



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월23일
(11) 등록번호 10-1298817
(24) 등록일자 2013년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G11C 11/15 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7002803(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년03월06일
심사청구일자 2012년02월01일
- (85) 번역문제출일자 2012년02월01일
- (65) 공개번호 10-2012-0039686
- (43) 공개일자 2012년04월25일
- (62) 원출원 특허 10-2009-7024158
원출원일자(국제) 2009년03월06일
심사청구일자 2009년11월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/054327
- (87) 국제공개번호 WO 2009/110608
국제공개일자 2009년09월11일
- (30) 우선권주장
JP-P-2008-058404 2008년03월07일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020040096010 A
KR1020060051048 A
KR1020070111433 A

- (73) 특허권자
캐논 아네르마 가부시카가이샤
일본 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기 2쵸메 5반 1고
- (72) 발명자
최 영석
일본 2158550 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기 2쵸메 5반 1고 캐논 아네르마 가부시카가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 7 항

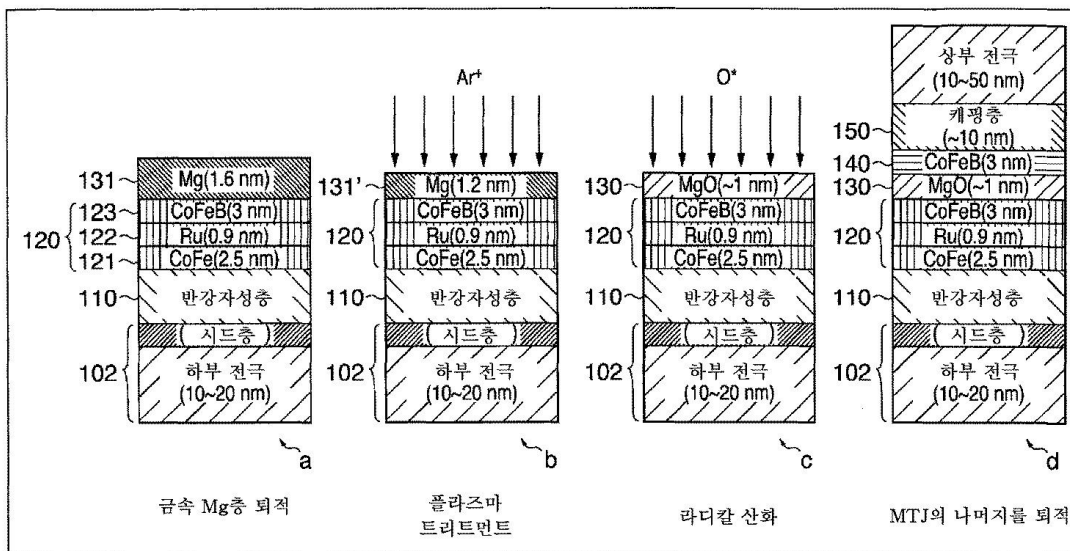
심사관 : 장진환

(54) 발명의 명칭 자기 저항 소자의 제조 방법 및 자기 저항 소자의 제조 장치

(57) 요약

자기 저항 소자의 제조 방법은, 금속층을 제1 두께로 형성하는 금속층 형성 공정과, 금속층을 불활성 가스의 플라즈마에 노출시켜 상기 제1 두께보다도 작은 제2 두께로 에칭하는 플라즈마 트리트먼트를 실행하는 플라즈마 처리 공정과, 상기 플라즈마 트리트먼트를 실행한 금속층을 산화하여 터널 배리어를 구성하는 금속 산화물을 형성하는 산화 공정을 갖는 터널 배리어 형성 공정을 갖는다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

제1 강자성층 상에 금속층을 제1 두께로 형성하는 금속층 형성 공정과,
 상기 금속층을 불활성 가스의 플라즈마에 노출시켜, 상기 금속층을 상기 제1 두께보다도 작은 제2 두께로 에칭하는 플라즈마 처리 공정과,
 상기 불활성 가스의 플라즈마에 의한 노출된 금속층을 산화하여, 터널 배리어를 구성하는 금속 산화물층을 형성하는 산화 공정과
 상기 금속 산화물층 상에 제2 강자성층을 형성하는 강자성층 형성 공정과,
 상기 터널 배리어를 결정화하는 제1 어닐링 공정과,
 상기 제1 어닐링 공정보다도 높은 온도에서, 상기 제2 강자성층을 결정화하는 제2 어닐링 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 두께는 10Å 이상 20Å 이하인 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2 두께는 6Å 이상 14Å 이하인 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속층은 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 터널 배리어 위에 금속 캡층을 형성하는 금속 캡층 형성 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 캡층은 2Å 이상 5Å 이하인 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불활성 가스는 Ar 가스, Kr 가스 및 Xe 가스 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 자기 저항 소자의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 자기 저항 소자의 제조 방법 및 자기 저항 소자의 제조 장치에 관한 것으로, 특히 자기 터널 접합(MTJ) 디바이스, 자기 관독 헤드 및 자기 랜덤 액세스 메모리(MRAM) 등에 적용 가능한 MTJ 디바이스의 제조 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자기 터널 접합(MTJ) 디바이스는, 기본적으로 2개의 강자성층 및 이들 사이에 있는 터널 배리어로 이루어지는 가변 저항기이다. 2개의 강자성층의 상대적인 자화 배향은 터널 배리어를 통과하여 스핀 분극한 전자의 터널 확률의 차이를 발생시키고, 이에 의해 저항의 변화가 초래된다.

[0003] 터널 배리어는, 일반적으로는 유전체 재료이며, 또한 매우 얇고, 두께 및 구성이 매우 균일해야 한다. 화학 조

성 또는 두께면에서 불균일한 부분이 있으면, 디바이스의 퍼포먼스가 현저하게 열화된다.

- [0004] MTJ 디바이스의 발명 이후, 실온에서 높은 TMR값을 갖는 MTJ 디바이스의 개발은 불휘발성 자기 랜덤 액세스 메모리 및 면 밀도가 100Gbit/in²을 초과하는 하드 디스크의 판독 헤드와 같은 스핀트로닉 제품을 실현하기 위해 공업적으로 뜨거운 화제 중 하나로 되고 있다[Moodera 등, Phys. Rev. Lett., 74(1995), p3273].
- [0005] 애초, 높은 TMR비는 높은 스핀 분극의 강자성 전극층과 아몰퍼스 AlO_x 터널 배리어에 의해 실현되었다. 이 구성으로 실현한 실온에서의 가장 높은 TMR비는 약 70%이다. 그 후, 이론 계산에 의해 NaCl 구조의 단결정 MgO의 터널 배리어에 의한 스핀 필터 효과가 제안되어[Butler 등, Phys. Rev., B63, (2001), p054416], 실온에서 6000%나 되는 높은 TMR비를 실현할 수 있다고 예측되었다.
- [0006] 이것은 단결정 MgO의 결정 구조는 4회 대칭성을 갖기 때문에, MgO를 투과하기에 충분한 터널 확률을 갖는 전자 상태는 4회 대칭성을 갖는 Δ1 상태뿐이다. 그로 인해, 단결정 Fe/MgO/Fe 구조의 MTJ인 경우에는 Δ1 밴드에 의한 전도가 지배적이 되지만, Fe 중의 Δ1 밴드는 페르미 준위로 100% 스핀 분극하고 있기 때문에 MTJ가 반평행 자화 배치인 경우에는 충분한 터널 확률이 얻어지지 않는다. 즉, MgO는 자화의 배치 상태에 따라 스핀을 필터링하는 효과가 있다.
- [0007] 이것은 코히런트 터널링을 허용하고, 또한 거대한 TMR값을 가능하게 한다. 이 거대 TMR을 실현하기 위해, 분자 빔 에피택시에 의해 단결정의 Fe/MgO/CoFe를 성장시키는 실험이 행해지며, 이것은 실온에서 180%의 TMR값을 나타내었다[Yuasa 등, Appl. Phys. Lett., 87(2005), p222508].
- [0008] 다결정 CoFe 강자성 전극과 MgO 터널 배리어의 조합으로는, 실온에서 220%의 TMR비가 보고되고 있다[Parkin 등, Nat. Mater., 3(2004), p862]. 또한, 열산화 실리콘이 퇴적된 실리콘 기판 위에 실용적인 성막 방법인 마그네트론 스퍼터링법에 의해 아몰퍼스 CoFeB와 MgO 터널 배리어의 조합에 의한 MTJ에서는, 보다 큰 TMR비가 보고되고 있다[Djayaprawira 등, Appl. Phys. Lett., 86(2005), p092502].
- [0009] 매우 얇고, 두께 및 조성이 매우 균일한 MTJ의 터널 배리어를 형성하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다. 산화물 터널 배리어의 제작에 있어서의 중요한 포인트는, 터널 배리어층의 하지(下地)가 되는 강자성 전극층의 표면 산화 및 산화물 터널 배리어 내의 산소 프로파일의 불균일화를 어떻게 하여 피할지에 있다.
- [0010] 일반적으로, 터널 배리어의 퇴적 방법은 산화물을 직접 퇴적하는 방법과, 금속을 퇴적한 후 그 산화 처리를 행하는 방법으로 나뉜다. 직접 퇴적하는 방법으로서 산화물 타깃을 사용한 RF-스퍼터링, 또는 산소 분위기 하에서 금속 타깃을 사용한 반응성 스퍼터링을 들 수 있다. 금속을 퇴적한 후, 산화 처리를 행하는 경우, 산화 처리 방법으로서 자연 산화, 플라즈마 산화, 라디칼 산화, 혹은 오존 산화를 행하는 방법을 들 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 실온에서 충분한 크기의 TMR비를 갖고, 스핀트로닉 제품으로서 허용되는 범위의 RA(규격화 저항)인 MTJ 디바이스를 제작하는 것은 어렵다. 이것은 스핀 트랜스퍼 토크 MRAM 제품이면 RA는 50Ωμm² 미만, TMR값은 150%보다 높은 것이 요구되고, 면 밀도가 250Gbit/in² 정도인 하드 디스크의 판독 헤드이면 RA는 2Ωμm² 이하, TMR값은 실온에서 30%를 초과하는 것이 요구되기 때문이다.
- [0012] MTJ 개발에 있어서의 치명적인 장애 중 하나는, 매우 얇은 막 두께에 있어서 터널 배리어의 막 두께를 균일하게 제어하는 것이다. 터널 배리어의 막 두께가 너무 얇아지면 전기적인 핀 홀 등이 발생하여, 스핀 의존 터널링에 기여하지 않는 리크 전류가 발생할 가능성이 크다. 이것은 신호 대 잡음비(S/N)를 크게 열화시키는 원인이 된다.
- [0013] 또 하나의 장애는, 과잉의 산화 또는 산화 부족이나, 하지(下地) 강자성 전극층의 산화 등에 의해 일어나는 터널 배리어 재료의 화학량론으로부터의 편차이다. 이들은 표면 산화된 하지 강자성층에서의 스핀 산란에 의해 터널 배리어의 두께가 증가한 것과 동일한 효과를 초래하고, 이 때문에 인가 전압에 대한 특성의 불균등이나, 이상한 RA의 증가나 TMR값의 감소를 야기한다[Park 등, J. Magn. Magn. Mat., 226-230(2001), p926]. 도 2는 터널 배리어를 형성할 때의 다양한 산화 상태를 도시한다. 도 2 중 「RL」은 터널 배리어 하에 형성되는 강자성 기준층을 나타내고, 「FL」은 터널 배리어 위에 형성되는 강자성 프리층을 나타낸다.

- [0014] 최근, MgO를 갖는 MTJ와 같이 RF-스퍼터링에 의해 소결 세라믹 타겟으로부터 터널 배리어를 직접 퇴적하면, 모든 스핀트로닉 제품에서 요구되는 RA가 얻어지고, 핀 홀 구조도 없어, 매우 높은 TMR값이 얻어지는 것이 확인되었다(일본 특허 출원 제2006-058748호). 그러나, RF-스퍼터링에서는 챔버의 상태나 파티클의 발생에 의해 MR값 및 RA가 매우 변화되기 쉽다고 하는, 양산화에 있어서 해결이 곤란한 문제가 있다[Oh 등, IEEE Trans. Magn., 42(2006), p2642]. 또한, RF-스퍼터링에 의해 제작된 MgO 터널 배리어의 MTJ 디바이스의 최종적인 RA 분포(1 σ)는 10% 이상인 것이 보고되고 있다. 이에 대해, Mg를 퇴적시킨 후에 산화 처리를 행하여 제작된 MgO 터널 배리어의 MTJ 디바이스는 RA 분포(1 σ)가 3% 미만이었다(미국 특허 출원 공개 2007/0111332).
- [0015] 또한, AlO_x 터널 배리어의 MTJ 디바이스를 제작하기 위해서는 금속을 퇴적시킨 후, 플라즈마 산화하는 방법이 널리 사용되고 있다. 그러나 플라즈마 산화에서는 반응성이 높기 때문에, 매우 얇은 금속층만을 산화하는 것은 어렵고, 특히 MgO를 형성할 때의 Mg의 산화 속도는 매우 빨라, 확실하게 하지 강자성층의 계면까지 산화되어 버린다. 하지 강자성층의 산화는 오존 산화와 비교하면, TMR값은 거의 동등하기는 하나, RA의 현저한 증가를 초래한다. AlO_x 터널 배리어의 MTJ에 대해, 플라즈마 산화 처리를 한 경우의 RA 및 TMR값은 10000 $\Omega\mu\text{m}^2$, 45%이며[Tehrani et al. IEEE Trans. Magn., 91(2003) p703], 한편 오존 산화 처리를 한 경우의 RA 및 TMR값은 1000 $\Omega\mu\text{m}^2$, 30%이다[Park et al. J. Magn. Magn. Mat., 226-230(2001), p926].
- [0016] 이에 대해, MgO 터널 배리어를 형성하는 방법으로서 라디칼 산화나 오존 산화 등의 더욱 저에너지의 산화 처리가 제안되고 있다. 그러나 8Å의 Mg를 라디칼 산화함으로써 얻어진 RA 및 TMR값은 230 $\Omega\mu\text{m}^2$, 90%이고, 13Å의 Mg를 오존 산화함으로써 얻어진 RA 및 TMR값은 1000 $\Omega\mu\text{m}^2$, 10%이다. 스핀 트랜스퍼 토크 MRAM 제품에는 RA가 50 $\Omega\mu\text{m}^2$ 미만이고 TMR값이 150%를 초과할 필요가 있으며, 이들에 적용하기에는 TMR값이 지나치게 낮고, RA가 지나치게 높다. 이것은, Mg의 라디칼 산화 및 오존 산화 처리가 MgO 터널 배리어를 형성할 때 Mg의 산화를 컨트롤하기에 충분히 저에너지이며, 산화 속도가 느리다고 할 수는 없다는 것을 암시하고 있다. 또한, 에너지가 낮은 산화 처리는 자연 산화에 의해 달성될 수 있다. 그러나 접합의 저항은 매우 낮으며, 이것은 불균일한 산화가 접합 영역의 불균일한 전류를 일으키고 있기 때문이라고 생각된다[Park 등, J. Magn. Magn. Mat., 226-230(2001), p926].

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자는, 이하의 지식 등으로부터 본 발명을 발견했다.
- [0018] 금속 계면 위에 있어서의 산화물의 단분자층의 형성은 2개의 반응 물질(금속 및 산소)을 분리하고, 그 분리는 산화의 진행에 수반하여 커진다. 이것은, 산화 처리를 계속하기 위해서는, 반응 물질의 한쪽 또는 양쪽의 이동이 필요한 것을 암시하고 있다.
- [0019] 금속 산화의 이론에 따라 모트(Mott) 및 카브레라(Cabrera)는 산화물에 형성되는 전기장에 의해 실온에서의 이온 이동도가 낮아지는 경향이 강해진다고 제안하고 있다[Mott, Trans. Faraday Soc., 35(1939), p1175 및 Cabrera, Phil. Magaz., 40(1949), p175].
- [0020] 이 모델은, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이 전자가 금속 표면에 최초로 형성되는 산화물 박층을 터널링하고, 산화물 표면에 화학 흡착한 산소 원자를 이온화한다. 이것은 산화물을 횡단하는 균등한 전기장을 형성하고, 이 균등한 전기장이 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이 페르미 에너지 준위의 시프트를 초래한다.
- [0021] 모트 및 카브레라는 금속 이온은 산화물 중에서 이동종이 되고, 금속/산화물 계면 또는 산화물/금속 계면의 결합 부분을 호핑하여 산화물을 통과한다고 상정하고 있다.

수학식 1

$$v \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right)$$

[0022]

수학식 2

$$v \exp\left(\frac{-(W - qaE)}{k_B T}\right)$$

[0023]

[0024] 전기장이 형성되어 있지 않은 경우의 금속 이온의 호핑 확률은 수학식 1로 표현되어 있다. 수학식 1 중 v 는 진동수, W 는 금속으로부터 산화물로 호핑하는데 필요한 활성화 에너지, k_B 는 볼트먼 상수, T 는 온도이다. 산화물을 횡단하는 전기장이 형성되어 있을 때의 금속 이온의 호핑 확률은 수학식 2로 표현된다. 수학식 2 중 q 는 전자의 전하, a 는 도 4에 도시된 바와 같이 호핑 거리이다.

[0025] 산화물을 횡단하여 형성된 전기장의 구동에 의해, 이온의 호핑 확률은 현저하게 커지고 있으며, 이에 의해 금속의 최초의 산화가 실온에서 일어나는 것이 설명된다. 모트 및 카브레라 모델은, 이동층은 금속/산화물 계면으로부터 유도된 금속 이온이라고 상정하고 있으나, 최근 산화물에 있어서의 깊이 방향의 산소 프로파일링에 의해 산소 이온은 산화물 격자 결합의 마이그레이션에 의해 수송되는 것이 명백해졌다[Starodub et al. Surf. Scie. (2004), p199].

[0026] 또한, 모트 및 카브레라 모델은, 금속 및 산화물의 균일하고 평탄한 층을 상정하고 있다. 그러나 실제로 물리적 기상 성장법(PVD)에 의해 퇴적된 금속의 얇은 막은, 결정립 구조에 관계한 표면 morphology를 갖는 나노미터 스케일의 결정립에 의해 구성되어 있다.

수학식 3

$$\Phi(eV) = \Phi_{\infty} + \Delta\Phi$$

[0027]

[0028] 이 결정립의 구조는 금속 표면의 일함수를 수학식 3으로 표현한 바와 같이 수정한다. 수학식 3 중 Φ_{∞} 은 균일한 금속의 일함수, $\Delta\Phi$ 는 결정립 구조에 관계한 morphology에 의한 일함수의 변화이다.

수학식 4

$$\Delta\Phi = \frac{3}{8} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R}$$

[0029]

[0030] 수학식 4 중 R 은 결정립의 반경, ϵ_0 은 진공의 유전율, ϵ_r 은 비유전율이다[Wood, Phys. Rev. Lett., 46(1981), p749].

[0031] 일함수는 산화물을 횡단하는 구동 전기장을 제어하고, 이에 의해 산화 속도도 또한 지수 함수적으로 현저하게 수정될 수 있다. 금속층의 결정립 크기가 작고, 표면이 매끄러워지면 일함수는 증대하고, 산화물에 있어서의 전기장의 균형 및 포텐셜의 차이가 감소하여, 결과적으로 산화 속도는 현저하게 감소한다.

[0032] 따라서, MTJ의 터널 배리어의 균일한 막 두께의 제어 및 화학량론 조성의 균일성을 달성할 때의 전술한 장애를 극복하기 위해 금속층의 미세 구조를 수식함으로써, 산화 속도를 억제한 산화를 행하는 것이 필요하다.

[0033] 이상에서, 본 발명에서는, 산화 처리 전에 터널 배리어를 구성하는 금속층을 이온 충격시킴으로써 산화 전의 금속의 표면 미세 구조를 수식하여, 그레인 크기가 미세화되어 더욱 평탄하게 한다. 이에 의해 산화물을 횡단하는 구동 전기장이 감소하고, 이에 의해 산화 속도가 억제되어 산소 프로파일을 균일화할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, TMR값이 높고 RA가 낮은 MTJ 디바이스를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 첨부 도면은 명세서에 포함되고, 그 일부를 구성하며, 본 발명의 실시 형태를 도시하고, 그 기술은 모두 본 발명의 원리를 설명하기 위하여 사용된다.

도 1은 자기 터널 접합의 개략도이다.

도 2는 금속 퇴적에 이은 산화 후의 터널 배리어의 다양한 산화 상태를 도시하는 개략도로서, (a)는 이상적인 배리어, (b)는 산화 부족, (c)는 과산화, (d)는 불균일한 산화를 도시한다.

도 3은 산화층을 횡단하여 형성되는 전기장의 개략도로서, (a)는 초기 상태; 금속의 E_F 보다도 0의 2p 궤도의 준위가 낮은 상태, (b)는 금속으로부터 산소로의 전자의 터널링에 의해 평형 상태이면서 산화물층을 횡단하는 전기장 중에 있어서의 에너지 레벨을 도시한다.

도 4는 금속 이온이 최초로 호핑하는데 필요한 활성화 에너지의 개략도로서, (a)는 산화물을 횡단하는 전기장이 없는 상태, (b)는 산화물을 횡단하는 전기장이 있는 상태를 도시한다.

도 5a는 본 발명의 방법에 의해 제작된 MgO 터널 배리어를 갖는 MTJ의 퇴적 시퀀스의 개략도이다.

도 5b는 본 발명의 방법에 의해 제작된 MgO 터널 배리어를 갖는 MTJ의 퇴적 시퀀스의 개략도이다.

도 6은 서로 다른 스퍼터링 처리에 의해 발생하는 파티클 수의 비교를 도시한다.

도 7은 Mg층의 플라즈마 트리트먼트를 실행하지 않은 경우의 그레이н 크기와, 플라즈마 트리트먼트를 실행한 경우의 그레이н 크기의 비교를 예시하는 도면이다.

도 8은 효과 확인 시험의 결과를 도시하는 도면이다.

도 9는 MTJ의 제조 장치를 예시하는 도면이다.

도 10은 MgO 터널 배리어의 두께의 비교를 도시하는 도면이다. (a)는 플라즈마 트리트먼트를 실행하지 않은 경우를 도시하고, (b)는 플라즈마 트리트먼트를 실행한 경우를 도시한다. 사진은 고분해능 전자 현미경에 의해 얻은 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 이 실시 형태에 기재되어 있는 구성 요소는 어디까지나 예시이며, 본 발명의 기술적 범위는 청구범위에 의해 확정되는 것이며, 이하의 개별의 실시 형태에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0037] (제1 실시 형태)

[0038] 도 1에 터널 저항(TMR) 센서 또는 기억 소자의 전형적인 퇴적 구조를 도시한다. 대부분의 MTJ는 강자성 피닝층(110), 합성 반강자성 핀드층(120), 터널 배리어(130) 및 강자성 프리층(140)을 포함하여 구성된다. 도 1에 도시된 퇴적 구조에서는, 합성 반강자성 핀드층(120)은, 강자성 핀드층(121), 비자성 스페이서(122) 및 강자성 기준층(123)을 포함하여 형성된다.

[0039] 우선, 불순물을 클리닝하는 목적으로, 플라즈마 트리트먼트에 의해 기판(101)의 표면을 에칭한다. 플라즈마 처리한 기판(101)의 표면에 하지층(102)(예를 들어, Ta/CuN/Ta/CuN/Ru)을 퇴적하고, 그 위에 반강자성 피닝층(110)(예를 들어 IrMn)을 퇴적한다. 그 후, 강자성 핀드층(121)(예를 들어 $Co_{70}Fe_{30}$)을 반강자성 피닝층(110) 위에 퇴적한다. 금속 스페이서(122)(예를 들어 Ru)를 강자성 핀드층(121) 위에 퇴적하고, 강자성 기준층(123)(예를 들어 CoFeB)을 금속 스페이서(122) 위에 퇴적한다. 그리고 금속 Mg를 강자성 기준층(123) 위에 최종적인 목적의 두께보다도 두껍게 퇴적한다. 이 금속 Mg에 대하여 Ar 이온을 사용한 플라즈마 트리트먼트를 실행하고, 과잉의 Mg를 제거하여 원하는 두께의 Mg층을 형성한다.

[0040] 플라즈마 트리트먼트를 행한 Mg층에 대하여 라디칼 산화를 행하고, MgO로 이루어지는 터널 배리어(130)를 형성한다. 이 터널 배리어(130) 위에 CoFeB 강자성 프리층(140)을 퇴적하고, 이 CoFeB 강자성 프리층(140) 위에 Ta/Cu/Ta/Ru로 이루어지는 캐핑층(150)을 퇴적한다. 기판을 어닐 노에 반송하여 어닐 처리를 실행한다.

- [0041] 도 9는 제1 실시 형태에 있어서의 MTJ 디바이스 제조 장치를 예시하고 있으며, 자기 터널 접합 디바이스를 가공하기 위한 진공 처리 시스템의 개략 평면도이다.
- [0042] 도 9의 진공 처리 시스템은 물리적 기상 성장법에 의해 박막을 퇴적할 수 있는 복수의 퇴적 챔버(230, 240, 250)를 구비한 클러스터형의 시스템이다. 이 복수의 퇴적 챔버(230, 240, 250)는 중앙에 로봇 로더(도시하지 않음)를 구비한 진공 반송 챔버(280)에 접속되어 있다. 또한, 진공 반송 챔버(280)에는 기판을 탑재 또는 탈리시키기 위한 2개의 로드 로크 챔버(210)가 접속되어, 로봇 피더에 기판을 공급 또는 로봇 피더에 의해 반송되는 기판을 회수할 수 있게 되어 있다.
- [0043] 또한, 진공 처리 시스템은 탈가스 챔버(270) 및 전처리 에칭/에칭 챔버(220)를 구비한다. 또한, 진공 처리 시스템은 산화 챔버(260)를 구비한다. 진공 처리 시스템의 각 챔버는 챔버 사이의 통로를 개폐하기 위한 게이트 밸브를 통하여 접속되어 있다.
- [0044] 또한, 진공 처리 시스템의 각 챔버는 펌프 시스템, 가스 도입 시스템 및 전력 공급 시스템을 구비한다. 또한, 가스 도입 시스템은 매스 플로우 컨트롤러 등의 유량 제어 장치를 구비하고, 펌프 시스템은 펌프와 챔버 사이에 배치되는 밸브 등의 컨덕턴스를 조정하는 컨덕턴스 조정 수단을 구비한다. 또한, 도시하지 않았으나 챔버 내의 압력을 측정하기 위한 압력계를 구비한다. 그리고 압력계의 출력 결과에 기초하여, 유량 제어 장치 및 컨덕턴스 조정 수단의 동작에 의해 소정 시간 챔버를 소정 압력으로 제어할 수 있다.
- [0045] 진공 처리 시스템의 각 퇴적 챔버(230, 240, 250)에서는, 자성층 및 비자성 금속층을 1층씩 스퍼터링법에 의해 기판 위에 퇴적시킨다. 퇴적 챔버에는, 예를 들어 CoFe를 포함하는 타깃, Ru를 포함하는 타깃, CoFeB를 포함하는 타깃 및 Mg를 포함하는 타깃이 배치된다. 또한, 반강자성 재료, 시드 재료, 캐핑 재료의 타깃이 어느 하나 이상의 퇴적 챔버에 배치된다.
- [0046] 또한, 상부 전극 재료 및 하부 전극 재료의 타깃이 어느 하나 이상의 퇴적 챔버에 설치된다. 전처리 에칭 및 플라즈마 트리트먼트는 전처리 에칭/에칭 챔버(220)에서 실시된다. 산화 처리는 산화 챔버(260)에서 실시된다.
- [0047] 다음에 MTJ의 형성 방법의 더욱 구체적인 예에 대하여 설명한다.
- [0048] 도 5a에 MgO 터널 배리어를 갖는 MTJ의 퇴적 시퀀스의 일례를 도시한다. 이들 퇴적 시퀀스는, 진공 처리 시스템의 각 구성 요소를 제어하는 컨트롤러에 의해 프로그램을 실행시킴으로써 실시된다.
- [0049] 도 5a의 a는, 합성 반강자성 핀드층(120) 위에 금속 Mg층(131)(두께 1.6nm)을 퇴적한 상태를 도시한다. 본 실시 형태에서는, 금속 Mg층(131)은 DC 스퍼터링에 의해 형성된다. 파티클의 발생은, MRAM의 대량 생산에 있어서 주의해야 할 사항이며, 이것은 MgO 세라믹 타깃을 사용하여 RF-스퍼터링에 의해 MgO 터널 배리어를 제작한 경우에 일어나기 쉽다. 도 6에 도시된 바와 같이 RF-스퍼터링과 DC-스퍼터링에 의해 생성되는 파티클의 수는 명백하게 상이하다. 퇴적 챔버 사이에서 기판을 반송하는 동안에 생성되는 메카니컬 파티클의 수를 비교하면 0.16 μm 보다도 큰 크기의 파티클의 수가, 금속 Mg 타깃을 사용한 DC-스퍼터링에 의한 경우보다도 MgO 세라믹 타깃을 사용한 RF-스퍼터링에 의한 경우가 1자리수 더 많다. 파티클의 수는, KLA 텐코(Tencor) SP1 시스템에 의해 200mm 기판에 대하여 측정함으로써 얻었다. 이로 인해, 금속 Mg층을 DC-스퍼터링에 의해 퇴적하는 처리는 파티클 프리 프로세스라고 할 수 있다.
- [0050] 도 5a의 b에서는 플라즈마 트리트먼트를 실행한다. 제1 실시 형태에서는, 기판 홀더측의 전극 및 그 대향 전극 중, 기판 홀더측의 전극에 전력을 투입함으로써 용량 결합형의 플라즈마를 생성한다. 30W의 RF 전력을 플라즈마 생성용 전력으로서 공급하고, Ar 가스의 유량을 30sccm으로 하여 Ar 가스의 플라즈마를 생성한다. 또한, 이 플라즈마 트리트먼트 조건 하에서의 Mg의 에칭률은 0.02nm/sec이며, 20초간 처리를 행함으로써 1.6nm의 금속 Mg층(131)을 0.4nm 에칭하여 1.2nm로 했다. 이 플라즈마 트리트먼트는 Mg층의 표면을 에칭할 뿐만 아니라, 남은 Mg층의 표면 미세 구조를 수식한다. Mg층(Mg의 원자 질량: 24.31g/mol)에 대한 충돌 Ar 이온의 원자 질량(Ar의 원자 질량:39.95g/mol)을 고려하면, 충돌 에너지의 대부분은 타깃이 되는 Mg층으로 이행하고, 이 때문에 표면 몰폴로지 및 미세 구조가 크게 수식되고, 그레인 크기가 미세화되며, 표면이 평탄화된다. 즉, 도 7에 도시된 바와 같이 동일한 두께 1.2nm의 Mg층에서도 플라즈마 트리트먼트를 행한 Mg층[도 7의 (b)]은, 미처리된 Mg층[도 7의 (a)]에 비해 그레인 크기가 작고, 표면이 평탄하다.
- [0051] 도 5a의 c에 도시된 라디칼 산화는 일 실시 형태에 있어서는 상부 이온화 전극과 기판 사이에 전기적으로 접지된 샤워 플레이트를 구비한 산화 챔버(260)에서 실시한다. 산소 플라즈마는, 예를 들어 산소 유량 600sccm의 조건 하에서 상부 이온화 전극에 800W의 RF 전력을 투입함으로써 생성된다. 샤워 플레이트가 전기적으로 접지

되어 있기 때문에 이온이나 전자와 같은 하전 입자는 통과할 수 없지만, 산소 라디칼은 샤워 플레이트를 통과하여 기판에 조사된다. 라디칼 산화는 90초간 실행하고, 1.2nm의 Mg층(131')을 산화하여 MgO 터널 배리어(132)를 형성했다.

[0052] 도 5a의 d에서는 CoFeB 강자성 프리층(140), 캐핑층(150) 및 상부 전극층을 MgO 터널 배리어 위에 퇴적한다. 그리고 각 층의 퇴적 종료 후, 자장 어닐링을 3K0e의 자장 조건 하에서 180℃, 2시간, 그 후에 3K0e의 자장 조건 하에서 360℃, 2시간 실행한다. 이와 같이 2공정 어닐링에서는, 우선 비교적 저온의 어닐링에서 MgO 터널 배리어(130)의 결정화가 촉진된다. 그리고 그 후의 더욱 고온의 어닐링에 의해, CoFeB 강자성 프리층(140)이 MgO 터널 배리어(130)의 결정을 주형으로 하여 결정화된다. 이에 의해, 높은 TMR비를 실현하는 양호한 결정 구조가 형성된다.

[0053] 다음에, 본 발명의 효과 확인 시험을 행했으므로 설명한다.

[0054] 비교를 위해, 본 발명의 실시예와, 플라즈마 트리트먼트를 실행하지 않은 비교예의 MgO 터널 배리어를 갖는 MTJ를 제작했다. 그리고 MgO 터널 배리어의 MTJ의 자기 수송 특성을 CIPT법(평면 전류 터널법)에 의해 측정했다.

[0055] 도 8에 결과를 도시한다. 도 8의 (b)에 도시된 바와 같이 제1 실시 형태의 방법에 의해 형성된 MgO를 갖는 실시예의 MTJ에서는 RA가 많이 감소하여 $350\Omega\mu\text{m}^2$ 이 되어, 160%의 높은 TMR값을 실현했다. 한편, 비교예의 MTJ는 도 8의 (a)에 도시된 바와 같이 RA가 $580\Omega\mu\text{m}^2$, TMR값이 160%이었다.

[0056] 또한, HRTEM(고분해능 투과 전자 현미경법)을 사용하여, 실시예 및 비교예의 MTJ의 구조 해석을 행했다. 그 결과, 도 10에 도시된 바와 같이 실시예의 MgO 터널 배리어의 MTJ에 있어서의 두께는 1.48nm이며, 한편 비교예의 MgO 터널 배리어는 2.01nm이었다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 라디칼 산화 전의 Mg의 두께 및 라디칼 산화 조건은 동일하다. 이 MgO의 두께의 차이가 RA의 큰 차이를 초래하고 있다고 설명할 수 있다.

[0057] 또한, 제1 실시 형태의 한층 더한 조정에 의해, RA가 $50\Omega\mu\text{m}^2$ 미만이고 TMR이 160%를 초과하는 MTJ가 기대된다. 제1 실시 형태에서 기재한 방법에 의해 제작되는 MTJ는 고밀도/고 퍼포먼스의 스핀 트랜스퍼 토크 MRAM 제품에 적합하다.

[0058] (제2 실시 형태)

[0059] 도 5b에 제2 실시 형태의 MgO의 퇴적 시퀀스를 도시한다.

[0060] 제2 실시 형태에서는, CoFeB 강자성 기준층(123) 위에 1.6nm의 두께로 금속 Mg층(131)을 퇴적하고, 플라즈마 트리트먼트에 의해 금속 Mg층을 0.4nm 에칭 제거 및 미세 구조의 수식을 행하고, 라디칼 산화 처리에 의해 MgO 터널 배리어(132)를 형성한다. 그 후, MgO 터널 배리어(132) 위에 Mg캡층(139)을 0.3nm 퇴적한다.

[0061] 상술한 바와 같이, 금속 Mg의 퇴적은 DC 스퍼터링에 의하면, 파티클의 생성을 억제할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 플라즈마 트리트먼트는, 예를 들어 30W의 RF 전력을 플라즈마 생성용 전력으로서 공급하고, Ar 가스의 유량을 30sccm으로서 Ar 가스의 플라즈마를 생성한다. 또한, 이 플라즈마 트리트먼트 조건 하에서의 Mg의 에칭률은 0.02nm/sec이며, 20초간 처리를 행함으로써 1.6nm의 금속 Mg층(131)을 0.4nm 에칭하여 1.2nm로 한다. 라디칼 산화도, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 산소 플라즈마를, 예를 들어 산소 유량 600sccm의 조건 하에서 상부 이온화 전극에 800W의 RF 전력을 투입함으로써 생성한다. 이 라디칼 산화를, 예를 들어 90초간 실행하고, 1.2nm의 Mg층(131')을 산화하여 MgO 터널 배리어(132)를 형성한다.

[0062] 그리고 도 5b의 i에 도시된 바와 같이, CoFeB 강자성 프리층(140), 캐핑층(150) 및 상부 전극층을 MgO 터널 배리어 위에 퇴적한다. 그리고 각 층의 퇴적 종료 후, 자장 어닐링을 3K0e의 자장 조건 하에서 180℃, 2시간, 그 후에 3K0e의 자장 조건 하에서 360℃, 2시간 실행한다. 이와 같이 2공정 어닐링에서는, 우선 비교적 저온의 어닐링에서 MgO 터널 배리어(130)의 결정화가 촉진된다. 그리고 그 후의 더욱 고온의 어닐링에 의해, CoFeB 강자성 프리층(140)이 MgO 터널 배리어(130)의 결정을 주형으로 하여 결정화된다. 이에 의해, 높은 TMR비를 실현하는 양호한 결정 구조가 형성된다.

[0063] 이상과 같이, MgO 터널 배리어(132) 위에 Mg캡층(139)을 형성함으로써, CoFeB 강자성 프리층(140)의 계면의 산화를 방지하여 높은 TMR을 실현할 수 있다.

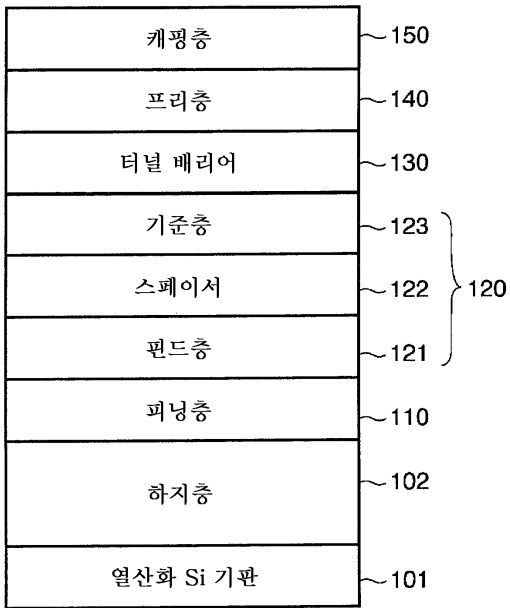
[0064] 또한, 제2 실시 형태의 한층 더한 조정에 의해 RA가 $50\Omega\mu\text{m}^2$ 미만이고, TMR이 160%를 초과하는 MTJ가 기대된다. 제1 실시 형태에서 기재한 방법에 의해 제작되는 MTJ는 고밀도/고 퍼포먼스의 스핀 트랜스퍼 토크

MRAM 제품에 적합하다.

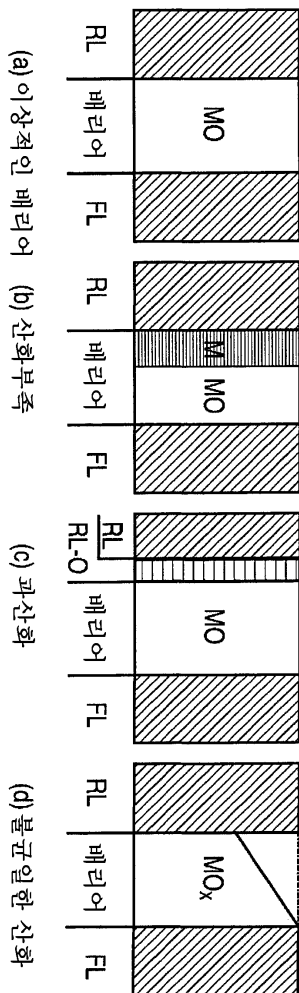
- [0065] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명했지만, 본 발명의 적용은 상기 실시 형태에 한정되지 않는다.
- [0066] 예를 들어, MTJ를 갖는 소자의 적층 구성은, 도 1에 도시된 것에 한정되지 않는다.
- [0067] 또한, 산화 처리는 라디칼 산화에 한정되지 않고, 예를 들어 플라즈마 산화, 오존 산화 및 자연 산화도 적용 가능하다.
- [0068] 또한, 터널 배리어를 형성하기 위한 금속층은 Mg, Al, Cr, Ni, Ta, Ti, Hf, Si, Zr 및 Ga 중 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다. 마찬가지로, 캡층은 Mg에 한정되지 않고, 예를 들어 Al, Cr, Ni, Ta, Ti, Hf, Si, Zr 및 Ga 중 적어도 1종 이상을 함유하는 층으로 할 수 있다.
- [0069] 또한, 강자성 프리층이나 강자성 기준층 등의 강자성층은 CoFeB로 형성되는 것에 한정되지 않고, 예를 들어 강자성층에 사용되는 재료로서는 CoFe, Fe, NiFe, 이들을 주성분으로 하고 다른 첨가물을 포함하는 재료를 들 수 있다. 또한, Co, Fe, B를 1:1:1 이외의 구성비(예를 들어, 60:20:20)로 포함하는 재료도 사용할 수 있다. 또한, 다른 원소를 포함하는 재료를 사용할 수도 있다.
- [0070] 또한, 강자성층은 단층에 한정되지 않고, 보자력이 서로 다른 2개 이상의 강자성층으로 구성해도 되거나, 혹은 보자력이 서로 다른 강자성층 사이에 비자성 스페이서를 개재시켜도 좋다.
- [0071] 또한, 이와 같은 강자성층의 예로서는, 터널 배리어와의 계면이 CoFeB를 포함하는 층이며, 당해 CoFeB를 포함하는 층의 터널 배리어와는 반대측에 NiFe를 포함하는 층을 형성하는 것을 예시할 수 있다.
- [0072] 또한, 비자성의 스페이서를 개재시키는 예로서는 터널 배리어와의 계면이 CoFeB를 포함하는 층이며, 당해 CoFeB의 반대측의 계면에 Ru층, NiFe층을 순서대로 형성한 구조를 예시할 수 있다.
- [0073] 또한, 제1 실시 형태에서는 강자성 기준층이 강자성 프리층보다도 기판측에 형성되어 있으나, 반대로 강자성 프리층을 기판측에 형성해도 좋다.
- [0074] 터널 배리어와의 계면이 아몰퍼스 상태인 층은 터널 배리어를 결정화의 주형으로 하여, 전술한 자장 어닐링 처리 중에 결정화된다. 이것이 높은 TMR의 실현을 가능하게 한다.
- [0075] 또한, DC-스퍼터링뿐만 아니라, RF-스퍼터링에 의해 강자성층을 형성해도 좋다. 또한, 스퍼터링에 한하지 않고, 에피택셜 성장에 의해 강자성층을 형성해도 좋다. 스퍼터링법을 사용함으로써, 저비용이면서 또한 신속하게 제조 가능하다.
- [0076] 또한, 플라즈마 트리트먼트는 아르곤 가스의 사용에 한정되지 않고, 예를 들어 Mg보다도 원자 질량이 무거운 A, Kr, Xe 등의 불활성 가스를 사용할 수도 있다. 또한, 불활성 가스의 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 플라즈마 트리트먼트를 실행할 때의 플라즈마는 유도 결합형 플라즈마 등이어도 좋다. 또한, 플라즈마 트리트먼트 실행 전의 금속 Mg층(131)의 두께(제1 두께)는 10Å 이상 20Å 이하인 것이 바람직하고, 플라즈마 트리트먼트 실행 후의 두께(제2 두께)는 6Å 이상 14Å 이하인 것이 바람직하다. 여기서, (제2 두께/제1 두께)는, 예를 들어 3/10 이상, 5/7 이하가 바람직하다. 너무 두께의 비가 크면 본 발명의 효과가 얻어지지 않고, 너무 두께의 비가 작으면, 즉 에칭량이 지나치게 많으면 MTJ의 특성이 악화된다.
- [0077] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 첨부 도면의 참조에 의해 설명했지만, 본 발명은 이러한 실시 형태에 한정되는 것이 아니고, 청구범위의 기재로부터 파악되는 기술적 범위에 있어서 다양한 형태로 변경 가능하다.
- [0078] 본원은, 2008년 3월 7일에 제출된 일본 특허 출원 제2008-58404호를 기초로서 우선권을 주장하는 것이며, 그 기재 내용 모두를 여기에 인용한다.

도면

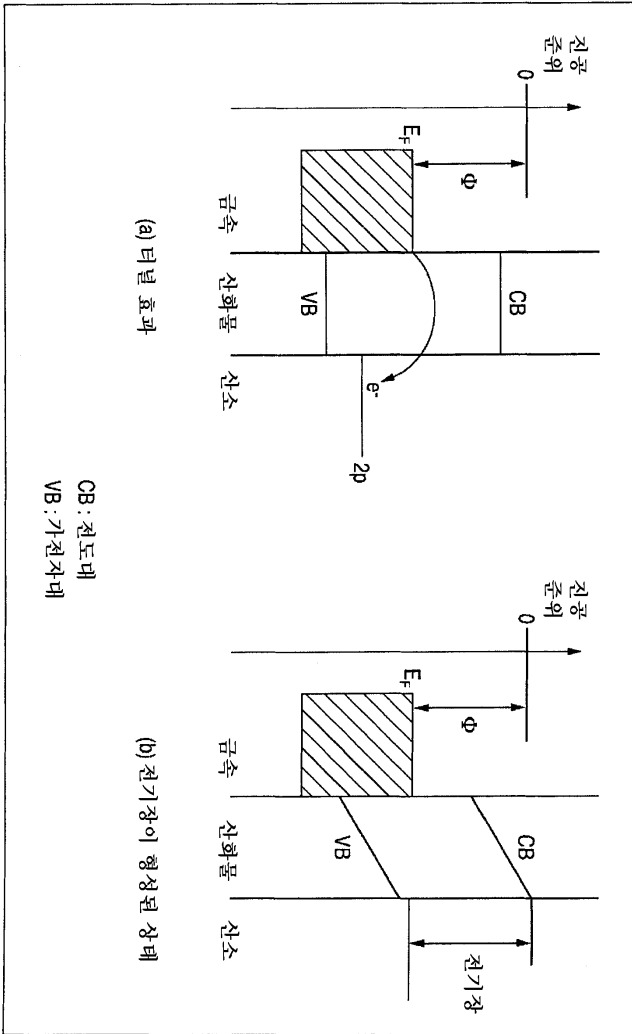
도면1



도면2

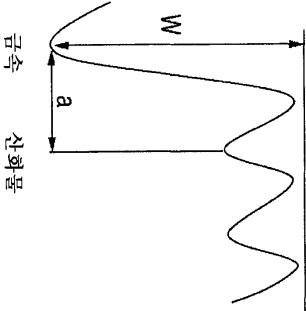


도면3

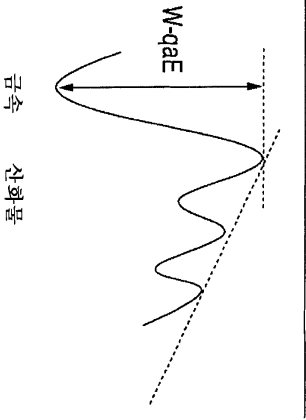


도면4

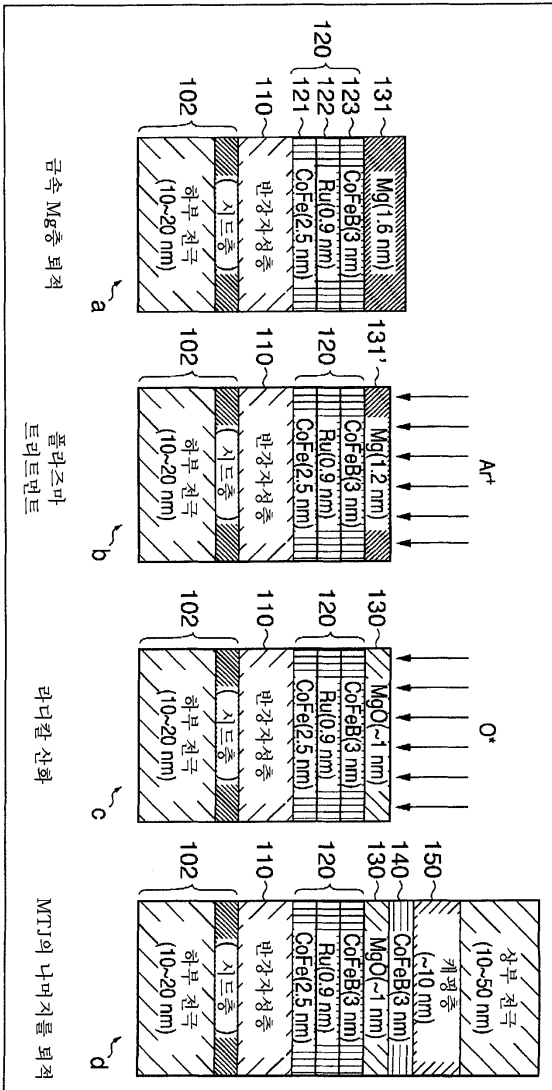
(a) 전기장이 없는 상태



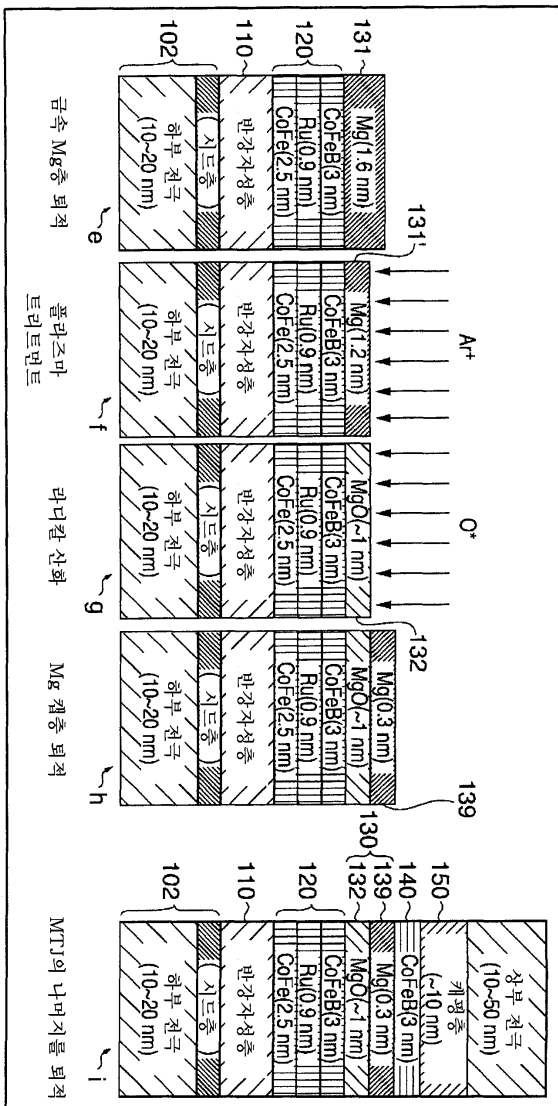
(b) 전기장이 있는 상태



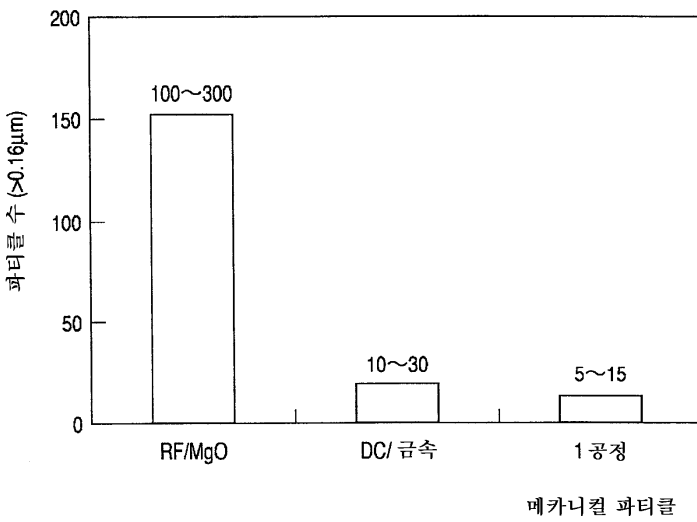
도면5a



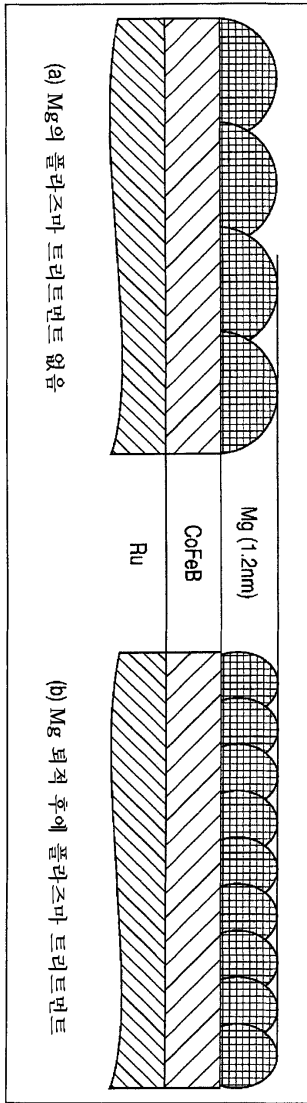
도면5b



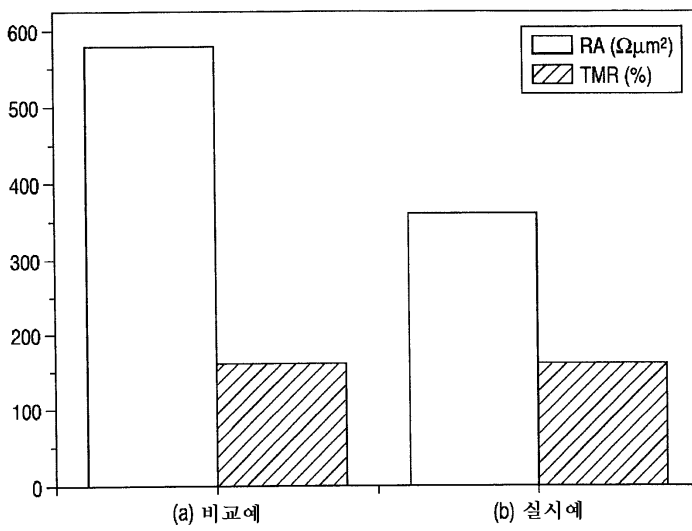
도면6



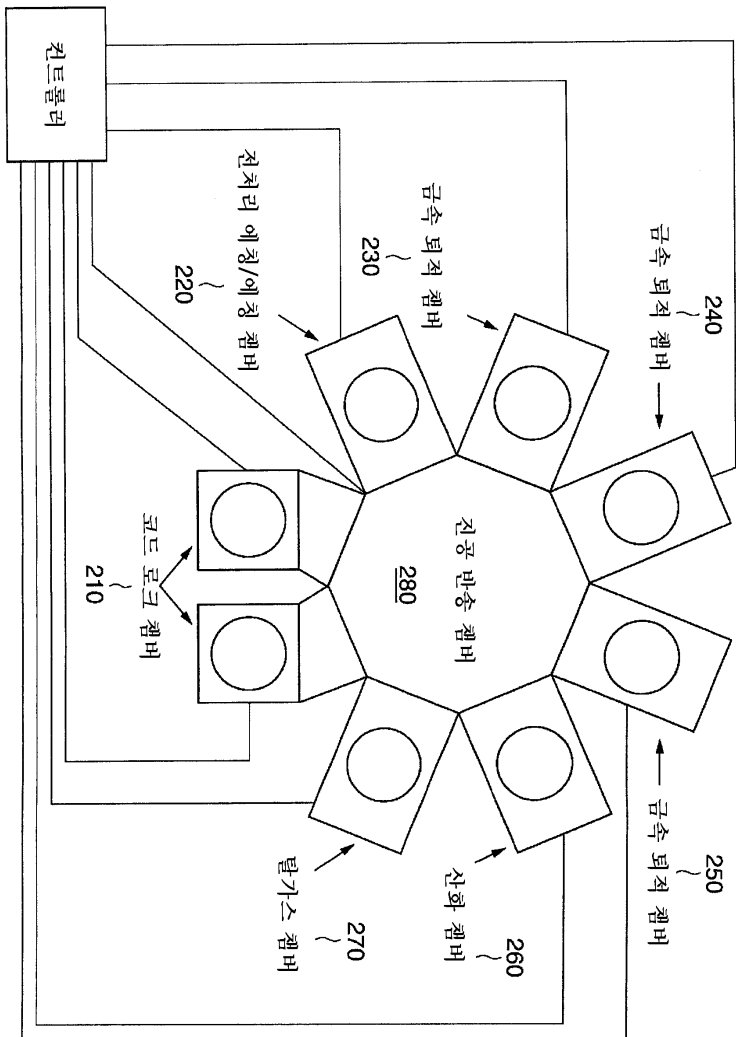
도면7



도면8



도면9



도면10

