

(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2017-5243

(P2017-5243A)

(43) 公開日 平成29年1月5日 (2017. 1. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01F 10/18 (2006.01)	H01F 10/18	4M119
H01L 43/08 (2006.01)	H01L 43/08 M	5D006
H01L 43/10 (2006.01)	H01L 43/08 Z	5D034
H01L 43/12 (2006.01)	H01L 43/12	5E049
H01L 21/8246 (2006.01)	H01L 27/10 447	5F092
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-84773 (P2016-84773)
 (22) 出願日 平成28年4月20日 (2016. 4. 20)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-88685 (P2015-88685)
 (32) 優先日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 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
 (71) 出願人 503447036
 サムスン エレクトロニクス カンパニー
 リミテッド
 大韓民国・443-742・キョンギード
 ・スウォンシ・ヨントニーク・サムスン
 ーロ・129
 (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

最終頁に続く

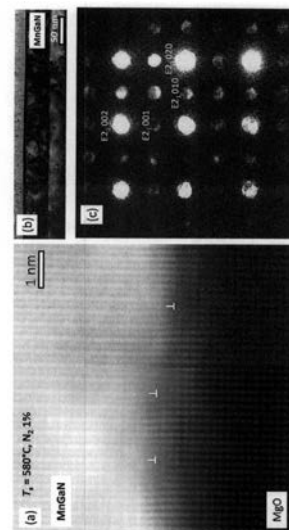
(54) 【発明の名称】 垂直磁化膜と垂直磁化膜構造並びに磁気抵抗素子および垂直磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】飽和磁化が小さく平坦な垂直磁化膜構造を提供すること、およびこの垂直磁化膜構造を用いた垂直トンネル磁気抵抗素子を提供する。

【解決手段】MnGa合金に窒素Nを制御して導入して形成した窒素不足組成の $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x)_4\text{N}_{1-y}$ ($0 < x \leq 0.5$, $0 < y < 1$) 薄膜もしくは、Gaに代わる金属元素としてGe、Zn、Sb、Ni、Ag、Sn、Pt、Rhの1種以上を有する薄膜であり、室温よりも優に高いキュリー温度を示し、従来材料よりも小さい飽和磁化を持ち、極めて平坦膜として形成可能である垂直磁化膜とこれを有する構造とする。

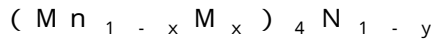
【選択図】図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成が、



(Mは、Ga、Ge、Zn、Sb、Ni、Ag、Sn、PtおよびRhの金属元素のうちの1種または2種以上を示し、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y < 1$ を示す。)

で表わされ、ペロブスカイト型結晶構造を有するものであることを特徴とする垂直磁化膜。

【請求項 2】

金属元素MがGaまたはGe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】

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または2に記載の垂直磁化膜。

【請求項 4】

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 5】

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4に記載の垂直磁化膜構造。

【請求項 6】

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または5に記載の垂直磁化膜構造。

20

【請求項 7】

請求項4から6のいずれか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 8】

請求項4から6のいずれか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トンネル磁気抵抗(MTJ)素子構造。

30

【請求項 9】

請求項8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トンネル磁気抵抗(MTJ)素子構造。

【請求項 10】

請求項4から7のいずれか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。

【請求項 11】

基板上に気相成膜法により組成が、 $(Mn_{1-x}M_x)_4N_{1-y}$ (Mは、Ga、Ge、Zn、Sb、Ni、Ag、Sn、PtおよびRhの金属元素のうちの1種または2種以上を示し、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y < 1$ を示す。)で表わされ、ペロブスカイト型結晶構造を有する垂直磁化膜を形成することを特徴とする垂直磁化膜の製造方法。

40

【請求項 12】

気相成膜法として、高周波(RF)反応性スパッタ、直流(DC)反応性スパッタ、電子線蒸着、MnとM金属の同時スパッタ、MnとM金属の同時蒸着、窒素ラジカル源を用いた反応性蒸着もしくは反応性スパッタ、窒素不足組成の焼結ターゲットからの直接スパッタを用いることを特徴とする請求項11に記載の垂直磁化膜の製造方法。

【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

50

膜構造を用いた磁気抵抗素子及び垂直磁気記録媒体に関する。

【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込み（スピン注入磁化反転書込み、STT書込み）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（キュリー温度）を持つ必要がある。

10

【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 K_u が得られる L_{10} 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 K_u を応用した構造である。

20

【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、このマンガン - ガリウム合金材料は、結晶構造が正方晶系に属している $D0_{22}$ 型もしくは L_{10} 型と複雑であるため、目的の結晶構造の膜を得るために高い生成温度が必要である。したがって、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。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO 2014/004398 A1

【非特許文献】

【0006】

【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, p 113006 (2013)

40

【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 Perpendicular Magnetic Anisotropy," Phys. Rev. Lett., Vol. 106, No. 11, p. 117201 (2011)

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

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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、比較的簡単な結晶構造を持ち、平坦に作製可能な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】

【0008】

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3）。しかしながら、MnGa-NはNを全く含まない組成であるMnGaとは結晶構造が異なり、ペロブスカイト型を有し、N元素比がMn₃GaNの化学量論組成である20%未満であってもこの構造が安定に得られることを見いだした。同時に、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も見いだしたことで本発明に至った。また、Gaに代えて各種の遷移金属元素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。

10

20

【0009】

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、

$(Mn_{1-x}M_x)_4N_{1-y}$
 (Mは、Ga、Ge、Zn、Sb、Ni、Ag、Sn、Pt、Rhの金属元素のうちの1種または2種以上を示し、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y < 1$ である。)

で表わされる、ペロブスカイト型結晶構造を有するものであることを特徴とする。この垂直磁化膜は、Mn₃GaNペロブスカイト型(E₂型)をプロトタイプとする結晶構造を有するMn-Ga-N化合物膜であり、Nの元素比が窒素不足組成を有し、室温での強磁性と垂直磁化を示す。

30

【0010】

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。

40

【0011】

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の特徴としている。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。

【発明の効果】

【0012】

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、室温においても強い垂直磁化が得られることを利用し、高い平坦性を持ち、低い飽和磁化をもつ垂直

50

磁化膜を実現するとともに、それを用いた垂直磁化型MTJ素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【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。

【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MTJ素子構造の構成構造を示す断面図である。

【図4】(a)ペロブスカイト $E_{21}-Mn_3GaN$ および(b) $DO_{22}-Mn_3Ga$ の結晶構造について示した模式図である。 10

【図5】磁化曲線図であって、MgO(001)基板上に50nm厚みで成膜した(a)MnGa、(b)Mn-Ga-N(N_2 流量比1%)および(c)Mn-Ga-N(N_2 流量比3%)の場合について示している。

【図6】基板温度(T_s)と(a)飽和磁化と、(b)保磁力の変化を示した図である。

【図7】 T_s が480と580の場合の飽和磁化の室温以上での(測定)温度依存性を示した図である。

【図8】(a) T_s が580、(b) N_2 ガス流量比1%の場合のX線回析(XRD)プロファイルを示した図である。

【図9】 T_s が480、580の場合の E_{21} 構造のc/a比の N_2 流量比による変化を示した図である。 20

【図10】(a)MgO基板界面近傍の断面高分解HAADF-STEM像、(b)薄膜の広い領域を観察したHAADF-STEM像、(c)ナノ電子ビーム回折像を示した図である。

【図11】50nm厚みの(a)Mn-Ga(N_2 0%)、および(b)Mn-Ga-N膜(N_2 1%)のAFM像、(c)平均ラフネス R_a の N_2 ガス流量比依存性を示した図である。

【図12】 T_s 480、 N_2 ガス流量比1%で作製した50nm厚みのMn-Ga-N層のコンダクタンスのバイアス電圧依存性を示した図である。

【図13】Mn-Ga-N(N_2 流量比7%)の場合の(a)HAADF-STEM像、(b)(c)(d)は(a)と同一部分についてのEDS元素マッピング結果(それぞれMn、Ga、N)、(e)は(a)にscanning areaとして示した部分の元素プロファイル、(f)はナノ電子ビーム回折像を示した図である。 30

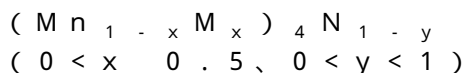
【図14】膜厚を変化させた場合の膜垂直方向の磁化曲線を示した図である。

【図15】Cr下地層の場合の磁化曲線を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の垂直磁化膜は、前記のとおり



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、Zn、Sb、Ni、Ag、Sn、Pt、Rhである。これらの金属元素は、ペロブスカイト型を有する Mn_3MN が形成することがよく知られているという理由から選択されたものである(非特許文献3)。 40

【0015】

金属元素Mは、Gaを含めて1種でもよいし、2種以上であってもよく、この組成によって磁気特性を調整できる。 $0 < x \leq 0.5$ としたのは、窒化前のMn-Mが L_{10} 型もしくは DO_{22} 型を有する組成を含むためである。また $y < 1$ としたのはキュリー温度と磁気特性を向上させるためである。

【0016】

本発明の垂直磁化膜は、前記組成のように、 Mn_3MN に比して窒素(N)不足の組成比を有している。金属元素MがGaの場合、ペロブスカイト型をプロトタイプとする結晶構造を有している。また、結晶構造としては、金属元素の種類によって、立方晶や正方晶構造であってもよい。

【0017】

本発明の垂直磁化膜構造、そして垂直トンネル磁気抵抗(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。

【0018】

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。

10

【0019】

(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 $SrTiO_3$ 、スピネル構造の $MgAl_2O_4$ を用いてもよい。

20

【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(Ru)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。

30

【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。

【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、非磁性層13は第一の垂直磁化層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($MgAl_2O_4$)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)を採用でき、その膜厚は0.8nmから3nm程度である。 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2O_3 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 $L2_1$ 型の構造を持ち、 Co_2YZ (Yは遷移金属、Zは主に典型元素)の

40

50

化学組成を持ち、X、Y原子サイトは例えば、 $X = \text{Fe}$ 、 Cr 、 Mn 及びその合金、 $Y = \text{Al}$ 、 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 L_{21} 型以外に、XとY原子サイトが不規則化した構造である B_2 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。

【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、第一の垂直磁化層12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 L_{10} 系合金 XY ($X = \text{Fe}$ 、 Co 、 $Y = \text{Pt}$ 、 Pd)、 DO_{22} 型もしくは L_{10} 型のマンガ
ン合金、マンガ - ガリウム ($\text{Mn} - \text{Ga}$) 合金およびマンガ - ゲルマニウム ($\text{Mn} - \text{Ge}$) 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 ($\text{Tb} - \text{Co} - \text{Fe}$) 合金膜を含んでも良い。

10

【0025】

上部電極15は第二の垂直磁化層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。

【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、下地構造及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。

20

【0027】

(B) 製造方法

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

【0028】

垂直磁化膜3の作製方法としては、気相成膜法を用いることができる。気相成膜法としては、高周波(RF)反応性スパッタを特に好ましく使用することができる。高周波(RF)反応性スパッタに代えて、気相成膜法として、直流(DC)反応性スパッタ、電子線蒸着、 Mn と M 金属の同時スパッタ、 Mn と M 金属の同時蒸着、窒素ラジカル源を用いた反応性蒸着、反応性スパッタ、窒素不足組成の焼結ターゲットからの直接スパッタを用いることができる。成膜の際の基板温度としては、 $200 \sim 700$ 、より好ましくは $400 \sim 600$ の範囲とする。スパッタプロセスガスとしては、アルゴンガス、クリプトン、ネオン、キセノン等の希ガスを用いることができる。窒素と不活性ガスとの混合ガスにおける窒素分圧が $0.1 \sim 3\%$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.5\%$ 、さらに好ましくは $0.7 \sim 2\%$ の範囲とする。成膜圧力は $0.05 \sim 5 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ Pa}$ の範囲とする。成膜時間は、装置の構成および成膜条件に応じて適宜設定する。また、タ
ーゲット等の原材料の種類等の条件については、 $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x$ 合金ターゲットの使用、
もしくは Mn と M 金属ターゲットの複数源の使用、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{N}_{1-y}$ として
窒素不足($0 < y < 1$)組成の合金ターゲットの使用が考慮される。

30

40

【0029】

ここで、 M として Ga を用いた場合の垂直磁化膜3の作製例を述べる。基板2上に気相成膜法によりを用いて基板2を(001)面方位をもつ MgO とし、超高真空マグネトロ
ンスパッタ装置(到達真空度 $4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 程度)を用い、 $\text{Mn} - \text{Ga}$ 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。 $\text{Mn} - \text{Ga}$ 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、 $400 \sim 600$ を用いる。アルゴンガス圧と窒素ガス

50

圧の比率を例えば 0.1 ~ 3 % 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 E_{21} 型の化学量論組成よりも少なく保つため、これらのガス圧と基板温度は精密に決定される。これらによって図 4 (a) に示すような $E_{21} - Mn_3Ga$ N ペロブスカイト型の結晶構造を持つ、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。

【0030】

なお、図 4 (b) は、 $DO_{22} - Mn_3Ga$ 結晶構造を示している。

【0031】

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 °C 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。

10

【0032】

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 °C 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。

20

【0033】

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) は加熱処理によって 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 ~ 0.5 nm 挿入することができる。

30

【0034】

次に上部電極 15 として例えば Ta (0.5 ~ 10 nm 程度)、Ru を (2 ~ 20 nm 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。

【0035】

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、イオンエッチ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。

40

【0036】

そこで、次に実施例を示し、図 5 ~ 図 15 を参照して、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】

【0037】

(磁気特性)

前記 (B) 製造方法に基づいて MgO 基板上に作製した $Mn - Ga - N$ 膜についての磁気特性について説明する。図 5 (a) (b) (c) には、図 1 の構造において、基板を MgO (001) とし、50 nm の設計厚さ、基板温度 $T_s = 580$ °C の基板温度、 Mn_{70}

50

0 Ga₃₀ 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 $\mu_0 H$ 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。図 5 (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 1 % 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ウ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った垂直磁化膜となっていることを示している。図 5 (c) には窒素ガス比 3 % の条件で Mn-Ga ターゲットからスパッタを行って Mn-Ga-N 薄膜を作製した例を示す。この図では基板からのバックグラウンド信号は差し引いていない。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。

10

20

30

40

50

【0038】

図 6 (a) には基板温度 T_s による Mn-Ga 膜 (窒素ガス比 0 %) および Mn-Ga-N 膜 (窒素ガス比 1 %) の飽和磁化の変化を示している。Mn-Ga 膜は温度によって変動があるがおおよそ 200 ~ 250 kA/m である。一方、Mn-Ga-N 膜 (窒素ガス比 1 %) では T_s に寄らず約 100 kA/m とほぼ一定である。また、垂直磁化特性を保ちつつ、飽和磁化を Mn-Ga から半減できる。この飽和磁化は既存材料である CoFeB (1000 ~ 1800 kA/m)、CoFe 合金 (1400 ~ 2000 kA/m)、Co 基ホイスラー合金 (800 ~ 1100 kA/m)、FePt (1000 ~ 1200 kA/m) のものと比較すると十分の一以下である。

【0039】

図 6 (b) には基板温度 T_s による Mn-Ga 膜 (窒素ガス比 0 %) および Mn-Ga-N 膜 (窒素ガス比 1 %) の保磁力の変化を示している。Mn-Ga 膜、Mn-Ga-N 膜 (窒素ガス比 1 %) いずれも T_s 依存性は小さく、それぞれ 1.2 T および 0.6 T 程度の保磁力が得られている。したがって、Mn-Ga-N 膜においても垂直 MTJ 素子の垂直磁化膜として十分高い保磁力を保つことができる。

【0040】

図 7 には、窒素ガス比 1 % とし、 $T_s = 480$ および 580 で作製した Mn-Ga-N 膜の飽和磁化の室温以上での温度依存性を示す。いずれの T_s でも飽和磁化は温度上昇によって単調に減少しており、結晶構造変態や温度上昇による構造分解を伴うような急激な飽和磁化の変化はみられない。また、 $T_s = 480$ および 580 でそれぞれキュリー温度は 660 K および 740 K と見積もられる。これらの値は十分に室温よりも高く垂直 MTJ 素子の垂直磁化膜として適用可能である。

【0041】

(結晶構造)

次に、図 8、図 9、図 10 を参照して、前記図 1 の構造の Mn-Ga-N 膜の結晶構造を記述する。図 8 に $T_s = 580$ とし、窒素ガス比を 0 から 7 % まで変化させて作製した Mn-Ga(-N) 膜 (50 nm 厚さ) の X 線回折プロファイル (out-of-plane スキャン) の結果を示す。ここで指数 (001)、(002)、(004) はペロブスカイト E_{21} 構造に起因するピークを示し、(002)', (004)', (008)' は DO_{22} 構造に起因するピークを示す。窒素ガス比が 0.7 % 以下の時、Mn-Ga(-N) 膜の構造はほぼ DO_{22} であるが、1 % 以上では E_{21} 型へと急激に変化する。また、いずれの Mn-Ga(-N) 膜も (001) 方位を向いて成長していることがわかる。

【0042】

図 8 (b) には窒素ガス比を 1 % とし、基板温度 T_s を 480 から 580 まで変化させて作製した Mn-Ga-N 膜 (50 nm 厚さ) の X 線回折プロファイル (out-of-plane スキャン) の結果を示す。 $T_s = 480$ では、ほぼ E_{21} 構造が単一相として得られ

ている。T s 上昇に伴い DO_{22} 構造起因のピークが現れ、ピーク強度が上昇することが見て取れる。したがって高い T s では E_{21} 構造に DO_{22} 構造が一部混在していることがわかる。

【0043】

図9には T s = 480 および 580 として、窒素ガス比を変化させた場合の E_{21} 構造の c / a 比を示している。ここで c / a 比とは膜面直方向の格子定数 (a) を膜面内方向のそれ (c) で規格化したものである。いずれの結果も c / a < 1 であることから、 E_{21} 構造から膜面直方向に押しつぶされている構造を有していることがわかり、完全な立方晶ではないことがわかる。

【0044】

図10 (a) には T s = 580 、窒素ガス比 1 % で作製した Mn - Ga - N 膜の Mg O 基板界面近傍の断面高分解 H A A D F (High-Angle-Annular-Dark-Field) - S T E M (Scanning Transmission Electron Microscope) 像を示した。観察方位は Mn - Ga - N [1 0 0] 方向である。Mg O 基板から Mn Ga N 層はエピタキシャル成長し、X 線回折の結果と同じように、(0 0 1) 方位成長している。記号はミスフィット転位を示している。Mn Ga N の格子定数は Mg O よりも小さいためこのようなミスフィット転位が導入される。図10 (b) にはこの薄膜の広い領域を観察した H A A D F - S T E M 像を示しており、薄膜の表面平坦性が高いことがわかる。図10 (c) にはナノ電子線ビーム回折像 (N B D 像) を示す。この手法によりナノメートルスケールの微細領域の結晶構造を明らかにできる。ほぼ Mn - Ga - N 膜の全域から同じ像が得られ、 E_{21} 構造を有していることが明確にわかる。

【0045】

また T s = 480 、窒素ガス比 1 % で作製した Mn - Ga - N 膜断面について、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)) による元素マッピングを行った結果、Mn、Ga、N の各元素が原子レベルで均一に存在し、その組成は $\text{Mn}_{5.7}\text{Ga}_{3.2}\text{N}_{1.1}$ と見積もられた。この組成は、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{N}_{1-y}$ において、 $\text{M} = \text{Ga}$ 、 $x = 0.360$ 、 $y = 0.506$ に相当する。したがって、N 元素比は Mn_3GaN の化学量論組成である 20 % の半分程度にもかかわらず、 E_{21} 構造が安定に得られることを明確に示している。また、均一な N 分布が得られたことは、観察された自発磁化は異相の生成に起因しているものではなく、窒素不足組成の Mn Ga N そのものに起因しているものと結論付けられる。

【0046】

(表面構造)

次に図11を参照して Mn - Ga - N 膜の表面構造について記述する。図11 (a) および (b) にはそれぞれ Mn - Ga 膜 (窒素ガス比 0 %) および Mn - Ga - N 膜 (窒素ガス比 1 %) の原子間力顕微鏡 (A F M) 像を示す。いずれも膜厚は 50 nm、T s = 580 の条件で作製を行った。Mn - Ga 膜は極めて平坦性が悪く、結晶粒成長が顕著であるため連続膜状として得られず、1 μm 平方領域における最大起伏が 100 nm 以上あるため M T J 素子用の垂直磁化膜として不適である。一方、Mn - Ga - N 膜 (窒素ガス比 1 %) は極めて平坦であり、最大起伏はたった 4 nm 程度である。図11 (c) には T s = 580 として作製した Mn - Ga (- N) 膜の平均ラフネス R a の窒素ガス比依存性を示す。窒素ガス比 1 % 付近で DO_{22} 構造から E_{21} 構造への変態と同時に R a が極めて小さくなることがわかる。さらなる窒素ガス比増加により R a はゆるやかに上昇するが、窒素ガス比 0.7 % 以下と比較すると十分に小さい。したがって窒素導入によって大幅な平坦化が図られることから、窒素ガス比調整した Mn - Ga - N 薄膜は M T J 素子用垂直磁化膜として至適である。

【0047】

(スピン分極率特性)

次に図12を参照して Mn - Ga - N 膜のスピン偏極率について記述する。M T J 素子は 2 つの強磁性体の磁化相対方向によってトンネル抵抗が変化し、その抵抗変化率はトン

10

20

30

40

50

ネル磁気抵抗 (TMR) 比と呼ばれる。TMR 比は MTJ 素子の出力指数であるため高い値を得ることが重要である。TMR 比は強磁性体のフェルミ準位における上向きスピンバンドと下向きスピンの状態密度の比であるスピン分極率が高いほど向上する。強磁性体の液体ヘリウム温度におけるスピン分極率は、点接触アンドレーエフ反射分光法 (point contact Andreev reflection spectroscopy (PCAR 法)) により評価することが可能である。この手法は常伝導体と超伝導体の点接触で起こるアンドレーエフ反射という現象を利用しており、超伝導状態にしたニオブ (Nb) 針を強磁性体表面に押しつけてコンダクタンスの印加電圧依存性を測定することでスピン分極率が見積もられる。図 12 に $T_s = 480$ 、窒素ガス比 1 % として作製した 50 nm 厚さの Mn - Ga - N 膜のコンダクタンスのバイアス電圧依存性を示す。ゼロバイアス電圧近傍をアンドレーエフ反射の解析式により

10

【比較例 1】

【0048】

次に図 13 を参照して強磁性を示さなかった Mn - Ga - N 膜の結晶構造について比較する。図 5 (c) で示したとおり、窒素ガス比が 3 % 以上の条件で作製した Mn - Ga - N 薄膜は強磁性ヒステリシスを示さない。したがって、Mn - Ga - N 薄膜中の窒素量増大によって強磁性は失われ、 Mn_3Ga N バルクと同様の反強磁性もしくは非磁性へ磁気変態したと見なせる。EDS による解析から、反強磁性をしめす Mn - Ga - N 薄膜中の窒素組成は 15 ~ 20 % と化学量論組成に近く、強磁性体を示すものと比較して明らかに多い。そして、窒素ガス比が 3 % 以上の条件の場合、 $(Mn_{1-x}M_x)_4N_{1-y}$ における y の値はほとんど 0 となる。また窒素ガス比増大とともに平均ラフネス Ra はゆるやかに上昇することを図 11 (c) でみた。そこで比較例として、実施例 1 と同一の製造方法を用いて、窒素ガス比を 7 %、基板温度 $T_s = 580$ として作製した 50 nm 厚さの Mn - Ga - N 薄膜表面に観察された第 2 相の析出について記述する。7 % の薄膜においても全体的にはおおむね平坦な連続膜構造が得られる。しかし、窒素ガス比上昇に伴い、一部平坦性を乱す部分が現れ Ra の増大がみられる。この平坦性を乱す領域についての HAADF - STEM 像を図 13 (a) に示す。図 13 (b) - (d) に、(a) と同一部分について EDS を用いた元素マッピング結果 (それぞれ Mn、Ga、N) を示す。明るい部分はそれぞれの元素が多く含まれていることを示す。また図 13 (e) には (a) に Scanning area として示した部分の Mn、Ga、N 各元素プロファイルを示す。これらから平坦性を乱している領域の MgO 基板側には Mn をほぼ含まず、Ga と N から構成されている第二相が形成していることがわかる。この部分のナノ電子ビーム回折像 (図 13 (f)) からは、六方晶系に属する Wurtzite 構造 Ga - N の存在 (非磁性) が確認される。したがって、窒素過多の Mn - Ga - N 膜は単一相ではなく、第二相として Ga - N が存在し、これが膜平坦性を低下させる。なおこの Ga - N 層の体積分率は小さく、図 8 の X 線回折プロファイルには Ga - N 起因のピークは観察されない。

20

30

40

【実施例 2】

【0049】

実施例 1 と同一の方法を用いて、Mn - Ga - N 薄膜の膜厚を変化させた。図 14 に基板温度 $T_s = 580$ 、窒素ガス比 1 % と固定し、Mn - Ga - N 膜厚を 5, 10, 20、および 50 nm とした場合の室温における膜垂直方向の磁化曲線を示す。5 nm まで薄膜化しても垂直磁化特性が得られ、また、飽和磁化は 50 nm の値と比較して 80 % 程度の値を保持していることを示している。したがって、強磁性 Mn - Ga - N 膜は薄膜化可能であり、垂直 MTJ 素子の強磁性層として適している。

【実施例 3】

50

【 0 0 5 0 】

図 2、図 3 の構造として、MgO 基板上に 40 nm の Cr 層をバッファ層として用いた以外は実施例 1 と同一の方法を用いて、Mn - Ga - N 薄膜を作製した。図 15 に、基板温度 $T_s = 480$ 、窒素ガス比 1 % として作製した 50 nm 厚さの Mn - Ga - N 膜の室温における膜面内、面直方向の磁化曲線を示す。この磁化曲線から、Cr をバッファ層としても垂直磁化 Mn - Ga - N 膜が得られることが明らかである。したがって、金属 Cr 層を Mn - Ga - N 膜の非磁性下部電極として用いることが可能であり、これを用いて MTJ 素子を構成可能である。

【 実施例 4 】

【 0 0 5 1 】

図 3 の構造として、垂直磁化 MTJ 素子を (B) 製造方法に記述した方法に基づき作製した。素子構造は、下部構造から MgO 基板 / Mn - Ga - N (基板温度 $T_s = 480$ 、窒素ガス比 1 %) 50 nm / Mg (0.6 nm) / MgO (1.8 nm) / Fe (0.1 nm) / CoFeB (1.3 nm) / Ta (2 nm) / Ru (15 nm) とした。ここで、Mg / MgO 構造はトンネルバリア層 13、Fe / CoFeB 構造は第二の垂直磁化膜層 14、Ta / Ru 構造は上部電極 15 である。Mg、MgO、Fe、CoFeB 各層は、Fe / CoFeB 層が垂直磁化を示す膜厚、成膜条件に最適化しているため、第一の垂直磁化層 (MnGa-N 層) と第二の垂直磁化膜層 (Fe / CoFeB) がお互いに垂直磁化となる条件を満たし、垂直磁化 MTJ 素子が形成された。この垂直磁化 MTJ 素子では 4 % の室温の TMR 比が得られ、MnGa-N 層が垂直 MTJ 素子の強磁性電極として機能していることが実証された。

【 0 0 5 2 】

以上の実施例 1 ~ 4 の説明からも明らかなように、作製時の基板温度および窒素ガス比の調整により、窒素不足組成において Mn - Ga - N 垂直磁化膜が均一に形成されることが確認された。その特長として室温よりも優に高いキュリー温度を示し、従来材料よりも小さい飽和磁化を持ち、極めて平坦膜として形成可能であること、さらに、高いスピン分極率を保持可能である。したがって、垂直 MTJ 素子用の垂直磁化膜として窒素不足 Mn - Ga - N 膜は至適である。

【 0 0 5 3 】

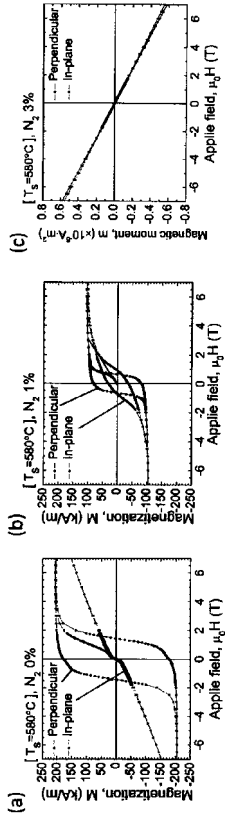
本発明による垂直磁化膜は高密度 STT - MRAM 用垂直 MTJ 素子用強磁性電極に利用できる。その上、本発明による垂直磁化膜は垂直磁気記録媒体として利用でき、特に HDD 等の磁気ディスク装置に搭載される垂直磁気記録ディスクに用いるのに好適である。また、現状の垂直磁気記録媒体の情報記録密度をさらに上回る超高記録密度を実現するための媒体として有望視されているディスクリットトラックメディア (DTM) やビットパターンドメディア (BPM) として、あるいは垂直磁気記録方式による情報記録密度をさらに上回る超高記録密度を達成できる熱アシスト磁気記録向けの媒体として特に好適に用いられる。

【 符号の説明 】

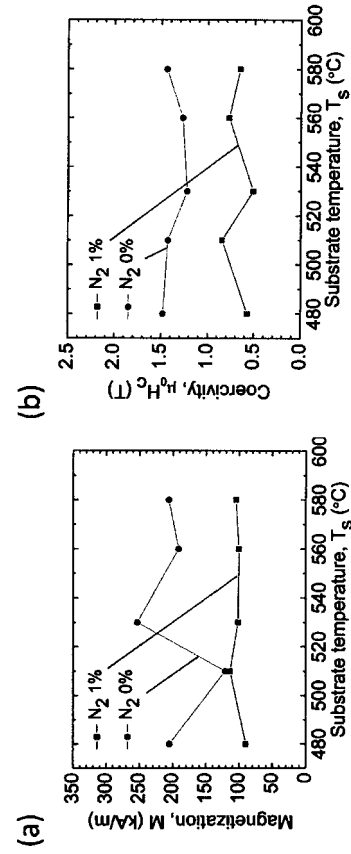
【 0 0 5 4 】

- 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 MTJ 素子構造
- 12 第一の垂直磁化膜層
- 14 第二の垂直磁化膜層
- 15 上部電極

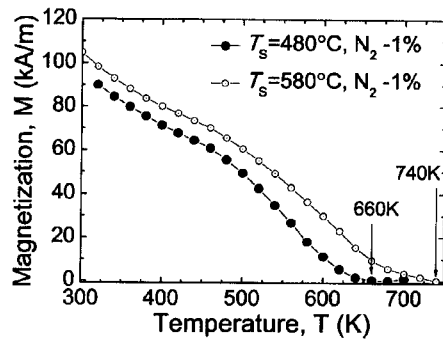
【 図 5 】



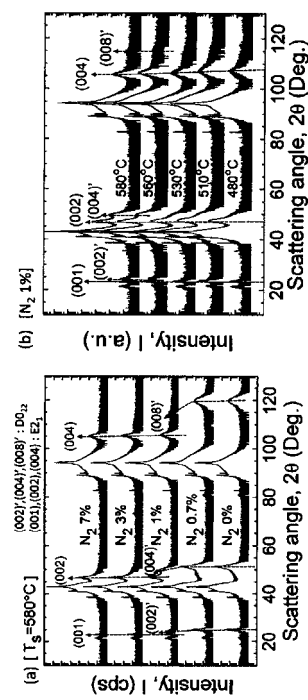
【 図 6 】



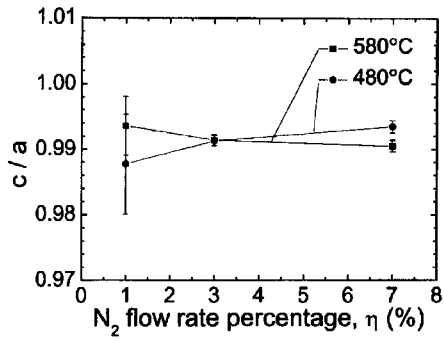
【 図 7 】



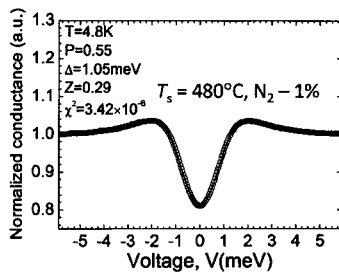
【 図 8 】



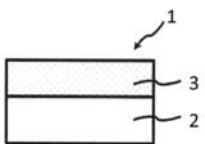
【 図 9 】



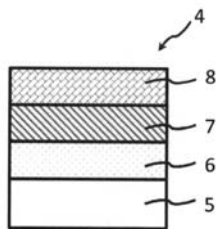
【 図 1 2 】



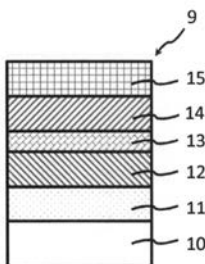
【 図 1 】



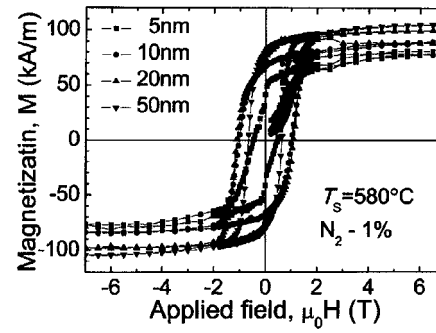
【 図 2 】



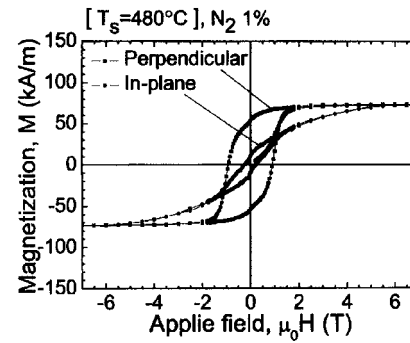
【 図 3 】



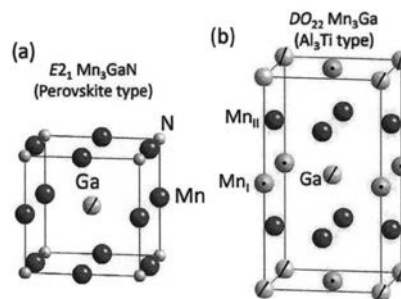
【 図 1 4 】



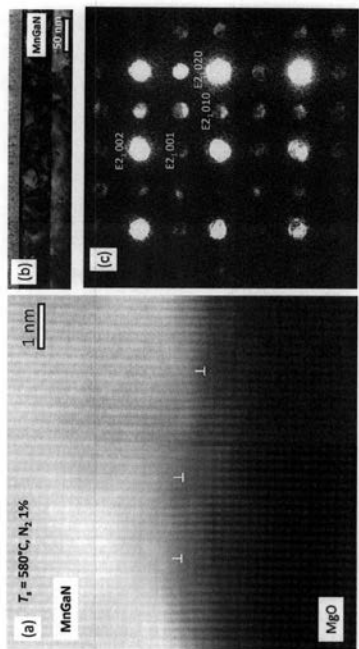
【 図 1 5 】



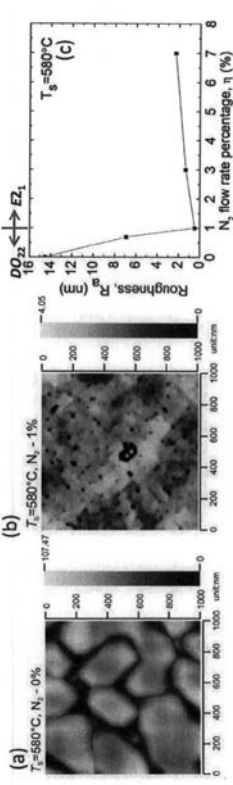
【 図 4 】



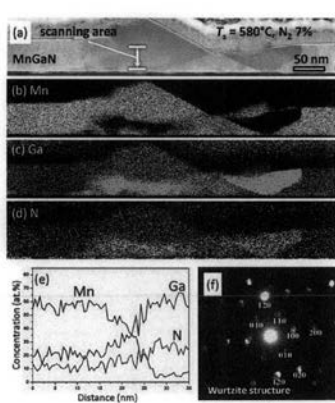
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 27/105 (2006.01)	H 0 1 F 10/32	
H 0 1 F 10/32 (2006.01)	G 1 1 B 5/39	
G 1 1 B 5/39 (2006.01)	G 1 1 B 5/64	
G 1 1 B 5/64 (2006.01)		

(72)発明者 リ・ワチョル
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 大久保 忠勝
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 葛西 伸哉
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 キム・グワンソク
4 4 5 - 3 3 0 韓国京畿道華城市三星電子路1

F ターム(参考) 4M119 AA15 AA19 BB01 CC05 DD17 JJ03
5D006 AA01 AA05 BB01 DA08 EA03 FA05 FA09
5D034 BA02
5E049 AB10 BA30 CB01 GC01
5F092 AA02 AA11 AB06 AC12 AD23 AD25 BB05 BB10 BB23 BB24
BB34 BB35 BB36 BB43 BB44 BB55 BE06 BE13 BE15 BE21
CA02 CA03