

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860007

研究課題名（和文） 強磁性-誘電性を発現するナノヘテロ複相構造薄膜の創製

研究課題名（英文） Creation of nano-composite films with ferromagnetic and dielectric properties

研究代表者

張 亦文 (ZHANG YIWEN)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・教育研究支援者

研究者番号：30579959

研究成果の概要（和文）：工業製品の急速な発展に伴い、新規な高周波磁性材料が期待されている。本研究では、セラミックス中にナノスケールの磁性粒子が高濃度で分散している、ヘテロ構造のナノ複相膜の研究を行った。セラミックス材料としては、その高い熱的安定性から TiN を選んだ。Co_x-(TiN)_{1-x} 膜は X=40-80 の広い組成範囲で軟磁性を示し、その特性は 600℃まで安定である。また、軟磁性 Co-TiN 膜は優れた電磁波ノイズ吸収特性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：According to the rapid development of industrial devices, the new high frequency magnetic materials are expected. In this research, the nano-composite hetero-structured films were studied with magnetic particles embedded in ceramic matrix. The TiN ceramic matrix was chosen for its high thermal and chemical stability. The Co-TiN films show good soft magnetic properties in a wide-range of Co content: Co_x-(TiN)_{1-x} (x=40-80 at.%), and exhibit good thermal stability after the annealing at 600 °C. Moreover, the electromagnetic noise suppressor of soft Co-TiN magnetic films has been demonstrated successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,220,000	366,000	1,586,000
2011年度	1,120,000	336,000	1,456,000
総計	2,340,000	702,000	3,042,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：複相構造薄膜、強磁性、磁気異方性、高周波電子デバイス材料

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ複相膜では、軟磁性、マルチフェロイック特性、磁気光学特性そしてトンネル型の磁気抵抗効果等の多くの機能性を示すことが研究されてきた。特に、軟磁性{(Fe, Co, Ni)-(Al, Ti, Si, Zr, Mg)-(O or N)}と{(Fe, Co)-(Al, Mg)-F}系ナノ複相膜は、高周波電子デバイス材料 (CMOS 対応、電磁波ノイズ抑制等) として大いに注目されている。しかし、現用の抑制材料は抑制効率や熱的安定性の

点で低く、かつ厚い。

2. 研究の目的

1) 高い熱的安定性を示すナノ複相膜を得るために、マトリックス材には高い熱的安定性が期待される TiN を選んだ。

2) 良く知られているように、高周波デバイスでは透磁率(μ)とその共鳴周波数(f_r)が極めて重要になる。応用化では、デバイスに最適な μ と f_r を示す材料を得ることが期待さ

れる。ランダウーリフシツの運動方程式から明らかのように、大きな μ を得るためには、材料の異方性磁界 (H_k) の大きさを制御出来ることが必須となる。その制御方法として本研究では、各種の熱処理を系統的に検討した。

3. 研究の方法

Co-TiN 膜は RF マグネトロンスパッタ法により、 2×10^{-1} Pa の Ar 雰囲気中で、石英と Si 基板上に (室温) 成膜した。ターゲットとしては TiN 円板に Co チップを載せた複合ターゲットを用いた。熱処理は 1 kOe の静磁界と 1×10^{-4} Pa の真空中で、150~600°C (保持時間: 1 時間) で行った。組成分析はラザフォード後方散乱法 (RBS)、エネルギー分散 X 線分光法 (EDS) および X 線光電子分光法 (XPS) で行った。膜構造は X 線回折法 (XRD)、と高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立 HF-2000) を用いて観察した。磁気特性は振動型磁力計 (VSM) で、10 MHz~3 GHz までの透磁率 (μ) はシールド・ループ・コイル法で評価した。電気比抵抗は一般的な 4 端子法により求めた。電磁波ノイズ吸収特性は 50W に終端したマイクロストリップライン (MSL, $W=3\text{mm} \times L=75\text{mm}$) を用い、ネットワークアナライザ (アジレント 8753E) を用いて伝送線路から発生する電磁波ノイズの抑制量を評価した。

4. 研究成果

まず、膜中の TiN 組成が Ti:N=1:1 であることを、RBS と XPS で確認した。

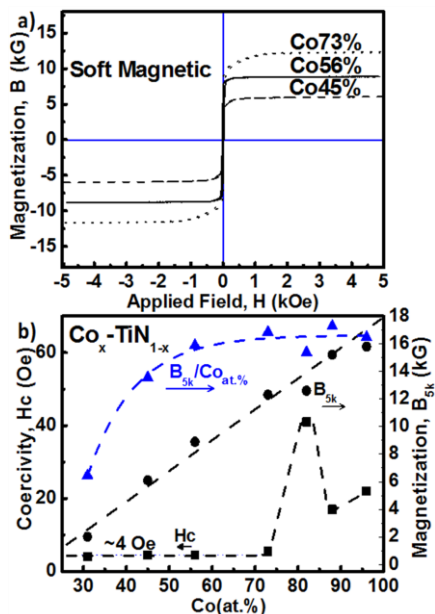


図-1 a) Co 濃度を 45-73at. % 変えた場合の $\text{Co}_x\text{-TiN}_{1-x}$ 膜の磁化曲線、b) Co 濃度を変えた場合の保磁力 (■) と磁化の大きさ (●)、図中 ▲ は磁化の大きさを Co 濃度で割った値、すなわち、各組成における純 Co の磁化の大きさ
成膜したままの Co-TiN 膜の、膜面内で評

価した典型的な磁気特性を図-1 に示す。高 Co 濃度の $\text{Co}_{0.96}(\text{TiN})_{0.04}$ 膜は強磁性で、典型的な垂直磁気特性を示す。一方、低 Co 濃度の $\text{Co}_{0.31}(\text{TiN})_{0.69}$ 膜は、軟磁性と超常磁性とが混在しているような特性を示す。注目すべき結果は、図-1(a) に示すように $\text{Co}_x\text{-}(\text{TiN})_{1-x}$ ($X=45\text{-}73$) 膜が良好な軟磁気特性を示すことである。すなわち、 $\text{Co}_x\text{-}(\text{TiN})_{1-x}$ ($X=45\text{-}73$) 膜の保磁力 (H_c) が X 値に関係なくほぼ 4 Oe であり、5kOe での磁化の大きさ (B) は X 量の増加と共に 6 から 12 kG まで増加する (図-1b)。各組成膜の Co 当りの磁化の大きさ (B_{5k}/Co , 計算値) は、純 Co の値 (18 kG) と比較すると小さく、Co 濃度とともに小さくなる傾向を示す。低 Co 濃度の膜は、かなりの量の超常磁性成分を含んでいるため、磁化の値は小さい。一方、50%以上膜では、ほとんどの粒子間結合が強磁性結合になっているため、 B_{5k}/Co はほぼ一定値を示す。膜の B_{5k}/Co が、純 Co のそれと比較して小さい理由は、1) 測定磁場が小さい、すなわち、十分に飽和していない。2) Co が TiN 中に少し混入していることなどが考えられる。なお、得られる膜は 10 Oe 前後の異方性磁界を有する。図-2 には $\text{Co}_x\text{-}(\text{TiN})_{1-x}$ 膜の組成 (X) と磁気特性との結果をまとめた。図から明らかのように、 $22 < X < 31$ at. % Co の膜は超常磁性を示し、 $81 < X < 96$ at. % Co の膜は垂直磁気異方性を示す。そして軟磁性膜は $45 < X < 73$ at. % Co の広い組成範囲で実現する。

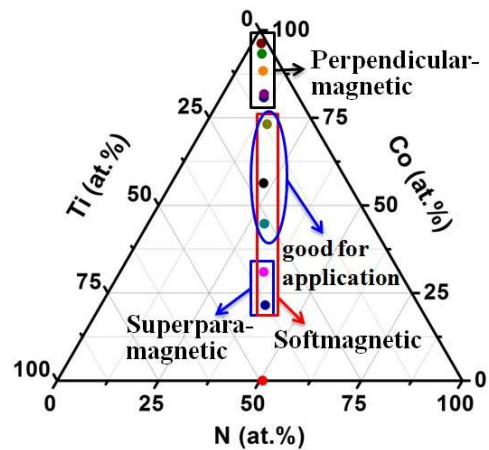


図-2 Co-Ti-N 膜の磁気特性の三角状態図

軟磁性と構造との相関を明らかにするために、 $\text{Co}_{56}\text{-}(\text{TiN})_{44}$ 膜の微細構造を TEM で観察した。図-3(a) は Co-TiN 膜の断面を観察した結果であり、細い柱状構造が見られた。またナノサイズの粒子群が膜表面付近に観察される。図-3(b) は高分解能 TEM で観察した結果あり、膜はナノ複相構造になっている。すなわち、膜はフリッジが観察されるナノ結晶粒子とフリッジが見えない非晶質粒子から構成されている。格子間距離を測定した結果は約 2.1nm であり、TiN(200) の面間隔に相

当する。加えてナノ結晶は、主に基板面に対して垂直に配向しており、TiN 膜の X 線回折図と一致する。それ故、ナノ結晶粒子は TiN 結晶と言うことができ、一方、Co のほとんどは非晶質相を形成し、分散しているものと考えられる。この結果を分かりやすくするために、図-3(b)に上記の結果を矢印と破線で図示した。この種のナノ複相膜では Co 粒子が小さいことから、サイズに起因して軟磁性を示すことが期待される。さらに、熱的、化学的に安定な TiN ナノ結晶マトリックスは、結果として Co-TiN 膜により高い熱的安定性を付与することが期待できる。

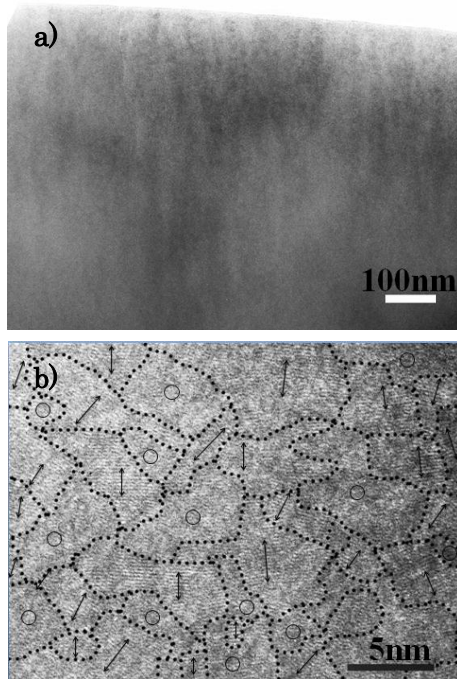


図-3 $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ ナノ複相膜の a) 断面 TEM 像 b) 高分解能観察結果

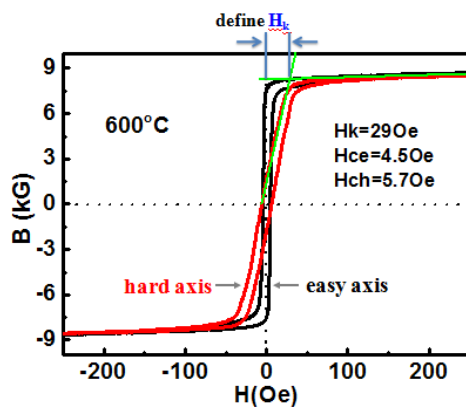


図-4 600°Cで熱処理した $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 膜の磁化曲線

600°Cで熱処理を施しても膜の XPS のスペクトルは、熱処理前のそれとほとんど変わらなかった。すなわち、600°Cで1時間保持した試料の Co のピークは金属状態のみであった。具体的には、Co の 2p の光電子線は、熱処理

前後で同じ特性を示しており、ナノ粒子複相膜中の Co は、TiN マトリックスと化学的な反応などが起きていない事を示唆している。上記の結果は、Co-TiN 中の TiN マトリックスも、構造や化学状態の点でも熱的に極めて安定であることを示している。

次に VSM で $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 複相膜の磁気特性を調べた。なお、膜は 1kOe の静磁界中で 150 から 600°C の温度範囲で 1 時間保持する熱処理を施してある。図-4 はその典型的な結果であり、600°C で熱処理した結果である。2500e の磁場での磁化の大きさは約 8kG であり、保磁力は容易磁化方向 (青線)、困難磁化方向 (赤線) とともに約 40e、そして異方性磁界 (H_k) の大きさは 290e であった。熱処理前後の結果を比べると、図-5 から明らかなように、Co-TiN 複相膜の B と H_c はほとんど変化が無い (600°C で熱処理しても)。 H_c は、粒径、化学的結合状態、残留歪み等の物質の微細構造に敏感であることが知られている。 H_c の温度変化が不変であることは、本系膜の TiN ナノ結晶マトリックスが、600°C の高温でも Co 粒子の粒成長を抑制していることを示唆している。一方、 H_k は熱処理温度の増加と共に 1 次的に増大する。原因は現在検討中であるが、実用上極めて有益な知見と言うことが出来、以下で議論する。

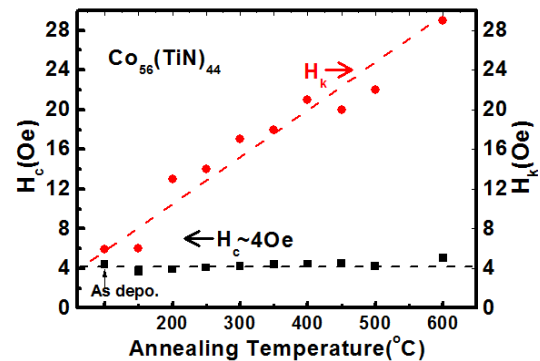


図-5 静磁界熱処理を施した時の、熱処理温度と保磁力 (■) と異方性磁界 (●) の変化

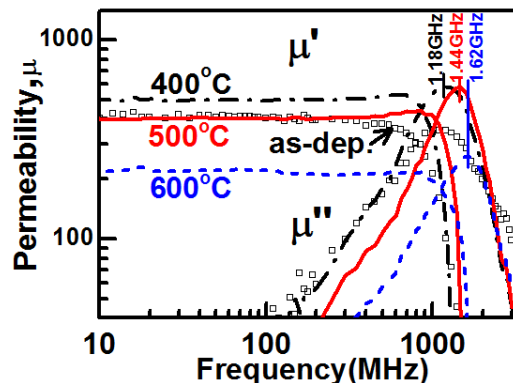


図-6 $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 膜の透磁率の周波数依存性、□: 熱処理なし、400°C (黒一点差線) 500°C (赤実線)、600°C (青差線) で熱処理した試料

図-6 には成膜したままと静磁界中熱処理を施した試料の μ - f 特性を示す。400℃で熱処理した $\text{Co}_{0.56}\text{-(TiN)}_{0.44}$ 膜の透磁率は約 500 であり、熱処理無しの試料のそれと比較して大きい。このことは熱処理により、歪みが緩和したためと思われる。一方、熱処理温度の増加と共に Co-TiN 複合膜の Hk が増大するために (図 - 5)、透磁率は減少する傾向を見せるが、共鳴周波数 f_r は 1 から 1.6GHz まで増大する。 f_r の増加は異方性磁界 Hk の増加によって拡大したものと思われる。静磁界中熱処理は Co 基軟磁性膜の Hk を増加させるよく知られた方法である。期待したとおりに、膜の Hk は熱処理温度と共に増大し、 f_r は 1 から 1.6GHz まで伸びる。この結果は、高周波応用の観点から極めて有益な結果と言える。すなわち、磁気デバイスに最適な透磁率の周波数依存性を示す材料を提供することが出来る。例えば、材料を随意の温度で静磁界中熱処理することにより、特定の周波数帯域で発生する EMI ノイズを抑制する、最適な材料の提供が可能となる。

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 1 件)

- ① Yiwen Zhang, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto, Soft Magnetic Co-(TiN) Composite Films Realized within a Wide-Range of Cobalt Content, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 査読有, Vol. 47, 2011, 3795-3798, DOI 10.1109/TMAG.2011.2156763

[学会発表] (計 4 件)

- ① Yiwen Zhang, Hanae Kijima, Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto, High-frequency Magnetic Loss Effect of Co-TiN Nano-composite Films, 日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会, 2012.03.29, 横浜国立大学
- ② Yiwen Zhang, Hanae Kijima, Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto, Thermal Stability and Magnetic Damping Effect of Soft Magnetic Co-TiN Nano-composite Films, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011.11.07, 沖縄コンベンションセンター
- ③ 木嶋 英恵、張 亦文、小林 伸聖、大沼 繁弘、増本 博、垂直磁気異方性を有する Co-AlN 高周波軟磁性膜の静磁界中熱処理の影響、日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011.11.07, 沖縄コンベンションセンター

- ④ Yiwen Zhang, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto Soft Magnetic Co-(TiN) Composite Films Realized within a Wide-Range of Cobalt Content, International Magnetism Conference, 2011.04.28, Taipei, Taiwan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 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 0 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

張 亦文 (ZHANG YIWEN)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・教育研究支援者

研究者番号：30579959