【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18年10月5日(2006.10.5)

【公開番号】特開2001-94175(P2001-94175A)
【公開日】平成13年4月6日(2001.4.6)
【出願番号】特願平11-307441
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｌ　43/08　　(2006.01)
Ｇ０１Ｒ　33/09　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｌ　43/08　　Ｚ
Ｇ０１Ｒ　33/06　　Ｒ

【手続補正書】
【提出日】平成18年8月21日(2006.8.21)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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において、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，カルシウムあるいは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、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において、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，カルシウムあるいは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、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３％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、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、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高電気比抵抗磁気抵抗膜よりなる磁気センサ。

【請求項９】請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の、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高電気比抵抗磁気抵抗膜よりなる磁気メモリー。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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において、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，カルシウムあるいは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、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特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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において、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，カルシウムあるいは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、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特徴とする高電気比抵抗磁気抵抗膜を提供する。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】

第４発明は、上記第１発明ないし第３発明のいずれか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３％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。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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、室温で３％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よりなる磁気ヘッドを提供する。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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、室温で３％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よりなる磁気センサを提供する。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
第９発明は、上記第１発明ないし第６発明のいずれかの、室温で３％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よりなる磁気メモリーを提供する。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
表１に示す通り、これらのサンプルのＭＲ比はいずれも３％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。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】図面の簡単な説明
【補正方法】変更
【補正の内容】
【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。