【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第２区分
【発行日】平成17年5月12日(2005.5.12)

【公開番号】特開2003-258333(P2003-258333A)
【公開日】平成15年9月12日(2003.9.12)
【出願番号】特願2002-109814(P2002-109814)
【国際特許分類第７版】
　ＨＯ１Ｌ　43/08
　ＨＯ１Ｆ　10/10
【ＦＩ】
　ＨＯ１Ｌ　43/08　　Ｍ
　ＨＯ１Ｆ　10/10

【手続補正書】
【提出日】平成16年7月2日(2004.7.2)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【書類名】　明細書
【発明の名称】　磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜
【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（$Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xO_yF_z$で表わされ，ＭはＢｅ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｃａ，Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｓｒ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｂａ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｂ，ｘ，ｙ，ｚは原子比率で，

$0 \leqq a \leqq 1$
$0 \leqq b \leqq 0.5$
$10 \leqq x \leqq 30$
$0 \leqq y \leqq 50$
$0 \leqq z \leqq 50$
$30 \leqq x+y+z \leqq 60$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．
【請求項２】
一般式（$Fe_{1-a}Co_a)_{100-x-y}M_xO_y$で表わされ，ＭはＭｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｈｆ，Ｔａ，希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｘ，ｙは原子比率で，

$0 \leqq a \leqq 1$
$15 \leqq x \leqq 30$
$25 \leqq y \leqq 50$
$40 \leqq x+y \leqq 60$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．
【請求項３】

一般式（$Fe_{1-a}Co_a$）$_{100-x-z}M_xF_z$で表わされ，MはＢｅ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａのうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｘ，ｚは原子比率で，

$$0 \leqq a \leqq 1$$
$$10 \leqq x \leqq 30$$
$$20 \leqq z \leqq 50$$
$$30 \leqq x+z \leqq 60$$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．

【請求項４】

薄膜の構造が，絶縁体マトリックスにナノメーターサイズの磁性グラニュールが分散したナノグラニュラー構造であることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．

【請求項５】

電気比抵抗値が10^4 μΩｃｍ以上で，かつ保磁力が３０ Ｏｅ以下であることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．

【請求項６】

１００℃以上８００℃以下の温度で熱処理したことを特徴とする請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．

【請求項７】

請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の磁気抵抗比の温度係数の小さな磁気抵抗膜からなる磁界センサ．

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は，一般式（$Fe_{1-a-b}Co_aNi_b$）$_{100-x-y-z}M_xO_yF_z$で表わされ，MはＢｅ（ベリリウム），Ｍｇ（マグネシウム），Ａｌ（アルミミウム），Ｓｉ（シリコン），Ｃａ（カルシウム），Ｔｉ（チタン），Ｖ（バナジウム），Ｃｒ（クロム），Ｓｒ（ストロンチウム），Ｚｒ（ジルコニウム），Ｎｂ（ニオブ），Ｍｏ（モリブデン），Ｂａ（バリウム），Ｈｆ（ハフニウム），Ｔａ（タンタル），Ｗ（タングステン），希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以下であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜．

【０００２】

【従来の技術】

種々の磁界検出のために，ホール素子，フラックスゲート素子，磁気インピーダンス効果（ＭＩ）素子，または磁気抵抗（ＭＲ）素子などが用いられている．これらの磁界センサは磁界を計測することはもちろん，サーボモーター，ステッピングモーター，ロータリーエンコーダー，水道流量計などの回転センサ，あるいは地磁気測定センサとしても広く利用されている．また，磁気記録の分野では記録密度の高密度化を実現するために，異方的磁気抵抗効果（ＡＭＲ）を利用した読み出し用ヘッドや，金属人工格子の巨大磁気抵抗効果（ＧＭＲ）を利用したスピンバルブヘッドが用いられている．

【０００３】

自動車用のペダル踏み込み角度や位置の検出，また車速計測のための回転センサ等の車載用センサにも，上記の磁界センサが多く用いられている．これらの車載用センサには，－５０～＋１２０℃程度の温度範囲で温度変化による出力の変化がほとんど無い事が求められる．ＡＭＲ材料やＧＭＲ材料は，磁気抵抗効果の温度変化（温度係数）が大きく，車載用のセンサに用いるために電気的に大幅な補正が必要となる．

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

車載用各種センサの磁界センサに用いられている従来のＡＭＲ材料やＧＭＲ材料は，磁気抵抗比（ＭＲ比）の温度係数が±３０００ｐｐｍ／℃程度と非常に大きい．このため電気的に補正が必要になるが，この補正によっても高い精度を確保することは困難である．材料のＭＲ比の温度変化が小さく，且つＭＲ比の大きな材料が存在すれば，電気的な補正は必要なく，高い精度の磁界センサが得られる．また，電気回路は大幅に簡略化され，製造コストも低減されることが期待される．そこで，本発明者らは，－５０～＋１２０℃の温度範囲におけるＭＲ比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であり，且つ大きなＭＲ比を有する磁気抵抗材料を得ようとするものである．

【０００５】

本発明は上記の事情を鑑みてなされたもので，ＭＲ比の温度係数が小さく，且つ大きなＭＲ比を有する磁気抵抗薄膜材料を提供することを目的とする．

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は，上記の事情を鑑みて鋭意努力した結果であり，一般式$(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xO_yF_z$で表わされ，ＭはＢｅ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｃａ，Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｓｒ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｂａ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素からなるナノグラニュラー薄膜で，－５０～＋１２０℃の温度範囲におけるＭＲ比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内の組成範囲が存在することを見出した．これらの薄膜はスパッタ法によって作製されるが，例えばＲＦスパッタ成膜装置を用い，純Ｆｅ，純Ｎｉ，純Ｃｏあるいは合金円板上に酸化物あるいはフッ化物等のチップを均等に配置した複合ターゲットを用いて行なうか，金属ターゲットと酸化物あるいはフッ化物ターゲットを同時にスパッタして行う．この際導入されるガスは，純Ａｒ（アルゴン）あるいはＡｒ＋Ｏ（酸素）等の混合ガスを用いる．

【０００７】

本発明の特徴とするところは次の通りである．

第１発明は，一般式$(Fe_{1-a-b}CO_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xO_yF_z$で表わされ，ＭはＢｅ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｃａ，Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｓｒ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｂａ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｂ，ｘ，ｙ，ｚは原子比率で，

$$0 \leqq a \leqq 1$$
$$0 \leqq b \leqq 0.5$$
$$10 \leqq x \leqq 30$$
$$0 \leqq y \leqq 50$$
$$0 \leqq z \leqq 50$$
$$30 \leqq x+y+z \leqq 60$$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以下であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【０００８】

第２発明は，一般式$(Fe_{1-a}Co_a)_{100-x-y}M_xO_y$で表わされ，ＭはＭｇ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｈｆ，Ｔａ，希土類元素のうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｘ，ｙは原子比率で，

$$0 \leqq a \leqq 1$$
$$15 \leqq x \leqq 30$$
$$25 \leqq y \leqq 50$$
$$40 \leqq x+y \leqq 60$$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であることを特徴とする磁気抵抗比

の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【０００９】

第３発明は，一般式$(Fe_{1-a}Co_a)_{100-x-z}M_xF_z$で表わされ，ＭはＢｅ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａのうちから選択される１種または２種以上の元素であり，かつ組成比ａ，ｘ，ｚは原子比率で，

$$0 \leqq a \leqq 1$$
$$10 \leqq x \leqq 30$$
$$20 \leqq z \leqq 50$$
$$30 \leqq x+z \leqq 60$$

である組成からなり，５％以上の磁気抵抗比を有し，－５０～＋１２０℃の温度範囲における磁気抵抗比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であることを特徴とする磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【００１０】

第４発明は，薄膜の構造が絶縁体マトリックスに，ナノメーターサイズの磁性グラニュールが分散したナノグラニュラー構造であることを特徴とする第１発明ないし第３発明のいずれか１つに記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【００１１】

第５発明は，電気比抵抗値が10^4 μΩｃｍ以上で，かつ保磁力が３００Ｏｅ以下であることを特徴とする第１発明ないし第４発明のいずれか１つに記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【００１２】

第６発明は，１００℃以上８００℃以下の温度で熱処理したことを特徴とする第１発明ないし第５発明のいずれか１つに記載の磁気抵抗比の温度係数が小さい磁気抵抗膜に関する．

【００１３】

第７発明は，第１発明ないし第６発明のいずれか１つに記載の磁気抵抗比の温度係数の小さな磁気抵抗膜からなる磁界センサに関する．

【００１４】

【作用】

本発明の磁気抵抗膜は，ナノサイズの金属微粒子（グラニュール）が主にＦｅ，Ｃｏ，Ｎｉあるいはそれらの合金からなり，それを取り囲む酸化物あるいはフッ化物からなる絶縁体の薄い粒界相からなるナノグラニュラー構造膜になっていることが必要である．これらのナノグラニュラー膜の磁気抵抗効果は，絶縁性粒界相を通過するトンネル電流が，粒界相を挟んで隣り合う磁性グラニュールの磁化の向きによって変化するスピン依存トンネル伝導によって発現する．また，これらの膜のスピン依存トンネル伝導は微細なグラニュールの帯電効果に大きく依存している．グラニュールの粒径が非常に小さい（２ｎｍ以下）場合は，室温付近においても帯電効果によってＭＲ比が温度によって変化する．しかし，ある程度以上粒径が大きい場合は室温付近では帯電効果の影響は少なく，ＭＲ比は温度によって変化しない．一方，粒径が大きく（５ｎｍ以上）なるとＭＲ比は減少する．膜中のグラニュールの粒径は，膜組成に大きく依存する．このことから膜中の粒界相を形成するM_x，O_yおよびF_zの量が，ｘ＞３０，ｙ＞５０またはｚ＞５０であるか，ｘ≦３０，ｙ≦５０且つｚ≦５０であってもｘ＋ｙ＋ｚ＞６０である場合は，ナノグラニュールの粒径が小さくＭＲ比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃の範囲を超えて大きくなり，適当でない．一方，M_x，O_yおよびF_zが，ｘ＜１０またはｘ＋ｙ＋ｚ＜３０である場合は，グラニュールの粒径が大きくなるのでＭＲ比が小さい．３０≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦６０の範囲では，ＭＲ比が５％以上で，且つＭＲ比の温度係数が正から負に変化するので，ＭＲ比の温度係数が小さく，完全に０を示す組成も存在する．

【００１５】

膜の電気比抵抗が10^4 μΩｃｍ未満の膜では，電流は部分的につながった金属グラニュールを自由に流れ，トンネル伝導は起こらないので磁気抵抗効果は生じない．また，磁

化曲線と磁気抵抗効果の磁界依存性が密接に関係しているために，本発明の磁気抵抗膜の磁化曲線の保磁力は，３００Ｏｅ以下であることが望ましい．

【００１６】

【実施例】

本発明を具体的に図を用いてさらに詳しく説明する．

〔実施例〕薄膜の作製と評価

コンベンショナルタイプのＲＦスパッタ装置あるいはＲＦマグネトロンスパッタ装置を用い，直径８０～１００ｍｍの純Ｆｅ，純Ｃｏ，純Ｎｉあるいは合金円板上に金属チップをのせたターゲットと酸化物あるいはフッ化物ターゲットを同時にスパッタすることにより，薄膜を作製した．スパッタ成膜に際しては純ＡｒあるいはＡｒ＋Ｏ混合ガスを用いた．膜厚のコントロールは成膜時間を加減することによって行い，約１μｍになるように調節した．基板には，約０．５ｍｍ厚のコーニング社製＃７０５９ガラスあるいはＳｉウエハを用いた．尚，基板は間接水冷あるいは１００～８００℃の任意の温度に加熱した．成膜時のスパッタ圧力は１～６０ｍＴｏｒｒで，スパッタ電力は１００～２００Ｗである．スパッタガスにＡｒ＋Ｏ混合ガスを用いる場合は，アルゴンに対する酸素の流量比を１～１０％の範囲で種々選択し，膜中の酸素濃度を変えた．さらに，作製した薄膜試料には，１００～８００℃の温度で種々の熱処理を施した．

【００１７】

前記のようにして作製した薄膜試料は，直流４端子法を基本とする電気比抵抗の測定装置を用い，－５０～１２０℃の範囲で温度を変えて電気比抵抗値（ρ）と０～１５ｋＯｅの磁界中でのＭＲ比を測定した．また磁化曲線は試料振動型磁化測定装置（ＶＳＭ）で測定し，膜組成はラザフォード後方散乱法（ＲＢＳ）あるいはエネルギー分散型分光分析法（ＥＤＳ）によって決定した．また，膜の構造は，Ｘ線回折法（ＸＲＤ）によって観察した．

【００１８】

前記の方法で作製した薄膜と諸特性を表１および表２に示す．

【００１９】

【表１】

試料番号	薄膜組成 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xO_yF_z$					
	Fe (1-a-b)	Co (a)	Ni (b)	M (x)	O (y)	F (z)
15	1.0	−	−	Mg_{21}	−	38
16	0.6	0.4	−	Mg_{21}	−	38
17	0.5	0.5	−	Mg_{17}	−	36
19	0.4	0.6	−	Mg_{14}	−	30
52	−	1.0	−	Mg_{21}	−	38
55	0.8	−	0.2	Mg_9	−	21
59	0.4	0.4	0.1	Mg_{21}	−	38
62	−	1.0	−	Al_{20}	30	−
63	0.2	0.8	−	Al_{20}	30	−
64	0.2	0.8	−	$Al_{10}Mg_{10}$	14	23
70	1.0	−	−	Al_{23}	35	−
77	0.4	0.4	−	$Mg_{10}Nd_7$	21	22
92	0.4	0.4	−	$Mg_{13}Ce_6$	−	40
103	0.5	0.4	−	Si_3Sm_4	15	14
135	0.7	−	−	$Gd_{10}Be_2$	19	−
142	−	0.7	−	$Ti_4Ta_2Zr_{10}$	25	18
153	−	0.8	−	$Zr_{11}Nb_7Hf_2$	30	7
162	0.5	0.3	−	$Sr_7Y_2Ba_2$	18	23
188	0.3	0.5	−	$V_5Cr_8Ca_2Dy_5$	35	2
201	0.3	0.5	−	$Si_5Sr_4W_2Sc_3$	30	12
235	0.3	0.5	0.2	$Zr_{14}Mo_2La_8Tb_2$	26	5

【００２０】

【表２】

試料番号	ＭＲ比 $\Delta\rho/\rho_0$(%)	電気比抵抗 ρ（$\mu\Omega$cm)	保磁力 Hc(Oe)	MR比の温度係数 (ppm/℃)
15	8.1	1.4×10^{9}	1.1	-98
16	12.3	2.1×10^{9}	1.2	-260
17	13.6	3.1×10^{9}	1.1	-32
19	12.1	3.3×10^{9}	0.9	+73
52	8.5	1.2×10^{9}	2.0	-110
55	6.2	0.8×10^{9}	1.1	+360
59	12.2	3.3×10^{9}	1.8	-260
62	8.2	1.9×10^{5}	2.1	-92
63	8.0	1.8×10^{5}	0.7	-88
64	7.1	0.5×10^{9}	1.5	-230
70	6.2	2.0×10^{5}	1.4	-200
77	7.3	9.0×10^{7}	1.2	-430
92	5.0	6.1×10^{9}	1.6	-320
103	5.5	5.0×10^{5}	1.4	+400
135	6.3	0.8×10^{5}	1.4	+360
142	6.9	7.2×10^{5}	2.1	-280
153	5.5	1.7×10^{5}	0.9	-86
162	6.8	7.0×10^{5}	1.1	-90
188	6.1	3.9×10^{5}	1.3	-360
201	5.1	5.3×10^{5}	1.3	-87
235	5.2	1.0×10^{5}	0.9	-220

【００２１】

図１には，$(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{100-x-z}Mg_xF_z$膜の膜中のｘ＋ｚ量とＭＲ比およびＭＲ比の温度係数との関係を示す．温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内を示す領域は金属グラニュールの組成やＭの種類によって変動するが，ここではおおよそ３０≦ｘ＋ｚ≦６０の範囲で得られている．そして約ｘ＋ｚ＝５０付近で０を示しそれ以下で正，以上で負の値を示す．

【００２２】

表１に示したサンプルは請求項記載の組成範囲の膜である．表２に示す通り，これらのサンプルのＭＲ比の温度係数は±５００ｐｐｍ／℃以内であり，ＭＲ比はいずれも５％以上である．そして，電気比抵抗はいずれも10^{4} μΩｃｍ以上で，トンネル伝導に起因した磁気抵抗効果を示すことがわかる．また，保磁力（Ｈｃ）は３００ｅを大きく下回っており，センサ材料に好適である．図２に試料番号１７の膜のＸ線回折図形を示す．２θが２７°および４１°付近には主にMgF_2からなるフッ化物相からのピーク，また２θが

４４°付近には膜中の磁性金属グラニュールに対応するブロードなピークが観察される．以上のことから，この膜が微細な磁性金属微粒子とフッ化物相の２相からなるグラニュラー構造を有していることがわかる．

【００２３】

図３には，試料番号１７の熱処理温度とＭＲ比およびＭＲ比の温度係数の関係を示す．温度係数は，熱処理によって０に近づく．一方，ＭＲ比は８００℃を超える温度で５％未満となり，適当でない．

【００２４】

本発明の高電気抵抗磁気抵抗膜は，ＭＲ比の温度係数が小さく，且つＭＲ比が大きく，電気抵抗も高いので，温度変化が小さいことが必要な自動車用などの磁界センサ素子および当該磁界センサ素子からなる磁界センサ，または回転角度および位置センサに好適である．

【００２５】

尚，希土類元素とは，Ｓｃ（スカンジウム），Ｙ（イットリウム）およびランタン系元素を表し，添加効果は均等である．

【００２６】

【発明の効果】

本発明の高電気抵抗磁気抵抗膜は，絶縁物マトリックスにナノメーターサイズの磁性グラニュールが分散したナノグラニュラー合金薄膜であり，－５０～＋１２０℃におけるＭＲ比の温度係数が±５００ｐｐｍ／℃以内であり，且つ室温で５％以上の磁気抵抗比を示す．このため，温度変化を補正するための電気回路や工夫が必要なく，自動車用などの磁界センサ素子および当該磁界センサ素子からなる磁界センサ，または回転角度および位置センサ等に好適であり，その工業的意義は大きい．

【図面の簡単な説明】

【図１】

$(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{100-x-z}Mg_xF_z$ 合金膜のＭＲ比の－５０～＋１２０℃におけるＭＲ比およびＭＲ比の温度係数と膜中のｘ＋ｚ量との関係を示す特性図である．

【図２】

$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{47}Mg_{17}F_{36}$ 合金膜の構造を示すＸ線回折図形である．

【図３】

$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{47}Mg_{17}F_{36}$ 合金膜の熱処理温度とＭＲ比およびＭＲ比の温度係数の関係を示す特性図である．