

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4498660号
(P4498660)

(45) 発行日 平成22年7月7日(2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日(2010.4.23)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 43/12 (2006.01) HO 1 L 43/12
 G 1 1 B 5/39 (2006.01) G 1 1 B 5/39
 HO 1 L 43/08 (2006.01) HO 1 L 43/08 Z
 HO 1 L 43/10 (2006.01) HO 1 L 43/10

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-140511 (P2002-140511)	(73) 特許権者	399101854
(22) 出願日	平成14年5月15日(2002.5.15)		コリア インスティテュート オブ サイ エンス アンド テクノロジー
(65) 公開番号	特開2003-69113 (P2003-69113A)		大韓民国, ソウル 136-130, スン ブーク, ハウォルコックードン 39-
(43) 公開日	平成15年3月7日(2003.3.7)		1
審査請求日	平成14年5月15日(2002.5.15)	(74) 代理人	100078330
審判番号	不服2006-21322 (P2006-21322/J1)		弁理士 笹島 富二雄
審判請求日	平成18年9月22日(2006.9.22)	(72) 発明者	申 慶 浩
(31) 優先権主張番号	2001-26486		大韓民国ソウル特別市蘆原區下溪洞256 -5東星アパート4-1204
(32) 優先日	平成13年5月15日(2001.5.15)	(72) 発明者	李 禹 栄
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国ソウル特別市城北區下月谷洞39 -1韓国科学技術研究院アパートA-30 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気トンネル接合の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1磁性層と、該第1磁性層の上面に形成されたトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の上面に形成された第2磁性層と、を包含する磁気トンネル接合を形成し、赤外線ランプを使用して前記磁気トンネル接合を200～600の温度範囲で10秒～10分間の間急速熱処理を施すことで、前記トンネル障壁層内の元素を再分布させ、該トンネル障壁層と前記第1、第2磁性層間の界面を均一化させることを特徴とする磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項2】

前記急速熱処理は、磁場を加えながら行うことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項3】

前記急速熱処理を施した後、10秒～10分間冷却することを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項4】

前記急速熱処理は、250～300の温度範囲で行うことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項5】

前記急速熱処理を施した後、追加的に熱処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

10

20

【請求項 6】

前記第 1 磁性層は固定層で、前記第 2 磁性層は自由層で、前記第 1 磁性層の下面には前記第 1 磁性層のスピンの方向を固定させる反強磁性層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項 7】

前記反強磁性層は、FeMn、IrMn、PtMn 及び NiO 中の何れか一つにより構成されることを特徴とする請求項 6 に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項 8】

前記反強磁性層が FeMn の場合は 200 ~ 400 の温度範囲内で、また、前記反強磁性層が IrMn または PtMn の場合は 300 ~ 600 の温度範囲内で、それぞれ熱処理を施すことを特徴とする請求項 7 に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

10

【請求項 9】

前記反強磁性層は、強磁性層 / 非磁性層 / 強磁性層からなる合成反強磁性体であることを特徴とする請求項 6 に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 磁性層及び第 2 磁性層は、スピンの方向を制御し得る保磁力が相互異なることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気トンネル接合の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、磁気トンネル接合の製造方法に係るもので、詳しくは、急速熱処理を施すことで電磁気的特性及び熱的安定性を向上し得る、磁気トンネル接合の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction: MTJ) の核心技術は、安定的で優れた磁気抵抗特性を示す薄膜素材の開発技術と、従来の半導体回路及び工程を利用した集積工程技術と、に大別される。最近、研究が活発に行なわれているトンネル磁気抵抗 (tunneling magnetoresistance; 以下、TMR と略称する) 効果とは、強磁性体 / 絶縁体 (半導体) / 強磁性体の構造を有する接合において、強磁性体の相対的な磁化方向によって磁気トンネル接合における電流 (以下、トンネル電流と称す) が変化する現象をいう。トンネル磁気抵抗効果を示す磁気抵抗薄膜素子、即ち、磁気トンネル接合素子は、磁気ディスクドライブの磁界センサーだけでなく、優れた特性の不揮発性の磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access Memory; 以下、MRAM と略称する) 素子に最も適合した薄膜素子として脚光を浴びている。

30

【0003】

このような従来の磁気トンネル接合素子においては、図 7 に示したように、基板 11 と、下部リード 12 と、シード層 (seed layer) 13 と、反強磁性層 14 と、第 1 磁性層 15 と、トンネル障壁層 16 と、第 2 磁性層 17 と、上部リード 18 と、により構成されている。

40

即ち、従来の磁気トンネル接合は、絶縁層または酸化層 (一般に Al_2O_3) からなる前記トンネル障壁層 16 を前記第 1 磁性層 15 及び第 2 磁性層 17 で挟むサンドイッチ構造になっている。一般に、前記反強磁性層 14 は、FeMn、IrMn、PtMn または NiO により構成される。

【0004】

前記磁気トンネル接合において、電流は、各層に電流が平行に流れる巨大磁気抵抗 (giant magnetoresistance; GMR) 構造とは異なって前記各層に対して垂直に流れる。従って、前記第 1、第 2 磁性層 15、17 のスピンの方向 (磁化方向) が同じ方向であると、抵抗が小さくて電流のトンネル確率が高く、一方、スピンの方向 (磁化方向) が正反対であると、抵抗が大きくて電流のトンネル確率が小さい。即ち、トンネル電流は、前記各磁性層

50

15、17の相対的磁気スピン方向に依存する。このように、磁気スピンの方向によってトンネル電流が変化する(即ち、接合の抵抗値が変化する)性質を利用して、該当ビットが“0”であるかまたは“1”であるかを判別することができる。従って、外部から磁気トンネル接合に磁場を掛けて、ビットを記録または読出すことができる。

【0005】

磁気トンネル接合は、保磁力の異なる2つの磁性層を利用してスピンの方向を制御し得る仮想スピンバルブ(pseudo spin valve)型と、反強磁性層の交換バイアス磁場を利用して2つの磁性層中何れか1つの層のスピン方向を固定させることで、他の磁性層のスピン方向を調節し得る交換バイアス型とに区分される。

前記MRAMの動作時、一つのセルは、ビット線またはワード線中の一つだけで選択されるケースが多く、このようなセルは反復的に干渉を受ける。従って、磁氣的クリープ現象が生じて磁化が中間状態になるか、または、完全に磁化反転が発生する可能性がある。このような場合にはメモリ素子のエラーを誘発するため、反強磁性層によるスピン方向(磁化方向)の強力な固定が要求される。そのため、前記反強磁性層14を合成反強磁性材料(強磁性層/非磁性層/強磁性層)により構成して、前記第1磁性層15のスピン方向(磁化方向)を固定する効果を増大させている。

【0006】

且つ、磁気トンネル接合素子の開発において最も重大なことのひとつとして、TMR比率を増加させることが挙げられる。なぜならば、前記TMR比率は、MRAMの出力、密度及び速度に大いに影響を及ぼす重要な要素であるからである。また、磁気トンネル接合素子の開発において、記録のための磁化の反転及び熱的安定性も非常に重要である。一般に、4~6インチのウエハにおいて、TMR比率及び磁気トンネル接合の抵抗(抵抗に接合面を乗算した比抵抗($R \times A$:ここで、 R は抵抗、 A は接合面の面積))は比較的良好な分布を示すが、磁気トンネル接合の磁化反転が発生する磁場はかなり不均一である。このように不均一な磁場は、磁気トンネル接合素子の大きさの減少に伴って、特に、 $1 \mu\text{m}^2$ 以下で一層増加することが観察される。その理由としては、磁区による複雑な磁化反転挙動及びエッチング工程により製造される微細パターン化された素子形状の不均一性が主要要因として推定されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

然るに、従来の磁気トンネル接合の製造方法においては、磁気トンネル接合に磁場を加えながら長時間の間熱処理を施すことで、磁気トンネル接合のTMR比及び交換磁気異方性(Hex)を向上させると共に、磁気スピン方向が制御される自由層の磁化反転時の矩形性(squareness)を向上させていたため、製造費用が増加するという不都合な点があった。

【0008】

本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたもので、短時間の熱処理だけで磁気トンネル接合のTMR比率及び交換磁気異方性Hexを向上させ、自由層の磁化反転時の矩形性を向上させると共に、磁気トンネル接合の熱的安定性を向上し得る、磁気トンネル接合の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するため、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、第1磁性層と、該第1磁性層の上面に形成されたトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の上面に形成された第2磁性層と、を包含する磁気トンネル接合を形成し、赤外線ランプを使用して前記磁気トンネル接合を200~600の温度範囲で10秒~10分間の間急速熱処理を施すことで、前記トンネル障壁層内の元素を再分布させ、該トンネル障壁層と前記第1、第2磁気層間の界面を均一化させることを特徴とする。

【0010】

前記急速熱処理は、磁場を加えながら行うとよい。

前記急速熱処理を施した後、10秒~10分間冷却させ、素子の特性を向上させるため

10

20

30

40

50

に前記急速熱処理を施した後、追加的に従来の熱処理を施すこともできる。

【0011】

本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法により製造された磁気トンネル接合は、前記第1磁性層は磁気スピン方向を固定する固定層で、前記第2磁性層は磁気スピン方向が制御される自由層で、前記第1磁性層の下面には当該第1磁性層のスピン方向を固定させる反強磁性層が形成された交換バイアス型で、また、前記第1磁性層及び第2磁性層は、スピン方向を制御し得る保磁力が相互異なる仮想スピバルブ型である。

【0012】

前記反強磁性層は、FeMn、IrMn、PtMn及びNiO中何れか一つにより構成するとよく、前記反強磁性層がFeMnの場合は200～400の温度範囲内で、また、前記反強磁性層がIrMnまたはPtMnの場合は300～600の温度範囲内で、それぞれ熱処理を施すとよい。

10

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態に対し、図面を用いて説明する。

本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、第1磁性層と、第1磁性層の上面に形成されたトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の上面に形成された第2磁性層と、を包含する磁気トンネル接合を形成し、赤外線ランプを使用して前記接合を200～600の温度範囲で10秒～10分間の間急速熱処理を施すことで、前記トンネル障壁層内の元素を再分布させ、該トンネル障壁層と前記第1、第2磁性層間の界面を均一化させることを特徴とする。

20

【0014】

前記急速熱処理は、磁場を加えながら行われることを特徴とする。

前記急速熱処理を施した後、10秒～10分間冷却させ、素子の特性を向上させるために前記急速熱処理を施した後、追加的に従来の熱処理を施してもよい。

本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法により製造された磁気トンネル接合は、前記第1磁性層は磁気スピン方向を固定する固定層で、前記第2磁性層は磁気スピン方向が制御される自由層で、前記第1磁性層の下面には該第1磁性層のスピン方向を固定させる反強磁性層が形成された交換バイアス型で、また、前記第1磁性層及び第2磁性層は、スピン方向を制御し得る保磁力が相互異なる仮想スピバルブ型である。

30

【0015】

前記反強磁性層は、FeMn、IrMn、PtMn及びNiO中何れか一つにより構成し、前記反強磁性層がFeMnの場合は200～400の温度範囲内で、また、前記反強磁性層がIrMnまたはPtMnの場合は300～600の温度範囲内で、それぞれ熱処理を施すことを特徴とする。

次の表1は、従来の熱処理 (conventional thermal anneal : CTA) 条件及び本発明に係る急速熱処理 (rapid thermal anneal : RTA) 条件の一例をそれぞれ示している。

【0016】

【表1】

	従来の熱処理条件	本発明に係る急速熱処理条件
ランプ作動時間	15分	10秒
熱処理時間	1時間	10秒
冷却時間	1.5時間以内	1分30秒以内
全体処理時間	2.5時間以上	2分以内
処理温度	200～300℃	200～400℃

10

【0017】

表1において、本発明に係る急速熱処理（RTA）は、総処理時間が2分未満で、従来の熱処理（CTA）よりも短時間で磁気トンネル接合の特性を電磁氣的及び熱的に最適化することができる。

図1は、表1に示した従来の熱処理（CTA）条件及び本発明に係る急速熱処理（RTA）条件によりそれぞれ熱処理を施した磁気トンネル接合における熱処理温度によるTMR比及び交換磁気異方性（Hex）の変化をそれぞれ示したグラフである。図から明らか

20

【0018】

その理由は、熱処理によりトンネル障壁のAl酸化層（ Al_2O_3 ）から酸素の再分布及び均一化が生じて、酸化層がトンネル化のための最適化された構造を有するようになるからであると判断される。しかし、230以上の温度ではTMR比が急激に減少し、その理由は未だ明確にされていないが、反強磁性層のマンガン（Mn）が拡散して酸化層または固定層に悪影響を与えるからであると推定されている。

【0019】

一方、本発明に係る急速熱処理（RTA）を施した場合は、250～300の温度範囲

30

で46%のTMR比を表す。また、抵抗は、従来の熱処理及び本発明に係る急速熱処理の両方共に、温度によって数kから数百に減少する。

そして、交換磁気異方性（Hex）は、従来の熱処理を施した場合は、230までは1800eから2300eまで増加し、その後、急激に減少する。一方、本発明に係る急速熱処理を施した場合は、250～300の温度範囲で最高値の2300eを示し、その後、温度増加に従って極めて徐々に減少する。

【0020】

また、磁気トンネル接合の断面を比較してみると、本発明に係る急速熱処理が施される以前の磁気トンネル接合においては、図2（A）に示したように、トンネル障壁層のAl酸化層は、上下の磁性層との界面に屈曲があつて明確に確認されない。一方、本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合においては、図2（B）に示したように、トンネル障壁層の酸化層の上下界面が比較的明確に現れ、トンネル障壁層の酸化層の酸素の再分布及び均一化が向上して、トンネル障壁層の酸化層の各界面が明確に形成されたことを示している。従って、トンネル効果も非常に向上する。

40

【0021】

図3は、本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合における熱処理時間による酸化層の厚さ及び高さの変化をそれぞれ示したグラフで、該グラフは、300におけるシモンズ（Simmons）モデルから電流 - 電圧曲線を分析して得られたものである。同グラフから分かるように、トンネル障壁層の酸化層の厚さ及び高さは、本発明に係る急速熱処

50

理が施されてから初期 10 秒以内に急速に変化し、初期 10 秒以後の酸化層の厚さ及び高さの変化は、熱処理時間に伴って極めて徐々に行なわれることが分かる。

【0022】

図 4 は、熱処理を施す以前の磁気トンネル接合（図の（a））、300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合（図の（b））、300 で本発明に係る急速熱処理が施された後、更に 300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合（図の（c））のそれぞれにおける、TMR 比曲線及び磁化履歴曲線（M）の変化を示したグラフで、同グラフから分かるように、図の（c）の場合が図の（b）の場合よりも TMR 比及び交換磁気異方性（Hex）が遥かに向上する。磁気モーメントの変化から、本発明に係る急速熱処理及び従来の熱処理が施された磁気トンネル接合（図の（c））は、熱処理が施されていない磁気トンネル接合（図の（a））の磁気モーメントと類似する。即ち、300 で従来の熱処理によって劣化される磁気トンネル接合は、本発明に係る急速熱処理によっては 300 でもそれほど劣化されないことが分かる。

10

【0023】

図 5（A）～（C）は、熱処理を行う前後のトンネル障壁層及びマンガン（Mn）分布変化をそれぞれ示した図で、（A）が熱処理を施す以前の磁気トンネル接合、（B）が 300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合、（C）が 300 で本発明に係る急速熱処理が施された後、更に 300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合である。図 5（A）から分かるように、本発明に係る急速熱処理を施すと、過酸化されたトンネル障壁層（AlOx）で酸素の再分布及び均一化が行なわれてトンネル効果が向上される。一方、従来の熱処理を施す場合も、適切な温度条件下では類似する効果が得られる。しかし、温度が高い場合は、図 5（B）に示されたように、反強磁性層（FeMn）のマンガン（Mn）が固定層に存在する点欠陥（図中、+で示す）などによりトンネル障壁層に容易に拡散して、磁気トンネル接合素子のトンネル現象に致命的な影響を与える。しかし、本発明に係る急速熱処理を施した場合は、短時間（約数十秒）以内に過酸化されたトンネル障壁層から酸素の再分布及び均一化が発生すると同時に、マンガン（Mn）の拡散経路として作用する固定層に存在する点欠陥などが本発明に係る急速熱処理によって消滅されるので、従来の熱処理によるマンガン（Mn）の拡散を防止することができる。このようなマンガン（Mn）の拡散防止メカニズムによる本発明に係る急速熱処理の熱安定性向上の様子を図 5（C）に示した。

20

30

【0024】

図 6（A）～（D）は、オージェ電子分光法分析グラフであって、（A）が熱処理を施す以前の磁気トンネル接合、（B）が 300 で本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合、（C）が 300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合、（D）が 300 で本発明に係る急速熱処理が施された後、更に 300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合の場合である。図 6 の（C）と（B）、（D）とを比較してみると、図 6 の太線（Mn）に着目すると、スパッター時間 60 分地点で、（B）は略平らな傾向を示すのに対して、（C）は上方に持ち上がった部分が生じている。これは、トンネル障壁層側にマンガン（Mn）が拡散された結果である。また、（D）は、（B）と比較して上方に少し持ち上がったプロファイルを示すが、（C）に比べれば持ち上がりが小さいことが分かる。このことから、従来の熱処理だけを施したときは、本発明に係る急速熱処理を施したときよりもマンガン（Mn）の拡散が一層目立つことが分かる。即ち、オージェ電子分光法分析は、本発明に係る急速熱処理による熱安定性向上を直接的に示している。

40

【0025】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、磁気トンネル接合の TMR 比を著しく向上し得るという効果がある。

そして、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、従来の熱処理方法よりも遥かに短時間で効果的に磁気トンネル接合の特性を最適化し得る効果がある。

【0026】

50

且つ、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、トンネル障壁層の酸化層の屈曲を減少させてトンネル効果を向上し得る効果がある。

また、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、トンネル障壁層の酸化層に及ぼす熱処理の効果が非常に短時間で現れるようにして、酸化層を効果的に最適化し得る効果がある。

【 0 0 2 7 】

更に、本発明に係る磁気トンネル接合の製造方法においては、急速熱処理方法に加えて従来の熱処理方法を施すことで、TMR比及び交換磁気異方性を著しく向上し得る効果がある。

【 図面の簡単な説明 】

10

【 図 1 】 従来の熱処理条件及び本発明に係る急速熱処理条件によりそれぞれ熱処理を施した磁気トンネル接合における熱処理温度によるTMR比及び交換磁気異方性(Hex)の変化を示したグラフである。

【 図 2 】 磁気トンネル接合の断面図を示し、(A)は本発明に係る急速熱処理が施される以前の磁気トンネル接合、(B)は本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合である。

【 図 3 】 本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合における熱処理時間による酸化層の厚さ及び高さの変化を示したグラフである。

【 図 4 】 熱処理を施す以前の磁気トンネル接合、300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合及び300 で本発明に係る急速熱処理が施された後更に300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合のそれぞれにおけるTMR比曲線及び磁化履歴曲線(M)の変化を示したグラフである。

20

【 図 5 】 熱処理を行う前後のトンネル障壁層及びマンガン(Mn)分布変化を示した図で、(A)は熱処理を施す以前の磁気トンネル接合、(B)は300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合、(C)は300 で本発明に係る急速熱処理が施された後更に300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合である。

【 図 6 】 オージェ電子分光法分析グラフであり、(A)は熱処理を施す以前の磁気トンネル接合、(B)は300 で本発明に係る急速熱処理が施された磁気トンネル接合、(C)は300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合、(D)は300 で本発明に係る急速熱処理が施された後更に300 で従来の熱処理が施された磁気トンネル接合である。

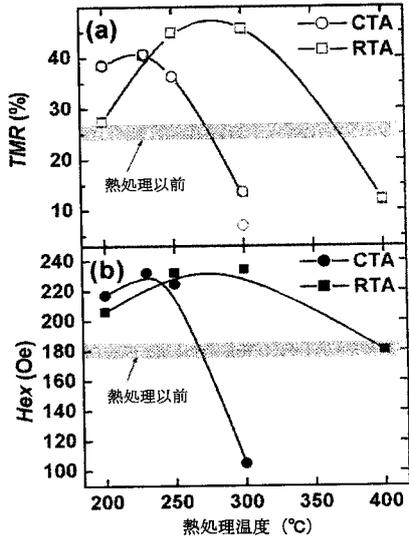
30

【 図 7 】 磁気トンネル接合素子の構造例を示した断面図である。

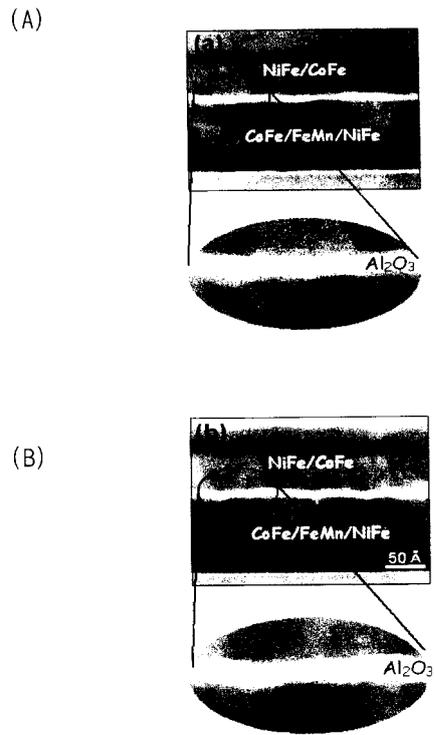
【 符号の説明 】

- 1 4 反強磁性層
- 1 5 第1磁性層
- 1 6 トンネル障壁層
- 1 7 第2磁性層

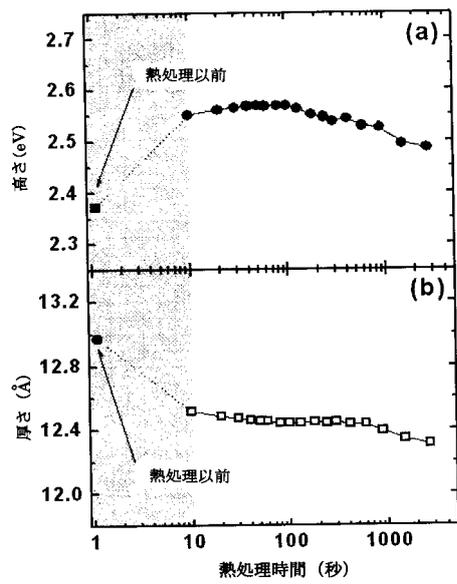
【 図 1 】



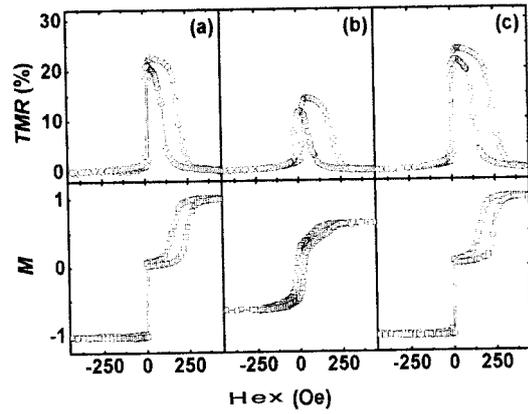
【 図 2 】



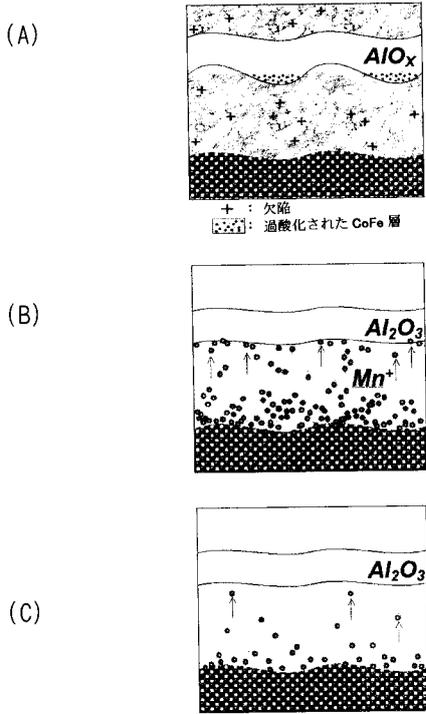
【 図 3 】



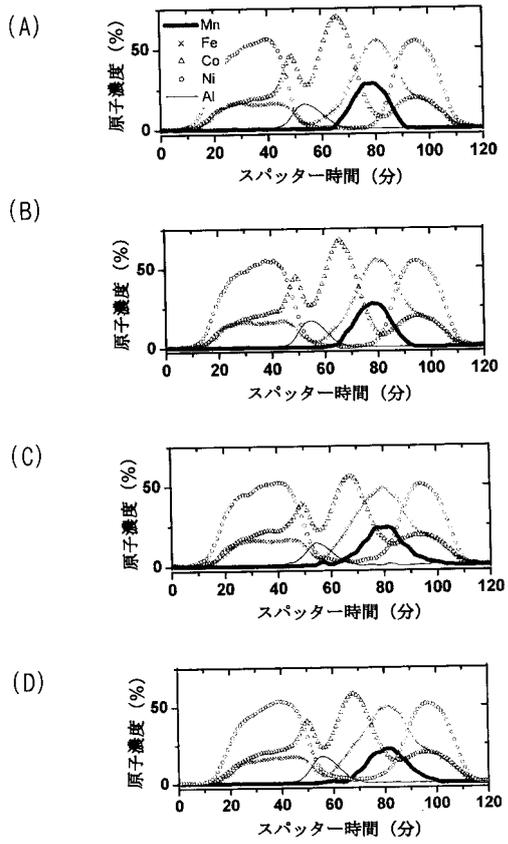
【 図 4 】



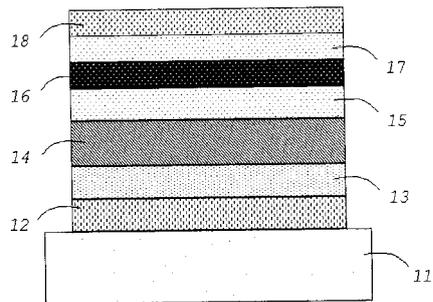
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 朴 栄 俊
大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天3洞冠岳現代アパート123-1502
- (72)発明者 李 京 一
大韓民国京畿道龍仁市駒城面馬北里淵源マウル尚好碧山アパート122-501
- (72)発明者 河 在 根
大韓民国ソウル特別市蘆原區中溪洞青丘3次アパート105-705

合議体

審判長 廣瀬 文雄
審判官 近藤 幸浩
審判官 相田 義明

- (56)参考文献 特開平11-134620(JP,A)
特開平08-330451(JP,A)
特開2000-156530(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L43/00-14
H01L27/10
G01R33/06-09
G11B5/39