

# 低損失磁気-誘電 Co-AlN-SiO<sub>2</sub> ナノグラニューラー膜の作製

青木英恵、増本博、大沼繁弘\*、山口正洋  
(東北大、\*電磁研)

Fabrication of Co-AlN-SiO<sub>2</sub> nano-granular films with low magnetic-dielectric loss  
Hanae Aoki, Hiroshi Masumoto, Shigehiro Ohnuma\* and Masahiro Yamaguchi  
(Tohoku Univ., \*Denjiken)

## はじめに

透磁率・誘電率の高い材料をアンテナ素子へ導入すると、その波長短縮効果から実際の空間波長より物理長が小さくなり、素子を小型化できる。フェライトおよびその微粒子の複合体が主に研究されているが、2-6 GHz 帯の動作周波数が要求される次世代アンテナに応用できる多機能薄膜材料は見出されていない。我々は、Co 系ナノグラニューラー材料の磁性-誘電両特性の発現可能性について検討し、垂直磁化を持つなどの優れた高周波軟磁性膜を創製してきたが、アンテナ向け材料としては電気比抵抗が小さい( $\sim 1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )という問題があった。GHz 帯で渦電流を抑えるという点からも、多層化や高電気抵抗化がこれまでに CoFe-SiO<sub>2</sub> グラニューラー膜の優れた高周波軟磁気特性が報告されている。タンデム法は粒径や粒子密度を制御し、均一なグラニューラー構造を形成する手法として古くから知られているが、近年、回転方向と垂直にわずかな磁気異方性が付与される点も見出されている<sup>1)</sup>。

本研究では、タンデムスパッタ法を用いて、高周波帯域まで透磁率が高く、高抵抗なナノグラニューラー膜を作製することを目的とした。

## 実験方法

Co-AlN-SiO<sub>2</sub> ナノグラニューラー膜の作製は、二元 RF マグネトロンカソードを用いたタンデムスパッタで作製した。膜組成、結晶構造および微細構造は、それぞれ XRF(SEM-EDX), XRD および TEM で決定した。電気抵抗は 4 端子法で測定した。膜の静磁気特性は VSM で測定し、膜面内の飽和磁化、異方性磁界および保磁力を決定した。

## 実験結果と考察

膜の組成は Co<sub>14</sub>-(AlN)<sub>22</sub>-(SiO<sub>2</sub>)<sub>64</sub> [at. %] であり、電気比抵抗は  $1.8 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  であった。XRD より膜に平均粒径 1-3 nm の Co 粒子が存在し、図 1 の膜の TEM 観察像から分かるように均一なグラニューラー構造であることが分かった。Co の粒子間にアモルファスの AlN-SiO<sub>2</sub> 相が存在し、この層が膜の高電気比抵抗に寄与していると考えられる。

膜面内の磁化曲線を図 2 に示す。膜の飽和磁界は 1500 G であり、面内に 20 Oe の異方性磁界を有する強磁性膜であることが分かった。報告者らはこれまでに、Co-AlN 系膜が従来のグラニューラー系膜よりも低い Co 組成範囲(30 at.% 以上)で強磁性を示すことを明らかにしてきた<sup>2)</sup>が、本報告の Co-AlN-SiO<sub>2</sub> 膜では 14 at.% の低 Co 組成の高抵抗膜においても良好な軟磁気特性を有する強磁性膜が得られた。

## 参考文献

- 1) M. Naoe et al., J. Magn. Magn. Mater., 391 (2015) 213.
- 2) H. Kijima et al., IEEE. Trans. Magn., 47 (2011) 3928.

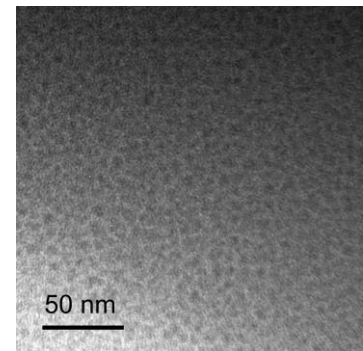


Fig.1 TEM image of Co-AlN-SiO<sub>2</sub> nano-granular film.

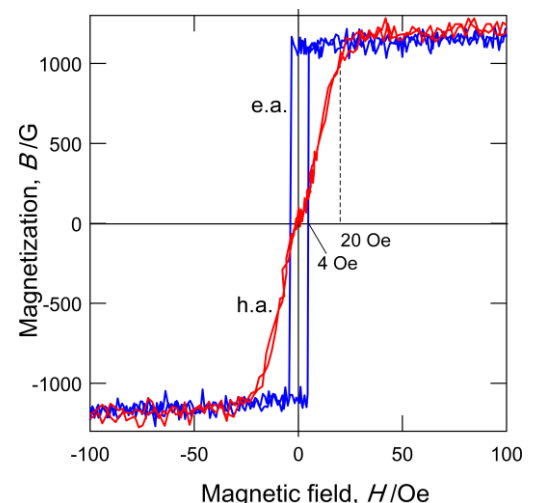


Fig.2 Magnetization hysteresis of Co-AlN-SiO<sub>2</sub> nano-granular film with magnetized easy(e.a.) and hard(h.a.) axis.

## 絶縁性 FeCo-MgF ナノグラニューラー膜の TMD 効果

小林伸聖, 岩佐忠義, 石田今朝男, 増本博\*, 高橋三郎\*\*, 前川禎通\*\*\*  
(電磁研, \*東北大学際研, \*\*東北大金研, \*\*\*原研先端基礎研)

TMD effects of FeCo-MgF insulating nanogranular films

N. Kobayashi, T. Iwasa, K. Ishida, H. Masumoto\*, S. Takahashi\*\*, and S. Maekawa\*\*\*  
(DENJIKEN, \*FRIS, Tohoku Univ., \*\*IMR, Tohoku Univ., \*\*\*ASRC, JAEA)

### はじめに

粒径が数ナノメートルの磁性金属ナノグラニューラーと絶縁体マトリックスから成るナノ構造を有するナノグラニューラー膜は、そのナノ構造に起因した量子サイズ効果によって、様々な機能性を発現する。我々は、膜中の磁性金属の含有量が 20at.%程度以下の絶縁性を示す組成領域において、一対のナノグラニューラーペア間のトンネル伝導による電荷振動に起因する、大きな誘電率と磁気誘電効果、すなわち、TMD(tunnelling magneto-dielectric)効果が発現することを見出した<sup>1)</sup>。ここでは、FeCo-MgF 系ナノグラニューラー膜に関し、膜中の Fe+Co 量とそれに伴う膜中のナノグラニューラーの数密度の変化と TMD 効果との関係を詳細に検討した結果について報告する。

### 実験方法

薄膜試料は、高周波スパッタ装置により、タンデム法によって作製した。ターゲットは FeCo 合金円板(75mm φ)と、MgF<sub>2</sub> 円板(75mm φ)を用いた。誘電特性評価には LCR メーターを用い、電気抵抗率は直流 4 端子法で測定した。磁化曲線は、AGM (alternating gradient magnetometer) で測定した。構造解析は XRD、組成分析は WDS によって行った。尚、各測定は室温で行った。

### 結果

Fig.1 には FeCo-MgF 膜の膜中の Fe+Co 量と TMD 効果およびトンネル型磁気抵抗効果 (TMR) の関係を示した。これらの膜は、グラニューラータイプの TMR を示すことが知られている<sup>2)</sup>。図に見られるように、Fe+Co が多い膜では TMR を示すが、磁性金属量が 20at.%以下では TMR は消失し、TMD が発現する。一方、XRD の結果から、Fe+Co 量の増加に伴い、膜中のナノグラニューラー数密度が増加していることがわかる。このことから、TMR を示す組成領域から Fe+Co 量の減少に伴って、膜中のナノグラニューラーの数密度が減少して隣り合うグラニューラー間隔が広がることにより、トンネル伝導のパスが切れ、伝導電子がナノグラニューラーペアに閉じ込められることによって、TMD 効果が発現すると考えられる。

### 参考文献

- 1) N.Kobayashi, H.Masumoto, S.Takahashi, and S.Maekawa, nature communications, 5:4417, DOI:10.1038/ncomms5417 (2014)
- 2) Kobayashi,S.Ohnuma,T.Masumoto,H.Fujimori, J.Appl.Phys.90(2001)pp.4159-4162

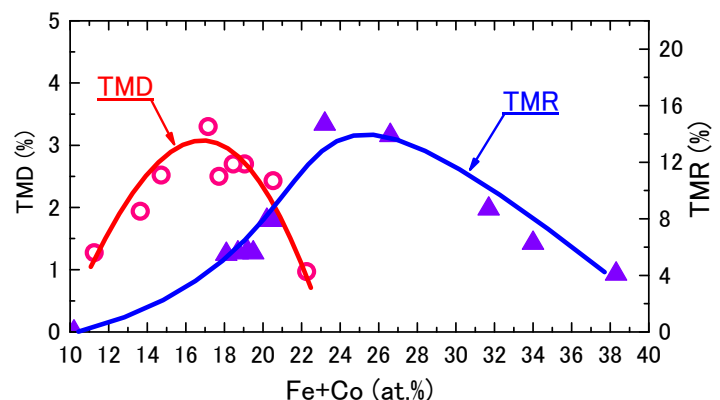


Fig.1. Dependence of the composition ratio of Fe+Co on TMD and TMR for FeCo-MgF nanogranular films.

## $Co_2Fe(AlSi)-Al_2O_3$ グラニューラー多層膜における 磁気抵抗効果の熱処理温度依存性

石井良亮、藤原裕司、前田浩二、加藤剛志\*、大島大輝\*、神保睦子\*\*、小林正、岩田聡\*  
(三重大工、\*名古屋大工、\*\*大同大)

Annealing temperature dependence of MR ratio of  $Co_2Fe(AlSi)-Al_2O_3$  granular films

R. Ishii, Y. Fujiwara, K. Maeda, T. Kato\*, D. Ohshima\*, M. Jimbo\*\*, T. Kobayashi, S. Iwata\*  
(Mie Univ., \*Nagoya Univ., \*\*Daido Univ.)

### はじめに

グラニューラー膜に高スピン分極率を示す  $Co_2FeAlSi$  (CFAS)<sup>1)</sup> を用いることで MR 比の向上が期待できるが、CFAS を規則化させるためには、540°C 以上での熱処理が必要であると報告されている。<sup>2)</sup> これまでの我々のグループでは絶縁膜/CFAS/絶縁膜の構成でグラニューラー膜を作製していたが、300°C-400°C の熱処理で MR 比が低下した。これは熱処理により、微粒子間距離が大きくなりすぎたことが原因であると推測している。本研究では、多層構造を導入した  $(Co_2Fe(AlSi)/AlO_x)_n$  のグラニューラー多層膜を作製し、熱処理を行ったのでその結果を報告する。

### 実験方法

薄膜作製は RF 及び DC マグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタガス Ar、1.0Pa 中で熱酸化膜付き Si 基板に  $(Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}(t_{CFAS})/絶縁体(t_{AlO}))$  を n 層堆積させた。また、 $1.2 \times 10^{-5}$ Pa 以下で 1 時間、200°C-600°C で熱処理を施した。TMR 効果は直流 2 端子法で最大印加磁界 ±15kOe で測定し、また、磁気特性は VSM 及び AGM で測定した。

### 実験結果

Fig. 1 は  $t_{CFAS}=1.0$ nm の比抵抗の熱処理温度依存を示す。 $t_{AlO}=0.5, 1.0$ nm の時、熱処理温度の増加とともに比抵抗は減少した。比抵抗の値が  $10^2 \mu\Omega \cdot cm$  程度と金属の値に近くグラニューラー薄膜として成膜できていないことが原因と推測される。一方で、 $t_{AlO}=3.0, 4.0$ nm では、比抵抗は上昇していた。Fig. 2 は  $t_{CFAS}=1.0$ nm の MR 比の熱処理温度依存である。 $t_{AlO}=0.5, 1.0$ nm では MR が得られなかった。 $t_{AlO}=3.0$ nm では 400°C まで MR 比は上昇し、最大 MR 比 5.5% を記録したが、その後減少した。 $t_{AlO}=4.0$ nm の時、熱処理温度 600°C まで MR 比は上昇し、600°C で最大 MR 比 6.0% を得た。 $t_{AlO}=3.0, 4.0$ nm、熱処理温度 600°C の試料の MR ループを Fig. 3 に示す。 $t_{AlO}=4.0$ nm では超常磁性的な特徴を示しているが、 $t_{AlO}=3.0$ nm では強磁性的な性質を示している。従って、 $t_{AlO}=3.0$ nm では微粒子が大きくなったことで MR が低下したものと考えられる。一方で、 $t_{AlO}=3.0$ nm の磁化曲線からは MR 曲線で確認されたほどの保磁力は確認されておらず、電流がグラニューラー膜全体を一様に流れていない可能性がある。

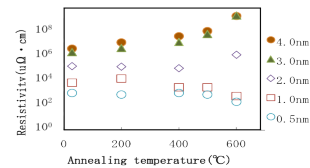


Fig. 1 Annealing temperature dependence of Resistivity

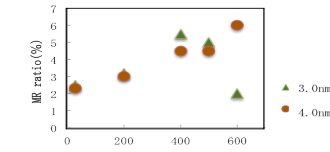


Fig. 2 Annealing temperature dependence of MR ratio

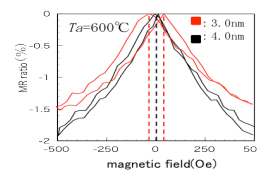


Fig. 3 MR loop at annealing 600°C

### 参考文献

- 1) N. Tezuka and N. Ikeda and S. Sugimoto and K. Inomata: Appl. Phys. Lett. 89, 252508 (2006)
- 2) W. Wang et al: Appl. Phys. Lett. 92, 221912 (2008)

## 単層 Fe-MgF<sub>2</sub> グラニューラー膜の微細構造と磁気特性

本庄周作<sup>1</sup>、横野示寛<sup>1</sup>、有田正志<sup>1</sup>、福地厚<sup>1</sup>、海住英生<sup>2</sup>、西井準治<sup>2</sup>、高橋庸夫<sup>1</sup>  
(北大情報<sup>1</sup>、北大電子研<sup>2</sup>)

Microstructure and magnetic characteristics of single-layered Fe-MgF<sub>2</sub> granular films  
S. Honjo<sup>1</sup>, T. Yokono<sup>1</sup>, M. Arita<sup>1</sup>, A. Tsurumaki-Fukuchi<sup>1</sup>, H. Kaiju<sup>2</sup>, J. Nishii<sup>2</sup>, Y. Takahashi<sup>1</sup>  
(Hokkaido Univ. IST<sup>1</sup>, Hokkaido Univ. RIES<sup>2</sup>)

**はじめに** 強磁性体を単電子島とするトンネル接合において、クーロンブロッケードによる TMR の増大や単電子スピン伝導が極低温において報告されている<sup>1)</sup>。この動作温度を 10 K 程度に上昇させることができれば TMR のゲート変調など種々の測定を容易に行うことができ、興味深い。これを念頭において、本研究においては自己組織化 Fe ナノ粒子からなる Fe-MgF<sub>2</sub> 単層グラニューラー膜に注目した。これまでに、同時蒸着膜や多層膜において、磁気特性・TMR 特性へのナノ粒子系の微細組織の影響が調べられているが<sup>2)</sup>、単層グラニューラー膜の場合にはその影響が顕著になると考えられる。ここではデバイス微細化の前段階として、この点について詳細に調べ、ナノ粒子系単電子トランジスタの作製条件を検討した。

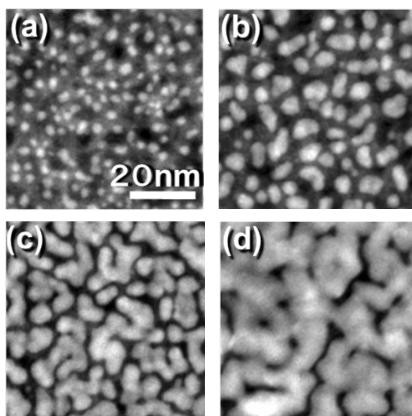
**実験方法** SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に数十 μm ギャップを持つ Au/Cr 電極を作製し、EB 蒸着 (~1×10<sup>-7</sup> Pa) により MgF<sub>2</sub>(50 nm)/Fe(*t* = 2.4-5.7 nm)/MgF<sub>2</sub>(1 nm) を蒸着した。これらに対し、磁気光学 Kerr 効果(MOKE)を用いた磁化曲線、および磁気抵抗(MR)効果の測定(15 kOe)を行った。膜微細組織の分析には FEI 製 STEM (Titan3 G2) を用いた。

**実験結果** Fe ナノ粒子が明るいコントラストとなる HAADF-STEM 像を Fig.1 に示す。*t* = 1.8 nm の試料では直径が 2-3 nm 程度の Fe 粒子が良好に分散している[Fig.1(a)]。また *t* = 2.8 nm では分散状態を保ちながら 4-5 nm への粒成長が確認できる[Fig.1(b)]。*t* = 4.0 nm では、粒成長と共に Fe 粒子の結合した二次粒子が見られるが、膜全体としては電流パスが分断された状態にあることが分かる[Fig.1(c)]。更に膜厚が増加した *t* = 5.4 nm では、迷路状の電流パスからなる連続膜の形成が確認された[Fig.1(d)]。Fig.2 に、対応する MOKE 磁化曲線から得られた保磁力の Fe 膜厚依存性を示す。不連続膜である *t* < 5 nm では膜厚の増加に伴い保磁力が上昇した、これは膜厚の増加に伴って Fe 粒子が粗大化したためであると理解できる。一方、*t* > 5 nm の試料では膜厚増加に伴い、保磁力が減少した。これは連続膜の形成により多磁区構造となったことによると考えられる。Fig.3 に TMR 比の膜厚依存性を示す。Fe 粒子のパーコレーション閾膜厚(~5 nm)を境として MR 比が激変している。また、二次粒子形成の閾膜厚(~3.5 nm)よりも薄い膜では TMR 比が増加した。*t* ~ 3.5 nm 付近においては 5 nm 程度の分散 Fe 粒子が形成されていると考えられ、超常磁性の影響を軽減した薄層グラニューラー系の研究に使用可能であると期待できる。

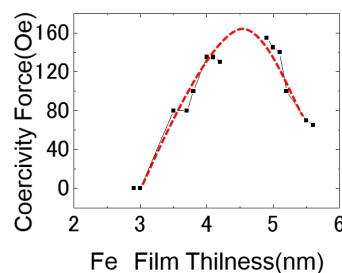
**謝辞** 本研究は科研費(25420279, 26630141)、および三菱財団による援助を受けて遂行された。また、結果の一部はナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析&微細加工、北海道大学)の下で得られたものである。

### 参考文献

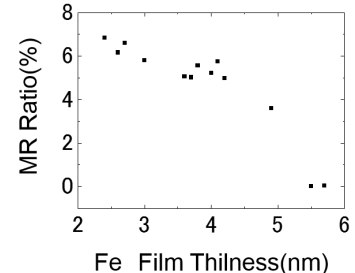
1) K. Ono *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1261(1997), 2) K. Ono *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 41, 97 (2002).



**Fig.1** HAADF-STEM images of samples with *t* = (a) 1.8, (b) 2.8, (c) 4.0, and (d) 5.4 nm. The bright part corresponds to Fe.



**Fig.2** Fe film thickness dependence of Coercive force (at RT).



**Fig.3** Fe film thickness dependence of MR ratio (at RT and 15 kOe).

## (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) ナノコラムナー薄膜の高周波磁気特性

江口朋子、中川直之、米津麻紀、岡本佳子、末綱倫浩、末永誠一  
(東芝研究開発センター)

High-frequency magnetic properties of (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) nanocolumnar films

T. Eguchi, N. Nakagawa, M. Yonetsu, K. Okamoto, T. Suetsuna, S. Suenaga  
(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation)

### 【諸言】

携帯電話や無線 LAN などの通信機器の動作周波数は高周波化しており、通信アンテナに用いる高周波用軟磁性材料の重要性が高まっている。高周波用軟磁性材料には、使用する周波数帯域において高透磁率・低損失の特性が求められる。我々は、これらの特性を実現する材料として、ナノグラニューラー構造よりも磁性金属充填率を高めたナノコラムナー構造薄膜について報告している<sup>(1)</sup>。FeCo に Nb と B を添加したアモルファスナノコラムナー薄膜では、bcc-Fe 結晶の磁気異方性分散に起因する透磁率の損失 ( $\mu''$ ) が抑制される。本報告では (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) 薄膜において、磁場中斜入射成膜により面内一軸異方性を付与し、強磁性共鳴周波数 ( $f_r$ ) の高周波化および透磁率損失係数 ( $\tan \delta = \mu' / \mu''$ ) の低減を試みた。本研究により得られた新たな薄膜ナノ構造と高周波磁気特性について検証した。

### 【実験方法】

マグネトロンスパッタ装置を用い、Ar 雰囲気、100Oe の磁場中で石英基板上に膜厚 168nm の (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) 薄膜試料を作製した。基板とターゲット中心の成す角度は 25° とした。構造解析は X 線回折と TEM 観察にておこなった。試料の磁気特性は、試料振動型磁力計 (VSM) および高周波透磁率測定装置 (凌和電子: PMM-9G1) を用いて測定した。

### 【実験結果】

(((Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>)<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub>)<sub>90</sub>B<sub>10</sub>)<sub>93</sub>-(SiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> 薄膜において、ナノサイズの FeCoNbB 扁平柱状体が SiO<sub>2</sub> 壁を介し傾斜して並んだ、新規ナノ構造を得た。図 1(a)(b) に表面 TEM 像、断面 TEM 像を示す。柱状体底面の短径は約 5nm、SiO<sub>2</sub> 壁の厚さは約 1nm であった。

図 2 に上記薄膜の高周波磁気特性を示す。柱状体が扁平かつ傾斜していることによる形状磁気異方性、磁場中成膜による誘導磁気異方性から、異方性磁界 364Oe の大きな面内一軸異方性が発現した。その結果、 $f_r$  は 7GHz 以上に高周波化した。飽和磁化は 1.31T であった。FeCo のアモルファス化、および  $f_r$  の高周波化により、 $\tan \delta = 0.390\% @ 1\text{GHz}$  となり、GHz 帯で低損失の優れた特性を得た。

### 参考文献

- 1) T. Eguchi, N. Nakagawa, M. Yonetsu, K. Okamoto, T. Suetsuna, S. Suenaga: J. Appl. Phys. **115**, p17A311 (2014)

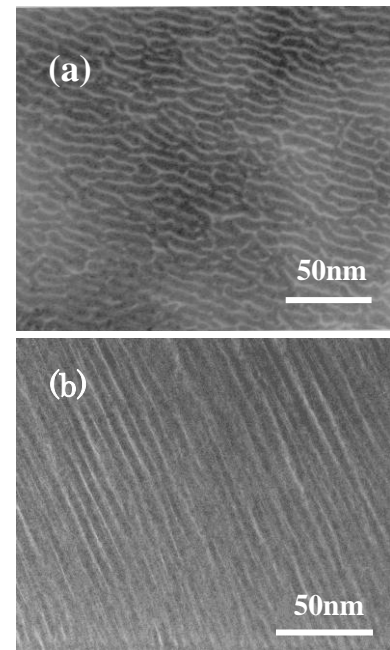


Fig. 1. TEM images of the (a) surface and (b) cross section of an (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) film

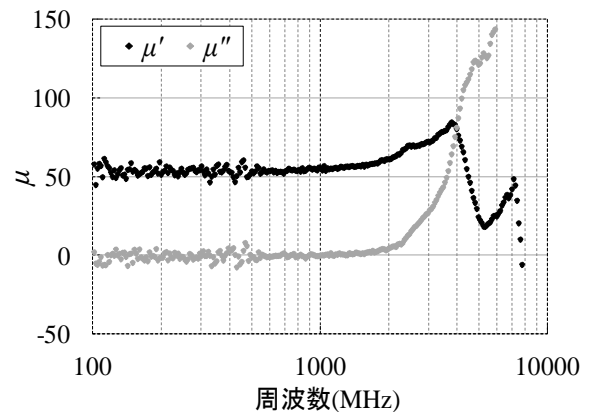


Fig. 2. Frequency dependence of permeability for the (FeCoNbB)-(SiO<sub>2</sub>) film