

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成26年1月16日 (2014.1.16)

【公開番号】特開2012-129225(P2012-129225A)

【公開日】平成24年7月5日 (2012.7.5)

【年通号数】公開・登録公報2012-026

【出願番号】特願2010-276590(P2010-276590)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/8246 (2006.01)

H 0 1 L 27/105 (2006.01)

H 0 1 L 43/08 (2006.01)

H 0 1 L 43/10 (2006.01)

H 0 1 L 29/82 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 27/10 4 4 7

H 0 1 L 43/08 M

H 0 1 L 43/08 Z

H 0 1 L 29/82 Z

【手続補正書】

【提出日】平成25年11月22日 (2013.11.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

< 2. 実験 >

[2-1 : Fe-Ni]

実験として、酸化物層に接する界面が Fe 膜、その上に Ni 膜を形成した試料を用いて磁気特性測定を行った。まず各種膜厚に対する垂直異方性磁場の変化を調べた。

磁気特性測定用の試料としては、酸化被膜付きシリコン基板上に、図 3 に示すように、2 nm の MgO 膜を rf マグネトロンスパッタで成膜し、その上に Fe 膜、Ni 膜を DC マグネトロンスパッタで成膜し、保護膜として 5 nm の Ta を成膜した。

この場合、MgO 膜は絶縁層 16、Fe 膜と Ni 膜は記憶層 17、Ta 層はキャップ層 18 のモデルと考えてよい。

或いは、MgO 膜は絶縁層 16、Fe 膜と Ni 膜は磁化固定層 15、Ta 層は下地層 14 と考えることもできる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

図 4 (a) (b)、図 5 (a) (b) は、それぞれアニール温度を 300℃、350℃、400℃、450℃とした場合の熱処理後の結果を示している。

各図の等高線は垂直異方性磁場を表し、黒丸「●」は垂直磁化曲線の角形 (M_r / M_s) が 0.5 以上、白丸「○」は角形が 0.5 未満の試料である。

M_s は飽和磁化、 M_r は残留磁化であり、完全に垂直磁化の場合は (M_r / M_s) が「1」、面内磁化の場合は (M_r / M_s) が「0」となる。0.5以上というのはほぼ十分に垂直磁気異方性が得られることを示している。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

この図4、図5からわかるように、熱処理によって垂直磁気異方性が得られるFe膜厚、Ni膜厚が変わるが、どの熱処理温度でも垂直磁化膜が得られる条件が存在し、優れた耐熱性を有しているといえる。

特に (M_r / M_s) が0.5以上となる●の試料に注目すると、MgO膜側からFe膜とNi膜が順に形成される場合、Fe膜は膜厚が0.4～0.5nmとされ、Ni膜は膜厚が1.7～2.5nmとされているようにすればよいことがわかる。

この各膜厚範囲であれば、アニール温度を300℃から450℃の範囲で適切に設定することで、良好な垂直磁気異方性が得られる。

つまりこの膜厚条件で記憶層17又は磁化固定層15となる垂直磁化膜を形成することで、耐熱性が高く、半導体プロセスへの適応が容易で、生産性に優れた不揮発メモリを実現できる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

[2-2: Fe-Pd]

次に、Niに代えてPdを用いて測定をおこなった。

即ち試料としては、酸化被膜付きシリコン基板上に、図6に示すように、2nmのMgO膜をRFマグネトロンスパッタで成膜し、その上にFe膜、Pd膜をDCマグネトロンスパッタで成膜し、保護膜として5nmのTaを成膜した。

この場合、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とPd膜は記憶層17、Ta層はキャップ層18のモデルとなる。或いは、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とPd膜は磁化固定層15、Ta層は下地層14と考えてもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

図7、図8から、Niに代えてPdを用いた場合、300℃、350℃の熱処理では完全な垂直磁化膜にはならないが、400℃以上の熱処理で、垂直磁化膜が得られることがわかる。

特に (M_r / M_s) が0.5以上となる●の試料に注目すると、MgO膜側からFe膜とPd膜が順に形成される場合、Fe膜は膜厚が0.5～0.7nmとされ、Pd膜は膜厚が1.5～2.5nmとされているようにすれば、アニール温度を400℃から450℃の範囲で適切に設定することで、良好な垂直磁気異方性が得られる。

つまりFe膜、Pd膜を用いる場合でも、この膜厚条件で記憶層17又は磁化固定層15となる垂直磁化膜を形成することで、耐熱性が高く、半導体プロセスへの適応が容易で

、生産性に優れた不揮発メモリを実現できる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

[2-3: Fe-Ni₈₅B₁₅]

次にNi₈₅B₁₅を用いた試料で測定を行った。

即ち試料としては、酸化被膜付きシリコン基板上に、図9(a)に示すように、2nmのMgO膜を成膜し、その上にFe膜、Ni₈₅B₁₅膜を成膜し、保護膜として5nmのTaを成膜した。即ち図3のNi膜を、15原子%のB(ホウ素)を含むNiに代えたものである。

この場合、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とNi₈₅B₁₅膜は記憶層17、Ta層はキャップ層18のモデルとなる。或いは、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とNi₈₅B₁₅膜は磁化固定層15、Ta層は下地層14と考えてもよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

この場合、熱処理温度が上がると垂直磁気異方性の良好な領域は狭くなるが、400℃熱処理後においても垂直磁化が得られる領域が存在する。

特に(M_r/M_s)が0.5以上となる●の試料に注目すると、MgO膜側からFe膜とNi₈₅B₁₅膜が順に形成される場合、Fe膜は膜厚が0.4~0.8nmとされ、Ni₈₅B₁₅膜は膜厚が1.6~2.6nmとされているようにすれば、アニール温度を300℃から400℃の範囲で適切に設定することで、良好な垂直磁気異方性が得られる。

つまりFe膜、Ni₈₅B₁₅膜を用いる場合でも、この膜厚条件で記憶層17又は磁化固定層15となる垂直磁化膜を形成することで、耐熱性が高く、半導体プロセスへの適応が容易で、生産性に優れた不揮発メモリを実現できる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

[2-4: Fe-Ni₉₀B₁₀]

次にNiB膜のBの割合を代えて実験した。

試料としては、酸化被膜付きシリコン基板上に、図11(a)に示すように、2nmのMgO膜、Fe膜、Ni₉₀B₁₀膜、5nmのTaを成膜した。即ちNiB膜は、10原子%のBを含む組成とした。

この場合も、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とNi₉₀B₁₀膜は記憶層17、Ta層はキャップ層18と考えてよい。或いは、MgO膜は絶縁層16、Fe膜とNi₉₀B₁₀膜は磁化固定層15、Ta層は下地層14と考えてもよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

この場合も、熱処理温度が上がると垂直磁化が得られる領域は狭くなるが、400℃熱処理後においても垂直磁化が得られる領域が存在する。

特に (M_r/M_s) が 0.5 以上となる●の試料に注目すると、MgO膜側からFe膜とNi₉₀B₁₀膜が順に形成される場合、Fe膜は膜厚が0.4～0.7nmとされ、Ni₉₀B₁₀膜は膜厚が1.0～3.0nmとされているようにすれば、アニール温度を300℃から400℃の範囲で適切に設定することで、良好な垂直磁気異方性が得られる。

つまりFe膜、Ni₉₀B₁₀膜を用いる場合でも、この膜厚条件で記憶層17又は磁化固定層15となる垂直磁化膜を形成することで、耐熱性が高く、半導体プロセスへの適応が容易で、生産性に優れた不揮発メモリを実現できる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

図13(b)から、Bの添加量が多い方がNiBの膜厚に対して垂直異方性磁場の変化が少なく、広い範囲で垂直磁化が得られる。特に、異方性磁場の最大値はBが10原子%の付近が最も高いことがわかる。

以上の結果から、Niに対するBの添加量は20原子%以下が好ましいといえる。

またBを添加しない場合(Ni膜の場合)と比較すると、Bの添加により、Fe膜上に形成するNiを含む膜の厚みの自由度、或いはマージンが広くとれることになるといえる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

[2-8: Fe-Ni-Feでの膜厚依存性]

次に上下にMgO層を形成する場合について述べる。

試料として図16(a)に示すように、酸化被膜付きシリコン基板上に、2nmのMgO膜、第1Fe膜、Ni膜、第2Fe膜、2nmのMgOを成膜した。

この場合、図中下側のMgO膜は絶縁層16、第1Fe膜とNi膜と第2Fe膜は記憶層17、図中上側のMgO層はキャップ層18と考えてよい。

或いは、図中下側のMgO膜は下地層14、第1Fe膜とNi膜と第2Fe膜は磁化固定層15、図中上側のMgO層は絶縁層16と考えてもよい。

第1Fe膜の膜厚は0.5nm、Ni膜の膜厚は2nmとした。そして第2Fe膜の膜厚 t_{Fe} を変化させた試料を用意した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

この実験から、記憶層17もしくは磁化固定層15としての層は、絶縁層16の界面において、Fe組成が50%以上であることが適切であることがわかる。

そして、F e 膜と、N i を含む膜は、熱処理によって F e と N i が拡散し、傾斜組成分布が形成されるが、従って、図 3、図 9、図 11、図 13 (a)、図 14 (a)、図 15 (a)、図 16 (a) で述べた場合も、F e と N i の傾斜組成分布が形成される。ここで、これらの層構造において、熱処理後の状態で、絶縁層 16 の界面において、F e 組成が 50 % 以上の傾斜組成分布が形成されていることが適切となる。

つまり実施の形態としては、F e 膜、N i 膜（又は N i B 膜、N i と P d の合金膜や積層膜）の各膜厚が上述してきた各膜厚に設定されて、熱処理温度が適切に選定されていることによれば、熱処理後において絶縁層 16 との界面側で N i に対する F e の組成比が 50 % 以上の傾斜組成分布が形成されている記憶素子が形成できる。