造の例を示す図である。

[図4]図1に示す第2の保護層の種類と磁気トンネル接合面の磁気異方性の関係を示す図である。

[図5]実施の形態1に係るMTJ素子を含む磁気メモリ回路の構成を示す図である。

[図6]（A）と（B）は、MTJ素子の障壁層に隣接する記録層と参照層の磁化の平行状態（低抵抗状態）と反平行状態（高抵抗状態）とを説明するための図である。

[図7]図1に示すMTJ素子の変形例を示す図である。

[図8]図1に示すMTJ素子の変形例を示す図である。

[図9]図1に示すMTJ素子の変形例を示す図である。

[図10]図1に示すMTJ素子の変形例を示す図である。

[図11]図1に示すMTJ素子の変形例を示す図である。

[図12]本発明の実施の形態2に係るMTJ素子の構造を示す図である。

[図13]図12に示すMTJ素子の第2の保護層の膜厚と飽和磁化の大きさとの関係を示す図である。

[図14]（a）～（e）は、図12に示すMTJ素子の層面に垂直に磁界を印

加したときの磁界の強度と記録層の磁化の大きさとの関係を、第2の保護層の膜厚毎に示す図である。

[図15] (a) ~ (e) は、図12に示すMTJ素子の層面に垂直に磁界を印加したときの磁界の強度とMTJ素子の磁化の大きさとの関係を、第2の保護層の膜厚毎に示す図である。

[図16] 図12に示すMTJ素子の第2の保護層を異なる材料で形成し、層面に垂直に磁界を外部から印加したときの、印加磁界の強度と記録層の磁化の大きさとの関係を示す図である。

[図17] 図12に示すMTJ素子の第3の保護層を異なる材料で形成したときの、第3の保護層の有無と材質と記録層の磁気異方性と膜厚の積 ($K_{eff} \cdot t$) との関係を示す図である。

[図18] 本発明の実施の形態3に係るMTJ素子の構造を示す図である。

[図19] 磁気トンネル接合のサイズと、熱安定性=80を確保するために必要な界面磁気異方性の大きさとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態に係る磁気トンネル接合素子とそれを用いた磁気メモリを説明する。

[0026] (実施の形態1)

本実施形態に係る磁気トンネル接合素子 (MTJ (Magnetic tunnel junction) 素子) 10は、高い界面磁気異方性を示す磁気トンネル接合を有する。MTJ素子10は、図1に示すように、参照層14と、障壁層15と、記録層16と、第1の保護層17と、第2の保護層18とがこの順番で積層された構造を備える。なお、図1では上から第2の保護層18、第1の保護層17、記録層16、障壁層15、参照層14の順番となっているが、上下逆でも構わない。他の図面についても同様である。

[0027] 参照層 (固定層) 14は、厚さ1.0nmのCoFeBの層から構成され、磁化の方向が、界面に垂直な一方向に固定されている。

[0028] 障壁層15は、厚さ1nm程度のMgOの層から構成される。

[0029] 記録層（自由層）16は、厚さ1.8nmのFeBの層から構成され、磁化の方向が界面に垂直な方向で、スピン注入書き込みにより、その向きが変化する。なお、記録層16の厚さは1.8nmに限らず、1.8nm～4nmにあることが好ましい。

[0030] 第1の保護層17（キャップ層）は、厚さ1.2nmのMgOの層から構成される。

[0031] 第2の保護層（キャップ層）18は、1nmの厚さに形成され、非結晶系の材料としてCoFeB、結晶系の材料としてRu、Ptから構成される。第2の保護層18は、スパッタリングにより形成されている。なお、第2の保護層18の厚さは1nmに限らず、1nm～4nmの範囲にあることが好ましい。

[0032] 参照層14と障壁層15との界面、及び、障壁層15と記録層16との界面は、磁気トンネル接合Jを構成する。磁気トンネル接合Jは、図2に示すように、ほぼ円形の接合面を有し、その直径Dは30nm以下が好ましい。記録層16と第1の保護層17との界面も、図2に示すように、ほぼ円形の接合面を有しており、その直径Dが30nm以下であることが好ましい。

あるいは、参照層14と障壁層15との界面、障壁層15と記録層16との界面、記録層16と第1の保護層17との界面の少なくとも1つが直径Dが30nm以下のほぼ円形の接合面を有していてもよい。接合面は円形でなくてもよく、その場合は接合面の実効的な面積が直径30nmの円の面積よりも小さい方が好ましい。

[0033] 実際のMTJ素子10は、図3に示すように、基板11と、基板11の上に形成された下部電極層12と、下部電極12の上に形成された下地層13を備える。下地層13の上に、参照層14から第2の保護層18が、順番に形成されている。第2の保護層18の上に、上部電極層19が形成されている。

[0034] 図3では基板11は、Si層と、その上に形成されたSiO₂層から構成されている。本実施形態に係るMTJ素子10を用いて磁気メモリを作製する

場合、基板 11 はトランジスタや多層の配線層を含んだ構造を有する。

下部電極層 12 は、Au 等の導体の層から構成される。

下地層 13 は、厚さ 5 nm 程度の Ta の層から構成される。下地層 13 は、Cu、CuN、Au、Ag、Ru などの金属材料、それらの合金などから構成されてもよい。下地層 13 は、複数の金属材料の層を積層した構造、例えば Ta 層 / Ru 層 / Ta 層といった構造であってもよい。下地層 13 は、MTJ 素子 10 の層を形成する下地となる層であり、表面が平坦に形成されている。

[0035] 上部電極層 19 は、Au 等の導電層から構成される。また、Ta や Ti やそれらの化合物などの材料も用いられる。

[0036] 図 1 ～図 3 に示す構成を有する MTJ 素子 10 は、第 2 の保護層 18 の材質を Pt、Ru 又は CoFeB とすることにより、高い界面磁気異方性を得ている。この点について、具体的に説明する。

[0037] 図 4 は、第 2 の保護層 18 を、Ta、W、Pt、Ru、CoFeB で 1 nm の厚さに成膜し、且つ、記録層 16 を FeB で 1.8 nm ～ 4 nm の厚さに成膜したときの、MTJ 素子 10 の、障壁層 15 と記録層 16 との接合面 J の界面磁気異方性の強度を示す。なお、第 2 の保護層 18 は、例えば、スパッタリングで成膜され、その後のアニール温度は 300℃ である。

[0038] 図示するように、第 2 の保護層 18 を Ta 又は W で形成した場合には、接合面 J の界面磁気異方性の値は約 1.8 ～ 1.9 [mJ/m²] である。これに対し、第 2 の保護層 18 を Pt、Ru 又は CoFeB で形成した場合は、接合面 J の界面磁気異方性はおよそ 2.5 [mJ/m²] 以上である。

このことから、第 2 の保護層 18 が Pt、Ru 又は CoFeB で形成された MTJ 素子 10 の接合面 J の界面磁気異方性は、第 2 の保護層 18 が Ta 又は W で形成された MTJ 素子 10 の接合面 J の界面磁気異方性の値よりも大きい、ことが判明した。

[0039] 図 19 を参照して説明したように、熱安定性 $\Delta = 80$ を確保できる界面磁気異方性の値は、トンネル接合面 J の直径 D が小さくなるに従って、大きく

なる。特に、直径Dが30nmより小さくなると急激に大きくなる。磁気トンネル接合面Jの直径Dが40nmの場合には、第2の保護層18としてTaやWを用いても十分な熱安定性 Δ が得られる。しかし、磁気トンネル接合面Jが小さくなり、例えば、磁気トンネル接合面Jの直径Dが30nmや20nmの場合には、TaやWを第2の保護層18として用いると熱安定性 Δ が不足する。

[0040] 一方、第2の保護層18として、PtやRu、CoFeBを用いた場合には、2.5 [mJ/m²]以上の界面磁気異方性が得られる。従って、直径Dが20nm程度の磁気トンネル接合面Jでも十分な熱安定性 Δ を得ることが可能である。上述したように、本実施形態のMTJ素子10は、第2の保護層18としてPtやRu、CoFeBを用いており、2.5 [mJ/m²]以上の界面磁気異方性が得られ、直径Dが30nm以下で、例えば、直径D=20nm程度の磁気トンネル接合面Jでも十分な熱安定性 Δ を得ることが可能である。これにより、磁気トンネル接合を用いた集積回路やメモリを高性能化することも可能である。

[0041] TaやWなどの材料を第2の保護層18として用いた場合に界面磁気異方性が低くなる理由は、第2の保護層18が直下の第1の保護層17を構成しているMgO層にダメージを与えるためである。MgO層にダメージを与えてしまう物理的な原因は、第2の保護層を構成する物質と酸素との親和性に関係している。TaやWは、酸素との親和性が高く（酸化物を生成するエネルギーが小さく）、室温で安定な酸化物を形成する。したがって、スパッタリングによりTaやWで第2の保護層18を形成する際に、堆積されたTaやWが第1の保護層17を構成しているMgO中の酸素と反応し、MgO層にダメージを与える。一方、Pt、Ru、CoFeBは、酸素との親和性が低い。このために、第2の保護層18を形成する過程で、堆積されたPt、Ru、CoFeBは、第1の保護層17を構成しているMgOにダメージを与えることなく、薄膜を形成できる。

[0042] 次に、上記構成を有するMTJ素子10をメモリセルとして用いた磁気メ

メモリ回路100について図5を参照して説明する。

[0043] 図5に示すように、磁気メモリ回路100は、MTJ素子10と選択トランジスタ20とを1ビット分のメモリセルとし、メモリセルが、マトリクス状に配列された構造を有する。

[0044] 選択トランジスタ20のソース電極はソース線SLに、ドレイン電極はMTJ素子10の下部電極層12に、ゲート電極はワード線WLにそれぞれ電気的に接続されている。また、MTJ素子10の上部電極層19は、ビット線BLに接続されている。

[0045] ワード線WLは、Xドライバ（ワード線ドライバ）101に、ビット線BLは、Yドライバ（ビット線ドライバ）102とセンスアンプ103とに接続され、ソース線SLは、ソース線ドライバ104に接続されている。

[0046] ワード線WL、ビット線BL、ソース線SL、Xドライバ101、Yドライバ102、ソース線ドライバ104は、メモリセル（MTJ素子10）を選択してデータを書き込む書き込み回路として機能し、ワード線WL、ビット線BL、ソース線SL、Xドライバ101、センスアンプ103、ソース線ドライバ104は、メモリセルを選択して記憶データを読み出す読み出し回路として機能する。

[0047] 図6（A）に示すように、参照層14の磁化 M_f の方向と記録層16の磁化 M_r の方向が互いに平行で同一方向（P状態）のとき、下部電極層12と上部電極層19との間が低抵抗になる。このときMTJ素子10は低抵抗になる。一方、図6（B）に示すように、反平行（平行で反対方向：AP状態）のときMTJ素子10は高抵抗になる。この抵抗値の高低をビット情報の「0」と「1」に対応させる。この実施形態では、低抵抗に「0」を、高抵抗に「1」を割り当てることとする。

[0048] MTJ素子10に情報を書き込む場合、Xドライバ101は書き込み対象のMTJ素子10に接続されたワード線WLの電圧を制御して、対応する選択トランジスタ20をオンする。続いて、Yドライバ102とソース線ドライバ104は、書き込み対象のMTJ素子10に接続されたビット線BLと

ソース線S Lとの間に印加する電圧を調整して、MT J素子10を流れる書き込み電流I_wの向きと大きさを制御して、スピン注入磁化反転によって所望のデータを書き込む。

[0049] 書き込み電流I_wが記録層16から参照層14に流れるとき、記録層16の磁化M_rは参照層14の磁化M_fに対して同一方向になり、「0」が書き込まれ、書き込み電流I_wが参照層14から記録層16に流れるとき、記録層16の磁化M_rは参照層14の磁化M_fに対して反対方向になり、「1」が書き込まれる。

[0050] 一方、読み出し時には、Xドライバ101は、ワード線WLに選択電圧を印加して読み出し対象のMT J素子10に接続された選択トランジスタ20をオンし、Yドライバ102とソース線ドライバ104は、読み出し対象のMT J素子10に接続されたビット線BLとソース線S Lの間に読み出し電圧を印加する。読み出し電圧の印加により、MT J素子10に、その抵抗値に応じた電流が流れる。センスアンプ103は、この電流を電圧に変換することで、記録されているデータを読み出す。

[0051] 以上説明したように、本実施の形態に係るMT J素子10は、参照層14と記録層16との間に障壁層15を備え、記録層16の上に第1の保護層17を備え、さらに、第1の保護層17の上に第2の保護層18を備えている。そして、第2の保護層18が、第1の保護層17にダメージを与えないため、大きな磁気異方性が得られ、高い熱安定性が得られる。

[0052] なお、この発明は上記実施の形態に限定されず、種々の変形及び応用が可能である。

[0053] 参照層14として、1.0 nmのCoFeB層を使用したか、その厚さは任意である。ただし、界面磁気異方性に起因する垂直磁化を利用するためには、5 nm、望ましくは3 nm以下、さらに、望ましくは、1.6 nm以下の厚さとする。これにより、界面磁気異方性に起因する垂直磁化が参照層14の磁化の主要部となる。

[0054] 参照層14の材質も、Co又はFeを含んでいればよく、Bを含まなくて

もよい。さらに、FePt、TbTeCo等、従来から知られている垂直磁気異方性材料でもよい。

さらに、参照層14は、単層である必要はなく、積層膜でもよい。例えば、Co膜とPt膜の積層膜、Ni膜とCo膜の積層膜、さらにそれらの多層膜、積層フェリ構造等を参照層14として使用することも可能である。

[0055] 障壁層15として、1.2nmのMgO層を使用した、その厚さは、10nm以下、特に5nm以下が望ましい。また、その材質はMgOに限定されず、酸素を含み、磁気トンネル接合を生成するAl₂O₃、SiO₂、MgZnOなど他の材質でもよい。

[0056] 記録層16として、1.8~4.0nmのFeB層を使用した、その厚さは任意である。ただし、界面磁気異方性に起因する垂直磁化を利用するためには、5nm、望ましくは3nm以下、さらに、望ましくは、1.6nm以下の厚さとする。これにより、界面磁気異方性に起因する垂直磁化が記録層16の磁化の主要部となる。

[0057] 記録層16の材質は、FeBに限られず、Co、Fe、CoB、FeB、CoFeBを少なくとも1つ含めばよい。さらに、微量の他の元素を含んでいてもよい。その厚さも任意である。

さらに、記録層16の材質は、CoFeBM（ここでMはNi、Zr、Hf、Ta、Mo、Nb、Pt、Cr、Si又はVを少なくとも1つ含む）などを利用できる。

[0058] 記録層16は、単層である必要はなく、積層膜を記録層16として使用することも可能である。例えば、Feを含む層と、FeB又はCoBを含む層との積層膜を記録層16として使用することが可能である。この場合、隣接する障壁層15又は第1の保護層17を構成するMgOとBを含む層（FeB、CoBなど）が隣接しないように配置することが望ましい。

[0059] 例えば、MgO層（15又は17）、Fe層、CoFeB層、MgO層（17又は15）という配置構成、MgO層（15）、Fe層、CoFeB層、Fe層、MgO層（17）という配置構成等を採用することが望ましい。

これは、高い界面磁気異方性を得るためには、MgOとの界面には、Bが極力存在しない方が望ましいからである。

[0060] 第1の保護層17として、1.2nmのMgO層を使用したか、その厚さは5.0nm以下、3.0nm以下が望ましい。第1の保護層17の材質は、MgO以外でも、酸素を含めばよく、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $MgZnO$ 、 Ta_2O_5 などの絶縁物を使用してもよい。

[0061] また、第1の保護層17の材質として、 RuO_2 、 VO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 ZnO 、 TaO_2 などの導電性酸化物を使用してよい。第1の保護層17を構成する導電性酸化物は、例えば、 RuO_2 、 VO_2 、 CrO_2 、 NbO_2 、 MoO_2 、 WO_2 、 ReO_2 、 RhO_2 、 OsO_2 、 IrO_2 、 PtO_2 、 V_3O_5 、 Ti_3O_5 などのルチル- MoO_2 型酸化物を含んでいてもよい。あるいは、第1の保護層17を構成する導電性酸化物は、 TiO 、 VO 、 NbO 、 LaO 、 NdO 、 SmO 、 EuO 、 SrO 、 BaO 、 NiO などのNaCl型酸化物を含んでいてもよい。

[0062] 第1の保護層17を構成する導電性酸化物膜は、 $LiTi_2O_4$ 、 LiV_2O_4 、 Fe_3O_4 などのスピネル型酸化物を含んでいてもよい。あるいは、第1の保護層17を構成する導電性酸化物膜は、 ReO_3 、 $CaCrO_3$ 、 $SrCrO_3$ 、 $BaMoO_3$ 、 $SrMoO_3$ 、 $CaMoO_3$ 、 $LaCuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 $BaTiO_3$ などのペロブスカイト- ReO_3 型酸化物を含んでいてもよい。

[0063] 第1の保護層17を構成する導電性酸化物層は、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Rh_2O_3 などのコランダム型酸化物を含んでいてもよい。あるいは、第1の保護層17を構成する導電性酸化物層は、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 In_2O_3 、 WO_3 のである酸化物半導体を含んでいてもよい。

[0064] 記録層16は、第1の保護層17との界面において界面磁気異方性が生じるように酸素を含む膜を適宜選択できる。

また、第1の保護層17の膜厚は、障壁層15の膜厚以下に形成されることが望ましい。

[0065] 第2の保護層18として、Pt, Ru, CoFeBの1.0nmの層を使用した。その厚さは任意である。ただし、厚すぎると、磁気トンネル接合の加工が困難となる。一方、薄すぎると、その効果を発揮できなくなる。このため、Pt, Ruの場合は、第2の保護層18の厚さを3.5nm以下、好ましくは0.3~3.0nm、さらに好ましくは、0.5~2.0nmとすることが望ましい。また、CoFeBの場合には、第2の保護層18の厚さを3.5nm以下、好ましくは0.1~3.0nm、さらに好ましくは、0.1~1.0nmとすることが望ましい。

[0066] また、第2の保護層18は、単層である必要はなく、積層構造としてもよい。例えば、CoFeBとPtとRuの積層構造としたり、PtとRuの交互積層とする等してもよい。

[0067] さらに、第2の保護層18は、Pt, Ru, CoFeBの層以外にも、Co, Fe, CoB, FeBを主要構成として含む層であってもよい。これらの材料は、Pt等と同様に、隣接して配置される第1の保護層17を構成するMgOにダメージを与えずらいからである。Co、Fe、CoB又はFeBを含む層の場合についても、CoFeBを含む層と同様に、第2の保護層18の厚さを3.5nm以下、好ましくは0.1~3.0nm、さらに好ましくは、0.1~1.0nmとすることが望ましい。

[0068] また、第2の保護層18におけるFe, CoFeB, CoB, FeB等の層は、磁性層としてではなく隣接する第1の保護層に対する保護層として機能する。従って、第2の保護層18は、界面磁気異方性の値 K_i には影響を与えないように膜厚等を調整して形成することが望ましい。このため、例えば、第2の保護層18を記録層16よりも薄く形成することが望ましい。

[0069] また、基板11を、Si層とSiO₂層の積層体としたが、基板の材質・厚さは任意である。下部電極層12、上部電極層19の材質としてAuを例示したが、Al等他の任意の導体を使用可能である。

[0070] 上記実施の形態では、強磁性体層からなる参照層14、記録層16を備えるMTJ素子10を例示したが、各強磁性体層は複数層でもよい。例えば、

図7に例示するように、図1の記録層16を、記録層16Aと16Bの2層構造とし、間に薄い非磁性結合層17B、例えば、0.1～1.0nm程度のTa層を配置する等してもよい。非磁性結合層17Bの材料としては、Taの他、W、Hf、Zr、Nb、Mo、Ti、Mg、MgO等がある。なお図7の17Aは第1の保護層である。

[0071] また、図8に例示するように、図1の参照層14を、参照層14Aと14Bの2層構造とし、間に薄い非磁性結合層15B、例えば、0.1～1.0nm程度のTa層を配置する等してもよい。非磁性結合層15Bの材料としては、Taの他、W、Hf、Zr、Nb、Mo、Ti、Mg、MgO等がある。なお、図8の15Aは障壁層である。さらに、図9に例示するように、記録層(16A、16B)、参照層(14A、14B)の両方に非磁性結合層17B、15Bを用いる構成にしてもよい。

[0072] また、前述したように、参照層14として積層フェリ構造を使用することが可能であり、その例を図10に示す。図10に示す例では、参照層14は、参照層14Aと結合層14Cと参照層14Bとが積層された積層構造を有する。参照層14Aと14Bとは強磁性体層からなる。参照層14以外の構成については、図8と同様である。

[0073] 参照層14Aと14Bとは、結合層14Cによって反強磁的に結合している。結合層14Cとして例えばRuを使用することができる。積層フェリ構造を使用することで、記録層16に印加される参照層14からの磁界を減少させることが可能であり、その結果、0状態と1状態の熱安定性の非対称性を小さくすることが出来る。

[0074] 上述の多層構造の例では、参照層と記録層を2層構造とする例を示したが、3層構造以上であってもよい。

[0075] 図2に例示する磁気トンネル接合Jも、円形に限定されない。楕円形でも、方形などでもよい。なお、この場合の、磁気トンネル接合のサイズとしては、実効面積が等しい円形の磁気トンネル接合Jの直径Dを採用すればよい。

[0076] 以上の説明では、垂直磁化型のMTJ素子について説明した、図11に示すような面内磁化方式のMTJ素子にも本願発明を適用可能である。

[0077] 面内磁化方式の場合も、Pt、Ru、CoFeB等から構成される第2の保護層をMTJ素子に適用すると、界面磁気異方性による垂直磁気異方性成分を増加させることで、スピン注入磁化反転の時に記録層の磁化を面直方向へ傾けることが助長できる。従って、面内磁化MTJ素子のスピン注入磁化反転の効率を高めることができる。

[0078] 本発明におけるMTJを微細化した際に熱安定性を増加させる保護層は、初めにSTT磁化反転に基づくMTJ素子において見出したものである。ただし、磁壁移動素子、電界誘起による磁気異方性を変調する素子、及びスピン軌道トルクを利用した素子などを微細化したときにもこの保護膜技術は有効である。

[0079] (実施の形態2)

段落0068に記載したように、第2の保護層18は、磁性層としてではなく隣接する第1の保護層17を保護する保護層として機能する。また、第2の保護層18は、界面磁気異方性の値には影響を与えないこと、即ち、非磁性体であることが望ましい。

[0080] しかし、第2の保護層18がCoFeB（又はCo、Fe、CoB、FeB等）から形成される場合、CoFeBは膜厚が小さい場合は非磁性であるが、膜厚が厚くなると磁化を持つ。このため、膜厚を厚くしたときに第2の保護層18を非磁性に維持することは困難である。CoFeBから形成された第2の保護層18を非磁性層に維持するためには、段落0066に記載したように、第2の保護層18の上にRu等から構成された第3の保護層を配置することが有効である。以下、第2の保護層18の上にRuの第3の保護層181を配置した構成を有するMTJ素子10aについて説明する。

[0081] MTJ素子10aは、図12に示すように、CoFeBから構成された第2の保護層18の上に1nm程度のRuから構成された第3の保護層181を備える。

[0082] この構成によれば、第3の保護層181中のRu原子と第2の保護層18中の原子が相互に拡散する。このため、第2の保護層18単体の場合比較して、第2の保護層18が磁性層になりにくい、換言すれば、非磁性層になりやすいという特性を有する。また、第3の保護層181が、第1の保護層17を構成するMgOからOが脱離することを防止し、さらに、上層の材料が第1の保護層17に拡散することを防止することで、MTJ素子10aの磁気特性が劣化することを防止することができる。

[0083] 図12に示す構成を有するMTJ素子10aの第2の保護層18の膜厚（0.5nm～2.0nm）とMTJ素子10aの飽和磁化 M_s の大きさとの関係を図13に示す。なお、図13の横軸は、第2の保護層18の厚さ、縦軸はMTJ素子10aの飽和磁化 M_s の大きさ $[T \cdot nm]$ を示す。

[0084] 図13に示すように、第2の保護層18の厚さが0（即ち存在しない場合）のMTJ素子10aの飽和磁化 M_s は、10.9 $[T \cdot nm]$ 程度であり、第2の保護層18の厚さが0.5、1.0nmでも、飽和磁化 M_s の大きさはほぼ同様である。一方、第2の保護層18の厚さが1.5nmと2.0nmでは、飽和磁化 M_s の大きさは膜厚の増加と共に増加する。すなわち、第2の保護層18は厚さが1.5nm以上では磁性を有する。

[0085] 次に、厚さの異なる第2の保護層18を備える5つのMTJ素子10aに、各層の膜面に垂直に磁界を印加したときの記録層16と参照層14の磁化曲線を図14と図15に示す。

[0086] 図14（a）～（e）は、外部磁界を $-400 [Oe] \sim +400 [Oe]$ の範囲で変化させたときの記録層16の磁化曲線を示す。各図の横軸は、外部磁界の強度 $[Oe]$ 、縦軸は、磁化の大きさ $[emu/cm^2]$ を示す。図14（a）～（d）に示すように、第2の保護層18の厚さが0.0～1.5nmの範囲では、磁化曲線は良好な角型を示している。一方、図14（e）に示すように、第2の保護層18の厚さが2.0nmでは、磁化曲線の角型は悪化している。これは、MTJ素子10aの垂直磁気異方性に第2の保護層18の面内の磁気異方性の成分が混じっていることを示している。

[0087] 図15(a)～(e)は、外部磁界を $-10,000$ [Oe]～ $+10,000$ [Oe]の範囲で変化させたときの参照層14の磁化曲線を示す。各図の横軸は、外部磁界の強度 [Oe]、縦軸は、磁化の大きさ [emu/cm^2]を示す。図示するように、第2の保護層18の厚さが 1.5 nm 以下では、外部磁界が 0 [Oe]付近で磁化が変化しない領域（プラトー領域）が存在する。これに対し、第2の保護層18の厚さが 2.0 nm のときは、外部磁界が 0 [Oe]付近でプラトー領域が存在しない。これは、垂直磁気異方性に面内の磁気異方性の成分が混じっていることを示している。

[0088] 以上説明したように、第2の保護層18 (CoFeB等)は厚さが $0\sim 1.5\text{ nm}$ で非磁性であり、MTJ素子10aは、垂直磁気異方性を示す。また、第2の保護層18は厚さが 1.5 nm では磁性を有するが、図14、図15で示したように、MTJ素子10aは依然として垂直磁気異方性を示す。そして、第2の保護層18が厚さ 2.0 nm を越えると面内磁性膜となり、MTJ素子10aは垂直磁気異方性が得られない。第2の保護層18は、面内磁性膜になると、静磁気的な相互作用により、等価的に垂直磁化容易軸を有する記録層16及び参照層14に大きな面内磁界が印加される。この面内磁界は、記録層16の熱安定性 Δ を劣化させる。そうすると、MTJ素子10aが垂直磁気異方性を有するように、第2の保護層18の厚さを 1.5 nm 以下とすることが望ましい。

[0089] ところで、第3の保護層181が存在しない場合には、第2の保護層18は、その厚さがおおむね 0.6 nm 程度以上で磁性膜となる。本実施形態例の第2の保護層18が $0.6\text{ nm}\sim 1.5\text{ nm}$ でも非磁性となる理由の1つとしては、上層のRuが第2の保護層18に拡散することが考えられる。このため、第3の保護層181の材質の選択が重要であり、第2の保護層18を非磁性に維持する材料を選択することが望ましい。

[0090] なお、参照層14及び記録層16に大きな垂直磁化異方性を得るためには、第1の保護層17の酸素組成が化学量論に近い必要があり、第1の保護層17から酸素が失われると、垂直磁化の確保が難しくなる。この観点からは

、第2の保護層18は厚い方が望ましい。そこで、第2の保護層18は、非磁性を維持する範囲で厚いことが望ましく、厚さが0.6～1.5 nmが望ましく、0.6～1.0 nmがより望ましい。

[0091] なお、第3の保護層181の材質は、Ruに限定されない。第3の保護層181の材料として、貴金属の材料としてRu、Rh、Pd、Cu、Ir、Au、又はこれらの合金、卑金属系の材料としてTa、Hf、W、Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr又はこれらの合金を使用できる。なお、MgO層からの酸素の脱離を防止する観点からは、貴金属系の材料の使用が望ましい。

[0092] 一例として、第3の保護層181の材質をRu、Ti又はPtとしたときと、第3の保護層181を設けない各MTJ素子10aの特性を図16と図17に示す。

[0093] 図16は、各MTJ素子10aに、各層と垂直な方向に-10,000 [Oe]～+10,000 [Oe]の範囲で外部磁界を印加したときの、記録層16の磁化の大きさM [emu/cm²]を示す。

[0094] 図示するように、第3の保護層181をRuで形成したMTJ素子10a、第3の保護層181をTaで形成したMTJ素子10a、第3の保護層181を設けていないMTJ素子、第3の保護層181をPtで形成したMTJ素子10aの順で、磁化の大きさMが大きくなっている。

[0095] また、第3の保護層181をPtで形成したMTJ素子10aでは、0磁界付近で急峻に磁化の大きさMが変化している。これは、第2の保護層18を構成するCoFeBが面内の磁化を持っていることを示している。

[0096] また、図17に示すように、垂直磁気異方性K_{eff}·t [mJ/m²]は、第3の保護層181をRu、Taで形成したときに、大きい値が得られている。一方、第3の保護層181がPtで形成されたときには、第3の保護層181が配置されていないときよりも、わずかしか、垂直磁気異方性K_{eff}·tは大きくならない。これは、Ptは第2の保護膜18に拡散しても、その磁化を低減する効果が小さく、第2の保護膜18の磁化が記録層16

の垂直磁化異方性に害を与えているからである。ただし、この場合、 CoFeB から形成される第2の保護層18は、磁化を持っており、図16に示すように、記録層17の面内磁化は大きくなっている。なお、 K_{eff} ：実効磁気異方性エネルギー密度、 t ：記録層16の厚さである。

[0097] (実施の形態3)

第2の保護層18が磁性層で且つ面内方向に磁化容易軸がある場合、静磁気的な相互作用により、垂直磁化容易性を有する記録層16に大きな面内磁界が印加される。印加された面内磁界は、記録層16の熱安定性 Δ を劣化させ、MTJ素子の性能を劣化させる。

[0098] このような面内磁界を減少させるためには、図18に示すように、 CoFeB 層などの磁性層から構成された第2の保護層18と、その上に形成され、非磁性層から構成された結合層21と、その上に形成され、第2の保護層18とは逆向きの面内磁化を有する強磁性層22を備えるMTJ素子10bを用いればよい。

[0099] この場合、第2の保護層18は、例えば、0.1～3.5nm、望ましくは、0.6～3.5nmの厚さを有する。

なお、結合層21には、Ru、Cr、Irといった大きな層間結合磁界を発生させる材料が好適である。ただし、面内磁化容易軸を有する2つの強磁性層の間には、静磁気的な相互作用により、反強磁性結合が働く。このため、非磁性材料であればどのような材料を用いても同様の効果が得られる。また、強磁性層22は、参照層14、記録層16等と同様に、Co、Fe、CoB、FeB、CoFeB等の任意の材料を使用可能である。

[0100] 結合層21の膜厚は、第2の保護層18と強磁性層22との間に反強磁性的な層間結合を発生させるように適宜調整されることが望ましい。また、強磁性層22は、第2の保護膜18を構成する CoFeB 層の磁化と同じもしくは小さい材料を用いる場合には、第2の保護膜18よりも厚い膜厚が必要となる。一方、第2の保護層18の磁化よりも大きな材料を用いる場合には、膜厚を適宜調整して、面内方向の漏洩磁界が出来るだけ小さくなるように

適宜、調整される。

[0101] 第2の保護層18が磁性層で面直方向に磁化容易軸がある場合、記録層16の磁化の方向が第2の保護層18の磁化の方向に対して逆向きとなる状態では、MTJ素子10の動作が不安定となり、同方向の状態は安定となる。このため、情報保持時間と磁化反転電流の非対称性が大きくなる。

[0102] この問題を解決するためには、上述した面内磁化を用いる場合と同様に、第2の保護層18の上に非磁性層から構成される結合層21を積層し、更にその上に第2の保護層18の磁化の方向と逆向きの磁化の方向を持つ垂直磁化の強磁性層22を積層することが有効である。但し、面内磁化の場合とは異なり、垂直磁化の場合には静磁気的な相互作用により強磁性結合が安定となる。この強磁性結合はMTJ素子10bのサイズが小さくなると大きくなる。したがって、面内磁化を用いる場合と異なり、第2の保護層18とその上の強磁性層22の間に大きな反強磁性結合を生じるRu、Cr、Irならびにそれらを含む材料で結合層21を形成することが望ましい。第2の保護層18と強磁性層22の反強磁性結合が大きくなるように結合層21の膜厚が適宜調整される。

[0103] 垂直磁化を有する材料としては、CoやCoPt合金、CoPd合金、FePt合金、FePd合金、CoFeB、FeBなどの材料が用いられる。また、TbFeCoなどのフェリ磁性体もその候補である。

[0104] なお、結合層21と強磁性層22とは、第2の保護層18の膜厚にかかわらず、また、第2の保護層18が磁性層であるか非磁性層であるかにかかわらず、配置されてもよい。

[0105] なお、本願発明の優先日（2015年11月18日）後に公開された米国特許公開公報US2016/0155931A1及び国際公開公報WO2016/089535A1はMgO層108とCoFeB層110を備えるMTJ素子を開示する。しかしながら、この文献は、その段落0027等にCoFeB層110の厚さは、非磁性膜であるためには、0.5nm以下が必要であり、磁気モーメントを与えるために1nm～3nmの厚さとすること

を記載している。即ち、これらの文献によれば、C o F e B層は0.5 nmより厚い時は磁性膜である。本願の実施の形態2では、C o F e B等から構成された第2の保護層18の上にR u等から構成された第3の保護層181を配置する。これにより、第2の保護層18は、0.6～1.0 nmでも非磁性膜であり、1.5 nmでもMTJ素子10aの垂直磁気異方性に影響を与えない。従って、本願発明は、上記文献の技術とは全く異なる。また、本願の実施の形態3では、第2の保護層18が面内磁性層であるときに、第2の保護層18の上に非磁性層21と強磁性層22を積層し、第2の保護層18の磁化の方向と強磁性層22の磁化の向きを反対向きとする。これにより、第2の保護層18の磁化が参照層14及び記録層16の垂直磁気異方性に与える影響を低減する。上記文献は、このような技術を全く開示していない。従って、本願発明は、上記文献の技術とは全く異なる。

[0106] 本発明は、本発明の広義の精神と範囲を逸脱することなく、様々な実施の形態及び変形が可能とされるものである。また、上述した実施の形態は、この発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、この発明の範囲内とみなされる。

[0107] 本出願は、2015年11月18日に出願された、日本国特許出願特願2015-225994号に基づく。本明細書中に日本国特許出願特願2015-225994号の明細書、特許請求の範囲、図面全体を参照として取り込むものとする。

符号の説明

- [0108] 10、10a、10b 磁気トンネル接合素子 (MTJ素子)
- 11 基板
- 12 下部電極層
- 13 下地層
- 14、14A、14B 参照層 (固定層)

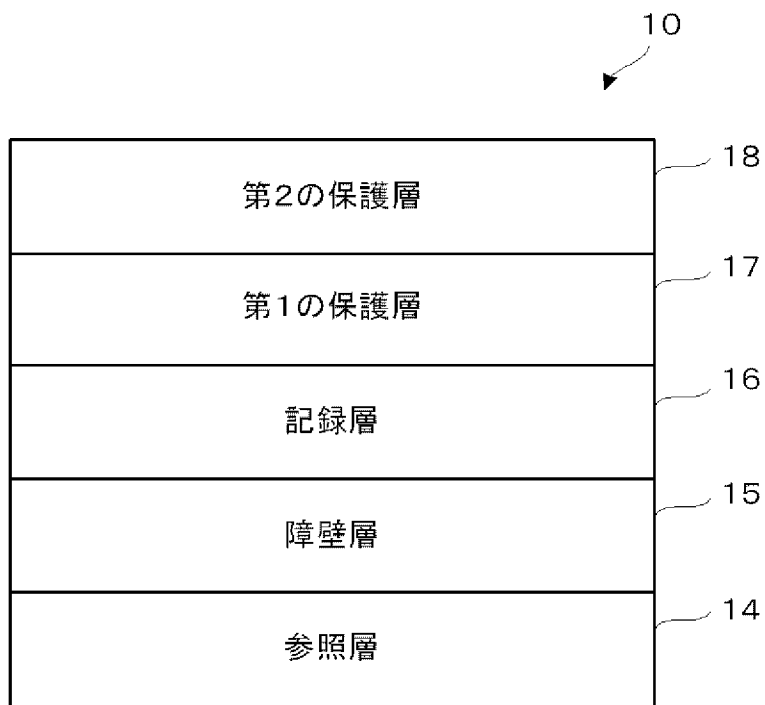
15、15A	障壁層（絶縁層）
15B、17B	非磁性結合層
16、16A、16B	記録層（自由層）
17、17A	第1の保護層（絶縁層）
18	第2の保護層（キャップ層）
19	上部電極層
20	選択トランジスタ
21	非磁性層
22	強磁性層
100	磁気メモリ回路
101	Xドライバ
102	Yドライバ
103	センスアンプ
104	ソース線ドライバ
WL	ワード線
BL	ビット線
SL	ソース線

請求の範囲

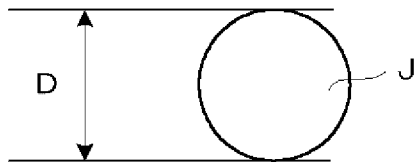
- [請求項1] 強磁性体から構成される参照層と、
Oを含む障壁層と、
Co又はFeを含む強磁性体から構成される記録層と、
Oを含む第1の保護層と、
Pt、Ru、Co、Fe、CoB、FeB又はCoFeBの少なくとも1つを含む第2の保護層と、
が積層して構成された磁気トンネル接合素子。
- [請求項2] 前記第2の保護層は、Pt又はRuを少なくとも1つ含む層から構成され、0.3～3.5nmの厚さを有する、
ことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項3] 前記第2の保護層は、Co、Fe、CoB、FeB又はCoFeBを少なくとも1つを含む層から構成され、0.1～3.5nmの厚さを有する、
ことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項4] 前記参照層と前記障壁層との接合面、前記障壁層と前記記録層との接合面、前記記録層と前記第1の保護層との接合面、の少なくとも1つは、直径30nmの円の面積よりも小さな接合面である、
ことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項5] 前記記録層は、接触している障壁層又は第1の保護層との界面の磁気異方性に起因して、磁化の方向が界面に垂直である、
ことを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項6] 前記第2の保護層の上に、Ru、Rh、Pd、Cu、Ir、Au、Ta、Hf、W、Zr、Nb、Mo、Ti、V、Cr又はこれらの合金を含む第3の保護層を備える、
ことを特徴とする請求項3に記載の磁気トンネル接合素子。

- [請求項7] 前記第2の保護層は0.6～1.5nmの厚さを有する、
ことを特徴とする請求項6に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項8] 前記第2の保護層は0.6～1.0nmの厚さを有する、
ことを特徴とする請求項7に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項9] 前記第2の保護層は非磁性体である、
ことを特徴とする請求項7又は8に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項10] 前記第2の保護層は磁性を有し、
前記第2の保護層の上に形成された非磁性層と、前記非磁性層の上に形成され、前記第2の保護層の磁化の方向と平行で反対方向に磁化された強磁性層と、をさらに備える、
ことを特徴とする請求項3に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項11] 前記第2の保護層は0.6～3.5nmの厚さを有する、
ことを特徴とする請求項10に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項12] 前記強磁性層は、Co、Fe、CoB、FeB、CoFeB、CoPt合金、CoPd合金、FePt合金、FePd合金、フェリ磁性体の少なくとも1つを含む、
ことを特徴とする請求項10又は11に記載の磁気トンネル接合素子。
- [請求項13] 請求項1乃至12の何れか1項に記載の磁気トンネル接合素子から構成された記憶セルと、
前記記憶セルを選択してデータを書き込む書き込み回路と、
前記記憶セルを選択してデータを読み出す読み出し回路と、
を備える磁気メモリ。

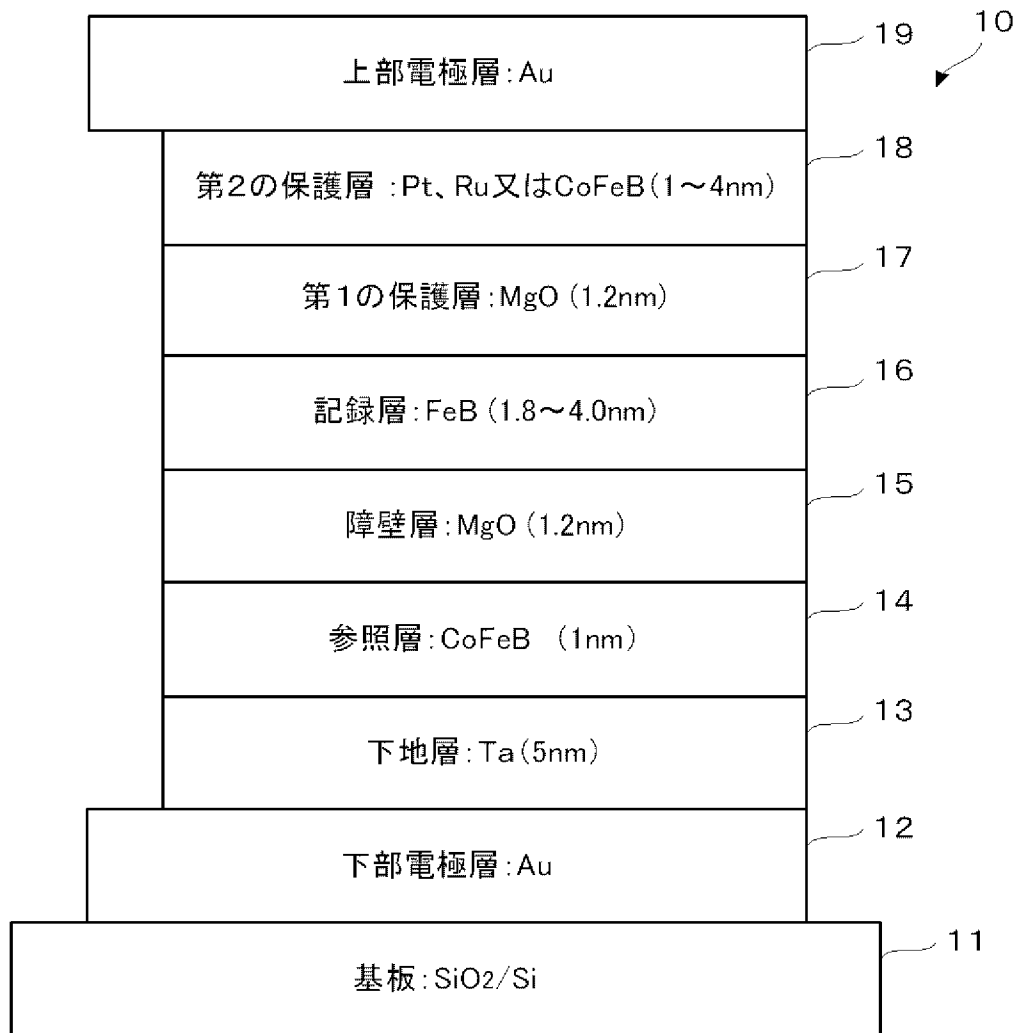
[図1]



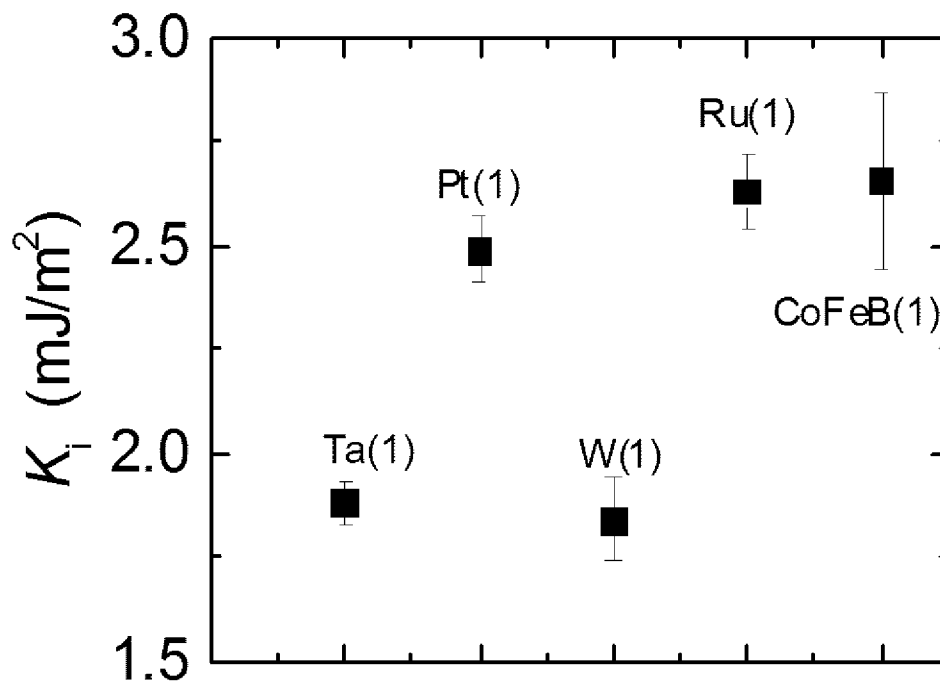
[図2]



[図3]

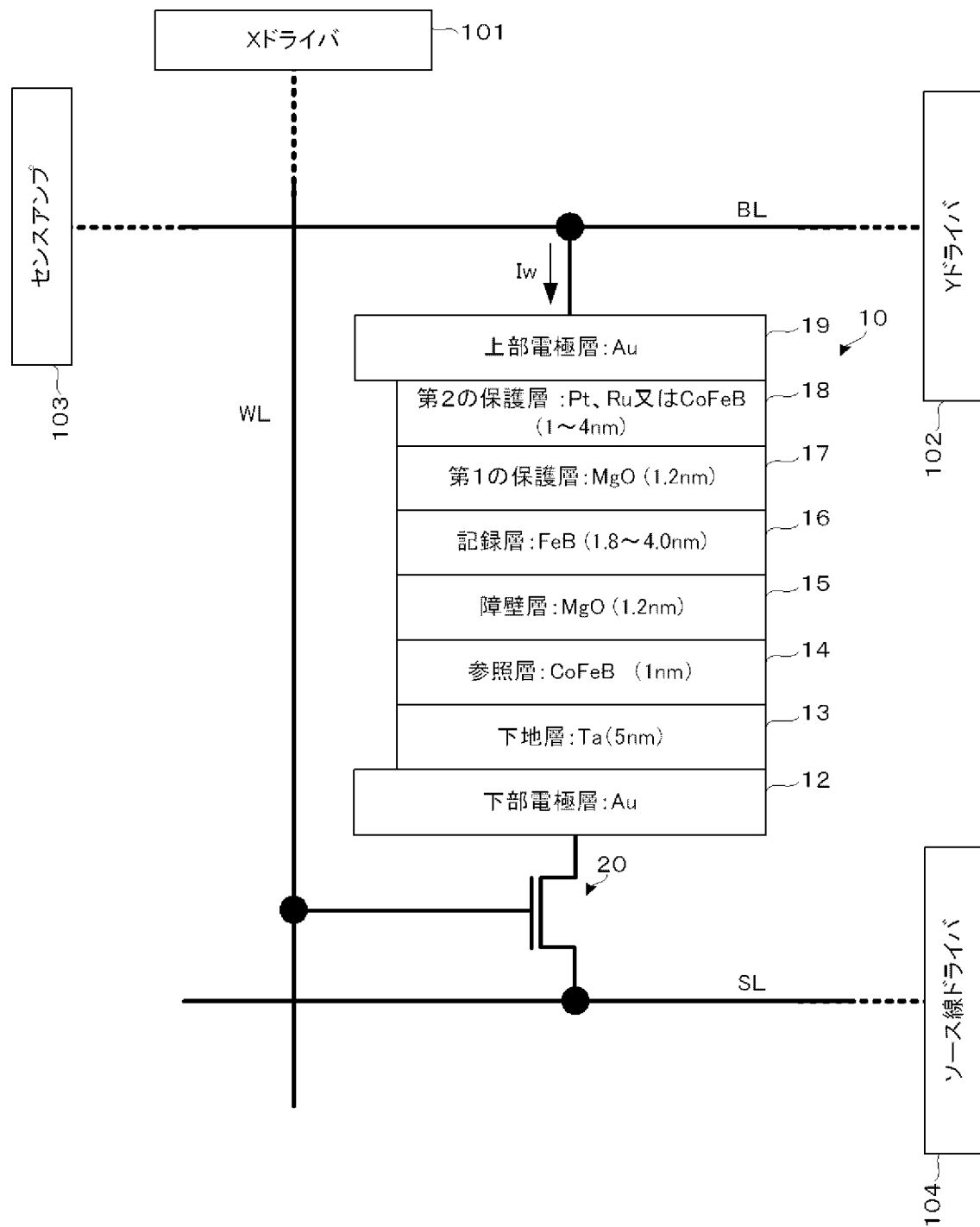


[図4]

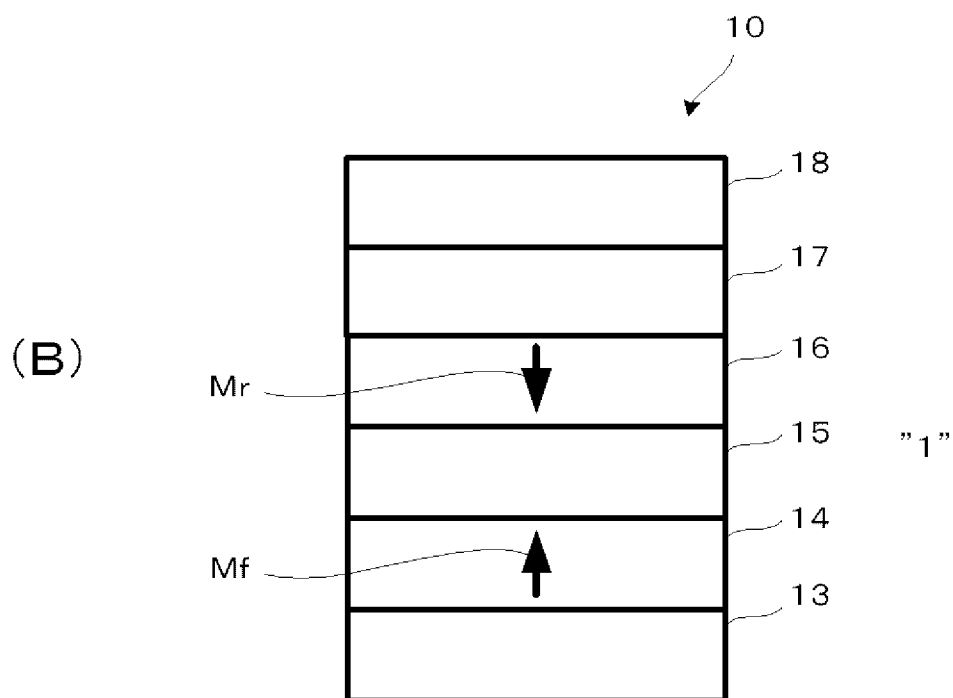
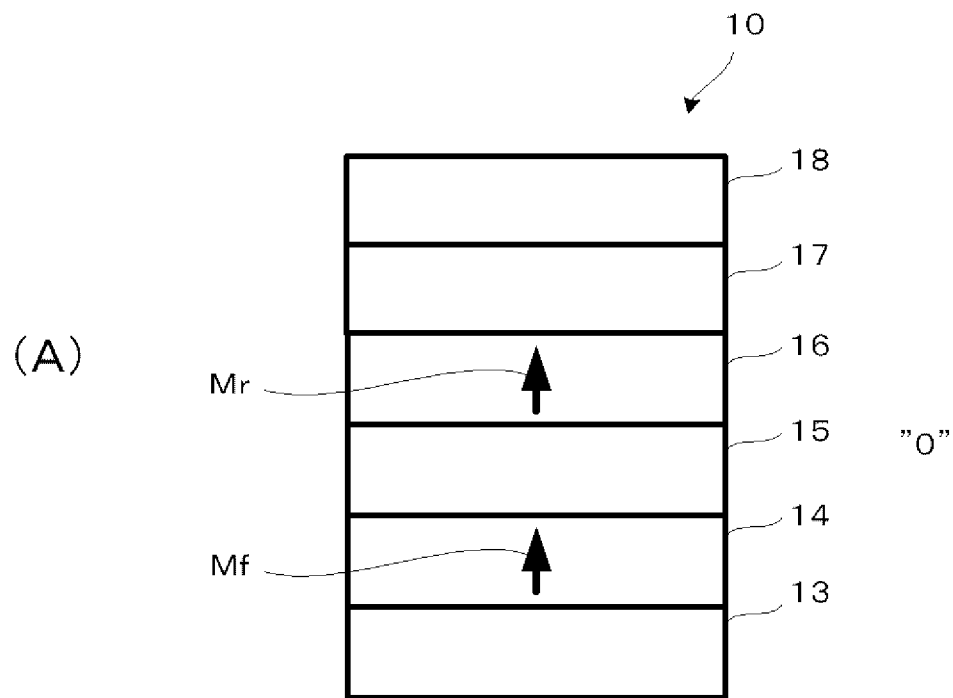


[図5]

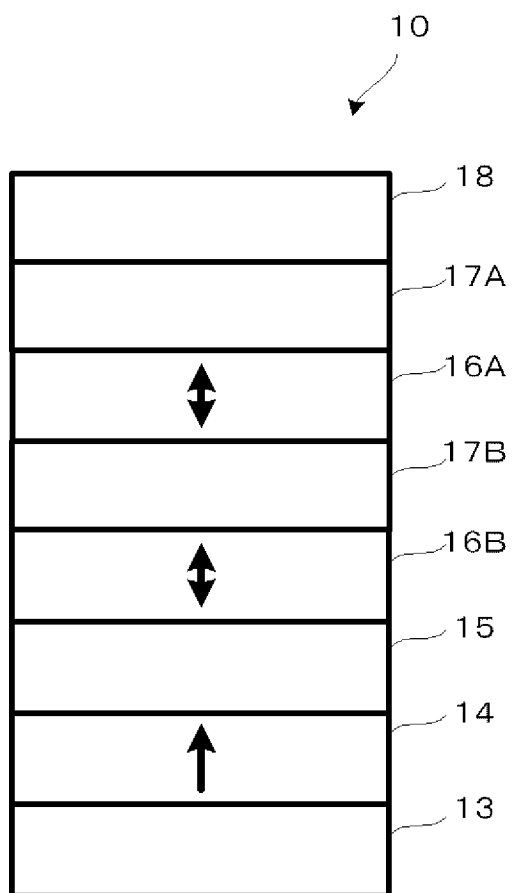
磁気メモリ回路100



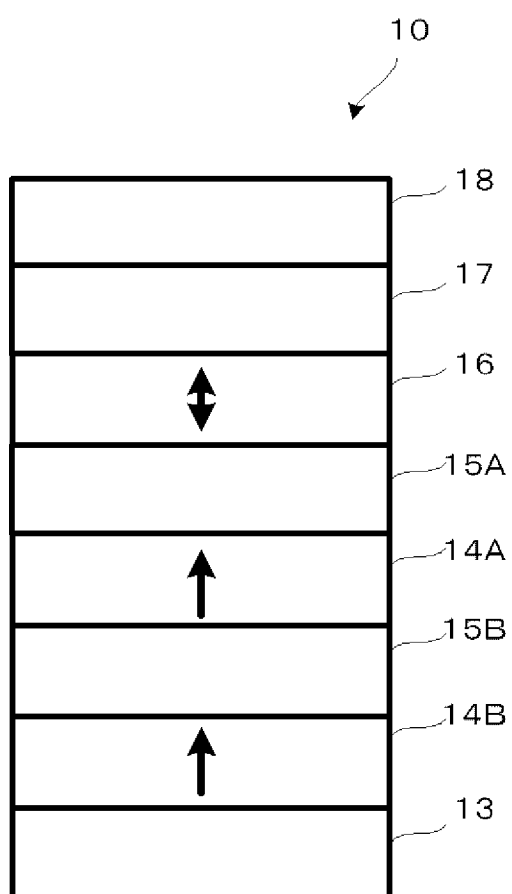
[図6]



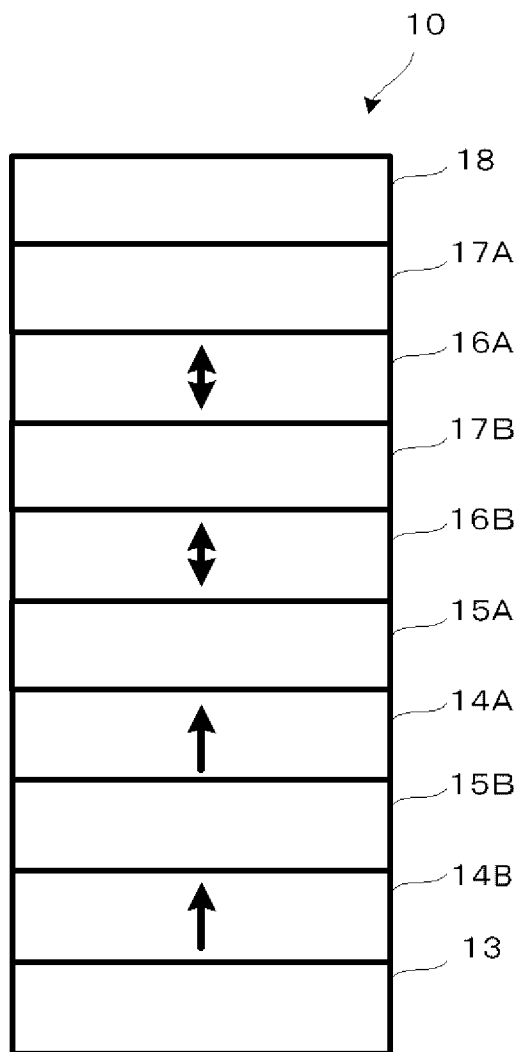
[図7]



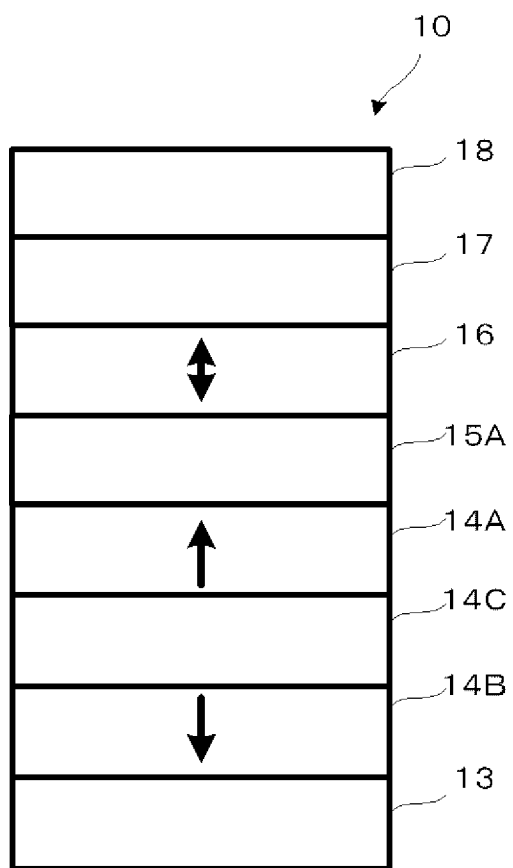
[図8]



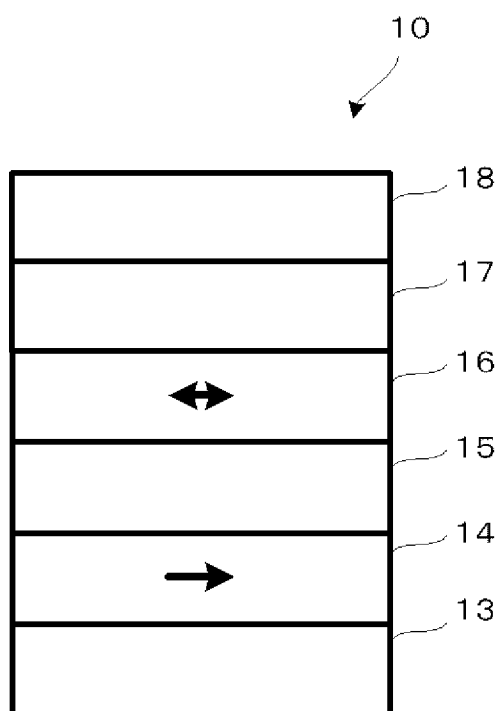
[図9]



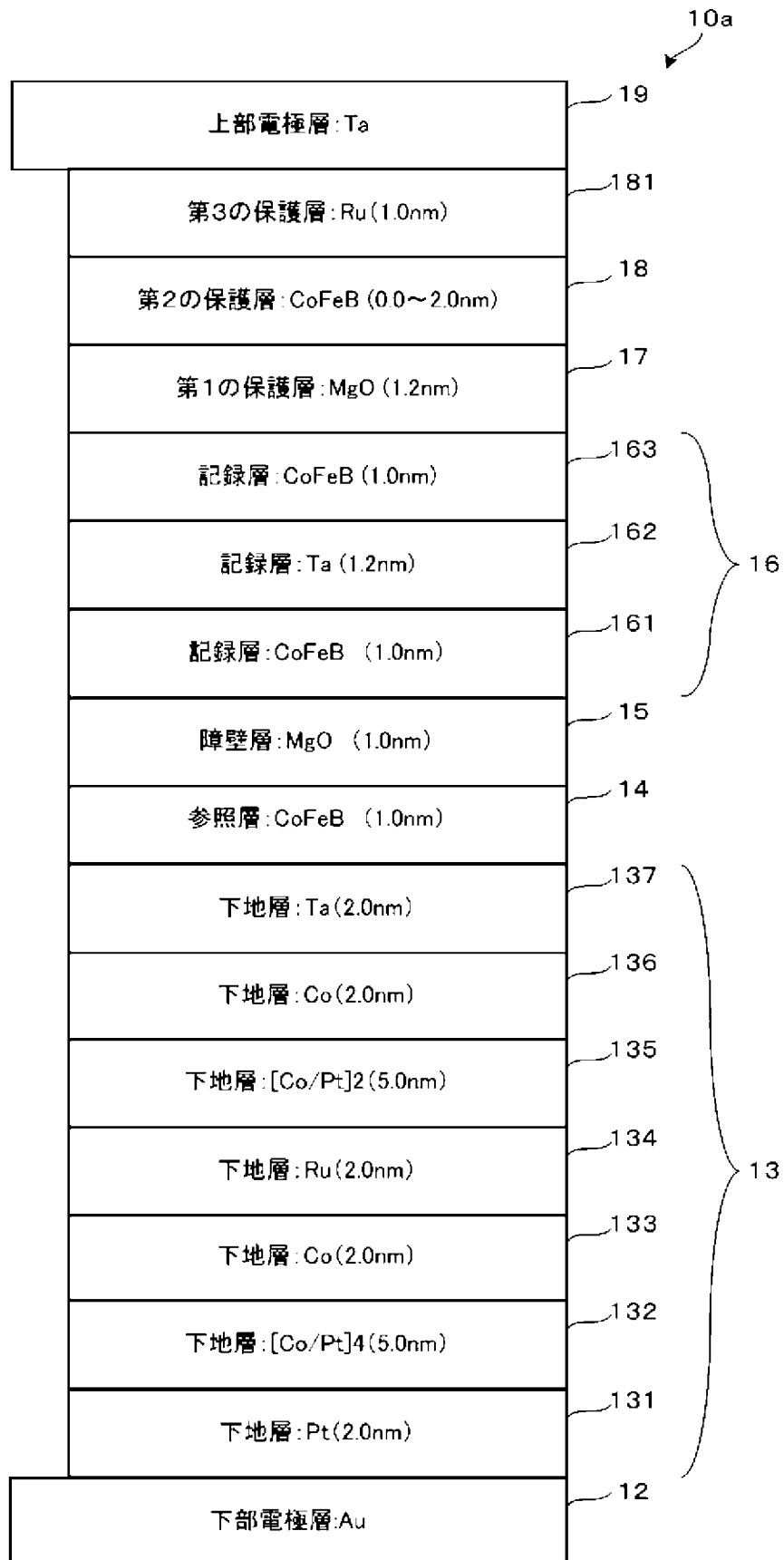
[図10]



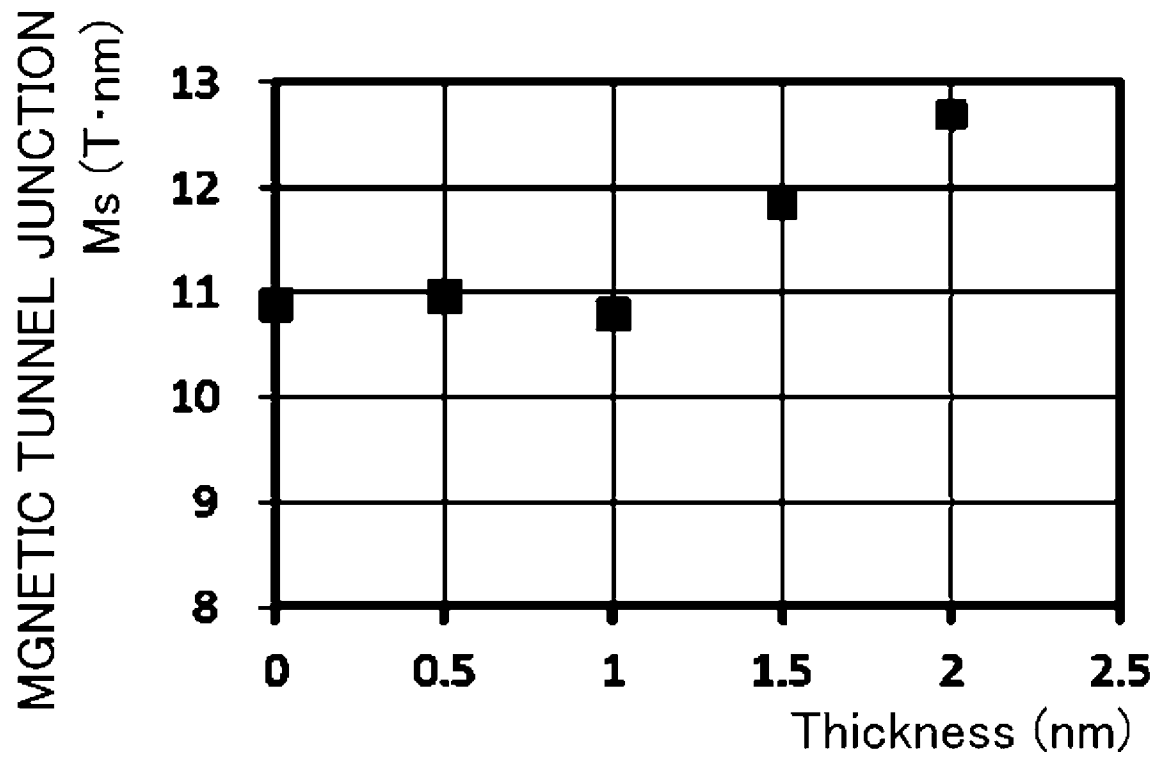
[図11]



[図12]

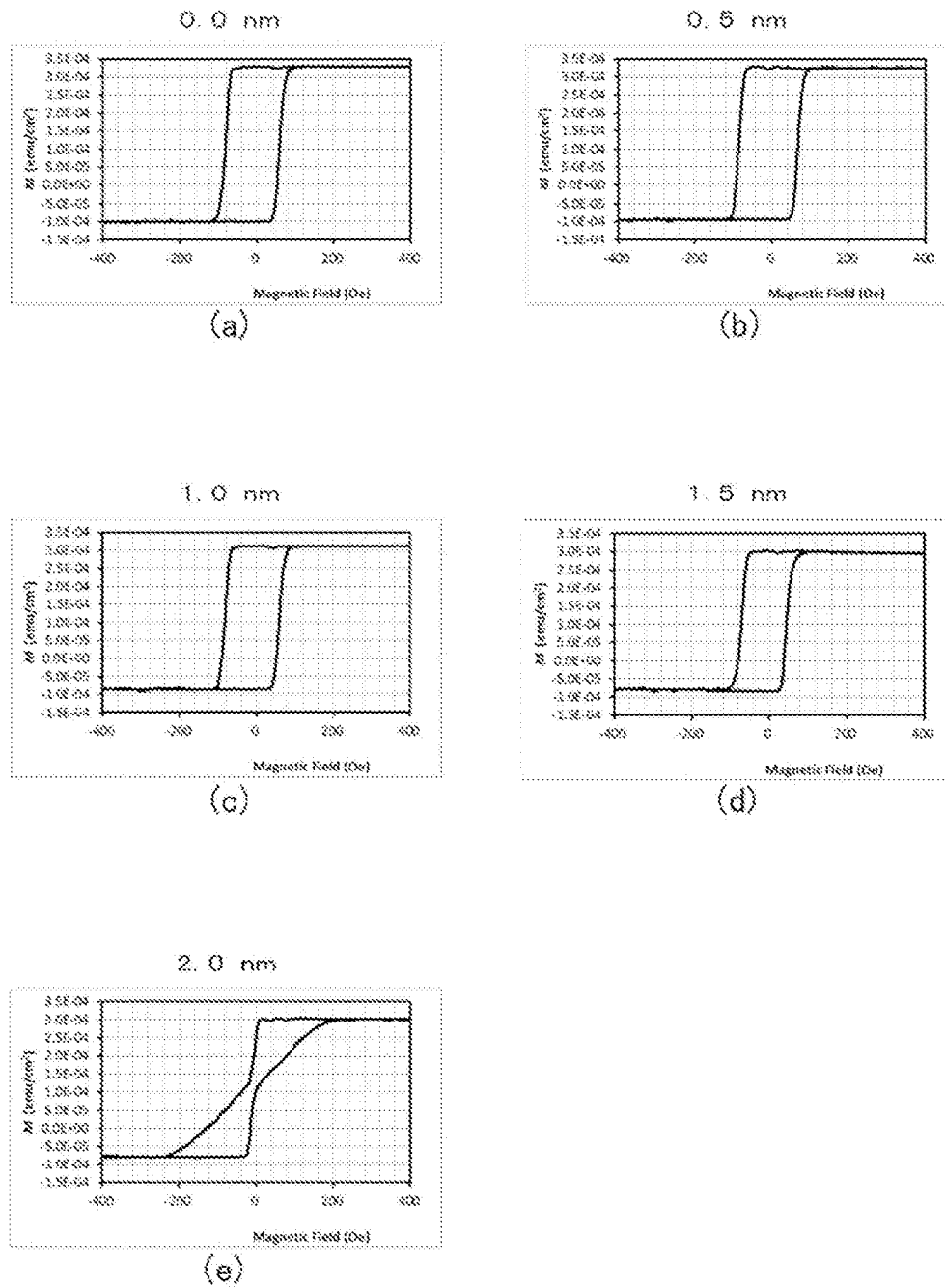


[図13]



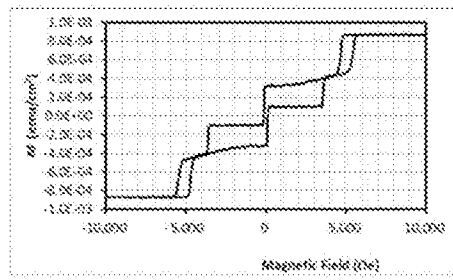
CoFeB LAYER 18

[図14]



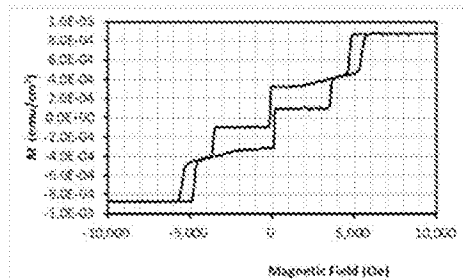
[図15]

0.0 nm



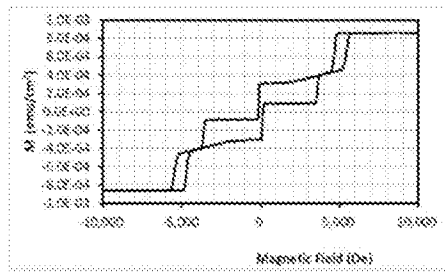
(a)

0.5 nm



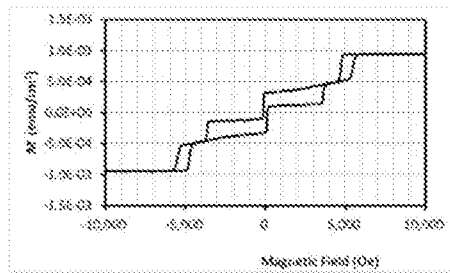
(b)

1.0 nm



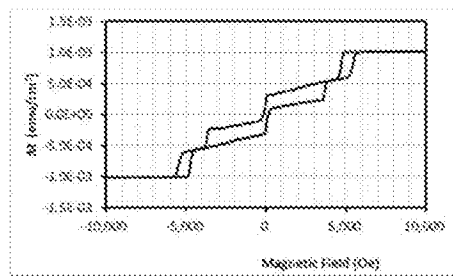
(c)

1.5 nm



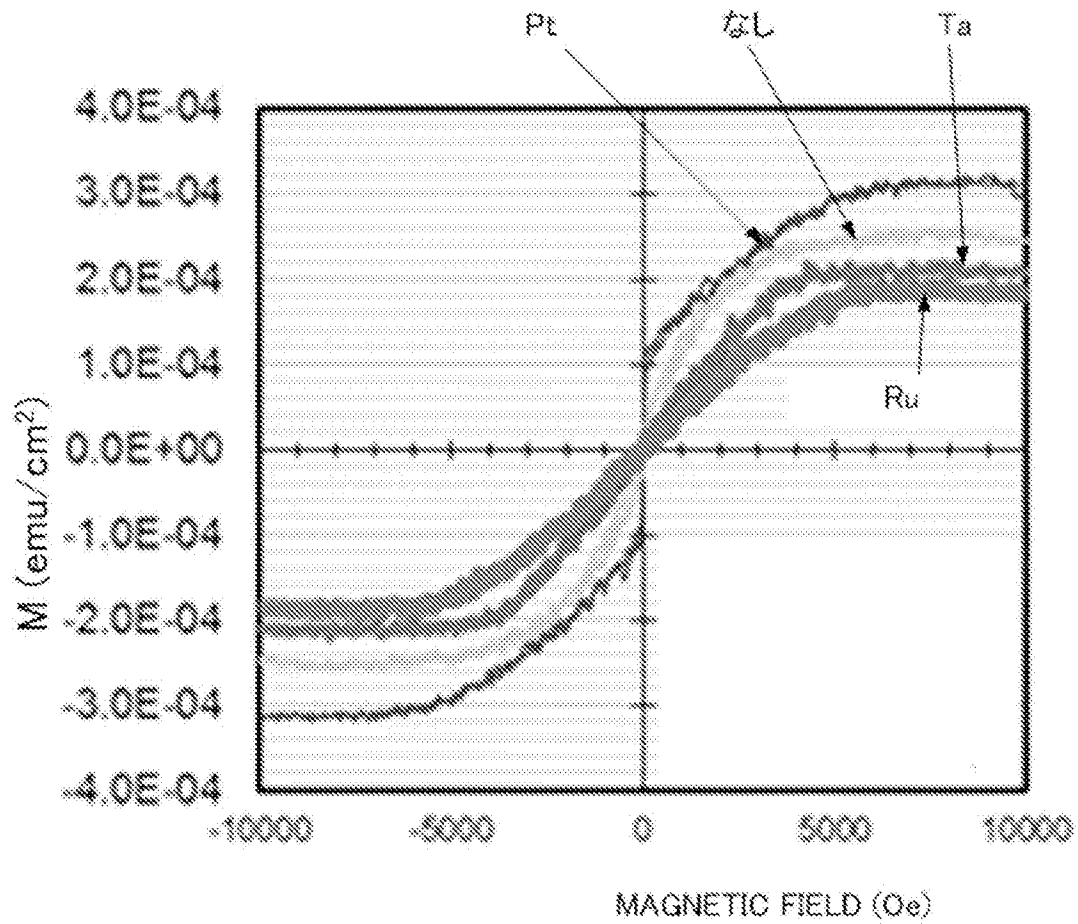
(d)

2.0 nm

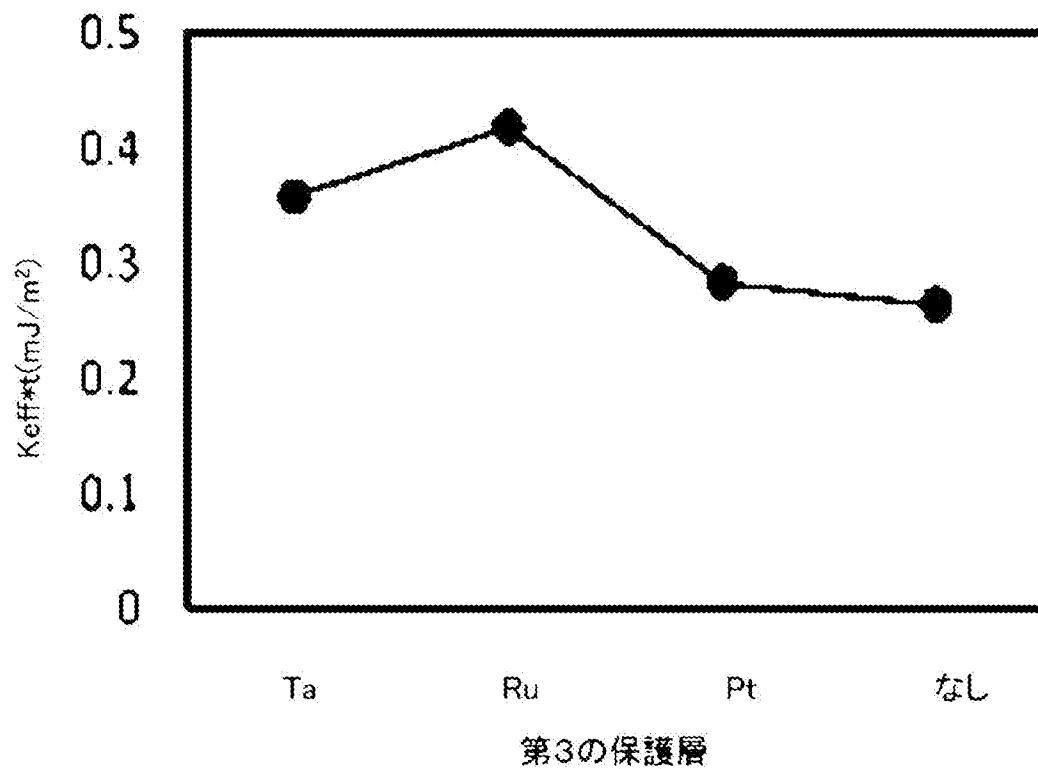


(e)

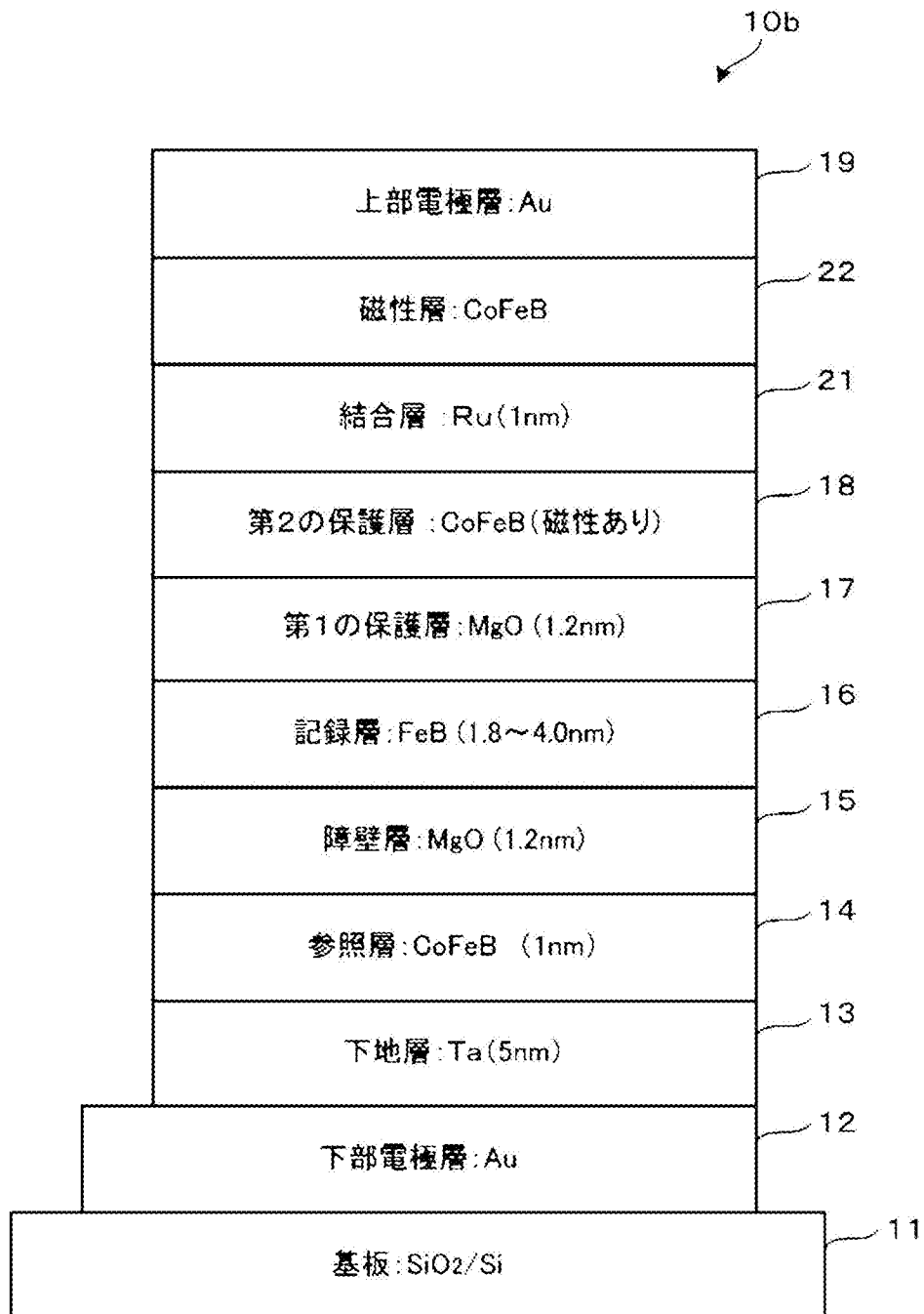
[図16]



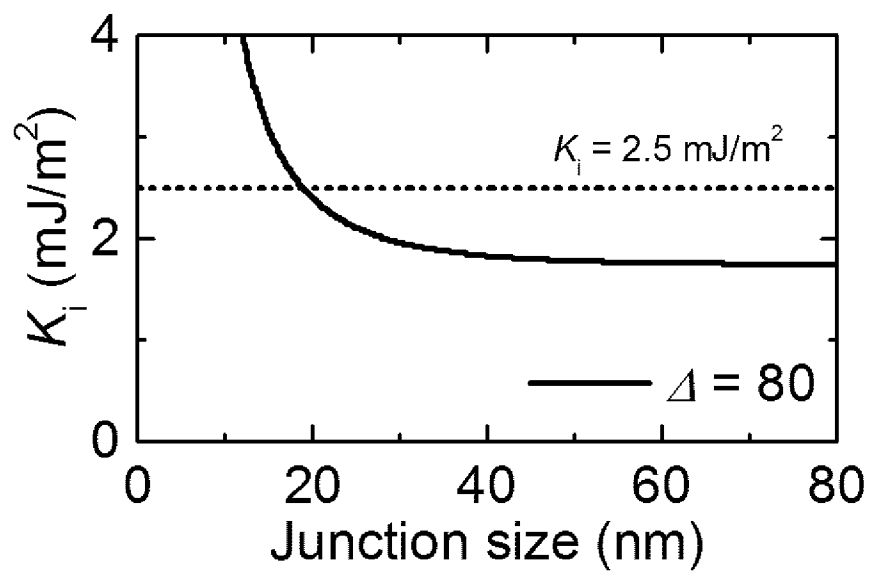
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i,
H01L43/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-238631 A (Sony Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0019] to [0024], [0049] to [0054], [0068], [0081], [0082]; fig. 1 to 3, 8 & US 2012/0287696 A1 paragraphs [0031] to [0044], [0100] to [0118], [0148], [0199], [0209] to [0211]; fig. 1 to 3, 8 & US 2015/0325782 A1 & CN 102779939 A	1, 2, 4, 5, 13 3, 6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December 2016 (19.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-28362 A (Toshiba Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs [0003], [0015] to [0018], [0026], [0030], [0031], [0033], [0037], [0052], [0067], [0068], [0071], [0086], [0117] to [0125]; fig. 1, 6, 14 & US 2007/0297220 A1 paragraphs [0006], [0031] to [0035], [0043], [0047], [0048], [0050], [0054], [0069], [0084], [0085], [0088], [0108], [0138] to [0146]; fig. 1, 6, 14 & CN 101093721 A	1, 3-8, 10-13 2, 9
P, X P, A	US 9337415 B1 (HGST NETHERLANDS B.V.), 10 May 2016 (10.05.2016), column 1, lines 10 to 13; column 2, line 41 to column 3, line 51; fig. 2 & JP 2016-178301 A & GB 2537039 A & DE 102016003130 A1 & FR 3033936 A1	1, 3, 6-9 2, 4, 5, 10-13
P, X P, A	US 2016/0155931 A1 (QUALCOMM INC.), 02 June 2016 (02.06.2016), entire text; all drawings & WO 2016/089535 A1	1, 3 2, 4-13
A	JP 2015-88520 A (Sony Corp.), 07 May 2015 (07.05.2015), entire text; all drawings & US 2016/0268496 A1 entire text; all drawings & WO 2015/064049 A1	1-13
A	JP 2013-115401 A (Sony Corp.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text; all drawings & US 2013/0140658 A1 entire text; all drawings & CN 103151454 A	1-13
A	JP 2012-244031 A (Sony Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), entire text; all drawings & US 2012/0300542 A1 entire text; all drawings & US 2014/0374752 A1 & CN 102800803 A	1-13
A	JP 2012-235015 A (Sony Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), entire text; all drawings & US 2012/0281462 A1 entire text; all drawings & CN 102769100 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-103728 A (MagIC Technologies Inc.), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text; all drawings & US 2008/0088986 A1 entire text; all drawings & US 2010/0136713 A1 & EP 1918947 A2	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A X	JP 2012-238631 A（ソニー株式会社）2012.12.06, 段落[0019] - [0024], [0049] - [0054], [0068], [0081], [0082], 図1 - 3, 8 & US 2012/0287696 A1, 段落[0031] - [0044], [0100] - [0118], [0148], [0199], [0209] - [0211], 図1 - 3, 8 & US 2015/0325782 A1 & CN 102779939 A JP 2008-28362 A（株式会社東芝）2008.02.07, 段落[0003], [0015] - [0018], [0026], [0030], [0031], [0033], [0037], [0052], [0067], [0068], [0071], [0086], [0117] - [0125], 図1, 6, 14	1, 2, 4, 5, 13 3, 6 - 12 1, 3 - 8, 10 - 13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小山 満

5 F

6 3 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& US 2007/0297220 A1, 段落[0006], [0031] - [0035], [0043], [0047], [0048], [0050], [0054], [0069], [0084], [0085], [0088], [0108], [0138] - [0146], 図 1, 6, 14 & CN 101093721 A	2, 9
P, X	US 9337415 B1 (HGST NETHERLANDS B.V.) 2016.05.10, 第 1 欄第 10 - 13 行、第 2 欄第 41 行 - 第 3 欄第 51 行, 図 2	1, 3, 6 - 9
P, A	& JP 2016-178301 A & GB 2537039 A & DE 102016003130 A1 & FR 3033936 A1	2, 4, 5, 10 - 13
P, X	US 2016/0155931 A1 (QUALCOMM INCORPORATED) 2016.06.02, 全文, 全 図	1, 3
P, A	& WO 2016/089535 A1	2, 4 - 13
A	JP 2015-88520 A (ソニー株式会社) 2015.05.07, 全文, 全図 & US 2016/0268496 A1, 全文, 全図 & WO 2015/064049 A1	1 - 13
A	JP 2013-115401 A (ソニー株式会社) 2013.06.10, 全文, 全図 & US 2013/0140658 A1, 全文, 全図 & CN 103151454 A	1 - 13
A	JP 2012-244031 A (ソニー株式会社) 2012.12.10, 全文, 全図 & US 2012/0300542 A1, 全文, 全図 & US 2014/0374752 A1 & CN 102800803 A	1 - 13
A	JP 2012-235015 A (ソニー株式会社) 2012.11.29, 全文, 全図 & US 2012/0281462 A1, 全文, 全図 & CN 102769100 A	1 - 13
A	JP 2008-103728 A (マグアイシー テクノロジーズ インコーポレ イテッド) 2008.05.01, 全文, 全図 & US 2008/0088986 A1, 全文, 全図 & US 2010/0136713 A1 & EP 1918947 A2	1 - 13