(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
2004 年2 月12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013919 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01L 43/08, 27/105, G11B 5/39, G01R 33/09, H01F 10/13, 10/32

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009825

(22) 国際出願日: 2003 年8 月1 日 (01.08.2003)

(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2002-226520 2002 年8 月2 日 (02.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大場 和博 (OBA,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鹿野 博司 (KANO,Hiroshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 細見 政功 (HOSOMI,Masanori) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 別所 和宏 (BESSHO,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山元 哲也 (YAMAMOTO,Tetsuya) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 水口 徹也 (MIZUGUCHI,Tetsuya) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

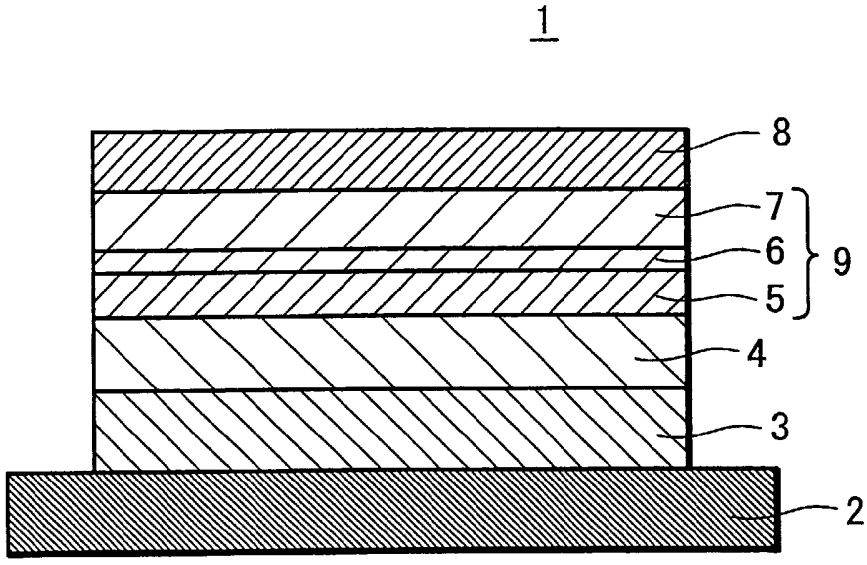
(74) 代理人: 角田 芳末, 外(TSUNODA,Yoshisue et al.); 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿１丁目８番１号 新宿ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

[続葉有]

(54) Title: MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND MAGNETIC MEMORY UNIT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置



(57) Abstract: A magnetoresistance effect element having good magnetic characteristics by preventing a deterioration, by heat treating, in a reluctance change rate, and a magnetic memory unit provided with this magnetoresistance effect element to provide excellent writing characteristics. A magnetoresistance effect element (1) comprising a pair of ferromagnetic layers (magnetization fixed layer (5) and magnetization free layer (7)) facing each other via an intermediate layer (6) to allow a reluctance to be changed by running a current perpendicularly to a film surface, at least one of the pair of ferromagnetic layers (5, 7) containing an amorphous ferromagnetic material having a crystallizing temperature of at least 623 K; and a magnetic memory unit comprising this magnetoresistance effect element (1) and bit lines and word lines sandwiching the magnetoresistance effect element (1) in a thickness direction.

[続葉有]

WO 2004/013919 A1

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 熱処理による磁気抵抗変化率の劣化を抑制することにより、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供する。対の強磁性層(磁化固定層5と磁化自由層7)が中間層6を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であり、対の強磁性層5,7のうち少なくとも一方は、結晶化温度が623K以上である非晶質強磁性材料を含む磁気抵抗効果素子1及びこの磁気抵抗効果素子1と磁気抵抗効果素子1を厚み方向に挟むビット線及びワード線とを備えた磁気メモリ装置を構成する。

明細書

磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

技術分野

本発明は、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を備えて成る磁気メモリ装置に係わる。

背景技術

情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要になってきている。

不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いたＦＲＡＭ（Ferro electric Random Access Memory）等が挙げられる。

しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度がμ秒のオーダーと遅いという欠点がある。一方、ＦＲＡＭにおいては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。

これらの欠点がない不揮発性メモリとして注目されているのが、例えば「Wang et al.,IEEE Trans. Magn. 33(1997),4498 」に記載されているような、ＭＲＡＭ（Magnetic Random Access Memory）と呼ばれる磁気メモリである。このＭＲＡＭは、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記録を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既に

ナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

このＭＲＡＭに用いられる、磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果（Tunnel Magnetoresistance：ＴＭＲ）素子は、基本的に強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の積層構造で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

特にスピンバルブ型のＴＭＲ素子においては、一方の強磁性層が隣接する反強磁性層と反強磁性的に結合することによって磁化の向きが常に一定とされた磁化固定層とされる。他方の強磁性層は、外部磁場等によって容易に磁化反転する磁化自由層とされる。そして、この磁化自由層が磁気メモリにおける情報記録層となる。

スピンバルブ型のＴＭＲ素子において、その抵抗値の変化率は、それぞれの強磁性層のスピン分極率をＰ１，Ｐ２とすると、下記の式（Ａ）で表される。

２Ｐ１Ｐ２／（１－Ｐ１Ｐ２）　（Ａ）

このように、それぞれのスピン分極率が大きい程、抵抗変化率が大きくなる。強磁性層に用いる材料と、この抵抗変化率の関係については、これまでにＦｅ，Ｃｏ，Ｎｉ等のＦｅ族の強磁性体元素やそれら３種類のうちの合金についての報告がなされている。

ＭＲＡＭのＴＭＲ素子における情報の読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層の磁気モーメントの向きが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば“１”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“０”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での

差電圧により読出しを行う。

従って、ＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）が高いほど有利であり、高速で集積度が高く、エラーレートの低いメモリが実現される。

また、強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の基本構造を有するＴＭＲ素子にはＴＭＲ比のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれてＴＭＲ比が減少していくことが知られている。差電流又は差電圧で読み出しを行うときに、多くの場合にＴＭＲ比がバイアス電圧依存性により半減する電圧（Ｖｈ）で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス電圧依存性も少ない方が読み出しエラーの低減において有効である。

ところで、ＭＲＡＭは、上述したＴＭＲ素子の他に、読み出しの際にＴＭＲ素子を選択するためのトランジスタ等のスイッチング素子を有して成り、スイッチング素子を含む半導体回路が形成されている。

このような半導体回路とＴＭＲ素子とを同一チップ内に共存させる場合には、半導体回路の作製に３５０℃以上の加熱を必要とする工程があるため、ＴＭＲ素子にも同様な温度耐久性が必要とされる。

しかしながら、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ等のＦｅ族元素の合金等を強磁性層に用いたＴＭＲ素子は、およそ３００℃以上で磁気抵抗変化率が著しく劣化することが知られており、耐熱性の面で問題を有している。この磁気抵抗変化率の劣化は、ＴＭＲ素子の構成層の成分が熱により相互拡散し、強磁性層又はトンネルバリア層に望ましくない不純物が侵入することによると考えられている。

そこで、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ等のＦｅ族元素の合金に対して、Ｂ、Ｓｉ、Ｃ、Ｐ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｚｒ、Ｍｏを添加している非晶質合金を磁化自由層に用いることにより、磁気抵

抗変化率が向上し、磁化反転の安定化によりＭＲＡＭにおける読み出し特性も向上する。

しかし、このような非晶質合金を、その結晶化温度以上に加熱すると、磁気抵抗変化率等、ＭＲＡＭ用のＴＭＲ素子に求められる磁気特性が劣化する。

上述したように、優れた読み出し特性及び半導体回路作製プロセスとの高い親和性を両立するＭＲＡＭを実現するためには、比較的高い温度履歴を経た後でもＴＭＲ素子の磁気特性（高い磁気抵抗変化率等）が保証される必要があり、ＴＭＲ素子の耐熱性の向上が求められている。

上述した問題の解決のために、本発明においては、熱処理による磁気抵抗変化率の劣化を抑制することにより、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供するものである。

発明の開示

本発明の磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であって、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含むものである。

本発明の磁気メモリ装置は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含むものである。

上述の本発明の磁気抵抗効果素子の構成によれば、対の強磁性層のうち少なくとも一方が結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含むことにより、耐熱温度の改善を図り、耐熱性を向上することができる。

上述の本発明の磁気メモリ装置の構成によれば、磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、磁気抵抗効果素子が上記の本発明の磁気抵抗効果素子の構成であることにより、耐熱性が向上されるため、熱処理による磁気抵抗変化率の低下を抑制して、優れた読み出し特性を実現することが可能になる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の一実施の形態のＴＭＲ素子の概略構成図であり、図２は、積層フェリ構造を有するＴＭＲ素子の概略構成図であり、図３は、本発明のＴＭＲ素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型ＭＲＡＭアレイの要部を示す概略構成図であり、図４は、図３に示すメモリセルの拡大断面図であり、図５は、ＴＭＲ素子の評価用のＴＥＧの平面図であり、図６は、図５のＡ－Ａにおける断面図であり、図７は、Ｓｉの含有量及びＢの含有量と結晶化温度の関係を示す図であり、図８は、Ｓｉの含有量及びＢの含有量とＴＭＲ比の関係を示す図であり、図９は、Ｓｉの含有量及びＢの含有量とＴＭＲ比の関係（３５０℃の熱処理後）を示す図であり、図１０は、結晶化温度とＴＭＲ比劣化率との関係を示す図であり、図１１は、図１０の一部の拡大図であり、図１２は、Ｓｉの含有量及びＢの含有量について最適な組成範囲を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含む磁気抵抗効果素子である。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンバルブ型磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、積層フェリ構造を有する構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、非晶質強磁性材料が、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉのいずれか１種もしくは２種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、Ｂ，Ｓｉ，Ｃ，Ｐ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｒ，Ｍｏのいずれか１種以上を含む構成とする。

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含む磁気メモリ装置である。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンバルブ型磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素

子は、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有する構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、非晶質強磁性材料が、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉのいずれか１種もしくは２種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、Ｂ，Ｓｉ，Ｃ，Ｐ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｒ，Ｍｏのいずれか１種以上を含む構成とする。

まず、本発明の磁気抵抗効果素子の一実施の形態の概略構成図を図１に示す。この図１に示す実施の形態は、本発明をトンネル磁気抵抗効果素子（以下、ＴＭＲ素子と称する。）に適用した場合を示している。

このＴＭＲ素子１は、シリコン等からなる基板２上に、下地層３と、反強磁性層４と、強磁性層である磁化固定層５と、トンネルバリア層６と、強磁性層である磁化自由層７と、トップコート層８とがこの順に積層されて構成されている。

即ち、強磁性層の一方が磁化固定層５とされ、他方が磁化自由層７とされた、いわゆるスピンバルブ型のＴＭＲ素子を構成しており、対の強磁性層である磁化固定層５と磁化自由層７とでトンネルバリア層６を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合９を形成している。

そして、磁気メモリ装置等にこのＴＭＲ素子１を適用した場合には、磁化自由層７が情報記録層となり、そこに情報が記録される。

反強磁性層４は、強磁性層の一方である磁化固定層５と反強磁性的に結合することにより、書き込みのための電流磁界によっても磁化固定層５の磁化を反転させず、磁化固定層５の磁化の向き

を常に一定とするための層である。即ち、図１に示すＴＭＲ素子１においては、他方の強磁性層である磁化自由層７だけを外部磁場等によって磁化反転させる。磁化自由層７は、ＴＭＲ素子１を例えば磁気メモリ装置等に適用した場合に情報が記録される層となるため、情報記録層とも称される。

反強磁性層４を構成する材料としては、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｒｈ等を含むＭｎ合金、Ｃｏ酸化物、Ｎｉ酸化物等を使用することができる。

図１に示すスピンバルブ型のＴＭＲ素子１においては、磁化固定層５は、反強磁性層４と反強磁性的に結合することによって磁化の向きを一定とされる。このため、書き込みの際の電流磁界によっても磁化固定層５の磁化は反転しない。

トンネルバリア層６は、磁化固定層５と磁化自由層７とを磁気的に分離するとともに、トンネル電流を流すための層である。

トンネルバリア層６を構成する材料としては、例えばＡｌ、Ｍｇ、Ｓｉ、Ｌｉ、Ｃａ等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用することができる。

このようなトンネルバリア層６は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。

また、有機金属と、酸素、オゾン、窒素、ハロゲン、ハロゲン化ガス等とを用いるＣＶＤ法によっても得ることができる。

本実施の形態においては、特に強磁性トンネル結合９を構成する対の強磁性層である磁化固定層５及び磁化自由層７のうち少なくとも一方が、結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を含む構成とする。

強磁性遷移金属元素のみで強磁性層（この場合の強磁性層は結晶質である）を構成した従来のＴＭＲ素子や、結晶化温度が６２

３Ｋよりも低い非晶質強磁性材料を強磁性層に用いたＴＭＲ素子では、半導体回路作製プロセス等における熱処理によって、ＴＭＲ比が劣化したりＲ－Ｈループ（抵抗－磁場曲線）の角形性が損なわれてしまったりする等の不具合がある。

これに対して、結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を含む構成の強磁性層とすることにより上述の不具合が改善される。

このような効果が現れる原因は明確ではないが、結晶質強磁性層と非晶質強磁性層とを比較すると、おそらく非晶質化のために添加されている例えばＢやＳｉ等のメタロイド元素が、主成分であるＣｏ、Ｆｅ、Ｎｉ等のＦｅ族強磁性元素と微視的には共有結合的な結合をし、短周期範囲の構造はCo_3B、Co_2B、Co_2Si等の金属間化合物に近い性質を持つために、結合エネルギーが高く強磁性金属元素とメタロイド元素との結合が比較的強いために、トンネルバリア層へのこれらの臨まない元素の拡散が抑制されるためであると考えられる。

また、６２３Ｋ以上の高い結晶化温度を持つ非晶質磁性材料においては、より高い温度でも非晶質構造が安定であり、長周期範囲では非晶質構造特有の無秩序構造が高い温度でも維持され、なおかつ短周期範囲においては共有結合的要素をもつ結合を有するので、さらに高い温度でも、トンネルバリア層６への拡散が抑制されると考えられる。

また、結晶質強磁性材料を磁化自由層に用いた場合に比較して、非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いた場合には、磁化反転時の挙動が安定して優れた磁気特性を示す。これにより、ＴＭＲ素子をＭＲＡＭ等の磁気メモリ装置に用いた場合に優れたスイッチング特性を示す。

しかし、磁化自由層に用いた非晶質強磁性材料が、その結晶化

温度よりも高い温度まで加熱されると、磁気特性が劣化してしまい、優れた磁気特性が得られなくなる。半導体回路プロセスでは、３５０℃以上の熱処理が必要な工程が存在する。

そこで、少なくとも６２３Ｋ（３５０℃）以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いることにより、半導体回路プロセスの熱による磁化自由層の磁気特性へのダメージが減少する。これにより、ＴＭＲ素子の半導体回路プロセスとの親和性が大きく向上する。

このように、６２３Ｋ以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料としては、単体で強磁性を示すＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏに対して、Ｂ，Ｓｉ，Ｃ，Ｐ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｒ，Ｍｏのいずれか１種もしくは２種以上を含んでいる合金系が挙げられる。これら任意の組み合わせや、さらには他の元素、例えば希土類元素、Ｓｃ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ等、また、単体で高融点金属であるＶ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ等が含まれている非晶質合金は、一般的に結晶化温度が上昇すると考えられるので、非晶質形成能を阻害しない範囲で添加するのに好適である。

ところで、非晶質強磁性材料として、例えばＣｏ，Ｆｅ，Ｓｉ，Ｂからなる材料系を選択した場合には、非晶質強磁性材料の結晶化温度とその組成比（Ｆｅ族元素と添加物元素の比）との間に依存性があり、例えばＦｅ－Ｃｏ合金に対してＢ、Ｓｉを添加した場合、Ｂ単独の添加の場合には、Ｂ添加量が１０～３０原子％の範囲で非晶質構造が添加される。

ただし、結晶化温度はＢの濃度の大きい方が高温になり、例えばＣｏに対してＢを添加した場合においては、１５原子％添加したときの結晶化温度が約６５０Ｋ、２０原子％添加したときの結

晶化温度が約６６０Ｋ、２７原子％添加したときの結晶化温度が約７００Ｋとなる。

また、Ｂ及びＳｉを共に添加した場合には、結晶化温度がさらに上昇し、例えばＢ２０％とＳｉ１０％を添加したときには、結晶化温度が８００Ｋ程度まで上昇する。

このようなことから、Ｃｏ，Ｆｅ，Ｓｉ，Ｂの合金組成には最適範囲が存在し、磁性層のうち少なくとも一方が含有する非晶質強磁性材料は、不可避な不純物元素を除いて、組成式ＦｅｗＣｏｘＳｉｙＢｚ（式中、ｗ、ｘ、ｙ及びｚは原子％を表し、ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ＝１００である）から構成され、５≦ｗ≦４５、３５≦ｘ≦８５、０≦ｙ≦２０、１０≦ｚ≦３０であることが好ましいといえる。

この最適範囲について、以下に詳しく説明する。

このＣｏ，Ｆｅ，Ｓｉ，Ｂから成る材料系において、好ましいＳｉの添加量とＢの添加量は、次のようになる。

Ｂの添加量が１０原子％未満である場合には、非晶質の形成が困難であり、結晶化温度も６００Ｋ程度となるため、非晶質相の熱的安定性が低い。また、磁気特性に関してもベースとなるＦｅ－Ｃｏ合金の磁気特性が大きく反映され、緩やかな改善効果が認められるのみである。

従って、１０原子％以上のＢを含有することが必要である。特にＢのみを添加することにより６２３Ｋ以上の結晶化温度を得るためには、Ｂの添加量を２０原子％以上にする必要がある。

一方、Ｂの添加量は３０原子％以下であることが好ましい。Ｂの添加量が３０原子％を超えると、結晶化温度が低下していくと共に、非晶質相が形成されにくくなる。即ちＢの添加量－結晶化温度の関係において、結晶化温度の極大が存在する。

これに対して、Ｂと共にＳｉを添加する場合には、これらの添

加量の合計が３０原子％でも高い結晶化温度が得られる。例えばＢの添加量が１５原子％で、Ｓｉの添加量が１５原子％であるとき、約８００Ｋと高い結晶化温度となる。このようにＳｉを添加したことによる効果も得られるため、その分Ｂの添加量を少なくしても同様の添加効果を得ることができる。ただし、Ｓｉの添加量－結晶化温度の関係においても結晶化温度の極大が存在し、例えばＢの添加量が１０～３０原子％の場合に、Ｓｉの添加量が１０～１５原子％の範囲に結晶化温度の極大を有し、１５原子％を超えると添加量の増大に従って結晶化温度が低下し始める。例えばＳｉの添加量が２０原子％の場合には、添加量が１５原子％の場合よりも結晶化温度が少し低くなって７５０～８００Ｋの結晶化温度となり、しかも非晶質構造になりにくくなる。従って、Ｓｉの添加量は２０原子％以下であることが望ましい。

上述したように、Ｂの添加量は１０～３０原子％、Ｓｉの添加量は０～２０原子％であることが好ましい。さらに好ましくは、Ｂの添加量を１０～２０原子％、Ｓｉの添加量を５～１５原子％とする。このような範囲の添加量とすることにより、７５０Ｋ～８３０Ｋ程度の高い結晶化温度を有する非晶質強磁性材料が得られ、ＴＭＲ素子の磁化自由層として必要な軟磁気特性も良好になる。

また、ベースとなる合金のうち、ＣｏＦｅ合金において、好ましいＣｏとＦｅの組成比は、次のようになる。

高いＴＭＲ比を実現するためには、Ｃｏ－Ｆｅの割合はＣｏが主体即ちＣｏが５０原子％以上含まれているのが好ましい。Ｆｅが主体即ちＦｅが５０原子％以上であると保磁力が大きくなって、磁化が反転しにくくなることからサブミクロンサイズの微小なＴＭＲ素子の磁化自由層に用いるには不適当となる。

しかしながら、Ｆｅの量が少なすぎると、スピン分極率が小さ

くなり、充分な磁気抵抗変化率が得られなくなるため、ＴＭＲ素子からの信号出力が不足する。

そして、充分な磁気抵抗変化率を得るためには、少なくともＦｅの含有量を５原子％以上にする必要がある。

以上のことから、ＣｏＦｅ合金におけるＦｅの含有量は、５原子％以上５０原子％未満とすることが好ましい。

また、非晶質強磁性材料のベースとなる合金は、Ｃｏ，Ｆｅの他にＮｉを含有していてもかまわない。

Ｎｉを含有する場合でも、保磁力の増大を抑えつつ良好なＴＭＲ比を維持し、Ｒ－Ｈ曲線の角形性を改善する効果が得られる。

そして、Ｎｉの含有量にも最適範囲が存在し、Ｎｉの含有量を０原子％以上３５原子％以下とすることが好ましい。Ｎｉの含有量が３５原子％を超えると、保磁力が小さくなりすぎてＴＭＲ素子の動作の制御が困難となるおそれがあるためである。

以上のことから、強磁性層５，７のうち少なくとも一方を構成する強磁性材料は、不可避な不純物元素を除いて、組成式$Fe_aCo_bNi_cB_dSi_e$（式中、ａ、ｂ、ｃ、ｄ及びｅは原子％を表し、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１００）から構成され、５≦ａ≦４５、３５≦ｂ≦８５、０≦ｃ≦３５、１０≦ｄ≦３０、０≦ｅ≦２０であることが好ましい。

そして、この組成範囲のうち、結晶化温度が６２３Ｋ以上となる組成の非晶質強磁性材料を用いればよい。

上述した結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料は、磁化自由層７及び磁化固定層５の一方もしくは両方に適用すれば前述した効果が得られるが、特に磁化自由層７に適用することによって、より顕著に効果が得られるものである。

もちろん、６２３Ｋ以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を含む強磁性層以外の強磁性層には、この種の磁気抵抗効果素

子に通常用いられる材料をいずれも使用可能である。

上述の本実施の形態によれば、強磁性トンネル結合９を構成する対の強磁性層である磁化固定層５及び磁化自由層７のうち少なくとも一方が、結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を含む構成とされていることにより、非晶質強磁性材料により例えばＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）等の磁気特性が優れた構成となっており、かつ非晶質強磁性材料の耐熱性が向上されているため、製造工程中において半導体回路プロセスの６２３Ｋ（３００℃）程度の熱処理を経ていても、ＴＭＲ比等の磁気特性が劣化しないようにすることができる。

尚、本発明においては、図１に示すような磁化固定層５及び磁化自由層７のそれぞれが単層から構成されたＴＭＲ素子１に限定されない。

例えば図２に示すように、磁化固定層５が、第１の磁化固定層５ａと第２の磁化固定層５ｂとで非磁性導電体層５ｃを挟み込んでなる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果を得ることができる。

図２に示すＴＭＲ素子１０では、第１の磁化固定層５ａが反強磁性層４と接しており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第１の磁化固定層５ａは強い一方向の磁気異方性を持つ。また、第２の磁化固定層５ｂは、トンネルバリア層６を介して磁化自由層７と対向し、スピンの向きが磁化自由層７と比較され直接ＭＲ比に関わる強磁性層となるため、参照層とも称される。

積層フェリ構造の非磁性導電体層５ｃに用いられる材料としては、例えばＲｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ａｕ、Ａｇ等が挙げられる。図２のＴＭＲ素子１０において、その他の層は図１に示したＴＭＲ素子１とほぼ同様の構成であるため、図１と同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

この積層フェリ構造を有するＴＭＲ素子１０においても、磁化固定層５及び磁化自由層７のうち少なくとも一方を、結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を含む構成とすることにより、図１に示したＴＭＲ素子１と同様に、耐熱性を向上し、半導体プロセス等の３５０℃程度の熱処理を経た後でも高いＴＭＲ比を維持することができる。

尚、上述の実施の形態では、磁気抵抗効果素子としてＴＭＲ素子（トンネル磁気抵抗効果素子）１，１０を用いたが、本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗変化を得る構成を有するその他の磁気抵抗効果素子にも適用することができる。

例えば中間層としてＣｕ等の非磁性導電層を用いた巨大磁気抵抗効果素子（ＧＭＲ素子）で、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗効果を得る構成、即ちいわゆるＣＰＰ型のＧＭＲ素子にも本発明を適用することができる。

さらに、本発明のＴＭＲ素子において、磁化固定層や反強磁性体の材料、反強磁性体層の有無、磁化固定層側における積層フェリ構造の有無等は、本発明の本質を損なわない限り種々の変形が可能である。

上述のようなＴＭＲ素子１，１０等の磁気抵抗効果素子は、例えばＭＲＡＭ等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明のＴＭＲ素子を用いたＭＲＡＭについて、図を参照しながら説明する。

本発明のＴＭＲ素子を有するクロスポイント型のＭＲＡＭアレイを、図３に示す。このＭＲＡＭアレイは、複数のワード線ＷＬと、これらワード線ＷＬと直交する複数のビット線ＢＬとを有し、ワード線ＷＬとビット線ＢＬとの交点に本発明のＴＭＲ素子が配置されて成るメモリセル１１とを有する。即ち、このＭＲＡＭア

レイでは、３×３のメモリセル１１がマトリクス状に配置される。

尚、ＭＲＡＭアレイに用いられるＴＭＲ素子としては、図１に示したＴＭＲ素子１に限定されず、積層フェリ構造を有する図２に示すＴＭＲ素子１０等、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、強磁性層の１層以上が６２３Ｋ以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料を含む構成であればいかなる構成であっても構わない。

また、メモリ素子に多数あるメモリセルから１つのメモリセルを取り出して、断面構造を図４に示す。

各メモリセル１１は、図４に示すように、例えばシリコン基板１２上に、ゲート電極１３、ソース領域１４及びドレイン領域１５からなるトランジスタ１６を有する。ゲート電極１３は、読み出し用のワード線ＷＬ１を構成している。ゲート電極１３上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線（前述したワード書き込み線に相当する）ＷＬ２が形成されている。トランジスタ１６のドレイン領域１５にはコンタクトメタル１７が接続され、さらにコンタクトメタル１７には下地層１８が接続されている。この下地層１８上の書き込み用のワード線ＷＬ２の上方に対応する位置に、本発明のＴＭＲ素子１が形成されている。このＴＭＲ素子１上に、ワード線ＷＬ１及びＷＬ２と直交するビット線（前述したビット書き込み線に相当する）ＢＬが形成されている。尚、下地膜１８は、平面位置の異なるＴＭＲ素子１とドレイン領域１５との電気的接続をする役割から、バイパスとも称される。

また、各ワード線ＷＬ１，ＷＬ２とＴＭＲ素子１とを絶縁するための層間絶縁膜１９及び絶縁膜２０と、全体を保護するパッシベーション膜（図示せず）等を有して成る。

このＭＲＡＭは、磁化固定層５と磁化自由層７のうち少なくとも一方の強磁性層が、結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性

材料を含む構成とされたＴＭＲ素子１を用いているので、ＴＭＲ素子１の強磁性層の耐熱性が向上されていて、ＴＭＲ素子１のＴＭＲ比の熱処理による劣化が抑制され、高いＴＭＲ比を有することから、ＴＭＲ素子１からの出力が優れており、読み出し時に低抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となり、エラーレートが低減される。これにより、良好な読み出し特性を有し、メモリ動作の安定性が飛躍的に向上する。

（実施例）

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

尚、図４に示したように、ＭＲＡＭにはＴＭＲ素子１以外にスイッチング用のトランジスタ１６が存在するが、本実施例ではＴＭＲ特性を調べるために、図５及び図６に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより特性の測定・評価を行った。

（実験１）

まず、強磁性トンネル接合を構成する強磁性層、即ち磁化固定層と磁化自由層に、それぞれ結晶質強磁性材料或いは非晶質強磁性材料を用いた場合の磁気特性について調べた。

＜サンプル１＞

図５及び図６に示すように、特性評価用素子ＴＥＧ（Test Element Group）として、基板２１上にワード線ＷＬとビット線ＢＬとが直交して配置され、これらワード線ＷＬとビット線ＢＬとの交差する部分にＴＭＲ素子２２が形成された構造を作製した。このＴＥＧは、ＴＭＲ素子２２が短軸０．５μｍ×長軸１．０μｍの楕円形状であり、ワード線ＷＬ及びビット線ＢＬの両端にそれぞれ端子パッド２３，２４が形成され、ワード線ＷＬとビット線ＢＬとをAl_2O_3から成る絶縁膜２５，２６によって互いに電気的に絶縁した構成となっている。

具体的には、次のようにして図５及び図６に示すＴＥＧを作製した。

まず、表面に熱酸化膜（厚さ２μｍ）が形成された厚さ０．６ｍｍのシリコンから成る基板２１を用意した。

次に、この基板２１上にワード線の材料を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分をＡｒプラズマにより選択的にエッチングし、ワード線ＷＬを形成した。このとき、ワード線ＷＬ以外の領域は、基板２１の深さ５ｎｍまでエッチングした。

その後、ワード線ＷＬを覆って絶縁膜２６を形成し、表面を平坦化した。

続いて、下記の層構成からなるＴＭＲ素子２２を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。この層構成は、／の左側が基板側となっており、（）内は膜厚を示す。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（２．５ｎｍ）／Ｒｕ（０．８ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３．０ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－$Ｏ_{x}$／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（２．５ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

トンネルバリア層６のＡｌ－$Ｏ_{x}$膜は、まず金属Ａｌ膜をＤＣスパッタ法により１ｎｍ堆積させ、その後酸素／アルゴンの流量比を１：１とし、チャンバーガス圧を０．１ｍＴｏｒｒとし、ＩＣＰ（誘導結合プラズマ）からのプラズマにより金属Ａｌ膜をプラズマ酸化させることにより形成した。酸化時間はＩＣＰプラズマ出力に依存するが、本実施例では３０秒とした。

また、トンネルバリア層６のＡｌ－$Ｏ_{x}$膜以外の膜は、ＤＣマグネトロンスパッタ法で成膜した。

次に、磁場中熱処理炉にて、１０ｋＯｅの磁界中、２７０℃で、４時間の熱処理を行い、反強磁性層であるＰｔＭｎ層の規則化熱

処理を行い、強磁性トンネル接合９を形成した。

続いて、ＴＭＲ素子２２及びその下の絶縁膜２６をパターニングして、図５に示す平面パターンを有するＴＭＲ素子２２を形成した。

さらに、Al_2O_3をスパッタすることにより、厚さ１００ｎｍ程度の絶縁層２５を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線ＢＬ及び端子パッド２４を形成し、図５及び図６に示したＴＥＧを得た。

＜サンプル２＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（２．５ｎｍ）／Ｒｕ（０．８ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３．０ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

＜サンプル３＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（２．５ｎｍ）／Ｒｕ（０．８ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４．５ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

＜サンプル４＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ｒｕ（１．０ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４．５ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）

－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

＜サンプル５＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

サンプル１～サンプル４は磁化固定層が積層フェリ構造を有する層構成であったが、このサンプル５の層構成は積層フェリ構造を有していない。

＜サンプル６＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４．５ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

＜サンプル７＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４．５ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４．５ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

＜サンプル８＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（２０ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０

（４ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３ｎｍ）／Ｒｕ（１．０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

即ちこのサンプル８は、磁化自由層が基板側に形成され、磁化固定層側が積層フェリ構造を有する構成となっている。

＜サンプル９＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の通りとした以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

Ｔａ（２０ｎｍ）／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０（４ｎｍ）／Ｒｕ（１．０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３．０ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）

（実験２）

磁化固定層を２層のＣｏＦｅとＲｕから成る積層フェリ構造とし、磁化自由層をＣｏＦｅにＳｉ又はＢを添加した組成の強磁性層として、Ｂの添加量及びＳｉの添加量の最適範囲を調べた。

＜サンプル１０＞

ＴＭＲ素子２２の層構成を、下記の層構成（１）とした。

Ｔａ（３ｎｍ）／ＰｔＭｎ（２０ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（２．５ｎｍ）／Ｒｕ（０．８ｎｍ）／Ｃｏ７５Ｆｅ２５（３．０ｎｍ）／Ａｌ（１ｎｍ）－O_x／（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）１００－ｙ－ｚＳｉｙＢｚ（４ｎｍ）／Ｔａ（５ｎｍ）　－（１）

上記の層構成（１）のうち、磁化自由層を構成する（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）１００－ｘ－ｙＳｉｙＢｚのｙ及びｚは原子％の組成比を示すものであり、括弧内の（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）は、ＣｏとＦｅが９０：１０の組成比であることを示している。例えばｙ＝１０原子％、ｚ＝１０原子％である場合、（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８０Ｓｉ１０Ｂ１０である。これはＣｏ：Ｆｅ＝９０原子％：１０

原子％の組成比のＣｏ－Ｆｅ合金が８０原子％であり、Ｓｉが１０原子％、Ｂが１０原子％である組成比を有することを示している。従って、元素ごとの組成比の表記ではＣｏ７２Ｆｅ８Ｓｉ１０Ｂ１０になる。

そして、このサンプル１０では、上記層構成（１）においてｙ＝０、ｚ＝１０原子％、即ち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）９０Ｂ１０の組成とした。それ以外はサンプル１と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１１＞

磁化自由層を、ｙ＝０、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８５Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１２＞

磁化自由層を、ｙ＝０、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１３＞

磁化自由層を、ｙ＝０、ｚ＝２５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７５Ｂ２５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１４＞

磁化自由層を、ｙ＝０、ｚ＝３０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｂ３０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１５＞

磁化自由層を、ｙ＝０、ｚ＝３５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６５Ｂ３５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１６＞

磁化自由層を、ｙ＝２．５原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８２．５Ｓｉ２．５Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１７＞

磁化自由層を、ｙ＝２．５原子％、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７７．５Ｓｉ２．５Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１８＞

磁化自由層を、ｙ＝５原子％、ｚ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８５Ｓｉ５Ｂ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル１９＞

磁化自由層を、ｙ＝５原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８０Ｓｉ５Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２０＞

磁化自由層を、ｙ＝５原子％、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７５Ｓｉ５Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２１＞

磁化自由層を、ｙ＝５原子％、ｚ＝２５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ５Ｂ２５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２２＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝０、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）９０Ｓｉ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２３＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８５Ｓｉ１０Ｂ５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２４＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８０Ｓｉ１０Ｂ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２５＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７５Ｓｉ１０Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２６＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２７＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝２５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６５Ｓｉ１０Ｂ２５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２８＞

磁化自由層を、ｙ＝１０原子％、ｚ＝３０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６０Ｓｉ１０Ｂ３０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル２９＞

磁化自由層を、ｙ＝１５原子％、ｚ＝５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８５Ｓｉ１５Ｂ５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３０＞

磁化自由層を、ｙ＝１５原子％、ｚ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７５Ｓｉ１５Ｂ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３１＞

磁化自由層を、ｙ＝１５原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１５Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３２＞

磁化自由層を、ｙ＝１５原子％、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６５Ｓｉ１５Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３３＞

磁化自由層を、ｙ＝１５原子％、ｚ＝２５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６０Ｓｉ１５Ｂ２５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３４＞

磁化自由層を、ｙ＝２０原子％、ｚ＝０、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）８０Ｓｉ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３５＞

磁化自由層を、ｙ＝２０原子％、ｚ＝５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７５Ｓｉ２０Ｂ５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３６＞

磁化自由層を、ｙ＝２０原子％、ｚ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ２０Ｂ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３７＞

磁化自由層を、ｙ＝２０原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６５Ｓｉ２０Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３８＞

磁化自由層を、ｙ＝２０原子％、ｚ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６０Ｓｉ２０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル３９＞

磁化自由層を、ｙ＝２５原子％、ｚ＝５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ２５Ｂ５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４０＞

磁化自由層を、ｙ＝２５原子％、ｚ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６５Ｓｉ２５Ｂ１０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４１＞

磁化自由層を、ｙ＝２５原子％、ｚ＝１５原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）６０Ｓｉ２５Ｂ１５の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

（実験３）

磁化固定層を２層のＣｏＦｅとＲｕから成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を（Ｃｏ，Ｆｅ）にＳｉ及びＢを添加した組成の強磁性層として、Ｆｅの含有量の最適範囲を調べた。

＜サンプル４２＞

層構成（１）において、磁化自由層を、（Ｃｏ１００－ｘＦｅｘ）７０Ｓｉ１０Ｂ２０とし、さらにｘ＝０、すなわちＣｏ７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４３＞

磁化自由層を、ｘ＝５原子％、すなわち（Ｃｏ９５Ｆｅ５）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４４＞

磁化自由層を、ｘ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４５＞

磁化自由層を、ｘ＝２５原子％、すなわち（Ｃｏ７５Ｆｅ２５）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４６＞

磁化自由層を、ｘ＝４０原子％、すなわち（Ｃｏ６０Ｆｅ４０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４７＞

磁化自由層を、ｘ＝５０原子％、すなわち（Ｃｏ５０Ｆｅ５０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル４８＞

磁化自由層を、ｘ＝７０原子％、すなわち（Ｃｏ３０Ｆｅ７０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４２と同様にしてＴＥＧを得た。

（実験４）

磁化固定層を２層のＣｏＦｅとＲｕから成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を（Ｃｏ，Ｆｅ，Ｎｉ）にＳｉ及びＢを添加した組成の強磁性層として、Ｆｅの含有量及びＮｉの含有量の最適範

囲を調べた。

＜サンプル４９＞

層構成（１）において、磁化自由層を、（Ｃｏ１００－ｘ－ｗＦｅｘＮｉｗ）７０Ｓｉ１０Ｂ２０とし、さらにｘ＝６原子％、ｗ＝４０原子％、すなわち（Ｃｏ５４Ｆｅ６Ｎｉ４０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５０＞

磁化自由層を、ｘ＝１５原子％、ｗ＝４０原子％、すなわち（Ｃｏ４５Ｆｅ１５Ｎｉ４０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５１＞

磁化自由層を、ｘ＝６．５原子％、ｗ＝３５原子％、すなわち（Ｃｏ５８．５Ｆｅ６．５Ｎｉ３５）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５２＞

磁化自由層を、ｘ＝１６．２５原子％、ｗ＝３５原子％、すなわち（Ｃｏ４８．７５Ｆｅ１６．２５Ｎｉ３５）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５３＞

磁化自由層を、ｘ＝７原子％、ｗ＝３０原子％、すなわち（Ｃｏ６３Ｆｅ７Ｎｉ３０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５４＞

磁化自由層を、ｘ＝１７．５原子％、ｗ＝３０原子％、すなわち（Ｃｏ５２．５Ｆｅ１７．５Ｎｉ３０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５５＞

磁化自由層を、ｘ＝８原子％、ｗ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ７２Ｆｅ８Ｎｉ２０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５６＞

磁化自由層を、ｘ＝２０原子％、ｗ＝２０原子％、すなわち（Ｃｏ６０Ｆｅ２０Ｎｉ２０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５７＞

磁化自由層を、ｘ＝９原子％、ｗ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ８１Ｆｅ９Ｎｉ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５８＞

磁化自由層を、ｘ＝２２．５原子％、ｗ＝１０原子％、すなわち（Ｃｏ６７．５Ｆｅ２２．５Ｎｉ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル５９＞

磁化自由層を、ｘ＝１０原子％、ｗ＝０、すなわち（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６０＞

磁化自由層を、ｘ＝２５原子％、ｗ＝０、すなわち（Ｃｏ７５Ｆｅ２５）７０Ｓｉ１０Ｂ２０の組成とした以外はサンプル４９と同様にしてＴＥＧを得た。

（実験５）

磁化固定層を２層のＣｏＦｅとＲｕから成る積層フェリ構造とし、磁化自由層を（Ｃｏ，Ｆｅ）に様々な元素を添加して特性を調べた。

＜サンプル６１＞

磁化自由層を、Ｃｏ７０．３Ｆｅ４．７Ｐ１３Ｃ７（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６２＞

磁化自由層を、Ｃｏ７２Ｆｅ３Ｐ１６Ｂ６Ａｌ１３（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６３＞

磁化自由層を、Ｃｏ６９．６Ｆｅ４．６Ｍｏ１．８Ｓｉ８Ｂ１６（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６４＞

磁化自由層を、Ｃｏ７４．３Ｆｅ２．６Ｍｎ３．１Ｓｉ４Ｂ１６（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６５＞

磁化自由層を、Ｃｏ７０Ｍｎ６Ｂ２４（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

＜サンプル６６＞

磁化自由層を、Ｃｏ８１．５Ｍｏ９．５Ｚｒ９（原子％）の組成とした以外はサンプル１０と同様にしてＴＥＧを得た。

そして、得られた各サンプル１～サンプル６６のＴＥＧに対して、下記のようにしてＴＭＲ比を求め、さらに非晶質相の同定と結晶化温度の測定を行った。

（ＴＭＲ比）

通常のＭＲＡＭ等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例では、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化させることにより、抵抗値の測定を行った。即ち、まずＴＭＲ素子２２の磁化自由層を磁化反転させるための外部磁界を磁化自由層の磁化容易軸に対

して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、５０００Ｏｅとした。

次に、磁化自由層の磁化容易軸の一方側から見て－５０００Ｏｅから＋５０００Ｏｅまで掃引すると同時に、ワード線ＷＬの端子パッド２３とビット線ＢＬの端子パッド２４とにかかるバイアス電圧が１００ｍＶとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの各外部磁界に対する抵抗値を測定した。そして、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行であって抵抗が高い状態の抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行であって抵抗が低い状態の抵抗値とを求め、これらの抵抗値からＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を算出した。

（非晶質相の同定）

実施例の強磁性材料の微細構造の観察を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）及びＸ線回折により行った。

尚、上述した強磁性トンネル接合を構成するような５ｎｍ程度もしくはそれよりも少ない膜厚領域ではＸ線が透過してしまい、回折図形を得るには不十分であるため、Ｘ線回折により非晶質相を同定するための試料として、新たに各サンプルの磁化自由層の組成と同じ膜厚５００ｎｍの強磁性材料単層膜を作製して測定を行った。Ｘ線回折図形において、低角度側にブロードピークのみが見られ結晶層の回折ピークが見られず、ＴＥＭ観察においては電子線回折像でハローリングが得られるものを非晶質構造と同定した。

（結晶化温度の測定）

結晶化温度は、真空熱処理炉中で４端子法抵抗測定を行うことにより測定した。結晶化前後で抵抗値が大きく変化するが、この抵抗変化が明確に見られた温度を「結晶化温度」と規定した。実際のＴＭＲ素子の層構成では、Ｘ線回折と同様に強磁性材料の結

晶化温度を測定することは困難なので、結晶化温度測定用として、新たにＴＭＲ層構成を成膜する際と同じ条件にて膜厚１００ｎｍの測定試料を作製した。

（ＴＭＲ層構成と耐熱性の関係）

まず、６２３Ｋ以上の結晶化温度を有する非晶質強磁性材料として、（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を用いた場合の、最適な層構成と耐熱性の関係を、＜サンプル１～サンプル９＞の評価結果を基に説明する。

この（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０は、Ｘ線回折とＴＥＭにより、非晶質構造を有していると同定され、結晶化温度は８００Ｋである。即ち本発明の要件を満たし、本発明の範囲内である。

＜サンプル１＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Ａｌ－O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層、第１の磁化固定層（ピンド層）、第２の磁化固定層（参照層）に結晶質強磁性材料Ｃｏ７５Ｆｅ２５を配している。

＜サンプル２＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Ａｌ－O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層に（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

＜サンプル３＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Ａｌ－O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層と、積層フェリ構造の第２の磁化固定層（参照層）に（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

＜サンプル４＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造とを有しており、Ａｌ－O_xトンネル絶縁層上の磁化自由層と、積層フェリ構造の第１の磁化固定層（ピンド層）、第２の磁化固定層（参照層）に（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０

Ｂ２０を配している。

＜サンプル５＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層上の磁化自由層と磁化固定層に結晶質強磁性材料Ｃｏ７５Ｆｅ２５を配している。

＜サンプル６＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層上の磁化自由層に（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

＜サンプル７＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層構造を有しており、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層上の磁化自由層と磁化固定層に(Ｃｏ９０Ｆｅ１０)７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

＜サンプル８＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造を有しており、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層の上側に積層フェリ構造の磁化固定層を配していて、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層下の磁化自由層に（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

＜サンプル９＞は、ＰｔＭｎ反強磁性層による磁化固定層と積層フェリ構造を有しており、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層の上側に積層フェリ構造の磁化固定層を配していて、Ａｌ－Ｏ$_x$トンネル絶縁層下の磁化自由層と、積層フェリ構造の磁化固定層のうち下側の磁化固定層（この場合は参照層になる）とに（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配している。

サンプル１～サンプル９について、作製したＴＥＧ（２７０℃・４時間の熱処理済み）のＴＭＲ比を測定し、また作製したＴＥＧに対して、さらに３５０℃・１０時間の熱処理を行った後にＴＭＲ比を測定した。

これらの測定結果を表１に示す。

表１

サンプル番号	層構成	（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０を配した層	２７０℃、４時間熱処理後のＴＭＲ比（％）	３５０℃、１０時間熱処理後のＴＭＲ比（％）
1	ボトムスピン型、積層フェリ	なし	４４％	１０％
2	ボトムスピン型、積層フェリ	磁化自由層	５４％	４５％
3	ボトムスピン型、積層フェリ	参照層、磁化自由層	４９％	４２％
4	ボトムスピン型、積層フェリ	ピンド層、参照層、磁化自由層	４７％	４２％
5	ボトムスピン型	なし	４４％	９％
6	ボトムスピン型	磁化自由層	５０％	４２％
7	ボトムスピン型	ピンド層、磁化自由層	４９％	４１％
8	ボトムスピン型、積層フェリ	磁化自由層	４８％	４０％
9	ボトムスピン型、積層フェリ	磁化自由層、参照層	４６％	４０％

表１に示すように、サンプル１とサンプル２～サンプル４の比較から、本発明の範囲である結晶化温度６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料（Ｃｏ９０Ｆｅ１０）７０Ｓｉ１０Ｂ２０をＴＭＲ素子の強磁性層のいずれか１層もしくは２層以上に用いると、３５０℃の熱処理によるＴＭＲ比の低下が小さく、耐熱性能が向上することがわかる。

また、サンプル２～サンプル４を比較すると、より高いＴＭＲ比を得るためには、サンプル２のように本発明の非晶質強磁性材料を磁化自由層のみに用いるのが好ましく、３５０℃の比較的高温での熱処理条件においても高いＴＭＲ比を得ることができる。

さらに、サンプル５～サンプル７の結果から、積層フェリ構造の有無に係わらず、本発明の非晶質強磁性材料を強磁性層に用い

ることにより耐熱性の向上が図られることがわかる。

同様に、サンプル８及びサンプル９の結果から、トンネル絶縁層の上側に磁化固定層を配置した構成(いわゆるトップスピン型)であっても、本発明の非晶質強磁性材料を強磁性層に用いることにより耐熱性の向上が図られることがわかる。

即ち、結晶化温度６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を強磁性層のいずれか１層もしくは２層以上に用いることにより、いわゆるボトムスピン型であっても、トップスピン型であっても、いずれも耐熱性向上の効果が得られ、また積層フェリ構造の有無に係わらず耐熱性向上の効果が得られる。

従って、本発明の効果は、特にＴＭＲ素子の層構成によらず、結晶化温度６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を強磁性層の１層もしくは２層以上に用いればよい。

尚、最も高いＴＭＲ比を得るという点では、サンプル２～サンプル４の比較から、ボトムスピン型では本発明の非晶質強磁性材料を磁化自由層のみに用いるのが好ましく、またサンプル２とサンプル６の比較から、積層フェリ構造を有することが好ましく、さらにサンプル２とサンプル８の比較から、ボトムスピン型であることが好ましい。従って、これらの結果からボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに結晶化温度６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を用いることが好適である。

（ＣｏＦｅ－Ｓｉ－Ｂ非晶質強磁性材料を用いたＴＭＲ素子のＳｉ及びＢ組成依存性）

実験２の各サンプル（サンプル１０～サンプル４１）は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみにＣｏ，Ｆｅ，Ｓｉ及びＢを含む強磁性材料を用いた構成である。

各サンプルの結晶化温度を測定し、その結果を表２に示す。また、Ｓｉの含有量ｙ（原子％）、Ｂの含有量ｚ（原子％）と結晶化

温度（K）の関係を図7に示す。

尚、表2において結晶化温度の測定値を※印で示しているサンプルは、結晶化温度の測定において、明確な抵抗変化が見られなかったことを示している。X線回折やTEM観察の結果から、おそらく結晶質と非晶質の混合相もしくは結晶質相が得られていると考えられる。これらのサンプルは図7では●印で示している。

表 2

サンプル番号	Ｓｉ含有量 (原子%)	Ｂ含有量 (原子%)	結晶化温度 (Ｋ)
１０	０	１０	６００
１１	０	１５	６５０
１２	０	２０	６６０
１３	０	２５	６８０
１４	０	３０	７００
１５	０	３５	※
１６	２．５	１５	７００
１７	２．５	２０	７４０
１８	５	１０	６５０
１９	５	１５	７２０
２０	５	２０	７７０
２１	５	２５	７８０
２２	１０	０	※
２３	１０	５	６００
２４	１０	１０	７８０
２５	１０	１５	８００
２６	１０	２０	８００
２７	１０	２５	８３０
２８	１０	３０	※
２９	１５	５	６９０
３０	１５	１０	７８０
３１	１５	１５	８００
３２	１５	２０	８２０
３３	１５	２５	※
３４	２０	０	※
３５	２０	５	７００
３６	２０	１０	７５０
３７	２０	１５	８００
３８	２０	２０	※
３９	２５	５	※
４０	２５	１０	※
４１	２５	１５	※

図７から、Ｓｉ及びＢの含有量によって結晶化温度が変化し、Ｓｉ及びＢの含有量には最適範囲があることがわかる。そして、これらの添加元素は、ＴＭＲ比を向上させる効果を有するため、ＭＲＡＭ用のＴＭＲ素子として好適なものである。

次に、サンプル１０～サンプル４１について、作製したＴＥＧ（２７０℃・４時間の熱処理済み）のＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を測定し、また作製したＴＥＧに対して、さらに３５０℃・１０時間の熱処理を行った後にＴＭＲ比(磁気抵抗変化率)を測定し、ＴＭＲ比の劣化率（３５０℃の熱処理後のＴＭＲ比の減少率）も計算により求めた。

これらの測定結果を表３に示す。また、Ｓｉの含有量ｙ(原子％)、Ｂの含有量ｚ(原子％)とＴＭＲ比の関係を図８及び図９に示す。図８は、作製したＴＥＧ即ち２７０℃・４時間の熱処理済みのＴＭＲ比を示し、図９は作製したＴＥＧに対して３５０℃・１０時間の熱処理を行った後のＴＭＲ比を示す。尚、図８及び図９において、○印及び●印は図７と同じである。

表 3

サンプル番号	Si含有量（原子%）	B含有量（原子%）	270℃、4時間熱処理後のTMR比（%）	350℃、10時間熱処理後のTMR比（%）	TMR比劣化率（%）
10	0	10	46	15	67.4
11	0	15	49	24	51.0
12	0	20	54	29	46.3
13	0	25	53	32	39.6
14	0	30	52	35	32.7
15	0	35	35	20	42.9
16	2.5	15	49	34	30.6
17	2.5	20	54	35	35.2
18	5	10	48	25	47.9
19	5	15	51	34	33.3
20	5	20	55	35	36.4
21	5	25	50	35	30.0
22	10	0	45	15	66.7
23	10	5	47	22	53.2
24	10	10	53	35	34.0
25	10	15	55	36	34.5
26	10	20	54	36	33.3
27	10	25	49	35	28.6
28	10	30	41	25	39.0
29	15	5	47	32	31.9
30	15	10	55	36	34.5
31	15	15	55	36	34.5
32	15	20	49	35	28.6
33	15	25	42	25	40.5
34	20	0	44	20	54.5
35	20	5	47	34	27.7
36	20	10	52	35	32.7
37	20	15	52	35	32.7
38	20	20	38	20	47.4
39	25	5	44	20	54.5
40	25	10	46	21	54.3
41	25	15	40	20	50.0

表３及び図８の結果から、Ｃｏ－Ｆｅ合金にＳｉ及びＢを添加することによりＴＭＲ比が上昇することがわかる。また、非晶質構造を有する強磁性材料を用いた場合（○印）に、ＴＭＲ比の上昇効果が大きい。

一方、非晶質構造を得にくい構成（サンプルＮｏ．が１５，２２，２８，３３，３８，３９，４０，４１の各サンプル；●印）は、いずれも充分なＴＭＲ比が得られていないので、ＴＭＲ素子の構成として好適ではないことがわかる。

さらに、表３及び図９の結果から、非晶質構造を得にくい構成（サンプルＮｏ．が１５，２２，２８，３３，３８，３９，４０，４１の各サンプル）は、そのＴＭＲ比が、３５０℃・１０時間の熱処理後に大きく低下していることがわかる。

また、結晶化温度が３５０℃即ち６２３Ｋより低い構成（サンプル１０及びサンプル２３）も、そのＴＭＲ比が、３５０℃・１０時間の熱処理後に大きく低下していることがわかる。

図１０に結晶化温度と３５０℃の熱処理によるＴＭＲ比の劣化率との関係を示す。

この図１０より、ＴＭＲ比の劣化率は結晶化温度が高いほど小さくなる。そして、図１０の一部の拡大図を図１１に示すように、結晶化温度が６２３Ｋ（３５０℃）以上である場合に、ＴＭＲ比の劣化率が６０％以下となりその効果が顕著となる。

従って、結晶化温度が３５０℃即ち６２３Ｋより高い構成（サンプル１１～１４、１６～２１、２３～２７、２９～３２、３５～３７）の材料組成が含まれる組成範囲が好適である。この組成範囲を、Ｓｉの含有量ｙ（原子％）及びＢの含有量ｚ（原子％）の範囲として、図１２に太線で囲んだ領域として示す。図１２の○印及び●印は図７と同じであり、これらの印に付した数字はサンプル番号を示す。

（ＣｏＦｅ－Ｓｉ－Ｂ非晶質強磁性材料を用いたＴＭＲ素子のＣｏ及びＦｅ組成依存性）

実験３の各サンプル（サンプル４２～サンプル４８）は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、Ｓｉの含有量を１０原子％、Ｂの含有量を２０原子％に固定して、Ｃｏ及びＦｅの組成比を変化させたものである。

これら各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルのＣｏＦｅ中のＣｏの組成比及びＦｅの組成比、並びに結晶化温度の測定結果を表４に示す。

表４

サンプル番号	Ｃｏ／（Ｃｏ＋Ｆｅ）(%)	Ｆｅ／（Ｃｏ＋Ｆｅ）(%)	結晶化温度(K)
４２	１００	０	８１０
４３	９５	５	８００
４４	９０	１０	８００
４５	７５	２５	８００
４６	６０	４０	８１０
４７	５０	５０	８００
４８	３０	７０	８００

表４より、ＣｏとＦｅの組成比を変えても結晶化温度はほとんど変化していない。

次に、これらサンプル４２～サンプル４８について、作製したＴＥＧ（２７０℃・４時間の熱処理済み）のＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を測定し、また作製したＴＥＧに対して、さらに３５０℃・１０時間の熱処理を行った後にＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を測定し、ＴＭＲ比の劣化率も計算により求めた。

これらの結果を表５に示す。

表５

サンプル番号	Co/(Co+Fe) (%)	Fe/(Co+Fe) (%)	２７０℃、４時間熱処理後のＴＭＲ比 (%)	３５０℃、１０時間熱処理後のＴＭＲ比 (%)	ＴＭＲ比劣化率 (%)
４２	１００	０	４０	２８	３０．０
４３	９５	５	４９	３４	３０．６
４４	９０	１０	５４	３６	３３．３
４５	７５	２５	５８	３８	３４．５
４６	６０	４０	５６	３６	３５．７
４７	５０	５０	５０	３５	３０．０
４８	３０	７０	４２	２８	３３．３

表５より、これらサンプル４２～サンプル４８は、結晶化温度が８００Ｋ以上と高く、また３５０℃・１０時間の熱処理を行った後のＴＭＲ比の低下が少なく、先に示したサンプル１０等の結晶化温度が６２３Ｋよりも低い場合よりもＴＭＲ比の低下が少なくなる。

しかしながら、サンプル４２及びサンプル４８は、２７０℃・４時間の熱処理だけの段階で、ＴＭＲ比が４５％を下回っている。即ちＭＲＡＭ等の磁気メモリ装置に用いるにはＴＭＲ比が小さい。

従って、Ｃｏ，Ｆｅ，Ｓｉ，Ｂから成る強磁性材料において、より好ましいＣｏ及びＦｅの存在比率は、Ｃｏ＋Ｆｅの総含有量に対して、５０≦Ｃｏ／（Ｃｏ＋Ｆｅ）≦９５、５≦Ｆｅ／（Ｃｏ＋Ｆｅ）≦５０であることがわかる。

（ＣｏＦｅＮｉ－Ｓｉ－Ｂ非晶質強磁性材料を用いたＴＭＲ素子のＣｏ、Ｆｅ並びにＮｉ組成依存性）

実験４の各サンプル（サンプル４９～サンプル６０）は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、Ｓｉの含有量を１０原子％、Ｂの含有量を２０原子％に固定して、Ｆｅの組成比とＮｉの組成比を変化させたときの特性の変化を調べるものであ

る。

各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルの（Ｃｏ，Ｆｅ，Ｎｉ）中のＣｏ量、Ｆｅ量、Ｎｉ量、並びに結晶化温度の測定結果を表６に示す。

表６

サンプル番号	Co量 (%)	Fe量 (%)	Ni量 (%)	結晶化温度 (K)
49	54	6	40	820
50	45	15	40	820
51	58.5	6.5	35	820
52	48.75	16.25	35	820
53	63	7	30	810
54	52.5	17.5	30	820
55	72	8	20	810
56	60	20	20	810
57	81	9	10	810
58	67.5	22.5	10	810
59	90	10	0	800
60	75	25	0	800

表６より、これらサンプル４９～サンプル６０は、Ｎｉの組成比にはあまり依存せず、いずれも８００Ｋ以上の高い結晶化温度となっている。

次に、サンプル４９～サンプル６０について、作製したＴＥＧ（２７０℃・４時間の熱処理済み）のＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を測定し、また作製したＴＥＧに対して、さらに３５０℃・１０時間の熱処理を行った後にＴＭＲ比(磁気抵抗変化率)を測定し、またＴＭＲ比の劣化率も計算により求めた。

これらの結果を表７に示す。

表７

サンプル番号	Co量 (%)	Fe量 (%)	Ni量 (%)	270℃、4時間熱処理後のTMR比 (%)	350℃、10時間熱処理後のTMR比 (%)	TMR比劣化率 (%)
49	54	6	40	38	25	34.2
50	45	15	40	40	26	35.0
51	58.5	6.5	35	45	30	33.3
52	48.75	16.25	35	46	30	34.8
53	63	7	30	46	30	34.8
54	52.5	17.5	30	48	32	33.3
55	72	8	20	47	31	34.0
56	60	20	20	50	33	34.0
57	81	9	10	52	34	34.6
58	67.5	22.5	10	54	36	33.3
59	90	10	0	54	36	33.3
60	75	25	0	58	38	34.5

表７より、これらサンプル４９～サンプル６０は、結晶化温度が８００Ｋ以上と高く、また３５０℃・１０時間の熱処理を行った後のＴＭＲ比の低下が少なく、先に示したサンプル１０等の結晶化温度が６２３Ｋよりも低い場合よりもＴＭＲ比の低下が少なくなる。

しかしながら、サンプル４９及びサンプル５０は、２７０℃・４時間の熱処理だけの段階で、ＴＭＲ比が４５％を下回っている。即ちＭＲＡＭ等の磁気メモリ装置に用いるにはＴＭＲ比が小さい。

従って、Ｃｏ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｓｉ，Ｂから成る強磁性材料において、より好ましいＮｉの存在比率は、Ｃｏ＋Ｆｅ＋Ｎｉの総含有量に対して、０≦Ｎｉ／（Ｃｏ＋Ｆｅ＋Ｎｉ）≦３５であることがわかる。

（ベース合金に対して、Ｓｉ及びＢ、並びにその他の元素を添加

した場合の添加元素依存性）

実験５の各サンプル（サンプル６１～サンプル６６）は、いずれもボトムスピン型で積層フェリ構造を有し、磁化自由層のみに非晶質強磁性材料を用いた構成である。そして、磁化自由層の構成するＣｏＦｅを基本とする強磁性合金に対して、Ｓｉ，Ｂ，Ｐ，Ｃ，Ａｌ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｚｒから選ばれる元素を添加したときの特性を調べるものである。

各サンプルの結晶化温度を測定し、各サンプルの組成及び結晶化温度の測定結果を表８に示す。

表·8

サンプル番号	磁化自由層材料組成	結晶化温度（K）
61	Co70.3Fe4.7P13C7	740
62	Co72Fe3P16B6Al3	750
63	Co69.6Fe4.6Mo1.8Si8B16	790
64	Co74.3Fe2.6Mn3.1Si4B16	580
65	Co63Fe7Mn6B24	740
66	Co73Fe8.5Mo9.5Zr9.0	840

表８より、サンプル６４は結晶化温度が低く６２３Ｋを下回っているが、その他のサンプルは高い結晶化温度を示している。

次に、サンプル６１～サンプル６６について、作製したＴＥＧ（２７０℃・４時間の熱処理済み）のＴＭＲ比（磁気抵抗変化率）を測定し、また作製したＴＥＧに対して、さらに３５０℃・１０時間の熱処理を行った後にＴＭＲ比(磁気抵抗変化率)を測定し、またＴＭＲ比の劣化率も計算により求めた。

これらの結果を表９に示す。

表９

サンプル番号	２７０℃、４時間熱処理後のＴＭＲ比（%）	３５０℃、１０時間熱処理後のＴＭＲ比（%）	ＴＭＲ比劣化率（%）
６１	５１	３１	３９．２．
６２	４６	３０	３４．８
６３	５０	３４	３２．０
６４	４７	２１	５５．３
６５	４９	３４	３０．６
６６	５３	３５	３４．０

表９より、サンプル６１～サンプル６３、サンプル６５、サンプル６６は、４００℃・０．５時間の熱処理を行った後のＴＭＲ比の低下が少ない。一方、サンプル６４は、先に示したサンプル１０等と同様に結晶化温度が６２３Ｋよりも低いため、３５０℃の熱処理によるＴＭＲ比の低下が大きい。

このように、ＳｉやＢ以外にも、非晶質化を促進して結晶化温度を上昇させる添加物であるＣ，Ｐ，Ａｌ，Ｍｏ，Ｚｒを添加しても同等の効果が得られることがわかる。

また、サンプル６５が示すように、これら以外にもＭｎのようなその他の元素を添加しても結晶化温度が６２３Ｋ以上であれば、本発明に含まれる。

言うまでもなく、Ｓｉ，Ｂや実施例に挙げたこれらＣ，Ｐ，Ａｌ，Ｍｏ，Ｚｒ並びにＭｎのみならず、メタロイド元素として知られているような半金属元素、例えばＧｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ等を添加しても同様の効果が得られ、しかもこれらのうち１種もしくは２種以上を（Ｃｏ，Ｆｅ，Ｎｉ）強磁性合金に対する添加物の主成分としている限りにおいて、結晶化温度が６２３Ｋ以上であり、良好なＴＭＲ比が得られるのであれば、本発明の範囲に含まれる。そして、耐熱性が良好で、ＭＲＡＭ用途として最適なＴＭＲ素子を構成することができる。

尚、本発明の磁気抵抗効果素子（ＴＭＲ素子等）は、前述した磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド及びこの磁気ヘッドを搭載したハードディスクドライブや磁気センサ、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話を始めとする各種電子機器、電子機器等に適用することができる。

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

上述の本発明の磁気抵抗効果素子によれば、強磁性層うちのいずれか１層以上に結晶化温度が６２３Ｋ以上の非晶質強磁性材料を用いることにより、非晶質化により磁気抵抗変化率を向上することができると共に、耐熱性に優れた磁気抵抗効果素子を得ることができる。

これにより、磁気抵抗効果素子と半導体回路作製プロセスとの親和性を向上させることができ、磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した場合に、読み出しエラーを低減することができ、優れた読み出し特性が得られる。

また、本発明の磁気メモリ装置によれば、耐熱性の問題を改善し、出力信号が大きく優れた読み出し特性を有する磁気メモリ装置を実現することができる。

請求の範囲

1．対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、

上記対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含む

ことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

2．上記対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンバルブ型磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第１項記載の磁気抵抗効果素子。

3．上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の磁気抵抗効果素子。

4．積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第１項に記載の磁気抵抗効果素子。

5．上記非晶質強磁性材料が、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉのいずれか１種もしくは２種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、Ｂ，Ｓｉ，Ｃ，Ｐ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｒ，Ｍｏのいずれか１種以上を含むことを特徴とする請求の範囲第１項に記載の磁気抵抗効果素子。

6．対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、

上記磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、

上記対の強磁性層のうち少なくとも一方は、結晶化温度が６２３Ｋ以上である非晶質強磁性材料を含む

ことを特徴とする磁気メモリ装置。

7．上記磁気抵抗効果素子は、上記対の強磁性層のうち一方が磁化固定層であり、他方が磁化自由層であるスピンバルブ型磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第６項記載の磁気メモリ装置。

8．上記磁気抵抗効果素子は、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第６項に記載の磁気メモリ装置。

9．上記磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第６項に記載の磁気メモリ装置。

１０．上記非晶質強磁性材料が、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉのいずれか１種もしくは２種以上を主成分とする強磁性材料であり、非晶質化のための添加元素として、Ｂ，Ｓｉ，Ｃ，Ｐ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｒ，Ｍｏのいずれか１種以上を含むことを特徴とする請求の範囲第６項に記載の磁気メモリ装置。

FIG. 1

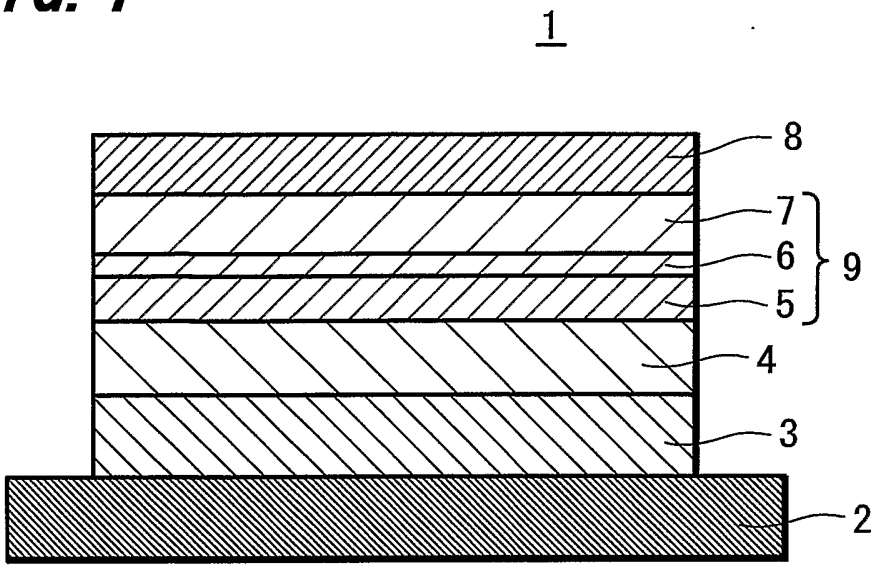


FIG. 2

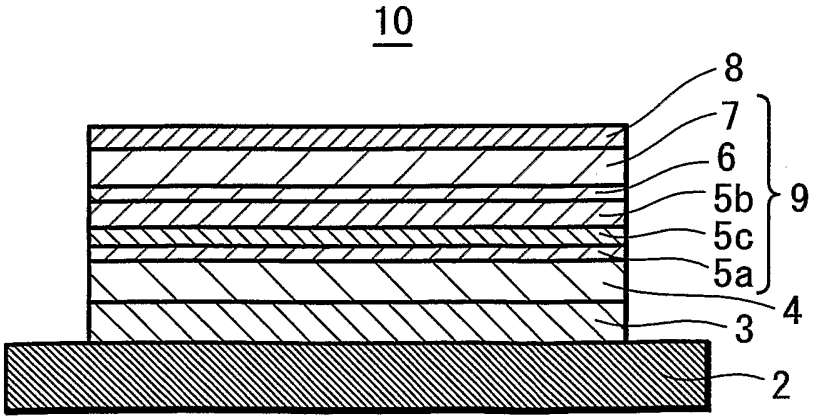


FIG. 3

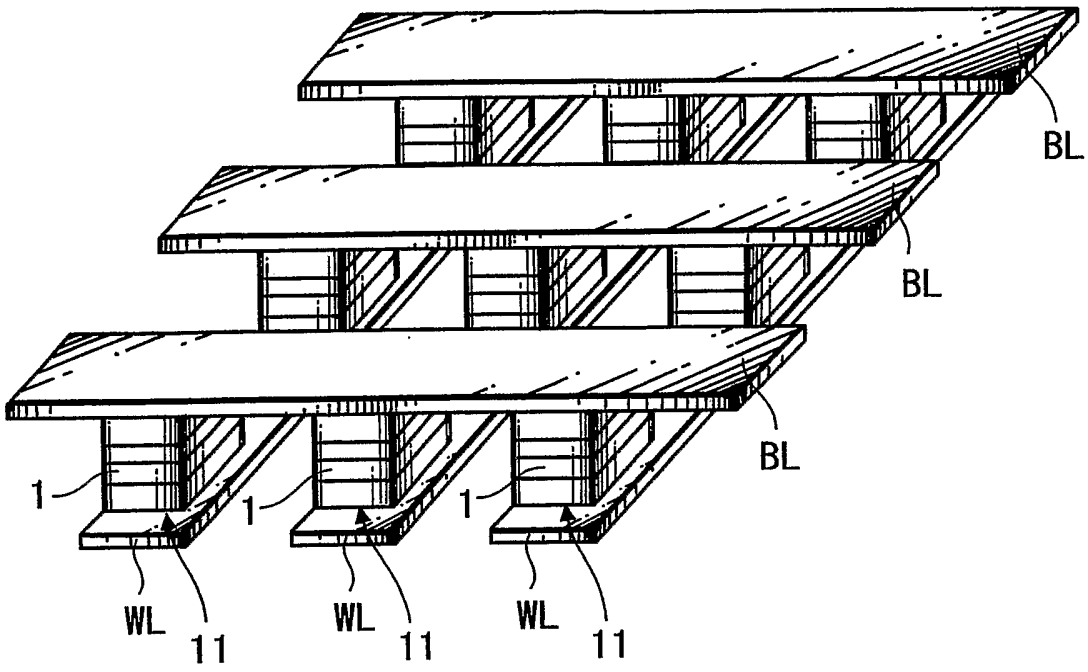

BL
BL
BL
1
1
1
WL
11
WL
11
WL
11

FIG. 4

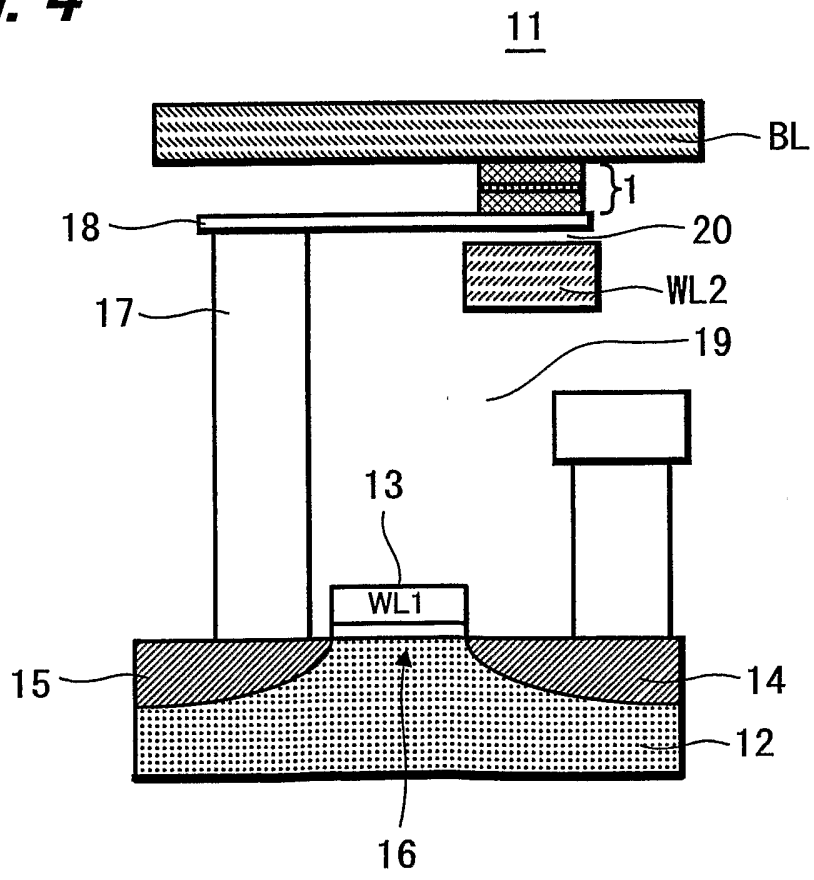

11
BL
1
18
20
WL2
17
19
13
WL1
15
14
12
16

FIG. 5

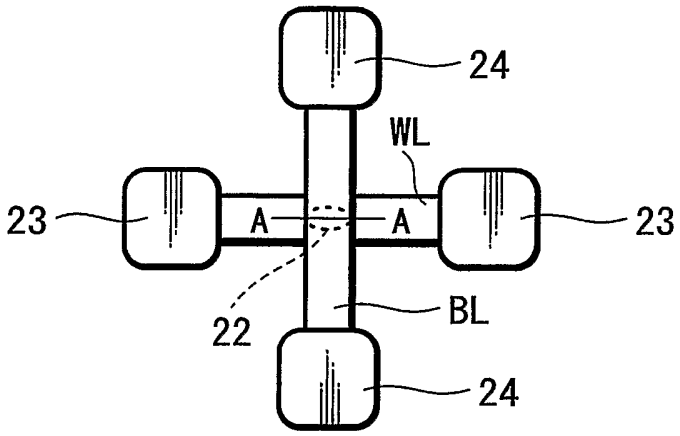


FIG. 6

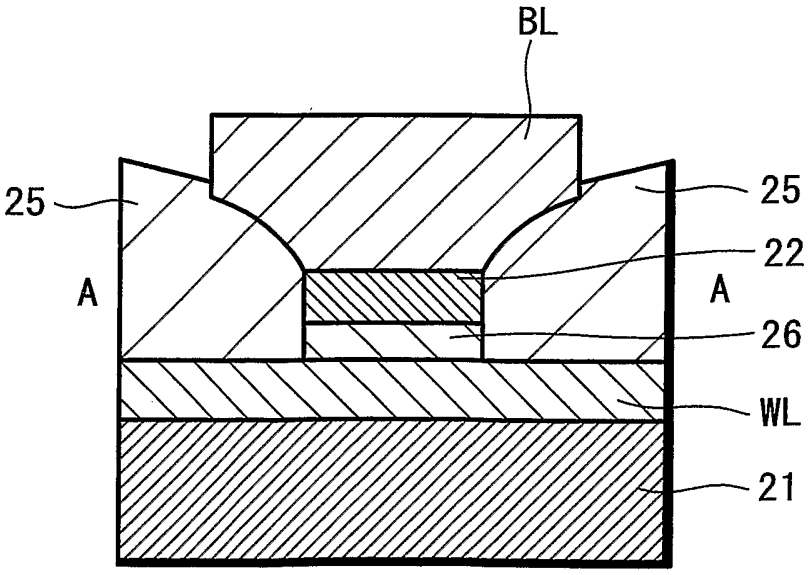


FIG. 7

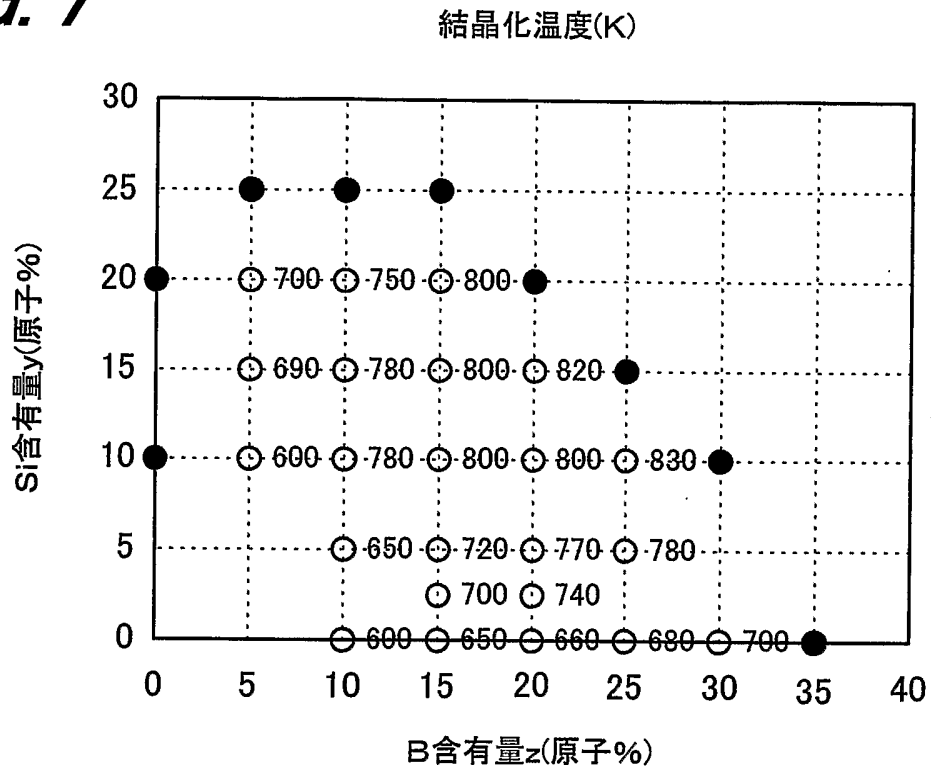

結晶化温度(K)
Si含有量y(原子%)
B含有量z(原子%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
700
750
800
690
780
800
820
600
780
800
800
830
650
720
770
780
700
740
600
650
660
680
700

FIG. 8

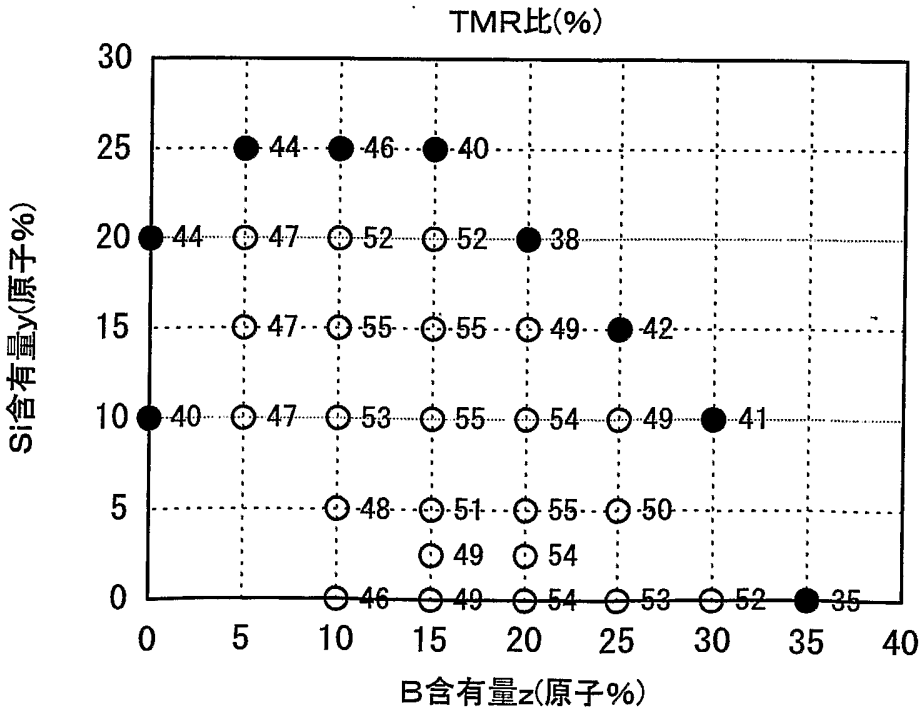

TMR比(%)
Si含有量y(原子%)
B含有量z(原子%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
44
46
40
44
47
52
52
38
47
55
55
49
42
40
47
53
55
54
49
41
48
51
55
50
49
54
46
49
54
53
52
35

FIG. 9

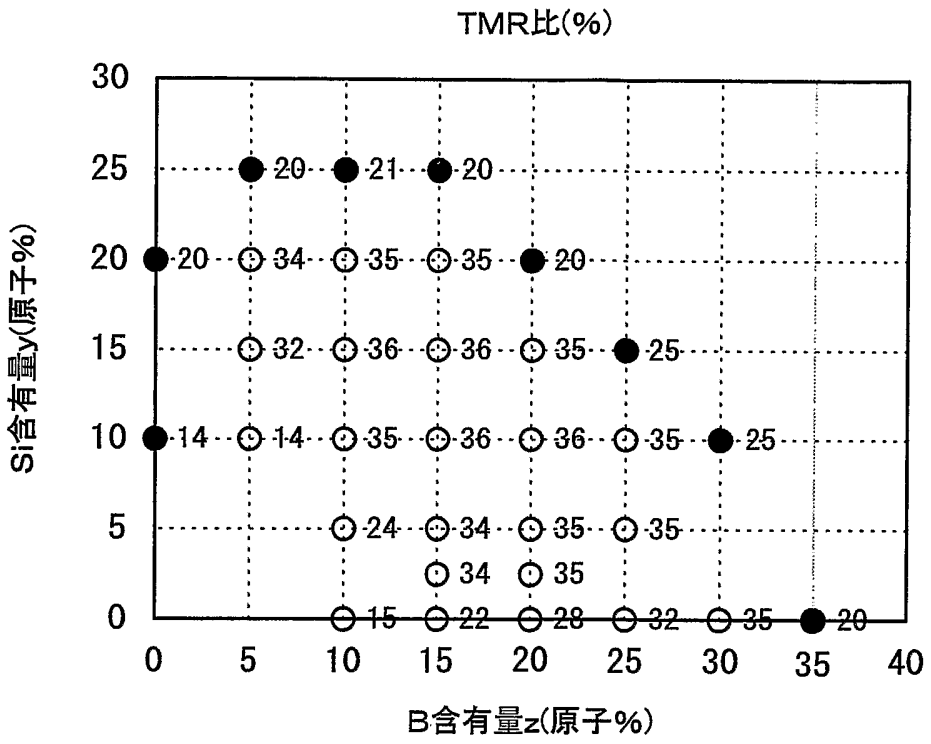

TMR比(%)
Si含有量y(原子%)
B含有量z(原子%)
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
20 21 20
20 34 35 35 20
32 36 36 35 25
14 14 35 36 36 35 25
24 34 35 35
34 35
15 22 28 32 35 20

FIG. 10

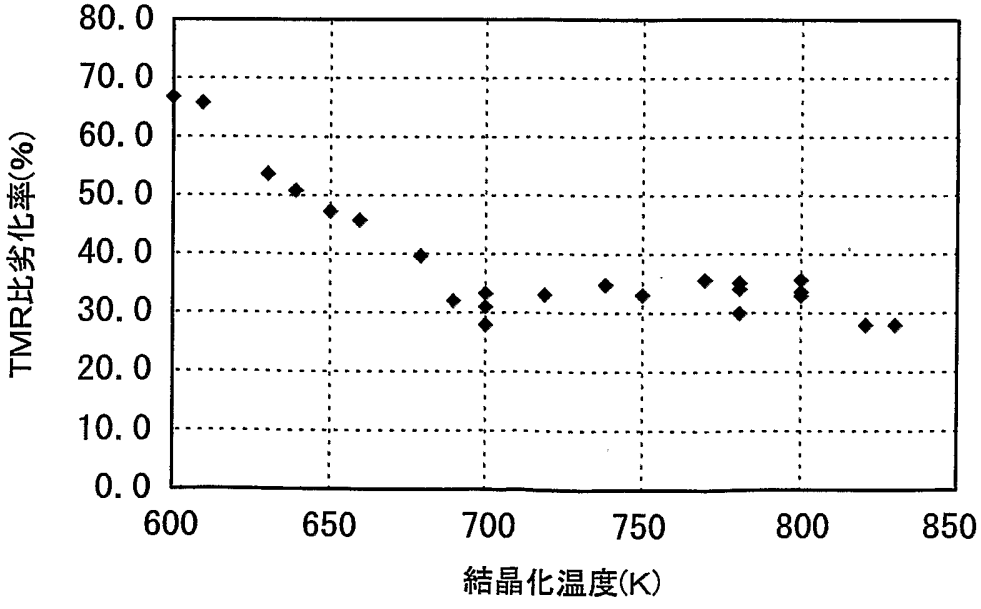

TMR比劣化率(%)
結晶化温度(K)
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
600
650
700
750
800
850

FIG. 11

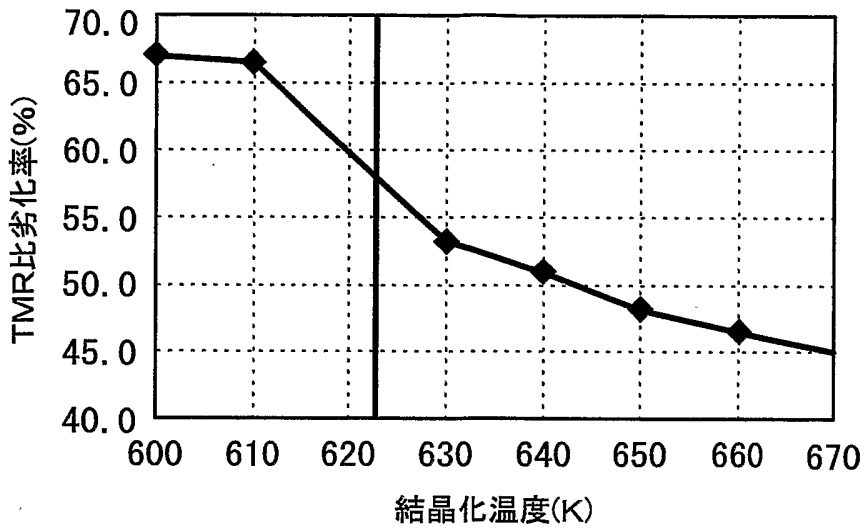
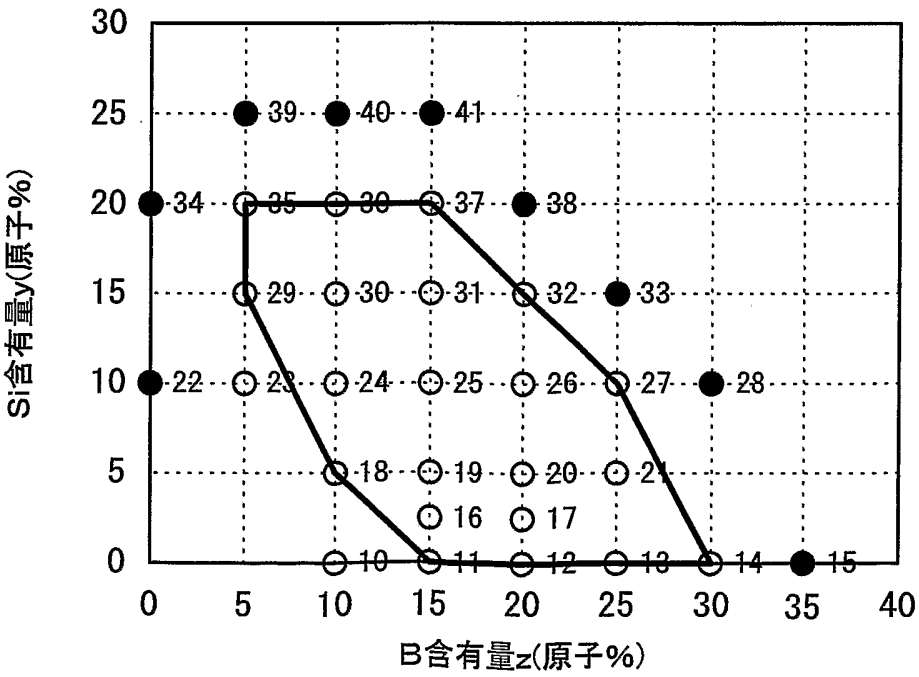

70.0
65.0
60.0
55.0
50.0
45.0
40.0
TMR比劣化率(%)
600
610
620
630
640
650
660
670
結晶化温度(K)

FIG. 12


30
25
20
15
10
5
0
Si含有量y(原子%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
B含有量z(原子%)
39
40
41
34
35
36
37
38
29
30
31
32
33
22
23
24
25
26
27
28
18
19
20
21
16
17
10
11
12
13
14
15

引用符号の説明

１，１０，２２　トンネル磁気抵抗効果素子（ＴＭＲ素子）

２，２１　基板

３　下地層

４　反強磁性層

５　磁化固定層

５ａ　第１の磁化固定層

５ｂ　第２の磁化固定層（参照層）

５ｃ　非磁性導電体層

６　トンネルバリア層

７　磁化自由層

９　強磁性トンネル接合

１１　メモリセル

２３，２４　パッド

ＷＬ，ＷＬ１，ＷＬ２　ワード線

ＢＬ　ビット線

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13, H01F10/32

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[7] H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13, H01F10/32

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 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-203035 A (Daido Steel Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-204004 A (Toshiba Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-208120 A (Toshiba Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text (Family: none)	4,9

[X] 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 document 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
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1202357 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 02 May, 2002 (02.05.02), Full text & JP 2002-190631 A & CN 1343016 A & KR 2002020867 A & US 2002/0177013 A1	4,9
A	JP 11-353619 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text (Family: none)	1-10
P,X	JP 2003-158312 A (Sony Corp.), 30 May, 2003 (30.05.03), Full text (Family: none)	1-3,5,6-8, 10

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０９８２５

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int. Cl[7] H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13, H01F10/32

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[7] H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/13, H01F10/32

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　１９７１－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３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）
ISI Web of Science

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 8-203035 A(大同特殊鋼株式会社)1996.08.09,全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-204004 A(株式会社東芝)2002.07.19,全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-208120 A(株式会社東芝)2002.07.26,全文 (ファミリーなし)	4,9

☒ 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	国際調査報告の発送日
０４．１１．０３	18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	栗野　正明 印	4M	９３５３
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６２		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	EP 1202357 A2(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.,LTD.) 2002.05.02,全文 &JP 2002-190631 A&CN 1343016 A&KR 2002020867 A &US 2002/0177013 A1	4,9
A	JP 11-353619 A(三菱電機株式会社)1999.12.24,全文 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP 2003-158312 A(ソニー株式会社)2003.05.30,全文 (ファミリーなし)	1-3,5,6-8, 10