

(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
2017年4月27日(27.04.2017)



(10) 国際公開番号

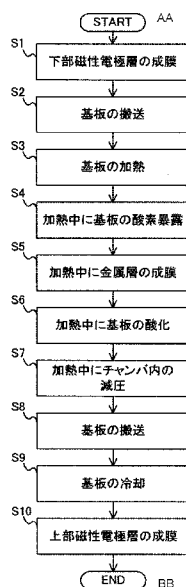
WO 2017/068611 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 43/12 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
H01L 43/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005307
- (22) 国際出願日: 2015年10月21日(21.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 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2-5-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 永峰 佳紀 (NAGAMINE, Yoshinori); 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 猿谷 武史 (SARUYA, Takeshi); 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岡部 譲, 外 (OKABE, Yuzuru et al.); 〒1070062 東京都港区南青山1-1-1 新青山ビル東館8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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MAGNETORESISTIVE ELEMENT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗素子の製造方法



- S1 Deposit lower magnetic electrode layer
S2 Convey substrate
S3 Heat substrate
S4 Expose substrate to oxygen while heating
S5 Deposit metal layer while heating
S6 Oxidize substrate while heating
S7 Reduce pressure in chamber while heating
S8 Convey substrate
S9 Cool substrate
S10 Deposit upper magnetic electrode layer
AA Start
BB End

(57) Abstract: The present invention provides a production method for a magnetoresistance effect element, by which throughput can be improved and a high MR ratio can be obtained. A production method for a magnetoresistive element according to one embodiment of the present invention includes: a step for forming a first ferromagnetic layer; a step for forming a tunnel barrier layer on the first ferromagnetic layer within a first chamber; and a step for forming a second ferromagnetic layer over the tunnel barrier layer. The step for forming the tunnel barrier layer has: a step for depositing a metal layer on the first ferromagnetic layer; a step for oxidizing the metal layer; and a step, preceding the step for forming the second ferromagnetic layer, for reducing the pressure within the first chamber to a prescribed pressure at which the metal layer vaporizes while the temperature in the chamber is maintained at a prescribed temperature.

(57) 要約: 本発明は、スループットを改善するとともに高いMR比を得られる磁気抵抗効果素子の製造方法を提供する。本発明の一実施形態に係る磁気抵抗素子の製造方法は、第1の強磁性層を形成する工程と、第1のチャンバ内において第1の強磁性層上に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2の強磁性層を形成する工程と、を含み、トンネルバリア層を形成する工程は、第1の強磁性層上に金属層を成膜する工程と、金属層を酸化する工程と、第2の強磁性層を形成する工程よりも前に、第1のチャンバ内を、所定温度に保ったまま金属層が気化する所定圧力に減圧する工程と、を有する。

WO 2017/068611 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：磁気抵抗素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、磁気抵抗素子の製造方法に関し、特に金属層を酸化することで金属酸化物層を形成する工程を含む磁気抵抗素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] トンネル磁気抵抗（TMR）素子は、トンネルバリア層を2つの強磁性層で挟んだ構造を有する。TMR素子に対して外部磁場を与えると、トンネルバリア層を挟む2つの強磁性層の磁化の相対角度が変化する。その結果、トンネルバリア層を介した電子のトンネル伝導確率が変化する。TMR素子の抵抗が変化する。このようなTMR素子は、ハードディスクに用いられる磁気ヘッドの読み出しセンサ部や、磁気を用いた不揮発性メモリMRAM等のデバイスに应用されている。

[0003] TMR素子のトンネルバリア層としてマグネシウム（Mg）の酸化物である酸化マグネシウム（MgO）が用いられることが知られている。MgOからなるトンネルバリア層の作製方法として、MgOターゲットを高周波（RF）スパッタすることにより直接的にMgO層を形成する方法と、Mg層を成膜した後に酸化処理によってMgO層を形成する方法とが知られている。

[0004] Mg層を成膜した後に酸化処理によってMgO層を形成する方法を用いたTMR素子の製造方法として、第1のMg層を成膜後に自然酸化によってMg層の表面にMgO層を形成し、その後第2のMg層を成膜することで第1のMg層／MgO層／第2のMg層から成るトンネルバリア層を形成する方法が報告されている（特許文献1）。別の方法として、第1のMg層を成膜後、高圧下で酸化処理を施し、その後第2のMg層を成膜して、低圧下で酸化処理を施す方法（特許文献2）や、第1のMgO層と第2のMgO層との積層体を形成することが報告されている（特許文献3および4）が報告されている。

[0005] 特許文献3に開示された方法は、形成したMgO層を磁場中でアニールすることによって、結晶配向性が付与されたMgO層を含むトンネルバリア層を形成する。特許文献4に開示された方法は、第1のMgO層上にMg層を形成した後に昇温させ、未酸化のMgを蒸発させることにより除去してトンネルバリア層を形成する。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-142424号公報
特許文献2：特開2007-305768号公報
特許文献3：特開2007-173843号公報
特許文献4：国際公開第2011-081203号

発明の概要

- [0007] Mg層を成膜した後に酸化処理を行ってMgO層を形成する方法は、パーティクルが少なく、MgOターゲットをRFスパッタする方法に比べ量産に適しているが、MR比が小さいという問題がある。上記特許文献に開示された方法で得られるMR比は、特許文献1で34%であり、特許文献3で約60%である。特許文献4の方法によればMR比を改善することができるが、スループットの向上が求められている。
- [0008] そこで本発明は、金属層（例えば、Mg層）を酸化処理することで金属酸化物層（例えば、MgO層）を形成する工程を含む方法であって、スループットを改善するとともに高いMR比を得られる磁気抵抗効果素子の製造方法を提供することを目的とする。
- [0009] このような目的を達成するために、本発明の一態様に係る磁気抵抗素子の製造方法は、第1の強磁性層が形成された基板を用意する工程と、第1のチャンバ内で前記第1の強磁性層上に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2の強磁性層を形成する工程と、を含み、前記トンネルバリア層を形成する工程は、前記第1の強磁性層上に金属層を成膜する工程と、前記金属層を酸化する工程と、前記第2の強磁性層を形成する工

程よりも前に、前記第 1 のチャンバ内を、所定温度に保ったまま前記金属層が気化する圧力に減圧する工程と、を有することを特徴とする。

[0010] 本発明によれば、パーティクルが少なく、MR 比が高い磁気抵抗素子を提供することができる。また、本発明によれば、良好なスループットで磁気抵抗素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る TMR 素子の概略的な断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る TMR 素子の製造装置の概略構成図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る TMR 素子の製造方法のフローチャートを示す図である。

[図4]Mg の蒸気圧曲線を示す図である。

[図5]本発明の実施例 1 に係るプロセスタイムチャートを示す図である。

[図6]実施例 1 および比較例に係る TMR 素子の MR 比のグラフを示す図である。

[図7]本発明の実施例 2 に係るプロセスタイムチャートを示す図である。

[図8]本発明の実施例 3 に係るプロセスタイムチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。なお、以下で説明する図面で、同機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略することもある。

[0013] (実施形態)

図 1 は、本実施形態に係る TMR 素子 10 の概略的な断面図である。図 1 は TMR 素子 10 の断面を模式的に表しており、図 1 に示される各層の厚さや幅は実際の構成とは異なる。図 1 に示す TMR 素子 10 の構成は一例であり、TMR 素子 10 の機能を実現できる限り、任意の層の追加や変更等が行われてよい。

[0014] TMR 素子 10 は基板 1 を備え、基板 1 の上には下地層 2 が形成される。下地層 2 は、基板 1 に近い側から順に形成された第 1 の下地層 2 a および第

1の下地層2aを含む。第1の下地層2aは、例えばタンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)又はタングステン(W)のうち少なくとも1つを含む厚さ0.5~5nm程度の層である。第2の下地層2bは、例えばニッケル(Ni)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ルテニウム(Ru)のうち少なくとも1つを含む0.5~5nm程度の層である。なお、本実施形態では、下地層2として第1の下地層2aと第2の下地層2bとの積層体を用いているが、これに限定されず、下地層2は1層であってもよい。

[0015] 下地層2の上には、シンセティック型の固定磁化層4が形成される。固定磁化層4は、基板1に近い側から順に形成された反強磁性層3、強磁性層4a、非磁性中間層4bおよび強磁性層4cを含む。反強磁性層3は、例えばIrMn、PtMn、FeMn、NiMn、RuRhMn、CrPtMn等からなる3~15nm程度の層である。強磁性層4aは、例えばCoFe等からなる厚さ1~5nm程度の層である。非磁性中間層4bは、例えばRu、Cr、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)のうち少なくとも1つ又は2つ以上の合金からなる厚さ0.8nm程度の層である。強磁性層4cは、例えばCoFe、CoFeB等からなる厚さ1~5nm程度の層である。本実施形態では固定磁化層4は反強磁性層3、強磁性層4a、非磁性中間層4bおよび強磁性層4cを含む4層構造であるが、強磁性層4a、4cおよび非磁性中間層4bを1層の強磁性層に置き換えてもよい。その場合には、固定磁化層4は反強磁性層3と強磁性層の2層構造となる。

[0016] 固定磁化層4の上には、トンネルバリア層5が形成される。トンネルバリア層5は、基板1に近い側から順に形成された第1の金属酸化物層5aおよび第2の金属酸化物層5bを含む。第1の金属酸化物層5aは、固定磁化層4上に所定の金属原子を含む第1の金属層5a'（不図示）を加熱中に成膜し、第1の金属層5a'を加熱中に酸化することによって形成される。第1の金属層5a'の厚さは、0.5nm~2.0nm程度である。第1の金属

層5 a' として、高いMR比を得る観点から、マグネシウム(Mg)を用いることが好ましい。第1の金属層5 a' は、少なくともMgを含むものでよい。また、第1の金属層5 a' として、亜鉛(Zn)およびアルミニウム(Al)から形成される合金、又はMg、ZnおよびAlから形成される合金を用いてもよい。また、第1の金属層5 a' として、Al、Zn、Ti、Hf、ガリウム(Ga)等の金属を用いてもよい。さらには、上記第1の金属層5 a' として例示された金属に、酸素が添加されていてもよく、あるいは、ボロン(B)、炭素(C)等の非金属の少なくとも1つが添加されていてもよい。

[0017] 第2の金属酸化物層5 bは、第1の金属酸化物層5 aと同様の材料および成膜方法を用いて形成される。本実施形態では、トンネルバリア層5として第1の金属酸化物層5 aと第2の金属酸化物層5 bとの積層体を用いているが、これに限定されず、第2の金属酸化物層5 bが省略されてもよい。

[0018] トンネルバリア層5の上には、磁化自由層6が形成される。磁化自由層6は、例えばCoFe、CoFeB、NiFe等の少なくとも1層又は2層以上からなる1~10nm程度の強磁性層である。磁化自由層6の上には、保護層7が形成される。保護層7は、例えばTa、Ru、Ti、Pt等の少なくとも1層又は2層以上からなる1~30nm程度の層である。

[0019] 上述したTMR素子10は、ハードディスク用磁気ヘッドの読み出しセンサや、MRAMの記録セル、又はその他の磁気センサに使用することが可能である。

[0020] 図2は、本実施形態に係るTMR素子の製造装置100の概略構成図である。製造装置100は、クラスタ型の製造装置である。本実施形態におけるTMR素子10を製造するために、製造装置100は、少なくとも1つの成膜チャンバ、および少なくとも1つの酸化、加熱および成膜が実施可能なチャンバ（以下、加熱酸化チャンバという）を備える。

[0021] 具体的には、製造装置100は、ロードロックチャンバ110、第1の成膜チャンバ120 a、第2の成膜チャンバ120 b、加熱酸化チャンバ13

0 およびトランスファーチャンバ140を備える。ロードロックチャンバ110、第1の成膜チャンバ120a、第2の成膜チャンバ120bおよび加熱酸化チャンバ130は、トランスファーチャンバ140を介して接続されている。各チャンバは排気装置を夫々備えて独立に排気可能であり、真空一貫で基板処理することが可能に構成されている。

[0022] ロードロックチャンバ110は、製造装置100へ基板1を搬入し、また製造装置100から基板1を搬出するためのチャンバである。第1の成膜チャンバ120aは、基板1上に下地層2から固定磁化層4までを成膜するためのチャンバである。加熱酸化チャンバ130は、固定磁化層4が形成された基板1に対して後述の加熱処理、酸素暴露処理、成膜処理および減圧処理を行い、トンネルバリア層5を成膜するためのチャンバである。第2の成膜チャンバ120bは、トンネルバリア層5が形成された基板1上に磁化自由層6から保護層7までを成膜するためのチャンバである。製造装置100は、上述の各チャンバのほか、追加の成膜チャンバや冷却チャンバ等の任意の装置を備えてよい。

[0023] 図3は、本実施形態に係るTMR素子の製造方法のフローチャートを示す図である。まず、製造装置100は、第1の成膜チャンバ120a内で、基板1上に、下部磁性電極層として、第1の下地層2aおよび第2の下地層2bを有する下地層2、ならびに反強磁性層3、強磁性層4a、非磁性中間層4bおよび強磁性層4cを有する固定磁化層4を成膜する（ステップS1）。

[0024] 本実施形態では、ステップS1にて基板1上に固定磁化層4を形成しているが、予め固定磁化層4が成膜された基板1を用いてもよい。すなわち、本実施形態では、その上にトンネルバリア層5が形成される強磁性層を有する基板を用意できれば、いずれの方法を採ってもよい。

[0025] 次に、製造装置100は、トランスファーチャンバ140を用いて、固定磁化層4が形成されている基板1を、予め加熱が開始されている加熱酸化チャンバ130に搬送する（ステップS2）。そして、製造装置100は、加

加熱酸化チャンバ130内で、基板1に対して加熱処理を行う（ステップS3）。ステップS2以降のプロセス中は、加熱酸化チャンバ130外に基板1が搬送されるまで、基板1の温度は一定に保たれる。加熱酸化チャンバ130は、基板1が所定温度（好ましくは150～400℃）になるように加熱を行う。実際の基板1の昇温では、昇温時間にある程度の幅（すなわち、基板1が所定温度に達するまでの時間差）があってもよい。

[0026] 加熱酸化チャンバ130における加熱の方法として、発熱抵抗体やランプヒーター等を用いて熱放射を利用する方法や、熱せられたステージの上に直接基板1を置いて熱伝導を利用する方法等、任意の方法を用いてもよい。

[0027] その後、製造装置100は、加熱酸化チャンバ130内で、加熱されている基板1の表面を酸素に暴露する酸素暴露処理を行う（ステップS4）。酸素暴露処理は、酸素ガス、又は酸素ガスおよび不活性ガスの混合ガスによって行われる。不活性ガスとしては、例えばヘリウム（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）のうち少なくとも1つを含むガスを用いてもよい。本実施形態では、基板の加熱後に酸化を行っているが、加熱中に酸化を行うプロセスでもよい。

[0028] 酸素暴露処理は、例えば、加熱酸化チャンバ130内に加熱中に酸素を含むガスを導入し、10秒以上120秒以下の間、加熱酸化チャンバ130内の圧力を 1×10^{-5} Pa以上 1×10^{-3} Pa以下に維持することによって実施される。酸素暴露処理によって、固定磁化層4の表面の少なくとも一部が酸化されるが、次のステップS5で成膜される第1の金属層5a'に固定磁化層4よりも酸素親和性が高い材料を用いた場合には、固定磁化層4の表面に付着した酸素は第1の金属層5a'に吸収される。酸素暴露処理時の圧力低下、もしくは酸素暴露時間の減少は、第1の金属層5a'の均質性を劣化させる。一方、酸素暴露処理時の圧力増加、もしくは酸素暴露時間の増加は、固定磁化層4の過度の酸化を招き、RA（素子抵抗×素子面積）が増加し、MR比を減少させてしまう。そのため、良好な膜の均質性およびMR比を実現するために、酸素暴露処理の圧力を 1×10^{-5} Pa以上 1×10^{-3} Pa

以下にし、酸素暴露処理の時間を10秒以上120秒以下にすることが望ましい。

[0029] その後、製造装置100は、加熱酸化チャンバ130内で、酸素暴露された基板1の上に第1の金属層5a'を、加熱中に成膜する（ステップS5）。基板1を加熱しながら成膜処理を行うことによって、膜成長が促進され、膜の均質化が期待できる。

[0030] その後、製造装置100は、加熱酸化チャンバ130内で、第1の金属層5a'が形成された基板1を、加熱中に酸化する（ステップS6）。酸化処理は、酸素ガス、又は酸素ガスおよび不活性ガスの混合ガスによって行われる。不活性ガスとしては、例えばHe、Ne、Ar、KrおよびXeのうち少なくとも1つを含むガスを用いてよい。酸素導入量を下げる場合は、Ar等の不活性ガスを追加して加熱酸化チャンバ130内の圧力を第1の金属層5a'の蒸気圧より大きく保つ。基板1を加熱しながら酸化処理を行うことにより、膜の酸化速度が上がるため、スループット改善とバリア層の均質化が期待できる。酸化速度が速すぎる場合は、酸素導入量を減らしてよい。酸化方法として、チャンバを封止した封止酸化、チャンバ内の排気を行いながらのフロー酸化、活性酸素を利用したラジカル酸化、又はプラズマ酸化等の任意の方法を用いてよい。

[0031] ステップS5の成膜処理およびステップS6の酸化処理の際には、加熱酸化チャンバ130内の圧力を、第1の金属層5a'（本実施形態ではMg層）の蒸気圧より大きくなるように調整する。図4は、Mgの蒸気圧曲線を示す図である。図4には、Mgの蒸気圧のグラフとともに、各ステップにおける圧力を表す点が示されている。例えばMg層の成膜時（ステップS5）に加熱酸化チャンバ130内を圧力A1に設定し、Mg層の酸化時（ステップS6）に加熱酸化チャンバ130内を圧力A2に設定する。基板1の温度が200℃（473K）である場合には、圧力A1および圧力A2はMgの蒸気圧よりも大きい。そのため、200℃の温度においては、Mg層の成膜および酸化の際にMg層の気化がほとんど起こらない。

[0032] 一方、基板 1 の温度を 300°C (573 K) とする場合に、Mg 層の酸化処理時（ステップ S 6）に加熱酸化チャンバ 130 内を 200°C の場合の圧力 A 2 に等しい圧力 B 1 に設定すると、圧力 B 1 は Mg の蒸気圧よりも小さい。そのため、ステップ S 6 において Mg 層の酸化が十分に行われる前に Mg 層が気化してしまう。

[0033] そこで、本実施形態においては、第 1 の金属層 5 a' の酸化時（ステップ S 6）に、加熱酸化チャンバ 130 内の圧力が第 1 の金属層 5 a' に含まれる金属の蒸気圧より大きい圧力 B 2 になるように、加熱酸化チャンバ 130 内に不活性ガスを導入する。具体的には、第 1 の金属層 5 a' として Mg を用い、酸化処理時の加熱酸化チャンバ 130 内の圧力が $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下であり、基板 1 の温度が 300°C (573 K) の場合に、加熱酸化チャンバ 130 内の圧力は Mg の蒸気圧以下の圧力 B 1 となる。そのため、第 1 の金属層 5 a' から Mg が気化してしまう。この場合には、加熱酸化チャンバ 130 内の圧力が Mg の蒸気圧より大きい圧力 B 2 となるように、不活性ガスと酸素ガスの両方を加熱酸化チャンバ 130 内に添加する。これにより、Mg 層の酸化の際に発生し得る Mg 層の気化を抑制することができる。ステップ S 6 の酸化処理と同様に、ステップ S 5 の成膜処理において、加熱酸化チャンバ 130 内が Mg の蒸気圧より大きい圧力となるように不活性ガスを導入してもよい。

[0034] 次に、製造装置 100 は、加熱酸化チャンバ 130 内で、加熱中に、ガス（酸素ガスおよび不活性ガス）の導入を停止し、加熱酸化チャンバ 130 内を排気して所定圧力に減圧する減圧処理を行う（ステップ S 7）。ステップ S 7 では加熱酸化チャンバ 130 内の圧力を Mg の蒸気圧以下の所定圧力にすることにより、酸素と結合していない固体の未酸化 Mg を気化させる。このとき、加熱酸化チャンバ 130 内の所定圧力は MgO の蒸気圧より大きい。ため、MgO はほとんど気化しない。このため、第 1 の金属層 5 a' から未酸化の Mg は除去されて MgO のみが残し、第 1 の金属酸化物層 5 a となる。次に、第 1 の金属酸化物層 5 a の形成時と同様にステップ S 5 ～ S 7 を 1

セットして繰り返し実施し、第2の金属層5 b' を成膜した後に酸化することにより第2の金属酸化物層5 bを形成する。

[0035] なお、高いRAを得たい場合には、ステップS5～S7を1セットとして複数回繰り返し実施して複数の金属酸化物層（ここでは第1の金属酸化物層5 aおよび第2の金属酸化物層5 b）を含むトンネルバリア層5を形成する。一方、低いRAを得たい場合には、ステップS5～S7を1回のみ行って第1の金属酸化物層5 aのみを含むトンネルバリア層5を形成する。すなわち、本発明は、第2の金属酸化物層5 bを含まないTMR素子にも適用できる。その場合、トンネルバリア層5は第1の金属酸化物層5 aのみを有する。以下では、トンネルバリア層5の元となる第1の金属層5 a' および第2の金属層5 b' の少なくとも一方を指して単に金属層という。

[0036] また、第1および第2の金属層5 a'、5 b' としてMg以外の金属を用いる場合も、図4のような蒸気圧の温度依存性に基づき、設定温度に応じて、第1および第2の金属層5 a'、5 b' が気化する圧力であって、第1および第2の金属酸化物層5 a、5 bが気化しない圧力を取得できる。このように取得した圧力を用いて、ステップS7の減圧処理を行えばよい。

[0037] このようにして、ステップS5～S7では、第1の金属酸化物層5 aおよび第2の金属酸化物層5 bを有するトンネルバリア層5の形成を同一の加熱酸化チャンバ130によって実施する。同一チャンバで、加熱処理、酸化処理、成膜処理および減圧処理の4種類のプロセスを実施するため、各プロセスを処理するための基板搬送時間はない。つまり、スループットを大きく改善させることが可能である。

[0038] 次に、製造装置100は、トランスファーチャンバ140を用いて、ステップS7にて減圧処理が施された基板1を冷却チャンバへ移動する（ステップS8）。冷却チャンバは、基板1を150℃以下まで冷却する。基板1の冷却は、成膜を行うチャンバ（第1の成膜チャンバ120 a、第2の成膜チャンバ120 b又は加熱酸化チャンバ130）で行われてもよい。

[0039] 製造装置100は、トランスファーチャンバ140を用いて、ステップS

9にて冷却された基板1を第2の成膜チャンバ120bに移動する。そして、製造装置100は、第2の成膜チャンバ120b内で、ステップS9にて冷却された基板1上に、上部磁性電極層として、磁化自由層6および保護層7を成膜する（ステップS10）。

[0040] なお、加熱酸化チャンバ130から他のチャンバ（例えば第2の成膜チャンバ120b）に基板1を移動する際、トランスファーチャンバ140を通過する場合には、トランスファーチャンバ140内の圧力（搬送圧力）を加熱酸化チャンバ130の所定圧力（ステップS7終了時の圧力）と同じにするとよい。すなわち、トランスファーチャンバ140内の圧力を所定圧力にすることで、ステップS7の終了後、直ちに加熱酸化チャンバ130とトランスファーチャンバ140との間のゲートバルブを開放でき、搬送時間を短縮できる。

[0041] 以上説明した本実施形態において、金属層を成膜して、その後に酸化処理によって金属酸化物層を形成するプロセスを含む3つの実施例を、プロセスタイムチャートを用いて説明する。

[0042] （実施例1）

図5は、本実施例に係るプロセスタイムチャートを示す図である。図5のプロセスタイムチャートは、加熱酸化チャンバ130内の圧力、成膜パワー、Arガス流量、酸素ガス流量および基板1の温度の各項目について、図3の各ステップにおける変化を示す。図5のプロセスタイムチャートに付されている数字は、各項目の値を示す。図5のプロセスタイムチャートは各項目の変化を模式的に表しているため、ステップ間で不連続に変化しているが、実際には各項目は連続的に変化（例えば漸増又は漸減）してよい。

[0043] 本実施形態において、トンネルバリア層5は第1の金属酸化物層5aのみを有し、第1の金属酸化物層5aの元となる第1の金属層5a'としてMgを使用する。すなわち、第2の金属酸化物層5bを成膜しない。加熱酸化チャンバ130による基板1の加熱温度を300℃（573K）とした。

[0044] 基板1上への固定磁化層4形成後、基板1を加熱酸化チャンバ130に搬

送し、加熱処理を施した。加熱処理においては、発熱抵抗体を発熱させて、輻射により基板1を加熱した。基板1の温度は約300℃である。基板1の温度が300℃に達した後、酸素ガス流量を0.15 sccmに設定し、加熱酸化チャンバ130内の圧力を 1×10^{-4} Paに設定して、20秒間酸素暴露処理を実施した。次に、図4の蒸気圧曲線に基づき、加熱酸化チャンバ130内の圧力を300℃におけるMg蒸気圧(1×10^{-2} Pa)(図5の一点鎖線)よりも大きい 1×10^{-1} Paに設定して、第1の金属層5a'を成膜した。

[0045] 次に、酸化処理を実施する際に、流量としては3 sccmと少量の酸素ガスを導入する。そのため、酸素ガスのみを導入すると加熱酸化チャンバ130内の圧力がMgの蒸気圧以下となり、酸化処理中にMgが気化してしまう。すなわち、酸化処理中の第1の金属層5a'において、固体のMgから直接気体のMgになる。これを防ぐために、酸素ガスに不活性ガスであるArガスを添加し、500秒間酸化処理を施した。これにより、加熱酸化チャンバ130内の圧力をMgの蒸気圧より大きくし、酸化処理中のMgの気化を抑制することができる。

[0046] 酸化処理後、減圧処理を施し、加熱酸化チャンバ130内の圧力を、Mgの蒸気圧以下であって、MgOの蒸気圧より大きい所定圧力とした。この時に酸素と結合していない未酸化Mgは気化し、MgOのみが基板1上に残る。減圧処理後、基板1を冷却チャンバに搬送し、基板を冷却した。150℃以下まで基板1が冷却された後、基板1上へ磁化自由層6を成膜した。

[0047] 図6は、本実施例および比較例に係るTMR素子のMR比のグラフを示す図である。実施例1の処理を用いて作製したTMR素子のRAおよびMR比を測定した。また、比較例として、実施例1の処理においてトンネルバリア層5の形成時にMgを気化させる処理を行わずに作製したTMR素子のRAおよびMR比を測定した。図6には実施例1のグラフCが実線で示され、比較例のグラフDが一点鎖線で示されている。図6から、実施例1の処理を用いて作製したTMR素子は、比較例のTMR素子に比べてRAが低く、MR

比が高いことがわかる。

[0048] (実施例2)

図7は、本実施例に係るプロセスタイムチャートを示す図である。図7のプロセスタイムチャートの示す内容は、図5と同様である。本実施例において、トンネルバリア層5は第1の金属酸化物層5aのみを有し、第1の金属酸化物層5aの元となる第1の金属層5a'としてMgを使用する。すなわち、第2の金属酸化物層5bを成膜しない。加熱酸化チャンバ130による基板1の加熱温度を200℃(473K)とした。

[0049] 基板1上への固定磁化層4形成後、基板1を加熱酸化チャンバ130に搬送し、加熱処理を施した。加熱処理においては、発熱抵抗体を発熱させて、輻射により基板1を加熱した。基板1の温度は約200℃である。基板1の温度が200℃に達した後、酸素ガス流量を0.15sccmに設定し、加熱酸化チャンバ130内の圧力を 1×10^{-4} Paに設定して、20秒間酸素暴露処理を実施した。次に、図4の蒸気圧曲線に基づき、加熱酸化チャンバ130内の圧力を200℃におけるMg蒸気圧(1×10^{-5} Pa)(図7の一点鎖線)よりも大きい 1×10^{-1} Paに設定して、第1の金属層5a'を成膜した。

[0050] 次に、実施例1とは異なり、加熱酸化チャンバ130内に酸素ガスのみを導入して酸化処理を実施した。ここで、基板1の温度が200℃の場合は300℃の場合に比べてMg蒸気圧が低いため、Arガス添加による加熱酸化チャンバ130内圧力の調整は不要である。酸化処理後、減圧処理を施し、加熱酸化チャンバ130内の圧力をMgの蒸気圧以下であって、MgOの蒸気圧より大きい所定圧力とした。この時に酸素と結合していない未酸化Mgは気化し、MgOのみが基板1上に残る。減圧処理後、基板1を冷却チャンバに搬送し、基板1を冷却した。150℃以下まで基板1が冷却された後、基板1上へ磁化自由層6を成膜した。本実施形態においても、実施例1と同程度の低RAおよび高MR比を有するTMR素子が得られた。

[0051] (実施例3)

図8は、本実施例に係るプロセスタイムチャートを示す図である。図8のプロセスタイムチャートの示す内容は、図5と同様である。本実施例において、トンネルバリア層5は第1の金属酸化物層5aと第2の金属酸化物層5bとを有し、第1および第2の金属酸化物層5a、5bの元となる第1および第2の金属層5a'、5b'としてMgを使用する。加熱酸化チャンバ130による基板1の加熱温度を200℃(473K)とした。

[0052] 基板1上への固定磁化層4形成後、基板1を加熱酸化チャンバ130に搬送し、加熱処理を施した。加熱処理においては、発熱抵抗体を発熱させて、輻射により基板1を加熱した。基板1の温度は約200℃である。基板1の温度が200℃に達した後、酸素ガス流量を0.15sccmに設定し、加熱酸化チャンバ130内の圧力を 1×10^{-4} Paに設定して、20秒間酸素暴露処理を実施した。次に、図4の蒸気圧曲線に基づき、加熱酸化チャンバ130内の圧力を200℃におけるMg蒸気圧(1×10^{-5} Pa)(図8の一点鎖線)よりも大きい 1×10^{-1} Paに設定して、第1の金属層5a'を成膜した。

[0053] 次に、実施例1とは異なり、加熱酸化チャンバ130内に酸素ガスのみを導入して酸化処理を実施した。ここで、基板1の温度が200℃の場合は300℃の場合に比べてMg蒸気圧が低いため、Arガス添加による加熱酸化チャンバ130内圧力の調整は不要である。酸化処理後、減圧処理を施し、加熱酸化チャンバ130内の圧力をMgの蒸気圧以下であって、MgOの蒸気圧より大きい所定圧力とした。この時に酸素と結合していない未酸化Mgは気化し、MgOのみが基板1上に残る。

[0054] 減圧処理後、未酸化Mgが気化し、MgOのみとなった第1の金属酸化物層5aの上に、第2の金属層5b'を成膜した。第2の金属層5b'成膜後、第1の金属層5a'と同様の酸化処理を施した。酸化処理後、減圧処理を施し、加熱酸化チャンバ130内の圧力をMgの蒸気圧以下であって、MgOの蒸気圧より大きい所定圧力とした。この時に酸素と結合していない未酸化Mgは気化し、MgOのみが基板1上に残る。減圧処理後、基板1を冷却

チャンバに搬送し、基板 1 を冷却した。150℃以下まで基板 1 が冷却された後、基板 1 上へ磁化自由層 6 を成膜した。トンネルバリア層 5 が第 1 の金属酸化物層 5 a および第 2 の金属酸化物層 5 b の 2 層構造である本実施例は、トンネルバリア層 5 が 1 層構造である実施例 1、2 と比べて、トンネルバリア層 5 の膜厚が厚くなるため、高 RA および高 MR 比を有する TMR 素子が得られた。

[0055] 上述した方法によれば、高い MR 比が得られる磁気抵抗効果素子の製造方法を提供できるとともに、加熱酸化のプロセス処理中に基板温度を変更する必要がないため、スループットを改善できる。

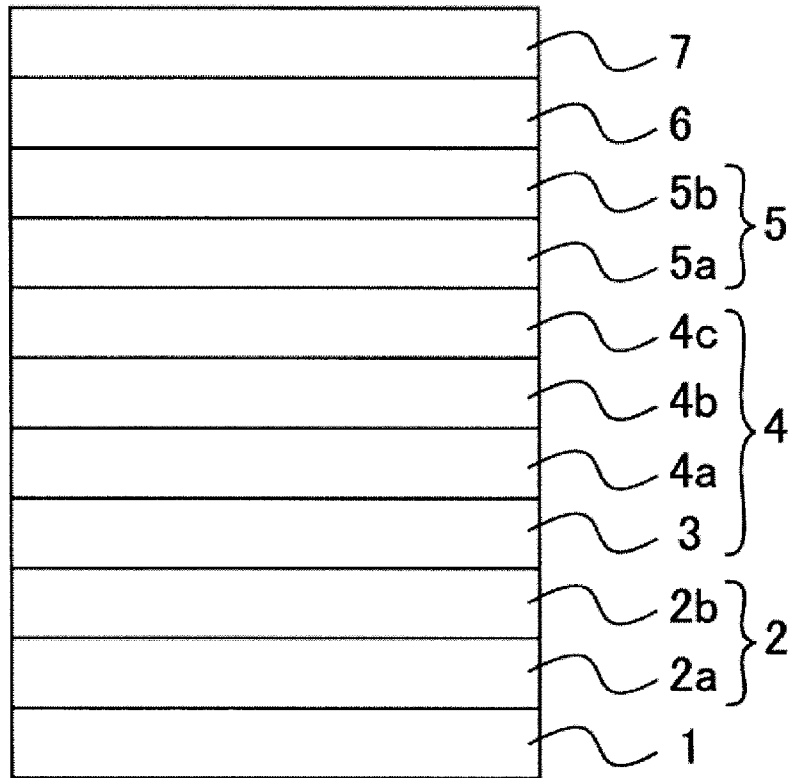
[0056] なお、上述した実施形態および実施例において、磁化自由層 6 および固定磁化層 4 の位置を限定して記載したが、磁化自由層 6 および固定磁化層 4 の位置は本発明においては特に問わない。すなわち磁化自由層 6 がトンネルバリア層 5 の下側（基板 1 に近い側）に形成され、固定磁化層 4 がトンネルバリア層 5 よりも上側（基板 1 から遠い側）に形成されてもよい。

[0057] 本発明は、上述の実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

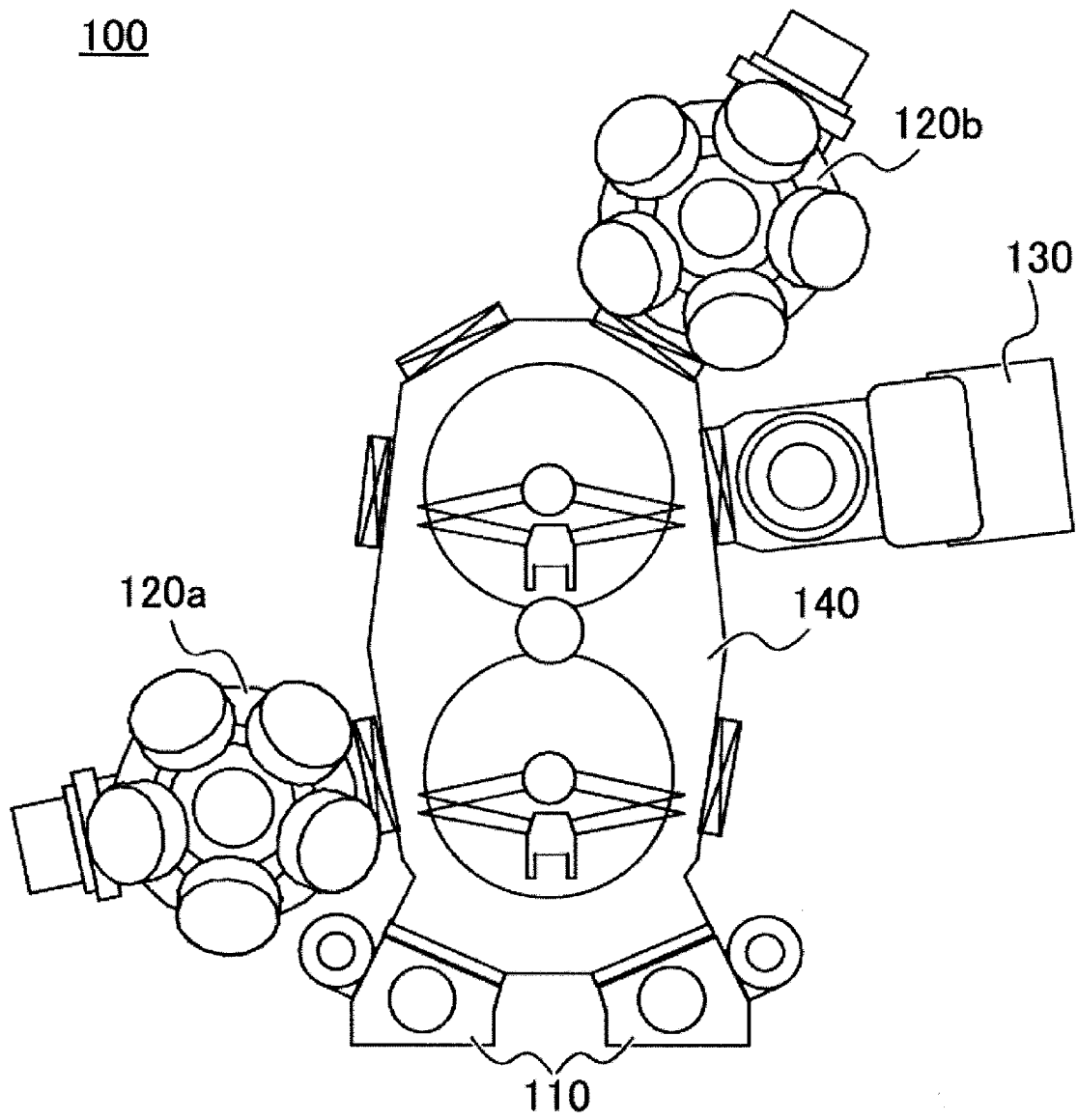
請求の範囲

- [請求項1] 第1の強磁性層が形成された基板を用意する工程と、
第1のチャンバ内において前記第1の強磁性層上に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2の強磁性層を形成する工程と、
を含み、
前記トンネルバリア層を形成する工程は、
前記第1の強磁性層上に金属層を成膜する工程と、
前記金属層を酸化する工程と、
前記第2の強磁性層を形成する工程よりも前に、前記第1のチャンバ内を、所定温度に保ったまま前記金属層が気化する所定圧力に減圧する工程と、
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2] 前記金属層を成膜する工程および前記金属層を酸化する工程は、前記所定温度で行われることを特徴とする請求項1に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項3] 前記第2の強磁性層を形成する工程は、前記第1のチャンバとは異なる第2のチャンバ内において行われ、
前記トンネルバリア層を形成する工程の後であって前記第2の強磁性層を形成する工程の前に、前記基板は前記第1のチャンバから前記第2のチャンバにトランスファーチャンバを介して搬送され、
前記所定圧力は、前記トランスファーチャンバ内の圧力と同じであることを特徴とする請求項1又は2に記載の磁気抵抗素子の製造方法。
- [請求項4] 前記金属層は第1および第2の金属層からなり、
前記第1および第2の金属層のうち少なくとも一方は、マグネシウムを含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

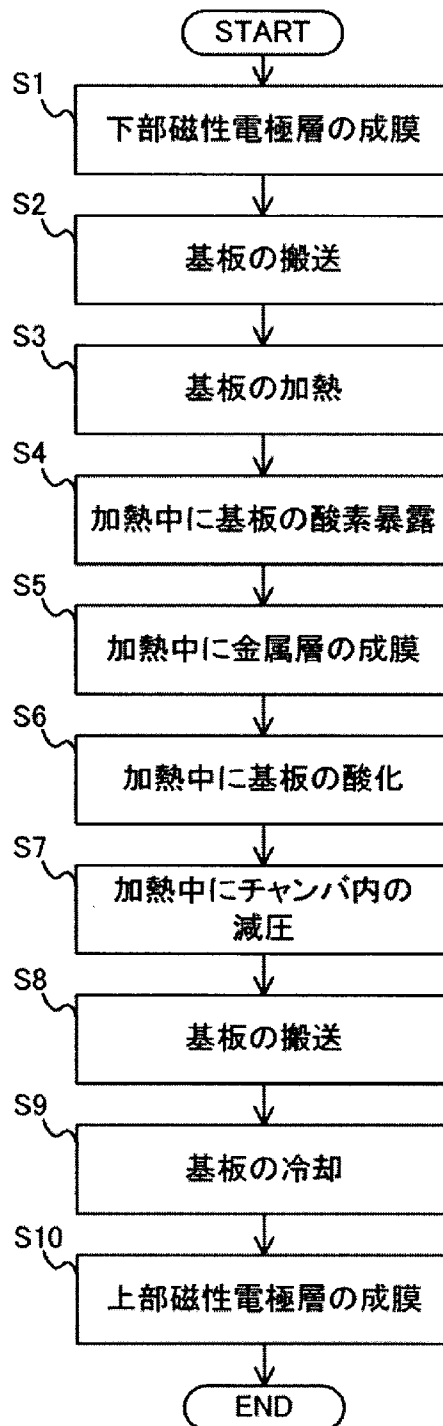
[図1]

10

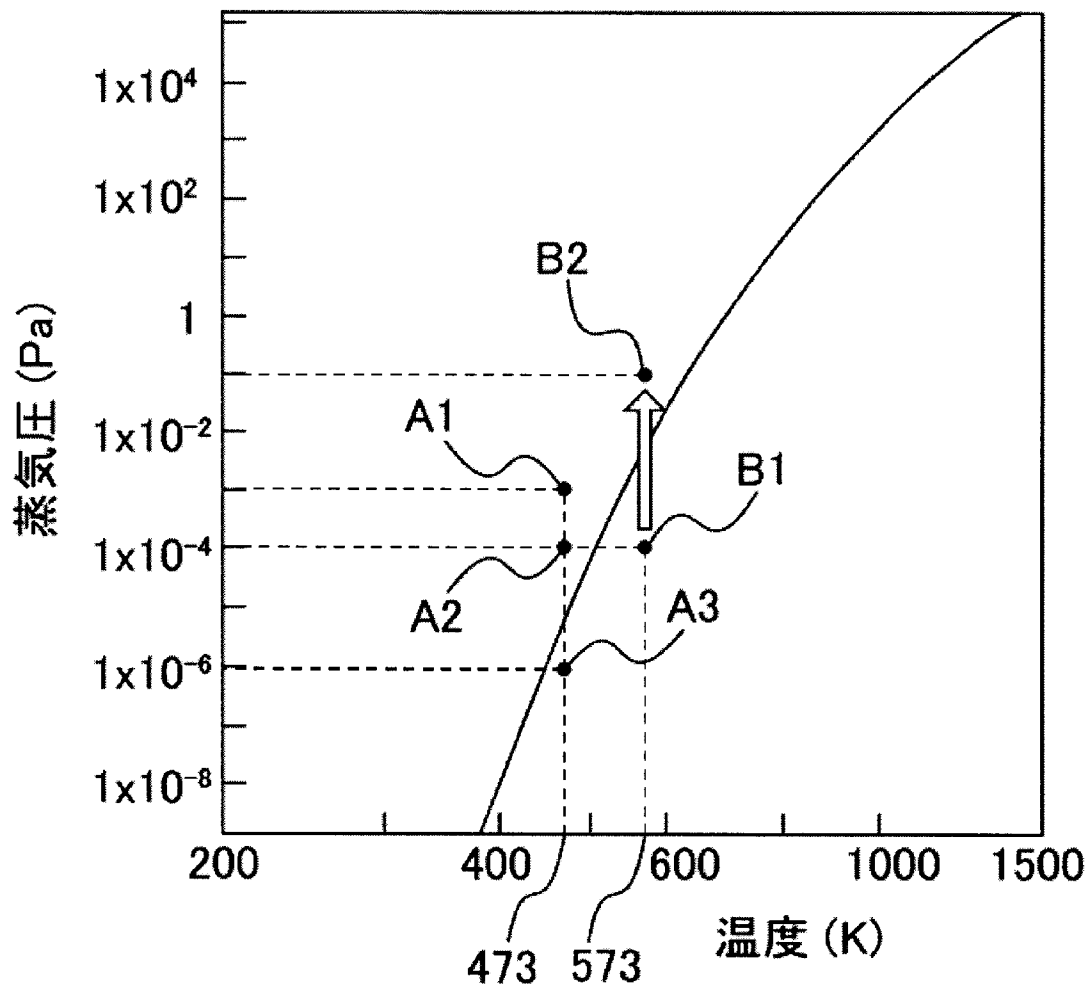
[図2]

100

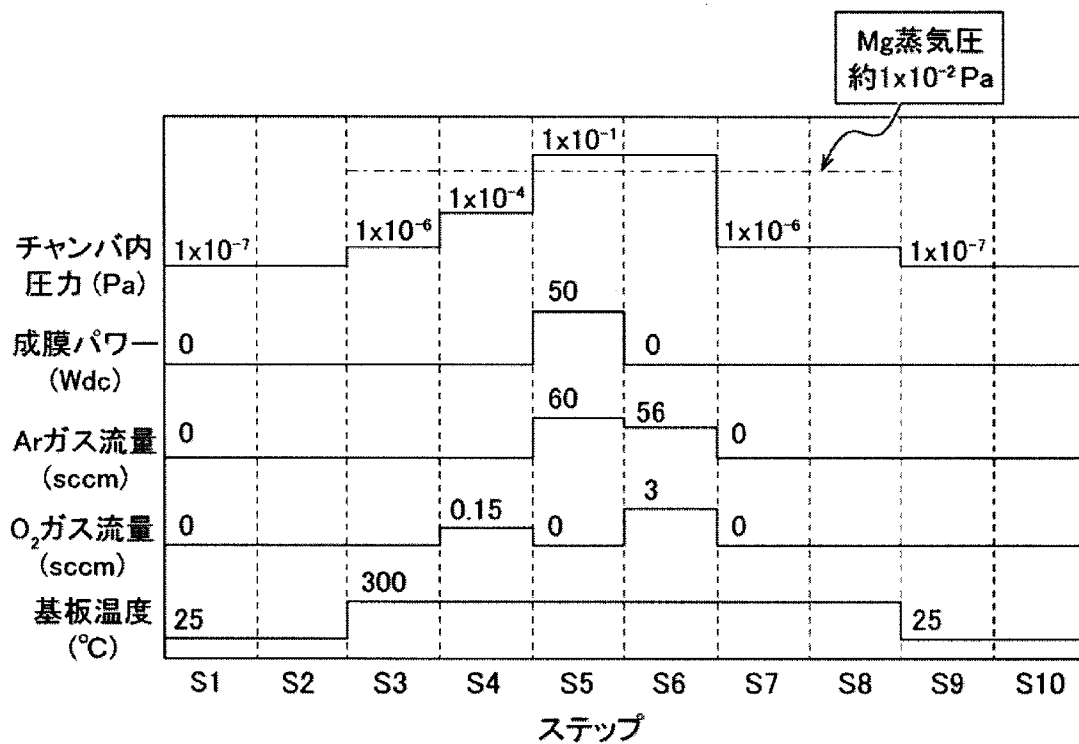
[図3]



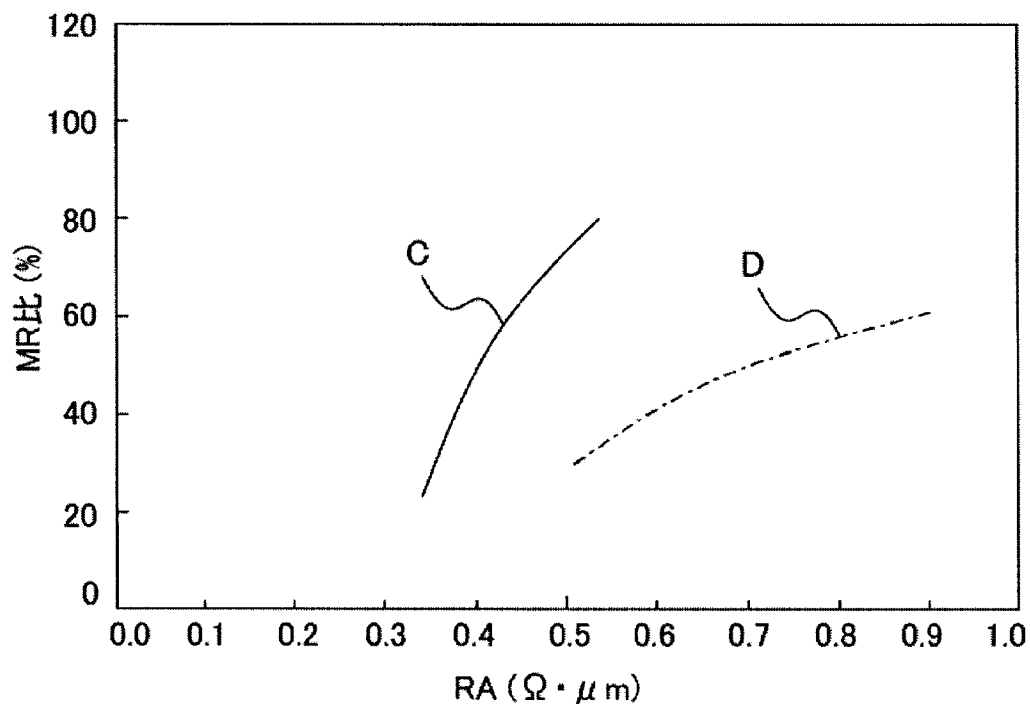
[図4]



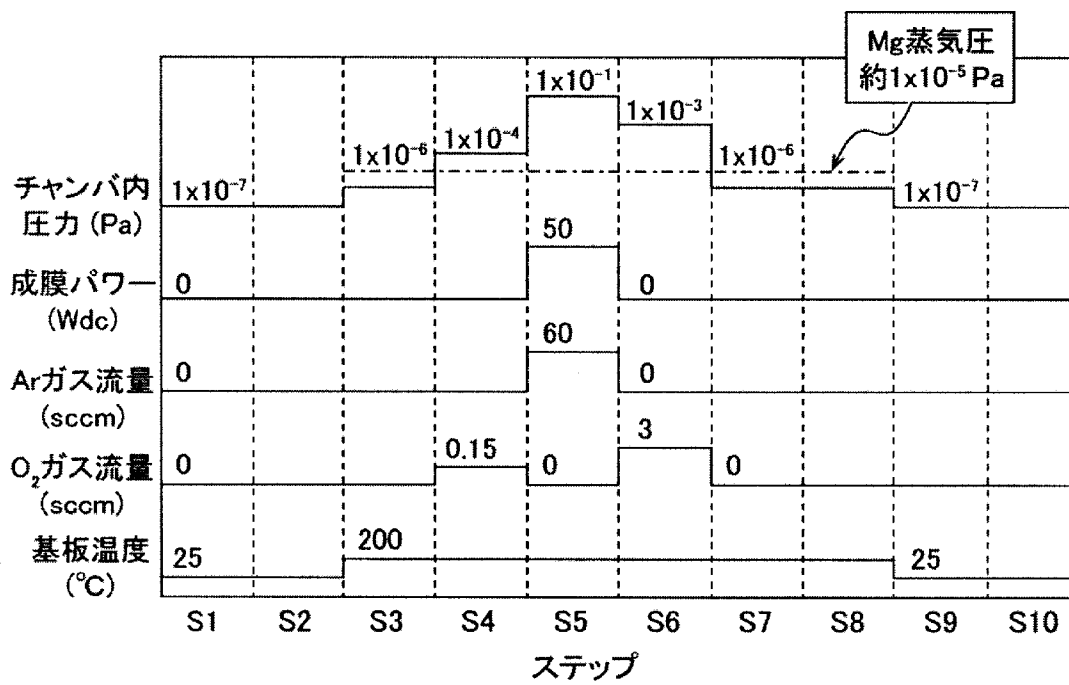
[図5]



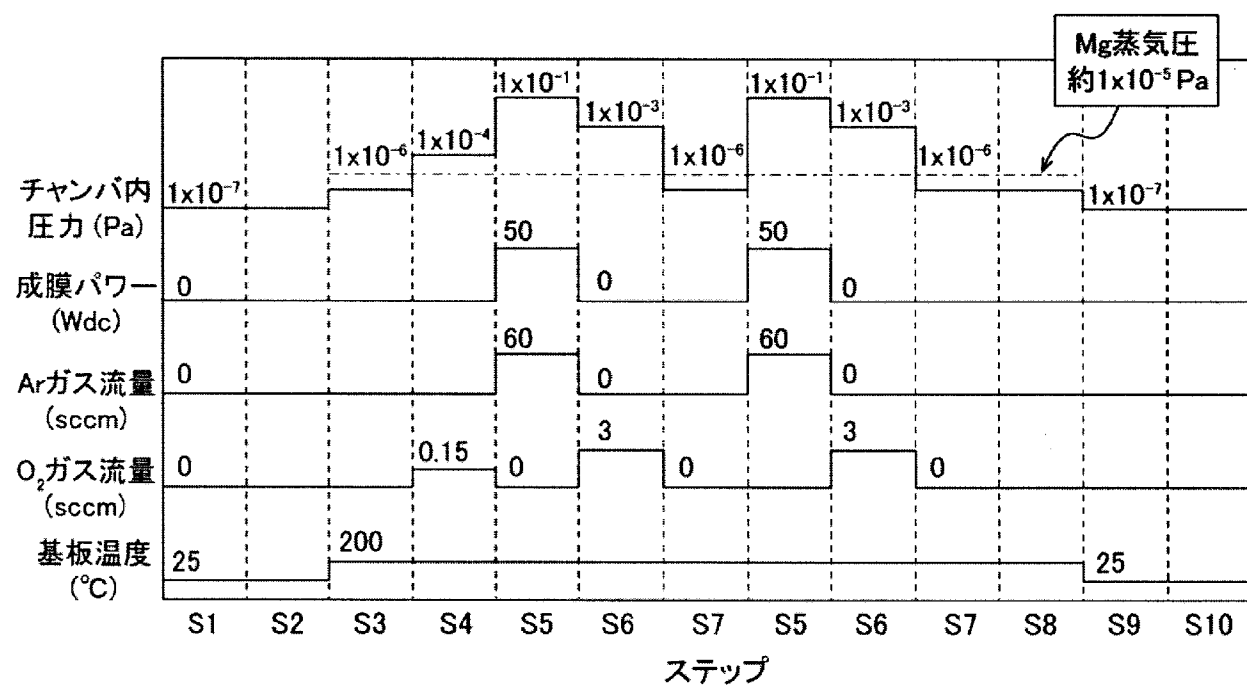
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L43/12(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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)

H01L43/12, H01L43/08, H01L43/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2014/097510 A1 (Canon Anelva Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), entire text; all drawings & DE 112013006168 T5 & KR 10-2015-0090125 A & CN 104885245 A & TW 201448301 A	1-4
A	WO 2011/081203 A1 (Canon Anelva Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0017] to [0049]; fig. 1 to 8 & EP 2521194 A1 paragraphs [0017] to [0049]; fig. 1 to 8 & JP 5502900 B & US 2012/0288963 A1 & CN 102687297 A & KR 10-2012-0096054 A & TW 201145631 A	1-4



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

07 January 2016 (07.01.16)

Date of mailing of the international search report

19 January 2016 (19.01.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-114442 A (Headway Technologies Inc.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0019] to [0050]; fig. 1 to 3 & US 2012/0128870 A1 paragraphs [0018] to [0043]; fig. 1 to 3 & US 2012/0235258 A1	1-4
A	JP 2011-54873 A (Sony Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0027] to [0074]; fig. 1 to 6 & US 2011/0059557 A1 paragraphs [0049] to [0164]; fig. 1 to 6B & CN 102013454 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L43/12(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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. H01L43/12, H01L43/08, H01L43/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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
A	WO 2014/097510 A1（キヤノンアネルバ株式会社）2014.06.26, 全文、全図 & DE 112013006168 T5 & KR 10-2015-0090125 A & CN 104885245 A & TW 201448301 A	1-4

☒ 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

07.01.2016

国際調査報告の発送日

19.01.2016

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）

上田 智志

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

5F

3664

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	WO 2011/081203 A1 (キヤノンアネルバ株式会社) 2011.07.07, 段落 0017-0049, 図 1-8 & EP 2521194 A1: 段落 0017-0049, 図 1-8 & JP 5502900 B & US 2012/0288963 A1 & CN 102687297 A & KR 10-2012-0096054 A & TW 201145631 A	1-4
A	JP 2012-114442 A (ヘッドウェイテクノロジーズ インコーポレイ テッド) 2012.06.14, 段落 0019-0050, 図 1-3 & US 2012/0128870 A1: 段落 0018-0043, 図 1-3 & US 2012/0235258 A1	1-4
A	JP 2011-54873 A (ソニー株式会社) 2011.03.17, 段落 0027-0074, 図 1-6 & US 2011/0059557 A1: 段落 0049-0164, 図 1-6B & CN 102013454 A	1-4