Fe-X-N (X=Zr, Hf, Nb, Ta) 薄膜の磁気特性

Magnetic Properties of Fe-X-N (X=Zr, Hf, Nb, Ta) Films

中西寛次・清水 治・吉田 敏

富士写真フイルム(株), 神奈川県足柄上郡開成町宮台 798 (〒258)

K. Nakanishi, O. Shimizu and S. Yoshida

Fuji Photo Film Co., Ltd., 798, Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa 258

To obtain ultra fine grains of α -Fe sputtered films of Fe-X-N (X=Zr, Hf, Nb, Ta), ternary systems in which each element X had strong affinity for nitrogen and ability of amorphous formation were prepared and the dependence of soft magnetic properties on composition of films was investigated. Good soft magnetic properties and high saturation flux density B_s were obtained in each system. In particular, Fe-Zr-N and Fe-Hf-N systems had a widespread soft magnetic region and exhibited zero magnetostriction and high B_s up to 16 kG at a certain composition.

Key words: magnetic recording, micro crystalline, Fe-X-N (X=Zr, Nb, Ta), soft magnetic property, thin film, high saturation flux density

1. はじめに

磁気記録の高密度化の要請から狭ギャップ磁気ヘッドの開発が進められており、これに用いる高飽和磁束密度軟磁性材料をFe基の微細結晶粒組織によって得る試みがここ数年なされてきている^{1)~3)}。これらは、微結晶相の種類や数、微細化の手段がそれぞれ異なっているが、100 [Å]程度の磁氣的につながった微結晶粒を用いている点では共通している。

筆者らは、このような軟磁性薄膜を開発するに当たって、単層膜でも軟磁性が得られる可能性のある、非晶質相から微結晶粒を析出させる方法を選び、FeにFeの非晶質化を促進し、かつ α -Feとは固溶しない元素を添加した合金系を検討してきた⁴⁾。その結果、FeにNと、Nとの親和力が強く、かつ非晶質形成能の高い元素とを添加したFe-X-N (X=Zr, Hf, Nb, Ta) 系合金膜において優れた軟磁気特性を示す組成域が存在することを見いだした。そこで本報告ではこれらの合金系の組成と軟磁気特性の関係を示す。

2. 実験方法

試料は、Fe-X二元合金ターゲットを用い、スパッタ

ガス中のN₂分率(N₂/(Ar+N₂))を変えることによって、RF2極スパッタ法で作製した。基板は、透磁率の測定用には非磁性フェライト基板を、その他には単結晶サファイア基板を用いた。熱処理は磁気ヘッドの製造工程から耐熱性を考慮し550°Cで約10 [Torr]のN₂雰囲気、1.1 [kOe]の磁界中で行った。保磁力 H_c は50 Hz BHトレーサー、飽和磁束密度 B_s はVSM、透磁率 μ_r は8の字コイルを用いて測定し、飽和磁歪 λ_s は膜に加えた外部応力と異方性磁界 H_k の関係から求めた。また、FeとXはICP発光分光分析、Nはインドフェノール吸光光度法によって求め、膜の構造はCu-K α 線回折によって調べた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1~4に、XをそれぞれZr, Hf, Nb, Taとした場合の、Fe-X-N系合金膜の組成と軟磁気特性の関係を示す。Fig. 1, 2よりXがZr, Hfの系ではNとXの比が2:1から1:1の間で、飽和磁歪 λ_s が 10^{-6} オーダーで正から負へと反転し、 H_c が1 [Oe]以下、 B_s の最高値が16 [kG]という良好な軟磁性領域があることが分かる。XがNbの系では軟磁性域が狭く、最適組成の H_c が1 [Oe]以上、 λ_s の値も $+1.5 \times 10^{-6}$ 程度であり、Zr, Hf系より優れているとは言えない。XがTaの系の軟磁性域は、Zr, Hf系と似たような傾向で B_s も16 [kG]を達成しているが、 H_c 1 [Oe]以下の範囲がやや狭く、磁歪が正の領域でのみ低 H_c が実現されている。

次に各合金系の代表的な軟磁性組成の膜の、透磁率の周波数特性をFig. 5に示す。Zr, Hf系では1 MHzでそれぞれ7000, 3000, 10 MHz以上でもかなり伸びているのに対して、Ta系では特に高域特性が悪く、Nb系では全域で低い。以上のように、軟磁気特性はZr, Hf系ではかなり良好であるが、Nb, Ta系ではこれよりやや劣っている。

Fig. 6, 7は、Fe-X-N系合金膜のXをそれぞれZr, Hfとした場合およびNb, Taとした場合の550°C, 4時間熱処理前後の膜中N含有量と B_s の変化を膜中のX組成

Fig. 1 Composition dependence of H_c , B_s , and λ_s for Fe-Zr-N films annealed at 550°C.

Fig. 2 Composition dependence of H_c , B_s , and λ_s for Fe-Hf-N films annealed at 550°C.

Fig. 3 Composition dependence of H_c , B_s , and λ_s for Fe-Nb-N films annealed at 550°C.

Fig. 4 Composition dependence of H_c , B_s , and λ_s for Fe-Ta-N films annealed at 550°C.

に対して示している。N含有量は、図中の式の n/x 、すなわち、X原子1個当たりに対するN原子の数で示してある。製膜時の N_2 分率は、いずれも10%とした。また実線が熱処理前の状態を、破線が熱処理後の状態を示している。図よりZr, Hf系では熱処理でNが減少し n/x 比がほぼ一定値になること、 B_s は3~4 kG増加し、 $x=0$ への外挿値は、ほぼ α -Feの B_s の値となることが分かる。これに対して、Nb, Ta系では軟磁性が得られなかった低Taの場合に n/x が低下しているが、それ以外では

熱処理の前後で変化がなく B_s もZr, Hf系のようにきれいな変化をしていない。

Fig. 8に、それぞれの合金系のほぼ軟磁性領域の膜のX線回折パターンを示す。as-depo. の膜のX線回折パターンは、いずれも非晶質的構造を示すハローパターンであったが、熱処理後にはX元素の窒化物と α -Fe(110)とに対応するブロードなピークが現れており、 α -Feの微結晶が析出していることが分かる。また図には示していないが広角でのピークがほとんど見られず、 α -Fe微

Fig. 5 Frequency dependence of relative permeability for Fe-X-N films.

結晶のほとんどは(110)面配向していると考えられる。この α -Fe微結晶の粒径はこのピークの半値幅や電子顕微鏡観察の結果から、数10から200 [Å]程度であることが分かった。いずれの系でも、軟磁性領域内では組成を変えてもX元素の窒化物と α -Feのピークが、ブロードなまま、その強度が若干変化するだけである。特にZr, Hf系では軟磁性域が広いので、広範囲の組成で、このようなブロードなピークが観察される。

これに対して、軟磁性領域から組成がずれると、X元

素と α -Feのいずれかのピークがシャープになったり、新たにX元素とFeの化合物に対応するピークが現れたりする。Fig. 9にNb系の種々の組成のX線回折パターンを示す。Nb系では他の系に比べ、わずかな組成のずれでもNbとFeの化合物が析出しやすく、これが軟磁性の劣化に関係していると考えられる。

100 [Å]程度の粒径の微結晶合金において軟磁性が出現する機構の詳細は、いまだ明確ではないが、無配向あるいは面配向した強磁性微結晶粒が結晶粒間の交換結合を失わないように近接することによって巨視的な異方性を低下させ軟磁性が得られているとするモデルが考えられている^{5),6)}。本合金系も、このような軟磁性条件を満たす α -Fe微結晶組織が熱処理によって得られていると考えられるが、このような組織を得るためには、非晶質相から微結晶相を析出させる際にFeの化合物を形成させない必要がある。このような析出条件は、すでに長谷川らによって報告されているFe-Ta-C膜⁷⁾と非常に良く似ている。

Fig. 10に、Fe-Zr-N, Fe-Zr膜の熱処理前後のX線回折パターンの変化を示す。この図から、Nを含まない膜では、550°C熱処理でも変化がないが、Nを含む場合には、良好な微結晶の析出が生じていることが分かる。すなわちNは、初め非晶質形成元素として膜中に含まれるが、ある温度以上の熱処理ではX元素と結合し、組成ゆらぎを生じさせ α -Fe微結晶を形成しやすくして

Fig. 6 Composition dependence of n/x ratio and B_s for Fe-X-N films (X=Zr, Hf).

Fig. 7 Composition dependence of n/x ratio and B_s for Fe-X-N films (X=Nb, Ta).

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Fe-X-N films (X=Zr, Hf, Nb, Ta) annealed at 550°C.

いると考えられる。また、このような結晶化過程では、Xの窒化物が単純で一種類であれば、結晶化がある温度でいっせいに生じ、均一な微結晶が析出しやすいため良好な軟磁性が得やすくなると考えられる。Zr, Hf系では軟磁性領域が広く良好な軟磁性を示すが、Nb系で軟磁性域が狭く、また軟磁性域内でも特性がそれほど良くないこと、Ta系で透磁率の周波数特性があまり良くないことは、結晶化によって析出するXの窒化物がZr, Hf系ではX:Nが1:1で単純な一種類であるのに対して、Nb, Ta系では、X元素とNの比が単純でないことと対応していると考えられる。後者の場合は、窒化物形成の過程も単純ではなくα-Fe以外のFeの化合物も析出しやすく、α-Fe微結晶の成長も不均一になりやすいと考えられる。

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of Fe-Zr-N and Fe-Zr films.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Fe-Nb-N films with various compositions annealed at 550°C.

4. まとめ

Fe-X-N系合金膜 (X=Zr, Hf, Nb, Ta) を作製し 550°C熱処理後の磁気特性を調べたところ、以下のことが分かった。

(1) 単層で良好な軟磁性組成範囲があり、特に FeZrN 膜で、 B_s 16 kG, 5 MHz の透磁率 3000 以上、耐熱温度 550°C 以上の特性が得られた。

(2) 軟磁性は非晶質相から析出した、数 10 から 200 [Å] 程度の、微細結晶粒組織によって得られる。

(3) X が Zr, Hf の系では、熱処理によって N 量が減少し、この過程で適切な α-Fe 微結晶が析出し、良好な軟磁性を示すものと考えられる。

(4) X が Nb, Ta の系も良好な軟磁性を示す組成域が存在するが、熱処理によっても組成の変化はほとんどなく、微結晶の形成過程が Zr, Hf を含む系と異なると考えられ、軟磁性はやや劣る。

文 献

- 1) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 2) T. Kobayashi, R. Nakatani, S. Ootomo, N. Kumasaka and M. Shiiki: *J. Appl. Phys.*, **64**, 3157 (1988).
- 3) 長谷川直也, 斎藤正路: 電子情報通信学会技術研究報告, MR89-12 (1989).
- 4) 中西寛次, 清水 治, 吉田 敏: 日本金属学会秋期大会講演概要集, p. 420 (1990).
- 5) 高橋 研, 上住洋之, 島津武仁, 佐藤武信, 高橋 実, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **14**, 305 (1990).
- 6) H. Hoffmann: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1790 (1964).
- 7) 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**, 319 (1990).

1990年12月3日受理, 1991年2月28日採録