(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-94104
(P2009-94104A)
(43)公開日　平成21年4月30日(2009.4.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 43/08	***(2006.01)***	H01L	43/08	D	4M119
H01L 43/10	***(2006.01)***	H01L	43/08	Z	5E049
H01L 21/8246	***(2006.01)***	H01L	43/10		5F092
H01L 27/105	***(2006.01)***	H01L	27/10	447	
H01L 29/82	***(2006.01)***	H01L	29/82	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 21 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-260240 (P2007-260240)
(22)出願日　平成19年10月3日 (2007.10.3)

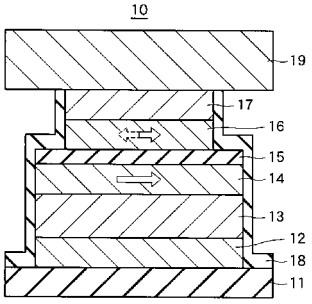
(71)出願人　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁気抵抗素子

(57)【要約】
【課題】２つの磁性層間に挟まれたトンネルバリア層の劣化を低減する。
【解決手段】磁気抵抗素子１０は、第１の電極層１２と、第１の電極層１２上に設けられ、かつ磁化方向が固定された固定層１４と、固定層１４上に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層１５と、トンネルバリア層１５上に設けられ、かつ磁化方向が変化可能である自由層１６と、自由層１６上に設けられた第２の電極層１７とを含む。そして、第１の電極層１２及び第２の電極層１７のうち少なくとも一方は、導電性金属酸化物を含む。
【選択図】　図１

図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の電極層と、
前記第１の電極層上に設けられ、かつ磁化方向が固定された固定層と、
前記固定層上に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層と、
前記トンネルバリア層上に設けられ、かつ磁化方向が変化可能である自由層と、
前記自由層上に設けられた第２の電極層と
を具備し、
前記第１の電極層及び前記第２の電極層のうち少なくとも一方は、導電性金属酸化物を含むことを特徴とする磁気抵抗素子。
【請求項２】
磁化方向が固定された固定層と、
磁化方向が変化可能である自由層と、
前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層と
を具備し、
前記固定層及び前記自由層のうち少なくとも一方は、第１の磁性層、非磁性層、第２の磁性層が順に積層され、
前記非磁性層は、導電性金属酸化物を含むことを特徴とする磁気抵抗素子。
【請求項３】
磁化方向が固定された固定層と、磁化方向が変化可能である自由層と、前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層とを含む積層構造と、
前記積層構造の側面に設けられ、かつ絶縁性金属酸化物を含む保護膜と
を具備することを特徴とする磁気抵抗素子。
【請求項４】
磁化方向が固定された固定層と、磁化方向が変化可能である自由層と、前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層とを含む積層構造と、
前記積層構造の側面に設けられ、かつ絶縁体からなる保護膜と、
前記保護膜の側面に設けられ、かつ金属酸化物を含む側壁と
を具備することを特徴とする磁気抵抗素子。
【請求項５】
前記トンネルバリア層は、酸化マグネシウム、或いは酸化アルミニウムからなることを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の磁気抵抗素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、磁気抵抗素子に係り、例えば双方向に電流を供給することで情報を記録することが可能な磁気抵抗素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、新たな原理により情報を記憶するメモリが数多く提案されているが、そのうちの一つに、トンネル型磁気抵抗（ＴＭＲ：Tunneling Magnetoresistive）効果を利用した磁気ランダムアクセスメモリ（ＭＲＡＭ：Magnetic Random Access Memory）が知られている。
【０００３】
ＭＲＡＭは、ＭＴＪ（Magnetic Tunnel Junction）素子により“１”、“０”情報を記憶する。このＭＴＪ素子は、２つの磁性層（フリー層及びピンド層）により非磁性層（トンネルバリア層）を挟んだ構造を有する。ＭＴＪ素子に記憶される情報は、２つの磁性層

のスピンの向きが平行（Parallel）か或いは反平行（Anti-Parallel）かによって判断される。

【０００４】

スピン注入型ＭＲＡＭは、ＭＴＪ素子の膜面に対して垂直方向に電流を流し、その電流の流す方向によって、フリー層にスピンが注入されて磁化反転が起こる。ＭＴＪ素子を垂直磁化型とした場合、膜面垂直方向に一軸異方性を持たせればよく、面内磁化型のように平面方向に形状磁気異方性を持たせる必要がない。このため、ＭＴＪ素子のアスペクト比をほぼ１にして、原理的には加工限界までＭＴＪ素子を小さくすることが可能である。また、面内磁化型のように２軸でそれぞれ異なる方向に電流磁場を発生させる電流磁界配線が不要となり、ＭＴＪ素子の上下電極につながる２端子が存在すれば動作が可能となるため、１ビット辺りのセル面積を縮小させることが可能である。

【０００５】

近年、ＭＴＪ素子のトンネルバリア層として（００１）面配向した多結晶の酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を、同じく（００１）面配向した多結晶ＣｏＦｅＢで挟み込むことによって、ＭｇＯがスピンフィルターとして作用し、電子をピンド層からフリー層側に流すことでフリー層の磁化を反平行から平行へと磁化反転、反対に電子をフリー層からピンド層に流すことでフリー層の磁化を平行から反平行へと磁化反転させることができ、なおかつこの酸化マグネシウム（ＭｇＯ）が高ＴＭＲを有するスピン注入型ＭＲＡＭを実現する有望な材料であることが実証されている（非特許文献１、２）。

【０００６】

ところで、書き込み電流を低減するためには、フリー層の体積、飽和磁化Ｍｓ、ダンピング定数等を低減することが必要である。しかし、フリー層の体積を低減するための薄膜化には物理的限界があり、平面方向の面積縮小には加工限界があり、またダンピング定数を下げ過ぎると熱的安定性が劣化するために、全体としてバランスが取れるように各パラメータを調整して書き込み電流を低減する必要があり、なかなか容易ではない。書き込み電流を十分に低減できない場合、回路の電源電圧は通常決まっているため、ＭｇＯバリアの膜厚を薄くして抵抗を下げることによって必要な書き込み電流に設定する必要がある。従って、ＭＴＪ素子の構成要素であるＭｇＯバリアは十分薄膜である必要があり、なおかつ、使用中に高電圧ストレスが印加され続けることになる。

【０００７】

ＭｇＯバリアとその上下に形成されるＣｏＦｅＢとは多結晶であるが、微視的にはそれぞれ（００１）面同士で積層されている。ＭｇＯバリアは、現在主流のプロセスでは、スパッタリング法でＭＴＪ積層膜が形成された後、所望の温度（例えば３６０℃）でアニールを行うことで結晶化する。このような方法では、ＭｇＯとＣｏＦｅＢとの間に存在する格子不整合起因の界面欠陥、或いは、スパッタリング法を用いるためにＭｇＯバリア中にＭｇ欠損、酸素欠損、多結晶粒界など様々な欠陥が存在している。これらの欠陥が存在するために、ＭｇＯバリアを用いたＭＴＪ素子をＭＲＡＭセルに用いた場合、欠陥部分が劣化の引き金となり、固有（Intrinsic）の寿命より早くＭｇＯバリアが劣化してしまうことが懸念される。とりわけ、金属酸化物系の絶縁体では、酸素欠損が生じやすいため、その低減策は重要であるが、現在の主流のプロセスでは、対策が十分ではない。

【０００８】

なお、ここまでは酸化マグネシウム（ＭｇＯ）をトンネルバリア層として用いたＭＴＪ素子について説明したが、これは、酸化アルミニウムを用いた場合も、基本的に酸素欠損の問題を抱えており、対策が必要である。

【非特許文献１】K. Tsunekawa et al., ”Giant Magnetoresistance Tunneling effect in low-resistance CoFeB/MgO(001)/CoFeB Magnetic Tunnel Junctions for read-head applications”, Appl. Phys. Lett. 87, 072503 (2005)

【非特許文献２】H. Kubota et al., ”Evaluation of Spin-Transfer Switching in CoFeB/MgO/CoFeB Magnetic Tunnel Junctions”, Jpn. J. Appl. Phys. 44, pp.L1237-L1240 (2005)

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、２つの磁性層間に挟まれたトンネルバリア層の劣化を低減することが可能な磁気抵抗素子を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明の第１の視点に係る磁気抵抗素子は、第１の電極層と、前記第１の電極層上に設けられ、かつ磁化方向が固定された固定層と、前記固定層上に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層と、前記トンネルバリア層上に設けられ、かつ磁化方向が変化可能である自由層と、前記自由層上に設けられた第２の電極層とを具備し、前記第１の電極層及び前記第２の電極層のうち少なくとも一方は、導電性金属酸化物を含む。
【００１１】
本発明の第２の視点に係る磁気抵抗素子は、磁化方向が固定された固定層と、磁化方向が変化可能である自由層と、前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層とを具備し、前記固定層及び前記自由層のうち少なくとも一方は、第１の磁性層、非磁性層、第２の磁性層が順に積層され、前記非磁性層は、導電性金属酸化物を含む。
【００１２】
本発明の第３の視点に係る磁気抵抗素子は、磁化方向が固定された固定層と、磁化方向が変化可能である自由層と、前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層とを含む積層構造と、前記積層構造の側面に設けられ、かつ絶縁性金属酸化物を含む保護膜とを具備する。
【００１３】
本発明の第４の視点に係る磁気抵抗素子は、磁化方向が固定された固定層と、磁化方向が変化可能である自由層と、前記固定層と前記自由層との間に設けられ、かつ金属酸化物からなるトンネルバリア層とを含む積層構造と、前記積層構造の側面に設けられ、かつ絶縁体からなる保護膜と、前記保護膜の側面に設けられ、かつ金属酸化物を含む側壁とを具備する。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、２つの磁性層間に挟まれたトンネルバリア層の劣化を低減することが可能な磁気抵抗素子を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１５】
以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、同一の機能及び構成を有する要素については、同一符号を付し、重複説明は必要な場合にのみ行う。
【００１６】
［第１の実施形態］
第１の実施形態では、２つの磁性層に挟まれるトンネルバリア層に酸化マグネシウム（ＭｇＯ）などの金属酸化物を用い、ＭＴＪ膜を挟む上部電極層及び下部電極層に導電性金属酸化物を用いる。これにより、トンネルバリア層中に生じた酸素欠損を、上部電極層及び下部電極層に含まれる酸素を用いて補填することができるため、高信頼性のトンネルバリア層を形成することができる。
【００１７】
［１］ＭＴＪ素子（磁気抵抗素子）１０の構造
図１は、本発明の第１の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構造を示す断面図である。
【００１８】
ＭＴＪ素子１０は、下地層１１上に、下部電極層１２、反強磁性層１３、固定層（或い

は、ピンド層ともいう）１４、トンネルバリア層（非磁性層）１５、自由層（或いは、記録層ともいう）１６、上部電極層１７が順に積層された積層構造を有する。すなわち、図１に示したＭＴＪ素子１０は、いわゆるシングルジャンクション型（自由層と固定層とが非磁性層を介して積層された構造）のＭＴＪ素子の構成例である。

【００１９】

上部電極層１７上には、ＭＴＪ素子１０に電流を供給するために使用されるビット線１９が設けられている。ＭＴＪ膜の側面には、絶縁体（例えば、窒化シリコン）からなる保護膜１８が設けられている。

【００２０】

固定層１４は、磁化（或いは、スピン）方向が固定されている。自由層１６は、磁化方向が変化（反転）可能である。固定層１４及び自由層１６の容易磁化方向は膜面に垂直（垂直磁化型）であってもよいし、膜面に平行（面内磁化型）であってもよい。なお、ＭＴＪ素子を垂直磁化型とした場合、膜面垂直方向に一軸異方性を持たせればよく、面内磁化型のように平面方向に形状磁気異方性を持たせる必要がない。このため、ＭＴＪ素子のアスペクト比を１にして、原理的には加工限界までＭＴＪ素子を小さくすることが可能であるため、微細化、及び書き込み電流の低減という観点から垂直磁化型の方が好ましい。

【００２１】

反強磁性層１３は、固定層１４の磁化方向を固定するために設けられている。このように、固定層１４と反強磁性層１３との交換結合により、固定層１４の磁化が一方向に固着される。同時に、固定層１４と反強磁性層１３との交換結合により、固定層１４には高い磁気異方性エネルギーが付与され、固定層１４としての機能が付与される。

【００２２】

なお、図１に示したＭＴＪ素子１０の反強磁性層１３を省略し、保持力差型構造を用いてもよい。すなわち、固定層１４の保持力を、自由層１６の保持力よりも十分大きくすることで、固定層１４の磁化方向が固定され、自由層１６の磁化方向が変化可能なＭＴＪ素子１０を構成することも可能である。

【００２３】

下地層１１は、磁性層や反強磁性層の結晶配向性を制御したり、或いは磁性層や反強磁性層を保護したりするために用いられる。

【００２４】

本実施形態のＭＴＪ素子１０は、シングルジャンクション型に限らず、いわゆるダブルジャンクション型（すなわち、自由層の両側にそれぞれ非磁性層を介して２つの固定層が配置された構造）のＭＴＪ素子にも適用可能である。図２は、本実施形態に係るダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図である。

【００２５】

ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０は、下地層１１上に、下部電極層１２、反強磁性層１３、固定層１４、トンネルバリア層１５、自由層１６、非磁性層２０、固定層２１、反強磁性層２２、上部電極層１７が順に積層された積層構造を有する。

【００２６】

固定層１４及び固定層２１は、磁化（或いは、スピン）方向が固定されている。また、固定層１４と固定層２１との磁化方向は、反平行（反対方向）に設定される。反強磁性層２２は、固定層２１の磁化方向を固定するために設けられている。なお、ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０においても、反強磁性層１３及び反強磁性層２２を省略し、保持力差型構造を用いてもよい。

【００２７】

さらに、固定層及び自由層はそれぞれ、磁性層／非磁性層／磁性層のように非磁性層を挟んで磁性層を２層含む積層構造や、磁性層／非磁性層／磁性層／非磁性層／磁性層のように磁性層を３層含む積層構造、さらには、これを拡張して更に多くの磁性層を含む積層構造にしてもよい。図３は、自由層１６及び固定層１４が積層構造を有するＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図である。

【００２８】
固定層１４は、例えば、磁性層１４Ａ／非磁性層１４Ｂ／磁性層１４Ｃの３層構造から構成されている。このように、固定層を３層構造とした場合、磁性層１４Ａと磁性層１４Ｃとの間に、非磁性層１４Ｂを介して反強磁性結合を生じさせるのがよい。さらに、３層構造に接して反強磁性層１３を設けることで、固定層１４の磁化方向をより強固に固定することができる。これにより、固定層１４は、外部磁界の影響を受け難くなり、磁化方向が不慮に反転することを防ぐことができる。
【００２９】
自由層１６は、例えば、磁性層１６Ａ／非磁性層１６Ｂ／磁性層１６Ｃの３層構造から構成されている。このように、自由層を３層構造とした場合も同様に、磁性層１６Ａと磁性層１６Ｃとの間に、非磁性層１６Ｂを介して反強磁性結合を生じさせておくのがよい。この場合、磁束が３層膜内で閉じるので、例えば磁極に起因したスイッチング磁界の増大を抑制することができる。この結果、ＭＴＪ素子１０のサイズがサブミクロンになった場合でも、例えば反磁界による電流磁界に起因した消費電力の増大を抑えることができる。非磁性層１４Ｂ、１６Ｂとしては、銅（Ｃｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、銀（Ａｇ）、或いは金（Ａｕ）等が用いられる。
【００３０】
また、自由層１６は、ソフト磁性層と磁性層との積層構造とすることも可能である。ここで述べるソフト磁性層とは、例えば磁性層に比較して、磁化方向がより反転し易い層のことである。自由層を、ソフト磁性層と磁性層との積層構造とした場合、電流配線、例えばビット線に近い方に、ソフト磁性層が配置される。さらに、この積層構造には、非磁性層をさらに含ませることも可能である。すなわち、自由層１６は、ソフト磁性層／非磁性層／磁性層の３層構造から構成される。
【００３１】
なお、自由層及び固定層を積層構造にする実施例は、ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０に適用することも可能であることは勿論である。すなわち、ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０において、自由層１６及び固定層１４に加えて、固定層２１を第１の磁性層／非磁性層／第２の磁性層の３層構造にしてもよい。
【００３２】
［２］ＭＴＪ素子１０を構成する材料
［２－１］下部電極層１２及び上部電極層１７の材料
下部電極層１２及び上部電極層１７としては、導電性金属酸化物が用いられる。この導電性金属酸化物としては、
（１）ＴｉＯ、ＶＯ、ＮｂＯ、ＬａＯ等のＮａＣｌ型金属酸化物
（２）$LiTi_2O_4$、Fe_3O_4等のスピネル型金属酸化物
（３）ReO_3、$LaTiO_3$、$CaTiO_3$、$CaVO_3$、$SrVO_3$、$CaCrO_3$、$SrRuO_3$、$BaRuO_3$、$SrIrO_3$等のペロブスカイト－ReO_3型金属酸化物
（４）V_2O_3、Ti_2O_3、Rh_2O_3等のコランダム型金属酸化物
（５）VO_2、CrO_2、NbO_2、MoO_2、WO_2、ReO_2、RuO_2、RhO_2、OsO_2、IrO_2、PtO_2、V_3O_5、Ti_3O_5等を含むルチル－MoO_2型金属酸化物
等があげられる。
【００３３】
これらの材料のうち、比較的低エネルギーで金属と酸素との結合が切れ、酸素原子をトンネルバリア層に供給できる、ルチル－MoO_2型に多く含まれる貴金属酸化物がより好ましい。
【００３４】
［２－２］トンネルバリア層１５の材料
トンネルバリア層１５としては、金属酸化物が用いられ、例えば、コヒーレントトンネ

リング効果を有する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、或いはマグネシウム（Ｍｇ）と酸化マグネシウム（ＭｇＯ）とを積層し、アニール等によって形成したトンネルバリア層を用いることが望ましい。従って、ＭＴＪ素子１０は、ＴＭＲ（Tunneling Magnetoresistive）効果を利用してＭＲ比を得ている。また、これらの材料以外にも、酸化アルミニウム（AlO_x）、酸化シリコン（SiO_x）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_2$）、ランタンアルミネート（$LaAlO_3$）等の金属酸化物を使用することができる。

【００３５】

［２－３］非磁性層２０の材料

非磁性層２０としては、金属、絶縁体、及び半導体のどれを用いてもよい。但し、絶縁体及び半導体を用いた場合は、ＭＴＪ素子１０の抵抗値が上昇するので、金属を用いることが好ましい。非磁性層２０に用いられる金属導電体としては、Ｃｕ（銅）、Ａｌ（アルミニウム）、Ａｇ（銀）、或いはＡｕ（金）等があげられる。また、非磁性層２０として、トンネルバリア層１５と同じ材料を用いることも可能である。

【００３６】

［２－４］自由層１６、及び固定層１４、２１の材料

自由層１６、及び固定層１４、２１としては、磁性体が用いられる。以下に、面内磁化型及び垂直磁化型ＭＴＪ素子それぞれについて、自由層１６、及び固定層１４、２１に用いられる磁性材料について説明する。

【００３７】

［２－４－１］面内磁化型ＭＴＪ素子に用いられる自由層及び固定層の材料

面内磁化型ＭＴＪ素子に用いられる自由層１６、及び固定層１４、２１としては、

（１）鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、或いはそれらの合金

（２）スピン分極率の大きいマグネタイト

（３）CrO_2、$RXMnO_{3-Y}$（Ｒ：希土類、Ｘ：Ｃａ、Ｂａ、或いはＳｒ）等の酸化物

（４）ＮｉＭｎＳｂ、ＰｔＭｎＳｂ等のホイスラー合金

等があげられる。

【００３８】

また、これらの磁性体には、強磁性を失わない限度において、銀（Ａｇ）、銅（Ｃｕ）、金（Ａｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）、シリコン（Ｓｉ）、ビスマス（Ｂｉ）、タンタル（Ｔａ）、ホウ素（Ｂ）、炭素（Ｃ）、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、イリジウム（Ｉｒ）、タングステン（Ｗ）、モリブデン（Ｍｏ）、或いはニオブ（Ｎｂ）等の非磁性元素が多少含まれていてもよい。

【００３９】

固着層１４、２１の一部を構成する反強磁性層の材料には、Ｆｅ－Ｍｎ合金、Ｐｔ－Ｍｎ合金、Ｐｔ－Ｃｒ－Ｍｎ合金、Ｎｉ－Ｍｎ合金、Ｉｒ－Ｍｎ合金、ＮｉＯ、Fe_2O_3等を用いることが好ましい。

【００４０】

［２－４－２］垂直磁化型ＭＴＪ素子に用いられる自由層及び固定層の材料

垂直磁化型ＭＴＪ素子に用いられる自由層１６、及び固定層１４、２１としては、高い保磁力を持つ磁性体が用いられ、具体的には、1×10^6ｅｒｇ／ｃｃ以上の高い磁気異方性エネルギー密度を持つ磁性体が用いられる。

【００４１】

以下、その材料例について説明する。

【００４２】

（１）鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、及びニッケル（Ｎｉ）のうちの少なくとも１つの元素と、クロム（Ｃｒ）、白金（Ｐｔ）、及びパラジウム（Ｐｄ）のうちの少なくとも１つの元素とを含む合金。規則合金としては、$Fe_{50}Pt_{50}$、$Fe_{50}Pd_{50}$、Ｃ

$o_{50}Pt_{50}$等があげられる。不規則合金としては、Ｃｏ－Ｃｒ、Ｃｏ－Ｐｔ、Ｃｏ－Ｃｒ－Ｐｔ、Ｃｏ－Ｃｒ－Ｐｔ－Ｔａ、Ｃｏ－Ｃｒ－Ｎｂ等があげられる。

【００４３】

（２）鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、及びニッケル（Ｎｉ）のうちの少なくとも１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金と、パラジウム（Ｐｄ）、及び白金（Ｐｔ）のうちの１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金とが、交互に積層された構造。例えば、Ｃｏ／Ｐｔ人工格子、Ｃｏ／Ｐｄ人工格子、ＣｏＣｒ／Ｐｔ人工格子等があげられる。Ｃｏ／Ｐｔ人工格子を使用した場合、及びＣｏ／Ｐｄ人工格子を使用した場合においては、抵抗変化率（ＭＲ比）は、約４０％という大きな値を実現できる。

【００４４】

（３）希土類金属のうちの少なくとも１つの元素、例えば、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、或いはガドリニウム（Ｇｄ）と、遷移金属のうちの少なくとも１つの元素とからなるアモルファス合金。例えば、Ｔｂ－Ｆｅ合金、Ｔｂ－Ｃｏ合金、Ｔｂ－Ｆｅ－Ｃｏ合金、Ｄｙ－Ｔｂ－Ｆｅ－Ｃｏ合金、Ｇｄ－Ｔｂ－Ｃｏ合金等があげられる。

【００４５】

また、自由層１６は、上述のような高い保磁力を持つ磁性材料から構成することもできるし、組成比の調整、不純物の添加、或いは厚さの調整等を行って、上述のような高い保磁力を持つ磁性材料よりも磁気異方性エネルギー密度が小さい磁性材料から構成してもよい。以下、その材料例について説明する。

【００４６】

（１）鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、及びニッケル（Ｎｉ）のうちの少なくとも１つの元素と、クロム（Ｃｒ）、白金（Ｐｔ）、及びパラジウム（Ｐｄ）のうちの少なくとも１つの元素とを含む合金に、不純物を添加したもの。規則合金としては、$Fe_{50}Pt_{50}$、$Fe_{50}Pd_{50}$、或いは$Co_{50}Pt_{50}$に、銅（Ｃｕ）、クロム（Ｃｒ）、或いはＡｇ（銀）等の不純物を加えて磁気異方性エネルギー密度を低下させたもの等がある。不規則合金としては、Ｃｏ－Ｃｒ、Ｃｏ－Ｐｔ、Ｃｏ－Ｃｒ－Ｐｔ、Ｃｏ－Ｃｒ－Ｐｔ－Ｔａ、或いはＣｏ－Ｃｒ－Ｎｂについて、非磁性元素の割合を増加させて磁気異方性エネルギー密度を低下させたもの等がある。

【００４７】

（２）鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、及びニッケル（Ｎｉ）のうちの少なくとも１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金と、パラジウム（Ｐｄ）、及び白金（Ｐｔ）のうちの１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金とが、交互に積層された構造を持つものであって、前者の元素若しくは合金からなる層の厚さ、又は、後者の元素若しくは合金からなる層の厚さを調整したもの。Ｆｅ、Ｃｏ、及びＮｉのうちの少なくとも１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金についての厚さの最適値と、パラジウム（Ｐｄ）、及び白金（Ｐｔ）のうちの１つの元素或いはこれらのうちの１つの元素を含む合金についての厚さの最適値とが存在し、厚さがこれら最適値から離れるに従い、磁気異方性エネルギー密度は、次第に低下する。

【００４８】

自由層１６として、例えば、Ｃｏ／Ｐｔ人工格子を用いる場合、ＣｏとＰｔとの厚さを調節することにより、ＭＴＪ素子の保磁力を調節することができる。

【００４９】

（３）希土類金属のうちの少なくとも１つの元素、例えば、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、或いはガドリニウム（Ｇｄ）と、遷移金属のうちの少なくとも１つの元素とからなるアモルファス合金の組成比を調整したもの。例えば、Ｔｂ－Ｆｅ、Ｔｂ－Ｃｏ、Ｔｂ－Ｆｅ－Ｃｏ、Ｄｙ－Ｔｂ－Ｆｅ－Ｃｏ、Ｇｄ－Ｔｂ－Ｃｏ等などのアモルファス合金の組成比を調整し、磁気異方性エネルギー密度を小さくしたものがある。

【００５０】

固定層として、例えば、Ｆｅ－Ｐｔ、Ｃｏ－Ｐｔ等の規則合金を用いる場合、垂直磁気異方性を発生させるためには、ｆｃｔ（００１）面を配向させる必要がある。このため、

結晶配向制御層として、数ｎｍ程度のＭｇＯからなる極薄下地層を用いることが好ましい。ＭｇＯの他にも、格子定数が２．８Å、４．０Å、５．６Å程度のｆｃｃ構造、ｂｃｃ構造をもつ元素、化合物、或いは、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、銅（Ｃｕ）、クロム（Ｃｒ）、鉄（Ｆｅ）等若しくはそれらの合金等を用いることができる。

【００５１】

ボトムピン（トップフリー）構造の場合には、ヨーク材と固定層との間に結晶配向制御層を配置すればよい。結晶配向制御層とヨーク材との間には、例えば、Ｔａ、ＴｉＮ、ＴａＮ等からなるバッファ層が配置されていてもよい。トップピン（ボトムフリー）構造の場合には、トンネルバリア層にｆｃｃ（１００）面が配向したＭｇＯを用いることが好ましい。この場合、ＭＲが劣化しない程度に上述した結晶配向制御層をさらに積層してもよい。

【００５２】

自由層として、ＦｅＰｔ、ＣｏＰｔ等の規則合金を用いる場合にも、同様に、ｆｃｔ（００１）面を配向させる必要がある。トップピン構造の場合には、ヨーク材と固定層との間に結晶配向制御層を配置すればよい。結晶配向制御層とヨーク材との間には、例えば、Ｔａ、ＴｉＮ、ＴａＮ等からなるバッファ層が配置されていてもよい。ボトムピン構造の場合には、バリア層にｆｃｃ（１００）面が配向したＭｇＯを用いることが好ましい。この場合、ＭＲが劣化しない程度に上述した結晶配向制御層をさらに積層してもよい。

【００５３】

また、固定層、自由層の垂直磁化性を高めるために、これらの層とトンネルバリア層との間に、ＣｏＦｅＢ、Ｆｅ単層等の軟磁性層を挿入するようにしてもよい。

【００５４】

［３］動作

ＭＴＪ素子１０は、スピン注入型の磁気抵抗素子である。従って、ＭＴＪ素子１０にデータを書き込む、或いはＭＴＪ素子１０からデータを読み出す場合、ＭＴＪ素子１０は、膜面（或いは、積層面）に垂直な方向において、双方向に電流通電される。先ず、図１に示したシングルジャンクション型ＭＴＪ素子１０のデータ書き込み動作について説明する。

【００５５】

固定層１４側から電子（すなわち、固定層１４から自由層１６へ向かう電子）を供給した場合、固定層１４の磁化方向と同じ方向にスピン偏極された電子が自由層１６に注入される。この場合、自由層１６の磁化方向は、固定層１４の磁化方向と同じ方向に揃えられる。これにより、固定層１４と自由層１６との磁化方向が平行配列となる。この平行配列のときはＭＴＪ素子１０の抵抗値は最も小さくなり、この場合を例えばデータ“０”と規定する。

【００５６】

一方、自由層１６側から電子（すなわち、自由層１６から固定層１４へ向かう電子）を供給した場合、固定層１４により反射されることで固定層１４の磁化方向と反対方向にスピン偏極された電子が自由層１６に注入される。この場合、自由層１６の磁化方向は、固定層１４の磁化方向と反対方向に揃えられる。これにより、固定層１４と自由層１６との磁化方向が反平行配列となる。この反平行配列のときはＭＴＪ素子１０の抵抗値は最も大きくなり、この場合を例えばデータ“１”と規定する。

【００５７】

次に、図２に示したダブルジャンクション型ＭＴＪ素子１０のデータ書き込み動作について説明する。

【００５８】

固定層１４側から電子（すなわち、固定層１４から自由層１６へ向かう電子）を供給した場合、固定層１４の磁化方向と同じ方向にスピン偏極された電子と、固定層２１により反射されることで固定層２１の磁化方向と反対方向にスピン偏極された電子とが自由層１

６に注入される。この場合、自由層１６の磁化方向は、固定層１４の磁化方向と同じ方向に揃えられる。これにより、固定層１４と自由層１６との磁化方向が平行配列となる。

【００５９】

一方、固定層２１側から電子（すなわち、固定層２１から自由層１６へ向かう電子）を供給した場合、固定層２１の磁化方向と同じ方向にスピン偏極された電子と、固定層１４により反射されることで固定層１４の磁化方向と反対方向にスピン偏極された電子とが自由層１６に注入される。この場合、自由層１６の磁化方向は、固定層１４の磁化方向と反対方向に揃えられる。

【００６０】

次に、データの読み出しは、以下のように行われる。ＭＴＪ素子１０に読み出し電流を供給する。この読み出し電流は、自由層１６の磁化方向が反転しない値（書き込み電流よりも小さい値）に設定される。この時のＭＴＪ素子１０の抵抗値の変化をセンスアンプ等を用いて検出することで、ＭＴＪ素子１０に記憶されたデータを読み出すことができる。

【００６１】

［４］製造方法

次に、本実施形態に係る磁気抵抗素子の製造方法の一例について図面を参照して説明する。

【００６２】

まず、図４に示すように、例えばアモルファス構造の酸化シリコンからなる下地層１１上に、例えばスパッタリング法を用いて、ＴＭＲ膜を形成する。このＴＭＲ膜は、成膜の順番に、下部電極層１２として膜厚５０ｎｍ程度のPtO_2又はPtO_2とＴｉとの積層膜、反強磁性層１３として膜厚５０ｎｍ程度のＰｔＭｎ、固定層１４として膜厚２～５ｎｍ程度のＣｏＦｅＢ又はＮｉＦｅ、トンネルバリア層１５として膜厚１ｎｍ程度のＭｇＯ、自由層１６として膜厚１～４ｎｍ程度のＣｏＦｅＢ又はＮｉＦｅ、上部電極層１７としてPtO_2又はPtO_2とＴｉとの積層膜から構成される。

【００６３】

続いて、例えばスパッタリング法を用いて、上部電極層１７上に、例えばＴａからなる導電性ハードマスク層２３を形成する。続いて、このＴＭＲ膜に、一軸異方性を持たせたい方向に例えば２Ｔの磁場を印加しつつ、３６０℃、２時間の真空中アニールを行うことで、自由層１６に磁気異方性を持たせる。

【００６４】

ここで、通常は、このアニール工程（或いは、スパッタリング法による成膜工程）により、ＭｇＯバリア中に酸素欠損が生じて、ＭｇＯバリアの特性が劣化してしまう。しかし、本実施形態では、下部電極層１２及び上部電極層１７にPtO_2等の導電性金属酸化物を用いているため、この導電性金属酸化物中に存在する酸素が膜中を離れて、ＭｇＯバリアに到達し、ＭｇＯバリア中の酸素欠損を補填する。この結果、ＭｇＯバリア中の酸素欠損を起因とする欠陥が低減され、信頼性の高いトンネルバリア層１５を形成することができる。

【００６５】

続いて、図５に示すように、フォトリソグラフィー法を用いて、ハードマスク層２３上に、ＭＴＪ素子１０と同じ平面形状を有するレジスト（図示せず）を形成する。続いて、例えばＲＩＥ（Reactive Ion Etching）法を用いて、レジストをマスクとしてハードマスク層をエッチングする。続いて、残ったレジスト及びエッチング残留物をアッシングプロセスにより除去する。

【００６６】

続いて、図６に示すように、例えばイオンミリング法を用いて、ハードマスク層２３をマスクとし、トンネルバリア層１５をエッチングストッパーとして使用して、上部電極層１７、自由層１６の順にエッチングする。

【００６７】

続いて、図７に示すように、フォトリソグラフィー法を用いて、トンネルバリア層１５

及びハードマスク層２３上に、最終的な下部電極層１２と同じ平面形状を有するレジスト（図示せず）を形成する。続いて、イオンミリング法或いはＲＩＥ法を用いて、レジストをマスクとしかつ下地層１１をエッチングストッパーとして、トンネルバリア層１５、固定層１４、反強磁性層１３、下部電極層１２の順にエッチングする。

【００６８】

続いて、図８に示すように、試料全面に、例えば窒化シリコンからなる保護膜１８を形成し、ＭＴＪ膜の側面を被覆する。なお、この保護膜１８は、下部電極層１２をエッチングする際に使用するレジストを形成する前に、ＭＴＪ膜の側面に形成するようにしてもよい。

【００６９】

その後、酸化シリコン等からなる層間絶縁層を試料全面に堆積し、例えばＣＭＰ（Chemical Mechanical Polishing）法を用いて、試料の上面を平坦化するとともにハードマスク層２３の上面を露出させる。最後に、ハードマスク層２３及び層間絶縁層上に、例えばスパッタリング法を用いて、例えばＡｌＣｕからなる配線層を形成し、フォトリソグラフィー法及びエッチング技術を用いてこの配線層をパターニングしてビット線１９を形成する。このようにして、ＭＴＪ素子１０が形成される。

【００７０】

以上詳述したように本実施形態によれば、下部電極層１２及び上部電極層１７に導電性金属酸化物を用いているため、この導電性金属酸化物中に存在する酸素により、ＭｇＯ等から構成されるトンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することが可能となる。これにより、トンネルバリア層１５の酸素欠損起因による欠陥を低減することができるため、トンネルバリア層１５の信頼性を向上させることができる。その結果、トンネルバリア層１５がより多くのスピン反転電流を許容できるようになるため、設計自由度の高いＭＴＪ素子が実現できる。

【００７１】

なお、下部電極層１２及び上部電極層１７のうちいずれか一方のみが導電性金属酸化物からなり、他方が金属（例えば、タンタル（Ｔａ）、ルテニウム（Ｒｕ）、チタン（Ｔｉ）、或いはこれらの積層膜）から構成されるようにしてもよい。このように構成した場合でも、トンネルバリア層１５の酸素欠損起因による欠陥を低減することができる。

【００７２】

［第２の実施形態］

第２の実施形態は、固定層１４及び自由層１６のうち少なくとも一方を、磁性層／非磁性層／磁性層の積層構造とし、２つの磁性層間に設けられた非磁性層の材料として、導電性金属酸化物を用いるようにしている。これにより、トンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することで、トンネルバリア層１５の欠陥を低減し、かつ信頼性を向上させることができる。

【００７３】

図９は、本発明の第２の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構造を示す断面図である。

【００７４】

ＭＴＪ素子１０は、下地層１１上に、下部電極層１２、反強磁性層１３、固定層１４、トンネルバリア層１５、自由層１６、上部電極層１７が順に積層された積層構造を有する。第１の実施形態と異なり、下部電極層１２及び上部電極層１７は、金属からなり、例えばタンタル（Ｔａ）、ルテニウム（Ｒｕ）、チタン（Ｔｉ）、或いはこれらの積層膜が用いられる。

【００７５】

固定層１４は、ＳＡＦ（Synthetic Anti-Ferromagnet）構造を有している。ＳＡＦ構造は、２つの磁性層が反強磁性的に交換結合した構造である。固定層１４は、磁性層１４Ａと、磁性層１４Ｃと、これら磁性層１４Ａ及び１４Ｃ間に挟まれた非磁性層１４Ｂとから構成され、磁性層１４Ａと磁性層１４Ｃとが反強磁性的に交換結合したＳＡＦ構造である。

【００７６】
この場合、磁性層１４Ａと磁性層１４Ｃとの磁化配列が反平行であるので、磁性層１４Ａ及び１４Ｃからの漏れ磁場を相殺し、結果として固定層１４の漏れ磁場を低減する効果がある。また、交換結合した磁性層は、体積が増加する効果として、熱擾乱耐性を向上させる。磁性層１４Ａ及び１４Ｃの材料としては、第１の実施形態で示した固定層１４と同じ材料が用いられる。なお、固定層１４は、材料構成、交換結合の強さによってＳＦ（Synthetic Ferromagnet）構造を有していてもよい。
【００７７】
ここで、非磁性層１４Ｂの材料として、導電性金属酸化物を用いている。導電性金属酸化物としては、第１の実施形態で示した上部電極層及び下部電極層と同じ材料が用いられる。例えば、固定層１４は、ＣｏＦｅＢ／RuO_2／ＣｏＦｅの積層構造から構成される。自由層１６は、単層の磁性体（ＣｏＦｅＢ、ＮｉＦｅ、ＣｏＦｅ等）から構成される。
【００７８】
このように構成されたＭＴＪ素子１０では、固定層１４に含まれる非磁性層１４Ｂの材料に導電性金属酸化物を用いているため、この導電性金属酸化物中に存在する酸素により、ＭｇＯ等から構成されるトンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することが可能となる。これにより、トンネルバリア層１５の酸素欠損起因による欠陥を低減することができるため、トンネルバリア層１５の信頼性を向上させることができる。
【００７９】
また、導電性金属酸化物をトンネルバリア層１５のより近くに配置することができるため、トンネルバリア層１５の酸素欠損をより低減することが可能となる。
【００８０】
また、自由層１６がＳＡＦ構造を有するようにしてもよい。図１０は、第２の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の他の構成例を示す断面図である。図１０に示すように、自由層１６は、磁性層１６Ａと、磁性層１６Ｃと、これら磁性層１６Ａ及び１６Ｃ間に挟まれた非磁性層１６Ｂとから構成され、磁性層１６Ａと磁性層１６Ｃとが反強磁性的に交換結合したＳＡＦ構造である。
【００８１】
この場合、磁性層１６Ａと磁性層１６Ｃとの磁化配列が反平行であるので、磁性層１６Ａ及び１６Ｃからの漏れ磁場を相殺し、結果として自由層１６の漏れ磁場を低減する効果がある。また、交換結合した磁性層は、体積が増加する効果として、熱擾乱耐性を向上させる。磁性層１６Ａ及び１６Ｃの材料としては、第１の実施形態で示した自由層１６と同じ材料が用いられる。
【００８２】
ここで、非磁性層１６Ｂの材料として、導電性金属酸化物を用いている。導電性金属酸化物としては、第１の実施形態で示した上部電極層及び下部電極層と同じ材料が用いられる。例えば、自由層１６は、ＣｏＦｅＢ／RuO_2／ＣｏＦｅの積層構造から構成される。固定層１４は、単層の磁性体（ＣｏＦｅＢ、ＮｉＦｅ、ＣｏＦｅ等）から構成される。このように構成した場合でも、ＭｇＯ等から構成されるトンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することが可能となる。
【００８３】
また、他の構成例として、固定層１４と自由層１６との両方が、ＳＡＦ構造を有するようにしてもよい。この場合、酸素供給層としての非磁性層の数が増えるため、トンネルバリア層１５の酸素欠損をより低減することが可能となる。
【００８４】
さらに、本実施形態は、ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子に適用することも可能である。ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子の場合、固定層１４、２１、及び自由層１６の全てが導電性金属酸化物を用いたＳＡＦ構造であってもよいし、少なくとも１つが導電性金属酸化物を用いたＳＡＦ構造であってもよい。しかし、トンネルバリア層１５により近い固定層１４或いは自由層１６が導電性金属酸化物を用いたＳＡＦ構造であるのが好ま

しい。

【００８５】

［第３の実施形態］

第３の実施形態は、ＭＴＪ素子１０の側面を覆う保護膜１８の材料として絶縁性金属酸化物を用いるようにしている。そして、この絶縁性金属酸化物に含まれる酸素を用いてトンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することで、トンネルバリア層１５の欠陥を低減し、かつ信頼性を向上させることができる。

【００８６】

［１］ＭＴＪ素子１０の構造

図１１は、本発明の第３の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図である。本実施形態で用いられる反強磁性層１３、固定層１４、トンネルバリア層１５、及び自由層１６の材料は、第１の実施形態と同じである。一方、第１の実施形態と異なり、下部電極層１２及び上部電極層１７は、金属からなり、例えばタンタル（Ｔａ）、ルテニウム（Ｒｕ）、チタン（Ｔｉ）、或いはこれらの積層膜が用いられる。

【００８７】

ＭＴＪ素子１０の側面を覆う保護膜１８としては、絶縁性金属酸化物が用いられる。絶縁性金属酸化物としては、金属酸化物として比較的安定しており、かつ磁性材料との相性が比較的良好である材料として、酸化アルミニウム（AlO_x）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化シリコン（SiO_x）、酸化鉄（Fe_xO_y）等、貴金属と比べると比較的原子価の小さい絶縁性金属酸化物があげられる。

【００８８】

［２］製造方法

次に、本実施形態に係る磁気抵抗素子の製造方法の一例について図面を参照して説明する。

【００８９】

まず、図１２に示すように、例えばアモルファス構造の酸化シリコンからなる下地層１１上に、例えばスパッタリング法を用いて、ＴＭＲ膜を形成する。このＴＭＲ膜は、成膜の順番に、下部電極層１２として膜厚５０ｎｍ程度のＴａ、反強磁性層１３として膜厚５０ｎｍ程度のＰｔＭｎ、固定層１４として膜厚２～５ｎｍ程度のＣｏＦｅＢ又はＮｉＦｅ、トンネルバリア層１５として膜厚１ｎｍ程度のＭｇＯ、自由層１６として膜厚１～４ｎｍ程度のＣｏＦｅＢ又はＮｉＦｅ、ハードマスク層１７としてＴａから構成される。ハードマスク層１７は、上部電極層として用いられる。

【００９０】

続いて、このＴＭＲ膜に、一軸異方性を持たせたい方向に例えば２Ｔの磁場を印加しつつ、３６０℃、２時間の真空中アニールを行うことで、自由層１６に磁気異方性を持たせる。続いて、第１の実施形態と同様に、フォトリソグラフィー法及びＲＩＥ法を用いて、ＴＭＲ膜をパターニングする。

【００９１】

続いて、図１３に示すように、試料全面に、例えば酸化アルミニウム（AlO_x）からなる保護膜１８を形成し、ＭＴＪ膜の側面を被覆する。

【００９２】

続いて、図１１に示すように、酸化シリコン等からなる層間絶縁層（図示せず）を試料全面に堆積し、例えばＣＭＰ（Chemical Mechanical Polishing）法を用いて、試料の上面を平坦化すると共に上部電極層１７上の保護膜１８を除去し、上部電極層１７の上面を露出させる。続いて、ハードマスク層２３及び層間絶縁層上に、例えばスパッタリング法を用いて、例えばＡｌＣｕからなる配線層を形成し、フォトリソグラフィー法及びエッチング技術を用いてこの配線層をパターニングしてビット線１９を形成する。

【００９３】

続いて、ＦＥＯＬ（Front End Of Line）部に含まれ、かつＭＴＪ素子１０に接続される選択トランジスタの拡散領域を活性化するために、３００℃、２時間の真空中アニール

を行う。

【００９４】

ここで、通常は、このアニール工程（或いは、スパッタリング法による成膜工程）により、ＭｇＯバリア中に酸素欠損が生じて、ＭｇＯバリアの特性が劣化してしまう。しかし、本実施形態では、保護膜１８に酸化アルミニウム（AlO_x）等の絶縁性金属酸化物を用いているため、この絶縁性金属酸化物中に存在する酸素が膜中を離れて、ＭｇＯバリアに到達し、ＭｇＯバリア中の酸素欠損を補填することができる。このようにして、ＭＴＪ素子１０が形成される。

【００９５】

以上詳述したように本実施形態によれば、ＭＴＪ素子１０の側面を覆う保護膜１８の材料に絶縁性金属酸化物を用いているため、トンネルバリア層１５の酸素欠損起因による欠陥を低減することができるため、トンネルバリア層１５の信頼性を向上させることができる。

【００９６】

また、絶縁性金属酸化物からなる保護膜１８の一部がトンネルバリア層１５に接触しているため、保護膜１８からトンネルバリア層１５へ効率よく酸素を供給することができる。

【００９７】

なお、本実施形態は、図２に示したダブルジャンクション型のＭＴＪ素子、及び図３に示した、自由層１６及び固定層１４が積層構造を有するＭＴＪ素子に適用することも可能である。

【００９８】

［第４の実施形態］

第４の実施形態は、保護膜１８の側面に側壁を形成し、この側壁の材料として金属酸化物を用いるようにしている。そして、この金属酸化物に含まれる酸素を用いてトンネルバリア層１５の酸素欠損を補填することで、トンネルバリア層１５の欠陥を低減し、かつ信頼性を向上させることができる。

【００９９】

［１］ＭＴＪ素子１０の構造

図１４は、本発明の第４の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図である。本実施形態で用いられる反強磁性層１３、固定層１４、トンネルバリア層１５、及び自由層１６の材料は、第１の実施形態と同じである。一方、第１の実施形態と異なり、下部電極層１２及び上部電極層１７は、金属からなり、例えばタンタル（Ｔａ）、ルテニウム（Ｒｕ）、チタン（Ｔｉ）、或いはこれらの積層膜が用いられる。

【０１００】

ＭＴＪ膜の側面には、絶縁体（例えば、窒化シリコン）からなる保護膜１８が設けられている。さらに、保護膜１８の側面には、側壁２４が設けられている。側壁２４としては、金属酸化物が用いられる。側壁２４を構成する金属酸化物は、導電性金属酸化物、及び絶縁性金属酸化物のいずれを用いてもよい。導電性金属酸化物としては、第１の実施形態で示した上部電極層及び下部電極層と同じ材料が用いられる。絶縁性金属酸化物としては、第３の実施形態で示した保護膜と同じ材料が用いられる。

【０１０１】

［２］製造方法

次に、本実施形態に係る磁気抵抗素子の製造方法の一例について図面を参照して説明する。

【０１０２】

ＴＭＲ膜をパターニングするまでの工程は、第３の実施形態と同じである。続いて、図１５に示すように、試料全面に、例えば窒化シリコンからなる保護膜１８を形成し、ＭＴＪ膜の側面を被覆する。

【０１０３】

続いて、図１６に示すように、試料全面に、例えばPtO_2又はPtO_2とＴｉとの積層膜からなる金属酸化膜２４を形成し、保護膜１８の側面を被覆する。続いて、図１７に示すように、ＲＩＥ法或いはイオンミリング法を用いて、保護膜１８の側面に金属酸化膜が残留するように金属酸化膜２４をエッチングし、保護膜１８の側面に金属酸化物からなる側壁２４を形成する。

【０１０４】

続いて、図１４に示すように、酸化シリコン等からなる層間絶縁層（図示せず）を試料全面に堆積し、例えばＣＭＰ（Chemical Mechanical Polishing）法を用いて、試料の上面を平坦化すると共に上部電極層１７上の保護膜１８を除去し、上部電極層１７の上面を露出させる。続いて、ハードマスク層２３及び層間絶縁層上に、例えばスパッタリング法を用いて、例えばＡｌＣｕからなる配線層を形成し、フォトリソグラフィー法及びエッチング技術を用いてこの配線層をパターニングしてビット線１９を形成する。

【０１０５】

続いて、ＦＥＯＬ（Front End Of Line）部に含まれ、かつＭＴＪ素子１０に接続される選択トランジスタの拡散領域を活性化するために、３００℃、２時間の真空中アニールを行う。

【０１０６】

ここで、通常は、このアニール工程により、ＭｇＯバリア中に酸素欠損が生じて、ＭｇＯバリアの特性が劣化してしまう。しかし、本実施形態では、側壁２４にPtO_2等の金属酸化物を用いているため、この金属酸化物中に存在する酸素が膜中を離れて、ＭｇＯバリアに到達し、ＭｇＯバリア中の酸素欠損を補填することができる。このようにして、ＭＴＪ素子１０が形成される。

【０１０７】

以上詳述したように本実施形態によれば、ＭＴＪ素子１０の側面に設けられた側壁２４の材料に金属酸化物を用いているため、トンネルバリア層１５の酸素欠損起因による欠陥を低減することができるため、トンネルバリア層１５の信頼性を向上させることができる。

【０１０８】

なお、本実施形態は、図２に示したダブルジャンクション型のＭＴＪ素子、及び図３に示した、自由層１６及び固定層１４が積層構造を有するＭＴＪ素子に適用することも可能である。

【０１０９】

［第５の実施形態］

第１乃至第４の実施形態で示したＭＴＪ素子１０を用いてＭＲＡＭを構成することができる。以下に、スピン注入型のＭＲＡＭの実施例について説明する。

【０１１０】

図１８は、本発明の第５の実施形態に係るＭＲＡＭの構成を示す断面図である。Ｐ型半導体基板３１の表面領域には、複数の素子分離絶縁層３２が設けられ、この素子分離絶縁層が設けられていない半導体基板３１の表面領域が素子を形成する素子領域（active area）となる。素子分離絶縁層３２は、例えばＳＴＩ（Shallow Trench Isolation）により構成される。ＳＴＩ３２としては、例えば酸化シリコンが用いられる。

【０１１１】

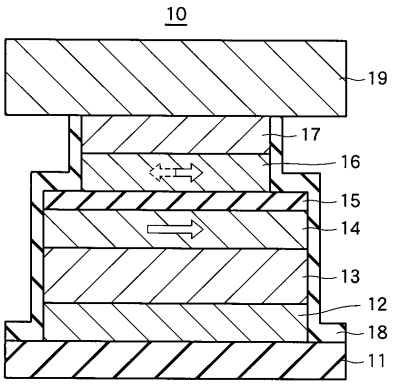
半導体基板３１の素子領域には、選択トランジスタ３３が設けられている。選択トランジスタ３３は、例えばＮチャネル型ＭＯＳＦＥＴ（metal oxide semiconductor field effect transistor）から構成される。すなわち、素子領域内には、離間したソース領域３３Ａ及びドレイン領域３３Ｂが設けられている。このソース領域３３Ａ及びドレイン領域３３Ｂはそれぞれ、半導体基板３１内に高濃度のN^+型不純物を導入して形成されたN^+型拡散領域から構成される。ソース領域３３Ａ及びドレイン領域３３Ｂ間で半導体基板３１上には、ゲート絶縁膜３３Ｃを介して、ゲート電極３３Ｄが設けられている。ゲート電極３３Ｄは、ワード線として機能する。このようにして、選択トランジスタ３３が構成さ

れる。
【０１１２】
ソース領域３３Ａには、コンタクト３４を介して配線層３５が設けられている。配線層３５は、ソース線として機能する。
【０１１３】
ドレイン領域３３Ｂ上には、コンタクト３６、第１メタル配線層３７、コンタクト３８、第２メタル配線層３９、コンタクト４０、第３メタル配線層４１が順に積層されている。第３メタル配線層４１上には、コンタクト４２を介して、ＭＴＪ素子１０（具体的には、ＭＴＪ素子１０を構成する下部電極層１２）が設けられている。ＭＴＪ素子１０（具体的には、ＭＴＪ素子１０を構成する上部電極層１７）上には、配線層１９が設けられている。配線層１９は、ビット線として機能する。また、半導体基板６１と配線層６６との間は、例えば酸化シリコンからなる層間絶縁層（図示せず）で満たされている。
【０１１４】
ビット線１９及びソース線３５には、電源回路（書き込み回路）が接続される。この電源回路によって、ＭＴＪ素子１０には、双方向に電流が供給される。この電流により、ＭＴＪ素子１０には、ビットデータが書き込まれる。
【０１１５】
以上詳述したように、第１乃至第４の実施形態で示したＭＴＪ素子１０を用いてＭＲＡＭを構成することができる。なお、本実施形態ではスピン注入型のＭＲＡＭについて説明したが、第１乃至第４の実施形態で示したＭＴＪ素子１０は、外部電流磁場によって磁化反転するタイプのＭＲＡＭにも適用可能である。
【０１１６】
本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で、構成要素を変形して具体化できる。また、実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより種々の発明を構成することができる。例えば、実施形態に開示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよいし、異なる実施形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。
【図面の簡単な説明】
【０１１７】
【図１】本発明の第１の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構造を示す断面図。
【図２】ダブルジャンクション型のＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図。
【図３】自由層１６及び固定層１４が積層構造を有するＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図。
【図４】第１の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図５】図４に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図６】図５に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図７】図６に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図８】図７に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図９】本発明の第２の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構造を示す断面図。
【図１０】第２の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の他の構成例を示す断面図。
【図１１】本発明の第３の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図。
【図１２】第３の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図１３】図１２に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図１４】本発明の第４の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の構成を示す断面図。
【図１５】第４の実施形態に係るＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図１６】図１５に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図１７】図１６に続くＭＴＪ素子１０の製造工程を示す断面図。
【図１８】本発明の第５の実施形態に係るＭＲＡＭの構成を示す断面図。
【符号の説明】
【０１１８】

１０…ＭＴＪ素子、１１…下地層、１２…下部電極層、１３…反強磁性層、１４…固定層、１４Ａ，１４Ｃ…磁性層、１４Ｂ…非磁性層、１５…トンネルバリア層、１６…自由層、１６Ａ，１６Ｃ…磁性層、１６Ｂ…非磁性層、１７…上部電極層、１８…保護膜、１９…ビット線、２０…非磁性層、２１…固定層、２２…反強磁性層、２３…ハードマスク層、２４…側壁、３１…半導体基板、３２…素子分離絶縁層、３３…選択トランジスタ、３３Ａ…ソース領域、３３Ｂ…ドレイン領域、３３Ｃ…ゲート絶縁膜、３３Ｄ…ゲート電極、３４、３６、３８、４０、４２…コンタクト、３５…配線層（ソース線）、３７…第１メタル配線層、３９…第２メタル配線層、４１…第３メタル配線層。

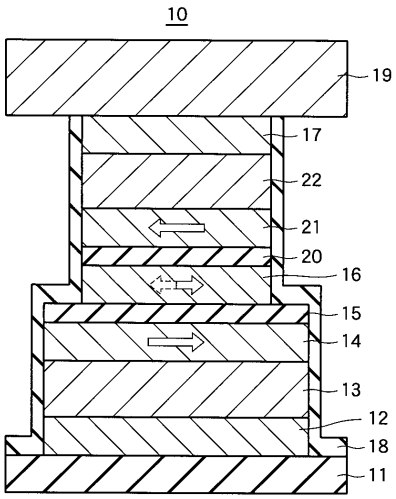
【図１】

図1



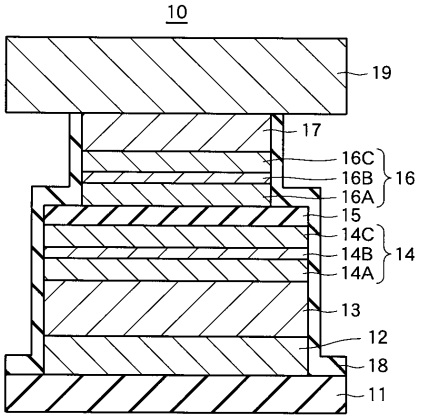
【図２】

図2



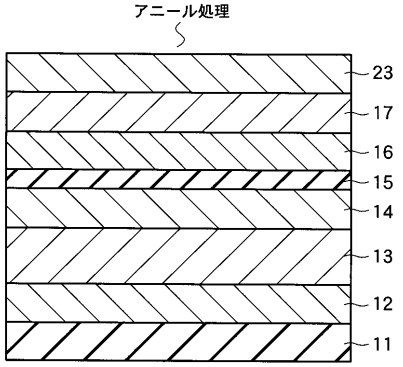
【図３】

図３



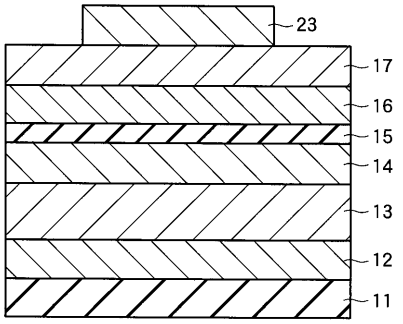
【図４】

図４



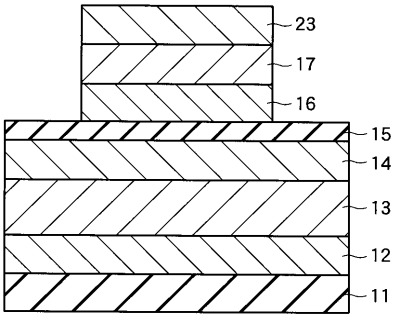
【図５】

図５



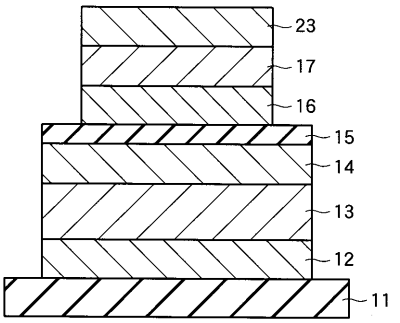
【図６】

図６



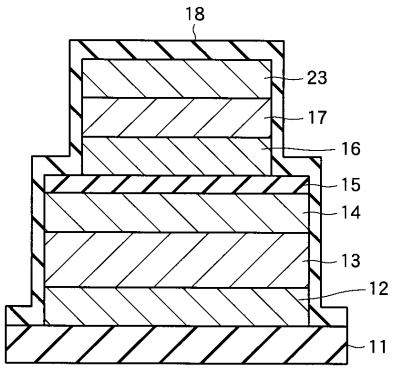
【図７】

図７



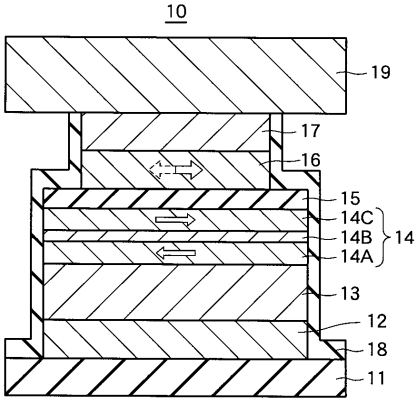
【図８】

図８



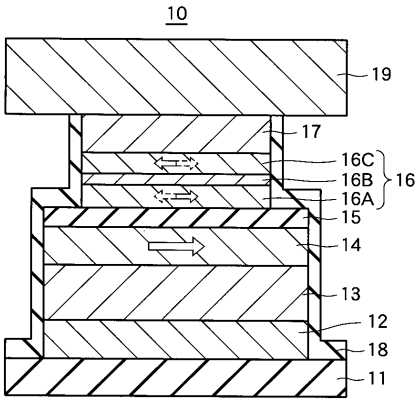
【図９】

図9



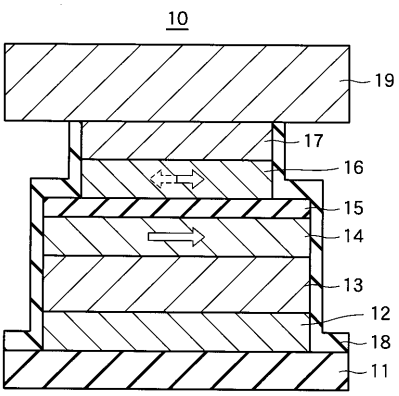
【図１０】

図10



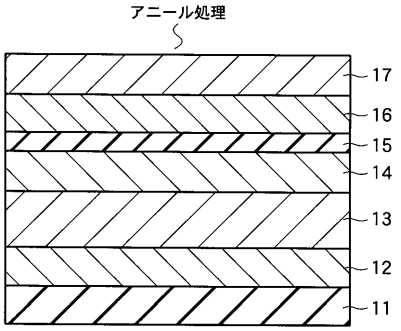
【図１１】

図11



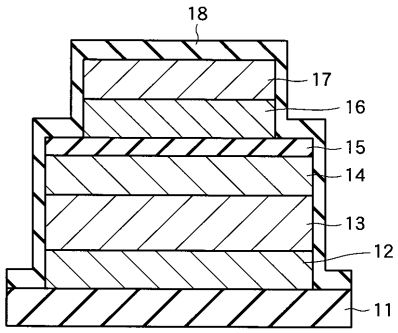
【図１２】

図12



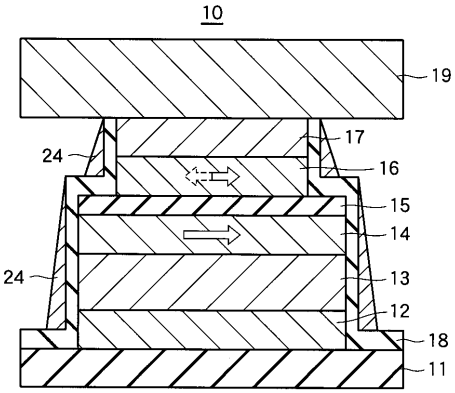
【図１３】

図13



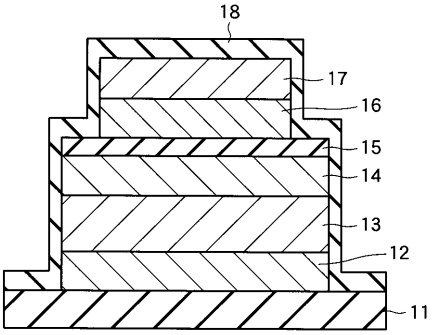
【図１４】

図14



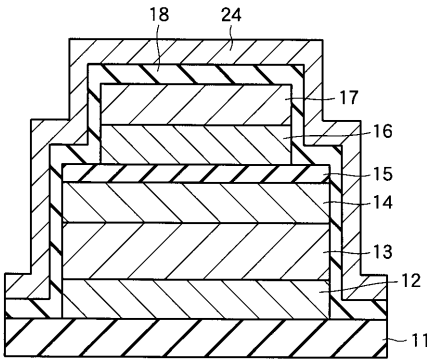
【図１５】

図15



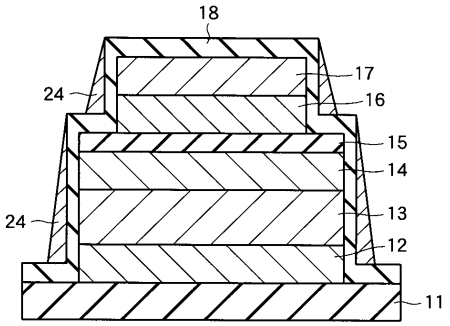
【図１６】

図16



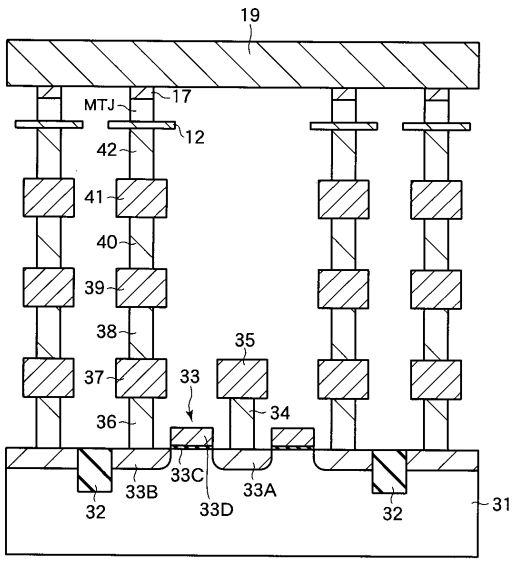
【図１７】

図17



【図１８】

図18



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01F 10/06	***(2006.01)***	H01F	10/06	
H01F 10/32	***(2006.01)***	H01F	10/32	

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
(72)発明者 細谷 啓司
東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社東芝内
(72)発明者 浅尾 吉昭
東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社東芝内

Ｆターム(参考) 4M119 AA06 BB01 CC02 CC05 DD05 DD06 DD09 DD10 DD17 DD33
DD45 DD55 EE22 EE27 FF05 FF16 FF17 JJ09
5E049 AA01 AA04 AA07 BA06 CB02 DB02 DB12
5F092 AA06 AB08 AC12 AD23 AD25 BB04 BB17 BB18 BB22 BB23
BB24 BB25 BB31 BB34 BB35 BB36 BB37 BB38 BB42 BB43
BB44 BB45 BB53 BB55 BB81 BB82 BC04 BC07 BC08 BC46
CA09 CA20 CA26