

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004720

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-313350
Filing date: 28 October 2004 (28.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

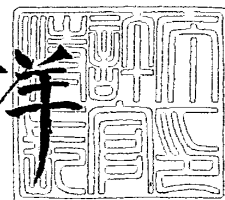
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 1 3 3 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 1 3 3 5 0]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構
独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 5 年 2 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 9 4 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 P04-1160
【提出日】 平成16年10月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 43/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 湯浅 新治
【特許出願人】
 【識別番号】 503360115
 【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代理人】
 【識別番号】 100091096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 平木 祐輔
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105463
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関谷 三男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102576
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 敏章
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108394
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 今村 健一
 【連絡先】 担当
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 71186
 【出願日】 平成16年 3月12日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015244
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたBCC構造を有する第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたBCC構造を有する第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、

前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 2】

MgO (100) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたFe (100) からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたFe (100) からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、

前記 MgO 層が、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 3】

MgO (100) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、

前記 MgO (100) 層の伝導帯下端と前記Fe (100) 層のフェルミ準位の間の不連続値(トンネル障壁の高さ)を単結晶における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 4】

前記不連続値は、0.2～0.5 eVの範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 5】

前記不連続値は、0.10～0.85 eVの範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 6】

1つのトランジスタと、該トランジスタの負荷として用いられる請求項1から5までのいずれか1項に記載の磁気抵抗素子とを有する記憶素子。

【請求項 7】

基板を準備する工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積する工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(100)層上に、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空中において堆積する工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項 8】

単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなる基板を準備する第1工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積し、次いで、結晶化のためのアニール

出証特 2005-3012945

を行う第2工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(100)層上に単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する第3工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する第4工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項9】

前記第1工程と第2工程との間に、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるシード層を成長する工程を有することを特徴とする請求項7又は8に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項10】

前記単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程中に、 MgO_x の x 値を調整する工程を含むことを特徴とする請求項7又は8に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項11】

基板を準備する工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積する工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(100)層上にアモルファス MgO 層を形成し、アニールにより該アモルファス MgO 層を結晶化して単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(100)層または(100)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項12】

前記アモルファス MgO 層をスパッタリング法により、 MgO_x の x 値を調整済みのターゲットを用いて堆積することを特徴とする請求項11に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項13】

前記アモルファス MgO を形成する工程中に、 MgO_x の x 値を調整する工程を含むことを特徴とする請求項11に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項14】

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、

前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項15】

MgO (100) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、

前記 MgO (100) 層の伝導帯下端と前記アモルファス磁性合金からなる第1又は第2の強磁性体層とのフェルミ準位の間の不連続値(トンネル障壁の高さ)を単結晶における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項16】

前記不連続値は、0.2～0.5 eVの範囲内であることを特徴とする請求項14又は

出証特2005-3012945

15 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 17】

前記不連続値は、 $0.10 \sim 0.85 \text{ eV}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 18】

1 つのトランジスタと、該トランジスタの負荷として用いられる請求項 14 から 17 までのいずれか 1 項に記載の磁気抵抗素子とを有する記憶素子。

【請求項 19】

基板を準備する工程と、

該基板上にアモルファス磁性合金からなる第 1 の強磁性体層を堆積する工程と、

該第 1 の強磁性体層上にアモルファス MgO 層を形成し、アニールにより該アモルファス MgO 層を結晶化して単結晶 MgO_x (100) あるいは (100) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程と、

該トンネル障壁層上にアモルファス磁性合金からなる第 2 の強磁性体層を堆積する工程を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項 20】

前記単結晶 MgO_x (100) あるいは (100) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程中は、スパッタリング法により MgO_x の x 値を調整済みのターゲットを用いて堆積することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗素子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気抵抗素子及びその製造方法に関し、特に、高い磁気抵抗を有する磁気抵抗素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) は、現在広く用いられている記憶素子である DRAM に代わる大容量向け記憶素子であり、かつ、高速な不揮発性メモリとして広く研究開発が行われており、例えば、4Mbit の MRAM がサンプル出荷されたという実績がある。

【0003】

図 8 は、MRAM の心臓部である TMR 素子の構造と、その動作原理を示す図である。図 8 (A) に示すように、TMR 素子においては、酸化物からなるトンネル障壁の両側に強磁性金属からなる第 1 及び第 2 の 2 つの電極により挟んだトンネル構造を有している。トンネル障壁層としては、アモルファスの A1-O 層が用いられている (非特許文献 1 参照)。図 8 (A) に示すように、第 1 の強磁性電極と第 2 の強磁性電極との磁化の向きが平行な平行磁化の場合には、トンネル構造の界面における法線方向に関する素子の電気抵抗が小さくなる。一方、図 8 (B) に示すように、第 1 の強磁性電極と第 2 の強磁性電極との磁化の向きが平行な反平行磁化の場合には、トンネル構造の界面における法線方向に関する素子の電気抵抗が大きくなる。この抵抗値は、一般的な状態では変化せず、抵抗値が高いか低いかに基づいて情報 “1”、“0” として記憶される。平行磁化と反平行磁化とは不揮発に記憶されるため、不揮発性メモリの基本素子として用いることができる。

図 9 は、MRAM の基本構造例を示す図であり、図 9 (A) は MRAM の斜視図であり、図 9 (B) は模式的な回路構成図であり、図 9 (C) は、構造例を示す断面図である。図 9 (A) に示すように、MRAM においてはワード線 WL とビット線 BL とが交差するように配置され、交差部に MRAM セルが配置されている。図 9 (B) に示すように、ワード線とビット線との交差部に配置された MRAM セルは、TMR 素子と、この TMR 素子と直列接続された MOSFET とを有しており、負荷抵抗として機能する TMR 素子の抵抗値を MOSFET により読み取ることにより、記憶情報を読み出すことができる。尚、情報の書き換えは、例えば、TMR 素子への磁場の印加により行うことができる。図 9 (C) に示すように、MRAM メモリセルは、p 型 Si 基板 101 内に形成されたソース領域 103 とドレイン領域 105 と、その間に画定されるチャネル領域に対して形成されたゲート電極 111 とを有する MOSFET 100 と、TMR 素子 117 とを有している。ソース領域 103 はソース電極 113 を介して接地 (GND) され、ドレイン領域 105 は、ドレイン電極 115 と TMR 素子とを介してビット線 BL に接続されている。ワード線 WL はゲート電極 111 に対して図示しない領域において接続されている。

【0004】

以上に説明したように、不揮発性メモリ MRAM は、1 つの MOSFET 100 と TMR 素子 117 とにより 1 つのメモリセルを形成することができるため、高集積化に適したメモリ素子といえることができる。

【0005】

【非特許文献 1】 D.Wang, et al.:Science 294 (2001) 1488.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

現状の技術を用いることにより 64 Mbit 程度の MRAM を実現する見通しは立っているが、それ以上の高集積化のためには、MRAM の心臓部である TMR 素子の特性を向上させる必要がある。特に、TMR 素子の出力電圧を向上させるには、磁気抵抗の増大と電

出証特 2005-3012945

圧特性の改善の両方が必要である。図10は、アモルファスAl-Oをトンネル障壁とした従来型TMR素子の磁気抵抗の印加電圧による変化を示す図である(L1)。図10に示すように、従来型TMR素子においては、磁気抵抗が小さく、特に電圧を印加することにより磁気抵抗が急激に小さくなる傾向がみられる。このような特性では、動作マージンを考慮した出力電圧が小さすぎるため、実際の記憶素子に用いるのが難しい。より具体的には、現状のTMR素子の磁気抵抗は約70%と低く、また出力電圧も200 mV以下と低いため、DRAMの出力電圧に比べて実質的に半分であり、集積度を上げるに従い信号がノイズに埋もれて読み出せなくなってしまうという問題があった。

【0007】

本発明は、TMR素子における出力電圧を大きくすることを目的とする。さらに、大きな磁気抵抗により、安定に動作する記憶装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一観点によれば、トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたBCC構造を有する第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたBCC構造を有する第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。

【0009】

また、 MgO (100) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成された Fe (100) からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成された Fe (100) からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、前記 MgO 層が、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。前記 MgO (100) 層の伝導帯下端と前記 Fe (100) 層のフェルミエネルギーの間の不連続値(トンネル障壁高さ)を単結晶における値よりも低くしたことを特徴とする。上記構成を用いると、磁気抵抗が増大しTMR素子の出力電圧を大きくすることができた。1つのトランジスタの負荷として上記磁気抵抗素子を用いると、不揮発性の記憶素子を形成することができた。

【0010】

本発明の他の観点によれば、基板を準備する工程と、該基板上に第1の Fe (100) 層を堆積する工程と、前記第1の Fe (100) 層上に電子ビーム蒸着法により単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する工程と、該トンネル障壁層上に第2の Fe (100) 層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法が提供される。

【0011】

また、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなる基板を準備する第1工程と、該基板上に第1の Fe (100) 層を堆積し、次いで、結晶化のためのアニールを行う第2工程と、前記第1の Fe (100) 層上に電子ビーム蒸着法により単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する第3工程と、該トンネル障壁層上に第2の Fe (100) 層を形成する第4工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法が提供される。尚、前記第1工程と第2工程との間に、単結晶 MgO_x (100) あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるシード層を成長する工程を有していても良い。また、前記アモルファス MgO 層を、 MgO_x の x 値を調整済みのターゲットを用いて堆積しても良い。この際、前記アモルファス MgO を形成する工程中に、 MgO_x の x 値を調整しても良い。

【0012】

本発明のさらに別の観点によれば、MgO (100) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、前記MgO (100) 層の伝導帯下端と前記アモルファス磁性合金からなる第1又は第2の強磁性体層とのフェルミ準位の間の不連続値（トンネル障壁の高さ）を単結晶における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、従来のTMR素子に比べて大きな磁気抵抗を得ることができ、TMR素子の出力電圧を大きくすることができる。従って、TMR素子を用いたMRAMの高集積化が容易になるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本明細書において用いた単結晶における「理想的な値」との用語は、紫外線光電子分光の実験から推測した値である（参考文献：W. Wulfhekel, et al.: Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 509.）。このような状態では、酸素欠損や格子欠陥がほとんど無い理想的な単結晶MgOのトンネル障壁の上限値とすることができるため、理想的な値という用語を用いた。

【0015】

発明の実施の形態について説明する前に、発明者の行った考察について説明を行う。MTJの磁気抵抗（MR）比は、以下の式で表される。

$$\Delta R / R_p = (R_{ap} - R_p) / R_p$$

ここで、 R_p 及び R_{ap} は、2つの電極の磁化が平行と反平行の場合のトンネル接合抵抗である。Julliereの公式によれば、低バイアス電圧におけるMR比は、以下のよう表される。

$$\text{MR比} = (R_{ap} - R_p) / R_p = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \text{ であり、}$$

$$P_\alpha = (D_{\alpha \uparrow}(E_F) - D_{\alpha \downarrow}(E_F)) / (D_{\alpha \uparrow}(E_F) + D_{\alpha \downarrow}(E_F))、\alpha = 1, 2 \quad (1)$$

と表される。

【0016】

ここで、 P_α は、電子のスピン分極率であり、 $D_{\alpha \uparrow}(E_F)$ と $D_{\alpha \downarrow}(E_F)$ とは、それぞれ、多数スピンバンドと少数スピンバンドのフェルミエネルギー（ E_F ）における状態密度（Density of state: DOS）である。強磁性遷移金属及び合金のスピン分極率は0.5以下であるため、Julliereの公式によれば、最も高い推定MR比として70%が予測される。

MTJ素子をアモルファスのAl-Oのトンネル障壁と多結晶電極とを用いて作成すると、室温でのMR比として約70%という値が得られているが、DRAM並の出力電圧である200mVを得るのは難しく、上述のようにMRAM実現の対する問題点となっている。

【0017】

発明者は、酸化マグネシウムの単結晶（100）あるいは（100）結晶面が優先配向した多結晶MgOをトンネル障壁として用いたMTJを成長するアプローチを試みている。従来のアモルファスのアルミナ障壁とは異なり、酸化マグネシウムは結晶（原子が規則正しく配列した物質）であるため、電子が散乱されず、電子のコヒーレント状態がトンネル過程において保存されることが予測される。図1は、本実施の形態によるMTJ素子構造（図1（B））と、強磁性体金属であるFe（100）のエネルギーバンド構造を示す図であり、波数空間の[100]方向に対する $E-E_F$ の関係を示す図（図1（A））である。図1（B）に示すように、本実施の形態によるMTJ素子構造は、第1のFe（1

00) 層1と、第2のFe(100)層5と、これらの間に挟まれた単結晶MgO_x(100)層あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶MgO_x(0<x<1)層3と、を有して構成されている。上記Juliereのモデルによれば、伝導電子のモメンタムがトンネルプロセス中において保存されるとすると、MgOを透過するトンネル電流はトンネル障壁に垂直な方向(接合界面に対する法線方向)の波数ベクトルk_zを有する電子が支配的になる。図1(A)に示す[100](Γ-H)方向におけるFeのエネルギーバンド図によれば、フェルミ準位E_Fにおける状態密度(DOS)は、多数スピンと少数スピンのサブバンドがフェルミ準位E_Fにおいて状態を有しているため、それほど高い偏極率を示さない。しかしながら、電子のコヒーレント状態がトンネル過程において保存される場合には、障壁に垂直な軸に関してトータルに対称な波動関数を有する伝導電子のみが障壁領域における状態と関連し、ある一定のトンネル確率を持つことになる。図1(A)に示すように、多数スピンΔ1バンド(実線)がフェルミ準位E_Fに状態を有するが、少数スピンΔ1バンド(破線)はフェルミ準位E_Fに状態を有しない。このようなFeΔ1バンドのハーフメタル的な特徴により、非常に高いMR比がコヒーレントなスピン偏極トンネルにおいて得られる可能性がある。エピタキシャル(単結晶あるいは(100)配向多結晶)のMTJは、トンネル過程における電子の散乱が抑制されるため、上記のようなコヒーレントなトンネルを実現するためには理想的であると考えられる。

【0018】

以下、本発明の第1の実施の形態による磁気抵抗素子及びその製造方法について図面を参照しつつ説明を行う。図2(A)から図2(D)までは、本発明の実施の形態によるFe(100)/MgO(100)/Fe(100)構造を有する磁気抵抗素子(以下、「Fe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ」と称する。)の製造工程を模式的に示す図である。Fe(100)は、BCC構造を有する強磁性体である。まず、単結晶MgO(100)基板11を準備し、MBE法(分子線エピタキシー法)により、単結晶MgO(100)基板11の表面のモフォロジーを改善するため、MgO(100)シード層15を成長する。連続して、図1(B)に示すように、50nm厚のエピタキシャルFe(100)下部電極(第1電極)17をMgO(100)シード層15上に室温で成長し、次いで、超高真空中(2×10⁻⁸Pa)において、350℃でアニールを行う。尚、電子線蒸着における条件は、加速電圧が8kVであり、成長速度が0.02nm/秒、成長温度が室温(293K)、ソースとしては化学量論的組成のMgO(MgとOとの比が1:1)を用い、ソースと基板との距離を40cmとし、バックグラウンドの真空度が1×10⁻⁸Pa、O₂分圧が1×10⁻⁶Paである。尚、化学量論的組成のMgO(MgとOとの比が1:1)の代わりに、O欠損を有するソースを使用することも可能である。

【0019】

図3(A)は、この際のFe(100)下部電極(第1電極)17のRHEEDイメージを示す図である。図3(A)に示すように、Fe(100)下部電極(第1電極)17は良好な結晶性と平坦性を有していることを示している。次いで、図2(C)に示すように、2nm厚のMgO(100)バリア層21をFe(100)下部電極(第1電極)17上に室温でエピタキシャル成長する。この際も、MgOの電子ビーム蒸着法を用いた。図3(B)は、この際のMgO(100)バリア層21のRHEEDイメージを示す図である。図3(B)に示すように、MgO(100)バリア層21も良好な結晶性と平坦性を有していることを示している。

【0020】

図2(D)に示すように、MgO(100)バリア層21上に、室温で厚さ10nmのFe(100)上部電極(第2電極)23を形成した。連続して、10nm厚さのCo層25をFe(100)上部電極(第2電極)23上に堆積した。Co層25は、上部電極23の保持力を高めることによって反平行磁化配置を実現するためのものである。次いで、上記の作成試料を微細加工してFe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ素子を形成する。

出証特 2005-3012945

【0021】

上記EBによるMgO蒸着は、 10^{-9} Torrの超高真空状態で成膜を行った。この方法では、例えばガラス基板上に300nmの成膜を行った場合でも、無色透明であり、良好な単結晶膜が形成されていることがわかる。図4は、MgO成長時における四重極Massスペクトルの観測結果を示す図である。図4に示すように、OのスペクトルP1とO₂のスペクトルP2とに関する分圧が高いことがわかる。図5は、MgO蒸着中の酸素分圧の膜堆積速度依存性を示す図である。図5に示すように、酸素分圧自体がかなり高いこと、堆積速度とともに酸素分圧も高くなること、などは、MgOの堆積時におけるMgO単結晶からの酸素の離脱を示唆するものであり、MgO_x ($0.9 < x < 1$) のように酸素欠損が生じている可能性がある。酸素欠損が生じるとMgOトンネル障壁の高さが低くなると考えられ（例えば、0.10~0.85eV、より詳細には0.2~0.5eVの範囲内）、これにより、トンネル電流が増加するものと考えられる。尚、一般的なAl-Oトンネル障壁の場合、Fe(100)との間のトンネル障壁の高さは、0.7~2.5eVと考えられる。これに対して、MgO結晶は理想的なトンネル障壁の高さは3.6eVであり、実験値としては0.9~3.7eVの値が得られている。本実施の形態による方法を用いると、0.3eV程度のトンネル障壁の高さが推定され、トンネル障壁の低抵抗化が可能であることがわかる。但し、その他の要因、例えば前述のコヒーレントなトンネルの影響も関連している可能性がある。尚、酸素欠損に基づくMgO_xのxの値としては、 $0.98 < x < 1$ 、より好ましくは $0.99 < x < 1$ 程度であり、Mg単体のようなものは含まれず、MgOの特性が基本的には維持される範囲である。

【0022】

図6は、上記の方法により製造したFe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ素子の典型的な磁気抵抗曲線を示す図である。測定温度20KにおいてMR比146%であり、測定温度293KにおいてMR比は88%であった。この値は、現在までに室温において得られた最も高いMR比である。このような高いMR比は、Fe(100)電極のスピン分極率によって説明することはできず、むしろ、コヒーレントなスピン偏極トンネリングに関連すると考えられる。160のMTJ素子を試作した結果、MR比とトンネル抵抗値とに関するばらつきは、20%以内であった。MTJの歩留まりも実験室段階で90%以上であった。このような高い値は、本アプローチの有効性を示唆している。MTJの抵抗-エリア積(RA)は、数 $k\Omega\mu m^2$ であり、この値は、MRAMに適した値である。

【0023】

図7(a)は、室温におけるMR比のバイアス電圧依存性を示す図である。図7(a)に示すように、MR比のバイアス電圧依存性はかなり低いことがわかる。非対称な特性を示すが、MR比が半減する電圧 V_{half} は1250mVという非常に高い値が得られている。尚、従来のAl-O系におけるMR比の半減する電圧 V_{half} は300~600mVである。図7(b)に、MTJの出力電圧 V_{out} は(=バイアス電圧×(Rap-Rp)/Rap)を示す。出力電圧 V_{out} の最大値は順バイアスにおいて380mVの値が得られている。この値は、Al-Oバリアの場合の値(200mV)の約2倍の値である。このように、MR比と出力電圧との両方で高い値が得られたことは、本実施の形態による技術の有効性を示している。

【0024】

尚、上記実施の形態においては、BCCのFe(100)を用いたが、代わりにBCCのFe系合金、例えば、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Pt合金を用いることもできる。或いはFe(100)層とMgO(100)層との間に、1原子層又は数原子層程度の厚さのCo、Niなどを挿入しても良い。

【0025】

次に、本発明の第2の実施の形態による磁気抵抗素子及びその製造方法について説明を行う。本実施の形態によるFe(100)/MgO(100)/Fe(100)TMR素子の製造方法では、まずスパッタリング法などによりMgO(100)を多結晶またはア

出証特2005-3012945

モルファス状態で堆積し、その後にアニール処理を行うことにより(100)結晶面が配向した多結晶または単結晶化する点を特徴とする。スパッタリング条件は、例えば、温度が室温(293 K)であり、ターゲットとしては2インチφのMgOを用い、Ar雰囲気中でスパッタリングを行った。加速電力は200 Wであり、成長速度は0.008 nm/sである。この条件で堆積したMgOはアモルファス状態であるため、室温から300℃まで温度を上昇させ、300℃において一定時間保持をすることにより、結晶化されたMgOを得ることが出来る。

【0026】

尚、O欠損の導入方法としては、成長時にO欠損が生じる条件で成長を行う方法、O欠損を後から導入する方法、O欠損のある状態から例えば酸素プラズマ処理又は自然酸化などにより酸化を行ってある程度のO欠陥まで調整する方法のいずれを用いても良い。

【0027】

以上、本実施の形態による磁気抵抗素子技術によれば、スパッタリング法を用いてアモルファスMgOを堆積した後にアニール処理により結晶化するため、それほど大がかりな装置が必要ないという利点がある。

【0028】

次に、本発明の実施の形態の変形例による磁気抵抗素子について図面を参照しつつ説明を行う。図11は、本発明の実施の形態の変形例によるMTJの素子構造を示す図であり、図1(B)に対応する図である。図11に示すように、本実施の形態による磁気抵抗素子は、上記実施の形態による磁気抵抗素子と同様に、単結晶MgO_x(100)あるいは(100)結晶面が優先配向した酸素欠損多結晶MgO_x(0<x<1)層503に対して設けられる電極として、アモルファス強磁性合金、例えばCoFeB層501、505を用いた点に特徴がある。アモルファス強磁性合金は、例えば蒸着法或いはスパッタリング法を用いて形成可能である。得られた特性等は第1の実施の形態の場合とほぼ同様である。

【0029】

尚、アモルファス磁性合金については、例えば、FeCoB、FeCoBSi、FeCoBP、FeZr、CoZrなどを用いることもできる。

【0030】

以上、本実施の形態による磁気抵抗素子について説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。その他、種々の変更、改良、組み合わせが可能なのは当業者に自明であろう。例えば、MgO層に酸素欠陥を導入する代わりに、例えばCaやSrをドーピングすることでトンネル障壁の高さを調整する方法を用いても良い。また、MgO層の堆積方法として、電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法を例にして説明したが、その他の堆積法も適用可能であることは言うまでもない。また、高真空との用語は、例えば酸素を導入しない場合において、概ね10⁻⁶ Pa以下の値を指し、一方、酸素を積極的に導入する場合でも、10⁻⁴ Pa程度の値を指す。

【産業上の利用可能性】

【0031】

MRAMの出力電圧値が従来の約2倍に向上し、ギガビット級の超高集積MRAMに適した構造となっている。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の第1の実施の形態によるMTJ素子構造(図1(B))と、強磁性体金属であるFe(100)のエネルギーバンド構造を示す図であり、波数空間の[100]方向に対するE-E_Fの関係を示す図(図1(A))である。

【図2】図2(A)から図2(D)までは、本発明の実施の形態によるFe(100)/MgO(100)/Fe(100)構造を有する磁気抵抗素子(以下、「Fe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ」と称する。)の製造工程を模式的に示す図である。

【図3】図3(A)は、Fe(100)下部電極(第1電極)のRHEEDイメージを示す図であり、図3(B)は、この際のMgO(100)バリア層のRHEEDイメージを示す図である。

【図4】MgO成長時における四重極Massスペクトルの観測結果を示す図である。

【図5】MgO蒸着中の酸素分圧の膜堆積速度依存性を示す図である。

【図6】Fe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ素子の典型的な磁気抵抗曲線を示す図である。

【図7】図7(A)は、室温におけるMR比のバイアス電圧依存性を示す図である。図7(B)は、MTJの出力電圧 V_{out} は $(= \text{バイアス電圧} \times (R_{ap} - R_p) / R_{ap})$ を示す図である。

【図8】TMR素子の構造と、その動作原理を示す図である。

【図9】MRAMの基本構造例を示す図であり、図9(A)はMRAMの斜視図であり、図9(B)は模式的な回路構成図であり、図9(C)は、構造例を示す断面図である。

【図10】アモルファスAl-Oをトンネル障壁とした従来型TMR素子の磁気抵抗の印加電圧による変化を示す図である。

【図11】本発明の実施の形態の変形例によるMTJの素子構造を示す図であり、図1(B)に対応する図である。

【符号の説明】

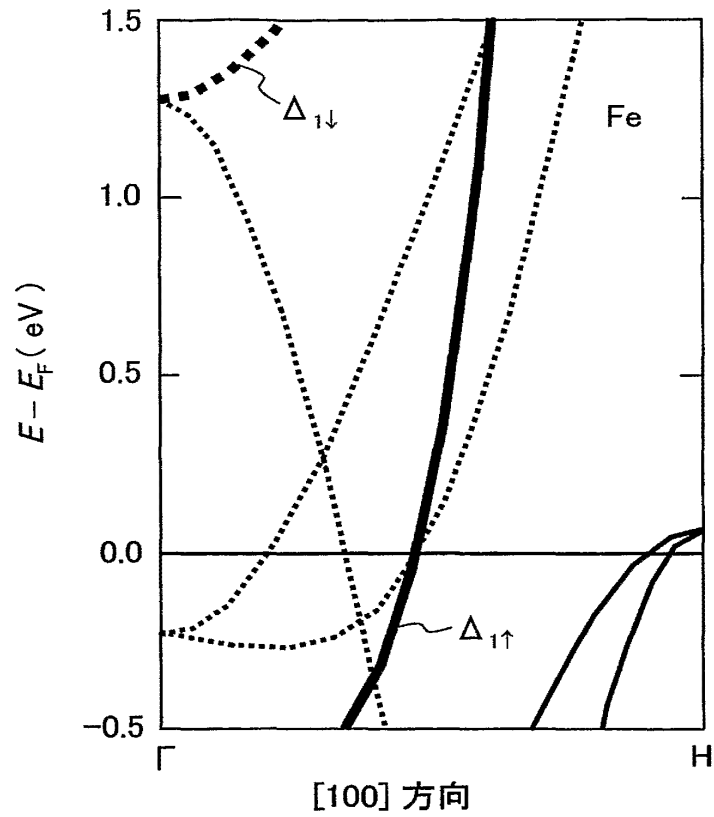
【0033】

1…第1のFe(100)層、3…単結晶 MgO_x (100)あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x 層($0 < x < 1$)、5…第2のFe(100)層、11…単結晶 MgO_x (100)あるいは(100)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x 基板($0 < x < 1$)、15…MgO(100)シード層、17…エピタキシャルFe(100)下部電極(第1電極)、21…MgOバリア層(100)、23…エピタキシャルFe(100)上部電極(第2電極)、503…単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x 層($0 < x < 1$)、501…アモルファス強磁性体による下部電極(第1電極)、503…MgOバリア層、505…アモルファス強磁性体による上部電極(第2電極)。

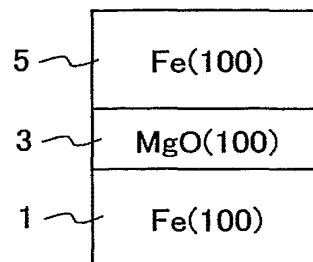


【書類名】 図面
【図 1】

(A)

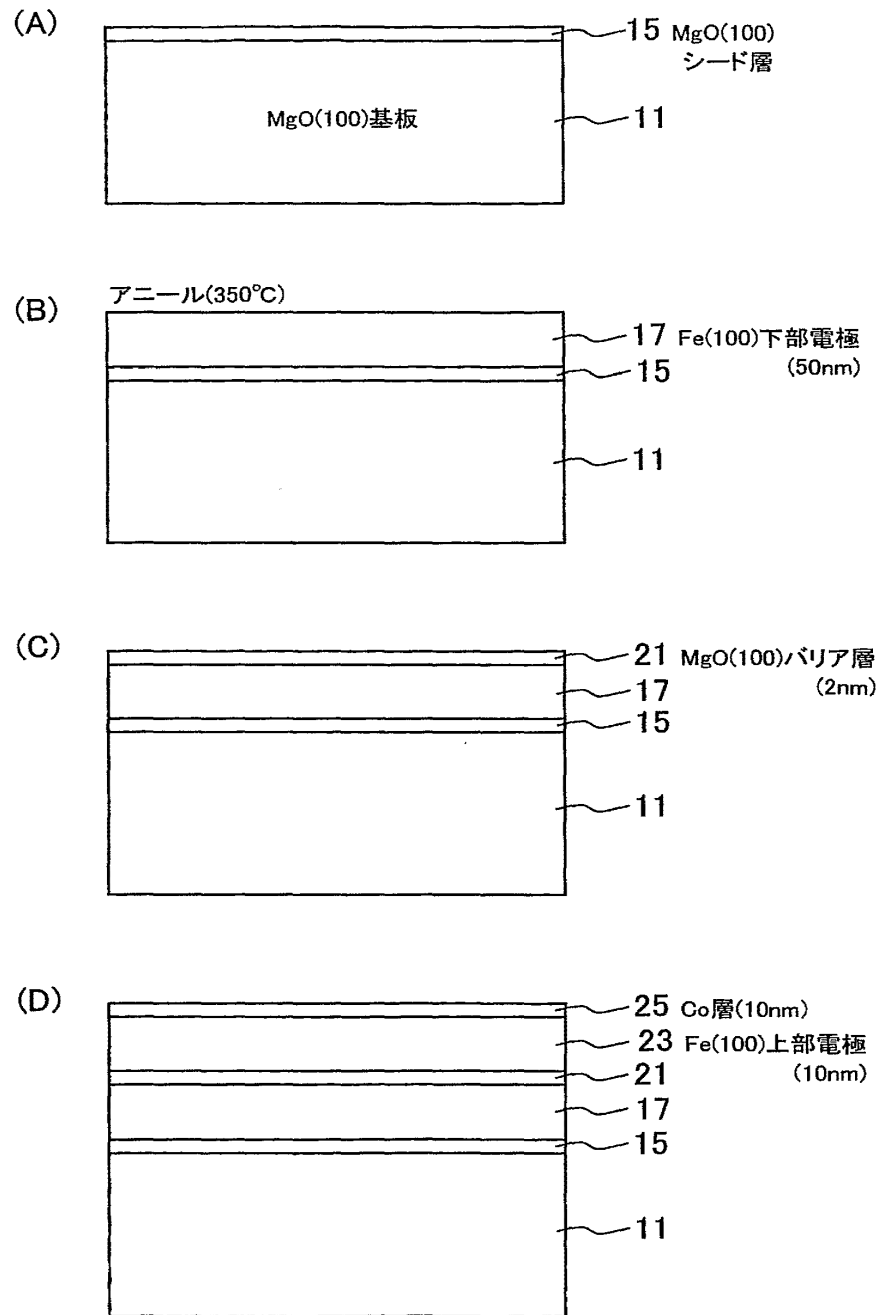


(B)





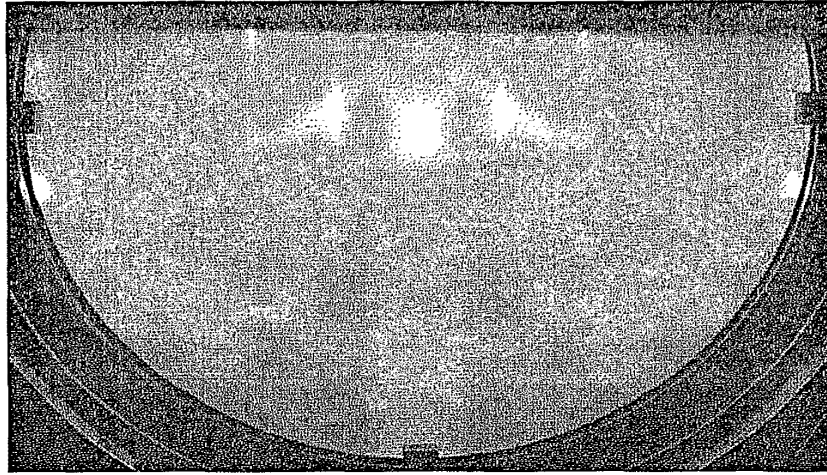
【図 2】



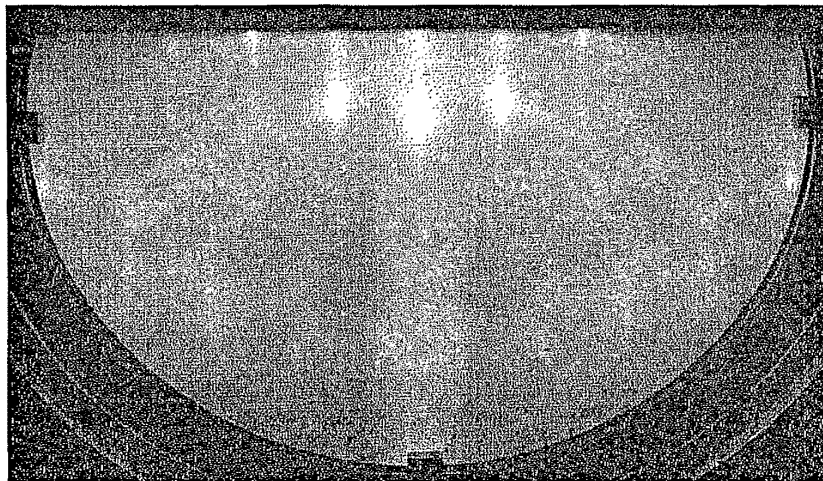


【図 3】

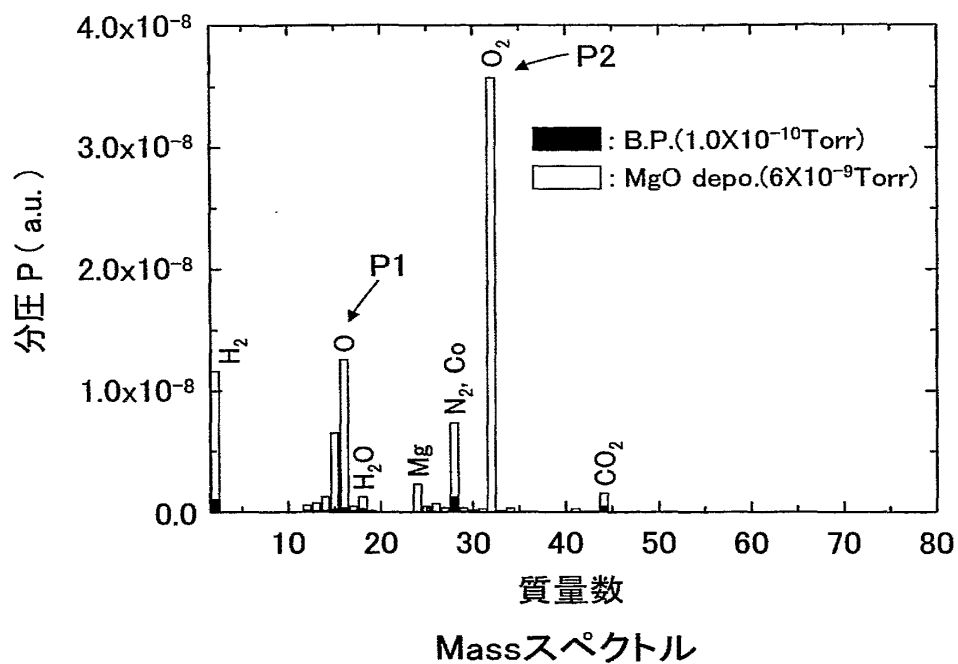
(a)



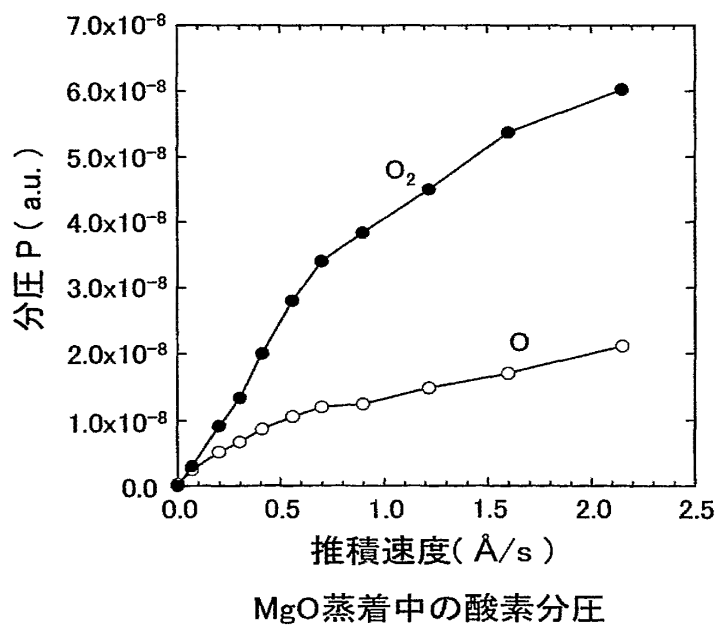
(b)



【図 4】

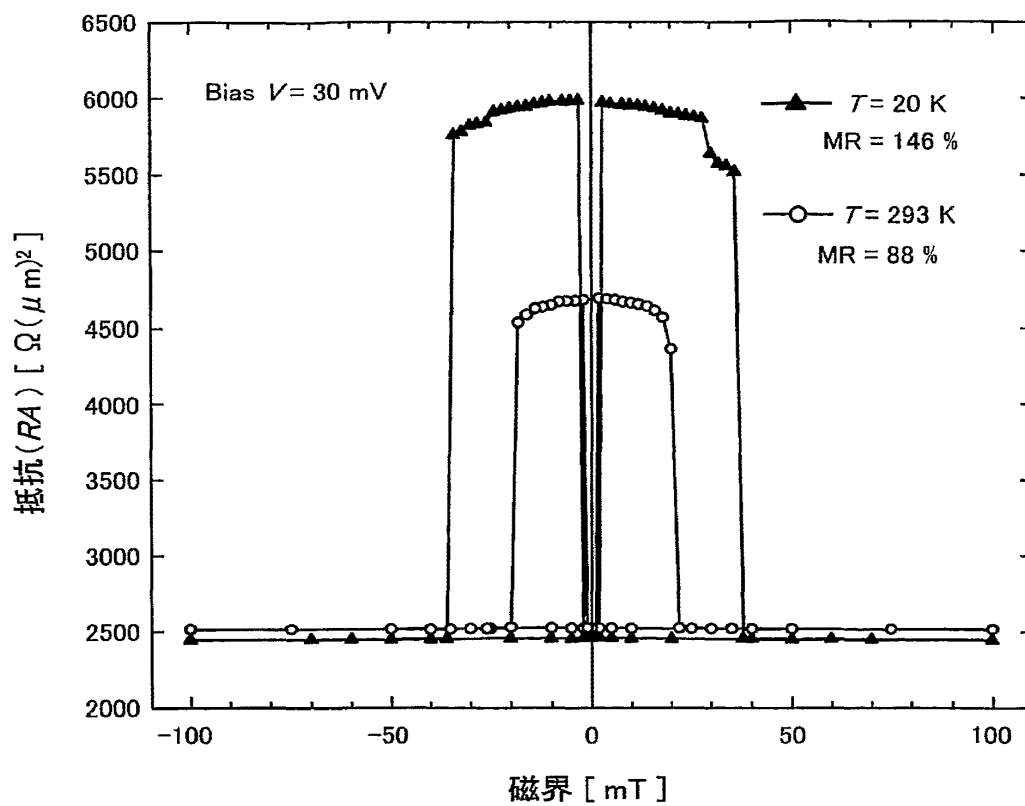


【図 5】

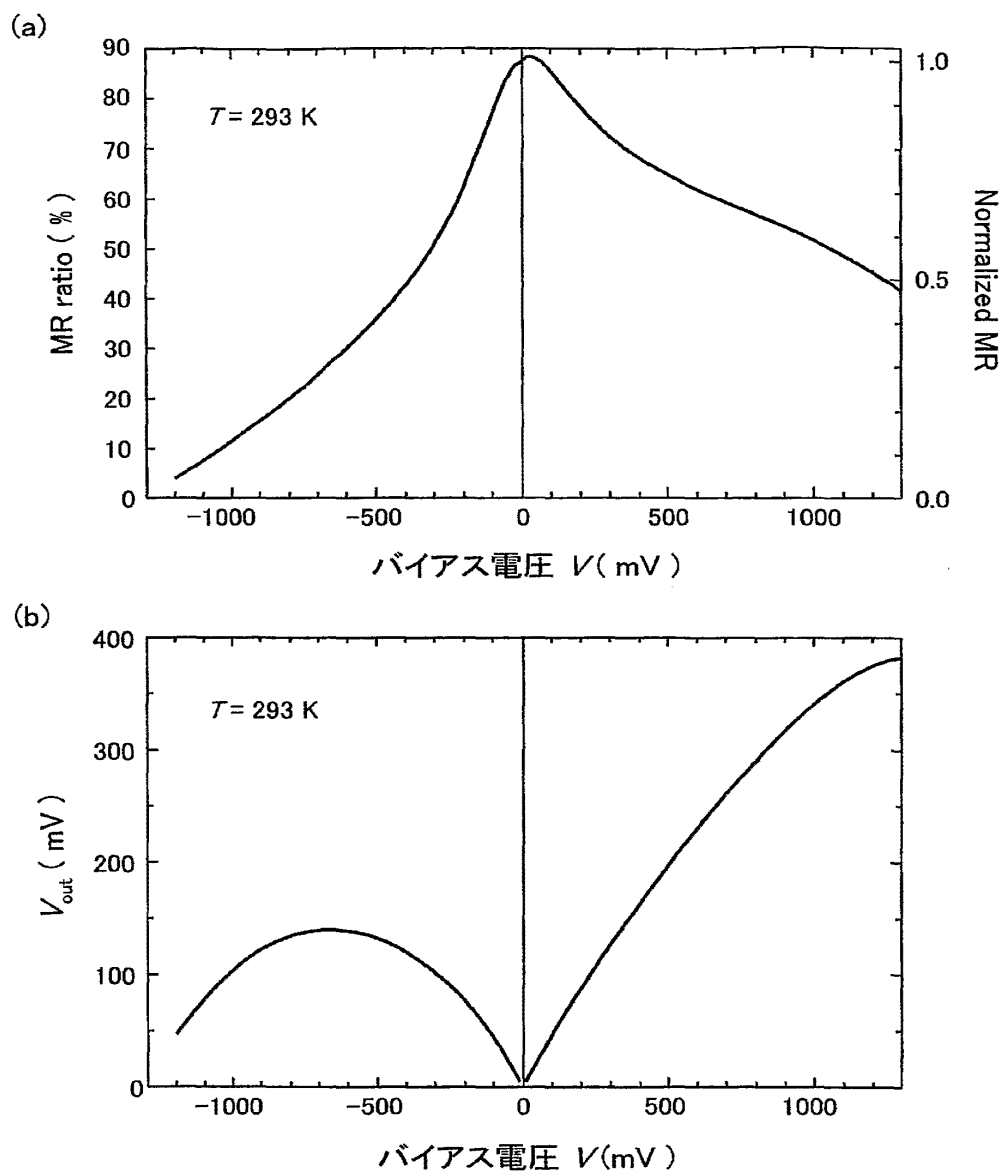




【図 6】

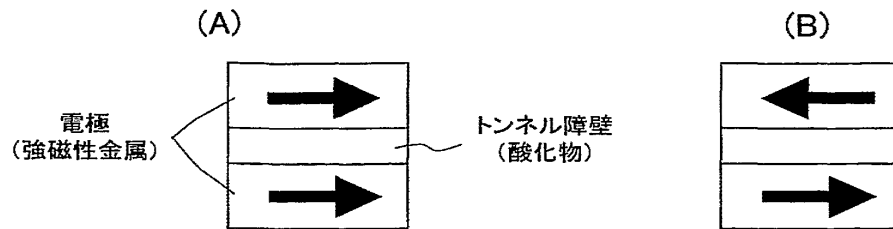


【図 7】

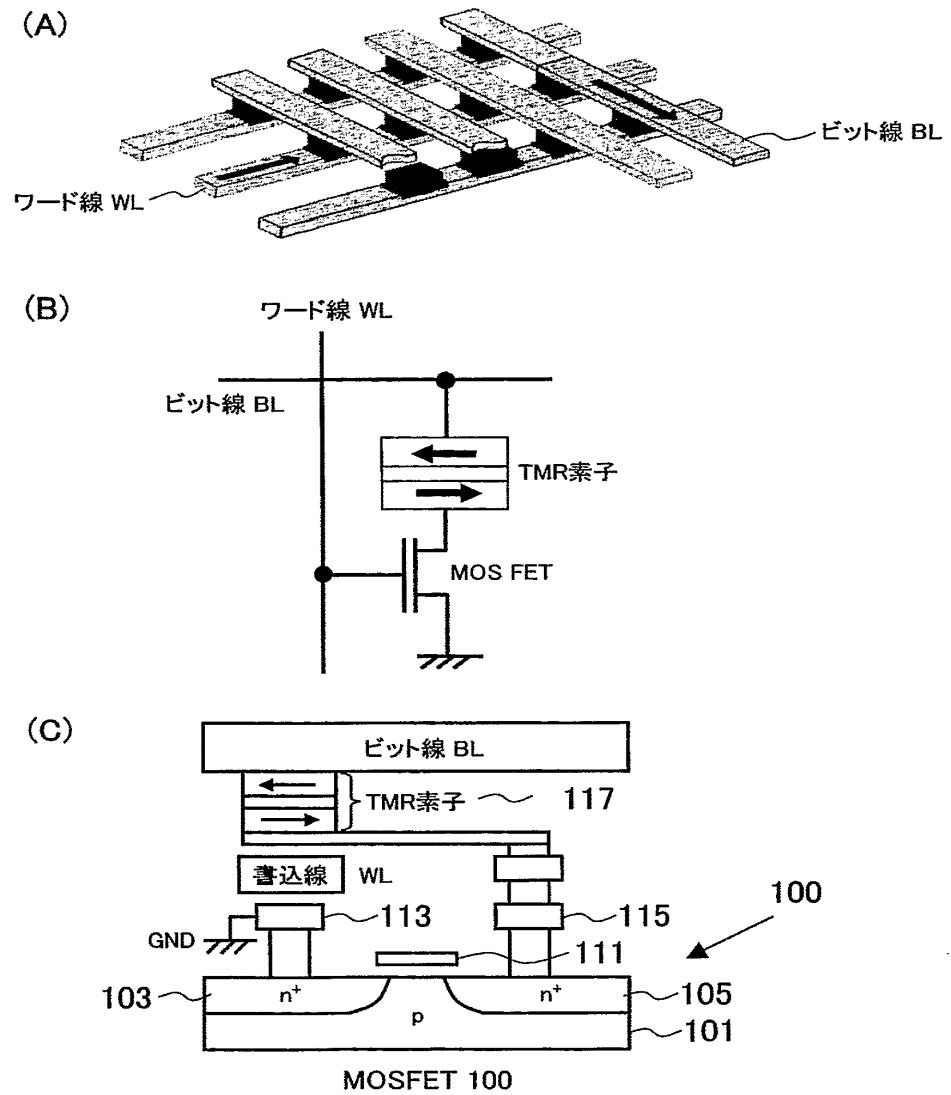




【図 8】

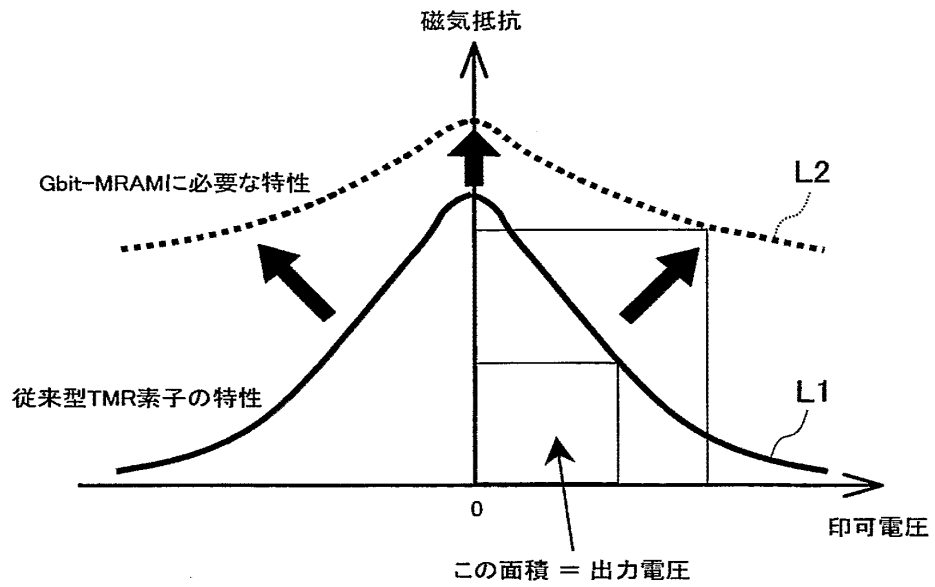


【図 9】

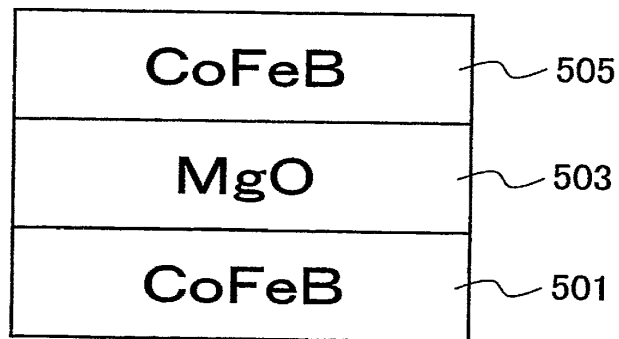




【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 MRAMの出力電圧値を高める。

【解決手段】 単結晶MgO(100)基板11を準備し、50nm厚のエピタキシャルFe(100)下部電極(第1電極)17をMgO(100)シード層15上に室温で成長し、次いで、超高真空(2×10^{-8} Pa)において、350℃でアニールを行う。2nm厚のMgO(100)バリア層21をFe(100)下部電極(第1電極)17上に室温でエピタキシャル成長する。この際、MgOの電子ビーム蒸着を用いた。MgO(100)バリア層21上に室温で、厚さ10nmのFe(100)上部電極(第2電極)23を形成した。連続して、10nm厚さのCo層21をFe(100)上部電極(第2電極)23上に堆積した。Co層21は、上部電極23の強制的な磁界をエンハンスするための反平行磁化配置を実現するためのものである。次いで、上記の作成試料を微細加工してFe(100)/MgO(100)/Fe(100)MTJ素子を形成する。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-313350
受付番号	50401841490
書類名	特許願
担当官	楠本 眞 2169
作成日	平成 16 年 12 月 15 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	503360115
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】	独立行政法人科学技術振興機構

【特許出願人】

【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】	100091096
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町MT ビル 19 階 平木国際特許事務所
【氏名又は名称】	平木 祐輔

【選任した代理人】

【識別番号】	100105463
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町MT ビル 19 階 平木国際特許事務所
【氏名又は名称】	関谷 三男

【選任した代理人】

【識別番号】	100102576
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町MT ビル 19 階 平木国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 敏章

【選任した代理人】

【識別番号】	100108394
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町MT ビル 19 階 平木国際特許事務所
【氏名又は名称】	今村 健一

出証特 2005-3012945



ページ： 1

特願 2004-313350

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日

2004年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

独立行政法人科学技術振興機構

出証番号 出証特 2005-3012945



特願 2 0 0 4 - 3 1 3 3 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 9 4 5