

スパッタ Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> 二元合金膜における軟磁気特性の膜厚依存性Dependence of Magnetic Properties on Film Thickness for Sputtered Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> Binary Alloy Films

上原裕二・池田正二\*・久保宮敬幸

富士通(株), ストレージ・ロダグ外事業本部, コポネート事業部, 長野市北尾張部 36 (〒381-8501)

\*東北大学電気通信研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

Y. Uehara, S. Ikeda\*, and T. Kubomiya

Magnetic Component Division, Storage Products Group, Fujitsu Ltd., 36 Kitaowaribe, Nagano 381-8501

\*Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> single-layer films with various thicknesses were deposited on glass substrates by RF sputtering. We investigated the dependence of magnetic properties and film structure on the film thickness. Fe-Co films with thicknesses of less than 50 nm show isotropic magnetic properties. Increasing the Fe-Co film thickness brings about uniaxial magnetic anisotropy and low coercive force. Frequency dependence of initial permeability for the 770-nm-thick Fe-Co film is markedly different from the theoretical one, because of magnetic anisotropy dispersion. With an increase in the Fe-Co film thickness, the crystal orientation changes and the I(211)/I(110) intensity ratio becomes stronger. These structural features may be related to the appearance of uniaxial magnetic anisotropy and low coercive force.

**Key words:** FeCo alloy, film thickness, soft magnetic properties, magnetic anisotropy, crystal orientation, grain growth

## 1. はじめに

薄膜インダクターや HDD のような高周波磁気デバイスへの高飽和磁束密度磁性材料の応用は、高周波特性や書き込み能力向上などのデバイス特性改善の手段として有効であり、急速に開発が進められている。Fe-Co は熱平衡合金において飽和磁束密度  $B_s$  が最も高い材料としてよく知られている。しかしながら、磁歪定数が大きいことから、軟磁性を発現させることが困難とされてきた。事実、100 nm 厚程度の Fe-Co 二元合金の薄膜においては等方的な磁気特性や高保磁力が観測されており<sup>1,2)</sup>、そのため、Ohnuma らのグループにおいては Fe-Co への微量元素添加により高  $B_s$  を維持しつつ軟磁性化および異方性制御がなされている<sup>3,4)</sup>。我々のグループにおいても、HDD の記録ヘッド用磁極材料に適用可能な微量添加元素を含有する高  $B_s$ -Fe-Co 基合金膜を開発し、記録ヘッドの特性向上を確認している<sup>2,5,6)</sup>。しかしながら、これらの非磁性元素を希薄に添加した Fe-Co 合金系についての磁気異方性発現機構については不明な点が多い。また、Sun らは、FeCoN をパーマロイ下地上に成膜することにより、一軸異方性を有する良好な軟磁気特性が顕在化する結果を得ている<sup>7,8)</sup>。NiFe 下地層による軟磁性の誘導は結晶粒径、結晶配向性、磁気弾性効果に因らず、成膜最中に FeCoN

が NiFe 下地層と交換結合する、いわゆる、exchange induced ripple reduction process を提唱している。一方、Katada, Shimatsu らは、NiFeCr 下地層を用いた場合にも NiFe 下地層と同様に Fe-Co の軟磁性改善を得ている<sup>9,10)</sup>。ここで、NiFeCr は室温では非磁性となる組成であり、下地層との磁気的結合から Fe-Co の磁気特性改善を説明できないことを意味する。そこで、格子ひずみ率の増加により軟磁性が劣化する傾向があることから、微細構造の制御に下地層が寄与していると結論付けている。以上のことから、Fe-Co 系膜における軟磁性改善の非磁性元素添加効果や下地効果については各々においても統一見解はがなく、不明な点が多い。そこで、本研究では非磁性元素無添加、かつ下地層無しの Fe-Co 単層膜における磁気特性と膜構造との関連性について検討し、まずは単純な Fe-Co 単層膜での基礎的知見を得ることを目的として、膜厚の異なる Fe-Co 単層膜を作製し、磁気特性と構造解析を行った結果について報告する。

## 2. 実験方法

Fe-Co 合金膜は、Fig.1 に示す基板公転式成膜装置を用い RF マグネトロンスパッタ法によって形成した。基板・ターゲット間隔は 90 mm、基板公転スピードは 10 rpm とし、基板表面に沿った磁場印加は行わずに成膜した。到達真空度は  $7 \times 10^{-5}$  Pa 以下とし、スパッタ時の Ar ガス圧は 0.8 Pa に保持した。放電時の投入電力は 2 kW 一定とした。このときの成膜速度は約 15 nm/min であった。成膜中の基板温度上昇はサーモラベルにより調べた結果、75°C 程度であった。ターゲットは Fe70 : Co30 at% で組成比一定とし純度 99.9% 以上で、 $\phi 200$  mm  $\times$  2.5 mm の

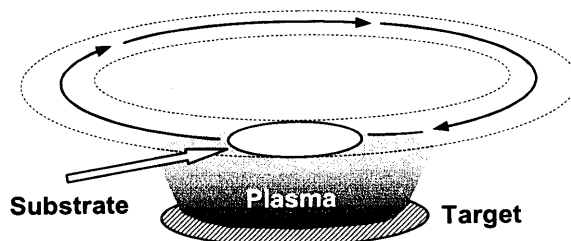


Fig. 1 Schematic illustrations of sputtering system.

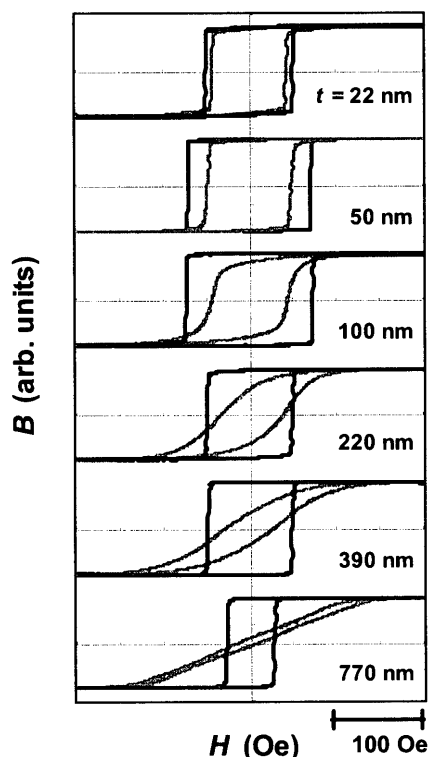


Fig. 2  $B$ - $H$  curves for Fe-Co films of various thicknesses.

溶融品を使用した。基板にはガラスを使用した。膜厚測定および膜組成同定は蛍光 X 線分析によって行った。上記ターゲットから形成した Fe-Co 膜組成は  $\text{Fe}_{70.6}\text{Co}_{29.4}$  で、0.6 at% 程度ターゲット組成よりも Fe リッチとなっているが大きな組成ズレは起こしておらず、さらに異なる Fe-Co 膜厚においても大きな組成ズレは認められなかった。磁気特性は  $B$ - $H$  ループトレーサーにより、透磁率は shielded loop coil 法<sup>11)</sup>により測定した。結晶構造は X 線回折 (XRD) により  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用い解析し、膜組織は透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。膜の表面形態の観察は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 磁気特性の膜厚依存性

Fig.2 は異なる膜厚  $t$  を有する Fe-Co 単層膜の磁化容易軸および困難軸の  $B$ - $H$  曲線を示す。これらの膜は、成膜圧力や投入パワーのような成膜条件は一定で、成膜時間の制御により膜厚を変化させた。容易軸はいずれの膜厚においても成膜時の基板公転方向に形成されている。Fe-Co 膜厚が 50 nm 以下において等方的な磁気特性となっているが、それ以上に膜厚を厚くすることにより、徐々に一軸磁気異方性が明瞭となる。これは、膜の上部になるほど磁気異方性が強まり、その上層部が下層部の等方的磁性層と交換結合をし、その結果として膜全体でマク

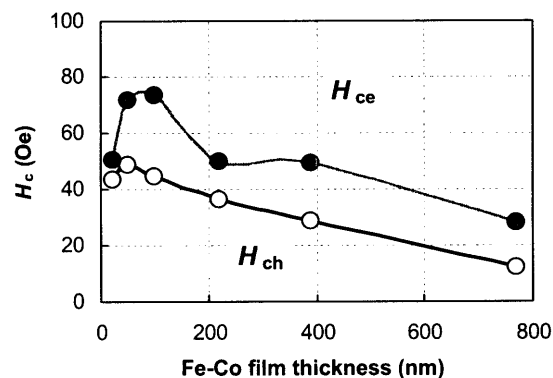


Fig. 3 Thickness dependence of the coercive force for Fe-Co films.

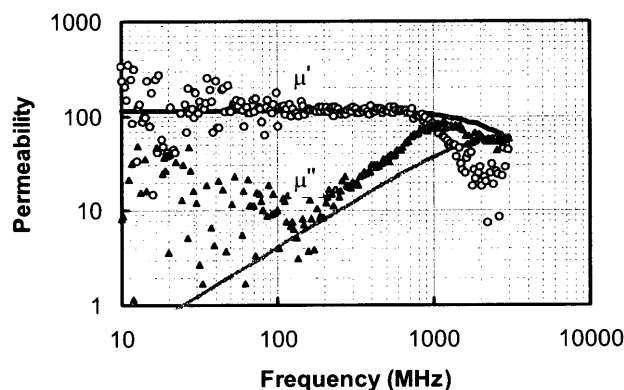


Fig.4 Frequency response of the measured and calculated permeability for 770-nm-thick Fe-Co film.

ロに磁気異方性が出現していることを示唆している。Fe-Co 膜厚 770 nm では  $H_k \sim 150$  Oe と大きな異方性磁界を示している。

Fig.3 は、Fig.2 の  $B$ - $H$  曲線の結果から求めた困難軸と容易軸の保磁力  $H_{ch}$ ,  $H_{ce}$  の Fe-Co 膜厚依存性である。 $H_{ch}$ ,  $H_{ce}$  共に Fe-Co 膜厚が 50 から 100 nm 付近で極大となっている。ブロッホ (Bloch) 磁壁の幅  $d$  は、交換スティフネス定数  $A = 1.54 \times 10^{-11}$  J/m, 一軸異方性定数  $K = 4 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup> とすると次式より、60 nm 程度となる<sup>12)</sup>。

$$d = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1).$$

したがって、保磁力の極大となる膜厚は磁区構造の遷移 (Neel  $\rightarrow$  cross-tie  $\rightarrow$  Bloch wall) する領域に対応しているものと推察される<sup>13)</sup>。100 nm 厚の  $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{46}$  ではほぼ等方的で  $H_{ch} \sim 69$  Oe,  $H_{ce} \sim 81$  Oe となる報告もなされており<sup>1)</sup>、我々の 100 nm 厚  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  においても同様な特性が得られている ( $H_{ch} \sim 46$  Oe,  $H_{ce} \sim 72$  Oe)。これに対し、770 nm にまで厚膜化することにより低保磁力化が図られる傾向にある。

Fig.4 には、Fig.2 において一見良好な  $B$ - $H$  曲線となっ

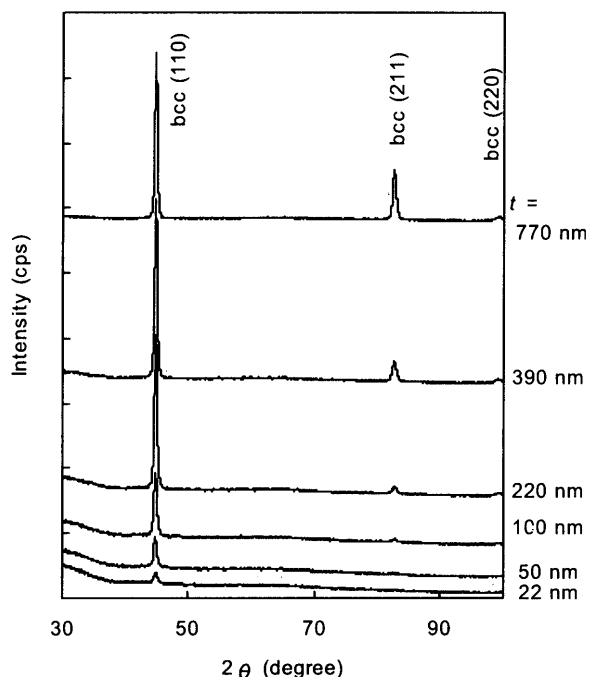


Fig. 5 XRD profiles for Fe-Co films with various thicknesses.

ている膜厚 770 nm の Fe-Co 膜における透磁率の周波数応答を示す。  $\mu'$  の 3dB roll-off 周波数は 900 MHz 程度となっている。  $B_s = 2.4$  T, 膜の抵抗率  $\rho = 15 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $H_k = 150$  Oe,  $t = 770$  nm, ダンピングコンスタント  $\alpha = 0.03$  を用い, 自然共鳴と渦電流損失とを考慮に入れた Landau-Lifshitz 方程式から<sup>14)</sup>,  $\mu'$  および  $\mu''$  の理論曲線(図中実線)を求め, 実測の  $\mu'$  (○) および  $\mu''$  (▲) と比較検討した。実測の  $\mu'$  は低周波において理論値とほぼ一致しているが, 高周波側では理論曲線よりも低い周波数で落ち込みが見られ,  $\mu''$  は理論値よりも大きな値を示している。このような透磁率の実測と理論の差は, 上述した膜厚方向の異方性付与状態の違いに起因している可能性がある。すなわち, 初期成長の等方的な異方性成分と膜上層の一軸異方性成分の分布に由来していると考えられる。

### 3.2 膜構造

上述の膜厚に依存した磁気特性の変化に関し検討するために, 磁気特性測定に用いた同様のサンプルについて  $\theta$ - $2\theta$  スキャンにより X 線回折を行った結果を Fig. 5 に示す。各膜厚において bcc(110), (211) および (220) 面からの回折ピークが観測される。(110) および (211) ピークの回折角度から算出した格子定数は, Fig. 6 に示すように膜厚に依存せず, 図中破線で示す無歪みの bulk の格子定数にほぼ等しくなっている。格子のひずみ率とヤング率  $E = 2.1 \times 10^{11} \text{ J/m}^3$  を用い算出した膜中の残留応力は  $\pm 80 \text{ MPa}$  である。基板の反りから算出した応力は  $\pm 20 \text{ MPa}$  であり, 格子のひずみ率からの算出結果と大きな矛盾はない。この応力値は従来から HDD の磁極材料に用いられているめっき NiFe 膜に生ずる応力とほぼ同程度であり<sup>15)</sup>, スパッ

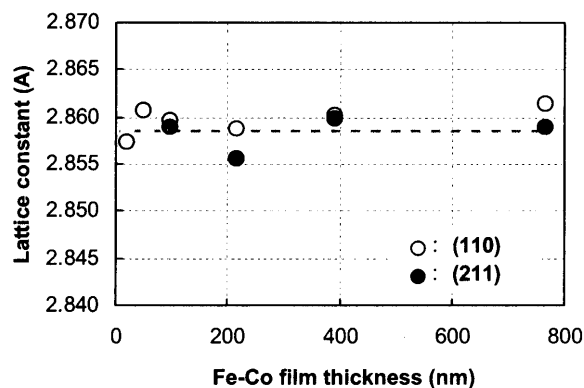


Fig. 6 Lattice constant vs. Fe-Co film thickness.

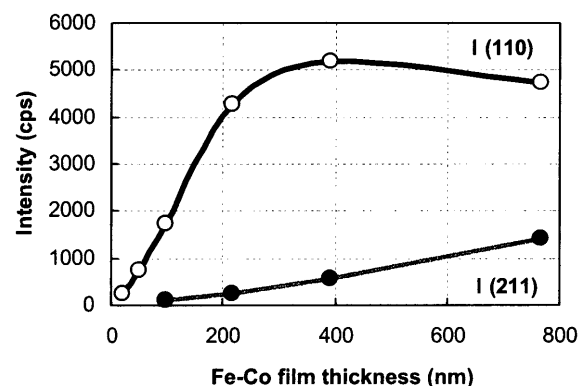


Fig. 7 XRD intensities vs. Fe-Co film thickness.

タ膜としては応力の低い膜となっている。したがって, 格子定数が膜厚に依存せず, かつ低残留応力となっていることから, 本研究の Fe-Co 膜でマクロに出現している一軸磁気異方性においては磁気弾性効果による磁気異方性が支配的ではないと考えられる。Fig. 7 には X 線回折プロファイルにおいて観られる (110) 及び (211) ピークの強度を Fe-Co 膜厚について整理し示した。結晶配向性が変化しない場合には膜厚とともに回折強度が増加することが予想される。しかしながら, (110) の回折強度は 200 nm 以上で直線的な増加傾向から外れ, かつ (211) の強度は膜厚増加とともに単調増加する。すなわち,  $I(211)/I(110)$  強度比が増加する傾向にある。これらのことから, 厚膜になると初期の薄層状態とは結晶配向性が変化していることがわかる。

Fig. 8 には Fe-Co 膜を約 600 nm 堆積させた膜における断面 TEM 像を示す。この図から, 膜厚方向に結晶粒成長が進行し, 膜厚の増加とともに結晶粒が粗大化していく様子が認められる。また, この結果は Fig. 9 の Fe-Co 膜厚 100 及び 770 nm の試料における AFM による表面観察を行った結果とも矛盾しない。すなわち, 表面凹凸が結晶粒の起伏を反映しているとする, この結果からも厚膜化による結晶粒の粗大化が確認できる。軟磁性の



Fig. 8 Cross-sectional TEM image of an Fe-Co film.

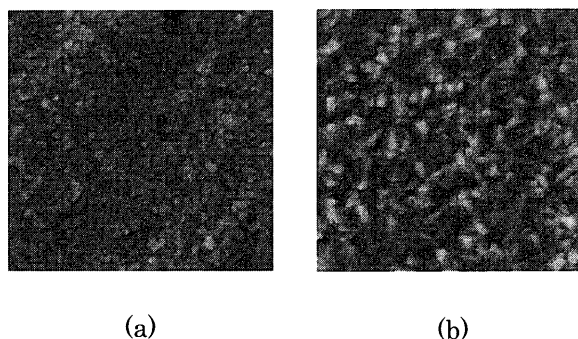


Fig. 9 AFM images of Fe-Co films with thicknesses of (a) 100 nm and (b) 770 nm, where the scanning area is  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

指標である  $H_c$  は結晶粒径  $D$  と関連することはよく知られている。すなわち、交換結合長さ  $L_{\text{ex}} = \pi (A/K)^{1/2}$  を目安として、 $D < L_{\text{ex}}$  の場合、 $H_c \propto D^\beta$  (たとえば、 $\beta = 6$ )、 $D > L_{\text{ex}}$  の場合  $H_c \propto D^{-1}$  の関係が得られている<sup>16)</sup>。前述した  $A$  と  $K$  を用いた場合、 $L_{\text{ex}} \sim 60 \text{ nm}$  となる。Fig. 8 の膜の断面 TEM 像から各膜厚で平均結晶粒径を求めた結果を Fig. 10 に示す。平均結晶粒径は膜厚増加とともに単調増加し、Fe-Co 膜厚 600 nm において 55 nm 程度であり  $L_{\text{ex}}$  より小さな値となっている。このことは、Fe-Co 膜厚が増加するにしたがって低  $H_c$  の膜が得られるという実験結果を結晶粒径の大きさから説明することができないことを示している。

以上の結果から、今回の実験で得られた Fe-Co 膜の膜厚増加にともなう  $H_c$  の低下や一軸磁気異方性の発現は、磁気弾性効果や結晶粒の大きさでは説明できず、結晶配向性の変化と関係している可能性が高い。NiFe や CoZrNb 下地層を用いて Fe-Co 系合金の  $H_c$  を低減した膜においても、(110)配向が弱まる結果が得られており<sup>17)</sup>、われわれの結果とも対応している。一軸磁気異方性の膜厚依存に関しては、同様のスパッタ装置で形成した Fe-Al-O 膜において比較的大きな一軸磁気異方性が得られており<sup>18,19)</sup>、

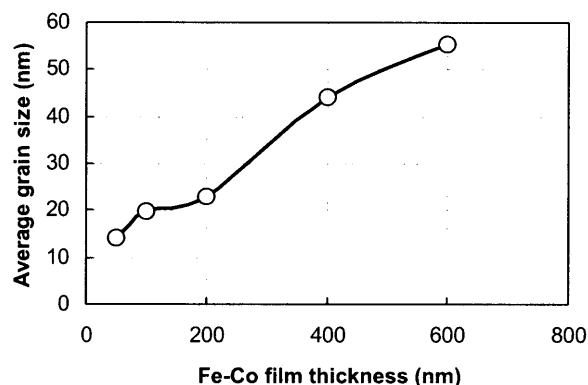


Fig. 10 Average grain size vs. Fe-Co film thickness.

異方性の発現は公転成膜と膜成長に起因する結晶組織と関係している可能性もある。Fig. 9(b) の AFM 像からは、結晶粒の形状が等軸でないように見受けられ、一軸磁気異方性の発現に結晶配向性と結晶組織のどちらがより支配的であるかに関しては、種々の下地層を用いた Fe-Co 膜との比較によりさらに詳細な検討が必要である。

#### 4. まとめ

RF マグネトロンスパッタによって形成した  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  膜の磁気特性の膜厚依存性を検討した。その結果、50 nm 以下の膜厚においては等方的な磁気特性を有するが、100 nm 以上の膜厚において、膜厚の増加とともに保磁力の低下と一軸磁気異方性の発現が観察された。X 線回折の結果、膜厚の増加とともに(110)配向性が弱まることが明らかになり、このことが保磁力の低下および一軸磁気異方性発現に関係しているものと推察されるが、詳細なメカニズムの解明には至っていない。今後、これらの知見をもとに Fe-Co 膜の下地層による効果を調査し、軟磁気特性および一軸磁気異方性の発現機構の検討を行う。

#### 文 献

- 1) V. A. Vas'ko, V. R. Inturi, S. C. Riemer, A. Morrone, D. Schouweiler, R. D. Knox, and M. T. Kief: *J. Appl. Phys.*, **91**, 6818 (2002).
- 2) S. Ikeda, I. Tagawa, Y. Uehara, T. Kubomiya, J. Kane, M. Kakehi, and A. Chikazawa: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2219 (2002).
- 3) S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **85**, 4574 (1999).
- 4) S. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, X. Y. Xiong, D. H. Ping, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 946 (2003).
- 5) S. Ikeda, I. Tagawa, T. Kubomiya, J. Kane, Y. Uehara, and T. Koshikawa: *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, **3**, 17 (2003).
- 6) I. Tagawa, S. Ikeda, and Y. Uehara: [http://magazine.fujitsu.com/us/vol37-2/2001\\_12.html](http://magazine.fujitsu.com/us/vol37-2/2001_12.html)
- 7) N. X. Sun and S. X. Wang: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2506

- (2000).
- 8) N. X. Sun and S. X. Wang: *J. Appl. Phys.*, **92**, 1477 (2002).
  - 9) H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2225 (2002).
  - 10) H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 505 (2002).
  - 11) S. Yabukami, M. Yamaguchi, and K. Arai: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**, 813 (1997).
  - 12) S. Chikazumi: *Physics of Ferromagnetism*, Vol. II, p.178 (Syokabo, Tokyo, 1984).
  - 13) S. Iida: *Jisei Hakumaku Kougaku* (Maruzen, Tokyo, 1977).
  - 14) Y. Shimada, K. Yamada, S. Hata, and H. Fukunaga: *Jisei Zairyou*, p. 157 (Koudansha Scientific, Tokyo, 1999).
  - 15) T. Kiyomiya and Y. Uehara: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **24**, 327 (2000).
  - 16) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1397 (1990).
  - 17) K. Shintaku, K. Yamakawa and K. Ouchi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **27**, 367 (2003).
  - 18) S. Ikeda, T. Kubomiya, M. Matsuoka, I. Tagawa, Y. Uehara, J. Kane, and A. Chikazawa: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 835 (2002).
  - 19) Y. Uehara and S. Ikeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4297 (2003).

2003 年 4 月 28 日受理, 2003 年 7 月 16 日採録