Fe-Co-M (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al) 合金薄膜の軟磁気特性

Soft Magnetic Properties of Fe-Co-M (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al) Films

佐藤文隆・村尾 諭, 宮崎照宣

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

F. Sato, S. Murao, and T. Miyazaki

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

Sputtered $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al, $0 \leq X \leq 10$) films were studied to determine the dependence of their soft magnetic properties on the composition and annealing temperature. After annealing at 773 K or 823 K for 1 h, the permeabilities of $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ (M=Ti, Zr, Si) films were more than 1000, while the corresponding saturation magnetic flux density was no less than 2 T. The permeability was correlated with the lattice strain, and reached a maximum when the lattice constant of an Fe-Co film expanded by about 0.1–0.2%.

Key words: $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al, $0 \leq X \leq 10$), thin films, high saturation flux density, initial permeability, lattice constant

1. はじめに

最近の軟磁性材料の研究では、機器の小型化、高密度化に伴い薄板または薄膜材料に関する研究が盛んに行われるようになってきている。軟磁性薄膜の応用としては例えばハードディスクおよびVTR用のヘッドや薄膜インダクタ、薄膜トランスなどが挙げられる。インダクタやトランスなどのマイクロ磁気素子の磁心材料は効率を高めるため高飽和磁束密度を有することが求められる。高周波特性を改善するため、膜の比抵抗を大きくし渦電流損を抑える、または飽和磁束密度あるいは異方性磁界を大きくして自然共鳴を起こす周波数を高くするといった研究がなされている。膜の高抵抗化を図るために、セラミックとの同時スパッタ、多層化や窒素中あるいは酸素中成膜などが行われている¹⁾が、飽和磁束密度の減少は避けられない。そこで求められる高周波特性の優れた高飽和磁束密度軟磁性膜を実現するためには軟磁性化を図る磁性物質にできるだけ飽和磁束密度の高い物質を選ぶ必要がある。また薄膜ヘッドは、高密度で記録するために高保磁力化した記録媒体に書き込む必要から、そのコア材料には高い飽和磁束密度を有することが要求されている。以上の点から高飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜の必要性が今後より増すと考えられる。このような軟磁性薄膜の生成を目的とした研究が、Fe²⁾、Fe-N³⁾、Fe-Ta-C⁴⁾などの単層膜やFe/SiO₂⁵⁾などの多層膜のFe基合金薄膜を中心に行われ、優れた軟磁気特性が得られているが、その飽和磁束密度は2 T以下である。これらよりさらに高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を生成するためには、合金中飽和磁束密度が最も高い

Fe-Co合金を基にその軟磁性化を図らなければならない。Fe-Co合金膜についてはFe-Coスパッタ膜⁶⁾、飽和磁歪を低減するためSmなどを加えたFe-Co合金膜⁷⁾、Fe-Co/Zr多層膜⁸⁾などの研究があるが、高透磁率と高飽和磁束密度を併せ持った軟磁性膜を得るには至っていない。著者らもFe-Co合金の軟磁性化をめざし、Fe-Co/ZnO多層膜⁹⁾、Fe-Co-Nb合金膜¹⁰⁾、Fe-Ti-(Co, Al, Si)合金膜¹¹⁾、Fe-Co-Ti合金膜¹²⁾について研究を行ってきた。

本研究では高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を生成することを目的として、すでに報告したFe-Co-Ti合金膜の結果を踏まえ、Ti, Zr, HfのIVa族元素とSi, Alで系統的に加えた $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al)合金膜について、磁気特性、構造の組成依存性を調べ、両者の相関について検討した。

2. 実験方法

試料はrfスパッタ法により以下の条件で作製した。用いたターゲットは直径90 mm、厚さ5 mmのFe₆₉Co₃₁の合金ターゲットとこの上に3×3 mm²のTi, Zr, Hf, Si, Alのシートをのせた複合ターゲットである。作製したFe-Co-M膜の組成はターゲットの組成値で $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ ($0 \leq X \leq 10$, M=Ti, Zr, Hf, Si, Al)であり、膜厚は200~300 nmである。基板にはスライドガラスを用いた。真空度、 6.7×10^{-5} Pa以下に排気した後、Arを数Pa導入し、これを再び排気することを3回繰り返した後Ar圧を1.1 Paにしてスパッタを行った。ターゲットへの投入電力は0.02 W/mm²であり、また基板とターゲット間隔を60 mmとした。スパッタ時間により膜厚を設定し、作製した膜の厚さを膜厚段差計で測定した。膜の堆積速度は2.4~4.8 nm/minであった。

作製した試料の膜の構造解析にはCu-K_α線を線源としたX線ディフラクトメータを用いた。履歴曲線は振動試料型磁力計(最大印加磁界: 16~1272 kA/m)を用いて測定し、飽和磁束密度と保磁力を求めた。交流透磁率はネットワークアナライザを用い、Sパラメータ法により周波数1~200 MHzの範囲で磁化困難軸方向で測定した。磁歪の測定は光てこ法(最大印加磁界 286 kA/m)により行った。熱処理条件は 1.3×10^{-3} Pa以下の真空下で、磁化容易軸方向に26.3 kA/mの磁界を印加し、所定の温度(573~823 K)で1 h保持し、昇降温速度を100 K/hとした。

Fig. 1 Phase changes as functions of the annealing temperature and M content (M=Ti, Zr, Hf). ○: bcc phase, △: amorphous phase, □: mixed phase.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 に組成と焼鈍温度による結晶構造の変化を模式的に示す。図に示した結晶構造は X 線ディフラクトパターンから求めたものである。図 (a) の Ti を加えた合金膜ではいずれの組成、いずれの焼鈍温度で焼鈍した膜においても bcc 相の回折ピークのみが現れた。Si, Al を加えた合金膜でも bcc のピークのみが見られ、bcc 単相であった。一方、Hf と Zr を加えた合金膜では、組成、焼鈍温度によっては bcc 相以外の結晶構造が現れた。図 (c) に示した Hf を加えた合金膜では、Hf が 5 at% 以上の組成の as-sputtered の膜と 673 K 以下で焼鈍した膜のディフラクトパターンはブロードなピークのみがみられ、アモルファス相となった。これらの膜を 823 K で焼鈍すると結晶化し、bcc 相の回折ピークと bcc(110) 面の回折角より低角側に bcc 相以外のピークがみられる混相膜となった。図 (b) の Zr を加えた合金膜でも Zr の添加量が 7 at% と多くなると、アモルファス相となる。Fig. 2 には $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ 合金膜の bcc(110) の面間隔の組成依存性を示す。図 (a) の as-sputtered の膜の結果についてみると、いずれの元素を加えた膜でも X

Fig. 2 Lattice spacing d_{110} as a function of the M content for (a) as-sputtered and (b) annealed $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ (M=Ti, Zr, Hf, Si, Al) films.

の増加とともに面間隔が広がっている。原子半径の比較的大きい M=Zr, Hf を加えた膜でその変化が著しく、M=Ti, Si, Al を加えた合金膜に比べ膜に大きい内部歪みが入っていると考えられる。次に焼鈍した膜の面間隔の変化についてみると、as-sputtered の膜より面間隔の広がりが小さくなり、Fe, Co に比べ原子半径の小さい Si を加えた膜では X の増加とともに面間隔が小さくなっている。以上の面間隔の組成による変化およびこれら M と Fe, Co の原子半径の大きさを考え合わせると、いずれの元素を加えた場合も、置換型の固溶をしていると考えられる。原子半径の大きい元素は多少少ない添加量で大きく歪み、また添加量が少ない場合、膜内の歪みの不均一度がより大きいと考えられる。

また、Scherrer の式を用い、(110) 面の回折線の半価幅から膜の結晶粒径 D を推定したところ、いずれの元素を加えても、X の増加とともに D は減少し、また焼鈍により大きくなった。焼鈍した膜の D の値は 20~40 nm であった。

3.2 磁気特性

Fig. 3 に飽和磁束密度 B_s の組成依存性を示す。Ti, Si, Al を加えた膜では、X が 5 at% まで破線で示した単純希釈の線に沿って減少していく。5 at% を超えると B_s の減少の割合が大きくなる。Zr, Hf を加えた膜では、X の増加による B_s の減少が大きく、特に Hf では X が 5 at% 以上のアモルファス相では 1.5 T 以下まで減少する。また、焼鈍した膜の磁化困難軸方向の保磁力 H_c の組成依存性について述べると、面間隔の増加の

Fig. 3 Saturation magnetic flux density as a function of the M content for as-sputtered $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Al}$) films.

大きい Zr, Hf を加えた膜では X の増加とともに H_c が急激に大きくなるのに対し, Ti, Si, Al では X が 2~5 at% で極小を示す。

Fig. 4 に $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ の場合の交流透磁率 μ' の組成依存性を示す。焼鈍した結果を見ると $M = \text{Ti}$ では X が 3 at% で μ' が極大を示し, $M = \text{Ti, Hf}$ ではわずかに 0.5 at% 加えた組成で最大となる。また $M = \text{Si, Al}$ では X がそれぞれ 2, 3 at% で 1200, 900 の最大値を示した。いずれの元素を加えても, μ' の増加が見られ, $M = \text{Ti, Zr, Si}$ で μ' が 1000 を超えた。得られた μ' の最も高い値は Ti を 3 at% 加えた膜の 1650 である。これら μ' が 1000 を超える膜の B_s はいずれも 2 T 以上の高い値であった。

飽和磁歪 λ_s の組成依存性は値にばらつきが大きいものの X の増加とともに減少する傾向が見られた。しかしその値は $25 \sim 30 \times 10^{-6}$ と大きく、この λ_s の減少が μ' の増加をもたらしたとは考えられない。

3.3 交流透磁率と膜の面間隔

$\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31}$ は結晶磁気異方性定数が小さいのに対し、飽和磁歪 λ_s が大きいことが知られており、 $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ 合金膜でも λ_s と内部歪みに起因する磁気異方性が軟磁気特性へ大きく影響すると考えられる。

Fig. 5, 6 に交流透磁率 μ' の格子面間隔の変化に対する依存性を示す。図には焼鈍した膜および as-sputtered の膜の測定結果を併せて示している。格子の面間隔の変化として、バルクの $\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31}$ の値を基準に bcc(110) 面の面間隔の変化を示している。図に見るようにいずれの元素を加えた膜においても、 μ' と格子の面間隔の変化との間に相関が見られる。面間隔が 0~0.2% 伸びたところで μ' は鋭い極大を示している。この相関については、結晶粒の磁気異方性エネルギーとして結晶磁気異方性エネルギーと内部歪みに伴う磁気弾性効果に起因する磁気異方性エネルギーを考え、内部歪み（面間隔の変化）による結晶粒の磁気異方性エネルギーの変化について計算した結果¹³⁾ と定性的に一致する。加えた元素によって μ' の極大値や極大を示す格子の変化率が異なる原因には、原子半径の大きさの違

Fig. 4 Permeability as a function of the M content for sputtered $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) films.

いによる膜内の歪みの均一度の差などが考えられるが、今後の検討を要する。

軟磁気特性へ影響する他の要因としては結晶粒の微細化、膜面に対する結晶面の配向などが挙げられるが、結晶粒径 D と μ' との関係についてみると、 D の減少による μ' の増加は見られず、軟磁気特性への D の微細化による効果は現れなかった。結晶面の配向による軟磁気特性への影響¹²⁾は見られたが、Fig. 5, 6 に示したように $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ 合金膜では、内部歪みに伴う磁気異方性の低下が、 μ' の値を上げる大きい要因であると考えられる。

4. ま と め

$(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-X}\text{M}_X$ 合金 ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Al}$) のスパッタ膜を作製し、組成および焼鈍による交流透磁率 μ' 、飽和磁束密度 B_s などの磁気特性および結晶構造の変化を調べた。

膜厚が 200~300 nm の膜で μ' の組成依存性を調べた結果、 $M = \text{Ti, Zr, Si}$ の合金膜で μ' が 1000 を超える値を得た。 μ' の最大値は 2.2 T の高い飽和磁束密度を有する $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{97}\text{Ti}_3$ の組成で、1650 (測定周波数 10 MHz, 823 K で焼鈍) となった。 $M = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Al}$ いずれの元素を加えた合金膜におい

Fig. 5 Permeability of sputtered $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-x}\text{M}_x$ films as a function of the expansion of the (110) crystal plane, $(\Delta d_{110}/d_{110(M=0)} \times 100 (\%))$ ($\Delta d_{110} = d_{110(M=X)} - d_{110(M=0)}$). (a) $M = \text{Ti}$, (b) $M = \text{Zr}$, (c) $M = \text{Hf}$.

でも μ' は (110) 面の面間隔との間に相関があり、面間隔がバルクの $\text{Fe}_{69}\text{Co}_{31}$ に比べ 0~0.2% 伸びた膜で極大を示した。 $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-x}\text{M}_x$ 合金膜では、内部歪みに伴う磁気異方性の変化が軟磁気特性に大きく影響していることが明らかになった。

謝 辞 本研究は(財)大倉親記念財団の援助により行われた。

Fig. 6 Permeability of sputtered $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})_{100-x}\text{M}_x$ films as a function of the expansion of the (110) crystal plane, $(\Delta d_{110}/d_{110(M=0)} \times 100 (\%))$ ($\Delta d_{110} = d_{110(M=X)} - d_{110(M=0)}$). (a) $M = \text{Si}$, (b) $M = \text{Al}$.

文 献

- 例えば, M. Matsuyama, H. Eguchi, and Karamon: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5123 (1990); 大沼繁弘, 古川伸治, 松本文夫, 藤森啓安, 高弘克巳, 永田晋二, 山口貞衛, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **18**, 303 (1994); 早川康男, 広川久美子, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会誌, **18**, 415 (1994).
- 小園裕三, 小室又洋, 成重眞治, 華園雅信, 杉田 恒: 第10回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 414 (1986).
- M. Takahashi and T. Shimatsu: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1485 (1990).
- 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).
- M. Senda and Y. Nagai: *J. Appl. Phys.*, **65**, 1238 (1989).
- 星 陽一, 直江正彦: 日本応用磁気学会誌, **10**, 315 (1986).
- 潟岡教行, 小杉山真一, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **16**, 235 (1992).
- 中町隆弘, 神保睦子, 綱島 滋, 内山 晋, 加藤哲男: 日本応用磁気学会誌, **17**, 385 (1993).
- 宮崎照宣, 佐藤文隆, 高橋 研, 田中寿郎, 島津武仁: 日本応用磁気学会誌, **13**, 241 (1989).
- 佐藤文隆, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **15**, 307 (1991).
- 青山信秀, 佐藤文隆, 藤野 豊, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **17**, 892 (1993).
- 佐藤文隆, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **18**, 267 (1994).
- M. Takahashi and T. Shimatsu: *J. Magn. Magn. Mat.*, **101**, 11 (1991).

1994年10月12日受理, 1995年1月20日採録