

氏 名	大 沼 繁 弘
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 15 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 43 年 3 月 山形大学文理学部理学科物理学専攻卒業
学 位 論 文 題 目	グラニューラー構造を有する Co 基合金薄膜の軟磁気特性
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 増本 健 東北大学教授 島田 寛

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

本論文は、グラニューラー構造を有する Co 基膜を用いて、100MHz 以上の高周波帯域対応の軟磁性材料を得ることを目標に、研究を進めてきた結果を纏めたものである。

近年の電子機器の小型化、高周波化の流れは磁気デバイスにも及んでおり、これに適した軟磁性材料が求められている。高周波軟磁性材料にとって最も重要な機能因子が透磁率であり、その大きさと周波数依存性 (μ - f 特性) は主に軟磁性材料の飽和磁化 (B_s)、電気抵抗 (ρ)、異方性磁界 (H_k) の大きさによって決定される。

本研究では、誘導磁気異方性が付与されやすく、かつ磁歪の小さい Co 基合金に着目し、それをグラニューラー構造化することによって、大きな B_s 、 ρ そして H_k を併せ持つ優れた μ - f 特性を示す軟磁性膜を得ることを意図した。以下の 3 点は本研究の主な課題である。

- 1) Co 基合金において高電気抵抗と軟磁性とを示す組成系の探索を行う。
- 2) 見出した組成の合金について高周波軟磁性膜としての最適な組成比を見出すと共に、特性と合金組成と構造との関係を明らかにする。
- 3) 添加元素や熱処理の検討を行い、膜のさらなる特性の向上を図る。

第 2 章 実験方法

薄膜試料は RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、Co 基合金ターゲットを N_2 もしくは O_2 の反応性ガスと Ar との混合ガス中で反応性スパッタすることにより作製した。得られた膜の構造解析は X 線回折法、透過電子顕微鏡観察法で行った。組成分析はラザフォード後方散乱法を主に、エネルギー分散型 X 線分光法、電子エネルギー損失等の方法で行った。電気抵抗および磁気特性は、主に直流 4 端子法、試料振動型磁力計、パラレルライン法により測定した。そのほか、膜厚は触針式段差計、化学結合状態は光電子分光法で評価した。

第 3 章 Co-ME (N or O) 膜の特性 (ME = Al, Si, Ge or Sn)

軟磁性と大きな B_s と ρ とを併せ持つ Co 基合金膜を見出すべく、種々の Co-ME-(N or O) 膜を作製し、その特性を検討した (ME = Al, Si, Ge, or Sn)。ME 元素の選択にあたっては ME-(N or O) 化合物の生成熱の大きさに着目した。

Co-N基, Co-O基膜とも, ガス元素に対するBsの減少はSi, Al含有膜が最も小さい。 ρ はいずれの合金膜もガス元素の増加とともに増加する傾向を示す。Co-N基膜のHcはAlとSiを含む膜のみがN濃度の広範囲で10Oe以下の小さな値を示す。一方, Co-O基膜では, 図-1に示すようにHcはMEの酸化物の生成熱が大きいほど, 小さくなり, Al含有膜のみがHc<10Oeであった。以上のことから, 試みたME元素の中で, その酸化物や窒化物が最も大きな生成熱を有するAlを含む膜のみがCo-N基, Co-O基のいずれの膜でも高いBsと ρ とを保持するとともに軟磁性を示すことを見出した。

第4章 軟磁性 Co-Al (N or O) 膜の特性と組成と構造との関係

Co-Al-N系, Co-Al-O系の双方の膜とも, Alの化合物である化学量論比のAlN, Al₂O₃の組成近傍で, 膜の電気比抵抗が大きくなる。軟磁性を示す膜はCo-Al-N膜では広い成膜条件および組成の範囲で得られるが, Co-Al-O系では, 成膜条件, 組成ともにその範囲は狭い。高電気抵抗と軟磁性とを併せ持つCo-Al-N膜のBsは高々8kGであり, 得られるHkは30Oe前後である。一方, Co-Al-O膜では, 図2(a)に示すような約11kGのBsを保持する軟磁性膜も得られる。特筆すべきことはCo-Al-O膜のHkの大きさで, その値は70~80Oeの値を示す。そのため図2(b)に示すようにCo-Al-O膜は優れた μ -f特性を示し, 性能指数 $Q(200\text{MHz})=50$, $Q(500\text{MHz})=8$ が得られた。図3に示すCo-Al-O膜のTEM観察の結果から推察されるように, Co-Al-N系, Co-Al-O系膜も, 反応ガス元素濃度の増加と共にAlが選択的に窒化もしくは酸化され, 粒径が50Å以下の粒子からなるグラニューラ構造が形成される。軟磁性を示す膜の構造は理想的なグラニューラ構造と比較すると, 粒界は極めて薄く, 粒子同志がかなりの個所で接触している。組成分析とXRDとの結果から, 軟磁性膜の微粒子は主としてfcc-Co相から, 粒界はAl基のセラミックス相から形成されていることがわかった。

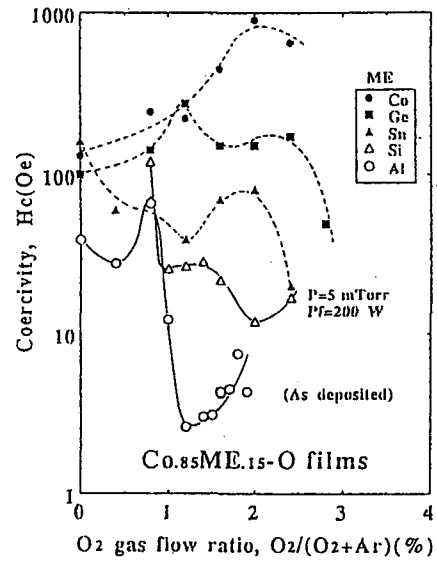


図1 Co-ME-O膜の保磁力とO₂分流量化

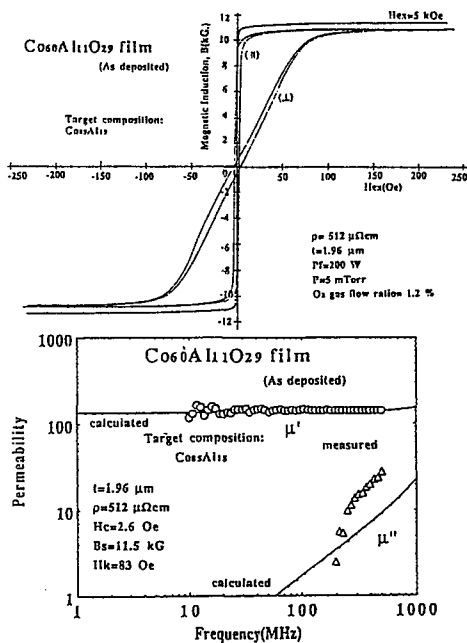


図2 Co-Al-O膜の(a)B-Hループ, (b) μ -f特性

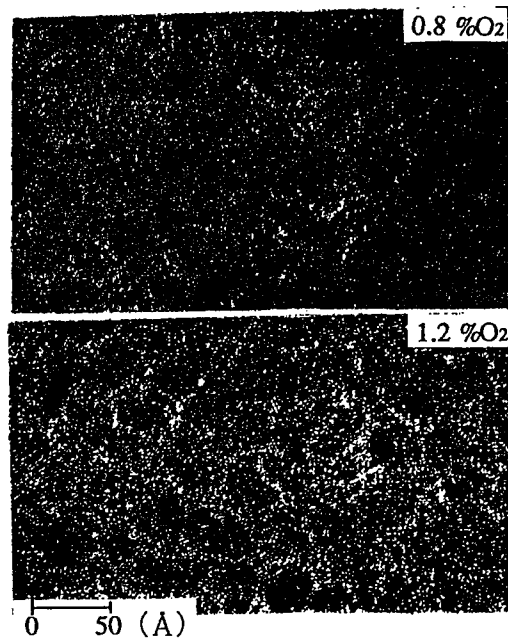


図3 Co-Al-OのTEM像

第5章 Co-(O or N) 膜への添加元素と熱処理の効果

Ni, Pd, Pt, FeなどのCoをfcc化させる元素が軟磁気特性向上のために有効な添加元素であることを見出した。特に、Ni族の元素は膜のHkを著しく増大させ、15%以上のPdやPtを含む膜では、Hkは200 Oe以上になり、 μ' は小さくなるが、共鳴周波数は高周波化する。Feの置換は図4に見られるように、軟磁気特性を向上させるとともに磁化を増大させる。そのため、 μ -f特性は向上し、Landau-Lifshitsの計算値と一致する。なお、200 MHz, 500 MHzでのFe含有膜のQ値はそれぞれ、23, 9であり、frは2.36GHzであった。

一方、本軟磁性膜における大きなHkは磁場中誘導磁気異方性に起因していることから、磁場中熱処理を試みた。Hkには150°C付近から熱処理効果が現れ始め、構造緩和が完了と思われる300°C前後の温度で、静磁界中処理(UFA)を施された膜に、わずかなHkの増大が観察される。一方、回転磁界中処理(RFA)された膜のHkは300°C付近でほぼ零になり、これに対応して、透磁率は増大する。この結果から、適当な温度でのRFAとUFAとを組み合わせた熱処理を行うことにより、膜のHkの大きさをほぼ随意に変化させることができ、その結果所望の大きさの透磁率を有し、 μ -f特性の優れた膜を得ることができる。

磁気素子を作製する場合に数工程でポリマーを使用するが、その硬化のために120°C前後で熱処理を行う。本研究の膜の特性はそのような低温焼鈍を施してもほとんど変化しなかった。

第6章 Co系グラニューラー軟磁性膜の特徴と考察

Co系グラニューラー軟磁性膜は $9 < B_s < 13.5 \text{ kG}$ の飽和磁束密度、 $300 < \rho < 1500 \mu\Omega\text{cm}$ の電気抵抗率、そして $50 < H_k < 280$

Oeの異方性磁界とを併せ持つために、高周波帯域で優れた μ -f特性を示し、目標の高周波軟磁気特性をクリアする。この膜の軟磁性そして大きな B_s , ρ には膜の形態と構造とが寄与している。軟磁性膜の構造はCo基合金からなる微粒子と極めて薄い不完全なネットワーク状の粒界から成り立っている。この形態が $1000 \mu\Omega\text{cm}$ 前後の ρ と、微粒子間の直接的な磁氣的相互作用のために、軟磁性化しているものと考えられる。もう一つはCo粒子中へのAlのわずかな添加が微粒子の結晶構造をhcp相からfcc相にする。fcc化は膜の磁化を面内化し、個々の粒子の磁気異方性エネルギーをさらに低下させる。ただし、磁場中成膜によって発現する大きなHkはNi族元素の添加によるHkのさらなる増大の事実も含めて、その物理的原因がまだわからない。

第7章 結 論

第1章から第6章までの結果を要約して、本論文の結論とした。

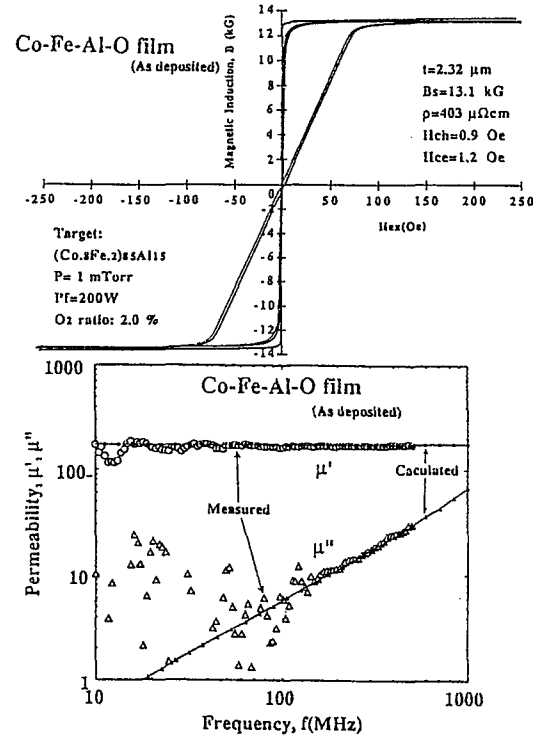


図4 Co-Fe-Al-O膜の(a)B-Hループ, (b) μ -f特性

審査結果の要旨

最近、電子デバイスの小型化、高周波化が注目されているが、その実現には、薄膜トランス、インダクター用の高周波薄膜磁心材料の開発が必要である。本論文は、磁性金属相と絶縁相からなるグラニューラー構造の高電気抵抗・強磁性薄膜に着目し、数100MHz高周波帯域対応のCo系薄膜磁心材料を開発した結果を纏めたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、グラニューラー構造薄膜を合成するためのスパッタ法、並びに、磁気特性、電気抵抗などの各種物性測定法について述べている。

第3章では、Co-M(M=Al, Si, B, Ge, Sn)の合金ターゲットをAr+O₂又はAr+N₂ガス中で反応スパッタして得られた薄膜について、グラニューラー構造の生成条件と磁気特性及び電気抵抗を調べ、Mが約20at%以下でO₂, N₂流量比が約10%以下のときに、比電気抵抗 ρ が数100 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上で飽和磁束密度Bsが約8kG以上の高電気抵抗・強磁性薄膜が得られることを明らかにしている。また、MがAlとSiの場合には、保磁力Hcが小さくなり、良好な軟磁性を示すことを見出している。

第4章では、Co-Al-OとCo-Al-N系薄膜についてさらに詳しい組成の検討を行い、10~500MHzの高周波帯域で透磁率 μ' が約200で性能指数Qが10以上の優れた高周波磁気特性を有する(Co_{0.85}Al_{0.15})₆₆O₃₄と(Co_{0.8}Al_{0.2})₇₂N₂₈のグラニューラー構造薄膜の合成に成功している。

第5章では、Co-Si-O系薄膜について添加元素並びに磁場中熱処理の効果を調べ、Pd添加の場合には、大きな一軸誘導磁気異方性が付与され自然共鳴周波数が高まることを知見している。その結果、高 μ' 、高Q特性がGHz帯域にも及ぶCo-Si-Pd-Oグラニューラー薄膜の合成に成功している。

第6章では、得られた各種薄膜のグラニューラー構造の生成機構を考察している。Co金属相と絶縁相が良く分離したグラニューラー構造は、Mとして酸化物あるいは窒化物の生成熱の大きい元素を選択したときに得られることを現象論的に示し、Co-(Al, Si)-(O, N)はその典型的な系であり、それ故にこれらの薄膜で高電気抵抗と優れた高周波磁気特性が得られたと解釈している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、Co-アルミ酸化物系、Co-アルミ窒化物系、Co-シリコン酸化物系において、金属相と絶縁相が微細に分散したグラニューラー構造を有する高電気抵抗・軟磁性スパッタ薄膜の合成に成功し、それにより、薄膜トランス、インダクターに適した数100MHz帯域での高周波薄膜磁心材料を開発したものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。