

【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3月10日(2005.3.10)

【公表番号】特表2000-500292(P2000-500292A)

【公表日】平成12年1月11日(2000.1.11)

【出願番号】特願平10-504968

【国際特許分類第7版】

H 0 1 L 43/12

G 0 1 R 33/09

G 1 1 C 11/15

H 0 1 L 43/08

【F I】

H 0 1 L 43/12

G 1 1 C 11/15

H 0 1 L 43/08 Z

G 0 1 R 33/06 R

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月7日(2004.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成16年 6月 7日

特許庁長官 今井 康夫 殿

1 事件の表示

平成10年 特許願 第504968号

2 補正をする者

名 称 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス
エヌ ヱィ

3 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号

霞山ビルディング7階 電話(3581)2241 番(代表)

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作



4 補正対象書類名 明細書

5 補正対象項目名 全文

6 補正の内容 別紙の通り



方 式 審 査



1. 明細書を下記の通りに補正する。

「 明 細 書

1. 発明の名称 磁界センサ及び磁界センサの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板と、

酸化ニッケルを含む交換バイアシング層と、

前記交換バイアシング層で交換バイアスした磁性層と

を有する積層構造体を具え、少なくとも前記交換バイアシング層をスパッター堆積により設けた磁界センサの製造方法において、

前記スパッター堆積を、N e 及び／又はH e を含むスパッターガスをを用いて実施することを特徴とする磁界センサの製造方法。

2. 前記磁性層を、中間の非磁性層により第2の磁性層から分離して三重層を形成する請求の範囲1記載の製造方法。

3. 前記磁気センサに少なくとも1つの磁束ガイドを設ける請求の範囲1又は2記載の製造方法。

4. 基板と、

酸化ニッケルを含む交換バイアシング層と、

前記交換バイアシング層で交換バイアスした磁性層と

を有する積層構造体を具える磁界センサにおいて、

前記基板と前記交換バイアシング層との界面にN e 及び／又はH e 原子が存在することを特徴とする磁界センサ。

5. 前記界面におけるN e 及び／又はH e 原子の量が少なくとも 10^{12} 原子/cm²である請求の範囲4記載の磁界センサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、

基板と、

酸化ニッケルを含む交換バイアシング層と、

前記交換バイアシング層で交換バイアスした磁性層と

を有する積層構造体を具え、少なくとも前記交換バイアシング層をスパッター堆

積により設けた磁界センサの製造方法に関する。

この種類の磁界センサは、特に、

磁気テープ、ディスク又はカードの形態の記録媒体から発出する磁束を解読するのに用いることができる磁気ヘッドとして、

例えば自動車、航空、海上又はパーソナルナビゲーションシステムにおいて、地球の磁場を検出するための羅針盤として、

医学的スキャナにおける磁界センサとして及び種々の他の用途におけるホールプローブの代用品として、

磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) におけるメモリセルとして、用いることができる。

本明細書中で用いられる用語「酸化ニッケル」は、ニッケル及び酸素のいかなる化学量論的又は非化学量論的化合物をも意味するものと解釈されたい。これに関連して記号「NiO」をしばしば用いるが、この記号は、 $\text{NiO}_{1\pm\delta}$ （ここで δ は正の有理数である）の形態の化合物を含むものと解釈されたい。用語「基板」は、交換バイアシング層を上に出せることができる材料の全ての物体を意味するものと解釈されたい。従ってこのような物体は、複合物（例えばガラス板上に他の材料層を塗布した場合）とすることができる。明白に、磁性層は交換バイアシング層の上又は下に配置することができることに注意されたい。さらに、用語「交換バイアシング」は、水平交換バイアシング（長手方向バイアシングとも云う）及び鉛直交換バイアシング（また垂直又は横方向バイアシングとも云う）を含むものと解釈されたい。

最初のパラグラフで述べた方法は、記載されている交換バイアシング層が酸化ニッケルではなく鉄-マンガン合金 (FeMn) から構成されていること以外は、欧州特許出願第EP 594 243号明細書から知られている。いわゆるスピンバルブ磁気抵抗効果を利用する記載されているセンサにおいて、パーマロイの第1の及び第2の層をCuの中間層を介して磁氣的に結合させ、第1のパーマロイ層を隣接するFeMn層で交換バイアスする。この交換バイアシングの結果、第1のパーマロイ層の磁化は適正な位置に「ピン留め」され、従って外部磁界を用いて、第2のパーマロイ層の（自由）磁化を第1のパーマロイ層の（固定）磁化に

対して操作することができる。このセンサの電気抵抗が2つのパーマロイ層における磁化の相対的配向に依存するため、センサは、変動する外部磁束を対応して変動する電流に書き換えることができる。

前述したようなセンサにおいて、FeMnを交換バイアシング材料として用いると、若干の欠点が付随する。特に、FeMnは酸化及び他の腐食を極めて受けやすく、これによりその交換バイアシング特性が損なわれるか又は少なくともこの材料が根本的に劣化する。このことは特に、ハードディスクメモリに用いられるいわゆる「センサインギャップ」磁気ヘッドの場合にあてはまる。FeMn層を酸化バリアー（例えばTa層）を用いて保護することを試行できるが、このようなバリアーはセンサの磁気感受性を低下させる傾向があり、長期間にわたり完全に効力を有することはほとんどない。

FeMnの代用として、酸化ニッケルを含む交換バイアシング層を用いることが、M. J. Carey 氏及び A. E. Berkowitz 氏による Appl. Phys. Lett. 60(1992), pp 3060-3062 に掲載された論文において検討されている。このような交換バイアシング材料の大きな利点は、既に酸化されているためさらなる酸化を受け難いことである。しかし、酸化ニッケルはこの最大交換バイアシング磁界 H_{eb} がFeMnの H_{eb} より顕著に小さい欠点がある。このことは望ましくない。何となれば、継続的な小型化傾向によって磁界センサをより小さいものにすることが要求されるにつれ、このような小型化されたセンサの消磁効果がますます顕著なものとなり、従って交換バイアシング磁界 H_{eb} を増大させるために十分な補償を行う必要があるからである。 H_{eb} はここでは、交換バイアスした磁性層のヒステリシスループの（零磁界線からの）磁界一軸移動として定義されることに注意されたい。例えば J. Appl. Phys. 75 (1994), pp 6659-6664. に掲載された R. Jungblut 等の論文参照。

前述の Caray 及び Berkowitz 氏の論文と欧州特許出願第EP 5 9 4 2 4 3号明細書との双方においては、Arガス雰囲気中でスパッター堆積を用いて交換バイアシング層を設ける。スパッター堆積の利点は、分子ビームエピタキシー等の手法とは対照的に、大規模、低価格の工業的生産に極めて適することである。

本発明の目的は、FeMn交換バイアシング層を用いた従来のセンサよりも酸

化され難い磁界センサを提供することにある。本発明の他の目的は、新規なセンサが、酸化ニッケルを含む交換バイアシング層を用いた従来のセンサよりも大きい最大交換バイアシング磁界 (H_{eb}) を有するようにすることである。さらに、本発明の目的は、少なくとも交換バイアシング層をスパッター堆積を用いて堆積させる新規なセンサの製造方法を提供することにある。

これらの目的と他の目的は、本発明においては、最初のパラグラフに述べた方法において、前述のスパッター堆積を、Ne及び／又はHeを含むスパッターガスを用いて実施することを特徴とする方法により達成される。

本発明者等は本発明に至る実験において、選択されたNiO／パーマロイ二重層をガラス基板上に、種々のAr圧力を用いたAr雰囲気中でスパッター堆積させ、その後各NiO層について交換バイアシング磁界 H_{eb} を測定した。これにより、 H_{eb} の値はAr圧力の増大と共に減少することが明らかになった。本発明者等はこの挙動を、基板／NiO界面でAr原子により生じたNiO中の格子歪みが、NiOにおける交換バイアシング効果のかなりの原因となることを示すものと解釈しており、より低いAr圧力では、より多くのAr原子について、最初のNiO格子における前述の界面の所定位置に定着する機会があることを示すものである。この界面におけるスパッターガスの定着程度を増大させることを試みるために、本発明者等はArより小さい原子であればNiO格子中に一層容易に導入されるであろうと考え、Arより小さい原子を有するスパッターガスについて実験を行うことを決定した。スパッターガスをArではなくNeとしてスパッター堆積したガラス／NiO／パーマロイ試料において、本発明者等はArスパッターガスを用いて得られる H_{eb} 値よりも驚異的に高い H_{eb} 値を得た。使用するスパッターガスがHeを含む場合にも、同様に有利な結果が得られた。例えば図4参照。

本発明に至るのに本発明者等が用いた理由づけは、従来の見解と異なるものであることに注意すべきである。例えば、J. Appl. Phys. 79 (1996), pp 5008-5010 に掲載された J.X. Shen 及び M.T. Kief 氏の論文においては、NiO中の交換バイアシング機構は界面粗さ効果に関連し、低い粗さレベルのときに最も強いことが予測されるものとしている。つまり格子歪みとの関連については想定さ

れていない。さらに、所定のスパッターガス圧力において、 A_r でスパッターした膜の粗さが一般的に Ne でスパッターした膜の粗さよりも低いことが観察されているため、前述の論文における推論は、実際に本発明の測定結果から逸脱したものとなってしまふ。

また本発明者等は、本発明に従って製造したセンサでは、磁性層の磁気保磁力 H_c が、 A_r をスパッターガスに用いた場合よりも低いことを観察した。例えば図5参照。このようなセンサは、ダイナミックレンジが広い、即ち外部磁界強度の範囲が広く、これに対する磁性層中の磁化が交換バイアシング層に「ピン留め」されたままであるという利点を有する。

本発明の方法の他の利点は、スパッターガスとして Ne （例えば A_r の代わりに）を用いて交換バイアシング層を堆積させると、交換バイアシング磁界 H_{ex} は（外部の）対向する反磁界に対して影響を受けにくいことである。このことは、例えば、反対に（強く）配向した磁界を磁界冷却センサ構造体に加え、この逆の磁界を長時間 t （例えば約100時間程度）に亘り維持し、ケル(Kerr)磁気計を用いてヒステリシスループを t の関数として（ループあたり約10秒のみ継続する迅速測定）測定することにより証明することができる。このようなループからは H_{ex} を測定することができ、 Ne でスパッターした交換バイアシング層の場合には、 A_r でスパッターした交換バイアシング層の場合よりも、遙かに変化が少ない（ t に関して）ことが見出された。

本発明はスパッターガスを完全に Ne 又は He から構成する必要はなく、例えば $Ne + A_r$ 又は $He + A_r$ 等の混合物によっても、純粋 A_r よりも良好な結果が得られる（例えば図4参照）。同様に、本発明は交換バイアシング層を完全に酸化ニッケルから構成する必要はなく、例えば本発明のセンサの特定の例においては、交換バイアシング層を酸化ニッケルと酸化コバルトとの混合物から構成することができる。

磁性層の材料は、例えば、 Fe 、 Ni 、 Co 又はこれらの合金の1種とすることができ、特に、パーマロイが好適でありこれは広く用いられているものである。

本発明の方法の特定の例において、1つの磁性層のみを設け、得られたセンサはいわゆる非等方性磁気抵抗（AMR）効果を用い、これにより磁性層の電気抵

抗が磁性層を通る電流の方向に対するその磁化方向に依存するようにする。このようなセンサの例を、以下の図1及び例1に示す。

本発明の方法の他の例において、磁性層を中間の非磁性層により第2の磁性層から分離した三重層を形成する。このような非磁性層は、例えばCu又はCrから構成することができ、代表的には約1～5nmの厚さを有する。得られたセンサはいわゆる巨大磁気抵抗（GMR）効果を用い、これによりセンサの電気抵抗は2つの磁性層における磁化の相対的向きに依存するものとなる。このようなセンサの例を以下の図2及び例2に示す。

本発明の方法の他の例は、センサに少なくとも1つの磁束ガイドを設けて、外部源からの磁束を磁性層の付近に集中させることを特徴とする。

本発明のセンサは、所要に応じて、既に記載した層に加えて種々の他の層を有することができる。このような層は例えば追加の磁性層及び非磁性層（例えばスピバルブ多層構造中に配置する）、追加の交換バイアシング層、付着促進層（例えばTaを含む）、酸化防止層（例えばSiO₂又はSi₃N₄を含む）又は耐磨耗性層（例えばCr₂O₃を含む）とすることができる。

本発明により製造したセンサにおいて、代表的に基板/NiO界面に導入されるNe又はHeの量は10¹²原子/cm²を超え、一般的には約10¹³原子/cm²である。このようなNe又はHeの存在を例えば熱ガス脱離等の分析手法を用いて（定量的に）証明することができる（例えば図6参照）。既に記載したように、本発明の方法に関連する利点は（少なくとも顕著な程度に）Ne及び/又はHe原子が基板/NiO界面に存在することに由来するものであるため、本発明者等は、請求の範囲4及び5に特定するセンサをも請求の範囲とする。請求の範囲1記載の方法を用いる他に、このようなセンサは、例えばNeイオン注入及び/又はHeイオン注入を蒸着又はレーザーアブレーション堆積と共に用いて製造することができ、或いは又このような堆積を部分的Ne及び/又はHe雰囲気中で実施することができる。

本発明と本発明に付随する利点を、実施例及び添付した図面を参照してさらに詳細に説明する。

種々の図面において相応する要素を同一の参照符号により示す。

例 1

図 1 は本発明の磁界センサの一部分の斜視図である。このようなセンサを以下のようにして製造することができる。

スパッター堆積等の無電解技術を用いて、非磁性基板 1（例えば Si 製）の一方の側に軟磁性材料（例えば CoZrNb 合金）の均一層を形成する。その後業界において周知の選択的マスキング及びエッチング手法により（例えば Philips Technical Review 44 (1988), pp 169-178, 及び特に pp 174-177 に掲載された M.G.J. Heijman 等の論文参照）、この層を、互いに中間間隙 12 をはさんで対向する 2 つの条片 10 に成形する。このようにして、2 つの磁束ガイド 10 を基板 1 上に形成する。

同様の方式により、基板 1 に磁束ガイド 10 を跨ぐ NiO 製の 2 つの「ブロック」2 を設ける。この NiO は HV マグネトロン装置中で、スパッターガスとして Ne を用いて、及び例えば以下のスパッターパラメータを用いてスパッター堆積させた。

バックグラウンド圧力： 2.66×10^{-6} Pa (0.2 マイクロトル)

スパッターガス圧力：0.8 Pa (6 ミリトル)

基板保持器温度：200°C

その後ブロック 2 間の領域を電気絶縁材料（例えば SiO₂）の物体 11 で充填し、ブロック 2 の上面と同じ高さにする。次に磁気抵抗材料（例えばパーマロイ）の条片状「ブリッジ」3 をブロック 3 上に物体 11 を横断して設ける。

従って、このようにして形成した装置は、基板 1 と、交換バイアシング層 2 と、層 2 に対して交換バイアスされ且つ AMR センサとして作用する磁性層 3 とを連続的に具える層状構造を有する。条片状層 3 をその 2 つの末端部で交換バイアスすることにより、これに単一ドメイン構造が付与される（例えば Magneto-Resistive Heads: Fundamentals and Applications, J.C. Mallinson, Academic Press Inc. (1996), ISBN 0-1246630-2: 第 6 章参照）。この装置はさらに磁束ガイド 10 及び中間間隙 12 を有し、これらを、磁束ガイド 10 により保持された集中した磁束が中間間隙 12 から出現し、磁性層 3 を遮るように配置する。

例 2

図2は本発明の磁界センサの特定例の一部分の断面を示す。このセンサは、基板1と、NiOを含む交換バイアシング層2と、層2により交換バイアスされた第1の磁性層3と、非磁性層4と、第2の磁性層5とを連続的に有する積層構造を有する。これ等の層3、4、5はスピントラップ三重層を形成する。本発明において、層2は、スパッターガスとしてNeを用いたHVマグネトロンスパッター堆積により設けた。この場合の特定のスパッターパラメータは以下の通りであった。

バックグラウンド圧力 $2.66 \times 10^{-5} \text{Pa}$ (0.2 マイクロトル)

スパッターガス圧力 1.06Pa (8 ミリトル)

基板保持器温度 200°C

この特定例において、基板1はガラス板である。磁性層3、5は例えばFe、Co、Ni又はこれらの合金の1種（例えばパーマロイ）を含むことができる。非磁性層4は例えばCuを含むことができる。これ等の種々の層の例示的な厚さは以下の通りである。

層2 : 50 nm

層3 : 6 nm

層4 : 3 nm

層5 : 8 nm

特定例において、磁性層3、5を互いに中間層4をまたいで強磁的に結合させる。従って、外部磁界がないと、層3、5の磁化は相互に平行である。

他の代案的例において、いわゆる磁気アニーリングを磁性層3、5の成長中に用いて、これらの磁化が外部磁界がない場合にはほぼ相互に垂直となるようにする。このようなセンサは、例えばEP 594 243に記載されている（但し用いられる交換バイアシング材料はNiOではなくFeMnである）。

例3

図3は、本発明の磁気抵抗磁気読み取りヘッド（磁界センサ）の一部分の線図的斜視図である。このヘッドは電気接続部65を有する変換器S（例えば例1に記載したAMRセンサ又は例2に記載したGMRセンサ）を備える。このヘッドはさらに、磁束ガイド59、59'を備え、これらは磁気回路を形成するように

変換器に対して配置されている。端面 61、61' はヘッドの磁極面の一部を形成し、磁気間隙 63 は前述の端面 61、61' の間に位置する。

磁気媒体、例えば磁気テープ、ディスク又はカードが端面 61、61' の前をこれに近接して通過すると、該媒体に磁氣的に蓄積された情報は変化する磁束を前述の磁気回路中に発生し、またこの磁束は変換器 S を介して供給される。変換器 S は磁束の変化を電気抵抗の変化に書き換え、これを電気接続部 65 を介して測定することができる。

また、ヘッドは電氣的コイルを備えることができ、このコイルを磁気媒体上の磁気情報の記録に用いることができる。

例 4

図 4 は種々のスパッターガス (Ar、Ar+Ne、Ar+He、Ne) を用いてスパッター堆積したガラス/NiO/パーマロイ試料に関する交換バイアシング磁界 H_{eb} (kA/m) のスパッターガス圧力 p_s (Pa) への依存性を示すグラフである。スパッターした試料はすべて次の組成

ガラス/50nmNiO/6nmNi₈₀Fe₂₀/6nmCu

を有しており、Cu 層の目的はパーマロイ層を酸化から保護することであった。グラフ中の線は見やすいようにするためのものである。

H_{eb} 測定はすべて室温 (290 K) で SQUID 磁気計を用いて実施した。「Ar+Ne」に関するデータは分圧比が 1 : 1 の Ar と Ne との混合物に関し、一方「Ar+He」に関するデータは分圧比が 3 : 1 の Ar と He との混合物に関する。他方、「Ar」及び「Ne」に関するデータはそれぞれ純粋な Ar 及び Ne に関する。

グラフから、任意の p_s 値について、 H_{eb} の対応する値は Ar について最低であり、Ne について最高であり、混合物 Ar+He 及び Ar+Ne について中間的な値であることが明らかである。

図 5 は、前述したのと同じのガラス/NiO/パーマロイ試料に関する保磁磁界 H_c (kA/m) のスパッターガス圧力 p_s (Pa) への依存性を示すグラフである。グラフから、任意の p_s 値について、 H_c の対応する値は Ar について最も高くなっており、Ne 又は He を含むスパッターガスを用いた場合に著しく低く

なっていることが分かる。

例 5

図 6 は Ne 原子が本発明の磁界センサ中に存在することを明らかにする本発明の磁界センサに対し実施した熱ガス脱離実験の結果を示すグラフである。

これらの実験の各々において、例 1 に記載した磁界センサを、Zr-C ゲッタを備えた真空室中に配置した。各試料を石英管中に配置し、室中を排気して所定のバックグラウンド圧力とした後に約 500℃ の温度に加熱した。この温度を長時間 t に亘り維持し、Ne ガスを「不所望」ガス、例えば H_2O 、 CO_2 、 C_xH_y 等と共に試料から放出させた。ゲッタを約 400℃ の温度に維持し、ゲッタにこれらの不所望ガス原子を吸収させた。しかし Ne はゲッタにより吸収されず、放出された Ne 原子の量 Q_{Ne} を質量分析法を用いて測定することができた。

図 6 に Q_{Ne} ($Pa \cdot l/m^2$) を t (時間) の関数として種々のセンサについてプロットしたものであり、各センサは交換バイアシング層を設ける際に種々の Ne スパッターガス圧力 (即ち 6 ミリトル (▲)、8 ミリトル (○) 及び 11 ミリトル (■)) を用いて製造したものである。グラフから、Ne 原子が全てのセンサに存在するのが明らかである。

例 6

例 1 及び 2 において、NiO 交換バイアシング層は基板と接触している。他の代案的実験において、本発明者等は次の組成を有する複数の「逆」センサを製造した。

Si (基板) / 6 nm Ni₈₀Fe₂₀ / 50 nm NiO

これ等のセンサ全てにおいて、Ni₈₀Fe₂₀ 層を 5 ミリトルの圧力の Ar 中で、15 kA/m の磁界中でスパッターした。しかし、種々のセンサにおける NiO 交換バイアシング層は、次の表に示すように、種々のスパッターガス及び種々のスパッターガス圧力を用いてスパッターした。

表

センサ	ガス	ガス圧力	H_{eb}	H_c
1	Ar	1	3.8	7.4
2	Ar	3	1.6	6.1
3	Ar + Ne	2	12.2	2.9
4	Ne	6	18.5	9.1
5	Ne	7	34.3	7.9

(スパッター) ガス圧力はミリトルで表した。 H_{eb} 及び H_c を Oe ($1 Oe = (10^3 / 4\pi) A m^{-1}$) で表し、これは SQUID 磁気計を用いて (290 K で) 測定した。全ての堆積は室温で進行させた。

表から、純粋な Ar をスパッターガスとして用いると (センサ 1 及び 2)、 $H_c > H_{eb}$ であるために実用的でないセンサとなることが明らかである。一方、Ne をスパッターガス中に導入すると (センサ 3～5)、 $H_{eb} > H_c$ である状況が得られ、また H_{eb} の数値は遙かに大きくなった。

4. 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の特定例の磁界センサ (AMR センサ) の一部分の斜視図である。

図 2 は本発明の他の例の磁界センサ (GMR センサ) の一部分の断面図である。

図 3 は磁束ガイド及び電気接続部を有する本発明の磁気読み取りヘッド (磁界センサ) の斜視図である。

図 4 は種々のスパッターガスを用いてスパッター堆積したガラス / NiO / パーマロイ試料に関する交換バイアシング磁界 H_{eb} ($k A / m$) のスパッターガス圧力 p_s ($P a$) への依存性を示すグラフである。

図 5 は図 4 と同一の試料に関する保磁磁界 H_c ($k A / m$) のスパッターガス圧力 p_s ($P a$) への依存性を示すグラフである。

図 6 は Ne 原子が本発明の磁界センサ中に存在することを明らかにする本発明の磁界センサについて実施した熱ガス脱離実験の結果を示すグラフである。」