窒素添加 Fe/Co 多層膜の熱処理による変化

Changes in Magnetic Properties and Structure of Nitrogen Added Fe/Co Multilayered Films by Annealing

星 陽一・関 雅史・直江正彦*

東京工芸大学工学部, 厚木市飯山 1583 (☎243-02)

*東京工業大学工学部, 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (☎152)

Y. Hoshi, M. Seki and M. Naoe*

Tokyo Institute of Polytechnics, 1583, Iiyama, Atsugi 245-02

*Tokyo Institute of Technology, 12-1, Oh-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152

Annealing treatment of nitrogen added Fe/Co multilayered films was performed in a rotating magnetic field of 500 Oe in a vacuum. Annealing treatment at a proper temperature causes a decomposition of nitride phase such as Fe_4N , Co_4N or $(\text{FeCo})_4\text{N}$ in the film, though the temperature increases from 200°C to 350°C as a layered period d_{layer} increases from 36 Å to 470 Å. Accordingly, the film loses its layered structure and changes to a uniform Fe-Co alloy film.

Changes in magnetization curve of the film with annealing temperature indicate that film with low coercive force is composed of Fe-N and Co-N layers with small magnetic anisotropy and Fe-Co-N layer with large uniaxial magnetic anisotropy. The changes in coercive force H_c with the annealing temperature depend on d_{layer} of the film, though all of the film with d_{layer} above 60 Å has nearly the same minimum H_c value of about 1 Oe.

1. ま え が き

磁気ヘッドの高性能化をめざして, より高い飽和磁化を持った新しい軟磁性薄膜の開発が多くの研究者により進められている¹⁾³⁾. さらに近年, 異なる2種類の薄膜を交互に堆積した多層構造の膜とすることによって, 大きな飽和磁化を持ち, かつ軟磁気特性に優れた膜を実現できることが報告され⁴⁾⁷⁾, 大きな注目を集めている.

我々も同様な観点から大きな飽和磁化を持つことが期待できる Fe-Co 合金^{8),9)}および Fe/Co 多層膜¹⁰⁾, さらにこれらに窒素を添加した膜¹¹⁾を形成し, これらの系で良好な軟磁性膜が実現できないかどうか検討してきたが, 窒素添加 Fe/Co 多層膜で, 保磁力 2 Oe 程度, 飽和磁化 1600 emu/cc の良好な軟磁性膜が得られることを報告した.

本研究ではこの窒素添加 Fe/Co 多層膜を真空中で熱

処理することによりその熱的安定性と軟磁気特性改善の可能性について調べた. その結果, 250°C 以上の熱処理により窒化物相および積層構造の消失が起こるものの保磁力 1 Oe 程度の軟磁性膜が得られることがわかった. 以下に詳細を述べる.

2. 試料膜の形成法と膜の評価方法

2 基の対向ターゲット式スパッタ源を備えた多層膜形成用スパッタ装置¹⁰⁾を用い, 窒素分圧として Fe-Co 合金の単層膜で最も小さな保磁力が得られる 0.5 mTorr (流量 2.9 CCM), 全ガス圧 1.5 mTorr の条件で, 層厚比 ($t_{\text{Fe}}/t_{\text{Co}}$) は 1, 組成変調波長 $d_{\text{layer}} (=t_{\text{Fe}}+t_{\text{Co}})$ を 9~950 Å まで変化させてスライドガラス基板上にスパッタ時間 10 分間で約 3500 Å の膜を形成した. Table 1 に主な膜形成条件を示しておく.

熱処理は真空槽内を 5×10^{-5} Torr 以下に排気した後, 約 500 G の磁界中で試料を 60 rpm の速度で回転させながら 150~400°C の範囲で行った. 温度上昇速度は 100~200°C/h, ホールド時間 2 時間の後自然冷却で試料を冷却した.

膜の結晶構造は X 線回折により, 膜の磁気特性は主に振動試料形磁力計 (VSM) を用いて調べた.

Table 1. Film deposition conditions

Target material	Fe (99.9%)	Co (99.9%)
Target voltage	850 (V)	800 (V)
Input power	850 (W)	800 (W)
Discharge current	1 (A)	
Nitrogen gas pressure	0.5 mTorr	
Total gas pressure	1.5 mTorr	
Layer period d_{layer}	9 ~ 950 Å	
Rotation velocity	40 ~ 0.4 (rpm)	
Thickness ratio of Fe layer to Co layer	$t_{\text{Fe}}/t_{\text{Co}} : 1$	
Deposition time	10 min.	
Film thickness	3000 ~ 3800 Å

Fig. 1. Changes in X-ray diffraction diagrams of the film with annealing temperature.

Fig. 2 Changes in low angle X-ray diffraction diagrams of the film with annealing temperature.

3. 結果と検討

(1) 膜の構造

Fig. 1 に熱処理温度による組成変調波長 d_{layer} が 60 Å と 470 Å の膜の X 線回折ダイアグラムの変化の様子を

示す。熱処理前の膜の X 線回折ダイアグラムには Fe または Fe-Co 合金相からの回折ピークに加えて $\text{Co}_4\text{N}^{12)}$ や Fe_4N , $(\text{FeCo})_4\text{N}$ 相からの回折ピークが認められ、窒化物と金属の混相膜となっているが²⁾、熱処理温度を上げて行くと窒化物相からの回折ピークは、ある熱処理温

Fig. 3 Changes in M-H loops of the film with annealing temperature.

度以上で急激に減少し、最終的には合金相からの回折ピークのみが認められるようになる。この窒化物相が消失する温度は d_{layer} が 36 Å の場合、200°C、60 Å の場合 250°C、470 Å の場合 400°C と d_{layer} が増加するに連れて増加する傾向にあった。この原因は明らかではないが窒化鉄か窒化コバルトで窒素の解離が起こる温度が (FeCo)-N でのそれよりも高いためと考えている。(窒素添加 Fe 薄膜では 400°C の熱処理でも窒化物相は完全には消失しない。)

d_{layer} が 470 Å の熱処理前の膜では Fe_4N に相当する回折ピークは認められないが、250°C~350°C での熱処理によって新たに認められるようになる。このような現象は窒素添加 Fe 薄膜でも観測されることから、熱処理により Fe_4N 結晶の成長が起こるものと思われる。

このような結晶構造の変化に対応して膜の低角 X 線回折ダイアグラムも Fig. 2 に示すように変化する。これより明らかにように低角領域に認められる二つの回折ピーク (第二ピークは Fe と Co 層間に形成される Fe-Co 合金層の周期構造に対応しているものと考えている。) は d_{layer} が 36 Å の膜では 200°C 以上、 d_{layer} が 60 Å の膜では 250°C 以上の熱処理により消失してしまうことがわかる。この結果は熱処理により各層間の相互拡散が促進され、積層構造を持たない均一な合金層膜に変化することを示しているが、ここで注目すべき点は積層構造が認められなくなる熱処理温度が窒化物層が消失する

温度と一致している点である。すなわち、窒素の解離が各層間の相互拡散を促進していると考えることができる。

(2) 膜の磁気特性

(1) で示した膜構造の変化に対応して膜の磁気特性も著しく変化する。Fig. 3 に熱処理による組成変調波長 d_{layer} が 60 Å と 470 Å の膜の M-H 曲線の変化の様子を示す。熱処理なしでも小さな保磁力を持つ d_{layer} が 60 Å の膜では、熱処理前および 300°C までの温度で熱処理した膜すべてで、大きな軸磁気異方性を持つ膜と小さな磁気異方性を持つ膜とを積層した多層膜で観測される特有の M-H 曲線 (異常 M-H 曲線と呼ぶことにする) が観測される。このような M-H 曲線は窒素を添加していない Fe/Co 多層膜や d_{layer} が 10 Å 以下の窒素添加 Fe/Co 多層膜では観測されておらず、 d_{layer} が 20 Å 以上の窒素添加 Fe/Co 多層膜で初めて現れてきた曲線である。さらに熱処理温度を上げ、熱処理温度が 350°C 以上になるとこの異常 M-H 曲線は消失し、さらに 400°C 以上になるとほぼ等方的な膜に変化することがわかる。

一方、 d_{layer} が 470 Å の膜では、熱処理前にはこのような異常 M-H 曲線は認められないが、200°C~300°C で熱処理することにより、異常 M-H 曲線を示す保磁力の小さな膜に変化する。さらに熱処理温度を上げて行き 350°C 以上にすると d_{layer} が 60 Å の膜の場合と同様、異常 M-H 曲線は消失し、400°C 以上での熱処理によりほ

Fig. 4 Changes in coercive force H_c of the film with various d_{layer} with annealing temperature.

は等方性の膜に変化する。膜の飽和磁化は熱処理によりほとんど変化せず 1600 emu/cc 付近の値を示した。

これらの結果より、異常 M-H 曲線は窒素添加あるいは熱処理により保磁力の小さな Fe-N 層と Co-N 層が形成され、この層と一軸磁気異方性の大きな (FeCo)-N 層間との間の磁気的な相互作用により出現したものと考えられる。実際、窒素添加 Fe 単層膜では磁界誘導磁気異方性はほとんど認められないが窒素添加 Fe-Co 合金膜では H_k が最低でも 50 Oe 以上の大きな値を示す。さらに 350°C 以上での熱処理で異常 M-H 曲線がみられなくなるのは、窒素の解離による保磁力の増大と各層間の相互拡散の促進により保磁力の大きな Fe-Co 合金相の割合が増大し最終的に Fe-Co 合金単層膜へと変化して行くためと考えている。

Fig. 1 および Fig. 2 の結果と Fig. 3 の結果とを比較すると、X 線回折で窒化物相が消失し積層構造も認められない熱処理膜、例えば 250°C で熱処理した d_{layer} が 60 Å の膜でも異常 M-H 曲線は観測されることがわかる。このことは X 線的には周期構造が確認できないものの、これらの膜にはまだ積層構造は残っていること、積層構造の膜からほぼ完全な単層膜に変化させるためには最低でも異常 M-H 曲線が認められなくなる温度以上での熱処理 (d_{layer} が 60 Å の膜の場合、350°C 以上) が必要であることを示唆している。

Fig. 5 に容易軸方向で測定した M-H 曲線から得られた保磁力 H_c の熱処理温度による変化の様子を示す。熱処理温度依存性は図のように d_{layer} により大きく異なるものの、 d_{layer} が 60 Å 以上の膜では、保磁力 H_c の最小値は d_{layer} にほとんど依存せず約 1 Oe であった。 d_{layer} が 60 Å と 470 Å の膜では、それぞれ熱処理温度 150°C および 250°C で最小値をとり、窒化物が消失する 250°C および 350°C 以上ではかなりの H_c の増加がみられる。このことは、組成変調波長 470 Å 程度の膜を熱処理する

ことで、熱処理なしの膜よりも軟磁気特性はほぼ同程度であるが熱的安定性に優れた膜を得ることができることを示している。

4. ま と め

本研究では対向ターゲット式スパッタ法で形成した窒素添加 Fe/Co 多層膜を真空中で熱処理し、その構造、および磁気特性の変化の様子を調べ、以下の結果を得た。

(1) 膜中の窒化物相はある温度以上の熱処理により消失するが、この温度は膜の組成変調波長 d_{layer} を増すにつれて上昇する。この窒化物相の消失に伴い、積層構造も認められなくなる。

(2) 窒素添加 Fe/Co 多層膜の磁化特性は組成変調波長に依存して熱処理により大きく変化するが、これは熱処理により Fe-N 層、Co-N 層と大きな一軸磁気異方性を持つ (FeCo)-N 層の磁気特性が変化すること、層間の相互拡散による FeCo 合金相の増加を考えると説明でき、保磁力の小さな Fe-N 層、Co-N 層が形成される場合に特有の M-H 曲線を示すものと考えられた。

(3) 膜の保磁力は窒化物が消失しない熱処理温度で最小値を取る。この温度は組成変調波長が増すにつれて上昇する傾向にあり、 d_{layer} が 60 Å の膜では 150°C、470 Å の膜では 250°C であった。また、窒化物相が消失することによる磁気特性の急激な変化は生じなかった。

文 献

- 1) H. Sakakima, K. Osano and Y. Omata: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3707 (1987).
- 2) N. Terada, Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1451 (1984).
- 3) Ishiwata, Wakabayashi and Matsumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2152 (1987).
- 4) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Otomo and N. Kumazaka: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2746 (1987).
- 5) Y. Nagai and M. Senda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1514 (1987).
- 6) Y. Nagai, K. Yanagisawa and M. Senda: *J. Appl. Phys.*, **64**, 1343 (1988).
- 7) M. Senda and Y. Nagai: *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 672 (1988).
- 8) Y. Hoshi and M. Naoe: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 632 (1986).
- 9) 星, 直江: 日本応用磁気学会誌, **10**, 315 (1986).
- 10) Y. Hoshi, M. Seki and M. Naoe: ICM '88 (Paris), 3pA-19.
- 11) Y. Hoshi, M. Seki and M. Naoe: 12th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (1988), Th3-04.
- 12) M. Matsuoka and K. Ono: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1644 (1986).

1988 年 11 月 24 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録