Fe/FeCoZr多層膜の軟磁気特性

准員 森島 岳男 (名古屋大) 正員 神保睦子 (大同工大)
正員 網島 滋 (名古屋大) 正員 内山 晋 (名古屋大)

Soft Magnetic Properties of Fe/FeCoZr Multilayers

Takeo Morishima, Associate (Nagoya University) Mutsuko Jimbo, Member (Daido Institute of Technology)
Shigeru Tsunashima, Member (Nagoya University) Susumu Uchiyama, Member (Nagoya University)

Magnetic properties are reported for Fe/FeCoZr multilayer films prepared by rf magnetron sputtering method. The multilayers have a bcc structure with the (110) preferred orientation and consist of fine crystallites of about 10 nm in diameter. Saturation magnetization (M_s), saturation magnetostriction constant (λ_s), coercive force (H_c) and permeability (μ) of the multilayers were examined with varying the composition of the FeCoZr layers. In Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁ multilayer, $M_s = 2$ T, $H_c = 40$ A/m and $\lambda_s < 1 \times 10^{-6}$ were obtained after annealing at 300°C. This film also exhibited high permeability of about 2800 at frequencies up to 200 MHz.

キーワード：磁性薄膜，軟磁性材料，多層膜，磁気ひずみ

1. まえがき

磁気記録の高密度化を実現するため，近年記録波長，トラック幅が減少し，これに伴って，記録媒体の高保磁力化が進められている．この高保磁力媒体に対して，書き込みを行う磁気ヘッド材料としては，高い飽和磁束密度を持ち，高透磁率，零磁歪，耐食性などの特性を兼ね備え，さらにヘッド加工時の熱プロセスにおいて，軟磁気特性が劣化しないように，磁気特性の熱安定性が高いことも必要である．高飽和磁束密度を実現する材料として，Feを主体とする軟磁性薄膜の研究が盛んに行われている．Fe系薄膜では，Feの結晶粒を微細化すると良好な軟磁気特性が得られることが知られており，微細化の方法としては，Fe以外の磁性層や非磁性層と積層化する方法^{1)~3)}，窒素などを添加する方法^{4)~7)}などがある．我々は，Feとアモルファス合金であるCo₉₂Zr₈を積層してFeの柱状晶をアモルファス層で切断することにより，Feの結晶粒を微細化したFe/CoZr多層膜を作製した．この多層膜は，2T程度の高飽和磁化と50A/m以下の低保磁力が得られ，さらに高い熱安定性を示したが^{8),9)}，磁気ひずみ定数は熱処理によって増加し，400°Cの熱処理後では 5×10^{-6} 程度の値となった．磁気歪み定数が大きいと加工プロセス中に入る応力等のため，磁気歪みの逆効果により異方性が生じ，特性が劣化することが考えられ，磁気ヘッドへの応用を考えた場合，これを小さくする必要がある．そこで今回，磁気ひずみ定数を零にすることを目的として，Fe/CoZr多層膜の正の磁気ひずみの原因となるCoの量を減らすために，Coの一部をFeに置き換えたFe/FeCoZr

多層膜を作製し，FeCoZr層の組成を変化させた時の膜構造と磁気特性の変化，およびそれらの熱安定性を調べたので報告する．

2. 実験方法

多層膜は，2元高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて，基板を回転させながらFe層とFeCoZr層を交互に積層することによって作製した．Fe層厚を10nm，FeCoZr層厚を2.5nm，全膜厚を400nmとし，FeCoZr層の組成を変化させた．基板には，石英ガラス，カバーガラスを用いた．膜構造はXRD，膜組成はEPMAによって調べた．飽和磁化，保磁力はVSMで測定し，磁気ひずみ定数は，試料に一軸ひずみを印加することによって誘起される異方性エネルギーをトルク磁力計で測定し磁気弾性エネルギー定数Bの値から評価した¹⁰⁾．また透磁率は，RFインピーダンスメーターを用い，コイルの中に試料を入れる前と入れた後のインダクタンスと抵抗の変化分から評価した¹¹⁾．熱処理は，200～600°Cで真空中1時間直流磁界中 (DFA) で行った．

3. 実験結果と検討

<3・1> 膜の構造

図1に成膜直後のFe/FeCoZr多層膜のX線回折パターンを示す．いずれの多層膜においても $2\theta = 45^\circ$ 付近に α -Feのbcc(110)の優先配向を示すピークが見られる．図2にFe/FeCoZr多層膜のX線回折パターンの熱処理温度依存性の一例を示す．熱処理温度が高くなるに従い，ピークの半値

図1 Fe/FeCoZr多層膜のX線回折パターン

Fig.1. X-ray diffraction patterns of Fe/FeCoZr multilayer films

図2 X線回折パターンの熱処理温度依存性

Fig.2. Annealing temperature dependence of X-ray diffraction patterns

幅が小さくなり、熱処理によって結晶粒径が大きくなっていることがわかる。また、熱処理によってピーク位置が広角側にシフトしており、(110)面間隔は400℃の熱処理後にFeの面間隔に最も近い値となる。400℃までの(110)面間隔の減少は、成膜時に膜面内方向に生じた圧縮応力が熱処理によって緩和されていることが理由の一つに考えられる。さらに高温での面間隔の減少については明確な原因はわかっていないが、FeCoZr層の結晶化が関係しているのではないと思われる。

次に、(110)回折線の半値幅からScherrerの式を用いて見積もった膜厚方向の平均の結晶粒径のZr組成に対する変化を

図3 FeCoZr層のZr組成の変化に対する膜厚方向の結晶粒径の変化

Fig.3. Zr content dependence of grain diameter in the direction perpendicular to the film plane

図3に示す。図の横軸は、FeCoZr層におけるZrの組成であり、図中の記号上の縦線は、FeとCoの組成比を0～1まで変えた時の粒径の変化する範囲を示す。結晶粒径は、FeCoZr層のFe、Coの組成による変化は小さく、Zrの量によって大きく変化する。成膜直後では、FeCoZr層のZr組成が5%程度の膜と比較してZr組成が20%、30%程度の膜では若干小さい値となるが、ほぼFe層厚と等しく、FeCoZr層によって結晶粒が切断されていると考えられる。熱処理後は、どの膜でも結晶粒の成長が見られたが、Zrが多くなるに従い粒径の増加が少なく、Zrの添加によって結晶粒の成長が抑えられていることがわかる。

<3・2> 磁気特性

FeCoZr層の組成に対する飽和磁気ひずみ定数の変化を図4に示す。FeCoZr層の組成の範囲は、図に示すようにFe、Coは0～100%、Zrについては0～40%とした。図中の値は、多層膜の磁気ひずみ定数の測定値で、 10^{-6} 台の値である。成膜直後では、Zrが少なくCoが多い組成で、約 5×10^{-6} と大きい値となったが、Feを増やしていくと減少しFeが80%付近で最も小さくなり、さらに負の値まで変化する。また、Zrが多い組成でも負の値となり、図中の曲線付近で零となる。300℃の熱処理後では、Coが多い範囲で値が正の方向に変化するのわかる。これは、熱処理による界面の拡散によって、正の大きい磁気ひずみ定数を持つFeCo合金ができるためであると考えられる。

次に、FeCoZr層のZr組成の変化に対する飽和磁化の変化を図5に示す。図中の縦線は、図3と同様にFeとCoの組成比を0～1の間で変化させた時の飽和磁化の変化する範囲を示す。飽和磁化は、Zrの量によって大きく変化する。Zrが少ない膜では2T以上の大きい値となるが、Zr組成を増やしていくと減少し、30%付近で1.5～1.7T程度の値となった。また、

図4 FeCoZr層の組成に対するFe/FeCoZr多層膜の磁気ひずみ定数 $\lambda s (\times 10^{-6})$ の変化 (a) 成膜直後, (b) 300°C 熱処理後

Fig.4. Dependence of saturation magnetostriction constant on the composition of FeCoZr layers (a) as deposited, (b) 300°C annealed

図5 FeCoZr層のZr組成に対する飽和磁化Ms (T) の変化

Fig.5. Dependence of saturation magnetization on Zr content of FeCoZr layers for Fe/FeCoZr multilayer films

図4で示した磁気ひずみ定数が零となる組成付近では、Fe/CoZr多層膜では1.5 T程度であるが、CoZr層にFeを40%程度添加することによって2 T程度の高飽和磁化を実現することができる。図6は、困難軸方向(H.A)の保磁力 H_c のFeCoZr層組成に対する依存性である。成膜直後の値を見ると、Zrが少ない範囲では、Coが多いところで500A/m程度の値であるが、Feが多くなると1000~2000A/mと大きい値となる。この保磁力の増加の原因の一つとしては、Feが多い組成では、FeZrアモルファス合金のようにスピングラス的な性質が現われ、保磁力が大きくなっているのではないかと考えられる。また、Zrの少ない組成では、図3に示したように結晶粒径が大きくなっており、Feの結晶粒がFeCoZr層により断ち切れず、微細化の効果が不十分であることも考えられる。Zrが多い範囲では、保磁力は減少し、Zrが20%, Coが70%で最も小さい60A/mという値が得られた。図中に曲線で示した磁気ひずみ定数が零の組成付近では、Feが多い範囲では H_c が大きい、Coが多い範囲では H_c が小さくなっている。300°Cの熱処理後では、全組成範囲で保磁力が減少し、Zrが20%付近の広い範囲で100A/m以下の小さい値となり、磁気ひずみ定数が零となることからこの組成範囲で良好な軟磁気特性が得られているといえる。

図8 FeCoZr層の組成に対するFe/FeCoZr多層膜の透磁率 μ (100MHz) の変化
(a) 成膜直後, (b) 300°C熱処理後

Fig.8. Dependence of permeability at 100MHz on the composition of FeCoZr layers
(a) as deposited, (b) 300°C annealed

図7は、最も小さい保磁力が得られたFe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁多層膜の磁化曲線の熱処理による変化である。熱処理後の異方性磁界は約200A/m程度であり、保磁力は容易軸方向で約100A/m, 困難軸方向で約40A/mである。

次に、FeCoZr層の組成変化に対するFe/FeCoZr多層膜の透磁率の変化を図8に示す。成膜直後と300°C熱処理後とも図6で示した保磁力が最も小さくなるZr=20%付近で最大の透磁率が得られており、最大値は成膜直後で1500, 300°C熱処理後で2800であった。図9は最大の値が得られた組成でのFe/FeCoZr多層膜の300°C熱処理後の透磁率の周波数特性である。透磁率の実数部 μ' は、1~200 MHzではほぼ一定の値であり、200 MHzを越えると減少が始まっている。透磁率の虚数部 μ'' は周波数が高くなるに従い増加し、約400 MHzで最大となった。図中に示した f_r は、この膜の自然共鳴周波数であり、

$$2\pi f_r = \gamma \sqrt{4\pi M_s \cdot H_k} \quad (1)$$

から求められる。ここで γ はジャイロ磁気定数で、 $\gamma = 2.21 \times 10^5$ m/A·sである。(1)式に膜の飽和磁化2 Tと異方性磁界 $H_k = 200$ A/mを代入すると、 $f_r = 630$ MHzとなる。一般

図9 Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁多層膜の透磁率の周波数特性
Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁ multilayer film

Fig.9. Frequency dependence of permeability for
Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁ multilayer film

に周波数が f_c 以上になると共鳴損失が生じ、透磁率 μ' は減少するが、測定結果を見ると、 f_c より低い周波数で減少が始まっている。この透磁率の減少の原因として、渦電流損失が考えられる。図中に示した周波数 f_e は渦電流による表皮効果から求められ、表皮厚さが膜厚と同程度となる周波数であり、

$$2\pi f_e = \frac{2\rho}{d^2\mu} \quad (2)$$

で表わされる。ここで ρ は薄膜の電気抵抗率であり、この試料では $\rho = 40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ である。膜厚 $d = 400\text{nm}$ 、透磁率 $\mu = 2800$ の値から(2)式を用いて f_e を求めると、 $f_e = 230\text{MHz}$ となり、実際の透磁率もこの周波数付近から低下している。また、一斉磁化回転を仮定した時の透磁率 $4\pi\text{Ms}/H_k$ を飽和磁化と異方性磁界の値から計算すると約8000となり、測定値はこれより小さい。透磁率の理論値からの低下の原因としては、磁気異方性の分散が考えられる。

図10 Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁多層膜とFe_{89.4}Co_{7.6}Zr₃合金膜の保磁力 H_c 、磁気ひずみ定数 λ_s 、透磁率 μ の熱処理温度依存性

Fig.10. Annealing temperature dependence of H_c , λ_s , and μ for Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁ multilayer and Fe_{89.4}Co_{7.6}Zr₃ alloy films

以上の結果の中で、最も良い特性が得られた Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁ 多層膜について、困難軸方向の保磁力、磁気ひずみ定数、透磁率の熱処理温度に対する変化を図10の○で示す。保磁力については、図6でも示したように300℃の熱処理後で100A/m以下の小さい値となり、この値は400℃の熱処理後まで保たれるが、それ以上の高温では急激に大きくなる。磁気ひずみ定数は、 10^{-7} 台の値となり400℃の熱処理後まではほぼ一定の値となった。また、透磁率については、図8に示したように300℃の熱処理によって2500以上の値が得られたが、400℃の熱処理後から減少が始まっている。

図10の●は、Fe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁多層膜とほぼ等しい組成を持つ合金膜の特性である。合金膜では、保磁力は成膜直後から約2500A/mと大きく、熱処理後も値の減少が見られない。膜の結晶粒径を調べると、合金膜では多層膜の約2倍となっており、多層化によって結晶粒の微細化とそれに伴う保磁力の減少が実現されたものと考えられる。また磁気ひずみ定数は、合金膜では約 4×10^{-6} となり、多層膜に比べて大きい値となる。多層膜では、磁気ひずみ定数が負であるFe層と、正であるFeCoZr層のバランスにより、膜全体の磁気ひずみ定数を零にできることがわかる。

4. まとめ

FeとFeCoZrを積層して作製したFe/FeCoZr多層膜について、FeCoZr層の組成変化に対する軟磁気特性の変化とその熱安定性を調べたところ以下のような結果を得た。

1. 磁気ひずみ定数について、FeCoZr層のZrが5%程度ではFeが少ない組成で正の値となるが、Feが80%程度で零となる。また、Zrが30%程度では負の値をとり、約20%ではほぼ零となった。
2. 飽和磁化は、FeCoZr層のFe、Co組成による変化は小さく、Zrの量によって大きく変化し、Zrが5%程度では約2Tとなるが、Zrが30%では1.5~1.7T程度まで減少した。また、磁気ひずみ定数が零となる組成では、Fe/CoZr多層膜では1.5 T程度であるのに対して、CoZr層にFeを添加することによって約2 Tを実現することが可能となった。
3. 保磁力は、Zrが20%程度で小さい値となり、300℃、400℃の熱処理後に最小となる。透磁率は、低保磁力が得られた組成範囲で高い値をとり、300℃の熱処理後に最も高い値となった。
4. 飽和磁化が約2TとなるFe/Fe_{38.9}Co_{40.1}Zr₂₁の組成で300℃熱処理後、保磁力40A/m、磁気ひずみ定数 1×10^{-6} 以下、透磁率約2800という結果が得られた。また、同組成の多層膜と合金膜との比較では、多層膜の特性の方が優れており、多層化による軟磁気特性の向上が確かめられた。

以上のように、Fe/CoZr多層膜のCoZr層にFeを添加することにより、高飽和磁化、低保磁力を維持しつつ、磁気ひずみ定数を零にすることができた。

(平成6年3月28日受付)

文 献

- (1) F.W.A.Dirne, J.A.M.Tolboom, H.J.de Wit and C.H.M.Witmer : "Structural and soft-magnetic properties of Fe/CoNbZr and Fe/FeCrB multilayers", J. Appl. Phys., **66**, 748 (1989)
- (2) N.Hasegawa, M.Saito, N.Kataoka and H.Fujimori : "Structural and soft magnetic properties of Fe/Fe-Hf-C multilayered films with the high B_s and thermal stability", J. Appl. Phys., **70**, 6253 (1991)
- (3) T.Kobayashi, R.Nakatani, S.Ootomo and N.Kumasaka : "Magnetic properties and film structures of Fe/C multilayers", J. Appl. Phys., **63**, 3203 (1988)
- (4) M.Kawarada, N.Koshino and S.Ogawa : "NITROGEN INTRODUCED IRON FILM WITH LOW COERCIVE FORCE PREPARED BY ION PLATING", IEEE Trans. Magn., **MAG-23**, 2973 (1987)
- (5) 名古久美男・榊間 博・井原慶太 : 「Fe-(Ta, Nb, Zr)-N系合金薄膜の組織と磁気特性」, 日本応用磁気学会誌, **15**, 365 (1991)
- (6) M.Takahashi, H.Shoji, T.Shimatsu, H.Komaba and T.Wakiyama : "SOFT MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-N AND Fe-Si-N THIN FILMS SPUTTERED IN (Ar+N₂) PLASMA", IEEE Trans. Magn., **MAG-26**, 1503 (1990)
- (7) N.Taneko, Y.Shimada, K.Fukamichi and C.Miyakawa : "Fabrication of Fe-Zr-N Films with Very Low Coercivity", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L195 (1991)
- (8) M.Jimbo, E.Sobue, S.Tsunashima and S.Uchiyama : "Structure and Soft Magnetic Properties of Fe/CoZr Multilayer Films", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2756 (1991)
- (9) 神保睦子・祖父江栄二・網島 滋・内山 晉・加藤哲男 : 「Fe/CoZr積層膜の軟磁気特性の熱安定性」, 日本応用磁気学会誌, **16**, 285 (1992)
- (10) S.Tsunashima, H.Takagi, K.Kamegaki, T.Fujii and S.Uchiyama : "MAGNETOELASTIC CONTRIBUTION TO PERPENDICULAR ANISOTROPY IN AMORPHOUS Gd-Co AND Gd-Fe FILMS", IEEE Trans. Magn., **MAG-14**, 844 (1978)
- (11) 神保睦子・網島 滋・熊沢正幸・内山 晉 : 「Co系アモルファス単層膜と積層膜の高周波透磁率」, 日本応用磁気学会概要集(1990), p.40

森島 岳男

(准員) 1994年4月名古屋大学工学研究科電子工学専攻修士課程修了。同年4月(株)パイオニア入社。

神保 睦子

(正員) 1991年3月名古屋大学工学研究科電気・電子工学専攻博士課程満了。同年4月大同工業大学材料科学技術研究所助手。1992年4月同大学講師。現在に至る。博士(工学)。

網島 滋

(正員) 1973年3月名古屋大学工学研究科電気・電子工学専攻博士課程満了。同年4月同大学工学部助手。1982年4月同大学助教授。1992年4月同大学教授。現在に至る。工学博士。

内山 晉

(正員) 1958年3月名古屋大学工学研究科電気工学専攻博士課程満了。同年4月同大学工学部助手。1962年1月同大学助教授。1970年4月同大学教授。1994年4月愛知工業大学教授。現在に至る。工学博士。