

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-2694

(P2021-2694A)

(43) 公開日 令和3年1月7日(2021.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/82 (2006.01)	HO 1 L 29/82 Z	4 M 1 1 9
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/08 D	5 F 0 9 2
HO 1 L 21/8239 (2006.01)	HO 1 L 27/105 4 4 7	
HO 1 L 27/105 (2006.01)		

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2020-170783 (P2020-170783)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社
(22) 出願日	令和2年10月8日 (2020.10.8)		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(62) 分割の表示	特願2017-552725 (P2017-552725) の分割	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
原出願日	平成28年11月25日 (2016.11.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-232334 (P2015-232334)	(74) 代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
(32) 優先日	平成27年11月27日 (2015.11.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(31) 優先権主張番号	特願2016-53072 (P2016-53072)	(74) 代理人	100169694 弁理士 荻野 彰広
(32) 優先日	平成28年3月16日 (2016.3.16)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	佐々木 智生 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

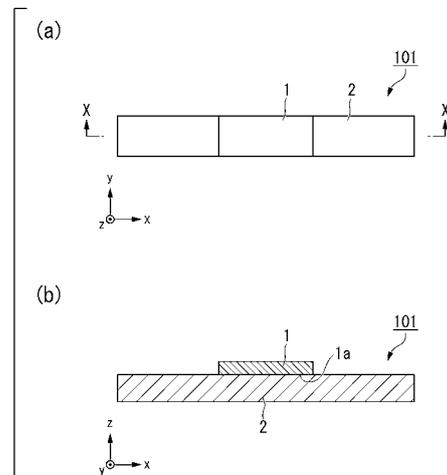
(54) 【発明の名称】 スピン流磁化反転素子、磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ

(57) 【要約】

【課題】強磁性金属層（自由層）からスピン軌道トルク配線への純スピン流の逆流が低減された状態で純スピン流による磁化反転を利用する磁気抵抗効果素子及び磁気メモリを提供する。

【解決手段】このスピン流磁化反転素子では、磁化の向きが可変な第2強磁性金属層1と、前記第2強磁性金属層1の面直方向に対して交差する方向に延在し、前記第2強磁性金属層1に接合するスピン軌道トルク配線2と、を備え、前記スピン軌道トルク配線は、前記第2強磁性金属層の側壁の一部に接する側壁接合部を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁化の向きが可変な第 2 強磁性金属層と、
前記第 2 強磁性金属層の面直方向に対して交差する方向に延在し、前記第 2 強磁性金属層に接合するスピン軌道トルク配線と、を備え、

前記スピン軌道トルク配線は、前記第 2 強磁性金属層の側壁の一部に接する側壁接合部を有する、スピン流磁化反転素子。

【請求項 2】

前記スピン軌道トルク配線は、スピン流を発生する材料からなるスピン流発生部と導電部とを有し、

前記スピン軌道トルク配線の、前記第 2 強磁性金属層に接合する部分は接合部分であり、

前記スピン流発生部の一部は前記接合部分を構成している請求項 1 に記載のスピン流磁化反転素子。

【請求項 3】

前記導電部の電気抵抗率は、前記スピン流発生部の電気抵抗率より小さいことを特徴とする請求項 2 に記載のスピン流磁化反転素子。

【請求項 4】

前記スピン流発生部は、タングステン、モリブデン、ニオブ、及び、これらの金属を少なくとも 1 つ以上含む合金からなる群から選択された材料からなる請求項 2 または 3 のいずれかに記載のスピン流磁化反転素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のスピン流磁化反転素子と、磁化の向きが固定されている第 1 強磁性金属層と、前記第 1 強磁性金属層と前記第 2 強磁性金属層に挟持された非磁性層とを備える磁気抵抗効果素子。

【請求項 6】

前記第 2 強磁性金属層が前記第 1 強磁性金属層よりも積層方向において下方に位置する請求項 5 に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の磁気抵抗効果素子を複数備えた磁気メモリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スピン流磁化反転素子、磁気抵抗効果素子及び磁気メモリに関する。

【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) 素子及び非磁性層として絶縁層 (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。一般に、TMR 素子は GMR 素子と比較し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 比より大きい。そのため、磁気センサ、高周波部品、磁気ヘッド及び不揮発性ランダムアクセスメモリ (MRAM) 用の素子として、TMR 素子に注目が集まっている。

【0003】

MRAM の書き込み方式としては、電流が作る磁場を利用して書き込み (磁化反転) を行う方式や磁気抵抗素子の積層方向に電流を流して生ずるスピントランスファートルク (STT) を利用して書き込み (磁化反転) を行う方式が知られている。

磁場を利用する方式では、素子サイズが小さくなると、細い配線に流すことができる電流では書き込みができなくなるという問題がある。

これに対して、スピントランスファートルク (STT) を利用する方式では、一方の強磁性層 (固定層、参照層) が電流をスピン分極させ、その電流のスピンがもう一方の強磁

10

20

30

40

50

性層（自由層、記録層）の磁化に移行され、その際に生じるトルク（STT）によって書き込み（磁化反転）が行われるが、素子サイズが小さくなるほど書き込みに必要な電流が小さくて済むという利点がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P. - J. Zermatten, M. V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl, and P. Gambardella, *Nature*, 476, 189 (2011).

10

【非特許文献2】T. Kimura, J. Hamrle, Y. Otani, *Phys. Rev. B* 72 (1), 014461 (2005).

【非特許文献3】S. Takahashi and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 67 (5), 052409 (2003).

【非特許文献4】J. Bass and W. P. Pratt Jr., *J. Phys. Cond. Matt.* 19, 183201 (2007).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

STTを用いたTMR素子の磁化反転はエネルギーの効率の視点から考えると効率的ではあるが、磁化反転をさせるための反転電流密度が高い。

20

TMR素子の長寿命の観点からはこの反転電流密度は低いことが望ましい。この点は、GMR素子についても同様である。

従って、TMR素子及びGMR素子のいずれの磁気抵抗効果素子においても、この磁気抵抗効果素子に流れる電流密度を低減することが望まれる。

【0006】

近年、スピン軌道相互作用して生成された純スピン流を利用した磁化反転も応用上可能であると提唱されている（例えば、非特許文献1）。スピン軌道相互作用した純スピン流は、スピン軌道トルク（SOT）を誘起し、SOTの大きさにより磁化反転を起こすことができる。純スピン流は上向きスピンの電子と下向きスピン電子が同数で互いに逆向きに流れることで生み出されるものであり、電荷の流れは相殺されているため電流としてはゼロである。この純スピン流だけで磁化反転させることができれば、磁気抵抗効果素子を流れる電流はゼロなので磁気抵抗効果素子の長寿命化を図ることができる。あるいは、磁化反転にSTTも利用し、かつ、純スピン流によるSOTを利用することができれば、純スピン流によるSOTを利用する分、STTに使う電流を低減することができ、磁気抵抗効果素子の長寿命化を図ることができると考えられる。STT及びSOTを両方利用する場合も、SOTを利用する割合が高いほど、磁気抵抗効果素子の長寿命化を図ることができると考えられる。

30

【0007】

SOTを利用する研究は緒に就いたばかりであり、具体的な応用に際しては様々な課題があると考えられるが、まだどのような課題があるか、十分には認識されていないのが現状である。

40

SOTを利用する磁化反転は、磁化の向きが可変な強磁性金属層（自由層）に、純スピン流を発生する材料からなる部材（例えば、層あるいは膜。以下、「スピン流発生部材」ということがある）を接合した構造において、この部材に電流を流すことで純スピン流を発生させ、その純スピン流が強磁性金属層との接合部分から強磁性金属層中に拡散（注入）されることにより、生ずる。この際に、スピン流発生部材と強磁性金属層のスピン抵抗の大きさの違い（ミスマッチ）により、注入したスピン流が強磁性金属層からスピン流発生部材に戻ってくる影響が懸念される。このように逆流したスピン流は、強磁性金属層中の磁化の反転に寄与しない。従って、このように逆流するスピン流の量を低減する構成を

50

検討して、本発明に想到した。

【0008】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、強磁性金属層（自由層）からスピン軌道トルク配線への純スピン流の逆流が低減された状態で純スピン流による磁化反転を利用する磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ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】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【0010】

(1) 本発明の一態様に係るスピン流磁化反転素子は、磁化方向が可変な第2強磁性金属層と、前記第2強磁性金属層の面直方向に対して交差する方向に延在し、前記第2強磁性金属層に接合するスピン軌道トルク配線と、を備え、前記スピン軌道トルク配線は、前記第2強磁性金属層の側壁の一部に接する側壁接合部を有する。

10

【0011】

(2) 上記(1)に記載のスピン流磁化反転素子において、前記スピン軌道トルク配線は、スピン流を発生する材料からなるスピン流発生部と導電部とを有し、前記スピン軌道トルク配線の、前記第2強磁性金属層に接合する部分は接合部分であり、スピン流発生部の一部は前記接合部分を構成していてもよい。

【0012】

(3) 上記(1)または(2)のいずれかに記載のスピン流磁化反転素子において、前記導電部の電気抵抗率は、前記スピン流発生部の電気抵抗率より小さくてもよい。

20

【0013】

(4) 上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のスピン流磁化反転素子において、前記スピン流発生部は、タングステン、モリブデン、ニオブ、及び、これらの金属を少なくとも1つ以上含む合金からなる群から選択された材料からなってもよい。

【0014】

(5) 上記(1)～(4)のいずれか一つに記載のスピン流磁化反転素子において、前記スピン軌道トルク配線は、前記第2強磁性金属層の側壁の一部に接する側壁接合部を有してもよい。

【0015】

(6) 本発明の一態様に係る磁気抵抗効果素子は、上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のスピン流磁化反転素子と、磁化の向きが固定されている第1強磁性金属層と、前記第1強磁性金属層と前記第2強磁性金属層に挟持された非磁性層とを備える。

30

【0016】

(7) 上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の磁気抵抗効果素子において、前記第2強磁性金属層が前記第1強磁性金属層よりも積層方向において下方に位置してもよい。

【0017】

(8) 本発明の一態様に係る磁気メモリは、上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の磁気抵抗効果素子を複数備える。

【0018】

磁化反転方法は、上記(6)又は(7)のいずれかに記載の磁気抵抗効果素子における磁化反転方法であって、前記スピン軌道トルク配線に流れる電流密度を $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 未満とすることができる。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明のスピン流磁化反転素子によれば、強磁性金属層（自由層）からスピン軌道トルク配線への純スピン流の逆流が低減された状態で純スピン流を利用して磁化反転を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

50

【図 1】本発明の一実施形態に係るスピン流磁化反転素子を模式的に示した斜視図である。

【図 2】スピンホール効果について説明するための模式図である。

【図 3】面内スピンバルブ構造を用いた非局所的測定を説明するための斜視図である。

【図 4】四端子法による電気抵抗率の測定を説明するための斜視図である。

【図 5】本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子を模式的に示した斜視図である。

【図 6】スピン軌道トルク配線の一実施形態を説明するための模式図であり、(a)は断面図であり、(b)は平面図である。

【図 7】スピン軌道トルク配線の他の実施形態を説明するための模式図であり、(a)は断面図であり、(b)は平面図である。

【図 8】スピン軌道トルク配線の他の実施形態を説明するための模式図であり、(a)は断面図であり、(b)は平面図である。

【図 9】スピン軌道トルク配線の他の実施形態を説明するための模式図であり、(a)は断面図であり、(b)は平面図である。

【図 10】本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子を y z 平面で切断した断面模式図である。

【図 11】本発明の他の実施形態に係る磁気抵抗効果素子を y z 平面で切断した断面模式図である。

【図 12】本発明の他の実施形態に係る磁気抵抗効果素子を y z 平面で切断した断面模式図である。

【図 13】本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子を模式的に示した斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。本発明の素子において、本発明の効果を奏する範囲で他の層を備えてもよい。

【0022】

(スピン流磁化反転素子)

図 1 に、本発明の一実施形態に係るスピン流磁化反転素子の一例の模式図を示す。図 1 (a) は平面図であり、図 1 (b) は図 1 (a) のスピン軌道トルク配線 2 の幅方向の中心線である X - X 線で切った断面図である。

本発明の一態様に係るスピン流磁化反転素子は、図 1 に示すスピン流磁化反転素子 101 は、磁化の向きが可変な第 2 強磁性金属層 1 と、第 2 強磁性金属層 1 の面直方向である第 1 方向 (z 方向) に対して交差する第 2 方向 (x 方向) に延在し、第 2 強磁性金属層 1 の第 1 面 1 a に接合するスピン軌道トルク配線 2 と、を備え、スピン軌道トルク配線 2 の、少なくとも第 2 強磁性金属層 1 に接合する接合部分のスピン抵抗は、第 2 強磁性金属層 1 のスピン抵抗よりも大きい。

ここで、スピン軌道トルク配線 2 と第 2 強磁性金属層 1 との接合は、「直接」接合してもよいし、後述するようにキャップ層のような「他の層を介して」接合してもよく、スピン軌道トルク配線 2 で発生した純スピン流が第 2 強磁性金属層 1 に流れ込む構成であれば、スピン軌道トルク配線と第 1 強磁性金属層との接合 (接続あるいは結合) の仕方に限定はない。

【0023】

第 2 強磁性金属層 1 の材料として、強磁性材料、特に軟磁性材料を適用できる。例えば、Cr、Mn、Co、Fe 及び Ni からなる群から選択される金属、これらの金属を 1 種以上含む合金、これらの金属と B、C、及び N の少なくとも 1 種以上の元素とが含まれる合金等を用いることができる。具体的には、Co - Fe、Co - Fe - B、Ni - Fe が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【 0 0 2 4 】

第 2 強磁性金属層 1 の磁化の向きを積層面に対して垂直にする場合には、第 2 強磁性金属層の厚みを 2 . 5 nm 以下とすることが好ましい。後述する磁気抵抗効果素子において第 2 強磁性金属層 1 と非磁性層 2 2 (図 5 参照) の界面で、第 2 強磁性金属層 1 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 2 強磁性金属層 1 の膜厚を厚くすることによって効果が減衰するため、第 2 強磁性金属層 1 の膜厚は薄い方が好ましい。

【 0 0 2 5 】

< スピン軌道トルク配線 >

スピン軌道トルク配線は、第 2 強磁性金属層の面直方向に対して交差する方向に延在する。スピン軌道トルク配線は、該スピン軌道トルク配線に第 2 強磁性金属層の面直方向に対して直交する方向 (スピン軌道トルク配線の延在方向) に電流を流す電源に電氣的に接続され、その電源と共に、第 2 強磁性金属層に純スピン流を注入するスピン注入手段として機能する。

【 0 0 2 6 】

スピン軌道トルク配線は、電流が流れるとスピホール効果によって純スピン流が生成される材料からなる。かかる材料としては、スピン軌道トルク配線中に純スピン流が生成される構成のものであれば足りる。従って、単体の元素からなる材料に限らないし、純スピン流が生成される材料で構成される部分と純スピン流が生成されない材料で構成される部分とからなるもの等であってもよい。

スピホール効果とは、材料に電流を流した場合にスピン軌道相互作用に基づき、電流の向きに直交する方向に純スピン流が誘起される現象である。

【 0 0 2 7 】

図 2 は、スピホール効果について説明するための模式図である。図 2 に基づいてスピホール効果により純スピン流が生み出されるメカニズムを説明する。

【 0 0 2 8 】

図 2 に示すように、スピン軌道トルク配線 2 の延在方向に電流 I を流すと、上向きスピン S^+ (S_1) と下向きスピン S^- (S_2) はそれぞれ電流と直交する方向に曲げられる。通常のホール効果とスピホール効果とは運動 (移動) する電荷 (電子) が運動 (移動) 方向を曲げられる点で共通するが、通常のホール効果は磁場中で運動する荷電粒子がローレンツ力を受けて運動方向を曲げられるのに対して、スピホール効果では磁場が存在しないのに電子が移動するだけ (電流が流れるだけ) で移動方向が曲げられる点で大きく異なる。

非磁性体 (強磁性体ではない材料) では上向きスピン S^+ の電子数と下向きスピン S^- の電子数とが等しいので、図中で上方向に向かう上向きスピン S^+ の電子数と下方向に向かう下向きスピン S^- の電子数が等しい。そのため、電荷の正味の流れとしての電流はゼロである。この電流を伴わないスピン流は特に純スピン流と呼ばれる。

これに対して、強磁性体中に電流を流した場合にも上向きスピン電子と下向きスピン電子が互いに反対方向に曲げられる点は同じであるが、強磁性体中では上向きスピン電子と下向きスピン電子のいずれかが多い状態であるため、結果として電荷の正味の流れが生じてしまう (電圧が発生してしまう) 点で異なる。従って、スピン軌道トルク配線の材料としては、強磁性体だけからなる材料は含まれない。

【 0 0 2 9 】

ここで、上向きスピン S^+ の電子の流れを J_+ 、下向きスピン S^- の電子の流れを J_- 、スピン流を J_s と表すと、 $J_s = J_+ - J_-$ で定義される。図 2 においては、純スピン流として J_s が図中の上方向に流れる。ここで、 J_s は分極率が 100% の電子の流れである。

図 2 において、スピン軌道トルク配線 2 の上面に強磁性体を接触させると、純スピン流は強磁性体中に拡散して流れ込むことになる。

10

20

30

40

50

本発明では、このようにスピン軌道トルク配線に電流を流して純スピン流を生成し、その純スピン流がスピン軌道トルク配線に接する第2強磁性金属層に拡散する構成とすることで、その純スピン流によるスピン軌道トルク(SOT)効果で自由層である第2強磁性金属層の磁化反転に寄与するものである。

後述する本発明の磁気抵抗効果素子すなわち、純スピン流によるSOT効果で強磁性金属層の磁化反転を行う磁気抵抗効果素子は、従来のSTTを利用する磁化反転を純スピン流によるSOT効果でアシストする素子として、あるいは純スピン流によるSOT効果による磁化反転が主力で従来のSTTを利用する磁化反転でアシストする素子として、あるいは純スピン流によるSOTのみで強磁性金属層の磁化反転を行う新規の磁気抵抗効果素子としても用いることもできる。

10

【0030】

なお、磁化反転をアシストする方法としては、外部磁場を印加する方法、電圧を加える方法、熱を加える方法及び物質の歪みを利用する方法が知られている。しかしながら、外部磁場を印加する方法、電圧を加える方法及び熱を加える方法の場合、外部に新たに配線、発熱源等を設ける必要があり、素子構成が複雑化する。また、物質の歪みを利用する方法の場合、一旦生じた歪みを使用態様中に制御することが難しく、制御性よく磁化反転を行うことができない。

【0031】

本発明のスピン流磁化反転素子において、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部分のスピン抵抗は、第2強磁性金属層のスピン抵抗よりも大きい。この構成により、スピン軌道トルク配線層から第2強磁性金属層へ拡散して注入される際の、第2強磁性金属層からスピン軌道トルク配線へのスピン流の戻りを低減される。

20

【0032】

(スピン抵抗、スピン抵抗率)

スピン抵抗は、スピン流の流れやすさ(スピン緩和のし難さ)を定量的に示す量である。非特許文献2には、スピン抵抗の理論的な取り扱いが開示されている。スピン抵抗が異なる物質の界面では、スピン流の反射(戻り)が生じる。すなわちスピン抵抗の小さい材料からスピン抵抗の大きい材料へはスピン流の一部しか注入されない。

30

【0033】

スピン抵抗 R_s は次の式で定義される(非特許文献3参照)。

【数1】

$$R_s \equiv \frac{\rho \lambda}{A} \quad \dots (1)$$

ここで、 λ は材料のスピン拡散長、 ρ は材料の電気抵抗率、 A は材料の断面積である。

非磁性体では、断面積 A が等しい場合、式(1)のうち、スピン抵抗率である $\rho \lambda$ の値によってスピン抵抗の大きさが決まる。

従って、本発明の磁気抵抗効果素子において、同じサイズのスピン軌道トルク配線であれば、スピン抵抗率が大きい材料を用いる方がスピン流の逆流を低減する効果が大きい。

40

【0034】

本発明のスピン流磁化反転素子においては、第2強磁性体金属層が例えば、鉄(Fe)あるいは鉄系の合金からなる場合には、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部分のスピン抵抗は、鉄(Fe)あるいは鉄系の合金のスピン抵抗よりも大きい。この構成によって、第2強磁性金属層からスピン軌道トルク配線へスピン流が逆流する効果を低減することができる。

【0035】

本発明のスピン流磁化反転素子において、第2強磁性金属層からスピン軌道トルク配線へスピン流が逆流する効果を低減する観点で、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部分を構成する材料のスピン抵抗率は大きい方が好ましい

50

。

ここで、第2強磁性金属層からスピン軌道トルク配線へスピン流が逆流する効果を低減する効果が大きい材料は、スピン拡散長だけで決まるのではなく、電気抵抗率との積で決まる点に留意すべきである。

【0036】

表1に、純スピン流発生材料として知られている複数の非磁性体、及び、強磁性体である鉄(Fe)の電気抵抗率およびスピン拡散長と、それらの積によって得たスピン抵抗率を示す。Feは、磁気抵抗効果素子の強磁性金属層の材料として用いられる典型的な強磁性材料である。

非磁性体の電気抵抗率およびスピン拡散長は後述する方法により算出したものであり、Feの各パラメータは非特許文献4に基づいた値である。

【0037】

【表1】

	材料	抵抗率 [$\Omega \mu\text{m}$]	スピン拡散長@RT [μm]	スピン抵抗率 [$\Omega \mu\text{m}^2$]
強磁性	Fe	0.04	0.0085	3.40E-04
非磁性	Pt	0.0981	0.0012	1.18E-04
	Pd	0.1	0.0032	3.20E-04
	Mo	0.05	0.035	1.75E-03
	Nb	0.152	0.0059	8.97E-04
	W	0.049	0.036	1.76E-03
	Mo _{0.99} Fe _{0.01}	0.05	0.03	1.50E-03

【0038】

表1に示した非磁性体のうち、特に、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Ni)、及び、MoとFeの合金はFeのスピン抵抗率よりも大きく、第2強磁性金属層からスピン軌道トルク配線へスピン流が逆流する効果を低減する観点で、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部分を構成する材料として好ましいことがわかる。

【0039】

(スピン拡散長)

スピン流は、距離dとスピン拡散長 λ_N の比に依存して、 $\exp(-d/\lambda_N)$ に従って指数関数的に減衰する。スピン拡散長 λ_N は物質固有の定数であり、スピン流の大きさが $1/e$ になる距離である。

材料のスピン拡散長は様々な手法によって見積もることができる。例えば、非局所的方法、スピンポンピング効果を利用する方法、ハンル効果を利用する方法などが知られている。

【0040】

表1で示した非磁性体のスピン拡散長は、室温で非局所スピンバルブ測定を行うことによって得た。以下にその詳細を説明する。

面内スピンバルブ構造(強磁性体と非磁性体との界面がトンネル接合ではない場合)を用いた非局所測定において、拡散方程式を解くことにより、スピン出力(非局所スピンバルブ信号)の大きさVは以下の式(2)のように表される(非特許文献3)。

【数2】

$$\Delta V = \frac{\alpha_F^2 Q^2 R_{SN}}{2e^{\frac{d}{\lambda_N}} Q(2+Q) + 4 \sinh(d/\lambda_N)} \dots (2)$$

ここで、

10

20

30

40

50

$Q = R_{S F} / R_{S N}$ で定義され、 $R_{S N}$ 、 $R_{S F}$ はそれぞれ、 $R_{S N} = \frac{1}{A_N} / (A_N - A_F)$ 、 $R_{S F} = \frac{1}{A_F} / \{ (1 - \frac{A_F}{A_N}) (A_F - A_N) \}$ で定義される非磁性体、強磁性体のスピン抵抗であり、

λ_N 、 λ_F はそれぞれ、非磁性体、強磁性体のスピン拡散長であり、

A_N 、 A_F はそれぞれ、非磁性体、強磁性体のスピン流が流れる領域の断面積であり、

σ_N 、 σ_F はそれぞれ、非磁性体、強磁性体の電気伝導率であり、

α_F は、強磁性体のスピン偏極率であり、

d は、2本の強磁性体細線間の距離である。

【0041】

面内スピンバルブ構造は、図3に示すように、離間して配置した2本の強磁性体細線12、13に1本の非磁性体細線14が架橋した構造を有する。 10

一方の強磁性体細線12と参照電極15との間に直流電流を印加し、別の強磁性体細線13と参照電極16との間の電圧を測定する。このとき、磁場を印加して2つの強磁性体細線の磁化を反転させる。素子の形状(サイズ)が異なっているため形状異方性の効果で反転磁場が異なるため、磁場領域によって強磁性体細線の磁化の向きが平行と反平行が形成できる。平行時と反平行時の電圧の差からスピン出力の抵抗を求めることができる。

強磁性体細線間距離 d を、 $7 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の間の少なくとも5種類以上で測定した。精度を上げるためには、スピン拡散長の大きさにより強磁性体細線間距離 d の数を決める必要がある。非局所測定では強磁性体細線間距離 d を小さくし過ぎるとノイズが大きくなるので小さくできない。そのため、スピン拡散長が小さいときは、指数関数の裾の部分で測定を行うことになるが、測定の点すなわち、強磁性体細線間距離 d の数を増やせば、測定精度は上がる。 20

強磁性体細線間距離を横軸とし、縦軸にスピン出力 V をプロットし、式(2)によるフィッティングによって、各非磁性体のスピン拡散長を求めた。

表1中のMo、WおよびMoFe合金は、強磁性体細線間距離 d を 25 nm から 5 nm ずつ大きくして5点とった。また、Nbは、強磁性体細線間距離 d を 7 nm から 1 nm ずつ大きくして20点とった。また、Pdは、強磁性体細線間距離 d を 7 nm から 1 nm ずつ大きくして40点とった。また、Ptは、強磁性体細線間距離 d を 7 nm から 1 nm ずつ大きくして100点とった。なお、製造装置の制約上、 7 nm 以上の解像度が得ることをできていない。前述の強磁性体細線間距離 d の変化は、設計上の値である。但し、十分な数の測定点数を計測することで、設計値と実際の値の誤差を統計的に補完した。 30

PtやPdのようにスピン拡散長が短いものについては通常、スピンポンピング効果を利用する方法、ハンル効果を利用する方法で求める。

【0042】

上述の測定では、強磁性体と非磁性体との界面にトンネル絶縁膜を有さない構成で行ったが、トンネル絶縁膜を有する構成で行ってもよい。例えば、トンネル絶縁膜としてMgOからなるものを用いることにより、コヒーレントトンネルによってより大きな出力 V を得られる。

【0043】

(電気抵抗率)

図4に示すように、一般的な四端子法による測定を行った。参照電極間に直流電流を印加し、強磁性体細線間の電圧降下を測定した。また、素子のばらつきや誤差を避けるため、強磁性体細線間の距離の異なる素子の複数の結果から非磁性体細線の電気抵抗率を求めた。具体的には、強磁性体細線間の距離を横軸とし、縦軸に電気抵抗をプロットし、その傾きから電気抵抗率を求めた。 40

表1中のMoおよびWは、強磁性体細線間距離 d を5点とった。また、Nbは、強磁性体細線間距離 d を20点とった。また、Pdは、強磁性体細線間距離 d を40点とった。また、Ptは、強磁性体細線間距離 d を100点とった。

【0044】

以下では、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部 50

分のスピン抵抗は、第2強磁性金属層のスピン抵抗よりも大きいことを前提に、スピン軌道トルク配線を構成し得る材料について説明する。

【0045】

スピン軌道トルク配線は、非磁性の重金属を含んでもよい。ここで、重金属とは、イットリウム以上の比重を有する金属の意味で用いている。スピン軌道トルク配線は、非磁性の重金属だけからなってもよい。

この場合、非磁性の重金属は最外殻にd電子又はf電子を有する原子番号39以上の原子番号が大きい非磁性金属であることが好ましい。かかる非磁性金属は、スピンホール効果を生じさせるスピン軌道相互作用が大きいからである。スピン軌道トルク配線2は、最外殻にd電子又はf電子を有する原子番号39以上の原子番号が大きい非磁性金属だけからなってもよい。

通常、金属に電流を流すとすべての電子はそのスピンの向きに関わりなく、電流とは逆向きに動くのに対して、最外殻にd電子又はf電子を有する原子番号が大きい非磁性金属はスピン軌道相互作用が大きいためにスピンホール効果によって電子の動く方向が電子のスピンの向きに依存し、純スピン流 J_s が発生しやすい。

【0046】

また、スピン軌道トルク配線は、磁性金属を含んでもよい。磁性金属とは、強磁性金属、あるいは、反強磁性金属を指す。非磁性金属に微量な磁性金属が含まれるとスピン軌道相互作用が増強され、スピン軌道トルク配線に流す電流に対するスピン流生成効率を高くできるからである。スピン軌道トルク配線は、反強磁性金属だけからなってもよい。

スピン軌道相互作用はスピン軌道トルク配線材料の物質の固有の内場によって生じるため、非磁性材料でも純スピン流が生じる。スピン軌道トルク配線材料に微量の磁性金属を添加すると、磁性金属自体が流れる電子スピンを散乱するためにスピン流生成効率が向上する。ただし、磁性金属の添加量が増大し過ぎると、発生した純スピン流が添加された磁性金属によって散乱されるため、結果としてスピン流が減少する作用が強くなる。したがって、添加される磁性金属のモル比はスピン軌道トルク配線における純スピン生成部の主成分のモル比よりも十分小さい方が好ましい。目安で言えば、添加される磁性金属のモル比は3%以下であることが好ましい。

【0047】

また、スピン軌道トルク配線は、トポロジカル絶縁体を含んでもよい。スピン軌道トルク配線は、トポロジカル絶縁体だけからなってもよい。トポロジカル絶縁体とは、物質内部が絶縁体、あるいは、高抵抗体であるが、その表面にスピン偏極した金属状態が生じている物質である。物質にはスピン軌道相互作用という内部磁場のようなものがある。そこで外部磁場が無くてもスピン軌道相互作用の効果で新たなトポロジカル相が発現する。これがトポロジカル絶縁体であり、強いスピン軌道相互作用とエッジにおける反転対称性の破れにより純スピン流を高効率で生成することができる。

トポロジカル絶縁体としては例えば、 SnTe 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ 、 TlBiSe_2 、 Bi_2Te_3 、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ などが好ましい。これらのトポロジカル絶縁体は、高効率でスピン流を生成することが可能である。

【0048】

以下では、本発明のスピン流磁化反転素子の適用例として、主に磁気抵抗効果素子に適用した場合を例に挙げて説明する。用途としては磁気抵抗効果素子に限られず、他の用途にも適用できる。他の用途としては、例えば、スピン流磁化反転素子を各画素に配設して、磁気光学効果を利用して入射光を空間的に変調する空間光変調器においても用いることができるし、磁気センサにおいて磁石の保磁力によるヒステリシスの効果を避けるために磁石の磁化容易軸に印可する磁場をスピン流磁化反転素子に置き換えてもよい。

【0049】

(磁気抵抗効果素子)

図5は、発明のスピン流磁化反転素子の応用例であり、また、本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子を模式的に示した斜視図である。

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子100は、磁気抵抗効果素子部20と、該磁気抵抗効果素子部20の積層方向に対して交差する方向に延在し、磁気抵抗効果素子部20(第2強磁性金属層23)に接合するスピン軌道トルク配線40とを備え、前記スピン軌道トルク配線層の、少なくとも前記第2強磁性金属層に接合する接合部分のスピン抵抗は、前記第2強磁性金属層のスピン抵抗よりも大きい。本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子100は、本発明のスピン流磁化反転素子101と、磁化の向きが固定された第1強磁性金属層21と、非磁性層22とを有する構成であるということもできる。

図5を含めて以下では、スピン軌道トルク配線が磁気抵抗効果素子部の積層方向に対して交差する方向に延在する構成の例として、直交する方向に延在する構成の場合について説明する。

図5においては、磁気抵抗効果素子部20の積層方向に電流を流すための配線30と、その配線30を形成する基板10と、キャップ層24も示している。

以下、磁気抵抗効果素子部20の積層方向をz方向、z方向と垂直でスピン軌道トルク配線40と平行な方向をx方向、x方向及びz方向と直交する方向をy方向とする。

図5に示した例では、第2強磁性金属層23の上にスピン軌道トルク配線層40が形成されているが、逆の順番で形成されていても構わない。

【0050】

<磁気抵抗効果素子部>

磁気抵抗効果素子部20は、磁化の向きが固定された第1強磁性金属層21と、磁化の向きが可変な第2強磁性金属層23と、第1強磁性金属層21及び第2強磁性金属層23に挟持された非磁性層22とを有する。

第1強磁性金属層21の磁化が一方向に固定され、第2強磁性金属層23の磁化の向きが相対的に変化することで、磁気抵抗効果素子部20として機能する。保磁力差型(擬似スピンバルブ型; Pseudo spin valve型)のMRAMに適用する場合には、第1強磁性金属層の保持力は第2強磁性金属層の保磁力よりも大きいものであり、また、交換バイアス型(スピンバルブ; spin valve型)のMRAMに適用する場合には、第1強磁性金属層では反強磁性層との交換結合によって磁化の向きが固定される。

また、磁気抵抗効果素子部20は、非磁性層22が絶縁体からなる場合は、トンネル磁気抵抗(TMR: Tunneling Magnetoresistance)素子であり、非磁性層22が金属からなる場合は巨大磁気抵抗(GMR: Giant Magnetoresistance)素子である。

【0051】

本発明が備える磁気抵抗効果素子部としては、公知の磁気抵抗効果素子部の構成を用いることができる。例えば、各層は複数の層からなるものでもよいし、第1強磁性金属層の磁化の向きを固定するための反強磁性層等の他の層を備えてもよい。

第1強磁性金属層21は固定層や参照層、第2強磁性金属層23は自由層や記憶層などと呼ばれる。

【0052】

第1強磁性金属層21及び第2強磁性金属層23は、磁化方向が層に平行な面内方向である面内磁化膜でも、磁化方向が層に対して垂直方向である垂直磁化膜でもいずれでもよい。

【0053】

第1強磁性金属層21の材料には、公知のものを用いることができる。例えば、Cr、Mn、Co、Fe及びNiからなる群から選択される金属及びこれらの金属を1種以上含み強磁性を示す合金を用いることができる。またこれらの金属と、B、C、及びNの少なくとも1種以上の元素とを含む合金を用いることもできる。具体的には、Co-FeやCo-Fe-Bが挙げられる。

【0054】

また、より高い出力を得るためにはCo₂FeSiなどのホイスラー合金を用いることが好ましい。ホイスラー合金は、X₂YZ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、

10

20

30

40

50

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。

【0055】

また、第1強磁性金属層21の第2強磁性金属層23に対する保磁力をより大きくするために、第1強磁性金属層21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よい。さらに、第1強磁性金属層21の漏れ磁場を第2強磁性金属層23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よい。

【0056】

さらに第1強磁性金属層21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。具体的には、第1強磁性金属層21は $[\text{Co}(0.24\text{nm})/\text{Pt}(0.16\text{nm})]_6/\text{Ru}(0.9\text{nm})/[\text{Pt}(0.16\text{nm})/\text{Co}(0.16\text{nm})]_4/\text{Ta}(0.2\text{nm})/\text{FeB}(1.0\text{nm})$ とすることができる。

10

【0057】

非磁性層22には、公知の材料を用いることができる。

例えば、非磁性層22が絶縁体からなる場合（トンネルバリア層である場合）、その材料としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、Mg、及び、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{O}$ 等を用いることができる。またこれらの他にも、Al、Si、Mgの一部が、Zn、Be等に置換された材料等も用いることができる。これらの中でも、MgOや MgAl_2O_4 はコヒーレントトンネルが実現できる材料であるため、スピンを効率よく注入できる。

20

また、非磁性層22が金属からなる場合、その材料としては、Cu、Au、Ag等を用いることができる。

【0058】

また、第2強磁性金属層23の非磁性層22と反対側の面には、図5に示すようにキャップ層24が形成されていることが好ましい。キャップ層24は、第2強磁性金属層23からの元素の拡散を抑制することができる。またキャップ層24は、磁気抵抗効果素子部20の各層の結晶配向性にも寄与する。その結果、キャップ層24を設けることで、磁気抵抗効果素子部20の第1強磁性金属層21及び第2強磁性金属層23の磁性を安定化し、磁気抵抗効果素子部20を低抵抗化することができる。

30

【0059】

キャップ層24には、導電性が高い材料を用いることが好ましい。例えば、Ru、Ta、Cu、Ag、Au等を用いることができる。キャップ層24の結晶構造は、隣接する強磁性金属層の結晶構造に合わせて、fcc構造、hcp構造またはbcc構造から適宜設定することが好ましい。

【0060】

また、キャップ層24には、銀、銅、マグネシウム、及び、アルミニウムからなる群から選択されるいずれかを用いることが好ましい。詳細は後述するが、キャップ層24を介してスピン軌道トルク配線40と磁気抵抗効果素子部20が接続される場合、キャップ層24はスピン軌道トルク配線40から伝播するスピンを散逸しないことが好ましい。銀、銅、マグネシウム、及び、アルミニウム等は、スピン拡散長が100nm以上と長く、スピンの散逸しにくいことが知られている。

40

【0061】

キャップ層24の厚みは、キャップ層24を構成する物質のスピン拡散長以下であることが好ましい。キャップ層24の厚みがスピン拡散長以下であれば、スピン軌道トルク配線40から伝播するスピンを磁気抵抗効果素子部20に十分伝えることができる。

【0062】

<基板>

基板10は、平坦性に優れることが好ましい。平坦性に優れた表面を得るために、材料として例えば、Si、AlTiC等を用いることができる。

50

【0063】

基板10の磁気抵抗効果素子部20側の面には、下地層(図示略)が形成されていてもよい。下地層を設けると、基板10上に積層される第1強磁性金属層21を含む各層の結晶配向性、結晶粒径等の結晶性を制御することができる。

【0064】

下地層は、絶縁性を有していることが好ましい。配線30等には流れる電流が散逸しないようにするためである。下地層には、種々のものを用いることができる。

例えば1つの例として、下地層には(001)配向したNaCl構造を有し、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を用いることができる。

10

【0065】

他の例として、下地層には XYO_3 の組成式で表される(002)配向したペロブスカイト系導電性酸化物の層を用いることができる。ここで、サイトX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Y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。

【0066】

他の例として、下地層には(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を用いることができる。

【0067】

他の例として、下地層には(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つの元素を含む層を用いることができる。

20

【0068】

また、下地層は一層に限られず、上述の例の層を複数層積層してもよい。下地層の構成を工夫することにより磁気抵抗効果素子部20の各層の結晶性を高め、磁気特性の改善が可能となる。

【0069】

<配線>

配線30は、磁気抵抗効果素子部20の第1強磁性金属層21に電氣的に接続され、図5においては、配線30とスピン軌道トルク配線40と電源(図示略)とで閉回路を構成し、磁気抵抗効果素子部20の積層方向に電流が流される。

30

【0070】

配線30は、導電性の高い材料であれば特に問わない。例えば、アルミニウム、銀、銅、金等を用いることができる。

【0071】

以下では図6~図9を参照して、スピン軌道トルク配線層の、少なくとも第2強磁性金属層に接合する接合部分のスピン抵抗は、第2強磁性金属層のスピン抵抗よりも大きいことを前提に、スピン軌道トルク配線がとり得る構成について説明する。

【0072】

図6~図9は、スピン軌道トルク配線の実施形態を説明するための模式図であり、それぞれ、(a)は断面図であり、(b)は平面図である。

40

【0073】

本発明の磁気抵抗効果素子において、純スピン流によるSOTのみで磁気抵抗効果素子の磁化反転を行う構成(以下、「SOTのみ」構成ということがある)であっても、従来のSTTを利用する磁気抵抗効果素子において純スピン流によるSOTを併用する構成(以下、「STT及びSOT併用」構成ということがある)であっても、スピン軌道トルク配線に流す電流は電荷の流れを伴う通常の電流であるため、電流を流すとジュール熱が発生する。

図6~図9に示すスピン軌道トルク配線の実施形態は、上述の材料以外の構成によって

50

、スピン軌道トルク配線に流す電流によるジュール熱を低減する構成の例である。

【0074】

「STT及びSOT併用」構成において、本発明の磁気抵抗効果素子部の磁化反転のために流す電流としては、STT効果を利用するために磁気抵抗効果素子部に直接流す電流（以下、「STT反転電流」ということがある。）の他に、SOT効果を利用するためにスピン軌道トルク配線に流す電流（以下、「SOT反転電流」ということがある。）がある。いずれの電流も電荷の流れを伴う通常の電流であるため、電流を流すとジュール熱が発生する。

この構成においては、STT効果による磁化反転とSOT効果による磁化反転を併用するため、STT効果だけで磁化反転を行う構成に比べてSTT反転電流は低減されるが、SOT反転電流の分のエネルギーを消費することになる。

10

【0075】

純スピン流を生成しやすい材料である重金属は、通常の配線として用いられる金属に比べて電気抵抗率が高い。

そのため、SOT反転電流によるジュール熱を低減する観点では、スピン軌道トルク配線はすべてが純スピン流を生成しうる材料だけからなるよりも、電気抵抗率が小さい部分を有することが好ましい。すなわち、この観点では、スピン軌道トルク配線は純スピン流を生成する材料からなる部分（スピン流発生部）と、電気抵抗率が小さい導電部とからなるのが好ましい。導電部は、このスピン流発生部よりも電気抵抗率が小さい材料からなるのが好ましい。

20

【0076】

スピン流発生部は、純スピン流を生成しうる材料からなっていればよく、例えば、複数種類の材料部分からなる構成等であってもよい。

導電部は、通常の配線として用いられる材料を用いることができる。例えば、アルミニウム、銀、銅、金等を用いることができる。導電部は、スピン流発生部よりも電気抵抗率が小さい材料からなっていればよく、例えば、複数種類の材料部分からなる構成等であってもよい。

なお、導電部において純スピン流が生成されても構わない。この場合、スピン流発生部と導電部との区別は、本明細書中にスピン流発生部及び導電部の材料として記載したものである部分はスピン流発生部または導電部であるとして区別できる。また、純スピン流を生成する主要部以外の部分であって、その主要部より電気抵抗率が小さい部分は導電部として、スピン流発生部と区別できる。

30

【0077】

スピン流発生部は、非磁性の重金属を含んでもよい。この場合、純スピン流を生成しうる重金属を有限に含んでいればよい。さらにこの場合、スピン流発生部は、スピン流発生部の主成分よりも純スピン流を生成しうる重金属が十分少ない濃度領域であるか、または、純スピン流を生成しうる重金属が主成分例えば、90%以上であることが好ましい。この場合の重金属は、純スピン流を生成しうる重金属が最外殻にd電子又はf電子を有する原子番号39以上の非磁性金属100%であることが好ましい。

ここで、スピン流発生部の主成分よりも純スピン流を生成しうる重金属が十分少ない濃度領域とは、例えば、銅を主成分とするスピン流発生部において、モル比で重金属の濃度が10%以下を指す。スピン流発生部を構成する主成分が上述の重金属以外からなる場合、スピン流発生部に含まれる重金属の濃度はモル比で50%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。これらの濃度領域は、電子のスピン散乱の効果が有効に得られる領域である。重金属の濃度が低い場合、重金属よりも原子番号が小さい軽金属が主成分となる。なお、この場合、重金属は軽金属との合金を形成しているのではなく、軽金属中に重金属の原子が無秩序に分散していることを想定している。軽金属中ではスピン軌道相互作用が弱いため、スピンホール効果によって純スピン流は生成しにくい。しかしながら、電子が軽金属中の重金属を通過する際に、軽金属と重金属の界面でもスピ

40

50

させることが可能である。重金属の濃度が50%を超えると、重金属中のスピホール効果の割合は大きくなるが、軽金属と重金属の界面の効果が低下するため総合的な効果が減少する。したがって、十分な界面の効果が期待できる程度の重金属の濃度が好ましい。

【0078】

また、上述のスピ軌道トルク配線が磁性金属を含む場合、スピ軌道トルク配線におけるスピ流発生部を反強磁性金属をからなるものとすることができる。反強磁性金属は重金属が最外殻にd電子又はf電子を有する原子番号39以上の非磁性金属100%の場合と同等の効果を得ることができる。反強磁性金属は、例えば、IrMnやPtMnが好ましく、熱に対して安定なIrMnがより好ましい。

また、上述のスピ軌道トルク配線がトポロジカル絶縁体を含む場合、スピ軌道トルク配線におけるスピ流発生部をトポロジカル絶縁体からなるものとすることができる。トポロジカル絶縁体としては例えば、 SnTe 、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ 、 TlBiSe_2 、 Bi_2Te_3 、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ などが好ましい。これらのトポロジカル絶縁体は高効率でスピ流を生成することが可能である。

【0079】

スピ軌道トルク配線で生成された純スピ流が実効的に磁気抵抗効果素子部に拡散していくためにはスピ流発生部の少なくとも一部が第2強磁性金属層に接合している必要がある。キャップ層を備える場合には、スピ流発生部の少なくとも一部がキャップ層に接合している必要がある。

【0080】

本発明の磁気抵抗効果素子において、スピ軌道トルク配線層は必ず、第2強磁性金属層に接合する接合部分を有するが、第2強磁性金属層に接合する接合部分はスピ流発生部の少なくとも一部であってもよい。

図6～図9に示すスピ軌道トルク配線の実施形態はすべて、スピ流発生部の少なくとも一部が第2強磁性金属層に接合した構成である。

【0081】

図6に示す実施形態では、スピ軌道トルク配線40は、第2強磁性金属層23との接合面40'がすべてスピ流発生部41からなり、スピ流発生部41が導電部42A、42Bに挟まれた構成である。

【0082】

なお、スピ軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40Bとは、図6(a)の二点鎖線で示す部分であり、スピ軌道トルク配線のうち、積層方向から平面視して第2強磁性金属層に重なる部分(厚さ方向の部分も含む)を指す。すなわち、図6(b)において、二点鎖線で示した第2強磁性金属層23を平面図に投影した部分を、一方の表面40a(図6(a)参照)から他方の表面40b(図6(a)参照)まで厚さ方向にずらしていったときに囲まれる部分がスピ軌道トルク配線の接合部分である。図6に示すスピ軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40Bはすべて、スピ流発生部41からなる。すなわち、接合部分40Bは、スピ流発生部41の一部である。

ここで、スピ軌道トルク配線と第2強磁性金属層との接合は、「直接」接合してもよいし、後述するようにキャップ層のような「他の層を介して」接合してもよく、スピ軌道トルク配線で発生した純スピ流が第2強磁性金属層に流れ込む構成であれば、スピ軌道トルク配線と第2強磁性金属層との接合(接続あるいは結合)の仕方は限定されない。

【0083】

ここで、スピ流発生部と導電部とが電氣的に並列に配置する場合には、スピ軌道トルク配線に流れる電流はスピ流発生部及び導電部の抵抗の大きさの逆比の割合に分かれてそれぞれの部分を流れることになる。

SOT反転電流に対する純スピ流生成効率の観点で、スピ軌道トルク配線に流れる電流がすべてスピ流発生部を流れるようにするためには、スピ流発生部と導電部とが

10

20

30

40

50

電氣的に並列に配置する部分がなく、すべて電氣的に直列に配置するようにする。

図6～図9に示すスピン軌道トルク配線は、磁気抵抗効果素子の積層方向からの平面視で、スピン流発生部と導電部とが電氣的に並列に配置する部分がない構成であり、(a)で示す断面を有する構成の中で、SOT反転電流に対する純スピン流生成効率が最も高い構成の場合である。

【0084】

図6に示すスピン軌道トルク配線40は、そのスピン流発生部41が磁気抵抗効果素子部20の積層方向から平面視して第2強磁性金属層23の接合部23'を含むように重畳し、かつ、その厚さ方向はスピン流発生部41だけからなり、電流の流れる方向に導電部42A、42Bがスピン流発生部41を挟むように配置する構成である。図6に示すスピン軌道トルク配線の変形例として、スピン流発生部が磁気抵抗効果素子部の積層方向から平面視して第2強磁性金属層の接合部に重なるように重畳し、それ以外は図6に示すスピン軌道トルク配線と同じ構成がある。

10

【0085】

図7に示すスピン軌道トルク配線40は、そのスピン流発生部41が磁気抵抗効果素子部20の積層方向から平面視して第2強磁性金属層23の接合部23'の一部に重畳し、かつ、その厚さ方向はスピン流発生部41だけからなり、電流の流れる方向に導電部42A、42Bがスピン流発生部41を挟むように配置する構成である。

【0086】

なお、スピン軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40BBとは、図7(a)の二点鎖線で示す部分であり、スピン軌道トルク配線のうち、積層方向から平面視して第2強磁性金属層に重なる部分(厚さ方向の部分も含む)を指す。図7に示すスピン軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40BBは、スピン流発生部41のすべてと導電部42A、42Bの一部とからなる。

20

【0087】

図8に示すスピン軌道トルク配線40は、そのスピン流発生部41が磁気抵抗効果素子部20の積層方向から平面視して第2強磁性金属層23の接合部23'を含むように重畳し、かつ、その厚さ方向には第2強磁性金属層側からスピン流発生部41と導電部42Cが順に積層し、電流の流れる方向に導電部42A、42Bがスピン流発生部41及び導電部42Cが積層する部分を挟むように配置する構成である。図8に示すスピン軌道トルク配線の変形例として、スピン流発生部が磁気抵抗効果素子部の積層方向から平面視して第2強磁性金属層の接合部に重なるように重畳し、それ以外は図8に示すスピン軌道トルク配線と同じ構成がある。

30

【0088】

なお、スピン軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40BBBとは、図8(a)の二点鎖線で示す部分であり、スピン軌道トルク配線のうち、積層方向から平面視して第2強磁性金属層に重なる部分(厚さ方向の部分も含む)を指す。図8に示すスピン軌道トルク配線40の、第2強磁性金属層23に接合する接合部分40BBBはすべて、スピン流発生部41からなる。すなわち、接合部分40BBBは、スピン流発生部41の一部である。

40

【0089】

図9に示すスピン軌道トルク配線40は、スピン流発生部41が第2強磁性金属層側の一面全体に形成された第1スピン流発生部41Aと、第1スピン流発生部の上に積層され、磁気抵抗効果素子部20の積層方向から平面視して第2強磁性金属層23の接合部23'を含むように重畳し、かつ、その厚さ方向はスピン流発生部だけからなる第2スピン流発生部41Bと、電流の流れる方向に第2スピン流発生部41Bを挟むように配置する導電部42A、42Bとからなる構成である。図9に示すスピン軌道トルク配線の変形例として、第2スピン流発生部が磁気抵抗効果素子部の積層方向から平面視して第2強磁性金属層の接合部を重なるように重畳し、それ以外は図9に示すスピン軌道トルク配線と同じ構成がある。

50

図 9 に示す構成では、スピン流発生部 4 1 と導電部 4 2 とが接する面積が広いため、スピン流発生部 4 1 を構成する原子番号の大きい非磁性金属と導電部 4 2 を構成する金属との密着性が高い。

【 0 0 9 0 】

なお、スピン軌道トルク配線 4 0 の、第 2 強磁性金属層 2 3 に接合する接合部分 4 0 B B B とは、図 9 (a) の二点鎖線で示す部分であり、スピン軌道トルク配線のうち、積層方向から平面視して第 2 強磁性金属層に重なる部分 (厚さ方向の部分も含む) を指す。図 9 に示すスピン軌道トルク配線 4 0 の、第 2 強磁性金属層 2 3 に接合する接合部分 4 0 B B B はすべて、スピン流発生部 4 1 からなる。すなわち、接合部分 4 0 B B B は、スピン流発生部 4 1 の一部である。

10

【 0 0 9 1 】

本発明の磁気抵抗効果素子は公知の方法を用いて製造することができる。以下、図 6 ~ 図 9 に図示した磁気抵抗効果素子の製造方法について説明する。

まず、磁気抵抗効果素子部 2 0 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。磁気抵抗効果素子部 2 0 が TMR 素子の場合、例えば、トンネルバリア層は第 1 強磁性金属層上に最初に 0 . 4 ~ 2 . 0 nm 程度のアルミニウム、及び複数の非磁性元素の二価の陽イオンとなる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 法等の薄膜作成法を用いることができる。

20

磁気抵抗効果素子部 2 0 の成膜及び形状の形成を行った後、スピン流発生部 4 1 を最初に形成することが好ましい。これはスピン流発生部 4 1 から磁気抵抗効果素子部 2 0 に純スピン流の散乱をできるだけ抑制できる構造にすることが高効率化に繋がるからである。

磁気抵抗効果素子部 2 0 の成膜及び形状の形成を行った後、加工後の磁気抵抗効果素子部 2 0 の周囲をレジスト等で埋めて、磁気抵抗効果素子部 2 0 の上面を含む面を形成する。この際、磁気抵抗効果素子部 2 0 の上面を平坦化することが好ましい。平坦化することで、スピン流発生部 4 1 と磁気抵抗効果素子部 2 0 の界面におけるスピン散乱を抑制することができる。

次に、平坦化した磁気抵抗効果素子部 2 0 の上面にスピン流発生部 4 1 の材料を成膜する。成膜はスパッタ等を用いることができる。

30

次に、スピン流発生部 4 1 を作製したい部分にレジストまたは保護膜を設置し、イオンミリング法または反応性イオンエッチング (R I E) 法を用いて不要部を除去する。

次に、導電部 4 2 を構成する材料をスパッタ等で成膜し、レジスト等を剥離することで、スピン軌道トルク配線 4 0 が作製される。スピン流発生部 4 1 の形状が複雑な場合は、レジストまたは保護膜の形成と、スピン流発生部 4 1 の成膜を複数回に分けて形成してもよい。

【 0 0 9 2 】

スピン軌道トルク配線層は第 2 強磁性金属層に接合する部分の少なくとも一部に狭窄部を有してもよい。狭窄部は、スピン軌道トルク配線層の延在方向 (長手方向) に直交する断面で切った断面積が狭窄部以外の部分の断面積より小さい部分である。スピン軌道トルク配線層に流れる電流はこの狭窄部で電流密度が高くなり、高密度の純スピン流が第 2 強磁性金属層に流れ込むことになる。

40

【 0 0 9 3 】

図 1 0 は、本発明の一実施形態に係る磁気抵抗効果素子を y z 平面で切断した断面模式図である。

図 1 0 に基づいて、磁気抵抗効果素子 1 0 0 が「S T T 及び S O T 併用」構成である場合の作用について説明する。

【 0 0 9 4 】

図 1 0 に示すように磁気抵抗効果素子 1 0 0 には 2 種類の電流がある。一つは、磁気抵抗効果素子 2 0 をその積層方向に流れ、スピン軌道トルク配線 4 0 及び配線 3 0 に流れる

50

電流 I_1 (STT 反転電流) である。図 10 においては、電流 I_1 はスピン軌道トルク配線 40、磁気抵抗効果素子 20、配線 30 の順に流れるものとする。この場合、電子は配線 30、磁気抵抗効果素子 20、スピン軌道トルク配線 40 の順に流れる。

もう一つは、スピン軌道トルク配線 40 の延在方向に流れる電流 I_2 (SOT 反転電流) である。

電流 I_1 と電流 I_2 とは互いに交差 (直交) するものであり、磁気抵抗効果素子 20 とスピン軌道トルク配線 40 とが接合する部分 (符号 24' は磁気抵抗効果素子 20 (キャップ層 24) 側の接合部を示し、符号 40' はスピン軌道トルク配線 40 側の接合部を示す) において、磁気抵抗効果素子 20 に流れる電流とスピン軌道トルク配線 40 に流れる電流が合流し、または、分配される。

【0095】

電流 I_1 を流すことより、第 1 強磁性金属層 (固定層) 21 の磁化と同じ方向を向いたスピンを有する電子が第 1 強磁性金属層 (固定層) 21 からスピンの向きを維持したまま、非磁性層 22 を通過し、この電子は、第 2 強磁性金属層 (自由層) 23 の磁化 M_{23} の向きを第 1 強磁性金属層 (固定層) 21 の磁化 M_{21} の向きに対して反転して平行にするようにトルク (STT) を作用する。

【0096】

一方、電流 I_2 は図 2 に示す電流 I に対応する。すなわち、電流 I_2 を流すと、上向きスピン S^+ と下向きスピン S^- がそれぞれスピン軌道トルク配線 40 の端部に向かって曲げられ純スピン流 J_s が生じる。純スピン流 J_s は、電流 I_2 の流れる方向と垂直な方向に誘起される。すなわち、図における z 軸方向や y 軸方向に純スピン流 J_s が生じる。図 10 では、第 2 強磁性金属層 23 の磁化の向きに寄与する z 軸方向の純スピン流 J_s のみを図示している。

【0097】

スピン軌道トルク配線 40 に図の手前側に電流 I_2 を流すことにより生じた純スピン流 J_s は、キャップ層 24 を介して第 2 強磁性金属層 23 に拡散して流れ込み、流れ込んだスピンは第 2 強磁性金属層 23 の磁化 M_{23} に影響を及ぼす。すなわち、図 10 では、 $-y$ 方向に向いたスピンが第 2 強磁性金属層 23 に流れ込むことで $+y$ 方向に向いた第 2 強磁性金属層 23 の磁化 M_{23} の磁化反転を起こそうとするトルク (SOT) が加わる。

【0098】

以上の通り、第 1 電流経路 I_1 に流れる電流によって生じる STT 効果に、第 2 電流経路 I_2 に流れる電流によって生じた純スピン流 J_s による SOT 効果が加わって、第 2 強磁性金属層 23 の磁化 M_{23} を磁化反転させる。

【0099】

STT 効果のみで第 2 強磁性金属層 23 の磁化を反転させようとする (すなわち、電流 I_1 のみに電流が流れる) と、磁気抵抗効果素子 20 には所定の電圧以上の電圧を印加する必要がある。TMR 素子の一般的な駆動電圧は数 V 以下と比較的小さいが、非磁性層 22 は数 nm 程度の非常に薄い膜であり、絶縁破壊が生じることがある。非磁性層 22 に通電を続けることで、確率的に非磁性層の弱い部分 (膜質が悪い、膜厚が薄い等) が破壊される。

【0100】

本発明の「STT 及び SOT 併用」構成の場合の磁気抵抗効果素子は、STT 効果の他に、SOT 効果を利用する。これにより、磁気抵抗効果素子に印加する電圧を小さくすることができ、かつスピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度も小さくすることができる。磁気抵抗効果素子に印加する電圧を小さくすることで、素子の長寿命化を図ることができる。またスピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度を小さくすることで、エネルギー効率が著しく低下することを避けることができる。

【0101】

スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度は $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 未満であることが好ましい。スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度が大きすぎると、スピン軌道トル

10

20

30

40

50

ク配線に流れる電流によって熱が生じる。熱が第1強磁性金属層に加わると、第1強磁性金属層の磁化の安定性が失われ、想定外の磁化反転等が生じる場合がある。このような想定外の磁化反転が生じると、記録した情報が書き換わるという問題が生じる。すなわち、想定外の磁化反転を避けるためには、スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度が大きくなりすぎないようにすることが好ましい。スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度は $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 未満であれば、少なくとも発生する熱により磁化反転が生じることを避けることができる。

【0102】

図11は、本発明の他の「STT及びSOT併用」構成の磁気抵抗効果素子の例を示すものである。

図11に示す磁気抵抗効果素子200において、スピン軌道トルク配線50は磁気抵抗効果素子20の積層方向に備えた上面接合部51（上述のスピン軌道トルク配線40に相当）の他に、第2強磁性金属層23の側壁に接合する側壁接合部52を有する。

【0103】

スピン軌道トルク配線50に電流を流すと、上面接合部51で生成される純スピン流 J_s に加えて、側壁接合部52で純スピン流 J_s' が生成される。

従って、純スピン流 J_s が磁気抵抗効果素子20の上面からキャップ層24を介して第2強磁性金属層23に流れ込むだけでなく、純スピン流 J_s' が第2強磁性金属層23の側壁から流れ込むので、SOT効果が増強される。

【0104】

図12は、本発明の他の実施形態に係る磁気抵抗効果素子を示すものである。

図12に示す磁気抵抗効果素子300では、基板10側にスピン軌道トルク配線40を有する。この場合、固定層である第1強磁性金属層21と自由層である第2強磁性金属層23の積層順が図1に示す磁気抵抗効果素子100とは逆になる。

【0105】

図12に示す磁気抵抗効果素子300では、基板10、スピン軌道トルク配線40、第2強磁性金属層23、非磁性層22、第1強磁性金属層21、キャップ層24、配線30の順で積層される。第2強磁性金属層23は、第1強磁性金属層21よりも先に積層されるため、格子歪等の影響を受ける可能性が磁気抵抗効果素子100より低い。その結果、磁気抵抗効果素子300では、第1強磁性金属層21の垂直磁気異方性を高められている。

【0106】

図13は、図1に示した磁気抵抗効果素子100において、磁気抵抗効果素子20の積層方向に電流を流す第1電源110と、スピン軌道トルク配線40に電流を流す第2電源120とを示したものである。

図5や図13に示す本実施形態の磁気抵抗効果素子100において、積層が後で基板10から遠い側に配置する第2強磁性金属層23が磁化自由層とされ、積層が先で基板10に近い側に配置する第1強磁性金属層21が磁化固定層（ピン層）とされている、いわゆるボトムピン構造の例を挙げたが、磁気抵抗効果素子100の構造は特に限定されるものではなく、図12に示した磁気抵抗効果素子300のように、いわゆるトップピン構造であってもよい。

【0107】

第1電源110は、配線30とスピン軌道トルク配線40とに接続される。第1電源110は磁気抵抗効果素子100の積層方向に流れる電流を制御することができる。

第2電源120は、スピン軌道トルク配線40の両端に接続されている。第2電源120は、磁気抵抗効果素子20の積層方向に対して直交する方向に流れる電流である、スピン軌道トルク配線40に流れる電流を制御することができる。

【0108】

上述のように、磁気抵抗効果素子20の積層方向に流れる電流はSTTを誘起する。こ

10

20

30

40

50

れに対して、スピン軌道トルク配線40に流れる電流はSOTを誘起する。STT及びSOTはいずれも第2強磁性金属層23の磁化反転に寄与する。

【0109】

このように、磁気抵抗効果素子20の積層方向と、この積層方向に直行する方向に流れる電流量を2つの電源によって制御することで、SOTとSTTが磁化反転に対して寄与する寄与率を自由に制御することができる。

【0110】

例えば、デバイスに大電流を流すことができない場合は磁化反転に対するエネルギー効率の高いSTTが主となるように制御することができる。すなわち、第1電源110から流れる電流量を増やし、第2電源120から流れる電流量を少なくすることができる。

また、例えば薄いデバイスを作製する必要があり、非磁性層22の厚みを薄くせざる得ない場合は、非磁性層22に流れる電流を少なくことが求められる。この場合は、第1電源110から流れる電流量を少なくし、第2電源120から流れる電流量を多くし、SOTの寄与率を高めることができる。

【0111】

第1電源110及び第2電源120は公知のものを用いることができる。

【0112】

上述のように、本発明の「STT及びSOT併用」構成の場合の磁気抵抗効果素子によれば、STT及びSOTの寄与率を、第1電源及び第2電源から供給される電流量により自由に制御することができる。そのため、デバイスに要求される性能に応じて、STTとSOTの寄与率を自由に制御することができ、より汎用性の高い磁気抵抗効果素子として機能することができる。

【0113】

(磁気メモリ)

本発明の磁気メモリ(MRAM)は、本発明の磁気抵抗効果素子を複数備える。

【0114】

(磁化反転方法)

磁化反転方法は、本発明の磁気抵抗効果素子において、スピン軌道トルク配線に流れる電流密度が $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 未満とするものである。

スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度が大きすぎると、スピン軌道トルク配線に流れる電流によって熱が生じる。熱が第1強磁性金属層に加わると、第1強磁性金属層の磁化の安定性が失われ、想定外の磁化反転等が生じる場合がある。このような想定外の磁化反転が生じると、記録した情報が書き換わるといった問題が生じる。すなわち、想定外の磁化反転を避けるためには、スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度が大きくなりすぎないようにすることが好ましい。スピン軌道トルク配線に流す電流の電流密度は $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 未満であれば、少なくとも発生する熱により磁化反転が生じることを避けることができる。

【0115】

磁化反転方法は、本発明の磁気抵抗効果素子において、「STT及びSOT併用」構成の場合、スピン軌道トルク配線の電源に電流を印加した後に、磁気抵抗効果素子の電源に電流を印加してもよい。

SOT磁化反転工程とSTT磁化反転工程は、同時に行ってもよいし、SOT磁化反転工程を事前に行った後にSTT磁化反転工程を加えて行ってもよい。すなわち、図13に示す磁気抵抗効果素子100においては、第1電源110と第2電源120から電流を同時に供給してもよいし、第2電流120から電流を供給後に、加えて第1電源110から電流を供給してもよいが、SOTを利用した磁化反転のアシスト効果をより確実に得るためには、スピン軌道トルク配線の電源に電流が印加した後に、磁気抵抗効果素子の電源に電流を印加することが好ましい。すなわち、第2電源120から電流を供給後に、加えて第1電源110から電流を供給することが好ましい。

【符号の説明】

10

20

30

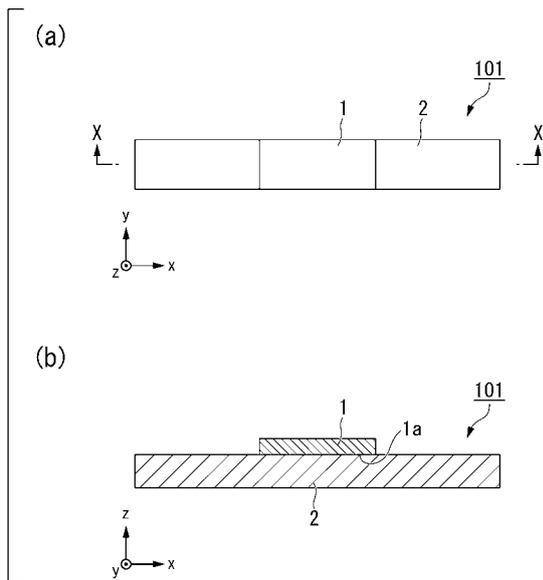
40

50

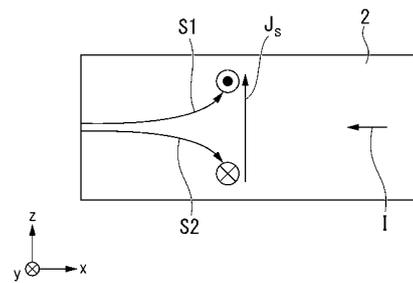
【 0 1 1 6 】

1 ... 第2強磁性金属層、2 ... スピン軌道トルク配線、10 ... 基板、20 ... 磁気抵抗効果素子、21 ... 第1強磁性金属層、22 ... 非磁性層、23 ... 第2強磁性金属層、23' ... 接合部(第2強磁性金属層側)、24 ... キャップ層、24' ... 接合部(キャップ層側)、30 ... 配線、40、50 ... スピン軌道トルク配線、40B ... 接合部分、40' ... 接合部(スピン軌道トルク配線側)、41、41A、41B ... スピン流発生部、42A、42B、42C ... 低抵抗部、100, 200, 300 ... 磁気抵抗効果素子、101 ... スピン流磁化反転素子、I ... 電流、S⁺ ... 上向きスピンの磁化、S⁻ ... 下向きスピンの磁化、M₂₁, M₂₃ ... 磁化、I₁ ... 第1電流経路、I₂ ... 第2電流経路、110 ... 第1電源、120 ... 第2電源

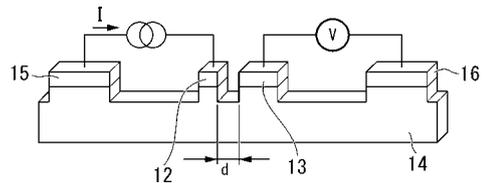
【 図 1 】



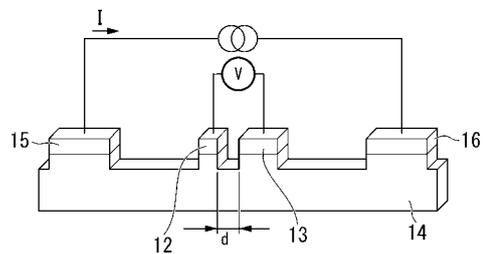
【 図 2 】



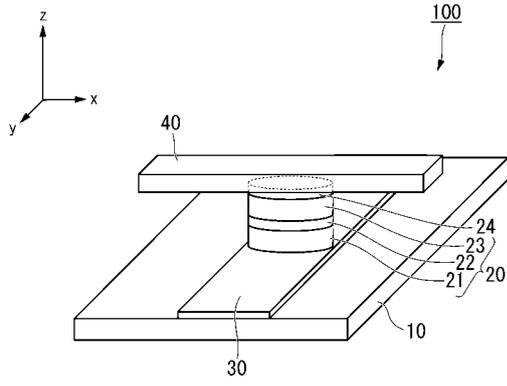
【 図 3 】



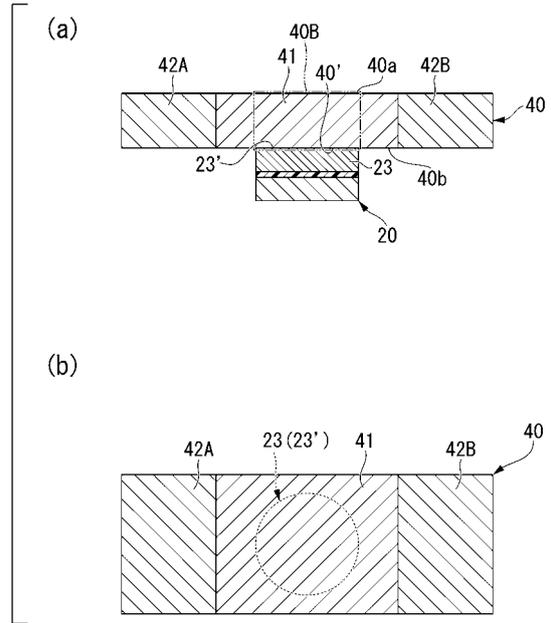
【 図 4 】



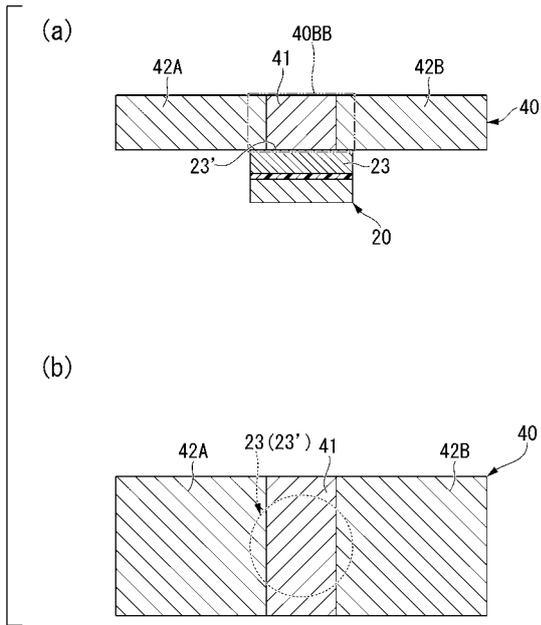
【 図 5 】



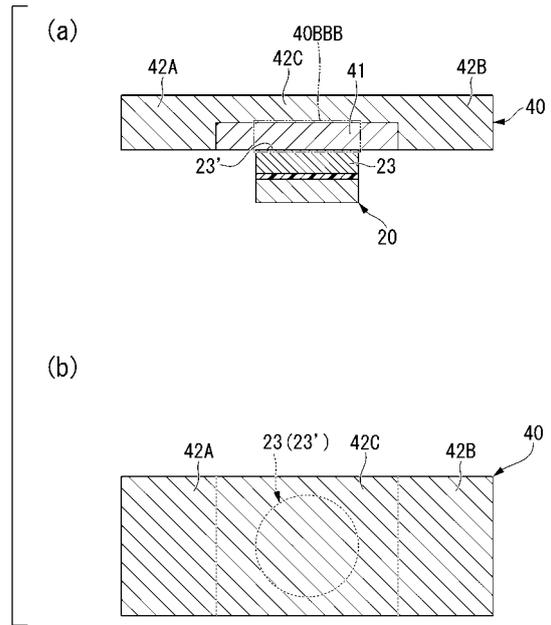
【 図 6 】



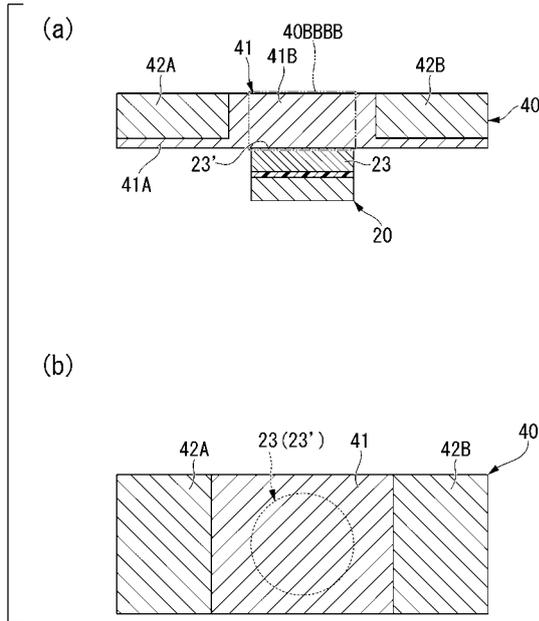
【 図 7 】



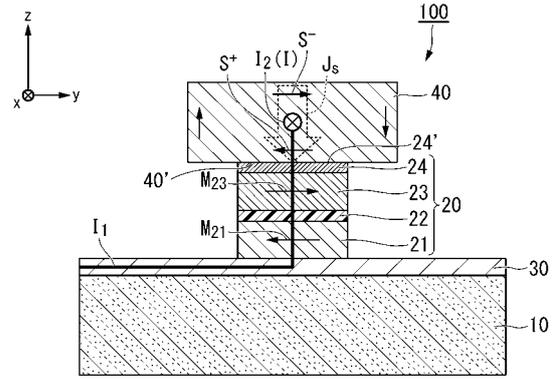
【 図 8 】



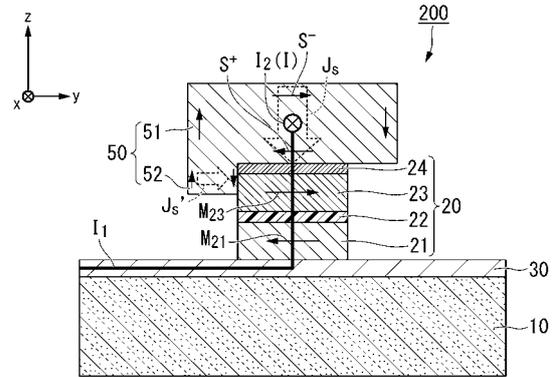
【 図 9 】



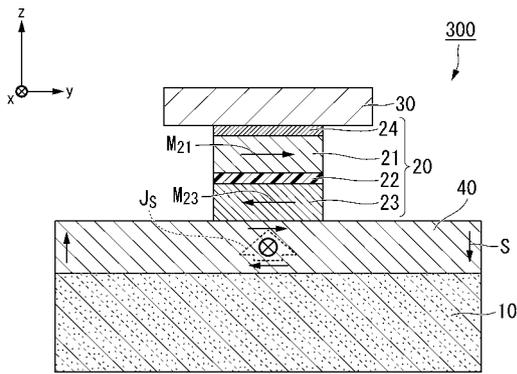
【 図 1 0 】



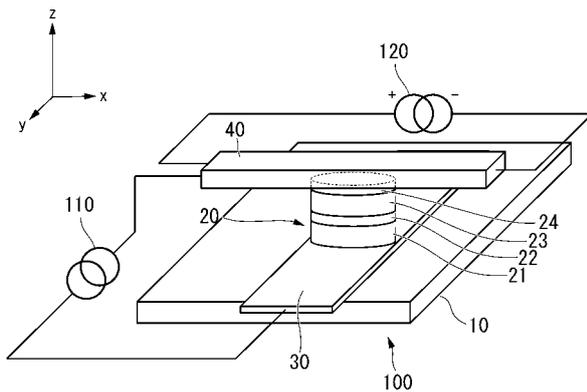
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-56058(P2016-56058)

(32)優先日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-210531(P2016-210531)

(32)優先日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-210533(P2016-210533)

(32)優先日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 及川 亨

東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内

Fターム(参考) 4M119 AA03 BB01 BB03 BB20 CC05 CC10 DD05 DD06 DD17 DD24
DD42 EE03 EE22 EE27
5F092 AA06 AB06 AC08 AC12 AD23 AD25 BB01 BB04 BB10 BB17
BB22 BB23 BB24 BB34 BB35 BB36 BB37 BB42 BB43 BB53
BB55 BC03 BC04 BC12 CA02 CA08 CA09 CA14