高 B_s Fe-N-Al-O 膜の軟磁気特性に及ぼす窒素添加の影響

Effect of Nitrogen Addition on the Soft Magnetic Properties of High- B_s Fe-N-Al-O Films

池田正二・田河育也・上原裕二

富士通研究所, 磁気デバイステクノロジー研究部, 厚木市森の里宮 10-1 (〒243-0197)

S. Ikeda, I. Tagawa, and Y. Uehara

Magnetic Recording Technology Laboratory, Fujitsu Laboratories Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197

(2000 年 10 月 6 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録)

We investigated the effect of N addition on the magnetic properties and microstructure of Fe-N-Al-O alloy films. The N concentration in films was varied from 0 to 5 at%. The addition of a small amount (~5 at%) of N into the Fe-Al-O alloy system is effective for increasing the resistivity without causing a remarkable decrease of B_s , and for improving the soft magnetic properties. The optimal film for soft magnetism has a magnetostriction of less than 1.8×10^{-6} and a magnetic thermal stability of up to 300°C. No change in grain size is clearly observed when the N element is added in the Fe-Al-O alloy system. However, with an increase in the N alloy concentration, the N solubility in α phase increases and the crystal orientation of α (110) becomes strong.

Key words: Fe-N-Al-O film, sputtering, soft magnetic properties, N addition, thermal stability, microstructure, write head material

1. はじめに

コンピュータの高速処理に伴う磁気ディスク装置の高データ転送レート化により, リードライト周波数は増加の一途を辿っている。ライトヘッドにおいてはこの高周波領域で十分な書き込み磁界が得られるよう, 高周波での磁界減衰に支配的な渦電流を低減することが必要となっている。このため, ヘッド形状の改良・最適化, および高飽和磁化・高抵抗軟磁性材料の開発が急務となっている^{1) 2)}。現在, HDD に用いられている薄膜磁気ヘッドはリード素子を構成するスピナルバルブ膜上にライトヘッドを形成させた複合型ヘッドとなっている。このため, スピナルバルブの磁性層間の磁化配列状態を変化させない, すなわち GMR 特性を劣化させないために, ライトヘッド磁極材料としては低温成膜直後において良好な軟磁性が得られることが望まれる。さらに今後, リード素子は高密度化にともなう極小記録ビットにおいても高出力を得るためにスペキュラースピナルバルブやトンネル型 GMR 膜等の数原子層の極薄酸化物層を有した素子に移行するため, ライトヘッド形成に要する熱処理条件はより制限されていくものと思われる。近年, bcc と fcc との混晶からなる組成域で高 B_s を有する CoNiFe 軟磁性材が開発され, Mo, C 少量添

加による高抵抗化が試みられているが, 非磁性添加元素での希釈により B_s は低減傾向にあり, 高 B_s を維持しようとすると混晶領域外に組成調整する必要があるものと思われる^{3) 4)}。最近, FeCo 強磁性元素を主成分とするグラニュー合金においては 20 kG 程度の高 B_s と 100 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率 ρ を有することが報告されている^{5) 6)}。しかしながら, 成膜時における透磁率 μ の実測値は磁気異方性分散のために H_k 値から予想される μ より低い値となっており, 成膜時の異方性分散の抑制が望まれる。以前に我々は, Fe-N 系に Al と O を添加することにより成膜直後の状態において, $B_s = 19 \sim 20$ kG, $\rho \sim 100 \mu\Omega\text{cm}$ を有する Fe-N-Al-O 軟磁性膜に関し報告している⁷⁾。Fe-N-Al-O 膜への Al と O の添加は, 結晶粒の微細化および結晶組織の均質化に寄与しており, これらの構造的要因により成膜時に良好な軟磁性が得られているものと推察される。

本研究では, Fe-N-Al-O 膜の軟磁性に及ぼす窒素添加の影響を検討するために, 磁氣的・電氣的特性および膜構造について調査した。

2. 実験方法

薄膜試料は RF マグネトロンスパッタ装置において, Fe ターゲット上に Al_2O_3 チップを配置した複合ターゲットを用い, $(\text{Ar}+\text{N}_2)$ 混合ガスの反応性スパッタ法により作製した。 Al_2O_3 チップの面積比は一定とし, 膜中の N 含有量を変化させる目的で $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$ 流量比は 0~2% で変化させた。本実験ではマスフローコントローラの制御限界により $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$ 流量比は 2% までとなっている。到達真空度は 7×10^{-5} Pa 以下とした。基板には直径 10 cm のガラスを用い, 基板は水冷した。熱処理は約 2×10^{-5} Pa において 350°C までの温度で 1 時間行った。組成分析は EDX および EPMA により行った。磁気特性は VSM および M/H ループトレーサーにより評価した。透磁率はシールドループ検出コイルによって⁸⁾, 幅 5 mm に加工した試料において測定した。抵抗率測定には直流 4 端子法を用いた。磁歪は磁場印加時の試料の反りから求めた。結晶構造は X 線回折により Cu-K α 線を用い解析し, 膜組織は TEM により観察した。

Fig. 1 M - H curves for as-deposited $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ and $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ films.

Fig. 2 Saturation magnetic flux density B_s and electrical resistivity ρ as functions of the N concentration in as-deposited Fe-N-Al-O films.

3. 実験結果および考察

3.1 軟磁気特性

Fig.1 には、窒素流量比 $N_2/(\text{Ar}+N_2)=0$ および 2% で作製した膜における水冷成膜直後の磁化曲線を示す。Fe ターゲット上の Al_2O_3 チップ面積比を一定 ($\sim 6\%$) とし、反応性スパッタすることにより Fe は主に N で置換される傾向にあり、図中の膜組成は $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ と $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ になっている。窒素無添加の $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ 膜においては、成膜時に一軸磁気異方性が付与されているが、困難軸では異方性磁界 $H_{kh} \sim 30$ Oe、保磁力 $H_{ch} \sim 4$ Oe、容易軸での保磁力は $H_{ce} \sim 20$ Oe と大きな値を示している。一方、膜中 5at%N 添加された $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ 膜においては、 $H_{kh} \sim 10$ Oe、 $H_{ch} \sim 0.2$ Oe、 $H_{ce} \sim 0.8$ Oe となり、窒素添加により成膜時に軟磁性の改善が見られる。Fig.2 には成膜直後の Fe-N-Al-O 膜における飽和磁束密度 B_s と抵抗率 ρ の膜中窒素含有量依存性を示す。 B_s は 5% までの窒素添加ではほとんど低減がなく、ほぼ 19 kG を示し、 ρ は窒素添加量とともに増加し、 $\rho = 102 \mu\Omega\text{cm}$ にまで達する。このような、微量 N 添加での B_s の保持および ρ 増大は FeCoN 合金膜においても観測されている⁹⁾。

Fig.3(a) 中実線は 100 MHz で困難軸方向において測定した透磁率 μ を N 含有量でプロットしたものであり、 μ は 5at% までの N 添加により約 300 から 1800 まで増加する。同図中破線は磁化曲線から求めた H_{kh} (Fig.3(b)) と B_s 値

Fig. 3 (a) Permeability μ and (b) H_{kh} and H_{ch} as functions of the N concentration in as-deposited Fe-N-Al-O films.

Fig. 4 Permeability μ as a function of the annealing temperature for $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ and $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ films.

(Fig.2) から算出した $\mu (= B_s / H_{kh})$ であり、 μ の実測値および計算値は 5at%N でほぼ同等であるが、それ以下の低 N 濃度では大きな隔たりがあり実測値の方がより低い値を示している。この μ の実測値と計算値で大きな差異が見られる理由は、3.5at%N 以下では $H_{ch} > 2.5$ Oe を示しており (Fig.3(b))、5at%N での $H_{ch} \sim 0.2$ Oe となっている状態と比較すると異方性分散がより大きいと思われる¹⁰⁾。

上述の結果から、5at%N 添加において $B_s = 19$ kG、 $\rho = 102 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\mu = 1800$ を有する良好な軟磁性膜が成膜時の状態から得られることがわかる。薄膜磁気ヘッド応用上は製造工程での加熱処理等による軟磁気特性の熱安定性を検討する必要がある。また、リード素子の特性劣化を避ける上でなるべく無磁場中での加熱が望まれ、これらのことを想定し無磁場中で 350°C まで熱処理温度を変え透磁率を測定した。Fig.4 は N 添加有無の膜における透磁率の熱処理温度依存性を比較したものである。Fe-N-Al-O 膜の透磁率 μ は、成膜時から高い値を示しており、熱処理温度 200°C では約 2500 に達し、350°C で減少しているものの 1900 程度を保っており、磁気ヘッド応用上許容の熱安定性を有している。一方、Fe-Al-O 膜は熱処理温度の増加に従い若干の透磁率増加がみられ、350°C で 700 となる。Fe-Al-O および Fe-N-Al-O 両膜における軟磁性改善は、Fig.5 に示すように、 B_s は熱処理温度で大きく変化せず H_{kh} が低減していることに因る。Fe-N-Al-O 膜において、200°C 以上で

Fig. 5 Annealing temperature dependence of H_{kh} , H_{ch} , and B_s for $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ and $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ films.

透磁率がさほど変化しない理由としては、 H_{kh} は低減しているものの H_{ch} が 200°C 以上で増加傾向にあるためであると思われる。しかしながら、 300°C でも $H_{ch} \sim 1$ Oe 程度である。

3.2 膜構造

以前に我々は Fe-N-Al-O 膜における Al-O 添加の微細構造に及ぼす影響を調べており、これらの添加元素が粒成長の抑制および結晶組織の均質化に寄与することを報告している⁷⁾。今回は N 添加の Fe-Al-O 膜構造に及ぼす影響を検討するために TEM 観察および X 線回折により組織観察、構造解析を行った。

Fe-Al-O と Fe-N-Al-O 膜の微細組織を比較するために両膜の TEM 観察結果を Fig.6 に示す。窒素添加の有無により結晶粒サイズには大きな変化が見られず、粒径は 5 nm 程度となっている。しかしながら、回折に寄与する結晶相の分散状態に差異があるように見受けられる。Fig.7 は窒素含有量 0 および 5 at% の膜における XRD パターンである。両膜は bcc 相を有しており、窒素添加により (211) ピークが減衰し (110) 配向が強まる傾向にあり、且つ回折角度は低角度側にシフトしている。Fig.8 は (110) の回折角から算出した格子間隔 d_{110} を窒素添加量でプロットしたものであり、図中、 d_{110} の熱処理温度依存性を合わせて示している。 d_{110} は窒素添加量とともにほぼ直線的に増加しており、 N は α 相中に固溶していることを示唆している。 $\text{N}=0$ で d_{110} が純鉄よりも広がっているのは Al_2O_3 の固溶の影響を受けているためである⁷⁾。従来報告されている $\text{Fe}_{\text{bal.}}(\text{Al-O})_{30-50}$ グラニューラ膜は、より純鉄に近い格子定数を有する α 相から構成されている¹¹⁾。これは Al と O の親和性により Al と O が粒界に偏析されることで解釈されている。しかしながら、より高い B_s を付与するように Fe 高濃度へ組成調整し、且つ TEM 観察で観られるような結晶粒が 5 nm 程度に微細化した状態では、隣接原子間の親和性の相関に加え微結晶の表面エネルギーなどに依存し α 相中への N, Al, O の固溶が助長されているものと思われる。Fig.8 中には 250°C まで熱処理した試料における d_{110} を示している。比較のために Fe_{97}N_3 合金の結果を示している。熱処理温度の増加に伴い Fe-Al-O 及び Fe-N-Al-O 膜においては

Fig. 6 TEM images of as-deposited (a) $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ and (b) $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ films.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns for as-deposited $\text{Fe}_{84}\text{Al}_6\text{O}_{10}$ and $\text{Fe}_{79}\text{N}_5\text{Al}_6\text{O}_{10}$ films.

Fig. 8 Lattice parameter d_{110} as a function of the N concentration in as-deposited Fe-N-Al-O films. The inset of this figure shows the annealing temperature dependence of d_{110} .

d_{110} が若干減少する傾向にあるが、 250°C までの熱処理では α 相以外の回折ピークは見られていない。一方、 Fe-N 二元合金膜の d_{110} においては熱処理温度とともに純鉄の格子間隔に漸近し、これに伴い $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相の生成が観測され⁷⁾、磁気特性にも大きな変化が観られる。このことから、前述

Fig. 9 Magnetostriction constant λ as a function of the N concentration in as-deposited and annealed Fe-N-Al-O films.

した Fe-N-Al-O 膜における 300°C 程度までの軟磁性の熱的安定性は Al-O 添加に起因しているものであり、N の多量添加 (>5at%) は熱的安定性を悪化させるものと予想される。

上述の X 線回折結果より、Fe-N-Al-O 膜においては (110) 配向が強まる傾向にある。従来、Fe 膜においては結晶配向性が磁歪等を通じ、軟磁性に寄与することが議論されており¹²⁾、また、Fe-Co-Al-O 膜において軟磁性を示す組成領域では (110) 配向膜が得られる結果も報告されている⁶⁾。そこで、磁歪定数を測定した結果を Fig.9 に示す。Fe-N-Al-O 膜は正磁歪となり、磁歪定数 λ は N 添加量に伴い大きくなるが、5at% N 添加膜においても成膜時 1.8×10^{-6} 程度の低磁歪となっている。さらに、250°C での熱処理によりどの組成においても λ の低減がみられる。この λ の N 濃度依存性は α 相中の N 固溶量や結晶配向性等に関係しているものと推察されるが、その支配的要因の理解には至っていない。また、良好な軟磁性を示す 5at% N 含有膜の成膜時の状態においては、N 低濃度膜と比較し大きな λ を有しており、軟磁性と λ との直接的な対応関係は見られていない。熱処理後の軟磁性の改善と λ の減少には相関があるものと思われるが、今後、N 添加に伴う軟磁性改善機構は成膜時の残留応力 σ や熱処理時の応力緩和を調査し磁気弾性効果 ($\lambda \sigma$) に伴う磁気異方性などとの関連において検討していく必要がある。最後に、我々は上述のようなスパッタ膜をライトヘッド磁極材料に適用しており、今後その周波数特性について報告する予定である。

4. まとめ

- (1) Fe-Al-O 膜への 5at% 程度の N 微量添加は、高 B_0 (~19 kG) を維持したまま高抵抗率 (~102 $\mu \Omega \text{cm}$) となり、成膜時の軟磁性を改善する ($\mu=1800$)。
- (2) 成膜時良好な軟磁性を示した Fe-N-Al-O 膜において、300°C までの熱処理により透磁率は 2500 程度まで増加し、軟磁性の改善および熱安定性が得られる。このとき、高 B_s は維持され、磁歪定数は $\lambda = 1.8 \times 10^{-6}$ から 0.8×10^{-6} 程度に減少する。
- (3) TEM 観察の結果から、N 添加の有無により結晶粒径 D には大きな変化はみられず、 $D = 5 \text{ nm}$ 程度となっている。X 線回折においては、N 添加により $\alpha(110)$ 配向が強まる傾向が観測された。
- (4) Fe-N-Al-O 膜においては、 α 相は $\text{N}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ を固溶し、熱処理 (250°C) により FeN 二元合金膜で観測された格子定数や相状態の大きな変化は見られない。

文献

- 1) 田河育也, 上原裕二: 日本応用磁気学会誌, **22**, 199 (1998).
- 2) 越川誉生, 上原裕二, 大塚善徳, 戸田順三, 小林和雄: 日本応用磁気学会誌, **18**, 764 (1994).
- 3) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada: *Nature*, **387**, 796 (1998).
- 4) 曾川慎道, 川島麻子, 横島時彦, 中西卓也, 南孝昇, 逢坂哲彌, 大橋啓之: 日本応用磁気学会誌, **24**, 699 (2000).
- 5) S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **85**, 4574 (1999).
- 6) 大沼繁弘, 李希宰, 小林伸聖, 増本 健, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **24**, 699 (2000).
- 7) 池田正二, 竹口直樹, 寛 正弘, 田河育也, 上原裕二: 日本応用磁気学会誌, **24**, 679 (2000); *IEEE Trans. Magn.*, in published.
- 8) 藪上 信, 山口正洋, 荒井賢一: 日本応用磁気学会誌, **21**, 813 (1997).
- 9) N. X. Sun and S. X. Wang: Digest of Intermag 2000, CB-02.
- 10) W. P. Jayasekara, J. A. Bain, and M. H. Kryder: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1438 (1998).
- 11) 李 衛東, 加藤和照, 北上 修, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **22**, 449 (1998); W. D. Li, O. Kitakami, and Shimada: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6661 (1998).
- 12) N. Ishiwata, C. Wakabayashi and T. Matsumoto: *IEEE Trans. Magn.*, **24**, 3078 (1988).