

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6713650号
(P6713650)

(45) 発行日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月8日(2020.6.8)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 F 10/12 (2006.01)	HO 1 F 10/12
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/08 M
HO 1 L 43/10 (2006.01)	HO 1 L 43/08 Z
HO 1 F 41/18 (2006.01)	HO 1 F 41/18

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-94864 (P2016-94864)
(22) 出願日	平成28年5月10日 (2016.5.10)
(65) 公開番号	特開2017-204542 (P2017-204542A)
(43) 公開日	平成29年11月16日 (2017.11.16)
審査請求日	平成31年3月12日 (2019.3.12)

(73) 特許権者	301023238 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(73) 特許権者	390019839 三星電子株式会社 Samsung Electronics Co., Ltd. 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129 129, Samsung-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea
(74) 代理人	100190067 弁理士 繢 成朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】垂直磁化膜と垂直磁化膜構造並びに磁気抵抗素子および垂直磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成が、

$$(M_{n_1} - x M_x) N_y$$

(Mは、Ga、Geの金属元素のうちの1種または2種を示し、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.05$ を示す。)

で表わされ、D0₂₂またはL1₀型結晶構造からなるものであることを特徴とする垂直磁化膜。

【請求項 2】

基板上に、または基板上に下地層を介して気相成膜されたものであることを特徴とする請求項1に記載の垂直磁化膜。

10

【請求項 3】

請求項1に記載の垂直磁化膜が基板上に、または基板上に下地層を介して積層された構造を有することを特徴とする垂直磁化膜構造。

【請求項 4】

基板は、(001)面方位の立方晶系単結晶の基板、または(001)面方位をもって成長した立方晶系配向膜であることを特徴とする請求項3に記載の垂直磁化膜構造。

【請求項 5】

下地層は、非磁性層または電気伝導層であって単結晶成長されたものであることを特徴とする請求項4に記載の垂直磁化膜構造。

20

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の垂直磁化膜構造において、垂直磁化膜の上には非磁性層が積層されていることを特徴とする垂直磁化膜構造。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の垂直磁化膜構造における前記垂直磁化膜を第一の垂直磁化層とし、その上に、トンネルバリア層、前記垂直磁化膜と同一または同種、もしくは他の垂直磁化膜が第二の垂直磁化膜層として積層されていることを特徴とする垂直磁化型トンネル磁気抵抗 (MTJ) 素子構造。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の素子構造において、第二の垂直磁化膜層の上に上部電極を有していることを特徴とする垂直磁化型トンネル磁気抵抗 (MTJ) 素子構造。 10

【請求項 9】

請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の垂直磁化膜構造が、少なくともその構成の一部とされていることを特徴とする垂直磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、強磁性垂直磁化膜と垂直磁化膜構造に関する。また、本発明は当該垂直磁化膜構造を用いた磁気抵抗素子および垂直磁気記録媒体に関する。 20

【背景技術】**【0002】**

磁気ディスク装置 (ハードディスク) や不揮発性ランダムアクセス磁気メモリ (MRAM) に代表される磁気ストレージやメモリデバイスの高密度記録化、大容量化の進展に伴い、情報記録層として膜面垂直方向に磁化する垂直磁化膜の利用が注目されている。そして、このような垂直磁化膜を用いたハードディスクの記録媒体や、MRAMの記録ビットを構成するトンネル磁気抵抗素子 (MTJ 素子) の微細化による記録密度の向上のためには、磁気異方性エネルギー密度 K_u が高い垂直磁化材料が必要とされている。特に MTJ 素子においては高い K_u に加えて、飽和磁化が小さいこと、平坦膜が容易に作製できることが求められる。低い飽和磁化は、垂直磁化膜ドットからの漏洩磁場による MTJ 素子特性の変調や隣接素子へ影響を低減するために、平坦な膜は多層膜構造を有する MTJ 素子をばらつき無く利用するために重要である。また、垂直磁化膜が MRAM 用 MTJ 素子の情報記録層として用いられる場合、MTJ 素子への電流を用いた情報書き込み (スピン注入磁化反転書き込み、STT (Spin-Transfer-Torque) 書き込み) の消費電力を低減させることが大きな課題である。そのためには垂直磁化膜の持つ磁気ダンピング定数が低いことも求められる。当然ながら、これら垂直磁化膜は室温よりも十分高い強磁性転移温度 (キュリ-温度) を持つ必要がある。 30

【0003】

垂直磁気記録媒体の垂直磁化膜としては、これまでに、例えば、コバルト - 白金 - クロム (Co - Pt - Cr) 合金などの Co 基合金材料が知られている。また、特許文献 1 では、極めて高い磁気異方性エネルギー密度 K_u が得られる L1₀ 型鉄 - 白金 (FePt) 合金が利用されている。非特許文献 1 では、MTJ 素子としては Co と Pt との原子交互積層膜を垂直磁化膜として利用しており、これはすなわち CoPt 合金の持つ高い磁気異方性エネルギー密度 K_u を応用した構造である。 40

【0004】

しかし、上記のような、これまでの垂直磁化材料は貴金属を含み高価であること、磁気ダンピングが一般に大きいという問題がある。一方、貴金属を使わず、磁気ダンピングが小さいマンガン - ガリウム合金が垂直磁化膜の候補材料となっている (非特許文献 2)。しかし、これまでのマンガン - ガリウム合金材料では、膜を平坦に作製することが難しいという課題があり、これを用いた磁気記録媒体や MTJ 素子の高品質化が困難であった。 50

【0005】

非特許文献3では、MnGa合金膜に窒素を導入することで立方晶型(E2₁型)構造を持つ均質なマンガン-ガリウム-窒素(MnGaN)膜として得られ、垂直磁化膜となること、さらに500度と高い形成温度にも関わらず非常に平坦な膜として得られることが開示されている。しかしその磁気異方性エネルギー密度K_uは、窒素を含まないD₀₂₂型構造のMnGa合金と比較すると数分の一程度と小さいという課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】WO 2014/004398 A1

10

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】K. Yakushiji, A. Fukushima, H. Kubota, M. Konoto, and S. Yuasa, "Ultralow-Voltage Spin-Transfer Switching in Perpendicularly Magnetized Magnetic Tunnel Junctions with Synthetic Antiferromagnetic Reference Layer", *Appl. Phys. Express*, Vol.6, No.11, p113006 (2013).

【非特許文献2】S. Mizukami, F. Wu, A. Sakuma, J. Walowski, D. Watanabe, T. Kubota, X. Zhang, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki, "Long-Lived Ultrafast Spin Precession in Manganese Alloys Films with a Large Perpendicularly Magnetic Anisotropy", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.106, No.11, p117201 (2011).

20

【非特許文献3】H. Lee, H. Sukegawa, J. Liu, T. Ohkubo, S. Kasai, S. Mitani, and K. Hono, "Ferromagnetic MnGaN thin films with perpendicular magnetic anisotropy for spintronics applications", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 107, No.3, p.032403 (2015).

【非特許文献4】D. Fruchart and E. F. Bertaut, "Magnetic Studies of the Metallic Perovskite-Type Compounds of Manganese", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.44, No.3, pp.781-791 (1978).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

30

本発明は、以上のような実情に鑑み、MRAM用MTJ素子への応用として磁気ダンピング定数の低いMnGa合金に着目することで、高い平坦性と高い磁気異方性が両立する垂直磁化膜と垂直磁化層構造並びにこの垂直磁化膜構造を用いた垂直磁化型MTJ素子を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らはMnGa合金系の垂直磁化膜の研究を行っている過程で、MnGa膜のスパッタ成膜時にごく少量の窒素を導入する、反応性スパッタ法を用いることで、均一な窒化物Mn-Ga-Nが形成され、特にN比が少ない場合強磁性を示すこと、さらに垂直磁化膜となることを見いだした。MnGaの窒化物としてMn₃GaNペロブスカイト型化合物が知られているが、これは室温で常磁性もしくは反強磁性であり、自発磁化を持たないため本来は垂直磁化膜にはならない(非特許文献4)。しかしながら、ごく少量の窒素の導入によって、MnGaのD₀₂₂-Mn₃GaNの構造を維持することができ、このMn-Ga-N垂直磁化膜はMnGa膜と比較して極めて平坦に膜が形成すること、高い磁気異方性エネルギー密度K_uが得られることも見いだしたことで本発明に至った。また、Gaに代えてGeを含む場合においても同様の効果が得られ、期待されることを見いだして本発明を完成した。

40

【0010】

すなわち本発明は、まず、新規な垂直磁化膜を提供するが、この垂直磁化膜は、その組成が、

50

$(Mn_{1-x}M_x)N_y$

(Mは、Ga、Geの金属元素のうちの1種または2種以上を示し、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.1$ である。)

で表わされる、D0₂₂またはD0₂₂構造に類似した構造であるL1₀結晶構造を有するものであることを特徴とする。

【0011】

また、本発明は、基板上に、または基板上に非磁性層または電気伝導層としての下地層を介して前記の垂直磁化膜を有する新規な垂直磁化膜構造も提供する。この構造では、垂直磁化膜層の上に、さらに非磁性層を有していてもよい。さらに本発明は、基板、または基板とその上の非磁性層または電気伝導層としての下地層に対し、第一の垂直磁化層として前記の垂直磁化膜化膜層、トンネルバリア層、第二の垂直磁化層として前記の垂直磁化膜層または他種の垂直層磁化膜層が積層されている垂直磁化型トンネル磁気抵抗(MTJ)素子構造を提供する。この垂直MTJ素子構造では、第二の垂直磁化層の上に上部電極を有していてもよい。

10

【0012】

本発明は、前記の新規な垂直磁化膜および垂直磁化膜構造の製造方法も提供する。この製造方法では、基板上に気相成膜法によって前記の垂直磁化膜を成膜することを特徴としている。気相成膜法としてはスパッタリング法、プラズマ法、真空蒸着法、これらの組み合わせ等の各種であってよい。より好ましくはスパッタリング法であり、MnGa等のターゲット材料を用い、基板を加熱して、アルゴン等の不活性ガスにN₂ガスを混入して成膜を行う。この際のN₂ガスに由来する窒素量を調整する。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、窒素量を調整した垂直磁化膜の均一層を実現することで、高い平坦性を持ち、高い磁気異方性が得られ、低い飽和磁化をもち、窒素量で変調可能であって、保磁力は窒素無添加の場合とほとんど変わらない垂直磁化膜を実現するとともに、平坦化による高品質化、薄膜化が可能とされることから、垂直磁化型MTJ素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る垂直磁化膜構造の最小構成構造を示す断面図である。

30

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係る垂直磁化膜構造の標準構成構造を示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態に係る垂直磁化型MTJ素子構造の構成構造を示す断面図である。

【図4】MgO基板に成膜した(a)Mn₇₅Ga₂₅(N₂なし)と(b)Mn₇₅Ga₂₅-N(N₂-0.33%)の磁気特性を示した図である。

【図5】(a)はMgO基板に成膜したMn₇₅Ga₂₅-Nの窒素量(%)による各々のX線回析(XRD)を示した図である。(b)はXRDから求められたD0₂₂構造およびE2₁構造の面内方位の格子定数aおよび面直方位格子定数cである。

40

【図6】D0₂₂-Mn₃GaおよびE2₁-Mn₃GaNの結晶構造を示した模式図である。

【図7】(a)はMn₇₅Ga₂₅-N(N₂-0.33%)の断面HAADF-STEM像と、EDS元素マップをMn、Ga、N各々の元素を示した図である。(b)はHAADF-STEM像のScan Areaと書かれた領域の元素比プロファイルを示した図である。

【図8】(a)Mn₇₅Ga₂₅(N₂なし)と(b)Mn₇₅Ga₂₅-N(N₂-0.33%)の断面STEM像である。

【図9】(a)はMgO基板に成膜したMn₇₁Ga₂₉-Nの窒素量(%)による各々のX線回析(XRD)を示した図である。(b)はXRDから求められたD0₂₂構造およびE2₁構造の面内方位の格子定数aおよび面直方位格子定数cである。

50

【図10】Mn₇₅Ga₂₅-NおよびMn₇₁Ga₂₉-Nの各組成における(a)飽和磁化M_s、(b)磁気異方性エネルギー密度K_u、(c)平均ラフネスR_aのN₂量依存性を示した図である。

【図11】窒素量 = 0.66%の時の(a)Mn₇₅Ga₂₅-Nと(b)Mn₇₁Ga₂₉-Nの磁気特性を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の垂直磁化膜は、前記のとおりの

$$(Mn_{1-x}M_x)N_y$$

$$(0 < x < 0.5, 0 < y < 0.1)$$

10

の組成を有するものであるが、金属元素Mとしては、代表的には、また好ましいものはGa(ガリウム)である。Gaに代わるものとしては、Geである。これらの金属原子は窒化前のMn_{1-x}M_x合金がD_{0.22}構造もしくはL₁₀構造を有する強磁性体であることから選択されたものである。ここでL₁₀構造を含む理由として、L₁₀構造はD_{0.22}構造と非常に類似した結晶構造であり、Mn_{1-x}M_x合金においては、Mn₇₅M₂₅の組成において厳密なD_{0.22}構造が得られ、M組成を増加するにしたがってMnのサイトを一部Mが置換されL₁₀構造のMn₅₀M₅₀へと連続的に変化していくためである。いずれの構造においても強い垂直磁気異方性を示す。

【0016】

金属元素Mは、GaとGeの2種を含んでもよく、この組成によって磁気特性を調整できる。0 < x < 0.5としたのは、窒化前のMn-MがD_{0.22}型もしくはL₁₀型を有する組成を含むためである。またy < 0.1としたのは(Mn_{1-x}M_x)₄Nの化学量論組成を有するE₂₁ペロブスカイト構造が安定に得られる0.1 < y < 0.2の範囲よりも少ない窒素量とすることで、D_{0.22}またはL₁₀構造を安定化させるためであり、キュリー温度と磁気特性を高く保つためでもある。

20

【0017】

本発明の垂直磁化膜は、前記組成のように、Mn₃MNに比して窒素(N)不足の組成比を有している。

【0018】

本発明の垂直磁化膜構造、そして垂直磁化型トンネル磁気抵抗(MTJ)素子構造は、以上の垂直磁化膜を必須の要件としている。

30

【0019】

そこで、以下に、前記組成の金属元素MがGa(ガリウム)である場合の垂直磁化膜を例として、より詳しく本発明の実施の形態について説明する。

(A) 基本構造

図1、図2、図3は、各々本発明の実施形態に係る垂直磁化膜構造1および4、垂直磁化MTJ素子9について示した概要図である。

【0020】

図1に示すように、本発明の一実施形態である垂直磁化膜構造1は、基板2と垂直磁化膜層3からなる。基板2としては、例えば、好ましくは、塩化ナトリウム(NaCl)構造を有する(001)面方位の酸化マグネシウム(MgO)単結晶である。また、基板2は(001)面方位に配向した面内多結晶MgO膜でもよく、MgOの代わりにNaCl構造を持つマグネシウム-チタン酸化物(MgTiO_x)、ペロブスカイト構造のSrTiO₃、スピネル構造のMgAl₂O₄を用いてもよい。

40

【0021】

図2に示した本発明の一実施形態である垂直磁化膜構造4は、基板5に対して、非磁性層または電気伝導層としての下地層6、垂直磁化膜層7、非磁性層8の順に積層されている。基板5と垂直磁化膜層7は、それぞれ図1の基板2、垂直磁化膜層3と同じ意義を有している。非磁性層または電気伝導層としての下地層6としては、例えば、上記基板5上に単結晶成長するクロム(Cr)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(R

50

u) やこれらの合金などから構成される電気伝導層である。非磁性層 8 としては、例えば MgO などの酸化物膜を配置することにより垂直磁化層 3 の垂直磁気異方性を向上できる。また酸化などによる表面へのダメージを抑制できる Ru などの貴金属層を用いることができる。

【0022】

図 3 は、本発明の一実施形態である垂直磁化 MTJ 構造 9 について示した概要図である。垂直磁化 MTJ 構造 9 は、基板 10、下地層 11、第一の垂直磁化膜層 12、非磁性層 13、第二の垂直磁化膜層 14、及び上部電極 15 を含んでいる。基板 10 と下地層 11、第一の垂直磁化膜層 12 は、それぞれ図 2 の基板 5、下地層 6、垂直磁化膜層 7 と同じ意義を有している。ここで、下地層 11 は必ずしも必要が無い。

10

【0023】

非磁性層 13 は酸化物層であり、MTJ 素子ではトンネルバリアとしての役割を有する。また第一の垂直磁化膜層 12 の垂直磁気異方性を増強する役割も持つ。以下では非磁性層 13 のことをトンネルバリア層と呼ぶ。トンネルバリア層 13 としては、組成材料として、好適には、MgO、スピネル (MgAl₂O₄)、酸化アルミニウム (Al₂O₃) を採用でき、その膜厚は 0.8 nm から 3 nm 程度である。MgAl₂O₄、Al₂O₃ については立方晶であれば陽イオンサイトの不規則化した構造を有しても良い。トンネルバリア層 13 は (001) 面およびそれに等価な面方位に成長していることが好ましい。第一の垂直磁化膜層 12 とトンネルバリア層 13 の間には、第一の垂直磁化膜層 12 の磁気特性を向上させる目的で、(001) 面方位をもって成長した立方晶材料からなる層、例えば、コバルト (Co) 基フルホイスラー合金や bcc 構造のコバルト - 鉄 (CoFe) 合金、Co_{1-x}Fe_x (0 < x < 1) を介在させてもよい。フルホイスラー合金とは L₂₁ 型の構造をもち、Co₂XY (X は遷移金属、Y は主に典型元素) の化学組成を持ち、X、Y 原子サイトは例えば、X = Fe、Cr、Mn 及びその合金、Y = Al、Si、Ge、Ga、Sn 及びその合金である。Co 基フルホイスラー合金の形態として L₂₁ 型以外に、X と Y 原子サイトが不規則化した構造である B₂ 構造でも良い。また、CoFe 合金にはホウ素を含むコバルト - 鉄 - ホウ素 (CoFeB) 合金も含まれる。

20

【0024】

第二の垂直磁化膜層 14 はトンネルバリア層 13 と直接接しており、第一の垂直磁化膜層 12 と同一もしくは同種、または、Co 基フルホイスラー合金や CoFe 合金を用いることができる。また第二の垂直磁化膜層 14 には、これらに加えて、正方晶材料、例えば L₁₀ 系合金 XY (X = Fe、Co、Y = Pt、Pd)、D₀₂₂ 型もしくは L₁₀ 型のマンガン合金、マンガン - ガリウム (Mn - Ga) 合金およびマンガン - ゲルマニウム (Mn - Ge) 合金など、も (001) 成長可能であるため、適用できる。また、この層にはアモルファス構造を有する垂直磁化膜、たとえばテルビウム - コバルト - 鉄 (Tb - Co - Fe) 合金膜を含んでも良い。

30

【0025】

上部電極 15 は第二の垂直磁化膜層 14 の上に設けられる金属保護層である。例えば、好ましくは、Ta、Ru を用いることができる。

40

【0026】

本発明の実施形態である垂直磁化膜構造を垂直磁気記録媒体として用いる場合、下地構造および垂直磁化膜層は結晶方位が配向した微小結晶粒からなる薄膜構造が必要となる。アモルファス構造の熱酸化膜付 Si 基板やガラス基板上には (001) 結晶配向した MgO や MgTiO_x の多結晶膜をスパッタ成膜により作製可能であり、本実施形態の下地構造の下地として用いることができる。例えば熱酸化膜付 Si 基板 / MgO / Cr / 垂直磁化膜構造を利用可能である。

(B) 製造方法

次に、前記の垂直磁化膜構造 1、4 および垂直磁化 MTJ 素子構造 9 の製造方法について説明する。

【0027】

50

図 1 での垂直磁化膜 3 の作製方法としては、例えば、基板 2 を (001) 面方位をもつ前記のとおりの各種の酸化物、例えば MgO とし、薄膜形成装置、例えば超真空マグネットロニンスパッタ装置（到達真圧度 4×10^{-7} Pa 程度）を用い、Mn - Ga 合金ターゲットに、プロセスガスとしてアルゴンガスに窒素ガスを加えたものを用いて、高周波（RF）スパッタにより成膜を行う。Mn - Ga の組成としては、例えば元素比 70 : 30 % である。成膜の際の基板温度として、400 ~ 600 を用いる。アルゴンガス圧と窒素ガス圧の比率（）を例えば 0.1 ~ 0.8 % の範囲で調整し、これらの合計のガス圧を 0.27 Pa に固定する。N 組成を少なく保つため、これらのガス圧と基板温度は精密に決定される。これらによって Mn - Ga の $D_{0.22}M_3Ga$ と同様の $D_{0.22}$ 型結晶構造を持つ、均一で平滑な垂直磁化した本発明の Mn - Ga - N 膜を得ることができる。Mn - Ga - N 膜厚は例えば 5 ~ 50 nm であるがより薄くてもよい。スパッタプロセスガスとしてアルゴンガスの代わりに、他の希ガス（クリプトン、ネオン、キセノン）も利用できる。RF スパッタの代わりに DC スパッタ、電子線蒸着法など他の気相成膜法も利用できる。ターゲット材料としては Mn - Ga 組成として Mn 50 % 以上であればこれも適用できる。窒素量を調整した Mn - Ga - N ターゲットからの直接成膜も可能である。

【0028】

図 2 における垂直磁化膜 7、図 3 における垂直磁化膜 13 についても以上と同様の操作により成膜することができる。後述の実施例でも採用しているマグネットロニンスパッタ装置を用いてのアルゴンガス圧下での RF スパッタの場合、代表的には、基板の温度 300 ~ 600 で、アルゴンガス圧に対しての窒素（N₂）量は例えば 0.7 % 程度より小さく設定することで、Mn - Ga 膜中に 10 原子 % 以下の濃度で窒素が導入され、 $D_{0.22}$ 型構造、もしくは $D_{0.22}$ 型構造を主体とする Mn - Ga - N 垂直磁化膜が製造される。この場合の、窒素（N₂）量に対応して、前記の (Mn_{1-x}M_x)N_y 組成で、M = Ga が得られる。

【0029】

Mn - Ga - N 垂直磁化膜の場合、 $D_{0.22}$ 型構造のためには、Mn と Ga との組成比に係わる X は、好ましくは 0.2 ~ 0.4 の範囲である。また窒素 N の組成に係わる y については、0 < y < 0.1、より好ましくは 0 < y < 0.05、さらに好ましくは 0 < y < 0.02 の範囲であるが、前記の窒素（N₂）量との関係としては、0 < y < 0.7 % を目安として考慮することができる。

【0030】

図 2、図 3 での下地層 6 および 11 の作製方法としては、例えば、基板 5 および 10 を上記基板 2 の MgO 基板とし、同一のスパッタ装置を用いて Cr を成膜する。成膜時の基板温度は室温であり、プロセスガスとして純アルゴンガスを用いる。ガス圧として例えば 0.13 Pa を用いる。これによって立方晶で (001) 方位に成長した Cr 下地が作製できる。さらに Cr 層形成後に 200 ~ 800 で真空中ポスト加熱処理を行うことで、平坦性と結晶構造を制御できる。垂直磁化膜 7 および 12 は、上記垂直磁化膜 3 と同じ方法で作製できる。

【0031】

次に、図 3 の構造では、作製した Mn - Ga - N 膜上にトンネルバリア層 13 として MgO 層を、例えば 1 ~ 2 nm 程度の膜厚で形成する。MgO 膜形成には、MgO ターゲットからの直接 RF スパッタ成膜や、金属マグネシウム (Mg) をスパッタ成膜後に酸化処理する方法を用いることができる。MgO 層の形成後に 200 程度のポスト加熱処理を行うことで結晶品質が向上でき、(001) 配向性が向上することでより高いトンネル磁気抵抗 (TMR) 比が得られる。

【0032】

図 3 の構造では、その次に第二の垂直磁化膜層 14 として、例えば、CoFeB アモルファス層をスパッタ成膜により形成し、その膜厚は例えば 1.3 nm とする。その上に上部電極 15 として、例えば 5 nm 膜厚の Ta と、例えば 10 nm 膜厚の Ru 層の積層膜を同様にスパッタ成膜により形成する。Co - Fe - B 層のホウ素 (B) は加熱処理によつ

10

20

30

40

50

てTa層へ原子拡散することで濃度が薄まることによって、MgOトンネルバリア層から結晶化し、(001)面方位のbcc構造へと変化する。これによって第一の垂直磁化膜層12/トンネルバリア層13/第二の垂直磁化膜層14が(001)面に結晶方位がそろうことでの高いTMR比が得られる。この結晶化を促進するためにMgO層とCoFeB層間に結晶質のCoFe層を0.1~0.5nm挿入することができる。

【0033】

次に上部電極15として例えばTa(0.5~10nm程度)、Ruを(2~20nm程度)もしくはTa/Ru積層膜をスパッタ法により室温で成膜する。

【0034】

作製した多層膜構造は適宜熱処理を施すことでTMR特性が向上する。最後に多層膜構造は電子線リソグラフィー、フォトリソグラフィー、イオンエッティング装置などを用いた一般的な微細加工技術によりピラー素子状に加工し、電気伝導特性を評価可能な構造を形成させる。

【0035】

そこで、次に実施例を示し、本発明の実施形態の垂直磁化膜とそれを用いた垂直磁化MTJ素子構造の特性について説明する。

【実施例1】

【0036】

(磁気特性)

前記(B)製造方法に基づいてMgO基板上にMn-Ga-N膜についての磁気特性について説明する。図4(a)、(b)には、図1の構造において、基板をMgO(001)とし、50nmの設計厚さ、基板温度Ts=480の基板温度、Mn₇₀Ga₃₀ターゲットを用いてスパッタ法で作製したMnGa(N)膜の磁化曲線を示す。ここでIn-plane、Perpendicularとは外部磁場μ₀Hをそれぞれ膜面内、膜垂直方向へ印加して測定したことを示す。ここで、誘導結合プラズマ法による分析によって、Mn:Ga原子比は75:25%と確認された。図4(a)、(b)は、それぞれ窒素ガス比0%(窒素導入なし)および窒素ガス比=0.33%の条件でMnGaターゲットからスパッタを行ってMn-Ga(-N)薄膜を作製した例を示している。これらは基板からのバックグランド信号を取り除いてあり、Mn-Ga(-N)膜のみの磁化曲線に相当する。両方の膜は明確に膜垂直磁場印加時に角形の良い磁気ヒステリシスを示す。一方で、面内磁場印加時には磁化が飽和しにくいことがわかる。したがって、これらは膜垂直方向が容易磁化方向となつた垂直磁化膜となっていることを示している。

【0037】

また、図4から、窒化前では磁気異方性エネルギー密度Kuは約1.8MJ/m³、窒化後(=0.33%)では約1MJ/m³と算出された。したがって、窒化後においても高い磁気異方性エネルギー密度Kuが得られることがわかる。なお、窒素ガス比1%の条件でMn-Gaターゲットからスパッタを行った場合には、磁気異方性エネルギー密度Kuは0.2MJ/m³と低くなり、ペロブスカイト構造E2₁への変態によることを示している。さらに、窒素ガス比3%の条件でMn-Gaターゲットからスパッタを行った場合には、磁化曲線は面内方向と面垂直方向で明確な違いが認められず、窒素ガス比が低い時とは異なり磁気ヒステリシスがみられない。したがって、Mn-Ga-N中の窒素量の増加によって強磁性から反強磁性へと変化したことを示している。

(結晶構造)

図5(a)は、上記のMn-Ga(-N)膜のX線回折プロファイルを窒素量による影響を示したものである。この図5(a)から、=0.25%のMn-Ga-N膜は、Mn-Ga膜(=0%)と同様のD0₂₂型であることが確認された。=0.33%以上ではペロブスカイト相(E2₁)が共存するようになり、=0.66%ではE2₁相がより主体となった膜になることがわかる。

【0038】

図5(b)は、上記のMn-Ga(-N)膜のX線プロファイルから決定された膜面内

10

20

30

40

50

方向の格子定数 (a)、膜垂直方向の格子定数 (c) を D_{022} 構造および E_{21} 構造にわけて示した図である。 D_{022} では $c/2$ としてプロットしている。この図 5 (b) から、格子定数 a は によらず、また、 D_{022} 、 E_{21} 構造の両方で同一であることがわかる。一方、 D_{022} 構造の $c/2$ は によって増加する。また、 E_{21} 構造の格子定数 c は D_{022} の $c/2$ よりも大きいことがわかる。この振る舞いは図 6 に示した結晶構造の対応関係の模式図から理解できる。ここで D_{022} 構造において Mn_I と Mn_{II} と示しているのは、2 つの異なった対称位置に Mn 原子が位置するため区別するためである。すなわち D_{022} 構造 Mn_3Ga と E_{21} 構造 Mn_3GaN は、膜面内方向 (a および b 方位) は両者でほぼ等しい。そのため膜が (001) 方位を持って成長しているために D_{022} 構造から E_{21} 構造へ面内方位の結晶構造をほとんど変化させることなく連続的に構造変態することが可能となっている。また D_{022} と E_{21} 構造の類似性から、導入された少量の N 原子は D_{022} 構造では Mn - Mn の原子間に導入され、膜垂直格子定数 c を に対して増加させていると考えられる。したがって導入される窒素量が少ない場合、高い磁気異方性エネルギー密度 Ku を示す D_{022} 構造を保持することができる。

【0039】

図 7 には $= 0.33\%$ として作製した $Mn - Ga - N$ 膜の断面電子顕微鏡像 (HAA DF - STEM 像) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素分析結果を示している。まず、図 7 (a) から Mn、Ga、N の各元素が膜全体に均質に分散していることがわかる。図 7 (b) には (a) の Scan area に対応する箇所の各元素の膜面直方向のプロファイルを示しており、これによると $MnGaN$ 膜の組成は、

$(Mn_{1-x}Ga_x)N_y$
において、 $x = 0.3$ 、 $y = 0.005$
と確認された。

(表面構造)

原子間力顕微鏡による $1 \times 1 \mu m^2$ の面積の観察によれば (a) $= 0\%$ に比べ、(b) $= 0.33\%$ の表面平均ラフネス Ra は $1.76 nm$ から $0.48 nm$ と低下し、平坦性が向上していることがわかる。このことは図 8 (a)、(b) の STEM 像によって確認される。 $= 0\%$ の場合、基板面まで貫通する穴が見られ、平坦性を大きく損なっているが、 $= 0.33\%$ の窒素導入によって非常に平坦構造が得られる。したがって、MTJ 素子用垂直磁化層として適している膜構造が得られている。

【実施例 2】

【0040】

アルゴンガスに対する窒素 (N_2) 比 を $0.25\% \sim 0.66\%$ の範囲において変更し、膜厚 $50 nm$ 、基板温度 480 でのマグнетロンスパッタ成膜した場合の、 $Mn - Ga$ の組成比との関係について評価した。実施例 1 の $Mn_{75}Ga_{25}$ に加え、 $Mn_{71}Ga_{29}$ の $MnGa$ 組成膜について評価を行った。

【0041】

図 9 (a) は、 $Mn_{71}Ga_{29}$ についての N_2 比 の変化にともなう X 線回折 (XRD) の結果を示したものである。図 5 (a) で示した $Mn_{75}Ga_{25}$ の組成の結果とは異なり D_{022} 構造がより高い の値まで安定して得られていることがわかる。 $= 0.33\%$ では、ペロブスカイト E_{21} 構造はみられず、 D_{022} 構造が単一相として得られている。図 9 (b) は による格子定数 a および c の変化を示した図である。この組成においても、a 値は によらず、c 値は 増加にしたがって増加する傾向を示す。

【0042】

また、図 10 は、組成 (1) $Mn_{75}Ga_{25}$ 、(2) $Mn_{71}Ga_{29}$ の各々について、磁化 Ms、並びに磁気異方性エネルギー密度 Ku、平均ラフネス値 Ra の窒素量 依存の関係を示している。まず Ms は 増加によって低減することが可能であることがわかる。組成 (1) と (2) で Ms の大きさが異なる理由は、図 6 の D_{022} 構造 Mn_3Ga 結晶格子の模式図における Mn_I と Mn_{II} の比率が $Mn - Ga$ 組成によって変わるためにある。 Mn_I と Mn_{II} は矢印で示した通り磁気モーメントがお互い一部打ち消し合つ

10

20

30

40

50

ている。そのためMn量が少ない場合打ち消し合いが弱められるため組成(2)ではよりMsが大きくなる。以上から、Mn-Gaの組成による磁化変化とともに、窒素量によって磁化の変調が可能であることがわかる。また、Mnの少ない組成(2)においては、D0₂₂構造がより安定であるため、より高いまで強い垂直磁気異方性エネルギー密度Kuが保持されていることがわかる。一方、Raは、0.25%以上で組成(1)(2)のいずれも十分に小さい。

【0043】

図11(a)には組成(1)Mn₇₅Ga₂₅の磁化曲線を、図11(b)には組成(2)Mn₇₁Ga₂₉とし窒素量=0.66%における各々の磁化曲線を示したものである。磁気異方性エネルギー密度Kuの大きさはPerpendicular曲線とIn-plane曲線のそれとy軸が囲む面積の大きさに比例するため、組成(2)においてより高い磁気異方性エネルギー密度Kuであることがわかる。したがって組成(2)がより良好な垂直磁化膜であることがわかる。

【0044】

以上から、非常に少量の窒素導入による平坦化が実現されること、さらにMn組成の調整によって磁気異方性エネルギー密度Kuも高く保持することが可能であり、MTJ素子用垂直磁化膜として至適であることがわかる。

<比較例1>

次により高い窒素量を用いた場合について比較する(非特許文献3)。=1%、基板温度Ts=480、Mn₇₅Ga₂₅の組成を用いて得られたMnGaN膜はE2₁構造を持ち、磁気異方性エネルギー密度Kuは0.1MJ/m³と小さかった。このMn-Ga-N膜の組成は、EDS分析から組成式

(Mn_{1-x}Ga_x)N_y
においてx=0.36、y=0.12

と確認された。したがって、y>0.1の場合においてはD0₂₂構造を保持することが困難であり、高い磁気異方性エネルギー密度Kuを示さない。

【符号の説明】

【0045】

1、4 垂直磁化膜構造

2、5、10 基板

3、7 垂直磁化膜

6、11 下地層

8、14 非磁性層

9 垂直磁化MTJ構造

12 第一の垂直磁化層

13 非磁性層(トンネルバリア層)

14 第二の垂直磁化層

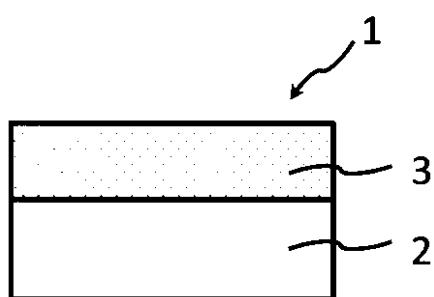
15 上部電極

10

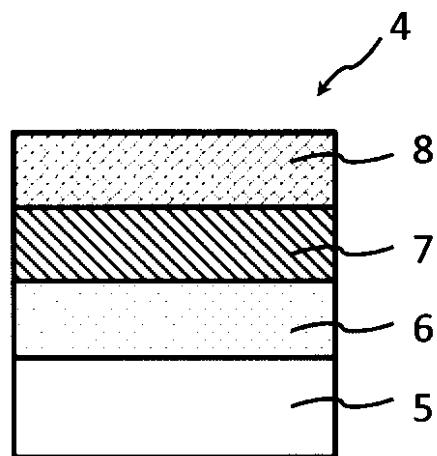
20

30

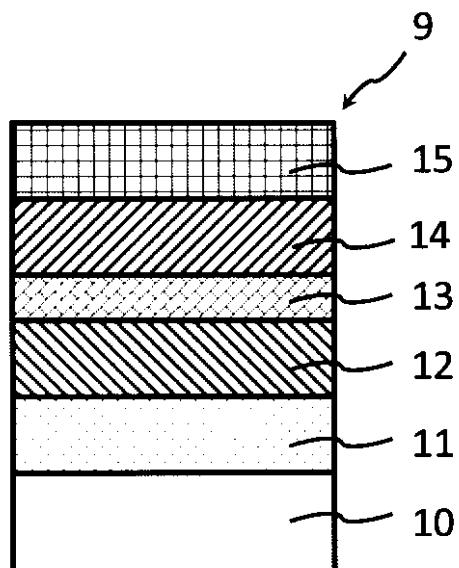
【図1】



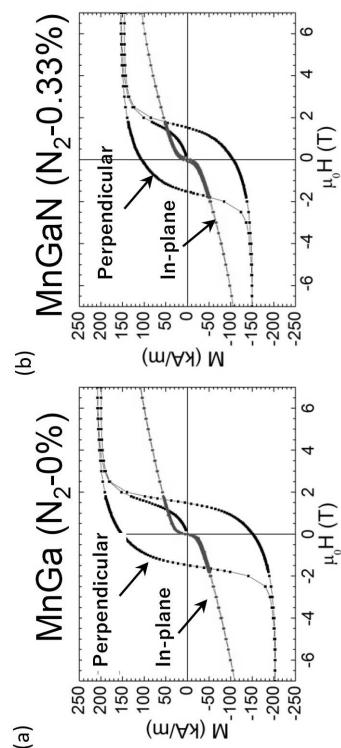
【図2】



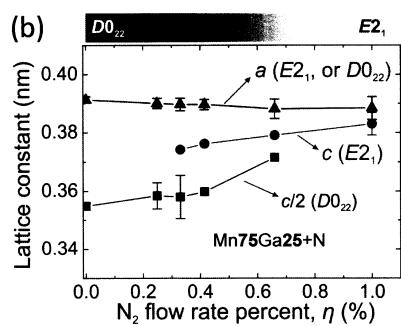
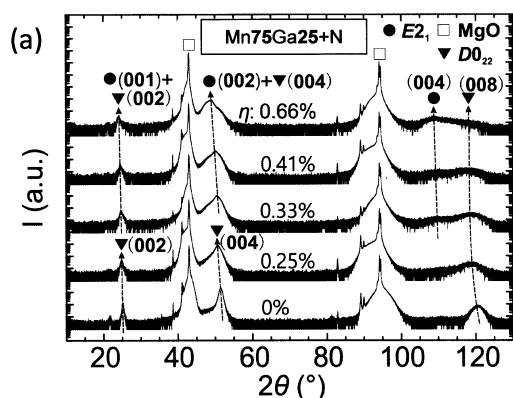
【図3】



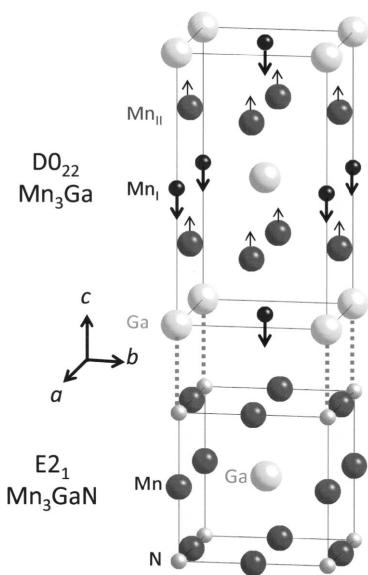
【図4】



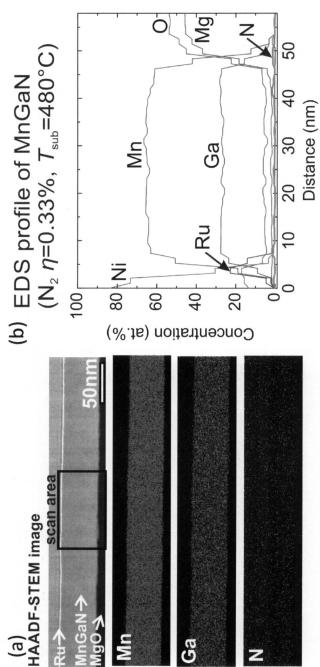
【図5】



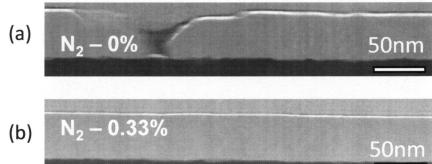
【図6】



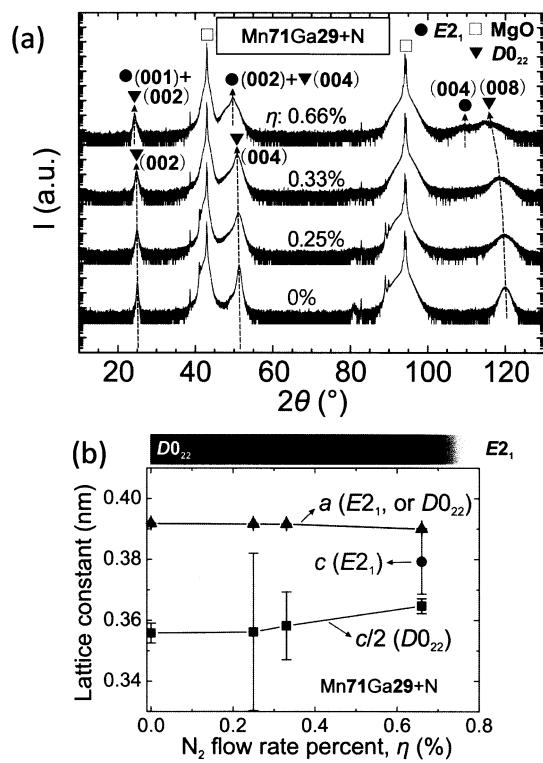
【図7】



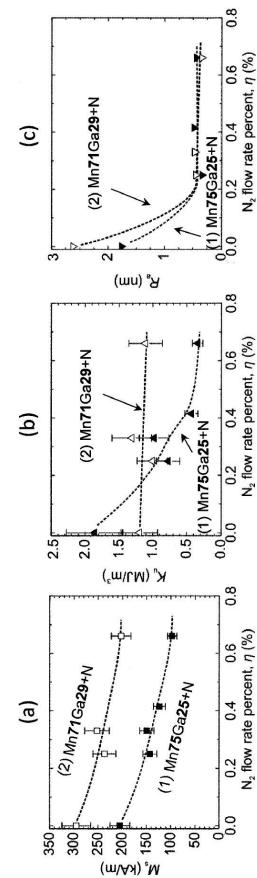
【図8】



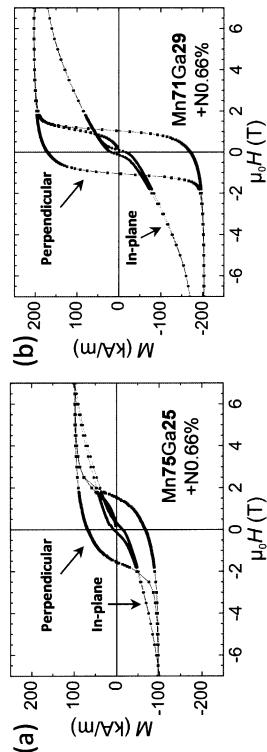
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(74)代理人 100093230
弁理士 西澤 利夫

(72)発明者 介川 裕章
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 李 和 チョル
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 宝野 和博
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 三谷 誠司
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 劉 軍
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 園部 義明
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 高橋 茂樹
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 井上 健一

(56)参考文献 特開2015-126221(JP, A)
特開平05-109040(JP, A)
特開2017-005243(JP, A)
米国特許出願公開第2016/0314825(US, A1)
Hwachol Lee 他, Ferromagnetic MnGaN thin films with perpendicular magnetic anisotropy for spintronics application, Applied Physics Letters, 米国, AIP Publication LLC, 2015年 7月20日, 107, 032403, p.1-5

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 F 10 / 12
H 01 F 41 / 18
H 01 L 43 / 08
H 01 L 43 / 10