(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 3 月 11 日(11.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/026705 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 43/10 (2006.01) *H01L 21/8246* (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01) *H01L 27/105* (2006.01)
H01F 10/16 (2006.01) *H01L 43/08* (2006.01)
H01F 10/32 (2006.01) *H01L 43/12* (2006.01)
H01F 41/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003874

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 12 日(12.08.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-229335 2008 年 9 月 8 日(08.09.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノンアネルバ株式会社 (CANON ANELVA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目５番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗林正樹 (KURIBAYASHI, Masaki) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目５番１号 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). ジャヤプラウィラダビッド ジュリアント (DJAYAPRAWIRA, David Djulianto) [ID/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目５番１号 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺敬介, 外 (WATANABE, Keisuke et al.); 〒1100016 東京都台東区台東四丁目１１番４号三井住友銀行御徒町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

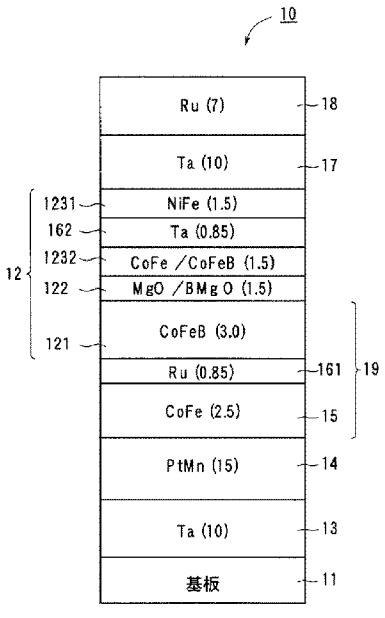
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: MAGNETORESISTIVE ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND STORAGE MEDIUM USED IN THE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称 : 磁気抵抗素子とその製造方法、該製造方法に用いる記憶媒体

[図1]



(57) **Abstract**: A magnetoresistive element having a higher MR ratio than conventional magnetoresistive elements, and a method for manufacturing the magnetoresistive element. The magnetoresistive element comprises a substrate, a crystalline first ferromagnetic layer, a tunnel barrier layer, a crystalline second ferromagnetic layer, a nonmagnetic intermediate layer and a crystalline third ferromagnetic layer. The first ferromagnetic layer is composed of an alloy containing Co atoms, Fe atoms and B atoms; the tunnel barrier layer has a crystalline magnesium oxide layer or a crystalline boron-magnesium oxide layer; the second ferromagnetic layer is composed of an alloy containing Co atoms and B atoms or an alloy containing Co atoms and Fe atoms; and the third ferromagnetic layer is composed of an alloy containing Ni atoms and Fe atoms.

(57) 要約: 従来よりも高いＭＲ比を持った磁気抵抗素子とその製造方法を提供する。 基板と、結晶性第一強磁性体層、トンネルバリア層、結晶性第二強磁性体層、非磁性中間層、結晶性第三強磁性体層を有する磁気抵抗素子であって、第一強磁性体層がＣｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなり、トンネルバリア層が結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を有し、第二強磁性体層がＣｏ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなり、第三強磁性体層がＮｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる。

WO 2010/026705 A1

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 **4.17** に規定する申立て:

— 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明　細　書

発明の名称 ：

磁気抵抗素子とその製造方法、該製造方法に用いる記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、磁気ディスク駆動装置の磁気再生ヘッド、磁気ランダムアクセスメモリの記憶素子及び磁気センサーに用いられる磁気抵抗素子、好ましくは、トンネル磁気抵抗素子（特に、スピンバルブ型トンネル磁気抵抗素子）に関する。さらに、磁気抵抗素子の製造方法と、該製造方法に用いる記憶媒体に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１乃至特許文献６、非特許文献１、２には、トンネルバリア層とその両側に設置した第一及び第二の強磁性体層からなるＴＭＲ（トンネル磁気抵抗；Ｔｕｎｎｅｌｉｎｇ　Ｍａｇｎｅｔｏ　Ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）効果素子が記載されている。この素子を構成する第一及び／又は第二の強磁性体層としては、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有した合金（以下、ＣｏＦｅＢ合金と記す）が用いられている。また、該ＣｏＦｅＢ合金層として、多結晶構造のものが記載されている。

[0003] また、特許文献２乃至特許文献５、特許文献７、非特許文献１乃至非特許文献５には、単結晶又は多結晶からなる結晶性酸化マグネシウム膜をトンネルバリア膜として用いたＴＭＲ素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００２－２０４００４号公報

特許文献2：国際公開第２００５／０８８７４５号パンフレット

特許文献3：特開２００３－３０４０１０号公報

特許文献4：特開２００６－０８０１１６号公報

特許文献5：米国特許出願公開第２００６／００５６１１５号明細書

特許文献6：米国特許第７２５２８５２号明細書

特許文献7：特開２００３－３１８４６５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｄ．Ｄ．Ｄｊａｙａｐｒａｗｉｒａら著「Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ」，８６，０９２５０２（２００５）

非特許文献2：湯浅新治ら著「Ｊａｐａｎｅｓｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ」Ｖｏｌ．４３，Ｎｏ．４８，ｐｐ５８８－５９０，２００４年４月２日発行

非特許文献3：Ｃ．Ｌ．Ｐｌａｔｔら著「Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．」８１（８），１５ Ａｐｒｉｌ １９９７

非特許文献4：Ｗ．Ｈ．Ｂｕｔｌｅｒら著「Ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ」（Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ Ｖｏｌ．６３，０５４４１６）８，Ｊａｎｕａｒｙ ２００１

非特許文献5：Ｓ．Ｐ．Ｐａｒｋｉｎら著「２００４ Ｎａｔｕｒｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ Ｇｒｏｕｐ」Ｌｅｔｔｅｒｓ，ｐｐ８６２－８８７，２００４年１０月３１日発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、従来技術と比較し、一層改善された高いＭＲ比を持った磁気抵抗素子とその製造方法及び、該製造方法に用いる記憶媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第１は、基板、

前記基板の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなる結晶性第一強磁性体層、

前記結晶性第一強磁性体層の上に位置し、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を有するトンネルバリア層、

前記トンネルバリア層の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第二強磁性体層、

前記結晶性第二強磁性体層の上に位置し、非磁性材からなる中間層、並びに、

前記中間層の上に位置し、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第三強磁性体層

を有することを特徴とする磁気抵抗素子である。

[0008] 本発明の第２は、基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法である。

[0009] 本発明の第３は、基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工

程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子及びＦｅ原子を含有した合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体である。

[0010] 本発明の第４は、基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性金属マグネシウム又は結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該金属マグネシウム又はボロンマグネシウム合金を酸化して、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜す

る工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法である。

[0011] 本発明の第５は、基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性金属マグネシウム又は結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該金属マグネシウム又はボロンマグネシウム合金を酸化して、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子及びＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、従来のトンネル磁気抵抗効果素子（以下、ＴＭＲ素子と

記す）で達成されていたＭＲ比を大幅に改善することができる。また、本発明は、量産可能で実用性が高く、よって本発明を用いることにより、超高集積化が可能なＭＲＡＭ（Ｍａｇｎｅｔｏｒｅｓｉｓｔｉｖｅ　Ｒａｎｄｏｍ　Ａｃｃｅｓｓ　Ｍｅｍｏｒｙ：強誘電体メモリ）のメモリ素子が効率良く提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の磁気抵抗素子の一例の断面模式図である。

[図2]本発明の磁気抵抗素子を製造する成膜装置の一例の構成を模式的に示す図である。

[図3]図２の装置のブロック図である。

[図4]本発明の磁気抵抗素子を用いて構成されるＭＲＡＭの模式斜視図である。

[図5]本発明の磁気抵抗素子を用いて構成されるＭＲＡＭの等価回路図である。

[図6]本発明の別のトンネルバリア層の断面図である。

[図7]本発明の磁気抵抗素子に係るカラム状結晶構造の模式斜視図である。

[図8]本発明の磁気抵抗素子の他の構成のＴＭＲ素子の断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の磁気抵抗素子は、基板と、結晶性第一強磁性体層、トンネルバリア層、結晶性第二強磁性体層、非磁性中間層、結晶性第三強磁性体層を有する。そして、第一強磁性体層が、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金（以下、ＣｏＦｅＢと記す）からなる。また、トンネルバリア層は、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を有する。さらに、第二強磁性体層は、ＣｏＦｅＢ或いは、Ｃｏ原子とＦｅ原子を含有する合金（以下、ＣｏＦｅと記す）からなり、第三強磁性体層はＮｉ原子とＦｅ原子を含有する合金（以下、ＮｉＦｅと記す）からなる。尚、以下の説明においては、酸化マグネシウムをＭｇ酸化物、ボロンマグネシウム酸化物をＢＭｇ酸化物、金属マグネシウムをＭｇ、ボロンマグネシウム合金をＢＭ

ｇと記す。

[0015] 以下に、本発明の好適な実施形態を挙げてより詳細に説明する。

[0016] 図１は、本発明に係る磁気抵抗素子１０の積層構造の一例を示し、ＴＭＲ素子１２を用いた磁気抵抗素子１０の積層構造を示している。この磁気抵抗素子１０によれば、基板１１の上に、このＴＭＲ素子１２を含め、例えば、１１層の多層膜が形成されている。この１１層の多層膜では、最下層の第１層（Ｔａ層）から最上層の第１１層（Ｒｕ層）に向かった多層膜構造体となっている。具体的には、ＰｔＭｎ層１４、ＣｏＦｅ層１５、非磁性金属層（Ｒｕ層）１６１、第一強磁性体層であるＣｏＦｅＢ層１２１、トンネルバリア層である非磁性多結晶Ｍｇ酸化物層又はＢＭｇ酸化物層１２２が積層されている。さらにその上に、第二強磁性体層である多結晶ＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２、非磁性Ｔａ層１６２、第三強磁性体層である多結晶ＮｉＦｅ層１２３１、非磁性Ｔａ層１７及び非磁性Ｒｕ層１８の順序で、磁性層及び非磁性層が積層されている。尚、図中の各層の括弧中の数値は、各層の厚みを示し、単位はｎｍである。当該厚みは一例であって、これに限定されるものではない。

[0017] また、本発明では、上述の第一強磁性体層は、ＣｏＦｅＢ層１２１と他の強磁性体層とを加えた２層以上の積層構造としても良い。

[0018] １１は、ウエハー基板、ガラス基板やサファイヤ基板などの基板である。

[0019] １２はＴＭＲ素子で、多結晶ＣｏＦｅＢからなる第一強磁性体層１２１、トンネルバリア層１２２、第二強磁性体層１２３２及び第三強磁性体層１２３１の積層構造体よって構成されている。トンネルバリア層１２２は多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層を有し、第二強磁性体層１２３２は多結晶ＣｏＦｅ層又は多結晶ＣｏＦｅＢ層からなり、第三強磁性体層１２３１は多結晶ＮｉＦｅ層からなる。

[0020] 多結晶ＣｏＦｅ層又は多結晶ＣｏＦｅＢ層からなる第二強磁性体層１２３２と多結晶ＮｉＦｅ層からなる第三強磁性体層１２３１との間には、非磁性材からなる中間層１６２が配置される。

[0021] また、本発明によれば、上記第三強磁性体を構成する多結晶ＮｉＦｅには、他の原子、例えば、Ｂ、Ｃｏ、Ｐｔ等を微量（５ａｔｏｍｉｃ%以下、好ましくは、０．０１乃至１ａｔｏｍｉｃ%）含有させることができる。

[0022] １３は、第１層（Ｔａ層）の下電極層（下地層）であり、１４は、第２層（ＰｔＭｎ層）の反強磁性体層である。１５は第３層（ＣｏＦｅ層）の強磁性体層で、１６１は第４層（Ｒｕ層）の交換結合用非磁性体層である。

[0023] 第５層は、結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１からなる強磁性体層である。結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１でのＢ原子の含有量（以下、Ｂ含有量と記す）は、好ましくは０．１ａｔｏｍｉｃ%乃至６０ａｔｍｉｃ%、より好ましくは１０ａｔｏｍｉｃ%乃至５０ａｔｍｉｃ%の範囲に設定される。

[0024] 本発明では、結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１には、他の原子、例えば、Ｐｔ、Ｎｉ、Ｍｎ等を微量（５ａｔｏｍｉｃ%以下、好ましくは、０．０１乃至１ａｔｏｍｉｃ%）含有させることができる。

[0025] 上述の第３層、第４層及び第５層とからなる層は磁化固定層１９である。実質的な磁化固定層１９は、第５層の結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１の強磁性体層である。

[0026] １２２は、第６層（多結晶Ｍｇ酸化物層又はＢＭｇ酸化物層）のトンネルバリア層で、絶縁層である。トンネルバリア層１２２は、単一の多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層であってもよい。

[0027] また、本発明は、トンネルバリア層１２２を図６に図示した構成とすることができる。即ち、多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層１２２１、多結晶Ｍｇ層又は多結晶ＢＭｇ層１２２２及び多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層１２２３の積層構造である。さらに、図６に図示した積層膜１２２１、１２２２及び１２２３からなる３層を複数設けた積層構造体であってもよい。

[0028] 図８は、本発明の別のＴＭＲ素子１２の例である。図８中の符号１２、１２１、１２２、１６２、１２３１及び１２３２は、上述のものと同一部材である。本例では、トンネルバリア層１２２は、多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結

晶ＢＭｇ酸化物層８２と、該層８２の両側のＭｇ層又はＢＭｇ層８１及び８３とからなる積層膜である。また、本発明では、層８１の使用を省略し、層８２を結晶性ＣｏＦｅ層又は結晶性ＣｏＦｅＢ層１２３２に隣接配置させることができる。又は、層８３の使用を省略し、層８２を結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１に隣接配置させることができる。

[0029] 図７は、ＢＭｇ酸化物層又はＭｇ酸化物層のカラム状結晶７２の集合体７１からなる多結晶構造の模式斜視図である。該多結晶構造には、多結晶領域内に部分的なアモルファス領域を含む多結晶－アモルファス混合領域の構造物も包含される。該カラム条結晶は、各カラム毎において、膜厚方向で（００１）結晶面が優先的に配向した単結晶であることが好ましい。また、該カラム状単結晶の平均的な直径は、好ましくは１０ｎｍ以下であり、より好ましくは２ｎｍ乃至５ｎｍの範囲であり、その膜厚は、好ましくは１０ｎｍ以下であり、より好ましくは０．５ｎｍ乃至５ｎｍの範囲である。

[0030] また、本発明で用いられるＢＭｇ酸化物は、一般式$B_xMg_yO_z$（０．７≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）≦１．３であり、好ましくは、０．８≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）＜１．０である）で示される。本発明では、化学論量のＢＭｇ酸化物を用いるのが好ましいが、酸素欠損のＢＭｇ酸化物であっても、高いＭＲ比を得ることができる。

[0031] また、本発明で用いられるＭｇ酸化物は、一般式Mg_yO_z（０．７≦Ｚ／Ｙ≦１．３であり、好ましくは、０．８≦Ｚ／Ｙ＜１．０である）で示される。本発明では、化学論量のＭｇ酸化物を用いるのが好ましいが、酸素欠損のＭｇ酸化物であっても、高いＭＲ比を得ることができる。

[0032] また、本発明で用いられる多結晶Ｍｇ酸化物又は多結晶ＢＭｇ酸化物には、各種微量成分、例えばＺｎ原子、Ｃ原子、ＡｌＩ原子、Ｃａ原子、ＳｉＩ原子等を１０ｐｐｍ乃至１００ｐｐｍの範囲で含有することができる。

[0033] 第７層及び第９層は、それぞれ、結晶性ＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２からなる第二強磁性体層及び結晶性ＮｉＦｅ層１２３１からなる第三強磁性体層である。該第７層及び第９層からなる積層膜は、磁化自由層として

機能することができる。

[0034] 本発明においては、該第７層と該第９層との間に、非磁性材からなる中間層である第８層のＴａ層１６２が配置される。第８層は、Ｔａの他に、ＲｕやＩｒ等の非磁性金属、Al_2O_3（酸化アルミニウム）、SiO_2（酸化シリコン）やSi_3N_4（窒化シリコン）等の非磁性絶縁物を用いることができる。また、膜厚は、好ましくは５０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ乃至４０ｎｍの範囲に設定することができる。

[0035] 第７層を構成する結晶性ＣｏＦｅ層又は結晶性ＣｏＦｅＢ層１２３２は、ＣｏＦｅターゲット又はＣｏＦｅＢターゲットを用いたスパッタリングにより成膜することができる。第９層を構成する結晶性ＮｉＦｅ層１２３１は、ＮｉＦｅターゲットを用いたスパッタリングにより成膜することができる。

[0036] 上記した結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１と、ＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２と、ＮｉＦｅ層１２３１とは、前述の図７に図示したカラム状結晶構造７２からなる集合体７１と同一の構造の結晶構造のものであってもよい。

[0037] 結晶性ＣｏＦｅＢ層１２１とＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２とは、中間に位置するトンネルバリア層１２２と隣接させて設けることが好ましい。製造装置においては、これら３層は、真空を破ることなく、順次、積層される。

[0038] １７は、第１０層（Ｔａ層）の電極層である。

[0039] １８は、第１１層（Ｒｕ層）のハードマスク層である。第１１層は、ハードマスクとして用いられた際には、磁気抵抗素子から除去されていてもよい。

[0040] 次に、図２を参照して、上記の積層構造を有する磁気抵抗素子１０を製造する装置と製造方法を説明する。図２は磁気抵抗素子１０を製造する装置の概略的な平面図であり、本装置は複数の磁性層及び非磁性層を含む多層膜を作製することのできる装置であり、量産型スパッタリング成膜装置である。

[0041] 図２に示された磁性多層膜作製装置２００は、クラスタ型製造装置であり、スパッタリング法に基づく３つの成膜チャンバを備えている。本装置２０

０では、ロボット搬送装置（不図示）を備える搬送チャンバ２０２が中央位置に設置している。磁気抵抗素子製造のための製造装置２００の搬送チャンバ２０２には、２つのロードロック・アンロードロックチャンバ２０５及び２０６が設けられ、それぞれにより基板（例えば、シリコン基板）１１の搬入及び搬出が行われる。これらのロードロック・アンロードロックチャンバ２０５及び２０６を交互に、基板の搬入搬出を実施することによって、タクトタイムを短縮させ、生産性よく磁気抵抗素子を作製できる構成となっている。

[0042] 磁気抵抗素子製造のための製造装置２００では、搬送チャンバ２０２の周囲に、３つの成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ａ乃至２０１Ｃと、１つのエッチングチャンバ２０３とが設けられている。エッチングチャンバ２０３では、ＴＭＲ素子１０の所要表面をエッチング処理する。各チャンバ２０１Ａ乃至２０１Ｃ及び２０３と搬送チャンバ２０２との間には、開閉自在なゲートバルブ２０４が設けられている。尚、各チャンバ２０１Ａ乃至２０１Ｃ及び２０２には、不図示の真空排気機構、ガス導入機構、電力供給機構などが付設されている。成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ａ乃至２０１Ｃは、高周波スパッタリング法を用いて、基板１１の上に、真空を破らずに、前述した第１層から第１１層までの各膜を順次に堆積することができる。

[0043] 成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ａ乃至２０１Ｃの天井部には、それぞれ、適当な円周の上に配置された４基または５基のカソード３１乃至３５、４１乃至４５、５１乃至５４が配置される。さらに当該円周と同軸上に位置する基板ホルダ上に基板１１が配置される。また、上記カソード３１乃至３５、４１乃至４５、５１乃至５４に装着したターゲットの背後にマグネットを配置したマグネトロンスパッタリング装置とするのが好ましい。

[0044] 上記装置においては、電力投入手段２０７Ａ乃至２０７Ｃから、上記カソード３１乃至３５、４１乃至４５、５１乃至５４にラジオ周波数（ＲＦ周波

数）のような高周波電力が印加される。高周波電力としては、０．３ＭＨｚ乃至１０ＧＨｚの範囲、好ましくは、５ＭＨｚ乃至５ＧＨｚの範囲の周波数及び１０W乃至５００Wの範囲、好ましくは、１００W乃至３００Wの範囲の電力を用いることができる。

[0045] 上記において、例えば、カソード３１にはＴａターゲットが、カソード３２にはＰｔＭｎターゲットが、カソード３３にはＣｏＦｅＢターゲットが、カソード３４にはＣｏＦｅターゲットが、カソード３５にはＲｕターゲットが装着される。

[0046] また、カソード４１にはＭｇ酸化物ターゲットが、カソード４２にはＢＭｇ酸化物ターゲットが、カソード４３にＭｇターゲットが、カソード４４にはＢＭｇターゲットが装着される。図８に図示した構造のＴＭＲ素子１２２は、このカソード４３又は４４を用いることによって作製することができる。カソード４５は未装着とすることができる。

[0047] カソード５１には、第９層のためのＮｉＦｅターゲットが、カソード５２には第７層のためのＣｏＦｅＢターゲットが、カソード５３には第１１層のためのＲｕターゲットが、カソード５４は第８層及び第１０層のためのＴａターゲットが装着される。

[0048] 上記カソード３１乃至３５、４１乃至４５、５１乃至５４に装着した各ターゲットの各面内方向と基板の面内方向とは、互いに非平行に配置することが好ましい。該非平行な配置を用いることによって、基板径より小径のターゲットを回転させながらスパッタリングすることによって、高効率で、且つ、ターゲット組成と同一組成の磁性膜及び非磁性膜を堆積させることができる。

[0049] 上記非平行な配置は、例えば、ターゲット中心軸と基板中心軸との交差角を４５°以下、好ましくは５°乃至３０°となる様に、両者を非平行に配置することができる。また、この時の基板は、１０ｒｐｍ乃至５００ｒｐｍの回転速度、好ましくは、５０ｒｐｍ乃至２００ｒｐｍの回転速度を用いることができる。

[0050] また、結晶性Ｍｇ酸化物層は、Ｍｇターゲットを用いたスパッタリング法により、結晶性（好ましくは、多結晶）Ｍｇ層を成膜し、該Ｍｇを酸化性ガス導入の酸化チャンバ（不図示）内で酸化することにより得ることができる。

[0051] また、結晶性ＢＭｇ酸化物層は、ＢＭｇターゲットを用いたスパッタリング法により、結晶性（好ましくは、多結晶）ＢＭｇ層を成膜し、該ＢＭｇを酸化性ガス導入の酸化チャンバ（不図示）内で酸化することにより得ることができる。

[0052] 上記酸化性ガスとしては、酸素ガス、オゾンガス、水蒸気等が挙げられる。

[0053] 図３は、本発明に用いられる成膜装置のブロック図である。図中、３０１は図２中の搬送チャンバ２０２に相当する搬送チャンバ、３０２は成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ａに相当する成膜チャンバ、３０３は成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ｂに相当する成膜チャンバである。また、３０４は成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ｃに相当する成膜チャンバ、３０５はロードロック・アンロードロックチャンバ２０５及び２０６に相当するロードロック・アンロードロックチャンバである。さらに、３０６は記憶媒体３１２を内蔵した中央演算器（ＣＰＵ）である。符号３０９乃至３１１は、ＣＰＵ３０６と各処理チャンバ３０１乃至３０５とを接続するバスラインで、各処理チャンバ３０１乃至３０５の動作を制御する制御信号がＣＰＵ３０６より各処理チャンバ３０１乃至３０５に送信される。

[0054] 本発明では、ロードロック・アンロードロックチャンバ３０５内の基板（不図示）は、搬送チャンバ３０１に搬出される。この基板搬出工程は、ＣＰＵ３０６が記憶媒体３１２に記憶させた制御プログラムに基づいて演算する。この演算結果に基づく制御信号が、バスライン３０７，３１１を通して、ロードロック・アンロードロックチャンバ３０５及び搬送チャンバ３０１に搭載した各種装置の実行を制御することによって実施される。該各種装置と

しては、例えば、不図示のゲートバルブ、ロボット機構、搬送機構、駆動系等が挙げられる。

[0055] 搬送チャンバ３０１に搬送された基板は、成膜チャンバ３０２に搬出される。成膜チャンバ３０２に搬入された基板は、ここで、図１の第１層（Ｔａ層１３）、第２層（ＰｔＭｎ層１４）、第３層（ＣｏＦｅ層１５）、第４層（Ｒｕ層１６１）及び第５層（ＣｏＦｅＢ層１２１）が順次積層される。この段階での第５層のＣｏＦｅＢ層１２１は、好ましくはアモルファス構造となっているが、多結晶構造であってもよい。

[0056] 上記積層は、ＣＰＵ３０６内で、記憶媒体３１２に記憶させた制御プログラムに基づいて演算された制御信号が、バスライン３０７，３０８を通して、搬送チャンバ３０１及び成膜チャンバ３０２に搭載した各種装置の実行を制御することによって実施される。該各種装置としては、例えば、不図示のカソードへの電力投入機構、基板回転機構、ガス導入機構、排気機構、ゲートバルブ、ロボット機構、搬送機構、駆動系等が挙げられる。

[0057] 上記第５層までの積層膜を持った基板は、一旦、搬送チャンバ３０１に戻され、その後成膜チャンバ３０３に搬入される。

[0058] 成膜チャンバ３０３内で、上記第５層のアモルファスＣｏＦｅＢ１２１層の上に、第６層として、多結晶Ｍｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層１２２の成膜を実行する。該成膜は、ＣＰＵ３０６内で、記憶媒体３１２に記憶させた制御プログラムに基づいて演算された制御信号が、バスライン３０７，３０９を通して、搬送チャンバ３０１及び成膜チャンバ３０３に搭載した各種装置の実行を制御することによって実施される。該各種装置としては、例えば、不図示のカソードへの電力投入機構、基板回転機構、ガス導入機構、排気機構、ゲートバルブ、ロボット機構、搬送機構、駆動系等が挙げられる。

[0059] 上記第６層のＭｇ酸化物層又は多結晶ＢＭｇ酸化物層１２２までの積層膜を持った基板は、再度、一旦、搬送チャンバ３０１に戻され、その後成膜チャンバ３０４に搬入される。

[0060] 成膜チャンバ３０４内で、上記第６層１２２の上に、第７層（ＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２）、第８層（Ｔａ層１６２）、第９層（ＮｉＦｅ層１２３１）、第１０層（Ｔａ層１７）及び第１１層（Ｒｕ層１８）が順次積層される。この段階での第７層のＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２及び第９層のＮｉＦｅ層１２３１は、好ましくはアモルファス構造となっているが、多結晶構造であってもよい。

[0061] 上記積層は、ＣＰＵ３０６内で、記憶媒体３１２に記憶させた制御プログラムに基づいて演算された制御信号が、バスライン３０７，３１０を通して、搬送チャンバ３０１及び成膜チャンバ３０４に搭載した各種装置の実行を制御することによって実施される。該各種装置としては、例えば、不図示のカソードへの電力投入機構、基板回転機構、ガス導入機構、排気機構、ゲートバルブ、ロボット機構、搬送機構、駆動系等が挙げられる。

[0062] 尚、第８層のＴａ層１６２及び第１０層のＴａ層１７は、カソード５４に装着した同一のターゲットを用いて成膜される。

[0063] 記憶媒体３１２は、本発明の記憶媒体であり、係る記憶媒体には磁気抵抗素子の製造を実行するための制御プログラムが記憶されている。

[0064] 本発明で用いる記憶媒体３１２としては、ハードディスク媒体、光磁気ディスク媒体、フロッピー（登録商標）ディスク媒体、フラッシュメモリやＭＲＡＭ等の不揮発性メモリ全般を挙げることができ、プログラム格納可能な媒体を含むものである。

[0065] また、本発明は、成膜直後の上記第５層（ＣｏＦｅＢ層１２１）、第７層（ＣｏＦｅ層又はＣｏＦｅＢ層１２３２）及び第９層（ＮｉＦｅ層１２３１）のアモルファス状態をアニーリングにより結晶化して図７に図示した多結晶構造とすることができる。このため、本発明では、成膜直後の磁気抵抗素子１０をアニーリング炉（不図示）に搬入し、ここで、上記第５層１２１、第７層１２３２及び第９層１２３１のアモルファス状態を結晶状態に相変化させることができる。

[0066] また、この時、第２層であるＰｔＭｎ層１４に磁気を付与することができ

る。

[0067] 上記記憶媒体３１２には、アニーリング炉での工程を実施するための制御プログラムが記憶されている。よって該制御プログラムに基づく、ＣＰＵ３０６の演算により得た制御信号によって、アニーリング炉内の各種装置（図示せず、例えば、ヒータ機構、排気機構、搬送機構等）を制御し、アニーリング工程を実行することができる。

[0068] また、本発明では、上記第４層１６１のＲｕ層に換えて、Ｒｈ層又はＩｒ層を用いることができる。

[0069] また、本発明では、上記第２層のＰｔＭｎ１４層に換えて、ＩｒＭｎ層、ＩｒＭｎＣｒ層、ＮｉＭｎ層、ＰｄＰｔＭｎ層、ＲｕＲｈＭｎ層やＯｓＭｎ層等の合金層も好ましく用いられる。又、その膜厚は、１０乃至３０ｎｍが好ましい。

[0070] 図４は、本発明の磁気抵抗素子をメモリ素子として用いたＭＲＡＭ４０１の模式図である。ＭＲＡＭ４０１において、４０２は本発明のメモリ素子、４０３はワード線、４０４はビット線である。多数のメモリ素子４０２のそれぞれは、複数のワード線４０３と複数のビット線４０４の各交点位置に配置され、格子状の位置関係に配置される。多数のメモリ素子４０２のそれぞれが１ビットの情報を記憶することができる。

[0071] 図５は、ＭＲＡＭ４０１のワード線４０３とビット線４０４の交点位置において、１ビットの情報を記憶するＴＭＲ素子１０と、スイッチ機能を有するトランジスタ５０１とで構成した等価回路図である。

実施例

[0072] 図１に示した磁気抵抗素子を図２に示した成膜装置を用いて作製した。主要部であるＴＭＲ素子１２の成膜条件は以下の通りである。

[0073] ＣｏＦｅＢ層１２１は、ＣｏＦｅＢ組成比（ａｔｏｍｉｃ：原子比）６０／２０／２０のターゲットを用い、Ａｒをスパッタガスとしてその圧力を０．０３Ｐａとした。マグネトロンＤＣスパッタ（チャンバ２０１Ａ）によりスパッタレート０．６４ｎｍ／ｓｅｃで成膜した。この時のＣｏＦｅＢ層１

２１はアモルファス構造を有していた。

[0074] 続いて、スパッタリング装置（チャンバ２０１Ｂ）に換えて、ＭｇＯ組成比（ａｔｏｍｉｃ：原子比）５０／５０のＭｇ酸化物ターゲットを用いた。スパッタガスとしてＡｒガスを用い、好適範囲０．０１乃至０．４Ｐａの圧力範囲のうち０．２Ｐａの圧力を用い、マグネトロンＲＦスパッタリング（１３．５６ＭＨｚ）により、第６層のＭｇ酸化物層であるトンネルバリア層１２２を成膜した。この時、Ｍｇ酸化物層（トンネルバリア層１２２）は、図７に図示したカラム状結晶７２の集合体７１よりなる多結晶構造であった。また、この時のマグネトロンＲＦスパッタリング（１３．５６ＭＨｚ）の成膜レートは０．１４ｎｍ／ｓｅｃであった。尚、本例では、Ｍｇ酸化物層の成膜速度は０．１４ｎｍ／ｓｅｃであったが、０．０１ｎｍ乃至１．０ｎｍ／ｓｅｃの範囲で成膜しても問題ない。

[0075] 本例は、上記工程から、さらに続けて、スパッタリング装置（チャンバ２０１Ｃ）に換えて、磁化自由層（第７層のＣｏＦｅＢ層１２３２、第８層のＴａ層１６２及び第９層のＮｉＦｅ層１２３１）である強磁性体層を成膜した。ＣｏＦｅＢ層１２３２とＮｉＦｅ層１２３１とは、Ａｒガスをスパッタガスとし、その圧力を０．０３Ｐａとした。ＣｏＦｅＢ層１２３２とＮｉＦｅ層１２３１の成膜は、マグネトロンＤＣスパッタ（チャンバ２０１Ａ）によりスパッタレート０．６４ｎｍ／ｓｅｃで成膜した。この時、ＣｏＦｅＢ層１２３２とＮｉＦｅ層１２３１とは、夫々、ＣｏＦｅＢ組成比（ａｔｏｍｉｃ）２５／２５／５０及びＮｉＦｅ組成比（ａｔｏｍｉｃ）４０／６０のターゲットを用いた。この成膜直後において、ＣｏＦｅＢ層１２３２とＮｉＦｅ層１２３１とは、アモルファス構造であった。

[0076] 成膜用マグネトロンスパッタリングチャンバ２０１Ａ、２０１Ｂ及び２０１Ｃのそれぞれでスパッタリング成膜を行って積層が完了した磁気抵抗素子１０は、熱処理炉において、約３００℃及び４時間で、８ｋＯｅの磁場中で、アニーリング処理を実施した。この結果、アモルファス構造のＣｏＦｅＢ層１２１、ＣｏＦｅＢ層１２３２及びＮｉＦｅ層１２３１は、図７に図示し

たカラム状結晶７２の集合体７１よりなる多結晶構造であったことが確認された。

[0077] このアニーリング工程により、磁気抵抗素子１０は、ＴＭＲ効果を持った磁気抵抗素子として作用することができる。また、このアニーリング工程により、第２層のＰｔＭｎ層である反強磁性体層１４には、所定の磁化が付与されていた。

[0078] 本発明の比較例として、上記第８層のＴａ層の使用を省略し、更に、第９層のＮｉＦｅ層をＣｏＦｅＢ層（ＣｏＦｅＢ組成比：２５／２５／５０）に換えて用いた他は、上記実施例と同様の方法を用いて、磁気抵抗素子を作成した。

[0079] 実施例の磁気抵抗素子と比較例の磁気抵抗素子とのＭＲ比を測定し、対比したところ、実施例の磁気抵抗素子のＭＲ比は、比較例の磁気抵抗素子のＭＲ比と比較し、１．２倍乃至１．５倍以上の数値で改善されていた。

[0080] ＭＲ比は、外部磁界に応答して磁性膜または磁性多層膜の磁化方向が変化するのに伴って膜の電気抵抗も変化する磁気抵抗効果に関するパラメータで、その電気抵抗の変化率を磁気抵抗変化率（ＭＲ比）としたものである。

[0081] また、上記実施例において、第７層のＣｏＦｅＢ層１２３２をＣｏＦｅ（原子組成比５０／５０）に変更したほかは、全く同様の方法を用いて、磁気抵抗素子を作製したところ、上記実施例と同様の効果が得られた。

[0082] また、比較例として、磁化固定層のＣｏＦｅＢ層１２１をＣｏＦｅ（原子組成比；５０／５０）層に変更した他は、上記実施例と全く同様の方法を用いて、磁気抵抗素子を作製し、ＭＲ比を測定した。その結果、実施例の磁気抵抗素子により得たＭＲ比の１／１００以下と全く低い測定結果であった。

[0083] また、多結晶Ｍｇ酸化物層のトンネルバリア層１２２に変えて、多結晶ＢＭｇ酸化物層のトンネルバリア層１２２を用いた他は、上記実施例と全く同様の方法により、磁気抵抗素子を作成し、ＭＲ比を測定した。ターゲットとしてはＢＭｇＯ組成比（ａｔｏｍｉｃ：原子比）２５／２５／５０のＢＭｇ酸化物ターゲットを用いた。その結果、上述の多結晶Ｍｇ酸化物層を用いた

実施例と比較して、一層、顕著に改善されたＭＲ比（多結晶Ｍｇ酸化物層を用いた実施例によるＭＲ比に対し、１．５倍以上のＭＲ比）が得られた。

符号の説明

[0084] １０：磁気抵抗素子、１１：基板、１２：ＴＭＲ素子、１２１：ＣｏＦｅＢ強磁性体層（第５層）、１２２：トンネルバリア層（第６層）、１２３１：ＮｉＦｅ強磁性体層（第９層；磁化自由層）、１２３２：ＣｏＦｅ／ＣｏＦｅＢ強磁性体層（第７層；磁化自由層）、１３：下電極層（第１層；下地層）、１４：反強磁性層（第２層）、１５：強磁性体層（第３層）、１６１：交換結合用非磁性層（第４層）、１６２：非磁性中間層（第８層）、１７：上電極層（第１０層）、１８：ハードマスク層（第１１層）、１９：磁化固定層、２００：磁気抵抗素子作成装置、２０１Ａ乃至２０１Ｃ：成膜チャンバ、２０２：搬送チャンバ、２０３：エッチングチャンバ、２０４：ゲートバルブ、２０５，２０６：ロードロック・アンロードロックチャンバ、３１乃至３５，４１乃至４５，５１乃至５４：カソード、２０７Ａ乃至２０７Ｃ：電力投入部、３０１：搬送チャンバ、３０２乃至３０４：成膜チャンバ、３０５：ロードロック・アンロードロックチャンバ、３０６：中央演算器（ＣＰＵ）、３０７乃至３１１：バスライン、３１２：記憶媒体、４０１：ＭＲＡＭ、４０２：メモリ素子、４０３：ワード線、４０４：ビット線、５０１：トランジスタ、７１：カラム状結晶の集合体、７２：カラム状結晶、８１：Ｍｇ層又はＢＭｇ層、８２：Ｍｇ酸化物層又はＢＭｇ酸化物層、８３：Ｍｇ層又はＢＭｇ層

請求の範囲

[請求項1] 基板、

前記基板の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなる結晶性第一強磁性体層、

前記結晶性第一強磁性体層の上に位置し、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を有するトンネルバリア層、

前記トンネルバリア層の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第二強磁性体層、

前記結晶性第二強磁性体層の上に位置し、非磁性材からなる中間層、並びに、

前記中間層の上に位置し、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第三強磁性体層

を有することを特徴とする磁気抵抗素子。

[請求項2] 基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原

子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

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3] 基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子及びＦｅ原子を含有した合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体。

[請求項4] 基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性金属

マグネシウム又は結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該金属マグネシウム又はボロンマグネシウム合金を酸化して、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

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5] 基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性金属マグネシウム又は結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該金属マグネシウム又はボロンマグネシウム合金を酸化して、結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性酸化マグネシウム層又は結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子及びＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体。

補正された請求の範囲
[2009年12月11日(11.12.2009)国際事務局受理]

[請求項１] （補正後）基板、

前記基板の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなる結晶性第一強磁性体層、

前記結晶性第一強磁性体層の上に位置し、下記一般式の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を有するトンネルバリア層、

前記トンネルバリア層の上に位置し、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第二強磁性体層、

前記結晶性第二強磁性体層の上に位置し、非磁性材からなる中間層、

並びに、

前記中間層の上に位置し、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる結晶性第三強磁性体層

を有することを特徴とする磁気抵抗素子。

一般式

$B_xMg_yO_z$

（但し、Ｘ、Ｙ及びＺは、０．８≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）＜１．０の関係を満たす）

[請求項２] （補正後）基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、下記一般式の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原

子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

一般式

$B_xMg_yO_z$

（但し、X、Y及びZは、0．8≦Z／（X＋Y）＜1．0の関係を満たす）

[請求項3] （補正後）基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Co原子、Fe原子及びB原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、下記一般式の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Co原子、Fe原子及びB原子を含有する合金又はCo原子及びFe原子を含有した合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ni原子とFe原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体。

一般式

B_xMg_yOz

（但し、Ｘ、Ｙ及びＺは、０．８≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）＜１．０の関係を満たす）

[請求項４] （補正後）基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、

結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該ボロンマグネシウム合金を酸化して、下記一般式の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子とＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

一般式

$B_xMg_yO_z$

（但し、Ｘ、Ｙ及びＺは、０．８≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）＜１．０の関係を満たす）

[請求項５] （補正後）基板を用意する工程、

スパッタリング法を用いて、前記基板の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第一強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第一強磁性体層の上に、結晶性ボロンマグネシウム合金からなる層を成膜し、該ボロンマグネシウム合金を酸化して、下記一般式の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層を形成する工程、

スパッタリング法を用いて、前記結晶性ボロンマグネシウム酸化物層の上に、Ｃｏ原子、Ｆｅ原子及びＢ原子を含有する合金又はＣｏ原子

とＦｅ原子を含有する合金からなるアモルファス構造の第二強磁性体層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記第二強磁性体層の上に、非磁性層を成膜する工程、

スパッタリング法を用いて、前記非磁性層の上に、Ｎｉ原子及びＦｅ原子を含有する合金からなる第三強磁性体層を成膜する工程、並びに、

前記アモルファス構造の第一強磁性体層及び第二強磁性体層を結晶化する工程

を用いて磁気抵抗素子の製造を実行する制御プログラムを記憶したことを特徴とする記憶媒体。

一般式

$B_xMg_yO_z$

（但し、Ｘ、Ｙ及びＺは、０．８≦Ｚ／（Ｘ＋Ｙ）＜１．０の関係を満たす）

条約第１９条（１）に基づく説明書

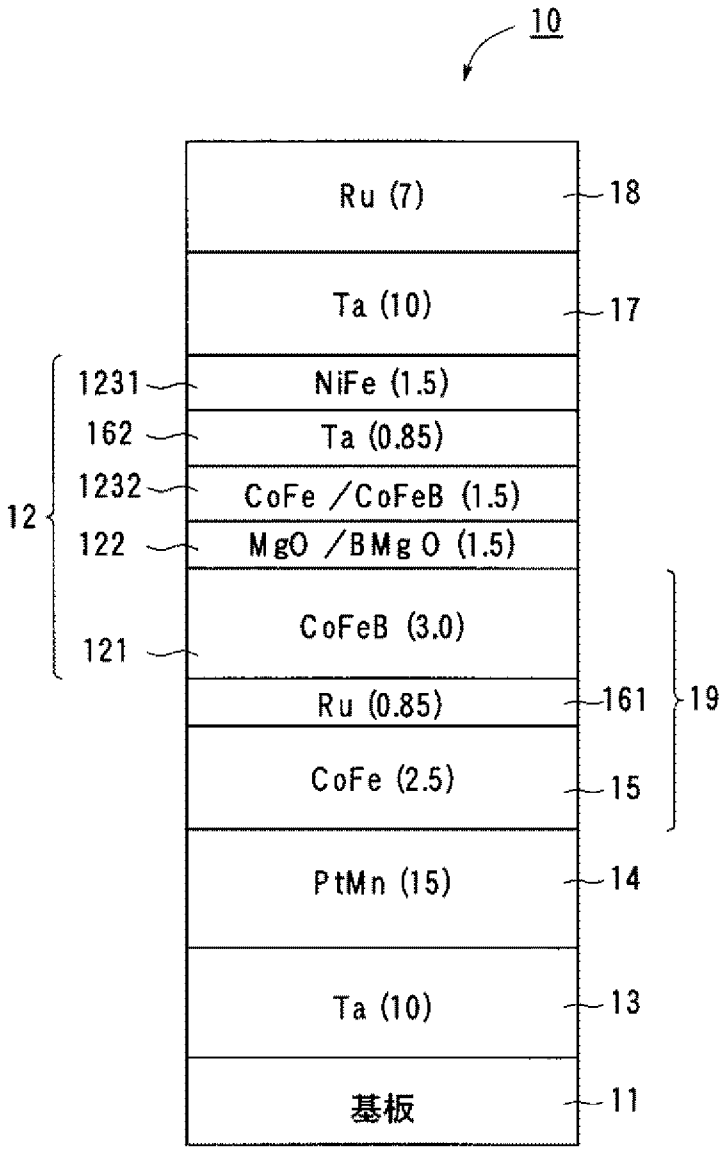
請求の範囲第１項において、明細書の［００３０］の記載に基づいて、トンネルバリア層を特定の組成の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層に限定した。

請求の範囲第２項、第３項において、明細書の［００３０］の記載に基づいて、第一強磁性体層の上に成膜する層を特定の組成の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層に限定した。

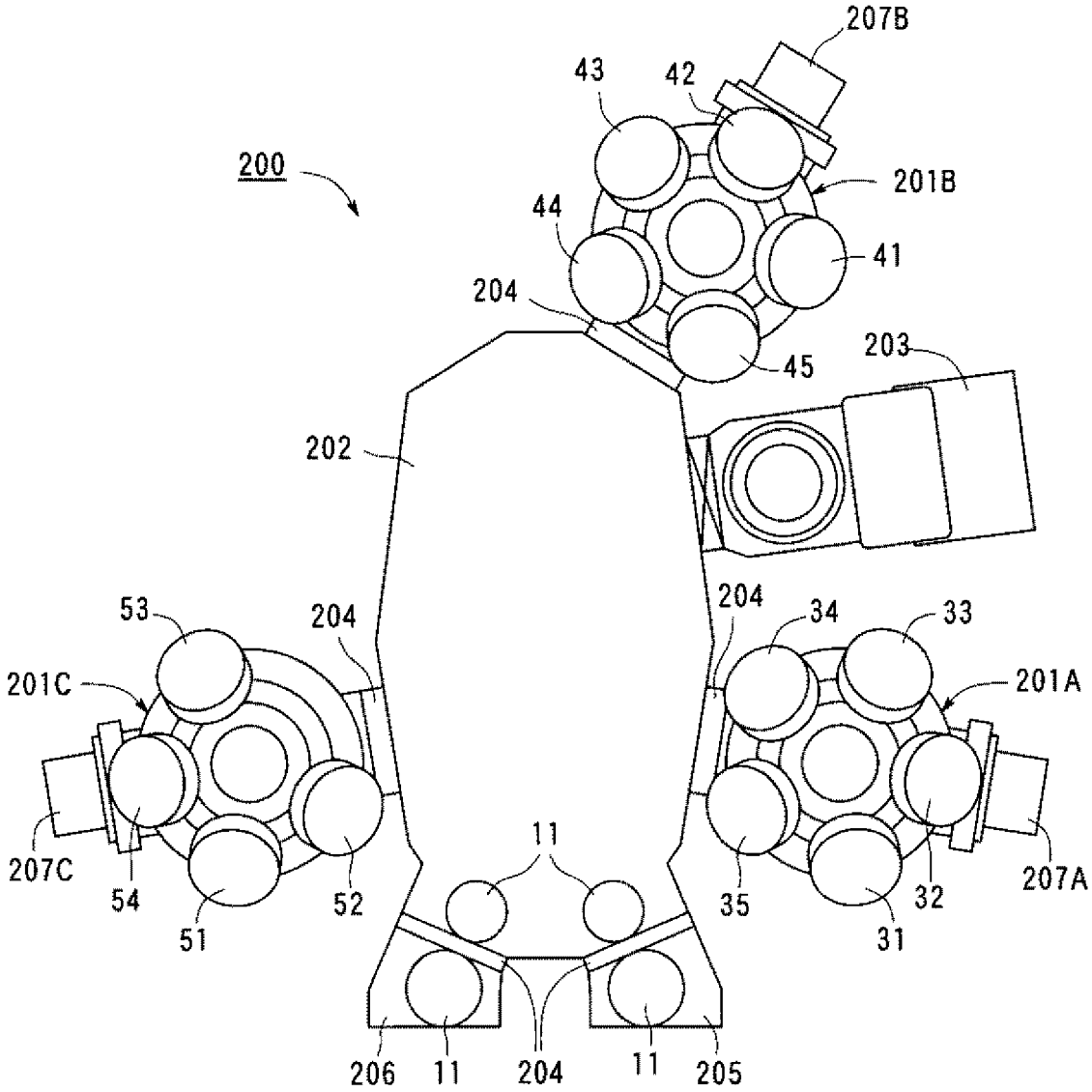
請求の範囲第４項、第５項において、明細書の［００３０］、［００５１］の記載に基づいて第一強磁性体層の上に成膜する層を、結晶性ボロンマグネシウム合金層に限定し、該層を酸化して得られる膜を、特定の組成の結晶性ボロンマグネシウム酸化物層に限定した。

引用文献１乃至３には、酸素欠損のボロンマグネシウム酸化物について記載がない点で、請求の範囲第１項乃至第５項の各発明と異なる。

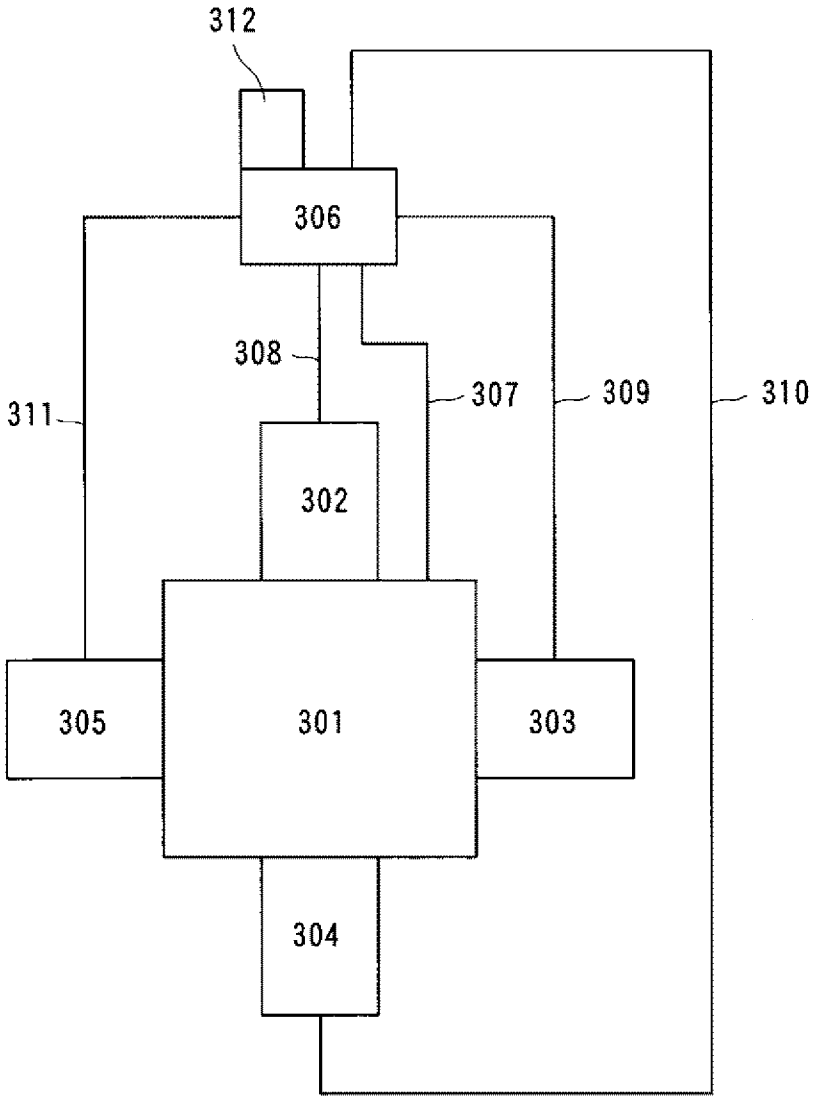
[図1]


10
Ru (7)
18
Ta (10)
17
1231
NiFe (1.5)
162
Ta (0.85)
1232
CoFe /CoFeB (1.5)
12
122
MgO /BMgO (1.5)
CoFeB (3.0)
121
Ru (0.85)
161
19
CoFe (2.5)
15
PtMn (15)
14
Ta (10)
13
基板
11

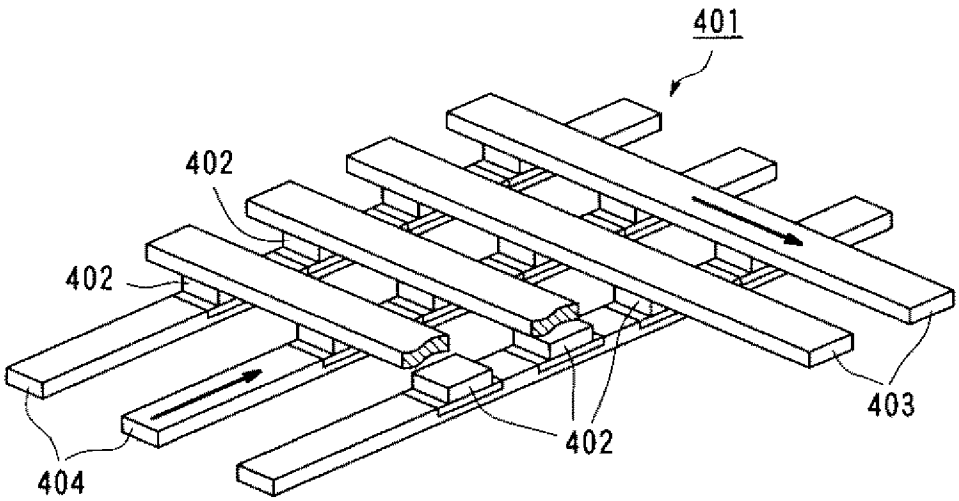
[図2]


207B
43
42
200
201B
44
41
204
45
203
202
53
204
204
34
33
201C
201A
207C
54
52
11
35
32
207A
51
31
206
11
204
11
205

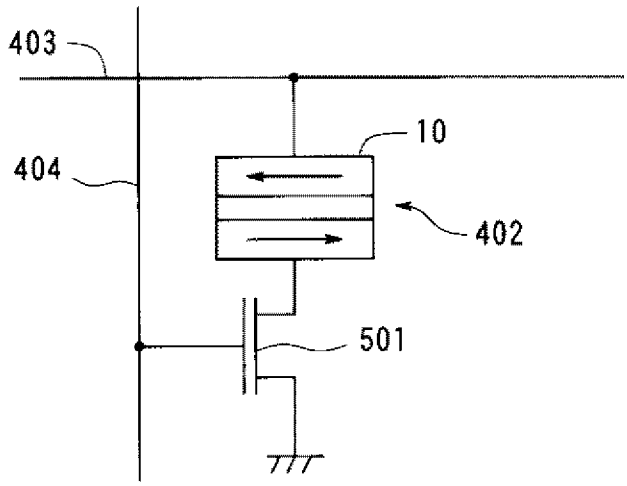
[図3]


312
306
308
307
309
310
311
302
305
301
303
304

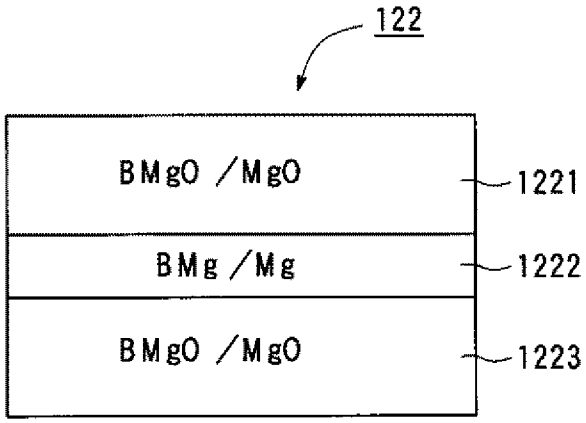
[図4]


401
402
402
403
402
404

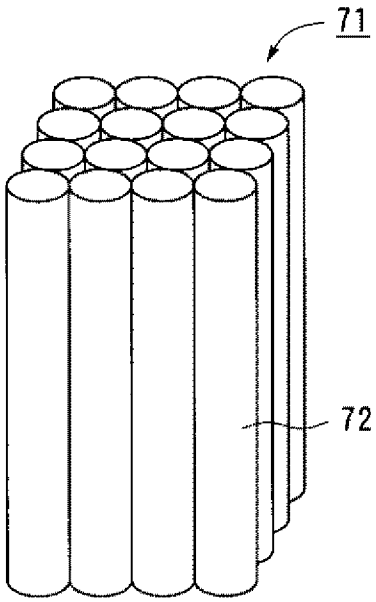
[図5]


403
10
404
402
501

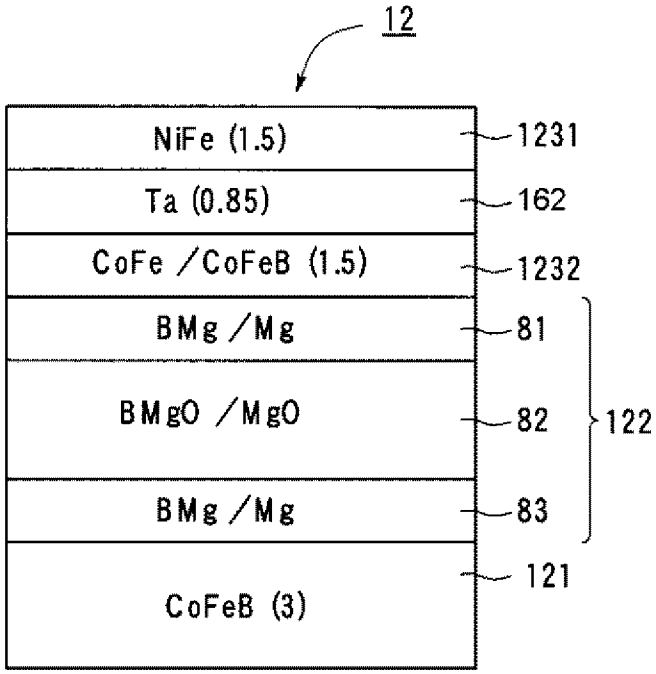
[図6]


122
BMgO /MgO
1221
BMg /Mg
1222
BMgO /MgO
1223

[図7]


71
72

[図8]


12
NiFe (1.5)
1231
Ta (0.85)
162
CoFe /CoFeB (1.5)
1232
BMg /Mg
81
BMgO /MgO
82
122
BMg /Mg
83
CoFeB (3)
121

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/003874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L43/10(2006.01)i, *G11B5/39*(2006.01)i, *H01F10/16*(2006.01)i, *H01F10/32*(2006.01)i, *H01F41/18*(2006.01)i, *H01L21/8246*(2006.01)i, *H01L27/105*(2006.01)i, *H01L43/08*(2006.01)i, *H01L43/12*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L43/10, G11B5/39, H01F10/16, H01F10/32, H01F41/18, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-294737 A (Hitachi, Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0011] to [0018]; fig. 1 to 3 & US 2007/0253118 A1	1-3 1-5
X Y	JP 2008-198792 A (Hitachi, Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0016] to [0021], [0036] to [0039]; fig. 7 to 8, 15 (Family: none)	1-3 1-5
Y	JP 2008-85170 A (Toshiba Corp.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraphs [0012] to [0070]; fig. 1 to 6 & US 2008/0291585 A1 & CN 101154709 A & KR 10-2008-0029852 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 November, 2009 (06.11.09)	17 November, 2009 (17.11.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００３８７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L43/10(2006.01)i, G11B5/39(2006.01)i, H01F10/16(2006.01)i, H01F10/32(2006.01)i, H01F41/18(2006.01)i, H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L43/10, G11B5/39, H01F10/16, H01F10/32, H01F41/18, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-294737 A (株式会社日立製作所) 2007.11.08, 段落【００１１】－【００１８】, 図１－３	1-3
Y	& US 2007/0253118 A1	1-5
X	JP 2008-198792 A (株式会社日立製作所) 2008.08.28, 段落【００１６】－【００２１】, 段落【００３６】－【００３９】, 図７－８，１５	1-3
Y	(ファミリーなし)	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．１１．２００９	国際調査報告の発送日 １７．１１．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｍ　９６３４ 小川　将之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2008-85170 A (株式会社東芝) 2008.04.10, 段落【００１２】－【００７０】, 図１－６ & US 2008/0291585 A1 & CN 101154709 A & KR 10-2008-0029852 A	1-5