

O₂ ビームを利用した反応性蒸着法による Co-Pd-Mn-O 軟磁性膜の作製と磁気特性

Preparation and Magnetic Properties of Co-Pd-Mn-O Soft Magnetic Films by the Reactive Deposition Method Using an O₂ Molecular Beam

武野幸雄・島田 寛

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

Y. Takeno and Y. Shimada

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

(1999年10月29日受理, 2000年1月25日採録)

Co-Pd-Mn-O granular soft magnetic films with high electrical resistivity were successfully prepared by the reactive deposition method using an O₂ molecular beam followed by magnetic field annealing. The films with good soft magnetic properties show H_c of ~0.3 Oe, 4πM_s of ~7400 G, a uniaxial anisotropy field of ~120 Oe, and resistivity of ~200 μΩcm. Such films were found to be composed of oxides of Mn and fcc Co-Pd granules with a particle size of ~1.5 nm.

Key words: highly resistive soft magnetic film, reactive deposition method, granular film, Co-Pd-Mn-O, molecular beam, high frequency, uniaxial in-plane anisotropy

1. はじめに

強磁性超微粒子とそれをとり囲む酸化物絶縁層よりなる高電気抵抗率グラニューラ軟磁性膜は渦電流損失が小さくなるため、高周波用磁芯材料として期待されている^{1),2)}。この種の膜を高速で作製するのに、酸素ビームを照射しながら、酸化しやすい金属と強磁性金属を含んだ金属を蒸発し、基板上で強磁性超微粒子と酸化物を形成する反応性蒸着法が非常に有効であることを Fe-Gd-O 系と Co-Al-Pd-O 系について報告してきた³⁻⁷⁾。特に Co を含む系では磁場中熱処理を施すことにより、面内に一軸の大きな誘導磁気異方性が発生し、保磁力が非常に減少することを報告した。一方、面内一軸異方性磁場 H_k が大きいグラニューラ膜では、高周波損失が小さくなることが報告されている^{8),9)}。従って、電気抵抗率 ρ が大きく H_k の大きな低保磁力膜が作製できれば高周波特性の良好な膜が得られることになるが、反応性蒸着法で Co 系の膜を作製すればこの条件を満たすことになる。既に報告した系以外でこの条件を満たす材料を探索した結果、Co-Pd-Mn-O 系が良好な特性を示すことがわかった。Mn を選んだ理由は、粉末にし易いことと、融点が比較的低くタングステンボートと反応しないためフラッシュ蒸着法で成膜し易いことによる。

一方、大沼らは Co 系スパッタ膜に含まれる Pd は膜の軟磁性化を促進することと H_k を増大させることを報告している⁵⁻⁷⁾。しかし、その原因および膜中での化学結合状態については明らか

かにしていない。本研究では、蒸着法で作製した膜について Co 系膜における Pd の膜中での化学結合状態についても言及する。

2. 実験方法

膜の作製には、膜厚方向で金属成分ができるだけ一定の組成になるように金属粒子を落下蒸発させる方法を採用した。Co, Pd, Mn 各粒子 (粒径 50~100 μm) を種々の組成で混合した後、加熱したタングステンボート上に一定の速度で落下し蒸発させ、鉛直上方の常温の基板上に堆積させる。その際、同時に、鉛直線から約 40° の角度で基板に酸素ビームを照射した⁴⁾。

合金蒸着時には、金属膜の酸素分子ゲッター作用により酸素圧力は蒸着前よりかなり低下するので、酸素流量は合金粒子を落下させる直前のチャンパー内の酸素の圧力値で代用した。本実験では、磁気測定の結果から推定して、Mn が十分酸化すると考えられる 2×10⁻⁴ Torr とした。膜形成中の酸素の圧力は ~10⁻⁵ Torr であり、酸素の平均自由行程は十分長く、O₂ 分子線として基板に入射する。成膜速度は約 90 nm/min、膜厚は約 220 nm とした。基板にはコーニング 7059 を用いた。試料作製の際には、磁場は印加されていない。この様に作製した試料について 10⁻⁶ Torr 程度の真空中で 1 kOe の静磁場中で熱処理を行った。

試料の構造は Cu-K_α 線を用いた X 線回折法 (XRD) で調べた。X 線マイクロアナライザー (XMA) で金属成分の組成を調べ、X 線光電子分光 (XPS) で金属の酸化状態を調べた。ρ は四探針法により求め、磁気特性は振動試料型磁力計により求めた。

3. 結果と考察

3.1 軟磁性膜の作製および膜の構造

本作製法による場合、酸化し易い元素 Mn と強磁性金属 Co だけによる金属元素の組み合わせ (Table 1 参照) では、高電気抵抗率は得られても、十分良い特性の低保磁力膜は得られなかった。この場合、Co 粒径が小さくならず、結晶磁気異方性の大きい hcp Co 相が生成してしまった。しかし Pd を金属成分で 20 at. % ほど含んだ試料では熱処理後極めて特性のよい低保磁力膜が得られた。Fig. 1 と Fig. 2 に金属の組成 Co₆₄Pd₁₀Mn₁₇ 膜の 250°C から 400°C まで各 1 時間連続的に磁場中で熱処理し

た後の試料の困難軸方向の保磁力 H_{c_h} , 異方性磁場 H_k , $4\pi M_s$, ρ を示した。ここで磁場をかける方向は蒸着直後に既に形成されている容易磁化方向である。この方向は膜面内で酸素ビームの入射面に直角方向である。

Fig. 1 からわかるように, 蒸着直後の膜は 20 Oe 程度の保磁力を示すが, 250°C 1 時間の熱処理後に既に 1 Oe 以下の保磁力になり, 極めて特性が向上する。その後熱処理を続けると, H_{c_h} は 350°C まで 1 Oe 以下の値を示した。しかし, 400°C ではかなり大きい値になった。Fig. 1 には H_k の結果も示した。蒸着直後の膜は 40 Oe 程度であるが, 250°C では 200 Oe 程度の大きい値を示した。磁場中熱処理により, 誘導磁気異方性が発生したことになる。これにより低保磁力が実現したものと思われる。その後の熱処理により, H_k は, 350°C では 120 Oe まで減少した。

一方 ρ は蒸着直後膜では約 $700 \mu\Omega\text{cm}$ と大きい値である。 ρ は熱処理とともに小さくなり, 350°C では約 $170 \mu\Omega\text{cm}$ まで低下した。本研究の場合, 熱処理を行って, 良好な磁気特性が得られる蒸着直後の ρ は $500\sim 1000 \mu\Omega\text{cm}$ であった。

350°C の熱処理後における磁化曲線を Fig. 3 に示した。

この膜の構造を調べるために XRD 実験を行った結果を Fig. 4(a) に示した。Co 微粒子に対応する一本のブロードな線

Table 1 Heats of formation of oxides (kcal/mol)⁹⁾.

Mn_3O_4	345
MnO_2	123
MnO	96.7
CoO	57.5
Co_3O_4	193.4
PdO	20.4

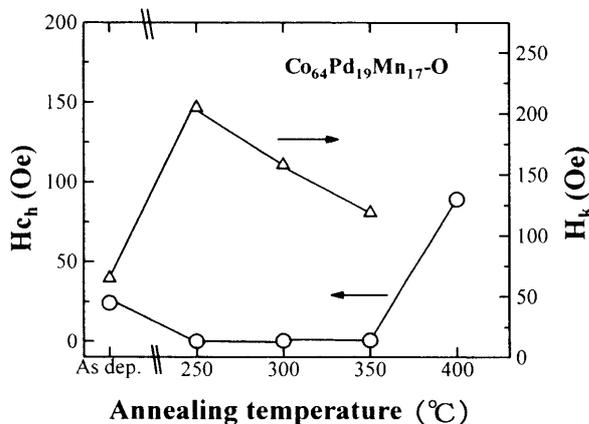


Fig. 1 Variation of the hard axis direction coercivity H_{c_h} and the anisotropy field H_k of films with respect to successive annealing at from 250°C up to 400°C in a magnetic field of 1 kOe. Films were held at each temperature for 1 hour.

が現れている。fcc Co (111)であれば, 44.3° に現れるはずであるが, $\sim 43^\circ$ とかなり低角側にずれている。原子半径の大きい Pd が Co 格子中に置換されているため, 格子が広がったものと思われる¹⁰⁾。バルクのデータを使い, XRD 実験より求めた格子定数の値から, この Co-Pd 微粒子の組成を見積ると, $\text{Co}_{70}\text{-Pd}_{30}$ 程度となる。従って, XMA で決定した金属組成の Co と Pd の比より, 少し Pd リッチになっていることがわかる。しかしバルクのデータが微粒子にそのまま適用できるかは明らかでない。一方, この回折線の半値幅より Co-Pd 粒子の粒径を見積ると約 1.8 nm であることが分かった。蒸着直後膜では粒径は約 1.4 nm であり, 半値幅は異なるが, 蒸着直後膜からここまでの温度では回折パターンは全て同じ形で fcc 相のみであった。低角側のなだらかなピークは 7059 ガラスからのものである。一方, Fig. 4(b)には, 熱処理温度 400°C の膜の回折パターンを示した。Fig. 4(a)に比べ半値幅が減少していることがわかる。この値から Co-Pd 粒子の粒径を見積ると 2.3 nm である。Fig. 1 か

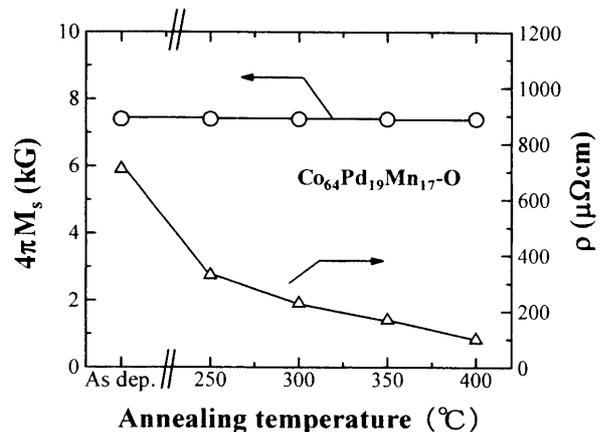


Fig. 2 Variation of the magnetization $4\pi M_s$ and the electrical resistivity ρ of films with respect to successive annealing in a magnetic field of 1 kOe. Films were held at each temperature for 1 hour.

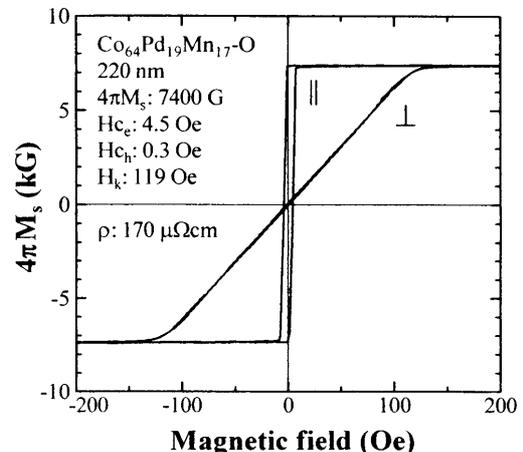


Fig. 3 $4\pi M-H_{\alpha}$ curves for the film after annealing at 350°C.

らわかるように、この温度では保磁力が急に大きくなったが、その原因は粒径の増大に伴う粒子の形状の変化によることが考えられるが(下記参照)、ピークが若干低角側にシフトしており、hcp Co相が出現している可能性もある。もしそうであれば、その影響も考えられる。

350°Cで熱処理した膜の金属原子の酸化状態を調べるためにXPS実験を行った¹¹⁻¹³。観察する際は、あらかじめ試料表面をArでスパッタして清浄にするようにした。その結果をTable 2にまとめた。報告されている結合エネルギーの値は研究者により多少ばらつきがあるが、通常使われているハンドブックの値を示した¹¹。この結果から、この試料のCo 2p_{3/2}のピークは純Coに非常に近く、Coが金属相としてのみ存在していることを表している。一方この試料のMn 2p_{3/2}のピークはMnOとMn₂O₃の間に位置している。更に高温で熱処理した別の試料では、Mn₃O₄相のみが生成していることから、Mn₃O₄が主に生成していると思われる。

また、Pd 3d_{5/2}のピークは純PdとPdOとの間に位置しており、むしろPdOの値に近い。しかし、Pdは酸化し難い事(Table 1参照)、XRDの結果は、Coが合金状態である事を示唆している事、更に合金化により結合エネルギーが0.5 eV以上正の側にシフトすることは十分考えられるため¹⁴、PdはCoとの合金状態にある可能性が高い。PdのXPSスペクトルの形も金属相と酸化物相の二相共存型というよりは、単一相的であった。

以上の結果から、350°Cで熱処理した膜は粒径1~2 nmのfcc Co-Pd微粒子がMnの酸化物に囲まれて生成していると考えられる。Co-Pd粒子は孤立していればおそらく球状に近く¹⁵、このサイズならば、超常磁性を示すはずである¹⁶。しかしこの膜は明らかに強磁性を示していることから、各粒子は互いに交換相互作用を及ぼし合う程緊密に連結し、しかも球状ではなくするため、それに伴う形状異方性を持つはずである。このような粒子あるいは粒子群が密に集合すれば、各粒子がほとんど独立に存在する時よりも、異方性はかなり弱められるが¹⁷、それでも連結の仕方に全体として方向性があれば、それに応じた異

Table 2 Binding energy positions for the pure Co, Mn, Pd, their oxides, and the film after annealing at 350°C (eV)¹⁴.

						this work
Co (2p _{3/2})	Co	CoO	Co ₃ O ₄			778.4
	778.3	780.4	780.0			
Mn (2p _{3/2})	Mn	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	641.4
	639	640.7	641.5 ¹³⁾	641.5	642.1	
Pd (3d _{5/2})	Pd	PdO				336.0
	335.1	336.3				

方性を持つことになるであろう^{18,19}。これがH_kの原因として最も単純かつ有力と考えられる。

以上の様な機構でH_kが決まるならば、H_kの大きさは強磁性粒子群の形状が球状からずれる程また強磁性体が全体積に占める割合が小さい程大きくなるといえる¹⁷。Fig. 2からわかる様に、本系では膜の4πM_sは7400 Gとかなり低かった。一方、X線のデータより求めたCo₇₀Pd₃₀組成の微結晶が生成しているとすると、この結果はXMAの結果よりもPdリッチであるので、この組成の違いはCoの一部が酸化していることによることが考えられる。Table 1からすれば、生成しているCoの酸化物はCo₃O₄である可能性が高い。この相は常温では非磁性である²⁰。この相が生成しているため、強磁性体が全体積に占める割合が予想より小さくなっていることは十分考えられる。しかしこれを確めるにはさらに実験が必要である。

また、磁場中熱処理による大きなH_kの発生の機構は、おそらく、静磁エネルギーを下げるため磁性原子が磁場方向に優先的に移動した結果、形状異方性の方向が揃い、更には大きさそのものが大きくなったためと考えることができる。本系では、粒径が非常に小さいため、原子の移動距離が短くて良いこと、膜が十分磁気飽和する磁場中では、粒子近傍には大きな磁場勾配が存在していると考えられることから、十分可能性があるように思われる。

3.2 種々の組成および熱処理後の膜についてのρとH_cおよびH_kの関係

ここまで述べた膜は比較的ρの小さい膜についてであった。次に、組成を変えて、ρを大きくする試みの実験結果を示す。Fig. 5(a)はρとH_cの関係である。組成については一部しか正確にわかっていないので、示していない。この図からわかるように、1000 μΩcm以上の高電気抵抗と低保磁力はCo系では両立が容易とはいいがたい。H_cが1 Oe程度を示す膜でρの最大値は現在のところ1200 μΩcm程度である。一方横軸にρをとり縦軸にH_kをとった場合をFig. 5(b)に示した。H_kはρによらず、100~200 Oeであることがわかる。H_cほど両立が困難ではないことがわかる。従って、この系の場合、ρの高い状態でH_cの低下ができれば優れた高周波磁心材料が得られる可能性があり、今後検討すべき課題である。

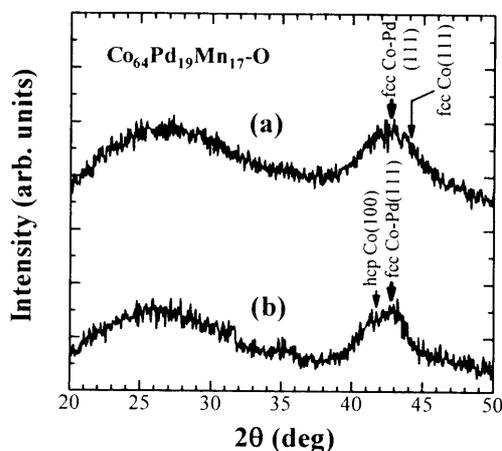


Fig. 4 (a) XRD pattern for the film after annealing at 350°C. (b) XRD pattern for the film after annealing at 400°C.

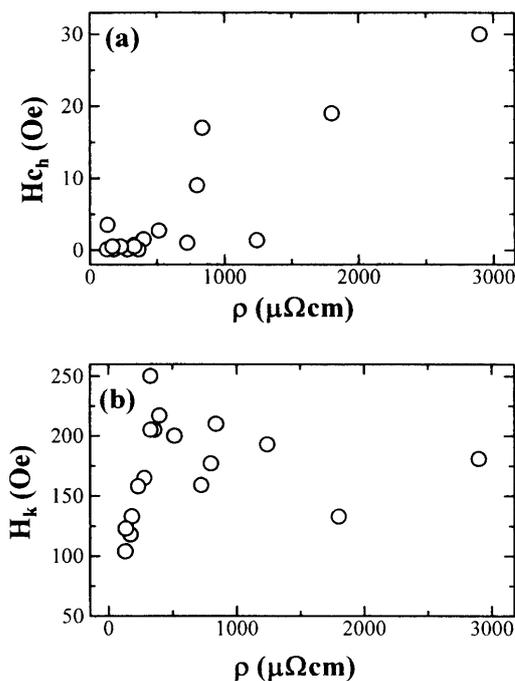


Fig. 5 (a) ρ dependence of H_{c_h} for films with various compositions and various magnetic annealings. (b) ρ dependence of H_k for films with various compositions and various magnetic annealings.

4. まとめ

以上の結果は以下のように、まとめられる。

- (1) 酸素ビームを照射しながら、金属を蒸発する反応性蒸着法により、高電気抵抗率 Co-Pd-Mn-O 膜を 90 nm/min という高速で作製することができた。蒸着後の膜は $\sim 1000 \mu\Omega\text{cm}$ の ρ , ~ 20 Oe の保磁力を持つ。
- (2) 蒸着膜を磁場中で熱処理することにより、面内一軸異方性の大きい軟磁性膜が得られた。その一例として、 $H_{c_h} \sim 0.3$ Oe, $H_{c_e} \sim 4$ Oe, $H_k \sim 120$ Oe, $4\pi M_s \sim 7400$ G, $\rho \sim 200 \mu\Omega\text{cm}$ 程度の値が得られた。
- (3) 磁気特性の良い試料では、粒径 1~2 nm の fcc Co-Pd 微粒子が主として Mn の酸化物に囲まれて生成していると考えられる。
- (4) 反応性蒸着法で Co-Pd-Mn-O 膜を作製する場合、 ρ が 1000

$\mu\Omega\text{cm}$ 以上の軟磁性膜を得るのは容易ではない。 H_k が 100 Oe 以上の軟磁性膜を得るのは容易である。また、高い H_k と高い ρ は両立する。

謝辞 XMA による組成分析を東北大学素材工学研究所佐藤雄孝技官, XPS による分析を同佐藤史生技官にご協力頂きました。以上厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 島田寛, 北上修: 日本応用磁気学会誌, 20, 960 (1996).
- 2) 白江公輔, 荒井賢一, 島田寛: マイクロ磁気デバイスのすべて (工業調査会, 1992).
- 3) 武野幸雄, 島田寛: 日本応用磁気学会誌, 22, 637 (1998).
- 4) 武野幸雄, 島田寛: 電気学会マグネティックス研究会 MAG-98-96 (1998).
- 5) 大沼繁弘, 三谷誠司: 日本応用磁気学会誌, 19, 19 (1995).
- 6) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, 79, 15 (1996).
- 7) 大沼繁弘: 東北大学学位論文 (1996).
- 8) 李衛東, 北上修, 島田寛, 末沢健吉, 山口正洋, 荒井賢一, 田邊信二: 電気学会マグネティックス研究会 MAG-98-14 (1998).
- 9) 化学便覧, 日本化学会編 (丸善, 東京, 1958).
- 10) R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton, and J. H. Wornik: *Phys. Rev.*, 122, 1157 (1961).
- 11) J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol and K. D. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corp., 1992).
- 12) D. プリッグス, M. P. シーア: 表面分析 (アグネ承風社, 1990).
- 13) V. I. Nefedov: X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces (Alden Press, 1988).
- 14) B. H. Verbeek: *Solid State Commun.*, 44, 951 (1982).
- 15) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.* 82, 5646 (1997).
- 16) 近角聰信: 強磁性体の物理 (下), P308 (裳華房, 1984).
- 17) 岩間義郎編: 硬質磁性材料, P33 (丸善, 1976).
- 18) W. D. Li, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.*, 83, 6661 (1998).
- 19) H. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 2092 (1965).
- 20) W. L. Roth: *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1 (1964).