(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158867 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 43/10 (2006.01) *H01L 27/105* (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01) *H01L 29/82* (2006.01)
H01L 21/8246 (2006.01) *H01L 43/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059949

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)

(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 2015-071414 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP

(71) 出願人: ＴＤＫ株式会社(TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐々木　智生(SASAKI Tomoyuki); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号　ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 柴田　竜雄(SHIBATA Tatsuo); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号　ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 中田　勝之(NAKADA Katsuyuki); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号　ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 田中　美知(TANAKA Yoshitomo); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号　ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP).

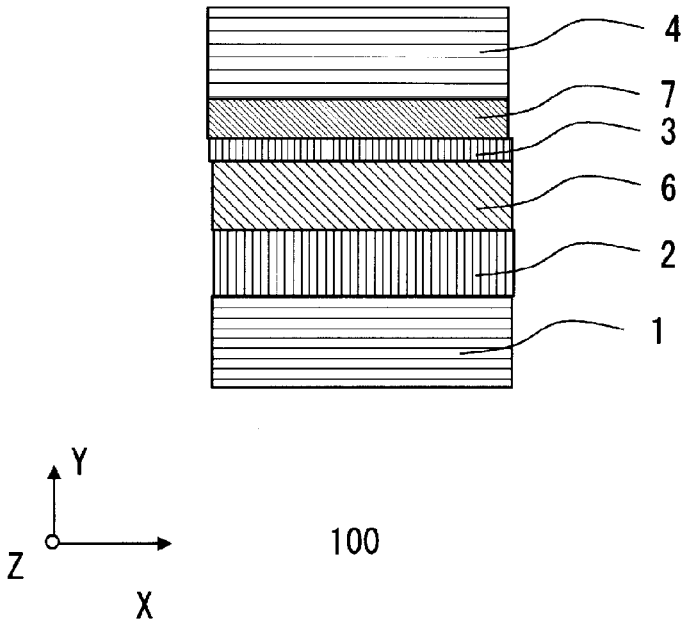
(74) 代理人: 棚井　澄雄，外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) **Title**: MAGNETORESISTIVE EFFECT ELEMENT

(54) 発明の名称 : 磁気抵抗効果素子



(57) **Abstract**: This magnetoresistive effect element has a first ferromagnetic metal layer, a second ferromagnetic metal layer, and a tunnel barrier layer sandwiched between the first and second ferromagnetic metal layers, wherein: the tunnel barrier layer has a spinel structure in which the positive ions are irregular, and contains a divalent positive ion comprising a non-magnetic element, a trivalent positive ion comprising a non-magnetic element, oxygen, and nitrogen or fluorine.

(57) 要約: この磁気抵抗効果素子では、第一の強磁性金属層と、第二の強磁性金属層と、前記第一及び第二の強磁性金属層に挟持されたトンネルバリア層と、を有し、前記トンネルバリア層は、陽イオンが不規則化したスピネル構造であり、かつ、非磁性元素の二価の陽イオンと、非磁性元素の三価の陽イオンと、酸素と、窒素あるいはフッ素とを含む。

WO 2016/158867 A1

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 磁気抵抗効果素子

技術分野

[0001] 本発明は、磁気抵抗効果素子に関するものである。

本願は、２０１５年３月３１日に、日本に出願された特願２０１５－０７１４１４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 強磁性層と非磁性層の多層膜からなる巨大磁気抵抗（ＧＭＲ）素子、及び非磁性層に絶縁層（トンネルバリア層、バリア層）を用いたトンネル磁気抵抗（ＴＭＲ）素子が知られている。一般的に、ＴＭＲ素子はＧＭＲ素子に比べて素子抵抗が高いものの、ＴＭＲ素子の磁気抵抗（ＭＲ）比はＧＭＲ素子のＭＲ比よりも大きい。ＴＭＲ素子は２種類に分類することができる。一つ目は強磁性層間の波動関数の浸み出し効果を利用したトンネル効果のみ利用したＴＭＲ素子である。２つ目は前述のトンネル効果を生じた際に、トンネルする非磁性絶縁層の特定の軌道の伝導を利用したコヒーレントトンネルを利用したＴＭＲ素子である。コヒーレントトンネルを利用したＴＭＲ素子はトンネルのみ利用したＴＭＲ素子よりも大きいＭＲ比が得られることが知られている。このコヒーレントトンネル効果を引き起こすためには強磁性層と非磁性絶縁層が互いに結晶質であり、強磁性層と非磁性絶縁層の界面が結晶学的に連続になっている場合に生じる。

[0003] 磁気抵抗効果素子は様々な用途で用いられている。例えば、磁気センサとして、磁気抵抗効果型磁気センサが知られており、ハードディスクドライブにおける再生機能において磁気抵抗効果素子がその特性を決定している。磁気センサでは磁気抵抗効果素子の磁化の向きが外部からの磁場よって変化する効果を磁気抵抗効果素子の抵抗変化として検出する方法である。今後期待されるデバイスは磁気抵抗変化型ランダムアクセスメモリ（ＭＲＡＭ）である。ＭＲＡＭでは二層の強磁性の磁気の向きを平行と反平行に適宜変化させ

、磁気抵抗を０と１というデジタル信号に読み込むメモリである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第５５８６０２８号公報

特許文献2：特開２０１３－１７５６１５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｈｉｒｏａｋｉ Ｓｕｋｅｇａｗａ, ａ[1] Ｈｕｉｘｉｎ Ｘｉｕ, Ｔａｄａｋａｔｓｕ Ｏｈｋｕｂｏ, Ｔａｋａｏ Ｆｕｒｕｂａｙａｓｈｉ, Ｔｏｍｏｈｉｋｏ Ｎｉｉｚｅｋｉ, Ｗｅｎｈｏｎｇ Ｗａｎｇ, Ｓｈｉｎｙａ Ｋａｓａｉ, Ｓｅｉｊｉ Ｍｉｔａｎｉ, Ｋｏｉｃｈｉｒｏ Ｉｎｏｍａｔａ, ａｎｄ Ｋａｚｕｈｉｒｏ Ｈｏｎｏ, ＡＰＰＬＩＥＤ ＰＨＹＳＩＣＳ ＬＥＴＴＥＲＳ ９６, ２１２５０５ [1]（２０１０）

非特許文献2：Ｔｈｏｍａｓ Ｓｃｈｅｉｋｅ, Ｈｉｒｏａｋｉ Ｓｕｋｅｇａｗａ、Ｔａｋａｏ Ｆｕｒｕｂａｙａｓｈｉ、Ｚｈｅｎｃｈａｏ Ｗｅｎ、Ｋｏｉｃｈｉｒｏ Ｉｎｏｍａｔａ、Ｔａｄａｋａｔｓｕ Ｏｈｋｕｂｏ、Ｋａｚｕｈｉｒｏ Ｈｏｎｏ ａｎｄＳｅｉｊｉ Ｍｉｔａｎｉ、Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｒｅｖｉｅｗ, １０５, ２４２４０７ （２０１４）

非特許文献3：Ｙｏｓｈｉｏ Ｍｉｕｒａ, Ｓｈｉｎｇｏ Ｍｕｒａｍｏｔｏ, Ｋａｚｕｔａｋａ Ａｂｅ, ａｎｄ Ｍａｓａｆｕｍｉ Ｓｈｉｒａｉ, Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ Ｂ ８６, ０２４４２６ （２０１２）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ＭｇＯに代わる材料としてはスピネル構造のトンネルバリアが有効であると報告されている。$MgAl_2O_4$の組成式で表されるスピネルトンネルバリ

アはＭｇＯと同等のＭＲ比が得ることが可能であり、同時に、高いバイアス電圧下ではＭｇＯよりも高いＭＲ比を得られることが知られている。しかしながら、ＭＲ比を維持しながら面積抵抗（ＲＡ）をＭｇＯよりも低くすることが困難であった。

[0007] 今後の磁気センサやＭＲＡＭなどのデバイスにおいて、高いバイアス電圧下でも十分なＭＲ比が得られることが必要となっている。磁気センサにおいては地磁気や生体磁気など微小な磁場を観測するために、回路上で抵抗変化として得られる電気信号を増幅しなければならない。従来よりも高感度を実現するためにはＭＲ比だけではなく、出力電圧、あるいは、出力電流も増大させる必要があり、高いバイアス電圧での駆動が必要になってくる。ＭＲＡＭの場合は書き込む動作において高い電圧駆動が必要である。スピントランスファートルク型（ＳＴＴ）ＭＲＡＭでは強磁性層の磁化の向きが変化するほど高い電流密度を磁気抵抗効果素子に印可する必要がある。強磁性層の磁化の向きはスピン偏極電流が強磁性層のスピンに作用する効果である。書き換え電流はＭＲ比と同様に、強いスピン偏極電流によって生じるため、ＳＴＴ－ＭＲＡＭでも同様に高いバイアス電圧下において高いＭＲ比が必要である。

[0008] 特許文献１及び非特許文献１にはＭｇＯに代わる材料としてはスピネル構造のトンネルバリアが有効であると報告されている。$MgAl_2O_4$の組成式で表されるスピネルトンネルバリアはＭｇＯと同等のＭｇＯ比が得ることが可能であり、同時に、高いバイアス電圧下ではＭｇＯよりも高いＭＲ比を得られることが知られている。また、特許文献２及び非特許文献２及び３には高いＭＲ比を得るためには$MgAl_2O_4$が不規則化したスピネル構造である必要があることが記載されている。ここで言う不規則化したスピネル構造とは、Ｏ原子の配列はスピネルとほぼ同等の最密立方格子を取っているものの、ＭｇとＡｌの原子配列が乱れた構造を持ち、全体として立方晶である構造を指す。本来のスピネルでは、酸素イオンの四面体空隙及び八面体空隙にＭｇとＡｌは規則正しく配列する。しかし、不規則化したスピネル構造ではこ

れらがランダムに配置されているため、結晶の対称性が変わり、実質的に格子定数が$MgAl_2O_4$の約０．８０８ｎｍから半減した構造となっている。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来のスピネルトンネルバリアを用いたＴＭＲ素子よりも低いＲＡで高いＭＲ比を生じる磁気抵抗効果素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するため、本発明にかかる磁気抵抗効果素子は、第一の強磁性金属層と、第二の強磁性金属層と、第一及び第二の強磁性金属層に挟持されたトンネルバリア層と、を有し、前記トンネルバリア層は、陽イオンが不規則化したスピネル構造であり、かつ、非磁性元素の二価の陽イオンと、非磁性元素の三価の陽イオンと、酸素と、窒素あるいはフッ素とを含む。

[0011] トンネルバリア層のスピネル構造の酸素のサイトに異なる非磁性元素が配置されることで基本格子定数が従来のスピネル構造の半分となり、ＭＲ比が増大する。

[0012] 上記磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層は、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部と、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の少なくとも一方と格子整合していない格子不整合部と、を有していてもよい。

[0013] 上記磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層全体の体積に対する、トンネルバリア層における格子整合部分の体積比は６５～９５％であってもよい。

トンネルバリア層における格子整合部分の体積比が６５％以下である場合には、コヒーレントトンネルの効果が減少するためにＭＲ比が減少してしまう。また、トンネルバリア層における格子整合部分の体積比が９５％以上の場合には、トンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子がお互いに干渉する効果を弱められず、スピン偏極した電子がトンネルバリア層を通過する効果の増大が観測されない。非磁性元素の構成元素数をアルミニウムイオンの元素数の半分未満にすることで、陽イオンに空孔を生じて、空孔と２種

類以上の非磁性元素が陽イオンを占めることになり、格子の周期性が乱れることになるため、さらに、ＭＲ比が増大する。

[0014] 上記磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層は立方晶を基本構造とするものであってもよい。トンネルバリア層が立方晶になることで、特定のトンネル軌道以外の寄与が減少し、ＭＲ比が増大する。トンネルバリア層は立方晶からわずかにずれても特性を発揮するが、立方晶である方がより高いＭＲ比を示す。

[0015] 上記磁気抵抗効果素子において、非磁性元素の二価の陽イオンは、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択されたいずれかであってもよい。これらの非磁性元素は二価が安定状態であり、前記トンネルバリア層の構成元素となった場合にコヒーレントトンネルが実現でき、ＭＲ比が増大する。

[0016] 上記磁気抵抗効果素子において、非磁性元素の中で三価の陽イオンが、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選択されたいずれかであってもよい。これらの非磁性元素は三価が安定状態であり、前記トンネルバリア層の構成元素となった場合にコヒーレントトンネルが実現でき、ＭＲ比が増大する。

[0017] 上記磁気抵抗効果素子において、非磁性元素の二価の陽イオンが複数の元素で構成される前記トンネルバリア層であってもよい。二価の陽イオンを複数含むことによって不規則化が促進し、ＭＲ比が増大する。

[0018] 上記磁気抵抗効果素子において、非磁性元素の三価の陽イオンが複数の元素で構成される前記トンネルバリア層であってもよい。三価の陽イオンを複数含むことによって不規則化が促進し、ＭＲ比が増大する。

[0019] 上記磁気抵抗効果素子において、非磁性元素の二価の陽イオンは、前記非磁性元素の三価の陽イオンより前記トンネルバリア層中に含まれる量が半分未満であってもよい。非磁性元素の二価の陽イオンが非磁性元素の三価の陽イオンより少なくなることでトンネルバリア層の格子定数が減少し、強磁性金属層との格子整合性が改善されることによって高い電圧でも高いＭＲ比を

維持することができる。

[0020] 上記磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層中に含まれる窒素、あるいは、フッ素の量はトンネルバリア層の陰イオン量の５．２％以下であってもよい。組成比によって異なるが、窒素やフッ素の最大含有量は陽イオン量の１０％までであり、陽イオン量が５．２％以下でＭＲ比の増大やＲＡの低下の効果が観測されている。これは酸素に一部置換された窒素やフッ素の準位が機能し、バンドギャップを狭くする効果があったことを示唆している。

[0021] 上記磁気抵抗効果素子において、トンネルバリア層の格子定数が７．９１８６Å以上、８．９３３５Å以下であることが好ましい。トンネルバリア層の格子定数が７．９１８６Åから８．９３３５Åである場合において、トンネルバリア層に窒素、あるいは、フッ素が含まれていることが観測され、少なくともＭＲ比が同等以上であり、抵抗が減少した。

[0022] 上記磁気抵抗効果素子において、第一の強磁性金属層の保磁力は、第二の強磁性金属層の保磁力よりも大きくてもよい。第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の保磁力が異なることでスピンバルブとして機能し、デバイス応用が可能となる。

[0023] 上記磁気抵抗効果素子において、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の少なくともいずれか一方が積層方向に対して垂直な磁気異方性を持っていっていてもよい。バイアス磁界を印可させる必要がないため、デバイスの縮小化が可能である。また、高い熱擾乱耐性を持つため、記録素子として機能させることができる。

[0024] 上記磁気抵抗効果素子において、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の少なくともいずれか一方が$Co_2Mn_{1-a}Fe_aAl_bSi_{1-b}$（$0 \leqq a \leqq 1$，$0 \leqq b \leqq 1$）であってもよい。$Co_2Mn_{1-a}Fe_aAl_bSi_{1-b}$はスピン分極率が高い強磁性金属材料であり、他の強磁性金属材料を用いた場合よりも高いＭＲ比を得ることができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、従来のスピネルトンネルバリアを用いたＴＭＲ素子よりも低いＲＡで高いＭＲ比を生じる磁気抵抗効果素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]磁気抵抗効果素子の積層構造である。

[図2]スピネルの結晶構造の図である。

[図3]規則スピネル構造と本発明のトンネルバリア層で想定される格子定数を有するＦｍ－３ｍの対称性を有する不規則化スピネル構造の模式図である。

[図4]規則スピネル構造と本発明のトンネルバリア層で想定される格子定数を有するＦｍ－３ｍの対称性を有する不規則化スピネル構造の模式図である。

[図5]規則スピネル構造と本発明のトンネルバリア層で想定される格子定数を有するＦｍ－３ｍの対称性を有する不規則化スピネル構造の模式図である。

[図6]規則スピネル構造と本発明のトンネルバリア層で想定される格子定数を有するＦ－４３ｍの対称性を有する不規則化スピネル構造の模式図である。

[図7]規則スピネル構造と本発明のトンネルバリア層で想定される格子定数を有するＦ－４３ｍの対称性を有する不規則化スピネル構造の模式図である。

[図8]実施形態における磁気抵抗効果素子の評価構造を積層方向の垂直方向から見た図である。

[図9]実施形態における素子構造を積層方向から見た図である。

[図10]実施例１の磁気抵抗効果素子の磁気抵抗効果を評価した図である。

[図11]実施例８における酸化及び窒化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。

[図12]実施例８における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。

[図13]実施例８における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。

[図14]実施例９における酸化及び窒化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。

[図15]実施例９における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。

[図16]実施例９における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。

[図17]実施例１０における酸化及び窒化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。

[図18]実施例１０における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。

[図19]実施例１０における酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。

[図20]実施例１１における酸化及びフッ化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。

[図21]実施例１１における酸化及びフッ化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。

[図22]実施例１１における酸化及びフッ化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。

[図23]図２３はトンネルバリア層と強磁性金属層が格子整合している部分の一例である。図２３（Ａ）は高分解能の断面ＴＥＭであり、図２３（Ｂ）は逆フーリエ解析を行った図の例である。

[図24]図２４は実施例１２の積層方向に平行な方向を含む断面の構造図である。

[図25]図２５は実施例１２のトンネルバリア層が第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部分の割合と素子の特性を示した図である。図２５（Ａ）は第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きが平行な時の素子抵抗（Ｒｐ）を表した図である。図２５（Ｂ）は第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きが反平行な時の素子抵抗（Ｒａｐ）を表した図である。図２５（Ｃ）は素子の磁気抵抗比を表した図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、添付図面を参照しながら本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0028] （第１実施形態）

以下、第１実施形態に係る磁気抵抗効果素子として、第一の強磁性金属層６と、第二の強磁性金属層７と、前記第一及び第二の強磁性金属層に挟持されたトンネルバリア層３と、を有し、トンネルバリア層３は、陽イオンが不規則化したスピネル構造であり、かつ、非磁性元素の二価の陽イオンと、非磁性元素の三価の陽イオンと、酸素と、窒素あるいはフッ素とを含む場合について説明する。

[0029] （基本構造）

図１に示す例では、磁気抵抗効果素子１００は、基板１上に設けられており、基板１より順に下地層２、第一の強磁性金属層６、トンネルバリア層３、第二の強磁性金属層７、及び、キャップ層４を備えた積層構造である。

[0030] （トンネルバリア層）

トンネルバリア層３は非磁性絶縁材料からなる。一般的にトンネルバリア層の膜厚は３ｎｍ以下の厚さであり、金属材料によってトンネルバリア層を挟み込むと金属材料の原子が持つ電子の波動関数がトンネルバリア層３を超えて広がるため、回路上に絶縁体が存在するにも関わらず電流が流れることができる。磁気抵抗効果素子１００は、トンネルバリア層３を強磁性金属材料で挟み込む構造であり、挟み込んだ強磁性金属のそれぞれの磁化の向きの相対角によって抵抗値が決定される。磁気抵抗効果素子１００において、通常のトンネル効果とトンネル時の軌道が限定されるコヒーレントトンネル効果がある。通常のトンネル効果では強磁性材料のスピン分極率によって磁気抵抗効果が得られる。一方、コヒーレントトンネルではトンネル時の軌道が限定されるため、強磁性材料のスピン分極率以上の効果が期待できる。したがって、コヒーレントトンネル効果を発現するためには、強磁性材料とトン

ネルバリア層３が結晶化し、特定の方位で接合する必要がある。

[0031]（スピネル構造）

図２にスピネルの結晶構造を示した。酸素が陽イオンに４配位するＡサイトと酸素が陽イオンに６配位するＢサイトが存在する。ここでの陽イオンが不規則化したスピネル構造を指すスケネル構造とは、規則スピネルの酸素原子位置はほとんど変わらないまま規則スピネル構造の半分の格子定数を持ち、本来では占有されない酸素原子の四面体位置及び八面体位置に陽イオンが位置する構造である。このとき、全部で図３～図７に示す５つの構造の可能性があるが、これらの構造のいずれか、もしくはこれらが混ざり合った構造であればよい。

[0032]（不規則化したスピネル構造の定義）

本明細書において陽イオンが不規則化したスピネル構造をスケネル（Ｓｕｋｅｎｅｌ）構造と呼ぶことがある。スケネル構造とは、Ｏ原子の配列はスピネルとほぼ同等の最密立方格子を取っているものの、陽イオンの原子配列が乱れた構造を持ち、全体として立方晶である構造を指す。本来のスピネルでは、酸素イオンの四面体空隙及び八面体空隙に陽イオンは規則正しく配列する。しかし、スケネル構造ではこれらがランダムに配置されているため、結晶の対称性が変わり、実質的に格子定数が半減した構造となっている。この格子繰返しの単位が変わることで、強磁性層材料との電子構造（バンド構造）との組み合わせが変化するため、コヒーレントトンネル効果による大きなＴＭＲエンハンスが現れる。例えば、非磁性のスピネル材料である$MgAl_2O_4$の空間群はＦｄ－３ｍであるが、格子定数が半減した不規則化したスピネル構造の空間群はＦｍ－３ｍもしくはＦ－４３ｍに変化することが知られており、全部で５つの構造があり（非特許文献２）、これらのどの構造でも良い。

[0033] また、本明細書においてスケネル構造とは、必ずしも立方晶である必要はない。積層構造において、結晶構造は下地の材料の結晶構造の影響を受け、部分的に格子が歪む。それぞれの材料はバルクの結晶構造を持つが、薄膜に

した場合はバルクの結晶構造を基本とし、部分的に歪んだ結晶構造を取りうる。特に、本発明におけるトンネルバリア層は非常に薄い構造であり、トンネルバリア層に接する層の結晶構造の影響を受けやすい。但し、スケネル構造のバルクの結晶構造は立方晶であり、本明細書におけるスケネル構造はスケネル構造が立方晶でない場合も立方晶からわずかにずれた構造を含む。一般的に、本明細書におけるスケネル構造における立方晶からのずれはわずかであり、構造を評価する測定方法の精度に依存する。

[0034] トンネルバリア層の非磁性元素の中で二価の陽イオンが、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択されたいずれか１種以上であることが好ましい。これらの非磁性元素は二価が安定状態であり、トンネルバリア層の構成元素となった場合にコヒーレントトンネルが実現でき、ＭＲ比が増大する。

[0035] トンネルバリア層の非磁性元素の中で三価の陽イオンがアルミニウム，ガリウム及びインジウムからなる群から選択された少なくとも１種以上であることが好ましい。これらの非磁性元素は三価が安定状態であり、トンネルバリア層の構成元素となった場合にコヒーレントトンネルが実現でき、ＭＲ比が増大する。

[0036] トンネルバリア層に含まれる三価の陽イオンが複数の非磁性元素である場合、それらの陽イオンのイオン半径の差が０．２Ａ以下であることが好ましい。イオン半径の差が小さいと陽イオンが秩序化しにくくなり、一般的なスピネル構造の格子定数よりも小さい格子定数になるため、イオン半径が近い２種類以上の元素の場合にＭＲ比がより増大する。

[0037]（第一の強磁性金属層）

第一の強磁性金属層６の材料として、例えば、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ及びＮｉからなる群から選択される金属、前記群の金属を１種以上含む合金、又は、前記群から選択される１又は複数の金属と、Ｂ、Ｃ、及びＮの少なくとも１種以上の元素とを含む合金が挙げられる。具体的には、Ｃｏ－ＦｅやＣｏ－Ｆｅ－Ｂが例示できる。さらに、高い出力を得るためにはCo_2FeS

ｉなどのホイスラー合金が好ましい。ホイスラー合金は、X_2YZの化学組成をもつ金属間化合物を含み、Ｘは、周期表上でＣｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、あるいはＣｕ族の遷移金属元素または貴金属元素であり、Ｙは、Ｍｎ、Ｖ、ＣｒあるいはＴｉ族の遷移金属でありＸの元素種をとることもでき、Ｚは、ＩＩＩ族からＶ族の典型元素である。例えば、Co_2FeSi、Co_2MnSiや$Co_2Mn_{1-a}Fe_aAl_bSi_{1-b}$などが挙げられる。また、第二の強磁性金属層７よりも保磁力を大きくするために、第一の強磁性金属層６と接する材料としてＩｒＭｎ，ＰｔＭｎなどの反強磁性材料を用いても良い。さらに、第一の強磁性金属層６の漏れ磁場を第二の強磁性金属層７に影響させないようにするため、シンセティック強磁性結合の構造としても良い。

[0038] 第一の強磁性金属層６の磁化の向きを積層面に対して垂直にする場合には、ＣｏとＰｔの積層膜を用いることが好ましい。第一の強磁性金属層６は例えば、$[Co(0.24nm)/Pt(0.16nm)]_6/Ru(0.9nm)/[Pt(0.16nm)/Co(0.16nm)]_4/Ta(0.2nm)/FeB(1.0nm)$とすることで、磁化の向きを垂直にすることができる。

[0039]（第二の強磁性金属層）

第二の強磁性金属層７の材料として、強磁性材料、特に軟磁性材料が適用され、例えば、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｆｅ及びＮｉからなる群から選択される金属、前記群の金属を１種以上含む合金、又は、前記群から選択される１又は複数の金属と、Ｂ、Ｃ、及びＮの少なくとも１種以上の元素とを含む合金が挙げられる。具体的には、Ｃｏ－Ｆｅ、Ｃｏ－Ｆｅ－Ｂ、Ｎｉ－Ｆｅが例示できる。

[0040] 第二の強磁性金属層７の磁化の向きを積層面に対して垂直にする場合には、強磁性材料を２．５ｎｍ以下とすることが好ましい。第二の強磁性金属層７とトンネルバリア層３の界面で、第二の強磁性金属層７に垂直磁気異方性を付加することができる。また、垂直磁気異方性は第二の強磁性金属層７の膜厚を厚くすることによって効果が減衰するため、第二の強磁性金属層７の

膜厚は薄い方が好ましい。

[0041] 一般的に、第一の強磁性金属層６は磁化の向きが固定される構造となっており、第一の強磁性金属層６は固定層と呼ばれる。また、第二の強磁性金属層７は磁化の向きが第一の強磁性金属層６よりも容易に外部磁場やスピントルクによって可変することができるため、自由層と呼ばれる。

[0042] （基板）

本発明に係る磁気抵抗効果素子を基板上に形成してもよい。

その場合、基板１は、平坦性に優れた材料を用いることが好ましい。基板１は目的とする製品によって異なる。例えば、ＭＲＡＭの場合、磁気抵抗効果素子の下にはＳｉ基板で形成された回路を用いることができる。あるいは、磁気ヘッドの場合、加工しやすいＡｌＴｉＣ基板を用いることができる。

[0043] （下地層）

本発明に係る磁気抵抗効果素子を基板上に形成する場合、基板上にまず下地層を形成してもよい。

その場合、下地層２は、第一の強磁性金属層６および第一の強磁性金属層６より上の層の結晶配向性、結晶粒径などの結晶性を制御するために用いられる。そのため、下地層２の材料の選択が重要となる。以下に下地層２の材料および構成について説明する。なお、下地層としては、導電性および絶縁性のいずれでもよいが、下地層に通電する場合には導電性材料を用いることが好ましい。まず、下地層２の第１の例として、（００１）配向したＮａＣｌ構造を有し、かつＴｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｖ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｂ、Ａｌ、Ｃｅの群から選択される少なくとも１つの元素を含む窒化物の層が挙げられる。下地層２の第２の例として、RTO_3からなる（００２）配向したペロブスカイト系導電性酸化物の層が挙げられる。ここで、サイトＲはＳｒ、Ｃｅ、Ｄｙ、Ｌａ、Ｋ、Ｃａ、Ｎａ、Ｐｂ、Ｂａの群から選択された少なくとも１つの元素を含み、サイトＴはＴｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｇａ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｉｒ、Ｔａ、Ｃｅ、Ｐｂの群から選択された少なくとも１つの元素を含む。下地層２の第３の例として、（００１）配向し

たＮａＣｌ構造を有し、かつＭｇ、Ａｌ、Ｃｅの群から選択される少なくとも１つの元素を含む酸化物の層が挙げられる。下地層２の第４の例として、（００１）配向した正方晶構造または立方晶構造を有し、かつＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｍｏ、Ｗの群から選択される少なくとも１つの元素を含む層が挙げられる。下地層２の第５の例として、上記第１乃至第４の例のいずれかの層を組み合わせて２層以上積層した積層構造が挙げられる。このように、下地層の構成を工夫することにより強磁性層２および強磁性層２よりも上の層の結晶性を制御でき磁気特性の改善が可能となる。

[0044]（キャップ層）

本発明に係る磁気抵抗効果素子の第二の強磁性金属層上にキャップ層を形成してもよい。

キャップ層４は第二の強磁性金属層７の積層方向の上部に設置され、結晶配向性、結晶粒径などの結晶性や元素の拡散を制御するために用いられる。ｂｃｃ構造の自由層を形成した場合には、キャップ層の結晶構造はｆｃｃ構造、ｈｃｐ構造またはｂｃｃ構造のいずれでもよい。ｆｃｃ構造の自由層を形成した場合には、キャップ層の結晶構造はｆｃｃ構造、ｈｃｐ構造またはｂｃｃ構造のいずれでもよい。キャップ層の膜厚は、歪緩和効果が得られ、さらにシャントによるＭＲ比の減少が見られない範囲であればよい。キャップ層の膜厚は、好ましくは１ｎｍ以上、３０ｎｍ以下である。

[0045]（素子の形状、寸法）

本発明を構成する第一の強磁性金属層、トンネルバリア層及び第二の強磁性金属層２からなる積層体は柱状の形状であり、積層体を平面視した形状は、円形、四角形、三角形、多角形等の種々の形状をとることができるが、対称性の面から円形であることが好ましい。すなわち、積層体は円柱状であることが好ましい。

図８および図９に、磁気抵抗効果素子の形状および寸法を例示する。

図８は磁気抵抗効果素子１００の積層方向の側面から見た構造図である。図

８の磁気抵抗効果素子１００は図１に記載のキャップ層４の上部に電極層５が形成されている。図９は磁気抵抗効果素子１００の積層方向から見た構造図である。なお、図９には、電流源７１と電圧計７２も図示している。

磁気抵抗効果素子１００は図８と図９に記載のように８０ｎｍ以下の円柱状に加工され、配線が施される。磁気抵抗効果素子１００の大きさが８０ｎｍ以下の柱状とすることにより、強磁性金属層中にドメインの構造ができにくくなり、強磁性金属層のスピン分極と異なる成分を考慮する必要がなくなる。図９において磁気抵抗効果素子１００は下地層２と電極層５の交差する位置に配置されている。

[0046]（評価方法）

磁気抵抗効果素子１００は図８と図９に記載の構造で評価することができる。例えば、図９のように電流源７１と電圧計７２を配置し、一定の電流、あるいは、一定の電圧を磁気抵抗効果素子１００に印可し、電圧、あるいは電流を外部から磁場を掃引しながら測定することによって、磁気抵抗効果素子１００の抵抗変化を観測することができる。

[0047] ＭＲ比は一般的に以下の式で表される。

$$MR比（\%）＝\{（R_{AP}－R_{P}）／R_{P}\}\times１００$$

R_{P}は第一の強磁性金属層６と第二の強磁性金属７の磁化の向きが平行の場合の抵抗であり、R_{AP}は第一の強磁性金属層６と第二の強磁性金属７の磁化の向きが反平行の場合の抵抗である。

[0048] 磁気抵抗効果素子１００では強い電流が流れると、ＳＴＴの効果によって磁化の回転が起こり、磁気抵抗効果素子１００の抵抗値が急激に変化する。この抵抗値が急激に変化する電流値は反転電流値（Ｊｃ）と呼ばれる。

[0049]（その他）

本実施例では保磁力の大きい第一の強磁性金属層６が下の構造である例を挙げたが、この構造に限定されない。保磁力の大きい第一の強磁性金属層６が上の構造の場合には第一の強磁性金属層６が下の構造の場合と比べて保磁力は小さくなるが、基板の結晶性を生かしてトンネルバリア層３を形成でき

るため、ＭＲ比を増大させることが可能である。

[0050] 磁気センサとして磁気抵抗効果素子を活用するためには、外部磁場に対して抵抗変化が線形に変化することが好ましい。一般的な強磁性層の積層膜では磁化の方向が形状異方性によって積層面内に向きやすい。この場合、例えば外部から磁場を印可して、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きを直交させることによって外部磁場に対して抵抗変化を線形に変化させる。但し、この場合、磁気抵抗効果素子の近くに磁場を印可させる機構が必要となるため、集積を行う上で望ましくない。強磁性金属層自体が垂直な磁気異方性を持っている場合、外部から磁場を印可するなどの方法が必要なく、集積を行う上で有利である。

[0051] 本実施形態を用いた磁気抵抗効果素子は磁気センサやＭＲＡＭなどのメモリとして使用することが可能である。特に、従来の磁気センサで利用されているバイアス電圧よりも高いバイアス電圧で使用する製品において、本実施形態は効果的である。

[0052] （製造方法）

磁気抵抗効果素子１００は、例えば、マグネトロンスパッタ装置を用いて形成することができる。

トンネルバリア層３は公知の方法で作製することができる。例えば、第一の強磁性金属層６上に金属薄膜をスパッタし、プラズマ酸化あるいは酸素導入による自然酸化を行い、その後の熱処理によって形成される。成膜法としてはマグネトロンスパッタ法のほか、蒸着法、レーザアブレーション法、ＭＢＥ法など通常の薄膜作製法を用いることもできる。

下地層、第一の強磁性金属層、第二の強磁性金属層、キャップ層は、それぞれ公知の方法で作製することができる。

[0053] （トンネルバリア層の評価方法）

トンネルバリア層３の構造解析は透過型電子顕微鏡を用いた電子回折像によって評価した。この手法によってバリア層の構造を調べ、規則スピネル構造で現れる｛０２２｝面や｛１１１｝面からの反射の有無によって、スピネ

ル構造かスケネル構造であるかを区別することができる。また、電子線回折像からトンネルバリア層３の格子定数を求めた。実施例と同じ方法でトンネルバリア層３の厚い膜を形成し、その膜を評価することで格子定数及び窒素と酸素の構成比を得ることができる。格子定数はエックス線回折を用いて精度よく求めることができる。また、組成分析は酸素・窒素分析計を用いた。本実施形態におけるトンネルバリア層３は化学的に安定であり、化学処理や機械研磨に強い特性を持っている。例えば、作成した厚い膜の基板を機械研磨によって除去し、トンネルバリア層３に残っている金属膜は化学処理によって除去できる。トンネルバリア層３のみになった試料を黒鉛るつぼに入れ、Ｈｅ雰囲気中で加熱融解する。試料中の酸素は黒鉛るつぼと反応し、一酸化炭素を発生する。一酸化炭素は二酸化炭素にまで酸化し、赤外線検出器で濃度を分析する。一方、窒素は、加熱溶融して生じた二酸化炭素や水分を吸収分離し、残った窒素を熱伝導度検出器で濃度を測定することによって、酸素と窒素の含有量を特定することができる。

[0054] （第２実施形態）

第２実施形態は、トンネルバリア層の形成方法のみが第１実施形態と異なる。第１実施形態では、トンネルバリア層は金属膜の形成、酸化、金属膜の形成、酸化を繰り返して形成している。第２実施形態では酸化の工程において基板温度を－７０～－３０度に冷却した後、酸化を行っている。基板を冷却することで、基板と真空の間、あるいは、基板とプラズマの間に温度勾配が生ずる。まず、酸素が基板表面に触れると金属材料と反応して酸化するが、温度が低いため酸化が進まなくなる。これにより、トンネルバリア層の酸素量を調整することが容易になる。また、温度勾配を形成することによって、エピタキシャル成長（格子整合した成長）を調整しやすくなる。結晶成長は温度勾配によって進むため、基板の温度を十分に冷却すると、エピタキシャル成長がし易くなる。また、基板温度が上昇すると、ドメインが形成されて面内に結晶核が複数形成され、結晶核のそれぞれが独立してエピタキシャル成長するため、結晶成長したドメイン同士が接触する部分で格子が整合しな

い部分が形成される。

[0055] トンネルバリア層は、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部分が部分的に存在することが好ましい。一般的には、トンネルバリア層は、第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の両方と全てが格子整合している方が良い。しなしながら、全てが格子整合しているとトンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子がお互いに干渉するためトンネルバリア層を通過しにくくなる。逆に、格子整合している格子整合部分が部分的に存在すると、格子整合していない部分でトンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子の干渉が適度に切断され、スピン偏極した電子がトンネルバリア層を通過しやすくなる。トンネルバリア層全体の体積に対する、トンネルバリア層における格子整合部分の体積比は６５～９５％であることが好ましい。トンネルバリア層における格子整合部分の体積比が６５％以下である場合には、コヒーレントトンネルの効果が減少するためにＭＲ比が減少してしまう。また、トンネルバリア層における格子整合部分の体積比が９５％以上の場合には、トンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子がお互いに干渉する効果を弱められず、スピン偏極した電子がトンネルバリア層を通過する効果の増大が観測されない。

[0056] （格子整合部の体積比の算出方法）

トンネルバリア層全体の体積における格子整合部分（格子整合部）の体積比は、例えば、ＴＥＭ像から見積ることができる。格子整合しているかの有無は断面ＴＥＭ像において、トンネルバリア層と第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の部分をフーリエ変換して電子線回折像を得る。フーリエ変換して得られた電子線回折像において、積層方向以外の電子線回折スポットを除去する。その図を逆フーリエ変換すると積層方向のみの情報が得られた像となる。この逆フーリエ像における格子線において、トンネルバリア層が第一の強磁性金属層および第二の強磁性金属層の両方に連続的に繋がっている部分を格子整合部とする。また、格子線において、トンネルバリア層が第一の強磁性金属層および第二の強磁性金属層のうちの少なくとも一方に連続的

に繋がっていないか、格子線が検出されない部分を格子不整合部とする。格子整合部は、逆フーリエ像における格子線において、第一の強磁性金属層からトンネルバリア層を介して第二の強磁性金属層まで連続的に繋がっているため、ＴＥＭ像から格子整合部の幅（L_C）を計測できる。一方、同様に、格子不整合部は逆フーリエ像における格子線において、連続的に繋がっていないため、ＴＥＭ像から格子不整合部の幅（L_I）を計測できる。格子整合部の幅（L_C）を分子とし、格子整合部分の幅（L_C）と格子整合されていない部分の幅（L_I）の和を分母とすることで、トンネルバリア層全体の体積に対する格子整合部の体積比を求めることができる。なお、ＴＥＭ像は断面像であるが、奥行きを含んだ情報を含んでいる。よって、ＴＥＭ像から見積られた領域は体積に比例すると考えることができる。

図２３はトンネルバリア層と強磁性金属層が格子整合している部分の一例である。図２３（Ａ）は高分解能の断面ＴＥＭ像の例であり、図２３（Ｂ）は電子線回折像において積層方向以外の電子線回折スポットを除去した後に逆フーリエ変換を行って得られ像の例である。図２３（Ｂ）では積層方向と垂直な成分は除去され、積層方向に格子線が観測できる。トンネルバリア層と強磁性金属層が界面で途切れることなく、連続的に繋がっていることを示している。

実施例

[0057] （実施例１）

以下に、第１実施形態に係る磁気抵抗効果素子の製造方法の一例について説明する。熱酸化珪素膜が設けられた基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて成膜を行った。下地層としてＴａ　５ｎｍ／Ｒｕ　３ｎｍ、第一の強磁性金属層として、ＩｒＭｎ　１２ｎｍ／ＣｏＦｅ　１０ｎｍ／Ｒｕ　０．８ｎｍ／ＣｏＦｅ　７ｎｍを順に形成した。

[0058] 次に、トンネルバリア層の形成方法を示す。$Mg_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ

、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0059] なお、本実施例ではトンネルバリア層の評価を行うために、上記の方法を１０００回繰り返してトンネルバリア層１．１　μｍを形成した。本実施例では１．１　μｍのトンネルバリア層は、磁気抵抗効果素子におけるトンネルバリア層と同じ膜が形成されていると判断した。

[0060] 上記積層膜を再び成膜チャンバーに移動し、ＣｏＦｅ　５ｎｍを第二の強磁性金属層７として形成した。さらに、キャップ層４としてＲｕ　３ｎｍ／Ｔａ　５ｎｍを形成した。

[0061] 上記積層膜をアニール装置に設置し、Ａｒ中で４５０℃の温度で１０分処理した後、８ｋＯｅを印可した状態で２８０℃の温度で６時間処理した。

[0062] 次に図９になるように素子形成を行った。まず、図９の電極層の９０度回転した向きになるように電子線描画を用いてフォトレジストの形成を行った。イオンミリング法によってフォトレジスト下以外の部分を削り取り、基板である熱酸化珪素膜を露出させ、下地層２の形状を形成した。さらに、下地層の形状の括れた部分に、電子線描画を用いて８０ｎｍの円柱状になる様にフォトレジストを形成し、イオンミリング法によってフォトレジスト下以外の部分を削り取り、下地層を露出させた。その後、ＳｉＯｘを絶縁層としてイオンミリングによって削られた部分に形成した。８０ｎｍの円柱状のフォトレジストはここで除去した。図９の電極パッドの部分だけ、フォトレジス

トが形成されないようにし、イオンミリング法によって絶縁層を除去し、下地層を露出させた。その後、Ａｕを形成した。この電極パッド８が上記積層膜の下地層とのコンタクト電極として機能する。続いて、図９の電極層になるように、フォトレジストとイオンミリング法によって形状を形成し、Ａｕを形成した。これが上記積層膜の電極層とのコンタクト電極として機能する。

[0063] （実施例１の特性評価）

磁気抵抗効果素子の評価方法は一般的に行われている磁気抵抗効果素子の評価方法に準じている。図９に示したように電流源と電圧計をそれぞれ電極パットと電極層に接続して、四端子法による測定を行った。電圧計から印可されるバイアス電圧を８０ｍＶとして、電流源で電流を測定することによって抵抗値を求めた。磁気抵抗効果素子に外部より磁場を印可することによって変化する抵抗値を観測した。図１０が実施例１の磁気抵抗効果素子の磁気抵抗効果を評価した図である。横軸が磁場であり、縦軸が素子の抵抗である。印可されたバイアス電圧は８０ｍＶであり、電子が第一の強磁性金属層から第二の強磁性層７に流れる方向とした。図１０よりＭＲ比は１６６％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．４３Ω・μｍ^{2}であることが解った。

[0064] （実施例１の構造分析）

トンネルバリア層の構造解析は透過電子顕微鏡を用いた電子回折像によって評価した。この手法によってバリア層の構造を調べたところ、規則スピネル構造で現れる｛０２２｝面や｛１１１｝面からの反射がないことが判明し、このバリアはスピネル構造が不規則化した立方晶構造からなることがわかった。

[0065] （実施例１の組成分析）

１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った。作成した１．１μｍのトンネルバリア層の基板を機械研磨によって除去し、トンネルバリア層に残っている金属膜は化学処理によって除去した。トンネルバリア層のみになった試料を黒鉛るつぼに入れ、Ｈｅ雰囲気中で加

熱融解した。試料中の酸素は黒鉛るつぼと反応し、一酸化炭素を発生した。一酸化炭素は二酸化炭素にまで酸化し、赤外線検出器で濃度を分析した。一方窒素は、加熱溶融して生じた二酸化炭素や水分を吸収分離し、残った窒素を熱伝導度検出器で濃度を測定することによって、酸素と窒素の含有量を特定することができた。組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素と窒素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ：＝０．９７：０．０３であった。

[0066]（実施例２）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_2O$．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素とフッ素を導入して自然酸化を行った。初めに、フッ素＋Ａｒの分圧比を１対２５、全ガス圧は０．０１Ｐａとして１分間の自然フッ化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素とフッ素の分圧比は１対２５対０．１、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_2O$．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0067]（実施例２の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１４８％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．５Ω・μｍ^{2}であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素とフッ素の含有量の和を１と定

義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｆ＝０．９８：０．０２であった。

[0068]（実施例３）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Zn_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Zn_{0.9}Al_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Zn_{0.9}Al_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0069]（実施例３の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１４２％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．４４Ω・μｍ^{2}であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ＝０．９７：０．０３であった。

[0070]（実施例４）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.9}Ga_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Ga_2$　０

．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Ga_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0071]（実施例４の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１２５％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．３９Ω・μｍ^{2}であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ＝０．９７：０．０３であった。

[0072]（実施例５）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.9}In_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Ga_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の

時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}In_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0073]　（実施例５の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は８６％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．１５Ω・μｍ^{2}であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ＝０．９７：０．０３であった。

[0074]（実施例６）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.5}Zn_{0.4}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.5}Zn_{0.4}Al_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.5}Zn_{0.4}Al_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、

誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0075] （実施例６の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１７７％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．４１Ω・μｍ^{2}であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ＝０．９７：０．０３であった。

[0076] （実施例７）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.9}Al_{1.3}Ga_{0.7}$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_{1.3}Ga_{0.7}$ ０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_{1.3}Ga_{0.7}$ ０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0077] （実施例７の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１５２％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は０．４５Ω・μｍ^{2}であることが解っ

た。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較したところ、Ｏ：Ｎ＝０．９７：０．０３であった。

[0078]（実施例８）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。特に、一回目と二回目の$Mg_{0.9}Al_2$の成膜後に行う窒化及び酸化プロセスが異なる。$Mg_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対１０～５０、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は５～３００秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対５～３０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。トンネルバリア層に酸素量と窒素量の比は一回目の窒化及び酸化プロセスの窒化の強さと二回目の酸化の強さによって決定される。特に、二回目の酸化が強くなると、一回目の窒化量が多くても二回目の酸化によって窒化量をある程度調整することができる。この場合、トンネルバリア層の酸化が強くなってしまうため、一回目の酸化の強さをあらかじめ弱くしておく必要がある。

[0079]　電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用

いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較した。トンネルバリア層の格子定数はＸ線回折測定を用いて求めた。

[0080] 図１１は酸化及び窒化処理を行った素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。格子定数は窒素含有量が３．５％程度まで直線的に変化しており、窒素が結晶格子に導入された効果として格子定数が変化したと考えることができる。また、格子定数は窒素含有量が８％でも変化していることから、少なくとも実施例８のトンネルバリア層は窒素を８％含むことができることを示唆している。

[0081] 図１２は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。横軸は酸素・窒素分析計で求めた陰イオン中の窒素量であり、縦軸はＭＲ比である。窒素含有量がゼロの場合と比較して、いずれに窒素含有量でもＭＲ比が増大し、２％で最大のＭＲ比としたピーク形状を示している。すなわち、窒素を含有することがトンネルバリア層のＭＲ比改善に好ましいことが解る。また、図１２のピーク形状の半値幅より窒素含有量は少なくとも０．５～３．５％であることがさらに好ましいことが解る。

[0082] 図１３は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。窒素をトンネルバリア層にわずかに導入するだけでＲＡが急激に減少していることが解る。これは酸素に一部置換された窒素やフッ素の準位が機能し、バンドギャップを狭くする効果があったことを示唆している。また、窒素含有量２％を最小値として、それ以上の窒素量ではＲＡが再び上昇する傾向が見られている。これは過剰に導入された窒素が伝導の散乱体として機能していることを示唆している。窒素を含有することがトンネルバリア層のＲＡ低下に好ましいことが解る。また、図１３のピーク形状の半値幅より窒素含有量は少なくとも０．５～３．５％であることがさらに好ましいことが解る。

[0083] 以上の評価により、トンネルバリア層中に少なくとも窒素が陰イオン含有

量の８％まで含有し、窒素が陰イオン含有量の８％以下の領域でいずれの窒素含有量においても窒素を含有しないトンネルバリアに比べてＭＲ比の増大やＲＡの低減に寄与していることが解る。

[0084] （実施例９）

作成方法は実施例８と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。特に、一回目と二回目のＡｌの成膜後に行う窒化及び酸化プロセスが異なる。Ａｌのターゲットをスパッタして Ａｌ　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対５～３０、全ガス圧は０．５Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は５～３００秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対１５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して Ａｌ　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２～２０、全ガス圧は０．０５Ｐａであった。

[0085] 電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較した。トンネルバリア層の格子定数はＸ線回折測定を用いて求めた。

[0086] 図１４は酸化及び窒化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。格子定数は窒素含有量が２％程度まで直線的に変化しており、窒素が結晶格子に導入された効果として格子定数が変化したと考えることができる。また、格子定数は窒素含有量が８％でも変化していることか

ら、少なくとも実施例９のトンネルバリア層は窒素を８％含むことができることを示唆している。

[0087] 図１５は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。横軸は酸素・窒素分析計で求めた陰イオン中の窒素量であり、縦軸はＭＲ比である。窒素含有量がゼロの場合と比較して、いずれに窒素含有量でもＭＲ比が増大し、１．４％で最大のＭＲ比としたピーク形状を示している。すなわち、窒素を含有することがトンネルバリア層のＭＲ比改善に好ましいことが解る。また、図１５のピーク形状の半値幅より窒素含有量は少なくとも０．５～３．５％であることがさらに好ましいことが解る。

[0088] 図１６は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。窒素をトンネルバリア層にわずかに導入するだけでＲＡが急激に減少していることが解る。これは酸素に一部置換された窒素やフッ素の準位が機能し、バンドギャップを狭くする効果があったことを示唆している。また、窒素含有量１％を最小値として、それ以上の窒素量ではＲＡが再び上昇する傾向が見られている。これは過剰に導入された窒素が伝導の散乱体として機能していることを示唆している。窒素を含有することがトンネルバリア層のＲＡ低下に好ましいことが解る。また、図１６のピーク形状の半値幅より窒素含有量は少なくとも０．３～２％であることがさらに好ましいことが解る。

[0089] 以上の評価により、トンネルバリア層中に少なくとも窒素が陰イオン含有量の８％まで含有し、窒素が陰イオン含有量の８％以下の領域でいずれの窒素含有量においても窒素を含有しないトンネルバリアに比べてＭＲ比の増大やＲＡの低減に寄与していることが解る。

[0090] （実施例１０）

作成方法は実施例８と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。特に、一回目と二回目のＡｌの成膜後に行う窒化及び酸化プロセスが異なる。$Zn_{0.9}In_2$合金材料のターゲットをスパッタして$Zn_{0.9}In_2$

０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素と窒素を導入して自然酸化を行った。初めに、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対１５～２５、全ガス圧は０．５Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は５～３００秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２０対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Zn_{0.9}In_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２～２０、全ガス圧は０．０５Ｐａであった。

[0091] 電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素と窒素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較した。トンネルバリア層の格子定数はＸ線回折測定を用いて求めた。

[0092] 図１７は酸化及び窒化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。格子定数は窒素含有量が８％程度まで直線的に変化しており、窒素が結晶格子に導入された効果として格子定数が変化したと考えることができる。また、格子定数は窒素含有量１１％でも変化していることから、少なくとも実施例９のトンネルバリア層は窒素を１１％含むことができることを示唆している。

[0093] 図１８は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。横軸は酸素・窒素分析計で求めた陰イオン中の窒素量であり、縦軸はＭＲ比である。窒素含有量がゼロの場合と比較して、いずれに窒素含有量でもＭＲ比が増大し、４％で最大のＭＲ比としたピーク形状を示し、６．１％以上では窒素を含有しない場合よりもＭＲ比が減

少している。しがたって、本実施例のトンネルバリア層は窒素含有量が６％以下が好ましいことが解る。

[0094] 図１９は酸化及び窒化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。窒素をトンネルバリア層に導入とＲＡが窒素量の増加と共に減少していることが解る。これは酸素に一部置換された窒素やフッ素の準位が機能し、バンドギャップを狭くする効果があったことを示唆している。また、窒素含有量に対してＲＡの最小値が観測されていないことから、導入された窒素量に比例してバンドギャップを狭くするこうかがあることが解る。本実施例では窒素含有量がいずれの場合でもＲＡの減少に寄与することがわかった。

[0095] 以上の評価により、トンネルバリア層中に少なくとも窒素が陰イオン含有量の１１％まで含有し、窒素が陰イオン含有量の６％以下の領域でいずれの窒素含有量においても窒素を含有しないトンネルバリアに比べてＭＲ比の増大やＲＡの低減に寄与していることが解る。また、窒素含有量６％を超え、１１％までの領域では窒素をトンネルバリア層に導入した材料よりもＭＲ比が減少するものの、ＲＡは減少し続けている。例えば、素子の低抵抗化が必要な磁気センサ・磁気ヘッド・ＭＲＡＭや高周波応用製品などにおいては、ＭＲ比を減少させてもＲＡが減少した方がデバイスのトータル特性が改善する例もあり、窒素含有量６％以上も有効である。

[0096] （実施例１１）

作成方法は実施例と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。$Mg_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_2O$．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を２５０℃に加熱した状態でＡｒと酸素とフッ素を導入して自然フッ化を行った。初めに、フッ素＋Ａｒの分圧比を１対１０～５０、全ガス圧は０．０１Ｐａとして１分間の自然フッ化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素とフッ素の分圧比は１対２５対

０．１、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻してＭｇ$_{0.9}$Ａｌ$_{2}$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0097] 電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。１．１μｍのトンネルバリア層の組成分析は酸素・窒素分析計を用いて行った結果、組成比の基準として、酸素とフッ素の含有量の和を１と定義し、酸素とフッ素の相対量を比較した。トンネルバリア層の格子定数はＸ線回折測定を用いて求めた。

[0098] 図２０は酸化及びフッ化した素子についてＸ線回折測定を用いて格子定数を求めた結果である。格子定数は窒素含有量が３％程度まで直線的に変化しており、窒素が結晶格子に導入された効果として格子定数が変化したと考えることができる。また、格子定数はフッ素含有量５．２％でも変化していることから、少なくとも本実施例のトンネルバリア層はフッ素を５．２％含むことができることを示唆している。

[0099] 図２１は酸化及びフッ化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいて磁気抵抗効果の測定を行った結果である。横軸は酸素・窒素分析計で求めた陰イオン中の窒素量であり、縦軸はＭＲ比である。フッ素含有量がゼロの場合と比較して、いずれに窒素含有量でもＭＲ比が増大し、１．４％以上でＭＲ比のフッ素含有量に対する増大が小さくなり、最大のＭＲ比はフッ素含有量が３．５％の場合となっている。しがたって、本実施例のトンネルバリア層は窒素含有量が３．５％以下であることが好ましい。

[0100] 図２２は酸化及びフッ化した素子をバイアス電圧８０ｍＶにおいてＲＡの測定を行った結果である。フッ素をトンネルバリア層に導入とＲＡがフッ素量の増加と共に減少していることが解る。これは酸素に一部置換されたフッ素の準位が機能し、バンドギャップを狭くする効果があったことを示唆してい

る。また、フッ素含有量２．２％を最小値として、それ以上のフッ素量ではＲＡが再び上昇する傾向が見られている。これは過剰に導入されたフッ素が伝導の散乱体として機能していることを示唆している。フッ素を含有することがトンネルバリア層のＲＡ低下に好ましいことが解る。また、図２２のピーク形状よりフッ素含有量は少なくとも１．４～３．５％であることがさらに好ましいことが解る。

[0101] 以上の評価により、トンネルバリア層中に少なくともフッ素が陰イオン含有量の１１％まで含有し、窒素が陰イオン含有量の５．２％以下の領域でいずれのフッ素含有量においてもフッ素含有しないトンネルバリアに比べてＭＲ比の増大やＲＡの低減に寄与していることが解る。また、フッ素含有量３．５％を超えた領域ではフッ素をトンネルバリア層に導入しない材料よりもＲＡは減少し続けている。例えば、素子の低抵抗化が必要な磁気センサ・磁気ヘッド・ＭＲＡＭや高周波応用製品などにおいては、ＭＲ比を減少させてもＲＡが減少した方がデバイスのトータル特性が改善する例もあり、フッ素含有量３．５％以上も有効である。

[0102] （実施例１２）

作成方法は実施例１と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成方法が異なる。$Mg_{0.9}Al_2$合金組成のターゲットをスパッタして$Mg_{0.9}Al_2$ ０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を－７０～－３０度に冷却した後、Ａｒ＋窒素の分圧比を１対２５、全ガス圧は１Ｐａとして１分間のプラズマ窒化を行った。その後、酸化チャンバーが超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下まで待った後、基板を２５０℃に加熱し、自然酸化の時間は２０秒、Ａｒと酸素と窒素の分圧比は１対２５対５、全ガス圧は０．０５Ｐａを行った。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_2$ ０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、基板を－７０～－３０度に冷却した後、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結

合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0103] （実施例１２の断面分析）

トンネルバリア層全体の体積における格子整合部分（格子整合部）の体積比を上述のとおり、断面ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像と、ＴＥＭ像をフーリエ変換して得られた電子線回折像において積層方向以外の電子線回折スポットを除去した後、逆フーリエ変換で得られた像とを用いて算出した。

[0104] 図２４は実施例１２の積層方向に平行な方向を含む断面の構造模式図である。実施例１２で得られた高分解能の断面ＴＥＭの図から、トンネルバリア層の格子整合している部分の膜面に対して平行方向の大きさ（幅）がいずれの部分でも３０ｎｍ以下であることがわかった。なお、３０ｎｍはおよそ第一の強磁性金属層及び第二の強磁性金属層の材料であるＣｏＦｅ合金の格子定数の約１０倍であり、コヒーレントトンネルの前後においてトンネルする方向と垂直な方向のスピン偏極電子の相互干渉が格子定数の約１０倍程度を目途に増強されると考えることができる。

[0105] 図２５は実施例１２のトンネルバリア層全体の体積における格子整合部分（格子整合部）の体積比と素子の特性を示した図である。図２３（Ａ）は第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きが平行な時の素子抵抗（Ｒｐ）を表した図である。図２５（Ｂ）は第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きが反平行な時の素子抵抗（Ｒａｐ）を表した図である。図２５（Ｃ）は素子の磁気抵抗比を表した図である。トンネルバリア層が第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部分の割合が６５～９５％の範囲で、Ｒｐが減少する傾向が見られている。これは全てが格子整合しているとトンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子がお互いに干渉するためトンネルバリア層を通過しにくくなっていると考えられるのに対して、格子整合している格子整合部分が部分的に存在すると、格子整合していない部分でトンネルバリア層を通過する際のスピン偏極した電子の干渉が適度に切断され、スピン偏極した電子がトンネル

バリア層を通過しやすくなる。その効果としてＲｐが減少する傾向が観測されたと考えられる。同時に、格子整合部分の割合が６５～９５％の範囲で、Ｒａｐは若干増大する傾向が観測された。これは第一の強磁性金属層と第二の強磁性金属層の磁化の向きが反平行な時でもそれぞれのドメイン間の干渉が緩和されていることを示しており、トンネルバリア層を通過したスピン偏極電子は磁気散乱していることが解る。

[0106]（比較例１）

作成方法は実施例１と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。ＭｇＡｌ$_2$のターゲットをスパッタしてＭｇＡｌ$_2$　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化を行った。自然酸化の時間は１０秒、Ａｒと酸素の分圧比は１対２５、全ガス圧は０．０５Ｐａであった。その後、成膜チャンバーに戻してＭｇＡｌ$_2$　０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0107]（比較例１の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は９６％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は２Ω・μｍ^{2}であることが解った。また、電子線回折像からスピネル構造であることを確認した。

[0108]（比較例２）

作成方法は実施例１と類似しているが、トンネルバリア層のみ形成材料が異なる。Ｍｇ$_{0.9}$Ａｌ$_2$合金組成のターゲットをスパッタしてＭｇ$_{0.9}$ＡｌＯ　０．６ｎｍを成膜した。その後、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化を行った。自然酸化の時間は１０秒、Ａｒと酸素の分圧比は１対２５、全ガス圧

は０．０５Ｐａであった。その後、成膜チャンバーに戻して$Mg_{0.9}Al_2$０．５ｎｍを成膜した。さらに、超高真空１×１０$^{-8}$Ｐａ以下に保持された酸化チャンバーに上記試料を移動させ、Ａｒと酸素を導入して自然酸化及び誘導結合プラズマ酸化を行った。自然酸化の時間は３０秒、誘導結合プラズマ酸化の時間は５秒であり、Ａｒと酸素の分圧比は１対２０、全ガス圧は０．０８Ｐａであった。

[0109] （比較例２の特性）

磁気抵抗効果の測定の結果、バイアス電圧８０ｍＶの場合にＭＲ比は１２３％であり、素子の面積抵抗（ＲＡ）は１．２Ω・μm^2であることが解った。電子線回折像からスピネル構造が不規則化した立方晶構造であることを確認した。

[0110] （実施例と比較例の比較）

表１に実施例と比較例を示す。

[0111] [表1]

実施例	ＲＡ ［Ω・μm^2］	ＭＲ比 ［％］
実施例１	０．５	１６６
実施例２	０．５	１４８
実施例３	０．４４	１４２
実施例４	０．３９	１２５
実施例５	０．１５	８６
実施例６	０．４１	１７７
実施例７	０．４５	１５２
比較例		
比較例１	２	９６
比較例２	１．２	１２３

実施例と比較例を比較すると、ＭＲ比及びＲＡのいずれも実施例の方が良い特性を示していることが解る。特に、酸素の一部を窒素やフッ素に置き換えることで、ＲＡが大きく減少しており、置換の効果が大きいことが解る。

[0112] （実施例８～１１の比較）

表２と表３に実施例８～１１の結果をまとめる。

[0113]

[表2]

	最大含有量 (窒素・フッ素)	格子定数から見積った 最適な含有量	最適な含有量の 格子定数の範囲 [Å]
実施例8	8%	3.5%以下	8.0879～8.0921
実施例9	8%	2%以下	7.9186～7.92
実施例10	11%	6%以下	8.9286～8.9335
実施例11	5.2%	3.5%	8.0479～8.0459

[0114] [表3]

	MR比改善効果 の領域	MR比の 最適な領域	RA改善効果 の領域	RAの 最適な領域
実施例8	8%以下	0.5～3.5%	8%以下	0.5～3.5%
実施例9	8%以下	0.5～3.5%	8%以下	0.3～2%
実施例10	6%以下	6%以下	11%以下	11%以下
実施例11	5.2%	3.5%以下	5.2%以下	1.4～3.5%

[0115] 表２と表３にからＭＲ比やＲＡの改善がみられる窒素やフッ素の濃度は少なくとも５．２％以下であればいずれの場合でも効果的である。

トンネルバリア層の格子定数が７．９１８６から８．９３３５Åである場合において、トンネルバリア層に窒素、あるいは、フッ素が含まれていることが観測され、少なくともＭＲ比が同等以上であり、抵抗が減少した。

また、ＭＲ比やＲＡの最適な領域はそれぞれの構成元素の組み合わせによって最適な領域があるが、およそ０．５～２％の含有量の場合において存在している。

産業上の利用可能性

[0116] 従来のスピネルトンネルバリアを用いたＴＭＲ素子よりも低いＲＡで高いＭＲ比を生じる磁気抵抗効果素子磁気抵抗効果素子に適用できる。

符号の説明

[0117] １００…磁気抵抗効果素子、１…基板、２…下地層、３…トンネルバリア層、４…キャップ層、５…電極層、６…第一の強磁性金属層、７…第二の強

磁性金属層、８…電極パッド、７１…電流源、７２…電圧計

請求の範囲

[請求項1] 第一の強磁性金属層と、

第二の強磁性金属層と、

前記第一及び第二の強磁性金属層に挟持されたトンネルバリア層と、を有し、

前記トンネルバリア層は、陽イオンが不規則化したスピネル構造であり、かつ、非磁性元素の二価の陽イオンと、非磁性元素の三価の陽イオンと、酸素と、窒素あるいはフッ素とを含むことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

[請求項2] 前記トンネルバリア層は、前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部と、

前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の少なくとも一方と格子整合していない格子不整合部と、

を有していることを特徴とする請求項１に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項3] 前記トンネルバリア層全体の体積に対する前記格子整合部の体積比は６５～９５％であることを特徴とする請求項１または２のいずれかに記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項4] 前記非磁性元素の二価の陽イオンは、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項5] 前記非磁性元素の二価の陽イオンは、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択された複数の元素であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項6] 前記非磁性元素の三価の陽イオンは、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項１から５のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項7] 前記非磁性元素の三価の陽イオンは、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選択された複数の元素で構成されることを

特徴とする請求項１から５のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項8] 前記非磁性元素の二価の陽イオンは、前記非磁性元素の三価の陽イオンより前記トンネルバリア層中に含まれる量が半分未満であることを特徴とする請求項１から７のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項9] 前記トンネルバリア層中に含まれる窒素あるいはフッ素の量は前記トンネルバリア層の陰イオン量の５．２％以下であることを特徴とする請求項１から８のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

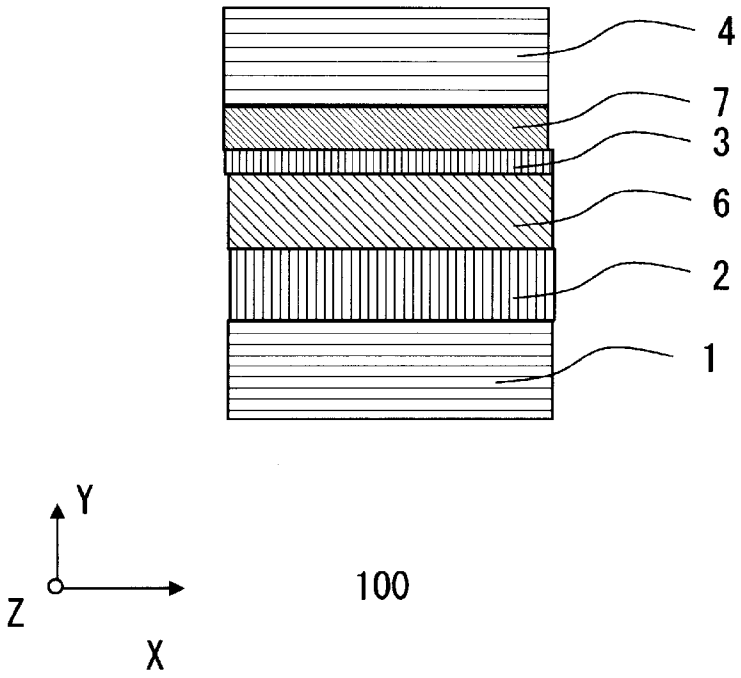
[請求項10] 前記トンネルバリア層の格子定数が７．８６１Å以上、８．９３６Å以下であることを特徴とする請求項１から９のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項11] 前記第一の強磁性金属層の保磁力は、前記第二の強磁性金属層の保磁力よりも大きいことを特徴とする請求項１から１０のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

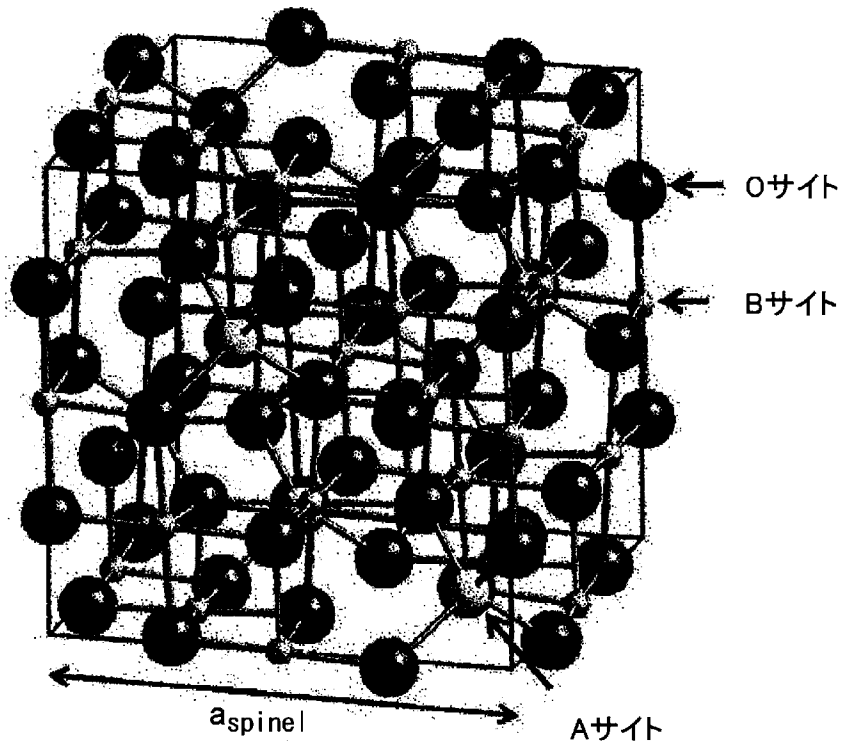
[請求項12] 前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の少なくともいずれか一方が積層方向に対して垂直な磁気異方性を持っていることを特徴とする請求項１から１１のいずれか１項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項13] 前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の少なくともいずれか一方が$Co_2Mn_{1-a}Fe_aAl_bSi_{1-b}$（$0 \leqq a \leqq 1$，$0 \leqq b \leqq 1$）であることを特徴とする請求項１から１２のいずれか一項に記載の磁気抵抗効果素子。

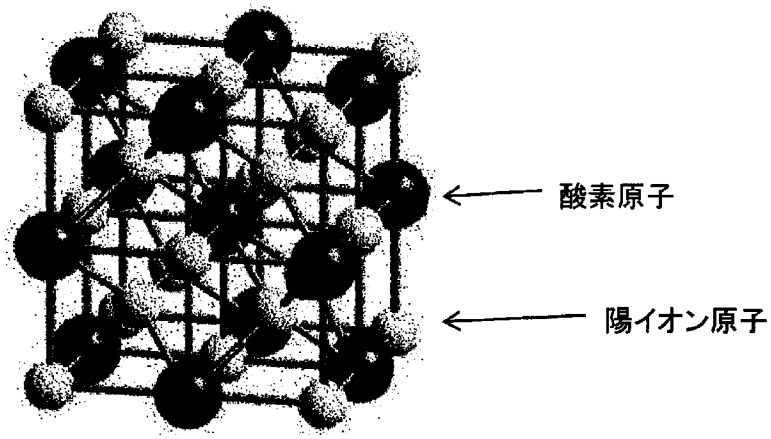
[図1]



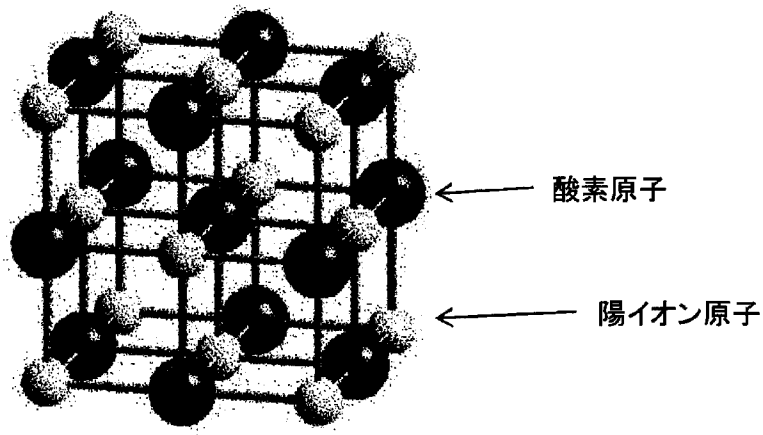
[図2]



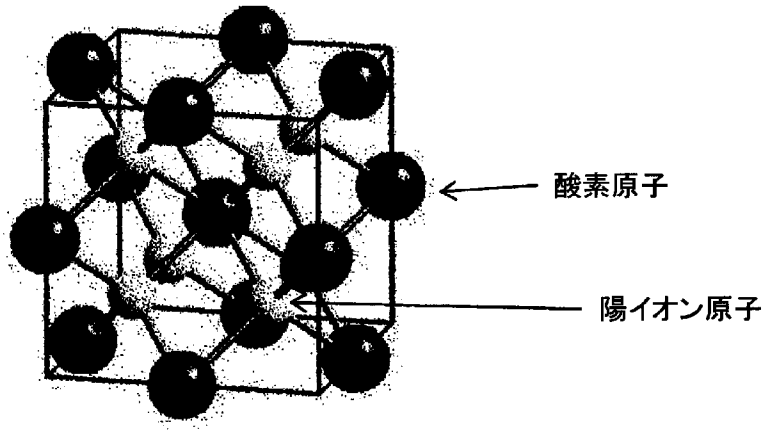
[図3]



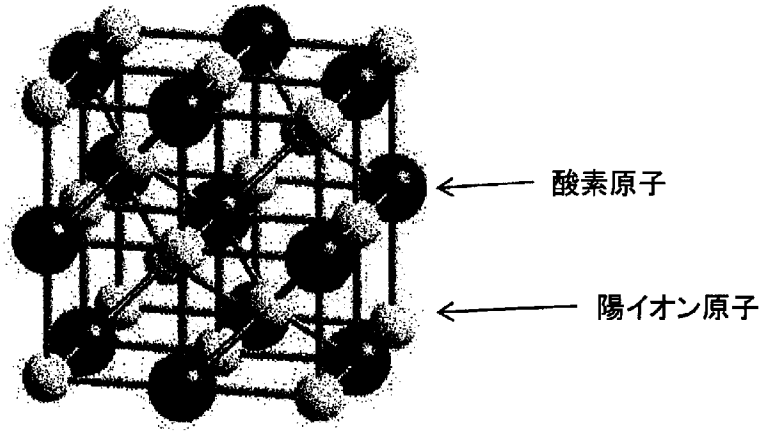
[図4]



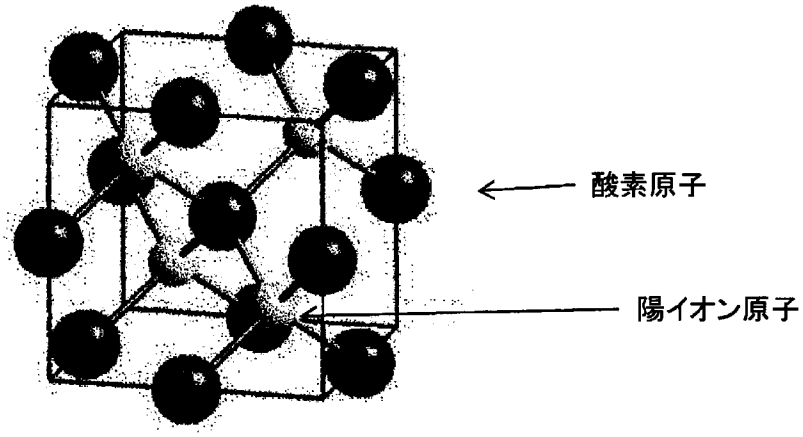
[図5]



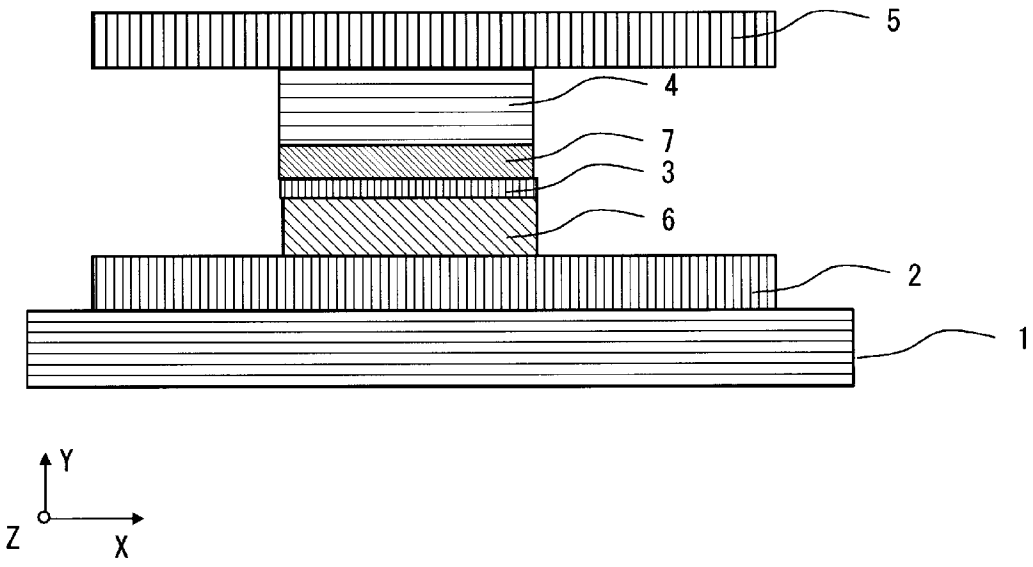
[図6]



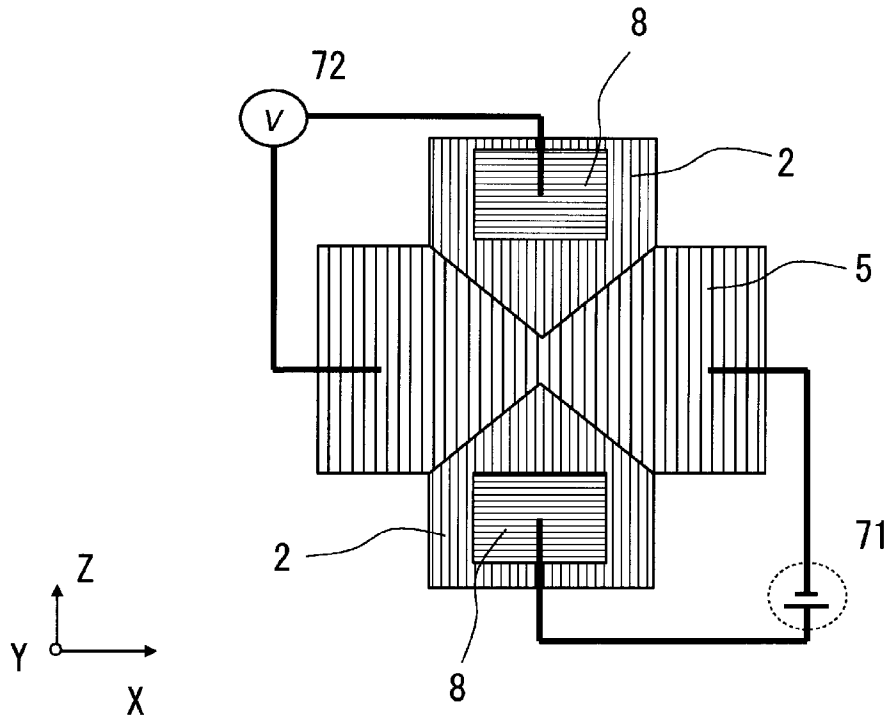
[図7]



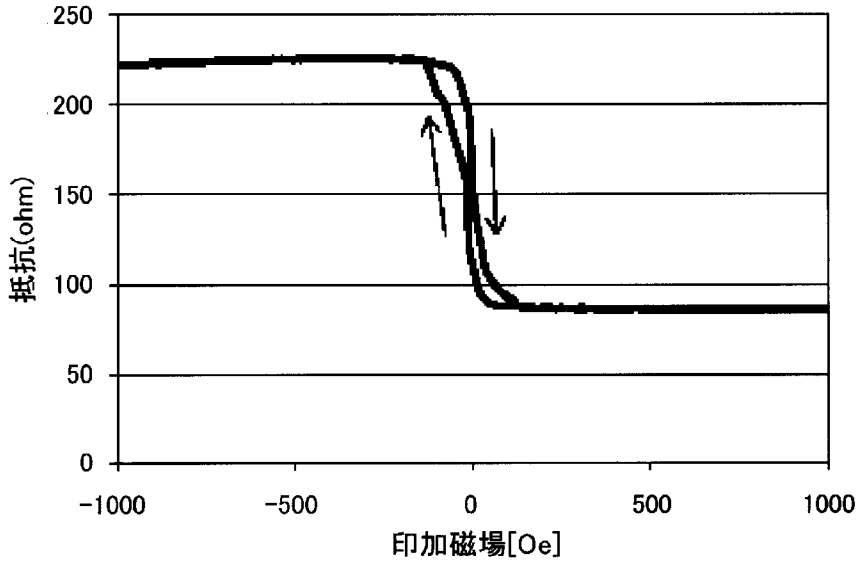
[図8]



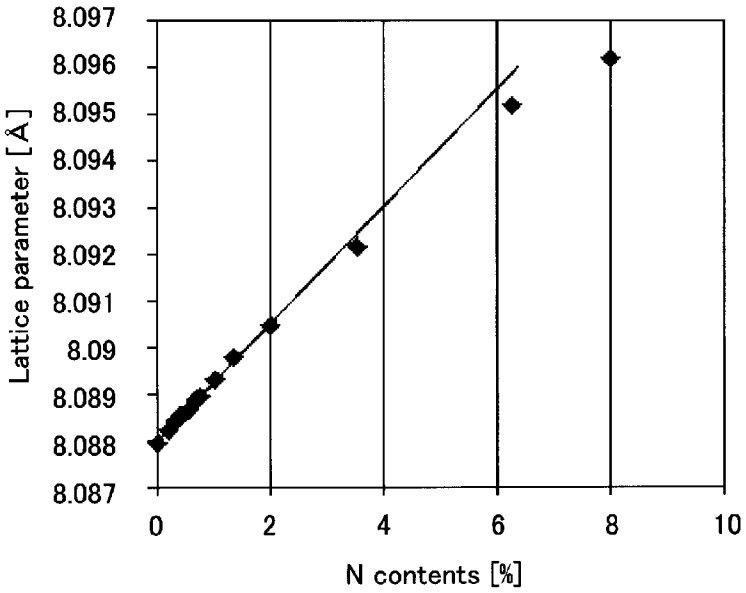
[図9]


72
V
8
2
5
71
2
8
Z
Y
X

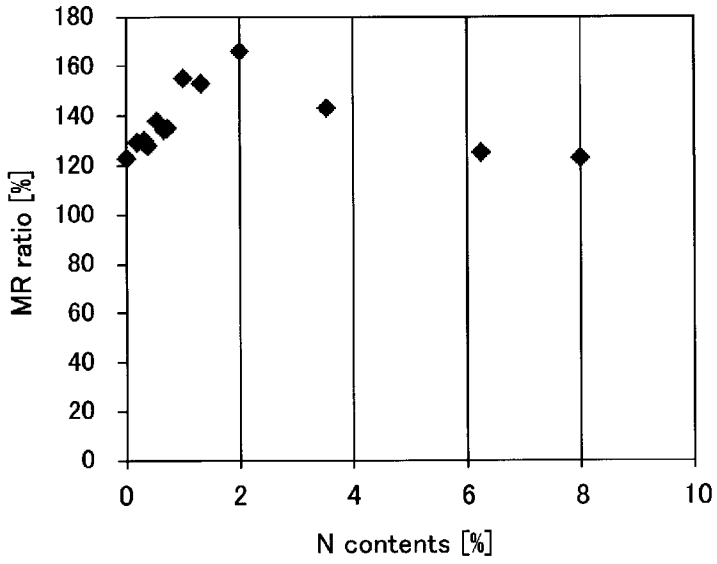
[図10]


250
200
150
100
50
0
抵抗(ohm)
-1000
-500
0
500
1000
印加磁場[Oe]

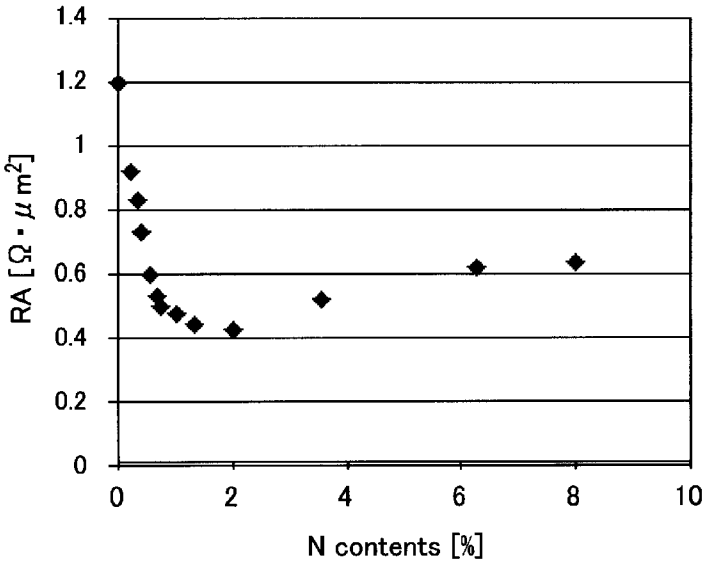
[図11]


8.097
8.096
8.095
8.094
8.093
8.092
8.091
8.09
8.089
8.088
8.087
Lattice parameter [Å]
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

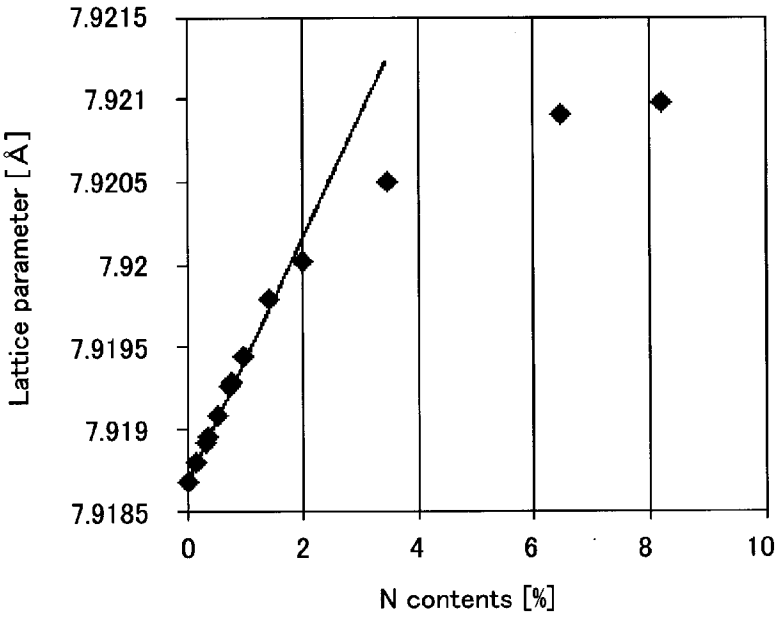
[図12]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
MR ratio [%]
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

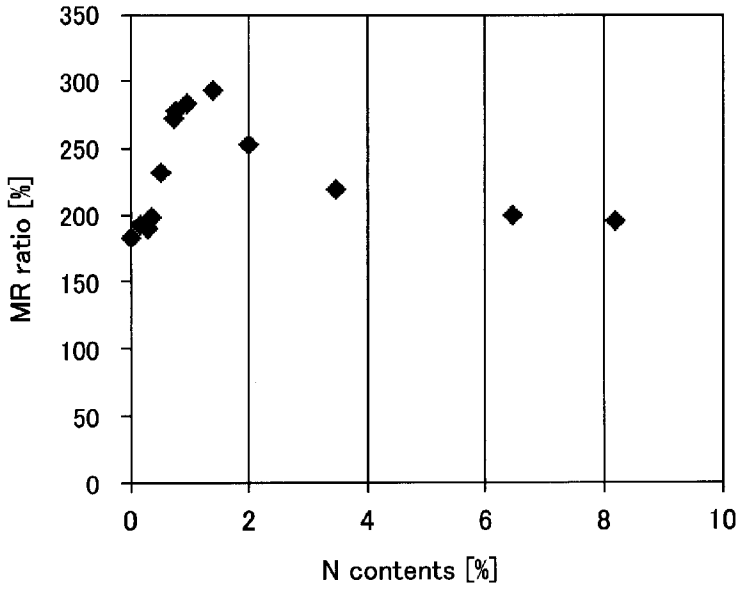
[図13]


1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
RA [Ω・μm²]
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

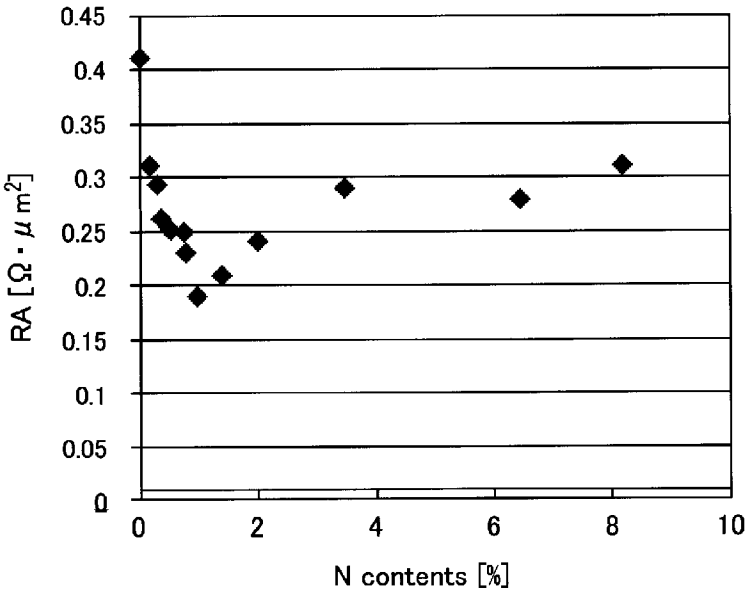
[図14]


7.9215
7.921
7.9205
7.92
7.9195
7.919
7.9185
Lattice parameter [Å]
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

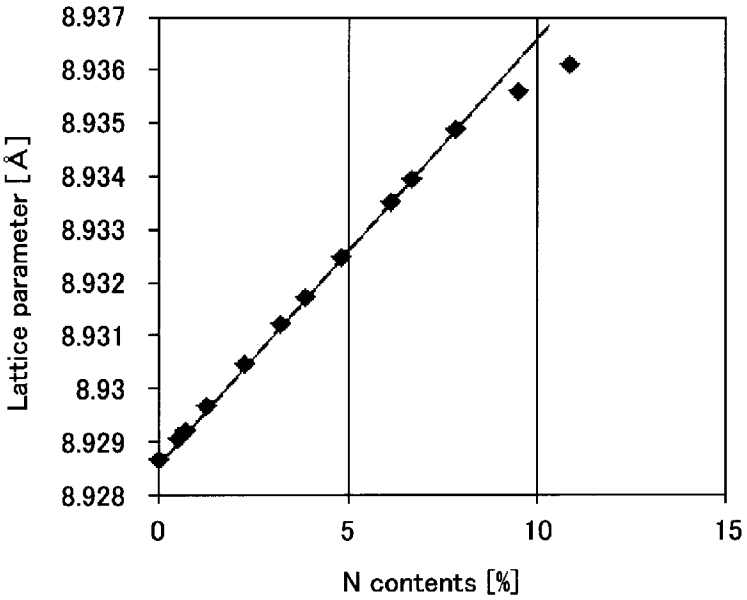
[図15]


MR ratio [%]
350
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

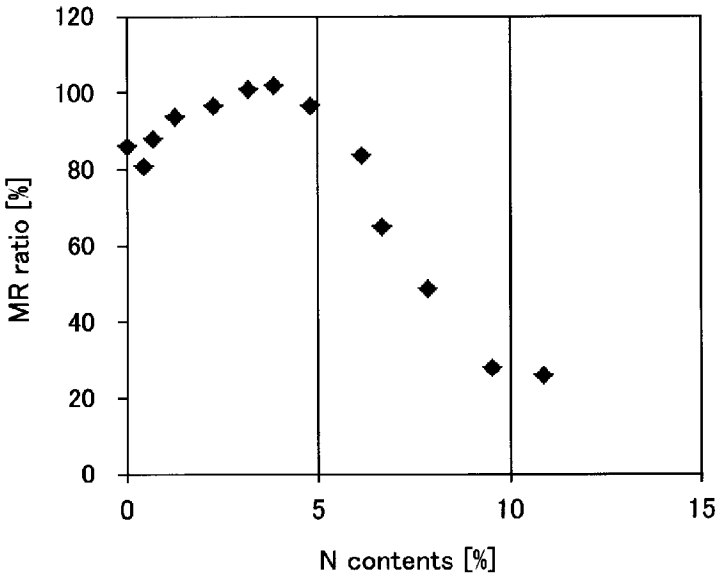
[図16]


RA [Ω・μm²]
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
2
4
6
8
10
N contents [%]

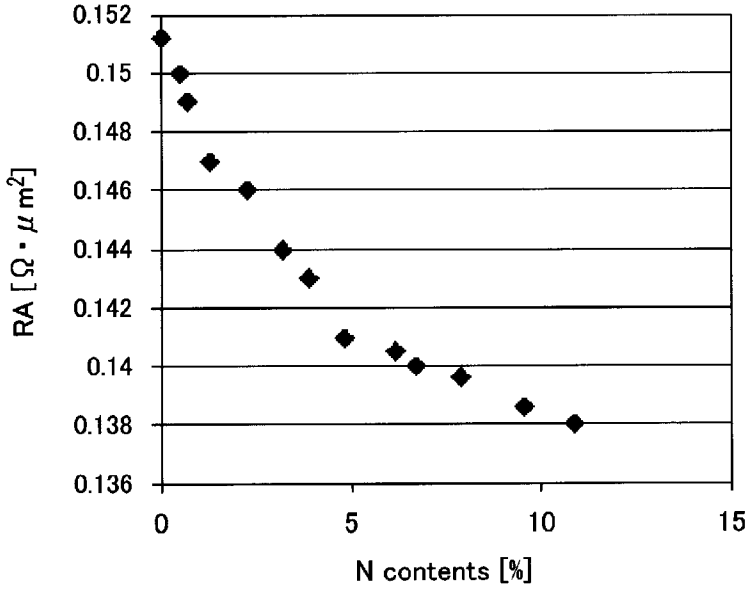
[図17]


8.937
8.936
8.935
8.934
8.933
8.932
8.931
8.93
8.929
8.928
Lattice parameter [Å]
0
5
10
15
N contents [%]

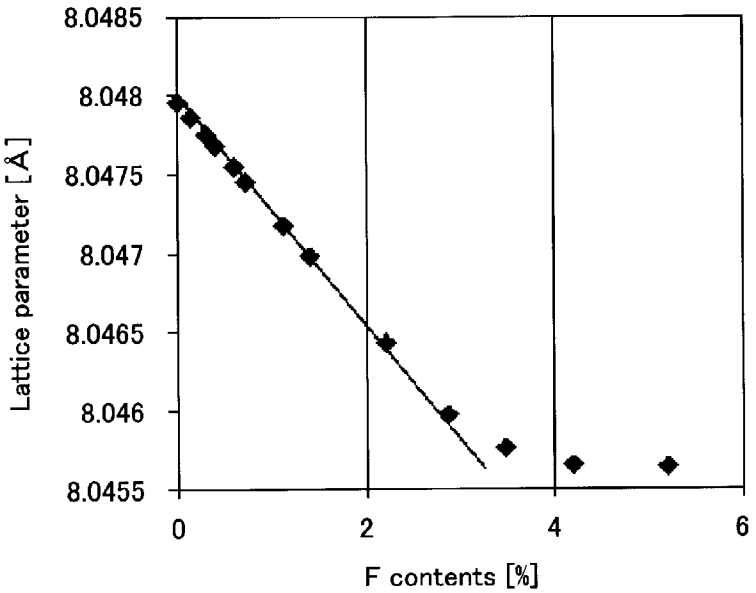
[図18]


120
100
80
60
40
20
0
MR ratio [%]
0
5
10
15
N contents [%]

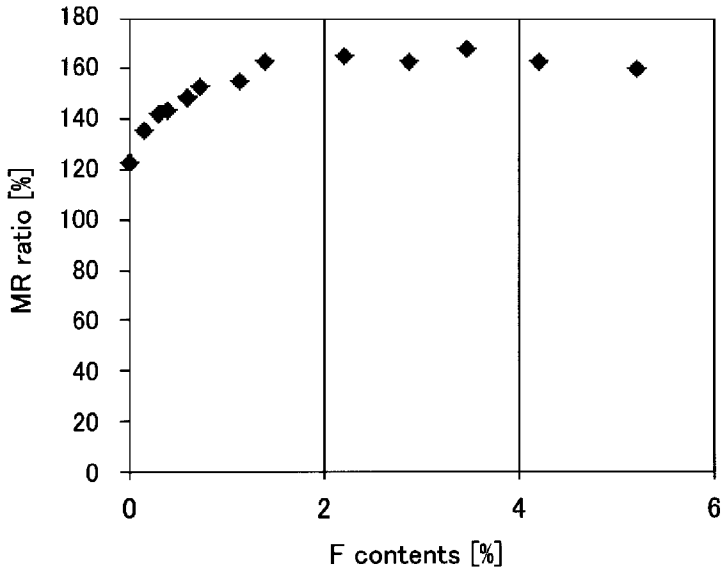
[図19]


0.152
0.15
0.148
0.146
0.144
0.142
0.14
0.138
0.136
RA [Ω・μm²]
0
5
10
15
N contents [%]

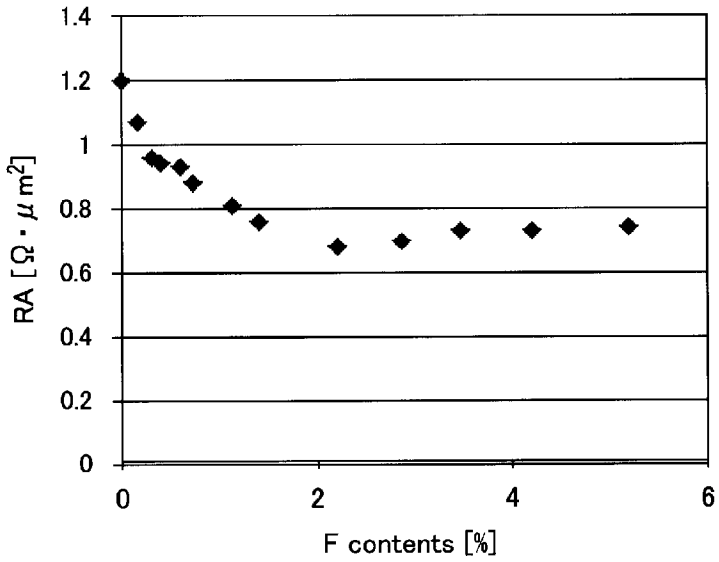
[図20]


8.0485
8.048
8.0475
8.047
8.0465
8.046
8.0455
Lattice parameter [Å]
0
2
4
6
F contents [%]

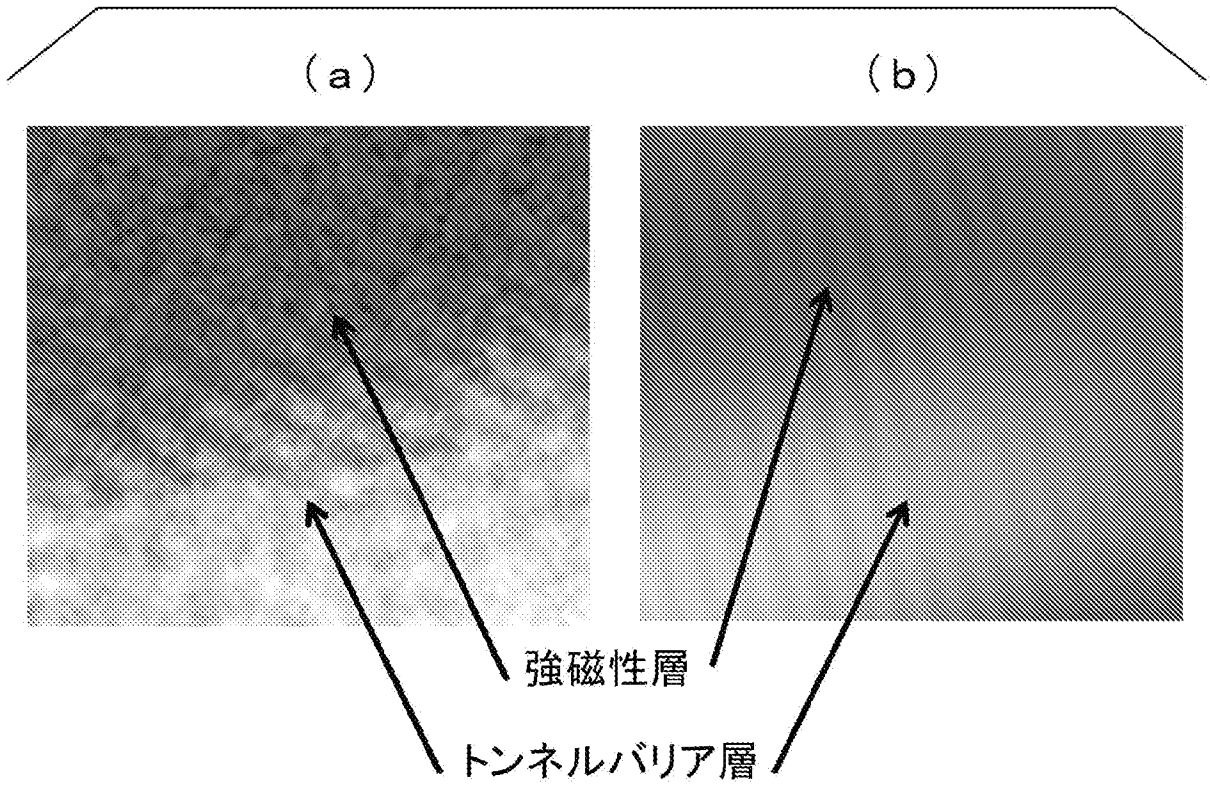
[図21]


MR ratio [%]
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
F contents [%]

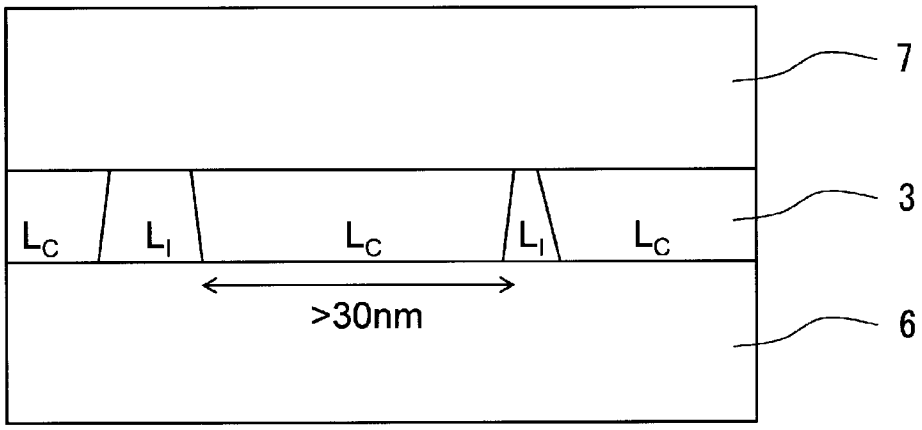
[図22]


RA [Ω・μm²]
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
2
4
6
F contents [%]

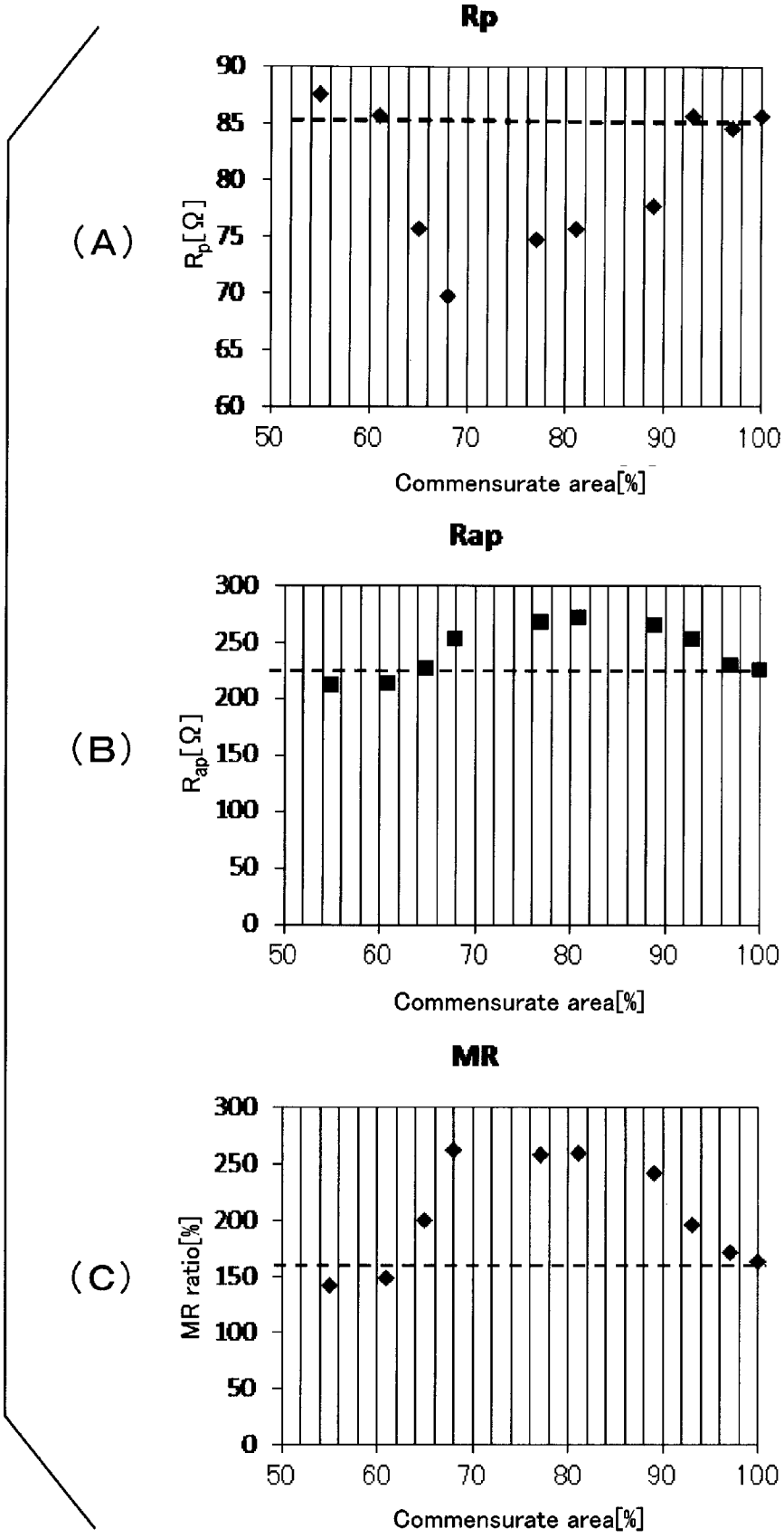
[図23]



[図24]



[図25]


(A)
Rp
90
85
80
75
70
65
60
R_p[Ω]
50
60
70
80
90
100
Commensurate area[%]
(B)
Rap
300
250
200
150
100
50
0
R_{ap}[Ω]
50
60
70
80
90
100
Commensurate area[%]
(C)
MR
300
250
200
150
100
50
0
MR ratio[%]
50
60
70
80
90
100
Commensurate area[%]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L43/10(2006.01)i, *G11B5/39*(2006.01)i, *H01L21/8246*(2006.01)i, *H01L27/105*(2006.01)i, *H01L29/82*(2006.01)i, *H01L43/08*(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)
H01L43/10, G11B5/39, H01L21/8246, H01L27/105, H01L29/82, H01L43/08

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.
Y A	JP 2013-175615 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 05 September 2013 (05.09.2013), paragraphs [0005] to [0042]; fig. 3 & US 2013/0221461 A1 paragraphs [0009] to [0079]; fig. 3	1,2,4-13 3
Y	JP 2013-100597 A (NGK Insulators, Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0009], [0031] (Family: none)	1,2,4-13
Y	WO 2013/099740 A1 (TDK Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraph [0035]; fig. 4 & JP 2013-899740 A	2,4-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)	07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-060087 A (Sony Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0014] to [0021]; fig. 1 & US 2012/0061781 A1 paragraphs [0029] to [0046]; fig. 1 & CN 102403448 A	11-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５９９４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L43/10(2006.01)i, G11B5/39(2006.01)i, H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L29/82(2006.01)i, H01L43/08(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.　H01L43/10, G11B5/39, H01L21/8246, H01L27/105, H01L29/82, H01L43/08

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）

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
Y A	JP 2013-175615 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2013.09.05, [0005]-[0042], 図 3 & US 2013/0221461 A1 [0009]-[0079], FIG. 3	1,2,4-13 3
Y	JP 2013-100597 A (日本碍子株式会社) 2013.05.23, [0009], [0031] (ファミリーなし)	1,2,4-13

☑　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
３１．０５．２０１６	０７．０６．２０１６

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）　５Ｆ　９５５４
加藤　俊哉
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６

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	関連する請求項の番号
Y	WO 2013/099740 A1（ＴＤＫ株式会社）2013.07.04, [0035],図 4 & JP 2013-899740 A	2,4-13
Y	JP 2012-060087 A（ソニー株式会社）2012.03.22, [0014]-[0021],図 1 & US 2012/0061781 A1 [0029]-[0046],FIG.1 & CN 102403448 A	11-13