CoNbZr/AlN 多層膜の磁性

Magnetic Properties of Amorphous CoNbZr/AlN Multi-Layered Films

大沼繁弘・林出光生・松本文夫・藤森啓安*

(株)アモルファス電子デバイス研究所, 仙台市太白区八木山南 2-1-1 (☎982)

*東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980)

S. Ohnuma, M. Hayashide, F. Matsumoto and H. Fujimori*

Amorphous Magnetic Devices Laboratory, 2-1-1 Yagiyama-minami, Taihaku-ku, Sendai 982

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980

The dependence of magnetic properties on preparation conditions of multi-layered CoNbZr/AlN films was investigated. AlN films were prepared by N_2 reactive sputtering deposition on CoNbZr films. Soft magnetic properties of as-deposited films were found to be strongly related to RF input power for AlN deposition. The anisotropy field decreases drastically with an input power more than 2 W/cm^2 and large permeability (5 MHz) around 10,000 was obtained in as-deposited films at the RF input power of 4.4 W/cm^2 for AlN deposition. SEM observation clarifies that CoNbZr films in as-deposited multi-layers are almost the same morphology as amorphous alloy films annealed at the optimum temperature for reducing the anisotropy field. The annealing process during the film preparation (self-annealing effect) is attributed to the heat at AlN deposition, which mainly originates from the heat of formation at AlN reactive sputtering process.

Key words: self-annealing, large permeability amorphous alloy, high frequency multi-layered CoNbZr/AlN films, reactive sputtering deposition

1. はじめに

近年、電子デバイスの高性能化に伴い、インダクタンス素子も小型化およびその使用帯域の高周波化が求められている。これらの要求を満たすインダクタの開発には優れた磁性材料が不可欠であり、特に磁性薄膜材料について研究・開発がなされている¹⁾。その主な対象材料の一つがCo系非晶質合金を用いた多層膜である²⁾。しかし磁歪零の非晶質合金であっても作製直後の初透磁率(μ_i)の値は作製時の歪などによって誘導される異方性のためにそれほど大きくならない。この異方性を小さくし、 μ_i を向上させるために回転磁界中熱処理法(RFA)などの熱処理が行われている。また高周波化対策としては SiO_2 などの絶縁物で磁性膜を多層化することによ

り、高周波帯域における μ_i 低下の主な原因となっている渦電流損失の低減を図っている³⁾。筆者らは、優れた軟磁気特性を示す薄膜材料の開発を目的として、磁性層には磁歪が零の非晶質CoNbZr合金を、絶縁層にはAlNを選んで種々の条件で多層膜の作製を試みた。AlNを絶縁層として選んだのは以下の理由による。

1) AlNの熱膨脹率が SiO_2 のそれと比較して金属に近く、膜厚を厚くした場合に生じると思われるはく離をある程度防ぐことができる。また、歪を小さくできるので磁気特性向上に役立つと考えられる。

2) 同様に熱伝導率が SiO_2 のそれよりも大きいことや、やはり、はく離防止に寄与できる。

3) N_2 が不純物として磁性層へ取り込まれたとしても、その軟磁気特性への影響はむしろよくなることが期待できる⁴⁾。

本報では、CoNbZr/AlN多層膜において熱処理なし

Table 1 Deposition conditions of CoNbZr and AlN films

Sputtering Conditions

Background Press.	2.0×10^{-6} Torr
External Magnetic Field	20 Oe
CoNbZr (Size of Target; diam 6 inch)	
Target Composition	$\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{10}$
Input Power	4.4 W/cm^2
Ar Gas Pressure	5.0 mTorr
Substrate Temperature	Water-cooled
AlN (Size of Target; diam 6 inch)	
Target Composition	Al
Input Power	$1.1\text{--}4.4 \text{ W/cm}^2$
N_2 gas Pressure	5.0 mTorr
Substrate Temperature	Water-cooled

Fig. 1 B-H hysteresis curves for CoNbZr/AlN and CoNbZr films.

で、従来得られている熱処理を施した CoNbZr 多層膜と同等程度の優れた磁気特性を持つ膜が得られたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

試料は通常の RF スパッタ装置を用いて作製した。CoNbZr 膜は組成 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{10}$ のターゲットを Ar ガスでスパッタして作製した。AlN 膜は純度 99.9% の Al ターゲットを N_2 ガス中での反応性スパッタ法により作製した。多層膜は CoNbZr と AlN とを同一チャンバ内で交互にスパッタし積層した。主な作製条件を Table 1 に示す。基板には約 0.3 mm 厚のコーニング 0211 ガスを用いた。試料に一軸異方性を付与するためスパッタ中に、永久磁石で基板面に約 20 Oe の磁場を印加した。試料の組成は EPMA で、構造は XRD で評価した。膜の形態は高分解能 SEM (Hitachi S-900) で観察した。飽和磁束密度 (B_s)、異方性磁界 (H_k)、保磁力 (H_c) は VSM により求めた。

10 MHz 以下の μ_i はインピーダンスアナライザで高透磁率非晶質薄帯で作製したリング状のヨークを用いて測定した。また、10 MHz 以上の周波数帯域での μ_i は 8 字コイルを用いてデジタルサンプリングオシロスコープにより信号を検出して求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 AlN 膜の積層効果

Fig. 1 に CoNbZr/AlN 多層膜の B-H カーブおよび同一条件で作製した CoNbZr 単層膜の B-H カーブを示した。一方向の磁場中で作製したために双方の膜に明瞭な一軸異方性が現れている。

容易軸方向の保磁力 (H_c) の大きさは多層膜と単層膜

Fig. 2 Frequency dependence of permeability for CoNbZr/AlN, CoNbZr, CoNbZr/SiO₂ films.

ではほとんど変わらないが、困難軸方向の H_c は積層することにより、単層膜のその約 1/3 になる (50 mOe → 15 mOe)。注目すべき点としては異方性磁界 (H_k) が CoNbZr 単層膜では約 7 Oe であるのに対して、積層膜では約 1 Oe と著しく小さくなる。双方の膜とも一軸異方性を有していることから膜の困難軸方向の μ_i は $4\pi M_s/H_k$ 程度の大きさになるので多層膜では大きな μ_i が期待できる。

Fig. 2 には CoNbZr/AlN 多層膜の困難軸方向の μ_i の周波数特性を CoNbZr/SiO₂ 多層膜と CoNbZr 単層膜と比較して示す。 H_k の値から予想されたように、AlN を積層した試料では RFA などの熱処理を行わないにもかかわらず、いずれも 7000 以上の大きな μ_i を示す。このような AlN の積層効果を明らかにするために Fig. 3 に CoNbZr と AlN の積層の仕方を変えた場合の μ_i の周波数特性を示す。

図中の 0.5 は単層膜を、1 は CoNbZr/AlN の一周期の膜を、1.5 は CoNbZr/AlN/CoNbZr の状態であることを表す。 μ_i が 10^4 近い大きな値を示す膜は必ず CoNbZr の上に AlN がコートされている場合である。このことは AlN 膜でコートすることにより CoNbZr 膜中に一軸異方性を減少させるような何らかの変化が生じたことを示唆している。

CoNbZr/AlN 膜の μ_i の増大は積層形態ばかりでなく AlN 膜の作製条件にも大きく依存する。Fig. 4 には AlN 膜を作製するための入力電力と μ_i および H_k の関係を示す。この場合の AlN 膜厚は一定である。 H_k は 2 W/cm² 付近より電力の増大とともに減少し、それに対応して μ_i は増大する。この変化は RFA 処理を施した場合の処理温度と磁気特性との関係と類似している。

Fig. 3 Permeability vs. frequency for CoNbZr/AlN films, in the case of changing the number of their periodicity.

Fig. 4 Permeability and anisotropy field of CoNbZr/AlN films with various RF input power for AlN deposition.

3.2 軟磁気特性の向上の原因

μ_i の向上の原因を明らかにするために 4.4 W/cm^2 の入力電力で AlN 膜を作製した CoNbZr/AlN 多層膜破断面を SEM を使って観察した (Fig. 5). 通常、非晶質合金の破断面はベインパターンと呼ばれる独特の模様を示す。しかし得られた膜の破断面は通常、非晶質合金のそれとは異なる。すなわち破断面は細かい縞状になっており、CoNbZr/AlN 膜は結晶化直前と思われるような脆化が進んだ状態になっている。詳細に観察するとオーバーレイヤーとして積層した AlN の直下の領域の CoNbZr 膜で特に脆化が進んでおり、AlN からの距離が遠くなるとともに脆化が小さくなっていることが観察される。このことは AlN 膜の作製により CoNbZr 膜が加熱されたことを示している。

一般に通常の RF スパッタ装置で薄膜を作製する場合、マグネトロン型や 3 極型と比較して膜の温度上昇が大きいことが知られている。筆者らは膜作製中に試料温

Fig. 5 Cross-sectional SEM micrograph of CoNbZr/AlN film.

度がどれだけ上昇するかを明らかにするためにガラス基板に不可逆性の示温塗料 (サーモペイント) を塗って膜の温度を測定した。Fig. 6 には入力電力を変えた場合の膜の温度を CoNbZr/AlN 多層膜、CoNbZr 単層膜、AlN 単層膜について示す。ただし、使用した塗料はガラス基板の裏面に塗布してあるために、実際の試料の温度は Fig. 6 に示した温度よりも少し高くなっていると思われる。いずれの膜も入力電力の増加とともに温度が上昇している。特記すべきことは CoNbZr 単層膜と AlN 単層膜の温度差である。AlN 膜のスパッタ時間が CoNbZr 単層膜のその半分であるにもかかわらず、AlN 単層膜の温度は CoNbZr 単層膜のそれよりも高い。この大小関係はいずれの入力電力でも変わらない。この温度差は明らかに AlN 膜と CoNbZr 膜の作製法の違いに起因している。すなわち AlN 膜は N_2 プラズマ中で反応性スパッタで作製しているため AlN が生成する時に大きな生成熱 ($-658 \text{ kcal/mol}^{\text{⑧}}$) を発生する。この生成熱が AlN 膜の温度を高くするとともに、CoNbZr/AlN 多層膜の場合は CoNbZr 膜の温度を最高で 450°C 近くまで上昇させる。そのため CoNbZr 膜は作製中に焼鈍されたと同じ状態になり構造緩和が生じ、また一軸異方性が減少する。すなわち多層膜が自己焼鈍^⑥される。

自己焼鈍効果の存在を確認するために各入力電力で作製した CoNbZr/AlN 多層膜について種々の温度で熱処理 (RFA) を施した (Fig. 7). AlN 膜を 2.2 W/cm^2 以下の入力で作製した CoNbZr/AlN 多層膜の μ_i -熱処理温度 (T_a) の関係はこれまでに良く知られている典型的な

Fig. 6 Dependence of film temperature on RF input power for AlN in CoNbZr/AlN, CoNbZr and AlN films deposition.

μ_i - T_a の関係と同じである。すなわち非晶質合金の構造緩和が始まると言われている 250°C 付近まではほとんど変化しないが、それ以上の温度では急に増大し、400°C 近傍の温度で μ_i は最大値をとる。

一方 AlN 膜を 3 W/cm² 以上の入力電力で作製した場合その μ_i は熱処理なしでも熱処理を施した場合に得られる最大値にほぼ等しい。そして μ_i の値は熱処理を施してもほとんど変化なく 300~350°C 近傍より減少し始める。 μ_i が大きく、熱処理温度依存性がほとんどないことから、AlN 膜を大きな入力電力で作製すると CoNbZr/AlN 多層膜では、作製中に構造緩和がほぼ完了するとともに、熱消磁され一軸異方性が極めて小さくなってしまふと考えられる。この結果は Fig. 5 で示した SEM 観察の結果と一致する。

4. ま と め

N₂ プラズマ中の反応性スパッタ法によって CoNbZr/AlN 多層膜を作製し以下の結果を得た。

1) CoNbZr 膜の上に反応性スパッタ法により AlN 膜を作製した CoNbZr/AlN 多層膜の透磁率は、熱処理なしで熱処理を施して得られる透磁率と同程度の大きな値と優れた周波数特性を示す。

Fig. 7 Effect of annealing on magnetic properties.

2) 透磁率などの軟磁気特性は AlN 膜の作製条件および多層膜の形態を変化させることにより制御できる。

3) 軟磁気特性向上の主たる原因は膜作製中の自己焼鈍効果である。その主な熱源は AlN の作製時の生成熱であり、この熱が CoNbZr 膜を焼鈍し、構造緩和、一軸異方性の減少および透磁率の増大をもたらす。

謝 辞 本研究を推進するに当たり御指導、御助言をいただきました東北金属材料研究所 増本健教授、八戸工大・村上孝一教授、アモルファス電子デバイス研究所 番典二室長に深謝致します。

文 献

- 1) 加茂, 島田: 日本応用磁気学会誌, **13**, 355 (1989).
- 2) Y. Shimada: *Phys. Status Solidi* (a), **80**, K87 (1983).
- 3) H. Fujimori, N. S. Kazama, K. Hirose, J. Zhang, H. Morita, I. Sato and H. Sugawara: *J. Appl. Phys.*, **55**, 1769 (1984); H. Fujimori, H. Morita, M. Yamamoto and J. Zhang: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1101 (1986).
- 4) H. Sakakima, K. Osano and Y. Omata: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3707 (1987).
- 5) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧 **1**, p. 15, 丸善 (1981).
- 6) J. I. Guzman, P. V. Koeppel and M. H. Kryder: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-24**, 3069 (1988).

1990年1月9日受理, 1990年3月13日採録