

ポリイミド基板上に作製した Fe-Al-O 膜の磁気特性

Magnetic Properties of Fe-Al-O Films on Polyimide Substrates

宗像 誠・山岡正則・八木正昭・島田 寛*

熊本工業大学・エネルギーエレクトロニクス研究所, 熊本市池田 4-22-1 (☎860-0082)

*東北大学・科学計測研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

M. Munakata, M. Yamaoka, M. Yagi, and Y. Shimada*

KIT Energy Electronics Laboratory, 4-22-1 Ikeda, Kumamoto 860-0082

*Res. Inst. Sci. Meas., Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Fe-Al-O films with high electrical resistivities were prepared on polyimide substrates by reactive dc magnetron sputtering in Ar+O₂ gases and by RF co-sputtering of Fe and Al₂O₃. The relationship between the magnetic properties and resistivities of the films was investigated. The films prepared by RF co-sputtering exhibited soft magnetic properties together with high resistivities of more than 10³ μΩcm. After annealing at 380°C for 1 hour under a field of 1 kOe, a coercivity of 1.5 Oe, a resistivity of 2600 μΩcm, an anisotropy field of 6 Oe and a saturation magnetization of 10 kG were obtained. These results are considered to be same values as the nano-granular structure reported on Fe-Al-O films prepared on glass substrates. On the other hand, the films prepared by reactive dc magnetron sputtering did not exhibit such soft magnetic properties, because the nano-granular structure was disturbed by the presence of excess oxygen during film deposition.

Key words: Fe-Al-O films, polyimide substrate, high electrical resistivity, soft magnetic properties, nano-granular structure

1. はじめに

酸化物を含む Fe 系高電気抵抗膜 (Fe-X-O; X = Al, Sm, Si, Y, Hf, etc.) は良好な軟磁性と大きな飽和磁化をもち、渦電流損失を低減できることから、10 MHz~GHz の高周波領域において超低損失な薄膜磁心材料として有望視されている。これまでに高周波磁気特性や作製方法などの検討が多く行われ^{1)~6)}、最近ではデバイス化に向けた研究も始まっている⁷⁾。薄膜磁気デバイスの作製プロセスでは、微細加工性、厚膜形成性、高段差被覆性、および耐熱性に優れたポリイミド系樹脂を絶縁材やスペーサ材として多用するため、ポリイミド基板上の高抵抗軟磁性膜の形成が重要な課題となる⁸⁾。

我々は、大振幅磁界下で 10 MHz~数 10 MHz で作動するパワー磁気デバイスの薄膜磁心を開発するため、これまでポリイミド基板上に反応性 DC スパッタ法により Fe-B-O 膜を作製し、磁気特性と電気抵抗について報告してきた⁹⁾。しかしながらこの系では、O を増して 10⁴ μΩcm 程度まで電気抵抗を高めると、α-Fe の結晶化が急激に進行して微結晶状態が失われ、Fe-B や Fe-O 化合物も生じやすいため、高電気抵抗領域では十分な軟磁性を得るには至らなかった。加藤らは、Fe-X-

O (X = B, Al, Sm, V) 膜の軟磁性微結晶構造の形成過程を調べ、その原因について Fe 中の B の拡散速度が比較的大きく、軟磁性微結晶構造が不安定であることを指摘し、さらに X = B よりも X = Al の方が軟磁性微結晶構造が安定であることを報告している⁶⁾。Fe-Al-O 膜については、ガラス基板上に作製した報告はあるが^{5), 6)}、ポリイミド基板上に作製した例は他の高抵抗軟磁性膜も含めて極めて少ない。

本研究では、反応性 DC マグネトロンスパッタ法と RF 複合ターゲットスパッタ法の二つの方法により Fe-Al-O 膜をポリイミド基板上に作製して諸特性を比較検討した結果、ガラス基板と同様にポリイミド基板においても高電気抵抗、低保磁力が実現できることがわかったので、その内容について報告する。

2. 実験方法

反応性 DC マグネトロンスパッタでは、直径 100 mm×3 mm の Fe₈₀Al₂₀ 合金ターゲットを用い、Ar と O₂ との混合雰囲気中で全圧力を一定とし、全圧力に対する O₂ の分圧比 P_{O₂} を 0~3% の範囲で変化させて成膜した。RF 複合ターゲットスパッタ法では、純鉄 (99.8 at%, 直径 100 mm×5 mm) のターゲット上に Al₂O₃ チップ (99.5%, 10 mm×8 mm×3 mm) を鉄ターゲットのスパッタ有効面積に対して 50~70% の割合となるように張り付け、Ar 雰囲気中で成膜した。到達圧力は 2.0×10⁻⁷ Torr 以下とし、Ar 圧力は 3~5 mTorr、基板ターゲット間距離は 60~70 mm、成膜速度は 40~170 Å/min、膜厚は 1~2.5 μm とした。基板には、ポリイミドフィルム (宇部興産(株)製、東レ(株)製) を用い、あらかじめ洗浄後、成膜直前に真空中でガス出しを行った。さらに RF スパッタ法では、SiO₂ を数 100~1000 Å ほどコーティングした。熱処理は、3×10⁻⁶ Torr 以下の真空中で 1 kOe の直流磁界中で 1 時間行った。磁気特性は VSM、電気抵抗は四端子法、構造解析は X 線回折 (XRD) および X 線光電子分光法 (XPS) によりそれぞれ行った。これらの測定および解析は、同一試料について熱処理を累積的にを行い、熱処理ごとに逐次行った。

3. 実験結果

3.1 反応性スパッタ法により作製した膜の磁気特性と構造

Fig. 1 は反応性スパッタ法で作製した膜の電気抵抗率 ρ および飽和磁化 4πM_s の酸素分圧比 P_{O₂} 依存性を示す。P_{O₂} を 0~3% まで増加させると、ρ は 10²~10⁶ μΩcm まで著しく増

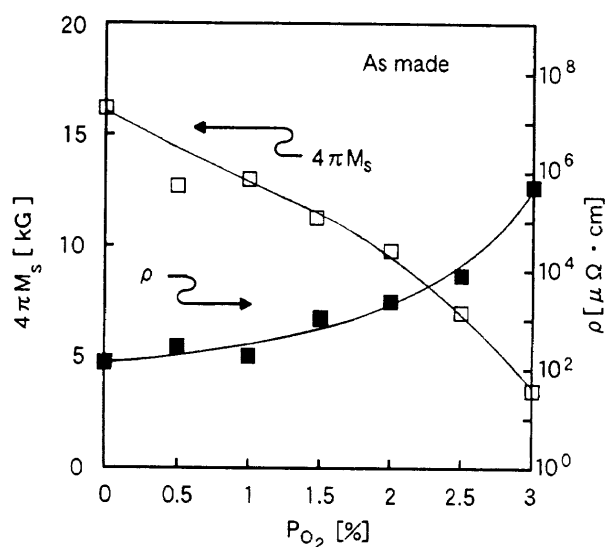


Fig. 1 Dependence of the saturation magnetization $4\pi M_s$ and the electrical resistivity ρ on the O_2 partial pressure ratio P_{O_2} .

加し、逆に $4\pi M_s$ は 16~3 kG まで単調に減少する。数 MHz 以上の高周波において損失低減に必要とされる $10^3 \sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ の $\rho^{10)}$ は $P_{O_2}=2.0 \sim 2.5\%$ の範囲で得られることがわかる。 $P_{O_2}=3\%$ では $4\pi M_s$ もかなり小さく、非磁性成分あるいは常磁性成分がかなり含まれた状態を示す。XPS による分析では、 O_2 ガスの導入により O_{1s} スペクトルで 531.8 eV に Al_2O_3 結合に相当するピークが観測され、 P_{O_2} の増加に伴って Al_{2p} スペクトルで Al から Al_2O_3 への約 1.8 eV の化学シフトが観測されることから、 Al_2O_3 の形成が ρ の増加に寄与しているものと考えられる。これらの依存性は、すでに我々が報告した Fe-B-O 膜の場合とほぼ同じ傾向を示すが、 ρ の値は Fe-B-O 膜に比べて 1 桁程度小さい値の範囲で変化している⁹⁾。

Fig. 2 に種々の熱処理を施した試料の保磁力 H_c の P_{O_2} 依存性を示した。as-made 試料では、 P_{O_2} が 0% から 2.5% で 20 Oe から 1.8 Oe まで単調に減少し、 P_{O_2} が 2.5% から 3% までは急激に増加して 100 Oe 以上となる。熱処理による H_c の低下はほとんど観測されず、 $P_{O_2}=1.5\%$ でわずかに観測されるのみである。 $P_{O_2}=1.5\%$ における H_c の下限は 4 Oe 前後で、十分な低保磁力を得るには至っていない。より ρ の高い $P_{O_2}=2 \sim 2.5\%$ の膜では、逆に H_c の増加が見られ、as-made 状態の H_c が各酸素分圧比の最小保磁力値となっている。なお、反応性スパッタ法で作製したすべての膜は、熱処理の有無に関わらず等方的な磁気特性を示し、異方性磁界は観測されない。

Fig. 3 は Fig. 2 に示した試料の H_c と ρ との関係を示す。図中には磁化履歴曲線全体の傾き μ 範囲も示した。 ρ は Fig. 1 でも示したようにおもに P_{O_2} に依存し、 P_{O_2} が 0% から 1% ($10^2 < \rho < 10^3 \mu\Omega\text{cm}$)、1.5% から 2.5% ($10^3 < \rho < 10^4 \mu\Omega\text{cm}$)、3% ($\rho > 10^4 \mu\Omega\text{cm}$) の領域に大別できる。図には代表例として、 P_{O_2} が 1%、2.5%、3% の場合をそれぞれ示した。 $P_{O_2}=1\%$ では、 ρ 、 H_c は熱処理にわずかに依存しない。 ρ は 100~300 $\mu\Omega\text{cm}$ と小さく、 H_c は 10~20 Oe、 μ は 500~1000 である。 $P_{O_2}=2.5\%$ では、熱処理依存性が現れ、Fig. 2 に示したように H_c は熱処理により 1.8 Oe から 15 Oe まで増加するが、

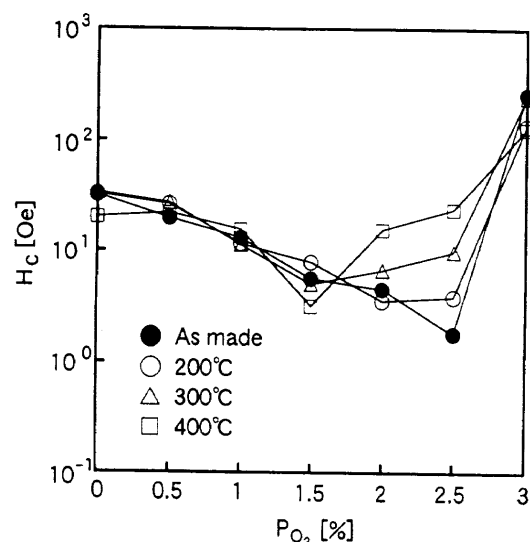


Fig. 2 Dependence of the coercivity H_c on the O_2 partial pressure ratio P_{O_2} and annealing temperature T_a .

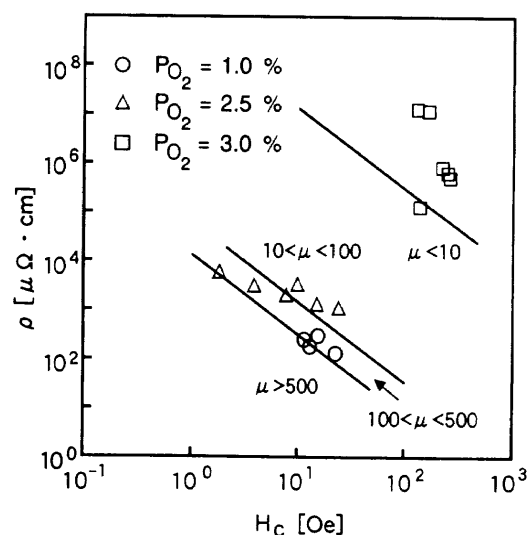


Fig. 3 Relationship between ρ , H_c , and the inclination μ of the whole $M-H$ loops.

これに対して ρ は 8000 $\mu\Omega\text{cm}$ から 1400 $\mu\Omega\text{cm}$ まで単調に減少する。 μ は H_c および ρ が大きいほど小さくなり、100~500 である。 $P_{O_2}=3.0\%$ では ρ も H_c も急増し、 μ も 10 以下となる。パワー磁気デバイス用磁心には、 $\rho > 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ で $H_c < 1$ Oe の低保磁力、 $\mu > 1000$ となることが望ましいが、高電気抵抗では μ も小さく低保磁力化しにくい傾向が見られる。

Fig. 4(a), (b) は $P_{O_2}=2.5\%$ の膜の XRD パターンの熱処理温度変化を示す。Fig. 4(a) は as-made 状態から 400°C 熱処理後までの回折パターンの変化と ρ を示す。as-made 状態、熱処理後のいずれにおいても $\alpha\text{-Fe}(110)$, (200) 付近に回折ピークが存在し、わずかに (110) および (200) の低角度側にピーク中心を有する。これは、bcc 格子の Fe サイトの一部が Al または O に置換されているためと考えられる⁹⁾。また、熱処理によりピークの半値幅の変化が観測され、デバイシェラーの式から算出される結晶粒子の大きさは、as-made 状態から 400°C 熱処理後まで、50 Å から 80 Å まで単調に増加している。この系では、1 Oe 前後の低保磁力が得られる場合、熱処理によって

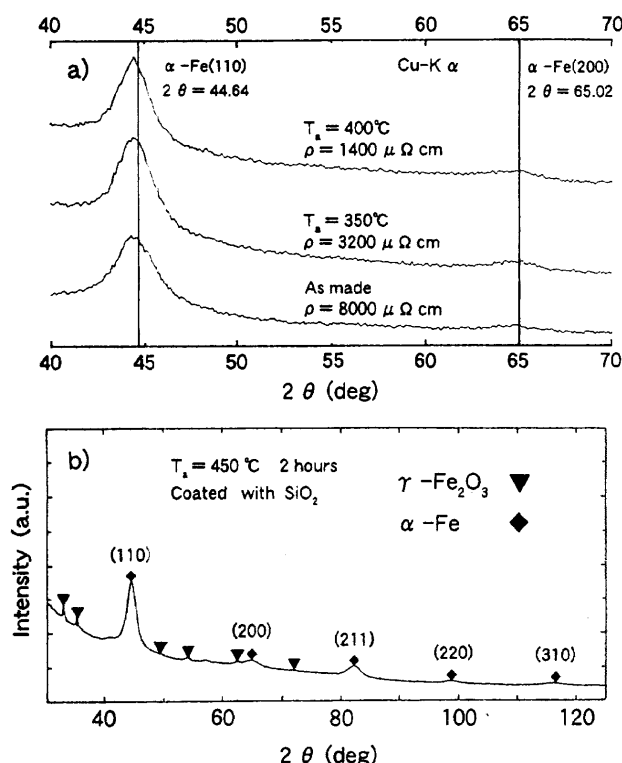


Fig. 4 a) X-ray diffraction patterns of the FeAl-O film as made at annealed at 300°C and 400°C in the case of dc magnetron sputtering. b) The high S/N ratio diffraction pattern of the Fe-Al-O film as annealed at 450°C for 2 hours.

ピーク中心が $\alpha\text{-Fe}$ 単相のピーク位置にシフトし、 $70\sim 80\text{\AA}$ に成長した粒子の間に適度な磁気的相互作用と低磁歪が実現され、軟磁性微結晶構造が形成されることが報告されている⁵⁾。Fig. 4(a)では結晶粒子の大きさはほぼ報告例と一致するが、ピーク位置のシフトは観察されず、熱処理によって低保磁力化する場合とは大きく異なる。

Fig. 4(b)は、Fig. 4(a)に示したas-madeの膜に SiO_2 を $700\text{\AA}$ コーティングした後、 1.5×10^{-7} Torrの真空中で 450°C 、2時間熱処理後、高S/N比で測定した回折パターンである。ピーク中心が $\alpha\text{-Fe}(110)$ 、(200)、(211)に一致した回折ピークが観察されるほか、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピークが観測される。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は膜中に取り込まれたOが一部のFeと結びつき、 $\alpha\text{-Fe}$ 単相結晶粒子とともに生成されたものと考えられる。組成分析ではこの膜が $\text{Fe}_{49}\text{Al}_{17}\text{O}_{34}$ の組成を示すことから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成の原因となる膜中のOは Al_2O_3 の化学量論比 $\text{Al}:\text{O}=2:3$ を大きく超えて余分に存在するOであると推定される。 $T_a\leq 400^\circ\text{C}$ では、XRDにおいてもXPSにおいても $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がピーク分離できるほど明確に観測されないことから、余剰なOは膜中において非晶質あるいは微量で微細な酸化物の形で存在していると考えられる。上に示した余剰のOの存在は $P_{\text{O}_2}=2.0\text{ at\%}$ の膜でも同様に認められており、反応性スパッタ法では $P_{\text{O}_2}=2.0\sim 2.5\%$ の範囲で $10^3\sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 程度の高抵抗率を得ようとする場合、余剰のOのために酸化物が生じやすくなり、これが低保磁力化を妨げていると推察される。

3.2 複合ターゲット法で作製した膜の磁気特性と構造

反応性スパッタでは膜中のOの挙動と P_{O_2} との関係を明確にはできないが、複合ターゲット法ではOが Al_2O_3 の成分比に近い状態に保たれることが期待される。

Fig. 5にas-made状態で $4\pi M_s=8.6\text{ kG}$ 、 $\rho=4400 \mu\Omega\text{cm}$ の膜について H_c および異方性磁界 H_k の T_a 依存性を示す。この膜はas-made状態においても一軸異方性を有し、困難軸方向に保磁力 $H_{\text{ch}}=2.6\text{ Oe}$ 、容易軸方向に保磁力 $H_{\text{ce}}=7.3\text{ Oe}$ を示す。 $T_a=350^\circ\text{C}$ では異方性が消失して $H_k=0\text{ Oe}$ となる。この変化は熱処理中の印加磁界の方向に依存しないことから、磁界によって誘導されるものではないと考えられる。さらに $T_a=350\sim 380^\circ\text{C}$ では印加磁界の方向に依存して数Oe前後の H_k が誘導され、 H_{ch} も低下する。 $T_a=390^\circ\text{C}$ ではさらに低保磁力化して $H_{\text{ch}}=1\text{ Oe}$ 以下となるが、 H_k は急激に減少して 1.5 Oe 程度となる。このような異方性はガラス基板に作製された膜では報告されておらず、成因や制御方法については今後検討の余地がある。

Fig. 6は前図Fig. 5に示した膜の $T_a=380^\circ\text{C}$ における $M-H$ 曲線である。 $380\sim 400^\circ\text{C}$ の熱処理後では、 $4\pi M_s$ はas-made状態から $10\sim 15\%$ 増加し、 ρ は $1/3\sim 1/2$ 程度に減少する。この傾向は、ガラス基板に製膜した報告例とはほぼ一致している。

XRDパターンの熱処理温度依存性をFig. 7に示す。反応性スパッタの場合と同様に、as-made状態で $\alpha\text{-Fe}$ が折出しており、ピーク中心は $\alpha\text{-Fe}$ 回折ピーク位置の低角度側にある。これらのピーク半値幅は、反応性スパッタ法で作製された場合の半値幅よりも小さく、結晶粒子は $10\text{\AA}$ 程度大きくなっている。熱処理温度が上がると、回折ピーク中心は $\alpha\text{-Fe}$ 回折ピーク位置に近づく、保磁力が最小となる $T_a=390\sim 400^\circ\text{C}$ 付近では、反応性スパッタで製膜した場合とは異なり、それらの中心はほとんど $\alpha\text{-Fe}$ 回折ピーク位置上に移動する。この過程においても半値幅の減少が観測され、結晶粒子の大きさはas-made状態から $T_a=400^\circ\text{C}$ の範囲で $60\text{\AA}$ から $80\text{\AA}$ 前後ま

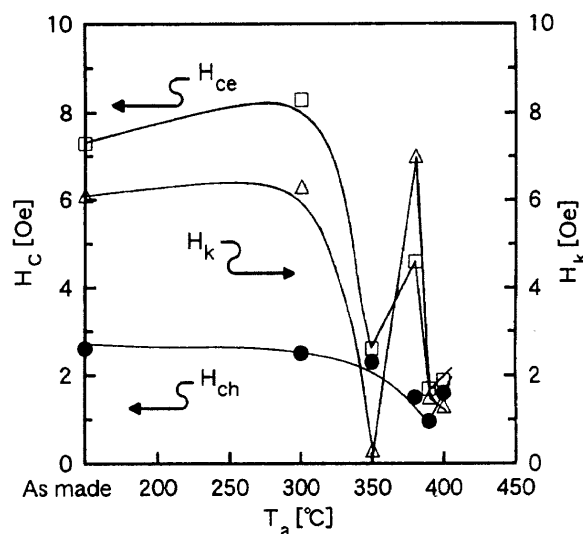


Fig. 5 Dependence of the hard axis direction coercivity H_{ch} , the easy axis direction coercivity H_{ce} , and the anisotropy field H_k on T_a .

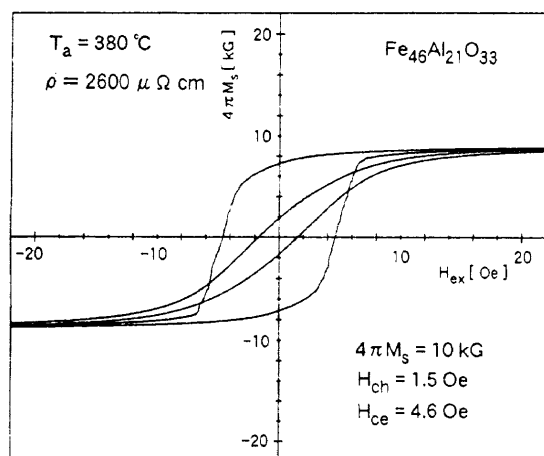


Fig. 6 Magnetic hysteresis curve of the Fe-Al-O film.

で変化している。結晶粒子の大きさが反応性スパッタ法で作製した膜の大きさに比べ、as-made状態では大きく、 $T_a = 400^\circ\text{C}$ では等しいことを考慮すると、複合ターゲット法では結晶成長がより緩やかに進行していることがわかる。なお、上記試料にも組成分析を行い、さらに Fig. 4(b)と同じ方法で高S/N比XRD測定を行った結果、組成は $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{21}\text{O}_{33}$ でAl:Oがほぼ2:3となっており、反応性スパッタの場合と比べて余剰のOも少なく、Fe酸化物も検出されないことを確認している。以上のことは低保磁力化には回折ピーク位置が $\alpha\text{-Fe}$ と一致する単相微結晶構造の形成が極めて重要であることを示しており、複合ターゲット法ではO含有量の制御がしやすく軟磁性微結晶構造が得られるのに対し、反応性スパッタ法ではO含有量の制御がむずかしく余剰のOにより軟磁性微結晶構造が阻害されると考えられる。この点については、TEM観察および局所分析によるより詳しい膜構造の検討が必要と思われる³⁾。

4. ま と め

ポリイミド基板上にFe-Al-O膜を作製した結果、ガラス基板上と同様に、ポリイミド基板上においても高電気抵抗、低保磁力が実現できることがわかり、以下の知見を得た。

1) 反応性スパッタ法で作製した膜では磁気特性が等方的であるのに対し、複合ターゲット法で作製した膜では数Oeの H_k が誘導され、 $\rho = 2000 \sim 3000 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $H_{ch} = 1 \text{ Oe}$ 前後、 μ (磁化履歴曲線全体の傾き) > 1000 が得られ、反応性スパッタ法に比べてより高い抵抗率で低保磁力が得られることがわかった。

2) $\rho = 10^3 \sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ を有する膜において熱処理効果を調べた結果、反応性スパッタ法で作製した膜では、保磁力低下が

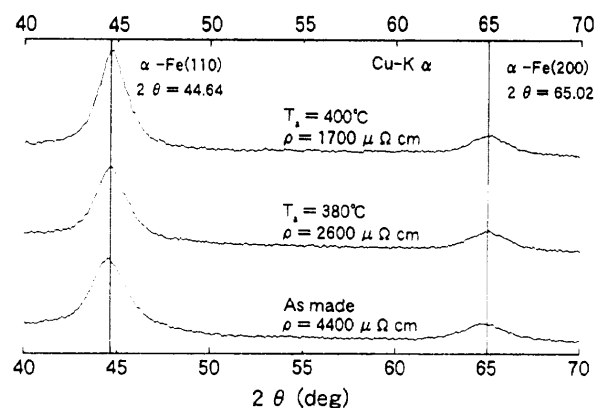


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the Fe-Al-O film as made and annealed at 380°C and 400°C in the case of RF co-sputtering.

ほとんどないのに対し、複合ターゲット法で作製した膜では保磁力低下が観測された。この違いは、反応性スパッタ法では軟磁性微結晶構造が余剰の酸素によって阻害されるためと考えられる。

謝 辞 XPS, EPMA に御協力いただいた三菱マテリアル(株)総合研究所 森本耕一郎氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Karamon, T. Masumoto, and Y. Makino: *J. Appl. Phys.*, **57**, 5123 (1985).
- 2) 牧野彰宏, 早川康男: 日本応用磁気学会誌, **18**, 441 (1994).
- 3) 大沼繁弘, 三谷誠司: 日本応用磁気学会誌, **19**, 19 (1995).
- 4) 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).
- 5) 李 衛東, 北上 修, 島田 寛, 石山和志, 荒井賢一: 日本応用磁気学会誌, **20**, 461 (1996).
- 6) 加藤和照, 武野幸雄, 北上 修, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **21**, 429 (1997).
- 7) 山沢清人, 駒井栄一, 早川康男, 畑内隆史, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会誌, **21**, 677 (1996).
- 8) 富田 宏, 溝口徹彦: 第21回日本応用磁気学会講演要集, p. 316 (1997).
- 9) 大谷浩一, 宗像 誠, 山岡雅則, 八木正昭: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-96-160 (1996).
- 10) 島田 寛, 沼澤潤二, 米田与志朗, 細野彰彦: 日本応用磁気学会誌, **12**, 327 (1991).
- 11) 宗像 誠, 山岡雅則, 八木正昭: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-97-62 (1997).

1997年10月27日受理, 1998年2月2日採録