

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-86412

(P2006-86412A)

(43) 公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 F 10/16 (2006.01)</b>	HO 1 F 10/16	5 E O 4 9
<b>HO 1 F 41/18 (2006.01)</b>	HO 1 F 41/18	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-271178 (P2004-271178)	(71) 出願人	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年9月17日 (2004.9.17)	(72) 発明者	大沼 正人 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
特許法第30条第1項適用申請有り 2004年6月14日 インターネットアドレス (http://mmm.abstractcentral.com/planner) にて発表		(72) 発明者	大沼 繁弘 宮城県仙台市太白区八木山南2-1-1 財団法人電気磁気材料研究所内
		(72) 発明者	大塚 秀幸 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	藤森 啓安 宮城県仙台市太白区八木山南2-1-1 財団法人電気磁気材料研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノグラニューラー軟磁性膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高電気比抵抗でかつ増幅された異方性磁場を有し、約10GHzの超高周波数領域での利用が期待できるナノグラニューラー軟磁性膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 この出願のナノグラニューラー軟磁性膜の製造方法は、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする平均粒径が10nm以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなすナノグラニューラー軟磁性膜を作製し、その後、真空中にて、0.1T以上の面内方向の強磁場を印加した状態で、熱処理を施すことにより異方性磁場を増幅させることを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Fe または Co の少なくとも 1 種を主構成成分とする平均粒径が 10 nm 以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなし、異方性磁場が 0.1 T 以上の面内方向の強磁場を印加した状態での熱処理により、製膜直後の軟磁性膜の異方性磁場に対して 1.2 倍から 4 倍に増幅されていることを特徴とするナノグラニューラ軟磁性膜。

## 【請求項 2】

Fe または Co の少なくとも 1 種を主構成成分とする平均粒径が 10 nm 以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなすナノグラニューラ軟磁性膜を作製し、その後、真空中にて、0.1 T 以上の面内方向の強磁場を印加した状態で、熱処理を施すことにより異方性磁場を増幅させることを特徴とするナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法。

10

## 【請求項 3】

熱処理を、20 /min 以下の加熱速度で 100 から 500 の間の温度まで昇温させた後、その温度で 0.1 時間から 5 時間保持し、その後 20 /min 以下の冷却速度で冷却することにより行うことを特徴とする請求項 2 記載のナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法。

## 【請求項 4】

電磁石または超伝導磁石による磁場の印加を 0.1 T から 10 T の範囲で行うことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法。

20

## 【請求項 5】

強磁性粒子中に Ni 族元素が 5 原子% から 30 原子% 添加されていることを特徴とする請求項 2 から 4 のいずれかに記載のナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この出願の発明は、ナノグラニューラ軟磁性膜およびその製造方法に関するものである。より詳しくは、この出願の発明は、高電気比抵抗でかつ増幅された異方性磁場を有し、約 10 GHz の超高周波数領域での利用が可能であるナノグラニューラ軟磁性膜およびその製造方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

磁場に対する応答に優れた軟磁性材料はトランスやチョークコイル、さらには電磁波吸収材料等、種々の電気・電子機器に必要不可欠な材料である。これら軟磁性材料には材料特有の共鳴周波数が必ず存在し、この共鳴周波数以上では軟磁気特性が失われる。通信機器や電算機の高速度化が急速に進んでいる現在、軟磁性材料の共鳴周波数の増大は極めて大きな社会的要請となっている。軟磁性材料の共鳴周波数を高めるためには飽和磁化の増大、高電気抵抗化、一軸異方性の付与による異方性磁場の向上が有効である。

40

## 【0003】

ところで、酸化物または窒化物からなる母相（マトリクス）中に平均粒径がナノメートル・オーダーの強磁性粒子（グラニューラ）が埋め込まれた組織を有するナノグラニューラ磁性膜が知られている。これらのうち強磁性粒子の体積分率が比較的大きな試料では強磁性粒子間の接触により磁気的な結合が生じ、磁気異方性が平均化され、軟磁気特性を示すことをすでに我々は知見している（特許文献 1、特許文献 2、非特許文献 1～非特許文献 7）。

## 【0004】

このナノグラニューラ軟磁性膜は、電気比抵抗が  $10^3 \mu\text{cm}$  以上と非常に大きく、かつ軟磁性合金材料に付与可能な異方性磁場の最大値より 5 倍程度大きい異方性磁場 H<sub>k</sub>

50

を付与することが可能である。この結果、共鳴周波数がGHz領域に到達し、高周波領域で利用可能な軟磁性膜として極めて有用な材料である。

【特許文献1】特開平10-189322号公報

【特許文献2】特開2002-158486号公報

【非特許文献1】S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Furukawa, S. Mitani and T. Matsumoto, J. Alloy and Compounds, 222, p.167 (1995)

【非特許文献2】S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani and T. Matsumoto, J. Appl. Phys., 79, p.5130 (1996)

【非特許文献3】S. Ohnuma and T. Masumoto, Scripta. Mater., 44, p.1309 (2001)

【非特許文献4】S. Ohnuma, S. Mitani, H. Fujimori, T. Matsumoto, J. Magn. Soc. Jpm., 19, p.425 (1995) 10

【非特許文献5】S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Matsumoto, S. Mitani and H. Fujimori, J. Magn. Soc. Jpm., 23, p.240 (1999)

【非特許文献6】K. Hono and M. Ohnuma, book chapter of "Magnetic Nanostructure" edited by H. S. Nalwa, ASP, p.327 (2002)

【非特許文献7】大沼正人,日本学術振興会第147委員会第81回研究会資料, p.11, (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが最近の高度情報社会における電気・電子機器の動作周波数は日進月歩で高まってきたおり、既存の高周波用軟磁性材料の中でも電気比抵抗が高く共鳴周波数の高いナノグラニュー軟磁性材料に対しても、さらなる情報の高密度化、高速処理化の社会的要請に対応可能なものの開発が強く望まれている。 20

【0006】

この出願の発明は、このような従来技術の実情に鑑みてなされたもので、高電気比抵抗でかつ増幅された異方性磁場を有し、約10GHzの超高周波数領域での利用が可能であるナノグラニュー軟磁性膜およびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この出願の発明は、上記課題を解決するため、第1には、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする平均粒径が10nm以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなし、異方性磁場が0.1T以上の面内方向の強磁場を印加した状態での熱処理により1.2倍から4倍に増幅されていることを特徴とするナノグラニュー軟磁性膜を提供する。 30

【0008】

また、第2には、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする平均粒径が10nm以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなすナノグラニュー軟磁性膜を作製し、その後、真空中にて、0.1T以上の面内方向の強磁場を印加した状態で、熱処理を施すことにより異方性磁場を増幅させることを特徴とするナノグラニュー軟磁性膜の製造方法を提供する。 40

【0009】

また、第3には、上記第2の発明において、熱処理を、20/min以下の加熱速度で100から500の間の温度まで昇温させた後、その温度で0.1時間から5時間保持し、その後20/min以下の冷却速度で冷却することにより行うことを特徴とするナノグラニュー軟磁性膜の製造方法を提供する。

【0010】

また、第4には、上記第2または第3の発明において、電磁石または超伝導磁石による磁場の印加を0.1Tから10Tの範囲で行うことを特徴とするナノグラニュー軟磁性膜の製造方法を提供する。 50

## 【0011】

さらに、第5には、上記第2から第4の発明のいずれかにおいて、強磁性粒子中にNi族元素が5原子%から30原子%添加されていることを特徴とするナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0012】

この出願の発明のナノグラニューラ軟磁性膜は、高電気比抵抗でかつ増幅された異方性磁場を有し、約10GHzの超高周波数領域での利用が可能となる。

## 【0013】

また、この出願の発明のナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法は、ナノグラニューラ軟磁性膜に電磁石または超伝導磁石による0.1T以上の強磁場中熱処理を施すことにより、高電気比抵抗で増幅された異方性磁場を有するナノグラニューラ軟磁性膜を提供することが可能となり、極高電気抵抗でかつ巨大異方性磁場を有する超高周波数高透磁率軟磁性材料を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、この出願の発明について詳細に説明する。

## 【0015】

磁場中熱処理による一軸磁気異方性の付与は既に確立した技術として軟磁性材料の製造過程で用いられている。通常この効果は対象とする軟磁性材料の磁化を飽和させるだけ（言い換えると磁区を揃えるだけ）の比較的低い磁場で十分であり、それ以上の磁場を印加しても付与できる異方性磁場は増大しないとされている。これは、これまでに知られている軟磁性材料では、磁場中熱処理による一軸磁気異方性の誘導は、磁区内に自発的に存在する数100Tにも及ぶ巨大な内部磁場（別名、分子磁場）が駆動力になっているからである。すなわち、熱処理中に磁性原子対の磁気相互作用（擬双極子相互作用）が強い内部磁場の影響を受けて、磁性原子対が内部磁場の方向に再配列することが誘導磁気異方性の起源だからである。

## 【0016】

ところが、この出願の発明者らは、ナノグラニューラ軟磁性材料に関する磁気異方性について鋭意研究を重ねた結果、ナノグラニューラ軟磁性材料に対し、飽和磁場を超えた強磁場（0.1T以上）中で熱処理を施すと、大きな一軸磁気異方性が誘導され、それによって異方性磁場が増大し、ひいては軟磁気特性の超高周波化に極めて有効であることを見出した。

## 【0017】

このような知見は、既存の合金軟磁性材料の磁場中熱処理やグラニューラ軟磁性材料の弱磁場熱処理では予想できなかったものであり、グラニューラ軟磁性材料の異方性磁場の起源に関して新しい概念を提示するものであるとともに、極高電気抵抗/巨大異方性磁場材料という新しい材料の作製に成功したものである。また、このことは、強磁場中熱処理を利用することで初めて明らかになったものである。このような現象は、軟磁性材料としてナノグラニューラ構造のものをを用いたことと関係しているものと考えられる。現在のところその機構は未解明であるが、ナノグラニューラ軟磁性材料には従来とは異なる新しい誘導磁気異方性の発生機構が存在することは十分予想される。すなわち、ナノグラニューラ構造では、通常弱磁場で磁化はほぼ飽和に近づくが十分ではなく、ナノ磁性粒子間の境界に存在する磁性原子の磁気モーメントは弱磁場では不飽和で、それらは強磁場が加わってはじめて飽和に近づくと考えられる。そのような磁性原子が強磁場下の熱処理によって再配列を起こし、結局、大きな磁気異方性が誘導されたものと推測される。

## 【0018】

この出願の発明のナノグラニューラ軟磁性膜は、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする平均粒径が10nm以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相中に埋め込まれた形態をなし、異方性磁場が0.1T以上の面内方向の強

10

20

30

40

50

磁場を印加した状態での熱処理により、製膜直後の軟磁性膜の異方性磁場に対して1.2倍から4倍に増幅されていることを特徴とする。このようなナノグラニューラ軟磁性膜は上記した方法により製造することができる。

【0019】

上記ナノグラニューラ軟磁性膜において、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする強磁性粒子の組成は60原子%から90原子%であることがすぐれた軟磁気特性の発現のために好ましい。

【0020】

強磁性粒子の平均粒径は10nm以下である。平均粒径が10nmより大きいと保磁力が大きくなり軟磁性体でなくなる。また、平均粒径の下限は超常磁性となる2nm程度である。

10

【0021】

上記ナノグラニューラ軟磁性膜の異方性磁場 $H_k$ は、弱磁場中製膜直後のナノグラニューラ軟磁性膜の異方性磁場の値に対して1.2倍から4倍、より好ましくは2倍から4倍に増幅したものとすることができる。異方性磁場 $H_k$ の増幅率は、弱磁場中製膜直後のナノグラニューラ軟磁性膜の異方性磁場の値にもよるが、上記の範囲の増幅率であると、軟磁気特性の超高周波化に極めて有効となる。

【0022】

上記ナノグラニューラ軟磁性膜の電気比抵抗は $200\mu\text{cm}$ 以上、より好ましくは $500\mu\text{cm}$ 以上である。電気比抵抗の上限は、金属伝導からトンネル伝導へと変わるしいき値より $10^4\mu\text{cm}$ 程度である。電気比抵抗が上記のような値であると上記の増幅された異方性磁場 $H_k$ と同様、超高周波領域への利用に大きく寄与することができる。

20

【0023】

上記ナノグラニューラ軟磁性膜の膜厚は、用途等に応じて適宜設定されるが、通常、 $0.1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ である。

【0024】

また、上記ナノグラニューラ軟磁性膜において代表的な例を下記に示す。

【0025】

- ・Co-Pd-Si-O系、Co-Ni-So-O系、Co-Al-O系、Co-Pt-Al-O系、Co-Zr-O系、Co-Al-N系、Co-Mg-F系
- ・Fe-Al-O系、Fe-B-N系、Fe-Zr-O系
- ・Co-Fe-Mg-F系、Co-Fe-Al-O系、Co-Fe-RE-H系、Co-Fe-RE-O系；ただし、REは希土類元素である。

30

【0026】

次にこの出願の発明によるナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法について述べる。

【0027】

この出願の発明によるナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法は、FeまたはCoの少なくとも1種を主構成成分とする平均粒径が10nm以下の強磁性粒子が、窒化物、酸化物等のセラミックスからなる母相に埋め込まれた形態をなすナノグラニューラ軟磁性膜を作製し、その後、真空中にて、 $0.1\text{T}$ 以上の面内方向の磁場を印加した状態で、熱処理を施すことを特徴とする。

40

【0028】

また、上記ナノグラニューラ軟磁性膜における強磁性粒子中には、5原子%から30原子%のNi族元素、すなわちNi、Pd、Ptを添加させてもよい。このようにすると、より広範な組成範囲において請求項1の条件を満たすナノグラニューラ軟磁性膜の製造方法が提供される。

【0029】

まず、この出願の発明における強磁場中熱処理をする前のナノグラニューラ軟磁性膜を作製する方法について述べる。

【0030】

50

この場合の成膜法としては、たとえばスパッタ法を用いることができる。スパッタ製膜する際に、作製されるナノグラニューラ軟磁性膜に一軸磁気異方性を付与するために永久磁石で500eから5000e程度の弱磁場を磁性膜面内方向に印加することが望ましい。また、スパッタ製膜は0.1Paから $1 \times 10^{-4}$ Pa程度の真空中で行うことが好ましい。

【0031】

この出願の発明の製造方法では、以上のようにして弱磁場中製膜されたナノグラニューラ軟磁性膜に対して、強磁場中熱処理を施す。

【0032】

この場合、電磁石または超伝導磁石を用い、0.1T以上の磁場を印加する。印加する磁場の強度が弱すぎると異方性磁場 $H_k$ の増幅が十分でなくなる。また、印加する磁場の強度の上限は簡便に発生可能な定常磁場の上限より10T程度である。

【0033】

また、熱処理は真空中で行うが、その真空度は0.1Paから $1 \times 10^{-4}$ Pa程度であることが好ましい。

【0034】

また、熱処理において加熱速度は20/min以下であることが好ましい。加熱速度が速すぎると熱処理温度の下限における温度制御が困難となる。加熱速度の下限は、一定加熱速度を安定に保持できる下限により1/min程度である。熱処理温度は100から500の間の温度が好ましい。熱処理温度が高すぎるグラニューラ組織が粗大化し、熱処理温度が低すぎると磁壁の移動が困難となる。加熱時間(保持時間)は0.1時間から5時間が好ましい。加熱時間が上記の範囲外であると異方性磁場 $H_k$ の増幅が十分でなくなる。冷却速度は20/min以下であることが好ましい。冷却速度が速すぎると磁壁の固着が困難となる。冷却速度の下限は、実効的な熱処理時間への影響より1/min程度である。

【0035】

製膜に使用する基板としては、ガラス基板、SiやGe等の半導体基板等を用いることができる。

【0036】

次に、この出願の発明の実施例を述べる。もちろん、この出願の発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0037】

<ナノグラニューラ軟磁性薄膜の弱磁場製膜>

試料1

下記の条件でCo-Pd-Si-O系ナノグラニューラ軟磁性薄膜の弱磁場製膜を行った。

【0038】

製法：RFマグネトロンスパッタ法

基板：コーニング7059石英ガラス

真空度：0.67Pa

磁場：1000e(永久磁石により磁性膜面内方向に印加)

ターゲット：Co-Si合金上にPdチップを載せた複合ターゲット

電力：200W

酸素分圧：2sccm

得られたナノグラニューラ軟磁性膜の組成は $Co_{56}Pd_{13}Si_8O_{23}$ であり、異方性磁場 $H_k$ は3000e、膜厚は2.5 $\mu$ mであった。

【0039】

試料2

上記試料1の作製において、Co-Si上のターゲット上のPdチップ数と酸素分圧を

10

20

30

40

50

変えた以外は同様にして、C o - P d - S i - O系ナノグラニューラー軟磁性薄膜の弱磁場製膜を行った。

【0040】

得られたナノグラニューラー軟磁性膜の組成はC o<sub>55</sub>P d<sub>6</sub>S i<sub>8</sub>O<sub>31</sub>であり、異方性磁場H<sub>k</sub>は500e、膜厚は2.1μmであった。

【0041】

[実施例1]

上記の弱磁場中で製膜した試料1のナノグラニューラー軟磁性膜に対して下記の条件で加熱処理を施し、実施例1とした。

【0042】

磁場強度：1Tから10T（電磁石により軟磁性膜の面内方向に磁場を印加）

真空度：0.4Pa

加熱速度：2/min

熱処理温度：200

保持時間：1時間

冷却速度：2/min

実施例1のナノグラニューラー軟磁性膜の電気比抵抗は $1.5 \times 10^3 \mu m$ 、飽和磁束密度B<sub>s</sub>は9.5kG、保磁力H<sub>c</sub>は90eであった。異方性磁場H<sub>k</sub>の磁場依存性を図1(a)に示す。また、磁場が10Tの場合のナノグラニューラー軟磁性膜の磁化曲線を図2(a)に示す。

【0043】

[実施例2]

実施例1において、試料1の代わりに試料2を用いた以外は同様にして加熱処理を施し、実施例2とした。

【0044】

実施例2のナノグラニューラー軟磁性膜の電気比抵抗は $9.6 \times 10^4 \mu m$ 、飽和磁束密度B<sub>s</sub>は7kG、保磁力H<sub>c</sub>は3.50eであった。異方性磁場H<sub>k</sub>の磁場依存性を図1(b)に示す。また、磁場が10Tの場合のナノグラニューラー軟磁性膜の磁化曲線を図2(b)に示す。

【0045】

[比較例1]

実施例1において、磁場を印加しないこと以外は同様にして加熱処理を施し、比較例1とした。

【0046】

比較例1のナノグラニューラー軟磁性膜の電気比抵抗は $1.5 \times 10^3 \mu m$ 、飽和磁束密度B<sub>s</sub>は9.5kG、保磁力H<sub>c</sub>は90eであった。異方性磁場H<sub>k</sub>は3000eであった。比較例1のナノグラニューラー軟磁性膜の磁化曲線を図3(a)に示す。

【0047】

[比較例2]

実施例2において、磁場を印加しないこと以外は同様にして加熱処理を施し、比較例2とした。

【0048】

比較例2のナノグラニューラー軟磁性膜の電気比抵抗は $9.6 \times 10^4 \mu m$ 、飽和磁束密度B<sub>s</sub>は7kG、保磁力H<sub>c</sub>は3.50eであった。異方性磁場H<sub>k</sub>は500eであった。比較例2のナノグラニューラー軟磁性膜の磁化曲線を図3(b)に示す。

【0049】

図1より、また図2と図3との比較により、強磁場印加による異方性磁場H<sub>k</sub>の増大が明瞭に観察される。このように弱磁場中製膜の状態で2000e以上（3000e程度）の大きな異方性磁場H<sub>k</sub>を示すナノグラニューラー軟磁性膜および弱磁場中製膜の状態で1000e以下（500e程度）の異方性磁場H<sub>k</sub>を示すナノグラニューラー軟磁性膜のどち

10

20

30

40

50

らにおいても強磁場印加による異方性磁場  $H_k$  の増大が認められた。特に弱磁場中製膜の状態で  $1000\text{ Oe}$  以下 ( $500\text{ Oe}$ ) の異方性磁場  $H_k$  を示す試料では初期値 (弱磁場中製膜後の値) と比較して異方性磁場  $H_k$  の大きさが3倍にも達し、増大量でも  $1000\text{ Oe}$  以上であった。

【0050】

従って、この出願の発明の手法を利用することで大きな電気比抵抗を示すナノグラニューラ軟磁性膜の中でも特に電気比抵抗の大きなものにおいて異方性磁場  $H_k$  の増大が達成できることがわかる。大きな電気比抵抗、大きな異方性磁場  $H_k$  のどちらも共鳴周波数を高くする効果があるために、この出願の発明の手法は数  $10\text{ GHz}$  の超高周波領域まで適用可能な軟磁性材料の開発手法として利用可能である。

10

【図面の簡単な説明】

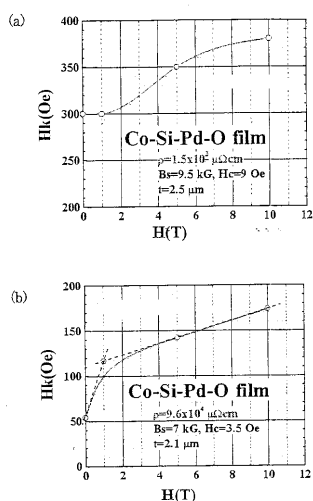
【0051】

【図1】(a)は実施例1の異方性磁場  $H_k$  の磁場強度依存性を示す図、(b)は実施例2の異方性磁場  $H_k$  の磁場強度依存性を示す図である。

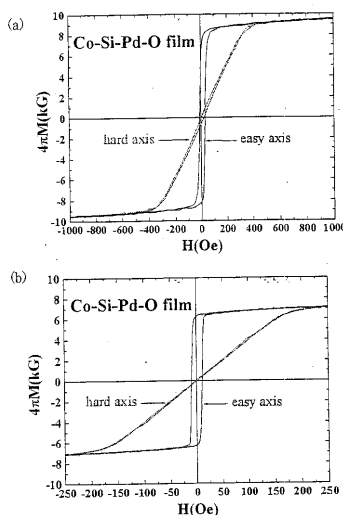
【図2】(a)は実施例1の磁化曲線を示す図、(b)は実施例2の磁化曲線を示す図である。

【図3】(a)は比較例1の磁化曲線を示す図、(b)は比較例2の磁化曲線を示す図である。

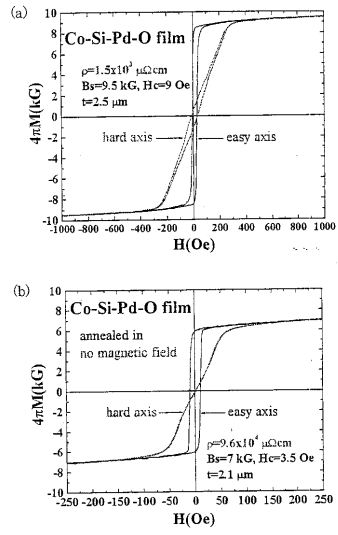
【図1】



【図2】



## 【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 宝野 和博

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 5E049 AA01 AA04 BA14 JC01