微結晶 Fe-Al-Ta-C 膜の軟磁気特性と耐食性

Soft Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Nanocrystalline Fe-Al-Ta-C Films

斎藤正路・渡辺利徳・小池文人・佐藤俊彦・小村朋美

アルプス電気(株)新潟事業部, 新潟県長岡市東高見 1-3-5 (〒940)

M. Saito, T. Watanabe, F. Koike, T. Sato and T. Komura

Niigata Division, Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5, Higasitakami, Nagaoka, Niigata 940

The effects of adding Al to sputtered nanocrystalline Fe-Ta-C films on the structure, soft magnetic properties, and corrosion resistance of the films were investigated. The films were crystallized from an amorphous state to a nanocrystalline state in which ultrafine TaC particles were dispersed. Most of the Al in the films was dissolved in α -Fe after crystallization. When the Al concentration was increased, the high-frequency permeability improved owing to the increase in electrical resistivity. The thermal stability of the soft magnetic properties also became higher than that in Fe-Ta-C films, and the corrosion resistance of the films improved sufficiently probably because of the dissolved Al in α -Fe. An $\text{Fe}_{66.6}\text{Al}_{10.6}\text{Ta}_{10.5}\text{C}_{12.3}$ nanocrystalline film after annealing at 823K exhibited a high saturation magnetization of 1.25 T, a high permeability of 3200 at 1 MHz, a high electrical resistivity of $1.32\mu\Omega\cdot\text{m}$, and excellent corrosion resistance and noble pitting potential.

Key words: nanocrystalline, carbide-dispersed material, $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0-0.36$), soft magnetic film, high-frequency permeability, excellent corrosion resistance

1. はじめに

近年、磁気記録の高密度化、高周波化、高速化に伴い、磁気ヘッド用材料の特性として、高飽和磁化、高透磁率と高耐熱性、高信頼性の要求が高まっている。著者らは、非晶質 Fe-M-C (M=Zr, Hf, Nb, Ta など) 膜を熱処理して結晶化させることにより、M の超微細炭化物粒子が分散したナノ結晶組織が得られ、高飽和磁化と高透磁率の特性を示し、高温プロセスを必要とする磁気ヘッドに適していることを既に報告した^{1), 2)}。また、Fe-Nb-N³⁾、Fe-Zr-B⁴⁾ 膜でも熱処理後にナノ結晶組織が得られ、優れた軟磁気特性を示すことが報告されており、磁気ヘッド用材料としての鉄系ナノ結晶材料の開発が盛んに行われている。

しかしながら、上記鉄系ナノ結晶材料は鉄の含有量が多く、また磁性を担う相が純 α -Fe に近く、その相が析出しているということもあり、磁気ヘッドへの応用を考えた場合、膜の信頼性と耐食性に関して十分な評価が必要がある。

Al は α -Fe への固溶範囲が広く⁵⁾、磁歪をあまり大きくすることなしに α -Fe の結晶磁気異方性定数を低下させる元素であり⁶⁾、電気抵抗を高める効果もあり⁶⁾、耐食性を向上させることも知られている⁷⁾。したがって、Al を添加することにより、真正な結晶磁気異方性定数の低下による軟磁気特性のよりいっそうの向上と、電気抵抗が高くなることによる透磁率の高周波特性の向上および、耐食性の向上が期待できる。本研究では非晶質 Fe-Ta-C 膜に Al を添加したときの、結晶化後の膜構造、軟磁気特性、耐食性の変化について検討を行った。

2. 実験方法

rf 2 極スパッタ装置により、 $\phi 5''$ の純鉄ターゲットに Al, Ta, グラファイトのチップを配置した複合ターゲットと FeAlTaC 合金ターゲットを用いて結晶化ガラス基板(水冷)上に 5~6 μm 厚の膜を作製した。スパッタの際の到達圧は $6.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下、rf 入力は $2.4 \times 10^4\text{W/m}^2$ 、Ar 圧は 0.67 Pa とした。熱処理は真空中で固定磁界中、あるいは無磁界中で行った。

膜組成は燃焼赤外吸収法と ICP により分析し、飽和磁化とキュリー温度は VSM、結晶化温度は DSC で測定し、比透磁率と実効比透磁率は 8 の字コイル法(励磁場 0.8 A/m)、保磁力と異方性磁界は DC B-H トレーサー、飽和磁歪は光テコ法、比抵抗は四探針法により各々室温で測定した。膜構造は単色化した Co-K α 線を用いた X 線回折で調べ、平均結晶粒径はピークの半値幅から Sherrer の式を用いて求めた。

膜の耐食性は、60°C 95% RH 状態での 500 時間保存試験と、室温における生理食塩水への 500 時間浸漬試験

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Fe-(Al)-Ta-C films annealed at 953K.

および、ポテンショスタットを用いた電気化学的な分極試験を行うことにより評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 膜構造

Ta を 9.6~11.2at%, C を 11.0~12.7at% に固定し, Fe 置換で Al を 28.7at% まで添加したときの, 953K 熱処理後の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれの膜も as depo. では非晶質であることが確認され, 熱処理後では α -Fe と TaC のブロードなピークしか認められなかった。また, DO₃ 相の存在を示す {111} 超格子回折ピークは認められなかった。

Fig. 2 に as. depo. で非晶質であった膜の結晶化温度 T_x と, 823K と 973K で熱処理し結晶化させた膜のキュリー温度 T_c の Al 濃度依存性を示す。 T_x は Al 濃度に依存せず, 765K 前後であった。 T_c は両温度とも Al 濃度とともに低下した。 Fe-Ta-C 膜の 973K 熱処理後の α 相は pure-Fe に近く⁸⁾, 973K 熱処理後の T_c の Al 濃度依存性は, Fe-Al 合金の T_c 変化⁶⁾にはほぼ一致する結果になった。 また, 823K 熱処理後の α 相には微量の炭素が過飽和に固溶⁹⁾しているため, T_c が低下していることがわかっている。 したがって, 973K 熱処理後の α 相は, 添加した Al のほとんどが固溶した α -Fe(Al) になっており, 823K 熱処理後の α 相は, 添加した Al の相当量と微量の炭素が固溶した α -Fe(Al, C) になっているとみせる。

Fig. 3 に, X 線回折より求めた 823K 熱処理後の α 相の格子定数の Al 濃度依存性を示すが, この結果も α 相が α -Fe(Al, C) になっていることを裏付けている。

Fig. 2 Crystallization temperature and Curie temperature as functions of Al concentration.

Fig. 3 Lattice parameter of the α -phase as a function of Al concentration.

3.2 軟磁気特性

Fig. 4 に無磁界熱処理後の $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{-Ta-C}$ 膜の飽和磁化 I_s , 飽和磁歪 λ_s , 比抵抗 ρ , α 相の平均結晶粒径 D , 保磁力 H_c の Al 濃度依存性を示す。 I_s は Al 濃度とともに低下するが, Al を Al/(Fe+Al) で 0.25 添加しても 1.0T を示した。 λ_s は Fe-Ta-C 膜の -0.2×10^{-6} から Al 濃度とともにプラス側に大きくなり, Al/(Fe+Al) = 0.25 の付近で極大を示した後, 低下した。 Al/(Fe+Al) = 0.25 付近で極大値をとる挙動は, Fe-Al 合金⁶⁾と一致している。 ρ は Al 濃度とともに大幅に増大したが, この傾向も Fe-Al 合金⁶⁾と一致している。 D は Al 濃度とともに小さくなり, 953K 熱処理後でも 10 nm 以下とな

Fig. 4 Changes in (a) saturation magnetization and magnetostriction, (b) electrical resistivity and grain size of the α -phase, and (c) coercivity, as a function of Al concentration.

た。結晶化温度は前述したとおり、Al 濃度に依存していないことから、結晶化後の粒成長速度が Al 濃度とともに遅くなったとみなせる。

一方、保磁力は Al を Al/(Fe+Al) で 0.36 まで添加しても変化せず、823K、953K 熱処理後も 80 A/m 以下の値を示した。膜中の Al は、その相当量が α -Fe に固溶し、 Al_4C_3 などの化合物が形成されていないため、Al を添加しても基本的に膜構造が変化していないことが、Fe-Ta-C 膜と同程度の低保磁力を示す理由と考えられる。

さて、Al の添加で結晶化後の粒成長速度が緩慢になったため、保磁力の耐熱温度の向上が期待できる。Fig. 5 は Al を Al/(Fe+Al) で 0, 0.141, 0.358 と増やした時の熱処理温度と保磁力の関係および、その時の α 相の平均結晶粒径を示したものである。ある熱処理温度で急激に保磁力が大きくなる傾向はどの組成も同じであるが、約 80 A/m になる温度は Al 濃度とともに 973K、1023K、1073K と高くなった。 α 相の真正な結晶磁気異方性定数 (K) が低下すると、実効的な結晶磁気異方性定数 (K_{eff}) の粒径依存が純化するので^{10), 11)}、 α 相に Al が固溶したことにより、粒径がある程度粗大化しても低保磁力を示すであろうと予想したが、保磁力が 80 A/m に

Fig. 5 Annealing temperature dependence of (a) the coercivity and (b) the grain size of the α -phase.

なったときの α 相の平均結晶粒径は Al 濃度には依存せず、いずれの組成も 15 nm 程度であった。したがって、耐熱温度が向上した理由は、 α 相に Al が固溶したことによる真正な結晶磁気異方性定数が低下した寄与よりも、Al 濃度とともに粒成長速度がより緩慢になったことの寄与が大きいとみなせる。

次に、実効比透磁率の周波数特性についての結果を示す。Fig. 6 は 823K 固定磁界中熱処理後の、磁化困難軸方向の実効比透磁率である。Al を 10.6at% 添加することにより、1 MHz の値は Fe-Ta-C 膜の 4540 から 3110 に低下したが、20 MHz の値は 630 から 1050 まで向上した。Al の添加により、磁界中熱処理によって誘起された膜面内の一軸異方性 H_k が 140 A/m から 260 A/m に大きくなったことと、飽和磁化 I_s が 1.52T から 1.25T まで低下したことにより、理想的な磁化の一斉回転から予想される $\mu = I_s / (H_k \cdot \mu_0)$ が低下したこと、および飽和磁歪 λ_s が $+0.3 \times 10^{-6}$ から $+8.4 \times 10^{-6}$ まで大きくなったため、逆磁歪効果による劣化量が大きくなったことが 1 MHz での低下をもたらし、逆に Al の添加で比抵抗が $0.60 \mu\Omega \cdot m$ から $1.32 \mu\Omega \cdot m$ に増加し渦電流損失が低減したことが、20 MHz での向上をもたらしたと考えられる。

最後に、Al を 7~9at% に固定したときの、823K 固定磁界中熱処理後の磁化困難軸方向の 1 MHz の比透磁率 $|\mu|$ の擬 3 元図を Fig. 7 に、その時の飽和磁歪を Fig. 8 に示す。8~14Ta, 9~18C の広い組成領域にわたって $|\mu| \geq 1000$ が得られ、中心組成では 4000 以上の値を示した。Fe-Ta-C 膜の同様の 3 元図²⁾と比較して、as depo. での非晶質形成範囲は Al を添加しても変化し

Fig. 6 Frequency characteristics of relative permeability.

Fig. 7 Composition dependence of the relative permeability for Fe-Al-Ta-C (Al = 7~9 at%) films annealed at 823K.

ていない。したがって、Al は非晶質化には寄与しておらず、前述した結晶化温度が Al 濃度に依存していない結果も理解できる。また、1000 以上の値を示す組成領域は Al の添加でほとんど変化していない。したがって、7~9at% の Al は比透磁率の低下をほとんど招いていないと言える。一方、比透磁率が高い領域での飽和磁歪 λ_s は $+3 \sim 8 \times 10^{-6}$ であり、ゼロ磁歪領域と高透磁率領域は一致しなかった。両者が必ずしも一致しないということは、すでにいくつかの炭化物分散型ナノ結晶膜において報告されており^{1), 2), 12), 13)}、ナノ結晶膜において高い透磁率を得るためには、飽和磁歪と真正な結晶磁気異方性定数の低減よりも、微細で均一な結晶組織を得ることによるナノ結晶粒間の磁気的な結合を強く保つということが第一命題であることを示唆している。

しかしながら、飽和磁歪が大きいと膜に応力が加わった場合、磁気弾性効果による透磁率の劣化が懸念される。実際、Fig. 9. は結晶化ガラス基板の熱膨張係数 α

Fig. 8 Composition dependence of the magnetostriction for Fe-Al-Ta-C (Al = 7~9 at%) films annealed at 823K.

Fig. 9 Relation between the relative permeability and the coefficient of thermal expansion of the substrate.

(373~873K) を 101 から $132 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ まで変化させた時の、873K 固定磁界中熱処理後の 1 MHz の透磁率の結果であるが、磁歪が $+0.3 \times 10^{-6}$ の Fe-Ta-C 膜の透磁率は基板 α への依存性がほとんどないの比べ、磁歪が $+8.4 \times 10^{-6}$ の Fe-Al-Ta-C 膜の透磁率は基板の α が 110×10^{-7} 付近で極大値を示す結果になった。この時の B-H ループカーブを見ると、 α が 121×10^{-7} と 132×10^{-7} の基板の膜は、垂直異方性を示唆する 2 段階ループになっており、熱処理後に圧縮応力が膜に残った結果、磁気弾性効果により膜面垂直方向に成分をもつ磁化が発生し、透磁率が低下したのと考えられる。したがって、膜応力を小さく抑えないと、逆磁歪効果による透磁率の低下が生じてしまう。

なお、Fig. 9 以外の実験は、 α が 110×10^{-7} の基板を用いて行った。

Fig. 10 Change in the weight of films annealed at 823K during a test in which they were soaked in 0.9% NaCl solution at room temperature.

3.3 耐食性

次に、膜の耐食性について結果を示す。Fig. 10 は、823K で 1.8Ks の熱処理を施した膜を、生理食塩水（室温）に 500 時間まで浸漬した時の、膜質量の減少率を示したものである。500 時間浸漬後の Fe-Ta-C 膜の質量は 42.2% 減少し、溶液中に膜が溶解していく腐食の進行が認められたが、Al を添加することにより耐食性が向上し、10.6at% Al の膜は 500 時間浸漬しても膜質量減少率は 0% であり、光学顕微鏡で観察した限りにおいて、膜の表面腐食も全く認められなかった。この膜の磁気特性は、 $I_s = 1.25T$, $|\mu|(1\text{ MHz}) = 3200$, $\rho = 1.32\mu\Omega\cdot\text{m}$ であり、高飽和磁化と高透磁率を兼ねそなえている。

また、Fig. 10 と同じ組成、熱処理条件の膜を 60°C 95% RH の状態に 500 時間保存した時の、膜質量減少率と飽和磁化減少率の測定も同様に行ったが、Fe-Ta-C 膜を含めたすべての試料において、測定誤差範囲内の減少率であり、高温高湿状態では腐食による膜質量の減少と飽和磁化の減少は生じないことが確認できた。

Al の添加で耐食性が向上した理由を調べるため、同様の熱処理を施した膜のアノード分極曲線の測定による、電気化学的な評価を行った。電解液には、 $0.5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ を含む pH 8.45 のホウ酸緩衝溶液（ N_2 脱気処理）を用い、飽和カロメル電極（SCE）を基準として、 -1500 mV で 300 秒のカソード還元処理を行った後、

Fig. 11 Pitting potential of films annealed at 823K relations in a pH 8.45 boric-borate buffer solution containing $0.5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ at 295K.

平衡電位からアノード側へ 40 mV/min で掃引し、分極曲線を測定した。測定した全ての試料が不動態化挙動を示し、孔食電位 V_c が存在した。Fig. 11 に孔食電位の結果を示す。なお、孔食電位は不動態化挙動後の電流が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ になったときの電位で定義した。孔食電位は Al 濃度とともに貴になり、生理食塩水浸漬試験における耐食性の向上を裏付ける結果が得られた。2 相分散型合金においては、平衡電位が貴の相がカソード、卑の相がアノードとなるガルバニ腐食が進行する可能性があるが^{(14), (15)}、添加した Al の相当量が $\alpha\text{-Fe}$ に固溶したことにより、 α 相自身の耐食性が向上したことが、膜の耐食性が向上した大きな要因と考えられる。

4. ま と め

Fe-Al-Ta-C スパッタ膜の膜構造、軟磁気特性と耐食性について調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 非晶質 Fe-Al-Ta-C 膜を熱処理して結晶化させることにより、Al のほとんどが $\alpha\text{-Fe}$ に固溶し、TaC 超微粒子が分散したナノ結晶組織になる。

(2) Fe-Ta-C への Al の添加により、結晶化温度は変化しないが、結晶化後の粒成長速度がより緩慢になり、その結果、軟磁気特性の耐熱温度が向上する。

(3) Al の添加により比抵抗が大幅に増加し、その結果、実効比透磁率の高周波特性が改善される。

(4) 823K 熱処理後における 1 MHz の比透磁率の (Fe+Al7~9)-Ta-C 擬 3 元図は、Fe-Ta-C3 元図によく一致し、Ta8~14, C9~18 の広い範囲で 1000 以上の値を示す。しかしながら、この組成領域での飽和磁歪は $+3\sim 8 \times 10^{-6}$ であり、高い比透磁率を得るためには、飽

和磁歪の低減よりも、微細で均一なナノ結晶組織を得ることが重要である。

(5) Al の添加により孔食電位が貴になり、膜の耐食性が向上する。その結果、室温の生理食塩水に 500 時間浸漬しても全く腐食しない膜組成において、 $B_s = 1.25$ T, $|\mu|(1 \text{ MHz}) = 3200$, $\rho = 1.32 \mu\Omega \cdot \text{m}$ の特性を示す膜が得られる。

文 献

- 1) 長谷川直也, 斎藤正路: 電子情報通信学会技術研究報告, MR 89-12 (1989).
- 2) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).
- 3) 名古久美男, 榑間 博: 電気学会マグネティックス研究会, MAG 90-107 (1990).
- 4) 新野さゆり, 牧野彰宏, 鈴木清策, 井上明久, 増本 健: 第 108 回日本金属学会講演概要集, p. 461 (1991).
- 5) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", p. 90,

McGraw-Hill Book Co., p. New York (1958).

- 6) R. M. Bozorth: "Ferromagnetism", pp. 210~220, D Van Nostr and Co., New York (1951).
- 7) 石綿延行, 若林千鶴子, 松本隆幸: 電子情報通信学会技術研究報告, MR 87-26 (1987).
- 8) 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).
- 9) 長谷川直也, 宝野和博, S. S. Babu, 桜井利夫, 藤森啓安: 第 16 回日本応用磁気学会学術講演会概要集, p. 139 (1992).
- 10) H. Hoffmann: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1790 (1964).
- 11) M. Takahashi and T. Shimatsu: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1485 (1990).
- 12) 長谷川直也, 潟岡教行, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **16**, 253 (1992).
- 13) N. Hasegawa and M. Saito: *J. Magn. Magn. Mat.* **103**, 274 (1992).
- 14) Y. H. Yau and M. A. Streicher: *Corrosion*, **85**, 228 (1985).
- 15) F. Mansfeld: *Corrosion-NACE*, **27**, 10 (1971).

1992 年 11 月 18 日受理, 1992 年 12 月 22 日採録