高い熱安定性を有する微結晶 Co-M-C (M: IVA~VIA 族元素)膜の軟磁気特性*

長谷川 直 也** 斎 藤 正 路**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 11 (1990), pp. 1270-1278

Soft Magnetic Properties of Microcrystalline Co-M-C (M: group IVA~VIA elements) Films with High Thermal Stability*

Naoya Hasegawa** and Masamichi Saito**

Magnetic and structural properties of microcrystalline Co-M-C (M: IVA-VIA) alloy films prepared by annealing sputter-deposited amorphous films were investigated. These new alloys were composed of Co-rich crystallites with grain diameters of several nanometers and M carbides. Except for Co-Cr-C films, these fine grain structures led to good soft magnetic properties. The low coercive force less than 60 A/m was maintained even after annealing at 973 K because of the suppression of grain growth by finely dispersed carbide particles. In addition, the highest saturation flux density of 1.6 T was obtained for Co-Zr-C and Co-Hf-C films. Although magnetostrictions of the films were negative for the most composition range, zero magnetostriction could be achieved by addition of Fe, Ni, Mn or Pd which stabilizes the fcc phase of Co. These new microcrystalline films are suitable for use in magnetic heads fabricated by the glass bonding process.

(Received June 19, 1990)

Keywords: thin film, rf sputtering, crystallization of amorphous alloys, microcrystalline, cobalt based alloys, group IVA~VIA metals, fine carbide particles, soft magnetic properties, thermal stability, magnetostriction

I. 結 言

近年、結晶磁気異方性の大きい物質であっても、結晶粒を著しく微細化することによって良好な軟磁気特性を得た例が数多く報告されている。これは微結晶化により、各結晶粒の磁化が主に交換相互作用と漏洩磁界により直接的あるいは間接的に結合している結合領域⁽¹⁾の中に含まれる結晶粒の数が増えることにより、実効的な結晶磁気異方性が低下し、局所異方性分散が抑えられることによると考えられている⁽²⁾。これらの研究はFe基の材料に関するものが多く、多層化により結晶の微細化を促進した例としてFe-Si/Ni-Fe膜⁽³⁾、Fe-C/Ni-Fe膜⁽⁴⁾、Fe/SiO₂膜⁽⁵⁾等が、また、液体急冷した非晶質薄膜を熱処理して微結晶化させた例としてFe-Cu-Nb-Si-B合金⁽⁶⁾が、スパッタにより直接非平衡の微結晶単層膜を得た例としてFe-M(M=Zr, Hf, Nb, Ta)膜⁽⁷⁾等が報告されている。一方、Co基の微結晶質で軟磁気特性を得た報告は比較的少なく、Co-Fe-Si-B系でfccの微結晶膜を得た例⁽⁸⁾やCo-C系非平衡合金膜⁽⁹⁾等が報告されている。

著者らは、非晶質Co-M-C(M=IVA~VIA遷移金属)膜

を熱処理して結晶化させることにより、最高1.6 Tの高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性が得られることを新たに見出した。従来の微細結晶からなる材料は、高温での粒の成長により軟磁気特性が失われるものが多く、ガラス溶着等の高温プロセスを経て製造される磁気ヘッドには適用が難しいという問題があった。しかし、著者らが開発した膜は973 Kでの焼鈍後も良好な軟磁気特性を示す。本報では、これらの膜の構造、軟磁気特性、熱安定性等について報告する。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作製

試料は通常のRF2極スパッタ装置を用いて、純Coのターゲット上にM(IVA~VIA族元素)のペレットを配置した複合ターゲットあるいはCo-Ta-Hf合金ターゲット上にFe, Ni, MnあるいはPdのペレットを配置した複合ターゲットをAr(99.999%)とCH₄(>99.9%)の混合ガス中で反応性スパッタすることにより作製した。膜厚は5~6 μmとした。膜中のC濃度の制御はArとCH₄の流量比を変化させることにより行った。一例として、Co-Ta-

* 1989年4月日本金属学会春期大会および1989年9月日本金属学会秋期大会に一部発表

** アルプス電気(株)新潟事業部(Niigata Division, Alps Electric Co., Ltd., Koide-cho, Niigata)

Fig. 1 Relation between the methane content in sputtering gas and the carbon concentration of films.

Table 1 Film deposition conditions.

Background pressure	$< 6.7 \times 10^{-5}$ Pa
RF input power	24 kW·m ⁻² (for most of the films)
Gas pressure (total)	0.67 Pa
Substrate	Partially crystallized glass (water cooled)
Film thickness	5~6 μm

C (Co : Ta = 9 : 1) 膜を作製する際のスパッタリングガス中の CH₄ 濃度と膜中の C 濃度の関係を Fig. 1 に示した。その他の主な成膜条件を Table 1 に示す。

なお、成膜中に基板面内の一方に約 1.6 kA·m⁻¹ の磁場を印加することにより、膜面内に一軸異方性を付与した。熱処理は 160 kA·m⁻¹ の回転磁場中、あるいは無磁場中で行った。

2. 測定

膜の組成は、C については燃焼赤外吸収法および

(A) as deposited

(B) annealed 1.2ks at 823K

Fig. 2 TEM images and electron diffraction patterns of Co_{79.4}Ta_{9.0}C_{11.6} film.

EPMA (WDS), 他の成分については EPMA (EDS) により分析した。磁気特性などの測定は次の方法によりすべて室温で行った。膜の飽和磁束密度 (B_s) は振動試料型磁力計 (印加磁場 $800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$), 保磁力 (H_c) は DC B-H トレーサー, 比透磁率 (μ) は 8 の字コイル法を用いて約 $8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ の励磁場で測定した。また, 飽和磁歪 (λ_s) の測定は

光テコ法により印加磁場 $8 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ で行い, 比抵抗の測定は四探針法により行った。膜の構造は, $\text{Co-K}\alpha$ 線を用いた X 線回折 (ディフракトメーター) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により調べた。TEM 観察用の試料は, 基板から剝離した膜を両面からイオン・ミリングすることにより作製した。

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Co-M-C ($M=\text{Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo}$) films annealed at 823 K for 1.2 ks.

III. 実験結果および考察

1. 膜の構造

Fig. 2 に $\text{Co}_{79.4}\text{Ta}_{9.0}\text{C}_{11.6}$ 膜の TEM 像および電子線回折像を示す。この膜は as depo. では Fig. 2(A) に示すように非晶質であるが、823 K (1.2 ks 保持) の無磁場中の焼なましで、Fig. 2(B) に示すように極めて微細な Co (fcc と hcp 混在) と TaC の結晶からなる多結晶体となった。Fig. 2(B) 中の a は fcc-Co の $\{111\}$, $\{200\}$, hcp-Co の $\{10\cdot0\}$, $\{00\cdot2\}$, $\{10\cdot1\}$, および TaC の $\{200\}$ 回折線からとった暗視野像であり、b は TaC の $\{111\}$ 回折線からとった暗視野像である。これらから、Co の平均粒径は 5~6 nm であり、これに 1~3 nm の極めて微細な TaC 粒子が均一に分散した組織となっていることがわかる。このような組織は、従来の Co-Ta 非晶質膜の結晶化後の組織 (著者らの実験では、非晶質 $\text{Co}_{89.2}\text{Ta}_{10.8}$ 膜の結晶化により $\beta\text{-Co}_3\text{Ta}$ が析出した) とは大きく異なっている。Co-Ta-C 膜においては Co と C 間の親和力に比べ、Ta と C 間の親和力がはるかに強いので、加熱により Ta と C が拡散濃縮して組成ゆらぎが出来、結晶の核となる領域が多数出来ることにより結晶が微細化するのではないかと考えられる。なお、Ta と同様に C と強い親和力を持つ Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo 等を用いた場合でも同様の組織が得られた。Fig. 3 はこれらの非晶質膜を 823 K (1.2 ks 保持) で焼なましして結晶化させた後の X 線回折パターンの例である。いずれも結晶が微細であることにより回折ピークがブロードになっており、それぞれ、ZrC, HfC, V_4C_3 , NbC, Mo_2C 等の炭化物の析出が認められる。

2. Co-Ta-C 膜の磁気特性および熱安定性

Fig. 4 に Co-Ta-C 膜の Co : Ta 濃度比を 9 : 1 にほぼ一定にしたときの、膜中の C 濃度に対する B_s , H_c の変化を示す。これらの膜の作製において、C 濃度が 0 および 3.2 at% の膜については非晶質を形成し易くするためにスパッタ時の電力密度を $8 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ に下げ、他の膜については $24 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。Fig. 4 に示した膜は as depo. ではすべて非晶質である。非晶質膜の B_s は C 濃度の増加に伴い急激に低下し、約 27 at% C で室温での磁化がほとんどなくなる。しかし、823 K の回転磁場中熱処理により、 B_s は大幅に上昇し、約 10~13 at% C で極大 (1.33 T) を示した。Fig. 5 は $\text{Co}_{79.5}\text{Ta}_{9.8}\text{C}_{10.7}$ 膜を 573 K から 923 K の間で各々 1.2 ks ずつ保持した後の B_s および比抵抗 (ρ) の室温での測定結果であるが、623 K 付近で ρ が低下し始めるのと同時に B_s も増大し始める。 ρ の低下は結晶化によるものであり、 B_s は結晶化に伴って増大していることがわかる。これは非晶質状態で室温での磁化およびキュリー温度を低下させていた Ta および C が、結晶化にともない TaC となって Co と相分離するためと理解される。一方

Fig. 4 Carbon concentration dependence of saturation flux density (B_s) and coercivity (H_c) for Co-Ta-C films.

Fig. 5 Annealing temperature dependence of saturation flux density (B_s) and resistivity (ρ).

Fig. 4 下の H_c の C 濃度による変化からわかるように、C を含まない Co-Ta 膜は結晶化により軟磁気特性が失われるのに対し、C を約 8~18 at% 含む Co-Ta-C 膜では 823 K (1.2 ks 保持) の回転磁場中熱処理を行って結晶化させた後も $80 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下の H_c を示している。Co は大きな結晶磁気異方性を持っているが、Fig. 2 のような極微細組織となることにより、局所異方性分散が抑えられ、軟磁性化すると考えられる。このような膜の比透磁率 $|\mu|$ の周波数特性の例として、823 K で回転磁場中熱処理した後の、 $B_s=1.28 \text{ T}$ および 1.51 T の Co-Ta-C 膜の測定結果を

Fig. 6 Frequency characteristics of relative permeability for Co-Ta-C films.

Fig. 6 に示す. いずれの $|\mu|$ も 10 MHz で 1000 を超えており, 磁気ヘッド用としては十分な値である.

次に微結晶 Co-Ta-C 膜の熱安定性について述べる.

Fig. 7 に, 823 K の焼なまし後の B_s が 1.44 T の $\text{Co}_{81.2}\text{Ta}_{5.9}\text{C}_{12.9}$

Fig. 7 Annealing temperature dependence of relative permeability, coercivity (H_c), lattice spacing of fcc-Co (d_{111}), and grain size (D) for $\text{Co}_{81.2}\text{Ta}_{5.9}\text{C}_{12.9}$ film.

$\text{Ta}_{5.9}\text{C}_{12.9}$ 膜の 1 MHz の比透磁率 (a), H_c (b), fcc-Co の $\{111\}$ 面間隔 d_{111} (c), fcc-Co の $\{111\}$ および TaC の $\{111\}$ の X 線回折ピーク半値幅から求めた Co, TaC の粒径 D (d) の焼鈍温度依存性を示す. ここで, (d) に示した粒径は TEM により直接的に求めた粒径より 1~2 割程度小さめになっている. 然なまは回転磁場で行い, 保持時間は 1.2 ks とした. Fig. 7 の (a), (b), (d) からわかるように, この膜は 973 K で焼なまし後も Co の粒径が十数 nm 程度の微結晶状態を保っており, 良好な軟磁気特性も維持されている. Fig. 7 (d) に示したように, TaC 自体の粒成長が緩慢であるのは, TaC の融点が 4150 K と高いことが関係していると思われる. このように, 高温でも TaC の超微粒子が膜中に均一に分散した状態が保たれ, その TaC が Co の粒成長を抑制する作用により Co の微結晶が安定に存在するものと考えられる. Fig. 7 (a) に示したように, 比透磁率は約 973 K の熱処理で極大となっているが, これは回転磁場中熱処理温度の上昇とともに異方性境界 H_k が減少してくることと関係しており, それ以上の温度での比透磁率の低下は粒成長によるものである.

なお, Co の微結晶中に C や Ta が固溶しているか否かを, X 線回折から求めた面間隔により検討した. 既に述べたように, この膜には hcp-Co と fcc-Co が混在しており, 回折ピークもブロードであるため面間隔を正確に求めることは困難であるが, ピークが比較的明瞭であった fcc-Co の $\{111\}$ 面の面間隔の測定結果 (基板の反りから求めた応力から格子の弾性歪を求め, その分を補正してある) を例として Fig. 7 (c) に示す. fcc-Co の $\{111\}$ 面間隔は熱処理温度によりほとんど変化せず, 純粋な fcc-Co の面間隔に近いことから, fcc-Co の結晶への C や Ta の固溶量は極くわずかである. hcp-Co については正確な測定が困難であるが, 同様に純粋な Co に近いように思われる. これらの結果は, 熱処理温度上昇に伴い α -Fe の格子定数がしだいに変化する Fe-Ta-C 膜等⁽¹⁰⁾ とは異なっている.

3. 磁気特性の組成依存性

Fig. 8 に, スパッタ時の電力密度 $24 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ で成膜した Co-Ta-C 膜を 823 K (1.2 ks 保持) で回転磁場中熱処理した後の H_c および B_s の 3 元マップを示す. 非晶質化に必要な Ta 濃度は Co-Ta 2 元の場合に比べ, C 添加により著しく減少している. Fig. 8 中にハッチングを施した部分は as depo. で非晶質化しなかった組成領域であり, このような組成の膜では焼なまし後に良好な特性は得られなかった. これは非晶質からの結晶化でないと均一かつ多数の結晶核の生成が起こりにくく, 均質な微結晶組織を得にくいことによると考えられる. 823 K の焼なまし後に $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下の低 H_c が得られた組成は, Ta : C = 1 : 1 付近を中心に分布しており, この領域での B_s の上限は 1.5 T であった. しかし, Fig. 8 に示したように, Ta : C = 1 : 1 付近の組成であっても, Ta と C がともに高濃度 (約 18

Fig. 8 Composition dependence of coercivity (H_c) and saturation flux density (B_s) of Co-Ta-C films annealed at 823 K.

at%以上)になると軟磁気特性は劣化してくる. **Fig. 9(A)**に, 823 Kの焼なまし後の H_c が $418 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ と大きかった $\text{Co}_{64.9}\text{Ta}_{21.1}\text{C}_{14.0}$ 膜のTEM像および電子線回折像を示す. この膜における析出相は, **Fig. 2(B)**に示した膜($H_c=43 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)のものと同じであり, Coの粒も同様に微細化しているが, (b)のTaCの暗視野像からわかるように, **Fig. 2(B)**に示した膜に比べTaCの粒径および体積比率が明らかに増加している. この組織を模式的に示すと**Fig. 10(B)**のようになる. 軟磁気特性を示す膜においては, TaCは**Fig. 10(A)**のように分布していることにより, Coの結晶粒間の磁気的結合は保たれていると考えられるが, (B)のようにTaCの分布密度が高くなり, 粒界の大部分を埋めつくすようになるとCoの結晶粒間の交換結合が断ち切れ, 軟磁気特性が失われると理解される. 一方, Taに対してCが著しく過剰に含まれる膜($C>20 \text{ at\%}$)で

(A) $\text{Co}_{64.9}\text{Ta}_{21.1}\text{C}_{14.0}$ film annealed at 823 K ($H_c=418 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)

(B) $\text{Co}_{61.4}\text{Ta}_{13.0}\text{C}_{25.6}$ film annealed at 823 K ($H_c=2500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)

Fig. 9 TEM images and electron diffraction patterns of $\text{Co}_{64.9}\text{Ta}_{21.1}\text{C}_{14.0}$ film (A) and $\text{Co}_{61.4}\text{Ta}_{13.0}\text{C}_{25.6}$ film (B) annealed at 823 K.

Fig. 10 Schematic view of microstructure for Co-Ta-C films.

も、十分に微結晶化するにもかかわらず良好な軟磁気特性は得られなかった。Fig. 9(B)に823 Kで焼なまし後の $\text{Co}_{61.4}\text{Ta}_{13.0}\text{C}_{25.6}$ 膜のTEM像および電子線回折像を示したが、 Co_2C 、 Co_3C 等の存在は確認できず、Coの格子定数も純粋なCoに近いまでであることから、過剰なCはCoの粒界に偏析している可能性が有る。このような高C濃度の膜における軟磁気特性の劣化は、負の磁歪が大きいことにも関係していると思われるが、むしろ上記のような結晶粒の分断により起こっていると考えられる。

Fig. 11に、823 K(1.2 ks 保持)で焼なまし後のCo-Ta-C膜の磁歪(λ_s)の3元マップを示す。非晶質から結晶化した膜だけに着目すると、Taが10 at%以下では823 K焼なまし後の λ_s はすべて負であるが、Ta>10 at%でかつ $15 \leq \text{C} \leq 26$ at%の領域内に 10^{-7} 台の正の λ_s を示す領域がある。 $\lambda_s = 0$ となる組成の線は明確ではないが、 10^{-7} 台の低磁歪を有する組成は、Fig. 8に示したようなHcの極小となる組成とは一致していない。膜応力が圧縮応力であれば、負磁歪の膜では膜面内の磁化が安定になり、Hcと λ_s の関係のある程度定性的に説明可能だが、実際には焼なまし後の基板の反りから求めた膜応力は40~170 MPa程度の引張り応力であるため、逆磁歪効果では説明できない。この合金における軟磁気特性の組成依存性は、磁歪によって左右される以上にその微細組織に強く影響されていると考えられる。

Fig. 11 Composition dependence of magnetostriction (λ_s) for Co-Ta-C films annealed at 823 K.

Fig. 12 Map of phase for as-deposited films and relative permeability for annealed films.

III-1で既に述べたように、Co-Ta-C膜におけるTaを他のVA~VIA遷移金属(M)で置換した場合でも同様な微結晶組織が得られる。これらの膜の中で、Co-Ta-C膜以上の磁気特性(例えば、より高Co濃度での非晶質生成による高飽和磁束密度)を示すものがあるか否かについて検討を行った。Fig. 12に、C濃度を約8~12 at%に固定し、M濃度を変化させたときに、as depo.状態で非晶質を形成した組成領域を示す。図示した範囲の組成では、Co-Cr-C膜で非晶質は得られなかったが、Cを15.3 at%まで増加させることによりCr 12.3 at%で非晶質化した。Fig. 12には823 K(1.2 ks 保持)で回転磁場中熱処理後の1

Table 2 Magnetic properties of Co-M-C films annealed at 823 K.

Film composition		Annealed 1.2 ks at 823 K			
		B_s /T	H_c /A·m ⁻¹	$ \mu ^*$ at 1 MHz	λ_s /10 ⁻⁶
M = IVA	$\text{Co}_{79.9}\text{Ti}_{10.6}\text{C}_{9.5}$	1.48	50	2240	-2.7
	$\text{Co}_{77.6}\text{Zr}_{10.6}\text{C}_{11.6}$	1.27	43	1530	-4.6
	$\text{Co}_{89.8}\text{Zr}_{3.5}\text{C}_{6.7}$	1.62	197	1770	-2.6
	$\text{Co}_{78.0}\text{Hf}_{10.9}\text{C}_{11.1}$	1.33	29	1900	-6.1
	$\text{Co}_{88.6}\text{Hf}_{2.8}\text{C}_{8.6}$	1.63	50	2440	-3.5
M = VA	$\text{Co}_{78.7}\text{V}_{9.9}\text{C}_{11.4}$	1.50	186	1280	-2.3
	$\text{Co}_{79.3}\text{Nb}_{10.0}\text{C}_{10.7}$	1.43	79	1930	-3.4
	$\text{Co}_{79.5}\text{Ta}_{9.8}\text{C}_{10.7}$	1.33	46	1720	-3.3
M = VIA	$\text{Co}_{72.4}\text{Cr}_{12.3}\text{C}_{15.3}$	0.84	>3000	<10	—
	$\text{Co}_{75.4}\text{Mo}_{11.1}\text{C}_{13.5}$	1.30	43	2320	-3.8
	$\text{Co}_{75.2}\text{W}_{10.5}\text{C}_{14.3}$	1.05	560	220	-3.2

* Annealed in rotating magnetic field

MHz の比透磁率も併せて記入してあるが、やはり非晶質から結晶化させた膜でないと良好な軟磁気特性は得られないことがわかる。しかし、上記の非晶質 $\text{Co}_{72.4}\text{Cr}_{12.3}\text{C}_{15.3}$ 膜は例外的に、熱処理しても微結晶化せず、軟磁気特性は得られなかった。IVA~VIA の中では Zr と Hf が最も低濃度でも非晶質化が可能で、高い B_s の微結晶膜が得られる。Table 2 に各種の M を用いた Co-M-C 膜の 823 K 回転磁場中熱処理後の磁気特性の例を示した。この中で、Co-Zr-C, Co-Hf-C 膜では最高 1.6 T の B_s が得られた。

4. 第 4 元素の添加による零磁歪化

Co-M 系の非晶質膜の磁歪は、 $M=\text{Ti, Zr, Hf}$ の場合は正、 $M=\text{Nb, Ta}$ 等の場合は負であることが知られている⁽¹¹⁾が、Table 2 に示したように Co-M-C 系微結晶膜の磁歪は M の種類によらずすべて負であった。これは、磁性を担う Co rich な相が M とほとんど相分離しているからであり、従来の非晶質膜のように添加元素を Nb と Zr、あるいは Ta と Hf 等の組み合わせにすることにより磁歪

Fig. 13 Change of magnetostriction (λ_s) by addition of Fe (A), Ni (B), Mn (C) or Pd (D).

を零にすることは不可能である。Co-M-C 微結晶膜中には fcc-Co と hcp-Co が混在しており、この膜の磁歪は、正の λ_s を有する fcc 相と負の λ_s を有する hcp 相の比率によって決まっていると考えられる。Co-M-C 微結晶膜の λ_s が負であるのは、hcp-Co の磁歪が支配的に作用しているからであり、したがって、磁歪を調整する方法としては、Co に固溶することによって fcc 相を安定化させる第 4 元素(M_T)の添加が有効と考えられる。Co- M_T 2 元平衡状態図から、このような第 4 元素としては Fe, Ni, Mn, Pd 等が考えられる。C 濃度約 9 at% の Co-Ta-Hf-C 膜に、Co : Ta : Hf を約 87 : 8 : 5 にほぼ一定にしつつ Fe, Ni, Mn, Pd を添加していったときの λ_s と H_c の変化を Fig. 13 に示す。as depo. 状態の非晶質の磁歪の変化挙動は、添加した元素(M_T)の種類によって異なっているが、823 K (1.2 ks 保持)の焼なましにより結晶化させた後の磁歪はいずれも M_T の濃度の増加に従って負から正に変化した。 $\lambda_s = 0$ となる組成は、 $M_T / (Co + M_T)$ にして、Fe で 4.2 at%, Ni で約 30~40 at%, Mn で 13.1 at%, Pd で 10.7 at% であった。Fig. 13 の (A)~(D) の各図の上部に併記した 500 K における平衡相からわかるように、平衡状態における hcp と fcc の相境界は Co-Fe 系で最も Co rich 側にあり、次いで Co-Pd 系、Co-Mn 系、Co-Ni 系の順になっている。これは上記の零磁歪化に必要な M_T 濃度の大小関係と良く対応している。なお実用上は、Ni や Mn の添加で零磁歪化しようとする、 B_s の低下は避けられず、また Pd の添加を行うと、 H_c の増加が問題となるので、Fe の添加が最も好ましい。

N. 結 論

Co-M-C ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$) 膜を RF スパッタにより作製し、以下の結果を得た。

(1) 非晶質 Co-M-C 膜を熱処理して結晶化させることにより、 $M = \text{Cr}$ の場合を除いて、粒径数 nm 程度の微細な Co rich な結晶 (fcc と hcp 混在) と M の炭化物からなる微結晶膜が得られる。

(2) このようにして得た微結晶膜は、単層であっても優

れた軟磁気特性を示し、非晶質形成能の高い Zr や Hf を用いることにより最高 1.6 T の B_s が得られる。

(3) この膜には極めて微細な M の炭化物の粒子が分散していることにより、Co rich な結晶の成長が抑制されていると考えられ、973 K の熱処理後も優れた軟磁気特性を示す。

(4) 非晶質から結晶化させた膜であっても、M の炭化物や C 等の非磁性相を過剰に含むような組成では軟磁気特性は低下する。

(5) 良好な軟磁気特性を示す微結晶膜の磁歪は M の種類によらずすべて負であり、Fe, Ni, Mn, Pd のいずれかの添加により零にすることが可能である。

終りに、TEM 観察に当たって御指導、ご協力いただいた東京都立大学の渡辺 徹氏、見崎吉成氏、ならびに有益な御助言をいただいた東北大学金属材料研究所の鴻岡教行氏に感謝致します。また、組成分析に御協力いただいた当社中央研究所分析センターの方々に感謝致します。

文 献

- (1) H. Hoffmann: J. Appl. Phys., **35**(1964), 1790.
- (2) T. Shimatsu, M. Takahashi and T. Wakiyama: J. Magn. Soc. Jpn., **13**, Suppl., S1 (1989), 577.
- (3) N. Kumasaka, N. Saito, Y. Shiroishi, H. Fujiwara and M. Kudo: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2238.
- (4) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo and N. Kumasaka: IEEE Trans. Magn., **MAG-23**(1987), 2746.
- (5) M. Senda and Y. Nagai: J. Appl. Phys., **65**(1989), 1238.
- (6) 吉沢克仁, 山内清隆: 日本金属学会誌, **53**(1989), 241.
- (7) N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L462.
- (8) F. W. A. Dirne and M. Brouha: IEEE Trans. Magn., **24**(1988), 1862.
- (9) 嶋本 篤, 石黒 孝, 一ノ瀬幸雄, 篠原 肇: 日本金属学会秋期講演概要, (1988・11月), 425.
- (10) 長谷川直也, 斎藤正路, 小島章伸, 牧野彰弘, 見崎吉成, 渡辺 徹: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 319.
- (11) 島田 寛: 日本金属学会会報, **22**(1983), 953.