Fe-Ta-C 系薄膜の結晶化過程に及ぼす 添加元素の効果

桐野 文良 大友 茂一
小磯 良嗣 矢野 史子

株式会社日立製作所中央研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 5 (1996), pp. 519-528

Effect of Additional Elements on the Crystallization Process in Fe-Ta-C Thin Films

Fumiyoshi Kirino, Shigekazu Otomo,
Nagatsugu Koiso and Fumiko Yano

Central Research Laboratory Hitachi, Ltd., Tokyo

The crystallization mechanisms of Fe-Ta-C alloy films added Nb and Cr were studied in terms of changes in the crystal structure and magnetic properties. The Fe-Ta-C thin films as prepared by sputtering have an amorphous like X-ray diffraction profile. However, microcrystals of TaC of about 5 nm size were observed by TEM. Through DSC measurement, the crystallization temperature of the Fe alloy film was determined to be 753 K. However, the diffraction peak of α -Fe started to appear at 713 K, and the complete crystallization of the film occurred at 753 K. The saturation induction B_s of a Fe-Ta-C thin film before annealing was 0.76 T. The α -Fe grain size of the Fe-Ta-C thin film after annealing was 5 to 12 nm. The coercive force was 720 A/m before annealing at 823 K for 1800 s. After annealing this film at 823 K for 3600 s, the coercive force was 32 A/m, but in the magnetic film, a component with higher coercive force was formed. To control the Fe grain size, Cr which dissolves into α -Fe was added. To control the grain size of TaC, Nb which reacts to the carbon was added. When Nb and Cr were added to Fe-Ta-C, no microcrystal such as TaC was observed under TEM in the as deposited film, indicating that the film is in an amorphous state. The DSC measurements of the Cr- and Nb-doped films showed that the crystallization temperature is 787 K, higher than that in Fe-Ta-C films. The complete crystallization of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C alloy thin films occurred at the same temperature. The magnetic properties also changed at 787 K. The B_s value of the as-deposited Fe-Ta-Cr-Nb-C film was 0.1 T. This is smaller than that of the Fe-Ta-C thin film.

This is consistent with the TEM observation of the as-deposited film. The coercivity H_c was 16 A/m, which is smaller than 32 A/m of the Fe-Ta-C thin film. High coercive force component as was seen in the Fe-Ta-C was not formed in the Fe-Ta-Nb-Cr-C film. Controlling the crystallization by adding elements such as Cr and Nb, we significantly improved the soft magnetic properties of Fe-Ta-C films.

(Received June 23, 1995)

Keywords: crystallization mechanisms, iron-tantalum-carbon film, annealing, soft magnetic properties, grain size, differential scanning calorimetry

I. 緒 言

近年の高度情報化社会の進展はめざましく、特に、各種情報を統合したマルチメディアが急速に普及してきている。これを支える情報記憶装置として、大容量のファイルメモリーへのニーズが高まっている。これらの情報記憶装置は、小型化、低価格化を図りつつ記録容量や記録密度の向上が図られている。代表的な情報記憶装置に磁気記録装置があり、その記録密度の向上が急速に図られている。そのために、高保磁力を有する磁気記録媒体の研究が進められており、媒体の高保磁力化に対応して、強い磁束が発生できる高飽和磁束密度を有する磁性材料を用いた磁気ヘッドの開発も合わせて進められている。

ところで、高飽和磁束密度を有し、かつ、良好な軟磁気特性を有する磁気ヘッド用軟磁性材料の候補の1つとして、Fe-Ta-C 系合金薄膜が注目されており、多くの機関で研究開発が進められている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この材料は、成膜直後は非晶質で軟磁気特性を示さないが、一定温度以上で熱処理を行うと微結晶が析出し、軟磁気特性が発現する。Fe-M-C 系(M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)における結晶化のメカニズムについて詳細に検討されており、MはCとの親和力が強いために、温度を上げていくとM-Cが濃縮した領域と、Feが濃縮した領域ができるために結晶化が開始することが報告⁽⁴⁾されている。その場合、MとしてHfおよびTaを用いると、Fe-M-C膜の結晶化温度が高くなり、結晶化後の熱安定性が高いことが報告されている。このように、Fe-Ta-C 系合金では、熱

処理により Fe 相と炭化物相とが相分離すると同時に、析出した各相が結晶成長すると推定されている。ここで、磁性膜の軟磁気特性に熱処理後の磁性膜の構造が大きく影響すると考えられる。そのために、Fe-Ta-C 系合金薄膜において、成膜直後の磁性膜を熱処理したときの合金膜の結晶化過程を調べることは、この磁性膜における軟磁気特性を制御する上で重要である。そこで、本報告では、Fe-Ta-C 系合金膜の結晶化過程を詳細に調べるとともに、この系に元素を添加したときの結晶化過程および軟磁気特性に及ぼす影響について検討した結果について述べる。

II. 実験方法

1. 磁性膜の作製

(1) 成膜

成膜は、スパッタ法により行った。ターゲットには、 $\text{Fe}_{78.5}\text{Ta}_{8.0}\text{C}_{13.5}$ 合金(純度: 99.9%以上, 日立金属製)を用いた。この系に Nb, および Cr を添加する場合は、チップ状のターゲット (5 mm × 5 mm × 1 mm 厚, 純度: 99.9%以上) を先の合金ターゲット上に均一に配置した複合体ターゲットを用いた。放電ガスには Ar (純度: 99.999%以上, 日本酸素製)を用い、マスフローコントローラーにより所望の流量に制御した。基板には、洗浄した結晶化ガラス基板(ホトセラム, $\phi 10$ mm × 0.5 mm 厚コーニング製)を使用した。スパッタを開始するのに先立って、真空槽を 4×10^{-4} Pa 以下まで真空排気した。スパッタの条件は、放電ガス圧力: 0.8 Pa, 投入 RF 電力: 400 W である。磁性膜の膜厚は 2 μm である。

(2) 熱処理

磁性膜の熱処理を行うのに先立ち、示差走査熱量計(DSC-10A Rigaku 製)により反応もしくは結晶化が生じる温度を測定した。昇温速度は 0.17 K/s である。測定により得られたピーク温度を中心に、 ± 20 度、および ± 40 度に熱処理温度を設定した。昇温速度は、示差走査熱量計による測定時と同じ速度である。設定温度での保持時間は、装置の都合から約 300 s である。また、降温速度は 0.5 K/s である。DSC 測定とマッチングを取るには、設定温度に到達した後は急冷するべきであるが、0.5 K/s より速い速度では磁歪定数が降温速度に依存して変化するので、ここでは、磁歪定数が一定となる 0.5 K/s を選択した。試料の酸化防止のために、Ta 箔で試料を包み、Ar 気流 (0.24 m^3/h) 中にて熱処理した。

(3) 膜組成および膜構造の評価

磁性膜組成: X 線マイクロアナライザー(XMA, SEM: S-800, EDX: KeveX, 日立製作所製)により、作製した磁性膜の組成を分析した。加速電圧は、C の組成分析においては高加速電圧では精度が悪いので 5 kV で、また、Fe および Cr については L 線が重なり精度が低下するので 10 kV である。その他の元素については、15 kV で分析した。

磁性膜の構造解析: 磁性膜の構造を X 線回折法(RINT-

1400, Rigaku 製)により解析した。さらに、高分解能透過型電子顕微鏡(H-9000 UHR, 加速電圧: 300 kV, 日立製作所製)による組織観察および電子線回折法による回折パターンの解析により磁性膜の構造を調べた。

2. 磁気特性の評価

飽和磁束密度 B_s および保磁力 H_c : 振動試料型磁力計(VSM, MODEL4701, マグネティック製)により飽和磁束密度および保磁力を測定した。800 kA/m の磁界を印加したときの磁化の値を読み取り、その値から計算により B_s を求めた。また、 ± 8 kA/m の間を走査させた時の M-H ループから保磁力を求めた。

比透磁率 μ : ベクトルインピーダンスアナライザー(4815A, ヒューレットパッカード製)を用い、コの字型のフェライトコアに磁性膜を接触させたときと除去したときのインダクタンスの変化の測定により比透磁率を求めた。測定周波数は 1 MHz である。

磁歪定数 λ : 飽和磁歪測定装置(MS-7, 成瀬科学機器製)を用い、周波数: 3 Hz, 最大印加磁界: 4 kA/m の交番磁界中で磁歪定数を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 熱処理による Fe-Ta-C 膜の膜構造と磁気特性の変化

(1) 磁気特性の変化

スパッタ法により作製した Fe-Ta-C 膜(組成: $\text{Fe}_{78.5}\text{Ta}_{7.9}\text{C}_{13.6}$)の熱処理前後における磁気特性の変化を調べた。成膜直後の磁気特性は、飽和磁束密度 B_s が 0.76 T, 比透磁率 μ (1 MHz, 以下同じ)が 89, 保磁力 H_c は 720 A/m であった。この合金膜を 823 K で 3600 s 間の熱処理を行うと、 B_s が 1.6 T, そして、 μ が 2900 と大きく増大し、 H_c は 32 A/m と急激に減少した。熱処理前後における磁性膜の M-H ループの変化を Fig. 1 に示す。上図から、成膜直後の磁性膜のループは角形性を示さないもので、良好な軟磁気特性を有していないことがわかる。これに対して、熱処理した磁性膜では、保磁力は小さくなり、軟磁気特性が向上している。しかし、カーブの肩の部分に膨らみが見られ、保磁力の大きな部分が磁性膜の 1 部に存在していると推定できる。その結果、磁性膜の作製において、 B_s が ± 0.1 T, μ が ± 1000 , H_c が ± 40 A/m 程度のバラツキが見られた。これまでの検討(2)から、Fe-Ta-C 系磁性膜の軟磁気特性は、Fe の結晶粒子サイズに依存していることが知られている。そこで、次に、磁性膜の結晶化の過程を調べ、磁気特性との関係を検討することにした。

(2) 膜構造の変化

X 線回折法により熱処理前後における磁性膜の構造変化を調べた結果を Fig. 2 に示す。まず、成膜直後の $\text{Fe}_{78.5}\text{Ta}_{7.9}\text{C}_{13.6}$ 膜のプロファイルは、 $2\theta = 44^\circ$ 付近に極大を有する非常にブロードなピークであった。このことは、成膜

Fig. 1 M-H loop change of Fe-Ta-C magnetic thin film before and after annealing at 823 K-3600 s.

Fig. 2 The change of X-ray diffraction pattern before and after annealing at 823 K-3600 s.

直後の磁性膜が X 線的には非晶質であることを示している。この他に、極微細な結晶である Fe の(110)面に基づくブロードなピークが重畳していることも予想される。いずれにしても、成膜直後の Fe-Ta-C 膜は非晶質に近い構造であると判断できる。

上述の磁性膜を 823 K で 3600 s の熱処理を行うと、 $2\theta = 44.7^\circ$ 付近に Fe の(110)面に起因するシャープな回折ピークが観測された。このプロファイルから、Fe の(110)面が優先的に配向していることがわかる。この他、Fe の(211)面に基づくピークおよび TaC の(111)面に基づくピークも観測された。これらのピークは、いずれもブロードであり、結晶粒子が極めて小さいことを示している。このように、Fe, Ta, C の混合物であったものが、熱処理により、Fe 相と TaC 相の 2 相に分離すると同時に、これらの各相が結晶成長することがわかる。

(3) 磁性膜組織の変化

次に、熱処理前後における磁性膜の組織の変化を、高分解

能透過型電子顕微鏡を用いて平面観察を行うことにより調べた。Fig. 3 および Fig. 4 は成膜直後の膜について、Fig. 5 および Fig. 6 は熱処理後の膜について、それぞれ明視野像、暗視野像および格子像を示す。ここで、暗視野像は、用いた装置の対物絞りの穴径の関係から、Fe の(110)面の回折波による像を中心に、格子間隔が近い TaC の(111)面および TaC の(200)面の回折波による像も含んで同時に撮影されている。まず、成膜直後の膜は、Fig. 3 に示すように、非晶質に近い構造であるが、磁性膜の 1 部には極微細な粒子も観察された。そこで、格子像観察(Fig. 4)によりさらに詳細に

Fig. 3 TEM images of Fe-Ta-C magnetic thin film before annealing.

Fig. 4 Lattice image of Fe-Ta-C magnetic thin film before annealing.

Fig. 5 TEM images of Fe-Ta-C magnetic thin film after annealing at 823 K-3600 s.

Fig. 6 Lattice image of Fe-Ta-C magnetic thin film after annealing at 823 K-3600 s.

調べたところ、1~3本の格子が中心であるが、数十本の格子からなる部分も観察された。この極微小な粒子のサイズは約5 nmである。格子像観察結果および電子線回折結果から求めた格子間隔が0.25 nmであり、TaCの(111)面の面間隔に近い。図には示していないが、広い範囲を観察したところ、この微粒子は磁性膜の所々に分布している。

次に、Fig. 5の上図の電子線回折結果に示すように、熱処理後の磁性膜は、Fe相とTaC相から成っている。また、暗視野像(Fig. 5下図)から、Fe相とTaC相ともに結晶粒子の形状には、規則性は見られない。この暗視野像に一定間隔で線を引き、そのライン上にある結晶粒子のサイズの分布を求めると、Fe相が5 nmから12 nmの範囲である。さらに、Fig. 6の格子像観察から、格子間隔が約0.20 nm(Feに相当)で6 nmから12 nmの大きさの結晶粒子が全体に分布し、格子間隔が0.24 nm(TaCに相当)で2 nmから4 nmのサイズの結晶粒子が所々に観察される。この像は、Feの(211)面より格子間隔の広い回折波を含んでいることから、Feの(110), (200), (211)の各面の回折波とTaCの(111), (200), (220)の各面の回折波とが同時に観測されている。ここでは示さなかったが、熱処理を行ったFe-Ta-C磁性膜におけるFeの結晶粒子の中には、約20 nmサイズの粒子も存在しており、Fe-Ta-C系では、成膜直後に大きなサイズの粒子が既に存在し、それが成長したのかもしれない。

2. Fe-Ta-C 磁性膜の結晶化過程の検討

(1) DSC 分析による結晶化温度の測定

Fe_{78.5}Ta_{7.9}C_{13.6} 磁性膜の結晶化における熱の出入りをDSC分析計により測定した。得られたプロファイルをFig. 7に示す。ピークの変化の方向から、観測されたピークは発熱反応である。この反応は733 K付近から始まり、743 K付近から発熱量が急激に増大し、753 K付近でピークに達した。その後、757 K付近まで急激に減少し、それより高い温度では発熱量は減少し、773 K付近でベースラインに戻った。また、反応開始温度(T_s)と反応終了温度(T_e)との差は14 degであった。ここで、生じている反応は、X線回折パターンの変化から、1)Fe-Ta-C磁性膜の結晶化反応、あるいは、2)TaもしくはFeの炭化反応、等の反応であると推定される。また、主反応の前後で生じている緩やかな変化は、Fe相やTaC相の結晶成長反応や、先の主反応の開始温度のバラツキを示している可能性がある。次節でこの温度付近の磁性膜の磁気特性の変化を調べることで、さらに詳細に解析する。また、DSCのプロファイルのピーク面積から反応熱を求めると、2.8 kJ/kg(単位分子量当りの反応熱は0.17 kJ/mol)であった。

Fig. 7 DSC curve of Fe-Ta-C thin film.

(2) 温度を変えて熱処理した磁性膜の磁気特性および結晶構造の変化

次に、成膜直後の Fe-Ta-C 磁性膜を前述の DSC ピーク温度 (753 K) を中心に、それより低い 713 K, 逆に、それより高い 773 K, および 823 K の 4 つの温度で熱処理した磁性膜の磁気特性および結晶構造を調べた。

磁気特性および比抵抗の変化

温度を変化させて処理した磁性膜の磁気特性および比抵抗の変化を Fig. 8 にまとめて示す。

飽和磁束密度 B_s : 成膜直後から 713 K での熱処理まで B_s はほぼ一定で 0.76 T である。非晶質の Fe 薄膜は非磁性に近いので、 B_s はほとんど測定できないことが知られている⁽¹⁰⁾。しかし、この合金膜の B_s が 0.76 T と大きく磁性を示すのは、非晶質相に Fe 粒子が混在しているために、その磁性が現れているためであると解釈される。713 K から 753 K と温度の上昇とともに B_s は緩やかに増加した。そして、DSC のピーク温度以上になると B_s は急激に増大し、その後、1.5 T でほぼ一定の値となった。 B_s が増大するのは、Fe の結晶粒子が成長したためである。

保磁力 H_c : H_c は熱処理温度の上昇とともに減少し、773 K 以上では、72 A/m でほぼ一定の値となった。

比透磁率 μ : 713 K から 753 K の間では、熱処理温度の上昇とともに緩やかに μ は増加していき、DSC のピーク温度以上では、急激に増大した。それ以上の温度では、約 2000 でほぼ一定となった。

磁歪定数 λ_s : 753 K 以上で熱処理すると、温度の上昇とともに λ_s は減少し、823 K 以上では 1×10^{-6} 台となった。ここで、713 K における磁歪定数は、保磁力が 400 A/m と大きいので、正確な測定値は得られない。

比抵抗 ρ : 713 K から 753 K の間では、 ρ は緩やかに減少し、753 K より高い温度では急激に減少した。その時の値は、753 K より低い場合の約 2/3 程度である。そして、753 K 以上の温度では、再びその変化は緩やかになった。

結晶構造に及ぼす影響

温度を変えて熱処理した磁性膜の結晶構造を X 線回折法により調べ、その結果を Fig. 9 に示す。ピーク温度の 753 K より低い 713 K で熱処理した磁性膜において、Fe の (110) 面に基づく弱い回折ピーク ($2\theta = 44^\circ$ 付近) が観測された。このピークは、 $2\theta = 44^\circ$ 付近を極大とする非晶質に特有な非常にブロードなピークに重畳されて観測されていることから、非晶質相の中に Fe の結晶粒子が混在していることがわかる。このような成長が生じるのは、成膜直後の磁性膜の Fe の粒子サイズが大きいことに起因し、Fe 相の析出においては、磁性膜全部の Fe が同時に結晶粒子として析出するのではなく、部分的な結晶化が生じ、結果として Fe 相の結晶粒子のサイズに分布が生じるものと推定される。その結果、Fe の結晶粒子が大きく成長した部分が、Fig. 1 の上図の M-H ループにおける保磁力の大きな部分として現れている。熱処理温度が高くなるにしたがって、 $2\theta = 44^\circ$ 付近の非晶質

Fig. 8 The changes of magnetic properties of Fe-Ta-C thin films by annealing.

Fig. 9 The change of X-ray diffraction pattern of Fe-Ta-C thin films by annealing.

に特有なブロードなピークが、シャープなピークへと変化する。753 K で熱処理後した磁性膜は、そのピーク形状から、非晶質の部分と結晶質の部分とが混在していると判断される。さらに熱処理温度を高くすると、 $2\theta = 44^\circ$ 付近のピークはシャープになる。このことは、結晶性が増すとともに、結晶粒子サイズが大きくなることを示している。また、ピーク強度も 753 K 以上ではほぼ一定になった。このことは、先の 773 K 以上で Fe の結晶粒子サイズが変化しないことに相当し、飽和磁束密度の変化がほぼ一定であることに対応してい

Fig. 10 ESCA spectra of Fe-Ta-C thin film before and after annealing at 823 K-3600 s.

る。さらに、773 K 以上の温度で熱処理すると、Fe の他の面{(200)面および(211)面}の回折ピークも観測された。

(3) ESCA 法を用いた磁性膜の結晶化過程の検討

次に、ESCA 分析法を用いて、磁性膜の熱処理前後における各元素の結合状態の変化から、結晶化過程を調べた。成膜直後および 823 K で 3600 s の熱処理を行った Fe-Ta-C 磁性膜について、Fe, Ta, C, O の各元素の ESCA スペクトルを測定した。その結果を Fig. 10 に示す。スペクトルの解析に用いた結合エネルギーの値は、これまでに報告されている値⁽⁵⁾を用いた。

まず、O(1s)のスペクトルは、530 eV 付近にピークが観測され、熱処理前後で結合状態に差は見られなかった。このピークは、結合状態にある酸素(表面の酸化層)に基づくものである。これまでに報告⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾されている Fe の状態分析から、観測された OH^- , O_2^- , H_2O 等の状態に起因する 531.6 eV の酸素のピークが観測されなかった。これは、823 K で熱処理を行った膜では、吸着状態の酸素が結合状態の酸素(酸化物)に変化したものと推定できる。しかし、成膜直後の磁性膜で観測されない原因については、現在のところ不明である。

成膜直後の膜の C(1s)のスペクトルは、284 eV にピークを有する非常にブロードなスペクトルである。これは、グラファイトに起因するピークに対応する。また、ピーク形状が非常にブロードであることから、炭化物に起因するピークが重畳している可能性もあり、成膜直後で、カーバイドが生成しているのかもしれない。熱処理後の磁性膜は、グラファイ

トに起因する 283.5 eV のピークと炭化物に起因する 282.0 eV の 2 種類のピークが観測された。熱処理すると、炭化反応が生じて炭化物が生成し、明確なピークが観測された。

Fe の結合状態は、Fe(2p)のスペクトル測定から、成膜直後の磁性膜では、710 eV にピークが、また、熱処理後の磁性膜では、706 eV, 708 eV および 719 eV の 3 種類のピークが観測された。成膜直後の膜の 710 eV のピークは Fe(2p 3/2)で、熱処理後の膜の 706 eV のピークは Fe(2p 3/2), 719 eV のピークは Fe(2p 1/2)であり、いずれも金属の Fe に基づくピークにそれぞれ対応する。しかし、結合エネルギーは、約 4 eV だけ低エネルギー側へシフトしており、その原因は、現在のところ不明である。また、708 eV のピークの帰属は不明であるが、強磁性体に固有の高エネルギー側に現れるサブピーク⁽⁹⁾の可能性はある。

最後に、Ta(4f 5/2)のスペクトルから Ta の結合状態を調べた。成膜直後の磁性膜では、22.5 eV, 25 eV, そして、27.5 eV の 3 つのピークが観測された。また、熱処理した磁性膜では、23.5 eV, 25 eV, そして、27.5 eV の 3 つのピークが観測された。25 eV および 27.5 eV のピークは、熱処理時やスパッタ時に、雰囲気中に存在していた不純物の酸素と Ta が選択的に反応した酸化状態にある Ta に起因する。熱処理前後では、この 2 種類のピークに大きな変化は見られなかった。また、成膜直後の膜の 22.5 eV のブロードなピークおよび熱処理後の 23.5 eV のピークは、Ta の炭化物に起因する。この炭化物のピークは、熱処理により高エネルギー側へ化学シフトしており、Ta の結合状態が変化(炭化度に対応)したためであると推定される。

3. Fe-Ta-C 磁性膜の結晶化過程および磁気特性に及ぼす Cr, Nb 複合添加の影響

前記の検討から、成膜直後の Fe-Ta-C 磁性膜は、 B_s が 0.76 T と大きく、また、DSC 分析から得られた反応開始温度より低い温度で、既に、Fe 相の 1 部の粒子成長が観測された。その結果、Fe の結晶粒子サイズは、最大 20 nm の粒子を含み 5~12 nm の範囲に分布している。そのため、磁気特性的には高保磁力成分を含んでいた。この成分を除き軟磁気特性の向上を図るには、Fe の粒子サイズの分布を小さくしなければならない。成膜直後の磁性膜の粒子を微細化することで、Fe 相の析出や TaC の生成をある温度で一斉に生じさせる。それとともに、結晶粒子の成長を制御して得られる結晶粒子サイズを微細化することが有効である。

そこで、Fe 相の結晶成長を制御するために Fe に元素を固溶させることを考え Cr を選択した。また、TaC の生成および成長を、Fe に固溶しないカーバイドを形成しやすい元素を添加して複炭化物を形成することにより制御することを考え Nb を選択した。ここで、Ta および C の濃度を増やしても Fe の粒子の微細化は実現できるが、熱処理により生成される TaC 粒子のサイズが粗大化するために、磁気特性や耐食性の劣化、内部応力の増大等が生じるので用いなかっ

た. 以下, 添加元素を含む Fe-Ta-C 系磁性膜の結晶化過程および磁気特性に及ぼす影響について検討した結果について述べる.

(1) 反応温度の測定

DSC を用いて, Cr, Nb 添加 Fe-Ta-C 磁性膜の反応温度を測定した. 用いた磁性膜の組成は $\text{Fe}_{72.2}\text{Ta}_{7.8}\text{C}_{12.9}\text{Cr}_{4.9}\text{Nb}_{2.2}$ であり, 得られた DSC プロファイルを図 11 に示す. このプロファイルの 787 K にピークを有する反応は, 発熱反応である. そして, 763 K 付近から反応が始まり, 778 K 付近から急激に反応が生じ, 787 K でピークに達する. その後, 796 K まで急激に減少し, それより高い温度では緩やかに変化した. 反応は 813 K 付近で終了し, ベースラインに戻った. 反応が開始する温度 (T_s) と終了する温度 (T_e) との差は 18 deg であり, Cr, Nb を含まない Fe-Ta-C 磁性膜より 4 deg 大きく, 広い温度範囲で反応が生じていることがわかる. ここで, 生じている反応は, 1) Fe-Ta-C 磁性膜の結晶化反応 (Fe 相と TaC 相の析出および各結晶粒子の成長等), 2) Ta, Nb, もしくは Fe の炭化反応, 等の反応が同時に生じている. 反応熱を求めると, 63.5 kJ/kg (単位分子量当りの反応熱では 4.3 kJ/mol) であり, Cr, Nb を含まない Fe-Ta-C 系の約 25 倍に増大した. また, Fe, Ta, C の組成比を一定に保ちつつ, Cr を 6.9 at%, Nb を 3.4 at% と添加濃度を高くすると, ピーク温度が 803 K と高温側へシフトし, Fe-Ta-C 系への Cr, Nb の添加によりピークの温度が上昇することがわかった. また, この膜の反応熱を求めると, Cr を 4.9 at%, Nb を 2.2 at% 含む系と同じであった.

(2) 熱処理温度を変化させた磁性膜の磁気特性および結晶構造

上述の DSC による熱分析の結果から, ピーク温度の 787 K を中心に, これより低い 743 K および 773 K, また, これより高い 803 K および 823 K の 5 種類の温度で磁性膜の熱処理を行い, 磁気特性, 比抵抗, および, 結晶構造の変化を調べた.

磁気特性および比抵抗の変化

飽和磁束密度, 軟磁気特性および比抵抗の変化を図 12 に示す.

飽和磁束密度 B_s : 成膜直後の磁性膜の B_s は 0.1 T であり,

Fig. 11 DSC curve of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C thin film.

Fig. 12 The changes of magnetic properties of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C thin films by annealing.

先の Fe-Ta-C 系磁性膜の B_s が 0.76 T であることと比較すると, 著しく小さい. これは, Cr, Nb の添加により磁性膜中の Fe の粒子が Fe-Ta-C 系より微細化し, 非晶質に近い状態となるために非磁性に近づいたことを示唆している. そして, この磁性膜を 743 K および 773 K で熱処理したが, B_s の増大は僅かであり, この温度範囲では, Fe の粒子成長はほとんど生じていないと判断される. そして, 773 K より高い温度で熱処理すると, B_s は急激に増大した. 823 K で熱処理した膜の B_s は 1.2 T である. 787 K 付近における B_s の変化率は, 前述の Fe-Ta-C 磁性膜の場合より大きい. このことから, DSC 測定により得られたピーク温度 (787 K) 以上で, Fe の結晶析出, TaC や NbC の生成および結晶粒子の成長等の反応が, ほぼ一斉に生じていることがわかる.

保磁力 H_c : スパッタ直後の Fe-Ta-C-Cr-Nb 膜の H_c が約 2.88 kA/m (36 Oe) であり, Fe-Ta-C 膜 (H_c = 約 400 A/m (5 Oe)) より著しく大きい. そして, 773 K までは, その値に大きな変化は見られなかった. この温度より高い 787 K 付近で熱処理すると急激に減少し, 803 K 以上ではほぼ一定の値 (16 A/m) になった.

透磁率 μ : スパッタ直後の磁性膜ではほぼ 1 であり, Fe-Ta-C 磁性膜の場合より小さい. これは, 保磁力が Fe-Ta-C 膜の場合より大きいためである. 773 K までの熱処理では透磁率の変化は見られないが, 787 K 付近で熱処理すると, その値は急激に増大した.

比抵抗 ρ : スパッタ直後から 773 K の熱処理まで, ρ は $100 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ でほぼ一定値で, Fe-Ta-C 磁性膜 ($95 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) と比較するとやや大きい. これは, Cr, Nb 添加により, 磁性膜の粒子が微細化され, Fe-Ta-C 磁性膜でみられた微結晶を含まず, 非晶質単相状態となったことに対応している. そして, DSC のピーク温度 (787 K) 以上では, その値

は急激に減少し、823 K では $40 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ となった。その変化の割合は、Fe-Ta-C 磁性膜の場合より小さい。熱処理温度の増大による ρ の変化が、Fe-Ta-C 磁性膜では $60 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ で一定になるのに対して、Cr, Nb 添加膜では温度の上昇とともに ρ は減少している。このことは、結晶成長が生じていることに対応している。

このように、DSC におけるピーク温度(787 K)を中心に、磁気特性および比抵抗は大きく変化し、特に、その変化の割合は、Fe-Ta-C 膜の場合より大きい。このことは、いったん、反応が始まると、それは急激に進行することを示唆している。

結晶構造に及ぼす影響

上記の磁性膜の結晶構造を調べた X 線回折プロファイルを Fig. 13 に示す。成膜直後の磁性膜は、 $2\theta = 44^\circ$ 付近に極大を有する非晶質膜に特有の非常にブロードなピークが観測された。この磁性膜をピーク温度(787 K)より低い 743 K および 773 K で熱処理すると、 $2\theta = 44^\circ$ 付近のピークは成膜直後の磁性膜よりややシャープになるものの、明確な回折ピークは得られない。DSC のピーク温度(787 K)より 45 度あるいは 15 度低い温度で磁性膜を熱処理しても、Fe-Ta-C 膜の場合と異なり、Fe の(110)面に基づくピークは観測されなかった。ピーク温度(787 K)で熱処理すると、この $2\theta = 44^\circ$ 付近のブロードなピークは見られなくなり、Fe の(110)面に基づく回折ピーク($2\theta = 44.7^\circ$)が観測された。この回折ピークは、温度の上昇とともにシャープになり、回折強度も増大した。この他に、787 K 以上の温度で熱処理すると、

Fig. 13 The change of X-ray diffraction pattern of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C thin films by annealing.

Fe の(211)面のピークも合わせて観測された。このことから、787 K 付近で急激に Fe と TaC の 2 相に分離する反応および各相の成長が生じることがわかる。

そこで、磁性膜の構造をさらに詳細に検討するために、磁性膜の組織を透過型電子顕微鏡による平面観察を行った。観察に用いた試料は、823 K で Ar 気流中で 3600 s 間の熱処理をした Cr, Nb 添加 Fe-Ta-C 磁性膜である。まず、Fig. 14 は、成膜直後の Cr, Nb 添加 Fe-Ta-C 磁性膜の明視野像および暗視野像である。成膜直後の磁性膜では、Fe-Ta-C 膜と異なり、5 nm 程度の TaC の微細な結晶粒子は存在していないことがわかる。熱処理後の膜の組織を Fig. 15 および Fig. 16 に示す。Fig. 15 は明視野像および暗視野像を、Fig. 16 は格子像を示している。これらの観察結果から、結晶粒子サイズを求めると、5~10 nm の結晶粒子が膜全体に分布している。また、Fig. 16 の格子像観察結果から、この粒子の格子間隔が 0.20 nm であり、Fe 相であることがわかる。この粒子サイズの分布は、先の Fe-Ta-C 膜よりやや小さくなる傾向にある。この他に、格子間隔は 0.25 nm で、TaC 粒子の値に対応する。約 2 nm サイズの結晶粒子がところどころに見られる。

以上の検討より、Cr, Nb を添加すると as-deposited 状態での微結晶の生成を抑制できるので、結晶化温度以下での粒子成長を抑制する効果があることを見出した。

(3) Cr, Nb 添加による Fe-Ta-C 系磁性膜の各元素の結合状態の変化

Fe, Ta, C の各元素の結合状態に及ぼす Cr, Nb の複合添

Fig. 14 TEM images of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C magnetic thin film before annealing.

Bright-field image

Dark-field image

Fig. 15 TEM images of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C magnetic thin film after annealing at 823 K-3600 s.

Fig. 16 Lattice image of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C magnetic thin film after annealing at 823 K-3600 s.

加の影響を ESCA 分析法により調べた。結果を Fig. 17 に示す。

C(1s)により C の結合状態を調べた。282.5 eV 付近にブロードなピークが観測され、結合状態を解析することは困難である。これは、グラファイトのピークと炭化物のピークが重畳しているのかもしれない。このように、Fe-Ta-C 膜と炭素の状態に違いが見られる。

Fe(2p)により Fe の結合状態を調べた。Cr, Nb 添加膜では、Fe(2p 3/2)が 704 eV に、Fe(2p 1/2)が 717.5 eV にピ

Fig. 17 ESCA spectra of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C thin film and Fe-Ta-C thin film after annealing at 823 K-3600 s.

ークが観測された。これに対して、Fe-Ta-C 磁性膜では、Fe(2p 3/2)が 706 eV に、Fe(2p 1/2)が 719 eV にピークが得られ、(Cr, Nb)を添加すると結合エネルギーは低エネルギー側へシフトした。Fe の結合エネルギーは、Fe(2p 3/2)が 710 eV、Fe(2p 1/2)が 723 eV であることが知られており⁽⁸⁾、Fe-Ta-C 膜および Cr, Nb 複合添加膜のいずれにおいても文献値より低エネルギー側へシフトしている。この原因については、現在のところ不明である。

次に、Ta(4f)により Ta の結合状態を調べた。Cr, Nb 添加膜では、酸化状態の Ta に起因するピークが 24.5 eV および 26.0 eV に得られた。また、20.5 eV のピークは、低エネルギー側へ化学シフトにより変化した Ta の炭化物に対応する。この他、14 eV、15.5 eV、17.5 eV にピークが観測されたが、その帰属は不明である。これに対して、Fe-Ta-C 膜では、24.5 eV および 26.5 eV に酸化物状態の Ta に対応するピークが得られ、Cr, Nb 添加膜より高エネルギー側へシフトしていることがわかる。このことは、元素添加により Ta の酸化が抑制され、金属状態に近づいたことを示す。そして、Ta の炭化物(TaC)に対応するピークが 22.5 eV 付近に観測され、酸化物のピークに重畳している Cr, Nb 添加膜と異なる。このように、Cr, Nb を添加すると、Ta の結合状態が変化することを見出した。

最後に、添加元素の Cr および Nb の結合状態を調べた。Cr については、573.5 eV に Cr(2p 3/2)のピークが、583 eV に Cr(2p 1/2)のピークがそれぞれ観測された。いずれも、金属状態の Cr のピークに対応する。Nb については、205 eV が Nb(3d 5/2)に、208 eV が Nb(3d 3/2)に対応する。これらのピークはいずれも金属状態の Nb に帰属するものである。この他、Nb について、201.5 eV にピークが観測されるが、これは炭化物状態の Nb によるものと理解される。Cr は金属状態で、Nb は金属状態以外に炭化物状態で存在している。

上記の Cr, Nb 添加 Fe-Ta-C 膜の M-H ループは、Fig. 18 に示すように、良好な角型性を有している。Fig. 1 の熱処理

Fig. 18 M-H loop of Cr- and Nb-doped Fe-Ta-C magnetic thin film after annealing at 823 K-3600 s.

後の磁性膜において見られた保磁力の大きな部分は見られない。このことは、粗大化したFeの結晶粒子が存在していないことを示している。さらに、保磁力は、Fe-Ta-C膜の1/2の16 A/mになった。

IV. 結 言

Fe-Ta-C磁性膜の結晶化のメカニズムおよび結晶化に及ぼす添加元素の影響について、熱分析法、ESCA分析法、電子顕微鏡観察、および、X線回折法を用いて解析し、以下の知見を得た。

(1) 示差走査熱量計(DSC)による反応熱の測定から、Fe-Ta-C磁性膜は751 K付近に、結晶化反応および炭化反応に起因する2.8 kJ/kg(0.17 kJ/mol)の発熱反応が観測された。

(2) Fe-Ta-C磁性膜をその結晶化温度より40度低い713 Kで熱処理すると、Feの(110)面の回折ピークが観測され、上記の結晶化温度より低い温度で、Feの析出反応あるいは成膜直後に既に析出していたFeの結晶成長が生じている。

(3) 成膜直後のFe-Ta-C磁性膜は $B_s=0.76$ T, $H_c=720$ A/mであり、熱処理により $B_s=1.5$ T, $H_c=72$ A/mに変化する。M-Hループの形状から、保磁力の大きな部分が存在している。これは、上記のFeの析出反応あるいは成膜直後に既に析出していたFeの結晶粒子が熱処理により大きなサイズのFe粒子になるためであると判断している。

(4) ESCA分析から熱処理後のFe-Ta-C磁性膜の各元素の結合状態は、Feが金属、Taが酸化物および炭化物として存在することを見出した。

(5) Feの結晶成長を抑制するためにFeに全率固溶するCrとTaCの結晶成長を制御するために炭化物を形成しやすいNbを添加した。結晶化温度は、Cr(4.9 at%), Nb(2.2 at%)の添加により787 Kと35度高くなり、反応熱は63.5

kJ/kg(4.3 kJ/mol)とFe-Ta-C磁性膜の約25倍となった。

(6) Cr, Nb複合添加Fe-Ta-C磁性膜の結晶化のピーク温度(787 K)より低い温度で熱処理した試料では、明確な回折ピークは観測されず、結晶化温度以上の温度で熱処理するとFeの(110)のピークが観測された。Cr, Nb複合添加膜ではFe-Ta-C磁性膜と異なり、結晶化反応は結晶化温度ではほぼ一斉に生じていると考えられる。Feの結晶粒子サイズは、5~10 nmであり、Fe-Ta-C膜と結晶粒子サイズより分布が小さくなる傾向が見られる。

(7) ESCA分析法によりFe-Ta-C-Cr-Nb膜における各元素の結合状態を調べた。Feの結合エネルギーはFe-Ta-C膜の場合よりさらに低エネルギー側へ化学シフトした。Taについては、炭化物や酸化物状態で存在している等、多くの結合状態が存在する。Crは主に金属状態であった。

(8) Cr, Nb添加Fe-Ta-C系磁性膜は、成膜直後で、 $B_s=0.1$ T, $H_c=2.8$ kA/mであり、熱処理により $B_s=1.2$ T, $H_c=16$ A/mに変化する。良好な角形性を有するM-Hループが得られ、保磁力の大きな部分は存在しない。このことは、成膜直後で微結晶を含まない非晶質単相状態とすることにより、結晶化温度より低温でのFeとTaCの結晶化反応あるいは粒成長が抑制できることを示している。

本研究を進めるのにあたり、材料物性に関し終始御討いいただきました(株)日立製作所パーソナルメディア機器事業部熊坂登行氏、三浦岳史氏、稲田健吉氏、ならびに、山下武夫氏に感謝致します。また、DSCにより磁性膜の結晶化温度の測定を行っていただきました同所マルチメディア開発本部森谷宏一氏、電子顕微鏡観察を行っていただきました日立計測エンジニアリング(株)武蔵野ラボラトリ 下津秋穂氏に感謝致します。

文 献

- (1) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 313.
- (2) 長谷川直也, 斎藤正路, 小島章伸, 牧野彰宏, 見崎吉成, 渡辺 徹: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 319.
- (3) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本電子情報通信学会技術報告, MR89-12, (1989), 9.
- (4) 長谷川直也, 小池文人, 小西孝弘, 中村徳男, 新田敦己: 日本電子情報通信学会技術報告, MR93-72, (1994), 9.
- (5) F. Kirino, A. Mutou, F. Yano and N. Ohta: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 2297.
- (6) K. Tokuyama: J. Appl. Phys., **21**(1982), 1693.
- (7) K. Tokuyama: J. Appl. Phys., **21**(1982), 1700.
- (8) 日本分析化学会編: 分析化学便覧改訂4版, 丸善, (1991), 22.
- (9) 染野 壇, 安盛岩雄編: 表面分析, 講談社, (1985), 291.
- (10) 宮島英紀, 溝口 正: 物性, **14**(1973), 423.