

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作成技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 1 ラジカル酸化法による TMR 接合の作製

【技術内容】

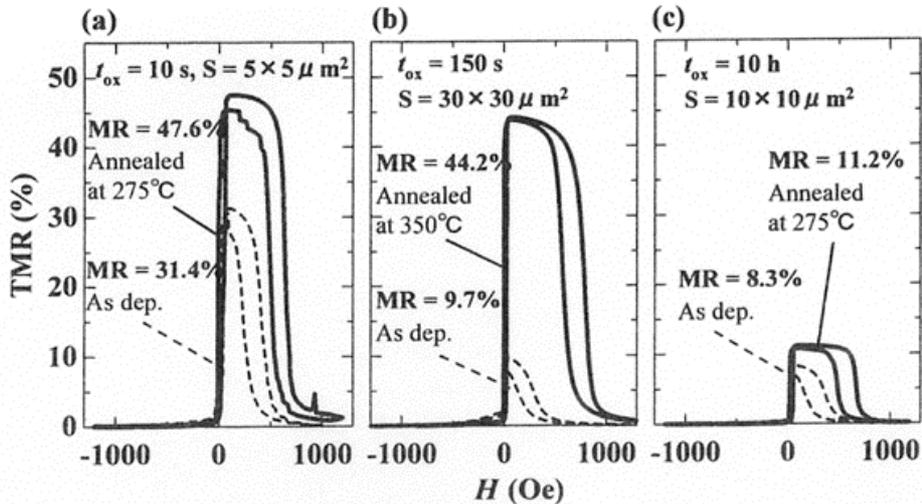
TMR 接合の耐熱性の強化のために、トンネル障壁絶縁層の形成に Al のラジカル酸化法を用い、プラズマ酸化法および自然酸化法の場合と比較した。

接合の膜構成は Ta / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> / Cu / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> / IrMn / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> / Al 酸化物 / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> / Ta とし、マグネトロンスパッタ法で成膜した。Al の成膜後、プラズマ酸化としては ICP 酸化を採用し、O<sub>2</sub> 0.7 Pa、Ar 0.3 Pa 混合ガス中で行った。ラジカル酸化は、この酸素プラズマを金属メッシュで覆って、酸素ラジカルのみが基板に到達できるようにして行った。自然酸化は 3.0 × 10<sup>4</sup> Pa の純酸素を導入して行った。d<sub>Al</sub> は 8.0 に固定した。作製した TMR 素子は、2.7 × 10<sup>-3</sup> Pa の真空中において、330 Oe の磁場中で熱処理を行った。

図 1 は、それぞれの酸化法で作製した TMR 接合の MR 曲線を示す。点線は熱処理前のもの、実線は熱処理によって TMR 比が最大となったものである。プラズマ酸化では、熱処理温度が 275 で TMR 比がピーク値 47.6% を示しているが、350 では下がる。ラジカル酸化の場合の TMR 比は、熱処理前は 10% にも満たないが、350 の熱処理後は 44.4% に達し、熱処理の効果が大きい。自然酸化では全体的に TMR 比が低い。ラジカル酸化では、プラズマ酸化よりも、耐熱性が約 50 向上する。

【図】

図 1 (a) プラズマ酸化、(b) ラジカル酸化、および (c) 自然酸化によって作製したトンネル接合の MR 曲線の熱処理効果



出典：「ラジカル酸化法で作製した高耐熱強磁性トンネル接合」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.26 No.6」, 2002年6月1日、井浦聡則、保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、840頁 Fig.1 MR curves of tunnel junctions prepared by (a) plasma oxidation, (b) radical oxidation, and (c) natural oxidation.

【出典 / 参考資料】

「ラジカル酸化法で作製した高耐熱強磁性トンネル接合」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.26 No.6号」, 2002年6月1日、井浦聡則、保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、839 - 842頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作成技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 2 プラズマ酸化法による TMR 接合の作製

【技術内容】

TMR 接合の作製において、Al の成膜後、プラズマ酸化法を用いる場合について、Al 酸化膜の形成速度が、酸素に混合する希ガスの種類および酸化添加量に大きく依存することを明らかにした。

強磁性トンネル接合 (MTJ) の膜構成は、基板 / Ta / Cu / Ta / Ni<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub> / Cu / Mn<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> / Co<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> / Al-O<sub>x</sub> / Co<sub>71</sub>Fe<sub>29</sub> / Ni<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub> / Ta / Cu / Taとした。Al-O<sub>x</sub>絶縁膜は、厚さ 1.5 nmのAl膜を成膜後、マイクロ波励起プラズマ酸化法で形成した。酸素に混合する希ガスにはAr, Kr, Heを用い、酸素ガス濃度は 0.5 - 10%、プロセス圧力は約 1 Torrとした。

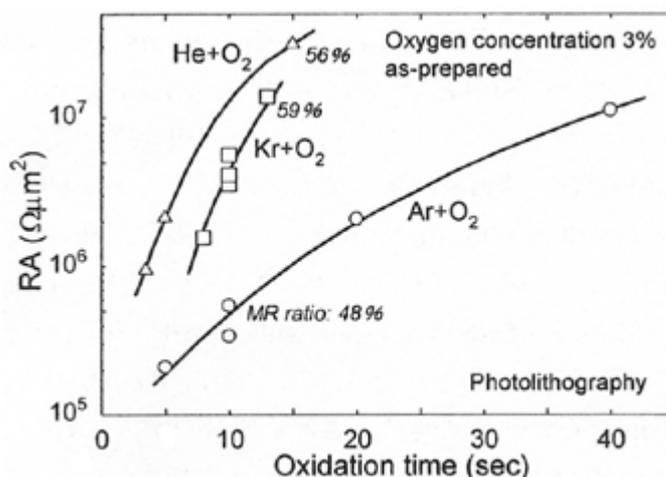
図 1 は、各希ガスに酸素を 3% 添加した混合ガス中でプラズマ酸化を行った MTJ について、接合抵抗のプラズマ酸化時間に対する変化を示す。図中の数字は、250 - 300 の熱処理で最も高い MR 比が得られた酸化条件における MR 比の値を示す。いずれの希ガスでも、酸化時間とともに接合抵抗が増大する。とくに He および Kr の場合に接合抵抗の増加が著しい。

図 2 は、プラズマ酸化時の酸素添加量に対する MTJ の接合抵抗の依存性を示す。酸化時間は 10 秒とした。接合抵抗は酸素添加量とともに増大し、1%以上では飽和の傾向を示す。飽和値は、希ガスに He を用いた場合が一番大きく、次いで Kr、Ar の順である。

希ガスによる接合抵抗の差は、Al の酸化速度が、He 中が一番速く、次が Kr 中、そして Ar 中となっているためと考えられている。

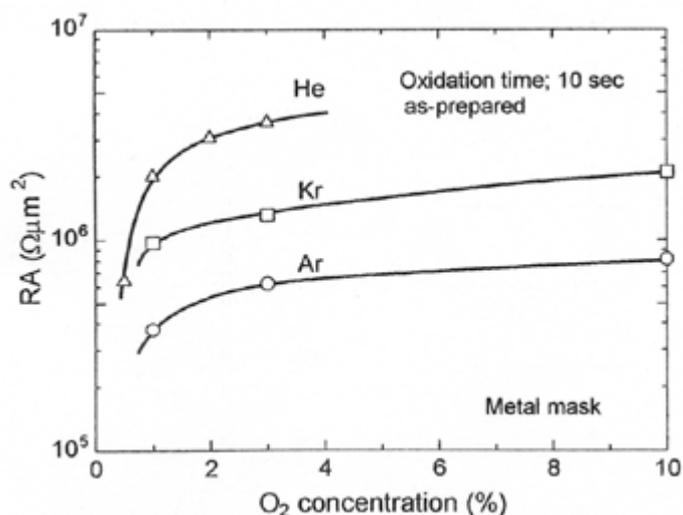
【図】

図 1 希ガスに酸素を 3% 添加した混合ガスでプラズマ酸化を行った MTJ における接合抵抗の酸化時間依存性



出典：「強磁性トンネル接合用Al薄膜の酸化過程とマイクロ波励起プラズマ中の酸化種との相関」  
「日本応用磁気学会誌 Vol.27 No.12」, 2003年12月1日、吉村哲、角田匡清、尾形聡、高橋研著、  
社団法人日本応用磁気学会発行、1131頁 Fig.1 Resistance-area product of as-prepared tunnel  
junction, fabricated with Ar+O<sub>2</sub>, Kr+O<sub>2</sub>, He+O<sub>2</sub> plasma, as a function of plasma oxidation time.

図 2 希ガスに酸素を添加した混合ガスでプラズマ酸化を行った MTJ における接合抵抗の酸素添加量依存性



出典：「強磁性トンネル接合用Al薄膜の酸化過程とマイクロ波励起プラズマ中の酸化種との相関」、「日本応用磁気学会誌 Vol.27 No.12」, 2003年12月1日、吉村哲、角田匡清、尾形聡、高橋研著、社団法人日本応用磁気学会発行、1131頁 Fig.2 Resistance-area product of as-prepared tunnel junction, fabricated with Ar+O<sub>2</sub>, Kr+O<sub>2</sub>, He+O<sub>2</sub> plasma, as a function of oxygen concentration.

【出典 / 参考資料】

「強磁性トンネル接合用Al薄膜の酸化過程とマイクロ波励起プラズマ中の酸化種との相関」、「日本応用磁気学会誌 Vol.27 No.12」, 2003年12月1日、吉村哲、角田匡清、尾形聡、高橋研著、社団法人日本応用磁気学会発行、1130 - 1134頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作成技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 3 プラズマ酸化法による低抵抗 TMR 接合の作製

【技術内容】

Al膜のICP酸化を用いて、TMR接合を作製し、 $60 - 100 \cdot \mu\text{m}^2$ という低い抵抗面積積RAを実現する条件を求めた。成膜にはすべてRFマグネトロンスパッタ法を用いた。膜構成は、Ta/ Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/ Cu/ Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/ IrMn/ Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/ Al酸化物/ Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/ Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/ Taとした。酸化の条件はAr 0.40 Pa、O<sub>2</sub> 0.70 Pa、投入電力はコイルに 100W、ターゲットに 10Wとした。接合は、形成後に真空中で 330 Oeの磁場中で熱処理を行った。

図 1 は、 $d_{Al}=6.6$ 、酸化時間 10 秒の接合におけるR-H曲線の一例を示す。成膜後でRA=80  $\cdot \mu\text{m}^2$ 、TMR比 30%を示し、200 の熱処理によってTMR比は最大 33%まで上昇する。

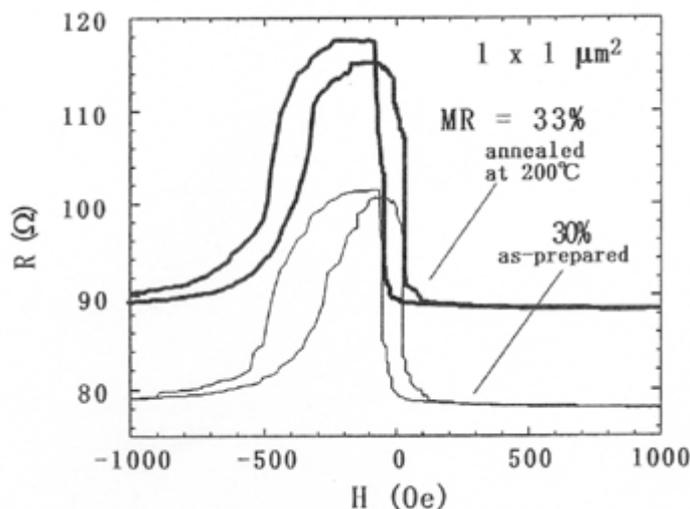
図 2 は、 $d_{Al}=7.7$  に固定し、酸化時間を 10 秒、15 秒、35 秒と変えた場合のTMR比とRAの熱処理温度依存性を示す。TMR比は 200 - 300 でピークを示し、RAは酸化時間を短くすると減少する。

図 3 は、それぞれの膜厚に対して、最適な時間の酸化を行った接合におけるTMR比とRAの熱処理温度依存性を示す。RAは $d_{Al}$ を減少させることで単調減少し、 $d_{Al}=6.6$  で  $60 - 100 \cdot \mu\text{m}^2$ となる。

ただし、 $d_{Al}<8$  では、 $d_{Al}$ を減少させるに伴って、TMR比の最大値が徐々に小さくなる。これは、酸化が短時間になるために、酸化の不十分な領域が多く残るためと考えられる。

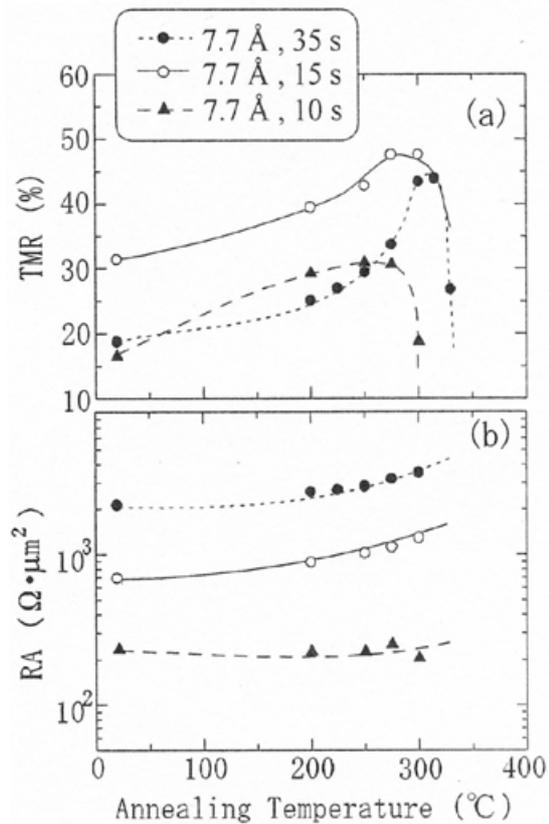
【図】

図 1  $d_{Al}=6.6$ 、酸化時間 10 秒の接合におけるR-H曲線の一例



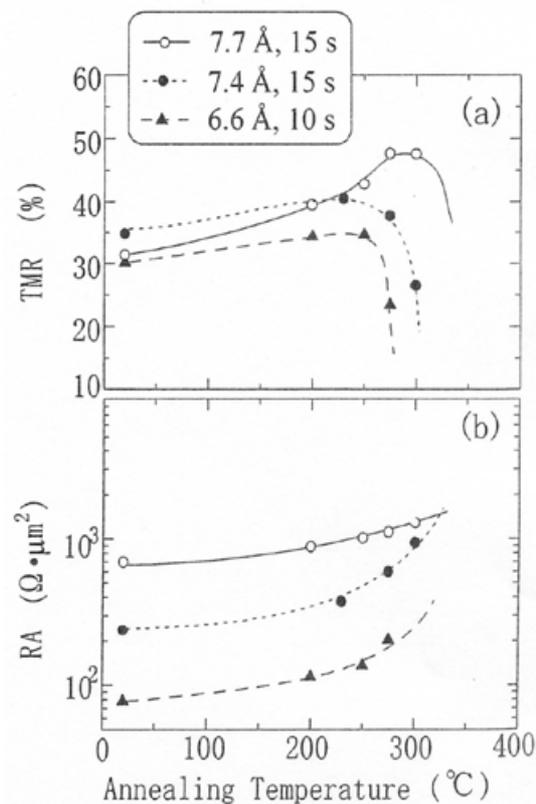
出典：「プラズマ酸化法による低抵抗強磁性トンネル接合の作製」、「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」、2001年4月15日、矢尾板和也、上條誠、新関智彦、山本直志、久保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、772頁 Fig.1 MR curves for a junction formed by a 10s oxidation of 6.6- Al.

図 2  $d_{Al}=7.7$  に固定し、酸化時間を 10 秒、15 秒、35 秒と変えた接合のTMR比とRAの熱処理温度依存性



出典：「プラズマ酸化法による低抵抗強磁性トンネル接合の作製」、*「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」*、2001年4月15日、矢尾板和也、上條誠、新関智彦、山本直志、久保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、772頁 Fig.2 Annealing temperature dependence of (a) TMR ratio and (b) resistance area product for a junction with 7.7-Å Al with various oxidation times.

図3 膜厚に対して、最適な時間の酸化を行った接合における TMR 比と RA の熱処理温度依存性



出典：「プラズマ酸化法による低抵抗強磁性トンネル接合の作製」、『日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号』、2001年4月15日、矢尾板和也、上條誠、新関智彦、山本直志、久保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、772頁 Fig.3 Annealing temperature dependence of (a) TMR ratio and (b) resistance area product for junctions with various Al thicknesses and optimum oxidation time.

【出典 / 参考資料】

「プラズマ酸化法による低抵抗強磁性トンネル接合の作製」、『日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号』、2001年4月15日、矢尾板和也、上條誠、新関智彦、山本直志、久保田均、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、771 - 774 頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作成技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y; H01L21/302,101@D

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 4 高密度低電子温度プラズマ酸化法による TMR 接合の作製

【技術内容】

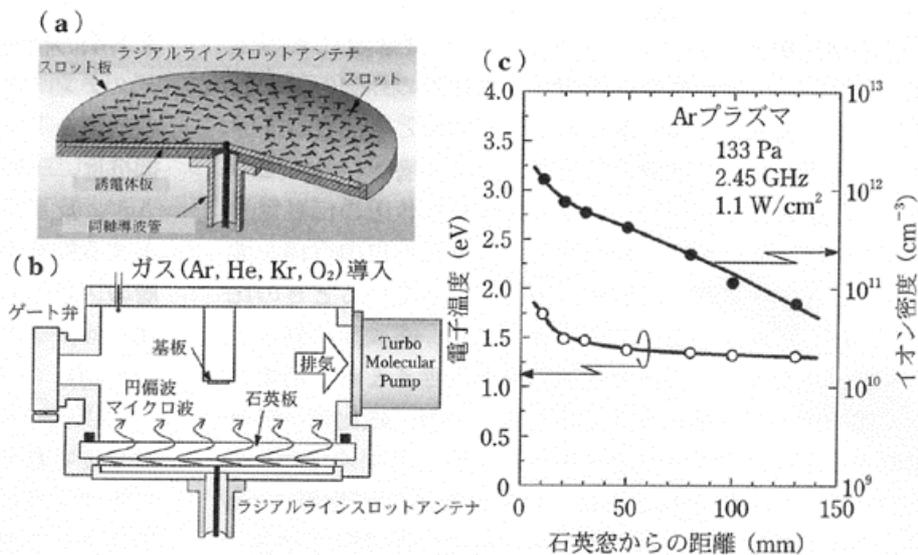
TMR 接合のトンネル障壁膜形成ために、極薄金属膜の酸化プロセスに適したプラズマ源として、低電子温度、高密度プラズマが生成可能なラジアルラインスロットアンテナ (RLSA) を用いたマイクロ波励起プラズマ源を採用した。

図 1 に、装置の模式図を示す。(a)はRLSA、(b)はRLSAを用いたマイクロ波励起プラズマ酸化室を示す。(c)は、希ガスに 133 PaのArを用い、マイクロ波投入電力を 1.1 W/cm<sup>2</sup>とした場合について、酸化室内の電子温度とイオン密度の分布を示す。石英窓から距離 50 mmのウェーハ設置位置において、10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>台の高密度プラズマが、1.37 eVという低い電子温度で形成されている。希ガスにKrを用いると、さらに電子温度が下がる。

この装置を組み込んだ超高真空スパッタリング装置を用いて、真空を破ることなく、Mn-Ir/ Co-Fe/ Al-O/ Co-Feの基本構造を有するMTJを作製することができた。Al酸化膜は1.5 nm厚のAl膜をプラズマ酸化した。プラズマ酸化では、酸素濃度を3%とし、混合する希ガス種をAr、He、Krと変え、作製したMTJの特性を調べた。

【図】

図 1 (a)ラジアルラインスロットアンテナ (RLSA)、(b)RLSAを備えたプラズマ酸化室の模式図、および(c)RLSAを用いたマイクロ波励起プラズマの電子温度とイオン密度の酸化室内での分布



出典：「超高密度ストレージ用磁性薄膜成膜技術の動向と展望-ウルトラクリーンプロセス下での微細組織・界面制御-」、「応用物理 Vol.71 No.10」, 2002年10月1日、高橋研、角田匡清著、社団法人応用物理学会発行、1214 - 1226 頁 図 13 (a)ラジアルラインスロットアンテナ (RLSA) と(b)RLSAを備えたプラズマ酸化チャンバーの模式図。(c)RLSAを用いたマイクロ波励起プラズマの電子温度とイオン密度のチャンバー内での分布。

【出典 / 参考資料】

「超高密度ストレージ用磁性薄膜成膜技術の動向と展望-ウルトラクリーンプロセス下での微細組織・界面制御-」、「応用物理 Vol.71 No.10」, 2002年10月1日、高橋研、角田匡清著、社団法人応用物理学会発行、1214 - 1226 頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作成技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y; H01L21/302@D

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 5 MTJの抵抗面積積のプラズマ暴露量依存性

【技術内容】

MTJのAl-Oトンネル障壁膜を、Al膜のプラズマ酸化で形成する場合、下部強磁性層の表面を酸化させることなく、しかもAl膜を下部強磁性膜との界面まで酸化しなければならない。そのため、マイクロ波励起プラズマを用いて、得られるMTJの抵抗面積積のプラズマ暴露量依存性を調べた。とくに、制御の難易性に関し、Alのプラズマ窒化によるAl-Nトンネル障壁膜形成と比較した。

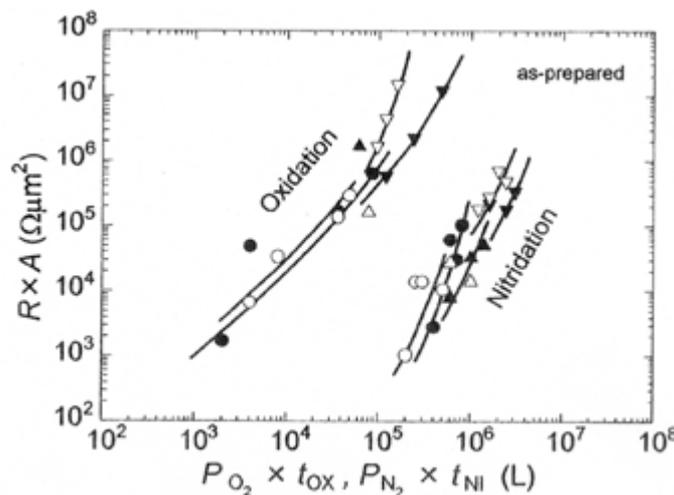
膜構成は、Mn-Ir/Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/障壁膜/Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/Ni-Feとし、障壁膜としては、Al-O<sub>x</sub>とAl-Nを試みた。接合面積は25 - 2500 μm<sup>2</sup>とした。酸化または窒化前の金属Al膜の厚さは8、10、15とした。マイクロ波の電力は1.1 W/cm<sup>2</sup>とした。

図1に、作製直後のMTJ膜の接合抵抗面積積(R×A)のプラズマ暴露量依存性を示す。プラズマ暴露量は、希ガス中の酸素ガスもしくは窒素ガスの分圧(P)と、プラズマ処理時間(t)の積で表し、ラングミュア単位L=1×10<sup>-6</sup> Torr secで表してある。接合抵抗は、Al膜厚にかかわらず、プラズマ暴露時間とともにほぼ一様に上昇する。また、同じ接合抵抗を得るためのプラズマ暴露量は、窒化試料の方が酸化試料よりも1 - 2桁大きい。Al膜厚15の場合、希ガス種がKrの場合は、Arの場合と比較して、大きな接合抵抗を示す。窒化の場合は希ガス種依存性は大きくない。

酸化に比べて、窒化の方が緩やかに進み、トンネル障壁膜の制御が容易である。

【図】

図1 さまざまな窒化または酸化条件で作製した直後のMTJの抵抗面積積のプラズマ暴露量依存性。Al層厚および希ガス種： 8、Ar、10、Ar、15、Ar、8、Kr、10、Kr、15、Kr



出典:「下地層による薄膜面内結晶粒径の増大とマイクロ波励起プラズマによるトンネル障壁膜の形成プロセス」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.132」, 2003年11月28日、角田匡清、今北健一、吉村哲、高橋研著、社団法人日本応用磁気学会発行、38頁 Fig.7 Resistance-area product of as-prepared MTJs with the Al layer thickness of 8 (circle), 10 (triangle), 15 (inverse triangle), fabricated with the various condition of nitridation or oxidation. The horizontal axis corresponds to the amount of plasma exposure. Mixed inert gas is Ar (closed symbols) and Kr (open symbols), respectively.

【出典 / 参考資料】

「下地層による薄膜面内結晶粒径の増大とマイクロ波励起プラズマによるトンネル障壁膜の形成プロセス」、「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.132」, 2003年11月28日、角田匡清、今北健一、吉村哲、高橋研著、社団法人日本応用磁気学会発行、33 - 41 頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作製技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 6 プラズマ酸化法およびプラズマ窒化法による TMR 接合の作製

【技術内容】

MTJのトンネル障壁膜として、Alの成膜後、プラズマ酸化法を用いてAl-O<sub>x</sub>膜とした場合と、プラズマ窒化法を用いてAl-N膜とした場合について比較した。MTJ膜の構成は、基板/下部リード電極層/Mn-Ir/ Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/ Al-O<sub>x</sub> またはAl-N/ Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub>/ Ni-Fe/上部リード電極層とした。

プラズマ窒化の場合の窒素ガスの分圧は、プラズマ酸化の場合の酸素ガスの分圧よりも高くするが、Al-N層形成の速度定数は、Al-O層形成の速度定数に比較して、1/3 から 1/120 になる。MTJを作製後、1 kOeの磁場中で熱処理を行い、特性を調べた。

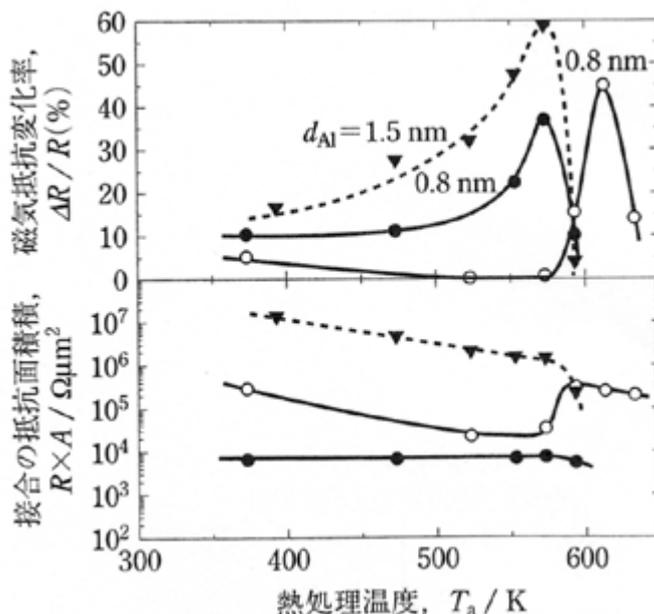
図1は、プラズマ酸化MTJについて、TMR比と接合抵抗RAの熱処理温度依存性を示す。希ガスにはKrを用いた。最大のTMR比を示すのはd<sub>Al</sub>=1.5 nmの場合で、TMR比は、MTJ作製直後は約15%であるが、熱処理温度の上昇とともに増大し、573Kで極大値約60%になる。接合抵抗は熱処理温度の上昇とともに徐々に低下する。

図2は、プラズマ窒化MTJについて、TMR比と接合抵抗RAの熱処理温度依存性を示す。希ガスにはKrとArを試みた。最大のTMR比を示すのはd<sub>Al</sub>=1.0 nmでKrの場合で、熱処理温度553Kにおいて極大値49%と、酸化MTJにかなり近いTMR比を示している。

プラズマ窒化の場合、MTJの特性はプラズマ酸化より少し低い、窒化過程は、酸化過程に比べて緩やかに進行するので、極薄トンネル障壁膜の形成の制御が容易という利点がある。

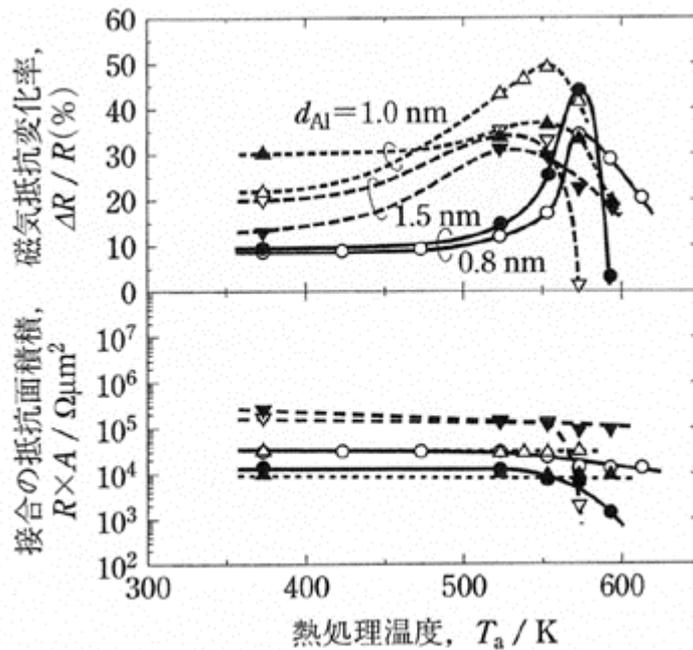
【図】

図1 Al-O<sub>x</sub> バリア層を有するMTJのTMR比ならびに抵抗面積積の熱処理温度依存性。被酸化Al膜厚：0.8 nm (丸印) 1.5 nm (逆三角印) 混合希ガス：Kr、プラズマ暴露量：0.53 Pa·s (黒丸) 6.4 Pa·s (白丸) 13 Pa·s (逆三角)



出典：「強磁性トンネル接合膜用バリア層材料」, 「まてりあ Vol.43 No.6」, 2004年6月1日、角田匡清、吉村哲、高橋研著、社団法人日本金属学会発行、494頁 図6 Al-Oバリア層を有するMTJのTMR比ならびに抵抗面積積の熱処理温度依存性。被酸化Al膜厚：0.8 nm (丸印) 1.5 nm (逆三角印) 混合希ガス：Kr、プラズマ暴露量：0.53 Pa·s (黒丸) 6.4 Pa·s (白丸) 13 Pa·s (逆三角)。

図2 Al-N バリア層を有する MTJ の TMR 比ならびに抵抗面積積の熱処理温度依存性。被窒化 Al 膜厚：0.8 nm (丸印)、1.0 nm (三角印)、1.5 nm (逆三角印)、混合希ガス：Ar (白抜)、Kr (黒塗)



出典：「強磁性トンネル接合膜用バリア層材料」,「まてりあ Vol.43 No.6」, 2004年6月1日、角田匡清、吉村哲、高橋研著、社団法人日本金属学会発行、495頁 図7 Al-Nバリア層を有するMTJのTMR比ならびに抵抗面積積の熱処理温度依存性。被窒化Al膜厚：0.8nm(丸印)、1.0nm(三角印)、1.5nm(逆三角印)、混合希ガス：Ar(白抜)、Kr(黒塗)

【出典 / 参考資料】

「強磁性トンネル接合膜用バリア層材料」,「まてりあ Vol.43 No.6」, 2004年6月1日、角田匡清、吉村哲、高橋研著、社団法人日本金属学会発行、492 - 497頁

【技術分類】 2 - 1 - 2 MRAM 製造技術 / TMR/GMR 作製技術 / 酸化法

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,110; H01L43/12; H01L21/316@Y; H01L21/302@C

【技術名称】 2 - 1 - 2 - 7 ICP 酸化法による TMR 接合の作製

【技術内容】

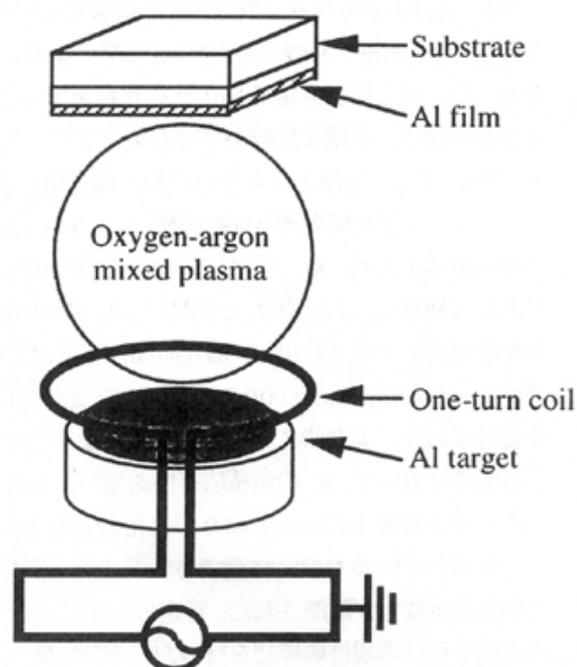
TMR接合のトンネル絶縁膜の形成方法としては、磁性膜に対して被覆性の良い金属Alを成膜し、その後酸化する方法が一般的に用いられている。Alの酸化方法には、大気中自然酸化法、プラズマ酸化法、純酸素自然酸化法があるが、それぞれ、酸化時間、抵抗制御性、再現性に難点があった。これらの改善のために、誘導結合プラズマ(ICP)を用いたAlの酸化が試みられている。膜の構成はNiFe/ Co/ Al-O<sub>x</sub> / Co/ IrMnとし、成膜にはすべてICP支援DCマグネトロンスパッタ法を用いている。

図1はICP酸化装置の概要を示す。Al成膜後に、チェンバ内にAr:O<sub>2</sub>=1:3混合ガスを約1Paで導入し、カソード上のワンターンコイルに200WのRF電力(13.56MHz)を印加して、酸素のICPを生成する。これによりAl膜を酸化する。

ICP酸化法により、従来よりもばらつきが少なく、再現性も比較的良好な結果が得られている。酸化時間は60-300秒で、飽和抵抗値は酸化時間とともに単調に増加する。一方、MR比は120秒までは急激に増大し、その後は飽和するが、飽和値は約17%と比較的良好である。酸化時間が120秒以下では、未酸化のAlが残存していると考えられている。

【図】

図1 ICP酸化装置の概要



出典：「ICP酸化法による強磁性トンネル接合の作製」、「日本応用磁気学会誌 Vol.23 No.4-2」、1999年4月15日、菅原淳一、中塩栄治、熊谷静似、本多順一、池田義人、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、1281頁 Fig.1 Schematic illustration of the equipment for ICP oxidation.

【出典 / 参考資料】

「ICP酸化法による強磁性トンネル接合の作製」、「日本応用磁気学会誌 Vol.23 No.4-2」、1999年4月15日、菅原淳一、中塩栄治、熊谷静似、本多順一、池田義人、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、1281 - 1284頁