

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4496320号
(P4496320)

(45) 発行日 平成22年7月7日(2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日(2010.4.23)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 F 10/18	(2006.01)	HO 1 F 10/18	
HO 1 F 10/30	(2006.01)	HO 1 F 10/30	
C 2 3 C 14/06	(2006.01)	C 2 3 C 14/06	G
HO 1 L 43/08	(2006.01)	HO 1 L 43/08	Z

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-204443	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成11年7月19日(1999.7.19)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2000-340425(P2000-340425A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成12年12月8日(2000.12.8)	(74) 復代理人	100061642
審査請求日	平成17年12月13日(2005.12.13)		弁理士 福田 武通
(31) 優先権主張番号	特願平11-82062	(74) 復代理人	100082669
(32) 優先日	平成11年3月25日(1999.3.25)		弁理士 福田 賢三
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 復代理人	100095337
			弁理士 福田 伸一
		(73) 特許権者	597006481
			秋永 広幸
			茨城県つくば市吾妻2-905-511
		(74) 代理人	100061642
			弁理士 福田 武通

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MnSb、MnAs、砒化クロムから選ばれる粒子径が3～100nmの強磁性粒子をSb、Al、As、Bi、Si、Ge、GaAs、AlAs、InAs、InSb、GaN、AlN、ZnO、ZnSe、CdTe、CdS、酸化アンチモン、酸化マンガン、酸化アルミニウムから選ばれる厚みが1～100nmの非磁性膜にて覆い、その非磁性膜を介した電極間の抵抗が磁場の印加により変化するようにしたことを特徴とする磁気抵抗効果薄膜。

【請求項2】

強磁性粒子が分散した少なくとも1層の磁性層と、それを覆う少なくとも1層の非磁性層を有することを特徴とする請求項1に記載の磁気抵抗効果薄膜。

【請求項3】

強磁性粒子と非磁性膜との組み合わせがMnSb-Sbであり、電極に用いる材料がIn、Au、Cu、Ag、Al等の材料であることを特徴とする請求項1又は2の何れか一項に記載の磁気抵抗効果薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気抵抗効果を利用して情報の記録・再生或いは微弱な磁場の検出を行う磁気抵抗効果薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、磁気抵抗効果を用いた磁気センサーの高感度化、及び磁気記録における高性能磁気ヘッドの開発が盛んに行われている。これら磁気センサー、磁気ヘッドはともに、磁性材料からなる部分の磁場の印加による抵抗の変化を読み出す構造になっているので、外部磁場の変化に対して大きな磁気抵抗変化を示す材料を得るための研究が進められている。

【0003】

従来より、磁性体を用いた磁気抵抗効果材料としては、異方的磁気抵抗効果を示すパーマロイ合金等の薄膜が使われてきたが、パーマロイ合金等の磁気抵抗変化率は2～3%と小さく(IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-11, No. 4, p. 1018 (1975))、将来的に高度情報化社会の必要とする性能は出せないという限界が来ていた。ここで、磁気抵抗の

10

$$R/R_0 = 100(\%) \times (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\min}$$

のように、最大抵抗値 R_{\max} と最小抵抗値 R_{\min} の差で磁場印加による抵抗の変化分を定義し、それと R_{\min} との比で定義する。

【0004】

新しい磁気抵抗効果材料の一つに、磁性層と非磁性層を交互に積層した人工格子における、非磁性層を介して反平行に磁氣的にカップルした磁性層の磁化の向きに依存した、巨大磁気抵抗効果がある。最近の研究の一例は、Fe/Crの人工格子膜(Physical Review Letters, Vol. 61, No. 21, p. 2472 (1988))がある。このような人工格子は、従来のパーマロイ合金等に比べ格段に大きな磁気抵抗効果を示し盛んに研究が行われ、Co/Cuの人工格子膜では

20

、室温で65%の磁気抵抗効果が観測された(Applied Physics Letters, Vol. 58, No. 23, p. 2710 (1991))。

【0005】

さらに次に研究が進められたのが、強磁性金属層/非磁性絶縁層/強磁性金属層のサンドイッチ構造からなるいわゆるスピバルブ膜である。このスピバルブ膜は、一方の強磁性金属層に交換バイアスを及ぼして磁化の方向を固定し、他方の強磁性金属層の磁化の方向が変化する際の磁気抵抗の変化を読み出すものである。最近の精力的な研究の成果によって、磁気抵抗効果は室温で10～20%程度まで大きくなった(Physical Review Letters, Vol. 74, No. 16, p. 3273 (1995)や、日本応用磁気学会誌Vol. 19, No. 2, p. 369 (1995))。

【0006】

一方、小さな磁場で大きな磁気抵抗効果を得るために、非磁性金属、半導体や絶縁体膜のマトリックスの中に強磁性体微粒子を分散させた、いわゆるグラニューラ磁性膜の研究も盛んになりつつある。このようなグラニューラ磁性膜においては、磁場のない状態では各磁性体微粒子の磁化が不規則な方向を向いて抵抗が高いのに対し、磁場の印加によってそれらの磁化が一方向に揃うことによって抵抗が減少し、磁気抵抗効果が発現する。開発当初は低温でだけの効果であったが(Physical Review Letters, Vol. 68, No. 25, p. 3745 (1992)、Physical Review Letters, Vol. 68, No. 25, p. 3749 (1992))、その後の研究で室温でも数%の磁気抵抗効果の実現され(特開平8-264858号公報)、強磁性金属-非磁性金属の組み合わせでは18%の磁気抵抗効果も実現されている(特開平8-67966号公報)。

30

【0007】

さらに大きな磁気抵抗効果を示す新規物質としては、低温で約500%もの磁気抵抗効果を示すUNiGaが知られている(Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 104 ~ 107, p. 19 (1992))。

40

しかし、これは低温でのみ観測される現象であった。

【0008】

また、最近の研究のトレンドの一つに、ペロブスカイト型酸化物における巨大磁気抵抗効果が挙げられる(特開平8-133894号公報、特開平9-249497号公報、特開平9-263495号公報等)。

しかしながら、このペロブスカイト型酸化物は、低温では何桁もの磁気抵抗の変化を示すものの、室温では高々数%(Nature, Vol. 395, No. 6703, p. 677 (1998))と極端な性能劣化を示

50

し、実用を目指す上では大きな問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

次世代光通信やインターネットを用いた医療／教育／商用接続サービスの広がりを背景にして、大容量記憶技術の更なる発展が望まれている。そのためには、非常に高感度の磁気抵抗効果素子の開発が必須である。本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、室温にて超巨大な磁気抵抗効果を示す薄膜を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、強磁性粒子を非磁性膜にて覆い、その非磁性膜を介した電極間の抵抗が磁場の印加により変化する磁気抵抗効果薄膜を提案するものである。このような磁気抵抗効果薄膜においては、従来の磁気抵抗効果材料に比べて2桁も大きな磁気抵抗効果、即ち室温でも3500%に及ぶ超巨大な磁気抵抗効果が発現することを見出した。

【0011】

【発明の実施の形態】

また、本発明の磁気抵抗効果薄膜は、基板上に成膜したものであり、強磁性粒子の粒子径が3～100nm(ナノメートル)であり、非磁性膜の厚みが1～100nmである。強磁性粒子の粒子径を3～100nmにするのは、粒子径が3nmより小さくなると強磁性の効果を完全に失ってしまい、また100nm以上では通常の異方的磁気抵抗効果が支配的になってしまうからである。また、非磁性膜の厚みを1～100nmにするのは、その厚みが1nm以下では非磁性膜の性能が劣化し、100nm以上では磁気抵抗効果が相対的に小さくなって実用的でないからである。更にこのような薄膜のサイズは、来たるべき大容量記憶技術に照らし合せても、十分に微細であり、実用化がすぐにでも可能であるという利点がある。

【0012】

さらに、本発明の実用的な実施態様としては、強磁性粒子が分散した少なくとも1層の磁性層と、それを覆う少なくとも1層の非磁性膜を有するものでも良く、或いはこの(強磁性粒子が分散した磁性層/それを覆う非磁性膜)の組み合わせが複数繰り返された積層膜を有するものでも良い。

【0013】

また、本発明における強磁性粒子と非磁性膜との組み合わせ態様としては、強磁性粒子がMnSbで非磁性膜がSbであって、電極に用いる材料が金属、特にInやAu等であることが望ましい。

本発明において実現された磁気抵抗効果は、磁場を印加することによって非磁性層を流れる電子の強磁性粒子による散乱が変化することによって発生し、且つそれらをナノメートル(nm)オーダーで積層することによって巨大な効果を出すに至ったものであるから、材料の組み合わせはこれらに限定するものではなく、強磁性粒子はMnSb、MnAs、砒化クロムのような化合物強磁性体でも良いし、Fe、Co、Niのような金属元素強磁性体でも良い。一方、非磁性膜はAu、Cu、Ag、Alのような良導電金属でも良いし、As、Biのような低伝導度金属や、Si、GeのようなVI族半導体、GaAs、AlAs、InAs、InSb、GaN、AlNのようなIII-V族半導体、ZnO、ZnSe、CdTe、CdSのようなII-VI族半導体でも良く、また導電性が良くない酸化アンチモン、酸化マンガン、酸化アルミニウム等の酸化膜からなる絶縁膜でも良く、その方が磁気抵抗効果が大きくなることがわかった。

【0014】

また、本発明に係る磁性体粒子の磁気転移温度、飽和磁場等の磁氣的性質を制御するために、上記に挙げた強磁性体のうち複数の種類のを混合したり、Al、Si、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Te、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Biの元素のうち少なくとも一種を適宜添加しても良い。

さらに、磁気抵抗の印加磁場に対する感度等を制御するために、上記に挙げた非磁性膜の

10

20

30

40

50

うち複数の種類のものを混合したり、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Te、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Hg、Tl、Pbの元素のうち少なくとも一種を適宜添加しても良い。

例えば、MnSb-Sbの組み合わせでは、磁場に対する可逆に抵抗が変化する領域での0.05テスラ（即ち500エルステッド）以内における最大磁場感度が、1テスラ当たり200%程度であったが、Sbの代わりに半導体であるGaAsを非磁性膜に用いることによって、その値は1テスラ当たり800%程度まで増加することがわかった。

【0015】

このような構成を有する本発明の磁気抵抗効果薄膜は、例えば分子線エピタキシー法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、電着法等の公知の成膜方法を用いて製造することができる。強磁性体粒子は、基板の表面エネルギーと強磁性体そのものの表面エネルギーの差や、或いはそれぞれの材料の相分離などのプロセスを用いて形成される。基板上に強磁性体粒子を作製した後、非磁性膜を形成する。

形成された強磁性粒子や非磁性膜の構造は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡等で評価することが出来る。

なお、磁気抵抗効果薄膜の表面には、窒化シリコンや、酸化シリコン等の酸化防止膜が設けられても良いし、あるいは非磁性膜自身を酸化することによって非磁性膜の導電性、ひいては磁気抵抗効果を制御しても良い。

【0016】

磁気抵抗効果の読み出しのためには、InやAu、Ag等の金属が電極として設けられ、電流はこの電極間を非磁性膜を介して流れ、非磁性膜に覆われた強磁性粒子の磁気的な相互作用によって、非常に大きな磁気抵抗効果が発現する。

電極の配置は、2つの向かい合った電流用電極間に2つの電圧用電極を設置し、電流用電極間に電流を流したときに発生する電圧用電極間の電圧の変化分を読み取る4探針法及び4端子法、電圧用電極と電流用電極を共通にする2端子法、任意の4つの電極を設置して用いるvan der Pauw法（Philips Technical Review, Vol.20, No.8, p.220(1958/59)）を用いることができる。さらに実際のデバイスに応用するには、マルチエレメント構造やコピノ構造（IEEE Transactions on Magnetics, Vol.34, No.4, p.1300(1998)）等、発生する磁気抵抗効果を精度良くかつ効率的に読み出せるように電極構造を任意に変えることができる。電極は、発生する磁気抵抗効果を精度良く読み取る様に配置することが望ましい。更に、磁気抵抗効果薄膜に異方性があるときには、その異方性に従った配置に電極を配置することで、試料と磁場との相互配置の違いによる磁気抵抗効果を読み取ることができる。

【0017】

基板としては、Si、GaAs等の半導体やガラス、プラスチック、或いはMgO等の酸化物を用いることが出来る。通常のメモリやセンサーの用途には安価なガラス、プラスチック基板が適しているが、半導体基板上にも作製できるので、既存の半導体エレクトロニクスとの適合性もよい。

【0018】

本発明の磁気抵抗効果薄膜では、電極間を非磁性膜を介して流れる電流によって生じる抵抗が、強磁性粒子の相互作用によって磁場の印加時に変化する。そのためには、強磁性粒子の大きさと、強磁性粒子間の距離を適当に取り、強磁性粒子間の相互作用による電子の散乱確率の変化が、非磁性膜を含めた総抵抗に寄与する割合を大きく取ることが必要である。

【0019】

【実施例】

本発明の磁気抵抗効果薄膜を、図面に基づいて説明する。図1は、本発明の実施例である磁気抵抗効果薄膜1を模式的に示す断面図であり、強磁性粒子2は基板5上に作製され、非磁性膜3がそれらの強磁性粒子を覆い、同時に非磁性膜を介した抵抗の変化を電極4間に定電圧或いは定電流の印加により読み取る。

【0020】

〔実施例 1〕

次に、本発明の磁気抵抗効果薄膜の製造実施例を示す。

(基板表面の清浄化)

基板としては半導体基板であるGaAs(001)を用い、その表面をエッチングし、かつ表面エネルギーを調整するために硫化アンモニウム溶液に1時間浸漬させた。この浸漬時間については特に制限がないが、GaAs基板表面が完全に硫黄によって終端化されるための時間が必要である。余分な硫黄を超純水で洗い流した後、基板を真空チャンバー内に導入した。そして、 10^{-8} torr程度の真空中で400程度まで基板を加熱し、更に余分な硫黄をGaAs表面から追い出し、数層程度の硫黄がGaAs表面を終端した表面を作製した。更に真空度を 10^{-9} torr以下程度まで改善し、再度基板を500程度まで加熱し、表面を清浄化した。

10

【0021】

(MnSb磁性膜の蒸着・粒子成長)

続いて基板上にMnSbを蒸着した。本実施例では、分子線エピタキシー法を用いて、MnSbの蒸着を行った。このときの温度は300以下、望むべくは50~250の間で蒸着する。また、その蒸着量はMnSbが完全に基板表面を覆ったときにその厚みが0.5~15nmになるように調整した。尤も、実際は均一な膜は形成されず、MnSbは粒状の円盤が基板の上に点在する状態となる。蒸着速度については特に制限はないが、膜厚(粒子径)の制御が可能のように0.01~0.1nm/秒にすることが望ましい。このような蒸着制御によって、3~100nmの粒子径を持った強磁性体粒子を適当な間隔で基板の上に作製することが可能になった。ここではMnSbの設計膜厚を0.7nmとし、100で成長を行い、平均で直径が20nm程度で高さが2nmの円盤状の強磁性粒子が基板の上に作製された。

20

【0022】

(Sb非磁性膜の蒸着)

その後、その真空度を劣化させずに、基板温度を室温程度まで下げ、Sb非磁性膜を10nm蒸着した。この際の蒸着温度にも特に制限がないが、平坦な膜を作製するために室温以下が望ましい。

【0023】

得られた磁気抵抗効果薄膜は、前述のように平均で直径が20nm程度で高さが2nmの円盤状の強磁性粒子を形成し、10nmのSb非磁性膜を室温にて蒸着して強磁性粒子を被覆したものである。

30

【0024】

(電極形成)

本実施例において電極としてInを用い、ハンダコテにて電極付けを行った。ハンダコテの温度に制限はないが、磁気抵抗効果を示す薄膜の材料の特性を劣化させずに電極付けが行われるためには、Inの場合、160~250程度にすることが望ましい。また、電極配置は、van der Pauw法に従った。

【0025】

得られた薄膜の磁気抵抗効果を測定し、図2及び図3に示した。図中矢印は、磁場掃引の順序を表す。また、この測定において磁場掃引は毎秒0.07テスラで行った。

40

図2の磁気抵抗効果曲線より明らかなように、試料に垂直に磁場を印加した場合、この薄膜の磁気抵抗効果は1.5テスラ付近では約1600%にも達していることが明らかになった。更に、図3の磁気抵抗効果曲線より明らかなように、試料に平行に磁場を印加した場合は、0.5テスラで約550%の磁気抵抗効果を示し、即ち磁場に対してより敏感になり、また1.5テスラ付近では約1400%の磁気抵抗効果を示した。

【0026】

また、図2及び図3の磁気抵抗曲線は、室温にて測定したものであるが、詳細を掲載しない別途試験により-230から130までの間でこの薄膜の磁気的特性に変化がないことを確認し、少なくともこの温度範囲で同様な磁気抵抗効果が現れることが明らかとな

50

った。この様子を図4に示す。この特性は、実際に磁気センサーや磁気ヘッドにこの薄膜を応用したときに、温度に対して安定な動作を示すデバイスを作製できることを示唆するものであり、非常に実用的価値の高い特性である。

【0027】

本発明の実施例1である磁気抵抗効果薄膜においては、従来のものより磁気抵抗変化率が2桁も大きいものであった。したがって、熱的安定性に優れた非常に高感度な磁気抵抗効果材料が本発明によって初めて実現されたことが明らかである。

【0028】

〔実施例2〕

MnSbの厚みを0.2nm、Sb非磁性膜を3nmにした。このときのMnSb粒は、直径が20nm程度、高さが3~5nm程度になり、その単位平方センチメートル当りのドット数は約 9×10^{10} 個であった。大きな磁気抵抗効果を得るためには、ドットの密度とドットの平面方向の面積の積が、単位面積を超えない範囲であることが必要である。

このような試料を長方形に切り出し、2端子法にて定電圧を印加し、その電流変化及び抵抗変化を実施例1と同様に空气中、室温にて測定した。磁場の印加速度は実施例1と異なり、毎秒0.003テスラで行った。

【0029】

その結果、ある定電圧しきい値以上で超巨大な磁気抵抗効果を観測した。

図5は、その電流/電圧特性の磁場依存性である。測定は室温、空气中で行った。電圧が80ボルトの時には、磁場のある無しで電流値が変化し、それに対応する磁気抵抗の変化率は、3500%にも達していることがわかる。図の曲線の傾きから、電圧をさらに印可することによってこの変化率は増加すると予想される。図中矢印は、電圧掃引の順序を示す。

図6は、電圧が68ボルトの時の抵抗の変化の様子を磁場に対して描いたものである。抵抗の変化が0.5テスラ程度の比較的小さな磁場で完了していることがわかる。0.5テスラという磁場の大きさは、永久磁石でも発生可能な程度のものである。

【0030】

図5に現れる電流/電圧曲線のヒステリシス領域に電圧を設定することによって、この磁場の値は更に小さくすることができた。その様子を図7に示す。0.08テスラで、抵抗の磁場に対する変化がほぼ完了していることがわかる。更に重要なのは、この磁気抵抗効果が不可逆性になっていることである。このような低い磁場で駆動する磁気抵抗効果が不可逆性を持っていることからこの材料そのものがメモリーとして応用可能であることが明らかである。

なお、実施例1及び実施例2を比較すると明らかのように、電極の配置を変えることによって、磁場を印加したときに発生する電圧の変化分が正になるか負になるかを変えることができる。

【0031】

表1に、各種の磁気抵抗効果材料における室温での磁気抵抗変化率の大きさを示し、比較した。

【表1】

10

20

30

40

磁気抵抗効果材料	磁気抵抗変化率代表値（室温）
本発明の薄膜	～3500%
パーマロイ	<10%
金属多層膜	～65%
スピバルブ膜	～20%
グラニューラー磁性膜	～20%
ペロブスカイト系	<10%

10

【0032】

20

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、強磁性粒子を非磁性膜にて覆うことにより、その非磁性膜を介した電極間の抵抗が磁場の印加により室温付近でも超巨大に変化し、しかも熱的安定性に優れた磁気抵抗効果薄膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁気抵抗効果薄膜の模式断面図である。

【図2】本発明の実施例1の磁気抵抗効果薄膜に垂直に磁場を印加した場合の磁気抵抗効果曲線を示す図である。

【図3】本発明の実施例1の磁気抵抗効果薄膜に平行に磁場を印加した場合の磁気抵抗効果曲線を示すグラフである。

30

【図4】本発明の実施例1の磁気抵抗効果薄膜における磁化の温度依存性を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例2の磁気抵抗効果薄膜における電流/電圧特性の磁場依存性を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例2の磁気抵抗効果薄膜における2端子間定電圧が6.8ボルトの時の2端子電気抵抗の磁場依存性を示すグラフである。

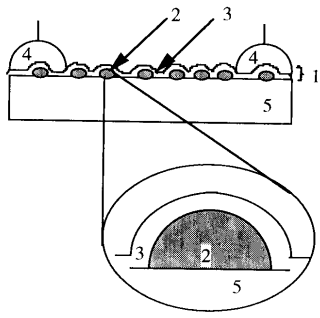
【図7】本発明の実施例2の磁気抵抗効果薄膜における2端子間定電圧が4.4ボルトの時の2端子電気抵抗の磁場依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

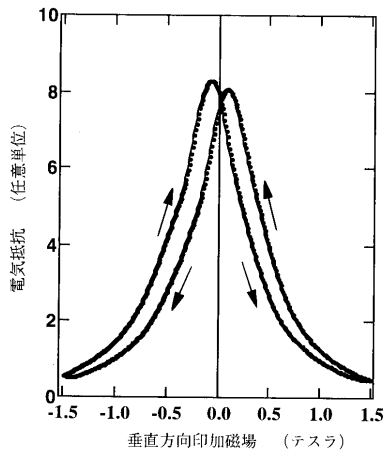
- 1 磁気抵抗効果薄膜
- 2 強磁性体粒子
- 3 非磁性膜
- 4 電極
- 5 基板

40

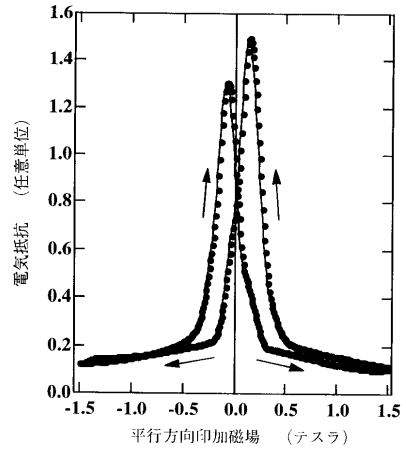
【図1】



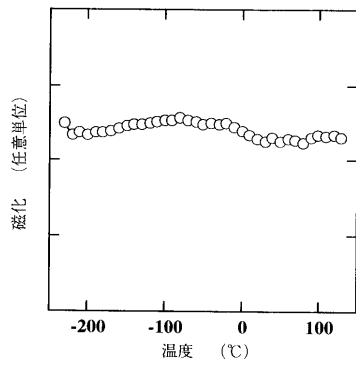
【図2】



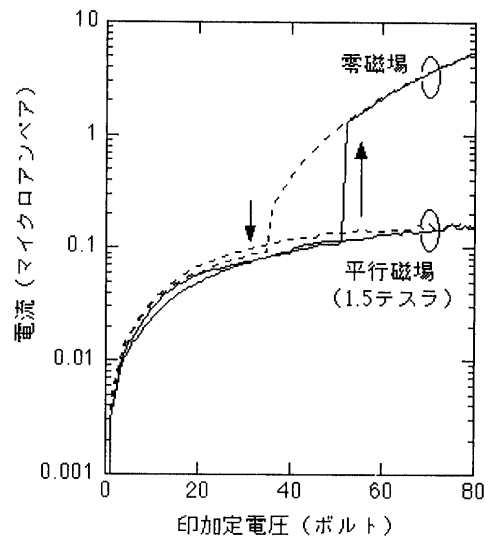
【図3】



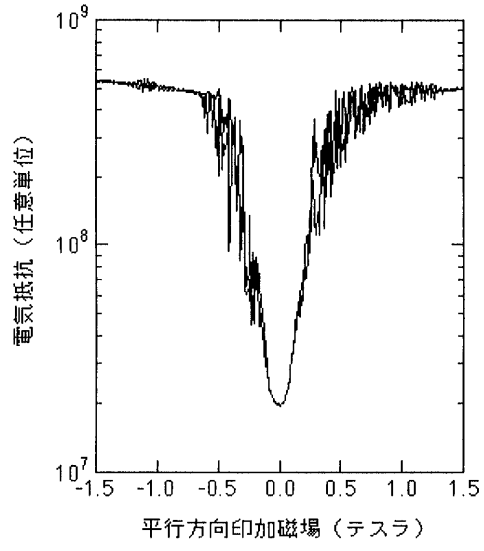
【図4】



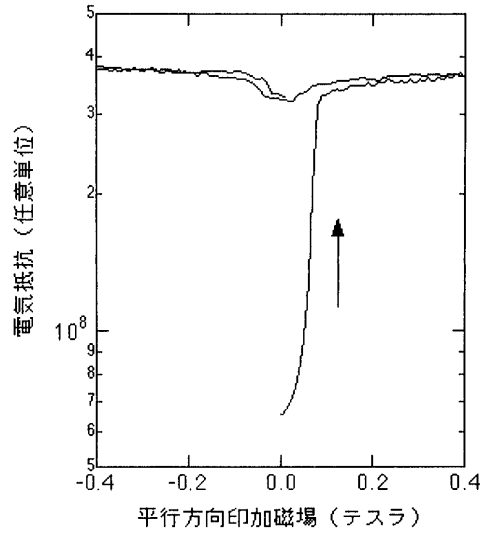
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100082669
弁理士 福田 賢三
- (74)代理人 100095337
弁理士 福田 伸一
- (72)発明者 秋永 広幸
茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院 産業技術融合領域研究所内
- (72)発明者 尾嶋 正治
東京都文京区本駒込1-11-17-207
- (72)発明者 水口 将輝
茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院 産業技術融合領域研究所内

審査官 田中 純一

- (56)参考文献 特開平07-058375(JP,A)
特開平09-050614(JP,A)
特開平08-213671(JP,A)
特開平11-097240(JP,A)
特開平10-092640(JP,A)
特開平10-092637(JP,A)
特開平08-225871(JP,A)
特開平08-249875(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 10/00 - 10/32
H01F 41/14 - 41/34
H01L 27/22
H01L 29/82
H01L 43/00 - 43/14
C23C 14/00 - 14/58