

高電気抵抗膜の微結晶構造形成過程

Precipitation Process of Highly Resistive Soft Magnetic Films

加藤和照[†]・武野幸雄・北上 修・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 (☎980-77)

K. Kato,[†] Y. Takeno, O. Kitakami, and Y. Shimada

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77

The precipitation process of highly resistive soft magnetic Fe-M-X (M=Al, B, Sm, V; X=O, N) films was investigated. The process can be understood in terms of a difference of Gibbs free energies between M-X and Fe-X, the atomic diffusion rate for M, X in α -Fe, and crystallization of the intergranular phase. Fe-(Al, Sm)-O films, which have large $-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$, exhibited a stable fine crystal structure in the as-sputtered state. By analyzing the precipitation process, using Johnson-Mehl-Avrami plotting, we found that the slow atomic diffusion in α -Fe brings about the lowest coercivity. Specifically, Fe-(Al, Sm)-O films, which have low diffusion rates, have exhibited H_c of 0.5-1.0 Oe, while Fe-V-O films, which have also low diffusion rates, showed a rapid and distinct crystal growth of the intergranular phase (V-O) at an early stage of the precipitation process. This allowed a rapid growth of α -Fe, which had been suppressed in the other Fe-M-X systems.

Key words: precipitation process, highly resistive soft magnetic films, Gibbs free energy, atomic diffusion, intergranular phase

1. はじめに

酸化物, 窒化物を含む高電気抵抗ヘテログラニューラ膜 ([Fe, Co]-M-X; M=Metal, X=O, N) は固有抵抗が高く, 渦電流損の低減が期待され, 高周波磁芯材料として有望視されている^{1)~6)}. この膜は, ([Fe, Co]-)M-O, N マトリックス中に微結晶の α -Fe, Co を析出させた形態で使用される. 微結晶同士の磁氣的結合が軟磁性に, マトリックス相の固有抵抗が膜の固有抵抗に反映されると考えられている^{2), 3)}. この膜の作製法の指針としては, M と X の間の親和性 (生成自由エネルギー) や [Fe, Co]-X, M-X 間の親和性の差が大きいものが良いとされてきた^{3), 4)}. しかし, これのみで高電気抵抗膜の結晶構造変化をすべて説明することは困難であり, 速度論的な考え方が必要であることを著者らは指摘してきた^{5), 6)}.

本報告では, まず高電気抵抗膜の形成過程における M-X の生成自由エネルギー (ΔG°) や Fe-X, M-X 間の生成自由エネルギーの差 ($\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$) の役割について実験結果を踏まえて検討する. 次に, アモルファス金属^{7), 8)}やナノクリスタル材料の結晶化過程⁹⁾で適用された速度論的取り扱い¹⁰⁾を高電気抵抗膜の結晶組織変化に適用し, その過程の支配因子の決定を試みた. さらに, α -Fe の結晶成長抑制機構から高電気抵抗膜に望まれる粒界相

の結晶構造について検討した.

2. 実験方法

製膜には RF マグネトロンスパッタ法を用いた. 組成は窒化物に Fe-B-N, 酸化物に Fe-(Al, B, Sm, V)-O の 5 種類を検討した. 酸化物膜は 99.99 at% の Fe ターゲット上に B₂O₃, Al₂O₃, Sm₂O₃, V₂O₅ チップを配した複合ターゲットにより, Ar 雰囲気ですパッタして作製した. Fe-B-N は同じ Fe ターゲット上に B チップを配した複合ターゲットを (Ar+N₂) 雰囲気ですパッタして作製した. 到達圧力は 1×10^{-6} Torr 以下とし, 製膜中の圧力はいずれの場合も 4 mTorr とした. 製膜速度は, 50~80 Å/min であった. 膜厚は 2 μ m 以上とした. 基板は, スライドガラス (松波(株)製, #7059) を用いた. 熱処理は, 1×10^{-5} Torr 以下の真空中で 500 Oe の直流磁界中で行った. 膜の評価は, 磁性を VSM, 電気抵抗を 4 端子法, 構造解析を XRD, 結晶構造を TEM, 状態分析を FT-IR を用いて行い, 膜組成は XMA により決定した.

3. 実験結果と考察

3.1 生成自由エネルギー

Table 1 には各組成の膜の $-\Delta G^{\circ}$ と $-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ を示した¹¹⁾. まず, Fe-B-N と Fe-B-O に注目すると, $-\Delta G^{\circ}$ は Fe-B-O の方が著しく大きく, $-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ は, Fe-B-N の方が大きい. Fig. 1 には, 各アニール温度における XRD パターンの変化を示した. 二つの膜を比べると, Fe-B-N が 250°C で α -Fe(110) ピークが見えるのに対し, Fe-B-O は 350°C の熱処理を要する. このことから, α -Fe 微結晶の相分離・結晶析出に関する駆動力, すなわち相分離・結晶析出の開始温度は, むしろ $\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ と強い相関を持っているといえる. さらに $-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ の大きな Fe-Al-O では, as-sputtered の段階から結晶析出が生じている.

Table 1 Values of the Gibbs free energy ($-\Delta G^{\circ}$) and the difference of those values ($-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$)

The value of $-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ is calculated by using the $-\Delta G^{\circ}$ of M-X and Fe₃O₄ (-1162 kJ/mol) or Fe₄N (-57 kJ/mol) (ref. 11).

M-X	$-\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$	$-\Delta G^{\circ}$
BN	200	257
B ₂ O ₃	31	1191
Al ₂ O ₃	424	1586
Sm ₂ O ₃	618	1780
V ₂ O ₅	191	1353

[†] 三井金属鉱業株式会社より出向 (On leave from Corporate R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)

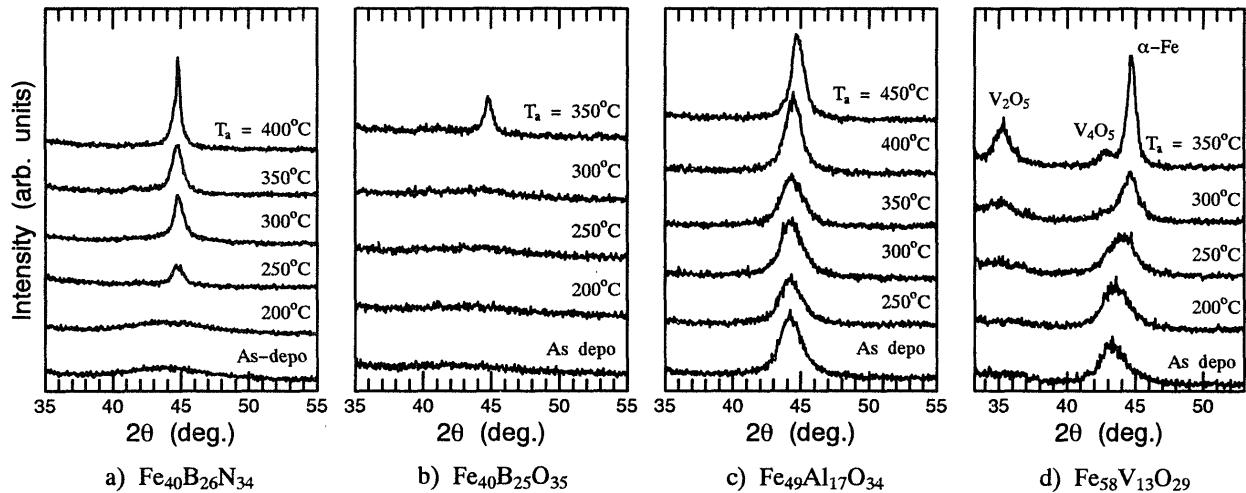


Fig. 1 XRD patterns for various annealing temperatures (T_a).

3.2 構成元素の拡散速度の影響

Fig. 2(a)には、これらの膜の XRD パターンより見積もった平均結晶粒径の熱処理温度変化を示す。Fe-Al-O, Fe-Sm-O は, as-sputtered ですでに 50\AA 程度の微結晶が析出しているが, 結晶成長は 400°C 程度まで抑制される。一方, Fe-B-N, Fe-B-O は as-sputtered で, アモルファス状態だが, この後の熱処理時の結晶成長速度は著しく大きい。このような材料に依存した析出過程の違いは, $\Delta G_{\text{diff}}^\circ$ のみでは説明できない。ここで, 結晶成長過程を解析するために, Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) 式を適用する。J-M-A 式は結晶化・相変態過程における結晶化・相変態率を時間の関数として記述するものであり¹⁰⁾, アモルファス金属などの結晶化過程の解析にも使用され, 次式で示される^{7), 8)}。

$$\xi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

ここに, k, n は定数, $\xi(t)$ は結晶化率であり以下で定義した。

$$\xi(t) = \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho(\infty) - \rho(0)} \approx \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho(\text{Fe, bulk}) - \rho(0)} \quad (2)$$

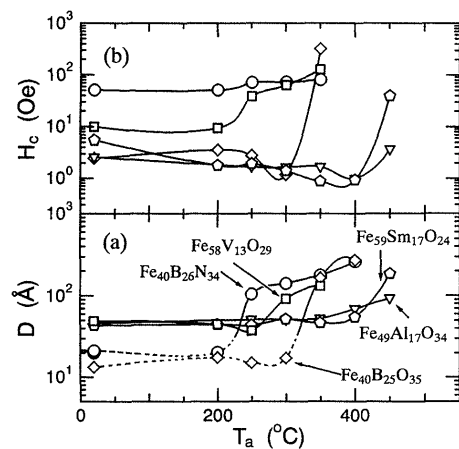


Fig. 2 Dependence of (a) the α -Fe grain size (D) obtained from Scherrer's equation and (b) the coercive field (H_c) on the annealing temperature (T_a). The grain sizes on the broken lines were estimated tentatively from the halo peaks of the amorphous phase.

ここに, $\rho(t)$ は時間 t での電気抵抗率を, $\rho(0)$ は as-sputtered での電気抵抗率を示す。 $\rho(\infty)$ については, 十分アニールを施した後は, α -Fe 結晶粒が粗大化し粒界が少なくなるため, 膜の電気抵抗率は α -Fe のバルク値に近いものと考え, (2) 式の近似をした。 Fig. 3 には, この (a) 結晶粒径と (b) J-M-A プロットの変化を示す。 Fig. 3(b) の Fe-B-N に注目すると三つの直線領域からなっている。各領域を結晶構造の変化と対応させると (I) アモルファス構造の緩和の領域と, Fig. 3(a) と比べてわかるように, 成長速度の異なる二つの α -Fe の成長の領域, (II), (III) に分けられる。この 3 段階の変化は, Fig. 2 の熱処理温度変化による結晶粒径変化でもみられる。 Fig. 4(a) には Fe-B-N の各熱処理温度での TEM 写真を示す。 As-sputtered ではアモルファスでありながら, 明瞭な二相分離構造をとっている。この構造は, 唐門らによって報告されたヘテロアモルファス構造と同じと考えられる¹⁾。熱処理温度が 300°C になると粒界構造がより明瞭となり, α -Fe の結晶成長・相分離が進行している。さらに, 500°C まで熱処理温度が上昇すると, 結晶粒同士が合体成長し, Ostwald 成長を生じている。この結果と Fig. 3 の結果から, 結晶成長過程は, (II) α -Fe の析出・成長, (III) α -Fe の合体

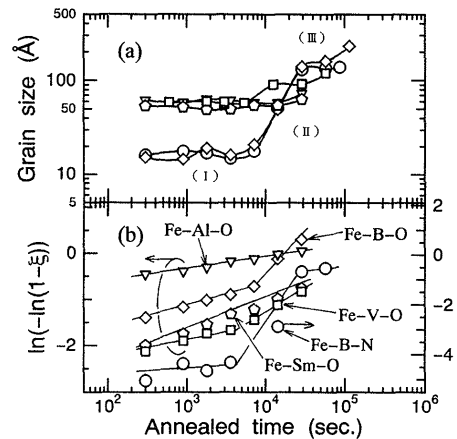


Fig. 3 (a) Dependence of the α -Fe grain size (D) on the annealing time and (b) the Johnson-Mehl-Avrami plots.

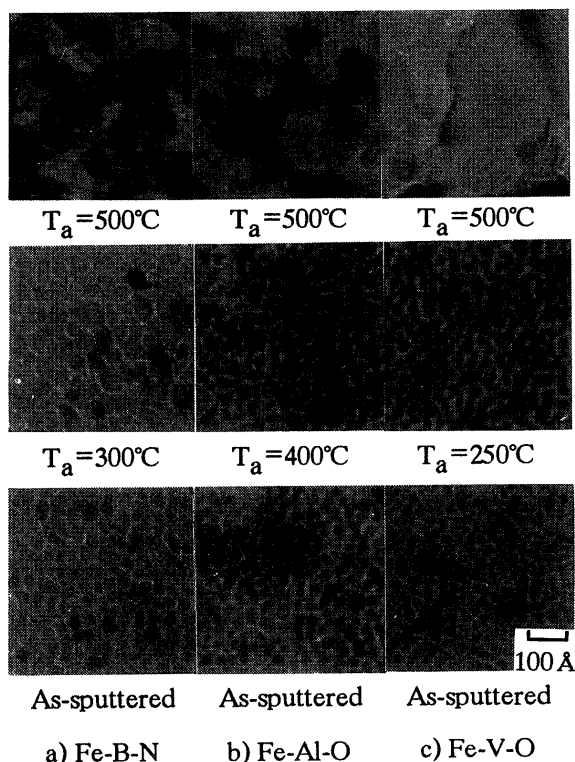


Fig. 4 TEM photographs of (a) Fe-B-N, (b) Fe-Al-O, and (c) Fe-V-O films.

成長による粗大化の二つの領域に分けられる。一方、結晶成長が抑制される Fe-Al-O, Fe-Sm-O の J-M-A プロットは一つの直線からなる。Fig. 4(b) には、Fe-Al-O の TEM 写真を示した。結晶成長の抑制される 400°C 以下の領域では、Fe-B-N の (II) 領域とその様相が一致し、同じステージにあることを示唆している。各組成の間の結晶成長速度の違いは、この (II) 領域で著しい。Fig. 2 の Fe-Al-O の保磁力変化と粒径変化に注目すると、徐々に α -Fe が成長していく (II) 領域で保磁力が最も低下している。そこで、その (II) 領域の結晶成長速度を決める因子を調べるために、活性化エネルギー (Q) を求めた。 Q は (II) 領域で $f(t)=0.3$ となるに要する緩和時間 τ を $1/T$ に対してプロットして算出した。結果を α -Fe 中の不純物の拡散の活性化エネルギー (Q_D)^{12), 13)} とともに Table 2 に示す。 Q と Q_D を比べるとまず、オーダーが同程度であることがわかる。また、(II) 領域の進行の遅い Fe-Al-O, Fe-Sm-O の Q は Fe-B-N, Fe-B-O に比べ大きく、その大小関係は Fe を除く構成元素中で最も大きな Q_D 、すなわち Fe-Al-O なら Al, Fe-B-(N, O) なら B, N, O と同程度である。これは、(II) 領域の結晶成長速度が α -Fe 中の構成元素の拡散と密接な関係を持つことを示唆している。すなわち、Fe-Al-O の結晶成長速度が小さいのは α -Fe 中の Al 元素の拡散速度の小ささに、また Fe-B-N, Fe-B-O の結晶成長速度が大きいのは α -Fe 中の B あるいは N, O 元素の拡散速度の大きさと相関を持つと考えられる。

3.3 粒界相の結晶構造の影響

Table 2 の Fe-V-O の結果に注目すると、V の Q_D は Al と同程度であるのにもかかわらず Q が小さく、3.2 で検討した構成元素の拡散速度だけでは説明できない。Fig. 2(a) を見ても、

Table 2 Values of the activation energy (Q) and of atomic diffusion (Q_D) in Fe (refs. 12, 13)

System	Q /[kJ/mol]	Q_D /[kJ/mol]
Fe-B-N	46 ± 30	B: 78.4 N: 79
Fe-B-O	85 ± 14	B: 78.4 O: 98-167
Fe-Al-O	285 ± 3	Al: 142-305 O: 98-167
Fe-Sm-O	256 ± 6	Sm: — O: 98-167
Fe-V-O	122 ± 16	V: 220-267 O: 98-167

Fe-V-O では 300°C ですでに α -Fe の結晶成長が生じている。Fig. 1 の XRD パターンの変化に注目すると、Fe-V-O は α -Fe 以外に V の酸化物 (V_2O_5 , V_4O_5) と推定されるピークが見られる。Fig. 4(c) には Fe-V-O の熱処理温度による結晶組織の変化を示した。Fe-Al-O では $T_a=500^\circ\text{C}$ では 150Å 程度の α -Fe 結晶粒が均等に分布しているのに対し、Fe-V-O では 300Å の結晶粒を 100Å 以下の結晶粒が取り囲んでいる。XRD パターンの半値幅から見積ると、大きな結晶粒が α -Fe、小さな結晶粒が V 酸化物であると考えられる。高電気抵抗膜と同様に α -Fe が微結晶状態であることを利用する Fe-Ta-C 系のナノクリスタル材料では、 α -Fe の結晶粒界に炭化物を析出させ α -Fe 結晶の粒界移動をピン止めする効果によりその結晶成長を抑制し微結晶状態を実現している¹⁴⁾。このような結晶成長抑制機構はバルク材料の粒子分散型合金について、Zener により解析され、次式が成り立つとされている¹⁵⁾。

$$R = \beta(r/f) \quad (3)$$

ここに、 R, r, f, β はそれぞれ、母相の結晶粒径、分散粒子 (粒界相) の結晶粒径、分散粒子の体積分率、比例定数である。さらに、第二相粒子の結晶成長を考慮した場合は、次式が成り立つことが見いだされている¹⁶⁾。

$$R = \beta'(r/\sqrt{f}) \quad (4)$$

高電気抵抗膜の場合にこの関係が成り立つかどうかを調べるため、粒界相の結晶粒径が見積もりやすい Fe-V-O について検討した。これを Fig. 5 に示す。この検討では f については完全に α -Fe と V 酸化物に相分離しているとして、組成から決定した。これより R と $r/f^{0.5}$ が比例関係にあり (4) 式が成立していることがわかる。すなわち、本実験の高電気抵抗膜も α -Fe 結晶成長抑制機構には Zener の関係で示される効果が起こっていると考えられる。したがって、粒界相の結晶成長も遅いことが必要となる。粒界相の結晶成長しやすさとして何を取り上げるべきかは明らかでないが、一つの指標として結晶として析出できる最小の粒径サイズすなわち、核生成理論における臨界核半径 (r^*) が挙げられる。Fe-V-O 粒界相にあたる V の酸化物相と結晶成長しづらい Fe-Al-O の粒界相にあたる Al_2O_3 の r^* を試算すると 32Å と 481Å となる⁵⁾。このように他の酸化物系に比べて V 酸化物は r^* が著しく小さいため結晶化しやすく、一度結晶化してしまうと必然的にそれ自身の結晶成長が進行することになる。このため、 α -Fe の結晶成長を抑制できず、早期に α -Fe

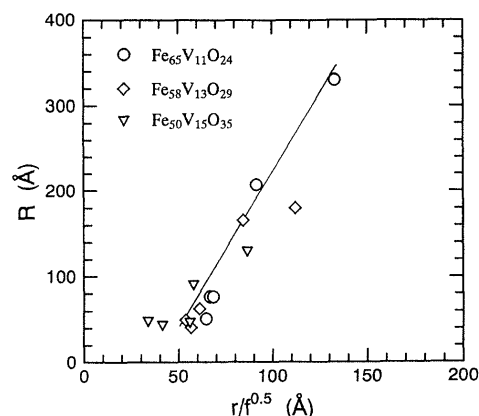


Fig. 5 Relationships between the grain size of α -Fe (R) and V-O phase (r)/ $f^{0.5}$, where f is the volume fraction of the V-O phase and r is the grain size of the V-O phase in Fe-V-O films.

同士が合体成長し粗大化するものと考えられる。

4. ま と め

高電気抵抗膜の相分離・結晶化過程に対し以下の知見を得た。

1) 高電気抵抗膜の結晶化・相分離開始温度は $\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ と密接な関係を持つ。特に $\Delta G_{\text{diff}}^{\circ}$ が大きい場合には膜堆積時に相分離が生ずる。

2) 高電気抵抗膜の結晶化は、(I) アモルファスの構造緩和、(II) 構成元素の拡散に律速された α -Fe の結晶成長、(III) α -Fe の合体成長による粗大化、の3ステージからなり、軟磁性の得られる領域は (II) であり、特に α -Fe 中の元素の拡散速度の影響が大きいことが検証できた。

3) 高電気抵抗膜の粒界相の結晶化過程も重要な因子であり、Zener の関係が成り立っていることがわかった。粒界相の結晶化のしやすさについては核生成理論における臨界核半径と密接な関係があることを示した。

謝 辞 本研究に当たり、東北大学工学部 深道明教授、飯島嘉明助教授には有益な議論をしていただきました。また、XMA による測定を三井金属鉱業(株)松山博明氏にご協力いただきました。ここ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**, 411 (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) 加藤和照, 舟木浩志, 武野幸雄, 北上 修, 島田 寛: 電気学会マグネティックス研究会資料, 千葉, 1996, MAG-96-6 (電気学会, 東京, 1996).
- 6) 加藤和照, 武野幸雄, 北上 修, 島田 寛: 日本金属学会春季講演概要集, 千葉, 1996, p. 191 (日本金属学会, 東京, 1996).
- 7) M. G. Scott: *J. Mater. Sci.*, **13**, 291 (1978).
- 8) S. Rangathan and M. von Heimendahl: *J. Mater. Sci.*, **16**, 2401 (1981).
- 9) B. Damson and R. Wurschum: *J. Appl. Phys.*, **15**, 747 (1996).
- 10) 日本機械学会編: 相変態と材料挙動の数値シミュレーション, p. 31 (コロナ社, 東京, 1991).
- 11) 日本金属学会編: 金属データブック, p. 73 (丸善, 東京, 1974).
- 12) C. J. Smithells and E. A. Brandes: *Metals Reference Book*, 5th Ed. (Butterworths, 1976).
- 13) O. Kubaschewski: *Diffusion in metallen*, Landolt-Bornstein Zahlenwerte Y. Funktionen, Aufl., Bd. II/5B, s. 1 (Springer-Verlag, 1968).
- 14) 長谷川直也, 斎藤正路, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会誌, **18**, 750 (1994).
- 15) J. W. Martin and R. D. Doherty: *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, p. 234 (Cambridge Univ. Press, London, 1976).
- 16) 大沼郁雄, 吉田 健, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会春季講演概要集, 千葉, 1992, p. 364 (日本金属学会, 東京, 1992).

1996年10月11日受理, 1997年1月16日採録