

機関番号：71301
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：平成 20 年～平成 22 年
課題番号：20360317
研究課題名(和文) 自己形成による金属—セラミックス系ナノヘテロ複相材料の創製と複合機能性の研究
研究課題名(英文) Synthesis of metal-ceramics type nano-hetero multiphase materials by self-assembled method and their multi-functional properties
研究代表者大沼 繁弘 (SHIGEHIRO OHNUMA)
電気磁気材料研究所、主席研究員

研究者番号：50142633

研究成果の概要(和文)：従来申請者等が創出したナノグラニューラ磁性膜の知見を基に、金属—セラミックス系ナノヘテロ複相材料の創製と複合機能性に関する研究を行った。物質の生成熱に着目し合金設計を行い、ナノヘテロ複相構造を有する薄膜材料を自己形成させることが出来た。特性を検討した結果、Co-Ti-O 膜では約 11% の MR 値、Co-Nb-O 膜では磁性と誘電特性とを併せ持つ膜を、Co-N 系膜でも優れた機能性を示す膜を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of metal-ceramics type nano-hetero multiphase materials and their properties have been investigated, based on the nano-granular magnetic films which we found. The films with nano-hetero multiphase structure have been self-assembled by material-designing considered the heat of formation of constructional materials. They show excellent functional properties, e.g., Co-Ti-O films have the MR ratio of 11% (at RT & 10 kOe), and Co-Nb-O films show both magnetic and dielectric properties simultaneously.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
21 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
22 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：ナノ構造磁性体、高周波磁性、磁性材料、薄膜材料、機能材料、磁性金属微粒子
科研費の分科：材料工学、細目、構造・機能材料

キーワード：複合機能性、グラニューラ構造、磁気特性、誘電特性、スパッタ成膜、自己形成

1. 研究開始当初の背景

申請者らが以前創出した「ナノグラニューラ磁性膜」は、最近の電子機器の高速化、高密度化および小型化の趨勢に対応する新磁性材料として、実用化が検討されている。

この特殊な構造を持つ磁性膜は、構成物質の生成熱の差異に配慮すると、一般的なスパッタ法で自己形成する。セラミックスマトリックス中のナノ磁性粒子は、3 次元的にほぼ

均一に分散しており、粒子の合金組成、サイズおよびマトリックスとの比率をスパッタ成膜条件等で制御することにより、種々の機能が発現する。この作製手法を応用し、かつマトリックスと粒子を構成する種々の元素の組み合わせを検討することによって、新たな「ナノ粒子分散型複相材料」を創製できることが予測された。

2. 研究の目的

申請者は上記の背景および膜形成指針に基づき、種々の機能性（磁性、誘電性、光学特性など）が複合する新たな機能性材料の設計・創製を行うことを企画し申請した。配慮した点は、従来のナノグラニューラー磁性膜と比較して、粒子と粒界物質の生成熱の差が小さな合金組成系を選択することにより、粒子径、粒子と粒界との界面構造を制御した金属—セラミックス系ナノヘテロ複相膜を合成することである。具体的な組成系は、1) 従来のナノグラニューラー磁性膜の粒界を構成する Al, RE 酸化物の生成熱 (ΔH) と比較して少し小さな Co-M-O 系膜 (M=Ti, Zr, Hf, Nd, Ta 等) と、2) B, Al, Si, Ti 等の窒化物を粒界物質とするナノヘテロ複相膜である。その意図するところは、1) 新自己組織化膜の作製技術の基盤を構築し、スパッタ法によるナノヘテロ複相構造磁性膜の作製技術を確立すること、2) その技術を用いて作製した複相構造膜中に高周波軟磁性、磁気抵抗 (MR) 効果、光学特性、誘電特性等の機能性を2つ以上同時に保有する新規機能性材料を創製することである。

3. 研究の方法

所望の膜は RF マグネトロンスパッタ装置を用い、基本的には合金ターゲットを用いた反応性(Ar+O, or Ar+N)スパッタ法により広組成範囲で作製した。組成的に作製不可能な膜は、セラミックスと磁性金属からなる複合ターゲットを用いて作製した。なお、ターゲット組成の選択にあたっては、マトリックス材料の生成熱の大きさが Al-O, RE-O などと比較すると小さく、かつその誘電率などの機能性が比較的優れている材料 (TiO₂, Nb₂O₅, 窒化物) を選んだ。膜の構造解析や物性評価は、共同研究者がそれぞれの得意とする分野で力を発揮できるように分担すると共に、研究組織図に従い連携研究を行った。以下にその研究成果を記す。

4. 研究成果

(1) 複合機能性 Co-M-O 膜の合成と評価：種々の M 元素 (M=Si, Ti, Nb, Mo etc.) を含む Co-M-O 膜を広組成範囲で合成すると共に、その特性を検討し、ユニークな結果を得ることが出来た。その中の2つを以下に示す。

① Co-Ti-O 系膜: マトリックス材料として生成熱が比較的小さく、化学的に安定な Ti-O に注目し、Co-Ti-O ナノヘテロ複相膜を合成した。本系膜も従来のナノグラニューラー磁性膜同様に、Co-TiO₂ (化学量論比) 組成付近に明瞭なナノヘテロ構造を示す膜が得られた。興味ある結果は膜の磁気抵抗効果 (MR 特性) である。膜の MR 特性 (10kOe, RT) は、ナノヘテロ構造が形成される 20 at.%Co 付近

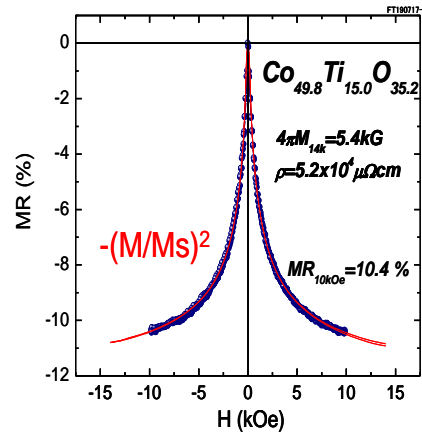


図-1 Co-Ti-O 膜の磁気抵抗の磁場依存性

から観察され始める。Co 濃度の増加と共に MR 値は増大し、図-1 に示すように Co₅₀(TiO₂)₅₀ 膜が、酸化物系ナノグラニューラー磁性膜中、最も大きな MR=10.4% (at RT & 1T) を示す。さらなる高 Co 側膜 (55 at.%Co) の MR 値は、強磁性相の出現のために急激に消滅する。なお、本系膜の MR の磁場依存性は、図中赤線で示すようにランジュバン関数 ($MR \propto -(M/M_s)^2$) と合致し、本系膜は超常磁性体であることを示唆している。

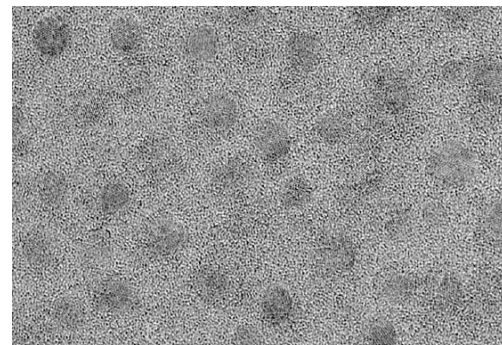


図-2 Co_x(Nb₂O₅)_{100-x} 膜 (X=37) の TEM 像

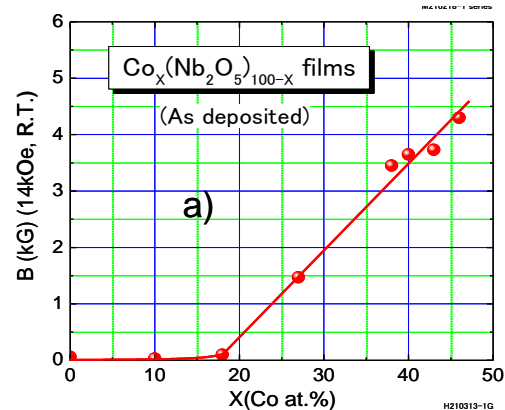


図-3 Co-Nb-O 膜の Co 濃度と磁化の大きさ

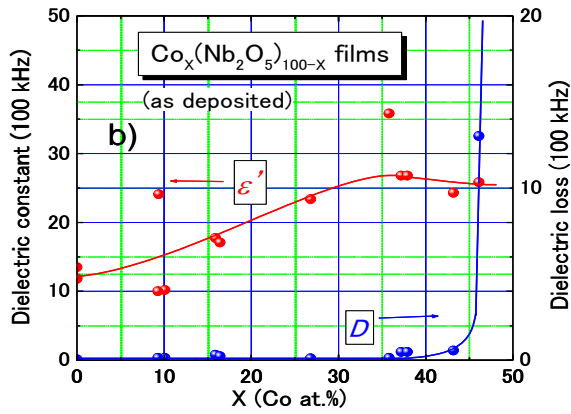


図-4 Co-Nb-O 膜の Co 濃度と誘電率(ϵ')、および誘電損失(D)との関係

② Co-Nb-O 系膜：マトリックス相の機能性（誘電特性、光学特性）を重視し Nb-O を選び、広組成範囲の Co-Nb-O ナノヘテロ複相膜を合成し、その構造と特性を検討した。TEM(図-2)と小角散乱 X 線回折法により膜の構造解析を行った結果、Co-Nb₂O₅ 組成系膜もナノグラニューラー磁性膜と同様に 20 at.%Co 付近からナノヘテロ構造が形成されることがわかった。ナノ EDS 分析の結果、アモルファス Nb-O マトリックス相にも Co が数%存在していることがわかった。図-2 から明らかのように、Co ナノ粒子は球形をしており、サイズも分布もほぼ均一になっていることが分かる。ナノヘテロ構造を有する Co-(Nb₂O₅)膜は、大きな MR 比、誘電率そして光透過特性を示す。図-3, 4 から明らかのように、20~40 at.%Co の Co-Nb₂O₅ 膜は誘電特性と磁気特性の双方を同時に示す。特に、38at.%Co 膜では $\epsilon'=27$, $D=0.1$, $B_s=3.5$ kG が得られた。

熱処理を施すと 300°C 付近から磁化は著しく大きくなる。原因を明らかにするために、ナノヘテロ構造膜の熱処理に伴う形態の変化を、低加速電圧 SEM と μ EDS で観察した。ナノヘテロ複相膜中の Co 粒子は熱処理温度の増加に伴い、300°C 付近からその粒径は増大し、500°C 以上では Co が基板面と膜表面に析出することを見出した。

(2) 窒化物系ナノ粒子分散型複相膜の創製と特性評価：不純物の少ない高到達真空度のスパッタ装置を用いて表記膜を作製し、以下の結果を得た。

① Co-Al-N 系膜：一般に優れた高周波軟磁気特性を示す軟磁性膜は、一軸磁気異方性を有する。本系膜の磁気特性と組成との関係を詳細に検討した結果、Co₈₀(Al_{0.9}N_{0.1})₂₀ 組成近傍の膜が、垂直磁気異方性と面内磁気異方性を併せ持ち(VSM)、かつ面内では等方であるにも係らず、透磁率の共鳴周波数、 f_r が 1-2

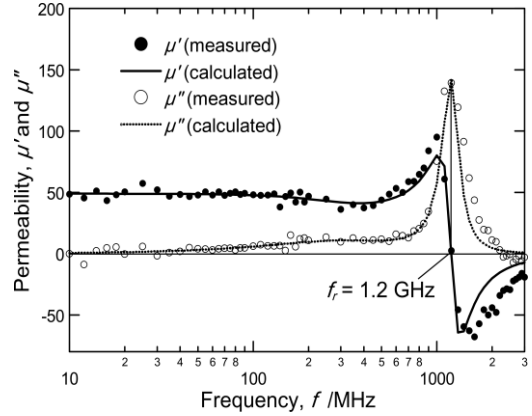


図-5 Co₈₀(Al_{0.9}N_{0.1})₂₀ 膜の透磁率の周波数依存性

GHz であり、 f_r 付近での透磁率の分散が極めて小さい、優れた高周波対応膜であることを見出した(図-5)。ランダウ・リフシッツの運動方程式から求めた計算結果ともよく一致しており、異方性分散の極めて小さな膜と言える。なお膜の磁気特性は 300°C まで熱的に安定である。このような磁気特性を示す膜の磁区構造を MFM で観察した結果、膜中に垂直成分と面内成分の磁区が共存していることを確認出来た。この結果は高周波磁気応用上極めて有益な結果と言える。

② Co-Ti-N 系膜：熱的また化学的に極めて安定な TiN をマトリックスとする Co-Ti-N 膜を広組成範囲で作製し、広い Co 濃度範囲(40<Co at.<80)の Co-TiN 系膜が軟磁性を示すことを見出した。軟磁性を示す全ての組成域で膜は $H_k=10-20$ Oe を有する一軸磁気異方性を有し、200 以上の大きな透磁率と優れた周波数依存性を示す($f_r \sim 1$ GHz)。Co 濃度を選択することにより、 B_s 値を 2~12kG 範囲でデバイスに最適な B_s を選択すること出来る。 H_c (=1-3 Oe) 値は図-6 で示すよう

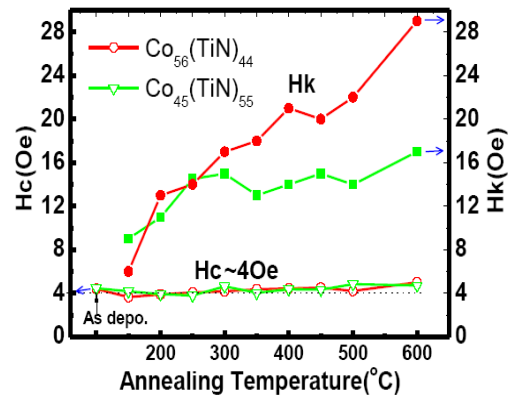


図-6 Co-TiN 膜の熱処理温度と H_c と H_k の関係

に 600°C の熱処理に対しても不変で、熱的安定性が極めて高いため、応用上極めて有益である。

2 つの Co-N 基膜共に ρ が小さい ($<200\mu\Omega\text{cm}$)。しかし、1 GHz, $t=1\mu\text{m}$ 条件までなら、うず電流損失はまだ小さく、それほど高周波磁気特性に悪影響を及ぼさない。

(3) その他の成果

以上の優れた機能性の原因を明らかにするために、低温での基礎物性の検討を行った。その結果、極低温における本膜には、従来の常識では説明不可能ないくつかの新奇な現象を示すことを見出した。例えば、軟磁性 $\text{Co}_{66}\text{Al}_{13}\text{O}_{21}$ 膜の磁化容易方法の $H_c(\text{R.T.})$ は 2.5 Oe であるが、低温化と共に大きくなり、2 K では 250 Oe を示す。このような増大は同じ膜の磁化困難方向の H_c や他のナノヘテロ磁性膜である Fe-Al-O 膜の H_c には観察されない。この結果は軟磁性 Co-Al-O 膜が有する大きな一軸磁気異方性と関係していると思われる。また、強磁性 (Fe, Co)-Al-O 膜の ρ は測定温度の減少と共に小さくなるが、数 K 以下では大きくなる。これらの現象はナノヘテロ複相膜の電子構造に起因するものと考えられ、今後検討を進める。

(4) まとめと今後の展望

① マトリックス物質と粒子との生成熱の差に配慮して、反応性スパッタ法による成膜を行った結果、広い組成範囲でナノヘテロ複相構造磁性膜を自己形成させることができた。その際、合金組成を吟味することにより、作製した複相構造膜中に高周波軟磁性、磁気抵抗 (MR) 効果、光学特性、誘電特性等の機能性を 2 つ以上同時に保有する新規機能性材料を創成することができた。

② 特に、Co-N 系膜はそれぞれがユニークな実用特性を示す。Co-Al-N 膜は f_r が GHz 帯域まで、面内等方であることから、携帯電話などに用いるマイクロインダクタなど素子用磁心として最適と思われる。また Co-Ti-N 膜の軟磁気特性の耐熱温度が 600°C と高いため、自動車用のみならず、より劣悪な環境下で使用する電子部品の磁心材料にも適していることを示唆している。今後、この 2 種類の膜は実用材として検討する予定である。

③ 上記にも一部示したように、本膜にいくつかの新奇な低温物性を見出されているが、その原因説明は十分になされていない。東北大学・低温センターの Gr. と共同研究でその説明を推進する。

④ 得られた成果の学会発表は着実に進んできたが、論文化がまだ不十分であるために、本研究結果の論文化に努め、広く世に問う。

⑤ 本研究で得た知見を基に、次世代材料として、膜中の磁性微粒子とマトリックスとの

定量的な界面制御を行う。また従来、主に非晶質であったマトリックス材料を、組成系や成膜方法の検討を行い、結晶質化を試み、強誘電性結晶質マトリックス材料からなるナノヘテロ複相構造膜の合成を試みる。(H23 基盤研究(A))

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- 1) S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori, and T. Masumoto; Metal-insulator type nano-granular magnetic thin films- Soft magnetic properties, TMR effect and their applications-J. of Physics: conference series, 191(2009)012020
- 2) S. Nakamura, T. Nojima, A. Yoshihara, S. Ohnuma and H. Fujimori; Electrical resistivity in Ferromagnetic TM-Al-O (TM=Fe, Co) Granular Films: Scattering by Spin Waves and Kondo Like Behavior : J. Phys. Soc. Jpn. 78, 074708 (2009)
- 3) S. Abe, D. H. Ping, H. Usui, M. Ohnuma and S. Ohnuma; Size control of Nanocrystalline Magnetite Thin Films Containing a Small Amount of Ge, Thin Solid Films, 518(2010) 5690-5693
- 4) H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto, High Frequency soft magnetic properties of isotropic Co-Al-N films, IEEE Transactions on Magnetics. (2011)
- 5) Y. W. Zhang, S. Ohnuma and H. Masumoto, Soft-magnetic Co-(TiN) Composite Films Realized within a Wide-range of Cobalt Content, IEEE Transactions on Magnetics. (2011)

[学会発表] (計 29 件)

- 1) S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori and T. Masumoto: Metal-Insulator type nano-granular magnetic thin films-soft magnetic properties and TMR effect and their application (invited) 3rd International Symposium on Atomic Technology/3rd Polyscale Technology Workshop (ISAT-3/ PTW-3, March '09)
- 2) S. Ohnuma and H. Masumoto, Properties and Structure of High Frequency Soft Magnetic Nano-composite Films, ICAUMS2010, #FD01(Dec.2010, Jeju, Korea)
- 3) Y. Oba, M. Ohnuma, K. Suresh, and S. Ohnuma, Nanostructures and magnetic properties in Co-metal oxide nano-granular films, ISAMMA2010, #QA-08(2010, Sendai, Japan)
- 4) H. Kijima, S. Ohnuma, and H. Masumoto, High frequency soft magnetic properties of

Co-Al-N nano-granular films, ISAMMA2010, #QA-08(2010, Sendai, Japan)

5) H. Kijima, S. Ohnuma, and H. Masumoto, High frequency soft magnetic properties of magnetically isotropic Co-Al-N films, InterMag. 2011, #FU-05(April,2011, Taipei)

6) Y. Zhang, S. Ohnuma, and H. Masumoto, Soft magnetic Co-TiN composite films realized within a wide-range of Cobalt content, InterMag. 2011, #FH-05(April,2011, Taipei)

[図書] (計 2 件)

1) 大沼繁弘 (共著) ナノメタルの応用開発 28-33 (2009)、シーエムシー出版

2) 大沼繁弘 (共著) ナノ構造磁性体, 206-229 (2010) 共立出版

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計◇件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 : 大沼 繁弘

(財) 電気磁気材料研究所・研究開発事業部
(素形材開発 Gr.) 特任研究員

研究者番号 : 50142633

(2) 研究分担者 : 小林 伸聖

(財) 電気磁気材料研究所・研究開発事業部
(電磁材料 Gr.) ・主席研究員

研究者番号 : 70205475

(3) 研究分担者 : 横井 敦史

(財) 電気磁気材料研究所・研究開発事業部
(電磁材料 Gr.) ・研究員

研究者番号 : 60513760

(4) 研究分担者 : 増本 博

(国) 東北大学・学際科学国際高等研究センター・教授

研究者番号 : 50209459

(5) 連携研究者 : 大沼 正人

(独) 物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主幹研究員

研究者番号 : 8210899