

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 43/08

G11C 11/15

G11B 5/39



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01137236.2

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211873C

[22] 申请日 2001.9.26 [21] 申请号 01137236.2

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 26 [33] JP [31] 292035/2000

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 足立秀明 平本雅祥 饭岛贤二

榊间博

审查员 徐金红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

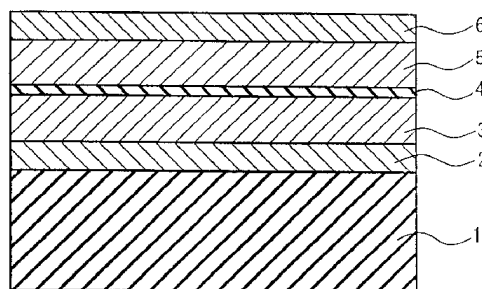
代理人 王 勇 叶恺东

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 磁阻元件和使用磁阻元件的磁器件

[57] 摘要

本发明提供一种通过在基底与光晶石型磁性体之间夹一层氮化钛使磁阻效应显著提高的磁阻元件, 本发明的磁阻元件具有基底和在上述基底上形成的多层膜, 上述多层膜从上述基底侧开始包含第一磁层, 形成在上述第一磁层上的非磁性层和形成在上述非磁性层上的第二磁性层, 使根据上述第一磁性层的磁化方向与上述第二磁性层的磁化方向的相对角度的变化的、用于检测电阻变化的电流沿垂直于上述多层膜的膜面的方向流动; 上述第一磁性层具有光晶石型结晶结构, 上述多层膜还包括夹于上述基底与上述第一磁性层之间的氮化钛层。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种磁阻元件，具有基底和在上述基底上形成的多层膜，上述多层膜从上述基底侧开始包含第一磁性层，形成在上述第一磁性层上的非磁性层和形成
- 5 在上述非磁性层上的第二磁性层，使用于检测电阻的变化的电流沿垂直于上述多层膜的膜面的方向流动，所述电阻的变化是基于上述第一磁性层的磁化方向与上述第二磁性层的磁化方向的相对角度的变化而产生的；其特征在于：
- 上述第一磁性层具有光晶石型结晶结构，上述多层膜还包括夹于上述基底与上述第一磁性层之间的氮化钛层。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的磁阻元件，其特征在于非磁性层是电绝缘层。
3. 如权利要求 1 所述的磁阻元件，其特征在于第一磁性层是由含铁元素的氧化物铁磁性体组成。
4. 如权利要求 3 所述的磁阻元件，其特征在于含铁元素的氧化物铁磁性体是四氧化三铁： Fe_3O_4 。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的磁阻元件，其特征在于氮化钛层直接形成在基底上。
6. 如权利要求 1 所述的磁阻元件，其特征在于在氮化钛层中，氮化钛结晶的结晶方位实质上沿一个方向。
7. 如权利要求 1 所述的磁阻元件，其特征在于基底是单晶体。
- 20 8. 如权利要求 7 所述的磁阻元件，其特征在于基底是氧化镁单晶体。
9. 如权利要求 8 所述的磁阻元件，其特征在于基底的表面是氧化镁结晶的(110)面。
10. 如权利要求 9 所述的磁阻元件，其特征在于沿着与氧化镁的<110>方位成 45° 以下的角度的方向施加引起电阻变化的外部磁场。
- 25 11. 一种磁传感器，使用磁阻元件进行磁信号的检测，其特征在于：所述磁阻元件具有基底和在上述基底上形成的多层膜，上述多层膜从上述基底侧开始包含第一磁性层，形成在上述第一磁性层上的非磁性层和形成在上述非磁性层上的第二磁性层，使用于检测电阻的变化的电流沿垂直于上述多层膜的膜面的方向流动，所述电阻的变化是基于上述第一磁性层的磁化方向与上述第二磁性层的磁化方向的相对角度的变化而产生的；其中上述第一磁性层具有光晶石
- 30

型结晶结构，上述多层膜还包括夹于上述基底与上述第一磁性层之间的氮化钛层。

12. 一种磁存储器装置，保存磁信号于磁阻元件上，其特征在于：所述磁阻元件具有基底和在上述基底上形成的多层膜，上述多层膜从上述基底侧开始包含第一磁性层，形成在上述第一磁性层上的非磁性层和形成在上述非磁性层上的第二磁性层，使用于检测电阻的变化的电流沿垂直于上述多层膜的膜面的方向流动，所述电阻的变化是基于上述第一磁性层的磁化方向与上述第二磁性层的磁化方向的相对角度的变化而产生的；其中上述第一磁性层具有光晶石型结晶结构，上述多层膜还包括夹于上述基底与上述第一磁性层之间的氮化钛层。

磁阻元件和使用磁阻元件的磁器件

5 技术领域

本发明涉及电阻随外界磁场变化的磁阻元件和使用磁阻元件的磁器件，例如检测磁信号的检测器，存储磁信号的存储装置等。

背景技术

10 作为磁阻元件，利用各向异性磁阻（AMR）效应的元件同利用依赖与非磁性层交替层叠的磁性层间的磁化相对角的电阻变化的巨磁阻（GMR）元件已实用化。同时对利用磁层间的隧道电流的磁化相对角的光晶石型磁阻（TMR）元件进行了研究。这类元件在两个磁性层之间具有夹着极薄的绝缘阻挡层的三层结构。

15 因为 TMR 元件中的磁阻变化率依赖磁性材料的自旋极化率，所以磁性体的自旋极化率越大，获得的磁阻的变化率就越大。在铁、钴等金属磁性体中自旋极化率高达 50%左右，这个极化率限制了元件的磁阻变化率。因此，人们期待用含迁移金属氧化物的磁性体材料作为具有更大极化率的材料。例如具有 LaMnO₃ 等钙钛结构的材料，特别是具有双极钙钛结构的材料，即使在室温条件下也显示出高的自旋极化率。特开 2000-174359 号公报中公开了含具有双极
20 钙钛结构的氧化物的磁阻元件。

然而钙钛结构材料因为磁转变温度低而在高温时动作困难。双极钙钛结构材料的磁转移温度稍高，但也在 200℃左右，仍需要考虑动作时元件升温的问题。而具有光晶石型结晶结构的氧化物的磁转变温度在 400℃以上。在利用光晶石型磁性体的 TMR 元件的报道中采用了四氧化三铁（Fe₃O₄）薄膜磁性层的
25 三层叠层接合元件（X.W.Li 等，应用物理通信集 73 卷 22 号 3282~2284 页，1998 年发行）。然而，以往的利用光晶石型磁性体的 TMR 元件获得的磁阻变化率比根据自旋极化率予想的还小，仅有百分之几。虽然其详细的机理还不清楚，但被认为是因为以光晶石型磁性层的电子状态为中心的各种特性没有充分起作用，引起随机的自旋进动，而导致自旋极化率下降。

30 光晶石型磁性体的结晶结构比合金系磁性材料的结构复杂。因此通过适当

地控制结晶学、电和磁的特性获得优质的光晶石型磁性层谈何容易。为了制成优质的光晶石型磁性层薄膜必需具备高精度的设备和高超的技术。而且制造很烦琐，再现性也难于实现。从这种情况出发，从利用光晶石型磁体的元件中还不能得到足够大的磁阻变化。

5 因此，本发明的目的是提供一种改进的利用光晶石型磁性体的磁阻元件。

发明内容

本发明人为了达到上述目的锐意研究的结果发现，通过在基底与光晶石型磁性体之间夹一层氮化钛（TiN）层可以获得比较大的磁阻效应。即本发明的磁阻元件具有基底和在上述基底上形成的多层膜，上述多层膜从上述基底侧开始包含第一磁层，形成在上述第一磁层上的非磁性层和形成在上述非磁性层上的第二磁性层，使用于检测电阻的变化的电流沿垂直于上述多层膜的膜面的方向流动，所述电阻的变化是基于上述第一磁性层的磁化方向与上述第二磁性层的磁化方向的相对角度的变化而产生的；其特征在于：上述第一磁性层具有光晶石型结晶结构，上述多层膜还包括夹于上述基底与上述第一磁性层之间的氮化钛层。

按照本发明，虽然用具有光晶石型结构的磁性体，也能比较容易地获得良好的接合。这种良好接合是由居中间的氮化钛层本身产生的，即使不使用高精度的装置也能获得称得上好的元件。

如果利用本发明的元件，则可以提高各种磁器件例如磁传感器，磁存储装置的性能。可以举出磁阻效应型的磁头作为磁传感器的一个例子。

附图说明

图1是本发明的磁阻元件的一例的剖视图；

图2是本发明的磁阻元件的另一例的剖视图；

图3(a)~图3(c)表示本发明的磁阻元件一例中的磁特性和磁阻特性的图。

图4是表示利用本发明的元件的磁头的一例的图。

图5是利用本发明的元件的存储装置一例中的单元剖视图。

具体实施方式

下面参照附图说明本发明的磁阻元件和利用这类元件的磁器件的优选实施例。

在图 1 所示的磁阻元件中，在基底 1 上依次层叠氮化钛 (TiN) 层 2，光晶石型磁性层 (第一磁性层) 3，非磁性层 4，第二磁性层 5。在第二磁性层 5 上还配置电极 6 (上部电极)。用于检测外磁场的电流沿垂直于薄膜表面的方向流过两磁性层和非磁性层。

5 在上述元件中，氮化钛层处在形成光晶石型磁性层的整个区域上。如果这样夹入氮化钛层，可以确认，与没有该层时相比，磁阻变化可达二倍以上。其机理目前还不清楚。氮化钛具有晶格常数为 4.24\AA 的岩盐型立方晶结构。该晶格常数相当于作为典型的光晶石型磁性体的四氧化三铁的立方晶结构的晶格常数 8.4\AA 的大约一半。当然，对改善晶格特性有贡献的除结晶晶格的整合性
10 以外还有其它重要因素。这是因为即使采用晶格接合良好的氧化镁 (晶格常数为 4.20\AA ，岩盐型立方结晶结构)， MgAl_2O_4 (晶格常数为 8.1\AA ，光晶石型结晶结构) 等基底，也不能获得象将氮化钛层介入的元件那样的高性能元件。除结晶晶格的整合性以外，还可能与例如在光晶石型磁性层与氮化钛层的界面上的包含电的准位和稳定性的综合整合性有关。对氮化钛层的膜厚没有特
15 别限定，但为了充分提高磁阻效应最好是 50nm 以上。

虽然在用含铬、镍、锰的磁性体作为具有光晶石型结构的第一磁性层 3 的情况下，也能获得用氮化钛层改善特性的效果，但在利用含铁元素的氧化物铁磁体的情况下，也可以获得电特性和化学稳定性优良的磁阻元件。可获得最大磁阻变化的材料是二价铁和三价铁的复合价数氧化物四氧化三铁 (Fe_3O_4)。

20 业已确认在利用铜这样的良导体作为非磁性层 4 的情况 (所谓 CPP-GMR 元件的情况) 也可以得到如采用氮化钛层改善性能一样的效果。但是，在采用氧化物、氮化物等作为非磁性层的 TMR 元件中，将使磁阻效应显著增强。

虽然也可以利用玻璃这样的非晶形材料或多晶陶瓷作为基底 1，但单晶材料最适合。因为利用单晶基底时，氮化钛的结晶方向容易大致朝一个方向，其
25 结果也容易影响光晶石型磁性层的取向。

虽然也可以用硅、兰宝石等作为单晶基底，但使用氧化镁的单晶能得到特别优良的效果，被认为是因为可以同时氧化镁基底，氮化钛层和光晶石型磁性体层的两界面中实现结晶学和化学的高整合性。并且把基底的表面作为氧化镁结晶面 (110) 时，与在由 (111) 面和 (211) 面等组成的氧化镁表面上制
30 作的情况下相比，可以得到良好的特性。另外在把基底表面作为 (110) 面的

情况下，当把引起电阻变化的外磁场沿氧化镁的(110)方向形成 45° 角的方向加入时，可以得到大的磁阻变化率。如上所述，利用氮化钛和整合性高的基底，并在该基底上直接形成氮化钛层时，可以通过简单结构实现良好的接合。

上面示出的氮化钛以外的各种材料是几个例子。对于用在第二磁性层5，
5 电极6以及其它层上的材料没有特别限制，也可以使用过去一直使用的材料。对各层的成膜法也没有特殊限定，对氮化钛层的成膜法也不限定，例如可使用各种溅射法，化学气相沉积法(CVD)等。上述元件，是本发明的元件的一个例子，上述元件也可以制成包含图中没有示出的层，例如包括象抗强磁性层那种抑制磁性层的磁化回转的层的多层膜。在图示的结构中，通过把氮化钛层也
10 作为下部电极使用，在基底1与第一磁性层3之间只夹入氮化钛层，当然，只要能达到本发明的目的也可以采用夹入其它层的结构。元件的形状也不限于图1中所例示。如图2所示也可以光刻技术等微细加工在器件上形成台阶部7。这种情况如图2所示，可以进行加工，以使作为电极的氮化钛层2残留在基底1上。

15 在图4中示出了磁阻效应型磁头作为使用上述元件的磁传感器(sensor)的一个例子。在该磁头中，待检测的外磁场H通过由导磁率高的磁性膜构成的磁轭8加到磁阻元件9中，这时，虽然外磁场可以加到整个元件上，但也可以加到磁化回转相对容易的磁化层中。磁轭的材料可以用以前一直用的材料，例如可以用Fe-Si-Al, Co-Nb-Zr, Fe-Ta-N合金等软磁性膜，其形成方法也可以使用
20 电镀等公知的成膜方法。

在图5中示出了利用上述元件构成磁存储器装置的一例。在该例中，如图2所示的磁阻元件的表面被绝缘层10覆盖，在该层上还层叠产生信息记录用磁场的导线11。在该单元中例如通过使电流在导线11中流过而产生磁场，使在初始状态中磁化方向一致的磁性层3、5中之一磁化反转。在图5中例示的元
25 件中，由于第二磁性层5比第一磁性层3容易磁化回转，而显示第二磁性层5的磁化反转状态。这样，通过其中一个磁性层磁化反转后进行信息的记录。在该元件中，通过检测氮化钛层2与输出电极6之间的电阻变化读出信息。另外，作为导体11的材料也没有特别限定，可以采用Al、Au、Cu和Ag等低电阻导线。

30 在上面所述中只不过例示地说明器件构成和动作，本发明的元件可适用各

种结构的磁器件。磁器件的动作例如也只列举了上述说明的存储器动作的一个例子。

实施例

实施例 1

- 5 采用作为反光晶石型结晶构造的铁磁体的四氧化三铁 (Fe_3O_4)磁性薄膜制作与图 1 同样结构的磁阻元件。用表面被无定形状态氧化硅(热氧化膜)覆盖的硅基底作为基底。在该基底上通过在把钛金属作为靶的氩/氮混合物气氛中溅射形成膜厚 100nm 的氮化钛 (TiN) 膜。其中, 设定 TiN 膜成膜时基底温度为 500°C。接着形成膜厚 50nm 的四氧化三铁磁性薄膜层。并在使铝的溅射膜附着 2nm 后氧化该膜, 形成氧化铝膜作为绝缘层。接着形成膜厚 20nm 的 CoFe 强磁性层, 最后形成金电极作为输出电极。

测定这样获得的元件的电阻 (TiN 与金电极之间的电阻) 随外磁场的变化关系, 观测到约 4% 的电阻变化。与此相对应, 在与上述同样方法制作的没有 TiN 层的元件中, 电阻变化为 1% 以下。

- 15 另外, 在与上述各层的层叠顺序相反在作为第二磁性层形成的四氧化三铁膜上形成 TiN 层的情况下, 虽然得到了有效的特性提高的效果, 但上述效果并不如与基底相邻地形成 TiN 层的情况。

实施例 2

- 除用氧化镁单晶基底作为基底外, 其它均按实施例 1 那样制作磁阻元件。
- 20 把基底面设定为 (100) 面。当在 TiN 层的成膜过程中把基底的温度加热到 300°C 以上时, 可获得 TiN 的 <100> 轴相对基底表面垂直取向的薄膜。另外, 如果基底温度为室温~200°C 左右, 则变成具有多晶结构的 TiN 层。这两个 TiN 层呈金色, 都是具有 $0.02\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的电阻率的良导体。对这些元件的磁阻特性的评价表明, 含多晶 TiN 层的元件的磁阻变化率为 5%, 与此相对, 含 <100>
- 25 取向的 TiN 层的元件的磁阻变化率可达 10%。

在用 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 等铁磁性层作为光晶石型磁性层的情况下, 可以制作出显示 8% 左右的磁阻变化率的元件。另外若制作插入作为代替 TiN 层的良导体的白金 (Pt) 的取向膜的元件, 磁阻变化率降到 2%。

实施例 3

- 30 利用具有 (100)、(110) 或 (111) 面方位的表面的 MgO 作为基底制作具

有与图 2 同样构成的磁阻元件。首先把基底加热到 400℃ 形成厚度为 300nm 的 TiN 层,接着依次层叠厚度为 50nm 的 Fe₃O₄ 磁性层、厚度为 1nm 的氧化铝绝缘层、厚度为 20nm 的 CoFe 磁性层和厚度为 100nm 的铜电极层,结果确认到以下情况:在上述层叠工序中, TiN 层与使用的基底表面相对应,上述基底分
5 别大致垂直于轴<100><110>或<111>取向, Fe₃O₄ 磁性层也具有与 TiN 层同样的取向性。利用光刻和离子蚀刻等超精细加工,加工出具有台阶的台面式元件。把台面的图形制成边长为 10000nm 的正方形。

对这样制成的各元件,通过使 TiN 与铜电极之间流过电流检测磁阻变化。在图 3 (a) ~ (c) 中示出了结果。虽然在用 MgO (100) 面的情况下可获得磁
10 阻变化率约 12%,在用 MgO (111) 面情况下可获得 6%的磁阻变化率,但如利用 MgO (110) 面时,磁阻变化率超过 20%。并且如沿 MgO 基底表面平行的<111>方向平行施加外磁场,可以使磁阻变化率达到最大。

(实施例 4)

在本实施例中测定了磁阻变化率随着非磁性层种类的不同而异的情况。把
15 MgO(110)面作为基底依次形成 TiN 层(300nm),下部 Fe₃O₄ 磁性层(10nm)、绝缘层(2nm)、上部 Fe₃O₄ 磁性层(20nm)。其中括弧内的数字是膜厚度。在 TiN 层成膜时,将基底加热到 400℃。另外层叠膜厚 50nm 的 LaFeO₃ 层作为用于固定上部 Fe₃O₄ 磁性层的磁化的抗强磁性层,最后从上部 Fe₃O₄ 磁性层厚度为 100nm 的金输出电极。

20 分别用氧化铝、氧化钽、氧化钛、氧化镁、氧化铈、钛酸锶、氮化铝作为绝缘层。在 MgO 的<110>方向施加磁场,测定磁阻率变化,测定值在氧化钽、氧化镁、氮化铝的情况中为 10%以下,在氧化钛,氧化锶的情况中为 15%左右,在氧化铝的情况下为 20%左右,在钛酸锶的情况下达到 25%。虽然磁阻效应对绝缘阻挡层的材料的依赖原因尚不确定,但推测是绝缘阻挡层的元素对磁性层
25 的电子状态的影响而致的。

实施例 5

利用按照实施例 4 制作的含钛酸锶绝缘层的元件制成与图 4 的构成相同的磁头。以大致从 MgO (110) 基底的<110>方位倾斜 30° 的方向施加由磁轭引导的磁场的方式,在上述磁头中配置磁轭以及元件,从而得到对零磁场附近的
30 微弱磁场的良好灵敏度。其中,利用 CoNbZr 的无定形合金膜制作磁轭。由于

附加上述那样配置的磁轭，而可以使该磁头对 10 (Oe) (约 796A/m) 的外磁场的灵敏度提高二倍以上。

实施例 6

- 制造具有图 5 所示的单元的存储装置。在以作为基底的 MgO 的 (110) 面上，依次层叠 TiN 层 (800nm)、 $(\text{Fe, Co})_3\text{O}_4$ 磁性层 (20nm)、氧化钛绝缘层 (1nm)、CoFe 磁性层 (5nm) 和铜电极层 (100nm) (括弧内的数值为膜厚度)。接着进行微细加工，以使上述各层变成 $5000\text{nm} \times 2000\text{nm}$ 尺寸的台面图形，用 SiO_2 绝缘膜 (300nm) 覆盖整个表面。在该绝缘膜上配设由 Al 构成的信息记录用导线而制成存储单元。
- 10 利用该存储单元进行信息的记录和再现。首先通过使脉动电流在信息记录用导线上流过而产生 100(Oe)(约 7960A/m)的磁场，使两磁性层方位一致。接着使脉冲电流沿相反方向流过而产生-50(Oe)(约-398A/m)的磁场，以仅使上部磁性层(CoFe 磁性层)磁化反转。在该状态下，在 TiN 层与铜电极之间加电压，观测两电极之间的电阻变化，可以测定出明显的电阻变化。
- 15 如上所述，按照本发明可以提供利用高自旋极化率光晶石型磁性材料的磁阻效应大的磁阻元件。该元件的制造也容易。本发明的技术方案能够方便地批量生产具有优良特性的磁传感器和磁阻效应型存储装置，在该技术领域具有极大的利用价值。

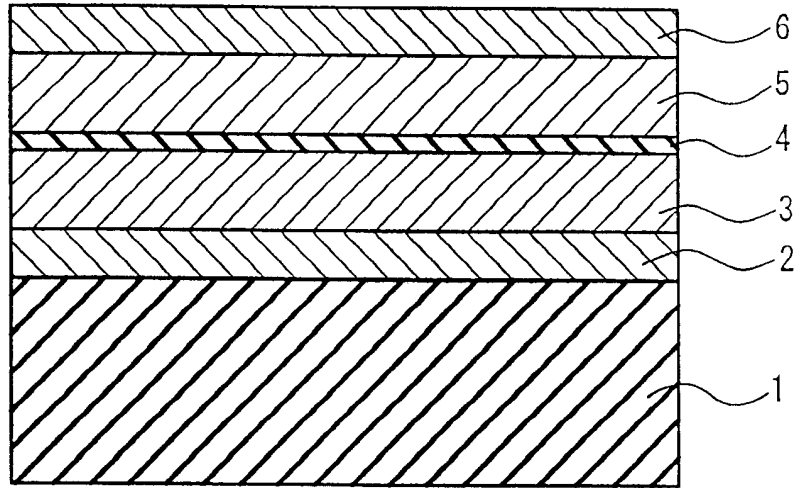


图 1

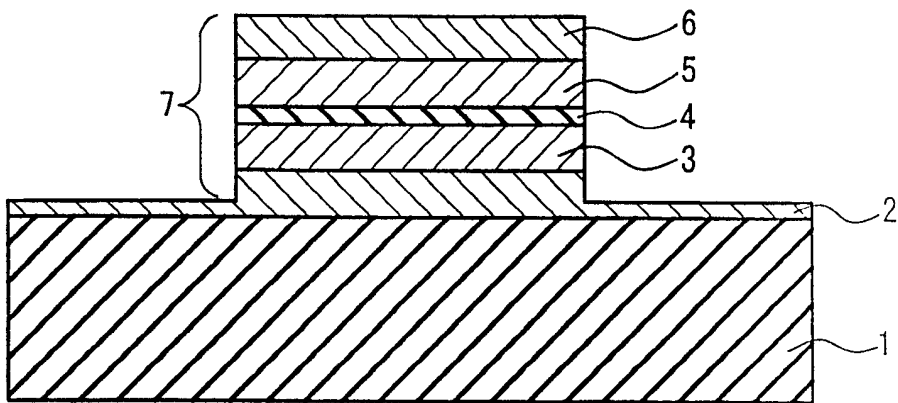


图 2

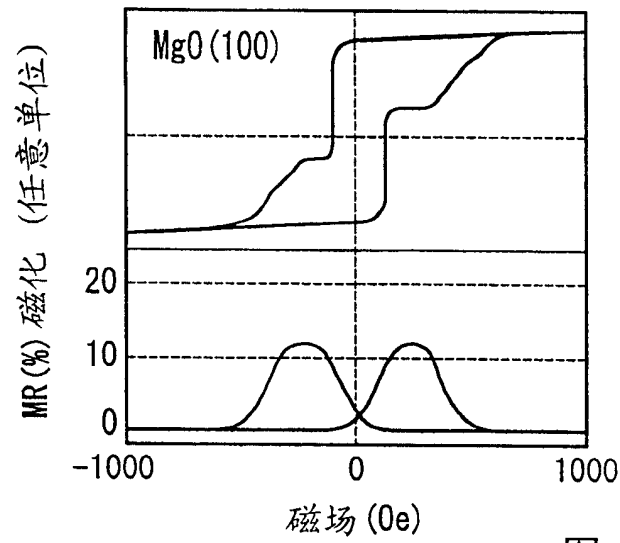


图 3A

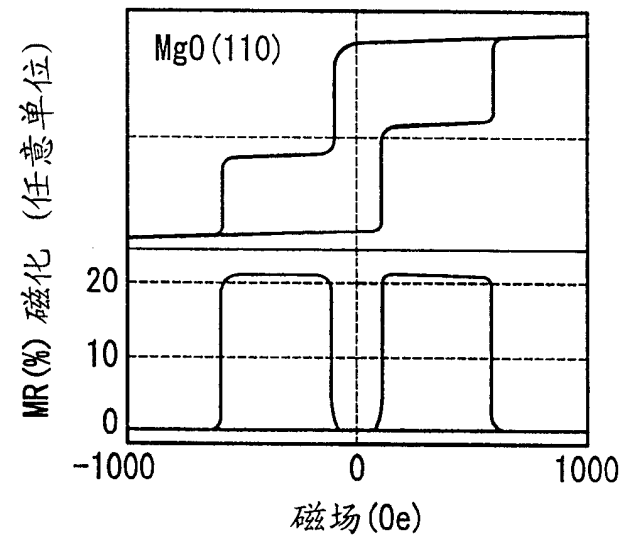


图 3B

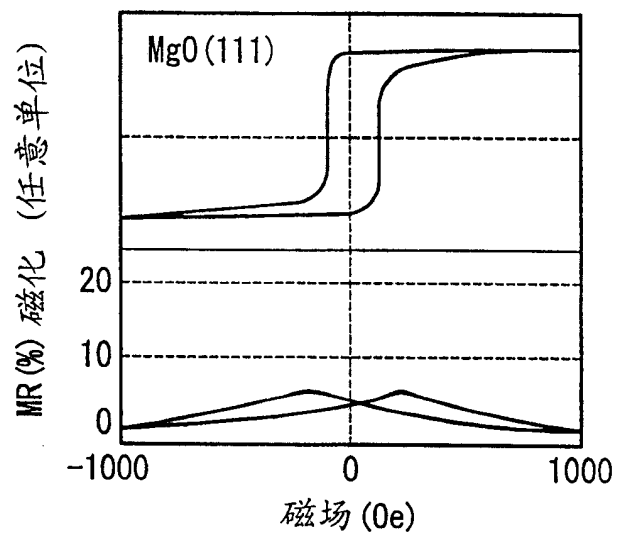


图 3C

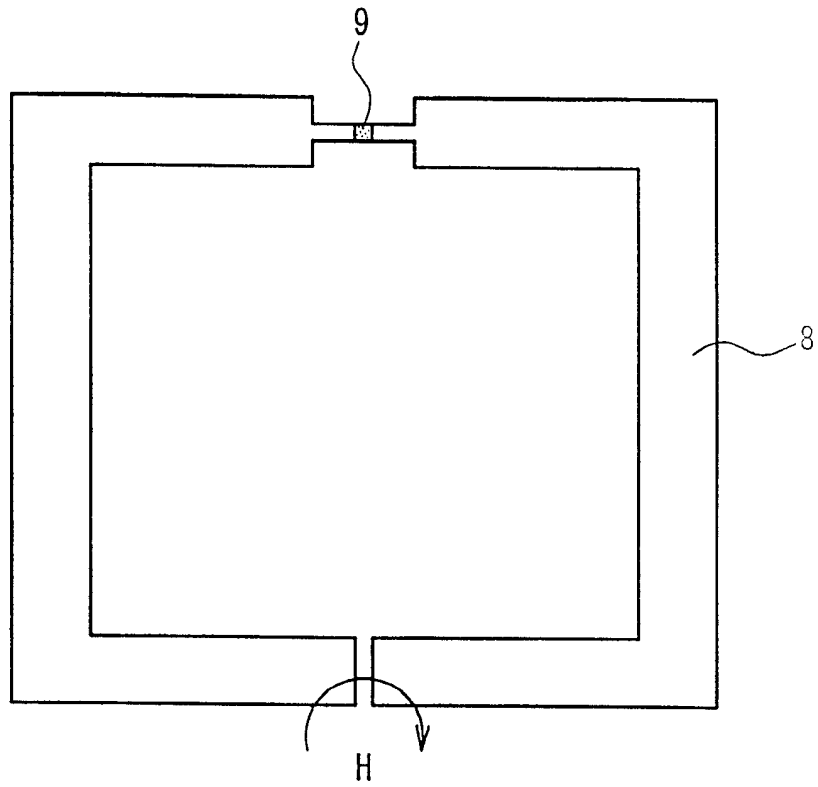


图 4

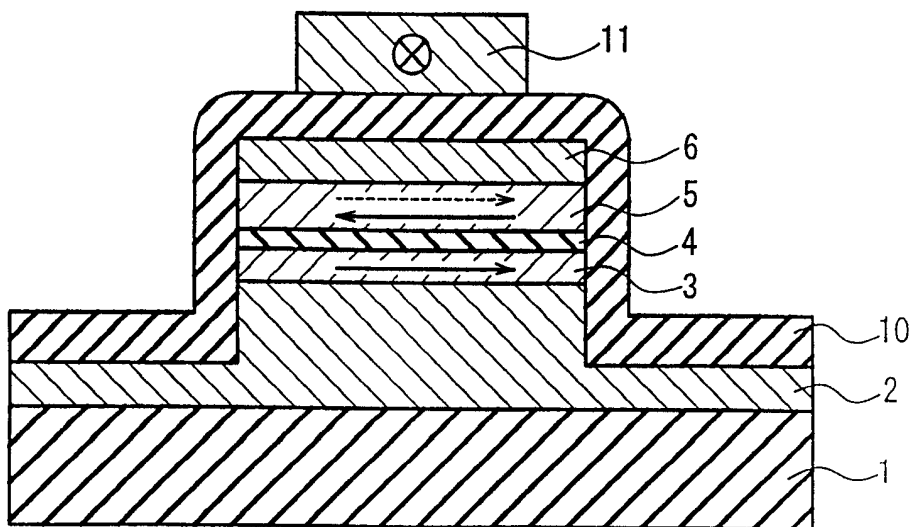


图 5