(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4939683号
(P4939683)
(45)発行日　平成24年5月30日(2012.5.30)　(24)登録日　平成24年3月2日(2012.3.2)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 43/08 (2006.01)　H01L 43/08　Z
G01R 33/09 (2006.01)　G01R 33/06　R

請求項の数 8　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-307441
(22)出願日　平成11年9月22日(1999.9.22)
(65)公開番号　特開2001-94175(P2001-94175A)
(43)公開日　平成13年4月6日(2001.4.6)
審査請求日　平成18年8月21日(2006.8.21)
審判番号　不服2010-22552(P2010-22552/J1)
審判請求日　平成22年10月6日(2010.10.6)

(73)特許権者　000173795
公益財団法人電磁材料研究所
宮城県仙台市太白区八木山南２丁目１－１
(74)代理人　100099944
弁理士　高山　宏志
(72)発明者　小林　伸聖
宮城県仙台市太白区土手内３丁目４番１０号　コーポまつだＡ－１０１
(72)発明者　大沼　繁弘
宮城県仙台市人来田１丁目２７番２７号
(72)発明者　増本　健
宮城県仙台市青葉区上杉３丁目８番２２号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高電気比抵抗磁気抵抗膜

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
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って、絶縁物マトリックスが、ベリリウム，マグネシウム，アルミニウム，カルシウムおよびバリウムから選ばれる１種または２種以上の元素のフッ化物と不可避の不純物からなり、磁性グラニュールが鉄、コバルトあるいは鉄とコバルトとの合金と不可避の不純物からなり、超常磁性的磁化特性を示し、さらに、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^5μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有することを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜。
【請求項２】
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って、絶縁物マトリックスが、ベリリウム，マグネシウム，アルミニウム，カルシウムおよびバリウムから選ばれる１種または２種以上の元素のフッ化物と不可避の不純物からなり、磁性グラニュールが、分極率の大きな鉄－パラジウム合金，鉄－白金合金，コバルト－白金合金、またはホイスラー合金と不可避の不純物からなり、超常磁性的磁化特性を示し、さらに、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^5μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有することを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜。
【請求項３】
絶縁物マトリックスが、結晶相であることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜。

【請求項４】
請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜と、絶縁物、非磁性物質あるいは強磁性物質からなる薄膜を交互に積層して作製された多層膜で、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を有する高電気比抵抗磁気抵抗膜。
【請求項５】
１００℃以上８００℃以下の温度で焼鈍したもの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項に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜。
【請求項６】
前記磁気抵抗膜は、基板の温度を１００℃以上８００℃以下の温度に設定して作製される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項に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜。
【請求項７】
請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜からなる磁気ヘッド。
【請求項８】
請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜よりなる磁気センサ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、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において、絶縁物マトリックスがフッ化物からなることを特徴とし、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^{5}μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有する高電気比抵抗磁気抵抗膜に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
種々の磁界検出のために、ホール素子や磁気抵抗（ＭＲ）素子が用いられている。これらの磁界センサーは、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あるいは水道流量計などの回転磁界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】
電池を電源とする磁界センサーは、電池の消耗を避けるために、なるべく小さな電流で駆動する必要がある。しかし、ホール素子は、素子に流す電流値に比例して感度が大きくなるので、小さな電流では十分な感度は得られない。一方、パーマロイなどのＡＭＲ材料や金属人工格子は電気比抵抗が小さく、電池の供給する電圧に対し大きな電流が流れてしまうので、電池の消耗が早い。電池の長寿命化のためには、素子の電気抵抗を上げて電流値を抑える必要があり、極めて精度よく微細パターンに加工するなどの工夫が必要となっている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
電池を電源とする省電力型の磁気センサでは、大きな電流値でなければ出力の得られないホール素子は、用いることはできない。このため、ＭＲ材料が用いられているが、電気比抵抗が小さいために、微細パターンに加工するなどの工程が必要となる。ＭＲ材料の電気比抵抗が大きければ、素子に流す電流は少なくなり、電池の消耗が押さえられる。また、微細加工の必要も無くなり、磁気センサーの製造工程が大幅に簡略化されることが考えられる。そこで、本発明者らは、大きな電気比抵抗を有し、なお且つ大きなＭＲ比を有する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、大きな電気比抵抗を有し、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、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において、絶縁物マトリックスがフッ化物からなることを特徴とする材料で、室温で３％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^5μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有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Ｃｏあるいは合金円板上に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、あるいは金属ターゲットとフッ化物ターゲットを同時にスパッタして行う。また、基板温度を１００～８００℃の範囲の適当な温度に保ちながら成膜するか、あるいは成膜後１００～８００℃の範囲の適当な温度で熱処理することにより、ＭＲ特性を改善することが出来る。

【０００７】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、第１発明は、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って、絶縁物マトリックスが、ベリリウム，マグネシウム，アルミニウム，カルシウムおよびバリウムから選ばれる１種または２種以上の元素のフッ化物と不可避の不純物からなり、磁性グラニュールが鉄、コバルトあるいは鉄とコバルトとの合金と不可避の不純物からなり、超常磁性的磁化特性を示し、さらに、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^5μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有することを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【０００８】

第２発明は、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って、絶縁物マトリックスが、ベリリウム，マグネシウム，アルミニウム，カルシウムおよびバリウムから選ばれる１種または２種以上の元素のフッ化物と不可避の不純物からなり、磁性グラニュールが、分極率の大きな鉄－パラジウム合金，鉄－白金合金，コバルト－白金合金、またはホイスラー合金と不可避の不純物からなり、超常磁性的磁化特性を示し、さらに、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^5μΩｃｍ以上の電気比抵抗を有することを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【０００９】

第３発明は、第１発明または第２発明において、絶縁物マトリックスが、結晶相であることを特徴とする、高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【００１０】

第４発明は、第１発明ないし第３発明のいずれかに記載の高電気比抵抗磁気抵抗膜と、絶縁物、非磁性物質あるいは強磁性物質からなる薄膜を交互に積層して作製された多層膜で、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を有する高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【００１１】

第５発明は、上記第１発明ないし第４発明のいずれかにおいて、１００℃以上８００℃以下の温度で焼鈍したものであることを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【００１２】

第６発明は、上記第１発明ないし第５発明のいずれかにおいて、前記磁気抵抗膜は、基板の温度を１００℃以上８００℃以下の温度に設定して作製されることを特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【００１３】

第７発明は、上記第１発明ないし第６発明のいずれかの高電気比抵抗磁気抵抗膜よりなる磁気ヘッドを提供する。

【００１４】

第８発明は、上記第１発明ないし第６発明のいずれかの高電気比抵抗磁気抵抗膜よりなる磁気センサを提供する。

【００１６】

【作用】

本発明の磁気抵抗膜は、ナノサイズの磁性微粒子（グラニュール，例えばＦｅ，Ｃｏ，ＦｅＣｏ，ＦｅＮｉ，ＦｅＰｄ，ＦｅＰｔ，ＣｏＰｔ，ＦｅＡｌＳｉ，Fe_3O_4，フェライト，ホイスラー合金等）と、それを取り囲む絶縁性フッ化物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ＭＲ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。膜の電気比抵抗が10^5μΩｃｍ未満の場合では、電流は部分的につながった金属粒子を自由に流れ、トンネル伝導は起こらない。このためＭＲは、生じない。また、電池の消耗を考慮すると、電気比抵抗がより大きい方が電流を小さく押さえることが可能で、電池の寿命が長くなる。

【００１７】

フッ化物は、大きな生成熱を有し化学的にも極めて安定である。このため、スパッタ法や電子線蒸着法等を用い、磁性体と同時蒸着することによって、容易にナノグラニュラー構造膜が得られることが考えられる。一方、スピン依存トンネル伝導に起因するＭＲでは、ＭＲ比は用いる磁性体の分極率が大きいほど大きな値を示すことが知られている。鉄－パラジウム，鉄－白金，コバルト－白金合金あるいはホイスラー合金は、大きな分極率を有することが計算によって求められている（Ｖ．Ｉ．ａｎｉｓｉｍｏｖ　ｅｔ　ａｌ，Ｐｈｙｓ．Ｍｅｔ．Ｍｅｔａｌｌ．６８（１９８９）５３）。このように本発明では、分極率の大きな磁性体を用いることによって、大きなＭＲ比を有する磁気抵抗膜が実現できる。

【００１８】

本発明の磁性薄膜は、単層の厚い膜でも十分磁気抵抗効果を示すが、他の絶縁物（例えばAlN，SiO_2，ＢＮ，ZrO_2，Al_2O_3，MgF_2等）、非磁性物質（例えばＣｒ，Ｃｕ，Ａｇ等）あるいは強磁性物質（例えばＦｅ，Ｃｏ，ＦｅＣｏ，ＦｅＮｉ等）からなる層と交互に積層してもよい。積層する中間層の物質や膜厚の組み合わせによって、膜応力の軽減、柱状構造の発達の抑制、磁性層間の静磁結合による軟磁性の改善と、それにもとづく磁気抵抗の磁場感度の向上などの様々な効果が現われる。同様な特性の改善が、成膜中の基板加熱や熱処理を施す事により行なわれる。具体的には、磁界中あるいは無磁界中において、１００℃以上８００℃以下の温度で基板を加熱するかまたは熱処理することにより、内部応力の緩和と相分離の促進が生じ、特性が改善される。

【００１９】

【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１〕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、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。

【００２０】

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て、電気比抵抗値（ρ）と０～１５　ｋＯｅの磁界中での磁気抵抗効果（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、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折法によって決定した。前記の方法で作製した薄膜の組成と諸特性を表１に示す。

【００２１】

【表１】

試料番号	膜組成	MR比 $\Delta\rho/\rho_0$(%)	電気比抵抗 ρ（$\mu\Omega$cm）
3	$Fe_{32}Mg_{22}F_{46}$	8.2	2.4×10^{9}
13	$Fe_{26}Co_{12}Mg_{18}F_{44}$	8.3	5.8×10^{6}
17	$Fe_{32}Ba_{25}F_{43}$	7.8	8.2×10^{8}
22	$Fe_{34}Ca_{23}F_{43}$	7.7	9.9×10^{5}
58	$Fe_{21}Pt_{11}Mg_{22}F_{46}$	11.0	9.8×10^{9}
61	$Fe_{27}Pd_{11}Be_{21}F_{41}$	11.3	7.2×10^{8}
82	$Fe_{10}Co_{24}Ca_{23}F_{43}$	10.2	2.4×10^{9}
103	$Co_{35}Al_{21}F_{44}$	7.6	2.3×10^{9}
105	$Co_{36}Mg_{19}F_{45}$	8.0	2.5×10^{9}
123	$Co_{23}Pt_{11}Ca_{23}F_{43}$	11.6	1.2×10^{8}
156	$Cu_{20}Mn_{10}Al_{10}Ca_{19}F_{41}$	12.3	3.3×10^{9}
	比較合金パーマロイ	1.5～2.0	12

【００２２】

表１に示す通り、これらのサンプルのＭＲ比はいずれも７．６％以上で、電気比抵抗はいずれも10^{5}μΩｃｍ以上であり、トンネル伝導に起因したＭＲを示すことがわかる。実用材料のパーマロイと比較すると、電気比抵抗が非常に大きい。図１には試料番号３のＭＲ曲線および磁化曲線を、図２には試料番号１０５の膜のＭＲ曲線および磁化曲線を示す。磁化曲線は、保磁力がほとんど零で、この膜が超常磁性的磁化特性を有することを示している。また、ＭＲ曲線は磁化曲線によく対応し、この膜がグラニュラータイプのＭＲ特性を有することがわかる。図３には試料番号３のＸ線回折図形を、図４には試料番号１０５の膜のＸ線回折図形を示す。いずれの場合も、２θが２７°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４５°付近には膜中の磁性グラニュール（鉄，コバルト）に対応する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微粒子とフッ化物相の２相からなるナノグラニュラー構造を有していることがわかる。また、MgF_2からのピークは鋭く、マトリックスを形成するフッ化物は、結晶相であることがわかる。絶縁物マトリックスが結晶相であるために、欠陥が少なく、高電気比抵抗が得られる。

【００２３】

〔実施例２〕基板温度

図５には、実施例１の条件下で、基板温度を１００℃～８５０℃の温度範囲で変えて作製した試料番号５８の膜のＭＲ比と、基板温度の関係を示す。ＭＲ比は、基板温度１００℃以上で増加し、約５００℃で最大値を示す。そして約６００℃以上の温度では減少するが、８００℃においても基板加熱しない場合よりも大きな値を示す。８５０℃以上の温度でＭＲ比が大きく減少するのは、成膜中に原子の拡散が起こり、グラニュラー構造が得られないためである。図５から明らかなように、１００℃以上８００℃以下の温度範囲で基

板温度を上げて成膜することによって、膜のＭＲ比が向上する。

【００２４】

〔実施例３〕熱処理

熱処理は、実施例１に示す方法で作製した膜を、無磁界中および1×10^{-6}Ｔｏｒｒ以下の真空中で、８５０℃以下の任意の温度で約１時間保持した。図６には、試料番号２２の単層膜と多層膜の熱処理温度とＭＲ比の関係を示す。ＭＲ比は、熱処理温度１００℃以上で増加し、約５００℃で最大値を示す。そして約６００℃以上の温度では減少するが、８００℃においても熱処理しない場合よりも大きな値を示す。８５０℃以上の温度でＭＲ比が大きく減少するのは、膜中の原子が拡散しグラニュラー構造が壊れるためである。また、単層膜と多層膜を比較すると、７００℃以下の熱処理温度範囲において、多層膜の方が大きなＭＲ比を示すことがわかる。図６から明らかなように、成膜後１００℃以上８００℃以下の温度範囲で熱処理することによって、膜のＭＲ比が向上し、さらに多層化することによってＭＲ比が向上する。

【００２５】

【発明の効果】

本発明の高電気比抵抗磁気抵抗膜は、フッ化物からなる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、室温で７．６％以上の磁気抵抗比を示し、且つ10^{5}μΩｃｍ以上の高い電気比抵抗を有する。このため、素子に流れる電流値を低減することができ、電池の長寿命化が可能であるため、電池を電源とする各種ＭＲ磁界センサに好適であり、その工業的意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】　$Fe_{32}Mg_{22}F_{46}$合金膜のＭＲ曲線と磁化曲線を示す特性図である。

【図２】　$Co_{36}Mg_{19}F_{45}$合金膜のＭＲ曲線と磁化曲線を示す特性図である。

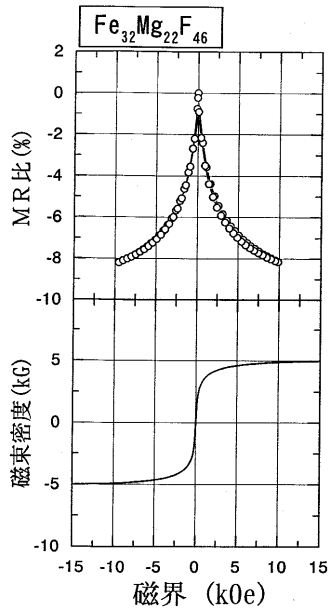
【図３】　$Fe_{32}Mg_{22}F_{46}$合金膜の構造を示すＸ線回折図形である。

【図４】　$Co_{36}Mg_{19}F_{45}$合金膜の構造を示すＸ線回折図形である。

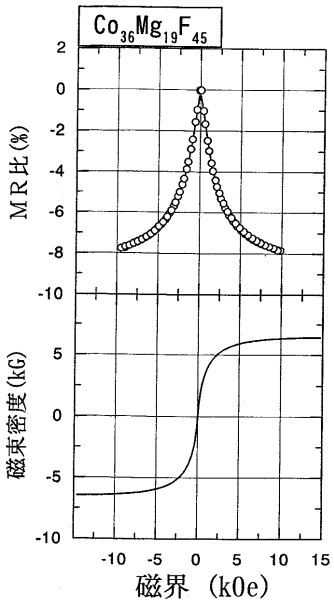
【図５】　基板温度を変えて作製した、$Fe_{21}Pt_{11}Mg_{22}F_{46}$合金膜のＭＲ比と基板温度との関係を示す特性図である。

【図６】　$Fe_{34}Ca_{23}F_{43}$合金膜について、単層膜と、Al_2O_3を介して１０層積層した多層膜のＭＲ比と熱処理温度との関係を示す特性図である。

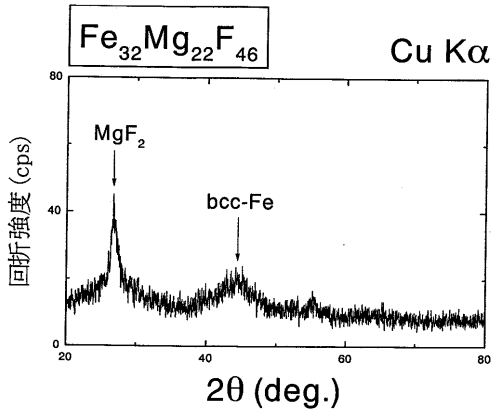
【図１】


Fe32Mg22F46
MR比 (%)
磁束密度 (kG)
磁界 (k0e)

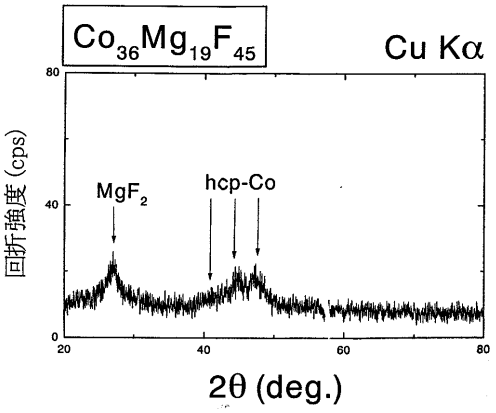
【図２】


Co36Mg19F45
MR比 (%)
磁束密度 (kG)
磁界 (k0e)

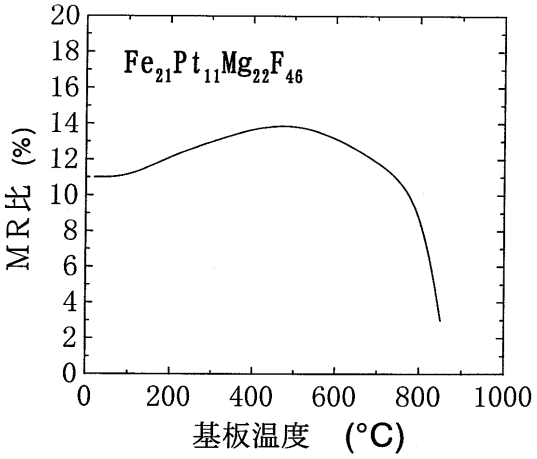
【図３】


Fe32Mg22F46
Cu Kα
MgF2
bcc-Fe
回折強度 (cps)
2θ (deg.)

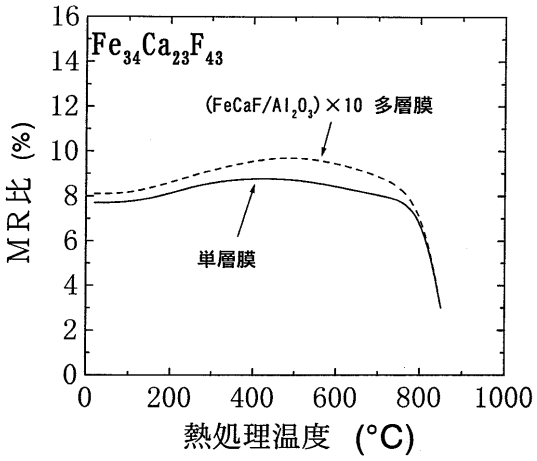
【図４】


Co36Mg19F45
Cu Kα
MgF2
hcp-Co
回折強度 (cps)
2θ (deg.)

【図５】


Fe21Pt11Mg22F46
MR比 (%)
基板温度 (°C)

【図６】


$Fe_{34}Ca_{23}F_{43}$
$(FeCaF/Al_2O_3)\times10$ 多層膜
単層膜
MR比 (%)
熱処理温度 (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
200
400
600
800
1000

フロントページの続き

合議体
審判長　齋藤　恭一
審判官　西脇　博志
審判官　小川　将之

(56)参考文献　特開平１０－９２６３９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３０８３１３（ＪＰ，Ａ）