

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7488317号
(P7488317)

(45)発行日 令和6年5月21日(2024.5.21)

(24)登録日 令和6年5月13日(2024.5.13)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N 50/10 (2023.01)

H 1 0 N 50/10 Z

H 1 0 N 50/01 (2023.01)

H 1 0 N 50/01

請求項の数 14 (全25頁)

(21)出願番号	特願2022-190513(P2022-190513)	(73)特許権者	000003067
(22)出願日	令和4年11月29日(2022.11.29)		T D K 株式会社
(62)分割の表示	特願2019-3789(P2019-3789)の分割		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
原出願日	平成31年1月11日(2019.1.11)	(74)代理人	100088155
(65)公開番号	特開2023-14198(P2023-14198A)		弁理士 長谷川 芳樹
(43)公開日	令和5年1月26日(2023.1.26)	(74)代理人	100113435
審査請求日	令和4年11月29日(2022.11.29)		弁理士 黒木 義樹
		(74)代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(72)発明者	中田 勝之
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T
			D K 株式会社内
		(72)発明者	市川 心人
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T
			D K 株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一の強磁性層と、
第二の強磁性層と、
前記第一の強磁性層と前記第二の強磁性層との間に積層されたトンネルバリア層と、
を備え、
前記トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、
前記トンネルバリア層の前記上面の最大高さ粗さ及び前記下面の最大高さ粗さのうち、
より大きな最大高さ粗さを R_z とし、前記トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $R_z / t < 1$ であり、
前記トンネルバリア層は、少なくとも一つのアモルファス領域と、式(1)で表される組成を有する少なくとも一つの結晶化領域とを含む、磁気抵抗効果素子。

$A_{1-x}B_yO_y \dots (1)$
[式中、Aは、Mg、Zn、Cu、Cd、Li、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Hg、及びVからなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、Bは、Al、Ga、In、Sc、Cr、Rh、Ir、Ge、及びCoからなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、 $0 < x \leq 1$ 、及び、 $0.35 \leq y \leq 1.7$ である。]

【請求項2】

前記少なくとも一つのアモルファス領域と、前記少なくとも一つの結晶化領域とは、積層方向に並び、請求項1に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 3】

第一の強磁性層と、
第二の強磁性層と、
前記第一の強磁性層と前記第二の強磁性層との間に積層されたトンネルバリア層と、
を備え、
前記トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、
前記トンネルバリア層の前記上面の最大高さ粗さ及び前記下面の最大高さ粗さのうち、
より大きな最大高さ粗さを R_z とし、前記トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $R_z / t < 1$ であり、
前記トンネルバリア層は、少なくとも一つのアモルファス領域と、式 (1) で表される組成を有する少なくとも一つの結晶化領域とを含み、前記少なくとも一つのアモルファス領域と、前記少なくとも一つの結晶化領域とは、積層方向に並ぶ、磁気抵抗効果素子。

10

$$A_{1-x}B_xO_y \quad \dots (1)$$

[式中、A は、Mg、Zn、Cu、Cd、Li、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Hg、及び V からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、B は、Al、Ga、In、Sc、Ti、Cr、Rh、Ir、Ge、及び Co からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、 $0 < x \leq 1$ 、及び、 $0.35 \leq y \leq 1.7$ である。]

【請求項 4】

積層方向に沿った断面において、前記トンネルバリア層全体の面積に占める前記少なくとも一つの結晶化領域の面積の割合は、5%より大きく、かつ、65%より小さい、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

20

【請求項 5】

前記少なくとも一つの結晶化領域は、前記積層方向に (001) 面が配向した結晶構造を有する、請求項 4 に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 6】

前記少なくとも一つの結晶化領域は、前記トンネルバリア層の面内方向に沿った幅を有し、
前記幅の最大値は、8 nm 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 7】

前記少なくとも一つの結晶化領域の少なくとも一部は、前記第一の強磁性層及び前記第二の強磁性層の少なくとも一つと格子整合している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

30

【請求項 8】

前記第一の強磁性層、前記第二の強磁性層、及び前記トンネルバリア層の少なくとも一つは、双晶を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 9】

前記双晶は面心立方格子構造を有し、その双晶面は、(111) 面である、又は前記双晶は体心立方格子構造を有し、その双晶面は、(112) 面である、請求項 8 に記載の磁気抵抗効果素子。

40

【請求項 10】

前記式 (1) において、A は、Mg を表し、B は、Al を表す、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 11】

前記式 (1) において、 $0 < x < 0.5$ である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 12】

前記第一の強磁性層及び前記第二の強磁性層の少なくとも一つは、前記トンネルバリア層と接する Co_zFe_{100-z} ($0 < z < 80$) からなる領域を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の磁気抵抗効果素子。

50

【請求項 13】

第一の強磁性層を形成する工程と、

前記第一の強磁性層上に $MgAl$ 合金層を形成する工程と、

前記 $MgAl$ 合金層を酸化して、少なくとも一つのアモルファス領域と、 $Mg_{1-x}Al_xO_y$ ($0 < x < 1$ 、 $0.35 < y < 1.7$) で表される組成を有する少なくとも一つの結晶化領域とを含むトンネルバリア層を形成する工程と、

前記トンネルバリア層上に第二の強磁性層を形成する工程と、
を備え、

前記トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、

前記トンネルバリア層の前記上面の最大高さ粗さ及び前記下面の最大高さ粗さのうち、より大きな最大高さ粗さを R_z とし、前記トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $R_z / t < 1$ である、磁気抵抗効果素子を製造する方法。

10

【請求項 14】

前記 $MgAl$ 合金層を酸化する前記工程は、ラジカル酸化、プラズマ酸化、オゾン酸化、及び自然酸化の少なくとも一つによって前記 $MgAl$ 合金層を酸化する工程を含む、請求項 13 に記載の磁気抵抗効果素子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

強磁性トンネル接合 (MTJ) 素子は、大きな磁気抵抗効果比 (MR 比) を示すことができるので、近年、磁気ヘッドや不揮発性ランダムアクセス磁気メモリ (MRAM) といった磁気デバイスに用いられている。MTJ 素子は、例えば、二つの強磁性層と、当該二つの強磁性層の間に設けられたトンネルバリア層とから構成される。強磁性層は、例えば、 Co 、 Fe 、 Co 合金、 Fe 合金、 $CoFe$ 合金及び Co 基ホイスラー合金を含み、トンネルバリア層は、例えば、スピネル構造を有する $MgAl_2O_4$ を含む。これにより、コヒーレントトンネル効果を生み出し、その結果、大きな MR 比を実現している。

【0003】

30

特許文献 1 及び特許文献 2 は、共に、強磁性トンネル接合体とそれを用いた磁気抵抗効果素子並びにスピントロニクスデバイスを開示する。また、特許文献 1 は、トンネルバリア層がスピネル構造の $MgAl_2O_4$ を含む強磁性トンネル接合体を開示し、特許文献 2 は、トンネルバリア層が不規則スピネル構造の $(Mg_{1-x}Al_x)_2O_3$ ($0 < x < 1$) を含む強磁性トンネル接合体を開示する。いずれの特許文献においても、強磁性トンネル接合体は、スピネル構造の結晶質酸化物のトンネルバリア層を二つの強磁性層で直接挟んだ構造を有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【文献】特許第 5586028 号公報

【文献】特開 2013-175615 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

磁気ヘッドや MRAM といった磁気デバイスに用いられる MTJ 素子では、当該 MTJ 素子の単位面積当たりの抵抗値である面積抵抗 (RA) を小さくするための膜開発が行われている。一方、新しいタイプの磁界センサや磁壁移動を利用したアナログメモリといった磁気デバイスに用いられる MTJ 素子では、当該 MTJ 素子の RA を高くすることが望まれている。MTJ 素子の RA を高くする手法としては、トンネルバリア層の厚さを大きく

50

する手法が知られている。しかし、この手法によると、 R_A が高くなるものの、トンネルバリア層のなかにピンホールが混入する等の理由によってMR比が低減するといった問題が生じる。そのため、MR比の低減を抑制しつつ、MTJ素子の R_A を高くすることが困難であった。

【0006】

本発明は、これらに鑑みてなされたものであり、MR比の低減を抑制しつつ、高い R_A を有する磁気抵抗効果素子、及びそのような磁気抵抗効果素子を製造する方法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】

【0007】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子は、第一の強磁性層と、第二の強磁性層と、第一の強磁性層と第二の強磁性層との間に積層されたトンネルバリア層と、を備え、トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、トンネルバリア層の上面の最大高さ粗さ及び下面の最大高さ粗さのうち、より大きな最大高さ粗さを R_z とし、トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $R_z / t < 1$ であり、トンネルバリア層は、少なくとも一つのアモルファス領域を含む。

【0008】

この磁気抵抗効果素子によれば、トンネルバリア層が、その上面及び／又は下面に大きさが R_z の最大高さ粗さを有すると共に、少なくとも一つのアモルファス領域を含むため、高い R_A を実現することができる。また、トンネルバリア層において $R_z / t < 1$ が満たされるため、トンネルバリア層の厚さに対して当該最大高さ粗さが過剰となることに起因するMR比の低減を防止できる。

【0009】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層は、少なくとも一つの結晶化領域を更に含み、積層方向に沿った断面において、トンネルバリア層全体の面積に占める少なくとも一つの結晶化領域の面積の割合は、5%より大きく、かつ、65%より小さくてもよい。

【0010】

この磁気抵抗効果素子によれば、積層方向に沿った断面において、結晶化領域の当該割合が5%より大きいので、アモルファス領域の割合が過大となることに基づくMR比の低減を抑制できる。また、結晶化領域の割合が65%より小さいので、アモルファス領域の割合が十分に大きくなるため、トンネルバリア層の一部を結晶化させるためのプロセス処理により生じるおそれのある強磁性層の劣化によるMR比の低減が防止されると共に、 R_A が十分に高くなる。

【0011】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、少なくとも一つの結晶化領域は、積層方向に(001)面が配向した結晶構造を有してもよい。

【0012】

この磁気抵抗効果素子によれば、この(001)面が配向した結晶化領域によって、高いコヒーレントトンネル効果を得ることができる。この磁気抵抗効果素子は、高いMR比を有することができる。

【0013】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、少なくとも一つの結晶化領域は、トンネルバリア層の面内方向に沿った幅を有し、この幅の最大値は、8nm未満であってもよい。

【0014】

この磁気抵抗効果素子によれば、トンネルバリア層の結晶化領域において、トンネルバリア層と、第一の強磁性層及び第二の強磁性層の少なくとも一つとの格子不整合が生じた場合も、格子不整合が生じる領域を小さくすることができる。その結果、この磁気抵抗効果素子は、より高いMR比を有することができる。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、少なくとも一つの結晶化領域の少なくとも一部は、第一の強磁性層及び第二の強磁性層の少なくとも一つと格子整合してもよい。

【 0 0 1 6 】

この磁気抵抗効果素子によれば、高いコヒーレントトンネル効果を得ることができる。この磁気抵抗効果素子は、より高いMR比を有することができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、第一の強磁性層、第二の強磁性層、及びトンネルバリア層の少なくとも一つは、双晶を含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

この磁気抵抗効果素子によれば、トンネルバリア層の上面及び下面が粗さを有すること
10
に起因してこれらの層の界面近傍に生じ得る歪を、この双晶によって緩和することができる。その結果、トンネルバリア層と、第一及び/又は第二の強磁性層との界面における格子歪が緩和される。

【 0 0 1 9 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、上記双晶は面心立方格子構造を有し、その双晶面は、(1 1 1) 面である、又は上記双晶は体心立方格子構造を有し、その双晶面は、(1 1 2) 面であってもよい。

【 0 0 2 0 】

この磁気抵抗効果素子によれば、上記双晶が、当該双晶の結晶構造の種類に応じて適切な双晶面を有することができるので、トンネルバリア層と、第一及び第二の強磁性層との
20
界面における格子歪がさらに緩和される。この磁気抵抗効果素子は、より高いMR比を有することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層は、式(1)で表される組成を有する酸化物材料を含んでもよい。

$A_{1-x}B_xO_y \dots (1)$

式(1)中、Aは、Mg、Zn、Cu、Cd、Li、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Hg、及びVからなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、Bは、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Rh、Ir、Ge、及びCoからなる群より
30
選択される少なくとも一種の元素を表し、 $0 < x \leq 1$ 、及び、 $0.35 \leq y \leq 1.7$ である。

【 0 0 2 2 】

この磁気抵抗効果素子によれば、トンネルバリア層の結晶化領域において、第一及び第二の強磁性層との格子不整合をより小さくすることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、式(1)において、Aは、Mgを表し、Bは、Alを表してもよい。

【 0 0 2 4 】

この磁気抵抗効果素子によれば、この構成によって、トンネルバリア層が大きなMR比を実現するための機能を十分に発揮できる。
40

【 0 0 2 5 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、式(1)において、 $0 < x < 0.5$ であってもよい。

【 0 0 2 6 】

この磁気抵抗効果素子によれば、式(1)において、トンネルバリア層が大きなMR比を実現するための機能を更に十分に発揮できる。

【 0 0 2 7 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、第一の強磁性層及び第二の強磁性層の少なくとも一つは、トンネルバリア層と接する Co_zFe_{100-z} ($0 < z < 80$) からなる領域を有してもよい。
50

【 0 0 2 8 】

この磁気抵抗効果素子によれば、当該領域のスピン分極率が高くなると共に、当該領域とトンネルバリア層との間の格子不整合を小さくすることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子を作製する方法は、第一の強磁性層を形成する工程と、第一の強磁性層上に $MgAl$ 合金層を形成する工程と、 $MgAl$ 合金層を酸化して、少なくとも一つのアモルファス領域と、 $Mg_{1-x}Al_xO_y$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0.35 \leq y \leq 1.7$) で表される組成を有する少なくとも一つの結晶化領域とを含むトンネルバリア層を形成する工程と、トンネルバリア層上に第二の強磁性層を形成する工程と、を備え、トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、トンネルバリア層の上面の最大高さ粗さ及び下面の最大高さ粗さのうち、より大きな最大高さ粗さを R_z とし、トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $R_z / t < 1$ である。

10

【 0 0 3 0 】

この磁気抵抗効果素子を作製する方法によれば、 MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を有する磁気抵抗効果素子を製造できる。

【 0 0 3 1 】

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子を作製する方法では、 $MgAl$ 合金層を酸化する工程は、ラジカル酸化、プラズマ酸化、オゾン酸化、及び自然酸化の少なくとも一つによって $MgAl$ 層を酸化する工程を含んでもよい。

【 0 0 3 2 】

この磁気抵抗効果素子を作製する方法によれば、上述のような所定の態様のトンネルバリア層を効率よく形成することができる。

20

【発明の効果】

【 0 0 3 3 】

本発明によれば、 MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を有する磁気抵抗効果素子、及びそのような磁気抵抗効果素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 4 】

【図 1】図 1 は、実施形態に係る磁気抵抗効果素子の積層方向に沿った断面を示す図である。

30

【図 2】図 2 は、図 1 に示される領域 E 1 の一例を拡大して示す図である。

【図 3】図 3 は、図 1 に示される領域 E 1 の他の例を拡大して示す図である。

【図 4】図 4 は、実施例 1 に係る磁気抵抗効果素子の MR 比を評価できる磁気抵抗デバイスを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 5 】

以下、添付図面を参照して、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、各図面において、可能な場合には同一要素には同一符号を用いる。また、図面中の構成要素内及び構成要素間の寸法比は、図面の見易さのため、それぞれ任意となっている。本実施形態では、図 1 から図 3 に対して直交座標系に基づく X 軸、 Y 軸、 Z 軸を設定しているが、これらの各軸は、説明のために便宜的に設定されており、磁気抵抗効果素子の積層方向に Z 軸が設定される。

40

【 0 0 3 6 】

図 1 は、実施形態に係る磁気抵抗効果素子の積層方向に沿った断面を示す図である。磁気抵抗効果素子 1 は、例えば、基板 10、下地層 20、磁気抵抗層 30、及びキャップ層 40 をこの順に備える。図 1 では、分かりやすく記載するために、積層方向 (Z 軸方向) における各層の厚さを拡大して磁気抵抗効果素子 1 を描いている。

【 0 0 3 7 】

基板 10 は、例えば、シリコン単結晶、金属酸化物単結晶、熱酸化珪素膜付シリコン単結晶、サファイア単結晶、セラミック、石英、及びガラスを含む。基板 10 に含まれる材

50

料は、適度な機械的強度を有し、且つ熱処理や微細加工に適した材料であれば、特に限定されない。金属酸化物単結晶としては、例えば、MgO単結晶が挙げられ、MgO単結晶を含む基板によれば、例えば、スパッタ法を用いて容易にエピタキシャル成長膜が形成される。

【0038】

下地層20は、磁気抵抗層30の結晶性を向上させるために設けられ、また、磁気抵抗効果素子1の磁気抵抗特性を測定するための電極として利用することができる。下地層20は、例えば、電極のための下部電極層21と、当該下部電極層21上に設けられたバッファ層22とを含む。

【0039】

下部電極層21は、例えば、Al、Ag、Au、Cu、Cr、Pt、Ru、Ta、V、及びWのうち少なくとも一つの金属元素を含み、これらの金属元素の合金、又はこれら金属元素の2種類以上からなる材料の積層体を含んでもよい。金属元素の合金には、例えば、立方晶系のAgZn合金、AgMg合金及びNiAl合金が挙げられる。金属元素の2種類以上からなる材料の積層体には、例えば、TaとRuとを含む材料の積層体が挙げられる。具体的には、下部電極層21は、Ta、Ru、及びTaからなる3層積層体を含むことができる。

【0040】

下部電極層21は上面21aを有し、上面21aに対しては、CMP研磨(Chemical Mechanical Polishing)を施すことができる。CMP研磨は、例えば、CMP装置を用いて、下部電極層21の上面21aが所望の粗さになるように当該上面21aを研磨する。CMP研磨の研磨時間によって、上面21aの粗さを制御すること可能である。一例では、CMP研磨の研磨時間が長くすることによって、上面21aの粗さを低減させることができる。CMP研磨のためのスラリーには、例えば、アルミナが用いられる。

【0041】

下部電極層21のZ軸方向の厚さは、例えば、10nm以上、かつ1000nm以下の範囲である。また、この厚さは、例えば、30nm以上、かつ150nm以下の範囲である。

【0042】

研磨後の下部電極層21は上面21a上にバッファ層22を積層することができて、バッファ層22は、例えば、下部電極層21と同様に、金属元素を含む。金属元素は、例えば、Al、Ag、Au、Cu、Cr、Pt、Ru、Ta、V、及びWの少なくとも一つであり、バッファ層22は、これらの金属元素の合金、又はこれら金属元素の2種類以上からなる材料の積層体を含んでもよい。金属元素の合金は、例えば、立方晶系のAgZn合金、AgMg合金及びNiAl合金である。バッファ層22は、具体的には、Ta及びRuからなる2層積層体を含むことができる。

【0043】

バッファ層22のZ軸方向の厚さは、例えば、1nm以上、かつ10nm以下の範囲である。また、この厚さは、例えば、2nm以上、かつ5nm以下の範囲である。

【0044】

下地層20と基板10との間には、必要に応じて、上部の層の結晶配向を制御するための結晶配向層が設けられてもよい。結晶配向層は、例えば、MgO、TiN及びNiTa合金の少なくとも一種類を含む。

【0045】

磁気抵抗層30は、第一の強磁性層31と、第二の強磁性層32と、トンネルバリア層33と、反強磁性層34と、第三の強磁性層35と、磁気結合層36とを備える。トンネルバリア層33は、絶縁材料で構成され、第一の強磁性層31と第二の強磁性層32との間に積層される。反強磁性層34は、第二の強磁性層32のトンネルバリア層33側とは反対側に配置され、本実施形態では第三の強磁性層35上に積層される。第一の強磁性層31は、例えば、下地層20上に積層され、第一の強磁性層31、トンネルバリア層33

10

20

30

40

50

、第二の強磁性層 3 2、磁気結合層 3 6、及び第三の強磁性層 3 5 は、この順に配列する。第一の強磁性層 3 1 は、磁化自由層として機能し、また、第二の強磁性層 3 2、磁気結合層 3 6、第三の強磁性層 3 5 及び反強磁性層 3 4 は、共同して磁化固定層として機能することができる。

【 0 0 4 6 】

磁化自由層として機能する第一の強磁性層 3 1 は、例えば、Fe、Co - Fe、Co - Fe - B 及び強磁性のホイスラー合金等の軟磁気特性を有する強磁性材料で構成される。

【 0 0 4 7 】

第一の強磁性層 3 1 の Z 軸方向の厚さは、例えば、0.5 nm 以上、かつ 100 nm 以下の範囲である。また、この厚さは、例えば、0.8 nm 以上、かつ 20 nm 以下の範囲である。

10

【 0 0 4 8 】

本実施形態において、磁化固定層は、合成反強磁性 (synthesized anti-ferro magnetic) 構造 (SAF 構造) と呼ばれる構造を有する。即ち、磁気抵抗層 3 0 は、磁化固定層として、第二の強磁性層 3 2 及び反強磁性層 3 4 に加えて、第二の強磁性層 3 2 と反強磁性層 3 4 との間に設けられた第三の強磁性層 3 5 と、第二の強磁性層 3 2 と第三の強磁性層 3 5 との間に設けられた磁気結合層 3 6 を更に有する。第二の強磁性層 3 2 と第三の強磁性層 3 5 とは、磁気結合層 3 6 を介した交換結合によって、互いに反強磁性的に結合している。第三の強磁性層 3 5 は、第二の強磁性層 3 2 と同様の構成を有することができる。磁気結合層 3 6 は、例えば Ru、Rh、又は Ir 等の非磁性金属で構成され、その Z 軸方向の厚さは、例えば、0.3 nm 以上、かつ 2 nm 以下の範囲である。本実施形態において、磁化固定層は、必要に応じて、SAF 構造を有しなくてもよい。この場合、磁化固定層は、磁気結合層 3 6 及び第三の強磁性層 3 5 を有さず、反強磁性層 3 4 は第二の強磁性層 3 2 の上に直接積層される。

20

【 0 0 4 9 】

磁化固定層の第二の強磁性層 3 2 及び第三の強磁性層 3 5 の磁化方向は、磁化自由層として機能する第一の強磁性層 3 1 の磁化方向に比べて、外部磁界に対して変化し難い。第二の強磁性層 3 2 及び第三の強磁性層 3 5 の磁化方向は、測定対象の外部磁界等の使用中に印加され得る外部磁界に対して実質的に固定されており、当該外部磁界に対して実質的に変化しないことが好ましい。本実施形態では、このような第二の強磁性層 3 2 及び第三の強磁性層 3 5 の磁化方向の態様を、反強磁性層 3 4 と第三の強磁性層 3 5 とを交換結合させて、第三の強磁性層 3 5 に直接的に、第二の強磁性層 3 2 に間接的に一方向磁気異方性を付与することによって実現している。当該磁化方向の態様は、反強磁性層 3 4 を用いずに実現することも可能であるため、磁気抵抗層 3 0 は反強磁性層 3 4 を有していなくてもよい。磁化固定層が SAF 構造を有さない場合も、同様の理由で磁気抵抗層 3 0 は反強磁性層 3 4 を有していなくてもよい。一方、磁化自由層として機能する第一の強磁性層 3 1 は、例えば、軟磁性材料で構成され、磁化方向が実質的に固定されていない。そのため、磁気抵抗層 3 0 に外部磁界が印加されると、その方向に磁化方向が容易に変化する。磁気抵抗層 3 0 に外部磁場が印加され、第一の強磁性層 3 1 及び第二の強磁性層 3 2 の相対的な磁化方向が変化することによって、磁気抵抗層 3 0 の抵抗値が変化して、磁気抵抗効果素子 1 が磁気抵抗効果を発揮する。

30

40

【 0 0 5 0 】

第二の強磁性層 3 2 及び第三の強磁性層 3 5 は、強磁性材料で構成されることができる。磁化固定層のための強磁性材料としては、例えば、Ni、Fe、Ru、Mn、Ir、及び Co のうち少なくとも一種の元素を有する金属または合金が挙げられる。合金の具体例としては、Co - Fe 合金、Ni - Fe 合金、Co - B 合金、Fe - B 合金又は Co - Fe - B 合金等が挙げられる。Co - Fe - Al 合金、Co - Fe - Si 合金、Co - Mn - Si 合金、Co - Mn - Ge 合金、Co - Fe - Al - Si 合金、及び Co - Fe - Ga - Ge 合金といったホイスラー合金が挙げられる。第二の強磁性層 3 2 は、例えば、Co - Fe - B 合金及び Co - Fe 合金などの多層膜が繰り返し積層された構造を有するこ

50

とができる。

【0051】

第二の強磁性層32のZ軸方向の厚さは、例えば、2nm以上、かつ10nm以下の範囲である。また、この厚さは、例えば、3nm以上、かつ7nm以下の範囲である。第三の強磁性層35のZ軸方向の厚さは、例えば、1nm以上、かつ8nm以下の範囲である。また、この厚さは、例えば、2nm以上、かつ6nm以下の範囲である。

【0052】

反強磁性層34は、例えば、FeMn合金、PtMn合金、PtCrMn合金、NiMn合金、IrMn合金、NiO、Fe₂O₃等の反強磁性材料で構成される。

【0053】

反強磁性層34のZ軸方向の厚さは、例えば、5nm以上、かつ20nm以下の範囲である。

【0054】

磁気抵抗層30においては、第一の強磁性層31及び第二の強磁性層32の一方が磁化自由層として機能し、他方が磁化固定層の一部として機能すればよい。このため、本実施形態の変形例として、第一の強磁性層31が磁化固定層の一部として機能し、第二の強磁性層32が単独で磁化自由層として機能してもよい。この場合、反強磁性層34は、第一の強磁性層31のトンネルバリア層33側とは反対側に直接又はSAF構造を構成するように磁気結合層36及び第三の強磁性層35を介して設けられ、第一の強磁性層31に直接的又は間接的に一方向磁気異方性を付与する。

【0055】

磁気抵抗効果素子1は、磁気抵抗層30上にキャップ層40を備えることができる。キャップ層40は、磁気抵抗層30を保護するために設けられる。キャップ層40は、例えば、Ru、Ag、Al、Cu、Au、Cr、Mo、Pt、W、Ta、Pd、及びIrの一以上の金属元素、これら金属元素の合金、又は、これら金属元素の2種類以上からなる材料の積層体を含んでよい。必要に応じて、キャップ層40上には、磁気抵抗効果素子1にZ軸方向に沿って電流を流すための上部電極を設けてもよい。

【0056】

図2は、図1に示される領域E1の一例を拡大して示す図であり、磁気抵抗層30の積層方向（Z軸方向）に沿った断面のうちの一つの例を示す図である。図2に示されるように、トンネルバリア層33は、上面33aと、上面33aの反対側に位置する下面33bとを有する。上面33aは、第二の強磁性層32側に位置し、下面33bは、第一の強磁性層31側に位置することができる。トンネルバリア層33の上面33aは、表面粗さを有する。上面33aは、当該表面粗さに起因して、例えば、一つ又は複数の突起33cと一つ又は複数の窪み33dとを有する。

【0057】

トンネルバリア層33の上面33aは、上記表面粗さとしての最大高さ粗さR_{z1}を有する。この最大高さ粗さR_{z1}は、JISB 0601：2013規格によって規定される。この規格に従い、上面33aの最大高さ粗さR_{z1}は、上面33aの粗さ曲線のうちの基準長さL_{r1}の範囲内において、平均線A_{v1}（基準長さL_{r1}の範囲内における上面33aの粗さ曲線の算術平均高さ）から最も高い突起33cの高さR_{p1}と、平均線A_{v1}から最も低い窪み33dの深さR_{v1}との和の値として定義される。上面33aの上記粗さ曲線は、例えば、TEM（透過電子顕微鏡）、STEM（走査型透過電子顕微鏡）、SEM（走査電子顕微鏡）又はAFM（原子間力顕微鏡）によって測定される。基準長さL_{r1}は、磁気抵抗層30の面内方向（XY面内方向）に沿った方向の所定の長さであり、例えば、4nm、8nm、10nm、20nm、又は30nmである。

【0058】

トンネルバリア層33の下面33bは、上面33aと同様に、表面粗さを有し、当該表面粗さに起因して、例えば、一つ又は複数の突起33fと一つ又は複数の窪み33gとを有する。下面33bの最大高さ粗さR_{z2}は、上面33aの最大高さ粗さR_{z1}と同様に

10

20

30

40

50

、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 規格によって規定される。最大高さ粗さ $R_z 2$ は、下面 3 3 b の粗さ曲線のうちの基準長さ $L_r 2$ の範囲内において、平均線 $A_v 2$ から最も高い突起 3 3 f の高さ $R_p 2$ と、平均線 $A_v 2$ から最も低い窪み 3 3 g の深さ $R_v 2$ との和の値として定義される。下面 3 3 b の上記粗さ曲線も、T E M などによって測定され、基準長さ $L_r 2$ は、磁気抵抗層 3 0 の面内方向に沿って、例えば、4 n m、8 n m、1 0 n m、2 0 n m、又は 3 0 n m である。図 2 は、基準長さ $L_r 1$ が基準長さ $L_r 2$ と同じ長さである例を図示しているが、基準長さ $L_r 1$ は、基準長さ $L_r 2$ と異なる長さであってもよい。

【 0 0 5 9 】

磁気抵抗効果素子 1 においては、トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a の最大高さ粗さ $R_z 1$ 及び下面 3 3 b の最大高さ粗さ $R_z 2$ のうち、より大きな最大高さ粗さを R_z とすることができる。トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a が最大高さ粗さ R_z を有してもよいし、下面 3 3 b が最大高さ粗さ R_z を有してもよい。上面 3 3 a の最大高さ粗さ $R_z 1$ が下面 3 3 b の最大高さ粗さ $R_z 2$ と同じであるときには、上面 3 3 a 及び下面 3 3 b が、共に最大高さ粗さ R_z を有してもよい。トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a 及び / 又は下面 3 3 b が最大高さ粗さ R_z を有する。図 2 では、下面 3 3 b よりも上面 3 3 a の方がより大きな最大高さ粗さ R_z を有する場合を示している。

10

【 0 0 6 0 】

トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さを t としたとき、Z 軸方向に沿った磁気抵抗層 3 0 の断面のうちの少なくとも 1 つの断面において、 $R_z / t < 1$ である。トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さ t は、上面 3 3 a の最大高さ粗さ $R_z 1$ が、最大高さ粗さ R_z であるときには、例えば、基準長さ $L_r 1$ の範囲内においてトンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さを算術平均することによって求められる。トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さ t は、例えば、T E M (透過電子顕微鏡)、S T E M (走査型透過電子顕微鏡) 又は S E M (走査電子顕微鏡) によって測定される。トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さ t は、下面 3 3 b の最大高さ粗さ $R_z 2$ が、最大高さ粗さ R_z であるときには、例えば、基準長さ $L_r 2$ の範囲内においてトンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さを算術平均することによって求められる。

20

【 0 0 6 1 】

本実施形態では、磁気抵抗層 3 0 の Z 軸方向に沿った断面のうち、少なくとも互いに直交する 2 つの断面において $R_z / t < 1$ であることが好ましく、磁気抵抗層 3 0 の Z 軸方向に沿った実質的に全ての断面において $R_z / t < 1$ であることがさらに好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a 及び下面 3 3 b の表面粗さは、磁気抵抗効果素子 1 のトンネルバリア層 3 3 よりも下方の要素の上面 (例えば、下部電極層 2 1 の上面 2 1 a (図 1 参照)) の表面粗さにも起因する。そのため、トンネルバリア層 3 3 の最大高さ粗さ R_z の大きさは、当該要素の上面 (例えば上面 2 1 a) の表面粗さ (例えば最大高さ粗さ) を制御することによって、所定の大きさに制御することができる。トンネルバリア層 3 3 の最大高さ粗さ R_z の大きさは、当該要素の上面の最大高さ粗さの大きさと比較して、同程度であってもよいし、大きくてもよいし、小さくてもよい。

40

【 0 0 6 3 】

トンネルバリア層 3 3 の最大高さ粗さ R_z は、例えば 0 . 2 n m 以上、3 . 2 n m 以下であることが好ましく、0 . 6 n m 以上、1 . 8 n m 以下であることがさらに好ましい。トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向の厚さは、例えば 1 n m 以上、3 . 2 n m 以下であることが好ましく、1 . 6 n m 以上、2 . 2 n m 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 4 】

図 2 に示されるように、トンネルバリア層 3 3 は、少なくとも一つのアモルファス領域 6 1 と、少なくとも一つ of 結晶化領域 6 2 とを含む。アモルファス領域 6 1 と結晶化領域 6 2 とは、互いに、例えば、境界 3 3 e によって分けられることができる。トンネルバリア層 3 3 は、実質的に少なくとも一つのアモルファス領域 6 1 と少なくとも一つ of 結晶

50

化領域 6 2 のみで構成されてもよい。アモルファス領域 6 1 と結晶化領域 6 2 は、実質的に同じ組成を有するが、実質的に異なる組成を有していてもよい。

【 0 0 6 5 】

アモルファス領域 6 1 は、トンネルバリア層 3 3 内に少なくとも一つ含まれる。アモルファス領域 6 1 の数は、トンネルバリア層 3 3 全体の中において、例えば、2 であってよく、また、5 であってよい。結晶化領域 6 2 は、トンネルバリア層 3 3 内に少なくとも一つ含まれる。結晶化領域 6 2 の数は、トンネルバリア層 3 3 全体の中において、例えば、2 であってよく、また、5 であってよい。トンネルバリア層 3 3 全体の中において、アモルファス領域 6 1 の数と、結晶化領域 6 2 の数とは、互いに同一であってよく、互いに異なってもよい。

10

【 0 0 6 6 】

トンネルバリア層 3 3 の結晶構造の特定には、TEM および STEM を使った局所電子回折法を用いることができる。局所電子回折法は、ナノメートルスケールまで電子線を絞った場合はナノビーム電子回折法、サブナノメートルスケールまで電子線を絞った場合はオングストローム電子回折法と呼ばれることもある。トンネルバリア層 3 3 の局所的な領域が結晶化している場合、対応する電子回折像はスポットパターンとなり、トンネルバリア層 3 3 の局所的な領域がアモルファスの場合は、対応する電子回折像はハローパターンとなる。そのため、局所電子回折法によれば、トンネルバリア層 3 3 の局所的な領域が結晶化しているか、又はアモルファス化しているかを判別することができる。

【 0 0 6 7 】

20

上述のような磁気抵抗効果素子 1 においては、トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a 及び / 又は下面 3 3 b が最大高さ粗さ R_z を有する。そのため、上面 3 3 a 及び / 又は下面 3 3 b が実質的に平坦である場合と比較して、上面 3 3 a 及び / 又は下面 3 3 b の面積が増加するため、磁気抵抗効果素子 1 の RA (XY 平面における単位面積当たりの抵抗値) が高くなる。さらに、トンネルバリア層 3 3 が、少なくとも一つのアモルファス領域 6 1 を含むため、当該領域が結晶化している場合と比較して、磁気抵抗効果素子 1 の RA が高くなる。また、トンネルバリア層 3 3 において $R_z / t < 1$ が満たされるため、トンネルバリア層 3 3 の厚さ t に対して上面 3 3 a の最大高さ粗さ R_z が過剰となることに起因する MR 比の低減を防止できる。これにより、本実施形態の磁気抵抗効果素子 1 によれば、 MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を実現することができる。

30

【 0 0 6 8 】

本実施形態の磁気抵抗効果素子 1 のトンネルバリア層 3 3 において、 $0.1 < R_z / t$ であることが好ましく、 $0.32 < R_z / t$ であることがさらに好ましい。これにより、上面 3 3 a の面積が十分に増加するため、磁気抵抗効果素子 1 の RA を十分に高くすることができる。この R_z / t の下限値に関する条件は、上述の R_z / t の上限値に関する条件と同様に、 Z 軸方向に沿った磁気抵抗層 3 0 の断面のうちの少なくとも 1 つの断面において満たされればよく、磁気抵抗層 3 0 の Z 軸方向に沿った断面のうち、少なくとも互いに直交する 2 つの断面において満たされることが好ましく、磁気抵抗層 3 0 の Z 軸方向に沿った実質的に全ての断面において満たされることがさらに好ましい。

【 0 0 6 9 】

40

図 2 では、トンネルバリア層 3 3 内において、アモルファス領域 6 1 と結晶化領域 6 2 とが、トンネルバリア層 3 3 の概ね面内方向 (XY 面内方向) に並んだ例が示されているが、アモルファス領域 6 1 と結晶化領域 6 2 とは、積層方向 (Z 軸方向) に並んでもよい。例えば、トンネルバリア層 3 3 内において、アモルファス領域 6 1 の上に結晶化領域 6 2 が並んでいてもよく、例えば、アモルファス領域 6 1、結晶化領域 6 2、及びアモルファス領域 6 1 がこの順に積層方向に並んでいてもよい。

【 0 0 7 0 】

トンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向に沿った断面のうちの少なくとも 1 つの断面 (好ましくはトンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向に沿った断面のうち、少なくとも互いに直交する 2 つの断面、さらに好ましくはトンネルバリア層 3 3 の Z 軸方向に沿った実質的に全ての断

50

面)において、トンネルバリア層33全体の面積に占める少なくとも一つの結晶化領域62の面積の割合は、5%より大きく、かつ、65%より小さいことが好ましく、20%より大きく、かつ、50%より小さいことがさらに好ましい。

【0071】

当該面積割合が5%（好ましくは20%）より大きい場合、アモルファス領域61の割合が過大となることに基づくMR比の低減を抑制できる。また、当該面積の割合が65%（好ましくは50%）より小さい場合、アモルファス領域61の割合が十分に大きくなるため、トンネルバリア層33の一部を結晶化させるためのプロセス処理により生じるおそれのある第一の強磁性層31及び第二の強磁性層32の少なくとも一つの劣化によるMR比の低減が防止されると共に、RAが十分に高くなる。少なくとも一つの結晶化領域62の当該面積の割合は、例えば、トンネルバリア層33を形成する際に行うアニール工程のアニール温度によって制御されることができ、少なくとも一つのアモルファス領域61の当該面積の割合に比べて、大きくてもよく、ほぼ等しくてもよく、また、小さくてもよい。

10

【0072】

面内方向に沿った少なくとも一つの断面においても、トンネルバリア層33全体の面積に占める少なくとも一つのアモルファス領域61の面積の割合は、トンネルバリア層33全体の面積に占める少なくとも一つの結晶化領域62の面積の割合に比べて、大きくてもよく、ほぼ等しくてもよく、また、小さくてもよい。本実施形態では、少なくとも一つの結晶化領域62の当該面積の割合は、5%より大きく、かつ、65%より小さいことが好ましく、20%より大きく、かつ、50%より小さいことがさらに好ましい。

20

【0073】

少なくとも一つのアモルファス領域61は、トンネルバリア層33の面内方向に沿った幅W61を有し、少なくとも一つの結晶化領域62は、トンネルバリア層33の面内方向に沿った幅W62を有する。アモルファス領域61の幅W61は、例えば、1nm以上、30nm以下であり、結晶化領域62の幅W62は、例えば、0.15nm以上、8nm未満である。本実施形態において、幅W61及び幅W62は、共に、面内方向（XY面内方向）に沿って規定される幅の最大値を示す。図2は、幅W61及び幅W62が、共にX軸方向に沿った幅の最大値である例を示している。

【0074】

磁気抵抗効果素子1では、結晶化領域62の幅W62が8nm未満であってもよいので、トンネルバリア層33の結晶化領域62において、トンネルバリア層33と、第一の強磁性層31及び第二の強磁性層32の少なくとも一つとの格子不整合が生じた場合も、格子不整合が生じる領域を小さくすることができる。その結果、磁気抵抗効果素子1は、より高いMR比を有することができる。当該効果は、結晶化領域62の幅W62が5nm未満であるとき、より顕著に発揮される。

30

【0075】

少なくとも一つのアモルファス領域61は、Z軸方向に沿った高さH61を有し、少なくとも一つの結晶化領域62は、Z軸方向に沿った高さH62を有する。アモルファス領域61の高さH61は、例えば、0.2nm以上、3nm以下であり、結晶化領域62の高さH62は、例えば、0.2nm以上、3nm以下である。

40

【0076】

本実施形態では、少なくとも一つの結晶化領域62は、Z軸方向に(001)面が配向した結晶構造を有してもよい。磁気抵抗効果素子1は、この(001)面が配向した結晶化領域62によって、高いコヒーレントトンネル効果を得ることができて、その結果、高いMR比を有することができる。この効果は、結晶化領域62が、MgO、MgAl₂O₄、γ-アルミナで構成されるときに、特に顕著に発揮される。

【0077】

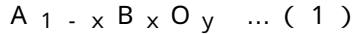
少なくとも一つの結晶化領域62の少なくとも一部は、第一の強磁性層31及び第二の強磁性層32の少なくとも一つと格子整合してもよい。これにより、高いコヒーレントトンネル効果を得ることができる。磁気抵抗効果素子1は、より高いMR比を有することが

50

できる。磁気抵抗効果素子 1 において、結晶化領域 6 2 が第一の強磁性層 3 1 及び第二の強磁性層 3 2 と格子整合していることは、例えば、構造観察によって得られた格子像を逆フーリエ変換した像によって確認できる。

【0078】

トンネルバリア層 3 3 は、次の式 (1) で表されるスピネル構造を有する酸化物材料を含むことができる。



式 (1) 中、A は、Mg、Zn、Cu、Cd、Li、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Hg、及び V からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、B は、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Rh、Ir、Ge、及び Co からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表す。また、 $0 < x < 1$ 、及び、 $0.35 < y < 1.7$ であり、O は酸素を表す。尚、上記スピネル構造には、式 (1) の A と B との原子配列が不規則化した不規則化スピネル構造も含まれる。

10

【0079】

この場合、トンネルバリア層 3 3 の結晶化領域 6 2 において、第一の強磁性層 3 1 及び第二の強磁性層 3 2 との格子不整合をより小さくすることができる。何故なら、トンネルバリア層 3 3 の結晶化領域 6 2 の格子定数と、第一の強磁性層 3 1 及び第二の強磁性層 3 2 の格子定数とのミスマッチを小さくすることができるからである。

【0080】

式 (1) において、A は、Mg を表し、B は、Al を表してもよい。この構成によって、トンネルバリア層 3 3 が大きな MR 比を実現するための機能を十分に発揮できる。

20

【0081】

また、式 (1) において、 $0 < x < 0.5$ であってもよい。これにより、トンネルバリア層 3 3 が大きな MR 比を実現するための機能を更に十分に発揮できる。

【0082】

また、式 (1) において、 $0 < x < 0.5$ 、及び、 $1 < y < 1.33$ であってもよい。この場合、トンネルバリア層 3 3 が大きな MR 比を実現するための機能を更に十分に発揮できる。

【0083】

トンネルバリア層 3 3 は、上述の式 (1) で表されるスピネル構造を有する酸化物材料の他に、MgO または γ -アルミナで構成されることができる。

30

【0084】

磁気抵抗層 3 0 では、第一の強磁性層 3 1、第二の強磁性層 3 2、及びトンネルバリア層 3 3 の少なくとも一つは、双晶を含んでもよい。これにより、トンネルバリア層 3 3 の上面 3 3 a 及び下面 3 3 b が粗さを有することに起因してこれらの層の界面近傍に生じ得る歪を、この双晶によって緩和することができる。その結果、トンネルバリア層 3 3 と、第一の強磁性層 3 1 及び / 又は第二の強磁性層 3 2 との界面における格子歪が緩和される。

【0085】

上記双晶は、面心立方格子構造を有し、その双晶面は、(111) 面である、又は上記双晶は体心立方格子構造を有し、その双晶面は、(112) 面であってもよい。双晶が、当該双晶の結晶構造の種類に応じて適切な双晶面を有することができるので、トンネルバリア層 3 3 と、第一の強磁性層 3 1 及び / 又は第二の強磁性層 3 2 との界面における格子歪がさらに緩和される。磁気抵抗効果素子 1 は、より高い MR 比を有することができる。

40

【0086】

第一の強磁性層 3 1 及び第二の強磁性層 3 2 の少なくとも一つは、トンネルバリア層 3 3 と接する Co_zFe_{100-z} ($0 < z < 80$) からなる領域を有してもよい。これにより、当該領域のスピン分極率が高くなると共に、当該領域とトンネルバリア層 3 3 との間の格子不整合を小さくすることができる。

【0087】

図 3 は、図 1 に示される領域 E 1 の他の例を拡大して示す図であり、磁気抵抗層 3 0 の

50

積層方向（Z軸方向）に沿った断面のうちの他の例を示す図である。

【0088】

図3に示すトンネルバリア層33は、アモルファス領域61と結晶化領域62との間に介在領域63をさらに有する点において、図2に示すトンネルバリア層33と異なる。介在領域63は、トンネルバリア層33を構成する材料のうち、結晶化もアモルファス化もしていない材料で構成される。アモルファス領域61と介在領域63とは、互いに、例えば、境界61aによって区分けされ、結晶化領域62と介在領域63とは、互いに、例えば、境界62aによって区分けされることができる。

【0089】

図3のトンネルバリア層33は、アモルファス領域61と結晶化領域62との間に介在領域63を有することを除いて、図2のトンネルバリア層33と同様の構造を有することができる。図3のトンネルバリア層33は、上面33aと、上面33aの反対側に位置する下面33bとを有する。トンネルバリア層33の上面33aは、表面粗さとしての最大高さ粗さ R_z1 を有する。上面33aは、当該表面粗さに起因して、例えば、一つ又は複数の突起33cと一つ又は複数の窪み33dとを有する。トンネルバリア層33の下面33bは、上面33aと同様に、表面粗さを有し、当該表面粗さに起因して、例えば、一つ又は複数の突起33fと一つ又は複数の窪み33gとを有する。

【0090】

本実施形態において、磁気抵抗効果素子1は、例えば、スパッタ法及び電子ビーム蒸着法といった製造方法によって基板10上に下地層20からキャップ層40までの各層を形成することにより作製される。各層の形成時には、必要に応じて熱処理を行っても良いし、また、さらに必要に応じて、一方向磁気異方性を付与するための磁場印加処理を行っても良い。磁場印加処理の際には適宜熱処理を同時に行っても良い。また、磁気抵抗効果素子1は、電子線等を用いたリソグラフィーおよびA r イオン等を用いたドライエッチングにより、磁気抵抗特性を評価可能な形状に微細加工されてもよい。磁気抵抗効果素子1は、積層方向（各層の膜面に垂直な方向、Z軸方向）に沿って検出用電流が流されるC P P（Current Perpendicular to Plane）構造の磁気抵抗効果素子である。

【0091】

本実施形態に係る磁気抵抗効果素子を製造する方法は、下地層20上に第一の強磁性層31を形成する工程と、第一の強磁性層31上にトンネルバリア層33を形成する工程と、トンネルバリア層33上に第二の強磁性層32を形成する工程とを有する。

【0092】

第一の強磁性層31を形成する工程は、スパッタ法によって実行することができ、この工程では、下地層20上に、例えば、C o F e B層及びC o F e層からなる2層積層体が形成される。

【0093】

トンネルバリア層33を形成する工程は、例えばスパッタ法によって、第一の強磁性層31上にM g A l 合金層を形成する工程と、このM g A l 合金層を酸化して、少なくとも一つのアモルファス領域61と、例えばM g $_{1-x}$ A l $_x$ O $_y$ （ $0 < x \leq 1$ 、 $0.35 \leq y \leq 1.7$ ）で表されるスピネル構造からなる少なくとも一つの結晶化領域62とを含むトンネルバリア層33を形成する工程とを含む。この工程によって形成されたトンネルバリア層33において、その上面33aの最大高さ粗さ R_z1 及び下面33bの最大高さ粗さ R_z2 のうち、より大きな最大高さ粗さを R_z とし、トンネルバリア層33の厚さを t としたとき、積層方向に沿った断面において、 $R_z / t < 1$ である。

【0094】

また、上記M g A l 合金層を酸化する工程は、ラジカル酸化、プラズマ酸化、オゾン酸化、及び自然酸化の少なくとも一つによって上記M g A l 層を酸化する工程を含むことができる。この場合、上述のような所定の態様のトンネルバリア層33を効率よく形成することができる。

【0095】

10

20

30

40

50

第二の強磁性層を形成する工程は、例えば、スパッタ法によって行われ、この工程では、トンネルバリア層 33 上に、例えば、C o F e 層、C o F e B 層及び C o F e 層からなる 3 層積層体が形成される。

【0096】

この磁気抵抗効果素子を作製する方法によれば、MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を有する磁気抵抗効果素子 1 を製造できる。

【実施例】

【0097】

以下、本発明の実施例および比較例により、さらに磁気抵抗効果素子について説明するが、本発明は下記例に制限されない。

【0098】

(実施例 1)

実施例 1 として、図 1 に示す実施形態の磁気抵抗効果素子 1 と同様の構成を有する磁気抵抗効果素子を作製した。実施例 1 に係る説明では、磁気抵抗効果素子 1 に係る説明のために用いられた符号を援用する。なお、実施例 2 以降の実施例、及び比較例においても、同様に、磁気抵抗効果素子 1 に係る説明のために用いられた符号を援用する。

【0099】

実施例 1 では、以下のような手順によって磁気抵抗効果素子 1 を作製した。初めに、S i からなる基板 10 を準備した。基板 10 上には、熱酸化珪素膜を設けた。熱酸化珪素膜が設けられた基板 10 を、マグネトロンスパッタ装置内に設置し、下地層 20 の下部電極層 21 を形成した。下部電極層 21 は、T a 層 (厚さ 5 n m)、R u 層 (厚さ 100 n m)、及び T a 層 (厚さ 30 n m) をこの順に積層した 3 層積層体からなる。下部電極層 21 の形成時の温度は、室温とした。

【0100】

下部電極層 21 を形成した基板 10 をマグネトロンスパッタ装置から取り出して、CMP 装置に設置した。CMP 装置を用いて、下部電極層 21 の上面が所望の粗さになるように、当該上面を研磨した。研磨のためのスラリーには、アルミナを用いた。研磨時間は、60 秒とした。

【0101】

CMP 研磨の後、基板 10 をマグネトロンスパッタ装置内に再び設置し、スパッタ法によって、研磨後の下部電極層 21 上にバッファ層 22 を形成した。バッファ層 22 は、T a 層 (厚さ 2 n m) 及び R u 層 (厚さ 2 n m) からなる 2 層積層体とした。バッファ層 22 の形成時の温度は、室温とした。

【0102】

次に、下地層 20 のバッファ層 22 上に、スパッタ法によって磁気抵抗層 30 を形成した。磁気抵抗層 30 の形成では、初めに、磁化自由層としての第一の強磁性層 31 を形成した。第一の強磁性層 31 は、C o F e B 層 (厚さ 3 n m) 及び C o F e 層 (厚さ 1 n m) からなる 2 層積層体とした。第一の強磁性層 31 の形成時の温度は、室温とした。第一の強磁性層 31 を形成した後の熱処理は行わなかった。

【0103】

続いて、第一の強磁性層 31 上に、トンネルバリア層 33 を形成した。トンネルバリア層 33 の形成では、初めに、第一の強磁性層 31 上に M g A l 合金層を形成し、続いて、M g A l 合金層を酸化した。M g A l 合金層の形成は、スパッタ法によって行い、M g A l 合金層の酸化は、自然酸化によった。アニール処理 (温度 300) を 15 分間行った後、M g A l₂O₄ からなるトンネルバリア層 33 が作製された。トンネルバリア層 33 の厚さ t は、1.80 n m とした。

【0104】

次に、トンネルバリア層 33 上に、S A F 構造の磁化固定層を形成した。磁化固定層は、第二の強磁性層 32 としての C o F e 層 (厚さ 1 n m)、C o F e B 層 (厚さ 3 n m) 及び C o F e 層 (厚さ 1 n m) からなる 3 層積層体、磁気結合層 36 としての R u 層 (厚

10

20

30

40

50

さ 0.8 nm)、第三の強磁性層 35 としての CoFe 層(厚さ 3 nm)、及び反強磁性層 34 としての IrMn 層(厚さ 8 nm)からなる多層積層体とした。磁化固定層の形成時の温度は、室温とした。磁化固定層を形成した後の熱処理は行わなかった。磁化固定層の形成によって、磁気抵抗層 30 が作製された。

【0105】

磁気抵抗層 30 の作製後、磁気抵抗層 30 の磁化固定層上に、キャップ層 40 を形成した。キャップ層 40 は、Ru 層(厚さ 3 nm)及び Ta 層(厚さ 5 nm)を含む 2 層積層体とした。キャップ層 40 の形成時の温度は、室温とした。キャップ層 40 を形成した後の熱処理は行わなかった。

【0106】

キャップ層 40 の形成後に、磁場中熱処理を行い、反強磁性層 34 としての IrMn 層と第三の強磁性層 35 とを交換結合させることにより、第三の強磁性層 35 としての CoFe 層及び第二の強磁性層 32 としての CoFe 層、CoFeB 層及び CoFe 層からなる 3 層積層体に対して一方向磁気異方性を付与した。この磁場中熱処理においては、熱処理温度を 300 とし、熱処理時間を 3 時間とし、印加磁場の強度を 10 kOe (798 kA/m)とした。この磁場中熱処理によって、実施例 1 に係る磁気抵抗効果素子 1 の作製が完了した。

【0107】

(MR 比の測定)

図 4 は、実施例 1 に係る磁気抵抗効果素子の MR 比を測定できる磁気抵抗デバイスを示す図である。磁気抵抗デバイス 50 は、第 1 電極層 51 と、当該第 1 電極層 51 と共に磁気抵抗効果素子 1 を挟む第 2 電極層 52 とを備える。磁気抵抗効果素子 1 は、磁気抵抗特性の測定に適する形状に微細加工した。第 1 電極層 51 が磁気抵抗効果素子 1 の基板 10 上の下地層 20 に接続され、第 2 電極層 52 が磁気抵抗効果素子 1 のキャップ層 40 に接続されている。磁気抵抗デバイス 50 は、電源 53 と電圧計 54 とを更に備え、電源 53 及び電圧計 54 が、共に、第 1 電極層 51 及び第 2 電極層 52 に接続されている。電源 53 によって磁気抵抗効果素子 1 に積層方向に電流を印加し、この際の磁気抵抗効果素子 1 への印加電圧を電圧計 54 によってモニターすることができる。本実施例では、磁気抵抗効果素子 1 に積層方向に一定電流を流した状態で、外部から磁気抵抗効果素子 1 に磁場を掃引しながら磁気抵抗効果素子 1 への印加電圧を電圧計 54 によってモニターすることにより、磁気抵抗効果素子 1 の抵抗変化を測定した。

【0108】

本実施例では、抵抗変化の測定結果から、磁気抵抗効果素子 1 の MR 比を算出した。MR 比は、百分率で示され、下記の式 (i) によって算出できる。

$$\text{MR 比}(\%) = ((R_{AP} - R_P) / R_P) \times 100(\%) \quad \dots (i)$$

この式 (i) において、 R_{AP} は、第一の強磁性層 31 の磁化の向きと第二の強磁性層 32 の磁化の向きとが反平行であるときの磁気抵抗効果素子 1 の抵抗の大きさである。また、 R_P は、第一の強磁性層 31 の磁化の向きと第二の強磁性層 32 の磁化の向きとが平行であるときの磁気抵抗効果素子 1 の抵抗の大きさである。後述の他の実施例及び比較例においても、同様に MR 比の測定を行った。

【0109】

(RA の測定)

実施例 1 では、磁気抵抗デバイス 50 を用いて、磁気抵抗効果素子 1 の抵抗変化を測定し、その測定結果から、磁気抵抗効果素子 1 の RA (面積抵抗) を測定した。本実施例では、磁気抵抗効果素子 1 の平面視形状の面積を A としたとき、式 (i) の R_P に対して、A を乗じた $R_P A$ を RA (面積抵抗) と規定した。RA は、印加されるバイアス電圧を磁気抵抗効果素子 1 の積層方向に流れた電流で割ることによって得られる抵抗値を、各層が接合される面の面積の逆数で割り、単位面積における抵抗値に規格化した数値である。RA (面積抵抗) の値は、3 % 以内の測定誤差を含む。後述の他の実施例及び比較例においても、同様に RA の測定を行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

(最大高さ粗さ R_z の測定)

本実施例では、積層方向に沿った断面のTEM観察によって、トンネルバリア層33の上面33aの最大高さ粗さ R_z1 及び下面33bの最大高さ粗さ R_z2 を測定した。これらの最大高さ粗さ R_z1 及び最大高さ粗さ R_z2 の測定は、JISB 0601:2013規格に従って行い、基準長さ L_r1 及び基準長さ L_r2 は、共に、20nmとした。本実施例では、トンネルバリア層33の上面33aの最大高さ粗さ R_z1 及び下面33bの最大高さ粗さ R_z2 のうち、上面33aの最大高さ粗さ R_z1 がより大きな最大高さ粗さを示したので、上面33aの最大高さ粗さ R_z1 を最大高さ粗さ R_z とした。後述の他の実施例及び比較例においても、同様に最大高さ粗さ R_z の測定を行った。これら他の実施例及び比較例においても、上面33aの最大高さ粗さ R_z1 がより大きな最大高さ粗さを示したので、上面33aの最大高さ粗さ R_z1 を最大高さ粗さ R_z とした。

10

【 0 1 1 1 】

(結晶化領域の割合の見積り)

本実施例では、積層方向に沿った断面のTEM観察によって、トンネルバリア層33における結晶化領域62の割合を見積もった。後述の他の実施例及び比較例においても、同様に結晶化領域62の割合の測定を行った。

【 0 1 1 2 】

(実施例2)

実施例2では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を30秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.81nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

20

【 0 1 1 3 】

(実施例3)

実施例3では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を15秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.79nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

【 0 1 1 4 】

(実施例4)

実施例4では、トンネルバリア層33の厚さ t を2.00nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

30

【 0 1 1 5 】

(実施例5)

実施例5では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を30秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を2.01nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

【 0 1 1 6 】

(実施例6)

実施例6では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を15秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.96nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

40

【 0 1 1 7 】

(実施例7)

実施例7では、トンネルバリア層33の材料と厚さとが異なることを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

【 0 1 1 8 】

トンネルバリア層33の形成は、初めに、第一の強磁性層31上にMg層を形成し、続いて、当該Mg層を酸化した。Mg層の形成は、スパッタ法によって行い、Mg層の酸化は、自然酸化によって行った。アニール処理(温度250)を15分間行った後、MgOからなるトンネルバリア層33を作製した。トンネルバリア層33の厚さ t は、1.7

50

9 nmとした。

【0119】

(実施例8)

実施例8では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を30秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.82 nmとしたことを除いて、実施例7と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

【0120】

(実施例9)

実施例9では、下部電極層21の上面をCMP研磨した研磨時間を15秒としたこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.81 nmとしたことを除いて、実施例7と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。

10

【0121】

(実施例10)

実施例10では、トンネルバリア層33の厚さ t を1.83 nmとしたこと、及びトンネルバリア層33のアニール条件(温度と処理時間)を除いて、実施例3と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。アニール温度は、380とし、アニール時間は、15分間とした。本実施例では、実施例3と比べてアニール温度を変えることによって、結晶化領域62の割合を変更した。

【0122】

(実施例11)

実施例11では、トンネルバリア層33の厚さ t を1.82 nmとしたこと、及びトンネルバリア層33のアニール条件(温度と処理時間)を除いて、実施例3と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。アニール温度は、350とし、アニール時間は、15分間とした。本実施例では、実施例3と比べてアニール温度を変えることによって、結晶化領域62の割合を変更した。

20

【0123】

(実施例12)

実施例12では、トンネルバリア層33の厚さ t を1.81 nmとしたこと、及びトンネルバリア層33のアニール条件(温度と処理時間)を除いて、実施例3と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。アニール温度は、330とし、アニール時間は、15分間とした。本実施例では、実施例3と比べてアニール温度を変えることによって、結晶化領域62の割合を変更した。

30

【0124】

(実施例13)

実施例13では、トンネルバリア層33の厚さ t を1.83 nmとしたこと、及びトンネルバリア層33のアニール条件(温度と処理時間)を除いて、実施例3と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。アニール温度は、260とし、アニール時間は、15分間とした。本実施例では、実施例3と比べてアニール温度を変えることによって、結晶化領域62の割合を変更した。

【0125】

(実施例14)

実施例14では、トンネルバリア層33の厚さ t を1.84 nmとしたこと、及びトンネルバリア層33のアニール条件(温度と処理時間)を除いて、実施例3と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子1を作製した。アニール温度は、220とし、アニール時間は、15分間とした。本実施例では、実施例3と比べてアニール温度を変えることによって、結晶化領域62の割合を変更した。

40

【0126】

(比較例1)

比較例1では、下部電極層21の上面をCMP研磨しなかったこと、及びトンネルバリア層33の厚さ t を1.82 nmとしたことを除いて、実施例1と同様の方法で同様の構

50

成に形成した磁気抵抗効果素子を作製した。

【 0 1 2 7 】

(比較例 2)

比較例 2 では、下部電極層 2 1 の上面を C M P 研磨しなかったこと、及びトンネルバリア層 3 3 の厚さ t を 1.98 nm としたことを除いて、実施例 1 と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子を作製した。

【 0 1 2 8 】

(比較例 3)

比較例 3 では、下部電極層 2 1 の上面を C M P 研磨しなかったこと、及びトンネルバリア層 3 3 の厚さ t を 1.84 nm としたことを除いて、実施例 7 と同様の方法で同様の構成に形成した磁気抵抗効果素子を作製した。

10

【 0 1 2 9 】

(比較例 4)

比較例 4 では、エピタキシャル法によって、磁気抵抗効果素子を作製した。初めに、MgO 単結晶からなる基板 1 0 を、エピタキシャル装置内に設置し、下地層 2 0 を形成した。本比較例では、下地層 2 0 は、Cr 層 (厚さ 40 nm) の一層からなる。下地層 2 0 の形成後に、熱処理 (温度 800) を 60 分間行った。

【 0 1 3 0 】

次に、下地層 2 0 上に、磁気抵抗層 3 0 を形成した。磁気抵抗層 3 0 は、磁化自由層としての第一の強磁性層 3 1、トンネルバリア層 3 3、及び磁化固定層をこの順に有する。本比較例では、磁化固定層は S A F 構造を有しない。

20

【 0 1 3 1 】

初めに、磁化自由層としての第一の強磁性層 3 1 を形成した。第一の強磁性層 3 1 は、Fe 層 (厚さ 30 nm) からなる。第一の強磁性層 3 1 の形成後に、アニール処理 (温度 300) を 60 分間行った。第一の強磁性層 3 1 上には、 MgAl_2O_4 からなるトンネルバリア層 3 3 を作製した。トンネルバリア層 3 3 の厚さ t は、 1.80 nm とした。この MgAl_2O_4 層の形成後に、アニール処理 (温度 450) を 15 分間行った。

【 0 1 3 2 】

続いて、トンネルバリア層 3 3 上に、磁化固定層を形成した。磁化固定層は、第二の強磁性層 3 2 としての Fe 層 (厚さ 6 nm) 及び反強磁性層 3 4 としての IrMn 層 (厚さ 12 nm) からなる多層積層体とした。尚、Fe 層の形成後に、アニール処理 (温度 300) を 15 分間行った。磁化固定層を形成した後の熱処理は行わなかった。磁化固定層の形成によって、磁気抵抗層 3 0 が作製された。

30

【 0 1 3 3 】

磁気抵抗層 3 0 の作製後、磁気抵抗層 3 0 の磁化固定層上に、Ru 層 (厚さ 10 nm) からなるキャップ層 4 0 を形成した。また、キャップ層 4 0 の形成後に、磁場中熱処理を行い、反強磁性層 3 4 としての IrMn 層と第二の強磁性層 3 2 としての Fe 層とを交換結合させることにより、当該 Fe 層に対して一方向磁気異方性を付与した。この磁場中熱処理における熱処理温度を 300 とし、熱処理時間を 3 時間とした。印加磁場の強度は、 10 kOe (798 kA/m) とした。磁場中熱処理によって、本比較例に係る磁気抵抗効果素子 1 の形成が完了した。

40

【 0 1 3 4 】

表 1 は、実施例 1 ~ 実施例 3 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、RA などの測定結果を示す表である。表 2 は、実施例 4 ~ 実施例 6 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、RA などの測定結果を示す表である。表 3 は、実施例 7 ~ 実施例 9 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、RA などの測定結果を示す表である。表 4 は、実施例 10 ~ 実施例 12 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、RA などの測定結果を示す表である。表 5 は、実施例 13 及び実施例 14 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、RA と MR 比との評価結果を示す表である。表 6 は、比較例 1 ~ 比較

50

例 3 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、R A などの測定結果を示す表である。表 7 は、比較例 4 に係る磁気抵抗効果素子に含まれる各層の構成、作製条件、及び、R A などの測定結果を示す表である。

【 0 1 3 5 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
基板	Si	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	60	30	15
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
アニール温度(°C)	300	300	300
R _z (nm)	0.22	0.78	1.76
R _z /t	0.122	0.431	0.983
結晶化領域の割合(%)	80	64	25
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta	Ru/Ta
RA(Ω μ m ²)	550	910	1800
MR比(%)	118	115	116

【 0 1 3 6 】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
基板	Si	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	60	30	15
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
アニール温度(°C)	300	300	300
R _z (nm)	0.2	0.66	1.81
R _z /t	0.100	0.328	0.923
結晶化領域の割合(%)	81	63	45
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta	Ru/Ta
RA(Ω μ m ²)	2000	3600	7300
MR比(%)	120	115	114

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
基板	Si	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	60	30	15
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgO	MgO	MgO
アニール温度(°C)	250	250	250
Rz(nm)	0.25	0.71	1.66
Rz/t	0.140	0.390	0.917
結晶化領域の割合(%)	86	62	33
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta	Ru/Ta
RA($\Omega \mu\text{m}^2$)	540	900	1750
MR比(%)	128	125	127

【0138】

【表 4】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12
基板	Si	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	15	15	15
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
アニール温度(°C)	380	350	330
Rz(nm)	1.72	1.71	1.71
Rz/t	0.940	0.940	0.945
結晶化領域の割合(%)	70	64	42
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta	Ru/Ta
RA($\Omega \mu\text{m}^2$)	2200	1950	1900
MR比(%)	72	126	120

【0139】

10

20

30

40

50

【表 5】

	実施例 13	実施例 14
基板	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	15	15
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
アニール温度(°C)	260	220
Rz(nm)	1.7	1.73
Rz/t	0.929	0.940
結晶化領域の割合(%)	6	4
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta
RA($\Omega \mu\text{m}^2$)	1760	900
MR比(%)	112	46

【0140】

【表 6】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基板	Si	Si	Si
下地電極層	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta	Ta/Ru/Ta
CMP研磨時間(秒)	0	0	0
バッファ層	Ta/Ru	Ta/Ru	Ta/Ru
磁化自由層	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe	CoFeB/CoFe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgO
アニール温度(°C)	300	300	250
Rz(nm)	2.5	2.2	2.1
Rz/t	1.374	1.111	1.141
結晶化領域の割合(%)	13	20	23
第二の強磁性層	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe	CoFe/CoFeB/CoFe
磁気結合層	Ru	Ru	Ru
第三の強磁性層	CoFe	CoFe	CoFe
反強磁性層	IrMn	IrMn	IrMn
キャップ層	Ru/Ta	Ru/Ta	Ru/Ta
RA($\Omega \mu\text{m}^2$)	3000	10000	2940
MR比(%)	65	60	62

【0141】

10

20

30

40

50

【表 7】

	比較例 4
基板	MgO
下地電極層	Cr
磁化自由層	Fe
トンネルバリア層	MgAl ₂ O ₄
Rz(nm)	0.19
Rz/t	0.106
結晶化領域の割合(%)	100
磁化固定層	Fe/IrMn/Ru
キャップ層	Ru/Ta
RA($\Omega \mu m^2$)	400
MR比(%)	180

10

【0142】

表 1～表 7 に示されるように、実施例 1～実施例 14 の Rz/t は、 $Rz/t < 1$ となっており、比較例 1～比較例 4 の Rz/t は、 $Rz/t > 1$ となっている。実施例 1～実施例 14 は、比較例 1～比較例 4 と比較して、MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を有することが示された。また、実施例 1～9 及び 11～13（結晶化領域の割合が 5% 超かつ 65% 未満）は、実施例 10、14（結晶化領域の割合が 5% 以下又は 65% 以上）と比較して、MR 比の低減を抑制しつつ、特に高い RA を有することが示された。

20

【産業上の利用可能性】

【0143】

本実施形態によれば、MR 比の低減を抑制しつつ、高い RA を有する磁気抵抗効果素子、及びそのような磁気抵抗効果素子を製造する方法が提供される。

以上説明したように、本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子では、トンネルバリア層は、式 (1) で表されるスピネル構造を有する酸化物材料を含んでもよい。

$$A_{1-x}B_xO_y \quad \dots (1)$$

式 (1) 中、A は、Mg、Zn、Cu、Cd、Li、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Hg、及び V からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、B は、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Rh、Ir、Ge、及び Co からなる群より選択される少なくとも一種の元素を表し、 $0 < x \leq 1$ 、及び、 $0.35 \leq y \leq 1.7$ である。

30

本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子を作製する方法は、第一の強磁性層を形成する工程と、第一の強磁性層上に MgAl 合金層を形成する工程と、MgAl 合金層を酸化して、少なくとも一つのアモルファス領域と、 $Mg_{1-x}Al_xO_y$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0.35 \leq y \leq 1.7$) で表されるスピネル構造からなる少なくとも一つの結晶化領域とを含むトンネルバリア層を形成する工程と、トンネルバリア層上に第二の強磁性層を形成する工程と、を備え、トンネルバリア層は、上面と、当該上面の反対側に位置する下面とを有し、トンネルバリア層の上面の最大高さ粗さ及び下面の最大高さ粗さのうち、より大きな最大高さ粗さを Rz とし、トンネルバリア層の厚さを t としたとき、 $Rz/t < 1$ である。

40

【符号の説明】

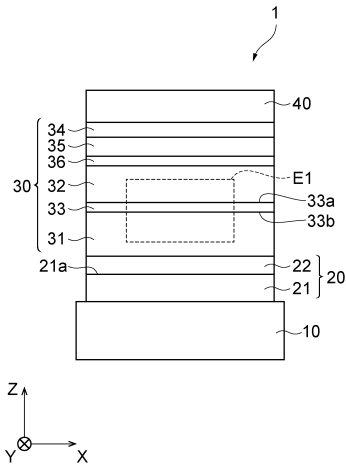
【0144】

1...磁気抵抗効果素子、31...第一の強磁性層、32...第二の強磁性層、33...トンネルバリア層、33a...上面、33b...下面、61...アモルファス領域、62...結晶化領域。

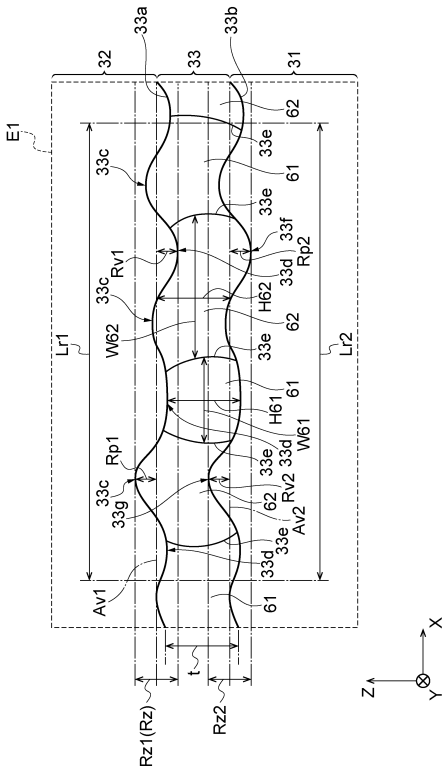
50

【図面】

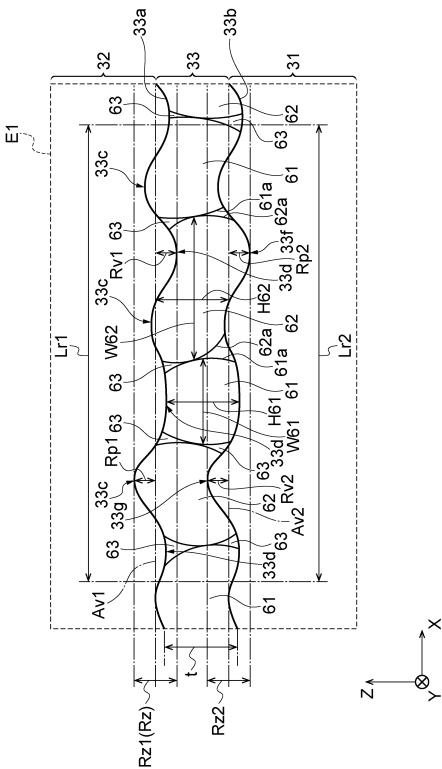
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 小山 満

- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 7 9 4 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 1 8 3 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 4 8 9 7 2 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 0 2 1 9 9 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 7 5 6 1 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 6 4 6 7 3 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 5 3 1 1 4 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 5 8 1 9 6 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 0 3 / 0 2 1 5 7 9 (W O , A 1)
欧州特許出願公開第 0 2 8 0 8 8 6 9 (E P , A 2)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 2 1 4 6 1 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 N 5 0 / 1 0
H 1 0 N 5 0 / 0 1