

高電気抵抗 Fe-Mg-O 薄膜の軟磁気特性

High Electrical Resistivity and Soft Magnetic Properties of Fe-Mg-O Thin Films

李 希宰・三谷誠司・嶋 敏之・藤森啓安

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

H. J. Lee, S. Mitani, T. Shima, and H. Fujimori

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The soft magnetic properties and electrical resistivity of Fe-Mg-O films prepared by an rf magnetron sputtering technique were studied for high-frequency (e.g., 100 MHz) soft magnetic materials. Soft magnetic Fe-Mg-O films have a heterogeneous structure containing nanometer sized Fe-grains.

A high saturation magnetization of 10-18 kG and a high electrical resistivity of 100-1000 $\mu\Omega\text{cm}$ were achieved for Fe-Mg-O films with an Fe content of 40 to 80 at%. The relative permeability of an $\text{Fe}_{60}\text{Mg}_{17}\text{O}_{23}$ film was about 2000, and was almost constant up to 200 MHz.

Key words: Fe-Mg-O granular film, high saturation magnetization, high electrical resistivity, high frequency permeability, soft magnetic property

1. はじめに

近年, 電子機器の小形化, 高性能化が進み, それに伴い高飽和磁化をもち, かつ数十 MHz 以上の周波数領域において高い透磁率を有する軟磁性材料が必要とされている. 高周波透磁率においては渦電流損失と自然共鳴が大きな問題点であり, その対策として軟磁性材料に高飽和磁化, 高電気抵抗, 適切な異方性磁界が要求されている^{1), 2)}.

高飽和磁化および高電気抵抗を有する材料として, (Fe, Co)-X-(O, N, F) (X = Al, Si, B, Hf, Zr, Rare Earth) などの金属-非金属グラニューラー構造薄膜が研究されており, 酸素系のグラニューラー構造薄膜では飽和磁化 10~17 kG において金属の軟磁性材料より 1~2 桁大きい高電気抵抗が得られている^{3)~5)}. しかし, 今後期待される数十 Gbit/in² の高密度磁気記録用ヘッド材料などへの応用を考えた場合, それらの高周波軟磁気特性は不十分であり, さらに高い飽和磁化と高い電気抵抗が要求されている.

グラニューラー構造軟磁性薄膜において, 高電気抵抗を得るためには, 粒界を形成する酸化物相の構造と O₂ の 1 mol 当たりの生成熱が重要であると考えられている^{6), 7)}. また, 高飽和磁化を得るためには, 強磁性相に Al や Si などの非磁性元素が固溶しないことが望ましいと考えられる. Table 1 に O₂ の 1 mol 当たりの生成熱を例示した⁸⁾. 2 価アルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) は酸化において高い生成熱を有することがわかる. また, これらの元素は Fe と固溶体を形成しないことも知られている. これらの特性から 2 価アルカリ土類元素を含む Fe 系のグラニューラー構造軟磁性薄膜は高飽和磁化と高電気抵抗を有することが期待できる. しかしながら, これまで高周

波軟磁性材料として, Fe-X-O (X = Mg, Ca, Sr, Ba) 系の薄膜はほとんど検討されていない. 本研究では, 2 価アルカリ土類金属の一つである Mg を選択し, Fe-Mg-O 薄膜を作製して, その磁気特性, 電気抵抗を詳細に調べた.

2. 実験方法

試料の作製は, Ar ガス中で高周波マグネトロンスパッタ法により行った. Fe-Mg-O 薄膜の作製には, 100 mm ϕ の Fe 円板上に 20 mm 角の MgO チップを配置した複合ターゲットを用い, その面積比により組成を変化させた. 到達圧力は 2×10^{-7} Torr 以下であり, 基板にはコーニング #7059 のガラスを用いた. 成膜時の Ar ガス圧はおもに 10 mTorr とし, 高周波投入電力は 100 W とした. 得られた試料の膜厚は 1~1.4 μm である.

これら磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) および B-H ループトレサを用いて測定した. 保磁力は, 一軸異方性が現れ, 磁化容易軸方向での磁化曲線から求めた. 電気抵抗率は直流 4 端子法で評価した. 透磁率の周波数特性 (μ -f 特性) はパラレルライン法により, 10~500 MHz の周波数範囲で測定した⁹⁾. μ -f 特性を測定した試料は, あらかじめ磁界中熱処理 (真空度 10^{-6} Torr 以下, 印加磁界 1 kOe, 温度 513 K, 1 時間) を行った. 膜の構造は Cu-K α 線を用いた X 線回折法 (XRD) により評価した. 結晶の平均粒径は, ピークの半値幅から Scherrer の式を用いて求めた. 試料組成は ⁴He によるラザフォード後方散乱法 (RBS) で評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に as-deposited 状態における Fe-Mg-O 薄膜の組成

Table 1 Heat of mixing for oxides⁸⁾

酸化物	反応式	生成熱 (kJ/mol)
Fe ₂ O ₃	$4/3 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	550
Al ₂ O ₃	$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	1080
SiO ₂	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	905
ZrO ₂	$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	1097
MgO	$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	1202
CaO	$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO}$	1270
BaO	$2 \text{ Ba} + \text{O}_2 = 2 \text{ BaO}$	1096
SrO	$2 \text{ Sr} + \text{O}_2 = 2 \text{ SrO}$	1184

によるX線回折のプロファイルの変化を示す。組成はMgOチップの枚数により変化させている。Fe薄膜では α -Feのピークが観察され、MgOチップの面積が増えることに伴い α -Feのピークが小さく、ブロードになり、さらにピーク位置は低角にシフトしている。これは、他の金属-非金属グラニュー構造薄膜で報告されている結果と同様であり¹⁰、強磁性相と絶縁物相の複合構造の形成を示唆していると考えられる。 α -Fe(110)ピークから求めた平均粒径は、Fe濃度が40~80 at%において100Å前後である。Fe濃度が60 at%以下になると、 $2\theta=38^\circ$ 付近にピーク(図中●印)が現れ、MgO量の増加とともに大きくなっている。これは、MgOの(111)ピークと推察される。このようにFe-Mg-O薄膜の構造は100Å前後の微細な α -Fe相とMg酸化物相の2相からなる複合構造になっていると考えられる。

ここで、Fe-Mg-O薄膜中のFe濃度は、MgOチップ数の増加に伴い減少し、一方、MgとOの濃度は増加する。MgとOの濃度比率は1:1のストイキオメトリーにはならず、OがMgより過剰に入っている。Fe-希土類酸化物系軟磁性薄膜においても、希土類酸化物のチップを使った複合ターゲットにより成膜した場合Oが過剰となる傾向がある⁶。また、酸素反応スパッタ法により成膜を行った薄膜でも、Oが若干過剰となる組成の領域でより良い軟磁気特性を示す傾向が見られ¹¹、注目すべき結果である。

Fig. 2(a), (b) に as-deposited 状態における Fe-Mg-O 薄膜の飽和磁化 (B_s) と電気抵抗率 (ρ) の組成依存性を示す。全体の傾向として Fe 濃度の減少に伴い、飽和磁化は減少し、電気抵抗率は増加することがわかる。Fe-Mg-O 薄膜は Fe 濃度が 40~80 at% において飽和磁化 10~18 kG、電気抵抗率 100~

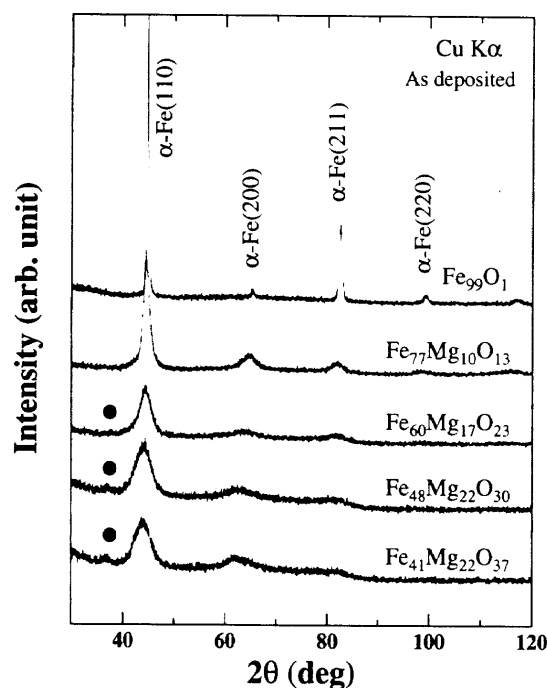


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Fe-Mg-O thin films with various compositions. The extra peaks, denoted by closed circles, correspond to the MgO(111) reflection.

1000 $\mu\Omega\text{cm}$ を示し、Co-Al-O¹¹などのCo系グラニュー構造薄膜と比較して高飽和磁化および高電気抵抗を示す。また、さらにFe系グラニュー構造薄膜¹²の中でも高飽和磁化および高電気抵抗の傾向を有する。組成分析結果から示したようにMgよりOが過剰に入っており、一部のFeが酸化している可能性があるものの得られた飽和磁化の値は、純Feを仮定して計算した値とほぼ同程度であり、また、Fig. 1において α -Fe

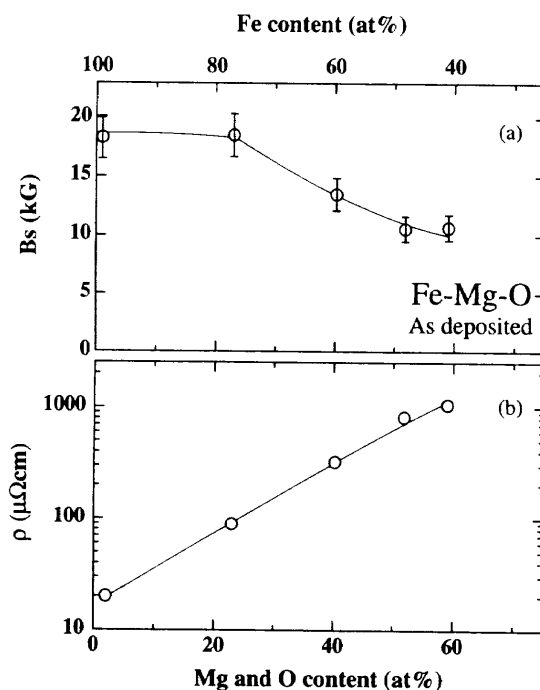


Fig. 2 Saturation magnetization B_s and electrical resistivity ρ as functions of the Mg+O content for Fe-Mg-O thin films: (a) B_s and (b) ρ .

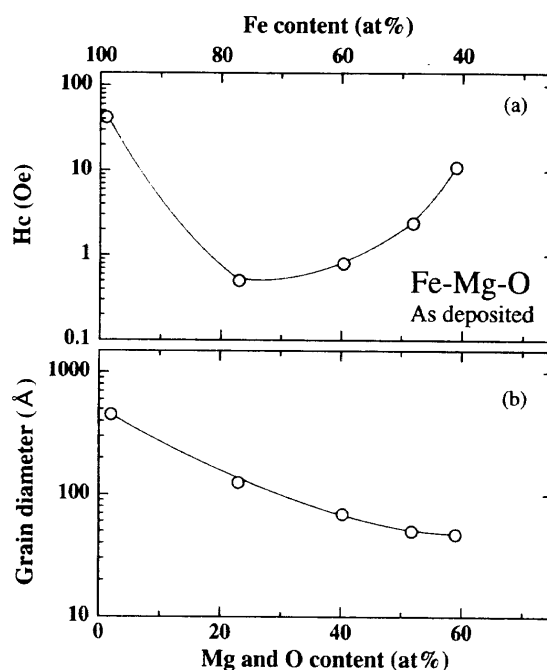


Fig. 3 Coercivity H_c and mean grain diameter of Fe as functions of the Mg+O content for Fe-Mg-O thin films: (a) H_c and (b) grain diameter.

のピークが明瞭であることから、大部分の Fe は α -Fe の状態であるとえられる。

Fig. 3(a), (b) は as-deposited 状態における Fe-Mg-O 薄膜の保磁力 (H_c) および平均結晶粒径の組成依存性を示す。Fig. 3(a) に示した保磁力は、Fe 濃度が約 77 at% において極小を示し、その後、Fe 濃度の低下とともにしだいに大きくなる。また、Fe 濃度が 40~80 at% において保磁力は 10 Oe 以下を示し、幅広い組成領域で軟磁気特性を示すことがわかる。特に、Fe 濃度が 60~80 at% においては、as-deposited 状態でも保磁力は 1 Oe 以下となっており、ほかのグラニュー構造薄膜と比較して低保磁力を得られやすいことがわかる^{4), 11), 12)}。Fig. 3(b) に示した平均結晶粒径は Fe 濃度の低下とともに 120 Å から 40 Å まで徐々に小さくなっている。したがって、Fe 濃度が 80 at% における保磁力の急な低下は、MgO の分散により α -Fe の粒子が微細化されたためであると考えられる。一方、さらに Fe 濃度が減少した場合には、結晶粒径がナノサイズにもかかわらず、保磁力は増加する。これは、粒界相である非磁性の MgO 相の体積が増え、 α -Fe の微粒子間の強磁性結合が弱まったためであると考えられる¹³⁾。

飽和磁化、保磁力、電気抵抗率などの基本特性の評価に続き、高周波透磁率特性の検討を行った。高周波透磁率は、通常

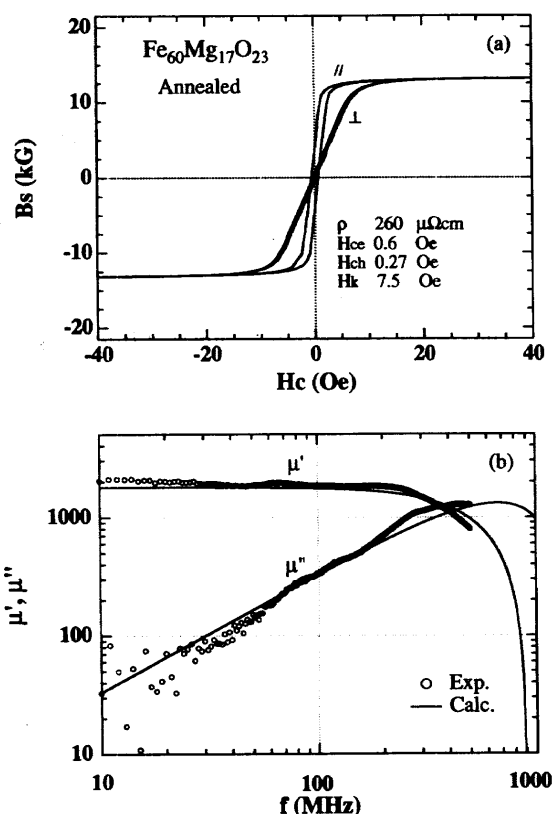


Fig. 4 (a) Hysteresis curves of an $Fe_{60}Mg_{17}O_{23}$ thin film after magnetic field annealing, parallel (easy), and perpendicular (hard) to the induced magnetic anisotropy field H_k . (b) Dependence of the relative permeability μ' , μ'' of the film on the frequency f . The calculated curves of μ' and μ'' given by the Landau-Lifshitz equation of motion are shown by solid lines.

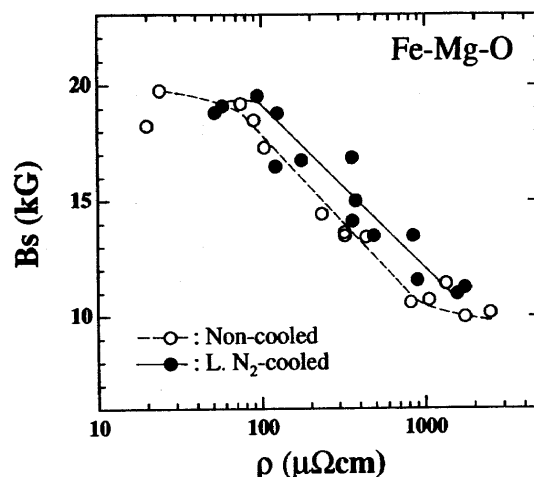


Fig. 5 Saturation magnetization B_s vs. electrical resistivity ρ for Fe-Mg-O thin films prepared on $L. N_2$ -cooled (●) and non-cooled (○) substrates.

一軸異方性に対して垂直方向に評価する。本研究では成膜時に磁界印加などの一軸異方性の付与を行わなかったため静磁界中熱処理 (513 K, 1 時間) を行った。

Fig. 4(a) に、静磁界中熱処理後の $Fe_{60}Mg_{17}O_{23}$ 薄膜の磁化曲線を示す。磁化曲線は、熱処理時の印加磁界に対して平行 (//) と垂直 ($\perp$) 方向のものである。静磁界中熱処理によって一軸異方性磁界 (H_k) が誘導されており、その大きさは $H_k = 7.5 \text{ Oe}$ であることがわかる。保磁力は磁化容易軸方向で $H_{ce} = 0.6 \text{ Oe}$ 、困難軸方向で $H_{ch} = 0.27 \text{ Oe}$ といずれも小さな値を示す。また、困難軸方向で磁界とともに直線的に磁化が増大していることから、異方性分散は少ないと推察される。なお、as-deposited 状態においても、数 Oe の異方性磁界が生じていたが、その方向は試料面内で分布していた。したがって、静磁界中熱処理は異方性磁界の方向を揃えることに寄与している。現在、as-deposited 状態での異方性磁界の原因は不明であり今後の課題である。また、熱処理に伴う飽和磁化の変化は見られないが ($B_s \approx 13 \text{ kG}$)、電気抵抗は $320 \mu\Omega\text{cm}$ から $260 \mu\Omega\text{cm}$ に低下した。Fig. 4(b) に、静磁界中熱処理を行った $Fe_{60}Mg_{17}O_{23}$ 薄膜の透磁率の周波数特性を示した。透磁率は約 2000 であり、200 MHz までの高周波において、フラットな周波数特性が得られている。また、100 MHz での Q 値 ($=\mu'/\mu''$) は 5.7 である。このような良好な透磁率特性が得られたことは、0.27 Oe という低保磁力と適切な一軸異方性磁界が得られたためであると考えられる。Fig. 4(b) には、Landau-Lifshitz の運動方程式から導いた式¹⁴⁾に、Fig. 4(a) から得られる B_s , H_k , および ρ と Fe の制動係数 $\alpha = 0.021$ ¹⁵⁾ を用いて計算した透磁率の周波数依存性も示してある。測定結果と計算結果はほぼ一致しており、単純な磁化回転による磁化過程が実現しているものと思われる。以上のように、Fe-Mg-O 薄膜は as-deposited 状態で高電気抵抗・高飽和磁化を示し、また異方性の付与により良好な高周波軟磁気特性を示す。したがって、スパッタ条件の最適化・磁場中成膜などにより新しい高周波軟磁気材料として、発展する可能性を有していると考えられる。

最後に、そのような発展への試みの一つとして、さらなる高

飽和磁化、高電気抵抗を狙い、この Fe-Mg-O 薄膜を液体窒素冷却基板上に成膜することも行ったので、その結果を示す。Fig. 5 に、液体窒素冷却基板上および冷却を行ってない基板上に成膜した Fe-Mg-O 薄膜の飽和磁化と電気抵抗の関係を示す。基板冷却を行った場合には、冷却を行ってないものと比較して、同じ飽和磁化の値において高い電気抵抗率が得られている。基板冷却を行った場合、保磁力は若干増大するが、3 Oe 以下の値を得ることができた。また飽和磁化と結晶粒径の関係を調べた結果、同じ飽和磁化を示す試料では基板冷却を行った方が結晶粒径が小さいという傾向が見られた。このことから、基板冷却により組織が微細化され、電気抵抗率が高くなったものと考えられる。このように、基板冷却による成膜において、グラニューラー構造薄膜をさらに高電気抵抗化できることを見いだした。

4. ま と め

高周波マグネトロンスパッタ法により Fe-Mg-O 薄膜を作製し、おもに as-deposited 状態での磁気特性、電気抵抗特性を調べ、以下の知見が得られた。

1. Fe-Mg-O 薄膜の構造は 100 Å 前後の微細な α -Fe 相と Mg 酸化物相からなる複合構造を有すると考えられる。

2. Fe-Mg-O 薄膜は Fe 濃度が 40~80 at% において飽和磁化 10~18 kG、電気抵抗率 100~1000 $\mu\Omega\text{cm}$ を示し、従来のグラニューラー構造と比較して高飽和磁化・高電気抵抗の傾向を有する。また、基板冷却によりいっそう高電気抵抗化できることも見いだした。

3. Fe-Mg-O 薄膜は幅広い Fe の組成領域で軟磁気特性を示し、特に Fe 濃度が 60~80 at% においては保磁力 1 Oe 以下となる。

4. $\text{Fe}_{60}\text{Mg}_{17}\text{O}_{23}$ 薄膜において、磁界中熱処理により $H_k = 7.5$ Oe の異方性磁界が誘導された。その透磁率は約 2000 であり、200 MHz まではほぼフラットな特性が得られた。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、RBS 組成分析で御協力頂きました永田晋二助手、高広克巳助手、山口貞衛教授に深く感謝致します。また静磁界中熱処理において、御協力頂きました(財)電気磁気材料研究所の大沼繁弘博士に感謝致します。本研究は文部省科学研究費基盤研究 A (No. 07555211) の援助により行われた。

文 献

- 1) 細野彰彦, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **12**, 295 (1988).
- 2) 前島康宏, 綱島 滋, 内山 晋: 日本応用磁気学会誌, **13**, 307 (1989).
- 3) H. Fujimori: *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33**, 1625 (1995).
- 4) 早川康男, 長谷川直也, 牧野彰宏, 三谷誠司, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **20**, 425 (1996).
- 5) 古川伸治, 大沼繁弘, 松本文夫, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **18**, 271 (1994).
- 6) 小林伸聖, 大沼繁弘, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **20**, 469 (1996).
- 7) 島田 寛, 北上 修: 日本応用磁気学会誌, **20**, 960 (1996).
- 8) M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Bowney, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud: JANAF Thermochemical Tables, the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1985).
- 9) 木村卓也, 三寺正雄, 寺坂正二, 野瀬正照, 松本文夫, 松木英敏, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **17**, 497 (1993).
- 10) 牧野彰宏, 早川康男: 日本金属学会誌, **57**, 1301 (1993).
- 11) 大沼繁弘, 三谷誠司, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **20**, 489 (1996).
- 12) 早川康男, 広川久美子, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会誌, **18**, 415 (1994).
- 13) H. Hoffman: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1790 (1964).
- 14) 細野彰彦, 島田 寛, 沼澤潤二, 米田与志郎: 東北大学科学計測研究所報告, **39**, 27 (1990).
- 15) 李 衛東, 北上 修, 島田 寛: 日本応用磁気学会学術講演概要集, **21**, 318 (1997).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録