イオンアシスト蒸着窒化鉄薄膜の磁気特性に及ぼす添加元素の影響

Effects of Additive Elements on Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films Prepared by Ion Assisted Vapor Deposition

高橋誠一郎・辻岡 強・久米 実・松浦宏太郎・三枝紀雄*・喜多英治*・田崎 明*

三洋電機(株)AV 研究所, 守口市大目東町 100 (〒570)

*筑波大学物理工学, つくば市天王台 (〒305)

S. Takahashi, T. Tsujioka, M. Kume, K. Matsuura, N. Saegusa*, E. Kita* and A. Tasaki*

Audio-Video Research Center, SANYO Electric Co., Ltd., 100, Dainichi-higashi-cho, Moriguchi, Osaka 570

*Institute of Applied Physics, Univ. of Tsukuba, Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

Iron nitride films prepared by the ion-assisted vapor deposition method are promising for high density recording media because of their high coercivity. Their structure and magnetic properties were studied as a function of the contents of additive elements which were insoluble with iron such as Cu, Ag or Mg. Prepared films were characterized by VSM, XPS and Mössbauer spectroscopy. The coercivity of FeMgN films showed drastic decrease with the addition of only a small amount of Mg, while that of FeCuN and FeAgN remained nearly unchanged until the concentration of the additive elements reached a certain amount. XPS and Mössbauer studies showed that the nitridation of iron was suppressed only when Mg was chosen as the additive element, this is due to the selective nitridation of Mg in FeMgN films. It was concluded that the decrease in the coercivity of FeMgN was attributable to the decrease in the magnetic separation effect by the paramagnetic iron nitride phase, which presumably segregated along the column in FeN, FeCuN and FeAgN films.

1. はじめに

イオンアシスト蒸着法を用いて, 斜め蒸着により作製した窒化鉄薄膜は, 高保磁力を持ち, かつ優れた耐食性を有することから薄膜型高密度磁気記録媒体としての応用が期待されている^{1), 2)}. これまでに, 膜作製時のイオン照射条件¹⁾や基板温度³⁾およびアニール処理^{3), 4)}が, 窒化鉄薄膜の磁気特性, 結晶構造に与える効果や, Co の添加効果⁵⁾については報告されている. 本報告では, 窒化鉄薄膜に Fe と非固溶な種々の元素 (Cu, Ag, Mg) を添加した場合の効果について述べる.

2. 実験方法

2.1 試料作製

本実験に用いたイオンアシスト 2 元蒸着装置は, Fe と添加元素用の二つの電子ビーム蒸発源, イオン源および基板により構成され, 試料の作製は, Fe と添加元素を基板に斜方蒸着すると同時に窒素イオンビームを照射することによって行った.

2.2 作製条件

試料の作製条件としては,

- ① 窒素ガス圧力 2.0×10^{-4} Torr
- ② イオン電流密度 2.0 mA/cm^2
- ③ 斜方蒸着角 70°
- ④ 膜堆積速度 1200 Å/min.
- ⑤ 膜厚 2500 Å
- ⑥ 基板温度 25°C

をそれぞれ一定とし, Fe に対する添加元素の量を, 0~45 at% の範囲で変化させた.

2.3 膜の評価方法

作製した膜の分析方法としては, 磁気特性は振動試料型磁力計により, 組成は誘導結合型プラズマ発光分光分析 (ICP), X 線電子分光法 (XPS) およびメスバウア分光法により求めた. また, 作製した膜の耐候性を調べるために, 純水中での浸漬テストを行った.

3. 実験結果および考察

3.1 元素添加による磁気特性の変化

Fig. 1 に, 磁気特性の Cu 添加量依存性を示す. Fe に対する Cu の添加量を 0~45 at% まで増加させるに従い, 飽和磁化は単調に減少する. 一方, 保磁力は, 窒化鉄薄膜の場合の 1000 Oe から, Cu 含有量の増加と共に緩やかに減少するが, 角型比 (残留磁束密度/飽和磁束

Fig. 1 Variation of magnetic properties with Cu content.

Fig. 3 Variation of magnetic properties with Mg content.

Fig. 2 Variation of magnetic properties with Ag content.

密度) は約 10 at% で最大となる。

Fig. 2 は、磁気特性の Ag 添加量依存性である。Ag 添加の場合も Cu の場合とほぼ同様で、Ag 添加量の増加とともに飽和磁化と保磁力が減少し、角型比は 5 at% で最大となり、その後減少する。

Fig. 3 に、磁気特性の Mg 添加量依存性を示す。Mg 添加の場合、Cu や Ag を添加した場合とは少し異なった傾向にあり、Mg の添加量が増加するに従い、保磁力と角型比は単調に減少する。一方、飽和磁化は 15 at% Mg 以下では添加量に依存せず、窒化鉄膜の 450 emu/cc とほぼ同じ値を持ち、約 30 at% を越えると減少する。

3.2 分析試料

Cu や Ag を添加した場合と Mg を添加した場合の違いが生じた原因を解明するために、XPS およびメスバウア分析を行った。Table 1 に分析に用いた試料の元素添加量と磁気特性を示す。分析試料は、各元素とも添加量が 10 at% のものを使用した。表より明らかなように、Mg 添加膜の試料の保磁力と角型比が、他と比べて最も低い値を示している。

3.3 XPS 分析

Fig. 4 は、各試料の Fe の XPS スペクトルを比較したものである。純 Fe 膜の場合には、 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 準位は 707

Table 1 Magnetic properties of the examined films

	X Content (at.%)	Magnetic properties		
		H _c (Oe)	S	M _s (emu/cc)
FeN	0	1000	0.50	450
FeCuN	10	930	0.66	400
FeAgN	10	650	0.48	400
FeMgN	10	450	0.29	480

eV で鋭いピークを持つ。窒化鉄薄膜の場合は、膜中に窒化された Fe が存在するため、Fe 膜に比べピークはブロードになりショルダーが高エネルギー側へ化学シフトしている。

Ag 添加膜および Cu 添加膜の場合、FeN 膜とほぼ同様なスペクトルを示していることから、これらの膜中の Fe 原子の化学結合状態は、FeN 膜中の Fe 原子とほとんど同じと考えられる。一方、Mg 添加膜の場合、他の 3 者に比べて、高エネルギー側へのショルダーの化学シフトが小さいことから、窒化された Fe 原子数が減少して

Fig. 4 XPS spectra of the prepared films.

いることがわかる。これは、Mg を添加することによって、Fe 原子の窒化が抑制されたためと考えられる。

また、膜中の窒素含有量は、いずれの元素 (Cu, Ag, Mg) を添加しても、窒化鉄薄膜の場合とほとんど変わらず約 13 at% で一定となっている。

3.4 メスバウア分析

Fig. 5 に、各試料のメスバウアスペクトルを示す。各試料ともフェロ磁性と常磁性のスペクトルから構成されていることがわかる。フィッティング解析の結果、フェロ磁性のスペクトルは、約 330 kG の内部磁場を持つことから、 α -Fe 相によるものと考えられる。一方、常磁性のスペクトルは、 ϵ -Fe₂₋₃N 相と δ -Fe₂N 相のスペクトルが重化したものであると思われる。ここでスペクトルの面積比から求めた、膜中のフェロ磁性相と常磁性相の相対存在比 (%) は、

Ag 添加膜 20 : 80

Cu 添加膜 30 : 70

Mg 添加膜 40 : 60

である。同一条件で作製した窒化鉄薄膜では 20 : 80 となるので、Mg を添加した場合は、常磁性 ϵ , δ 相を生成しにくいことがわかる。この結果は、先ほどの XPS に

Fig. 5 Mössbauer spectra of the prepared films.

Fig. 6 The decrease in saturation magnetization (M_s) with immersing time in water.

において、Mg 添加膜が最も、窒化による Fe の化学シフトが少なかった事実とよく一致している。

以上のように、XPS およびメスバウア分析から、窒化鉄薄膜に Mg を添加すると、Fe の窒化が抑制されることがわかった。この原因の一つとして、Fe よりも Mg の方が窒化されやすいため、膜形成時に Mg が優先的に窒化されることが考えられる。一方、Cu、Ag の場合は、Fe よりも窒化されにくいため、Fe の窒化を抑制しないと考えられる。

3.5 Mg の添加効果

以上のことから、Mg 添加膜の飽和磁化が、Cu および Ag の場合のように添加量とともに単調減少しなかった理由は、Mg の添加により Fe の窒化が抑制され、 ϵ 相、 δ 相などの常磁性窒化鉄相の存在比が減少したためと思われる。また、窒化鉄薄膜の高保磁力の起源は、

- ① 斜め入射蒸着による形状磁気異方性
- ② 常磁性窒化鉄相 (ϵ , δ 相) によるフェロ磁性相の磁気的分離

と考えられるので、 ϵ , δ 相が生成されにくい Mg 添加膜では、②の分離効果が低下し、保磁力や角型比が大幅に減少したと思われる。

3.6 Cu, Ag の添加効果

Cu や Ag を微量添加することにより、窒化鉄薄膜の角型比が向上するが、両者の保磁力と角型比の添加量依存性には若干の違いを生じている。Cu および Ag の

XPS スペクトルからは窒化物の形成を示唆する化学シフトが見られず、両者とも膜中では化合状態にはないと考えられる。X 線回折では、いずれの試料もブロードな回折パターンを示したが、膜中での Cu および Ag の状態（相分離し α -Fe 相周囲に偏析しているか、もしくは、Fe と強制固溶体を形成しているかなど）は明確ではない。前述のように、Cu および Ag の添加で保磁力と角型比の添加量依存性に違いを生じた原因は、現段階では明らかではないが、Fe に対する Cu と Ag の固溶度の違いなどが反映しているかもしれない。

3.7 純水浸漬テスト

Fig. 6 は、各種 FeN 系薄膜を純水浸漬テストした場合の飽和磁化の変化である。Cu や Ag を添加した場合、窒化鉄薄膜と同様に、15 日間の間、飽和磁化、表面状態とも何ら変化が見られず良好な耐候性を持つ。これに対し、Mg 添加膜では、Fe 膜と同様に大きく減磁変化を示す。この理由は、Mg 添加膜では、耐候性の高い窒化鉄相よりも、水に酸化されやすいイオン性結晶 Mg_2N_3 が、優先的に形成されているためと思われる。

4. ま と め

最後に、本研究結果をまとめると、

- (1) Mg 添加により Fe の窒化が抑制される。これは、Fe よりも窒化されやすい Mg が優先的に窒化されるためと考えられる。
- (2) Cu, Ag の添加 (5~10 at%) により窒化鉄薄膜の角型比が向上する。

文 献

- 1) K. Umeda, E. Kita and A. Tasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 591 (1986).
- 2) M. Kume, T. Tsujioka, K. Matsuura, Y. Abe and A. Tasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3633 (1987).
- 3) 高橋誠一郎, 辻岡 強, 久米 実, 松浦宏太郎, 阿部祐三: 日本応用磁気学会誌, **12**, 321 (1988).
- 4) M. Kume, S. Takahashi, T. Tsujioka, K. Matsuura, and Y. Abe: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-24**, 3003 (1988).
- 5) S. Takahashi, K. Umeda, E. Kita and A. Tasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3630 (1987).

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録