

PRS 法で作製した FeSi/FeSiO 多層膜の軟磁気特性

Soft Magnetic Properties of FeSi/FeSiO Multilayered Films Prepared by PRS Method

平本雅祥・松川 望・榎間 博

松下電器産業(株)中央研究所, 京都府相楽郡精華町光台 3-4 (☎619-0237)

M. Hiramoto, N. Matsukawa, and H. Sakakima

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-4 Hikaridai, Seika, Soraku, Kyoto 619-0237

The soft magnetic properties of Fe(Si)/Fe(Si)O multilayered films were investigated. The films were prepared by the pulse-reactive sputtering (PRS) method, which enables multilayered films to be deposited as fast as single films. The soft magnetic properties of the as-prepared films were improved by adding Si. The films show B_s of 1.82-1.87 T and μ_i' of around 1000 at 300 MHz. A film with B_s of 1.82 T shows μ_i' of around 1000 at 350 MHz, even after patterning into 18.5 μm -wide stripes.

Key words: Fe-Si alloy, multilayered films, soft magnetic material, thin film, high saturation magnetization, high-frequency permeability, high-density magnetic recording

1. はじめに

磁気記録の高密度化と高転送レート化に伴い, 記録ヘッド材料には, 高飽和磁束密度とともに, 数百 MHz 帯で優れた周波数特性をもつことが求められている. 特にマージ型ヘッドでは, 狭トラック化に伴う記録ポールの高アスペクト化のために, 反磁界などによる周波数特性の劣化が懸念される. 反磁界を抑制し, 優れた高周波数特性を得る手段の一つとして, 記録材料を, 静磁結合型の多層構造にすることが検討されている¹⁾. しかしながら, 多層膜形成は単層膜に比較し, 成膜時間が長くなるなどの生産上の課題がある. また, GMR 素子の熱安定性を考慮すれば, 成膜温度が低くかつ成膜直後から高周波数特性をもつことが望ましい.

我々は, 静磁結合型多層膜の高速成膜を目的として, パルスリアクティブスパッタリング (PRS) 法^{2)~5)} 用いて作製した FeSi/FeSiO 多層膜について検討を行った.

2. 実験方法

Fig. 1 に, PRS 装置の概略図を示す. PRS 法では, Ar ガスで金属層を成膜中に間欠的に反応性ガス (O_2 など) を導入することで, 金属/金属化合物の多層膜を, 単層膜と同程度の成膜速度で作製できる. 本実験では Fe または FeSi 合金ターゲットを用い, TiMgNiO 基板上に Fe(Si)O 層を下地層として, Fe(Si)/Fe(Si)O 多層膜を約 1 μm 作製した. 基板温度は室温である. Fig. 2 に本実験で用いた代表的な酸素パルス導入時のプラズマ分光を示す. 測定波長は, Ar* (772 nm), O I (777 nm) である. 図のように, 連続的に導入される酸素ガスのために, 実際に作製される多層膜内では, 少なくとも酸素の組成変動が存在することがわかる. なお, 本文中では便宜上, Fe(Si) 層, Fe(Si)O 層それぞれの層厚を, 外挿法⁶⁾ により求めている. 試料は必

要に応じて真空中で磁場中熱処理を行った.

飽和磁束密度 (B_s) は振動試料型磁力計 (VSM), 抗磁力 (H_c) は BH ループトレーサ, 初透磁率の周波数特性 ($\mu-f$) 測定は 1 ターンコイル法, 飽和磁歪定数 (λ_s) は光てこ法を用いて測定した. 電気抵抗率 (ρ) は直流の四探針法を用いた. 膜の微細構造は透過型電子顕微鏡 (TEM), 膜組成は EPMA で分析した. 膜の内部応力は, 基板の反りから見積もった. また膜の微細加工は Ar イオンミリングを用いて行った.

3. 結果および考察

3.1 FeSi 層, FeSiO 層の厚み依存

磁性層/非磁性層の多層膜は, 静磁結合により磁壁エネルギーが低下し, 抗磁力が小さくなることが知られている⁶⁾. またこのような多層化による抗磁力の低下は FeSi/SiO₂ 多層膜についても確認されている⁷⁾. そこで, 総膜厚が約 1 μm の FeSi/FeSiO 多層膜において, 軟磁気特性の FeSiO 層厚みおよび

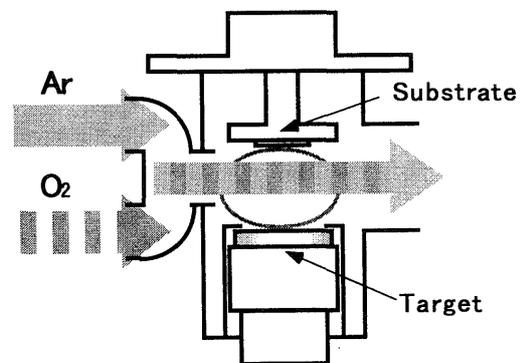


Fig. 1 Schematic of the pulse-reactive sputtering apparatus.

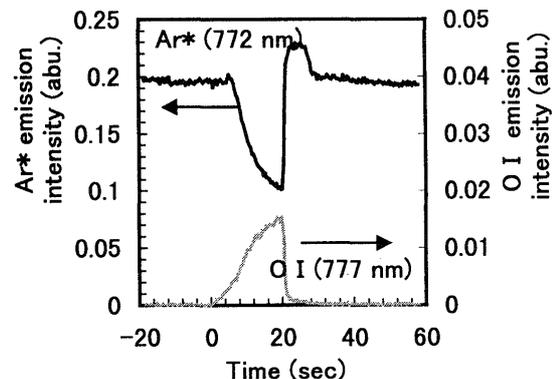


Fig. 2 Time profiles of pulsed oxygen gas.

FeSi 層厚み依存性を調べた。Fig. 3 に FeSi 層を 70 nm (層数 14) としたときの困難軸方向の抗磁力 H_c と初透磁率 μ_i' (1 MHz) の FeSiO 層厚み依存性を示す。磁性層組成は Fe-4.2 wt% Si である。 H_c, μ_i' はいずれも FeSiO 層厚みが約 6~9 nm 程度で最小値あるいは最大値を示す。 H_c が最小値を示す FeSiO 層の値 (6 nm) は、FeSi/SiO₂ 膜⁷⁾で報告されている SiO₂ 層の値 (3 nm) より厚いものの、 H_c の変化は FeSi/SiO₂ 多層膜⁷⁾と同じ傾向を示し、PRS 法で作製した FeSi/FeSiO 多層膜は、静磁結合型の軟磁性膜となっているものと思われる。静磁結合による磁壁エネルギーの減少は磁壁移動を伴う初磁化過程を容易にする。したがって μ_i' の変化は、1 MHz での μ_i' が磁壁移動によるものであれば、 H_c の変化と同様に考えることができると思われるが、3.4 節でさらに高周波での検討を行う。

次に、FeSiO 層を 6 nm とし、FeSi 層厚みを 70, 100, 150 nm (層数は 14, 10, 7) と変えたときの軟磁気特性を調べた。Fig. 4 に示すように、 H_c, μ_i' は FeSi 層厚みが増えるに従い、増加、あるいは減少する傾向をもつ。これは層数の減少と磁性層の厚みの増加により、磁性層間の静磁結合が弱くなったことによると思われる。

3.2 Si 組成依存

Fig. 5 に磁気特性の Si 組成依存性を調べた結果を示す。Fe(Si) 層厚みは 10 nm, Fe(Si)O 層厚みは 6 nm とした。層数は 10 である (以下では、[Fe(Si) (100 nm)/Fe(Si)O (6 nm)] \times 10 と表記する)。飽和磁束密度 B_s は、Si 量の増加に従い単調に減少する。Fe(Si) 単層膜と多層膜の B_s の比較から、それぞれの多層膜中の非磁性層の割合は 6~7% 程度であった。また、飽和磁歪定数 λ_s は磁性層中の Si 量が増加するに従い、負から正の値に変化し、約 2 wt% で 0 となる。これは、多層膜が (110) 面配向をしていることを考慮すれば、バルクの Fe(Si) 合金の値とほぼ同じであるといえる。抗磁力 H_c は、 λ_s が 0 近傍の組成で最小値を取らず、 λ_s が 1×10^{-5} 程度とかなり大きな値を示す組成で最小値をとる。多層膜の内部応力 δ はいずれも $-0.2 \sim -0.25$ GN/m² の圧縮応力を示した。したがって、4.2 wt% Si 組成の多層膜の磁気弾性エネルギー $\lambda_s \times \delta$ は 3 kJ/m³ 程度で、向きは膜面に垂直方向となる。この値は磁歪に敏感なパーマロイの K_1 などに比べて 1 桁大きな値であるが、Fe-4.2 wt% Si の K_1 (~ 30 kJ/m³) に比較すると 1 桁小さな値である。FeSi/FeSiO 多層膜の軟磁気特性は、大きな K_1 のために比較的磁歪に影響されにくいものと思われる。一方、Fe/FeO 多層膜では、Fe の K_1 が 47 kJ/m³ と、Fe-4.2 wt% Si に比べて、1.6 倍程度であるにも関わらず、 H_c は 6 倍以上異なる。そこで、それぞれ多層膜の微細構造観察を行った。Fig. 6 に FeSi/FeSiO 多層膜 (Si = 4.2 wt%)、また Fig. 7 に、Fe/FeO 多層膜の断面 TEM 写真を示す。FeSi/FeSiO 多層膜は、設計値のように、100 nm の FeSi 層と 6 nm の FeSiO 層からなり、FeSi 層は FeSiO 層で明瞭に分断されている。FeSi 層は柱状晶でできており、高さは 100 nm である。また TEM 観察面が柱状晶の任意の断面であることを考慮すれば平均的な結晶幅は約 40 nm と見積られる。FeSiO 層上の FeSi 初期層には、微結晶層がわずかに観察でき、これは導入した酸素の組成変調の影響と思われる。この膜の電気抵抗率は $0.7 \mu\Omega\text{m}$ であった。一方、Fe/FeO 多層膜では、設

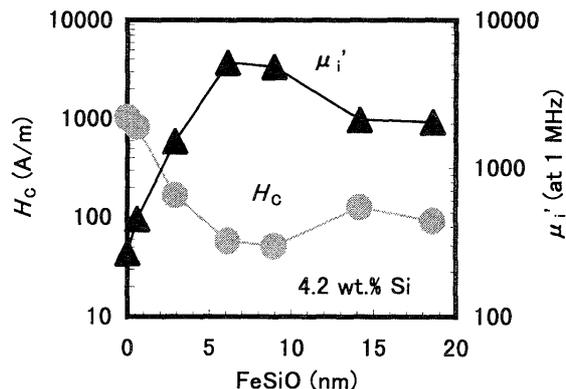


Fig. 3 Coercivity H_c and initial permeability μ_i' of FeSi (70 nm)/FeSiO (X nm) multilayered films vs. the thickness of the FeSiO layer.

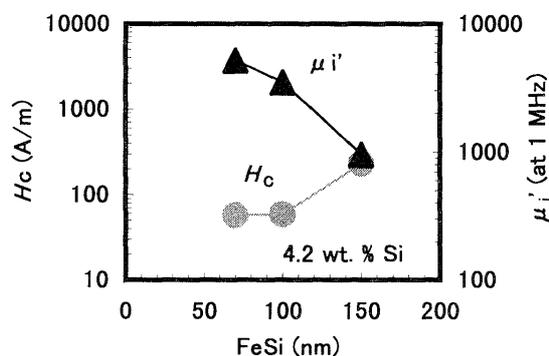


Fig. 4 Coercivity H_c and initial permeability μ_i' of FeSi (X nm)/FeSiO (6 nm) multilayered films vs. the thickness of the FeSi layer.

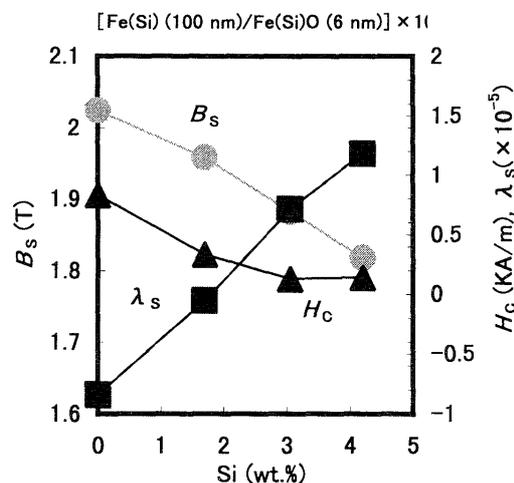


Fig. 5 Saturation magnetic flux density B_s , coercivity H_c and saturation magnetostriction λ_s of Fe(Si)/Fe(Si)O multilayered films as a function of the Si content.

計値の層厚みをもつ多層構造を示しているが、FeO 層内には Fe と思われる微結晶が存在し、一部の Fe 結晶粒は、数層にわたり粒成長している。したがって、Fe/FeO 多層膜の H_c が FeSi/FeSiO 多層膜に比較して大きな値を示す原因は、Fe/FeO 多層膜では、静磁結合型多層膜が形成されていないためであると考えられる。また酸化物層内に含まれる。酸化物物生成自

由エネルギーが低い Si 元素は、磁性層を明瞭に分断する働きをもつものと考えられる。

3.3 高周波特性

2.1 節で述べたように、静磁結合型の磁性多層膜は、磁壁エネルギーが低いために、磁壁移動を伴う初透磁率を高める効果があるものと思われる。そこで磁壁移動が追従しないと仮定できる高周波 (~1 GHz) での初透磁率の測定を行った。Fig. 8 に Si 組成の異なる [(FeSi) (100 nm)/Fe(Si)O (6 nm)] \times 10 多層膜の磁化困難軸方向の μ - f 特性を示す。初透磁率 μ_i' は、Si 量が増加するほど高くなり、3.0 wt% 以上では 300 MHz でも 1000 近い優れた値を示す。これは、Fig. 5 で、Si 量が比較的多いときに H_c が低い値を示した傾向とほぼ対応しており、静磁結合が、磁化回転過程にも影響しているものと思われる。

Fig. 6 で示したように、磁性層組成が Fe-4.2 wt%Si である FeSi/FeSiO 多層膜は、ランダム異方性理論⁹⁾から導かれる交換結合領域 $L_{ex} \sim 18$ nm (交換ステフィネス定数 $A \sim 10^{11}$ J/m として計算) より大きな結晶粒で構成されている。一方、Hoffmann の理論を用いれば^{9),10)}、多層化による磁性層間の静磁結合により、磁化方向がそろった結合領域が、異なる磁性層にまで広がり、この領域内に含まれる結晶粒の数 n が増えることで実効的な磁気異方性 K_{eff} が (1) 式に従って低下すると考えることができる。

$$K_{eff} = K/n^{1/2} \quad (1)$$

すなわち、FeSi/FeSiO 多層膜の優れた μ - f 特性は、磁性層間の静磁結合を介した実効的な異方性エネルギーの低下に起因するものと思われる。

Fig. 9 に 4.2 wt%Si の FeSi/FeSiO 多層膜を幅 18.5 μ m、長さ 8 mm のストライプ状にパターンニングしたときの μ - f 特性を示す。また Fig. 10 にピッター法で観察した磁区構造を示す。ここで、パターン幅は、光学顕微鏡観察と飽和磁化から見積もった値である。10 MHz での初透磁率 μ_i' はパターンニング以前の値に比べ 30% 程度減少するものの 350 MHz ではより高い値を示す。磁壁はストライプ幅方向に不規則に伸びており、ネール磁壁対と思われる構造をもつ。エッジ近傍は加工むらのために観察が困難であるが、特に大きな還流磁区は観察されない。このために、10 MHz での μ_i' の低下は、還流磁区による実効的な磁化回転領域の減少¹¹⁾の影響は比較的小さく、むしろ、ストライプ形状による一軸圧縮応力のために、磁化が幅方向を向きやすくなり、困難軸方向の異方性磁界が強まったためと思われる。350 MHz での f 特性の向上には、この異方性の増加とともに、ストライプ加工による膜表面の増加が実質的な渦電流損失を減少させたことによると考えられる。

3.4 耐熱処理性

Fig. 11 に 4.2 wt%Si 多層膜の μ_i' の熱処理依存性を示す。成膜直後の多層膜は、粒の入射角などの影響と思われる異方性をもつ。この多層膜の困難軸方向に平行に磁界をかけることで、200°C 程度の低温熱処理でも磁界方向を磁化容易軸とする異方性を付与することができる。磁気特性は 300°C 程度の熱処理後まで向上が見られる。これは磁界中熱処理による異方性分散の減少の影響と思われる。また 300°C 以上の熱処理での磁気劣化は、FeSiO 層内での Fe 微結晶の析出や磁性層の粒成長あるいは

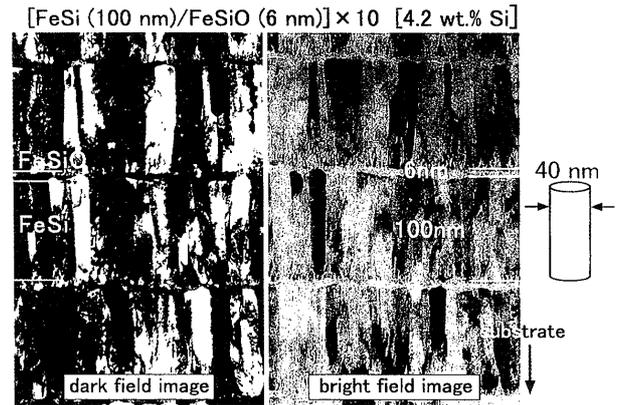


Fig. 6 Cross-sectional TEM images of FeSi/FeSiO multilayered film.

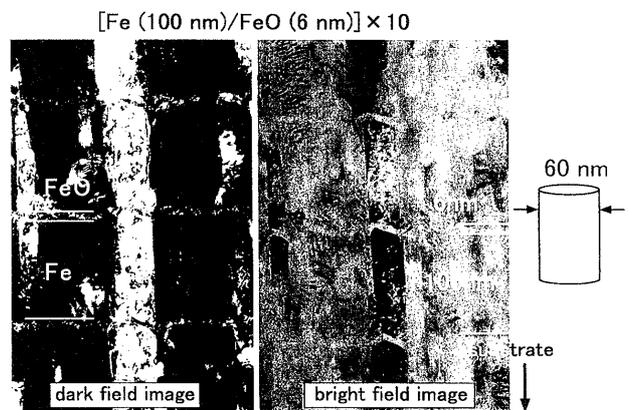


Fig. 7 Cross-sectional TEM images of Fe/FeO multilayered film.

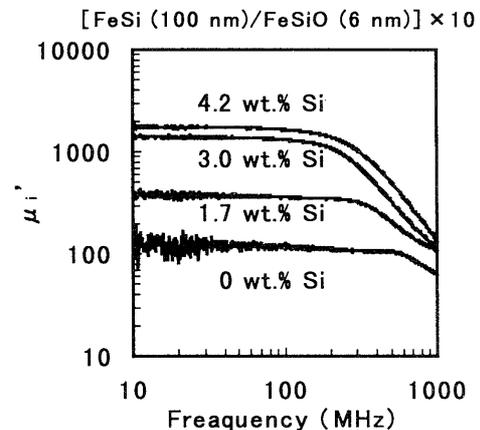


Fig. 8 Dependence of the initial permeability μ_i' of the Fe(Si)/Fe(Si)O multilayered films on the frequency.

は層間拡散などにより、磁性層間の静磁結合が弱まったことによるものと思われる。

4. まとめ

金属/金属化合物の高速成膜法の一つであるパルスリアクティブスパッタリング (PRS) 法を用いて、Fe(Si)/Fe(Si)O 多層膜を低温高速作製し、磁気特性を評価した。

FeSi/FeSiO 多層膜は、Si 添加量が増えることで隣合う磁性

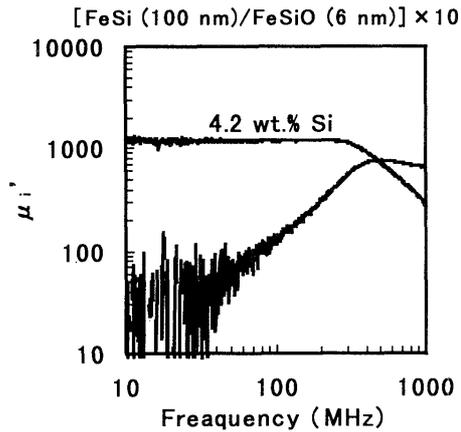


Fig. 9 Dependence of the initial permeability μ_i' of the patterned FeSi/FeSiO multilayered film on the frequency.

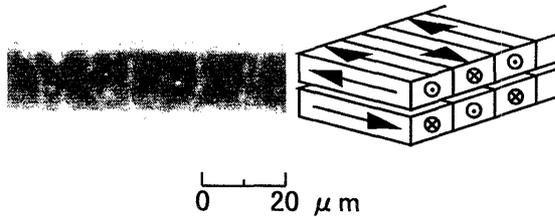


Fig. 10 Domain structure of the patterned FeSi/FeSiO multilayered film.

層が分断され、静磁結合型の磁気特性を示す。Siが3.0 wt%以上では、 B_s は1.87~1.82 Tを示し、 λ_s が $0.7\sim 1.2 \times 10^{-5}$ と比較的大きいにも関わらず、透磁率 ~ 1000 (300 MHz, 膜厚1 μm)の優れた高周波特性を示す。これは磁性層間の静磁結合による実効的な磁気異方性の減少に起因するものと思われる。またSiが4.2 wt%の多層膜では、幅18.5 μm のストライプ状に微細加工後も μ_i' 1000 (350 MHz)の優れた高周波特性を示し、高転送対応の磁気記録ヘッド材料に使用可能であると考えられる。

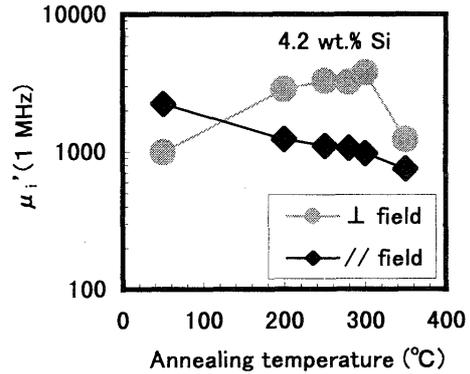


Fig. 11 Dependence of initial permeability μ_i' of the Fe(Si)/Fe(Si)O multilayered films on the annealing temperature.

謝辞 本研究の遂行にあたり、微細加工にご協力いただきました、松下電器産業(株)AVC社 武田裕美氏に深く感謝いたします。また本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術制度「シナジーセラミックスの開発研究」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構により委託を受けて行われたものである。筆者の平本はシナジーセラミックス研究グループに所属している。

文献

- 1) W. P. Jayasekara, J. A. Bain, and M. H. Hryder: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1438 (1998).
- 2) R. R. Ruf and R. J. Gambino: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2628 (1984).
- 3) H. Sakakima, K. Osano, K. Ihara, and M. Satomi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, 349 (1991).
- 4) M. Hiramoto, O. Inoue, and K. Kugimiya: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 4884 (1994).
- 5) 平本雅祥, 松川 望, 市川 洋, 飯島賢二, 榎間 博: *真空*, **41**, 000 (1998).
- 6) J. C. Slonczewski, B. Petek, and B. E. Argyle: *IEEE Trans. Magn.*, **24**, 2045 (1988).
- 7) 高橋研一, 中村慶久: *日本応用磁気学会誌*, **18**, 121 (1994).
- 8) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1397 (1990).
- 9) H. Hoffmann: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1790 (1964).
- 10) 石綿延行: *日本応用磁気学会誌*, **18**, 774 (1994).

1998年10月15日受理, 1998年12月4日採録