

プラズマ重合反応で形成された非磁性マトリクスを有する グラニューラー軟磁性薄膜

Soft magnetic granular thin films with the plasma polymerized non-magnetic matrix

大学院理工学研究科物質科学部門 柿崎 浩一, 神島 謙二, 平塚 信之
Department of Functional Materials Science
Koichi KAKIZAKI, Kenji KAMISHIMA, Nobuyuki HIRATSUKA

Abstract

In this review a method for polymerization of fluorocarbon gas in argon plasma to obtain a novel granular structure was reported. We prepared granular films where FeCo fine particles were distributed in plasma-polymerized fluorocarbon matrix by a facing-targets rf magnetron sputtering method, and investigated the correlation between their structures and magnetic properties. The magnetization of the films prepared with the partial pressure of fluorocarbon gas between 0 and 1.0 mTorr decreased, because the FeCo content in a unit volume of a film decreased. However, the coercivity of the films decreased drastically with increasing the partial pressure of fluorocarbon gas above 0.4 mTorr. This is because the magnetic anisotropy of FeCo particles is decreased by the decrease of grain size. It was confirmed by a HR-SEM observation that the FeCo-(C₄F₈)_n films had the granular structure which was constituted by the very fine FeCo particles and the plasma-polymerized fluorocarbon matrix.

緒言

IT技術の発展により、生活環境のあらゆる場所に情報通信環境が整備され、利用者は意識することなくネットワークを利用できるユビキタス社会が現実のものとなりつつある。ユビキタス社会においては物品の識別・管理や利用法などのあらゆる情報を手軽に取り扱えるようにする必要がある。そこで、この要求に応えるべく RFID (Radio Frequency Identification) の研究・開発が盛んに行われている。RFID ではタグとリーダライタの情報の送受信は電波もしくは磁界により行われ、リーダライタからの電磁波の反射波にタグの情報を乗せて返信するパッシブタグと、タグ自身が送信機能を持つアクティブタグに大別できる。これらが使用する周波数は現在 13.56 MHz が主流であるが、さらに通信距離を伸ばせる 860-960 MHz 帯およびアンテナの小型化が実現可能な 2.45 GHz が研究されている。

このように高周波の電磁界を用いるため、タグを金属に近づけた場合、リーダライタからの磁界を受け、金属に渦電流が生じて打ち消し合い、受信感度が低下する。そこでタグと金属の間に軟磁性体を挟むことにより渦電流による感度低下を防ぎ、受信感度を向上させることができる。この軟磁性材料に高飽和磁束密度および高透磁率に加え、高周波においても安定した透磁率を持つものが必要とされている¹⁾。また、あらゆる形状のタグに適応できるよう、柔軟性を有する感度向上シートとしての磁性材料を検討した。

本研究では高周波磁界中での使用を考慮し、高抵抗率を持つマトリクス中に強磁性体微粒子を均一に分散させたナノ複合材料であるグラニューラー構造薄膜に着目した²⁾。連続薄膜は高周波に伴う渦電流が大きくなるが、グラニューラー薄膜はマトリクスとなる高抵抗材料により渦電流を抑制できる。従って、金属磁性材料の長所である高飽和磁束密度および高初透磁率にマトリクスが有する高抵抗率を併せ持つことができると考えられる。強磁性体としては金属磁性材料として最も大きな飽和磁束密度を有する Fe:70at.%, Co:30at.%合金を用いた。一方、非磁性

マトリクスとしては一般に SiO_2 , ZrO_2 などの酸化物が用いられるが³⁾, 本研究では柔軟性および平滑性に優れ, 高抵抗を持つフルオロカーボン重合物を採用した. フルオロカーボン重合物の導入にはプラズマ重合反応を利用した. Fig. 1 に示すように強磁性金属のスパッタ中に C_4F_8 ガスを導入することで重合反応が進み, 金属と重合物のナノ複合材料が基板状に形成される. また, 成膜用の基板としては柔軟性, 耐久性に優れたポリイミドフィルム的一种であるカプトンを用いている.

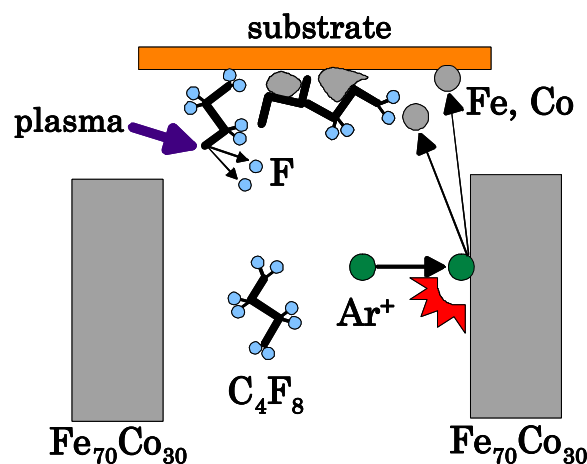


Fig. 1 Scheme of deposition of the $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ granular thin films.

1. 実験方法

成膜には対向ターゲット式 rf マグネトロンスパッタ装置を用いた. ターゲットには純度 99.99% の Co 円板上に純度 99.99% の Fe チップを放射状に貼り付けたものを用い, 成膜後の組成が $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ となるよう調整した. チャンバー内を 4.0×10^{-6} Torr 以下に排気した後, Ar および C_4F_8 ガスを導入し, 全圧が 8.0 mTorr となるようにした. 膜中に導入するフルオロカーボン量は C_4F_8 ガス分圧により制御し, C_4F_8 ガス分圧は 0.4~1.0 mTorr の範囲で変化させた. 投入電力を 0.49 W/cm^2 とし, ポリイミド基板上に膜厚が 240 nm となるよう成膜した.

得られた膜の表面および断面の微細構造は走査型電子顕微鏡(日立 S-4100)を用いて観察した. 膜の結晶構造は X 線回折装置(リガク Ultima-III)により同定した. 磁気特性は振動試料型磁力計(玉川製作所 TM-VSM261483-HGC)を用いて膜面内の直交する 2 方向を測定した. また, 膜の電気抵抗率は直流 4 端子法を用いて測定した. なお, 膜の組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて定量した.

2. 結果および考察

Fig. 2 は異なる C_4F_8 ガス分圧で成膜した $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラー薄膜の表面 SEM 像を示す. C_4F_8 ガスを導入していない FeCo 合金薄膜表面においては約 50 nm 四方の板状の結晶粒子が観測される. 一方, C_4F_8 ガスを導入したすべての $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラー薄膜では FeCo 結晶粒子が微細化されることが確認できる. また, C_4F_8 ガス分圧の増加に伴い FeCo 結晶粒子の粒径が減少し, 板状の粒子から球状の粒子へ変化する. この結果より膜中に導入されたフルオロカーボンが FeCo 粒子の成長を抑制し微細化することが確認された.

Fig. 3 は異なる C_4F_8 ガス分圧で成膜した $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラー薄膜の X 線回折図を示す. 回折角 2θ が $15 \sim 25^\circ$ の範囲に見られる回折線は基板として用いたポリイミド樹脂によるものである. C_4F_8

ガスを導入していない FeCo 合金薄膜では bcc-FeCo 相の(1 1 0)面からの回折線が観測される. FeCo 合金は $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の組成において bcc 構造をとり, bcc 構造では(1 1 0)面が最密面となることから, 対向ターゲット式 rf マグネトロンスパッタ法により成膜された FeCo 合金薄膜においても(1 1 0)面が優先的に配向したと考えられる. 一方,

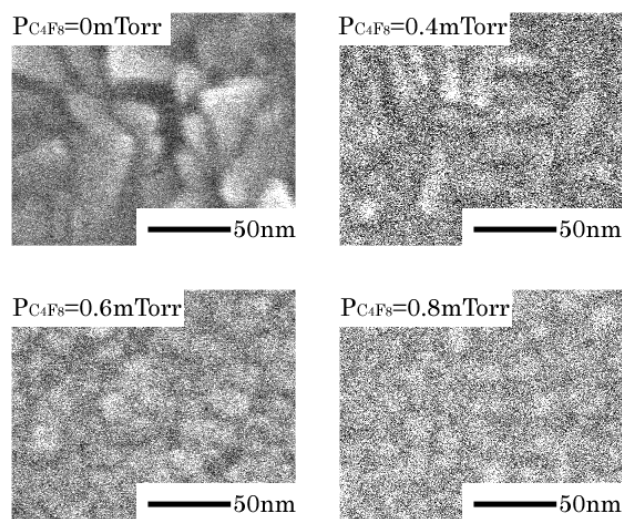


Fig. 2 Surface HR-SEM images for the $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ granular thin films prepared with the various partial pressure of fluorocarbon gas.

C₄F₈ ガスを導入した膜では、いずれの膜においても FeCo 相は結晶化しておらず、微結晶またはアモルファス状態となる。これはフルオロカーボンマトリクスにより FeCo 磁性粒子の結晶成長が抑制され、微細化されたことによると推測される。

Fig. 4 は FeCo グラニューラー薄膜の飽和磁化値 (M_s)、磁化容易方向および磁化困難軸方向の保磁力 (H_{ce} および H_{ch}) の C₄F₈ ガス分圧依存性を示す。C₄F₈ ガス分圧の上昇に伴い飽和磁化値が低下することから、膜中のフルオロカーボンマトリクス量の増加が示唆される。また、 $P_{C_4F_8}=0.6$ mTorr までは飽和磁化値が 1000 emu/cm³ 以上を保っているが、それ以上では急激に減少する。一方、磁化容易方向の保磁力および困難方向の保磁力ともに C₄F₈ ガス分圧の上昇に伴い減少する傾向を示す。これはフルオロカーボンマトリクスによる粒子の微細化により FeCo 合金が本来有している結晶磁気異方性が低減されたためと考えられる。基板としてポリイミドフィルムを用いた場合においても C₄F₈ ガス分圧による磁気特性の変化の傾向は溶融石英ガラス基板を用いた場合⁴⁾と同様であり、フルオロカーボンをマトリクスに用いたグラニューラー構造薄膜は軟磁気特性の改善に有効であることが示唆された。

Fig. 5 は FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜における抵抗率の C₄F₈ ガス分圧依存性を示す。C₄F₈ ガス分圧が増加するに従い抵抗率が増大し、グラニューラー構造の形成が確認される。しかし、C₄F₈ ガス分圧 0.8mTorr の膜では抵抗率が減少する。これは、抵抗率が約 103 $\mu\Omega\text{cm}$ であることからフルオロカーボンの過剰成長によりグラファイトが生成したためと考えられる。以上のようにグラニューラー化により抵抗率が増加したことで渦電流損失を抑制する効果が期待できる。今後は RFID の使用帯域を考慮した電磁波吸収特性の評価、ならびに更なる軟磁気特性の改善を行う予定である。

3. まとめ

FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜を対向ターゲット式スパッタ法によりポリイミド基板上に成膜し、その結晶構造および磁気特性を調べたところ以下

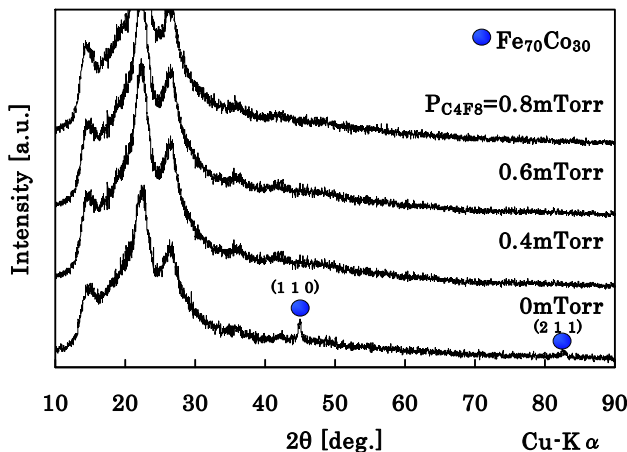


Fig. 3 X ray diffraction patterns for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films prepared with the various partial pressure of fluorocarbon gas.

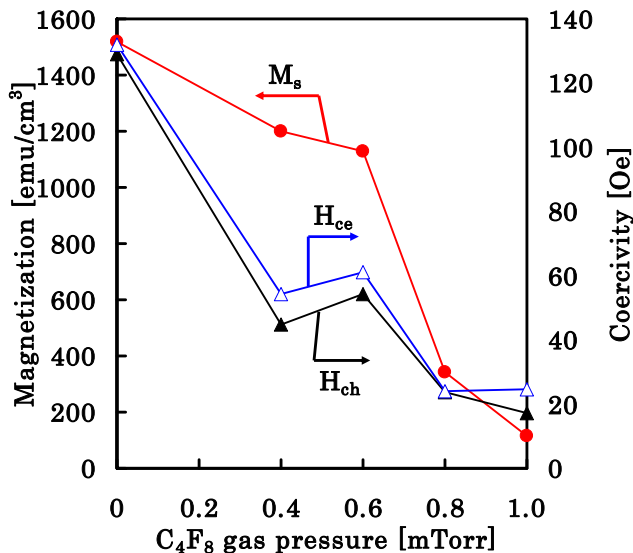


Fig. 4 Dependence of magnetization and coercivity on partial pressure of fluorocarbon gas for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films.

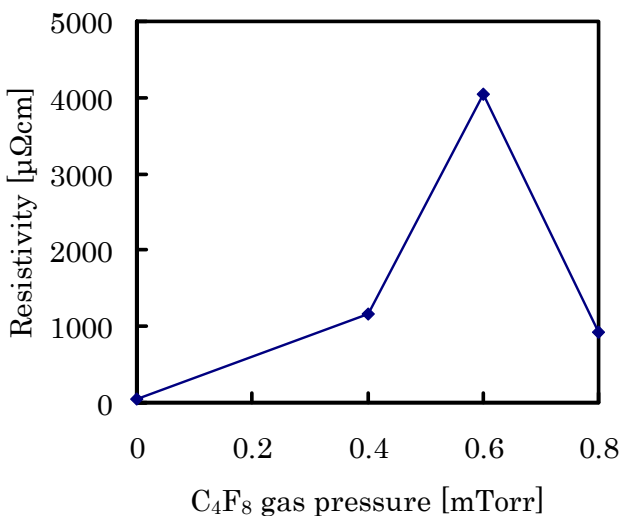


Fig. 5 Dependence of resistivity on partial pressure of fluorocarbon gas for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films.

の結果が得られた。

- (1) 成膜時に FeCo 合金スパッタとフルオロカーボンプラズマ重合を同時に行ったところ、フルオロカーボンマトリクスにより FeCo 粒子が微細化されたグラニューラー構造薄膜が形成された。
- (2) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜では、FeCo 粒子の微細化により結晶磁気異方性が低減されたことで保磁力 (H_{ce}) が約 130 Oe から約 20 Oe に低減し、軟磁気特性が改善された。
- (3) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜では、高抵抗率を有するフルオロカーボンマトリクスにより、電気抵抗は約 50 μΩ cm から最大で約 4050 μΩ cm へ増大した。
- (4) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜の基板としてポリイミドフィルムを用いることで柔軟性・耐久性に富む複合材料として使用できる可能性が示唆された。

References

- 1) 井上能行; IC タグのすべて, 日本実業出版社, 150-151 (2004).
- 2) S.Ohnuma, et. al.; J.Appl.Phys.,79, (1996) 5130.
- 3) S.Ohnuma, et. al.; J.Appl.Phys.,85, (2000) 4574.
- 4) K. Kakizaki, et. Al.; J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) e870.