

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4102880号  
(P4102880)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl.		F I
CO 1 G 25/00	(2006.01)	CO 1 G 25/00
CO 1 G 27/00	(2006.01)	CO 1 G 27/00
HO 1 F 10/16	(2006.01)	HO 1 F 10/16
HO 1 F 10/193	(2006.01)	HO 1 F 10/193
HO 1 F 41/30	(2006.01)	HO 1 F 41/30

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-46540 (P2004-46540)	(73) 特許権者	504157024
(22) 出願日	平成16年2月23日(2004.2.23)		国立大学法人東北大学
(65) 公開番号	特開2005-231979 (P2005-231979A)		宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年9月2日(2005.9.2)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成16年2月23日(2004.2.23)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100134005
			弁理士 澤田 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層膜構造体、及び素子構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化チタンに対して、二酸化ハフニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化ゲルマニウム及び二酸化ズズから選ばれる少なくとも一種の混晶物質を混晶化した混晶化二酸化チタンであって膜状の混晶化二酸化チタンを半導体層又は絶縁層として含むとともに、コバルトドーブ二酸化チタン膜を強磁性層として含むことを特徴とする、多層膜構造体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の多層膜構造体を含むことを特徴とする、素子構造。

【請求項 3】

前記素子構造は TMR 素子として機能することを特徴とする、請求項 2 に記載の素子構造。 10

【請求項 4】

前記素子構造は GMR 素子として機能することを特徴とする、請求項 2 に記載の素子構造。

【請求項 5】

前記素子構造は MRAM 構造として機能することを特徴とする、請求項 2 に記載の素子構造。

【請求項 6】

前記素子構造は電界効果型素子として機能することを特徴とする、請求項 2 に記載の素子構造。

## 【請求項7】

前記素子構造はキャリア誘起強磁性素子として機能することを特徴とする、請求項2に記載の素子構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多層膜構造体、及び素子構造に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

コバルトを添加した二酸化チタンは室温以上でも強磁性を示す半導体材料として注目されている。例えば、特開2002-145622号公報においては、単結晶基板上に、レーザアブレーション法などを用いることによって、コバルトドーブ二酸化チタン膜をエピタキシャル成長させることが記載されている。

10

## 【0003】

しかしながら、このような技術によってコバルトドーブ二酸化チタン膜を形成しても、その表面を原子レベルで平坦にすることはできず、結晶性についても十分なものが得られていないのが現状である。また、そのキャリア濃度を制御することができず、その結果、その強磁性の性質の発現及び制御を自在に行うことができず、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜を実用的なエレクトロニクスデバイスへ適用することは未だ実現することができないでいた。

20

## 【0004】

また、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜をエレクトロニクスデバイスに適用するには、強磁性層として機能する前記コバルトドーブ二酸化チタン膜に加えて、所定の半導体層又は絶縁層を形成しなければならない。前記半導体層及び前記絶縁層は、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜と隣接して存在し、ある場合は前記コバルトドーブ二酸化チタン膜の下地層として機能する。一方、前記半導体層及び前記絶縁層が、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜上に形成される場合があり、この場合は、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜が前記半導体層又は前記絶縁層に対して下地層として機能する。

## 【0005】

したがって、上述したエレクトロニクスデバイスを実現するに際しては、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜と前記半導体層又は前記絶縁層との格子定数が接近し、互いにエピタキシャル成長を阻害しないことが要求される。

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、コバルトドーブ二酸化チタン膜の格子定数が近接し、互いのエピタキシャル成長を阻害しない新規な化合物からなる半導体層又は絶縁層を含む多層膜構造体及び素子構造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】

## 【0007】

上記目的を達成すべく、本発明は、

二酸化チタンに対して、二酸化ハフニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化ゲルマニウム及び二酸化スズから選ばれる少なくとも一種の混晶物質を混晶化した混晶化二酸化チタンであって膜状の混晶化二酸化チタンを半導体層又は絶縁層として含むとともに、コバルトドーブ二酸化チタン膜を強磁性層として含むことを特徴とする、多層膜構造体に関する。

40

## 【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を実施した。その結果、二酸化チタンを基盤材料として、この材料に対して上述した混晶物質を混晶化させることにより、前記二酸化チタンの結晶性を損なうことなく、十分高い結晶性を有する混晶化二酸化チタンが得られることを見出した。

50

## 【0009】

かかる混晶化二酸化チタンは、コバルトドーブ二酸化チタンに近接した格子定数を有するとともに、前記混晶物質の混晶度合い、すなわち前記混晶化二酸化チタン中の前記混晶物質の混晶割合を変化させることによって、その性質を半導体的性質から絶縁体的性質まで自在に変化させることができる。したがって、前記コバルトドーブ二酸化チタン及び前記混晶化二酸化チタンを薄膜化して、所定の素子構造を形成した場合において、互いのエピタキシャル成長を阻害することなく、前記素子構造の結晶性を十分に高めることができ、この結果、前記高結晶性に起因した優れた機能を呈することができる素子を提供することができる。

## 【発明の効果】

10

## 【0010】

以上説明したように、本発明によれば、コバルトドーブ二酸化チタン膜の格子定数が近接し、互いのエピタキシャル成長を阻害しない新規な化合物からなる半導体層又は絶縁層を含む多層膜構造体及び素子構造を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点について、最良の形態に基づいて詳細に説明する。

## 【0012】

本発明の多層膜構造体を構成する半導体層又は絶縁層に含まれる混晶化二酸化チタンは、混晶物質である二酸化ハフニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化ゲルマニウム及び二酸化スズから選ばれる少なくとも一種の混晶割合を変化させることによって、その特性を半導体的性質から絶縁体的性質まで変化させることができる。一方で、前記混晶物質の混晶割合を変化させることにより、前記混晶化二酸化チタンの格子定数が変化する。したがって、格子定数の変動範囲を考慮した上で、前記半導体的性質又は前記絶縁体的性質を呈するように、前記混晶物質の混晶割合を制御する。

20

## 【0013】

具体的には、前記混晶物質の混晶割合を0.1%~30%とすることにより、半導体的性質を呈することができる。また、前記混晶物質の混晶割合を30%~50%とすることにより、絶縁体的性質を呈することができる。

30

## 【0014】

なお、前記混晶物質の中でも、特に二酸化ハフニウム及び二酸化ジルコニウムが好ましく用いられる。

## 【0015】

また、前記混晶化二酸化チタンは、バルク状に形成することもできるが、以下に詳述する素子構造中に使用するに際しては、薄膜状に形成する。

## 【0016】

混晶化二酸化チタン膜は、上述した混晶物質の蒸着源と、二酸化チタンの蒸着源とを用い、これら蒸着源から同時に混晶物質蒸着種及び二酸化チタン蒸着種を生成し、所定の基板又は下地層上に堆積させることによって形成することができる。具体的な成膜手法としてはレーザアブレーション法などの公知の蒸着手法を用いることができる。また、スパッタリング法やCVD法などを用いることもできる。

40

## 【0017】

前記混晶化二酸化チタン膜を形成する際には、前記基板又は前記下地層を好ましくは200~600に加熱して行う。これによって、前記混晶化二酸化チタン膜の形成を容易にするとともに、その結晶性を十分に向上させることができる。

## 【0018】

上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーブ二酸化チタン膜を用いて素子構造を作製するに際しては、前記混晶化二酸化チタン膜及び前記コバルトドーブ二酸化チタン膜を互いに積層させてなる多層膜構造体を作製する。

50

## 【 0 0 1 9 】

この際、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜は、原子レベルの平坦性を有することが好ましい。これによって、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜上に、前記混晶化二酸化チタン膜からなる半導体層又は絶縁層を形成する場合において、そのエピタキシャル成長を促進し、結晶性を十分に向上させることができる。したがって、目的とする素子構造の機能を向上させることができるようになる。

## 【 0 0 2 0 】

また、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜は、十分に高い結晶性を呈し、内部の酸素欠損量に依存してそのキャリア濃度が変化することが好ましい。この場合、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜は、そのキャリア濃度に依存して強磁性的性質を呈し、この強磁性的性質に基づいて種々の特性を呈するようになる。

10

## 【 0 0 2 1 】

上述したコバルトドーブ二酸化チタン膜は、前記基板又は前記下地層上において、二酸化チタン膜を介して形成することが好ましい。この二酸化チタン膜は、汎用のレーザアブレーション法などにより、300 ~ 500 の温度で、厚さ5 nm ~ 100 nmに形成することができる。また、減圧雰囲気下でアニール処理することもできる。

## 【 0 0 2 2 】

なお、前記二酸化チタン膜は、必要に応じて所定の元素を含むこともできるが、好ましくは特定の目的でドーブされる元素を含まないことが好ましい。但し、形成手段や条件などによって必然的に含まれる元素総てを排除するものではない。

20

## 【 0 0 2 3 】

なお、混晶化二酸化チタン膜は、上述した表面平坦性に優れ、キャリア濃度に依存して強磁性的性質を制御できるコバルトドーブ二酸化チタン膜に限られず、任意のコバルトドーブ二酸化チタン膜と組み合わせて、所定の素子構造を形成することができる。また、コバルトドーブ二酸化チタン膜に限定されず、特定の目的でドーブされる元素を含まない、あるいはその他の元素をドーブした二酸化チタン膜と組み合わせることにより所定の素子構造を形成することもできる。

## 【 0 0 2 4 】

図1は、上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーブ二酸化チタン膜を用いて作製したTMR素子構造の一例を示す構成図である。図1(a)に示すTMR素子構造10は、前記混晶化二酸化チタン膜から構成される絶縁層12が、コバルトドーブ二酸化チタン膜から構成される強磁性層11及び13で挟まれるようにして構成されている。この場合、前記絶縁層はトンネルバリア層として機能する。なお、強磁性層13は、前記コバルトドーブ二酸化チタン膜のみならず、コバルトやパーマロイなどから構成することもできる。

30

## 【 0 0 2 5 】

図1(b)は図1(a)に示すTMR素子構造10の変形例であって、図示したTMR素子構造15は、図1(a)に示すTMR素子構造10の上方、すなわち強磁性層13上に反強磁性層14を具備している。この反強磁性層14は、強磁性層13の磁化を所定方向に固定するためのピニング層として機能する。

40

## 【 0 0 2 6 】

図2は上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーブ二酸化チタン膜を用いて作製したGMR素子構造の一例を示す構成図である。図2に示すGMR素子構造20は、前記混晶化二酸化チタン膜から構成される半導体層22が、コバルトドーブ二酸化チタン膜から構成される強磁性層21及び23で挟まれるようにして構成されている。なお、GMR素子は、図2に示すような三層構造以外に、例えば五層構造として形成することもできる。

## 【 0 0 2 7 】

図3は、上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーブ二酸化チタン膜を用いて作製したMRAM素子構造の一例を示す構成図である。図3に示すMRAM素子構造30は

50

、前記混晶化二酸化チタン膜から構成される絶縁層 3 2 が、コバルトドーピング二酸化チタン膜から構成される強磁性層 3 1 及び 3 3 で挟まれ、さらにその外側に電極層 3 6 が形成されている。

【 0 0 2 8 】

図 4 は、上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーピング二酸化チタン膜を用いて作製した電界効果型素子構造の一例を示す構成図である。図 4 に示す電界効果型素子構造 4 0 は、コバルトドーピング二酸化チタン膜からなるベース 4 1 上に、前記混晶化二酸化チタン膜から構成されるゲート絶縁層 4 2 が形成されるとともに、ゲート絶縁層 4 2 上にゲート電極 4 7 が形成され、ベース 4 1 及びゲート絶縁層 4 2 間にソース/ドレイン電極 4 8 が形成されている。ゲート電極 4 7 及びソース/ドレイン電極 4 8 はアルミニウムや銅などの金属材料から構成することができる。

10

【 0 0 2 9 】

図 5 は、上述した混晶化二酸化チタン膜及びコバルトドーピング二酸化チタン膜を用いて作製したキャリア誘起強磁性素子構造の一例を示す構成図である。図 5 ( a ) は、前記キャリア誘起強磁性素子構造の平面図であり、図 5 ( b ) は、前記キャリア誘起強磁性素子構造の、5 - 5 線を含む平面で切った場合の断面図である。

【 0 0 3 0 】

図 5 に示すキャリア誘起強磁性素子構造 5 0 は、コバルトドーピング二酸化チタン膜からなるベースの 5 1 上に、前記混晶化二酸化チタン膜から構成されるゲート絶縁層 5 2 が形成されるとともに、ゲート絶縁層 5 2 上にゲート電極 5 7 が形成され、ベース 5 1 及びゲート絶縁層 5 2 間にソース/ドレイン電極 5 8 及びホール電極 5 9 が形成されている。ゲート電極 5 7、ソース/ドレイン電極 5 8 及びホール電極 5 9 はアルミニウムや銅などの金属材料から構成することができる。

20

【 0 0 3 1 】

図 5 に示すキャリア誘起強磁性素子構造 5 0 においては、ゲート電極 5 7 に印加するゲート電圧のオンオフにより磁化の書き込みや消去を行うことができる。なお、磁化の読出には、ソース/ドレイン電極 5 8 に電流を流し、ホール電極 5 9 で電圧を読取ることによって実行することができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 2 】

サファイア基板の上に、この基板を 3 0 0 ° に加熱するとともに、酸素分圧  $1 \times 10^{-4}$  Torr の雰囲気下で、厚さ 1 0 0 nm の二酸化ジルコニウム - 二酸化チタン混晶膜及び二酸化ハフニウム - 二酸化チタン混晶膜を形成した。なお、いずれの場合の混晶膜もレーザーアブレーション法を用いて形成した。

30

【 0 0 3 3 】

図 6 は、上述のようにして得た混晶膜の X 線回折パターンである。図 6 においては、二酸化ジルコニウム及び二酸化ハフニウムの割合が増大するにつれて、前記混晶膜からのピークが一定方向にシフトしている。したがって、前記混晶膜においては、二酸化チタンに対して二酸化ジルコニウム及び二酸化ハフニウムがその割合に応じて混晶化していることが確認された。

40

【 0 0 3 4 】

図 7 は、上述のようにして得た二酸化ジルコニウム - 二酸化チタン混晶膜及び二酸化ハフニウム - 二酸化チタン混晶膜の A F M 表面写真である。図 7 ( a ) は二酸化ジルコニウム - 二酸化チタン混晶膜の A F M 表面写真を示し、図 7 ( b ) は二酸化ハフニウム - 二酸化チタン混晶膜の A F M 表面写真を示している。図 7 から明らかなように、いずれの場合においても、得られた前記混晶膜は原子レベルで平坦であることが分かる。

【 0 0 3 5 】

図 8 は、上述のようにして得た二酸化ジルコニウム - 二酸化チタン混晶膜及び二酸化ハフニウム - 二酸化チタン混晶膜における、格子定数の混晶割合依存性を示すグラフである。いずれの場合においても、二酸化ジルコニウム及び二酸化ハフニウムの混晶割合が増大

50

するにつれて、混晶膜の格子定数が増大していることが分かる。

【 0 0 3 6 】

図9は、上述のようにして得た二酸化ジルコニウム - 二酸化チタン混晶膜及び二酸化ハフニウム - 二酸化チタン混晶膜における、バンドギャップの混晶割合依存性を示すグラフである。いずれの場合においても、混晶割合が増大するにつれて光吸収端が高エネルギー側にシフトしており、混晶膜のバンドギャップが拡大していることが分かる。

【 0 0 3 7 】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 8 】

【 図 1 】 本発明の T M R 素子構造の一例を示す構成図である。

【 図 2 】 本発明の G M R 素子構造の一例を示す構成図である。

【 図 3 】 本発明の M R A M 素子構造の一例を示す構成図である。

【 図 4 】 本発明の電界効果型素子構造の一例を示す構成図である。

【 図 5 】 本発明のキャリア誘起強磁性素子構造の一例を示す構成図である。

【 図 6 】 本発明の 多層膜構造体を構成する半導体層又は絶縁層をなす混晶化二酸化チタン膜の X 線回折パターン である。

【 図 7 】 本発明の 多層膜構造体を構成する半導体層又は絶縁層をなす混晶化二酸化チタン膜の A F M 表面写真 である。

20

【 図 8 】 本発明の 多層膜構造体を構成する半導体層又は絶縁層をなす混晶化二酸化チタン膜における、格子定数の混晶割合依存性を示すグラフ である。

【 図 9 】 本発明の 多層膜構造体を構成する半導体層又は絶縁層をなす混晶化二酸化チタン膜における、バンドギャップの混晶割合依存性を示すグラフ である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 9 】

1 0、1 5 T M R 素子構造

1 1、1 3 強磁性層

1 2 絶縁層

1 4 反強磁性層

2 0 G M R 素子構造

2 1、2 3 強磁性層

2 2 半導体層

3 0 M R A M 素子構造

3 1、3 3 強磁性層

3 2 絶縁層

3 6 電極層

4 0 電界効果型素子構造

4 1 ベース

4 2 ゲート絶縁層

4 7 ゲート電極

4 8 ソース/ドレイン電極

5 0 キャリア誘起強磁性素子構造

5 1 ベース

5 2 ゲート絶縁層

5 7 ゲート電極

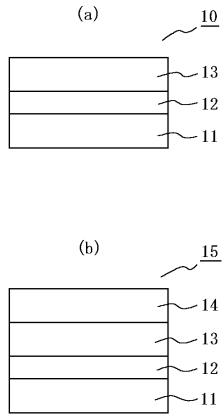
5 8 ソース/ドレイン電極

5 9 ホール電極

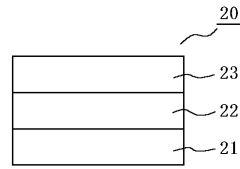
30

40

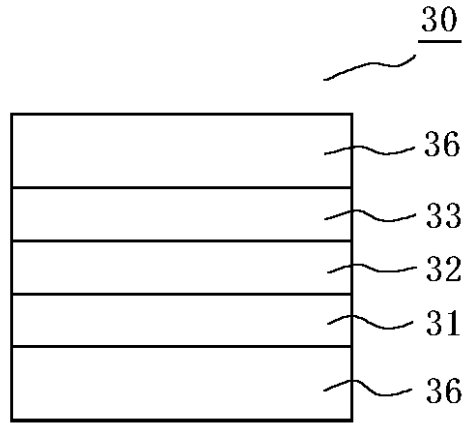
【 図 1 】



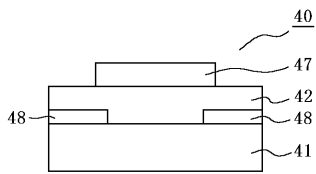
【 図 2 】



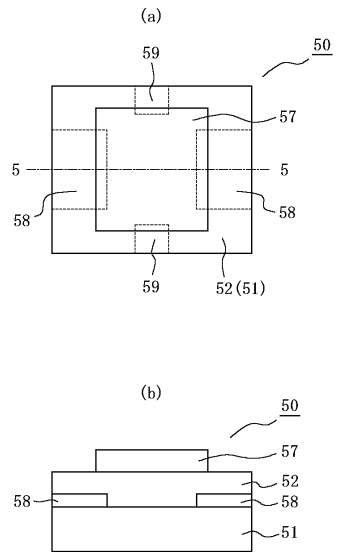
【 図 3 】



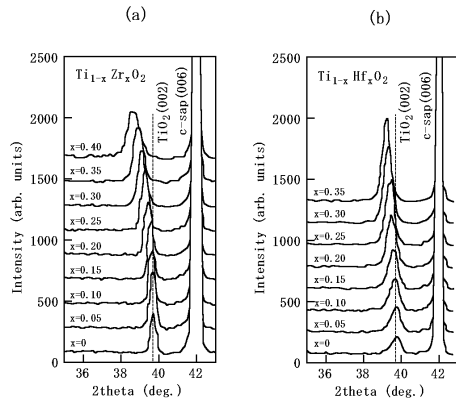
【 図 4 】



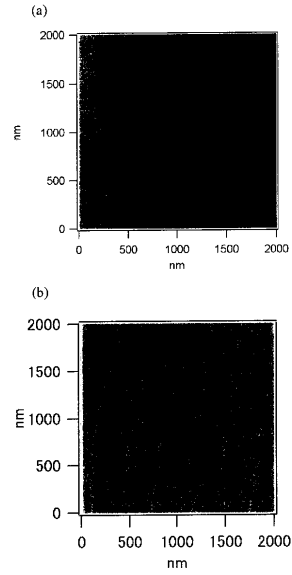
【 図 5 】



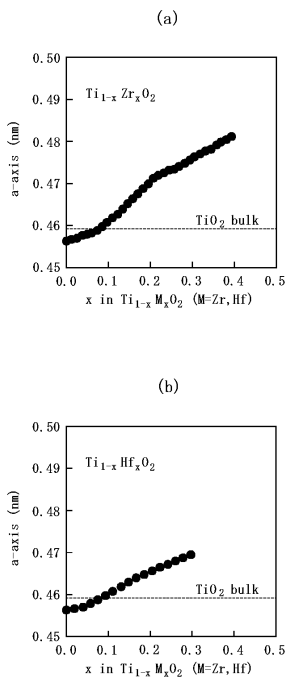
【 図 6 】



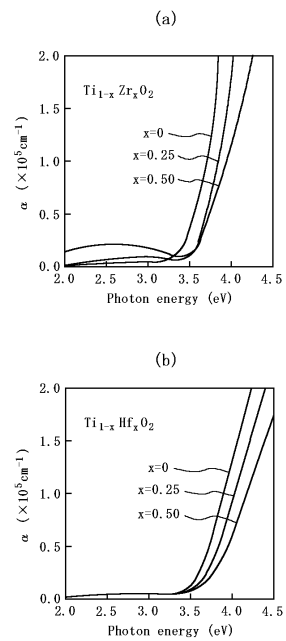
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 L 21/8246 (2006.01)		H 0 1 L 27/10	4 4 7
H 0 1 L 27/105 (2006.01)		H 0 1 L 29/78	3 0 1 B
H 0 1 L 29/78 (2006.01)		H 0 1 L 29/78	3 0 1 J
H 0 1 L 29/82 (2006.01)		H 0 1 L 29/82	Z
H 0 1 L 43/08 (2006.01)		H 0 1 L 43/08	Z

- (72)発明者 川崎 雅司  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅1-101
- (72)発明者 福村 知昭  
宮城県仙台市青葉区上杉1-13-10 外記丁宿舎22
- (72)発明者 大友 明  
宮城県仙台市青葉区三条町14-2-58
- (72)発明者 豊崎 秀海  
宮城県仙台市青葉区川内三十人町49-134 ブラウンハイム202
- (72)発明者 山田 康博  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-4-2-303
- (72)発明者 大野 英男  
宮城県仙台市泉区桂3-33-10
- (72)発明者 松倉 文礼  
宮城県仙台市青葉区中央4-7-25-707

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2003-238120(JP,A)  
特開昭62-177502(JP,A)  
特開2005-075700(JP,A)  
特開平10-236824(JP,A)  
特開2000-327329(JP,A)  
特開平10-139435(JP,A)  
特開平10-087330(JP,A)  
特開2002-145622(JP,A)  
Y. Matsumoto et al., Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide, Science, 米国, 2001年 2月 2日, Vol.291, pp.854-856

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 5 7 / 0 0  
H 0 1 F 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 2 , 4 1 / 1 4 - 4 1 / 3 4  
H 0 1 L 2 7 / 1 0  
H 0 1 L 2 7 / 2 2  
H 0 1 L 2 9 / 7 6 , 2 9 / 7 8  
CAplus(STN)  
Science Citation Index Expanded(Web of Science)  
JST7580(JDream2)  
JSTPlus(JDream2)