

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：094130390

※申請日期：94 年 09 月 05 日

※IPC 分類：H01L43/08 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 磁阻效應元件

(英) Magnetoresistance effect device

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 佳能安內華股份有限公司

(英) CANON ANELVA CORPORATION

代表人：(中) 1. 今村有孝

(英) 1. IMAMURA, ARITAKA

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市麻生區栗木二一五一

(英) 2-5-1, Kurigi, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 獨立行政法人產業技術總合研究所

(英) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

代表人：(中) 1. 吉川弘之

(英) 1. YOSHIKAWA, HIROYUKI

地 址：(中) 日本國東京都千代田區霞關一丁目三番一號

(英) 3-1, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 大衛 賈耶帕威拉

(英) DJAYAPRAWIRA, DAVID D

國 籍：(中) 印尼

(英) INDONESIA

2. 姓 名：(中) 恆川孝二

(英) TSUNEKAWA, KOJI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 長井基將
(英) NAGAI, MOTONOBU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 前原大樹
(英) MAEHARA, HIROKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 山形伸二
(英) YAMAGATA, SHINJI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

● 姓名：(中) 渡邊直樹
(英) WATANABE, NAOKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 湯淺新治
(英) YUASA, SHINJI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

● 1. 日本 ; 2004/09/07 ; 2004-259280 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：磁阻效應元件

此磁阻效應元件，包含由一對強磁性層和位於那些的中間的阻擋層所構成的層積構造；至少一方的上述強磁性層，至少接於阻擋層的部分具有非晶形物質狀態，上述阻擋層為具有單結晶構造的 MgO 層。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10	TMR 元件
11	基板
12	TMR 元件部

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於磁阻效應元件及該製造方法，特別是，關於利用簡單的濺鍍成膜法而製作，具有極高的磁性阻抗比的磁阻效應元件及該製造方法。

【先前技術】

近年來作為非揮發性記憶體，注目於被稱為 MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory 磁阻式隨機存取記憶體) 的磁性記憶體裝置，持續進入實用化階段。MRAM 為構造簡單，容易十億位元級的超高積體化，因為利用磁矩的旋轉而使其產生記憶作用，所以可覆寫的次數非常大，而且，具有可將動作速度作為數奈秒程度的特性。

於第 4 圖表示 MRAM 的構造。於 MRAM101，102 為記憶體元件、103 為字元線、104 為位元線。多數的記憶體元件 102 的各個係被配置於複數的字元線 103 與複數的位元線 104 的各交點位置，配置於格子狀的位置關係。多數的記憶體元件 102 的各個為記憶 1 位元的資訊。

MRAM101 的記憶體元件 102，像第 5 圖所示的，由在字元線 103 與位元線 104 的交點位置，記憶 1 位元的資訊的磁阻效應元件亦即 TMR 元件 110、和具有開關機能的電晶體 106 所構成。該當記憶體元件 102 的主要的要素係使用 TMR (Tunneling Magneto resistance 穿隧磁阻)

元件 110 之點上。TMR 元件的基本的構造，如第 6 圖所示的，為由強磁性金屬電極（強磁性層）107／穿隧阻擋（穿隧障壁）層 108／強磁性金屬電極（強磁性層）109 所構成的三層的層積構造。TMR 素子 110 係藉由一對的強磁性層 107、109 與位於其中間的穿隧阻擋層 108 而構成。

TMR 元件 110 係像第 6 圖所示的，具有：於穿隧阻擋層 108 的兩側的強磁性層 107、109 之間施加必要電壓而流一定電流的狀態，驅動外部磁場，強磁性層 107、109 的磁化的方向為在平行相同時（稱「平行狀態」），TMR 元件的電阻成為最小（（A）的狀態：阻抗值 R_p ），強磁性層的磁化的方向為在平行相反時（稱為「反平行狀態」），TMR 元件的電阻係成為最大（（B）的狀態：阻抗值 R_A ）的特性。因此 TMR 元件 110，可藉由外部磁場而作出平行狀態與反平行狀態，作為阻抗值變化而進行資訊的記憶。

關於以上的 TMR 元件，為了實現有實用性的十億位元級的 MRAM，被要求「平行狀態」的阻抗值 R_p 與「反平行狀態」的阻抗值 R_A 的差大。作為該指標使用磁性阻抗比（MR 比）。MR 比係定義為「 $(R_A - R_p) \div R_p$ 」。

為了提高 MR 比，先前係進行強磁性金屬電極（強磁性層）的電極材料的最適化，或穿隧阻擋層的製造法的方法等。例如：在日本特開 2003-304010 號公報或日本特開 2004-63592 號公報，提案關於強磁性金屬電極（強磁

性層)的材料使用 $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{B}_z$ 等幾個的最適例。

開示於上述日本特開 2003-304010 號公報及日本特開 2004-63592 號公報的 TMR 元件的 MR 比係大略比 70% 低，有更提高 MR 比的必要。

另外，在最近，關於使用 MgO 阻擋層的單結晶 TMR 薄膜，使用 MBE 和超高真空蒸鍍裝置而製作 Fe/MgO/Fe 的單結晶 TMR 薄膜，成為得到 MR 比 88% 的報告（湯淺新治，以外 4 名，（“High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling”ナノエレクトロニクス研究所、応用物理の日本ジャーナル（奈米電子研究所，應用物理的日本期刊），2004 年 4 月 2 日發行，第 43 卷、第 4B 號、P.L588-L590）。此 TMR 薄膜係具有完全磊晶的單結晶構造。

爲了製作使用記載於上述的文獻的單結晶 MgO 阻擋層的單結晶 TMR 薄膜，有採用高價的 MgO 單結晶基板的必要。另外，藉由高價的 MBE 裝置之 Fe 膜的磊晶成長或藉由超高真空電子束蒸鍍的 MgO 的成膜等的高度的成膜技術成為必要，有成膜時間變長等的不適於量產性的問題。

【發明內容】

本發明的目的係在提供具有高 MR 比、提高量產性，提高實用性的磁阻效應元件及該製造方法。

有關本發明的磁阻效應元件及該製造方法係爲了達成上述目的，如以下的構成。

此磁阻效應元件，係包含由一對強磁性層和位於那些的中間的阻擋層所構成的層積構造；至少一方的強磁性層的至少接於阻擋層的部分爲非晶形狀態，阻擋層爲具有單結晶構造的 MgO 層爲特徵。

如藉由上述磁阻效應元件，在阻擋層具有單結晶構造，強磁性層間的電流的流動成爲可直進，成爲能將該 MR 比作爲非常高的值。

磁阻效應元件，理想爲 MgO 層係以濺鍍法成膜的單結晶層。如藉由此構成，爲中間層的阻擋層係可以簡單的方法製作，最適於量產。

磁阻效應元件，理想爲 MgO 層係使用 MgO 靶材，而且以濺鍍法形成的單結晶層。

磁阻效應元件，理想爲強磁性層爲 CoFeB 層。

磁阻效應元件的製造方法，係包含由一對強磁性層和位於那些的中間的阻擋層所構成的層積構造的磁阻效應元件的製造方法；成膜至少接於阻擋層的部分爲非晶形狀態的強磁性層，使用濺鍍法而製作具有單結晶構造的阻擋層的方法。

而且磁阻效應元件的製造方法，理想爲在製作 MgO 層的濺鍍法，係使用 MgO 靶材，而且實施 RF（高頻）磁控濺鍍。

如藉由本發明，因爲 TMR 元件等的磁阻效應元件的

中間層之穿隧阻擋層為具有單結晶構造的 MgO 層，可極度提高 MR 比，將此作為 MRAM 的記憶體元件而利用時，可實現十億位元級的超高積體度。而且，藉由上述的單結晶 MgO 層以濺鍍法成膜，可製作適於量產性、實用性高的磁阻效應元件。

【實施方式】

以下，根據添附圖面而說明本發明的合適的實施例。

第 1 圖係表示關於本發明的磁阻效應元件的層積構造的一例，表示 TMR 元件的層積構造。如藉由此 TMR 元件 10，則於基板 11 上構成 TMR 元件 10，例如形成 9 層的多層膜。在此 9 層之多層膜，由最下層的第 1 層向最上層的第 9 層，以「Ta」、「PtMn」、「70CoFe」、「Ru」、「CoFeB」、「MgO」、「CoFeB」、「Ta」、「Ru」的順序，層積磁性膜等。第 1 層（Ta：鉭）為基材層，第 2 層（PtMn）為反強磁性層。由第 3 層至第 5 層（70CoFe、Ru、CoFeB）所構成的層係形成磁化固定層。實質上的磁化固定層為由第 5 層的「CoFeB」所構成的強磁性層。第 6 層（MgO：氧化鎂）為絕緣層且為穿隧阻擋層。第 7 層（CoFeB）為強磁性層、磁化自由層。第 6 層（MgO）係形成位於該上下的一對強磁性層（CoFeB）之間的中間層。第 8 層（Ta：鉭）與第 9 層（Ru：鈦）形成硬遮罩層。藉由上述的磁化固定層（第 5 層的「CoFeB」）與穿隧阻擋層（第 6 層的「MgO」）與磁化自由層（第 7 層的

「CoFeB」)，形成作為基本的構造而在狹義的意味上之 TMR 元件部 12。為磁化固定層的第 5 層的「CoFeB」與為磁化自由層的第 7 層的「CoFeB」係已知作為非晶形狀態的強磁性體。為穿隧阻擋層的 MgO 層係如經過厚度方向而具有單結晶構造的被形成。

而且，於第 1 圖，於各層記載於括弧中的數值係表示各層的厚度，單位為「nm（奈米）」。該當厚度係為一例，不限定於此。

接著，參照第 2 圖，說明製造具有上述的層積構造的 TMR 元件 10 的裝置和製造方法。第 2 圖為製造 TMR 素子 10 的裝置的概略的平面圖，本裝置為可製作包含複數的磁性膜之多層膜的裝置，為量產用的濺鍍成膜裝置。

表示於第 2 圖的磁性多層膜製作裝置 20 為叢集（cluster）型裝置，根據濺鍍法而具備複數的成膜室。在本裝置 20 係設置具備無圖示的機械手臂（robot）的搬送室 22 於中央位置。於磁性多層膜製作裝置 20 的搬送室 22 係設置 2 個裝載／卸載室 25、26，藉由各個而進行基板（矽基板）11 的搬入／搬出。藉由交互使用這些裝載／卸載室 25、26，成為可生產性佳的製作多層膜的構成。

在上述的磁性多層膜製作裝置 20 係於搬送室 22 的周圍，例如：設置 3 個成膜室 27A、27B、27C、和 1 個蝕刻室 28。在蝕刻室 28 係蝕刻處理 TMR 元件 10 的必要表面。於各室之間係設置隔離兩室且按照必要為自由開閉的閘閥 30。而且，於各室係附設無圖示的真空排氣機構、

氣體導入機構、電力供給機構等。

在磁性多層膜製作裝置 20 的成膜室 27A、27B、27C 的各個係藉由濺鍍法，於基板 11 之上將前述的各磁性膜由下側依序堆積。例如於成膜室 27A，27B，27C 的頂板部，各別配置，配置於適當的圓周上的 4 座或 5 座的靶材 (31, 32, 33, 34, 35)、(41, 42, 43, 44, 45)、(51, 52, 53, 54)。而且於位於與該當圓周同軸上的基板夾具上，配置基板。

於上述，例如：靶材 31 的材料為「Ta」、靶材 33 的材料為「CoFeB」。另外靶材 41 的材料為「PtMn」、靶材 42 的材料為「CoFe」、靶材 43 的材料為「Ru」。而且靶材 51 的材料為「MgO」。

上述的複數的靶材，係為了效率佳且使適切的組成的磁性膜堆積，在合適上係如朝向各基板的傾斜而設置，但以平行於基板面的狀態而設置亦佳。另外，複數的靶材與基板係根據如相對的旋轉的構成而配置。於具有上述的構成的裝置 20，利用各成膜室 27A、27B、27C，於基板 11 上，表示於第 1 圖的磁性多層膜藉由濺鍍法而依序成膜。

敘述本發明的主要的元件部之 TMR 元件部 12 的成膜條件。磁化固定層（第 5 層的「CoFeB」）係、使用 CoFeB 組成比 60/20/20 at% 的靶材，在 Ar 壓力 0.03 Pa、藉由磁控直流濺鍍，以濺鍍效率（Sputtering Rate）0.64 Å/sec 成膜。接著，穿隧阻擋層（第 6 層的「MgO」）係使用 MgO 組成比 50/50 at% 的靶材，作為濺鍍氣

體使用 Ar (氬) , 壓力係在 0.01~0.4Pa 的範圍改變而成膜。藉由磁控高頻 (RF) 濺鍍而在濺鍍效率 0.14 Å / sec 進行成膜。而且接著, 將磁化自由層 (第 7 層的「CoFeB」) 以與磁化固定層 (第 5 層的「CoFeB」) 相同的成膜條件成膜。

在此實施例, MgO 膜之成膜速度為 0.14 Å / sec, 但在 0.01~1.0 Å / sec 的範圍成膜亦無問題。

在成膜室 27A、27B、27C 的各個進行濺鍍成膜而結束層積的 TMR 元件 10, 係於熱處理爐, 進行退火處理。此時, 退火溫度係例如約 300℃, 例如 8 kOe (632 kA / m) 的磁場中, 例如進行 4 小時退火處理。由此, 施加於 TMR 元件 10 的第 2 層的 PtMn 必要的磁化。

於第 3 圖表示測定 MgO 的磁性特性的結果。於測定的全範圍得到了高 MR 比。特別是, 在壓力為 0.05Pa 以上 0.2Pa 以下的範圍, 可得高的 MR 比。於壓力為 0.05Pa 以上的範圍, 基板上的壓力增加, 離子衝擊下降的結果, 推定為膜的缺陷減少。在壓力為 0.05Pa 以上, MR 比增大, 穿隧阻抗值 (R_A) 增加。此係形成良好的單結晶膜的結果, 推定膜的洩漏電流減少。一方面在 0.05Pa 以下的範圍, 穿隧阻抗值 (R_A) 下降, MR 比亦下降。此係被認為離子衝擊增大的結果, MgO 單結晶膜的缺陷增大。將樣本在剖面 TEM 觀察的結果, 觀察到: 於測定的壓力的全範圍, MgO 膜係從下側的界面至上側的界面, 具有經過全層的單結晶構造, 於界面平行的 MgO 單結晶的 (001)

面配向的情況。另外，CoFeB 層係觀察到被形成至非晶形狀態。

此次的樣本，MgO 層的兩側的強磁性層都以非晶形的 CoFeB 形成，但即使僅哪一方的強磁性層以非晶形的 CoFeB 形成，亦觀測到同樣的結果。此強磁性層係至少阻擋層連接的部分為如具有非晶形物質狀態則為充分。

一方面，在作為 MgO 層的兩側的強磁性層，形成具有多結晶構造的 CoFe 時，係於 MgO 層見到多數的轉移，不能得到良好的單結晶膜，為特性低。

此時，使用作為像前述的靶材之 MgO 靶材 51，而且理想為適用 RF（高頻）磁控濺鍍法。而且亦可使用反應式濺鍍法，將 Mg 靶材在 Ar 和 O₂ 的混合氣體中濺鍍而形成 MgO 膜。

而且於上述，MgO 層係經過全層為單結晶，（001）面為具有平行於界面的配向的單結晶構造。而且，形成 TMR 元件部 12 的一對的強磁性層係可替代具有非晶形狀態的 CoFeB，使用 CoFeTaZr、CoTaZr、CoFeNbZr、CoFeZr、FeTaC、FeTaN、FeC 等的具有非晶形狀態的強磁性層。

關於在以上的實施例說明的構成、形狀、大小及配置關係，不過是於可理解、實施本發明的程度，概略上的表示，另外關於數值及各構成的組成（材質）係不過為例示。因而本發明係，不限定於說明的實施例，只要不逸脫表示於申請專利範圍的技術的思想的範圍，就可變更為各式

各樣的形態。

本開示係關於包含在 2004 年 9 月 7 日申請的日本專利申請第 2004-259280 號的主題，該開示內容係藉由明確的參照該全體而納入此處。

【圖式簡單說明】

本發明的前述的目的及特徵，係關於被添附的下述圖面，由被施加的理想的實施例之接下來的技術而為明瞭，

第 1 圖係表示關於本發明的磁阻效應元件（TMR 元件）的構造的圖，

第 2 圖為製作關於本發明的磁阻效應元件（TMR 元件）的裝置的平面圖，

第 3 圖係表示關於本發明的磁阻效應元件（TMR 元件）的磁性特性的壓力相依性的線圖，

第 4 圖為表示 MRAM 的要部構造的部分立體圖，

第 5 圖為表示 MRAM 的記憶體元件的構造的圖，

第 6 圖（A）、（B）為說明 TMR 元件的特性的圖。

【主要元件符號說明】

101	MRAM
R _A	阻抗值
R _p	阻抗值
10	TMR 元件
11	基板

12	TMR 元 件 部
20	磁 性 多 層 膜 製 作 裝 置
22	搬 送 室
25	裝 載 / 卸 載 室
26	裝 載 / 卸 載 室
27A	成 膜 室
27B	成 膜 室
27C	成 膜 室
28	蝕 刻 室
30	閘 閥
31	靶 材
32	靶 材
33	靶 材
34	靶 材
35	靶 材
41	靶 材
42	靶 材
43	靶 材
44	靶 材
45	靶 材
51	靶 材
52	靶 材
53	靶 材
54	靶 材

97年3月31日修(更)正替換頁

- 102 記憶體元件
- 103 字元線
- 104 位元線
- 106 電晶體
- 107 強磁性金屬電極（強磁性層）
- 108 穿隧阻擋（穿隧障壁）層
- 109 強磁性金屬電極（強磁性層）
- 110 TMR 元件

民國 101 年 9 月 26 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種磁阻效應元件，包含：具有第 1 之強磁性層、第 2 之強磁性層、及位於該第 1 之強磁性層與第 2 之強磁性層的阻擋層之層積構造、以及位於該第 1 之強磁性層之側的基板的磁阻效應元件，其特徵係

前述阻擋層係從與前述第 1 之強磁性層的界面，以至於與前述第 2 之強磁性層的界面，於層之厚度方向中，（001）面具有平行配向於界面之單結晶構造之氧化鎂，前述第 1 之強磁性層係含有 CoFeB。

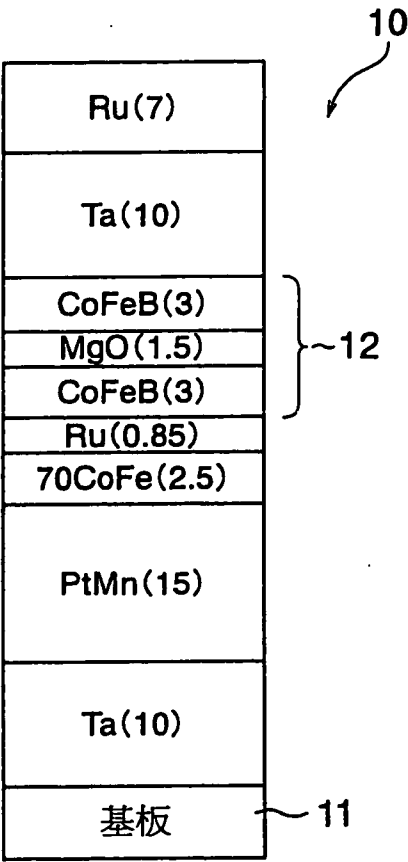
2. 如申請專利範圍第 1 項之磁阻效應元件，其中，前述阻擋層係使用氧化鎂靶材，以濺鍍法成膜之層。

3. 一種磁阻式隨機存取記憶體，具有：字元線、與前述字元線交叉配置之位元線、以及連接前述字元線與前述位元線間而配置之磁阻效應元件及電晶體的磁阻式隨機存取記憶體，其特徵係

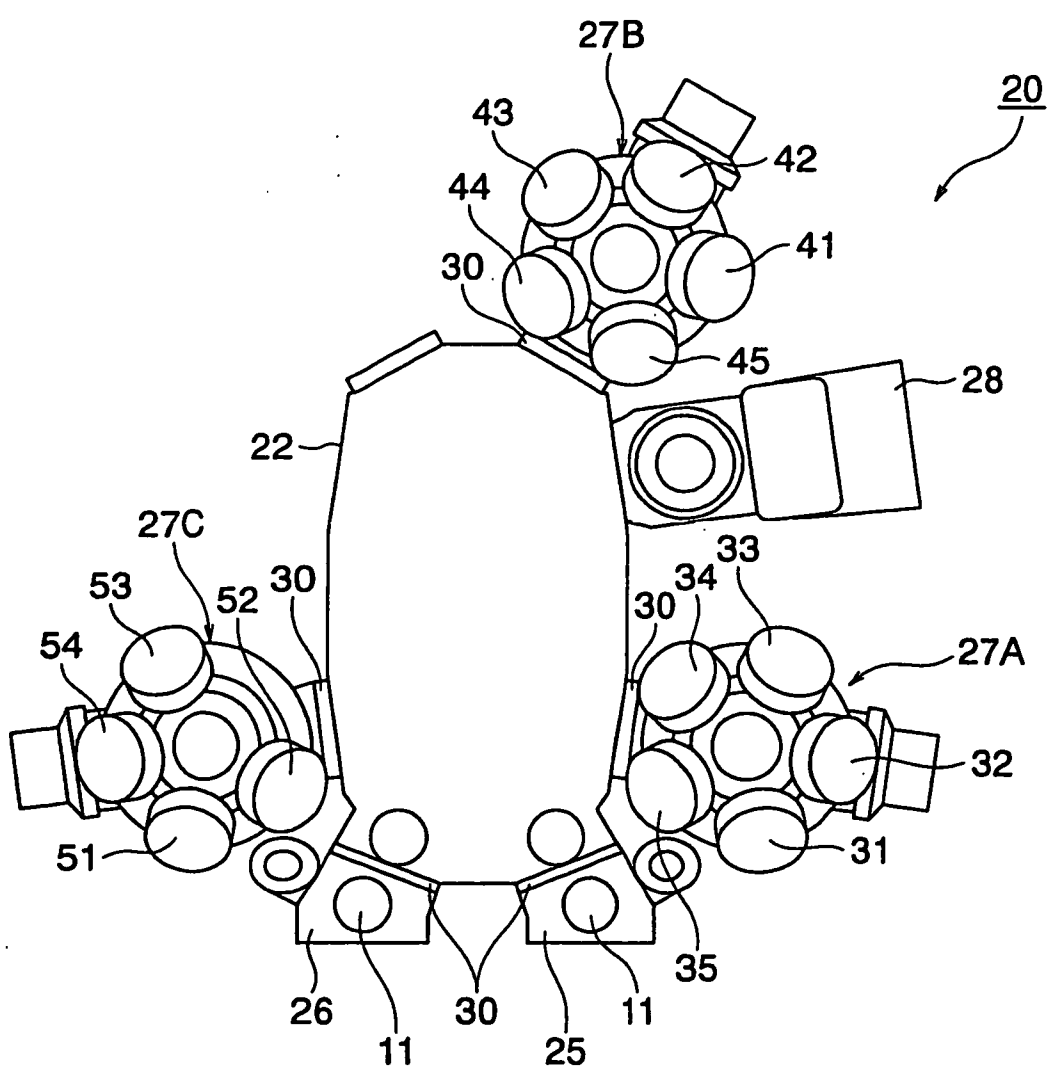
前述磁阻效應元件，係具有第 1 之強磁性層、第 2 之強磁性層、及位於該第 1 之強磁性層與第 2 之強磁性層間，從與前述第 1 之強磁性層的界面，以至於與前述第 2 之強磁性層的界面，於層之厚度方向中，（001）面具有平行配向於該層之界面之單結晶構造之氧化鎂的層積構造，

前述第 1 之強磁性層係含有 CoFeB。

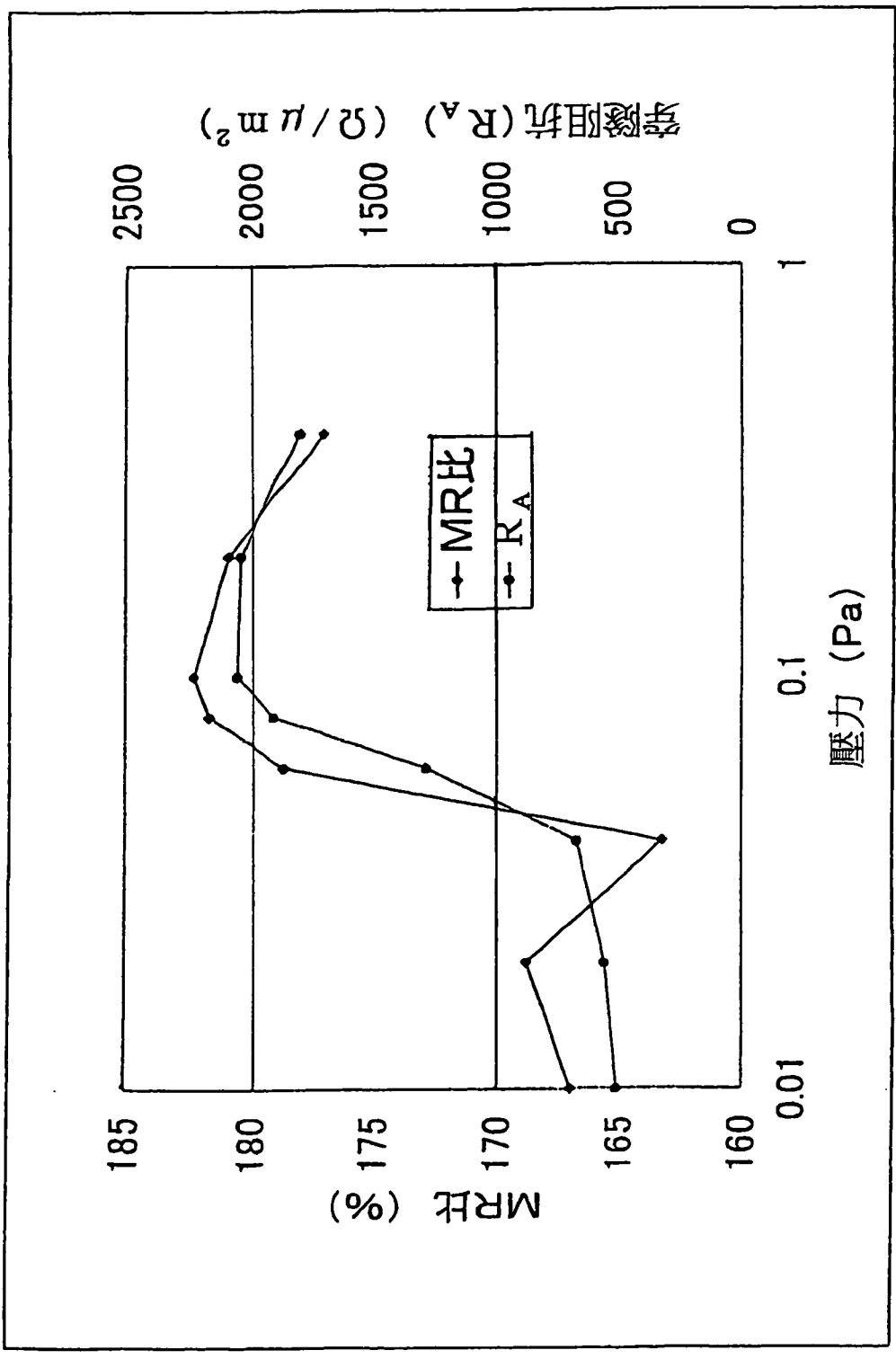
第1圖



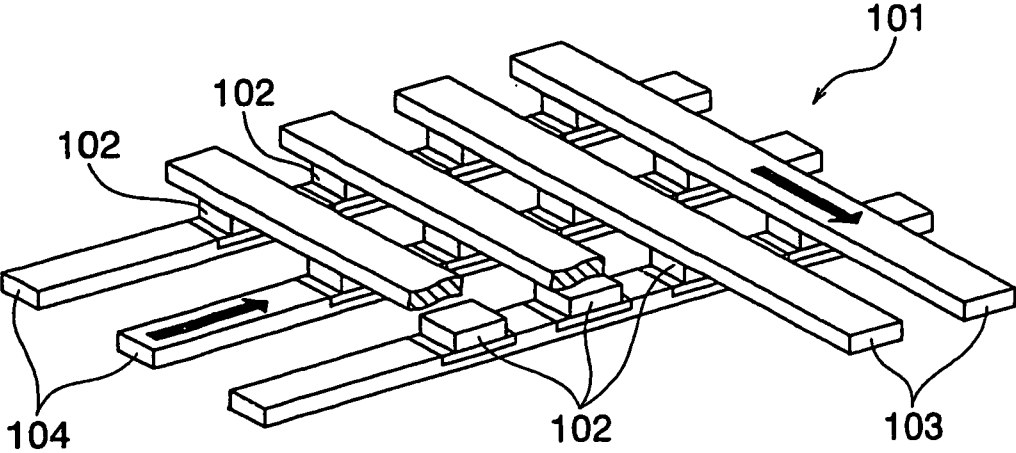
第2圖



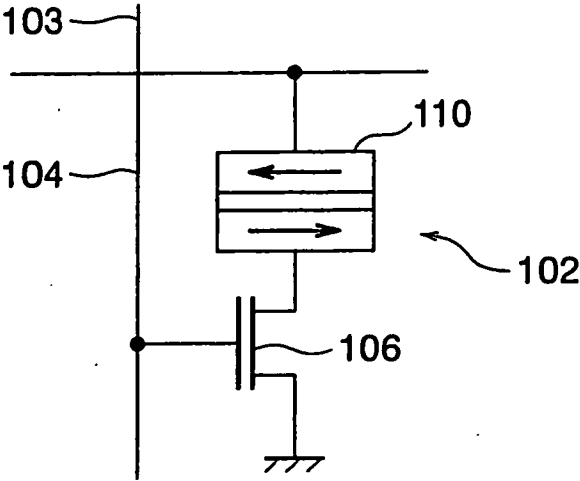
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

