

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/088745

発行日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(43) 国際公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/08 Z	4M119
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 27/10 447	5FO92
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 43/10	
HO 1 L 43/10 (2006.01)		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

出願番号 特願2006-511062 (P2006-511062)	(71) 出願人 503360115
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/004720	独立行政法人科学技術振興機構
(22) 国際出願日 平成17年3月10日 (2005.3.10)	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(31) 優先権主張番号 特願2004-71186 (P2004-71186)	(71) 出願人 301021533
(32) 優先日 平成16年3月12日 (2004.3.12)	独立行政法人産業技術総合研究所
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	東京都千代田区霞が関1-3-1
(31) 優先権主張番号 特願2004-313350 (P2004-313350)	(74) 代理人 100091096
(32) 優先日 平成16年10月28日 (2004.10.28)	弁理士 平木 祐輔
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100105463
	弁理士 関谷 三男
	(74) 代理人 100102576
	弁理士 渡辺 敏章
	(74) 代理人 100108394
	弁理士 今村 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗素子及びその製造方法

(57) 【要約】

単結晶 MgO (001) 基板 11 を準備し、50 nm 厚のエピタキシャル Fe (001) 下部電極 (第1電極) 17 を MgO (001) シード層 15 上に室温で成長し、次いで、超高真空 (2×10^{-8} Pa) において、350 でアニールを行う。2 nm 厚の MgO (001) バリア層 21 を Fe (001) 下部電極 (第1電極) 17 上に室温でエピタキシャル成長する。この際、MgO の電子ビーム蒸着を用いた。MgO (001) バリア層 21 上に室温で、厚さ 10 nm の Fe (001) 上部電極 (第2電極) 23 を形成した。連続して、10 nm 厚さの Co 層 21 を Fe (001) 上部電極 (第2電極) 23 上に堆積した。Co 層 21 は、上部電極 23 の上部電極 23 の保持力を高めることによって反平行磁化配置を実現するためのものである。次いで、上記の作成試料を微細加工して Fe (001) / MgO (001) / Fe (001) TMR 素子を形成する。これにより MRA M の出力電圧値を高めることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成された B C C 構造を有する第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成された B C C 構造を有する第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、

前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 2】

MgO (001) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成された Fe (001) からなる第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成された Fe (001) からなる第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、

前記 MgO (001) 層が、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 3】

MgO (001) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成された Fe または B C C 構造を有する Fe 系合金の単結晶 (001) 層または (001) 結晶面が優先配向した多結晶層からなる第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成された Fe または B C C 構造を有する Fe 系合金の単結晶 (001) 層または (001) 結晶面が優先配向した多結晶層からなる第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、該トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されている磁気抵抗素子であって、

前記トンネル障壁層の伝導帯下端と、前記第 1 又は第 2 のうちの少なくとも一方の強磁性体層のフェルミ準位と、の間の不連続値 (トンネル障壁の高さ) を、 MgO (001) 層が完全な単結晶である場合における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 4】

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成された B C C 構造を有する第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成された B C C 構造を有する第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、該トンネル障壁層が単結晶 MgO (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO 層により形成されている磁気抵抗素子であって、

前記トンネル障壁層の伝導帯下端と、前記第 1 又は第 2 のうちの少なくともいずれか一方の強磁性体層のフェルミ準位と、の間の不連続値 (トンネル障壁の高さ) を、 MgO (001) 層が完全な単結晶である場合における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 5】

前記不連続値は、0.2 ~ 0.5 eV の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 3 項又は第 4 項に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 6】

前記不連続値は、0.10 ~ 0.85 eV の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 3 項又は第 4 項に記載の磁気抵抗素子。

【請求項 7】

1 つのトランジスタと、該トランジスタの負荷として用いられる請求の範囲第 1 項から第 6 項までのいずれか 1 項に記載の磁気抵抗素子とを有する記憶素子。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

基板を準備する工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積する工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(001)層上に、単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項9】

10

単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなる基板を準備する第1工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積し、次いで、結晶化のためのアニールを行う第2工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(001)層上に単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する第3工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する第4工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

20

【請求項10】

前記第1工程と第2工程との間に、単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなるシード層を成長する工程を有することを特徴とする請求の範囲第8項又は第9項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項11】

前記単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなるトンネル障壁層を形成する工程中に、 MgO_x のx値を調整する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第8項又は第9項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

30

【請求項12】

基板を準備する工程と、

該基板上に第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を堆積する工程と、

前記第1のFeまたはBCC構造を有するFe系合金の(001)層上にアモルファス MgO 層を形成し、アニールにより該アモルファス MgO 層を結晶化して単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)からなるトンネル障壁層を形成する工程と、

該トンネル障壁層上に第2のFeまたはBC C構造を有するFe系合金の単結晶(001)層または(001)結晶面が優先配向した多結晶層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

40

【請求項13】

前記アモルファス MgO 層をスパッタリング法により、 MgO_x のx値を調整済みのターゲットを用いて堆積することを特徴とする請求の範囲第12項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項14】

前記アモルファス MgO を形成する工程中に、 MgO_x のx値を調整する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項15】

50

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、

前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項16】

前記トンネル障壁層の伝導帯下端と、前記第1又は第2のうちの少なくとも一方の強磁性体層のフェルミ準位と、の間の不連続値(トンネル障壁の高さ)を、 MgO (001) 層が完全な単結晶である場合における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする請求の範囲第15項に記載の磁気抵抗素子。

10

【請求項17】

トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO 層により形成されている磁気抵抗素子であって、

前記トンネル障壁層の伝導帯下端と、前記第1又は第2のうちの少なくともいずれか一方の強磁性体層のフェルミ準位と、の間の不連続値(トンネル障壁の高さ)を、 MgO (001) 層が完全な単結晶である場合における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子。

20

【請求項18】

前記不連続値は、 $0.2 \sim 0.5$ eVの範囲内であることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の磁気抵抗素子。

【請求項19】

前記不連続値は、 $0.10 \sim 0.85$ eVの範囲内であることを特徴とする請求の範囲第16項又は第17項に記載の磁気抵抗素子。

【請求項20】

1つのトランジスタと、該トランジスタの負荷として用いられる請求の範囲第15項から第19項までのいずれか1項に記載の磁気抵抗素子とを有する記憶素子。

30

【請求項21】

基板を準備する工程と、

該基板上にアモルファス磁性合金からなる第1の強磁性体層を堆積する工程と、

該第1の強磁性体層上にアモルファス MgO 層を形成し、アニールにより該アモルファス MgO 層を結晶化して単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程と、

該トンネル障壁層上にアモルファス磁性合金からなる第2の強磁性体層を堆積する工程を有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項22】

40

前記単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を形成する工程中は、スパッタリング法により MgO_x の x 値を調整済みのターゲットを用いて堆積することを特徴とする請求の範囲第21項に記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、磁気抵抗素子及びその製造方法に関し、特に、高い磁気抵抗を有する磁気抵抗素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

MRAM (Magnetoresistive Random Access Mem 50

ory)は、現在広く用いられている記憶素子であるDRAMに代わる大容量向け記憶素子であり、かつ、高速な不揮発性メモリとして広く研究開発が行われており、例えば、4 MbitのMRAMがサンプル出荷されたという実績がある。

図8は、MRAMの心臓部であるトンネル磁気抵抗素子(以下、「TMR素子」と称する)の構造と、その動作原理を示す図である。図8(A)に示すように、TMR素子においては、酸化物からなるトンネル障壁(以下、「バリア層」とも称する)の両側を強磁性金属からなる第1及び第2の2つの電極により挟んだトンネル構造を有している。トンネル障壁層としては、アモルファスのAl-O層が用いられている(非特許文献1参照)。図8(A)に示すように、第1の強磁性電極と第2の強磁性電極との磁化の向きが平行な平行磁化の場合には、トンネル構造の界面における法線方向に関する素子の電気抵抗が小さくなる。一方、図8(B)に示すように、第1の強磁性電極と第2の強磁性電極との磁化の向きが平行な反平行磁化の場合には、トンネル構造の界面における法線方向に関する素子の電気抵抗が大きくなる。この抵抗値は、一般的な状態では変化せず、抵抗値が高いか低いかに基づいて情報“1”、“0”として記憶される。平行磁化と反平行磁化とは不揮発に記憶されるため、不揮発性メモリの基本素子として用いることができる。

図9は、MRAMの基本構造例を示す図であり、図9(A)はMRAMの斜視図であり、図9(B)は模式的な回路構成図であり、図9(C)は、構造例を示す断面図である。図9(A)に示すように、MRAMにおいてはワード線WLとビット線BLとが交差するように配置され、交差部にMRAMセルが配置されている。図9(B)に示すように、ワード線とビット線との交差部に配置されたMRAMセルは、TMR素子と、このTMR素子と直列接続されたMOSFETとを有しており、負荷抵抗として機能するTMR素子の抵抗値をMOSFETにより読み取ることにより、記憶情報を読み出すことができる。尚、情報の書き換えは、例えば、TMR素子への磁場の印加により行うことができる。図9(C)に示すように、MRAMメモリセルは、p型Si基板101内に形成されたソース領域105とドレイン領域103と、その間に画定されるチャンネル領域に対して形成されたゲート電極111とを有するMOSFET100と、TMR素子117とを有している。ソース領域105は接地(GND)され、ドレインは、TMR素子を介してビット線BLに接続されている。ワード線WLはゲート電極111に対して図示しない領域において接続されている。

以上に説明したように、不揮発性メモリMRAMは、1つのMOSFET100とTMR素子117とにより1つのメモリセルを形成することができるため、高集積化に適したメモリ素子とすることができる。

【非特許文献1】D. Wang, et al.: Science 294(2001)1488.

【発明の開示】

現状の技術を用いることにより64Mbit程度のMRAMを実現する見通しは立っているが、それ以上の高集積化のためには、MRAMの心臓部であるTMR素子の特性を向上させる必要がある。特に、TMR素子の出力電圧を向上させるには、磁気抵抗の増大と電圧特性の改善の両方が必要である。図10は、アモルファスAl-Oをトンネル障壁とした従来型TMR素子の磁気抵抗のバイアス電圧による変化を示す図である(L1)。図10に示すように、従来型TMR素子においては、磁気抵抗が小さく、特に電圧を印加することにより磁気抵抗が急激に小さくなる傾向がみられる。このような特性では、動作マージンを考慮した出力電圧が小さすぎるため、実際の記憶素子に用いるのが難しい。より具体的には、現状のTMR素子の磁気抵抗は約70%と低く、また出力電圧も200mV以下と低いため、DRAMの出力電圧に比べて実質的に半分であり、集積度を上げるに従い信号がノイズに埋もれて読み出せなくなってしまうという問題があった。本発明は、TMR素子における出力電圧を大きくすることを目的とする。さらに、大きな磁気抵抗により、安定に動作する記憶装置を提供することを目的とする。

本発明の一観点によれば、トンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第1面側に形成されたBCC構造を有する第1の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第2面側に形成された

B C C 構造を有する第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、前記トンネル障壁層が、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。

また、 MgO (001) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成された Fe (001) からなる第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成された Fe (001) からなる第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造であって、前記 MgO 層が、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) 層により形成されていることを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。前記 MgO (001) 層の伝導帯下端と前記 Fe (001) 層のフェルミエネルギーの間の不連続値 (トンネル障壁高さ) を、欠陥のない完全な単結晶における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする。上記構成を用いると、磁気抵抗が増大し TMR 素子の出力電圧を大きくすることができた。1 つのトランジスタの負荷として上記磁気抵抗素子を用いると、不揮発性の記憶素子を形成することができた。

10

本発明の他の観点によれば、基板を準備する工程と、該基板上に第 1 の Fe (001) 層を堆積する工程と、前記第 1 の Fe (001) 層上に電子ビーム蒸着法により単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する工程と、該トンネル障壁層上に第 2 の Fe (001) 層を形成する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法が提供される。

20

また、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなる基板を準備する第 1 工程と、該基板上に第 1 の Fe (001) 層を堆積し、次いで、表面を平坦にするためのアニールを行う第 2 工程と、前記第 1 の Fe (001) 層上に電子ビーム蒸着法により単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるトンネル障壁層を高真空下において堆積する第 3 工程と、該トンネル障壁層上に第 2 の Fe (001) 層を形成する第 4 工程とを有することを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法が提供される。尚、前記第 1 工程と第 2 工程との間に、単結晶 MgO_x (001) あるいは (001) 結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$) からなるシード層を成長する工程を有していても良い。また、前記 MgO 層を、 MgO_x の x 値を調整済みのターゲットを用いて堆積しても良い。この際、前記 MgO を形成する工程中に、 MgO_x の x 値を調整しても良い。

30

本発明のさらに別の観点によれば、 MgO (001) からなるトンネル障壁層と、該トンネル障壁層の第 1 面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第 1 の強磁性体層と、前記トンネル障壁層の第 2 面側に形成されたアモルファス磁性合金からなる第 2 の強磁性体層と、を有する磁気トンネル接合構造を備え、前記 MgO (001) 層の伝導帯下端と前記アモルファス磁性合金からなる第 1 又は第 2 の強磁性体層とのフェルミ準位の間の不連続値 (トンネル障壁の高さ) を、欠陥のない完全な単結晶における理想的な値よりも低くしたことを特徴とする磁気抵抗素子が提供される。

40

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態による TMR 素子の構造 (図 1 (B)) と、強磁性体金属である Fe (001) のエネルギーバンド構造を示す図であり、波数空間の [001] 方向に対する $E - E_F$ の関係を示す図 (図 1 (A)) である。

図 2 (A) から図 2 (D) までは、本発明の実施の形態による Fe (001) / MgO (001) / Fe (001) 構造を有する磁気抵抗素子 (以下、「 Fe (001) / MgO (001) / Fe (001) TMR 素子」と称する。) の製造工程を模式的に示す図である。

図 3 (A) は、 Fe (001) 下部電極 (第 1 電極) の RHEED イメージを示す図であり、図 3 (B) は、この際の MgO (001) バリア層の RHEED イメージを示す図である。

50

図4は、MgO蒸着時における成膜チャンバ中の四重極Massスペクトルの観測結果を示す図である。

図5は、MgO蒸着中の酸素分圧の膜堆積速度依存性を示す図である。

図6は、Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) TMR素子の典型的な磁気抵抗曲線を示す図である。

図7(A)は、室温におけるMR比のバイアス電圧依存性を示す図である。図7(B)は、TMR素子の出力電圧 V_{out} は(=バイアス電圧 \times ($R_{ap} - R_p$)/ R_{ap})を示す図である。

図8は、TMR素子の構造と、その動作原理を示す図である。

図9は、MRAMの基本構造例を示す図であり、図9(A)はMRAMの斜視図であり、図9(B)は模式的な回路構成図であり、図9(C)は、構造例を示す断面図である。

図10は、アモルファスAl-Oをトンネル障壁とした従来型TMR素子の磁気抵抗のバイアス電圧による変化を示す図である。

図11は、本発明の実施の形態の変形例によるTMR素子の素子構造を示す図であり、図1(B)に対応する図である。

【発明を実施するための最良の形態】

本明細書において、MgOは立方晶(NaCl型構造)であるため、(001)面、(100)面、(010)面は全て等価である。ここでは、膜面に垂直な方向をz軸とすることにより、膜面を(001)と統一的に記述している。また、本明細書において、電極層の結晶構造であるBCc構造とは体心立方晶のことである。より具体的には、化学的秩序のないBCc構造、いわゆるA2型構造、および化学的秩序のあるBCc構造、例えばB2型構造やL2₁構造、などのことを意味し、これらのBCc構造の結晶格子が僅かに歪んだものも含まれる。

本明細書において用いた欠陥のない完全な単結晶における「理想的な値」との用語は、紫外線光電子分光の実験から推測した値である(参考文献:W. Wulffhinkel, et al.: Appl. Phys. Lett. 78(2001)509.)。このような状態では、酸素欠損や格子欠陥がほとんど無い理想的な単結晶MgOのトンネル障壁の高さの上限値とすることができるため、理想的な値という用語を用いた。

発明の実施の形態について説明する前に、発明者の行った考察について説明を行う。TMR素子の磁気抵抗(MR)比は、以下の式で表される。

$$R/R_p = (R_{ap} - R_p) / R_p$$

ここで、 R_p 及び R_{ap} は、2つの電極の磁化が平行と反平行の場合のトンネル接合抵抗である。Julliereの公式によれば、低バイアス電圧におけるMR比は、以下のよう表される。

MR比 = $(R_{ap} - R_p) / R_p = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$ であり、

$$P_{1,2} = (D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)) / (D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)),$$

と表される。

ここで、 P は、電極のスピンの分極率であり、 $D_{\uparrow}(E_F)$ と $D_{\downarrow}(E_F)$ とは、それぞれ、多数スピンバンドと少数スピンバンドのフェルミエネルギー(E_F)における状態密度(Density of state: DOS)である。強磁性遷移金属及び合金のスピンの偏極はおおよそ0.5以下であるため、Julliereの公式によれば、最も高い推定MR比として約70%が予測される。TMR素子をアモルファスのAl-Oのトンネル障壁と多結晶電極とを用いて作製すると、室温でのMR比として約70%という値が得られているが、DRAM並の出力電圧である200mVを得るのは難しく、上述のようにMRAM実現の対する問題点となっている。

発明者は、酸化マグネシウム(MgO)の単結晶(001)あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶MgOをトンネル障壁として用いたTMR素子を成長するアプローチを試みている。従来のアモルファスのAl-O障壁とは異なり、酸化マグネシウムは結晶(原子が規則正しく配列した物質)であるため、電子が散乱されず、電子のコヒーレン

ト状態がトンネル過程において保存されることが予測される。図1は、本実施の形態によるTMR素子構造(図1(B))と、強磁性体金属であるFe(001)のエネルギーバンド構造を示す図であり、波数空間の[001]方向に対する $E - E_F$ の関係を示す図(図1(A))である。図1(B)に示すように、本実施の形態によるTMR素子構造は、第1のFe(001)層1と、第2のFe(001)層5と、これらの間に挟まれた単結晶 MgO_x (001)層あるいは(001)結晶面が優先配向した多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)層3と、を有して構成されている。上記Jullyreのモデルによれば、伝導電子の運動量がトンネル過程において保存されるとすると、MgOを透過するトンネル電流はトンネル障壁に垂直な方向(接合界面に対する法線方向)の波数ベクトル k_z を有する電子が支配的になる。図1(A)に示す[001]($-H$)方向におけるFeのエネルギーバンド図によれば、フェルミ準位 E_F における状態密度(DOS)は、多数スピンのサブバンドがフェルミ準位 E_F において状態を有しているため、それほど高い偏極率を示さない。しかしながら、電子のコヒーレント状態がトンネル過程において保存される場合には、障壁に垂直な軸に関して完全に対称な波動関数を有する伝導電子のみが障壁領域における状態と接続し、有限のトンネル確率を持つことになる。Fe(001)電極の \uparrow バンドが前記のような完全に対称な波動関数を有する。図1(A)に示すように、多数スピン \uparrow バンド(実線)がフェルミ準位 E_F に状態を有するが、少数スピン \downarrow バンド(破線)はフェルミ準位 E_F に状態を有しない。このようなFe \uparrow バンドのハーフメタル的な特徴により、非常に高いMR比がコヒーレントなスピン偏極トンネルにおいて得られる可能性がある。エピタキシャル(単結晶あるいは(001)配向多結晶)のTMR素子は、トンネル過程における電子の散乱が抑制されるため、上記のようなコヒーレントなトンネルを実現するためには理想的であると考えられる。

以下、本発明の第1の実施の形態による磁気抵抗素子及びその製造方法について図面を参照しつつ説明を行う。図2(A)から図2(D)までは、本発明の実施の形態によるFe(001)/MgO(001)/Fe(001)構造を有する磁気抵抗素子(以下、「Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)TMR素子」と称する。)の製造工程を模式的に示す図である。Fe(001)は、BCC構造を有する強磁性体である。まず、単結晶MgO(001)基板11を準備し、MBE法(分子線エピタキシー法)により、単結晶MgO(001)基板11の表面のモフォロジーを改善するため、MgO(001)シード層15を成長する。連続して、図1(B)に示すように、50nm厚のエピタキシャルFe(001)下部電極(第1電極)17をMgO(001)シード層15上に室温で成長し、次いで、超高真空下(2×10^{-8} Pa)において、350でアニールを行う。尚、電子線蒸着における条件は、加速電圧が8kVであり、成長速度が0.02nm/秒、成長温度が室温(約293K)、電子線蒸着のソース材料としては化学量論的組成のMgO(MgとOとの比が1:1)を用い、ソースと基板との距離を40cmとし、最高到達真空度が 1×10^{-8} Pa、 O_2 分圧が 1×10^{-6} Paである。尚、化学量論的組成のMgO(MgとOとの比が1:1)の代わりに、O欠損を有するソースを使用することも可能である。

図3(A)は、この際のFe(001)下部電極(第1電極)17のRHEEDイメージを示す図である。図3(A)に示すように、Fe(001)下部電極(第1電極)17は良好な結晶性と平坦性を有していることを示している。次いで、図2(C)に示すように、2nm厚のMgO(001)バリア層21をFe(001)下部電極(第1電極)17上に室温でエピタキシャル成長する。この際も、MgOの電子ビーム蒸着法を用いた。図3(B)は、この際のMgO(001)バリア層21のRHEEDイメージを示す図である。図3(B)に示すように、MgO(001)バリア層21も良好な結晶性と平坦性を有していることを示している。

図2(D)に示すように、MgO(001)バリア層21上に、室温で厚さ10nmのFe(001)上部電極(第2電極)23を形成した。連続して、10nm厚さのCo層25をFe(001)上部電極(第2電極)23上に堆積した。Co層25は、上部電極23の保持力を高めることによって反平行磁化配置を実現するためのものである。次いで

、上記の作成試料を微細加工して $Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)$ TMR素子を形成する。

上記電子ビームによる MgO 蒸着は、 10^{-9} Torr の超高真空状態で成膜を行った。この方法では、例えばガラス基板上に 300 nm の成膜を行った場合でも、無色透明であり、良好な結晶膜が形成されていることがわかる。図4は、 MgO 成長時における成膜チャンバ内の四重極 Mass スペクトルの観測結果を示す図である。図4に示すように、 O のスペクトル $P1$ と O_2 のスペクトル $P2$ に関する分圧が高いことがわかる。図5は、 MgO 蒸着中の酸素分圧の膜堆積速度依存を示す図である。図5に示すように、酸素分圧自体がかなり高いこと、堆積速度とともに酸素分圧も高くなること、などは、 MgO の堆積時における MgO からの酸素の離脱を示唆するものであり、離脱した酸素は真空ポンプによって成膜装置の外に排気されることから、 MgO_x ($0.9 < x < 1$) のように酸素欠損が生じている可能性がある。酸素欠損が生じると MgO トンネル障壁の高さが低くなると考えられ(例えば、 $0.10 \sim 0.85\text{ eV}$ 、より詳細には $0.2 \sim 0.5\text{ eV}$ の範囲内)、これにより、トンネル電流が増加するものと考えられる。尚、一般的な $Al-O$ トンネル障壁の場合、 $Fe(001)$ との間のトンネル障壁の高さは、 $0.7 \sim 2.5\text{ eV}$ と考えられる。これに対して、 MgO 結晶は理想的なトンネル障壁の高さは 3.6 eV であり、実験値としては $0.9 \sim 3.7\text{ eV}$ の値が得られている。本実施の形態による方法を用いると、 0.3 eV 程度のトンネル障壁の高さが推定され、トンネル障壁の低抵抗化が可能であることがわかる。但し、その他の要因、例えば前述のコヒーレントなトンネルの影響も関連している可能性がある。尚、酸素欠損に基づく MgO_x の x の値としては、 $0.98 < x < 1$ 、より好ましくは $0.99 < x < 1$ 程度であり、 Mg 単体のようなものは含まれず、 MgO の特性が基本的には維持される範囲である。

尚、上記、トンネル障壁の高さは、TMR素子の電気伝導特性(トンネル電流密度 J とバイアス電圧 V の関係)を、WKB近似に基づいた Simmons の公式(非特許文献 J. G. Simmons: J. Appl. Phys. 34, pp. 1793-1803 (1963) の(20)式)に当てはまるように最小自乗法でフィッティングすることによって求めた。この際、電子の有効質量として、自由電子の質量 ($m = 9.11 \times 10^{-31}\text{ kg}$) を用いてフィッティングを行った。 $J-V$ 特性に非線形性が現れる程度のバイアス電圧 V (通常 $500\text{ mV} \sim 1000\text{ mV}$ 程度)まで印加すれば、Simmons の式を用いて $J-V$ 特性をフィッティングすることにより、トンネル障壁の高さとトンネル障壁の有効厚さ s を同時に決定することが出来る。

ここで、トンネル障壁の有効厚さ s は、TMR素子の断面透過電子顕微鏡(TEM)写真から求めた実際の $MgO(001)$ トンネル障壁層の厚さ (t_{MgO}) よりも、約 0.5 nm ほど薄い値となった。これは、 $MgO(001)$ 層と Fe や Co を主成分とする合金層の界面に生じる鏡像ポテンシャルの効果によって、トンネル障壁の有効厚さ s が実際の $MgO(001)$ 層の厚さよりも薄くなった結果である。

尚、断面 TEM 写真を用いて t_{MgO} を正確に求めることができる場合は、以下に述べるような手法で、より簡便にトンネル障壁の高さを見積もることが出来る。すなわち、TMR素子に印加するバイアス電圧 V が低い(通常、 100 mV 以下)場合、トンネル電流密度 J はバイアス電圧 V に比例し、 $J-V$ 特性は線形関係となる。このような低バイアス電圧の領域では、Simmons の式は、式(2)のように記述できる。

$$J = \left[\left(\frac{2m}{h} \right)^{1/2} / s \right] (e/h)^2 \times \exp \left[- \left(\frac{4s}{h} \right) \times \left(\frac{2m}{h} \right)^{1/2} \right] \times V \quad (2)$$

ここで、 m は自由電子の質量 ($9.11 \times 10^{-31}\text{ kg}$)、 e は素電荷 ($1.60 \times 10^{-19}\text{ C}$)、 h はプランク定数 ($6.63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$) である。また、トンネル障壁の有効厚さ s は、 $s = t_{MgO} - 0.5\text{ nm}$ である。TMR素子の低バイアス電圧領域の $J-V$ 特性を(2)式にフィッティングすれば、トンネル障壁の高さを見積もることが出来る。

図6は、上記の方法により製造した $Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)$ TMR素子の典型的な磁気抵抗曲線を示す図である。測定温度 20 K においてMR比1

10

20

30

40

50

46%であり、測定温度293KにおいてMR比は88%であった。この値は、現在までに室温において得られた最も高いMR比である。このような高いMR比は、Fe(001)電極のスピン分極率によって説明することはできず、むしろ、コヒーレントなスピン偏極トンネリングに関連すると考えられる。160個のTMR素子を試作した結果、MR比とトンネル抵抗値とに関するばらつきは、20%以内であった。TMR素子の歩留まりも実験室段階で90%以上であった。このような高い値は、本アプローチの有効性を示唆している。TMR素子の抵抗-エリア積(RA)は、数k μm^2 であり、この値は、MRAMに適した値である。

図7(a)は、室温におけるMR比のバイアス電圧依存性を示す図である。図7(a)に示すように、MR比のバイアス電圧依存性はかなり低いことがわかる。非対称な特性を示すが、MR比が半減する電圧 V_{half} は1250mVという非常に高い値が得られている。尚、従来のAl-O系におけるMR比の半減する電圧 V_{half} は300~600mVである。図7(b)に、TMR素子の出力電圧 V_{out} は($=$ バイアス電圧 \times ($R_{\text{ap}} - R_{\text{p}}$)/ R_{ap})を示す。出力電圧 V_{out} の最大値は順バイアスにおいて380mVの値が得られている。この値は、Al-Oバリアの場合の値(200mV弱)の約2倍の値である。このように、MR比と出力電圧との両方で高い値が得られたことは、本実施の形態による技術の有効性を示している。

尚、上記実施の形態においては、BCCのFe(001)を用いたが、代わりにBCCのFe系合金、例えば、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Pt合金を用いることもできる。或いは電極層とMgO(001)層との間に、1原子層又は数原子層程度の厚さのCo、Niなどを挿入しても良い。

次に、本発明の第2の実施の形態による磁気抵抗素子及びその製造方法について説明を行う。本実施の形態によるFe(001)/MgO(001)/Fe(001)TMR素子の製造方法では、まずスパッタリング法などによりMgO(001)を多結晶またはアモルファス状態で堆積し、その後アニール処理を行うことにより(001)結晶面が配向した多結晶または単結晶化する点を特徴とする。スパッタリング条件は、例えば、温度が室温(293K)であり、ターゲットとしては2インチのMgOを用い、Ar雰囲気中でスパッタリングを行った。加速電力は200Wであり、成長速度は0.008nm/sである。この条件で堆積したMgOはアモルファス状態であるため、室温から300まで温度を上昇させ、300において一定時間保持をすることにより、結晶化されたMgOを得ることが出来る。

尚、O欠損の導入方法としては、成長時にO欠損が生じる条件で成長を行う方法、O欠損を後から導入する方法、O欠損のある状態から例えば酸素プラズマ処理又は自然酸化などにより酸化を行ってある程度のO欠陥まで調整する方法のいずれを用いても良い。

以上、本実施の形態による磁気抵抗素子技術によれば、スパッタリング法を用いてアモルファスMgOを堆積した後にアニール処理により結晶化するため、それほど大がかりな装置が必要ないという利点がある。

次に、本発明の実施の形態の変形例による磁気抵抗素子について図面を参照しつつ説明を行う。図11は、本発明の実施の形態の変形例によるTMR素子の構造を示す図であり、図1(B)に対応する図である。図11に示すように、本実施の形態による磁気抵抗素子は、上記実施の形態による磁気抵抗素子と同様に、単結晶 MgO_x (001)あるいは(001)結晶面が優先配向した酸素欠損多結晶 MgO_x ($0 < x < 1$)層503の両側に設けられる電極として、アモルファス強磁性合金、例えばCoFeB層501、505を用いた点に特徴がある。アモルファス強磁性合金は、例えば蒸着法或いはスパッタリング法を用いて形成可能である。得られた特性等は第1の実施の形態の場合とほぼ同様である。

尚、アモルファス磁性合金については、例えば、FeCoB、FeCoBSi、FeCoBP、FeZr、CoZrなどを用いることもできる。また、素子を作製した後にアニール処理を施すと電極層のアモルファス磁性合金が部分的あるいは全体的に結晶化する場合があるが、これによってMR比が大きく劣化することはない。したがって、このように

10

20

30

40

50

結晶化したアモルファス磁性合金を電極層に用いても構わない。

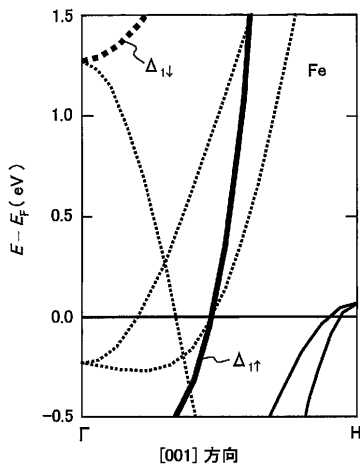
以上、本実施の形態による磁気抵抗素子について説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。その他、種々の変更、改良、組み合わせが可能なのは当業者に自明であろう。例えば、MgO層に酸素欠陥を導入する代わりに、例えばCaやSrをドーピングすることでトンネル障壁の高さを調整する方法を用いても良い。また、MgO層の堆積方法として、電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法を例にして説明したが、その他の堆積法も適用可能であることは言うまでもない。また、高真空との用語は、例えば酸素を導入しない場合において、概ね 10^{-6} Pa以下の値を指し、一方、酸素を積極的に導入する場合でも、 10^{-4} Pa程度の値を指す。

【産業上の利用可能性】

本発明によれば、従来のTMR素子に比べて大きな磁気抵抗を得ることができ、TMR素子の出力電圧を大きくすることができ、かつTMR素子の抵抗値をMRAMに最適な低抵抗にすることができる。従って、TMR素子を用いたMRAMの高集積化が容易になるという利点がある。MRAMの出力電圧値が従来の約2倍に向上し、ギガビット級の超高集積MRAMに適する。

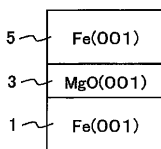
【図1(A)】

図1(A)



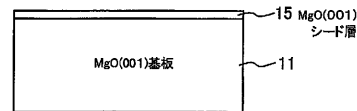
【図1(B)】

図1(B)



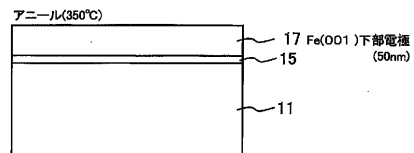
【図2(A)】

図2(A)



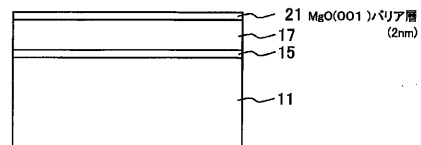
【図2(B)】

図2(B)



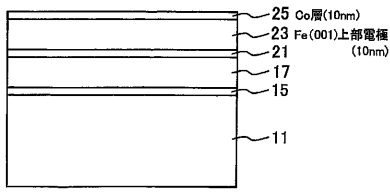
【図2(C)】

図2(C)



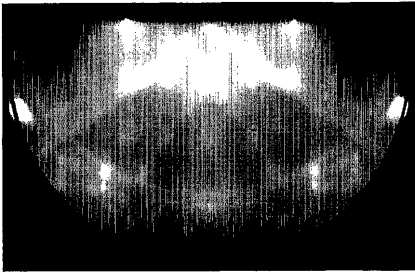
【 図 2 (D) 】

図2 (D)



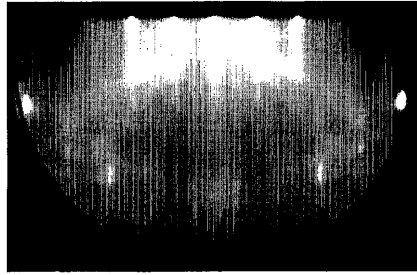
【 図 3 (A) 】

図3 (A)



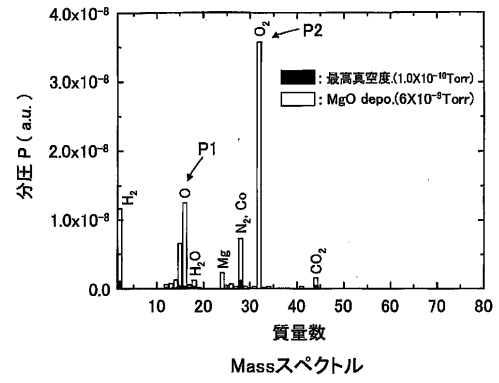
【 図 3 (B) 】

図3 (B)



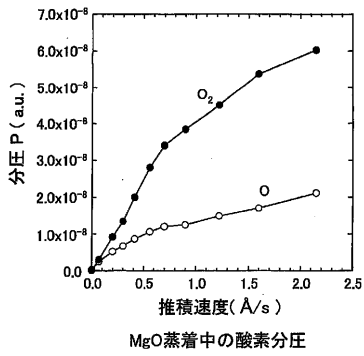
【 図 4 】

図4



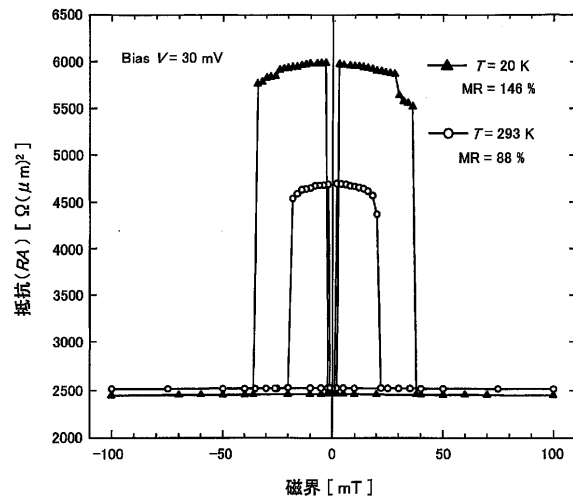
【 図 5 】

図5

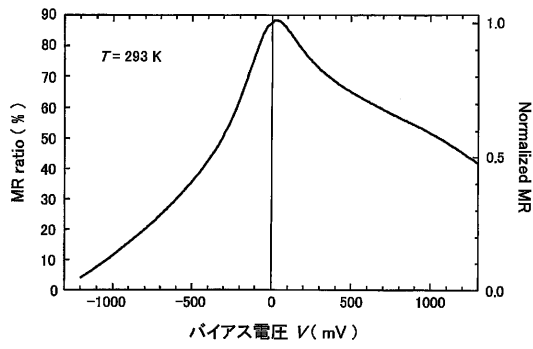


【 図 6 】

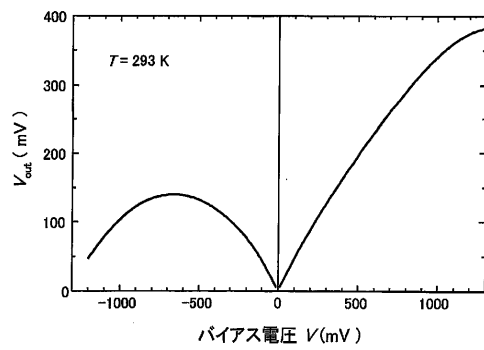
図6



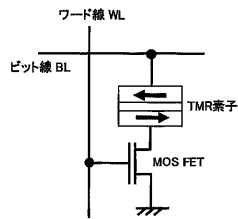
【図7(A)】
図7(A)



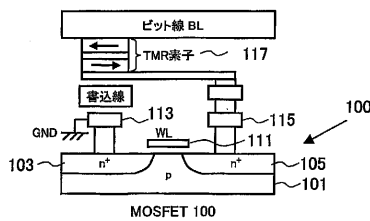
【図7(B)】
図7(B)



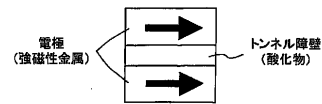
【図9(B)】
図9(B)



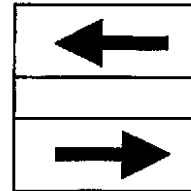
【図9(C)】
図9(C)



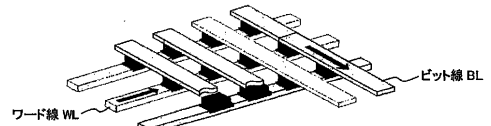
【図8(A)】
図8(A)



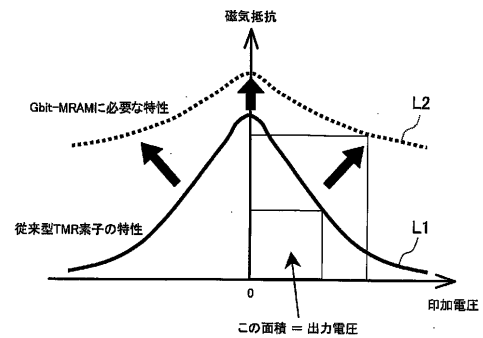
【図8(B)】
図8(B)



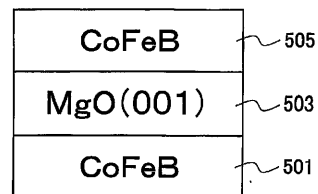
【図9(A)】
図9(A)



【図10】
図10



【図11】
図11



【 国際調査報告 】

REVISED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L43/08, H01F10/32, H01L27/105, 43/10, 43/12		
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) Int.Cl ⁷ H01L43/08, H01F10/32, H01L27/105, 43/10, 43/12		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Science Citation Index Expanded (Web of Science)		
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 2003-318465 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 November, 2003 (07.11.03), Full text & WO 2002/099905 A1 & US 2004/318465 A1 & EP 1391942 A1	1, 2, 8-10 3-7, 11, 15-20 12-14, 21, 22
Y A	JP 2002-204004 A (Toshiba Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. No. [0035] (Family: none)	3-7, 11, 15-20 12-14, 21, 22
Y A	JP 2002-289943 A (Toshiba Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), Par. No. [0059] (Family: none)	3-7, 11, 15-20 12-14, 21, 22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 08 June, 2005 (08.06.05)		Date of mailing of the international search report 21 June, 2005 (21.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-304010 A (Sony Corp.), 24 October, 2003 (24.10.03), Par. Nos. [0029] to [0031] & WO 2003/085750 A1	15-20 21, 22

改訂版

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2005/004720

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01L43/08, H01F10/32, H01L27/105, 43/10, 43/12										
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. ⁷ H01L43/08, H01F10/32, H01L27/105, 43/10, 43/12, G01R33/09, G11B5/39										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2005年									
日本国実用新案登録公報	1996-2005年									
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) Science Citation Index Expanded (Web of Science)										
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 請求の範囲の番号								
X Y	JP 2003-318465 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.11.07, 全文 & WO 2002/099905 A1 & US 2004/318465 A1 & EP 1391942 A1	1, 2, 8-10, 3-7, 11, 15-20								
Y	JP 2002-204004 A (株式会社東芝) 2002.07.19, 段落【0035】 (ファミリーなし)	3-7, 11, 15-20								
Y	JP 2002-289943 A (株式会社東芝) 2002.10.04, 段落【0059】 (ファミリーなし)	3-6, 11, 15-20								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 07.06.2005	国際調査報告の発送日 21.06.2005									
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) 井原 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	4M 3349								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/004720

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 請求の範囲の番号
Y	JP, 2003-304010 A (ソニー株式会社) 2003.10.24, 段落【0029】 - 【0031】 & WO 2003/085750 A1	15-20

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 湯浅 新治

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

Fターム(参考) 4M119 AA15 BB01 DD03 DD15 DD33 DD45 EE03 EE22 EE29 JJ02

JJ03 JJ09

5F092 AA02 AC12 AD03 BB05 BB12 BB22 BB23 BB36 BB42 BB43

BC03 BC12 BE02 BE03 BE06 BE13 BE21 BE24 BE25 CA02

CA26 EA06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。