窒素含有アルゴン雰囲気で作製した Fe-Ta-C スパッタ薄膜の磁気特性および耐食性

桐野文良 大友茂一[†] 小磯良嗣

株式会社日立製作所中央研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 4 (1997), pp. 358-365

Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Fe-Ta-C Sputtered Thin Films Prepared under Argon Atmosphere Containing Nitrogen Gas

Fumiyoshi Kirino, Shigekazu Ohotomo and Nagatsugu Koiso

Central Research Laboratory Hitachi, Ltd., Kokubunji Tokyo 185

The magnetic properties, the thermal stability, and the corrosion resistance of Fe-Ta-C thin films prepared in an atmosphere containing N_2 were studied. As the N_2 content in the sputtering gas is increased, B_s and μ decrease, while H_c and λ_s increase. A film prepared in $Ar+N_2$ (1.5 vol%) has B_s of about 1.4 T, and μ (at 1 MHz) higher than 2000. A film prepared in $Ar+N_2$ (2 vol%) has H_c of 80 A/m, and λ_s of 1.4×10^{-6} . Fe-Ta-C thin films produced in an atmosphere containing N_2 have a high thermal reliability. After thermal treatment at 873 K, the soft magnetic properties of Fe-Ta-C thin film produced in the atmosphere containing N_2 did not change, while that of Fe-Ta-C thin film produced in pure Ar atmosphere changed, namely, H_c increased and μ decreased.

The corrosion resistance was measured by change of B_s . The value of B_s of the Fe-Ta-C thin film prepared in an atmosphere containing N_2 did not change after being immersed in pure water for 3.96×10^5 s. Furthermore, this film has a high corrosion resistance in pure water with Ar bubbling for 1800 s. However, B_s of Fe-Ta-C thin film prepared in pure Ar atmosphere decreased to 65% of the initial value. After immersing the Fe-Ta-C thin film prepared in $Ar+N_2$ (0.5 vol%) in 0.01 N NaClaq for 3.96×10^5 s, B_s decreased to 75% of the initial value, while in the case of Fe-Ta-C thin film prepared in $Ar+N_2$ (5 vol%), B_s decreased to 95% of the initial B_s .

(Received August 12, 1996)

Keywords: corrosion resistance, nitrogen addition, iron-tantalum-carbon alloy, the soft magnetic film, the thermal reliability, the magnetic characteristics

I. 緒 言

近年、各種の情報を統合したマルチメディアが急速に普及し、それにより扱う情報量が急増してきている。このような高度情報化社会を支える記憶装置の1つに磁気記録装置がある。現在、磁気記録装置は、記録密度の向上をはかりながら、ダウンサイジング、低価格化が進められている。記録媒体については高保磁力化が、磁気ヘッドについては高飽和磁束密度を有する軟磁性膜の研究が進められている。

このような中で、Feは高飽和磁束密度を有するので磁気ヘッド用の材料として有望であるが、結晶粒子が粗大化しているために、保磁力が大きいなど軟磁気特性が不十分である。そこで、Feの結晶粒子を微細化して良好な軟磁気特性を発現させるために、(1) Feを多層化する⁽¹⁾⁻⁽³⁾、(2) FeにTaC等を分散させる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、等の手法が知られている。この

中で、後者の材料系として、Fe-Ta-C系合金薄膜を代表とする微結晶析出型の軟磁性材料が知られている。この材料は、成膜後の非晶質の薄膜を熱処理することにより、FeおよびTaCの微結晶を析出させ、高飽和磁束密度と良好な軟磁気特性を得ており、高密度記録に適した磁気ヘッド用の磁性材料として注目されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

しかしながら、Feを主体とした材料は、大気中の水や酸素と反応して水酸化物や酸化物を生成し、磁気特性が容易に変動する場合があります。材料を実用化する上での課題であった。長谷川⁽⁸⁾および斎藤⁽⁹⁾等は、Fe-Ta-C系に一定濃度のAlを添加が有効であることを示し、さらに、Fe-Hf-C系をベースに、材料の磁歪定数低減のためにSiを、そして、耐食性向上のためにAlの2元素を同時に添加⁽¹⁰⁾することで、それぞれこの課題が解決できることを報告している。このような元素添加による手法の他に、ステンレス鋼における耐食性向上のために、微量の窒素を侵入型固溶体として鋼中に存在させることが有効であることが知られている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。

ところで、Fe-Ta-C系に微量の窒素を添加すると、磁気特

[†] 現在：日立金属(株)電子部品工場(Electronic Devices Works Hitachi Metals, Ltd.)

性の劣化が小さく、しかも、先のステンレス鋼における結果と同様の耐食性向上の効果が得られることが期待できる。この磁性膜をメタル・イン・ギャップ型の磁気ヘッド用の磁性材料として用いるには、良好な軟磁気特性を有することはもちろんであるが、この他に、実用化の観点からは信頼性を確保する上で磁性膜が一定レベルの耐食性を有する必要がある。さらに、磁気ヘッドの作製工程の中に、磁気コア半体を張り合わせるボンディング工程があり、磁性膜を結晶化温度より高い 773~873 K の雰囲気中に置かれる。この温度は、ガラスの融着温度で決まるので、ある程度の熱に対して磁気特性の安定性を有する必要がある。また、磁性膜の密着性などの観点からは、膜の内部応力が小さいことも重要である。そこで、本報告では、微量の窒素を含む雰囲気で作製した Fe-Ta-C スパッタ膜を用いた磁気ヘッドの実用化を念頭において、ヘッド作製時の課題になることが予想される磁性膜の磁気特性、熱安定性、内部応力および耐食性について詳細に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

RF スパッタ装置(SRB-10型, 日電アネルバ製)を用いて磁性膜を作製した。ターゲットには $\text{Fe}_{75.5}\text{Ta}_{9.5}\text{C}_{15}$ 合金(150 mmφ×3 mm 厚, 純度: 99.9%以上, 日立金属製)を使用した。また、放電ガスには Ar/N_2 混合ガス(純度: 99.999%以上, 混合比: 70/30, 日本酸素製)を高純度 Ar (純度: 99.999%以上, 日本酸素製)により所望の濃度に希釈し、マスフローコントローラにより一定流量のガスをスパッタ装置内へ導入した。磁性膜を作製した基板は、洗浄した結晶化ガラス基板(ホトセラム, 10 mmφ×0.5 mm 厚, コーニング製)である。スパッタを開始するのに先立ち、真空槽を 3×10^{-4} Pa (3×10^{-6} Torr) 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 (6 m Torr), 投入 RF 電力: 400 W である。作製した磁性膜の膜厚は、約 2 μm である。

このようにして作製した磁性膜を、 Ar 気流中で 823~863 K (550~590°C) で 1800~3600 s (30 min~1 h) 熱処理した。

2. 磁性膜の各種特性の評価

(1) 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)により測定した。 B_s については、印加磁界を 800 kA/m (10 k Oe) と一定にして磁化の値を読み取った。保磁力については、 ± 8 kA/m (± 100 Oe) の間を走査させた時の M-H ループから求めた。

比透磁率 μ : 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取り除いたときのインダクタンスの変化をベクトルインピーダンスアナライザ(4815 A, ヒューレットパッカード製)により測定し、これより算出した。

磁歪定数 λ_s : 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 (50 Oe) の交番磁界中で測定した。

(2) 磁性膜の組成分析

作製した磁性膜の組成を XMA 法を用いて分析した。窒素濃度については、軽元素で、しかも、含有濃度が微量であるために、正確な分析を行うことができなかったため、スパッタに用いた放電ガス中の窒素の分圧比により表した。

(3) 磁性膜の構造の評価

X 線回折装置(RINT-1400, 理学電機製)を用いて磁性膜の回折プロファイルを測定し、膜構造を解析した。

さらに、高分解能透過型電子顕微鏡(H-9000UHR, 日立製作所製)による明視野、暗視野および格子像観察により、磁性膜の組織および構造を解析した。観察と同時に、電子線回折パターンを測定した。

磁性膜の内部応力は成膜前後の基板の反り量の変化から求めた。単結晶 $\text{Mn}\cdot\text{Zn}$ フェライト基板(3 mm×10 mm×0.3 mm 厚, $\text{MnO}/\text{ZnO}=1.45$, HS-1, 日立金属製)上に、磁性膜を 2 μm の膜厚に形成し、熱処理を加えた後、基板の反りを測定した。成膜前の基板の反りと、成膜後の反りの変化量を求め、計算により内部応力を求めた。ここで、基板の反りは、表面粗さ計を用いて測定した。

(4) 耐食性の評価

純水中に磁性膜を浸漬したときの飽和磁束密度の経時変化から、磁性膜の耐食性を評価した。浸漬に先立って、浸漬液を Ar で 1800 s 以上脱気した。さらに、腐食反応の速度を相対比較するために、0.01 規定の塩化ナトリウム水溶液中に磁性膜を一定時間浸漬させたときの腐食の発生の有無および飽和磁束密度の経時変化を測定した。この環境は、腐食、特に孔食の進行を促進する加速環境である。

III. 実験結果および考察

1. 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の磁気特性

成膜雰囲気中の含有窒素濃度を変化させて作製し、823 K, 3600 s の熱処理を行った Fe-Ta-C 磁性膜の窒素濃度と磁気特性との関係を調べた結果を Fig. 1 にまとめて示す。作製した磁性膜の窒素を除く組成は、窒素濃度に依存しない一定で、 $\text{Fe}_{78.5}\text{Ta}_{8.0}\text{C}_{13.7}$ である。

飽和磁束密度 B_s : 母組成の Ar 雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の B_s は、1.46 T であった。これに窒素を添加していくと、1 vol% で 1.39 T, 5 vol% で 1.3 T, そして、10 vol% で 1.1 T となり、窒素濃度の増加とともに緩やかに B_s は減少した。この B_s の変化は、窒素が高くなるのに伴い、(1) Fe 中に固溶する窒素濃度が高くなる、(2) Fe 中に分散する窒化物の濃度が増大する等のために、 B_s に寄与する実効的な Fe 濃度が減少したり、Fe の粒子サイズが微細化したためであると推定される。

比透磁率 μ : 窒素を含まない純 Ar 雰囲気で作製した Fe-

Ta-C 磁性膜の 1 MHz で測定した μ は約 3000 であり, 窒素濃度の増加とともに, その値は急激に減少する. そして, 10 vol% では 1 となった.

保磁力 H_c : Ar 雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の H_c は 40 A/m (0.5 Oe) であり, 窒素濃度が 0.3~2.0 vol% の範囲では, 窒素濃度の増加とともに緩やかに H_c は増大する. そして, 窒素濃度が 2 vol% 以上では, 急激に H_c は大きくなり, 5 vol% 含む場合には 440 kA/m (5.5 Oe) になった. H_c は μ の変化に対応して増加している.

磁歪定数 λ_s : Ar 雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の λ_s は 4×10^{-7} である. そして, 窒素の添加濃度の増加とともに増大し, 窒素濃度が 1~2 vol% では 2×10^{-6} となった. 上記の検討から, 2 vol% を越える窒素濃度では, 保磁力が急激に増大するため, 装置の都合で正確な測定を行うことができなかった.

以上の検討より, 成膜雰囲気中の窒素濃度を増加させていくと, 飽和磁束密度は減少し, 軟磁気特性は劣化する. 特に, B_s , H_c あるいは μ の減少は, Fe 粒子の微細化や Fe 中への窒素の固溶や窒化物の生成による非磁性部分の増大などがその原因と考えられる. ここで, この材料をメタル・イン・ギャップ型の磁気ヘッド用の磁性材料として用いるには, $H_c \leq 80$ A/m (1 Oe), $\mu \geq 1000$ (1 MHz), $\lambda_s \leq 1 \times 10^{-6}$ 程度の軟

磁気特性が必要である. 磁気特性の観点, 特に, 磁歪定数から, 添加できる窒素濃度の上限は 0.5 vol% である.

2. 窒素含有雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の熱安定性

次に, 窒素含有雰囲気中で作製した Fe-Ta-C スパッタ膜の熱安定性を, 雰囲気温度を変えて熱処理することにより評価した. ここでは, 0.5 vol% の窒素を含む雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜を取上げ, 熱処理温度を 823 K から 878 K まで変化させた時の磁気特性の変化を調べた. その結果を Fig. 2 に示す. ここでは, 比較のために, 窒素を含まない Ar 雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の磁気特性の変化も合わせて示す.

飽和磁束密度 B_s : 窒素含有雰囲気中で作製した磁性膜は, 863 K 付近まで熱処理温度の上昇とともに, B_s は緩やかに増加し, それ以上の温度で, B_s はほぼ一定になった. このように, 熱処理温度の上昇とともに B_s が増大するのは, Fe の結晶粒子が成長したことを示唆している. 窒素含有雰囲気中で磁性膜を作製すると, Ar 雰囲気中で作製した膜より結晶化温度が高いため, 863 K では結晶成長過程にあると考えられる. これに対して, 窒素を含まない Ar 雰囲気中で作製した磁性膜では, 熱処理温度が高くなるのに伴い B_s は減少

Fig. 1 Magnetic properties of Fe-Ta-C thin films prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen.

Fig. 2 Magnetic properties as a function of annealing temperature.

した. この温度が高くなるとともに B_s が減少する原因については, 現在のところ不明である. このように, 窒素含有雰囲気で作製した磁性膜と Ar 雰囲気で作製した膜とでは, 熱処理温度の変化に対する B_s の挙動に大きな違いが見られた.

保磁力 H_c : 窒素含有磁性膜の H_c は, 熱処理温度に依存しないで, 40 A/m ではほぼ一定の値である. これに対して, Ar 雰囲気で作製した磁性膜の H_c は, 863 K までの熱処理ではほぼ一定であるが, これ以上の温度では急激に増大した. これは, Fe の結晶粒子が粗大化したためであると考えられる. このことを確かめるために, 純 Fe 膜を作製すると, 粒子サイズは約 0.1 μm であり, この膜の H_c は約 2.4 kA/m と大きく, μ は約 100 であり, 本研究における結果と良く一致する.

比透磁率 μ : 窒素含有雰囲気で作製した磁性膜の μ (1 MHz で測定) は, 熱処理温度が高くなっても, 大きな変化は見られなかった. この変化は, 熱処理温度に対する H_c が変化しないことにも対応している. これに対して, Ar 雰囲気で作製した磁性膜では, μ は熱処理温度が高くなるとともに急激に減少することがわかる. この μ の変化は, 熱処理温度が高くなるのに伴い H_c が増大したことに対応して減少している.

磁歪定数 λ_s : いずれの雰囲気中で作製した磁性膜ともに, 熱処理温度の上昇に伴って, λ_s は緩やかに減少した. また, 磁歪定数に着目すると, この熱処理温度の範囲では, その値は, 窒素含有雰囲気で作製した磁性膜の方が大きかった. また, Ar 雰囲気で作製した膜との値の違いは, 温度に依らず一定であった.

以上の検討から, 熱処理温度を 823 K から 878 K まで変化させても, 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の軟磁気特性の劣化は見られないことがわかる. これに対して, Ar 雰囲気で作製した磁性膜は, 熱処理温度が高くなると, 軟磁気特性, 特に, 保磁力および比透磁率の劣化が観測された. このように, 微量の窒素を含有雰囲気で作製すると, 磁性膜における磁気特性の熱安定性を向上させることができることを見出した.

3. 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の内部応力と構造

(1) Fe-Ta-C 磁性膜の内部応力

この窒素含有雰囲気で作製した磁性膜を用いた MIG 型磁気ヘッドを作製する場合, 磁気特性や熱安定性に加えて, 内部応力が小さいことが必要である. そこで, Fe-Ta-C 磁性膜の内部応力に及ぼす窒素の影響について検討し, その結果を Fig. 3 に示す. ここで, 用いた試料は, 窒素含有雰囲気で作製した磁性膜の代表として, 窒素濃度を 0.5 vol% および 1.0 vol% 含む雰囲気で作製した膜である. 成膜後, 磁性膜を 823 K で 3600 s Ar 気流中で熱処理した. まず, Ar 雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の内部応力は, ほぼストレスフ

Fig. 3 Nitrogen dependence of the inner stress.

リーであった. これに対して, 窒素を 0.5 vol% 含む雰囲気で作製した磁性膜の内部応力は, 圧縮方向に 0.5 GPa ($4 \times 10^8 \text{ N/m}^2$) に増大した. そして, 窒素濃度を 1.0 vol% に増加させても, 0.5 vol% の場合と違いは見られず, 内部応力は圧縮方向に 0.5 GPa であった. このように, 微量の窒素の添加により, 磁性膜の内部応力が増大するが, 1 vol% 未満の濃度では, その大きさは変化しないことがわかる. MIG 型磁気ヘッドを作製するには, 問題にならない内部応力の大きさである.

次に, 窒素含有雰囲気中で作製すると, 磁性膜の内部応力が増大する原因について考察する. これまでに知られている応力の発生原因は, (1) 基板と磁性膜の熱膨張率の差, (2) 薄膜形成過程で生じる膜自身が有する応力, などである. 窒素を添加しても熱膨張が大きく変化することは考えにくく, (1) の原因である可能性は低い. 後者の原因について検討すると, ①体積変化および②表面(または, 界面)効果などが原因として考えられる. Fe-Ta-C 磁性膜中に窒素を添加すると, ① Fe と侵入型固溶体を形成, ③ Fe や Ta と窒化物などを生成, ③ Fe-C や Ta-C 中に固溶するなどの状態で窒素が存在するなどの窒素の状態が考えられる. 磁性膜を窒素含有雰囲気で作製すると, Fe や TaC などの結晶粒子が微細化する. それにより, 磁性膜が緻密化し, 結果として内部応力が増大すると推定される. この変化は, Si_3N_4 薄膜の作製を窒素雰囲気で行うと, 膜の内部応力が減少したり, 用いるターゲットにより膜の内部応力が変化する結果⁽¹⁶⁾とは異なる原因と考えられ, 金属と無機化合物といった材料の違いに起因しているのかもしれない. そこで, 窒素添加が Fe-Ta-C 磁性膜の構造に及ぼす影響についてさらに詳しく調べるために, 次に, X 線回折法による膜の構造解析および透過型電子顕微鏡を用いて組織観察を行うことにした.

(2) 磁性膜の構造解析

0.5 vol% の窒素を含有する雰囲気および Ar 雰囲気で作成したガラス基板上に形成した磁性膜を 823 K で 3600 s 間の熱処理を行った試料の結晶構造を X 線回折法により調べた.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Fe-Ta-C thin films prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen.

Fig. 4にその結果を示す。まず、窒素含有雰囲気で作製したFe-Ta-C磁性膜では、Feの(110)面に起因するシャープなピーク($2\theta=44.5^\circ$)が観測され、この面が優先的に配向していることがわかる。この他に、Feの(211)面に起因する非常に弱いピーク($2\theta=82^\circ$)が観測された。また、TaCについては、(111)面($2\theta=35.5^\circ$)の回折ピーク、およびTaCの200面に起因する非常にブロードなピーク($2\theta=42^\circ$ 付近)が観測された。しかし、金属窒化物(Ta-NやFe-N等)に基づくピークは観測されなかった。これは、1) 窒化物濃度が微量であること、2) 窒化物粒子サイズが微細であること、或いは、3) 窒化物を形成しないでFe中に固溶しているなどが、その原因として考えられる。

次に、Ar雰囲気で作製したFe-Ta-C磁性膜の回折プロファイルについて検討し、窒素含有雰囲気で作製した膜と比較する。まず、Feの回折ピークについては、Feの(110)面に起因するシャープなピーク($2\theta=44.5^\circ$)が観測され、その形状および強度とも窒素含有雰囲気で作製した磁性膜と大きな違いは見られず、(110)面が優先的に配向していることがわかる。しかし、TaCについては、 $2\theta=36^\circ$ 付近に(111)面に起因するピークが、また、 $2\theta=42.5^\circ$ 付近に200面のピークがそれぞれ観測された。これらのTaCの(111)面および200面のピーク形状は、窒素を含む雰囲気で作製することによりブロードになる。特に、TaCの200面のピークの変化が顕著である。このことは、窒素含有雰囲気で作製すると、TaC粒子が微細化することを示している。さらに窒素濃度の高い雰囲気で作製した磁性膜のX線回折プロファイルを測定したが、TaC粒子が微細化しており、TaCの粒子に起因する回折ピークにX線的な違いは見られなかった。

次に、高分解能透過型電子顕微鏡および電子線回折法を用いて、磁性膜の構造をさらに詳細に調べた。試料は、上述のX線回折プロファイルを測定したものと同一である。電子線回折パターンと明視野像をFig. 5に、Feの(110)面の暗視野像をFig. 6に、格子像をFig. 7にそれぞれ示す。ここ

Fig. 5 TEM image of Fe-Ta-C thin film prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen. (light-field image)

Fig. 6 TEM image of Fe-Ta-C thin film prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen. (dark-field image)

Fig. 7 Lattice image of Fe-Ta-C thin films prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen.

Table 1 Results obtained from the electron diffraction pattern analysis.

Measurement value		α -Fe		TaC	
$d(\text{nm})$	I	ASTM: $d(\text{nm})$	hkl	ASTM: $d(\text{nm})$	hkl
0.25 ₁	○ B			0.257	111
0.22 ₁	△ B			0.222	200
0.20 ₀	◎ B	0.202	110		
0.15 ₄	△ B			0.157	220
0.14 ₃	○	0.143	200		
0.11 ₈	○	0.117	211		
0.10 ₁	△	0.101	220		

Intensity : ◎ > ○ > △ B : broad

で、Fig. 7 の暗視野像は、Fig. 6 と同一視野の Fe の (110) 面を中心に取得しているが、対物絞りの関係から TaC の (111) 面および 200 面も同時に取得されている。まず、Fig. 5 の電子線回折パターンの各リングを解析し、各相の結晶構造を調べた結果を Table 1 に示す。結晶相は、TaC 相と α -Fe 相から構成されており、その中で、Fe の (110) 面の回折プロファイルが最も強く、これは上述の X 線回折結果とも良く一致している。この他、Fe については 200 面および (211) 面が観測された。また、TaC については、(111) 面、200 面、および 220 面のパターンが非常にブロードではあるが観測された。しかし、窒化物に起因するパターンは観測さ

れず、格子面間隔を求めると、0.20 nm の結晶粒子が Fe、0.25 nm の粒子が TaC であると考えられる。結晶相中への窒素の侵入(固溶)などによる格子面間隔の変化は見られなかった。

次に、磁性膜の組織については、高分解能 TEM による明視野像結果および暗視野像観察結果を用いて、結晶の粒度分布を調べた。用いた解析手法は、顕微鏡写真に一定間隔で線を引き、ライン上の結晶粒子のサイズを求めるものである。その結果、TaC 粒子については、2~4 nm の範囲に分布しており、中でも 3 nm 程度の粒子が最も多く存在していた。また、Fe は 6~12 nm の範囲に多く分布していた。この結果を既に報告⁽⁷⁾した Ar 雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の構造解析結果と比較する。TaC については、Ar 雰囲気中で作製した膜では、2~5 nm の範囲に分布しており、中でも、4~5 nm の粒子が多く存在していた⁽⁷⁾。これに対して、窒素含有雰囲気で作製した膜は、分布範囲が 2~4 nm であり、その中心が 3 nm であり、窒素を含む雰囲気中で成膜することにより、TaC 粒子が微細化することがわかる。この結果は、上述の X 線回折結果とも良く一致する。次に、Fe の粒子について比較する。Fe の粒子サイズは 6~12 nm の範囲に多く分布しており、この点については、成膜時の窒素の有無による差は見られない。しかし、Ar 雰囲気で作製した磁性膜では、その 1 部に、20 nm の粗大化した Fe の粒子が観測されていた⁽⁷⁾。しかし、窒素含有雰囲気で作製した磁性膜では、このような粗大化した粒子は観測されなかった。このことから、成膜時に窒素を添加することにより Fe の粒子サイズの均一化が図れることがわかる。このように微細化が図れるのは、窒素が Fe 相中に固溶することにより、結晶成長が抑制されるためであると推定した。また、窒素含有雰囲気で作製した磁性膜の熱安定性が向上したのは、窒素添加により結晶成長が抑制され、粒子が緻密化されたためであると考えられる。

以上の X 線回折プロファイルおよび透過型電子顕微鏡観察の結果を解析することにより、窒素含有雰囲気中で成膜すると、TaC 粒子の微細化および Fe の結晶粒子サイズの均一化が図れることを見出した。Fe や TaC 粒子が微細化した結果、磁性膜の耐食性が向上することが期待できる。この点について、次に、検討した。

4. 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の耐食性

前節の検討から、窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜は、Fe の粒子サイズの均一化や TaC の結晶粒子サイズの微細化を図ることができることを見出した。そこで、次に、この膜構造の違いが磁性膜の耐食性に及ぼす影響について調べた。磁性膜の耐食性の評価は、脱気した純水中に磁性膜を浸漬させたときの飽和磁束密度の経時変化により行った。Fig. 8 に得られた結果を示す。Ar 気流中で熱処理(823 K-3600 s)を行った磁性膜を試料として用い、液温は恒温槽により 298 K に一定に保った。まず、窒素を含んでいない Ar

Fig. 8 Immersing time dependence of Bs for Fe-Ta-C thin films prepared in an argon gas atmosphere containing nitrogen.

雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜は、浸漬後 5 min で磁性膜表面に腐食が発生した。そして、時間の経過とともに腐食は成長し、 3.96×10^5 s (110 h) 後には、磁性膜の全面が茶褐色の酸化物もしくは水酸化物に覆われた。その時の飽和磁束密度は、初期値の 65% に減少した。これに対して、窒素含有雰囲気(濃度: 0.3~5.0 vol%) で作製した Fe-Ta-C 磁性膜は、 3.96×10^5 s 以上純水中に放置しても、腐食の発生は見られなかった。このことから、窒素含有雰囲気中で成膜することにより、Ar 雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜より高耐食性を有していることがわかる。

ところで、上記の純水浸漬試験では、Ar 雰囲気で作製した膜と窒素含有雰囲気で作製した膜との耐食性の違いは見出せたが、成膜時の含有窒素濃度に依存した耐食性の違いを評価することができなかった。そこで、窒素濃度と耐食性との関係を調べるために、腐食の進行、特に孔食の進行が加速できる 0.01 規定の塩化ナトリウム水溶液中へ磁性膜を浸漬させ、飽和磁束密度の経時変化を測定した。これは、Fe と TaC の微結晶粒子からなるこの磁性膜において、これらの粒子間で局部電池を形成するためである。成膜時の含有窒素濃度を 0.3~5.0 vol% まで変化させて作製した膜を 7200 s 浸漬すると、発生する腐食に程度の違いはあるものの、窒素含有雰囲気で作製したいずれの Fe-Ta-C 磁性膜全面に微小な孔食が発生した。しかし、飽和磁束密度が変化するほどの腐食にはいたっていない。さらに、この水溶液に 3.96×10^5 s 浸漬すると、0.3 vol% の窒素含有雰囲気で作製した磁性膜では、飽和磁束密度が初期値の 25% の減少、0.5 vol% の場合が 15% の減少、そして、5 vol% の場合が 5% の減少であった。このように、成膜時の窒素濃度が高くなるのに伴い、腐食に対する耐性が向上することがわかる。また、純水中では見られなかった耐食性の違いを、塩素イオンのような腐食性イオンを含む溶液中に試料を浸漬させることにより、腐食反応の速度を純水中より加速、評価することができる。このことから、試料の有する耐食性の違いを明確にするための評価

手法として有効であることがわかる。

最後に、Fe-Ta-C 磁性膜を窒素含有雰囲気中で作製することにより耐食性が向上するメカニズムについて考察する。まず、Fe の粒子のサイズと耐食性との関係について検討する。Ar 雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の TEM 観察結果⁽⁷⁾ から、Fe の粒子サイズは、6~12 nm の範囲を中心に分布しており、中には、20 nm 前後の粗大化した粒子も見られた。これに対して、窒素含有雰囲気中で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の粒子サイズは、上述の TEM 観察から、6~12 nm の範囲を中心に分布している点では大きな違いは見られないが、20 nm 前後の粗大化した粒子は観測されなかった。Fe の結晶粒子サイズと膜の耐食性とは密接な関係にあり、成膜直後の X 線的に非晶質な膜には、0.01N-NaClaq 中に 3.6×10^5 s 以上浸漬させても腐食は発生しない。この膜は、電子顕微鏡的には、格子 2~3 本からなる極微細な粒子から構成されている⁽⁷⁾ ことがわかる。このことから、20 nm 程度の粗大化した Fe の粒子が存在していないと、これを核にした腐食は発生しにくいと考えられる。さらに、上述の X 線回折法による測定から、窒素を含む環境で成膜することにより、TaC 粒子が微細化していた。既報⁽¹⁷⁾ から、Fe の粒子サイズ以外に、TaC の粒子サイズも磁性膜の耐食性に影響を及ぼすことがわかっている。そのため、Fe の粒子サイズの均一化に加えて、窒素含有雰囲気での成膜による TaC 粒子が微細化したことも耐食性向上に寄与していることがわかる。

これまでは、Fe や TaC の粒子サイズに及ぼす窒素の影響、さらに、粒子サイズと耐食性に及ぼす影響について述べてきた。そこで、次に、窒素が磁性膜の耐食性に直接及ぼす影響の可能性について考察する。オーステナイト系ステンレス鋼においては、鋼中の Cr が炭化物を生成すると、その炭化物は結晶粒界に濃縮し、さらに Cr の炭化物が網目状に生成するために、その付近の金属層に Cr の欠乏する領域が生じる。そのために、腐食が生じ易くなることが知られている⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。この欠点を克服するために、ステンレス鋼に窒素を添加し、窒化物を形成する。生成した窒化物は結晶粒子内全体に析出するか、粒界に沿ってアイランド状に窒化物として存在する。そのために、腐食性物質が侵食を続けるための連続的な経路ができにくくなり耐食性が向上すると考えられている⁽²¹⁾⁽²²⁾。これらの知見をもとに、Fe-Ta-C 系の耐食性に及ぼす窒素の影響について考察する。Fe-Ta-C 系の場合、炭素は TaC およびフリーな C として存在している。また、その濃度も先のステンレス鋼の場合と異なり、約 10 at% と多量である。また、フリーな C は、熱処理により、Fe の結晶粒界に析出していると考えられる⁽⁷⁾。その濃度は、先のステンレス鋼の場合より著しく高いため、微量の窒素添加により、腐食が進行する経路を分断するとは考え難い。次に、Fe 相中に窒素が侵入型の固溶体として存在すると、磁性膜の耐食性、特に、孔食に対する耐性を向上できることが知られている⁽¹¹⁾。一方、窒素含有雰囲気で作製した非晶質の Tb-Fe-Co 系光磁気記録膜は、塩化物孔食や湿気腐食等の腐食

に対する耐性が大きく向上することが知られている⁽²³⁾。ここで、磁性膜の耐食性が向上するのは、この窒素含有相中における酸素等の腐食成分の拡散係数が小さいためである。これらの知見をもとに、Fe-Ta-C 合金系について検討する。これまでに Fe と N は固溶体や化合物を形成しやすいことが知られていることから、成膜時に添加した窒素は、Fe 相中で侵入型の固溶体もしくは窒化物として存在し、その濃度は成膜時の窒素濃度の増大とともに高くなると考えられる。そして、先の TaC 粒子の微細化や Fe の粒子サイズの均一化したことによる高耐食化に加えて、Fe 相中への窒素の固溶による耐食性向上の効果も表れているのかもしれない。この点の詳細については、現在のところ不明である。

IV. 結 言

窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の磁気特性、熱安定性、膜構造および耐食性について検討し、以下の結論を得た。

(1) 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜の磁気特性を調べたところ、雰囲気中の窒素濃度の増大とともに飽和磁束密度 B_s および比透磁率 μ は減少し、1.5 vol% 含有で、 $B_s=1.4$ T, $\mu=2000$ (1 MHz) となった。また、保磁力 H_c および磁歪定数 λ_s は、窒素濃度の増大とともに急激に増大し、2 vol% の添加で 80 A/m, $\lambda_s=3 \times 10^{-6}$ となった。

(2) 上記の Fe-Ta-C 磁性膜の熱安定性を熱処理温度と磁気特性の関係により調べると、熱処理温度の増大とともに、 B_s , H_c , μ , λ_s とも大きな変化が見られなかった。しかし、窒素を含まない雰囲気で作製した磁性膜では、磁気特性の劣化が観測され、窒素含有雰囲気での成膜により、磁性膜の熱安定性が向上することを見出した。

(3) 窒素含有雰囲気で作製した磁性膜の構造を X 線回折法により解析したところ、 α -Fe の (110) 面が優先的に配向した膜であり、窒化物などのピークは観測されなかった。TaC 粒子が、窒素含有雰囲気での成膜により Ar 雰囲気で作製した膜より微細化していた。高分解能透過型電子顕微鏡により平面観察を行うと、この磁性膜は、6 nm から 12 nm の Fe の結晶粒子および 2~4 nm の TaC の微結晶の集合体であった。窒素を含まない雰囲気で作製した磁性膜では 20 nm 程度に粗大化した Fe の粒子が見られ、また、TaC 粒子も 2~5 nm と粗大化していた。このように、窒素含有雰囲気で作製した磁性膜を作製することにより、Fe の粒子サイズの均一化および TaC 粒子の微細化が図れることを見出した。

(4) 窒素含有雰囲気で作製した Fe-Ta-C 膜は、雰囲気中の 110 h 以上の間純水中に浸漬しても腐食は発生せず、窒素を含まない雰囲気で作製した Fe-Ta-C 磁性膜 (35% 劣化) に比べて、その耐食性が向上することを見出した。さらに、0.01 規定の塩化ナトリウム水中へ 7200 s 浸漬すると孔食が発生した。3.6 $\times 10^5$ s 浸漬後の飽和磁束密度の劣化率で耐食

性を評価すると、窒素濃度の増大とともに耐食性は向上し、5 vol% の窒素含有雰囲気で作製した膜が最も小さく 5% の劣化であった。

(5) 窒素含有雰囲気で作製することにより耐食性が向上するのは、Fe の 20 nm 程度の粗大化した粒子が存在しないこと、および TaC 粒子が微細化したためであると考えられる。さらに、窒素濃度の増大とともに耐食性が向上したことから、Fe 相中への窒素の固溶も寄与していると推定した。

本研究を進めるのにあたり、材料物性に関し終始御討論いただきました(株)日立製作所映像情報メディア事業部 AV 製造本部熊坂登行氏、三浦岳史氏、稲田健吉氏、山下武夫氏、並びに、(株)日立製作所中央研究所城石芳博氏、同北田正弘氏、同相原 誠氏、同鈴木良夫氏に感謝致します。また、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は、高分解能透過型電子顕微鏡による組織観察を、また、(株)日立製作所中央研究所山本久乃さんには、磁性膜の内部応力の測定を行って頂きました。ここに感謝致します。

文 献

- (1) R. Nakatani and T. Kobayashi: J. Appl. Phys., **66**(1989) 4338.
- (2) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo, N. Kumasaka and K. Shiiki: J. Appl. Phys., **64**(1988) 3157.
- (3) T. Kobayashi, R. Nakatani and H. Nakamura: IEEE. Trans. Mag., **26**(1990) 2338.
- (4) 長谷川直也, 斎藤正路: 電子情報通信学会技術報告, MR89-12(1989), 9.
- (5) 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.
- (6) N. Hasegawa, N. Kataoka, K. Hiraga and H. Fujimori: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 632.
- (7) 桐野文良, 大友茂一, 小磯良嗣, 矢野史子: 日本金属学会誌, **60**(1996), 519.
- (8) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**(1990), 313.
- (9) 斎藤正路, 渡辺利徳, 小池文人, 佐藤俊彦, 小林朋美: 日本応用磁気学会誌, **17**(1993), 283.
- (10) 長谷川直也, 小池文人, 小西孝弘, 中村徳男, 新田敦己: 電子情報通信学会技術報告, MR93-72(1994), 9.
- (11) 日系メカニカル p 83 (1987. 04. 06).
- (12) 腐食防食協会編: 腐食防食便覧, 日刊工業新聞, (1986), pp 1033-1036.
- (13) 太田好光, 峯浦 潔, 吉田 毅, 高橋市郎: 鉄と鋼, **72**(1986), S160.
- (14) 泊里治夫, 中山武典, 藤原和雄, 下郡一利: 鉄と鋼, **72**(1986), S156.
- (15) 藤原俊行, 内田博章, 泊里治夫, 宮地正俊: 鉄と鋼, **72**(1986), S143.
- (16) 桐野文良, 武藤朗子, 太田憲雄: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1485.
- (17) 桐野文良, 大友茂一, 小磯良嗣: 日本金属学会誌, **60**(1996), 1243.
- (18) H. H. Uhlig: Trans. Electrochem. Soc. **87**(1945), 193.
- (19) W. Binda: Trans. Am. Soc. Metals, **41**(1949), 1301.
- (20) H. H. Uhlig and R. W. Revie: 腐食反応とその制御(第3版), 産業図書, 松田精吾, 松島 巖訳, 岡本剛監修, (1984), 309.
- (21) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I (基礎編) 第3版, 丸善, (1981), 13.
- (22) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I (基礎編) 第3版, 丸善, (1981), 10.
- (23) 桐野文良, 武藤朗子, 太田憲雄: 日本金属学会誌, **55**(1991), 706.