

(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
2018年8月2日(02.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/139249 A1

(51) 国際特許分類:

G11B 5/39 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
H01L 43/08 (2006.01) H01L 43/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000917

(22) 国際出願日: 2018年1月16日(16.01.2018)

(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 2017-010201 2017年1月24日(24.01.2017) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安藤 康夫 (ANDO, Yasuo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大兼 幹

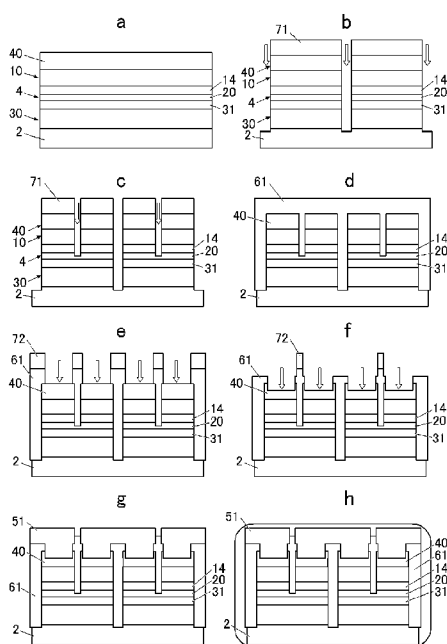
彦 (OOGANE, Mikihiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 藤原 耕輔 (FUJIWARA, Kosuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 城野 純一 (JONO, Junichi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 関根 孝二郎 (SEKINE, Koujiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 土田 匡章 (TSUCHIDA, Masaaki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17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,

(54) Title: MAGNETORESISTIVE ELEMENT, AND PRODUCTION METHOD FOR MAGNETORESISTIVE ELEMENT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法



(57) Abstract: The purposes of the present invention are to effectively achieve protection by way of a cap layer, reduce adverse effects caused by the cap layer, and achieve desired magnetoresistance characteristics, when forming a magnetoresistance effect film. This production method includes: a first step (fig. 4 (column b) and (column c)) for processing, into a prescribed shape, a layered film including a magnetoresistance effect film 4 having a resistance which changes in accordance with the magnetic field, and a cap layer 40 which is disposed above the magnetoresistance effect film, and which has a thickness in the range of 10-60 nm; a second step (fig. 4 (d)) in which the layered film is coated with an insulating film 61 to be protected thereby; a third step (fig. 4 (column e)) in which reactive etching is used to form openings in the insulating film, to expose the surface of the cap layer in the openings; a fourth step (fig. 4 (column f)) in which the surface of the cap layer exposed in the openings as a result of the third step is subjected to ion milling, and the cap layer is etched by an amount less than the total thickness of the cap layer; and a fifth step (fig. 4 (column g)) in which an upper layer (51) forming a part of a component is formed so as to be in contact with the surface of the cap layer remaining after the fourth step.

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 磁気抵抗効果膜を形成するにあたり、キャップ層による保護を効果的に図るとともに同キャップ層による悪影響を低減し、所望の磁気抵抗特性を達成する。本製造方法は、磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜4と、該磁気抵抗効果膜の上層の厚さ10nmから60nmの範囲内のキャップ層40を含む積層膜を所定の形状に加工する第1工程(図4(欄b)(欄c))と、前記積層膜を絶縁膜61で被覆保護する第2工程(図4(d))と、反応性エッチングにより前記絶縁膜に開口を形成して当該開口に前記キャップ層の表面を露出させる第3工程(図4(欄e))と、第3工程により開口に露出したキャップ層の表面に対しイオンミリングを行って、当該キャップ層をその全膜厚に満たない範囲でエッチングする第4工程(図4(欄f))と、第4工程後に残ったキャップ層の表面に接して製品の一部となる上部層(51)を成膜する第5工程(図4(欄g))とを含む。

明 細 書

発明の名称：磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気抵抗素子及び磁気抵抗素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 磁気抵抗素子が磁気メモリ・磁気ヘッド・磁気センサーなどに利用されている。

例えば、トンネル磁気抵抗素子（TMR（Tunnel Magneto Resistive）素子）は、磁化の向きが固定された固定磁性層、外部からの磁場の影響を受けて磁化の向きが変化する自由磁性層及び固定磁性層と自由磁性層との間に配置された絶縁層を有し、磁気トンネル接合（MTJ（Magnetic Tunnel Junction））を形成する。

磁気抵抗素子の積層膜は、加工プロセスを経ることにより（大気に晒される、反応性ガスによる影響など）積層膜の一部が変質し、電流経路上の電気抵抗を増大させることになる。

積層膜中の不要な電気抵抗が増大すると、磁気抵抗特性が劣化する。従って、加工プロセスの影響で発生する不要な抵抗の混入は最小に抑えなければならない。

抵抗の増大する原因が、大気暴露したときに発生する積層膜表面の酸化膜形成、吸着ガス等であることに着目し、積層膜の表面に加工プロセス上の保護目的のキャップ層を予め形成し、上部電極を成膜する直前に、加工プロセスによって変質したキャップ層を、吸着イオンミリング等の手法で完全除去し、その後に上部電極を成膜することで、抵抗を低減させる手法が知られている（特許文献1，2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4322213号公報

特許文献2：特許第4 1 3 6 2 6 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、キャップ層をイオンミリングで除去する際、加工精度の制約から実際はキャップ層下層の膜構造も若干ミリングすることになり、本来の機能を発揮できなくなってしまうリスクや、キャップ層を除去した後には積層膜を大気暴露ができなくなる等の課題が発生する。

その為、キャップ層の一部は残したまま、変質した部分のみを適切に除去する多層膜構成と加工手順が求められる。

[0005] 本発明は以上の従来技術における問題に鑑みてなされたものであって、磁気抵抗効果膜を形成するにあたり、キャップ層による保護を効果的に図るとともに同キャップ層による悪影響を低減し、所望の磁気抵抗特性を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 以上の課題を解決するための請求項1記載の発明は、磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜と、該磁気抵抗効果膜の上層の厚さ10nmから60nmの範囲内のキャップ層とを含む積層膜を所定の形状に加工する第1工程と、前記積層膜を絶縁膜で被覆保護する第2工程と、反応性エッチングにより前記絶縁膜に開口を形成して当該開口に前記キャップ層の表面を露出させる第3工程と、

前記第3工程により前記開口に露出した前記キャップ層の表面に対しイオンミリングを行って、当該キャップ層をその全膜厚に満たない範囲でエッチングする第4工程と、

前記第4工程後に残った前記キャップ層の表面に接して製品の一部となる上部層を成膜する第5工程と、を含む磁気抵抗素子の製造方法である。

[0007] 請求項2記載の発明は、前記第4工程において前記キャップ層をイオンミリングによってエッチングする膜厚は、0.5nmから59.5nmの範囲

である請求項 1 に記載の磁気抵抗素子の製造方法である。

[0008] 請求項 3 記載の発明は、前記キャップ層の材料は、Ru, Ta, Al, Ag, Au, Si, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Wの内から選択される一又は二以上の材料である請求項 1 又は請求項 2 に記載の磁気抵抗素子の製造方法である。

[0009] 請求項 4 記載の発明は、前記絶縁膜の材料は熱酸化シリコンであって、前記反応性エッチングのプロセスガスは、フッ素系と酸素の混合ガスである請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の磁気抵抗素子の製造方法である。

[0010] 請求項 5 記載の発明は、前記第 1 工程により加工された前記キャップ層の外縁より内側に、前記第 3 工程により形成する開口の外縁を配置する請求項 1 から請求項 4 のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子の製造方法である。

[0011] 請求項 6 記載の発明は、磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜と、該磁気抵抗効果膜の上層のキャップ層と、前記キャップ層の表面に接して製品の一部となる上部層とを備えた磁気抵抗素子であって、前記キャップ層は、前記磁気抵抗効果膜に対する反対面から凹む凹構造を有し、前記製品の一部となる上部層が接する表面は、当該凹構造の内底面であり、前記凹構造の内底面の周囲における前記キャップ層の層厚が 10 nm から 60 nm の範囲内である磁気抵抗素子である。

[0012] 請求項 7 記載の発明は、前記凹構造の内底面の周囲上端と該内底面との落差が 0.5 nm から 59.5 nm の範囲である請求項 6 に記載の磁気抵抗素子である。

[0013] 請求項 8 記載の発明は、前記キャップ層の材料は、Ru, Ta, Al, Ag, Au, Si, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Wの内から選択される一又は二以上の材料である請求項 6 又は請求項 7 に記載の磁気抵抗素子である。

[0014] 請求項 9 記載の発明は、前記磁気抵抗効果膜の周囲、前記キャップ層の周囲、前記凹構造の内底面の周囲上端面及び前記製品の一部となる上部層の周

囲が絶縁膜で被覆保護された請求項 6 から請求項 8 のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子である。

[0015] 請求項 10 記載の発明は、前記絶縁膜の材料は熱酸化シリコンである請求項 9 に記載の磁気抵抗素子である。

[0016] 請求項 11 記載の発明は、前記製品の一部となる上部層は、電極層である請求項 6 から請求項 10 のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子である。

[0017] 請求項 12 記載の発明は、前記磁気抵抗効果膜の前記キャップ層に接する層は強磁性層であり、前記製品の一部となる上部層は軟磁性層である請求項 6 から請求項 10 のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子である。

[0018] 請求項 13 記載の発明は、前記軟磁性層と、前記強磁性層との間の前記キャップ層の膜厚が 1 nm 未満である請求項 12 に記載の磁気抵抗素子である。

発明の効果

[0019] 本発明の磁気抵抗素子の製造方法によれば、磁気抵抗効果膜を形成するにあたり、キャップ層による保護を効果的に図るとともに同キャップ層による悪影響を低減し、所望の磁気抵抗特性を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]従来例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図2]本発明例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図3]他の本発明例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図4]本発明の一例の磁気抵抗素子の製造方法の工程を示す断面図である。

[図5]磁場中アニール工程とこれに伴う構造・特性変化の概要を示す図である。

[図6]本発明の他の一例の磁気抵抗素子の製造方法の工程を示す断面図である。

[図7]検証 1 に係り、加工プロセスによるキャップ層の抵抗値の変化を示すグラフである。

[図8]検証 2 に係り、加工プロセス後のキャップ層の抵抗値の測定結果と、キ

ャップ層のうちのT aに変質があったと仮定した計算値と、T aが正常である場合の計算値とを、試料の膜厚ごとに比較するグラフである。

[図9]検証3に係り、従来例のトンネル磁気抵抗素子から絶縁層(MgO)を排した積層構造を示す断面図である。

[図10]検証3に係り、本発明例のトンネル磁気抵抗素子から絶縁層(MgO)を排した積層構造を示す断面図である。

[図11]検証3に係り、図10に示した素子の直列集積化回路の積層構造を示す断面図である。

[図12]検証3に係り、加工プロセス後の各種の直列集積化回路の各サンプル1～5の抵抗値示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に本発明の一実施形態につき図面を参照して説明する。以下は本発明の一実施形態であって本発明を限定するものではない。

[0022] [素子構造の概要]

トンネル磁気抵抗素子を例として説明する。図1は従来例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を、図2は本発明例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を、図3は他の本発明例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す。

図1に示すように従来例のトンネル磁気抵抗素子101は、基板(Si, SiO₂)2上に、下地層(Ta)3が形成され、その上に自由磁性層30として、下から軟磁性層(NiFe又はCoFeSiB)33、磁気結合層(Ru)32、強磁性層(CoFeB)31が積層され、絶縁層(MgO)20を介して、その上に固定磁性層10として、下から強磁性層(CoFeB)14、磁気結合層(Ru)13、強磁性層(CoFe)12、反強磁性層(IrMn)11が積層された積層構造を有する。

さらに、反強磁性層(IrMn)11上に形成されたキャップ層40と、以上の積層構造を被覆保護する絶縁膜(熱酸化シリコンなど)61とを備え、キャップ層40及び絶縁膜61に貫通形成された開口を介して反強磁性層(IrMn)11の表面に接する電極層51が形成されて、電極層51が絶

縁膜 61 の上端に露出する。

[0023] これに対し図 2 に示すように本発明例のトンネル磁気抵抗素子 1 A は、基板 (Si , SiO_2) 2 から反強磁性層 (IrMn) 11 までは上記従来例のトンネル磁気抵抗素子 101 と同様の積層構造であるが、キャップ層 40 が、反強磁性層 (IrMn) 11 と、上部層 50 との間に介在する。上部層 50 は電極層などの製品の一部となる層である。

一方、図 3 に示すように本発明例のトンネル磁気抵抗素子 1 B は、固定磁性層 10 と自由磁性層 30 とを絶縁層 (MgO) 20 を中心に上下逆に積層したものであり、キャップ層 40 が、強磁性層 (CoFeB) 31 と、軟磁性層 (NiFe 又は CoFeSiB) 33 との間に介在する。

以上のように、磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜が少なくとも強磁性層 (CoFeB) 14、絶縁層 (MgO) 20 及び強磁性層 (CoFeB) 31 により構成される。

[0024] 本発明例 1 A, 1 B は、該磁気抵抗効果膜 (14, 20, 31) の上層のキャップ層 40 と、キャップ層 40 の表面に接して製品の一部となる上部層 (本発明例 1 A では上部層 50、本発明例 1 B では軟磁性層 (NiFe 又は CoFeSiB) 33) とを備えた磁気抵抗素子である。

本発明例 1 A, 1 B におけるキャップ層 40 は、磁気抵抗効果膜 (14, 20, 31) に対する反対面から凹む凹構造を有し、製品の一部となる上部層 (50 又は 33) が接する表面は、当該凹構造の内底面である。この構造は、従来例 101 に比較した特有の構造となっている。なお、従来例 101 及び本発明例 1 A, 1 B において、キャップ層 40 の外縁部が残るのは、絶縁膜 61 を削らないようにするためである。

図 2 又は図 3 に示すように、磁気抵抗効果膜 (14, 20, 31) の周囲、キャップ層 40 の周囲、キャップ層 40 の凹構造の内底面の周囲上端面及び製品の一部となる上部層 (50 又は 33) の周囲が絶縁膜 61 で被覆保護されている。

本発明例 1 B においては、磁気抵抗効果膜 (14, 20, 31) のキャッ

プ層40に接する層は強磁性層31であり、製品の一部となる上部層は軟磁性層33である。

[0025] 本発明例1A, 1Bにおけるキャップ層40は、Ru層41と、Ta層42とにより構成されている。キャップ層40の材料は、Ru, Ta, Al, Ag, Au, Si, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Wの内から選択される一又は二以上の材料とすることができる。

キャップ層40のTa層42は、磁場中アニール時に高いTMR比を発現させる為に必要な材料である一方で、非常に酸化しやすい材料である為、TMRセンサー内に寄生抵抗成分となりやすく、性能劣化の原因となる。

本発明例1A, 1Bでは、キャップ層40をTa層42に加えて、その上にRu層41を設け、キャップ層40を十分な厚みとし、その後表面から積層方向にエッチングにより除去するが、キャップ層40をその全膜厚に満たない範囲でエッチングするので一部が残っている。これにより、磁気抵抗効果膜を形成するにあたり、キャップ層40による保護を効果的に図るとともに同キャップ層40による悪影響を低減し、所望の磁気抵抗特性を達成する。

本発明例1Aでは、キャップ層40の内、Ru層41を積層方向に半分程度除去した構成としており、本発明例1Bでは、Ru層41を積層方向に完全除去し、Ta層42を僅かに1nm弱残した構成としている。このように、軟磁性層33と、強磁性層31との間のキャップ層40(42)の膜厚が1nm未満であることが好ましい。軟磁性層33と、強磁性層31の磁氣的結合性を良好にするためである。

[0026] 上述した凹構造の内底面の周囲におけるキャップ層40の層厚T1が10nmから60nmの範囲内である。層厚T1はキャップ層40の全膜厚に相当する。これによりエッチング前のキャップ層40の厚みを十分に確保する。

上述した凹構造の内底面の周囲上端と該内底面との落差T2が0.5nmから59.5nmの範囲である。落差T2はキャップ層40をエッチングす

る膜厚に相当する。

[0027] [製造方法 1]

次に、本発明例のトンネル磁気抵抗素子 1 A のように固定磁性層 1 0 を上側とする構造を製造する場合の製造方法につき説明する。

(第 1 工程)

図 4 (欄a)に示すような基板 2 上に積層された磁気抵抗効果膜に相当する強磁性トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction : MTJ) 4 及びキャップ層 4 0 を含む M T J 積層膜の表面に、図 4 (欄b)に示すようにフォトリソグラフィもしくは電子線リソグラフィ (本実施例ではフォトリソグラフィ) によってレジストパターン 7 1 を形成する。

レジストパターン 7 1 を形成した上記 M T J 積層膜に対して、A r イオンミリングを行い、上記 M T J 積層膜の素子分離貫通加工 (図 4 (欄b)) 及び絶縁層 (M g O) 2 0 までのエッチング加工 (図 4 (欄c)) を行う。

(第 2 工程)

レジストパターン 7 1 を除去後、剥きだしの上記 M T J 積層膜を絶縁膜 6 1 で被覆保護する (図 4 (欄d))。本実施例では低温 C V D と T E O S を用いて絶縁膜 6 1 として S i O₂ 層を形成している。絶縁層 6 1 の形成にはスパッタリング法や低温 C V D を使えば良い。材料は S i O₂ の他にも、A l O₂ 等の絶縁材料を用いても良い。

[0028] (第 3 工程)

絶縁膜 6 1 で保護された上記 M T J 積層膜に電気的コンタクトが必要な為、図 4 (欄e)に示すように開口部を作製する為のレジストパターン 7 2 を形成し、C H F₃、C H₄等をプロセスガスに用いて反応性エッチングを行い、絶縁層 6 1 に開口を形成してキャップ層 4 0 の表面を露出させる。

第 1 工程により加工されたキャップ層 4 0 の外縁より内側に、第 3 工程により形成する開口の外縁を配置する。

(第 4 工程)

絶縁膜 6 1 の開口部に露出したキャップ層 4 0 の表面に対して、A r イオ

ンミリングによるエッチングを行い、図4(欄f)に示すように当該キャップ層40をその全膜厚に満たない範囲でエッチングする。この加工により、絶縁層61の形成時(第2工程)やコンタクトホール形成時(第3工程)にキャップ層40に生じた変質部位を除去することができ、MTJ積層膜内から寄生抵抗成分を取り除ける為、高性能なTMRセンサーを作製することができる。

また、最終的に電極材料を成膜する直前に、真空下でMTJ積層膜自体を僅かにエッチングする(逆スパッタリング)ことで、残ったキャップ層の表面が酸化などによって僅かに変質した部位を除去することが望ましい。

最後までキャップ層40は部分的に残る為、残りの加工プロセスや経年劣化から、キャップ層下層にある磁性膜を保護できる。

この第4工程においてキャップ層40をイオンミリングによってエッチングする膜厚(T2)は、0.5nmから59.5nmの範囲である。但し、キャップ層40の全膜厚(T1)に満たない範囲であることが条件となる。

[0029] 本実施例でのキャップ層40は、磁場中アニール時に高いTMR比を発現させる為に必要な代表的な材料構成として、Ta層42を5nm程度、Ru層41を50nm程度の厚さとし、ArエッチングによりRu層41だけが半分程度(20nm程度)除去されている。

その他、高いTMR比を発現させる材料の組合せであっても、本発明は同等の効果を得られる。例えば、Ta層42のTaの代わりに、Si, Ti, Zr, Nb, Mo, Hfなどの材料であっても構わない。また、Ru層41のRuの代わりに、Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Auなどの材料であっても構わない。

[0030] (第5工程)

図4(欄g)に示すように第4工程後に残ったキャップ層40の表面に接して電極材料51を成膜し、電極部を形成する。

[0031] (磁場中アニール工程)

その後、炉内の印加磁場方向と温度を異ならせた複数回の磁場中アニール

工程を行うことで、固定磁性層 10 の磁化方向と自由磁性層 30 の磁化方向とが 90 度等にねじれた位置として、図 5 (欄 d) に示すような磁界に対して抵抗がリニアに変化する高感度センサーに適した特性を得る。図 5 に磁場中アニール工程とこれに伴う構造・特性変化の概要を示した。

第 5 工程まで施した構造に対し図 4 (欄 h) に示すように炉中に収め 300 ~ 500℃ 程度の温度で磁場中アニールを行う (1st-anneal)。このとき図 5 (欄 b) に示すように MTJ 積層膜内部を同じ結晶構造に近づけることでトンネル磁気抵抗効果のロスが少なくなる。

この熱処理 (1st-anneal) によって抵抗変化率であるトンネル磁気抵抗 (Tunnel Magneto-Resistance : TMR) 比が大きく向上する (図 5 (欄 c))。

さらに、2nd-anneal では、最初の磁場中アニール (1st-anneal) 時よりも低温 (300℃ 以下)、且つ、磁場印可方向も異なる方向にすることで、MTJ 積層膜内の固定磁性層 10 のみの一軸異方性の方向が変化することで、高感度な TMR センサーとなる (図 5 (欄 d))。

[0032] [製造方法 2]

次に、本発明例のトンネル磁気抵抗素子 1B のように自由磁性層 30 を上側とする構造を製造する場合の製造方法につき説明する。

(第 1 工程)

図 6 (欄 a) に示すような基板 2 上に積層された磁気抵抗効果膜に相当する強磁性トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction : MTJ) 4 及びキャップ層 40 を含む MTJ 積層膜の表面に、図 6 (欄 b) に示すようにフォトリソグラフィもしくは電子線リソグラフィ (本実施例ではフォトリソグラフィ) によってレジストパターン 71 を形成する。

レジストパターン 71 を形成した上記 MTJ 積層膜に対して、A r イオンミリングを行い、上記 MTJ 積層膜の素子分離貫通加工 (図 6 (欄 b)) 及び絶縁層 (MgO) 20 までのエッチング加工 (図 6 (欄 c)) を行う。

(第 2 工程)

レジストパターン 71 を除去後、剥きだしの上記 MTJ 積層膜を絶縁膜 6

1で被覆保護する（図6（欄d））。本実施例では低温CVDとTEOSを用いて絶縁膜61としてSiO₂層を形成している。絶縁層61の形成にはスパッタリング法や低温CVDを使えば良い。材料はSiO₂の他にも、AlO₂等の絶縁材料を用いても良い。

[0033] （磁場中アニール工程）

第2工程まで施した構造に対し図6（欄e）に示すように炉中に収め300～500℃程度の温度で磁場中アニールを行う（1st-anneal）。この熱処理によって抵抗変化率であるトンネル磁気抵抗（Tunnel Magneto-Resistance：TMR）比が大きく向上する。このとき図5（b）に示すようにMTJ積層膜内部を同じ結晶構造に近づけることでトンネル磁気抵抗効果のロスが少なくなる。

この熱処理（1st-anneal）によって抵抗変化率であるトンネル磁気抵抗（Tunnel Magneto-Resistance：TMR）比が大きく向上する（図5（欄c））。

本例では、MTJ積層膜への汚れやダメージを懸念して、絶縁膜61の形成直後に磁場中アニール（1st-anneal）を実施しているが、このプロセスは、後に説明するキャップ層除去の工程（第4工程）以前であれば、どの段階で実施しても構わない。

[0034] （第3工程）

絶縁膜61で保護された上記MTJ積層膜に電気的コンタクトが必要な為、図6（欄f）に示すように開口部を作製する為のレジストパターン72を形成し、CHF₃、CH₄等をプロセスガスに用いて反応性エッチングを行い、絶縁層61に開口を形成してキャップ層40の表面を露出させる。

第1工程により加工されたキャップ層40の外縁より内側に、第3工程により形成する開口の外縁を配置する。

（第4工程）

絶縁膜61の開口部に露出したキャップ層40の表面に対して、Arイオンミリングによるエッチングを行い、図6（欄g）に示すように当該キャップ層40をその全膜厚に満たない範囲でエッチングする。この加工により、絶縁層61の形成時（第2工程）や、磁場中アニール工程（1st-anneal）、コン

タクトホール形成時（第3工程）にキャップ層40に生じた変質部位を除去することができ、MTJ積層膜内から寄生抵抗成分を取り除ける為、高性能なTMRセンサーを作製することができる。

また、最終的に軟磁性材料等を成膜する直前に、真空下でMTJ積層膜自体を僅かにエッチングする（逆スパッタリング）ことで、残ったキャップ層の表面が酸化などによって僅かに変質した部位を除去することが望ましい。

最後までキャップ層40は部分的に残る為、残りの加工プロセスや経年劣化から、キャップ層下層にある磁性膜を保護できる。

この第4工程においてキャップ層40をイオンミリングによってエッチングする膜厚（T2）は、0.5nmから59.5nmの範囲である。但し、キャップ層40の全膜厚（T1）に満たない範囲であることが条件となる。

[0035]（第5工程）

図6（欄h）に示すように第4工程後に残ったキャップ層40の表面に接して軟磁性層33と、電極層51を成膜する。これにより、磁気抵抗曲線に軟磁気特性が発現し、TMRセンサーとなる（図5（欄d））。この時、最初の磁場中アニール（1st-anneal）に対して磁場印可方向を異なる方向にした磁場発生下で軟磁性材料の成膜を行い、軟磁性層33に一軸異方性を付与して、TMRセンサーとする（図5（欄d））。

[0036] 第4工程のArエッチング後にキャップ層40が僅かに残ることで、Arエッチングの工程から軟磁性層33の成膜工程までの過程でMTJ積層膜を保護することができる。

上述したように軟磁性層33の成膜直前に、真空下でMTJ積層膜自体を僅かにエッチングする（逆スパッタリング）ことで、キャップ層40の表面が酸化などによって僅かに変質した部位を除去することが望ましい。

理想的には、キャップ層40やキャップ層40より下層の磁性材料の酸化等によって、MTJ積層膜内のCoFeB層31と軟磁性層33との磁氣的結合が阻害されるのを防ぐため、キャップ層40のエッチング工程から軟磁性層33の成膜工程まで基板を大気に晒さず、連続的に真空下でエッチング

と成膜を行うことが望ましい。

本例でのキャップ層40は、磁場中アニール時に高いTMR比を発現させる為に必要な代表的な材料構成として、Ta層42を5nm程度、Ru層41を10nm以上の厚さとし、Arエッチングによりマスク開口内においてRu層41は完全除去、Ta層42は1nm弱残る程度に除去されている。

その他、高いTMR比を発現させる材料の組合せであっても、本発明は同等の効果をえられる。例えば、Ta層42のTaの代わりに、Si, Ti, Zr, Nb, Mo, Hfなどの材料であっても構わない。また、Ru層41のRuの代わりに、Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Auなどの材料であっても構わない。

また、キャップ層40のエッチングでの加工精度を得る為に、Ru層41のRuの代わりにSiを用いて、Arエッチングではなく、Siだけにエッチング効果の高いSF₆などの反応性ガスによって、SiとTaとのエッチング選択比を大きくする加工方法を選択しても構わない。

[0037] (追加磁場中アニール工程)

第5工程の後さらに、TMRセンサーを高感度化させる為、低温(300℃以下)で追加の磁場中アニールを実施しても構わない。このプロセスにより、軟磁性層33に付与された一軸異方性の特性に変化を与え、より高感度化させることが可能となる。

[0038] [検証1]

次に、加工プロセスによる材料変質の検証実験を開示する。

表1に示すようにキャップ層40として適用し得るTa層とRu層の積層による薄膜試料(試料#1~3)を用意し、材料変質に影響すると考えられる加工プロセスを通して、抵抗値(抵抗率計で薄膜のシート抵抗を測定)の変化を評価した。加工プロセスによるキャップ層の抵抗値の変化は、図7のグラフに示すとおりとなった。

[0039]

[表1]

表1

試料名	材料構成と膜厚	試料の抵抗値[計算値] (抵抗率計で測定した場合)
試料#1	Ta(5)/Ru(7)	7.53 Ω
試料#2	Ta(15)/Ru(21)	2.51 Ω
試料#3	Ta(45)/Ru(63)	0.84 Ω
補足	膜厚の単位 nm	下記抵抗率と膜厚から試算 Taの抵抗率: $1.2\text{E}-7 \text{ } \Omega\text{m}$ Ruの抵抗率: $7.6\text{E}-8 \text{ } \Omega\text{m}$

[0040] Ru層の膜厚が厚い、試料#2、#3では、いずれの加工プロセスでも抵抗値の変化は生じなかった（測定誤差の範囲内）。

Ru層の膜厚が薄い、試料#1（Ta（5）/Ru（7））の抵抗値だけ、CVD280度加熱後に微増、TEOS除去後に1.35倍増加した。

[0041] [検証2]

検証1の実験では、Ru層が薄いと後続の加工プロセスを経て抵抗値が増加する結果となった。この結果を受けてさらに検証した。

加工プロセスの影響（加熱やプロセスガスの影響）で、Taが変質して材料の抵抗率が増大した可能性が考えられる。

Taが変質し、抵抗率が桁違い（100倍以上）に大きくなったと仮定して、試料の抵抗値を計算した。このTaが変質したと仮定した計算値と、Taが正常である場合の計算値と、図7に記載したTEOS除去後の測定結果を図8に試料の膜厚ごとに記載した。

加工プロセス後の試料#1は、Taが変質している場合の抵抗値に近い値を示した。一方で、加工プロセス前の試料#1はTaが正常である場合に近い値を示した。

[0042] 以上により、試料#1のような従来のキャップ層の構成（Ta（5nm）/Ru（7nm））では、絶縁膜61としてのTEOS蒸着時（第2工程）及びコンタクトホール形成時（第3工程の反応性エッチング加工）において、Ru層の下層のTa層が変質している可能性が高い。

Ru層の膜厚を十分厚くし（50nm程度）、Ta層を加工プロセスの影響から保護する必要がある。

[0043] 〔検証3〕

以上の検証1及び2を踏まえて、以下のとおりに対策A、対策Bを寄生抵抗の低減対策とし実施し比較した。

対策Aは、キャップ層のうちRu層の膜厚を従来の7nmに対して50nmに増大することである。

対策Bは、真空中で逆スパッタによりキャップ層のRu層の表面を20nmエッチングした後に、電極材料を成膜する。

表IIに示すように、対策なしの比較例、対策Aのみ適用した比較例にあっては、従来から行われているようにArエッチングでRu層の表面を僅かにクリーニング（デスカム）する。

本発明例は、対策ABを適用した例に相当し、表IIに示すように真空中で20分の逆スパッタによりRu層の表面を20nmエッチングする。

[0044] 検証用素子の模式図を図9、図10に示す。

いずれも絶縁層（MgO）20を含めない素子構成とする。図9に示す素子101Sは、図1に示した従来例のトンネル磁気抵抗素子101から絶縁層（MgO）20を排した構造に相当する。但し、検証のためキャップ層40をそのまま残す。キャップ層40はTa層42が5nm、Ru層41が7nmである。図10に示す素子1ASは、図2に示した本発明例のトンネル磁気抵抗素子1Aから絶縁層（MgO）20を排した構造に相当する。キャップ層40はTa層42が5nm、Ru層41が50nmである。但し、Ru層41は20nmエッチングされている。対策Aのみ適用した比較例は、このエッチングが適用されていないもの相当するので、50nmのRu層がそのまま残る。

以上の素子をそれぞれ直列に集積化し、低減対策によって本来混在してはいけな抵抗値（寄生抵抗）が、加工プロセス後に十分に低減されるかどうかを検証する。素子1ASについて、直列集積化回路の積層構造を示せば図

11のとおりである。その他の素子も、同様に集積化した。共通事項として、素子の寸法を $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ 、素子の直列数を370個とした。

以上の各種（対策なし、対策A、対策AB）の直列集積化回路をサンプル1～5まで作製し、抵抗値の結果をまとめると表IIに記載した通りであり、グラフに示すと図12のとおりである。

[0045] [表2]

表II

	【対策なし】 ・Ru膜厚 :7nm ・デスカム :2.5min	【対策A】 ・Ru膜厚 :50nm ・デスカム :2.5min	【対策AB】 ・Ru膜厚 : 50nm ・逆スパッタ :20min
サンプル1の抵抗値	1350 Ω	99.1 Ω	68.8 Ω
サンプル2の抵抗値	1236 Ω	108 Ω	77.2 Ω
サンプル3の抵抗値	1154 Ω	105.5 Ω	84.6 Ω
サンプル4の抵抗値	1126 Ω	109.4 Ω	82 Ω
サンプル5の抵抗値	1352 Ω	92.9 Ω	62.9 Ω
平均値	1244 Ω	103.4 Ω	75.1 Ω
素子1個あたりの寄生抵抗	3.4 Ω	0.28 Ω	0.2 Ω

[0046] TMR素子では、絶縁層（MgO）20の抵抗値の変化により磁界を検出するため、絶縁層（MgO）20が無い膜構成の場合、理想的には抵抗値が0であることが求められる。

以上の低減対策Aを適用した比較例、低減対策A及びBを適用した本発明例によれば、対策なしの比較例に対して寄生抵抗を1/10～1/15倍程度にまで低減することができた。

低減対策A及びBを適用した本発明例においては、逆スパッタ（対策B）を行ったので、表IIに示すように抵抗値が最も小さくなった。加工プロセスに耐性のあるRuであっても若干の材料変質が発生している可能性がある為、Ruの表層もエッチングすることが望ましい。

[0047] 以上説明したように本実施形態の磁気抵抗素子の製造方法によれば、磁気抵抗効果膜を形成するにあたり、キャップ層40を成膜初期に十分厚くするとともにその後の所定の加工プロセスを経た後にキャップ層40を全膜厚に

満たない範囲でエッチングして残すことでキャップ層40による保護を効果的に図ることでき、同キャップ層40による悪影響を低減し、所望の磁気抵抗特性を達成することができる。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明は、磁気の測定等に利用することができる。

符号の説明

[0049] 1 A, 1 B トンネル磁気抵抗素子

2 基板

3 下地層

10 固定磁性層

20 絶縁層

30 自由磁性層

14, 31 強磁性層

33 軟磁性層

40 キャップ層

請求の範囲

- [請求項1] 磁気抵抗効果素子の製造方法であって、
磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜と、該磁気抵抗効果膜の上層の厚さ10nmから60nmの範囲内のキャップ層とを含む積層膜を所定の形状に加工する第1工程と、前記積層膜を絶縁膜で被覆保護する第2工程と、
反応性エッチングにより前記絶縁膜に開口を形成して当該開口に前記キャップ層の表面を露出させる第3工程と、
前記第3工程により前記開口に露出した前記キャップ層の表面に対しイオンミリングを行って、当該キャップ層をその全膜厚に満たない範囲でエッチングする第4工程と、
前記第4工程後に残った前記キャップ層の表面に接して製品の一部となる上部層を成膜する第5工程と、を含む磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項2] 前記第4工程において前記キャップ層をイオンミリングによってエッチングする膜厚は、0.5nmから59.5nmの範囲である請求項1に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項3] 前記キャップ層の材料は、Ru, Ta, Al, Ag, Au, Si, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Wの内から選択される一又は二以上の材料である請求項1又は請求項2に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項4] 前記絶縁膜の材料は熱酸化シリコンであって、前記反応性エッチングのプロセスガスは、フッ素系と酸素の混合ガスである請求項1、請求項2又は請求項3に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項5] 前記第1工程により加工された前記キャップ層の外縁より内側に、前記第3工程により形成する開口の外縁を配置する請求項1から請求項4のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項6] 磁場により抵抗を変化させる磁気抵抗効果膜と、該磁気抵抗効果膜の上層のキャップ層と、前記キャップ層の表面に接して製品の一部とな

る上部層とを備えた磁気抵抗素子であって、

前記キャップ層は、前記磁気抵抗効果膜に対する反対面から凹む凹構造を有し、前記製品の一部となる上部層が接する表面は、当該凹構造の内底面であり、

前記凹構造の内底面の周囲における前記キャップ層の層厚が10 nmから60 nmの範囲内である磁気抵抗素子。

[請求項7] 前記凹構造の内底面の周囲上端と該内底面との落差が0.5 nmから59.5 nmの範囲である請求項6に記載の磁気抵抗素子。

[請求項8] 前記キャップ層の材料は、Ru, Ta, Al, Ag, Au, Si, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Wの内から選択される一又は二以上の材料である請求項6又は請求項7に記載の磁気抵抗素子。

[請求項9] 前記磁気抵抗効果膜の周囲、前記キャップ層の周囲、前記凹構造の内底面の周囲上端面及び前記製品の一部となる上部層の周囲が絶縁膜で被覆保護された請求項6から請求項8のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子。

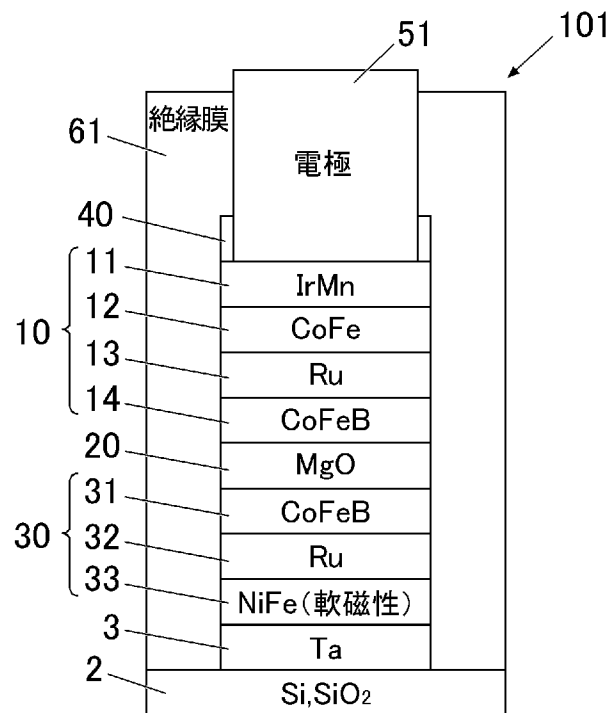
[請求項10] 前記絶縁膜の材料は熱酸化シリコンである請求項9に記載の磁気抵抗素子。

[請求項11] 前記製品の一部となる上部層は、電極層である請求項6から請求項10のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子。

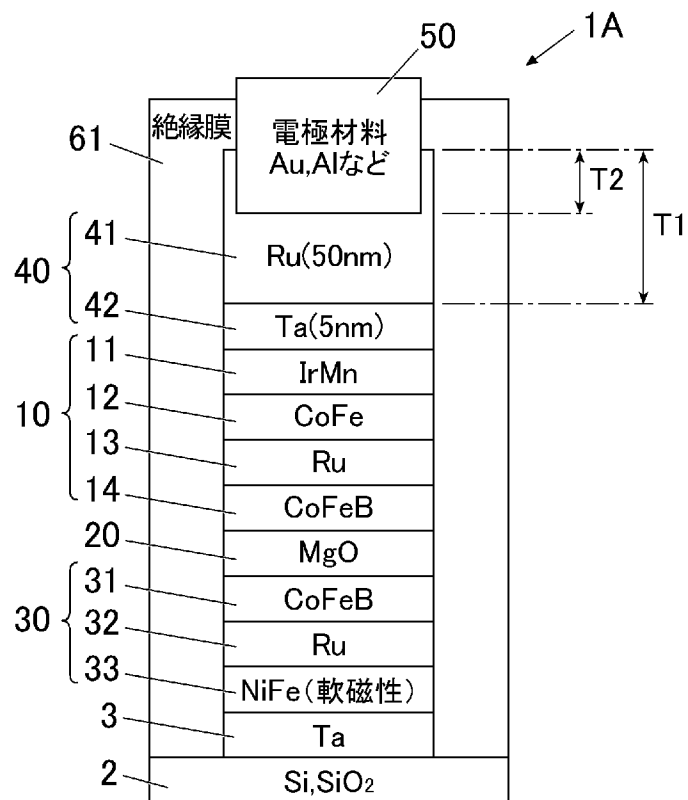
[請求項12] 前記磁気抵抗効果膜の前記キャップ層に接する層は強磁性層であり、前記製品の一部となる上部層は軟磁性層である請求項6から請求項10のうちいずれか一に記載の磁気抵抗素子。

[請求項13] 前記軟磁性層と、前記強磁性層との間の前記キャップ層の膜厚が1 nm未満である請求項12に記載の磁気抵抗素子。

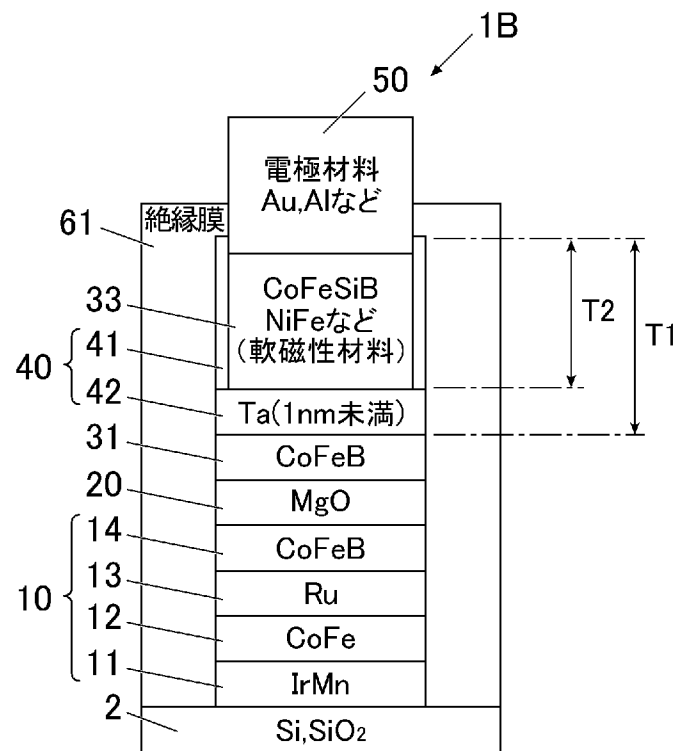
[図1]



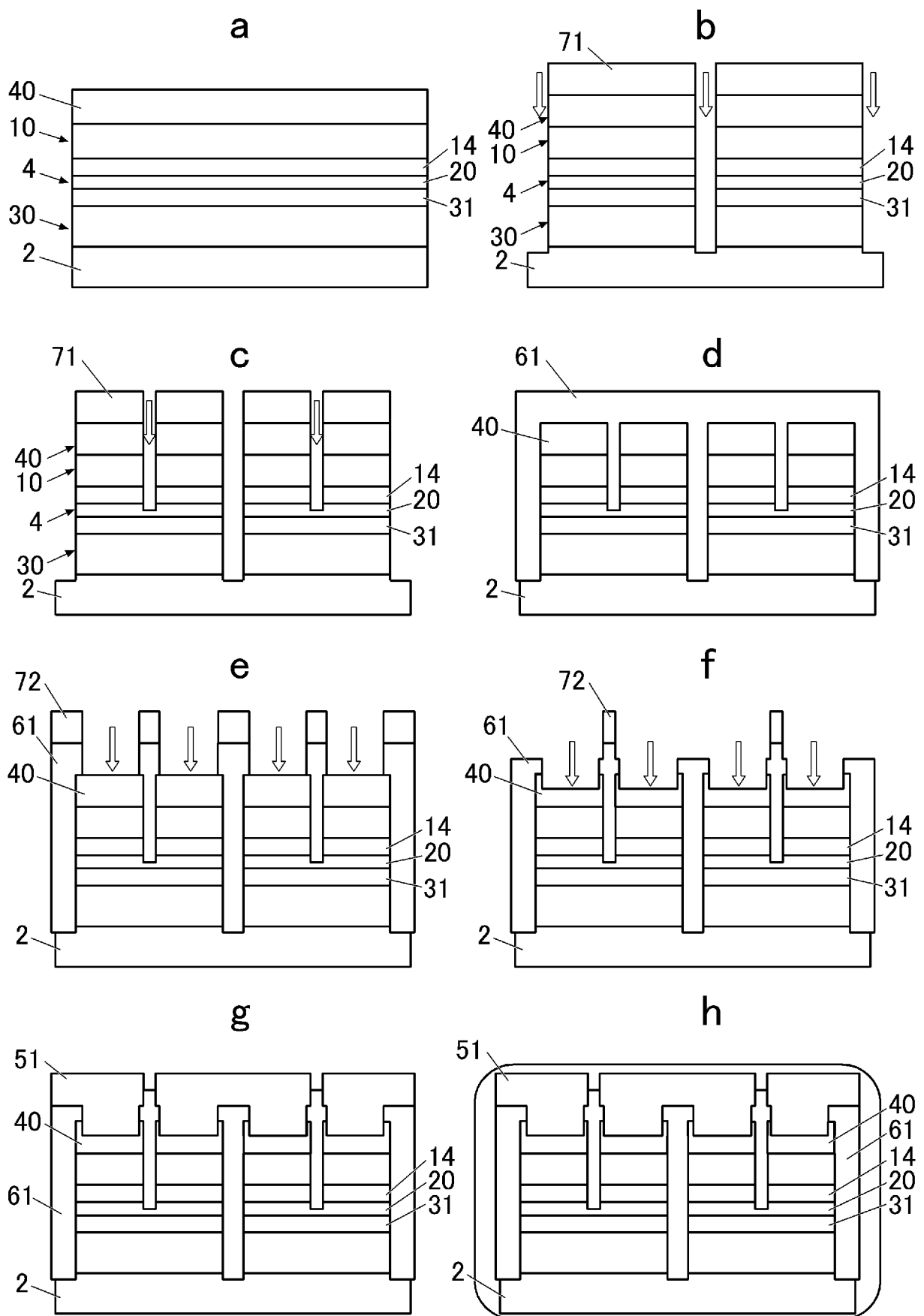
[図2]



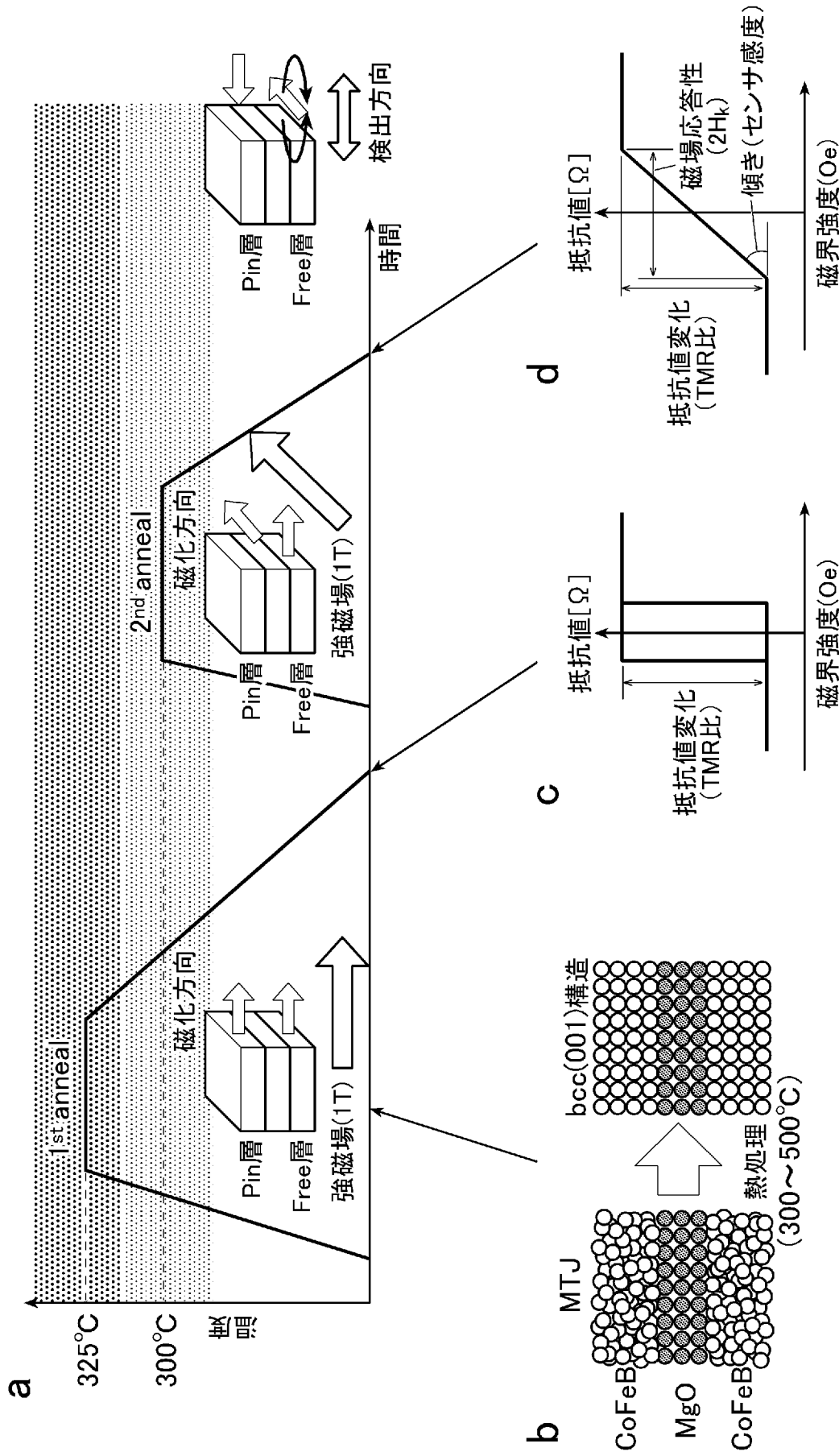
[図3]



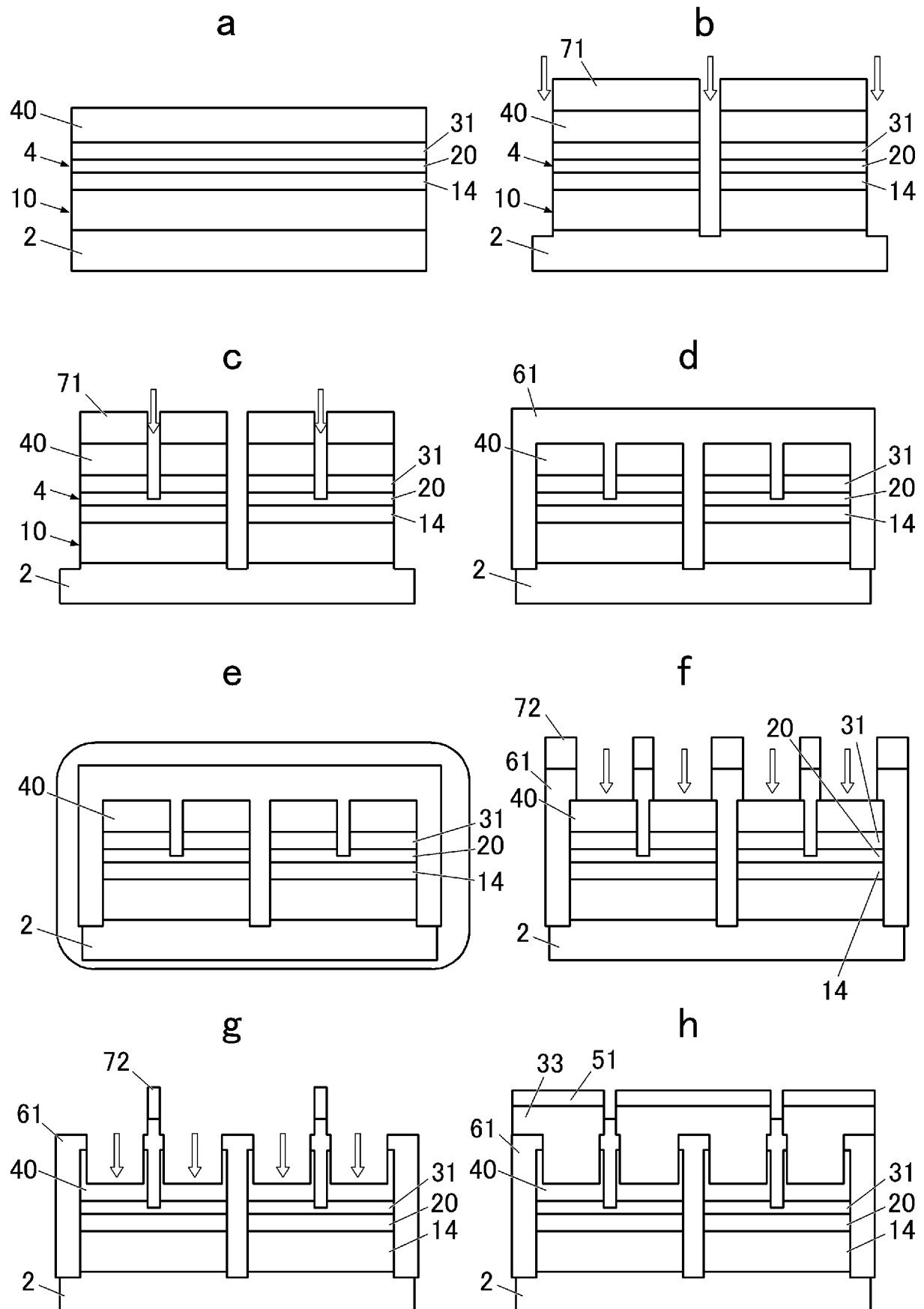
[図4]



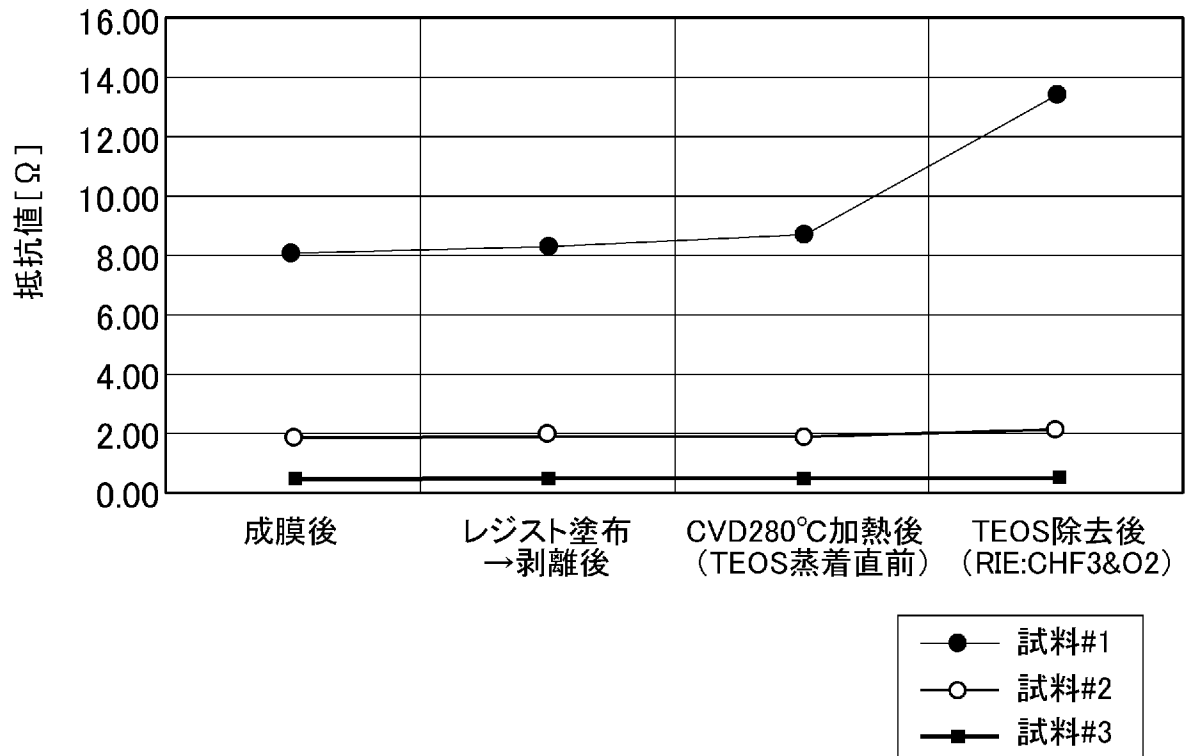
[図5]



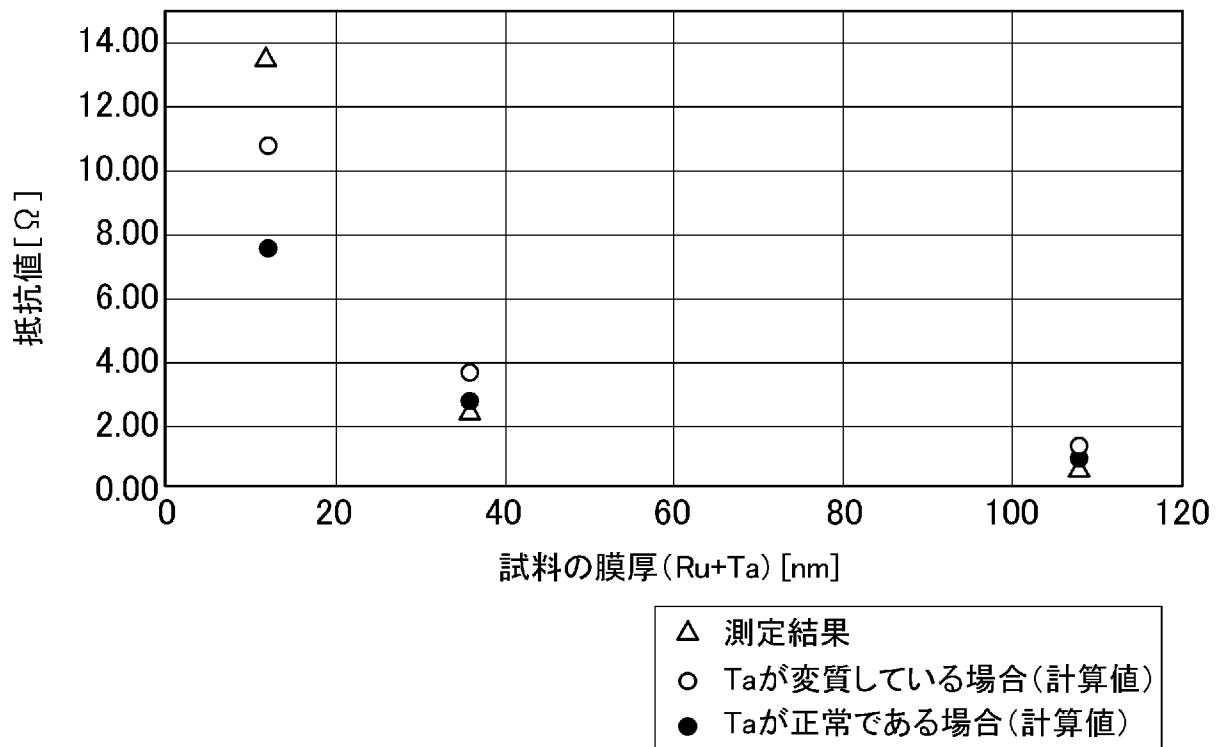
[図6]



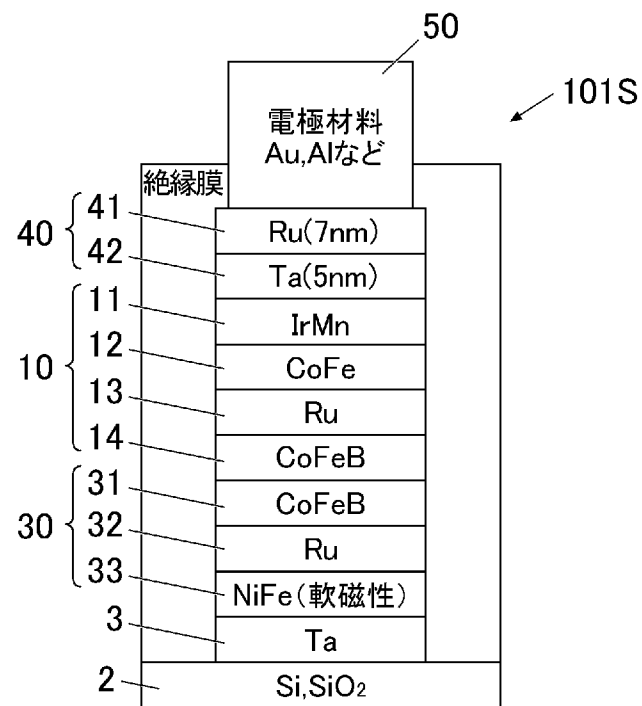
[図7]



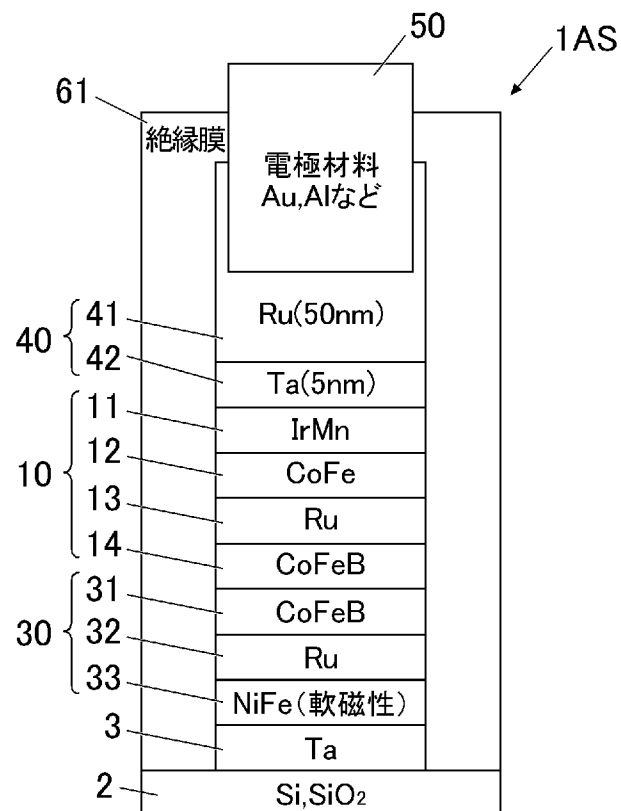
[図8]



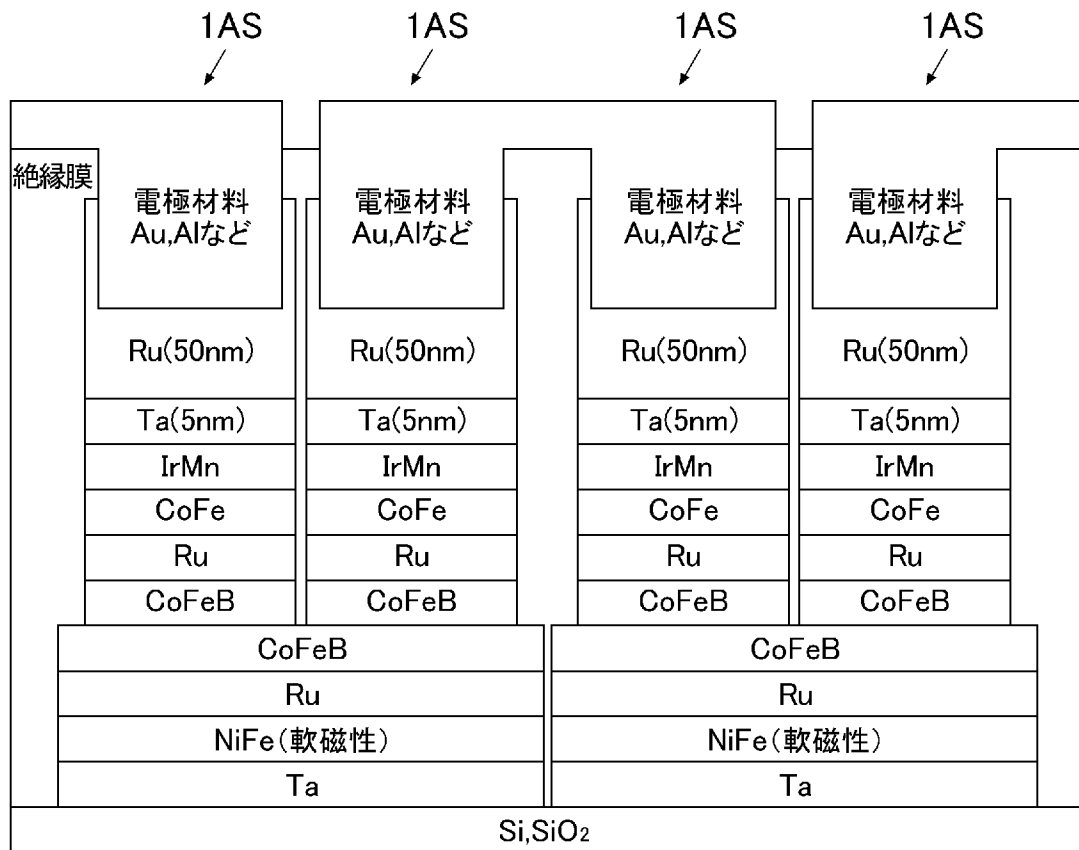
[図9]



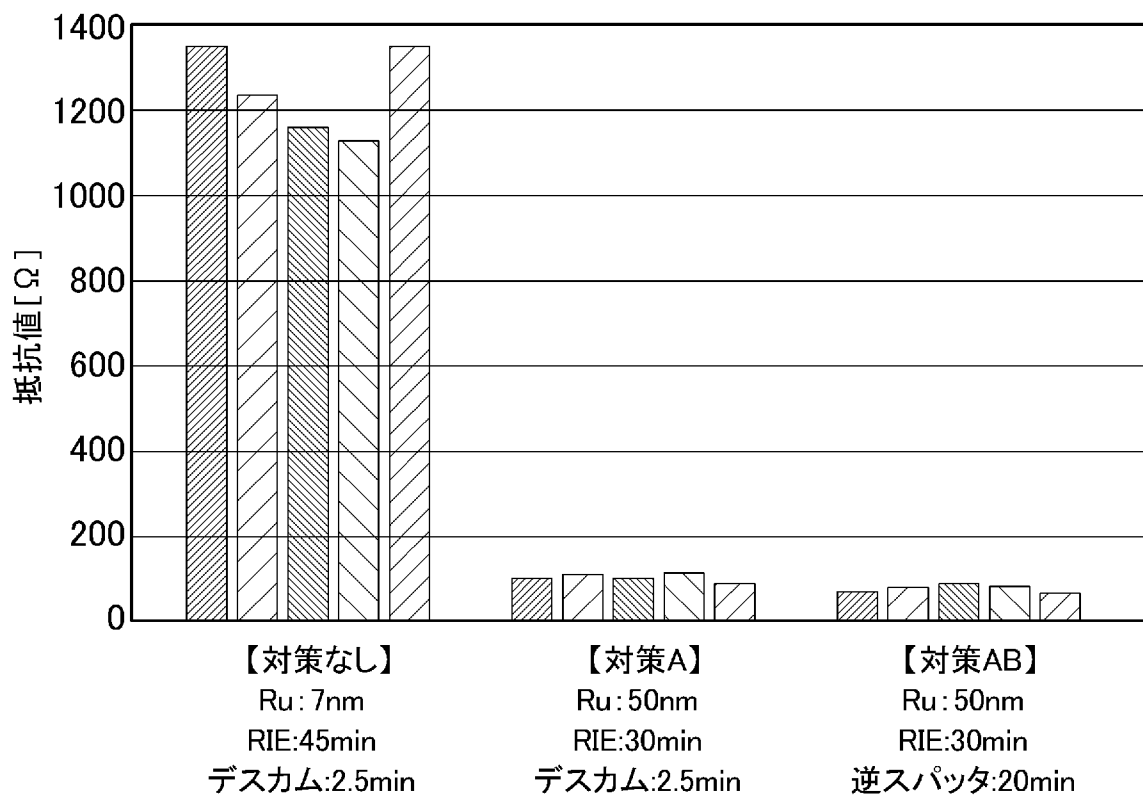
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G1185/39 (2006.01) i, H01L43/08 (2006.01) i, H01L43/10 (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)

Int.Cl. G11B5/39, H01L43/08, H01L43/10, H01L43/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y A	WO 2007/105459 A1 (CANON ANELVA CORP.) 20 September 2007, paragraphs [0002]-[0012], [0032], fig. 2 & US 2009/0046395 A1, paragraphs [0003]-[0014], [0036] & CN 101379557 A	1-4 5-13
Y A	JP 2004-206822 A (TDK CORPORATION) 22 July 2004, paragraphs [0044]-[0053], fig. 4 (Family: none)	1-4 5-13
A	JP 2016-189375 A (TDK CORPORATION) 04 November 2016, paragraphs [0029]-[0050], fig. 1, 2 (Family: none)	6-13
A	JP 2006-261259 A (FUJITSU LTD.) 28 September 2009, paragraphs [0009]-[0017], fig. 5 (Family: none)	1-13
A	WO 2000/077777 A1 (FUJITSU LTD.) 21 December 2001, fig. 7, 8 & US 2002/0044380 A1	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 March 2018 (12.03.2018)	Date of mailing of the international search report 27 March 2018 (27.03.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G11B5/39(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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. G11B5/39, H01L43/08, H01L43/10, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y A	WO 2007/105459 A1（キヤノンアネルバ株式会社） 2007.09.20, 段落[0002] - [0012]、 [0032]、図2 & US 2009/0046395 A1、段落[0003] - [0014]、[0036] & CN 101379557 A	1-4 5-13
Y A	JP 2004-206822 A（TDK株式会社） 200 4.07.22, 段落[0044] - [0053]、図4（ファ	1-4 5-13

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

12.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

斎藤 眞

5 C

3793

電話番号 03-3581-1101 内線 3541

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
	ミリーなし)	
A	J P 2016-189375 A (TDK株式会社) 2016.11.04, 段落[0029] - [0050]、図1、図2 (ファミリーなし)	6-13
A	J P 2006-261259 A (富士通株式会社) 2009.09.28, 段落[0009] - [0017]、図5 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2000/077777 A1 (富士通株式会社) 2000.12.21, 図7、図8 & US 2002/0044380 A1	1-13