

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158910 A1

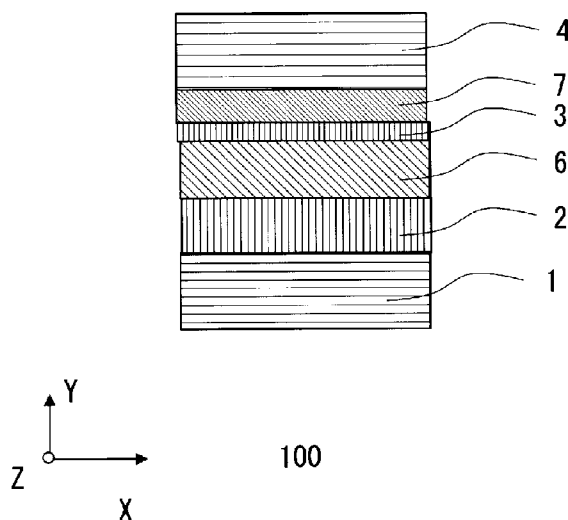
- (51) 国際特許分類:
H01L 43/10 (2006.01) H01L 27/105 (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01) H01L 43/08 (2006.01)
H01L 21/8246 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060034
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-071411 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: T D K 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 T D K 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 T D K 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 T D K 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, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

[続葉有]

(54) Title: MAGNETORESISTIVE EFFECT ELEMENT

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果素子

[図1]



(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 represented by the compositional formula AGa_2O_x ($0 < x \leq 4$); and the A site represents a non-magnetic divalent positive ion comprising one or more types selected from a group consisting of magnesium, zinc and cadmium.

(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、 AGa_2O_x ($0 < x \leq 4$) という組成式で表されるスピネル構造であり、Aサイトは非磁性の二価の陽イオンであり、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1種以上である。

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2015-071411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は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に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 and Seiji Mitani, Applied Physics Letters, 105, 242407 (2014)

非特許文献3：Yoshio Miura, Shingo Muramoto, Kazutaka Abe, and Masafumi Shiraishi, 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] MRAMではスピントランスファートルク（STT）を利用した情報の書き込みが注目されている。これは情報が書き込める電流密度を磁気素子に印

可し、電流の向きによって書き込む情報を決定することができる。しかしながら、一般に磁気抵抗効果素子に印可する電流の向きによって情報を書き換える電流が異なるため、書き換えやすさが情報によって異なるという問題点があった。

[0007] 書き換えやすさが情報によって異なるという問題点の要因の一つは磁気抵抗効果素子に流す電流の向きによってMR比が異なることである。STTにおける書き換えやすさはMR比の大きさに比例する。つまり、電流の向きによってMR比が異なると情報を書き換える電流の大きさがそれぞれ異なる。したがって、電流バイアスの向きに依存しない（電流バイアスに対しての対称性が良い）磁気抵抗効果素子がMRAMやスイッチとして求められている。また、磁気抵抗効果素子を高周波発振器や検波器として用いる場合にも、同様に電流バイアスの向きに依存しない磁気抵抗効果素子が求められる。高周波応用においても電流バイアスに対しての対称性が良いと周波数に対する安定性が良くなる。

[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。MgAl₂O₄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、非特許文献2及び3には高いMR比を得るためにはMgAl₂O₄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MgAl₂O₄の約0.808nmから半減した構造となっている。

[0009] 本発明は従来のトンネルバリア層の材料であるMgOを用いたTMR素子

よりもバイアス電圧に対するMR比の対称性が良く、電流による磁化反転を効率的に行うことが可能であ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、 $\text{A Ga}_2\text{O}_x$ ($0 < x \leq 4$) という組成式で表されるスピネル構造であり、Aは非磁性の二価の陽イオンであり、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1種以上である。

[0011] ガリウムと酸素を含むスピネル材料はバイアス電圧の符号によらず、対称的なMR比を示すため、低いバイアスの領域でスピン分極率が減衰しにくい。そのため、従来よりも低い電圧で情報の書き換えが可能となる。

[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不規則化したスピネル構造であってもよい。トンネルバリア層が不規則化することによって、MR比が増大する。

[0015] 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いずれか一方、あるいは両方の結晶格子がトンネルバリア層と整合し、*cubic on cubic*（キュービック・オン・キュービック）の構造であってもよい。ガリウムと酸素を含むスピネル材料は鉄などの強磁性材料と結晶格子が整合し、*Cubic on cubic*の構造となる。このため、トンネルバリア層と強磁性金属層との界面における散乱が抑制されるためMR比のバイアス依存性が電圧の向きによらず、対称な構造を示す。そのため、従来よりも低い電圧で情報の書き換えが可能となる。

[0016] 上記磁気抵抗効果素子において、二価の陽イオンと前記三価の陽イオン（Gaイオン）の組成比が0.9～1.25：2の範囲であってもよい。二価の陽イオンと三価の陽イオンの組成比がそれぞれ1：2の比に近いことによって構造に不規則化が起こりにくくなり、MR比のバイアス対称性が良くなる。そのため、従来よりも低い電流で情報の書き換えが可能となる。

[0017] 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バルブとして機能し、デバイス応用が可能となる。

[0018] 上記磁気抵抗効果素子において、室温において1V以上の電圧印可下において、磁気抵抗比が100%以上であってもよい。高感度の磁気センサ、ロジックインメモリ及びMRAMなどの高いバイアス電圧が印可されるデバイスにおいても磁気抵抗効果素子が利用可能になる。

[0019] 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。

[0020] 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 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$) であってもよい。 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ 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

[0021] 本発明によれば、従来のトンネルバリア層の材料である MgO や MgAl_2O_4 を用いたTMR素子よりもバイアス電圧に対するMR比の対称性が良くなり、電流による磁化反転を効率的に行うことが可能であ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

[0022] [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1の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、バイアス電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。

[図12]実施例2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13]実施例2の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、バイアス電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。

[図14]実施例3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15]実施例3の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。

[図16]実施例4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17]実施例4の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。

[図18]実施例5の反転電流値の最大値とGaを2としたときのGaに対するMgの濃度比を示した図である。

[図19]比較例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20]比較例1の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。

[図21]図21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21(a)は高分解能の断面TEMであり、図21(b)は逆フーリエ解析を行った図の例である。

[図22]図22は実施例8の積層方向に平行な方向を含む断面の構造図である。

[図23]図23は実施例9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(R_p)を表した図である。図23(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(R_{ap})を表した図である。図23(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

[0023] 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。

[0024] (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、 AGa_2O_x ($0 < x \leq 4$) という組成式で表されるスピネル構造であり、Aは非磁性の二価の陽イオンであり、マグネシウム、亜鉛あるいはカドミウムのいずれか1種以上である場合について説明する。

[0025] (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。

[0026] (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。

[0027] (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。

[0028] (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 (S u k e n e l) 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MgAl₂O₄の空間群はF d - 3 m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F m - 3 mもしくはF - 4 3 m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。

[0029] 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。

[0030] トンネルバリア層の非磁性元素の中で二価の陽イオン（Aサイト）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1種以上である。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。

[0031] トンネルバリア層の二価の陽イオン（Aサイト）が複数種の非磁性元素からなる場合、複数種の非磁性元素の二価の陽イオンのイオン半径の差が0.2 Å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。

[0032] （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_2FeSi 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 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ 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。

[0033] 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、 $[\text{Co} (0.24 \text{ nm}) / \text{Pt} (0.16 \text{ nm})]_6 / \text{Ru} (0.9 \text{ nm}) / [\text{Pt} (0.16 \text{ nm}) / \text{Co} (0.16 \text{ nm})]_4 / \text{Ta} (0.2 \text{ nm}) / \text{FeB} (1.0 \text{ nm})$ とすることで、磁化の向きを垂直にすることができる。

[0034] (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。

[0035] 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2.5 nm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。

[0036] 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。

[0037] (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。

[0038] (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ることで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。

[0039] (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。

[0040] (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 80 nm 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。

[0041] (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。

[0042] MR 比は一般的に以下の式で表される。

$$\text{MR 比 (\%)} = \{ (R_{AP} - R_P) / R_P \} \times 100$$

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。

[0043] 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 (J_c) と呼ばれる。

[0044] (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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] (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。

[0048] (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°C ～ -30°C 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。

[0049] 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。

[0050] （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21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21(a)は高分解能の断面TEM像の例であり、図21(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21(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

[0051] (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 5 nm/Ru 3 nm、第一の強磁性金属層として、[Co (0.24 nm) /Pt (0.16 nm)]₆/Ru (0.9 nm) / [Pt (0.16 nm) /Co (0.16 nm)]₄/Ta (0.2 nm) /FeB (1.0 nm) を順に形成した。次に、トンネルバリア層の形成方法を示す。MgGa₂合金組成のターゲットをスパッタしてMgGa₂ 0.5 nm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0.05 Paであった。その後、成膜チャンバーに戻してMgGa₂ 0.4 nm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0.08 Paであった。

[0052] 上記積層膜を再び成膜チャンバーに移動し、FeB 2 nm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 3 nm/Ta 5 nmを形成した。

[0053] 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、8 kOeを印可した状態で280℃の温度で6時間処理した。

[0054] 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80 nm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、SiO_x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。80 nm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、フォトリソ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。

[0055] (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ドと電極層に接続して、四端子法による測定を行った。図10は実施例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。横軸が印可電流であり、縦軸が素子の抵抗を示している。電流源から磁気抵抗効果素子に電流を印可し、電圧を測定した。図10では電流と電圧の関係から抵抗値に換算してプロットを行った。電流は第二の強磁性金属層から第一の強磁性金属層を正の向きとし、逆向きを負とした。また、電流を増大させて素子抵抗が急激に変化し、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、平行から反平行になるか、反平行から平行になった電流値で電流を減少させて徐々に逆向きの電流になるようにして、評価を行った。図10の矢印の向きが素子抵抗の変化した順番を示している。図10より、電流が1 mAで抵抗が急激に増大し、-1.05 mAで抵抗が急激に減少していることが解る。したがって、反転電流値はそれぞれ、1 mAと-1.05 mAである。この結果から、電流によって生じたSTTの効果によっ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が逐次変化し、素子抵抗が変化していることが解る。また、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面積抵抗値(RA)は $0.6 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ であることが解った。バイアス電圧1 Vの場合にMR比は64.8%であった。電子線回折像からこのトンネルバリア層は立方晶構造からなるスピネル構造であることがわかった。

[0056] 図10に示した結果を用いてMR比を計算した。図11は低バイアス電圧におけるMR比を基準として、バイアス電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。横軸は印可電圧であり、縦軸が0.001Vのバイアス電圧を加えた時のMR比を基準としたMR比の減少の割合を示した図である。図11より、MR比が半減する電圧 (V_{half}) は1.05V、-1Vであることが解る。バイアス電圧下でのMR比の減少についての一つの指標が V_{half} である。 V_{half} は低バイアス電圧を基準として、低バイアス電圧印加時のMR比に対してMR比が半減するバイアス電圧を指す。低バイアス電圧とは例えば1mVである。また、磁気抵抗効果素子の抵抗値などの条件により得られる最適な低バイアス電圧は異なるため、低バイアス電圧とは少なくとも V_{half} よりも10分の1以下の電圧であれば良い。

[0057] (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。ZnGa₂合金組成のターゲットをスパッタしてZnGa₂ 0.5nm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ZnGa₂ 0.4nm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。

[0058] (実施例2の特性)

図12は実施例2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12より、電流が1.2mAで抵抗が急激に増大し、-1.3mAで抵抗が急激に減少していることが解る。したがって、反転電流値はそれぞれ、1.2mAと-1.3mAである。また、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面積抵抗値 (RA) は $0.64 \Omega \cdot \mu m^2$ であることが解った。バイアス電圧 $1 V$ の場合に MR 比は 50.9% であった。電子線回折像からこのトンネルバリア層は立方晶構造からなるスピネル構造であることがわかった。

[0059] 図 1 2 に示した結果を用いて MR 比を計算した。図 1 3 は低バイアス電圧における MR 比を基準として、バイアス電圧における MR 比の低下の割合を示した図である。横軸は印可電圧であり、縦軸が $0.001 V$ のバイアス電圧を加えた時の MR 比を基準とした MR 比の減少の割合を示した図である。図 1 3 より、 MR 比が半減する電圧 (V_{half}) は $1.0 V$ 、 $-0.9 V$ であることが解る。

[0060] (実施例 3)

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。 $CdGa_2$ 合金組成のターゲットをスパッタして $CdGa_2$ $0.5 nm$ を成膜した。その後、超高真空 $1 \times 10^{-8} Pa$ 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 $0.05 Pa$ であった。その後、成膜チャンバーに戻して $CdGa_2$ $0.4 nm$ を成膜した。さらに、超高真空 $1 \times 10^{-8} Pa$ 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 $0.08 Pa$ であった。

[0061] (実施例 3 の特性)

図 1 4 は実施例 3 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 1 4 より、電流が $1.5 mA$ で抵抗が急激に増大し、 $-1.5 mA$ で抵抗が急激に減少していることが解る。したがって、反転電流値はそれぞれ、 $\pm 1.5 mA$ である。また、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面積抵抗値 (RA) は $0.67 \Omega \cdot \mu m^2$ であることが

解った。

[0062] 図14に示した結果を用いてMR比を計算した。図15は低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。横軸はバイアス電圧であり、縦軸が0.001Vのバイアス電圧を加えた時のMR比を基準としたMR比の減少の割合を示した図である。図15より、MR比が半減する電圧 (V_{half}) は1.1V、-1.1Vであることが解る。また、素子断面を電子線透過装置にて観測を行い、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をそれぞれ電子線回折評価を行った。電子線回折像からこのトンネルバリア層は立方晶構造からなるスピネル構造であることがわかった。また、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いずれの層も基本格子の方向が一致しており、Cubic on Cubic構造に成っていることを確認した。

[0063] (実施例4)

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及びMg_{0.5}Ga₂合金組成のターゲットをスパッタしてMg 0.05nm/Mg_{0.5}Ga₂ 0.4nm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 0.05nm/Mg_{0.5}Ga₂ 0.4nm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。

[0064] (実施例4の特性)

図16は実施例4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16より、電流が0.8mAで抵抗が急激に増大し、-1.2mAで抵抗が急激に減少していることが解る。したがって、反転電流値はそれぞれ、

0.8 mAと−1.2 mAである。また、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面積抵抗値 (R_A) は $0.56 \Omega \cdot \mu m^2$ であることが解った。

[0065] 図16に示した結果を用いてMR比を計算した。図17は低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。横軸はバイアス電圧であり、縦軸が0.001 Vのバイアス電圧を加えた時のMR比を基準としたMR比の減少の割合を示した図である。図17より、MR比が半減する電圧 (V_{half}) は1.1 V、−0.8 Vであり、バイアス電圧1 Vの場合にMR比は108%であった。

[0066] (実施例4の組成・構造解析)

EDSを用いて相対量を比較したところ、 $Mg : Ga = 0.81 : 2$ であった。また、トンネルバリア層の構造解析は透過型電子線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。

[0067] (実施例5)

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 及び $Mg_{0.5}Ga_2$ 合金組成のターゲットをスパッタして $Mg_xGa_{2-x}O_4$ となるように成膜を行った。

[0068] (実施例5の特性)

磁気抵抗効果の測定の結果、反転電流値を評価した。また、EDSを用いて Mg と Ga の比を求めた。図18は実施例5の反転電流値の最大値と Ga を2としたときの Ga に対する Mg の濃度比を示した図である。図18より Ga が2とした時に Mg の組成比が0.9~1.25の時に反転電流値の最大値が低いことがわかる。

[0069] (実施例6)

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。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 5 nm/Ru 3 nm、第一の強磁性金属層として、[Co (0.24 nm) / Pt (0.16 nm)]₆/Ru (0.9 nm) / [Pt (0.16 nm) / Co (0.16 nm)]₄/Ta (0.2 nm) / FeB (1.0 nm) を順に形成した。次に、トンネルバリア層の形成方法を示す。MgGa₂合金組成のターゲットをスパッタしてMgGa₂ 0.5 nm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0.05 Paであった。その後、成膜チャンバーに戻してMgGa₂ 0.4 nm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0.08 Paであった。

[0070] (実施例6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。

[0071] 図22は実施例6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6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30 nm以下であることがわかった。なお、30 nm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。

[0072] 図23は実施例6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（ R_p ）を表した図である。図23（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（ R_{ap} ）を表した図である。図23（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、 R_p 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 R_p 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、 R_{ap} 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。

[0073] （比較例1）

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のターゲットをスパッタしてMg 0.45nm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 0.4nm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、 A_r 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、 A_r と酸素の分圧比は1対20、全ガス圧は0.08Paであった。

[0074] (比較例1の特性)

図19は比較例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19より、電流が2.5mAで抵抗が急激に増大し、-5mAで抵抗が急激に減少していることが解る。したがって、反転電流値はそれぞれ、2.5mAと-5mAである。また、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面積抵抗値(RA)は $0.64\Omega \cdot \mu m^2$ であることが解った。

[0075] 図19に示した結果を用いてMR比を計算した。図20は比較例1の低バイアス電圧におけるMR比を基準として、印可電圧におけるMR比の低下の割合を示した図である。横軸はバイアス電圧であり、縦軸が0.001Vのバイアス電圧を加えた時のMR比を基準としたMR比の減少の割合を示した図である。図20より、MR比が半減する電圧(V_{half})は0.45V、-0.2Vであり、バイアス電圧1Vの場合にMR比は27%であった。

[0076] (実施例と比較例の比較)

表1に実施例と比較例を示す。

[表1]

実施例	RA [$\Omega \cdot \mu m^2$]	MR比 [%@1V]	V_{half} [V]	Jc [mA]
実施例1	0.6	64.8	1.05 -1	1.0 -1.05
実施例2	0.64	50.9	1 -0.9	1.2 -1.3
実施例3	0.67	51	± 1.0	± 1.5
実施例4	0.56	108	1.1 -0.8	0.8 -1.2
比較例				
比較例1	0.59	27	0.45 -0.2	2.5 -5

[0077] 実施例と比較例を比較すると、MR比、 V_{half} と J_c 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。実施例4において、反転電流値はそれぞれ、0.8 mAと-1.2 mAであり、電流が正の時は反転電流が低い。しかしながら、デバイスにおいて情報を書き換える際には、同じ電流値で書き換えられることが設計上好ましい。つまり、実施例4の素子では情報を書き換えるためには少なくとも1.2 mA以上の電流が必要になる。結果として、Gaが2とした時にMgの組成比が0.9～1.25の時はデバイス上の反転電流値が低くなることになる。

産業上の利用可能性

[0078] 従来のトンネルバリアであるMgOを用いたTMR素子よりもバイアス電圧に対するMR比の対称性が良く、電流による磁化反転を効率的に行うことが可能な磁気抵抗効果素子に適用できる。

符号の説明

[0079] 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

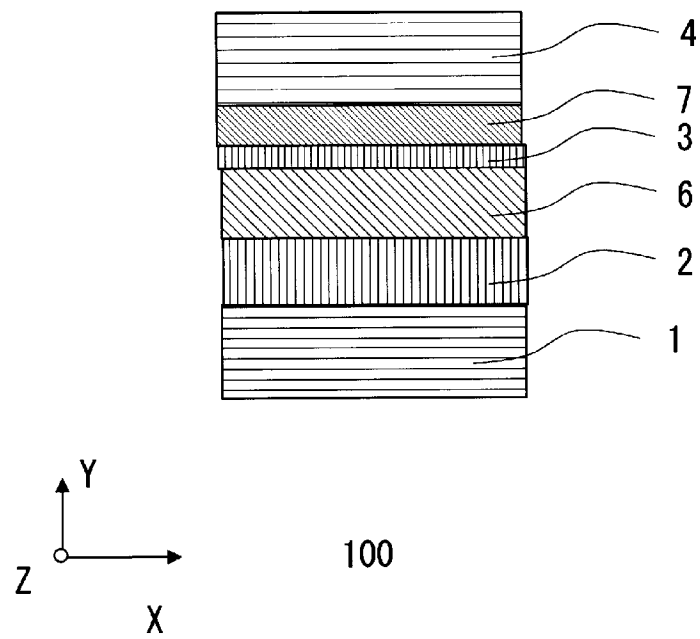
- [請求項1] 第一の強磁性金属層と、
第二の強磁性金属層と、
前記第一及び第二の強磁性金属層に挟持されたトンネルバリア層と、
を有し、
前記トンネルバリア層は、 AGa_2O_x ($0 < x \leq 4$) という組成式で表されるスピネル構造であり、
Aサイトは非磁性の二価の陽イオンであり、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択された1種以上であることを特徴とする磁気抵抗効果素子。
- [請求項2] 前記トンネルバリア層は、前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の両方と格子整合している格子整合部と、
前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の少なくとも一方と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] 前記トンネルバリア層は不規則化したスピネル構造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] 前記第一の強磁性金属層及び前記第二の強磁性金属層のいずれか一方、あるいは両方の結晶格子が前記トンネルバリア層と整合し、cubic on cubicの構造であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果素子。
- [請求項6] 前記二価の陽イオンと前記Gaイオンの組成比が0.9～1.25:2の範囲であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果素子。
- [請求項7] 室温において1V以上のバイアス電圧印可下において、磁気抵抗比

が100%以上であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果素子。

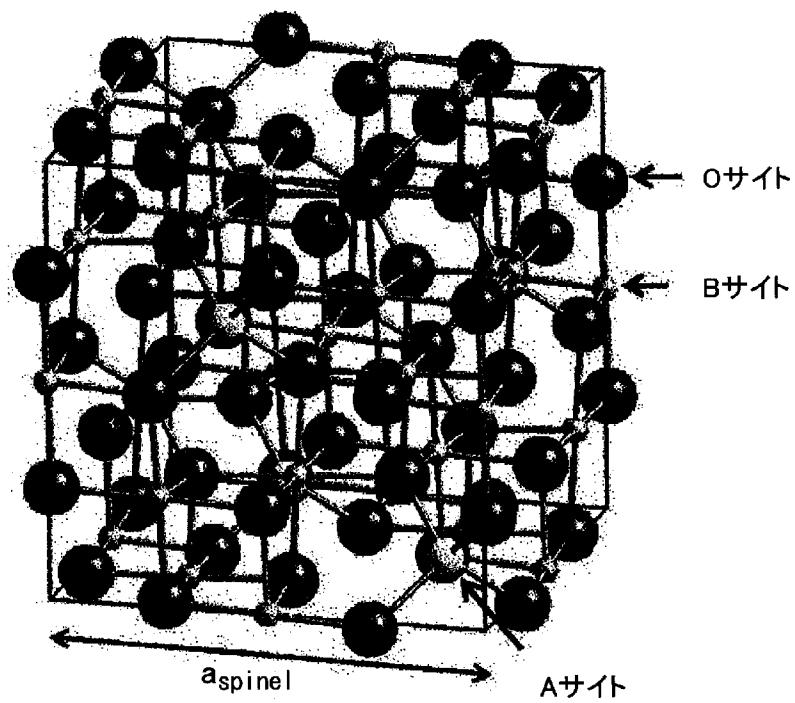
[請求項8] 前記第一の強磁性金属層と前記第二の強磁性金属層の少なくともいずれか一方が積層方向に対して垂直な磁気異方性を持っていることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果素子。

[請求項9] 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 $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Fe}_a\text{Al}_b\text{Si}_{1-b}$ ($0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$)であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果素子。

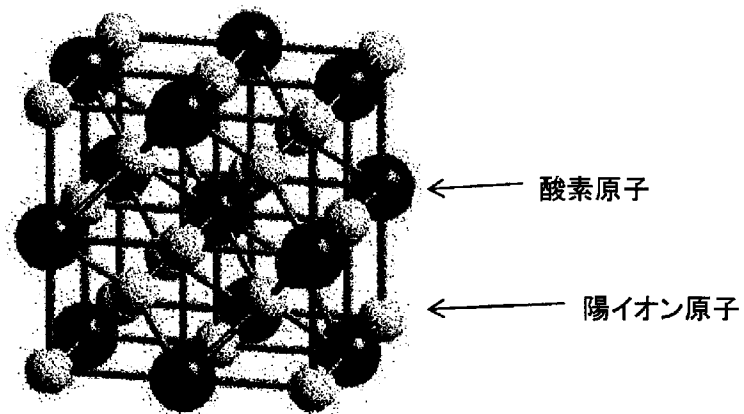
[図1]



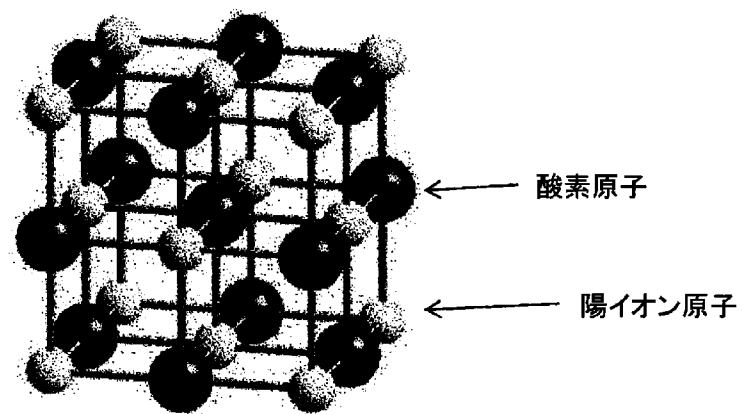
[図2]



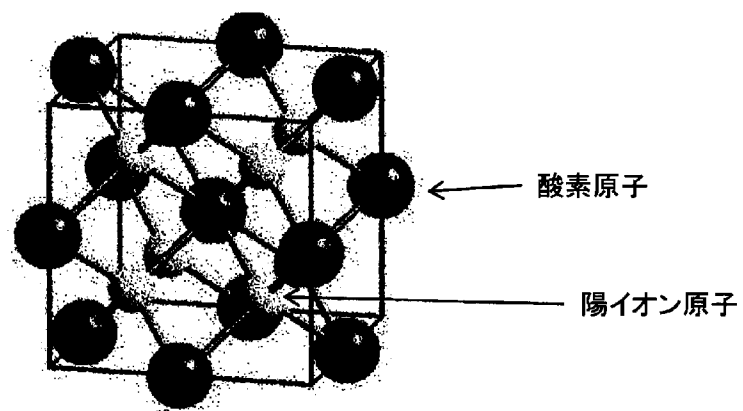
[図3]



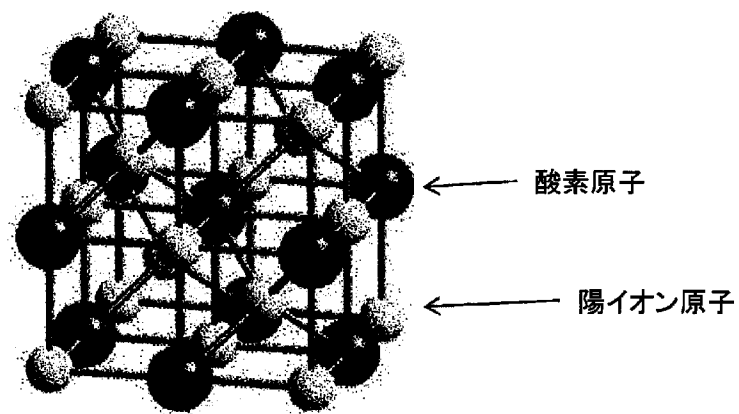
[図4]



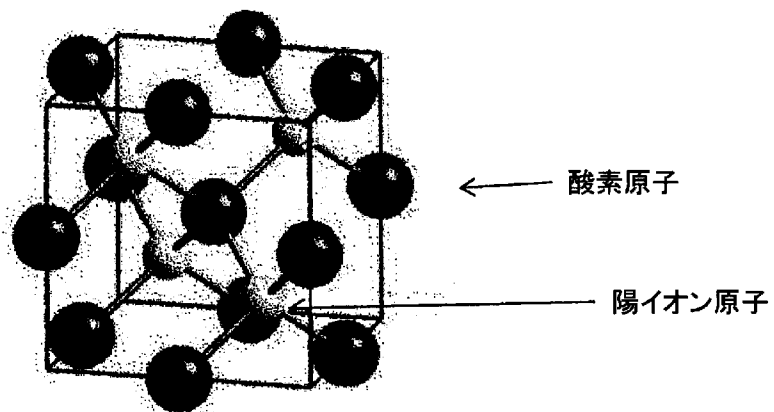
[図5]



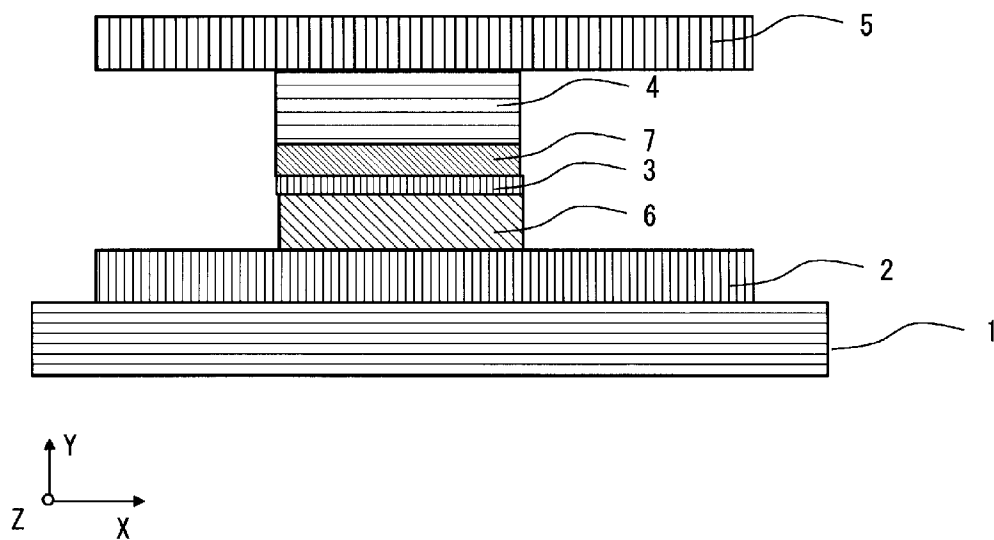
[図6]



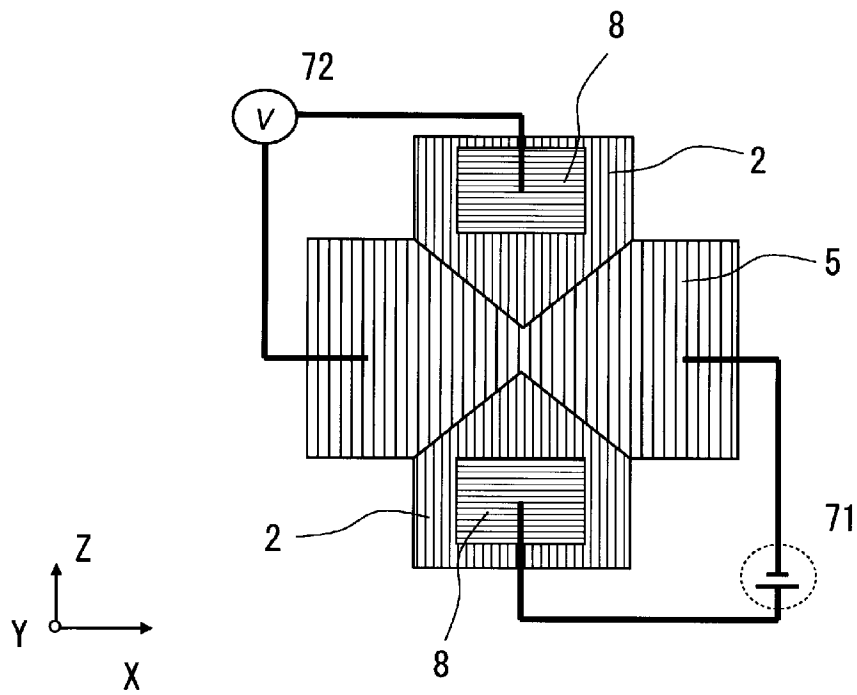
[図7]



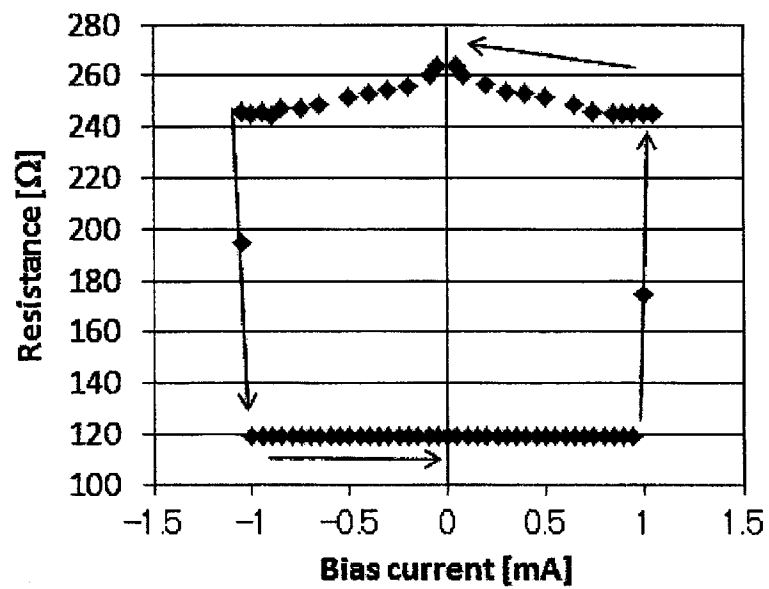
[図8]



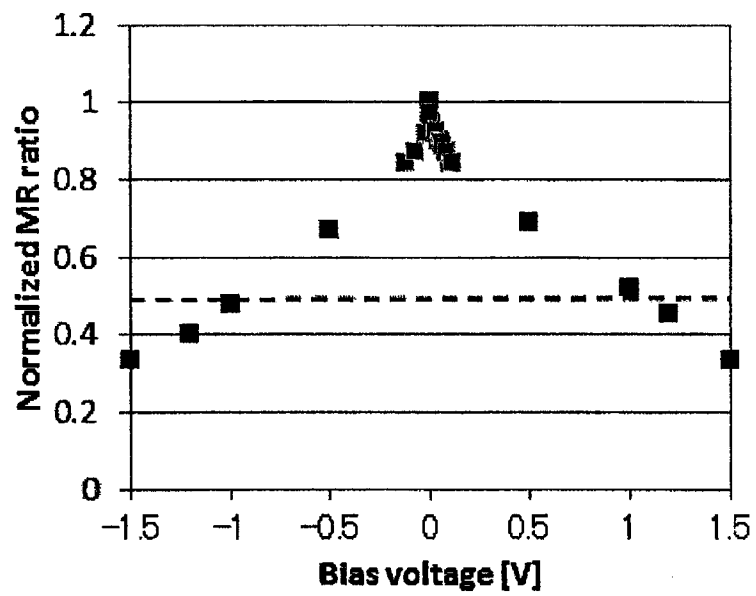
[図9]



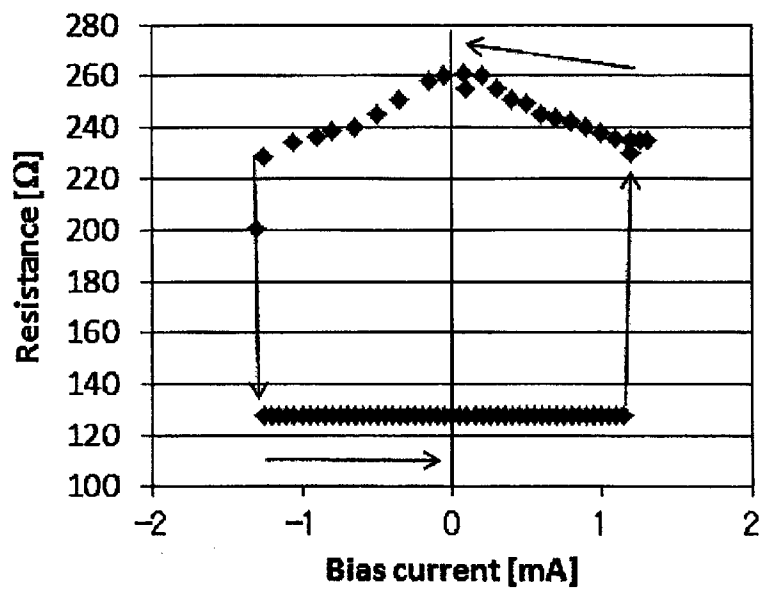
[図10]



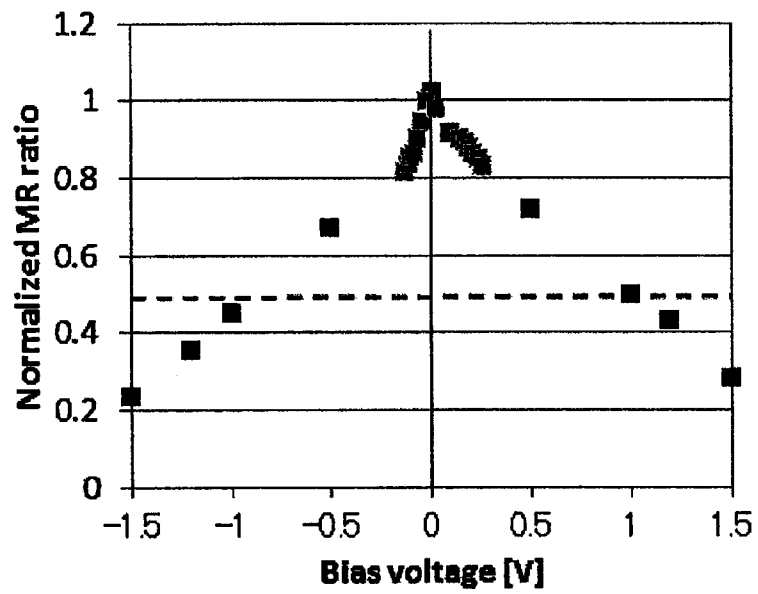
[図11]



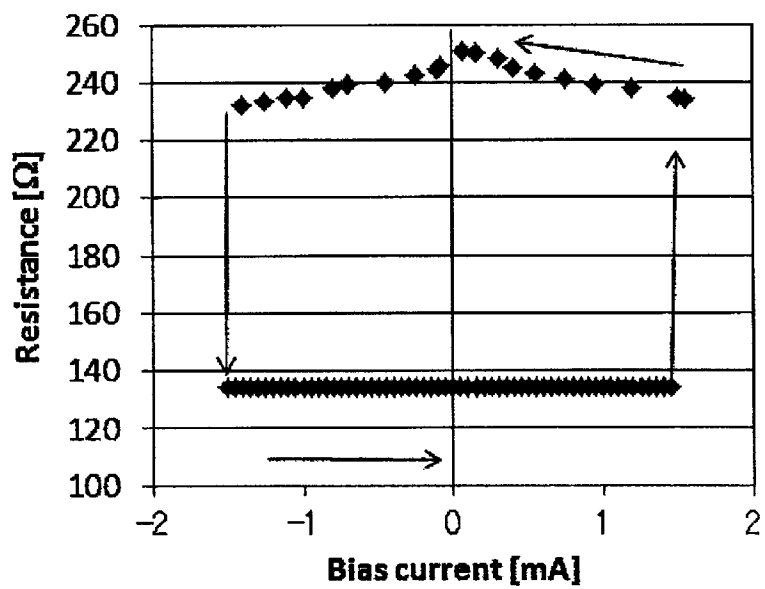
[図12]



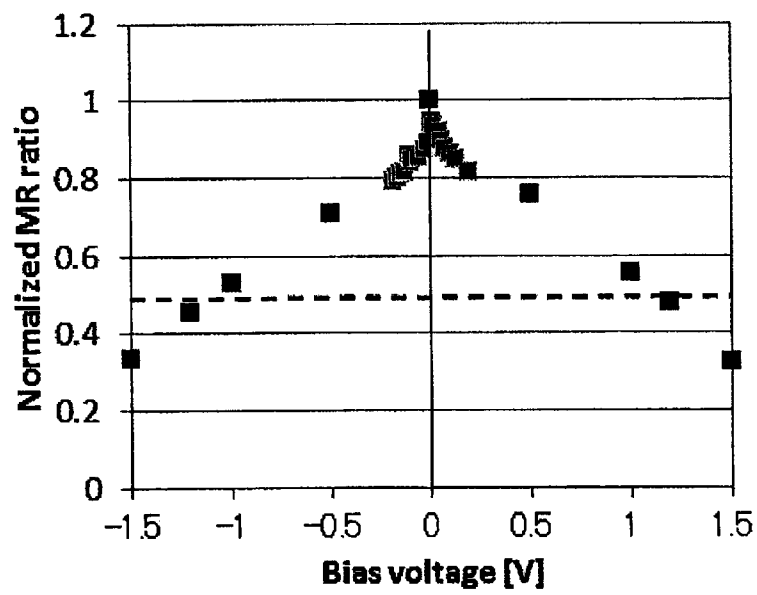
[図13]



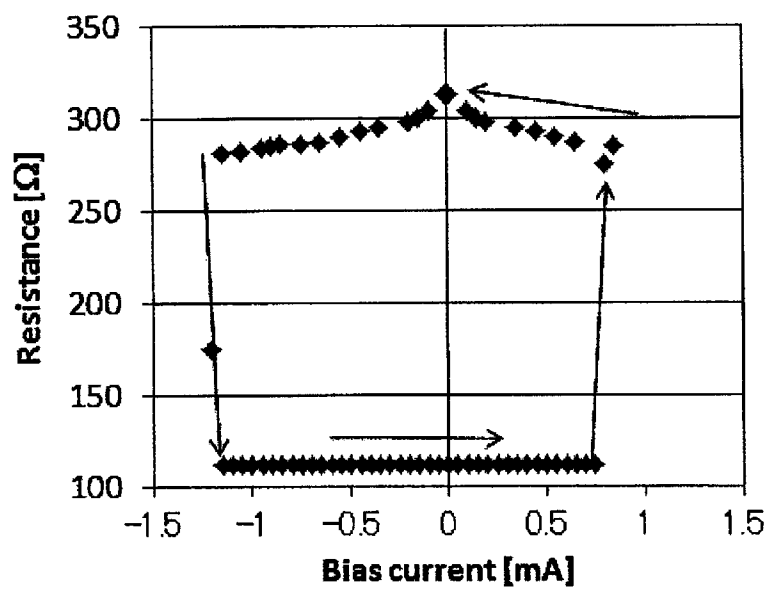
[図14]



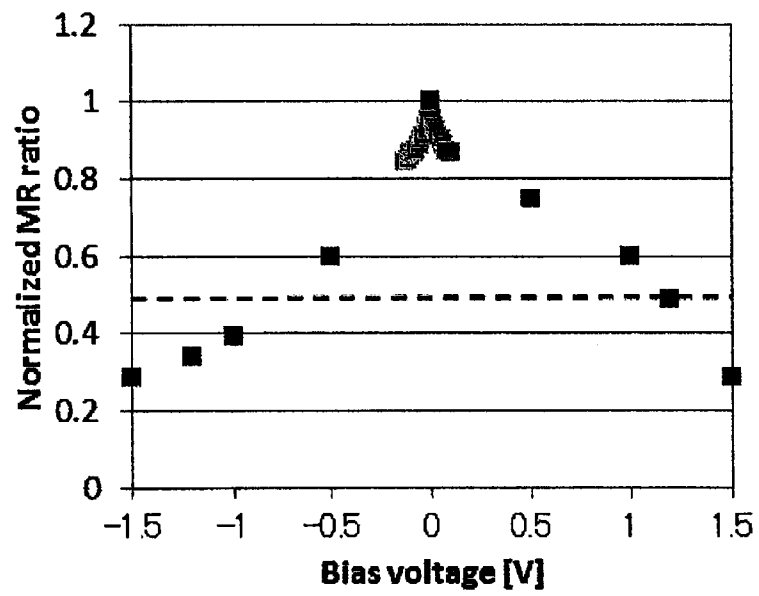
[図15]



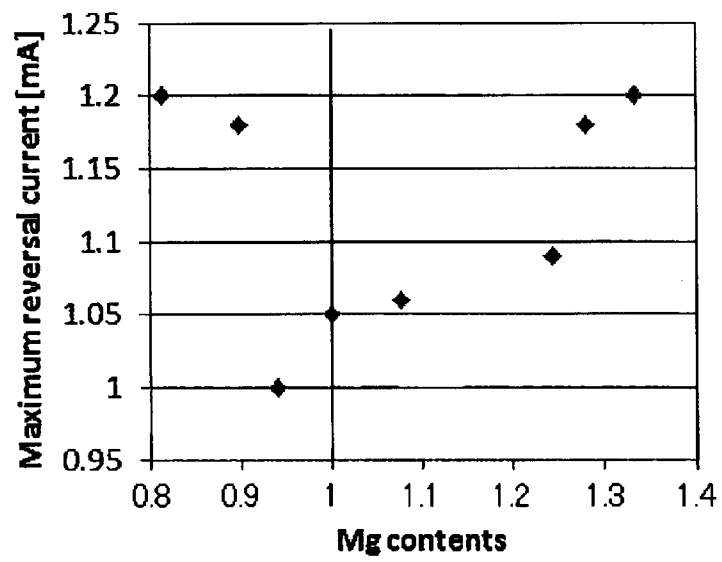
[図16]



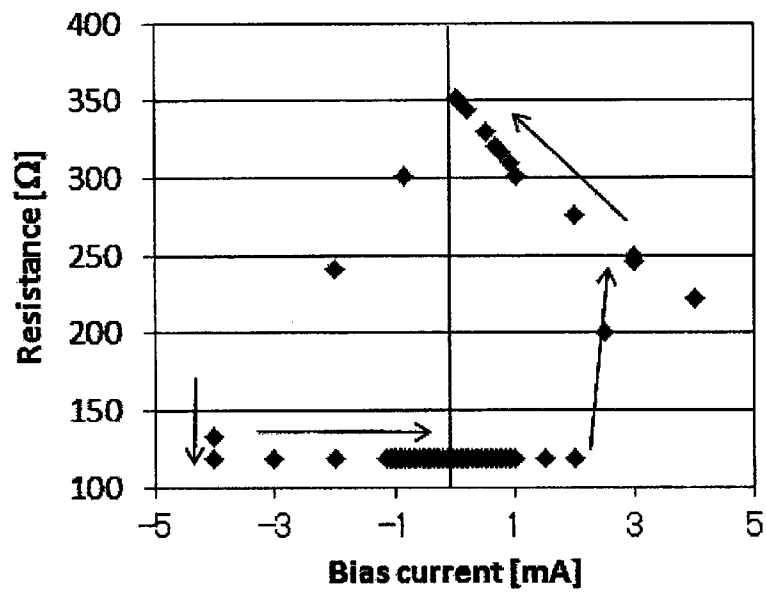
[図17]



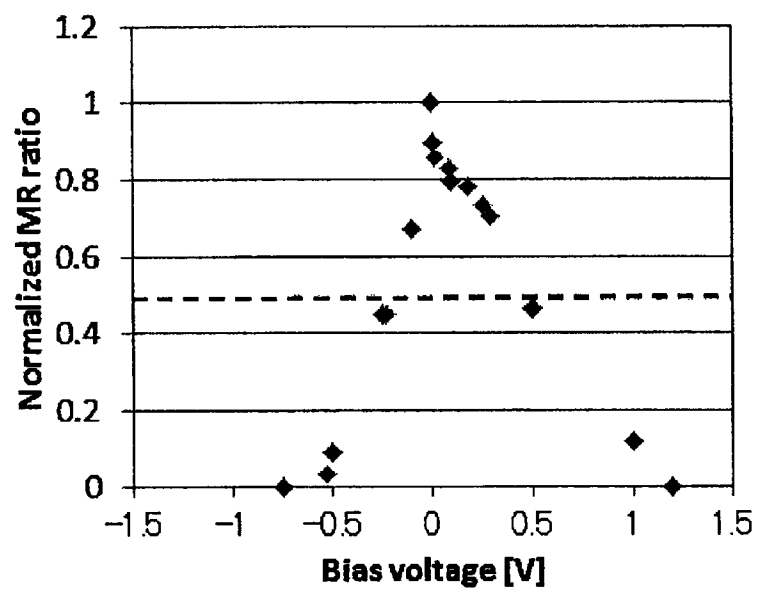
[図18]



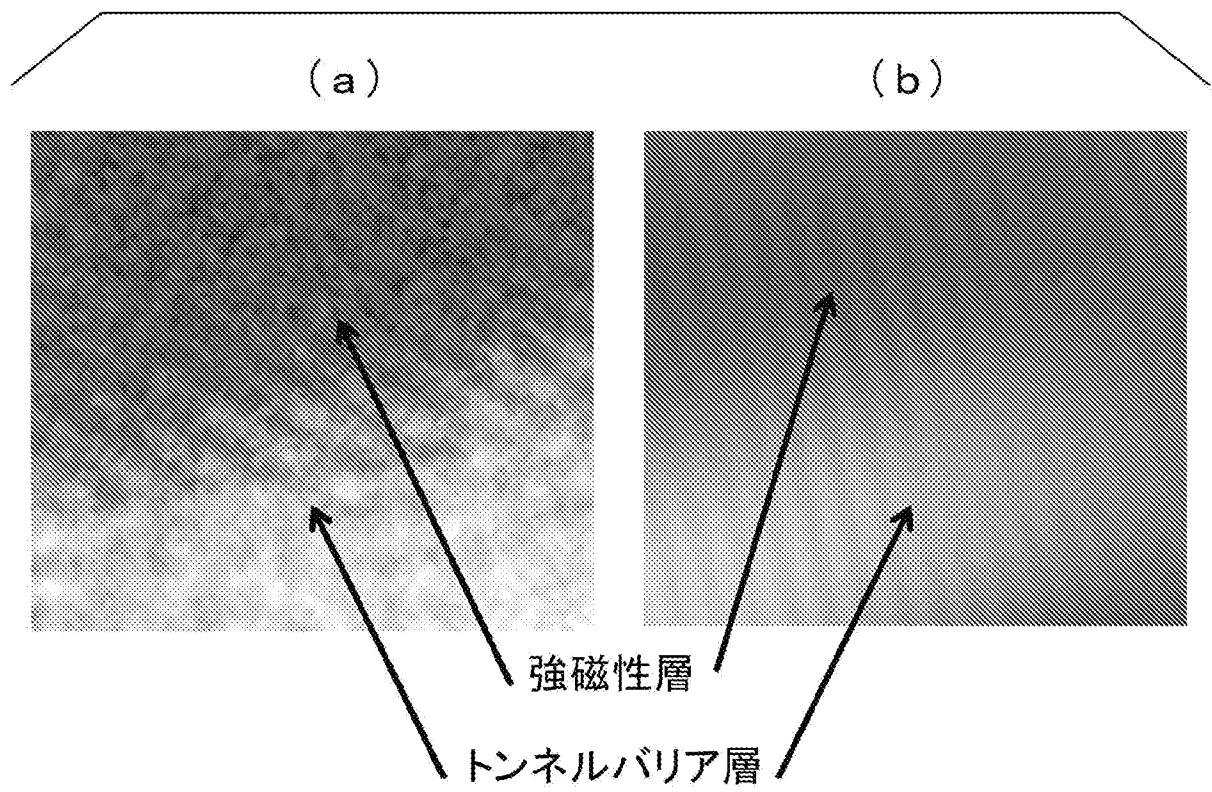
[図19]



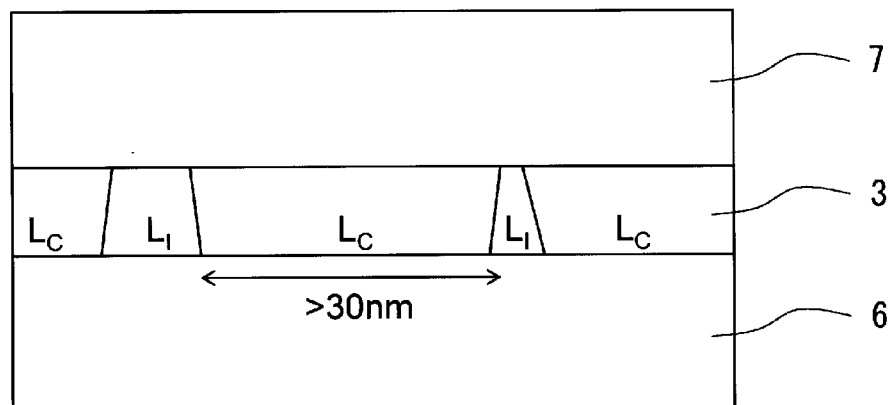
[図20]



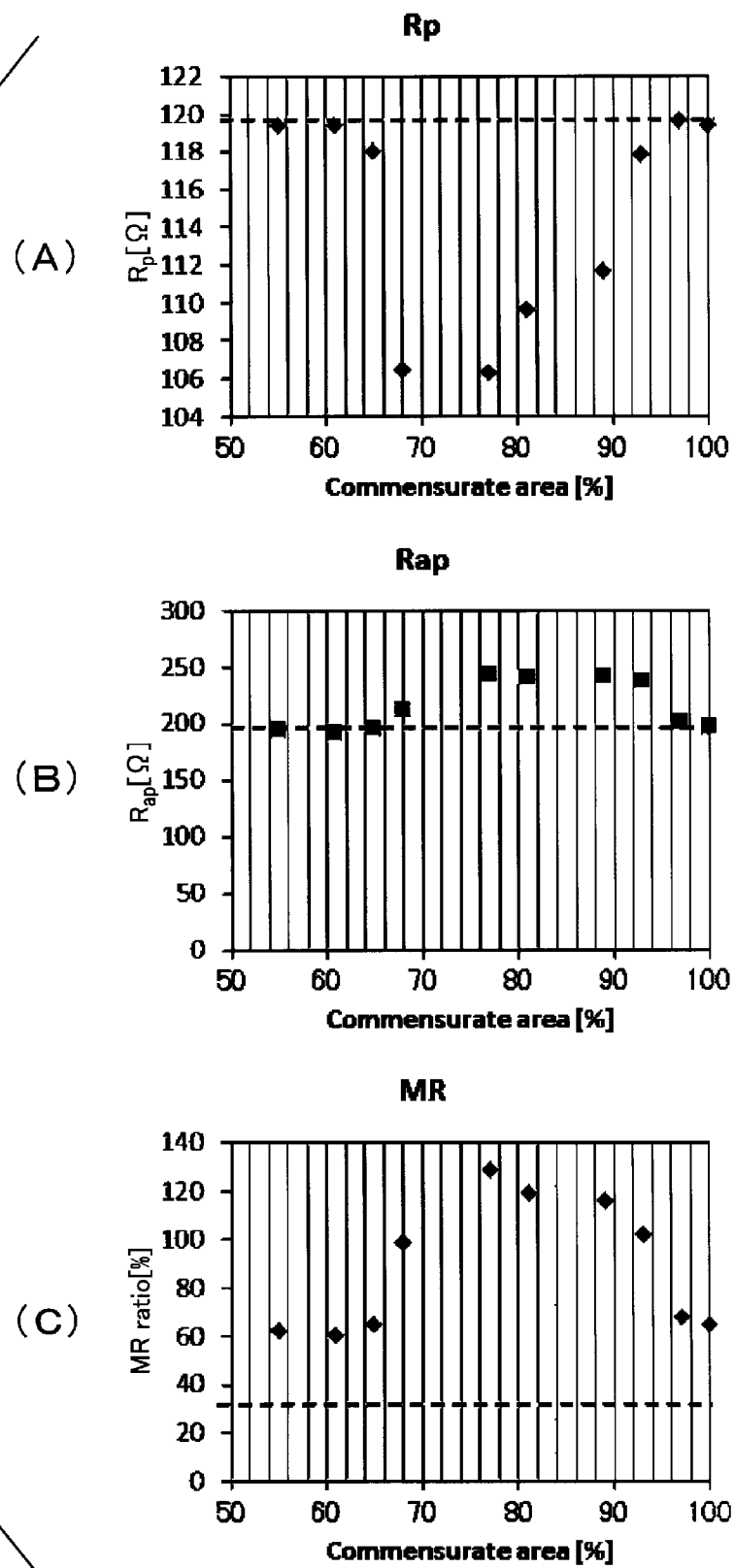
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060034

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, 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, 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.
X Y A	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	1, 6, 8 2, 4, 5, 7, 9 3
Y	WO 2013/099740 A1 (TDK Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraph [0035]; fig. 4 & JP 2013-899740 A	2, 4, 5, 7, 9

☒ 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
02 June 2016 (02.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060034

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 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	4, 5, 7, 9

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,
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, 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
X Y A	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	1, 6, 8 2, 4, 5, 7, 9 3
Y	WO 2013/099740 A1 (TDK株式会社) 2013.07.04, [0035], 図4 & JP 2013-899740 A	2, 4, 5, 7, 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

02.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

加藤 俊哉

5 F

9554

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	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	4, 5, 7, 9