

-平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19560715  
 研究課題名(和文) 超小型・超省電力磁気センサのための金属-絶縁体ナノグラニューラーTMR材料の開発  
 研究課題名(英文) Development of metal-insulator nano-granular TMR materials for micro and super-power-saving magnetic sensor.  
 研究代表者  
 小林 伸聖 (KOBAYASHI NOBUKIYO)  
 (財)電気磁気材料研究所 研究開発事業部 電磁気材料グループ 主席研究員  
 研究者番号：70205475

研究成果の概要(和文)：次世代高性能省電力磁気センサである GIGS に用いられる金属-絶縁体ナノグラニューラーTMR膜の高性能化を目的とし、膜組成、作製条件、および膜構造のTMRに及ぼす影響を詳細に検討した。その結果、以下の成果を得た。1) 新組成系であるFeCo-(Si)-AlF系膜のTMRの加熱に対する挙動は、良好な耐熱性を示す。2) 加熱基板上に作製した膜は、良好な耐熱性を示し、弱磁界でTMRの大きな磁界感度を有する。3)微量Siを含む膜は、加熱による構造変化が抑制され、そのためにTMRの良好な耐熱性を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated TMR and related properties of the metal-insulator nano-granular TMR films used for GIGS which is a next-generation highly efficient power-saving magnetic sensor by examining film composition, production conditions, and film structure in detail. As a result, 1) FeCo-(Si)-AlF films, these are new composition films, have good heat resistance of TMR. 2) TMR of the films prepared on the heating substrate shows good heat resistance, and has good sensitivity in a small magnetic field. 3) The structure of the films which contain a little Si doesn't change by heating. It is the reason of good heat resistance of TMR.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	720,000	4,160,000

研究分野：磁性薄膜材料

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：磁性薄膜 磁気抵抗効果 グラニューラー 高電気抵抗 省電力

## 1. 研究開始当初の背景

近年、いわゆる“ロボット”関連技術の進展が目覚しく、産業用ロボットのみならず、公共、福祉・医療、さらに家事援助や娯楽など広範な分野にわたり、一般社会で働く、多岐・多様な機能性を有したロボットの実用化

が急速に求められている。これら一般社会の分野では、定型の反復作業が主であった産業用ロボットに比べ、不定形でより高度な機能が要求される。これらロボットには多数のセンサが用いられており、ロボット技術発展のためには、各種センサの開発及び高性能化が必須である。ロボットの一般家庭環境への利

用を考慮すると、人間サイズ以下への更なる小型・軽量化、また、バッテリーがエネルギー源となることから、小型且つ省電力特性に優れたセンサが必要である。各種センサの中で磁気センサは、エンコーダー等に用いられ、回転・位置・角度センサとしてロボットの随所に用いられている。

我々の開発したグラニューレーンギャップ磁気センサ(GIGS)は、高感度であると同時に、原理的に微細化によって性能の劣化が無いためにセンサ素子の小型化に適している。また高い電気抵抗(数百  $k\Omega$  ~ 数  $M\Omega$ )を有するため、消費電力が極めて小さい(従来磁気センサの  $1/10 \sim 1/100$  以下)ことが特徴である。GIGS には、金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料が用いられている。金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料は、ナノメートルサイズの磁性金属グラニューールと、それを取り囲むように存在する絶縁体の薄い粒界相からなるナノグラニューレーン構造を有している。電気伝導は磁性金属グラニューール間の薄い絶縁相のトンネルバリアを電子がトンネルすることによって起こり、 $1 \times 10^2 \mu\Omega m$  以上の大きな電気抵抗率を有し、トンネルする電子の伝導率が絶縁相を挟んで隣り合う磁性金属グラニューールの磁化の相対的な向きの違いにより変化するトンネル型の磁気抵抗効果(TMR)を示す。これらの金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料は種々の磁性金属と絶縁体の組み合わせにおいて報告されているが、我々の見出した  $FeCo-MgF$  ナノグラニューレーン膜は、室温において金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料最大の 14%以上の磁気抵抗(MR)比を示す。GIGS の出力特性は用いる金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料のMR比の値によって決定し、MR比の大きな材料を用いることによりGIGSの出力は向上する。また、より高い電気抵抗率の材料を用いることによって、電気抵抗が大きく省電力特性に優れたGIGSを実現することが可能となる。

近年、金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料と同様の原理によってTMRを示すトンネル接合膜(MTJ)において、単結晶  $Mg-O$  をトンネルバリアに用いた場合において、従来のアモルファス  $Al-O$  トンネルバリアを用いた場合に比べ、数十倍以上も大きなMR比を示すことが報告された。残念ながら、MTJは複雑な多層構造を有し、作製工程も複雑且つ特殊であるため、本研究が目指すGIGSに用いることは出来ない。しかしながら、この事実は、同様の原理によってTMRを示す金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料においても、さらに大きなMR比を示す材料を得ることが実現可能であることを示唆している。すなわち、これまでの金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料の絶縁相の構造はアモルファスか欠陥の多い多結晶であったが、絶縁相の欠陥を減少

させ且つ結晶性を向上させることによって、従来よりも大幅にMR比の大きな材料が得られる可能性があり、これを用いることによって、従来品に比べ大幅に高性能のGIGSが実現する。

## 2. 研究の目的

高性能のGIGSを実現するためには、従来よりも機能性に優れた金属-絶縁体グラニューレーン材料の開発が必要である。ナノメートルサイズの磁性金属グラニューールと、それを取り囲むように存在する絶縁体の薄い粒界相からなるナノグラニューレーン構造においては、ナノメートルオーダーの僅かな構造変化により特性が大きく変化することが考えられる。

本研究では、意図的に金属-絶縁体ナノグラニューレーン材料の構造を制御する手法を見出すことによって、実用的に優れたナノグラニューレーン材料を開発することを目的とする。そのために、特に膜組成および成膜条件に着目して薄膜試料を作製し、作製された薄膜試料の構造とTMRを明らかにすることによって、より大きなTMRを示すなど、優れた機能性を示す材料を得るための指針を見出す。

## 3. 研究の方法

上記の目的に対し、主に以下の二つの項目に関し検討した。

①膜組成の検討：フッ化物の中で、 $AlF_3$ は極めて安定であり、加熱すると分解せずに昇華する。このように安定な絶縁体を用いることにより、磁性金属と絶縁体が交じり合わずに、より分離された状態のグラニューレーン構造膜が得られる可能性が高い。本研究では、新組成系である磁性金属が(Fe-Co)合金、絶縁体が $AlF_3$ からなるナノグラニューレーン膜を作製し、TMRおよび関連特性を測定した。さらに、少量の添加元素(Si)の効果についても検討した。

②成膜条件の検討：薄膜試料は、スパッタ成膜法を基本としたタンデム法で作製する。タンデム法とは、金属ターゲットと絶縁体ターゲットの直上を基板が交互に通過するように基板ホルダーを回転させて薄膜を作製する方法である。この方法では、膜組成と独立にグラニューールの粒径を制御することが可能である。スパッタ薄膜の結晶性は、成膜時の基板温度に大きく依存する。基板を加熱することによって、膜中の絶縁体からなるトンネルバリアの結晶性の制御を試みた。

## 4. 研究成果

### (1)新組成系材料の発見

FeCo-AlF系において、従来材料のTMR最大値と同等の12%(室温)のMR比( $\Delta\rho/\rho_0$ )を示す膜が得られた。図1には、 $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{15}\text{F}_{45}$ 膜のMR曲線を示す。膜は、印加磁界800kA/mにおいて12%以上のMR比を示すことがわかる。図中には $-(M/M_{400})^2$ を合せて示した。なお、 $M$ は試料全体の磁界方向の磁化、また $M_{400}$ は試料の印加磁界400kA/mにおける磁化の値である。MR曲線と $-(M/M_{400})^2$ は非常によく対応しており、この膜がグラニューライプのTMRを示すことが分かる。

また、図2に示すように、従来材料(Co-Al-O系、FeCo-MgF系)では、電気抵抗率 $\rho_0=10^4\sim 10^6\mu\Omega\text{m}$ の範囲で大きなTMRを示す材料が存在しないが、FeCo-AlF系はちょうどその領域において大きなTMRを示す。このことは、FeCo-AlF膜をGIGSに用

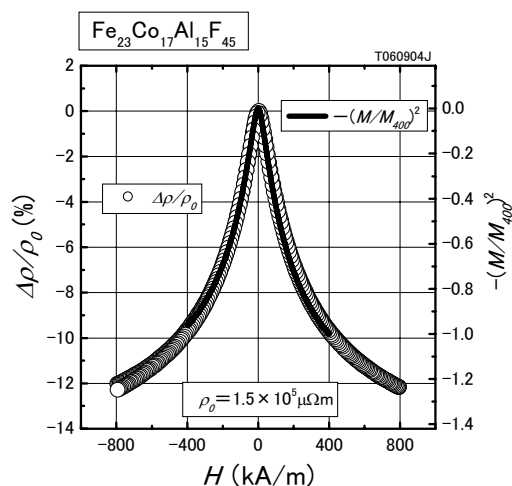


図1  $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{15}\text{F}_{45}$ 膜のMR曲線、および $-(M/M_{400})^2$ 曲線。

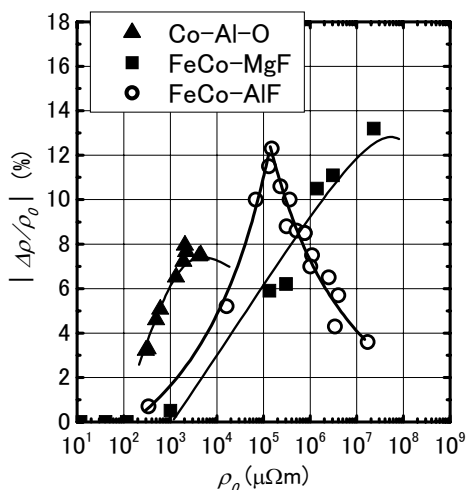


図2 FeCo-AlF系膜とCo-Al-O系およびFeCo-MgF系膜のMR比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )と電気抵抗率( $\rho_0$ )の関係。

いることによって、素子抵抗値などの仕様範囲・設計の自由度が大幅に拡大することを意味する。

図3には、 $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{15}\text{F}_{45}$ 膜の800kA/m、および特に応用に重要な弱磁界160kA/mでのMR比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )と熱処理温度の関係を示す。図中には比較のために従来材料であるFeCo-MgF膜の結果(800kA/m)も合せて示した。 $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{15}\text{F}_{45}$ 膜において、TMRは550Kまでの加熱に対し安定であり、従来材料に勝る良好な耐熱性を示している。

## (2)微量添加元素の効果

FeCo-AlF系に関し、更なるTMRおよび耐熱性の向上を目的として、微量のSi添加の効果について検討した。

図4には、Siを含まないFeCo-AlF膜と3at.%Siを含む膜の $|\Delta\rho/\rho_0|$ と $\rho_0$ の関係を示す。Siを含まない場合に対し、約3at.%Siを含む膜において、高電気抵抗域でMR比が

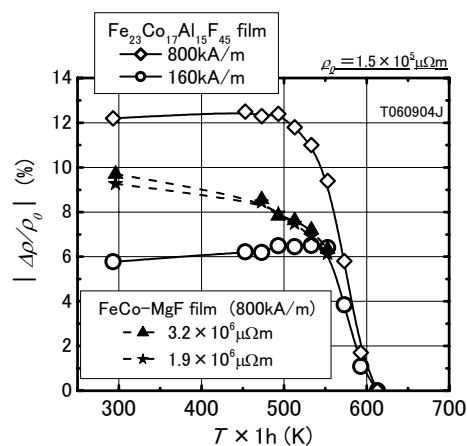


図3  $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{15}\text{F}_{45}$ 膜およびFeCo-MgF膜の熱処理温度とMR比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )の関係。

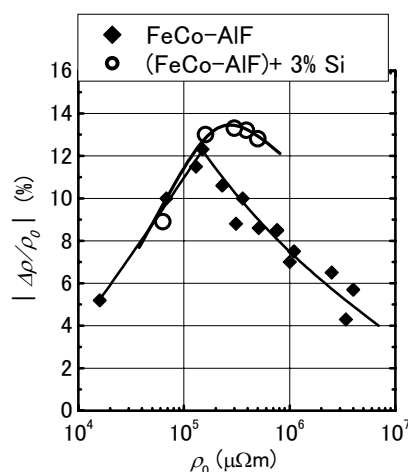


図4 Siを含まないFeCo-AlF膜と3at.%Siを含む膜のMR比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )と電気抵抗率( $\rho_0$ )の関係。

増加することが分かった。さらに、熱処理温度による  $|\Delta\rho/\rho_0|$  および  $\rho_0$  の変化を検討した結果(図 5)、Si を含む場合において加熱後のそれらの値の変化は小さく、Si を含まない場合に対して、約 50K 程度高い耐熱性を示す。

### (3)成膜条件(基板加熱)の効果

加熱基板上に作製した(Fe-Co)-(Mg-F)ナノグラニュー膜は、良好な耐熱性を示し、それらの TMR は、成膜時の基板温度未満の加熱に対し安定であることを見出した。表 1 に示すように、623K の基板上に作製した場合の  $|\Delta\rho/\rho_0|$  および  $\rho_0$  の値は、473K で 200 時間保持の長時間加熱に対しても不変であり、良好な耐熱性を有する。

また、基板温度 673K の基板上に作製した膜は、約 14%(800kA/m、室温)の MR 比を示し、GIGS の応用で必要である 160kA/m の弱い磁界中でも、約 10%の大きな値を示した。

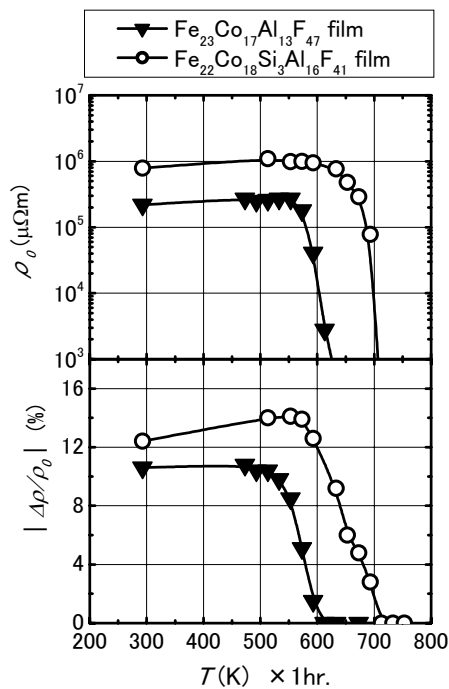


図 5 Fe<sub>23</sub>Co<sub>17</sub>Al<sub>13</sub>F<sub>47</sub> 膜 および Fe<sub>22</sub>Co<sub>18</sub>Si<sub>3</sub>Al<sub>16</sub>F<sub>41</sub> 膜の熱処理温度と電気抵抗率( $\rho_0$ )およびMR比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )の関係。

表 1 625K の基板上に作製した FeCo-AlF 膜の成膜状態の MR 比( $|\Delta\rho/\rho_0|$ )および電気抵抗率( $\rho_0$ )。

成膜状態 基板温度 673K		425K × 200hr.	
$ \Delta\rho/\rho_0 $ (%)	$\rho_0 \times 10^6$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	$ \Delta\rho/\rho_0 $ (%)	$\rho_0 \times 10^6$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )
10.8	9.6	10.4	10.0

### (4)膜構造解析

高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)を用い、得られた薄膜試料の構造を詳細に検討し、Si の添加による加熱後の膜構造変化の違いを明らかにした。

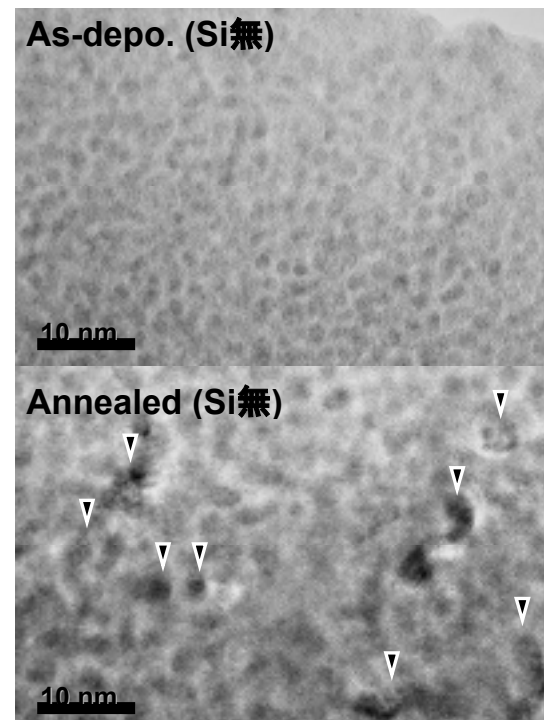


図 6 Si を含まない Fe<sub>23</sub>Co<sub>17</sub>Al<sub>13</sub>F<sub>47</sub> 膜の成膜状態と熱処理温後 (573K) の HRTEM 像。

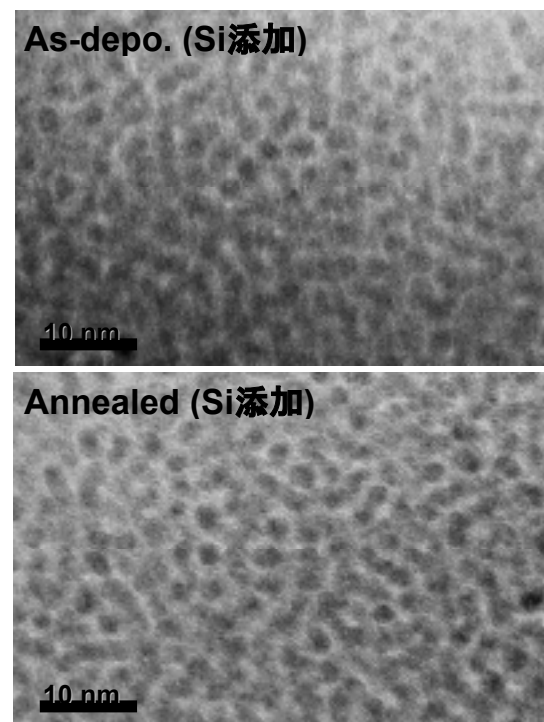


図 7 3at.%Si を含む FeCo-Si-AlF 膜の成膜状態と熱処理温後 (573K) の HRTEM 像。

図6にはSiを含まない $\text{Fe}_{23}\text{Co}_{17}\text{Al}_{13}\text{F}_{47}$ 膜、図7には3at.%Siを含む $\text{Fe}_{22}\text{Co}_{18}\text{Si}_3\text{Al}_{16}\text{F}_{41}$ 膜の成膜状態と573Kで加熱後のHRTEM像を示す。成膜状態においては、いずれの膜も粒径が2-3nmのFeCoグラニュール(黒っぽい部分)と、AlF絶縁体(白っぽい部分)からなる、ナノグラニューラ構造を有することが分かる。加熱後は、Siを含まない膜においては、特に図中の矢印で示した部分にグラニュールの粒成長や結合が見られ、加熱によって膜構造が変化していることが分かる。一方、Siを含む膜においては、加熱後も成膜状態とほぼ同じで、膜構造に変化が見られない。このことから、微量のSiの添加によって、加熱に対して膜構造が安定となり、TMRの耐熱性が向上していることが明らかとなった。

## 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計1件)

① S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori, T. Masumoto, Metal-insulator Type Nano-granular Magnetic Thin Films -Soft Magnetic Properties, TMR Effect and Their Applications-, Journal of Physics, Conference Series, 191, 2009, 012020 査読有

[学会発表] (計7件)

① 小林伸聖、大沼繁弘、藤森啓安、増本健、FeCo-AlF系ナノグラニューラ膜のTMRと熱的安定性、第31回日本応用磁気学会、2007年9月、東京

② 小林伸聖、大沼繁弘、藤森啓安、増本健、(Fe-Co)-(Mg-F)ナノグラニューラ膜のTMRの耐熱性および磁界感度の改善、日本金属学会第142大会、2007年3月、東京

③ 小林伸聖、大沼繁弘、藤森啓安、増本健：FeCo-Si-AlFナノグラニューラ膜のTMRと耐熱性、日本磁気学会第32回大会、2008年9月、多賀城

④ 大沼繁弘、岩佐忠義、小林伸聖、増本健：ナノグラニューラCo-Ti-O膜の磁気特性、日本磁気学会第32回大会、2008年9月、多賀城

⑤ 小林伸聖、藪上信、大友祐一、白川究、荒井賢一、アモルファスCoFeSiB軟磁性薄膜の高周波キャリア型磁界センサへの適用、日本磁気学会第32回大会、2008年9月、多賀城

⑥ 小林伸聖、鶴井隆雄、大沼繁弘、増本健、(Fe, Co)-Mg-FナノグラニューラTMR薄膜のナノ構造解析、日本金属学会第145大会、2009年9月、京都

⑦ 小林伸聖、着本享、齊藤光浩、王中長、谷林、荒井賢一、幾原雄一、増本健、FeCo-Si-AlF系ナノグラニューラTMR膜のナノ構造解析、日本金属学会第146大会、2010

年3月、筑波

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.denjiken.or.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 伸聖 (KOBAYASHI NOBUKIYO)

研究者番号：70205475

(2) 研究分担者

白川 究 (KIWAMU SHIRAKAWA)

研究者番号：30133614