

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447 ; G11C11/15,112 ; H01L43/08@M ; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 強磁性体

【技術内容】

強磁性体トンネル接合（強磁性体 / 絶縁体 / 強磁性体）では 3d 電子がトンネル電流を担う。強磁性体の 3d 電子は分極しており、フェルミ面での上向きスピンと下向きスピンの状態密度が異なる。したがって、強磁性トンネル接合では、スピンの向きを保存したまま電子がトンネルするならば、両電極の磁化の状態によりトンネル電流が変化する。この現象が磁気トンネリング効果であり、印加磁場に応じて抵抗の値が変化するの磁気抵抗効果となる。

表 1 は本出典が上梓されるまでに報告された強磁性トンネル接合の実験結果である。強磁性トンネル接合による磁気抵抗比を前川ら（参考資料 1-1982 年発表）が示した理論値 $2P_1P_3 / 1 - P_1P_3$ （ P_1 、 P_3 はそれぞれ 1 層目と 3 層目の強磁性体の分極率）と照らし合わせると 1 桁近く低い。

【表】

表 1 強磁性トンネル接合の磁気抵抗

接 合	MR (%)		$2P_1P_3$ (%)
	4.2 K	300 K	
Fe/Ge/Co ³⁾	14		30
Ni/NiO/Ni ¹⁾	0.3 (1.5 K)		11
Ni/NiO/Co ¹⁾	2.0		7.5
Ni/NiO/Fe ¹⁾	1.0 (2.5 K)		9.7
Gd/GdO ₂ /Fe ⁴⁾	5.6		3.8
Fe/GdO ₂ /Fe ⁴⁾	7.7		39
Ni/NiO/Co ⁵⁾		0.96	7.5
Ni/Al ₂ O ₃ /Co ⁶⁾		0.5	7.5
Fe-C/Al ₂ O ₃ /Fe-Ru ⁷⁾		1.0	
80NiFe/Al ₂ O ₃ /Co ⁸⁾	5.0	2.7	12

出典:「強磁性/Al2O3/強磁性接合の磁気トンネリング効果」,「日本応用磁気学会誌 Vol.19 No.2」, 1995 年 1 月 1 日、手束展規、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、369 頁 Table 1 Magnetoresistance ratio results for various junctions.

【出典 / 参考資料】

「強磁性/Al2O3/強磁性接合の磁気トンネリング効果」,「日本応用磁気学会誌 Vol.19 No.2」, 1995 年 4 月 1 日、手束展規、安藤康夫、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、369-372 頁

参考資料 1 :「Electron tunneling between ferromagnetic films」,「IEEE Transactions on Magnetism Vol.18 No.2」, 1982 年 3 月、Maekawa S., Gafvert U. 著、IEEE 発行、707-708 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447 ; G11C11/15,112 ; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 熱安定な Al 酸化物障壁磁気トンネル接合

【技術内容】

磁気トンネル接合 (MTJ) 構成を PtMn/ CoFe/ Ru/ CoFe/ $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ / Al-O/ $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ / NiFe とし、トンネル障壁層の Al 酸化膜の上下に挿入した $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ 層の Pt 比 x の調節により、熱安定性を改善した。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ 層は Fe と Pt のターゲットより、コスパッタにより形成した。障壁層は、Al をスパッタした後、その場酸化で形成した。MTJ 作製後 30 分の熱処理を行った。

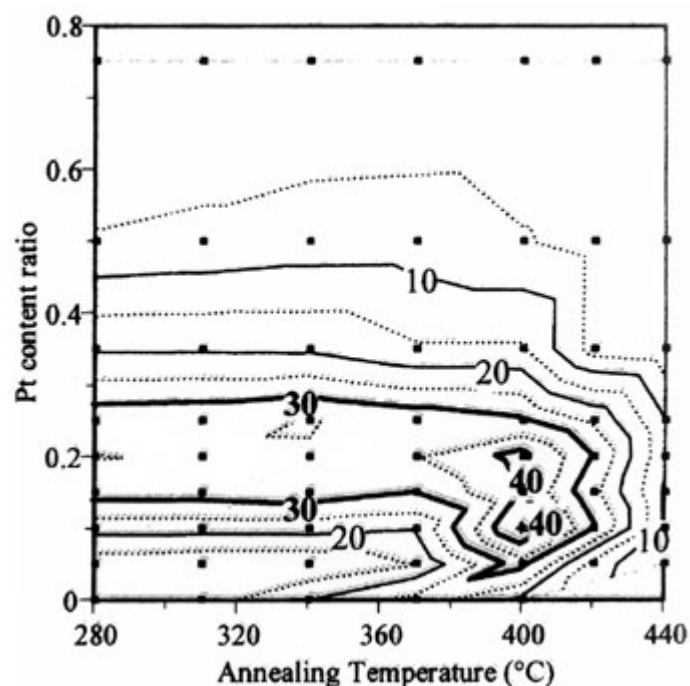
図 1 は、作製した MTJ のトンネル磁気抵抗 (TMR) を、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ 層の Pt 含有量 x と熱処理温度に対する等高線図にして示す。等高線は、■印で示した測定点の TMR 値から直線的に内挿して求めた。

Pt 比 $x = 0.15 - 0.25$ で、熱処理温度 280 - 370 とした試料では、30% を超える TMR を示し、Pt を添加していない場合 $x = 0$ よりも高くなる。とくに Pt 比 $x = 0.1 - 0.2$ で、熱処理温度 400 の試料では、40% を超える TMR を示し、420 でも 30% の TMR を保っている。

接合断面を透過電子顕微鏡で観察した結果によると、 $\text{Fe}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}$ の MTJ では、400 の熱処理後でも、トンネル障壁の Al 酸化膜の界面が優れて明瞭に保たれている。適量の Pt 添加により、障壁層の熱安定性が強化されることを示している。

【図】

図 1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ 層の Pt 含有量 x と熱処理温度に対する TMR の等高線図。■は TMR 測定点



出典：「Thermally stable exchange-biased magnetic tunnel junctions over 400 °C」, 「Applied Physics Letters Vol.81 No.25」, 2002 年 12 月 16 日、Nozomu Matsukawa、Akihiro Odagawa、Yasunari Sugita、Yoshio Kawashima、Yasunori Morinaga、Mitsuo Satomi、Masayoshi Hiramoto、Jun Kuwata 著、American Institute of Physics 発行、4784 頁 Fig.1 A contour map of TMR vs Pt content and annealing temperature. Small squares indicate measurement points of TMR. The contour lines are linearly interpolated from these points. The lines for 30% and 40% are emphasized with bold lines. With 0.1-0.2 ratio of Pt, TMR retains over 40% around 400 °C and 30% around 420 °C.

【出典 / 参考資料】

「Thermally stable exchange-biased magnetic tunnel junctions over 400 K」, 「Applied Physics Letters Vol.81 No.25」, 2002年12月16日、Nozomu Matsukawa、Akihiro Odagawa、Yasunari Sugita、Yoshio Kawashima、Yasunori Morinaga、Mitsuo Satomi、Masayoshi Hiramoto、Jun Kuwata 著、American Institute of Physics 発行、4784 - 4786 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447 ; G11C11/15,112 ; H01L43/08@D ; H01L43/08@M

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 3 電極材料 (FeCo)

【技術内容】

1994 年時点までに得られた強磁性体 / 絶縁体 / 強磁性体積層トンネル磁気接合体の磁気抵抗比 MR をまとめる。

表 1 は強磁性体 / 絶縁体 / 強磁性体積層磁気接合体のスピン分極トンネル現象に基づく MR を示す。このような強磁性体金属と半導体からなる接合体でのトンネル現象についての研究のパイオニアは Julliere である。彼によって 1975 年に Fe/Ge/Co 接合が $T < 4.2$ K において 14% の大きな値を示すことが報告された。その後表 1 に示す種々の異なる強磁性体 / 絶縁体 / 強磁性体について多くの研究が行われてきた。この中でも 1993 年に矢追らによって室温で高い磁気抵抗比の 80NiFe/Al₂O₃/Co 接合を得たことは注目された。1994 年に宮崎らは 50FeCo/Al₂O₃/Co 接合で MR = 30% (4.2 K)、18% (300 K) を得た。

【表】

表 1 磁気抵抗比

MR ratio due to spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions				
Year	Junction	MR (%)		Author
		4.2 K	300 K	
1975	Fe/Ge/Co	14		M. Julliere [3]
1982	Ni/NiO/Ni	0.5 (1.5 K)		S. Maekawa et al. [4]
	Ni/NiO/Co	2.5		
	Ni/NiO/Fe	1.0 (2.5 K)		
1987	Ni/NiO/Co		0.96	Y. Suezawa et al. [5]
1990	Fe-C/Al ₂ O ₃ /Fe-Ru		1.0	R. Nakatani et al. [13]
1991	Gd/GdO _x /Fe	5.6		J. Nowak et al. [7]
	Fe/GdO _x /Fe	7.7		
1991	Ni/Al ₂ O ₃ /Co		0.5	Y. Suezawa et al. [6]
1993	80NiFe/Al ₂ O ₃ /Co	5.0	2.7	T. Yaoi et al. [8,9,10]
1994	81NiFe/MgO/Co		0.2	T.S. Plaskett et al. [14]
1994	Fe/Al ₂ O ₃ /Fe	30	18	T. Miyazaki et al. [11]
1994	50FeCo/Al ₂ O ₃ /Co	7.2	3.5	N. Tezuka et al. [12]
	Fe/Al ₂ O ₃ /Co	8.5	3.3	

出典 : 「Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions」, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials 151], 1995 年 12 月 1 日、T.Miyazaki、N.Tezuka 著、Elsevier Science B.V. 発行、404 頁 Table 1 ratio due to spin polarized in ferromagnetic/insulator/ferromagnetic junctions.

【出典 / 参考資料】

「Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions」, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials 151], 1995 年 12 月 1 日、T.Miyazaki、N.Tezuka 著、Elsevier Science B.V. 発行、403 - 410 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D; H01L43/08@M

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 4 CoFe 合金スピントンネル接合

【技術内容】

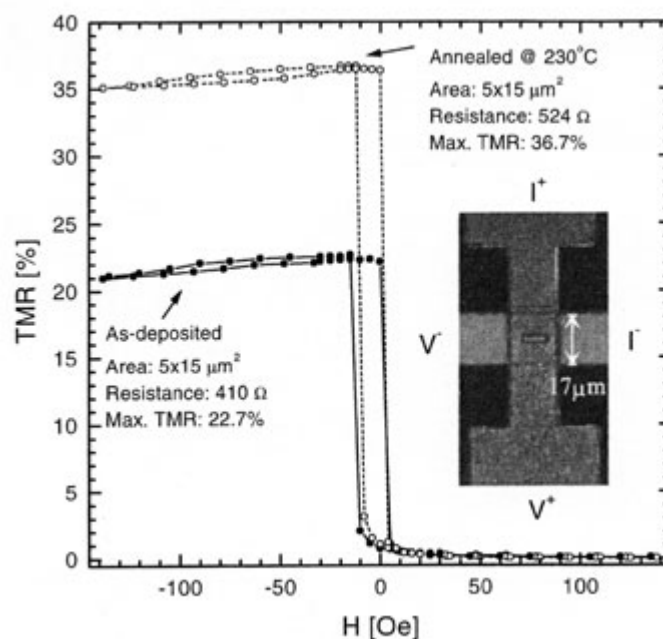
スピントンネル接合として、CoFe 合金薄膜でアルミナ膜を挟んだ構造を基本とし、両側をそれぞれ Ta/NiFe 膜および MnRh/Ta 膜で挟んだ。このトンネル磁気抵抗素子において、熱処理後 $36.5 \pm 0.5\%$ のトンネル磁気抵抗を観測した。

接合は、ガラス基板上に、順に Ta(70) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (100) / $\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$ (20) / Al_2O_3 / $\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$ (40) / $\text{Mn}_{78}\text{Rh}_{22}$ (170) / Ta(30) を堆積して作製した。 $\text{Mn}_{78}\text{Rh}_{22}$ は反強磁性交換層で、上部電極 $\text{Co}_{88}\text{Fe}_{12}$ の磁化方向をピン止めする。電極層は 20 Oe の磁場の下でスパッタ堆積した。 Al_2O_3 層は 11 の Al スパッタ膜をプラズマ酸化して形成した。熱処理は真空中、昇温 1 時間 15 分、最高温度で 45 分、冷却 1 - 2 時間で行った。

図 1 に、トンネル磁気抵抗 TMR の磁場依存性を示す。堆積直後では、TMR は 22.7%、接合抵抗は 410 Ω であったが、230 の熱処理後は、TMR は 36.7% に、接合抵抗は 524 Ω に増加した。TMR は熱処理温度とともに増加するが、240 以上では逆に減少する。

【図】

図 1 スピントンネル接合の堆積直後および 230 の熱処理後のトンネル磁気抵抗の磁場依存性。挿図は 4 端子測定法



出典：「Large tunneling magnetoresistance enhancement by thermal anneal」, 「Applied Physics Letters Vol.73 No.22」, 1998 年 11 月 30、R. C. Sousa、J. J. Sun、V. Soares、P. P. Freitas、A. Kling、M. F. Da Silva、J. C. Soares 著、American Institute of Physics 発行、3289 頁 Fig.1 Tunneling magnetoresistance vs field for an as-deposited spin tunnel junction, and for the same junction after consecutive anneals up to 230 . In the inset, the four-probe measuring scheme is illustrated using an optical microscope picture of the junction.

【出典 / 参考資料】

「Large tunneling magnetoresistance enhancement by thermal anneal」, 「Applied Physics Letters

Vol.73 No.22, 1998 年 11 月 30、R. C. Sousa、J. J. Sun、V. Soares、P. P. Freitas、A. Kling、
M. F. Da Silva、J. C. Soares 著、American Institute of Physics 発行、3288 - 3290 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D; H01L43/08@M; H01L43/08@Z

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 5 CoFe 合金 (スピバルブタイプ)

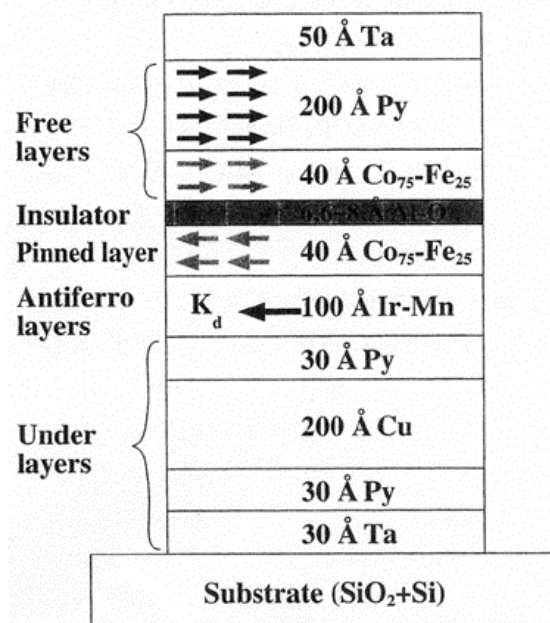
【技術内容】

トンネル接合を MRAM に使用する場合、磁気抵抗変化率、トンネル抵抗、スイッチング磁界の大きさが重要である。標準的な三層タイプ (強磁性体 / 絶縁体 / 強磁性体) に対して、反強磁性層と強磁性層の界面での一方向性異方性を利用した片方の磁性層をピンする、いわゆるスピバルブタイプの TMR 素子が研究されている。

図 1 はスピバルブタイプの TMR 素子例の断面図である。フリー層はパーマロイ (Py) と Co-Fe で構成され、絶縁層は Al-O、ピン層は Co-Fe と Ir-Mn で構成される。単純な三層接合と比べると TMR 比が大きく、スイッチング磁界がよくコントロールされる。表 1 にその他のスピバルブタイプ TMR 素子構成を示す。

【図】

図 1 スピバルブタイプの TMR 素子断面図



出典:「スピントンネル接合素子開発の現状と問題点」,「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001 年 4 月 1 日、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、471 頁 Fig.1 Schematic cross-section of a spin-valve-type junction. Permalloy / Co-Fe / Al-O / Co-Fe / Ir-Mn is the main spin-valve-type junction. Under-layers are necessary in order obtain (111) Ir-Mn preferred orientation and to reduce the sheet resistance. Two free layers are necessary in order to obtain a high spin polarization (Co-Fe) and to reduce the coercive force (Py).

表 1 スピバルブタイプ接合報告例

Tunnel junction	Year	Authors
(100)Si/Ni-Fe(171)/Co(33)/AlO _x (9~21)/Co(33)/NiFe(171)/FeMn(450)/Ni-Fe(86)	1997	Sato et al. [4]
(100)Si/Pt(200)/Py(40)/MnFe(100)/Py(80)/Al ₂ O ₃ (10~30)/Co(80)/Pt(200)	1997	Gallagher et al. [5]
(100)Si/Ta(50)/Pt(200)/Py(40)/FeMn(100)/Py(60)/Co(20Co)/Al-O/Py(150)/Ta(200)	1997	Lu et al. [6]
(100)Si/Py(188)/Co(133)/Al ₂ O ₃ (8~16)/Co(26)/Py(188)/FeMn(450)/Ta(200)	1997	Kumagai et al. [7]
Si/NiFeCo(125)/Al ₂ O ₃ (25)/CoFe(70)/Ru(9)/CoFe(70)/FeMn(125)	1998	Tondra et al. [8]
glass/Ta(70)/NiFe(100)/Al ₂ O ₃ (~11)/CoFe(40)/MnRh(170)/Ta(30)	1998	Sousa et al. [9]
Si/SiO ₂ /Ti(50)/Pd(150)/Mn ₅₀ Fe ₅₀ (100)/Co ₃₀ Fe ₇₀ (30)/Al ₂ O ₃ (12~30)/Co ₃₀ Fe ₇₀ (80)/Pd(200)/Ti(50)	1999	Nowak et al. [10]
Si/SiO ₂ /Ta(50)/Al(250)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (40)/Mn ₅₀ Fe ₅₀ (100)/Co(40)/Ru(7)/Co(30)/AlO _x (~7)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (75)/Al(250)/Ta(75)	1999	Parkin et al. [11]
glass/Ta(80)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (60)/Mn ₅₀ Rh ₅₀ (170)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (50)/Co ₃₀ Fe ₇₀ (20)/Al ₂ O ₃ /Co ₃₀ Fe ₇₀ (t)/Ta(30)	1999	Sun et al. [12]
SiO ₂ /Ta(35)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (30)/Fe ₅₀ Mn ₅₀ (20)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (25)/Co(15)/Al-O(15)/Co(40)/Ni ₅₀ Fe ₅₀ (100)/Ta(35)	1999	Gillies et al. [13]
AlTiC/Ta(50)/Cu(500)/Ta(50)/NiFe(100)/Co(20)/AlO _x (~10)/Co(30)/RuRhMn(100)/Ta(50)	1999	Shimazawa et al. [14]
SiO ₂ /NiFe(240)/Co-Fe(100)/AlO _x (16)/Co-Fe(100)/TrMn(500)/Al(100)	1999	Sato et al. [15]
SiO ₂ /NiFe(188)/Co-Fe(39)/AlO _x (13)/Co-Fe(50)/TrMn(150)	1999	Sugawara et al. [16]
(100)SiSi ₃ N ₄ (2000)/NiFeCo/Al ₂ O ₃ (~15)/CoFe/TrMn	1999	Wang et al. [17]
SiO ₂ /Ta(30)/Py(20)/FeMn(100)/Py(50)/Al-oxide/Py(100)/Ta(50)	1999	Matsuda et al. [18]
(111)Si/Cr(15)/Fe(60)/Cu(300)/Co(18)/Ru(8)/Co(30)/Al ₂ O ₃ /Co(10)/Fe(60)/Cu(100)/Cr(50)	1999	Tiusan et al. [19]
SiO ₂ /Ta(20)/Al(300)/Ta(30)/Py(30)/TrMn(150)/Co(50)/AlO _x (6~13)/Co(50)/Py(200)/Ta(100)	2000	Kamijo et al. [20]
SiO ₂ /Ta(30)/Cu(200)/Py(30)/TrMn(100)/Co ₃₀ Fe ₇₀ (40)/AlO _x (~8)/Co ₃₀ Fe ₇₀ (40)/Py(200)/Ta(50)	2000	Han et al. [21]

出典：「スピントネル接合素子開発の現状と問題点」,「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001年4月1日、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、471頁 Table.1 spin-valve-type junctions reported.

【出典 / 参考資料】

「スピントネル接合素子開発の現状と問題点」,「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001年4月1日、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、471 - 477頁

表1 スピナルブタイプ接合報告例の出典

- 【4】M.Saito and K.Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, L200-L201 (1997)
- 【5】W.J.Gallagher, S.S.P.Parkin, Y.Lu,X.Y.Bian, A.Marley, T.M.Shaw,and G.Xiao: J. Appl. Phys., Volume 81, Issue 8, 3741-3746(1997)
- 【6】Yu Lu, R.A.Altman, A.Marley, S.A.Rishton, P.L.Trouilloud, G.Xiao, W.J.Gallagher,and S.S.parkin: Appl. Phys. Lett., Volume 70, Issue 19, 2610-2612(1997)
- 【7】Seiji Kumagai, Nobuki Tezuka and Terunobu Miyazaki: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, L1498-L1500 (1997)
- 【8】M.Tondra, J.M.daughton, D.Wang, R.S.Beech, A.Fink, J.A.Taylor: J. Appl. Phys., Volume 83, Issue 11, 6688-6690(1998)
- 【9】R.C.Sousa, J.J.Sun, V.Soares, P.P.Freitas, A.Kling, M.F.da Silva,and J.C.Souares: Appl. Phys. Lett., 73, 328(1998)
- 【10】E.R.Nowak, M.B.Weissman,and S.S.parkin: Appl. Phys. Lett., 74, 600(1999)
- 【11】S.S.Parkin, K.P.Roche M.G.Samant, P.M.Rice, R.B.Beyers, R.E.Scheuerlein, E.J.O'Sullivan,S.L.Brown, J.Bucchigano, D.W.AbrahamLu: J. Appl. Phys., 85, 5828(1999)
- 【12】J.J.Sun and P.P.Freitas: J. Appl. Phys., Volume 85, Issue 8, 5264-5266(1999)
- 【13】M.F.Gillies,W.Oepts,A.E.T.Kuiper,R.Cohoon,Y.Tamminga,J.H.M.Snijders,and W.M.A.Bik: IEEE Trans.Magn., Volume: 35, 2991(1999)
- 【14】K.Shimazawa,N.kasahara,J.San,SARaki,H.Morita,and M.Matsuzaki: J. Appl. Phys., Volume 87, Issue 9, 5194-5196(1999)
- 【15】M.Sato,H.Kikuuchi,and K.Kobayashi: IEEE Trans.Magn., Volume: 35, 2946(1999)
- 【16】菅原淳一,中塩栄治,熊谷静似,本田順一,池田義人,宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, 第23巻, 1281(1999)
- 【17】D.Wang,M.Tondra,J.M.Daughton,C.Nordman,and A.V.Pohm: J. Appl. Phys., Volume 85, Issue 8, 5255-5257(1999)

- 【18】K.Matsuda,A.Kamijo,T.Mitsuzuka,and H.Tsuge: J. Appl. Phys., Volume 85, Issue 8, 5261-5263(1999)
- 【19】C.Tiusan,M.Hehn,K.Ounadjela,Y.Heny,J.Hommet,C.Meny,H.van den Berg,L.Baer,and R.Kinder: J. Appl. Phys., Volume 85, Issue 8, 5276-5278(1999)
- 【20】上條誠,村井純一郎,久保田均,安藤康夫,宮崎照宣,C.Kim,and O.Song: 日本応用磁気学会誌,第24巻,59(2000)
- 【21】X.F.Han, T.Daibou,M.kamijo, K.Yaoita, H.Kubota, Y.Ando, and T.Miyazaki:Jpn. J. Appl. Phys.,39, L439(2000)

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 6 CoFe 合金 (微細反平行結合素子)

【技術内容】

反磁界の影響を低減できる可能性の高い反平行結合膜 SyAF (Synthetic antiferromagnet) を MTJ 素子のフリー層に用いることによって、アスペクト比の小さい素子でも一方向に磁化した単磁区構造を得ることができ MRAM の大容量が図れる。またフリー層とピン層間および隣接する MTJ 素子との磁氣的干渉の低減、物理的な膜厚を厚く保持できることから単層素子と比較して熱安定性が向上する。ミクロン～サブミクロンサイズの SyAF 素子を微細加工技術で作成し、磁化状態および反転磁場の素子サイズ依存性を調査した。

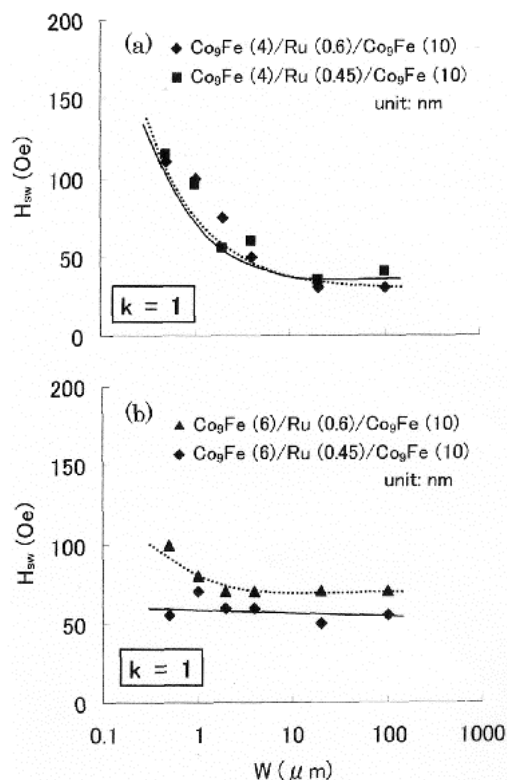
図 1 はアスペクト比を 1 とした $\text{Co}_9\text{Fe}(t)/\text{Ru}(d)/\text{Co}_9\text{Fe}(10\text{nm})$ SyAF 素子 ($t=4, 6\text{nm}$, $d=0.45, 0.6\text{nm}$) におけるスピン反転磁場の素子サイズ依存性を示す。 $t=4\text{nm}$ とした素子 (a) においてはスピン反転磁場の素子サイズ依存性は Ru 厚を薄くしても変化が見られないが $t=6\text{nm}$ とした (b) では Ru 厚を薄くすると素子サイズをサブミクロンサイズに縮小してもスピン反転磁場は増加せず一定である。この理由は次のように解析される。

アスペクト比 $K=1$ のときスピン反転磁場 H_{sw} は次に示すように交換結合が強く、かつ上下磁性層間で磁束が十分に閉じているときには上下磁性層厚さのみに依存し素子サイズには依存しない。

$H_{\text{sw}} = 2Ku(t_1+t_2)/M\Delta t$ (Ku ; 一軸磁気異方性定数、 M ; 磁性層の飽和磁場、 t_1, t_2 ; 上下の磁性層厚、 $\Delta t = t_1 - t_2$ ($t_1 > t_2$)。磁束を十分に閉じるためには非磁性層である Ru 層を薄くすれば達成できる。

【図】

図 1 スピン反転磁場の素子サイズ依存性



出典:「微細反平行結合素子の磁化状態とスピン反転磁場」,「日本応用磁気学会誌 Vol.27 No.4」, 2003年4月1日、小池伸幸、手束展規、猪俣浩一郎、杉本諭著、社団法人日本応用磁気学会発行、318頁 Fig.6 Switching field as a function of width for $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Ru}/\text{Co}_9\text{Fe}$ AyAF elements with $k=1$.

【出典 / 参考資料】

「微細反平行結合素子の磁化状態とスピン反転磁場」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.27 No.4」, 2003年4月1日、小池伸幸、手束展規、猪俣浩一郎、杉本諭著、社団法人日本応用磁気学会発行、316 - 319 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料 - NiFe 合金

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 7 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co接合の大きな磁気抵抗変化率

【技術内容】

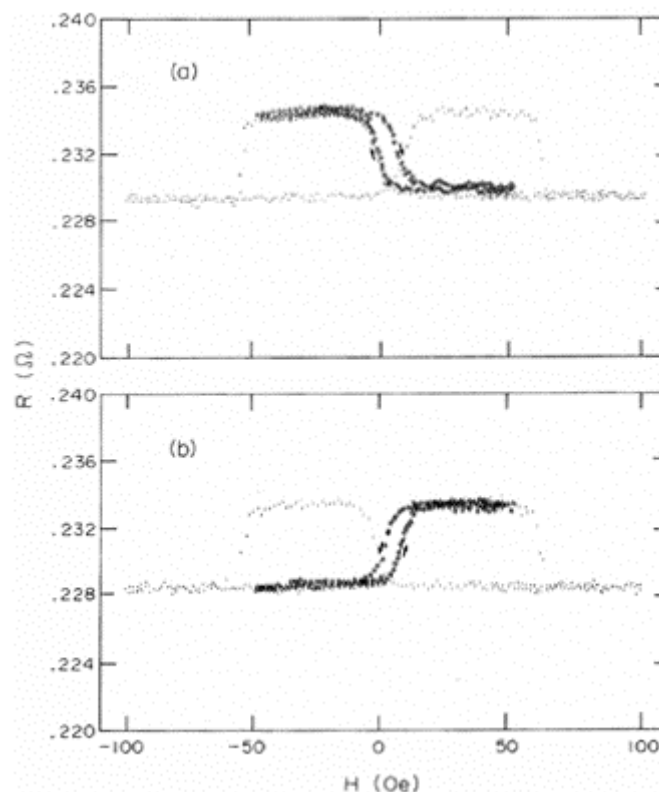
1×10⁻⁶Torr真空下において電子ビーム蒸着により成膜した 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co接合の磁気抵抗変化率を測定した。サンプルは、基板温度 200 °C で以下の手順で作成した。まずガラス基板上に 1000 Å の 82Ni-Fe を 1×12mm² 成膜し、この上の中央部に 2.5mm 径の Al を 150 Å 成膜する。Al は室温、空気中で 30H 酸化させこの酸化層の上に 1000 Å 厚の Co 層を Ni-Fe 膜と直交させる形で 1×12mm² 成膜する。

図 1 (a) と (b) は室温における磁場による抵抗変化を示す。抵抗は数 0e のところで急増しその後約 65 0e まで一定の値をとる。さらに磁場強度を増やすと抵抗が下がる。抵抗の変化率 $\Delta R / R$ は室温下で 2.7% であった。

本研究の抵抗変化率を従来の測定値と比較して示した表 1 から本研究で得られた室温で 2.7% の変化率が従来の測定値を大きく超えるものであることが分かる。

【図】

図 1 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co接合の磁場による抵抗変化。小さい黒点は磁場を ±100 0e まで変化させたときの抵抗値。白抜きの点は Co 層の長手方向に磁場 +100 0e (a) あるいは、-100 0e (b) で磁氣的に飽和させた後 ±50 0e の磁場内で測定した抵抗値。



出典：「Large magnetoresistance effect in 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co magnetic tunneling junction」
「J. Magnetism and Magnetic Materials Vol.98 No.1」1991 年 7 月 1 日、MIYAZAKI T、YAOI T、
ISHIO S 著、Elsevier Science B.V. 発行、L8 頁 Fig.1 Resistance as a function of the magnetic
field for the 82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co junction. Small dots are the resistance measured by
alternating the magnetic field up to ±100 Oe. The small open circles are the resistance measured

in fields between 50 Oe after the sample is magnetically saturated along longitudinal direction of the Co layer by fields of +100 Oe(a) and -100 Oe(b).

表1 磁気トンネル接合の $\Delta R/R$ の比較

Junction	$\Delta R/R$ (%)		
	4.2 K	77 K	RT
82Ni-Fe/Al-Al ₂ O ₃ /Co [present work]		3.5	2.7
Fe-C/Al-Al ₂ O ₃ /Fe-Ru [6]			1.0
Ni/Al-Al ₂ O ₃ /Co [3]			0.07
Ni-NiO/Co [2]			0.96
Ni-NiO/Co [1]	2.5		
Ni-NiO/Ni [1]	0.5 (1.5 K)		

出典：「Large magnetoresistance effect in 82Ni-Fe/Al- Al₂O₃/Co magnetic tunneling junction」
「J. Magnetism and Magnetic Materials Vol.98 No.1」, 1991年7月1日、MIYAZAKI T、YAOI T、
ISHIO S著、Elsevier Science B.V. 発行、L8頁 Table.1 Summarized results of the value of $\Delta R/R$ for magnetic tunneling junctions and those reported previously.

【出典 / 参考資料】

「Large magnetoresistance effect in 82Ni-Fe/Al- Al₂O₃/Co magnetic tunneling junction」
「J. Magnetism and Magnetic Materials Vol.98 No.1」, 1991年7月1日、MIYAZAKI T、YAOI T、ISHIO
S著、Elsevier Science B.V. 発行、L7 - L9 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 8 NiFe 合金 - トンネル接合の I - V 特性

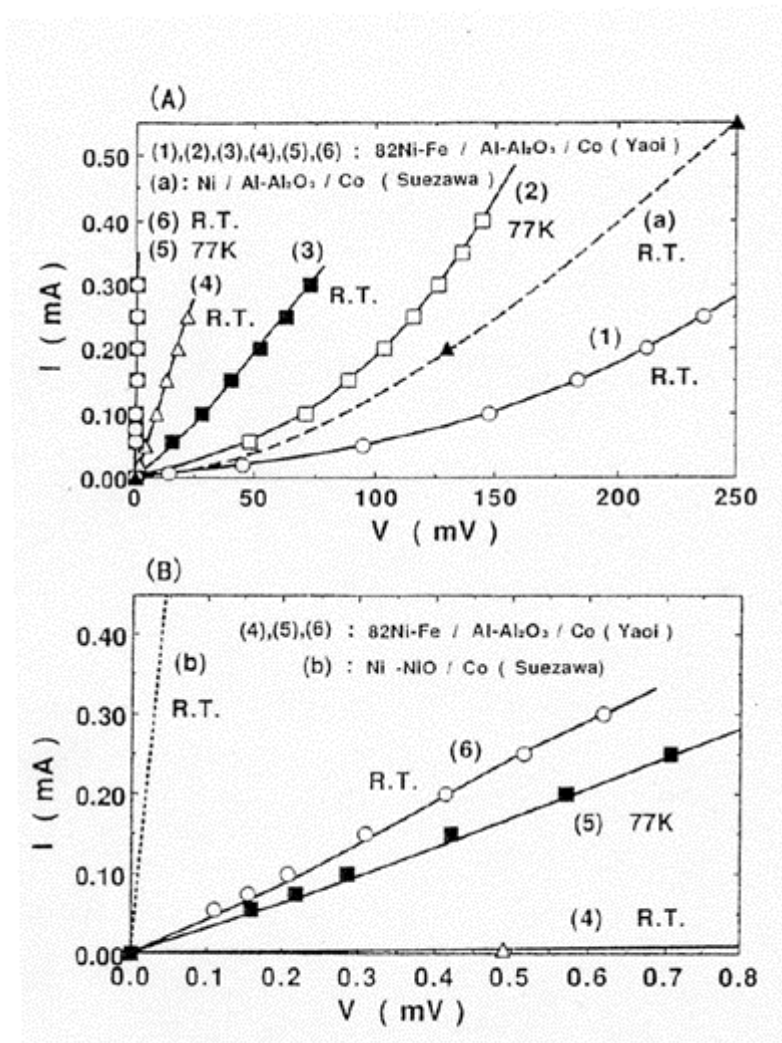
【技術内容】

強磁性体金属 82Ni-FeとCo、絶縁障壁としてAlの一部を酸化させたAl-Al₂O₃を用いて大きな磁気抵抗変化を有する強磁性トンネル接合を用いて I - V 特性を調査した。82Ni-FeとCoではHcが大きなことからトンネルコンダクタンスGの両磁性層の磁化の相対角度θ依存性を調べるために好適である。トンネル接合は電子ビーム蒸着で作成した。82Ni-FeとCoの厚さは1000、Al-Al₂O₃の厚さは70～500である。

図1は82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co接合の I - V 曲線である。図中の実線は実験結果にStrattonのトンネル理論をフィッティングさせて求めたものであるが実験結果は理論から予想される I - V 特性でよく表される。図には室温における I - V 曲線と 77Kでのそれが示されているが電気抵抗は低温になるほど大きくなっているのでトンネル接合が実現していると考えられる。

【図】

図1 トンネル接合素子の I - V 特性



出典：「82Ni-Fe/Al-Al₂O₃/Co接合における磁気抵抗効果 - トンネルコンダクタンスの両磁性層の磁化の相対角度依存性 - 」、『日本応用磁気学会誌 Vol.16 No.2』、1992年4月1日、矢追俊彦、石尾俊二、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、304頁 Fig.2 I-V character of 82Ni-Fe-/Al-

Al₂O₃/Co tunneling junction. (B) is the magnification for I-V character of (4), (5), (6) in (A).

【出典 / 参考資料】

「82Ni-Fe/Al - Al₂O₃/Co接合における磁気抵抗効果 - トンネルコンダクタンスの両磁性層の磁化の
相対角度依存性 - 」、「日本応用磁気学会誌 Vol.16 No.2」, 1992 年 4 月 1 日、矢追俊彦、石尾俊二、
宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、303 - 308 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 9 NiFe 合金 - 接合面の断面 SEM 像

【技術内容】

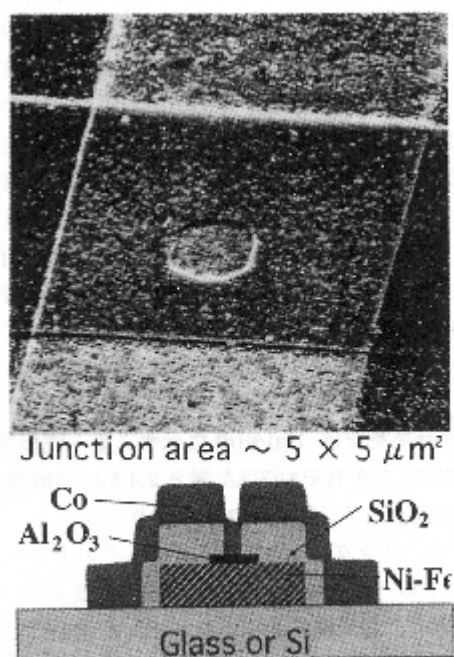
強磁性層を 80NiFe と Co、トンネル障壁層を酸化 Al とした 3 層素子作成して素子の接合面積が及ばず磁気トンネル効果を調査した。フォトリソグラフィ法を適用して接合面積を微細にし、接合の絶縁層に含まれる欠陥数を減らし電極間の接合を確実なものとした。電極の電気抵抗を小さく抑えるために強磁性層のトンネル接合の反対側には Cu 層を設けた。

図 1 は素子形成後の接合面の断面 SEM 像と模式図を示す。接合面積は $3 \times 3 \sim 85 \times 85 \mu\text{m}^2$ の範囲の 16 種類とした。電極の幅も接合部分の長さに対してほぼ同じ比率で変化させている。1 枚の基板上にすべての接合面積を持つ素子を作成し同一のスパッタロットで比較検討できるようにした。磁気抵抗は直流四端子法で、磁化測定は VSM と Kerr ヒステリシスループトレサで行った。

図 2 は接合面積 $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ (a,b) と $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ (c) の磁気抵抗を示す。いずれも磁気抵抗変化が観察される。接合面積を減じていくと、磁気抵抗曲線の形が (a) $\rightarrow$ (b) $\rightarrow$ (c) と変化する。(a) はこれまでに観測された結果と同じである。これに対して (b) の Hk1 は磁界を (-) から (+) へ変化させたとき符号が変わる前に現れている。これは二つの磁性層に異方性があるためであり、相関に相互作用が働かない場合には (a) の磁気抵抗曲線となるが層間に負の相互作用が働く場合、二つの磁化の向きが反平行となる磁界が早く起こるために反平行な状態が重なることによって (b) の磁気抵抗曲線となる。(c) では磁気抵抗曲線と磁化曲線が一致していない。この理由としては、強磁性層の磁化が厚み方向でラセン構造をとる場合、トンネル障壁に接している部分と界面から離れている部分の磁化方向が異なることによとも考えられる。

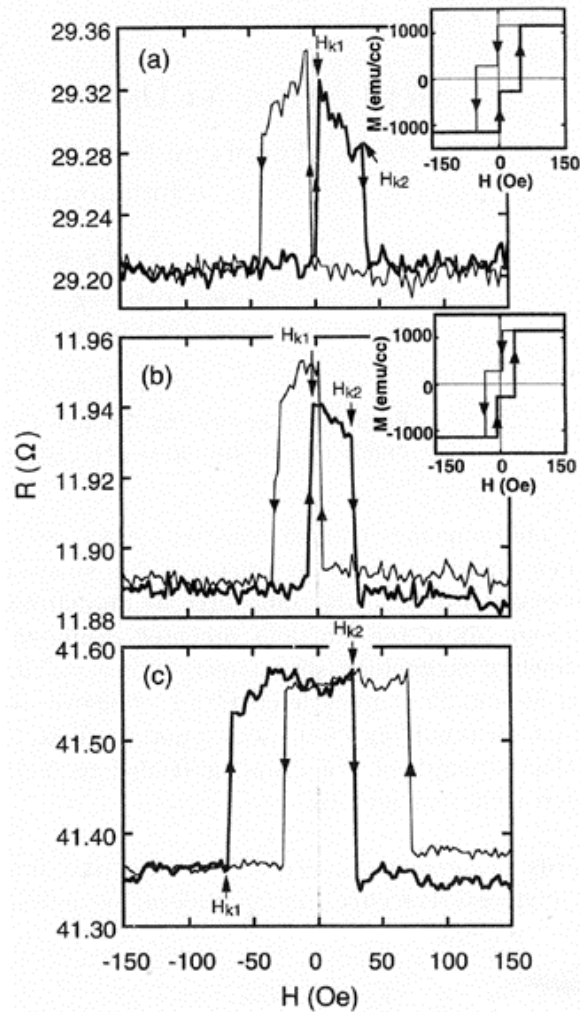
【図】

図 1 接合面の断面 SEM 像



出典：「微細NiFe/Al₂O₃/Co接合素子の磁気トンネリング効果」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.21 No.4-2」, 1997年4月1日、熊谷静似、矢追俊彦、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、534頁 Fig.2 SEM image of the junction (junction area 5x5μm²) and schematic cross section.

図2 磁気抵抗曲線



出典：「微細NiFe/ Al_2O_3 /Co接合素子の磁気トンネリング効果」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.21 No.4-2」, 1997年4月1日、熊谷静似、矢追俊彦、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、534頁 Fig.3 Magnetoresistance curves of junctions with areas of $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ (a,b) and $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ (c). The inset of Fig.3 (a),(b) show the corresponding magnetic hysteresis loops calculated for (a) $J=0 \text{ erg/cm}^3$, $Ku_1=1.1 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$, $Ku_2=3.6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ and (b) $J=-0.03 \text{ erg/cm}^3$, $Ku_1=1.1 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$, $Ku_2=2.2 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$. $M_1=880 \text{ emu/cm}^3$ and $M_2=1400 \text{ emu/cm}^3$ were used in both cases.

【出典 / 参考資料】

「微細NiFe/ Al_2O_3 /Co接合素子の磁気トンネリング効果」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.21 No.4-2」, 1997年4月1日、熊谷静似、矢追俊彦、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、533 - 536 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

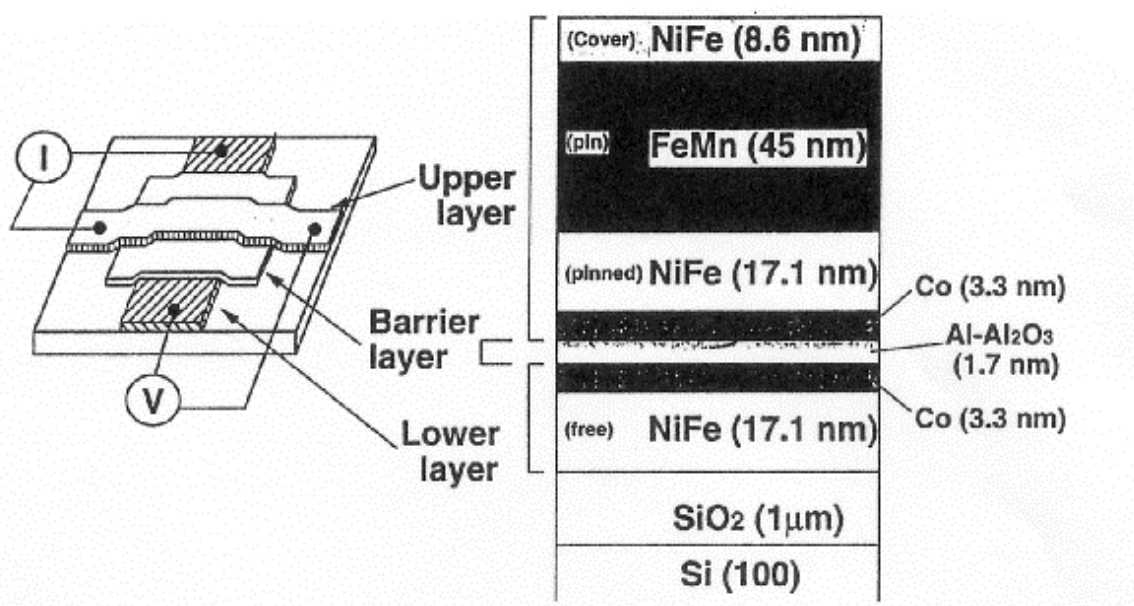
【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 0 NiFe 合金 - スピンバルブ型トンネル接合

【技術内容】

強磁性トンネル接合の材料研究を概括する。図 1 は NiFe/ Co/ Al-AlOx/ Co/ NiFe/ Fe-Mn/ Ni-Fe 構造を有するスピンバルブ型トンネル接合である。図の構造の素子はフリー層が磁場で線形に変化するスピンバルブライクな特性を示した。これをアニールすることによって MR 比は増加し、24%の MR 比を得た。表 1 はこれまでに発表された主なトンネル接合である。接合構成、MR 比などを記載している。1997 年以降はスピンバルブ型接合の発表が多い。反強磁性体で磁化を固定した方が反平行状態を作りやすく、高い MR 比が得られやすいためと思われる。

【図】

図 1 スピンバルブ型トンネル接合



出典:「スピンバルブ型 TMR 材料」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.112」,1999 年 11 月 26 日、小林和雄、佐藤雅重、菊地英幸著、社団法人日本応用磁気学会発行、11 頁 Fig.2 Junction structure.

表 1 強磁性トンネル接合の歴史

Year	Name	Junction	AF	MR (%)	Temp. (K)	Ref.
1975	M. Julliere (INSA)	Fe/Ge/Co		16.3	4.2	(8)
1982	S. Maekawa (IBM)	Ni/NiO/Co		2	4.2	(9)
1987	Y. Suezawa (Y.N.U.)	Ni/NiO/Co		1	300	(10)
1991	R. Nakatani (Hitachi)	Fe-C/Al ₂ O ₃ /Fe-Ru		1	300	(11)
1991	T. Miyazaki (Tohoku.U.)	Ni-Fe/Al ₂ O ₃ /Co		2.7	300	(12)
1992	J. Nowak (P.A.S.)	Fe/GdOx/Fe		8	4.2	(13)
1994	T. S. Plaskett (INESC)	NiFe/MgO/Co		0.2	300	(14)
1995	T. Miyazaki (Tohoku.U.)	Fe/Al ₂ O ₃ /Fe		18	300	(1)
1995	J. S. Moodera (MIT)	CoFe/Al ₂ O ₃ /Co		13.4	300	(15)
1996	R. S. Beech (NEI)	NiFeCo/Al ₂ O ₃ /CoFe		4	300	(16)
1996	C. L. Platt (U. Cal.)	Fe/HfO ₂ /Co		31	30	(17)
1997	M. Sato (Fujitsu)	Co/Al ₂ O ₃ /Co/NiFe	AF	10	300	(6)
1997	W. J. Gallagher (IBM)	NiFe/Al ₂ O ₃ /Co	AF	22	300	(18)
1997	M. Sato (Fujitsu)	Co/Al ₂ O ₃ /Co/NiFe	AF	24	300	(7)
1998	H. Tsuge (NEC)	Fe/Al ₂ O ₃ /CoFe		12	300	(19)
1998	J. J. Sun (INESC)	CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	24	300	(20)
		NiFe/AlN/Co		1.6	300	
1998	R. C. Sousa (INESC)	NiFe/CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	36	300	(21)
1998	M. Sharma (Stanf. U.)	NiFe/Ta ₂ O ₅ /NiFe		1.4	300	(22)
1999	S. S. P. Parkin (IBM)	CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	39	300	(2)
1999	R. A. Lukaszew (U. Mich.)	Co/BN/Ni		25	300	(23)
1999	S. Cardoso (INESC)	NiFe/CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	40	300	(3)
1999	H. Kikuchi (Fujitsu)	NiFe/CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	42	300	(4)
1999	J. Sugawara (Sony)	NiFe/CoFe/Al ₂ O ₃ /CoFe	AF	40	300	(5)

出典:「スピンバルブ型 TMR 材料」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.112」, 1999 年 11 月 26 日、小林和雄、佐藤雅重、菊地英幸著、社団法人日本応用磁気学会発行、12 頁 Table 1 History of ferromagnetic tunnel junction.

【出典 / 参考資料】

「スピンバルブ型 TMR 材料」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.112」, 1999 年 11 月 26 日、小林和雄、佐藤雅重、菊地英幸著、社団法人日本応用磁気学会発行、11 - 18 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

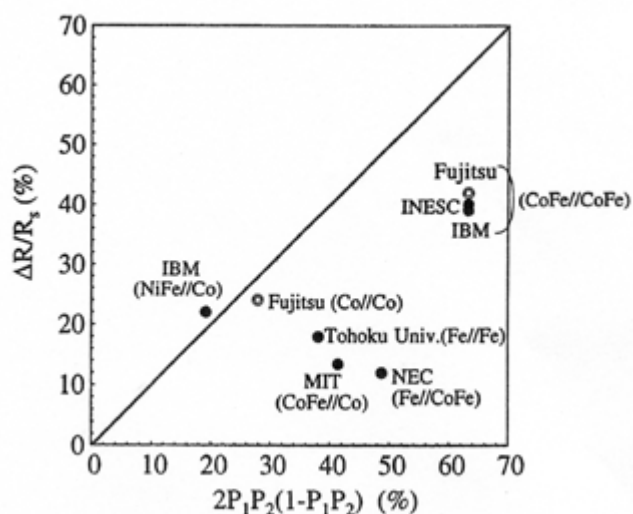
【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 1 NiFe 合金 - MR 比の理論値と実験値の対比

【技術内容】

強磁性トンネル接合の材料研究を概括する。Julliere¹⁾によればMR比は $\Delta R/R = 2P_1P_2/(1-2P_1P_2)$ と理論的に導かれている。ここで P_1 、 P_2 は第1の磁性層と第2の磁性層の分極率である。分極率は接合の片方の磁性体を超伝導体とし、I-V特性を解析することなどで得られる。図1は実験的に得られたMR比を理論値と比較したものである。両者の傾向は一致するものの大部分の実験値は理論値より低い。この違いについては絶縁層のバリア高さなどの他の要因についての検討が必要である。

【図】

図1 MR比の理論値と実験値の対比



出典:「スピンバルブ型 TMR 材料」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.112」, 1999 年 11 月 26 日、小林和雄、佐藤雅重、菊地英幸著、社団法人日本応用磁気学会発行、13 頁 Fig. 5 Comparison of MR ratio between theory and experiment.

【出典 / 参考資料】

「スピンバルブ型 TMR 材料」,「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.112」, 1999 年 11 月 26 日、小林和雄、佐藤雅重、菊地英幸著、社団法人日本応用磁気学会発行、11 - 18 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 2 NiFe 合金 - 素子構造

【技術内容】

素子膜面内のサイズ縮小に対して、フリー層の膜厚が同じであれば微細化が進むにつれ反磁界が大きくなる。磁化反転磁界の増大は MRAM では消費電力の増大を招く。反磁界の磁化反転磁界増大の抑制を目的としてフリー層の非磁性体と磁性体の多層膜を用いた素子の特性を調査した。

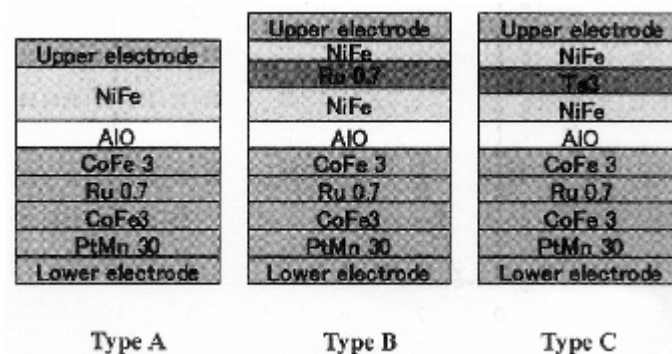
図 1 はスピンバルブタイプ膜構造を示す。固定磁性層は PtMn(30)/ CoFe(3)/ Ru(0.7)/ CoFe(3) (単位は nm) の積層フェリ固定層とした。それぞれのフリー層としてタイプ A は NiFe(8) 単層膜、タイプ B は多層膜、タイプ C は NiFe(4)/ Ta(3)/ NiFe(4) 多層膜である。タイプ B は反強磁性結合を利用して物理的膜厚に対する実効磁化を抑制して反磁界を低減すること、タイプ C は静磁結合による反磁界の低減することを目的とした。トンネル絶縁層には AlO を用いた。

図 2 はフリー層がタイプ A、タイプ B、タイプ B' (NiFe(3)/Ru(0.7)/NiFe(5))、タイプ C の 4 種についての MR-H 曲線を示す。いずれの膜 RA も $60 \Omega \mu\text{m}^2$ 程度であった。タイプ A は通常の MR-H 曲線を示す。タイプ B は ± 400 Oe 近傍に変曲が観測される。これは Ru をはさんだ NiFe が外部磁界の増大につれてスピンスロットをおこした結果と思われる。トンネル絶縁層側の NiFe を薄くしたタイプ B' ではスピンスロット以下の低磁界において、MR 値が最大となる外部磁界向きがタイプ B と反対となっている。低磁界においては膜厚の厚い NiFe 層が磁化反転方向を決定している。また NiFe/ Ru/ NiFe フリー層の反強磁性結合が不完全である。Ta をはさんだ NiFe 層を有するタイプ C では変曲が認められない。タイプ B のような磁氣的結合は働いていない。

図 3 はタイプ A、タイプ A' (フリー層; NiFe(4))、タイプ B、タイプ C の素子サイズに対する磁化反転磁界の変化を示す。それぞれの素子は、サイズが微細になるにつれて磁化反転磁界が増大する。膜厚が最も厚い NiFe(8) で顕著であることから反磁界の増大の影響と考えられる。

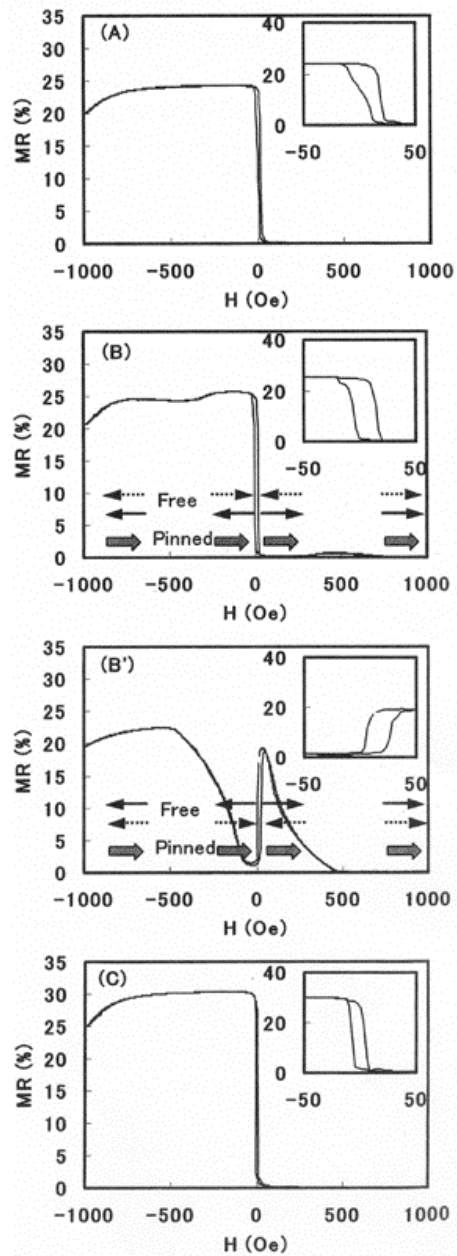
【図】

図 1 素子構造



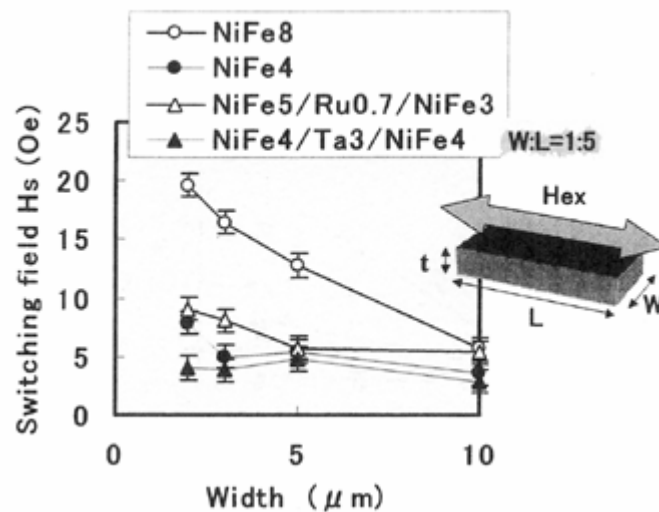
出典：「TMR 素子の磁化反転磁界抑制の検討」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001 年 4 月 1 日、平本雅祥、松川望、小田川明弘、榊間博、飯島賢二著、社団法人日本応用磁気学会発行、507 頁 Fig.1 Schematic illustration of the structures of three types of free layer.

図 2 MR-H 曲線



出典：「TMR 素子の磁化反転磁界抑制の検討」,「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001 年 4 月 1 日、平本雅祥、松川望、小田川明弘、榊間博、飯島賢二著、社団法人日本応用磁気学会発行、508 頁 Fig.3 Typical MR-H curves of spin-valve films patterned at $5 \times 5 \mu\text{m}$ with a free layer of (A)NiFe(8), (B) NiFe(5)/Ru(0.7)/ NiFe(3), (B') NiFe(3)/Ru(0.7)/ NiFe(5) and (C) NiFe(4)/Ta(3)/ NiFe(4)

図3 スイッチングフィールド



出典：「TMR 素子の磁化反転磁界抑制の検討」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001 年 4 月 1 日、平本雅祥、松川望、小田川明弘、榊間博、飯島賢二著、社団法人日本応用磁気学会発行、509 頁 Fig.4 Width dependence of the switching fields for various free layer.

【出典 / 参考資料】

「TMR 素子の磁化反転磁界抑制の検討」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-1」, 2001 年 4 月 1 日、平本雅祥、松川望、小田川明弘、榊間博、飯島賢二著、社団法人日本応用磁気学会発行、507 - 511 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 3 CoFeB のフリー層適用による MR 比増加

【技術内容】

MTJ (磁気トンネル接合) を利用した MRAM の実用化のために必要な磁気抵抗のばらつきの許容限界は、磁気抵抗比を大きくすることにより広げることが出来る。

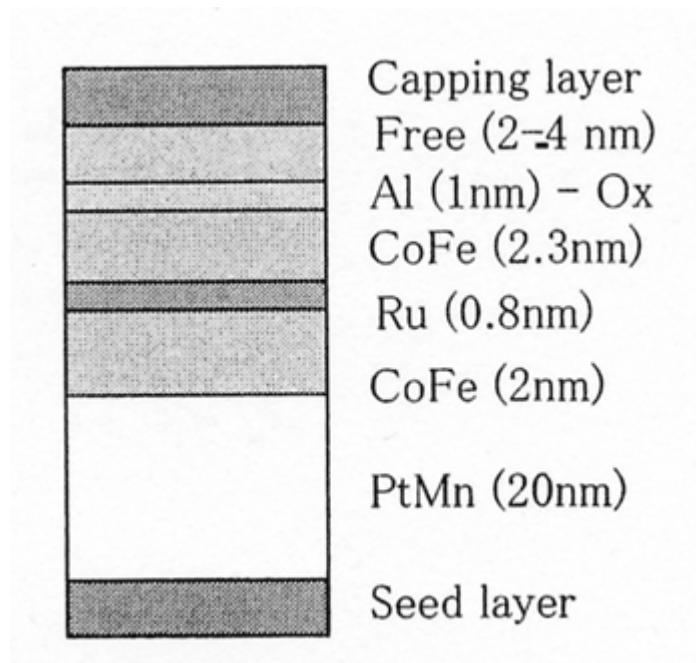
図 1 に示す積層構造の MTJ をマグネトロンスパッタ装置および ICP プラズマスパッタ装置を用いて試作した。トンネルバリアは Al 成膜後に ICP プラズマまたはラジカル酸化を行い形成したが、酸化時間は個別に最適化した。

図 2 に、フリー層のみを変えた 3 種類、 $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})\text{B}_{20}$ 、 $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 、 $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{Permalloy}$ 2 層膜、の積層膜を $0.6\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$ に加工した MTJ の MR - H 特性を示す。B 添加量 20at% の CoFeB をフリー層に使用した場合、飽和磁化は無添加に比べて大きく低下するが MR 比は逆に増加している。バイアス依存性は CoFe やパーマロイに比べて大きな差が無かった。

フリー層に CoFeB を使った MTJ の TEM 像を図 3 に示す。バリア層 (Al-Ox) の界面は平坦であり、オージェ電子分光によってもバリア層に B が進入した兆候は見られず、このような CoFeB による MR 比の向上がフリー層そのものの分極率の増加によるものと推測される。

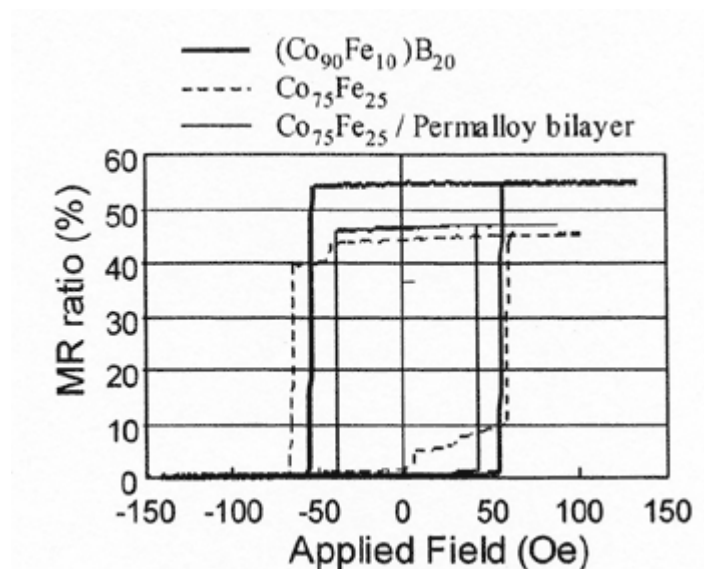
【図】

図 1 MTJ の積層構造



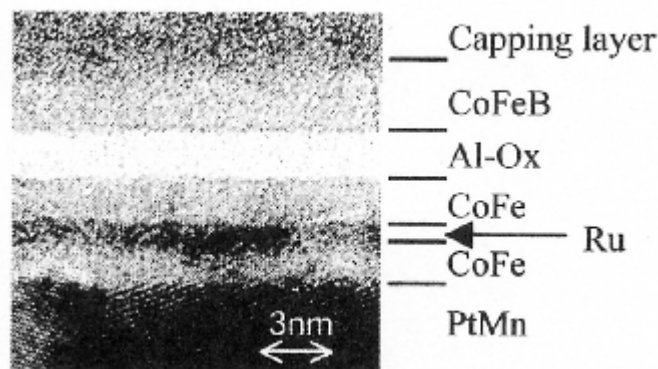
出典：「CoFeB を使用した高 MR 比を示す強磁性トンネル接合材料」, 「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.126」, 2002 年 11 月 22 日、鹿野博司、別所和宏、肥後豊、大場和博、水口徹也、細見正功著、社団法人日本応用磁気学会発行、8 頁 Fig.7 MTG stack structure

図 2 磁気抵抗比 (MR) - 磁場 (H) 曲線



出典：「CoFeB を使用した高 MR 比を示す強磁性トンネル接合材料」、「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.126」、2002 年 11 月 22 日、鹿野博司、別所和宏、肥後豊、大場和博、水口徹也、細見正功著、社団法人日本応用磁気学会発行、8 頁 Fig.8 MR-H curves

図3 CoFeB をフリー層とする MTJ の TEM 像



出典：「CoFeB を使用した高 MR 比を示す強磁性トンネル接合材料」、「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.126」、2002 年 11 月 22 日、鹿野博司、別所和宏、肥後豊、大場和博、水口徹也、細見正功著、社団法人日本応用磁気学会発行、9 頁 Fig.12 TEM image of CoFeB MTJ

【出典 / 参考資料】

「CoFeB を使用した高 MR 比を示す強磁性トンネル接合材料」、「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.126」、2002 年 11 月 22 日、鹿野博司、別所和宏、肥後豊、大場和博、水口徹也、細見正功著、社団法人日本応用磁気学会発行、3 - 10 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 4 CoFeB をフリー層に用いた TMR 素子

【技術内容】

スピン依存トンネル (SDT) サンドイッチ接合において、CoFeB をフリー層およびピン層に用いることにより、室温で 70% という TMR 比を達成した。

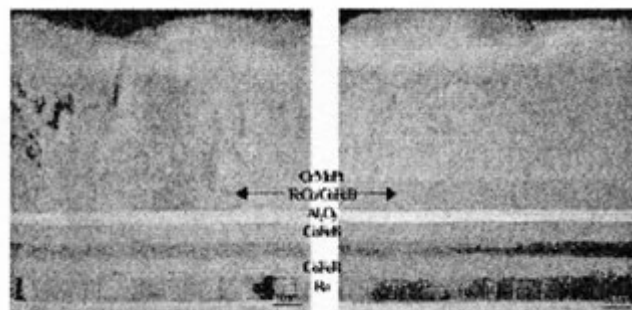
図 1 は SDT 接合の断面の HRTEM 像を示す。左側は、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeCo} - \text{CrMnPt}$ SDT 接合で、 Al_2O_3 トンネル障壁層の上層は FeCo である。右側は、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoFeB} - \text{CrMnPt}$ SDT 接合で、 Al_2O_3 トンネル障壁層の上層を CoFeB としてある。図 1 左では、縦方向の連続した結晶性粒界の成長が観測される。図 1 右では、アモルファスな CoFeB 層が単にアモルファスのような CrMnPt 成長を助長している。両構造ともに、同じように、平滑な障壁膜界面になっていることが注目される。

そこで、十分なピン止め効果を達成するように、さらに最適化した。 $\text{Si}(100) - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Ru} - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoFeB} - \text{Ru} - \text{FeCo} - \text{CrMnPt}$ 構造の SDT 接合のペアを、共通のフリー層を介して直列にバック・ツー・バック接続し、フル SDT スタック構成とした。これに 250 で 1 時間の熱処理を行った。

図 2 に、最適化した試料について、室温で TMR の磁場依存性を測定した結果を示す。70.4% というきわめて大きな TMR 値を示している。接合パラメータを図 2 の中に示す。

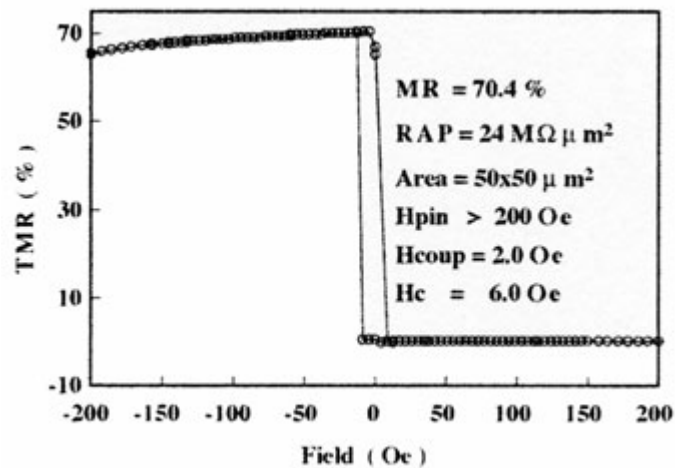
【図】

図 1 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeCo}$ (左) [または CoFeB (右)] - CrMnPt SDT 接合断面の HRTEM 像



出典：「70% TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions With CoFeB as Free and Reference Layers」, 「IEEE Transactions on Magnetics Vol.40 No.04」, 2004 年 7 月 1 日、Dexin Wang、Cathy nordman、James M. Daughton、Zhenghong Qian、Jonathon Fink 著、IEEE 発行、2270 頁 Fig.2 Cross-section HRTEM images of a $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeCo}$ (left) [or CoFeB (right)] - CrMnPt SDT junctions.

図 2 $\text{Si}(100) - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Ru} - \text{CoFeB} - \text{Ta} - \text{CoFeB} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoFeB} - \text{Ru} - \text{FeCo} - \text{CrMnPt}$ SDT 接合ペアの 250 で 1 時間の熱処理後の TMR 曲線



出典：「70% TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions With CoFeB as Free and Reference Layers」, 「IEEE Transactions on Magnetics Vol.40 No.04」, 2004年7月1日、Dexin Wang、Cathy nordman、James M. Daughton、Zhenghong Qian、Jonathon Fink 著、IEEE 発行、2270 頁 Fig.4 TMR traces of a Si(100) – Si₃N₄ – Ru – CoFeB – Ta – CoFeB – Al₂O₃ – CoFeB – Ru – FeCo – CrMnPt SDT junction after 250 °C/1h annealing. The inset shows the parameters of the junction.

【出典 / 参考資料】

「70% TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions With CoFeB as Free and Reference Layers」, 「IEEE Transactions on Magnetics Vol.40 No.04」, 2004年7月1日、Dexin Wang、Cathy nordman、James M. Daughton、Zhenghong Qian、Jonathon Fink 著、IEEE 発行、2269 - 2271 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 5 金属系ハーフメタルの分極率と TMR 比

【技術内容】

ハーフメタル強磁性体はスピン分極率が理想的には 100%を示す。これを電極に用いた接合は理論上その MR 比は無限大となりその研究は活発に行われている。

ハーフメタルはホイスラー合金を中心とするハーフメタルと酸化物系に大別される。表 1 に金属系ハーフメタルのトンネル接合結果を示す。

最近の結果では、CoFe/Al-O/Co₂MnAl 接合のように室温において 40%のTMR比が得られる接合も発表されている。一般にハーフメタルは構造に強く依存するため、構造の制御により、比較的大きなTMR比が得られたと考えられる。

【図】

表 1 代表的な金属系ハーフメタルの分極率と TMR 比

金 属 系				TMR (%)		Ref.
物 質	P (%)	T _c (K)	接 合	室温	低 温	
NiMnSb	58	730	NiMnSb/Al-O/Py	2.4	8(77 K)	43)
			NiMnSb/Al-O/Py	3.7	5.7(77 K)	
NiMnSb			[NiMnSb/Cu] ₁₀		4(4.2 K)	44)
			NiMnSb/Cu/NiFe		7(10 K)	
Co ₂ MnAl	76 (理)	693	CoFe/Al-O/Co ₂ MnAl	40	65(4.2 K)	45)
Co ₂ MnSi	100 (理)	985	Co ₂ MnSi/Al ₂ O ₃ /CoFe	25	70(4.2 K)	46)
Co ₂ Cr _{0.4} Fe _{0.4} Al	93-97 (理)		Co ₂ Cr _{0.4} Fe _{0.4} Al/Al ₂ O ₃ /CoFe	18	26(5 K)	47)
Fe ₅₀ Pt ₅₀	72		FePt/Al-O/FeCo		33(77 K)	48)
(理)：理論値						

出典：「第 3 章 磁気抵抗効果 3.8 トンネル磁気抵抗効果 3.8.6 ハーフメタルを用いたトンネル接合」、「スピントロニクス - 次世代メモリ MRAM の基礎」、2004 年 4 月 10 日、宮崎照宣著、日刊工業新聞社発行、113 頁 表 3.3 代表的な金属系ハーフメタルの分極率と TMR 比

【出典 / 参考資料】

「第 3 章 磁気抵抗効果 3.8 トンネル磁気抵抗効果 3.8.6 ハーフメタルを用いたトンネル接合」、「スピントロニクス - 次世代メモリ MRAM の基礎」、2004 年 4 月 10 日、宮崎照宣著、日刊工業新聞社発行、69-118 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 6 ホイスラー系合金 (CCFA) の TMR 特性

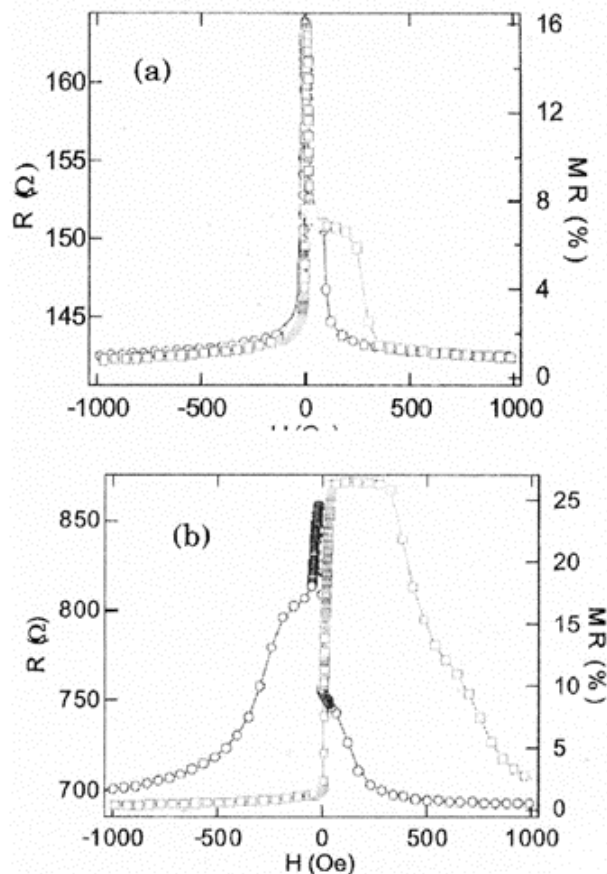
【技術内容】

ハーフメタルを強磁性トンネル接合に適用すると大きなトンネル磁気抵抗効果 (TMR) が得られると期待される。ハーフメタルはフェルミ面において一方のスピンドにエネルギーギャップがあり、そのためスピン分極率 100% をもつためである。さらにハーフメタルは半導体への高効率スピン注入を実現する上でも欠かせない。これまでハーフメタル材料を用いて室温で得られる最大の TMR は理論値よりも非常に低い。この理由はバリア材料によって界面の電子状態が異なる、ハーフメタルの組成ずれ、結晶構造的な規則相が得られずハーフメタル特性が失われるなどがある。しかしフルホイスラー合金を用いて TMR が観測されたことは無かったが、フルホイスラー合金 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いると室温で 16% の TMR が得られた。この材料はキュリー点が高く、構造がハーフホイスラー合金より安定である。 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ は理論的にハーフメタルの Co_2CrAl の Cr の一部を Fe で置換したものである。

図 1 は Si 基板上に作成した CCFA ($x=0.4$) (10nm) / AlOx (1.4nm) / CoFe (5nm) / IrMn (15nm) スピンバルブ型トンネル接合の TMR 曲線である。特に室温ではピン層の磁化が低磁場で反転していることが認められ反強磁性体による交換結合は弱いことがわかる。しかしながら得られた TMR はこれまで得られた値よりも大きい。これはフルホイスラー合金 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ は室温で成膜しても結晶性がよいこと、B2 構造ながら Co と Cr が置換する不規則性が存在するためと考えられる。

【図】

図 1 CCFA の TMR 特性



出典：「フルホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合の TMR (スピンエレクトロニクスの現状と

将来)」、 「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.134」、 2004 年 1 月 29 日、猪俣浩一郎、岡村進、後藤龍太、手束展規著、社団法人日本応用磁気学会発行、11 頁 Fig.7 TMR for a magnetic tunneling junction with a CCFA(0.4) electrode measured at (a)RT and (b)5K.

【出典 / 参考資料】

「フルホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合の TMR (スピンエレクトロニクスの現状と将来)」、 「日本応用磁気学会研究会資料 Vol.134」、 2004 年 1 月 29 日、猪俣浩一郎、岡村進、後藤龍太、手束展規著、社団法人日本応用磁気学会発行、7 - 12 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 7 ホイスラー系合金 (CCFA) の磁気抵抗

【技術内容】

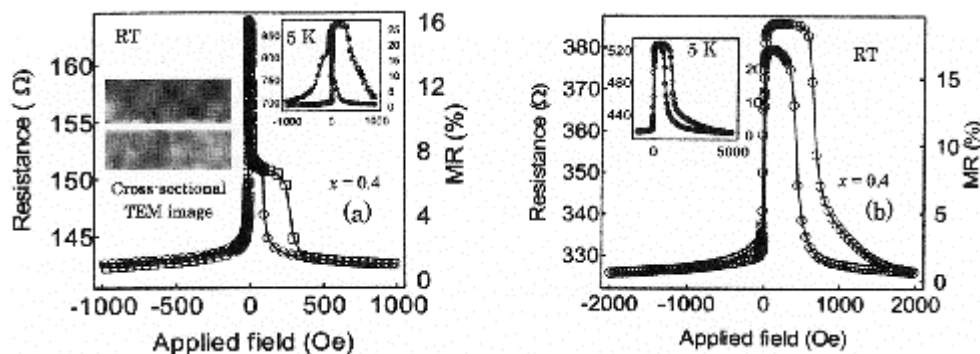
ディスオーダーを有する $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ フルホイスラー合金薄膜を用いてスピバルブタイプトンネル接合とした強磁性トンネル接合 (MTJ) の磁気抵抗 (MR) 特性を調べるため、一方の強磁性層に CCFA 薄膜を用いて強磁性トンネル接合を作成した。

図 1 (a) は $x=0.4$ の $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を下部磁性層に用いた MJT の室温および 5K (挿入図) での MR 曲線である。室温での MR は最大 16.1%、5K (挿入図) で 26.5% であった。室温でのトンネル磁気抵抗 (TMR) はこの組成で最大である。しかし室温での MR 曲線では、上部と下部強磁性層で磁化の反平行状態となる磁場範囲が非常に狭い。5K においても反強磁性体による効果は弱く、磁場をプラス側からマイナス側にスイープしたとき、磁化回転がおこり、抵抗が変化している。図 1 (b) は $x=0.4$ の $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を上部磁性層に用いた MJT の室温および 5K (挿入図) での MR 曲線である。室温での MR は最大 19.1%、5K (挿入図) で 27.2% であった。この場合前述した MR 曲線は観測されない。この原因は CCFC 薄膜によるものでなく、ピン層側にある。図 1 (a) の TEM 観察によれば下部磁性層の CCFC 薄膜の表面ラフネスは 0.2nm でフラットである。絶縁体の Al-Ox の上部のラフネスは大きく 0.5nm 程度の凹凸がある。ラフネスのある上部強磁性層は還流磁区が発生しやすいため、磁化が一方向にそろいにくい。

TMR の大きさは CCFA 薄膜を上部または下部強磁性層のどちらに用いた場合でもほとんど同じである。この結果は Al-Ox 上にも CCFC 薄膜が結晶化し、高いスピン分極率が得られることを示している。

【図】

図 1 CCFA を用いた MTJ の磁気抵抗



出典：「 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ フルホイスラー合金を用いた MTJ の磁気抵抗効果」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.28 No.2」, 2004 年 2 月 11 日、岡村進、後藤龍太、手束展規、杉本諭、猪俣浩一郎著、社団法人日本応用磁気学会発行、174 頁 Fig.5 Magnetoresistance curves at room temperature (RT) (inset: at 5 K) for MTJs using a CCFA films as (a) a lower ferromagnetic layer and (b) an upper ferromagnetic layer. THE left inset in (a) shows a cross-sectional TEM image, in which the white part corresponds to an Al-Ox layer.

【出典 / 参考資料】

「 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ フルホイスラー合金を用いた MTJ の磁気抵抗効果」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.28 No.2」, 2004 年 2 月 11 日、岡村進、後藤龍太、手束展規、杉本諭、猪俣浩一郎著、社団法人日本応用磁気学会発行、172 - 175 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 8 ホイスラー系合金 (Co₂MnAl) のTMR比の基板温度依存性

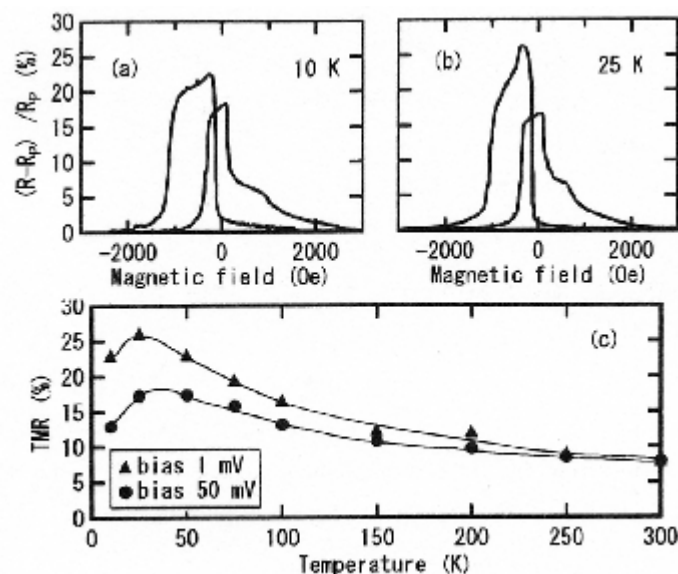
【技術内容】

Co₂MnAl薄膜は大きな分極率を有し、強磁性トンネル接合に適用すると大きなTMR比が得られると期待される。膜構成がCr(5 nm)/Co₂MnAl(50nm)/Al(2.5nm)-O/Co₇₅Fe₂₅(4nm)/Ir₂₂Mn₇₈(10nm)/Ta(5nm)である強磁性トンネル接合を基板温度室温から 400 Kの間で作成したもののMR曲線とTMR比の基板温度依存性を調べた。

図1(a)(b)は10 Kおよび25 KにおけるMR曲線である。磁界を正から負にスイープしたときゼロ磁界付近でピークを示し、さらに負に増加させると - 500 Oe ~ - 1000 Oe付近で抵抗がなだらかに減少する。25 Kにおいては - 200 Oe ~ - 3000 Oeの狭い磁界範囲でCo₂MnAlとCoFeの磁化が比較的反平行に揃っている。10 KではCo₂MnAlの保磁力が増大し、磁化の反平行状態が不完全となるためTMR値が減少した。図1(c)は300 Kで作成した成膜直後のトンネル接合試料のTMR比の温度依存性である。温度が低くなるにつれてTMR比は徐々に増加し、100 K付近で傾きに変化が見られる。25 Kで最大26%のTMR比が得られ、10 Kでは減少した。バイアスが1 mVおよび50 mVのTMR比を比較したとき室温ではほぼ同じであったが低温ではバイアス50 mVのTMR比は大きく減少する。

【図】

図1 MR 曲線と TMR 比曲線



出典：「Co₂MnAlホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合」,「日本応用磁気学会誌 Vol.28 No.4」, 2004年4月1日、中田淳、大兼幹彦、久保田均、安藤康夫、加藤宏朗、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、575頁 Fig.5 MR curves measured at 25 K (a) and 10 K (b). Temperature dependence of the TMR ratio for Cr(5nm)/ Co₂MnAl(50nm)/ Al(2.5nm)-O/ CoFe(4nm)/ IrMn(10nm)/ Ta(5nm) junction measured at bias voltages of 1mV and 50mV(c).

【出典 / 参考資料】

「Co₂MnAlホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合」,「日本応用磁気学会誌 Vol.28 No.4」, 2004年4月1日、中田淳、大兼幹彦、久保田均、安藤康夫、加藤宏朗、宮崎照宣著、社団法人日本応用磁気学会発行、573 - 576 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 9 酸化物系ハーフメタルの分極率と TMR 比

【技術内容】

ハーフメタル強磁性体はスピン分極率が理想的には 100%を示す。これを電極に用いた接合は理論上その MR 比は無限大となり、そのため研究が活発に行われている。

ハーフメタルはホイスラー合金を中心とするハーフメタルと酸化物系に大別される。表 1 に酸化物系ハーフメタルのトンネル接合結果を示す。

この系の特徴はバリア層として Al 酸化物以外の酸化物が用いられている。また、低温では TMR 比は大きい、室温では 10%前後と大幅に減少する。

酸化物系の特徴は inverse MR 効果にある。inverse MR 効果とは、磁性層の磁化が平行のときに反平行のときに比べて抵抗が大きくなる点である。通常 2 つの磁性層が反平行のとき抵抗が大きいこれまでの現象とは逆となっている。なぜそのようなことが起きるかは磁性体の分極率の符号と関係することが最近判ってきた。最近では室温での inverse MR 効果が 40%と大きな値を示すものも現れている。

【図】

表 1 代表的な酸化物系ハーフメタルの分極率と TMR 比

物 質	P (%)	T _c (K)	接 合	TMR (%)		Ref.
				室温	低 温	
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	100 (理)	370	Co/Al-O/LSMO		10 (40 K)	49)
			Co/STO/LSMO		-32 (40 K)	
			Co/STO/LSMO		-13 (40 K)	
			CO / Al - O / STD / LSMO		17 (40 K)	
Sr ₂ FeReO ₆	100 (理)		poly. ceramics	7	21 (4.2 K)	51)
Sr ₂ Fe(W _{0.4} Mo _{0.6})O ₆		450	bulk	10	69 (4.2 K)	52)
Sr ₂ Fe(W _{0.85} Mo _{0.15})O ₆		200	bulk		195 (16 K)	
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃		265	LCMO / NdGaO ₃ / LCMO		40 (100 K), 86 (77 K)	53)
CrO ₂	100 (理)	398	CrO ₂ /自然酸化/Co	-0.1	-8 (5 K)	54)
CrO ₂	96		powder		41 (5 K)	55)
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃		250,	Fe/STO/LSMO,		-27 (40 K)	56)
		323	Ni 40 Fe 60 / STO / LSMO	5	-8 (40 K)	
(La _{0.9} Ba _{0.1})MnO ₃			LBMO/Nb-STO		30 (10 K)	57)
La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃	78 (77 K), 95 (4.2 K)		LSMO/STD/LSMO		12 (270 K), 30 (250 K), 1850 (42 K)	58)
La _{0.7} Ce _{0.3} MnO ₃		250	LaCeMnO/STO/La-CaMnO		30 (100 K)	59)
Fe ₃ O ₄		850	glass / Co / Al ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ /Al	13	43 (4.2)	60)
Fe ₃ O ₄			MgO / TiN / Fe ₂ O ₄ / AlO _x /CoFe	10		61)
Fe ₃ O ₄	100 (理)		MgO/V/Ru/Fe ₃ O ₄ /AlO/CoFe/NiFe/Ru	14		62)

(理)：理論値

出典：「第 3 章 磁気抵抗効果 3.8 トンネル磁気抵抗効果 3.8.6 ハーフメタルを用いたトンネル接合」, 「スピントロニクス - 次世代メモリ MRAM の基礎」, 2004 年 4 月 10 日、宮崎照宣著、日刊工

業新聞社発行、114 頁 表 3.4 代表的な酸化物の分極率と TMR 比

【出典 / 参考資料】

「第 3 章 磁気抵抗効果 3.8 トンネル磁気抵抗効果 3.8.6 ハーフメタルを用いたトンネル接合」, 「スピントロニクス - 次世代メモリ MRAM の基礎」, 2004 年 4 月 10 日、宮崎照宣著、日刊工業新聞社発行、69-118 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 0 酸化物系ハーフメタルの磁気抵抗と磁化曲線

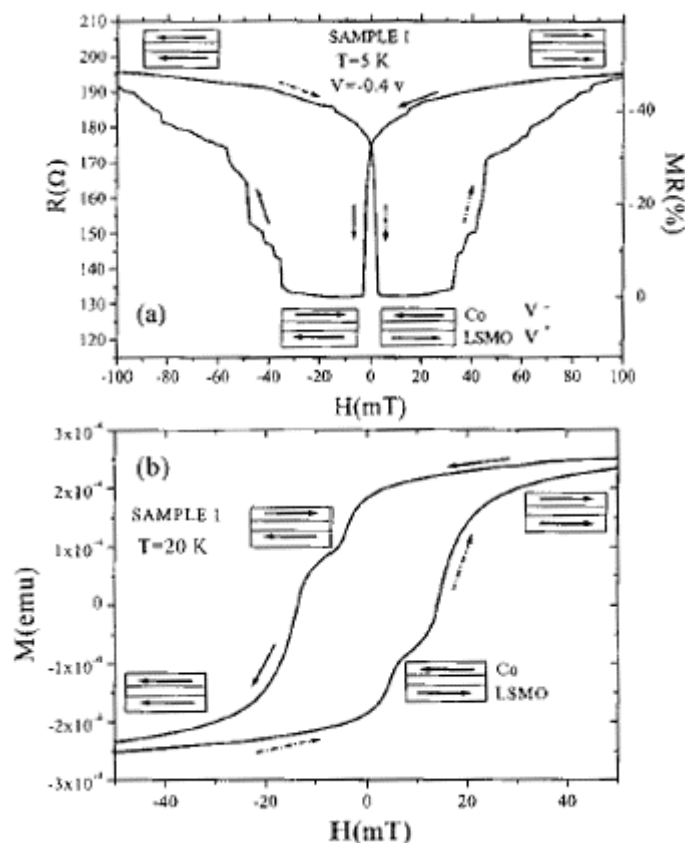
【技術内容】

ハーフメタル $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)をスピン分析に用いた $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 接合MTJのトンネル磁気抵抗を調査した。下電極LSMOの厚さは35nm、絶縁体 SrTiO_3 (STO)は2.5nm厚、上電極のCoは30nm厚である。5nm厚のAuをかぶせて保護層とした。

図1は-0.4Vにおける磁気抵抗と磁化曲線を示す。図1(b)に示すように2ステップ磁化曲線が得られている。ふたつの電極の分離状態は良好でその結果保磁力が反平行状態となっていることがわかる。図1(a)は $R(H)$ 曲線である。Hが現象する領域においてLSMOの磁化Mは-3mT近傍でスイッチされ、接合の抵抗は急速にfactor1.7で減少し、-40mTまで一定値を示し、引き続きCo層の磁化方向を反転させると飽和値に回復する。このように反平行構成状態で抵抗が最小値を示す現象を逆TMRとする。LSMOのスピン分極は正であるのでLSMO/STO/Coトンネル接合で逆TMRが観測されたことはこの接合ではCoは負の分極を有すると言える。

【図】

図1 磁気抵抗と磁化曲線



出典:「Inverse Tunnel Magnetoresistance in $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling」,「Physical Review Letters Vol.82 No.21」, 1999年5月24日、J. M. De Teresa、A. Barthelemy、A. Fert、J. P. Contour、R. Lyonnet、F. Montaigne、P. Seneor、A. Vaures著、The American Physical Society発行、4289頁 Fig.1 (a) Resistance versus applied magnetic field for a $10\text{ }\mu\text{m}$ $\text{Co}/\text{STO}/\text{LSMO}$ junction at 5 K (sample 1). The applied bias is -0.4 V. The resistance is minimum in the AP configuration, which we call an inverse TMR. (b) Magnetization versus field

curve measured on the same sample at 20 K.

【出典 / 参考資料】

「Inverse Tunnel Magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling」, 「Physical Review Letters Vol.82 No.21」, 1999年5月24日、J. M. De Teresa、A. Barthelemy、A. Fert、J. P. Contour、R. Lyonnet、F. Montaigne、P. Seneor、A. Vaures 著、The American Physical Society 発行、4288 - 4291 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 1 酸化物系ハーフメタルの接合面の断面 SEM 像

【技術内容】

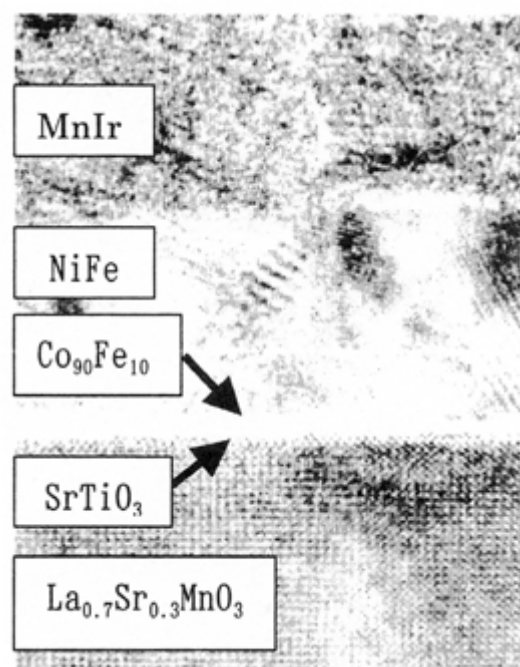
ハーフメタル強磁性体はスピン分極率が 100%であることからこれを強磁性トンネル接合にもちいることによって大きなTMR比を得ることができる。ハーフメタルであるペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (以下 LSMO) と $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ を強磁性層とするスピバルブ型トンネル接合 $\text{Mn}_{80}\text{Ir}_{20}(20\text{nm})/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(10\text{nm})/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{SrTiO}_3(5\text{nm})/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(100\text{nm})/\text{MgO}(100\text{nm})$ を作成して磁気抵抗効果とそのバイアス依存性について調べ、接合面界面における $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の電子状態を考察した。

図 1 は素子形成後の接合面の断面 SEM 像を示す。LSMO は良好に成長しており欠陥は少ない。接合面に垂直方向には設計した膜構成が急峻な界面とともに形成されている。面内方向には凹凸が小さく均一な構造である。

図 2 はTMR曲線を示す。反強磁性のピン止め効果によって電気抵抗が最低となる磁場が + 側へシフトしていることからスピバルブ型 TMR が得られた。結合磁場は約 400 Oe、TMR比は 14%であった。TMR曲線が下に凸であり強磁性層の磁化が反平行状態の時に抵抗が小さい Inverse TMR となっている。TMR比 CoFe と LSMO の分極率によって表される。LSMO の分極率が正であることから $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の分極率は負であると予想される。スピン分極率の符号は絶縁層の種類によって変わる可能性が示された。

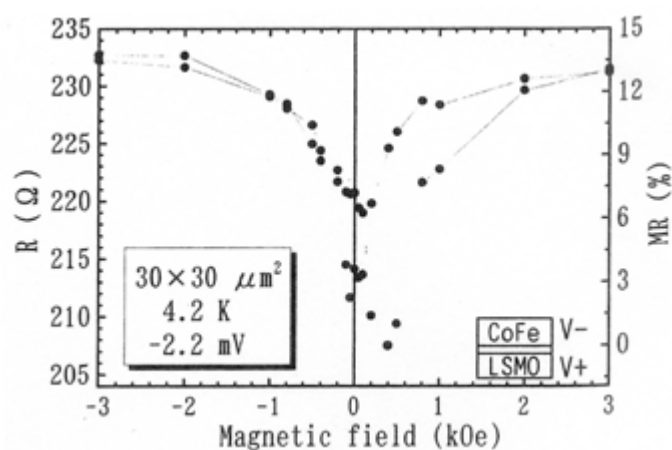
【図】

図 1 断面像



出典：「ハーフメタル強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果とその伝導物性」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」, 2001 年 4 月 15 日、杉山幹人、早川純、伊藤顕知、浅野秀文、松井正顕、佐久間昭正、市村雅彦著、社団法人日本応用磁気学会発行、796 頁 Fig.3 TEM image of a cross section of the MnIr/NiFe/ CoFe/STO/LSMO junction.

図 2 TMR 曲線



出典：「ハーフメタル強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果とその伝導物性」、「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」、2001 年 4 月 15 日、杉山幹人、早川純、伊藤顕知、浅野秀文、松井正顕、佐久間昭正、市村雅彦著、社団法人日本応用磁気学会発行、796 頁 Fig.4 Resistance and magnetoresistance as a function of magnetic field for the MnIr/NiFe/ CoFe/STO/LSMO tunnel junction at 4.2K.

【出典 / 参考資料】

「ハーフメタル強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果とその伝導物性」、「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」、2001 年 4 月 15 日、杉山幹人、早川純、伊藤顕知、浅野秀文、松井正顕、佐久間昭正、市村雅彦著、社団法人日本応用磁気学会発行、795 - 798 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 2 トンネル磁気抵抗効果を持つ種々の材料

【技術内容】

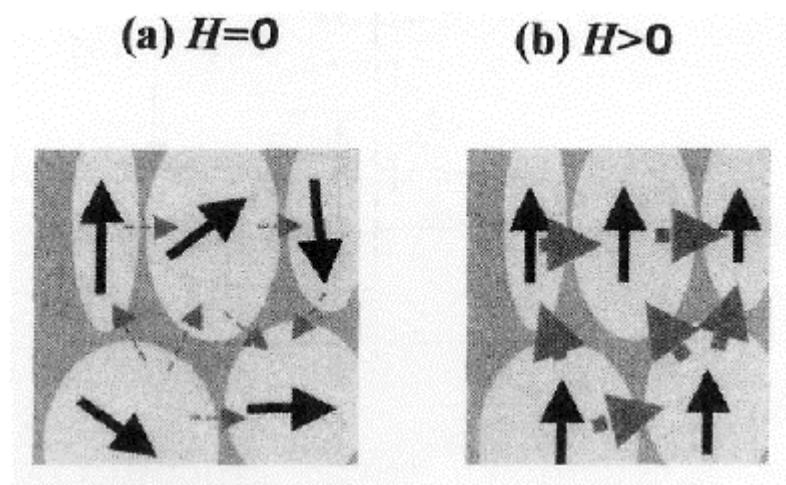
ハーフメタル物質は、100%スピン分極した状態密度を持っており、界面で単一スピン供給源（あるいは受容体）となる。磁気抵抗効果をもつ材料を以下に示す。

図1は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多結晶体に見出された弱磁場磁気抵抗を説明するモデルである。このモデルでは、粒界はポテンシャルバリアとして働き、伝導電子はその間を（スピンの向きを保存して）トンネルする。外部磁場の無いときはスピンの向きがそろっていないため電子が通り難く、外部磁場を印加するとスピンがそろい電子が通りやすくなり、磁場下での抵抗率の低下が観察される。

ハーフメタル強磁性体/絶縁体/ハーフメタル強磁性体の接合では積層に垂直方向の抵抗率は強磁性体のスピンの向きが平行であれば低く、反平行であれば高くなる。図2は、このスピンバルブの磁気抵抗の例で、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 接合（絶縁層の厚みは6nm）の磁場による抵抗の変化率の推移を示す。

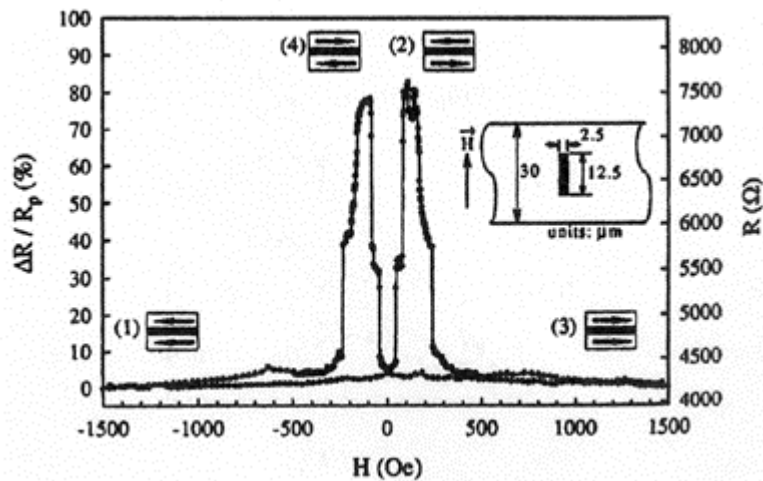
【図】

図1 結晶粒界トンネリングの模式図。破線の矢印はトンネル過程を示す。



出典：「ハーフメタルとしての酸化物金属磁性体」、「日本応用磁気学会誌 Vol.23 No.12」、1999年12月1日、守友浩著、社団法人日本応用磁気学会発行、2108頁 Fig.12 Schematic picture of intergrain tunneling. Broken arrows represent tunneling process.

図2 4.2Kにおける $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 接合のスピンバルブ機能。挿入図は上部電極の形を示す。文献27から引用。



出典：「ハーフメタルとしての酸化物金属磁性体」,「日本応用磁気学会誌 Vol.23 No.12」, 1999 年 12 月 1 日、守友浩著、社団法人日本応用磁気学会発行、2108 頁 Fig.13 Spin-valve functionality in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ junction at 4.2K. The inset shows the shape of the top electrode. Cited from ref. 27.

【出典 / 参考資料】

「ハーフメタルとしての酸化物金属磁性体」,「日本応用磁気学会誌 Vol.23 No.12」, 1999 年 12 月 1 日、守友浩著、社団法人日本応用磁気学会発行、2103 - 2110 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; G11C11/15,112; H01L43/08@D

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 3 Mn ペロブスカイトの高品質な酸化物膜の形成

【技術内容】

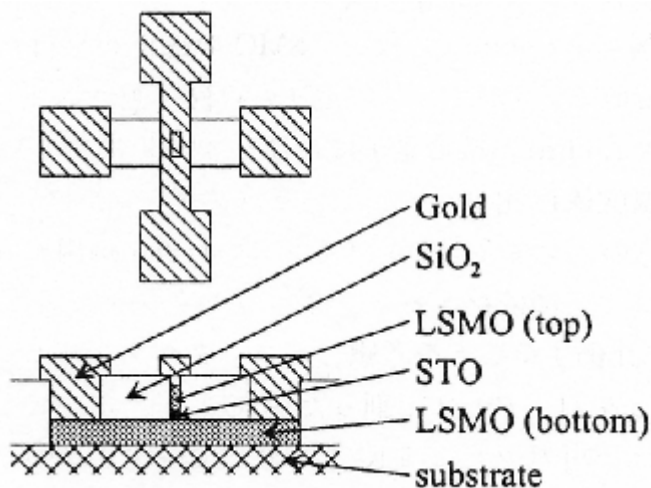
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (以下LSMOと表記) / SrTiO_3 (以下STOと表記) / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 層膜をパルスレーザ蒸着法でSTO(100)基板上にin situで作成した。バリア (STO) の厚さは1.6nmであり、LSMOの膜厚はいずれも50nmである。作成した膜は透過電子顕微鏡による断面観察により1.6nmのSTOバリア膜が上下のLSMO膜の間に均一に形成され、3層膜がエピタキシャルに成長していることが確認された。

作成した膜をフォトリソグラフィーを使って図1に示す形状の素子を作成した。ここで上部LSMO膜は細長い長方形に加工し、形状異方性により2枚のLSMO膜に保磁力の差をつけた。

作成した接合素子のTMR曲線を図2に示す。5KにおけるTMR比は150%であり、270Kに於いても2%のTMR比が観測され、十分良質なLSMO膜と均質で急峻な界面、薄いバリア膜を形成することにより T_c (300K) 近傍までTMRを観測できることが証明された。

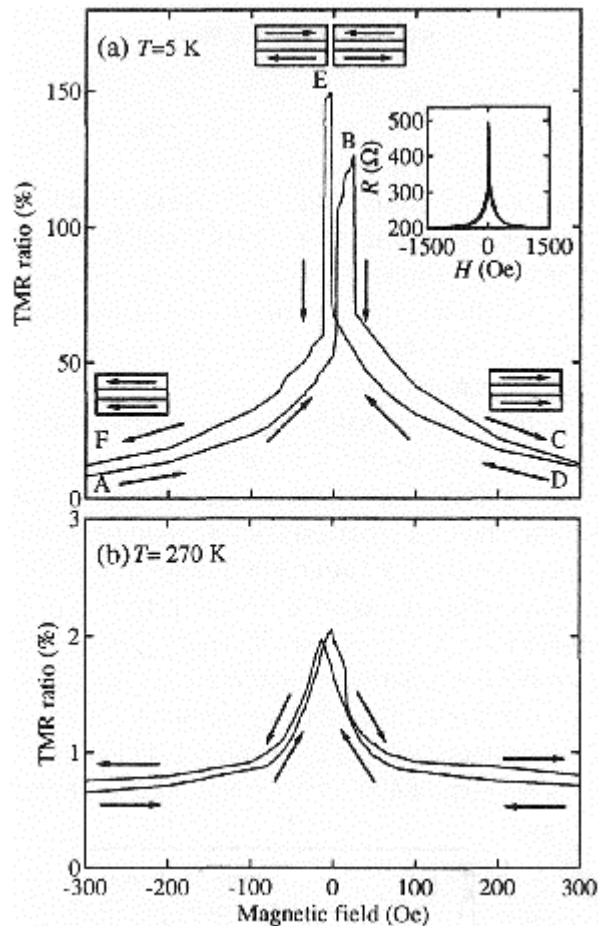
【図】

図1 LSMO/STO/LSMO3 層膜を用いた磁気トンネル接合の平面図および断面図。



出典：「Mn ペロブスカイト薄膜を用いたスピントネル接合」, 「日本応用磁気学会誌 Vol.24 No.6」, 2000年6月1日、小畑毅、島川祐一、眞子隆志、久保佳実著、社団法人日本応用磁気学発行、1089頁 Fig.5 A planer and a cross-sectional views of a magnetic tunnel junction using an LSMO/STO/LSMO trilayer.

図2 (a) 5Kおよび(b)270Kにおける接合($S_j = 5 \times 30 \mu\text{m}^2$ and $t_b=1.6\text{nm}$)の外部磁場によるTMR比の変化。(a)に挿入されている図はより広い磁場範囲について示す。矢印は磁場の変化の方向を示す。(a)にはLSMO層の磁気モーメントの方向が示されている。



出典：「Mnペロブスカイト薄膜を用いたスピントネル接合」,「日本応用磁気学会誌 Vol.24 No.6」, 2000年6月1日、小畑毅、島川祐一、眞子隆志、久保佳実著、社団法人日本応用磁気学発行、1089頁 Fig.6 Change in the TMR ratio against the applied magnetic field in a junction ($S_j = 5 \times 30 \mu\text{m}^2$ and $t_b = 1.6 \text{nm}$) at (a) 5K and (b) 270K. The inset of (a) shows the change in the junction resistance over a wider range of applied magnetic fields. The arrows show the direction of the sweeping magnetic field. The orientation of the magnetic moments of two LSMO layers is also shown in (a).

【出典 / 参考資料】

「Mn ペロブスカイト薄膜を用いたスピントネル接合」,「日本応用磁気学会誌 Vol.24 No.6」, 2000年6月1日、小畑毅、島川祐一、眞子隆志、久保佳実著、社団法人日本応用磁気学発行、1086 - 1092 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 MRAM / TMR 素子 / 電極材料

【 F I 】 H01L27/10,447; H01L43/08@Z

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 4 MnPt/CoあるいはMn₃Pt/CoのAFM/FM積層界面の磁気構造

【技術内容】

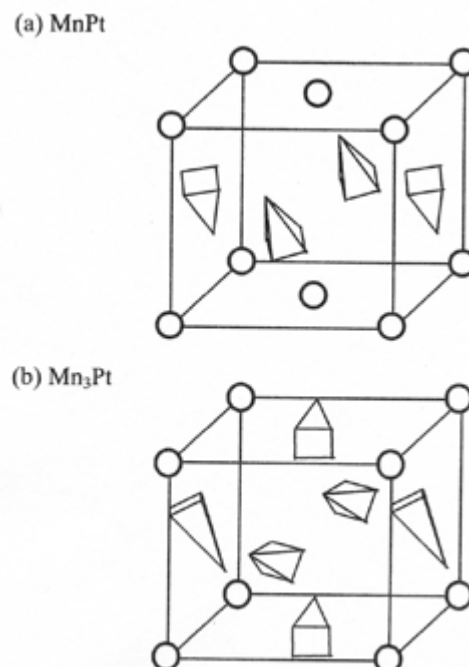
反強磁性 (AFM) / 強磁性 (FM) 積層膜の交換結合バイアスの発生機構を解明するために実用反強磁性材料である Mn-Pt 合金を対象として数値計算によりスピン構造の解析を行った。スピン構造の計算には第 2 近接原子までの交換相互作用を考慮した古典ハイゼンベルグモデルを用い、計算は<111>の積層方向で AFM 層は 12 原子層、FM 層は 2 原子層とした。

反強磁性材料単体のスピン構造を図 1 に示す。角推は Mn スピン方向を、白丸は Pt 原子を示す。MnPt の場合 collinear (同一直線上の配位) のスピン構造をとり、Mn₃Pt の場合は non-collinear の三角配位 (triangular) スピン構造を持つ。これらのスピン構造は、(111) 積層界面において、磁性原子の磁化ベクトルの和が 0 になる compensate 面を形成する。ネール温度は、MnPt で 820K、Mn₃Pt で 730K であった。この差はスピンのフラストレーションの有無に帰する。

AFM/FM 積層界面の磁気構造を図 2 に示す。MnPt、Mn₃Pt いずれの場合も接合界面におけるスピンのフラストレーションによってスピンの方向が緩和されたスピン構造が得られた。界面において緩和されたスピンの存在が交換結合の起源と考えられる。Mn₃Pt の場合、AFM 層の磁気構造は、スピンの緩和によって三角構造が歪み、モーメントの総和が 0 でなくなる。積層膜界面の結合の強さはスピンの傾きに傾いたことによる交換エネルギーの利得分に相当し、傾きの大きな MnPt のほうが Mn₃Pt よりも大きなバイアス磁場を発生できる。

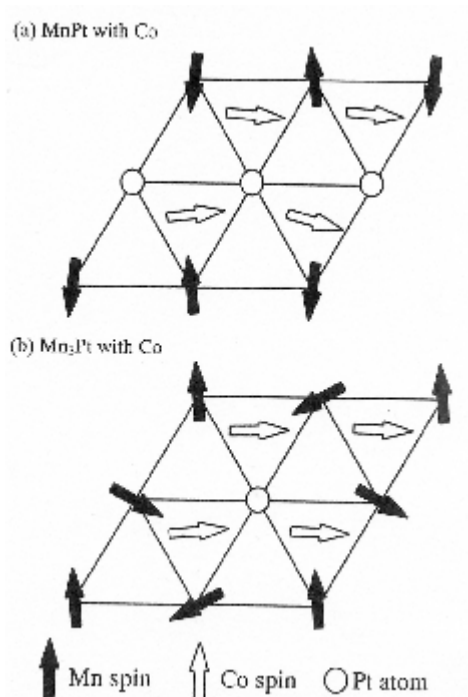
【図】

図 1 collinear (同一直線上の配位) のスピン構造 (a) MnPt と non-collinear の三角配位 (triangular) スピン構造 (b) Mn₃Pt。角推は Mn スピン方向を、白丸は Pt 原子を示す



出典：「反強磁性Mn-Pt合金/強磁性積層界面の磁気構造」,「日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号」, 2001年4月15日、三俣千春、佐久間昭正著、社団法人日本応用磁気学会発行、824頁 Fig. 1 Collinear spin structure of a (a) MnPt and non-collinear triangular spin structure of (b) Mn₃Pt. A pyramid represents Mn spin and an open circle represents Pt atom.

図2 20 Kにおける(a)MnPtとCoの2層構造体および(b) Mn_3Pt とCoの2層構造体の界面におけるスピン構造



出典：「反強磁性Mn-Pt合金/強磁性積層界面の磁気構造」、『日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号』、2001年4月15日、三俣千春、佐久間昭正著、社団法人日本応用磁気学会発行、824頁
 Fig.2 The spin structure at the interface of (a) MnPt with Co bilayer and (b) Mn_3Pt with Co at a temperature 20 K.

【出典 / 参考資料】

「反強磁性 Mn-Pt 合金/強磁性積層界面の磁気構造」、『日本応用磁気学会誌 Vol.25 No.4-2 論文特集号』、2001年4月15日、三俣千春、佐久間昭正著、社団法人日本応用磁気学会発行、823 - 826 頁