ナノ結晶組織を持つ bcc Fe-Nb-B 合金膜の 磁気特性

牧野 彰 宏* 新野 さ ゆ り*
井上 明 久** 増 本 健**

*アルプス電気株式会社中央研究所長岡分室

**東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 1 (1994), pp. 106-112

Soft Magnetic Properties of Sputtered bcc Fe-Nb-B Films with Nanoscale Grain Size

Akihiro Makino*, Sayuri Arano*,
Akihisa Inoue** and Tsuyoshi Masumoto**

*Nagaoka Branch, Central Laboratory, Alps Electric Co., Ltd., Nagaoka

**Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

A mostly single bcc phase with nanoscale grain size of about 10 nm was found to be formed by annealing Fe-Nb-B sputtered amorphous films. The bcc Fe-Nb-B alloy films with solute contents of 6.5 to 9.5 at%Nb and 9.5 to 15 at%B annealed at 923 K for 3.6 ks exhibit good soft magnetic properties. Especially, a high permeability (μ) of 4000 at 1 MHz combined with high saturation magnetization (B_s) of 1.55 T was obtained for a $\text{Fe}_{81.1}\text{Nb}_{7.5}\text{B}_{11.4}$ sputtered film. The good soft magnetic properties seem to result from the decrease in apparent magnetic anisotropy by formation of the nanocrystalline bcc structure and by reduction of magnetostriction due to dissolution of Nb and B into the bcc phase. Amorphous regions surrounding bcc grains were observed in the high-resolution electron micrograph for a $\text{Fe}_{79.5}\text{Nb}_{7.3}\text{B}_{13.2}$ film annealed for 3.6 ks at 923 K. It is presumed by analysis of the temperature dependence of the grain size and magnetostriction that the thermal stability of the residual amorphous phase increases with the increases of solute elements discharged from the bcc grains.

(Received March 3, 1993)

Keywords: iron-niobium-boron alloy, sputtered film, amorphous phase, crystallization, nanocrystalline structure, bcc phase, high saturation magnetization, soft magnetic property

I. 緒 言

近年、磁気デバイスの小型化、高性能化が切望され、その実現のため、より高性能な種々の磁性材料の開発が広く行われている。軟磁性材料においては、高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を併せ持つ材料の開発を目指し種々の研究が積極的に行われ、超微細な結晶粒径を持ついわゆるナノ結晶合金が見出されている。例えば薄帯の Fe-Si-B アモルファス合金に Nb と Cu を複合添加し、結晶化させることにより結晶粒径 10 nm 程度の微細な bcc 相組織とし、飽和磁束密度 (B_s) が 1.4 T 程度でかつ優れた軟磁気特性が得られることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。さらに、Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb) 系アモルファス合金を熱処理して 10~20 nm の bcc 微細組織を実現し、1.5 T 以上の B_s と 1 kHz において 10000 以上の透磁率 (μ) が得られることが見出されている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。これらの薄帯材料は種々のトランスやインダクター用材料としての応用が検討されており⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、磁性部品の高性能化に貢献するものと期待されている。

磁性部品への応用の観点から見ると、薄帯材料ばかりでなく

膜材料も重要である。例えば軟磁性膜を用いた磁気デバイスとして磁気ヘッド⁽¹¹⁾あるいは最近研究が盛んに行われている薄膜トランス、インダクター⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾などが挙げられるが、これらに用いられる膜材料としても基本的には高い B_s と優れた軟磁気特性が必要とされる。薄膜材料としては Fe-Ta-C 合金膜を熱処理して結晶化されることにより粒径 10 nm 以下の α -Fe と TaC の微結晶膜とし、1.6 T の B_s と優れた軟磁気特性が得られることが報告されている⁽¹⁷⁾。また、すでに著者らは上述した Fe-M-B 系合金薄帯における知見を基にスパッタ法を用い膜材料の検討を試みており、Fe-Zr-B 合金膜において薄帯材料と同様なナノ結晶組織が実現され、高い B_s と優れた軟磁気特性が得られることを報告しているが⁽¹⁸⁾、さらに、Fe-Nb-B 合金膜についてのその磁気特性と組織との関係を詳細に調べ、Fe-Zr-B 合金膜と同様に優れた磁気特性が得られることを見出した。本論文においては、Fe-Nb-B 膜の結晶化過程、磁気特性の組成依存性、熱処理温度依存性および熱処理後の組織について調べた結果を報告する。

II. 実験方法

電解鉄(99.9 mass%)とメタリックボロン(99.8 mass%)をアーク溶解して作製した合金ターゲット上に Nb(99.9 mass%)チップを配置した複合ターゲットを用い、RF マグネトロンスパッタ装置にて膜試料を作製した。Table 1 に主な成膜条件をまとめて示した。

膜中の Fe および Nb 濃度は EPMA, B 濃度は ICP にて分析した。なお、本論文では合金膜組成としてすべて分析値を用い、at%にて表示した。

膜の B_s および保磁力(H_c)はそれぞれ 800 kA/m, 2~20 kA/m の印加磁界で VSM により測定した。 μ は 8 の字コイル法を用いて 8 A/m の励磁場で、磁歪(λ_s)の測定は光テコ法により印加磁界 8 kA/m で測定した。電気抵抗(ρ)は四端子法にて、内部応力(σ)はニュートンリング法にて測定した。なお、上述の測定はいずれも室温にて行った。

結晶化温度(T_x)は昇温速度 0.167 K/s で得られた DTA 曲線上の結晶化による発熱の開始温度とした。膜の構造は Co-K α 線をを用いた X 線ディフラクトメーター、および加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した。

熱処理は、約 4.0×10^{-5} Pa の真空中において昇降温速度 0.167 K/s, 保持時間 3.6 ks の条件で行った。

III. 実験結果と考察

1. 熱処理に伴う組織および構造の変化

Fig. 1 に As-depo. でアモルファス単相を示した $\text{Fe}_{81.1}\text{Nb}_{6.6}\text{B}_{12.3}$ 膜の DTA カーブを示す。結晶化によると考えられる 3 つの鋭い発熱ピークと 1 つのブロードで小さな発熱

Table 1 Film deposition conditions.

Background pressure	$<3.0 \times 10^{-5}$ Pa
RF input power	170 W
Ar gas pressure	1.5 Pa
Substrate	Partially crystallized glass (water cooled)
Film thickness	1.5~2.0 μm

Fig. 1 Differential thermal analytical (DTA) curve of an amorphous $\text{Fe}_{81.1}\text{Nb}_{6.6}\text{B}_{12.3}$ alloy film.

$\text{Fe}_{79.5}\text{Nb}_{7.3}\text{B}_{13.2}$
annealed at 923K

Fig. 3 Bright and dark-field electron micrographs and a selected area diffraction pattern of a $\text{Fe}_{79.5}\text{Nb}_{7.3}\text{B}_{13.2}$ film annealed for 3.6 ks at 923 K.

Fig. 5 に $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ 膜における bcc 相の (110) の面間隔 (d) と半価幅よりシェラーの式から求めた粒径 (G_s) の熱処理温度依存性を示す。なお、比較のため純 Fe 膜における (110) 面間隔もあわせて示した。 d は熱処理温度が 823 K で最も大きく、熱処理温度の上昇に伴って次第に減少し、898 K 以上の温度では純 Fe 膜の d とほぼ同じとなる。 G_s は 823 K で 7.1 nm を示すが焼鈍温度の上昇に伴いほぼ直線状に増大し、873~923 K の範囲で 9.0~10.2 nm を示した。この値は Fig. 3 に示した TEM 写真において観察された粒径に近いと言える。

なお、Fig. 1 から Fig. 5 において 3 種類の組成の膜を用いたが、それぞれの組成の差は小さく、後述する磁気特性および構造の組成依存性の結果から推測して基本的な結晶化挙動はいずれの膜においても同様であると考えられる。

2. 熱処理に伴う磁気特性の変化

Fig. 6 に $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ 膜における B_{800} および ρ の熱処理温度依存性を示す。すでに Fig. 2 に示した熱処理に伴う相変化の結果と対応させてみると、 B_{800} はアモルファス相が主相を占める 673 K 付近まではそのインバー効果⁽¹⁹⁾のため 0.6 T 程度の低い値を示しているが、bcc 相の析出に伴い急激に増大する。すなわち、Fig. 4 の高分解能電子顕微鏡写真にて観察さ

Fig. 4 High-resolution micrographs of a $\text{Fe}_{79.5}\text{Nb}_{7.3}\text{B}_{13.2}$ film annealed for 3.6 ks at 923 K.

Fig. 5 Changes in the lattice spacing (d) of (110) and the grain size (G_s) of bcc phase as a function of annealing temperature (T_a) for a $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ film.

Fig. 6 Changes in the magnetization in an applied of 800 kA/m (B_{800}) and electrical resistivity (ρ) as a function of annealing temperature (T_a) for a $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ film.

れたアモルファス相の結晶化による bcc 相領域の増大が主な原因となり、上述した 873 K 以上の熱処理温度における B_s の増大がもたらされているものと考えられる。

ρ はアモルファス相が主相を占める As-depo. から 673 K 付近までは $1.5 \mu\Omega\text{m}$ 以上を示しているが bcc 相の析出に伴い減少し、973 K で $0.67 \mu\Omega\text{m}$ を示している。このように B_s および ρ の熱処理温度依存性は熱処理に伴うアモルファス相の bcc 相への相変化と密接に関係していると言える。

Fig. 7 に $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ 膜における H_c , $\mu(1 \text{ MHz})$, λ_s および σ の熱処理温度依存性を示す。 H_c は As-depo. から 573 K までは 180 A/m 以上を示し μ は著しく小さい。 673 K で一度 $H_c=48 \text{ A/m}$, $\mu(1 \text{ MHz})=2660$ の軟磁気特性を示し、さらに

Fig. 7 Changes in the coercive force under 2~20 kA/m (H_c), the effective permeability (μ) at 1 MHz under 8 A/m and the magnetostriction (λ_s) in an applied of 8 kA/m and the internal stress (σ) as a function of annealing temperature (T_a) for a $\text{Fe}_{78.5}\text{Nb}_{8.3}\text{B}_{13.2}$ film.

熱処理温度が増すと 823 K までは軟磁気特性が劣化するが 873 K から 923 K の温度範囲で再び $H_c=46\sim70 \text{ A/m}$, $\mu(1 \text{ MHz})=2020\sim3460$ の優れた軟磁気特性が得られる。 λ_s は熱処理温度の上昇に伴い増大し、823 K で $+2.30 \times 10^{-6}$ の最大値を示し、それ以上の温度では急激に減少している。この λ_s の挙動とすでに Fig. 5 に示した d の熱処理温度依存性の原因は相互の関連性の観点から次のように考察できる。

すでに知られているように Fe 格子中に Nb や B が固溶すると格子定数は増加し⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、磁歪は正側に变化する⁽²⁰⁾⁽²²⁾。これらのことから bcc 相が主相となると考えられる 823 K 以上の熱処理温度における bcc 相の d および λ_s の熱処理温度依存性は熱処理温度の増加に伴い bcc 相中の溶質元素濃度が低下すること、すなわち bcc 相中に過飽和に固溶した溶質元素が排出されることによると考えられる。その結果、残存アモルファス相中の Nb, B の濃度は熱処理温度の上昇に伴い増大し、そのため結晶化温度も次第に高くなり、Fig. 4 で観察された残存アモルファス相が形成されたものと考えられる。このアモルファス相は、すでに Fig. 6 に示した B_{800} の熱処理温度依存性から、900 K 以上の温度においても残存しているものと考えられる。

σ は As-depo. では圧縮応力であるが、その値は熱処理温度

Fig. 8 Compositional dependence of structure for as-deposited Fe-Nb-B films.

の上昇に伴い正側に変化し、673 K で 0 となる。それ以上の温度では引張応力となり、673 K から 923 K までの温度範囲ではその値はわずかずつ、923 K 以上の温度では急激に増大する。673 K で熱処理された試料で優れた軟磁気特性が得られた原因は σ がほぼ 0 で、 λ_g が $+1.58 \times 10^{-6}$ と小さく、かつ、アモルファス相であることにより小さな磁気異方性が実現されたためと推察される。熱処理温度が 873~923 K の温度範囲では比較的小さな λ_g を示し、膜中の σ も小さく、さらに、粒径が 10 nm 程度の bcc 相を主相とした微細組織であることから巨視的な磁気異方性エネルギーが低減され⁽²³⁾ 軟磁気特性が得られたものと推察される。一方熱処理温度が 973 K では λ_g は $+0.81 \times 10^{-6}$ の最小値を示しているものの bcc 相以外の化合物相の析出が認められること、さらに σ が正側に急増していることから軟磁気特性が急激に劣化したものと考えられる。

熱処理温度が 773 K と 873 K では、 λ_g および σ がほぼ等しく、 d は 773 K の場合の方が小さいにもかかわらず、 H_c および μ は 773 K の場合の方が軟磁気特性が劣る。Fig. 6 に示した B_{800} の熱処理温度依存性から、この 2 つの試料における bcc 相領域の全領域に占める割合が異なることが推察される。したがって、軟磁気特性に及ぼす因子として λ_g , d および σ だけでなく材料組織的な因子も重要であると考えられる。

3. 磁気特性の組成依存性

Fig. 8 に Fe-Nb-B 膜の As-depo. における組織の組成依存性を示す。図中斜線部分は As-depo. でアモルファス相と bcc 相の混相を示した領域であり、これより右側の領域は結晶相を、左側の領域はアモルファス単相を示している。

Fig. 9 に 923 K にて熱処理した後の B_g および μ (1 MHz) の等値線を示す。1000 以上の μ (1 MHz) が得られる組成範囲は

As-depo. でアモルファス相と bcc 相の混相が得られる領域の一部とその近傍のアモルファス単相を示した領域の一部あり、Nb 量が 6.5 at% から 9.5 at%、Fe 量が 76 at% 以上の領域であることがわかる。この領域で得られる B_g は 1.35 T から 1.64 T である。

Fig. 10 に 923 K にて熱処理した Fe-Nb-B 膜における μ (1 MHz) および λ_g の組成依存性をあわせて示す。等値線から、 λ_g の谷が Nb 濃度 7~8 at% の間に存在しており、また、B 濃度が増加し Fe 濃度が減少するに従いその値は小さくなる。本結果から λ_g と μ の間に定性的には相関が見られることから、 μ は λ_g に依存すると言える。

本実験で得られた μ の最大値は 923 K にて熱処理された零磁歪 $\text{Fe}_{81.1}\text{Nb}_{7.5}\text{B}_{11.4}$ 膜における 4000 であり、そのときの B_{800} は 1.55 T であった。

IV. 総 括

75 at% < Fe < 86 at%, 4 at% < Nb < 11 at%, 9 at% < B < 18 at% の Fe-Nb-B 合金スパッタ膜を作製し、その磁気特性の組成依存性、熱処理温度依存性を調べ、さらに軟磁気特性と組織の関係について検討し、以下の結論を得た。

(1) Fe-Nb-B アモルファス合金膜を熱処理し、結晶化させることにより粒径が 10 nm 程度の微細 bcc 相組織を得ることができる。

熱処理による相変化はアモルファス相 $\rightarrow$ bcc 相 $\rightarrow$ α Fe + 化合物相の順で起こる。

(2) 残存アモルファス相は上述の結晶化過程で、bcc 相から排出された溶質元素を取り込むことにより、その熱的安定性を増す。

Fig. 9 Compositional dependence of B_{800} and μ (1 MHz) for Fe-Nb-B films annealed for 3.6 ks at 923 K. The data on the phase field in an as-deposited state are also shown for reference.

Fig. 10 Compositional dependence of λ_8 for Fe-Nb-B films annealed for 3.6 ks at 923 K. The data on the phase field in an as-deposited state are shown for reference.

(3) ほぼ bcc 単相が得られる熱処理温度範囲で、優れた軟磁気特性が得られる組成領域は As-depo. でアモルファス相と bcc 相が共存する組成領域の Fe poor 側の一部とその領域近傍のアモルファス単相領域で、かつ Nb 量が 6.5 at% から 9.5 at%, Fe 量が 76 at% 以上の領域に存在する。

(4) 熱処理後優れた軟磁気特性が得られる必要条件是 10 nm 程度の粒径をもつ bcc 相を主相とする組織が実現され、かつ磁歪が小さいことである。

(5) 923 K で熱処理された $\text{Fe}_{81.1}\text{Nb}_{7.5}\text{B}_{11.4}$ 膜において $B_{800} = 1.55 \text{ T}$ で、かつ $\mu(1 \text{ MHz}) = 4000$ の優れた磁気特性が実現された。

終わりに、本研究を遂行するにあたり組成分析に御協力いただいた当社新潟事業部の大湊和也氏に感謝致します。

文 献

- (1) Y. Yoshizawa and K. Yamauchi: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 307.
- (2) 吉沢克仁, 山内清隆: 日本金属学会誌, **55**(1991), 588.
- (3) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 743.
- (4) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 93.
- (5) K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 961.
- (6) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), 1729.
- (7) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys., **74**(1993), 3316.
- (8) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 551.
- (9) 牧野彰宏, 鈴木清策, 井上明久, 増本 健: 電気学会論文誌 A, **112**(1992), 559.
- (10) 吉沢克仁, 平尾則好, 備前嘉雄, 山内清隆, 杉原ほさき: 日立金属技報, **6**(1990), 19.
- (11) 小俣雄二, 三谷 寛, 甲斐敏訓, 谷口明弘, 中川祥次: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 111.
- (12) 大城 理, 辻本浩章, 白江公輔: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 411.
- (13) 原田耕介, 笹田一郎: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 674.
- (14) 松本英敏: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 689.
- (15) 白江公輔: 電気学会論文誌 A, **111**(1991), 259.
- (16) 島田 寛: 電気学会論文誌 A, **111**(1991), 262.
- (17) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 313.
- (18) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 80.
- (19) K. Shirakawa, S. Ohnuma, M. Nose and T. Masumoto: IEEE Trans. Magn., **MAG-16**(1980), 910.
- (20) N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 262.
- (21) M. Komuro: *Master thesis*, Tohoku University, (1984).
- (22) J. A. Aboaf, E. Klokholm and T. R. McGuire: IEEE Trans. Magn., **MAG-17**(1981), 3068.
- (23) H. Hoffmann: IEEE Trans. Magn., **MAG-4**(1968), 32.