

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246118

研究課題名(和文) 広帯域・高周波ナノ複相構造薄膜の創製と複機能融合物性の解明

研究課題名(英文) Synthesis of nano-composite films for wide and high frequency range and clarification of their multi-functional properties

研究代表者

増本 博 (MASUMOTO, HIROSHI)

東北大学・国際高等研究教育機構・教授

研究者番号：50209459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,200,000円、(間接経費) 11,160,000円

研究成果の概要(和文)：次期デバイスのさらなる高集積化、高機能複合化、低エネルギー・省エネルギー化へ向けて、広帯域・高周波で応答する磁気-誘電等の複合機能性を有する、新たな薄膜材料の開発が必要とされてきている。本研究では、新しく開発したスパッタリング法を用いた複合構造制御により、セラミックスマトリクス中に磁性ナノ金属粒子が分散した構造を持つナノ複相構造薄膜を作製した。全方向で使用することが可能な高周波軟磁性材料、優れた耐熱性をもつ広帯域・高周波電磁波シールド薄膜材料、磁場により高周波帯域で電気特性が変化する複機能融合材料などを創製した。

研究成果の概要(英文)：Development of the multi-functional film materials such as magnetic-dielectric for wide and high frequency range has been required for a high integration, high functionality and energy saving of the next-generation device. In this research, the nano-composite films which have magnetic nano-particles dispersed in the ceramic matrix were prepared by two kinds of sputtering method. High frequency soft magnetic materials which can be used in all direction, electromagnetic-wave shielding films with heat-resistance at wide and high frequency range, and magnetoelectric multi-functional material at high frequency of GHz-range were synthesized.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：ナノ複相構造 複機能融合物性 磁性体 誘電体 薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年のコピキタスネットワークの急速な実現化に伴い、GHz 帯以上の高周波ワイヤレス通信技術に必要なアンテナ、フィルタなどの電子デバイス材料や電磁波シールド材料などの周辺技術の開発が急務となっている。現在、数 GHz を越える高周波帯デバイスは主に誘電体を用いた研究が盛んに行われているが、それに対応する電磁波シールド材の開発が立ち遅れている。また現在、各電子デバイスがそれぞれ異なる周波帯域を利用するため、対応するアンテナやシールド材が複数必要となる。このため、電子デバイスの統合化、小型化、省エネ化の観点から、広帯域対応の高周波材料の開発が、情報通信、自動制御などの分野において求められている。

申請者らは、現在、異なる複数の機能（磁性、誘電性）を組み合わせた「磁性体 - 誘電体ナノ複相構造薄膜材料」の創製研究を行っている。「ナノ複相構造薄膜」とは、スパッタ装置により磁性金属と誘電セラミックスを同時成膜し、誘電体中にナノ磁性粒子が自己生成により分散したナノ複相膜である。分散するナノ磁性粒子の粒径、組成、体積分率、界面構造などを制御することにより、GHz 帯域での高軟磁気特性や、高 TMR 特性など、優れた機能性を有する新規な薄膜材料を見出した。

本基盤研究 A では、これらの研究から新たに着想した「積層成膜自己拡散法」および「積層成膜 in-situ 拡散法」の 2 つの方式を適宜用いて、広帯域かつ高周波で有用な複機能融合物性を示す新規な磁性体 - 強誘電体ナノ複相構造薄膜を創製し、その複機能融合物性の発現とメカニズムの解明を行う。また、広い周波帯域で対応可能とするナノ複相構造薄膜の作製にも挑戦する。磁気 - 誘電特性の測定では、低電界および低磁界中で精密測定が可能な、新たに考案した電気磁気接合素子を使用する。

2. 研究の目的

本申請では、新たに発案する「積層成膜自己拡散法」および「積層成膜 in-situ 拡散法」の 2 つの結晶化方式で磁性体 - 強誘電体ナノ複相構造薄膜の創製し、その複機能融合物性を明らかにする。各種磁性金属および強誘電セラミックスの組み合わせや、ナノ構造制御、自己組織化制御等の成膜条件と組成・構造などの解析および磁氣的・電氣的諸特性との相関を明らかにする。複機能物性測定には、低電界や低磁界中で磁気・誘電特性が測定可能な、電気磁気接合素子を作製し、新たに設計・製作する高周波複機能物性評価装置を用いて、高周波磁気・誘電複機能融合物性を評価し、その複機能融合物性のメカニズムの解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

研究の手順は以下の通りである。

(1) ナノ複相構造をとりうる磁性体 - 強誘電体の最適な組み合わせの探査

磁性体 - 強誘電体の探査の結果、大きく分類して研究成果以下に述べる 4 つの組み合わせ((1)Co-AlN、(2)Co-TiN、(3)CoPd-SrTiO₃、(4)(Co-Ti-O) / (Bi-Ti-O)) を提案し、研究を行った。

(2) 積層成膜自己拡散法または積層成膜 in-situ 拡散法による複相構造薄膜の作製

積層成膜自己拡散法または積層成膜 in-situ 拡散法にはいずれも RF マグネトロンスパッタガンが複数設置されており、所定の条件・雰囲気中で、石英および Si 基板上に成膜した。ターゲットには TiN、AlN、SrTiO₃、TiO₂、Bi₄Ti₃O₁₂、Co、Pd を用いた。自己拡散法では、得られた膜を抵抗線加熱炉により所定の条件で熱処理を行った。in-situ 拡散法では、成膜時に加熱を行った。

(3) 得られた膜の構造・磁気・誘電特性の評価

膜の構造および微細組織は X 線回折法 (XRD) および高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。組成分析は、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。

磁気特性は振動型磁力計 (VSM) で、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 4 探針法により求めた。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ー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) 電気磁気接合素子の作製と高周波磁気・誘電特性の評価

高周波磁気・誘電特性評価素子は、リソグラフィおよびリフトオフプロセスによりパターンニングを施し、端子間 250 μm の高周波プローブを用いて、0.1-10 GHz の周波数帯域におけるインピーダンスの外部磁界依存性を測定した。

4. 研究成果

(1) Co-AlN ナノ複相薄膜の構造と誘電・磁気特性

マトリックスが、酸化物系のナノグラニューラー薄膜は研究例の多さから、組成によって現れる特性が明らかにされつつあるが、窒化物系は研究例が少なく、特性と組成の関係はほとんど知られていない。本テーマでは、優れた電気絶縁性と誘電特性を有する AlN と、グラニューラー化で軟磁性膜が得られる Co を組み合わせることで、誘電および磁気の両特性が期待される広い組成領域での Co-Al-N 複相薄膜を作製し、その構造と誘電・磁気特性

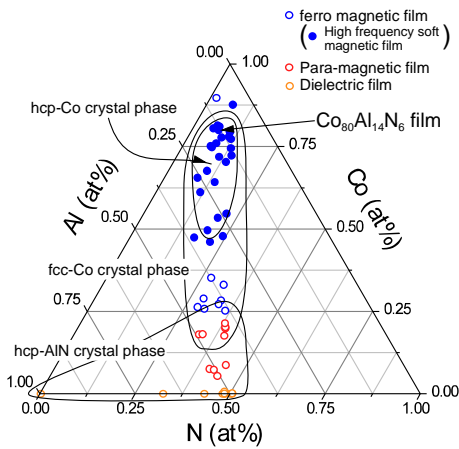


図1 Co-Al-N 膜の組成と諸特性

を調べた。

図1に作製した Co-Al-N 膜の構造および特性をまとめた。AlN 膜は hcp-AlN の結晶構造であった。Co 17 at.%以上で AlN と Co の混合相、47~80 at.%で膜はナノグラニューラを呈し、Co の粒径は Co 量の増加と共に 3~6nm に増加した。Co 6 at.%未満の領域で誘電膜が得られ、Co 量の増加にともない誘電率 (ϵ') は 4.2 から 19.1 に増加し、誘電損失 (ϵ'') も 0.03 から 0.17 へ増加した。Co 6~22 at.% の領域で超常磁性膜が得られ、47~80 at.% の領域で飽和磁化 (B_s)=5.8~12(kG) を有し、面内に等方である垂直磁化膜が得られた。さらに膜は高周波軟磁気特性を示し透磁率 (μ) 10~68 を示した。図2に $\text{Co}_{80}\text{Al}_{14}\text{N}_6$ 膜の μ の周波数依存性を示す。膜は GHz 帯域まで $\mu=48$ を維持し、共鳴周波数 (f_r) 1.2GHz 付近に鋭いピークを持つ理想的な高周波軟磁気特性を示した。

従来、このような優れた高周波軟磁気特性は、従来一軸異方性を有する膜でのみ報告されており、本研究によって初めて垂直磁化膜の高周波軟磁気特性を見出すことに成功した。

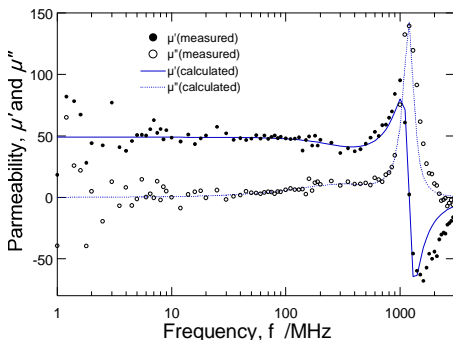


図2 $\text{Co}_{80}\text{Al}_{14}\text{N}_6$ 膜の μ の周波数依存性

(2) Co - TiN 系ナノヘテロ複相構造薄膜による耐熱性を有する軟磁気材料の開発

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。高周波デバイスでは μ とその f_r が極めて重要になる。大きな

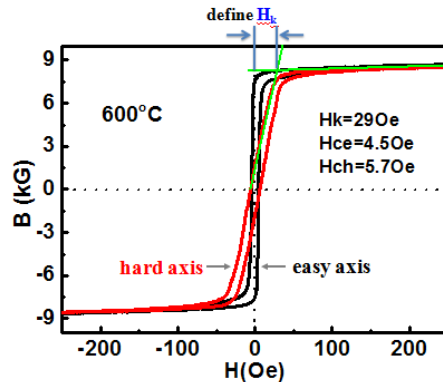


図3 600 で熱処理した $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 膜の磁化曲線

f_r 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テーマでは、膜に 1kOe の静磁界中で 150~600 の温度範囲で 1 時間保持する熱処理を施し系統的に検討した。

VSM で $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 複相膜の磁気特性を調べた。図3に 600 で熱処理した結果を示す。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 H_k の大きさは 290e であった。熱処理前後の結果 (図4) を比べると、Co-TiN 複相膜の B と保磁力 (H_c) は 600 で熱処理してもほとんど変化が無く安定である。 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 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。

図5には成膜したままと静磁界中熱処理を施した試料の $\mu-f$ 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

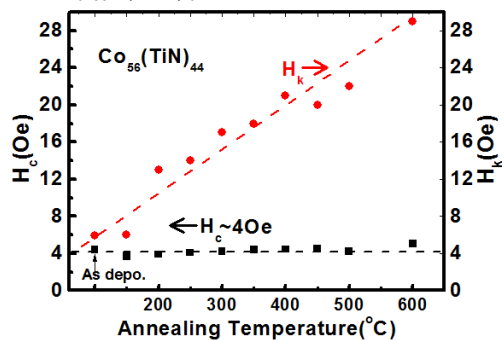


図4 静磁界熱処理時の、熱処理温度と保磁力 () と異方性磁界 () の変化

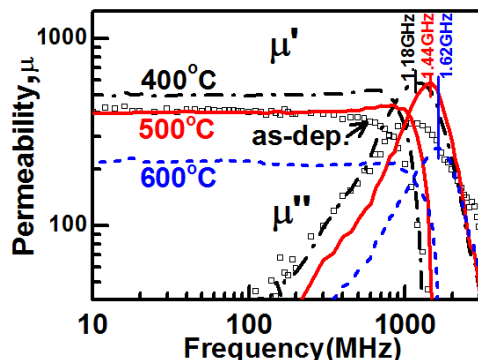


図5 $\text{Co}_{56}-(\text{TiN})_{44}$ 膜の透磁率の周波数依存性。熱処理無し (), 400 (黒一点鎖線)、500 (赤実線) 600 (青鎖線) で熱処理

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 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 H_k の増加によって拡大したものである。

本研究成果は、高周波応用の観点から極めて有益であり、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、広帯域・広帯域の周波数帯で発生する EMI ノイズを抑制する、最適な材料の提供が可能となる。

(3) Co-Pd-SrTiO₃ 系ナノ複相薄膜の作製と軟磁気特性

大きな誘電特性と強磁性とを併せ持つ材料を得ることを目的に、耐酸化性が高く、大きな結晶磁気異方性を有しているため微粒子になっても強磁性を維持する（強磁性の臨界直径が小さい）CoPd と、結晶性が比較的安定であり誘電率の大きな SrTiO₃ ターゲットを用いて、複合機能性を有するナノ複相 CoPd/SrTiO₃ 膜の合成を試みた。

図 6 に組成が Co₅₃Pd₁₉(Sr₁₀Ti₁₉O₇₅)₂₈ の膜表面の超高分解能電子線顕微鏡写真を示す。膜は 3-6nm の濃い粒状の結晶質物質と薄い網状の非晶質物質からなるナノグラニューラ構造っており、その格子間距離から粒子は CoPd、一方網状の非晶質物質は STO であると推察される。

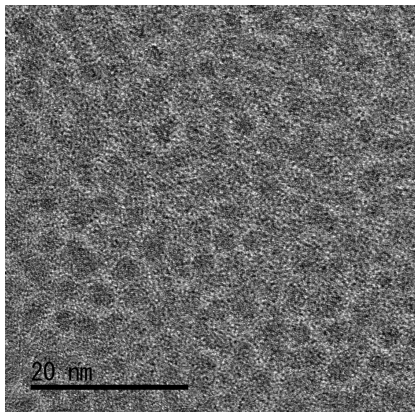


図 6 Co₅₃Pd₁₉(Sr₁₀Ti₁₉O₇₅)₂₈ の膜表面の超高分解能 TEM 写真

Co-Pd-STO 膜の透磁率の周波数依存性を図 7 に示す。白抜きの μ_r' は実測値、実線および破線は L.L.G. の運動方程式を用いた計算結果である。透磁率 μ の絶対値は 20 とそれほど大きくないが、 f_r は観察されないため、評価装置の測定限界周波数（3GHz）をはるかに超えている。そのため、L.L.G. の運動方程式により f_r を見積もると、得られた膜の f_r は 8 GHz 付近に存在することがわかる。

このように比較的大きな μ と高い f_r を示す軟磁性膜の報告はほとんど無く、例えば近未来の高周波モバイル機器への磁性材料として期待できる。

(4) (Co-Ti-0)/(Bi-Ti-0) 積層薄膜の高周波磁気インピーダンス効果

高周波 (GHz) 帯域における電気-磁気特性の発現を目的として、Co 系ナノ複相膜の積層化を検討し、高周波磁気インピーダンス効果の発現を明らかにした。具体的には、Co ナノ粒子が Ti-0 中に分散した軟磁性層と、Bi-Ti-0 の誘電層の積層膜を作製し、0.1-10 GHz における誘電特性評価および高周波磁気インピーダンス特性を調べた。

多層膜は、2 元 rf マグネトロンスパッタ装置を用いたタンデム法で作製した。基板の回転(切替)速度を制御することによって、層数(層厚)を 1-240 層(350-2 nm)の範囲で変化させた (Co-Ti-0)/(Bi-Ti-0) 膜を作製した。ま

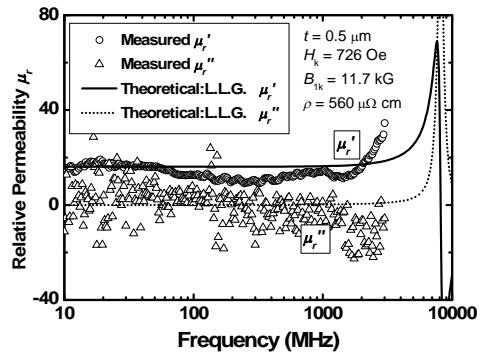


図 7 Co-Pd-STO 膜の透磁率の周波数依存

た、高周波電気磁気効果の測定を目的として、図 8(a)に示す多層構造を有する新規高周波 MI 素子を考案した。図 8(b)より、ML は Co 系グラニューラ磁性層、DL および IL は、それぞれ厚みの異なる誘電層であり、これらの多層構造を Pt 電極で挟み電極間の垂直方向に高周波電界が印加されるようになっている。

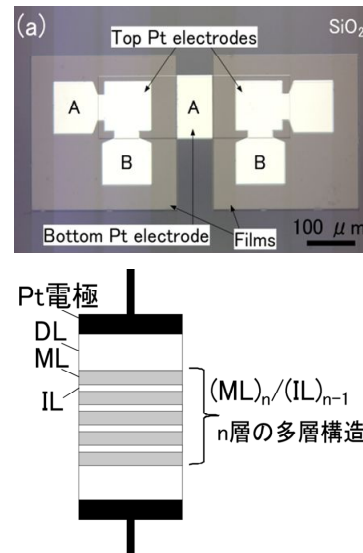


図 8 多層構造を有する新規高周波 MI 素子の(a)外観および(b)電極部の積層構造の模式図。

図 9 に 9 層 Co-Ti-0 層を挿入した (Co-Ti-0)/(Bi-Ti-0) 膜の積層部の断面 TEM 像を示す。膜の面直方向に直径 5 nm 以下の、微細な柱

状の集合組織が観察される。これらの多層膜は、一般的な高周波軟磁性膜の様な軸磁気異方性を持たず、面内に磁氣的等方性を有する。すなわち、本研究で作製した膜は使用方向を選ばず、面内全方向へ使用可能である。これらの膜は、作製時の誘導磁気異方性の付与が必要ないことから工業的応用性に優れている。

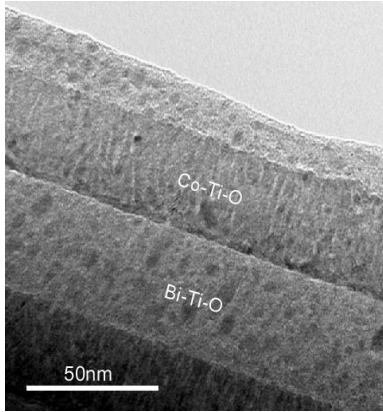


図 9 Co-Ti-O を 9 層挿入した (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) 多層膜の断面 TEM 像。

図 10 に、9 層の (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) 膜の面内方向に 0-334 Oe の H_{ex} を印加した時の、(a) μ' および (b) μ'' の周波数依存性を示す。直流の H_{ex} は、図中に示すように、測定時の交流磁界 (H_{rf}) に対して面内平行に印加した。膜の μ は H_{ex} の増加とともに減少し、3.7 GHz 付近に現れていた自然磁気共鳴のピークも消失した。一方、9 層の (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) 膜について GHz 帯の高周波磁気インピーダンス特性を調べた。図 11 に、導電成分を表す (a) コンダクタンス (G) および静電容量成分を表す (b) サセプタンス (B) の周波数依存性を示す。 G および B は周波数の増加とともに増加し、抵抗成分が減少した。 H_{ex}

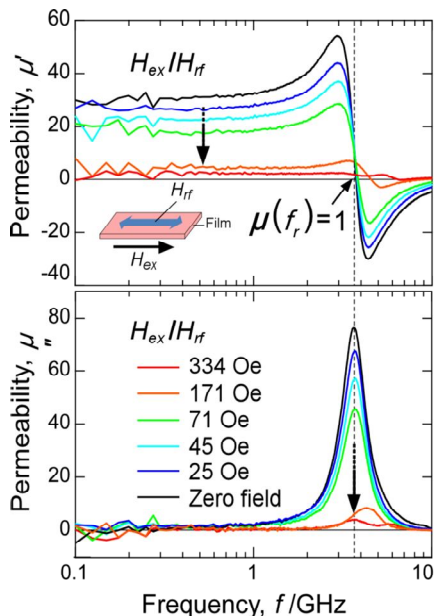


図 10 9 層の (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) 多層膜に、面内に外部磁界 (H_{ex}) を印加した時の μ の周波数依存性。

のない状態 (黒線) からは、膜の f_r である 3.7 GHz 付近にステップ状の G および B の減少が観察された。このステップは、 H_{ex} の増加とともに自然にならなくなり、96 Oe の H_{ex} ではほぼ消失した。この高周波磁気インピーダンス効果の最大値は約 12% であった。 G および B のステップの消失は図 10 の μ の自然共鳴のピーク消失と対応している。

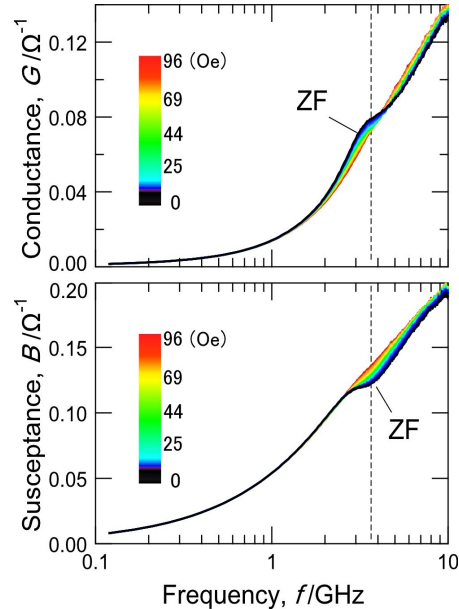


図 11 9 層の (Co-Ti-O)/(Bi-Ti-O) 多層膜に、面内に外部磁界 (H_{ex}) を印加した時の $Y (=G + jB)$ の周波数依存性。

(5) 総括

本研究においては、東日本大震災によるダメージにより、一時期研究が遂行できないという深刻な事態も経験したが、全方向で使用することが可能な小型の高周波アンテナ、広帯域・高周波電磁波シールドとして有用な高耐熱性薄膜材料や、磁気共鳴を介して電気磁気効果が発現する、複機能融合物性材料の創製という当初の目標を達成することができた。これらの材料に関する基盤的研究は申請者ら独自の成果であり、次世代情報電子機器の発展を支える基盤的材料として今後も重要な研究課題になると考える。

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 12 件)

H. Kijima, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, P. Muralt, N. Setter and H. Masumoto, High frequency magneto-impedance effects in (Co-Ti-O)/Bi-Ti-O multilayer films., 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 査読有, (2013), 56-58, DOI: 10.1109/ISAF.2013.6748674

A. Watazu and H. Masumoto, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ thin film formed by electron cyclotron

resonance plasma sputtering, Journal of Physics, 査読有, 417(2013)12066, DOI: 10.1088/1742-6596/417/1/012066

Y. Zhang, H. Kijima, N. Kobayashi, S. Ohnuma, H. Masumoto, Structure and high-frequency soft-magnetic properties of Co-TiN nano-composite films, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121(2013)36-39, DOI: 10.2109/jcersj2.121.36

H. Kijima, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma, P. Muralt, N. Setter, and H. Masumoto, (Co-Ti-O)/Bi-Ti-O Multilayer Films with High-Frequency Electromagnetic Response., Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 (2013) 09KA14-1-09KA14-4, DOI: 10.7567/JJAP.52.09KA14

H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto, Effect of perpendicular magnetic anisotropy on the high frequency soft magnetic properties of Co-Al-N films, J. Magn. Soc. Jpn., 査読有, 36(2012)287-292, DOI:10.3379/msjmag.1206R007

H. Kijima, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto, High Frequency Soft Magnetic Performance on Magnetically Isotropic Co-Al-N Films in External Bias Field, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 査読有, 48(2012)2910-2913, DOI: 10.1109/TMAG.2012.2196683

S. Ohnuma and H. Masumoto, Properties and Structure of High Frequency Soft Magnetic Nano-composite Films., 査読有, J. of Magnetics, 16(2011)403-407, DOI: 10.4283/JMAG.2011.16.4.403

Y. Zhang, S. Ohnuma and H. Masumoto, Soft Magnetic Co-(TiN) Composite Films Realized within a Wide-Range of Cobalt Content., 査読有, IEEE Trans. on Magnetics, 47(2011)3795-3798, DOI: 10.1109/TMAG.2011.2156763

H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto, High-Frequency Soft Magnetic Properties of Isotropic Co-Al-N Films., IEEE Trans. on Magnetics, 査読有, 47(2011)3928-3931, DOI: 10.1109/TMAG.2011.2154302

[学会発表](計41件)

増本博, 加藤茉奈弥, 張亦文, 小林伸聖, 大沼繁弘, MgF₂-Co系ナノ複相薄膜の作製と磁気特性, 日本セラミックス協会 2014 年会 2014/03/17, 東京.

木島英恵, 張亦文, 小林伸聖, 大沼繁弘, P. Muralt, N. Setter, 増本博, (Co,CoTiO₂)-Bi₄Ti₃O₁₂ 積層膜の高周波磁気インピーダンス効果, 第 37 回 日本磁気学会学術講演会, 2013/09/03, 北海道.

H. Kijima, S. Ohnuma, Y. Zhang, N. Kobayashi, P. Muralt, N. Setter and H. Masumoto, High frequency magneto-impedance effects in (Co-Ti-O)/Bi-Ti-O

multilayer films, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, ISAF-SPC10, 2013/07/21, チェコ Prague.

木島英恵, 張亦文, 小林伸聖, 大沼繁弘, Paul Muralt, Nava Setter, 増本博, CoTiO₂-Bi₄Ti₃O₁₂ 積層膜の高周波電気-磁気応答性, 強誘電体応用会議, 2013/05/22, 京都.

H. Kijima, Y. Zhang, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto, High Frequency Soft Magnetic Performance on Magnetically Isotropic Co-Al-N Films in External Bias Field, IEEE International Magnetics Conference, 2012/05/07, カナダ Vancouver.

H. Masumoto, Integrated functional thin films by interface control, Progress and Innovation of Smart Materials and Related Technology 2012, 2012/04/24, Hirosaki.

Y. Zhang, H. Kijima, N. Kobayashi, S. Ohnuma, H. Masumoto, Effects of magnetic field annealing on ferromagnetic resonance frequency of Co-TiN nano-composite films, Progress and Innovation of Smart Materials and Related Technology 2012, 2012/04/24, Hirosaki.

小林信聖, 岩佐忠義, 石田今朝男, 横井敦史, 大沼繁弘, 増本博, FeCo-MgF ナノ粒子複合膜の誘電特性, 日本金属学会 2012 年春期大会, 2012/03/29, 横浜.

6. 研究組織

(1)研究代表者

増本 博 (MASUMOTO, HIROSHI)
東北大学・国際高等研究教育機構・教授
研究者番号: 5 0 2 0 9 4 5 9

(2)研究分担者

牧野 彰宏 (MAKINO, AKIHIRO)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 3 0 3 1 5 6 4 2

小林 伸聖 (KOBAYASHI, NOBUKIYO)
公益財団法人電磁材料研究所・電磁気材料グループ・主席研究員
研究者番号: 7 0 2 0 5 4 7 5

横井 敦史 (YOKOI, ATSUSHI)
公益財団法人電磁材料研究所・電磁気材料グループ・研究員

研究者番号: 6 0 5 1 3 7 6 0

張 亦文 (ZHANG, YEWEN)
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: 3 0 2 7 9 9 5 9

(3)連携研究者

大沼 繁弘 (OHNUMA, SHIGEHIRO)
公益財団法人電磁材料研究所・素形材開発グループ・主席研究員

研究者番号: 5 0 1 4 2 6 3 3