

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5172472号  
(P5172472)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl. F 1  
**H01L 43/08 (2006.01)** H01L 43/08 Z  
**H01L 43/12 (2006.01)** H01L 43/12  
**G11B 5/39 (2006.01)** G11B 5/39

請求項の数 21 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-141248 (P2008-141248)  
(22) 出願日 平成20年5月29日 (2008.5.29)  
(65) 公開番号 特開2008-300840 (P2008-300840A)  
(43) 公開日 平成20年12月11日 (2008.12.11)  
審査請求日 平成22年1月20日 (2010.1.20)  
(31) 優先権主張番号 11/811,930  
(32) 優先日 平成19年5月29日 (2007.5.29)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500475649  
ヘッドウェイテクノロジーズ インコーポ  
レイテッド  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
035 ミルピタス サウス ヒルビュー  
ドライブ 678  
(74) 代理人 100109656  
弁理士 三反崎 泰司  
(74) 代理人 100098785  
弁理士 藤島 洋一郎  
(72) 発明者 ▲赴▼ ▲丹▼  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94  
555 フレモント エーガット テラス  
34343

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピンド層およびこれを用いたTMRセンサ並びにTMRセンサの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

磁気抵抗効果素子におけるピンド層であって、

(a) 反強磁性(AFM)層に接すると共に前記AFM層により磁化方向が固定された外側ピンド(AP2)層と、

(b) 一面が前記AP2層上に形成された結合層と、

(c) 前記結合層の、前記AP2層とは反対側に形成されると共に、前記AP2層の磁気モーメントと反平行方向の磁気モーメントを有する内側ピンド(AP1)層とを備え、前記AP1層は、少なくとも、

(1) CoFeB層またはCoFeB合金層、

(2) 前記CoFeB層またはCoFeB合金層の上に形成されたFe層またはFe合金層、および、

(3) 前記Fe層またはFe合金層の上に形成され、前記磁気抵抗効果素子におけるトンネルバリア層と接するCo層またはCo合金層  
を有することを特徴とするピンド層。

## 【請求項2】

前記磁気抵抗効果素子が、基板上に形成されたシード層と、前記シード層の上の前記AFM層と、前記トンネルバリア層の上に形成されたフリー層と、前記フリー層の上の保護層とを更に備えたトンネル磁気抵抗効果素子(TMR)センサであり、前記AP2層が前記AFM層に接している

10

20

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

**【請求項 3】**

前記 CoFeB 層または CoFeB 合金層の膜厚は 1 nm 乃至 8 nm、前記 Fe 層または Fe 合金層の膜厚は 0.5 nm 乃至 5 nm、前記 Co 層または Co 合金層の膜厚は 0.5 nm 乃至 3 nm である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

**【請求項 4】**

前記 CoFeB 層が、 $Co_{(100-X-Y)}Fe_xBy$  で表される組成を有し、前記組成における X が 5 原子% 乃至 95 原子% であり、Y が 5 原子% 乃至 30 原子% である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

10

**【請求項 5】**

前記 Fe 合金層が、Co, Ni または B を含むと共に少なくとも 25 原子% の Fe 含有量を有し、前記 Co 合金が、90 原子% よりも多い Co 含有量を有し、前記 CoFeB 合金が CoFeBM で表される組成を有し、前記組成における M が Ni, Zr, Hf, Ta, Mo, Nb, Pt, Cr, Si, および V からなる群から選択される 1 種以上である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

**【請求項 6】**

前記 AP1 層が、前記結合層と前記 CoFeB 層または CoFeB 合金層との間に CoFe 層を更に備えている

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

20

**【請求項 7】**

前記トンネルバリア層が、MgO, AlOx, TiOx, TiAlOx および MgZnOx、またはこれらの材料の組み合わせからなる

ことを特徴とする請求項 1 に記載のピンド層。

**【請求項 8】**

基板上にシード層、AFM 層、ピンド層、トンネルバリア層、フリー層および保護層をこの順に備えた TMR センサであって、

前記ピンド層は、

(a) 前記 AFM 層の上に形成されると共に前記 AFM 層により磁化方向が固定された外側ピンド (AP2) 層と、

30

(b) 一面が前記 AP2 層上に形成された結合層と、

(c) 前記結合層の、前記 AP2 層とは反対側に形成されると共に、前記 AP2 層の磁気モーメントと反平行方向の磁気モーメントを有する内側ピンド (AP1) 層とを備え、前記 AP1 層は、少なくとも、

(1) CoFeB 層または CoFeB 合金層、

(2) 前記 CoFeB 層または CoFeB 合金層の上に形成された Fe 层または Fe 合金層、および、

(3) 前記 Fe 层または Fe 合金層の上に形成され、前記トンネルバリア層と接する Co 層または Co 合金層

を有することを特徴とする TMR センサ。

40

**【請求項 9】**

前記 AP2 層は CoFe からなり、前記結合層は Ru からなり、前記 AP1 層は、1 nm 乃至 8 nm の膜厚に形成され、 $Co_{(100-X-Y)}Fe_xBy$  で表される組成を有し、前記組成における X が 5 原子% 乃至 95 原子% であり、Y が 5 原子% から 30 原子% である CoFeB 層を含む CoFeB / Fe / Co からなる構成を有し、前記 Fe 層が 0.5 nm 乃至 5 nm の膜厚に形成され、前記コバルト層が 0.5 nm 乃至 3 nm の膜厚に形成されている

ことを特徴とする請求項 8 に記載の TMR センサ。

**【請求項 10】**

前記 AP1 層が、前記 CoFeB 層または CoFeB 合金層と前記結合層との間に形成

50

された CoFe 層を更に含む

ことを特徴とする請求項 8 に記載の TMR センサ。

**【請求項 11】**

前記 Fe 合金が、 Co, Ni または B を含むと共に少なくとも 25 原子% の Fe 含有量を有し、前記 Co 合金が、 90 原子% よりも多い Co 含有量を有し、前記 CoFeB 合金が CoFeBM で表される組成を有し、前記組成における M が Ni, Zr, Hf, Ta, Mo, Nb, Pt, Cr, Si, および V からなる群から選択される 1 種以上である

ことを特徴とする請求項 8 に記載の TMR センサ。

**【請求項 12】**

前記シード層が Ta/Ru からなり、前記 AFM 層が IrMn からなり、前記トンネルバリア層が MgO を含み、前記フリー層は CoFe/NiFe からなり、前記保護層が Ta/Ru からなる構成を有している

ことを特徴とする請求項 8 に記載の TMR センサ。

**【請求項 13】**

前記トンネルバリア層が、 Mg/MgO/Mg の積層構造を有する  
ことを特徴とする請求項 8 に記載の TMR センサ。

**【請求項 14】**

ピンド層を有する TMR センサの製造方法であって、  
基板上にシード層、 AFM 層、ピンド層、トンネルバリア層、フリー層および保護層をこの順に形成する工程を含み、

前記ピンド層は、

(a) 前記 AFM 層に接すると共に前記 AFM 層により磁化方向が固定された外側ピンド (AP2) 層と、

(b) 一面が前記 AP2 層上に形成された結合層と、

(c) 前記結合層の、前記 AP2 層とは反対側に形成されると共に、前記 AP2 層の磁気モーメントと反平行方向の磁気モーメントを有する内側ピンド (AP1) 層とを備え、前記 AP1 層は、少なくとも、

(1) CoFeB 層または CoFeB 合金層、

(2) 前記 CoFeB 層または CoFeB 合金層の上に形成された Fe 層または Fe 合金層、および

(3) 前記 Fe 层または Fe 合金層の上に形成され、トンネルバリア層と接している Co 層または Co 合金層

を有することを特徴とする TMR センサの製造方法。

**【請求項 15】**

前記 TMR センサが、基板上に形成されたシード層と、前記シード層の上の前記 AFM 層と、前記トンネルバリア層の上に形成されたフリー層と、前記フリー層の上の保護層とを更に備え、前記 AP2 層が前記 AFM 層に接している

ことを特徴とする請求項 14 に記載の TMR センサの製造方法。

**【請求項 16】**

前記 AP1 層の CoFeB 層または CoFeB 合金層と前記結合層との間に、 CoFe 層を形成する工程

を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の TMR センサの製造方法。

**【請求項 17】**

前記 CoFeB または CoFeB 合金を、 1 nm 乃至 8 nm の膜厚に形成すると共に、  $Co_{(100-x-y)}Fe_xB_y$  で表される組成とし、その組成における X を 5 原子% ないし 95 原子%、 Y を 5 原子% 乃至 30 原子% とし、または CoFeBM で表される組成とし、その組成における M を Ni, Zr, Hf, Ta, Mo, Nb, Pt, Cr, Si, および V からなる群から選択される 1 種以上とする

ことを特徴とする請求項 14 に記載の TMR センサの製造方法。

**【請求項 18】**

10

20

30

40

50

前記 C o 層または C o 合金層を、 0 . 5 nm 乃至 3 nm の膜厚に形成し、前記 C o 合金を、 90 原子%よりも多い C o 含有量とし、前記 F e 層または F e 合金層を、 0 . 5 nm 乃至 5 nm の膜厚で形成し、前記 F e 合金に、 C o , N i または B を含めると共に、その F e 含有量を少なくとも 25 原子%とする

ことを特徴とする請求項 1-4 に記載の T M R センサの製造方法。

【請求項 1-9】

前記ピンド層を含む T M R センサを、 240 乃至 340 の温度でアニールすることを特徴とする請求項 1-4 に記載の T M R センサの製造方法。

【請求項 2-0】

前記 C o F e B 層または C o F e B 合金層と前記 C o 層または C o 合金層との間に界面活性層を形成する工程、または前記 C o 層または C o 合金層と前記トンネルバリア層との間に界面活性層を形成する工程

10

を含むことを特徴とする請求項 1-4 に記載の T M R センサの製造方法。

【請求項 2-1】

前記 C o 層または C o 合金層を形成する工程に先立ち、前記 C o F e B 層または C o F e B 合金層にプラズマ処理を施す工程、または前記トンネルバリア層を形成する工程に先立ち、前記 C o 層または C o 合金層にプラズマ処理を施す

20

ことを特徴とする請求項 1-4 に記載の T M R センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、再生ヘッドに用いる T M R センサ、およびこの T M R センサに含まれるピンド層（複合内側ピンド層）、並びに T M R センサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気トンネル接合（ M T J ; Magnetic Tunneling Junction）を利用した T M R （ Tunneling Magnetoresistive）センサは、 M R A M (Magnetic Random Access Memory) や磁気記録ヘッドなどの磁気デバイスにおける主要構成素子（記憶素子）である。この T M R センサは、薄膜非磁性誘電体層を間にした 2 つの強磁性層からなる積層構造を有している。

30

【0003】

一般的に、所謂ボトムスピinnバルブ構造の T M R センサは、基板上に、シード（バッファ）層、反強磁性（ A F M ; Anti-ferromagnetic）層、外側ピンド層、結合層、内側ピンド層、トンネルバリア層、フリー層および保護層をこの順に積層してなるものである。フリー層は、外部磁界に対してセンス層として機能し、内側ピンド層は相対的に固定された基準層として機能する。トンネルバリア層（絶縁層）の電気抵抗は、フリー層の磁気モーメントの基準層（内側ピンド層）の磁気モーメントに対する相対的な方向に伴って変化し、これにより磁気信号が電気信号へと変換される。磁気再生ヘッドにおいて、 T M R センサは、下部シールドと上部シールドとの間に形成される。センス電流が、上部シールドから下部シールドに向かって（ M R A M デバイスでは上部電極から下部電極に向かって）、 T M R 層を含む平面に対して垂直方向に流れると、フリー層および基準層の磁化方向が平行（「1」記憶状態）である場合には低抵抗となり、フリー層および基準層の磁化方向が反平行（「0」記憶状態）である場合には高抵抗となる。なお、 T M R センサは C I P ( Current In Plane) 構造を含んで構成されてもよい。

40

【0004】

外側ピンド層は、同じ方向に磁化された、隣接する A F M 層との交換結合によって、一方向に固定された磁気モーメントを有している。通常、外側ピンド層と内側ピンド層は、ルテニウム（ R u ）を含む結合層を介して磁気的に結合されている。トンネルバリア層は極めて薄いため、このトンネルバリア層に電流が流れることによって、電子伝導の量子力学的トンネル効果が得られる。現在、磁気再生ヘッドの分野において、 T M R センサは、巨大磁気抵抗効果（ G M R ; Giant Magnetoresistive）センサに代わる、次世代のセンサ

50

として有望視されている。最新の T M R センサでは、再生ヘッドのエアベアリング面 ( A B S ; Air Bearing Surface ) に、 $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$  程度の断面積を有しているものがある。T M R センサは、M R 比が高く、C P P 配置に適していることから、高記録密度化を実現できるという利点がある。高性能な T M R センサを実現させるには、面積抵抗 ( R A ; Area × Resistance) 値が低いこと、M R 比が高いことに加え、低磁歪 ( ) を示す軟性フリー層および剛性ピンド層を有すると共に、バリア層を間にした層間結合が低いことが要求される。M R 比は  $dR/R$  によって表される。ここで、R は T M R センサの最小抵抗値、 $dR/R$  はフリー層の磁化状態の変化による抵抗値の変化率を表す。高い  $dR/R$  を得ることによって再生速度を向上させることができる。高記録密度または高周波記録デバイスを実現するには、R A 値を約  $1 - \mu\text{m}^2$  乃至  $3 - \mu\text{m}^2$  まで低減しなければならないが、従来では、そうするとそれに伴い M R 比も著しく低下してしまうという問題があった。適切な S N 比 ( S N R : signal-to-noise ratio ) を維持するために、従来よりも R A 値が低く、かつ M R 比の大きな新たな T M R センサが望まれている。10

#### 【 0 0 0 5 】

以上の点に関連して、先行技術としては、以下のような非特許文献 1 ~ 6 および特許文献 1 ~ 6 がある。

#### 【 0 0 0 6 】

- 【非特許文献 1】Nature Materials 3, 868 - 871 (2004)
- 【非特許文献 2】Nature Materials 3, 862 - 867 (2004)
- 【非特許文献 3】Applied Physics Letters 89, 042505 (2006)
- 【非特許文献 4】Applied Physics Letters 86, 092502 (2005)
- 【非特許文献 5】Applied Physics Letters 87, 072503 (2005)
- 【非特許文献 6】Applied Physics Letters 89, 162507 (2006)

#### 【特許文献 1】米国特許 6, 841, 395 号

#### 【特許文献 2】米国特許出願公開 2007 / 0047159

#### 【特許文献 3】米国特許 6, 493, 196 号

#### 【特許文献 4】米国特許 6, 995, 960 号

#### 【特許文献 5】米国特許 7, 161, 774 号

#### 【特許文献 6】米国特許 7, 163, 755 号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 7 】

ところで、高周波記録デバイスの分野においては、M g O を用いたトンネル接合素子が有望視されている。これは、M g O の M R 比が、アルミニウム酸化物 ( A l O x ) またはチタン酸化物 ( T i O x ) を用いたトンネル接合素子のそれと比べて著しく高いことによる。Yuasaらによる 非特許文献 1 の “Giant room-temperature magnetoresistance in single crystal Fe/MgO/Ge magnetic tunnel junctions” 、および Parkin らによる 非特許文献 2 の “Giant tunneling magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barriers” には、極めて高い R A 値を得ることができると報告されている。30

#### 【 0 0 0 8 】

これらの報告には、エピタキシャルな F e ( 0 0 1 ) / M g O ( 0 0 1 ) / F e ( 0 0 1 ) と、多結晶構造の F e C o ( 0 0 1 ) / M g O ( 0 0 1 ) / ( F e <sub>7</sub> C o <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> B <sub>2</sub> を用いたトンネル接合構造によって、室温で約 200 % という M R 比を達成できることが示されている。また、Yuasa らによる 非特許文献 3 の “Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co (001) electrodes” には、極めて高い T M R 比を得ることができると報告されている。一方、Djayaprawira らによる 非特許文献 4 の “230% room temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions” には、従来のスパッタリング法によって形成された C o F e B / M g O ( 0 0 1 ) / C o F e B からなる構造を有するトンネル接合構造においても、極めて高い M R 比を一様に実現でき4050

る可能性を示唆している。

#### 【0009】

しかし、上述の従来技術では、トンネル接合のRA値は、 $240 - \mu\text{m}^2$ 乃至 $10000 - \mu\text{m}^2$ の範囲内であり、再生ヘッドに適用するには高過ぎるという問題があった。この問題を解決するために、Tsunekawaらによる非特許文献5の“Giant tunnel magnetoresistance effect in low resistance CoFeB/MgO(001)/CoFeB magnetic tunnel junctions for read head applications”では、下部CoFeB層と高周波スパッタにより形成されたMgO層との間に、DCスパッタにより形成された金属Mg層を挿入することによりRA値を低減できることが示されている。また、Mg層は、MgO(001)層が薄い場合には、その結晶配向性を向上させることができる旨が開示されている。更に、RA値が $2.4 - \mu\text{m}^2$ という条件下の場合には、CoFeB/Mg/MgO/CoFeBの構造を有するトンネル接合により、MR比は138%に達することが示されている。金属Mg層を挿入するという考えは、Linnによる特許文献1において初めて提案されたが、その目的は、CoFe/MgO(反応性スパッタリング)/NiFe構造における下部電極(CoFe)の酸化を防ぐことであった。一方、Y.Nagamineらによる非特許文献6の“Ultralow resistance-area produce at 0.4 ohm- $\mu\text{m}^2$  and high magnetoresistance above 50% in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic junctions”には、高周波スパッタ法によるMgO層の形成に先立ち、タンタル(Ta)をゲッターとしたプレスパッタ処理を施すことにより、TMR比が55%に達すると共に、RA値を低減できることが報告されている。10

#### 【0010】

このように、従来、MgOバリア層を有するトンネル接合構造において、高いMR比と低いRA値を実現できることが示されている。しかしながら、これを再生ヘッドのTMRセンサに適用するには、まだ多くの問題が残っている。例えば、再生ヘッドでは、アニール温度は300以下に抑える必要がある。また、高周波スパッタにより形成されたMgOトンネルバリア層では、従来のDCスパッタおよび自然酸化により形成されたAlOxバリア層と比べて、RA値の平均値や均一性の制御が困難である。更に、低磁歪( )や軟磁気特性を確保するためには、CoFe/NiFe構造のフリー層をCoFeB層の上に配置することが望ましいが、このようなCoFe/NiFeフリー層をMgOトンネルバリア層とともに用いる場合には、MR比が従来のAlOxトンネルバリア層と近いレベルにまで低下してしまうという問題があった。TMRセンサは、高MR比、低RA値および低磁歪などの望ましい特性を損なうことのないMgOトンネルバリア層を備える必要がある。20

#### 【0011】

その他、特許文献2には、CoFe/CoFeB/NiFeからなる3層構造のフリー層が開示されている。特許文献3には、CoFeB/Ru/CoFeBまたはCoFe/Ru/CoFeB構造を有するピンド層が、特許文献4には、CoFe/Ru/CoFeB構造を有するピンド層が開示されている。30

#### 【0012】

特許文献5には、ピンド層を形成する際、NiFe, Co, CoFe, NiFeCo, FeCo, CoFeB, CoZrMo, CoZrNb, CoZr, CoZrTa, CoTHf, CoNbHf, CoHfPd, CoTaZrNbおよびCoZrMoNiなどの合金やアモルファス材料を用いることが開示されている。ここでは、Co/Ru/Co, CoFe/Ru/CoFeおよびCoFeNi/Ru/CoFeNiを含む複合ピンド層(AP2層/結合層/AP1層)が開示されているが、複合AP1層については開示されていない。40

#### 【0013】

特許文献6には、ピンド層を、CoFeB, Feを含む材料、または少なくともFe, Co, またはNiを重量の50%以上の割合で含む材料によって構成することが開示されている。

#### 【0014】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、従来のピンド層を有するトンネル接合素子と比べて、高MR比を維持しつつRA値を低減できると共に、ノイズを低減することが可能なTMRセンサ用のピンド層（複合内側ピンド層、複合AP1層）を提供することにある。

#### 【0015】

本発明の第2の目的は、上記複合内側ピンド層を備え、ピンニングや結晶化などの特性を最適化することができるTMRセンサを提供することにある。

#### 【0016】

本発明の第3の目的は、第1および第2の目的を満たし、かつ安価に製造可能なTMRセンサの製造方法を提供することにある。

10

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

本発明の第1の態様は、再生ヘッドにおける下部シールドなどの好適な基板上に、TMRセンサを形成したものである。TMRセンサは、例えば、下部シールド上に、シード層、AFM層、ピンド層、トンネルバリア層、フリー層および保護層をこの順に形成したボトムスピンドル構造を有する。ピンド層は、AP2層/結合層/AP1層からなる構造を有している。この構造では、AP2層はAFM層により磁化方向が固定され、結合層はルテニウム(Ru)からなり、AP1層(複合内側ピンド層)は、AP2層の磁気モーメントと反平行方向の磁気モーメントを有すると共にCoFeB/Fe/Coの3層構造を含む複合構成を有している。複合内側ピンド層の下部層はRu結合層と隣接しており、例えば、 $Co_{(100-X-Y)}Fe_XBy$ (X=5~95原子%、Y=5~30原子%)で表される組成を有する。

20

#### 【0018】

なお、この下部層をCoFeBに代えて、CoFeBM(BはNi, Zr, Hf, Ta, Mo, Nb, Pt, Cr, SiおよびVからなる群から選択される1種または2種以上の元素)により構成してもよい。但し、これらに限定されるものではない。複合ピンド層では、第2層(下部層に隣接する層)は、好ましくはCo, NiまたはBなどの他の元素を含有し、FeまたはFe含有量が少なくとも25原子%であるFe合金により構成される。複合ピンド層の第3層はCoまたはCoリッチ合金からなり、トンネルバリア層に隣接する。そのCo含有量は90原子%以上であることが好ましい。

30

#### 【0019】

なお、下部層(CoFeB層)と結合層(Ru)との間に他の層を追加してもよい。例えば、結晶性の向上と外側ピンド層とのピンニング強化のため、結合層と下部層との間にCoFe層を挿入してもよい。

#### 【0020】

トンネルバリア層は、好ましくはMg/MgO/Mgの積層構造であり、Mg層はDCスパッタ法により形成されるが、MgO層は下部Mg層が自然酸化を経ることにより形成される。

#### 【0021】

内側ピンド層はCoFeB/Coの2層構造としてもよいが、好ましくはこれらCoFeB層とCo層との間にアニール工程において結晶化した高スピinn偏極層を形成する。

40

#### 【0022】

TMRセンサを構成する全ての層は同じスパッタ装置により成膜することができる。但し、MgO層をMg層の上に形成する自然酸化プロセスは、スパッタ装置の酸化チャンバー内で実施することが好ましい。TMRセンサの積層構造は、保護層上に上部シールドを形成するに先立ち、公知の方法によりパターニングされる。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明のTMRセンサでは、トンネルバリア層に隣接するピンド層を、外側ピンド(AP2)層、結合層および内側ピンド(AP1)層により構成し、そのうちAP1層が、(

50

1) コバルト鉄ボロン層またはコバルト鉄ボロン合金層、(2) コバルト鉄ボロン層またはコバルト鉄ボロン合金層の上に形成された鉄層または鉄合金層、および(3) 鉄層または鉄合金層の上に形成され、トンネルバリア層と接するコバルト層またはコバルト合金層を含むようにしたので、高MR比を維持しつつRA値を低減できると共に、ノイズを低減することが可能になる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0024】**

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照して詳細に説明する。

**【0025】**

ここでは、コバルト鉄ボロン(CoFeB)/鉄(Fe)/コバルト(Co)の積層構造を有する複合内側ピンド層(AP1層)を備えたTMRセンサ、ならびにそのようなTMRセンサの製造方法について説明する。ここでは、典型例として再生ヘッドに適用されるTMRセンサについて説明するが、本発明はこれに限られたものではなく、例えば、MRAMなどのトンネル磁気抵抗効果素子を用いた他のデバイスに適用されてもよい。TMRセンサは、周知のボトムスピinnバルブ、トップスピinnバルブ、または多層スピinnバルブ構造を有していてもよい。なお、図面は代表的な例として示されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。例えば、さまざまな層は必ずしも縮尺通りに描かれてはおらず、それらの寸法は、実際のデバイスとは異なっている。

**【0026】**

図1は本発明の一実施の形態に係る複合ピンド層を有するTMRセンサの断面構成を表している。この図は、TMR再生ヘッド30の一部分を、エアベアリング面(ABS; Air Bearing Surface)から見た状態を表すものである。基板10は、ここでは、下部リードするなわち下部シールド(S1)である。下部シールドは、2μmの膜厚を有するNiFe層であり、図示しない基板上に公知の方法によって形成される。その下部構造は例えばAlTiCからなるウェハからなる。

**【0027】**

TMR素子は、この基板10上に、シード層11、AFM層12、ピンド層20、トンネルバリア層21、フリー層22および保護層23をこの順に積層したボトムスピinnバルブ構造を有している。シード層11は、例えば膜厚が1nm乃至10nmのTa/Ru複合構造によって構成されている。このシード層11は、その他、Ta,Ta/NiCr,Ta/Cu、またはTa/Crの構造により構成されていてもよい。シード層11は、その上に形成される層に、平坦で均一な粒状構造をもたらす作用を有する。シード層11上のAFM層12は、ピンド層20(特にその外側層のAP2層13)の磁化方向を固定している。AFM層12は、4nm乃至30nmの膜厚を有し、IrMnにより構成されることが好ましいが、その他、MnPt,NiMn,OsMn,RuMn,RhMn,PdMn,RuRhMn、またはMnPtPdからなる群から選択される1種により構成されてもよい。

**【0028】**

ピンド層20は、結合層14がAP2層13とAP1層19との間に挟まれたAP2/結合層(Ru)/AP1によって表されるシンセティック反平行(SyAP; synthetic anti-parallel)構造を有している。AP2層13(外側ピンド層)はAFM層12上に形成されている。このAP2層13は、10原子%のFeを含むCoFeにより構成されており、その膜厚は1nm乃至5nmである。AP2層13の磁気モーメントは、AP1層19の磁気モーメントとは反平行方向に固定されている。例えば、3層構造を有するAP1層19が-X方向への磁気モーメントを有するのに対し、AP2層13は+X方向への磁気モーメントを有する。

**【0029】**

ここで、AP1層19を構成する3層(下部層16、中間層17および上部層18)は、同方向の磁気モーメントを有している。AP2層13とAP1層19とのわずかな膜厚差により、ピンド層20には後工程で形成されるTMRセンサの容易軸方向に沿った微小

10

20

30

40

50

なネット磁気モーメントが生じている。AP2層13とAP1層19との交換結合は結合層14によって促進されている。結合層14は例えば膜厚が0.3nm乃至0.9nmであり、Ruにより構成されることが好ましいが、代わりにIrによって構成されてもよい。

#### 【0030】

本実施の形態では、このように結合層14の上に3層構造（例えばCoFeB/Fe/Co）の複合AP1層19（内側ピンド層）を有することを特徴とする。複合AP1層19のうちの下部層16は膜厚1nm乃至8nmであり、組成が $Co_{(100-X-Y)}Fe_xB_y$ によって表される。ここで、好ましくはXは5原子%乃至95原子%、Yは5原子%乃至30原子%である。

10

#### 【0031】

下部層16は、その他、例えばCoFeBM合金により構成されてもよい。ここで、MはNi, Zr, Hf, Ta, Mo, Nb, Pt, Cr, SiまたはVからなる群から選択される1種以上の要素からなることが好ましいが、これに限定されるものではない。

#### 【0032】

CoFeBまたはCoFeBMからなる下部層16はアモルファスであり、例えば、複合AP1層19をCoFe層により形成した場合と比較して表面がより平坦になり、その結果ピンド層20はより均一化される。下部層16の中間層17は、例えばFe、またはCo, Ni, またはBなどの他の要素との組み合わせからなるFe合金により構成され、その膜厚は0.5nm乃至5nmである。Fe合金とする場合のFeの含有量は25原子%以上であることが好ましい。

20

#### 【0033】

複合AP1層19を構成する上部層18はトンネルバリア層21に隣接し、その膜厚は0.5nm乃至3nmである。この上部層18は、CoまたはCoリッチ合金により構成される。Coリッチ合金とする場合のCoの含有量は、90原子%以上であることが好ましい。理論的には解明されていないが、アニール温度が低い場合でも中間層17および上部層18はスピニ偏極の大きな体心立方結晶構造となる。このようにトンネルバリア層21と隣接し、CoまたはCoリッチ合金により構成された上部層18の存在により、Feからなる中間層17が酸化され、FeOとなること防止されている。FeOとなると、RA値が高くなり、ノイズを増大させるため、この作用は有益である。

30

#### 【0034】

なお、上記の「内側ピンド層」とは、ピンド層20のうち、トンネルバリア層21の最も近くに位置する部分、「外側ピンド層」とは、ピンド層20のうち、トンネルバリア層21から最も離れた場所に位置する部分をそれぞれ表すものである。

#### 【0035】

本実施の形態では、上記のようにボトムスピニバルブ構造を有し、複合AP1層19上のトンネルバリア層21はMg/MgO/Mgの積層構造となっている。なお、トップスピニバルブ構造とする場合には、TMR積層体は、基板上に、シード層、フリー層、Mg/MgO/Mgからなるトンネルバリア層、AP1/結合層(Ru)/AP2からなるピンド層、AFM層、および保護層をこの順に積層したものとなる。トップスピニバルブ構造では、AP1層（内側ピンド層）は、Mg/MgO/Mg構造を有するトンネルバリア層の上部Mg層の上に成膜される。

40

#### 【0036】

また、本実施の形態の複合AP1層19は、図示しないが、2層構造すなわち結合層14に隣接する下部層（CoFeB層）およびトンネルバリア層21に隣接する上部層（CoまたはCoFe層）により構成してもよい。この場合、アニール処理によって、CoFeB層とCo（またはCoFe）層との間に結晶化された高スピニ偏極層が形成されるよう、CoFeB層の組成、Co（またはCoFe）層の膜厚およびアニール温度を選択する。トンネルバリア層21に隣接したCoリッチな上部Co（またはCoFe）層により、複合AP1層19の均一性がより向上すると共にノイズが低減されることとなる。

50

## 【0037】

更に、複合AP1層19は4層以上の構成としてもよい。例えば、図2は、図1に示した複合AP1層19の最下層（結合層14に隣接する位置）に第4の層としてCoFe層15を備えたものである。すなわち、この複合AP1層19は、結合層15の上に、CoFe層15、CoFeBまたはCoFeBM層16、FeまたはFe合金層17、およびCoまたはCo合金層18からなる積層構造を有する。このようにCoFe層15を複合AP1層19内に追加することにより、AP2層13および結合層14を通してのAFM層12による複合AP1層19のピンニングが高まると共に、複合AP1層19の各層の結晶化が促進される。すなわち、CoFe層15の体心立方結晶構造がAP1層19中の上の層（下部層16、中間層17および上部層18）の結晶成長を促進するものである。

10

## 【0038】

本実施の形態では、また、複合AP1層19の中または上に、酸素界面活性層(OSL; Oxygen Surfactant Layer)（図示せず）を形成するようにしてもよい。これにより上層のトンネルバリア層21の膜均一性が向上する。

## 【0039】

なお、これは当業者には周知であるが、結晶成長を滑らかに行うと共によりよい結晶構造を形成するために、アルゴン(Ar)ガスなどを用いたプラズマ処理を施し、複合AP1層19のいずれかの層を改変するようにしてもよい。例えば、複合AP1層19の中間層17の成膜に先立ち、下部層16に対してプラズマ処理を施すものである。

## 【0040】

複合AP1層19の上に形成されるトンネルバリア層21は、上記のようにMg/MgO/Mgの3層構造を有することが好ましい。このうち下部Mg層（第1層）は、膜厚が例えば0.4nm乃至1.4nmであり、スパッタ装置内で成膜される。スパッタ装置としては、複数のターゲットを有する超高真空DCマグネットロンスパッタチャンバと共に酸化チャンバを備えたものが好ましい（例えばANELVA社製のC-7100）。スパッタ条件として、チャンバ内圧力を例えば $5 \times 10^{-8}$  torr乃至 $5 \times 10^{-9}$  torr、スパッタガスをアルゴン(Ar)ガスとすることにより、複合AP1層19の上に下部Mg層が成膜される。このように低圧力であっても、下部Mg層として均一な膜を形成することができる。

20

## 【0041】

トンネルバリア層21における下部Mg層上のMgO層（第2層）は、下部Mg層を自然酸化(NOX; Natural Oxidation)することにより形成される。自然酸化処理は、上記スパッタ装置の酸素チャンバ内で、0.1m torr乃至1 torrの圧力の酸素雰囲気下、15秒から300秒間で行われる。この酸化チャンバ内の自然酸化処理中において、酸化チャンバに対して加熱や冷却を行う必要はない。この自然酸化により、MgO層は5nm乃至12nmの膜厚を有するものとなる。0.5 -  $\mu\text{m}^2$ 乃至5 -  $\mu\text{m}^2$ の範囲内のRA値を得るために、酸化圧を $10^{-6}$  torr乃至1 torrとして、所定の時間の酸化処理を施す。 $\text{O}_2$ と、Ar, Kr, またはXeなどの不活性ガスによる混合ガスを用いると、自然酸化工程をより良く制御することができる。

30

## 【0042】

本実施の形態では、このようにトンネルバリア層21(Mg/MgO/Mg)における下部Mg層上へのMgO層の形成を自然酸化により行うものであるが、高周波スパッタまたは反応性スパッタ法を用いることもできる。但し、トンネルバリア層のMgO層をスパッタ法により形成すると、そのTMRセンサの性能は、本実施の形態のTMRセンサのそれほど望ましいものではない。本発明者の実験によると、円形素子構造(0.6  $\mu\text{m}$ 径)とした場合の最終的なRA均一性(1)は、トンネルバリア層のMgO層を、DCスパッタ法により形成されたMg層の自然酸化によって形成した場合が3%未満であるのに対し、高周波スパッタにより形成した場合には10%以上であった。

40

## 【0043】

トンネルバリア層21の上部Mg層（第3層、第2Mg層）は、DCスパッタ法により

50

MgO層の上に堆積される。上部Mg層は膜厚が0.2nm乃至0.8nmであり、その上に形成されるフリー層22の酸化を防止する役割を担う。自然酸化工程の結果として、MgO層の上面に過剰な酸素が蓄積されるが、このMgO層の上にフリー層22を直に形成すると、過剰な酸素がそのフリー層22を酸化する可能性がある。ここで、TMRセンサのRA値およびMR比は、トンネルバリア層21の2つのMg層の膜厚を変化させること、および自然酸化に要する時間と圧力とを変化させることにより調整することが可能である。例えば、自然酸化の時間が長く、および／またはその雰囲気圧力が高くてMgO層の膜厚が厚くなると、RA値が増加する。

## 【0044】

トンネルバリア層21の構成材料としては、MgOに加えて、TiO<sub>x</sub>, TiAlO<sub>x</sub>, MgZnO<sub>x</sub>またはAlO<sub>x</sub>、あるいはこれらの組み合わせを用いてもよい。10

## 【0045】

図1に戻って説明を続けると、トンネルバリア層21上のフリー層22は、Co<sub>100-w</sub>Fe<sub>w</sub>/Ni<sub>100-z</sub>Fe<sub>z</sub>を含んで構成されることが好ましい。ここで、wは10原子%～90原子%、zは5原子%～70原子%である。必要に応じて、フリー層22はCo, Fe, Ni, およびBからなる群から選択される少なくとも2つを含む合金からなる多層構造を有していてもよい。

## 【0046】

フリー層22上の保護層23は、例えば、Ru/Ta, Ru/Zr, Ru/Hf, Ta, NiFeHf, NiFeZr, またはNiFeMgにより構成されている。本実施の形態では、フリー層22および保護層23は、シード層11からトンネルバリア層20までの積層構造と同じスパッタ装置内で形成される。勿論、必要であれば、各層ごとにチャンバを変更するようにしてもよい。20

## 【0047】

保護層23を形成してTMRセンサが完成すると、ピンド層20およびフリー層22の磁化方向を規定するために、少なくとも20000eの磁場、好ましくは80000eの磁場中において、温度240～340の真空オーブンにより2～10時間、アニールする。但し、特定の環境下では、アニール工程に要する時間や温度によって、未反応の酸素が隣接するMg層まで拡散するため、上記Mg/MgO/Mg構造のトンネルバリア層21は全体が均一なMgO層となることもある。30

## 【0048】

次に、公知のプロセスにより、TMRセンサの積層構造をパターニングする。例えば、保護層23上にフォトレジスト層(図示せず)を形成し、このフォトレジスト層をパターニングしたのち、RIE(Reactive Ion Etching; 反応性イオンエッティング)、IBE(Ion Beam Etching; イオンビームエッティング)などにより、フォトレジスト層の開口を通して下層の露出部分を選択的に除去する。このエッティング工程を、下部シールド10、または下部シールド10とトンネルバリア層21(図1)との間で終了する。これにより例えば図3に示したように上面31bおよび側面31cを有するTMRセンサ31aが形成される。そして、TMRセンサ31aの側面に沿うよう絶縁層32を埋設したのち、リフトオフ工程により上記フォトレジスト層を取り除く。40

## 【0049】

続いて、絶縁層32およびTMR素子31aの上に上部シールド24(上部リード)を形成する。この上部シールド24は、例えば下部シールド10と同様に膜厚が2μmのNiFe層とする。なお、再生ヘッド30としては、上部シールド24の上に第2のギャップ層(図示せず)を含めるようにしてもよい。

## 【0050】

次に、上記複合内側ピンド層(AP1層)19を備えたTMRセンサの性能を確認するために以下の実験を行った。本実施例1のTMRセンサは、上述した方法により形成され、Ta/Ru(シード層)/IrMn(AFM層)/CoFe(AP2層)/Ru(結合層)/CoFeB/Fe/Co(複合AP1層)/Mg/MgO/Mg(トンネルバリア

層) / CoFe / NiFe(フリー層) / Ru / Ta(保護層)からなる積層構造を有する。複合AP1層19は例えば $\text{Co}_{24}\text{Fe}_{56}\text{Be}_{20}$  / Fe / Coの3層構造を有し、CoFeBe層、Fe層およびCo層の膜厚はそれぞれ1.5nm、1nm、0.7nmとした。トンネルバリア層21(Mg / MgO / Mg)は、自然酸化工程によりMgO層が形成される前の下部Mg層の膜厚を0.7nm、MgO層の上に形成される上部Mg層の膜厚を0.3nmとした。

#### 【0051】

その他の層の膜厚(nm)は、以下のとおりである。シード層11はTa(2nm) / Ru(2nm)、AFM層12はIrMn(7nm)、AP2層13はCoFe(1.9nm)、結合層14はRu(0.75nm)、フリー層22はCoFe(1nm) / NiFe(4nm)、保護層23はRu(1nm) / Ta(6nm)。このTMR積層構造をNiFe下部シールド層の上に形成し、80000Oeの印加磁場中において、温度280の真空状態で5時間アニールした。  
10

#### 【0052】

複合AP1層19を備えた本実施例1のMTJ素子(TMRセンサ)では、以下に示すように、40%以上という高いMR比を維持しつつ、RA値が低い(2 -  $\mu\text{m}^2$ 未満)と共に磁気歪が大幅に低減されており、各特性は従来のAlOxバリア層を備えたMTJ素子と比べて著しく向上している。

#### 【0053】

図4は、実施例1のMTJ素子の性能が、本発明者が以前に製造したMgOトンネルバリア層を含む他のMTJ素子(比較例1)よりも向上していることを示している。実線40によって表される比較例1のMTJ素子は、複合AP1層としてCoFeB / Fe / Co構造の代わりにCoFeB / CoFe構造を用いた点を除き、実施例1の構成と同じとした。測定値40a ~ 40cは、トンネルバリア層21(Mg / MgO / Mg)を形成する際の自然酸化工程に要する時間が異なることによるものである。測定値41は、実施例1についてのMR比およびRA値を示している。注目すべきは、ほぼ同じ48%のdR/Rを示す比較例1の測定値40aに比べて、実施例1ではそのRA値がかなり低くなっていることである。  
20

#### 【0054】

加えて、円形素子(直径0.6 $\mu\text{m}$ )構造を有する本実施例1のMTJ素子では、その磁気歪は、 $2 \times 10^{-6}$ 未満の許容範囲内であった。この磁気歪の値は、フリー層におけるCoFe層およびNiFe層の膜厚、または組成を変化させることにより調整可能である。  
30

#### 【0055】

以上のように、本発明者は、優れた均一性を保ちつつ、40%以上の高いMR比と2 -  $\mu\text{m}^2$ 未満の低いRA値を有し、かつ低磁気歪のTMRセンサを実現するには、Mg / MgO(NOX) / Mg構造を有するトンネルバリア層21などと共に、複合AP1層19を備えることが有効であることを見出した。

#### 【0056】

本実施の形態では、その他、複合AP1層19を形成するに際し、コストが安いという効果を有する。本発明者が以前に行っていたプロセスと比べると、本実施の形態では、1または2つの層を追加するだけでよく、新たなスパッタリングターゲットやスパッタリングチャンバを必要としない。更に、本実施の形態では、フリー層をCoFe / NiFeからなる構造としているため、アニール工程は低温でよい。そのため現在製造されているGMRセンサに適用される設備を利用することができる。すなわち、プロセスの流れやそれに関連するシステムを何等変更する必要はない。  
40

#### 【0057】

また、本実施の形態では、トンネルバリア層21を構成するMgO層を自然酸化により形成するため、MgO層をRFスパッタ法により形成する場合に比べて、膜厚や酸化状態が均一となる。その結果、トンネルバリア層21の抵抗値(トンネル抵抗値)を厳密に制  
50

御することができ、それによってより高い性能を引き出すことが可能になる。

#### 【0058】

以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の範囲および主旨から逸脱することなく種々の変形が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0059】

【図1】本発明の一実施の形態に係る複合内側ピンド層を有するTMRセンサの構成を表す断面図である。

【図2】本発明の他の実施の形態を表す断面図である。

【図3】図1のTMRセンサを有するTMR再生ヘッドの断面図である。 10

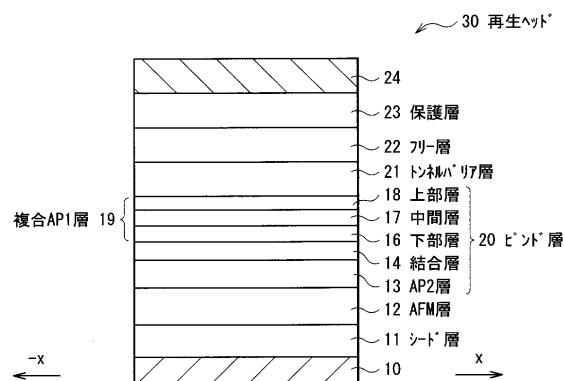
【図4】比較例に対する図1のTMRセンサの性能を説明するための特性図である。

#### 【符号の説明】

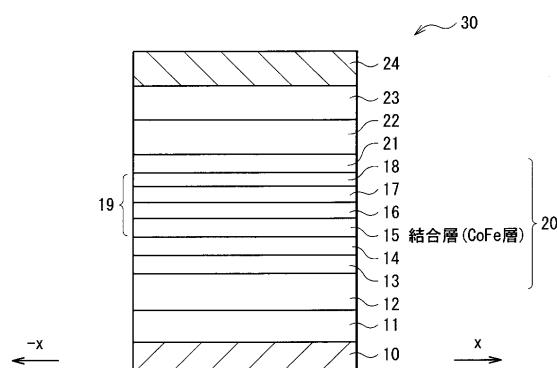
#### 【0060】

10 ... 基板(下部シールド)、11 ... シード層、12 ... AFM層、13 ... AP2層、14 ... 結合層、15 ... 結合層(CoFe)、16 ... 下部層、17 ... 中間層、18 ... 上部層、19 ... 複合AP1層、20 ... ピンド層、21 ... トンネルバリア層、22 ... フリー層、23 ... 保護層、24 ... 上部シールド、25 ... トランジスタ層、26 ... 電極層、27 ... 電極層、28 ... 電極層、29 ... 電極層、30 ... 再生ヘッド、31a ... TMRセンサ、31b ... 上面、31c ... 側面、32 ... 絶縁層。

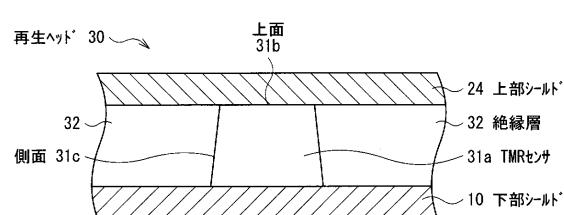
【図1】



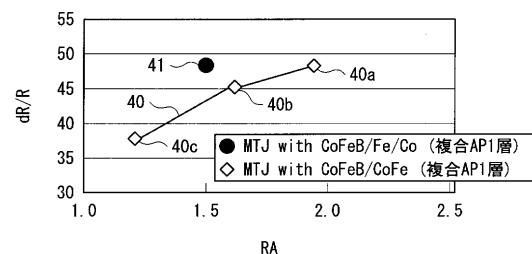
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 王 恵 娟

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94588 プレザントン カルドウッチ ドライブ 50  
27

(72)発明者 張 坤亮

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95035 ミルピタス ジャクリンサークル 57

(72)発明者 陳 玉霞

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94040 マウンテンビュー ローレル ウェイ 100

(72)発明者 李 民

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94568 ダブリン サルバティエラ コート 5298

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 特開2007-059879(JP,A)

特開2007-049118(JP,A)

特開2005-203702(JP,A)

特開2007-027736(JP,A)

特開2006-134950(JP,A)

特開2005-019484(JP,A)

Shinji Yuasa, 外4名, Applied Physics Letters, 米国, American Institute of Physics, 2006年 7月25日, Vol. 89, p. 042505-1~042505-3

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/8246、27/105,  
27/22、29/82,  
43/00 - 43/14,  
G11B 5/33 - 5/39