[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01F 10/14

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119335.7

[45]授权公告日 2002 年 2 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1079984C

[22]申请日 1994.10.28 [24]颁证日 2002.2.27
[21]申请号 94119335.7
[30]优先权
[32]1993.10.29 [33]JP [31]272438/93
[73]专利权人 株式会社日立制作所
地址 日本东京都
[72]发明人 中野朝雄 田村太久夫 末永和史
尾形洁 笹岛崇三 熊坂登行
[56]参考文献
JP 平 320444A 1991. 1.29 H01F10/14
JOURNAL OF MATERIALS ENGINERRING AND PERFORMANCE, VOL. 2NO. 2 1993. 4. 1 n. hasegawa 等, soft magneticproperties of carbide - dispersde nanocrystalline folms with high thermd st
审查员 崔伯雄

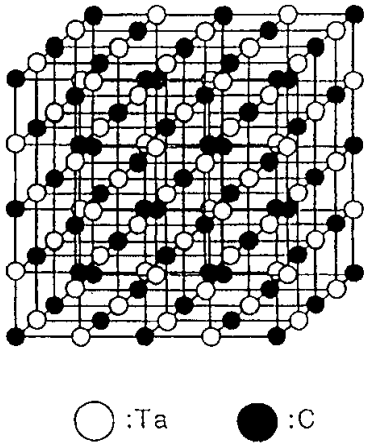
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 叶恺东 曹济洪

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 Fe - M - C 系磁性膜及其制造方法

[57]摘要

把 Fe - M - C(其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta、Mo、W 中选择 的至少一种金属)作为必要成分,由原子比组成为 Fe65—80%、M6 —16%、其余是 C 形成的磁性膜中,在磁性膜的微细组织中 C 原子及 与之相结合的 3—15% 的 Fe 原子形成具有体心立方结构、平均晶粒尺 寸为 5—14nm 的结晶性微聚合体,M 原子和 C 原子形成平均晶粒尺寸为 0.5—2 的非晶质性微聚合体,两种微聚合体共存。先用溅射法形 成上述组成的非晶质膜,再在非氧化性气氛中,500—560℃ 的低温 度下进行 30 分钟左右的短时间热处理形成这种磁性膜。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种 Fe-M-C 系磁性膜，具有按原子比为 Fe65-80%，M6-16%及其余 C 的组成，其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta、Mo 和 W 中选择的至少一种金属，结晶性微聚合体和非晶质性微聚合体共存于所述的磁性膜的微细组织中；

其特征在于，所述结晶性微聚合体具有所述的 C 原子和与之结合的 3-15%的前述 Fe 原子构成的体心立方结构，其平均晶粒尺寸是 5-14nm；前述非晶质性微聚合体由前述 M 原子和 C 原子组成，其平均晶粒尺寸为 0.5-2nm。

2. 根据权利要求 1 的磁性膜，其特征在于，所述的组成是 Fe72-79%，M8-13%，其余为 C。

3. 根据权利要求 1 的磁性膜，其特征在于，所述的组成是 Fe78%，M8.7%和 C13.3%。

4. 根据权利要求 1 的磁性膜，其特征在于，所述结晶性微聚合体的平均晶粒尺寸是 10-12nm。

5. 根据权利要求 2 的磁性膜，其特征在于，所述结晶性微聚合体的平均晶粒尺寸是 10-12nm。

6. 根据权利要求 3 的磁性膜，其特征在于，所述结晶性微聚合体的平均晶粒尺寸是 11.4nm。

7. 根据权利要求 1 的磁性膜，其特征在于，所述非晶质性微聚合体的平均晶粒尺寸是 0.7-1.3nm。

8. 根据权利要求 2 的磁性膜，其特征在于，所述非晶质性微聚合体的平均晶粒尺寸是 0.7-1.3nm。

9. 根据权利要求 4 的磁性膜，其特征在于，所述非晶质性微聚合体的平均晶粒尺寸是 0.7-1.3nm。

10.根据权利要求 5 的磁性膜，其特征在于，所述非晶质性微聚合体的平均晶粒尺寸是 0.7-1.3nm。

11.根据权利要求 6 的磁性膜，其特征在于，所述非晶质性微聚合体的平均晶粒尺寸是 0.9nm。

12.根据权利要求 1 的磁性膜，其特征在于，所述 M 的全部或一部分由 Ta 构成。

13.根据权利要求 10 的磁性膜，其特征在于，所述 M 的全部或一部分由 Ta 构成。

14.根据权利要求 11 的磁性膜，其特征在于，所述 M 的全部或一部分由 Ta 构成。

15.一种制造 Fe-M-C 系磁性膜的方法，包括如下步骤:

用原子比组成为 Fe65-80%、M6-16%、其余是 C 的非晶质准备未热处理的非晶质膜的第 1 步骤，其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Mo 和 W 中选出的至少一种金属；和

为使结晶性聚合体和非结晶性聚合体共存于非晶质膜的微细组织中而对所述非晶质膜进行热处理的第 2 步骤;

其特征在于，所述的第 2 步骤是在非氧化性气氛中，500-560℃温度下对前述非晶质膜进行 15-60 分钟热处理;

所述的第 1 步骤是以 Fe-M-C 合金作为靶、在工作气氛存在的情况下用溅射法向结晶质基板上形成前述非晶质膜，其中，所述 Fe-M-C 合金具有这样的组成，即 Fe 原子在 65%至 80%的范围，M 的原子在 6%至 16%的范围，其余为 C 原子，其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta、Mo 和 W 中选取的至少一种金属;

所述的第 2 步骤的前述结晶性微聚合体是由前述 C 原子及与之结合的 3-15%的前述 Fe 原子构成的体心立方结构，且其平均晶粒尺寸是 5-14nm；前述的非晶质微聚合体是由前述 M 原子和前述 C 原子构

成的面心立方晶格NaCl型结构，且其平均晶粒尺寸是0.5-2nm。

16.根据权利要求 15 的制造方法，其特征在于，所述的工作气体的压力是0.01-3 巴。

17.根据权利要求 15 的制造方法，其特征在于，所述结晶基板是钙钛矿结构。

18.根据权利要求15的制造方法，其特征在于，所述溅射法是RF双极溅射法或磁控管溅射法。

19.根据权利要求 15 的制造方法，其特征在于，所述第 1 步骤是把 Fe-M 合金作为靶，在含有受控分压的 CH_4 气 体的工作气氛存在下用溅射法向结晶质基板上形成前述非晶质膜。

20.根据权利要求 19 的制造方法，其特征在于，所述工作气体的压力是0.01-3 巴。

21.根据权利要求 19 的制造方法，其特征在于，所述结晶质基板是钙钛矿结构。

22.根据权利要求 19 的制造方法，其特征在于，所述的溅射法是RF双极溅射法或磁控管溅射法。

23.根据权利要求 15 的制造方法，其特征在于，热处理时间是23-35 分钟。

24.根据权利要求 15 的制造方法，其特征在于，热处理时间是大约30 分钟。

25.一种制造Fe-M-C系磁性膜的方法，包括如下步骤:

用原子比组成为Fe65-80%、M6-16%、其余是C的非晶质准备未热处理的非晶质膜的第 1 步骤，其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Mo和W中选出的至少一种金属；和

为使结晶性聚合体和非结晶性聚合体共存于非晶质膜的微细组织中而对所述非晶质膜进行热处理的第2步骤;

其特征在于，所述的第 2 步骤是在非氧化性气氛中，500-560℃温度下对前述非晶质膜进行 15-60 分钟热处理;

所述的第 1 步骤是以 Fe-M-C 合金作为靶、在工作气氛存在的情况下用溅射法向结晶质基板上形成前述非晶质膜，其中，所述 Fe-M-C 合金具有这样的组成，即 Fe 原子在 65%至 80%的范围，M 的原子在 6%至 16%的范围，其余为 C 原子，其中 M 是从 Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta、Mo 和 W 中选取的至少一种金属;

所述的第 2 步骤的前述结晶性微聚合体是由前述 Fe 原子和前述 C 原子构成的体心立方结构; 前述非晶质微聚合体是由前述 M 原子和前述 C 原子构成的面心立方晶格 NaCl 型结构。

26.具有权利要求 1 中记载的磁性膜的磁回路元件。

27.具备有权利要求 1 中记载的磁性膜（2）的磁头。

28.具备有权利要求 1 中记载的磁性膜（8）的磁芯。

29.具备有权利要求 35 中记载的磁芯的超微型电感。

30.具备有权利要求 35 中记载的磁芯的超微型马达。

说　　明　　书

Fe-M-C系磁性膜及其制造方法

本发明涉及Fe-M-C系磁性膜及其制造方法， 这种磁性膜被用于例如VTR和磁盘装置等的磁头材料、装于集成电路内的超微型电感磁芯材料，还用于超微型马达的磁极材料等。

众所周知，磁性膜用溅射等薄膜形成技术来制作，它用于VTR用录放磁头、磁盘用录放磁头等各种信息机器领域。 近年来，磁记录领域的高密度化显著， 在高保持力的记录载体上可以充分进行记录，这就希望开发出具有高饱和磁通密度的磁头用的磁性膜。 而且，从记录信号重放的观点来看，希望磁性膜的导磁率高且磁致伸缩趋于零值。 另一方面，从磁头的制造工艺来看，希望它能耐受高的热处理温度。

以往，作为满足这种目的磁性膜，开发出了实用化的Fe- Al-Si系合金(铁硅铝磁性合金)以及Co-Nd-Zr、Co-Ta-Zr 等非晶质合金(例如特开昭60-74110号日本专利公报)。 这些磁性膜用铁硅铝磁性合金其饱和磁通密度最多只不过到1T左右，Co 系非晶质合金的温度承受性高，大约是500°C左右，也未必能充分满足磁头制造工艺的条件。

作为对这些问题改进的尝试，用Fe-N薄膜及Fe(Co)-M-C 系薄膜(其中M是V，Nb，Ta，Ti，Zr等)开发了磁饱和密度为1.3-1.7T、能承受600°C左右热处理温度的磁性膜[例如： 日本应用磁学会杂

志第14卷313-318页(1990年)、同杂志第14卷第319-322页(1990年)]。

但是，在这些磁性膜中，例如M=Ta时，由于形成Fe和TaC微结晶聚合体或Fe，TaC及Ta_2C微结晶聚合体(例如：日本公开专利公报特开平03-131006，特开平03-132004及特开平03-203307)，为了把结晶聚合体的细微组织结构稳定而使磁特性稳定化，必须在600°C的温度下至少进行数小时的热处理。

因此，基于消除上述的以往的问题，本发明的第1 目的是提供一种由Fe-M-C系磁性膜构成的优良的磁性膜，这种磁性膜的微细组织的稳定性高、磁特性的稳定性高，不要长时间的高温热处理、生产性能好而且能充分发挥这种磁性膜所具有的本来的磁特性；第2个目的是提供这种磁性膜的制造方法；第3 个目的是提供用这种磁性膜的磁头等的磁回路元件。

本发明人等对Fe-M-C 系磁性膜的结构和磁特性的最新分析技术作了各种实验研究，发现在特定的组成中存在能提高磁特性和膜组织稳定度的新的磁性膜结构。本发明就是根据这样的发现开发出来的，上述的第1个目的由以下说明的磁性膜来实现。

本发明的磁性膜的特征是以Fe、M、C作为必要成分，其中M是从Ti、Zr、Hf、Nb、V、Ta、Mo和W中选择的至少一种金属，其组分按原子比为Fe65-80%、M6-16%，其余为C，在磁性膜的微细组织中分别形成有组分为3-15%的与C原子结合的Fe 原子构成的平均晶粒尺寸为5-14nm的体心立方结晶性微聚合体以及由M原子和C原子结合成的平均晶粒尺寸为0.5-2nm的非晶质微聚合体，而且这两种微聚合体共存。

构成磁性膜的各元素的组成虽然包含有与以往的磁性膜共同的一部分，但构成磁性膜的组织结构方面，两者是完全不同的。也就是说，如前所述，在原来的磁性膜中，M元素如Ta的情况下，与C结合形成TaC或Ta_2C结晶体，具有与Fe结晶体共存的组织结构，而本发明的磁性膜中，M元素(如Ta)与C 原子相结合形成平均晶粒尺寸为0.5-2nm的非晶质微聚合体。

从图9可知，磁性膜的组成为Fe65-80%、M6-16%、 其余为C是合适的；更好的组成是Fe72-79%、M8-13%、其余为C；最佳的组成是Fe78%、 M8.7%、 C13.3%。

如果结晶性微聚合体的平均晶粒尺寸不足5nm，饱和磁特性劣化，如果平均晶粒尺寸超过14nm，磁致伸缩变大，所以，两种情况都不好。而且，结晶性微聚合体的平均作成为0.7-1.3mm更好，其平均晶粒尺寸最好是11.4mm。 如果Fe原子对C原子的结合比偏离3-15%，由于磁致伸缩变大，是不好的。

非晶质微聚合体是对结晶性微聚合体的销联材料(Pinning 材料)，即：控制后者的结晶生长的材料。 其平均晶粒尺寸是0.5-2nm为好，0.7-1.3nm更好。 其平均晶粒尺寸如果小得不足0.5nm，就不能阻止结晶性微聚合体生长得超过所希望的程度。 另外，如果其晶粒尺寸大到超过14nm，由于其粒子数不足，仍然不能阻止结晶性微聚合体生长得超过所希望的大小。 它的晶粒尺寸最好是0.9mm。

在对所希望的组成的非晶质膜进行热处理时，如上所述， 只要能使结晶性微聚合体和非结晶微聚合体共存， 对热处理条件不作特别限定。 按照本申请的发明人的研究，如果在惰性气体的气氛中(即在非氧化性的气氛中)、500-560°C的温度下进行15-60 分

钟的热处理，最好是进行25-30分钟的热处理，可以判明上述的结晶性微聚合体和非晶质微聚合体共存。

把与所希望的组成如Fe65-80%、M6-16%及其余为C一致组成的合金作为靶，在工作气体存在的条件下，用溅射技术在基板上形成非晶质膜。

另外，也可以用Fe-M合金靶导入规定分压的CH_4气作为C 的成分来替代Fe-M-C合金靶。溅射时的工作气体的压力最好是比通常的压力(如3×10^{-3}巴)更高的1×10^{-2}-3巴的范围。

作为结晶质基板最好是钙钛矿结构的基板，有代表性的是含NiO的$CaTiO_3$非磁性基板，或者(Mn，Zn) Fe_2O_4等尖晶石结构的磁性基板也可以。因此，用这种磁性膜制造磁头时，最好使用含NiO的$CaTiO_3$非磁性基板。

作为本发明中所使用的溅射工艺，公知的各种溅射法都可适用，但较好的方法是RF双极溅射、磁控管溅射、偏斜溅射等。特别是最适于在大的基板上形成均匀膜的设备结构简单的RF 双极溅射和最适于高速低温溅射的磁控管溅射法。用溅射工艺形成的磁性膜在500-560°C的温度下进行1小时以下最好是30 分钟的热处理就够了，应该避免长时间高温热处理。如用N_2这种非氧化性气体作为热处理气氛。磁性膜的厚度随用途而选定，通常为2-20μm。

上述的第3个目的是使用这种磁性膜的磁回路元件，有代表性的应用例是在非磁性基板上形成这种磁性膜来构成的磁头和微磁芯，磁头适用于磁记录装置，微磁芯适用于集成电路的电感，还可适用于超微型马达。

本发明的磁性膜形成有3-15%的Fe原子与C 原子结合构成的体

心立方结构(α-Fe)的结晶微聚合体，同时形成有M原子(如Ta原子)与C原子结合构成的非晶质微聚合体，且两种微聚合体共存，这样，在磁头的制造过程中进行加热就能保持控制Fe 原子的结晶微聚合体粒子生长的效果。 而且，Fe原子微聚合体中的C 原子具有Fe_3C(渗碳体)形的局部结构，由于微结晶的Fe 原子微聚合体和渗碳体形局部结构共存，所以可以使磁致伸缩大致为零(<0.000001)。

由于Fe原子形成具有体心立方结构(α-Fe)的结晶性微聚合体，所以其结构的各向异性分散，结果使结晶磁各向异性效果降低，从而得到高导磁率、低矫顽力的软磁特性。 而且，由于与C 原子结合的Fe原子数目少(Fe占3-15%)。Fe磁矩几乎不减少，从而显示优良的软磁特性。大部分C原子与M原子结合形成平均晶粒尺寸为0．5-2nm的非晶质微聚合体，与M原子结合后剩余的C 成分被视为与Fe结合。

用溅射技术形成的非晶质膜在500-560°C温度下进行1 小时以下的热处理就充分了，最好是进行30分钟热处理， 必须避免长时间的高温热处理。 其原因是会破坏上述较好的磁性膜的组织结构而减少M原子和C原子结合构成的非晶质微聚合体成分。

上述的目的及效果从以下实施例的记载和附图将会更加清楚。

图1是本发明一个实施例的磁性膜结构分析的特性曲线图，是在非磁性基板上刚刚形成组成为$Fe_{0.8}$ $Ta_{0.1}$ $C_{0.1}$的膜之后的磁性膜用CuKαX射线得到的X射线衍射光谱。

图2是在N_2气氛中500°C温度下热处理后的X射线衍射光谱。

图3是在N_2气氛中500°C温度下热处理后的X射线衍射光谱。

图4是同一种磁性膜刚刚形成膜之后的TaLIII 吸收端的萤光X

射线输出谱线。

图5是对刚刚成膜后的同种磁性膜从图4所示的TaLIII 吸收端的萤光X射线输出谱线分析得到的以Ta原子为中心的活动半径分布函数曲线。

图6是在N_2气氛中经500°温度热处理后的同种膜从萤光X 射线输出谱线分析得到的以Ta原子为中心的活动半径分布函数曲线。

图7在N_2气氛中经560°C温度热处理后的同种膜从萤光X射线输出谱线分析得到的以Ta原子为中心的活动半径分布曲线。

图8是这种磁性膜中具有非晶质体心立方结构的Ta原子聚合体及聚合体表面的Ta原子与C原子结合的聚合体结构模型。

图9是TaC的晶格模型。

图10是由模型计算得到的配位数和聚合体大小的关系曲线。

图11 是表示改变成膜条件而使组成变化后的磁性膜的组成与磁特性(导磁率μ)的关系的三角图。

图12是把本发明的Fe-Ta-C系磁性膜用于VTR 磁头时的磁头主要部件的斜视图。

图13是把本发明的Fe-Ta-C系磁性膜用作电感的微磁芯，装有该磁芯的集成电路的基板的主要部分的斜视图。

图14是沿图13的B-B线的剖面图。

图15是把本发明的Fe-Ta-C系磁性膜作的微磁芯用于超微型马达时的主要部分的放大斜视图。

以下列举本发明有代表性的一个实施例来更具体地说明本发明的内容。

〈实施例1〉

在此，就非晶质膜的组织结构及其成膜技术加以说明。

(1)成膜条件

磁性膜的形成中使用了本发明人们所制作的RF双极溅射装置，为了尽可能使膜的质量均匀，用Fe(纯度99.99%)和Ta(纯度99.9%)的合金作靶，在Ar(纯度99.999%)和CH_4(纯度99.9%)的混合气氛中溅射成膜。膜的组成由合金靶的原子比构成和CH_4气体的分压来控制。

溅射条件如下：

真空度	$<1.3\times10^{-2}$巴
输入功率	600W
气压	0.67巴
基板	钙钛矿基板(不加热)：使用含NiO的$CaTiO_3$ 非磁性基板
膜厚	20μm

这样就在钙钛矿基板上形成了20μm厚的组成为Fe0.8 Ta0.1 C0.1的非晶质膜。

(2)非晶质膜的结构分析

用X射线细微结构分析装置(XMA)(型号SRS303 DA/WA、シ-ナニス公司制)分析在上述条件下制作的非晶质膜的组成。用X射线衍射装置(Philipps公司制PW1050/1390)以及设置在文部省高能物理研究所的同步加速器作为光源的辐射光的X射线吸收端微细结构(EXAFS)测定装置(本发明人们制作)对非晶质膜的结构进行原子结构分析。

(2)-1 用X射线衍射分析非晶质膜的结构

图1-图3表示使用CuKαX射线的X 射线分析测定非磁性基板上形成的组成为$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$的非晶质膜所得到的结果， 它们分别对应刚刚成膜之后、在N_2气氛中500°C温度下进行30分钟热处理后以及在N_2气氛中560°C温度下进行30分钟热处理的三种情况。从室温到500°C或到560°C的升温速度是6.66°C/分；从500°C或560°C到室温的降温速度为500°C或560°C至400°C：3°C/分，400°C-200°C：2°C/分，200°C-室温：1°C/分。 热处理装置是发明人利用大仓理研社制造的电炉和トーキン社制造的电磁铁作成的装置。

图1是刚刚成膜后的X射线衍射光谱， 呈现宽度大的散射峰值的非晶质结构。 如果把这种非晶质膜进行热处理，如图2和图3所示测出只有体心立方形结构的α-Fe结晶衍射峰，在500°C 热处理膜中，除α-Fe结晶的衍射峰之外，观测到与刚刚成膜后的情况相同的2θ=43°附近的宽的散射峰以及2θ=37°附近的散射峰。 在560°C热处理膜中，2θ=37°附近的散射峰比500°C下的散射峰稍微更明显。

用X射线衍射法很难清楚地分析非晶质的这种原子量级的结构，X射线吸收端微细结构(EXAFS) 的测定对这样的非晶质结构分析是有效的，特别是对两种成分以上的多成分系的薄膜来说非常好。这种分析是利用元素对特有的X射线的吸收来测定经过薄膜内部传递的光电子的干涉对X射线吸收系数和萤光输出的影响，从而求出原子间距、包围特定原子的原子的种类及数目(配位数)。 致于被测物质是结晶还是非结晶(非晶质)都不成问题。

(2)-2 由X射线吸收端微细结构(EXAFS)分析磁性膜的结构

以同步加速器产生的放射光作为X射线的光源，对于从Ta原子的LIII吸收端(E=9.875Kev)到大约500ev高的X 射线光子能量的范围进行萤光X射线输出能量依存性(萤光X射线输出光谱)的测定。

图4是这种$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$的非晶质膜刚刚成膜后的萤光X 射线输出的测定结果。在N_2气氛中进行500°C和560°C下30 分钟热处理后的这种膜所呈现的光谱几乎和刚成膜后的测定结果一样， 所以就此予以省略。 这个测定的萤光X射线输出光谱和Ta 原子孤立状态下的萤光X射线输出光谱之差为$EXAFS\chi_0(K)$，根据对它的分析就可以分析出非晶质的结构。

因为EXAFS是波数空间(K的单位是长度的倒数)的函数， 所以按照下式(1)把EXAFS对K作傅里叶变换就得到对于长度的电子密度信息，这些已由Sayer等人发表在物理评论杂志1971年第27 卷120页(Physical Review Letter 27, 1204 (1971))。

[数1]

$$F(R)=(2/\pi)\int_{kmin}^{kmax} k^2\chi_0(k)\exp(-2ikR)dk \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

其中：K: X射线产生的光电子波的波数。

R: 以引起吸收的原子为中心的活动半径。

Kmin、 Kmax: 测定的$X_0(K)$的K 值范围的最小值和最大值。

在这里所得到的F(R)被称之为活动半径分布函数，它代表从中心原子计算的活动半径R的距离处的电子密度分布，这意味着原子存在于最大值的位置上。求出萤光X 射线输出光谱的各个活动半径分布F(R)就得到图5-图7所示的函数。这些就是组成为$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$的磁性膜中的Ta原子为中心的活动半径分布函数，它们表示产生X射线衍射的α-Fe 结晶的衍射峰以外的宽幅散射峰的非晶质物质的结构。

从活动半径分布函数可知，离开Ta原子0.1-0.3nm的原子间距离上存在与Ta原子相结合的原子。根据下面所示的理论公式(2)来进行EXAFS的数值分析。由(2)式所示的$X_c(k)$和实际测得的$X_0(k)$可以用最小二乘法求出原子结构的参数：原子间距离和配位数。

[数2]

$$\chi_c(k)=\Sigma_j N_j f_j(k)\sin(2kR_j+\phi_j(k))\exp(-2\sigma_j k)/kR_j^2 \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

[数3]

$$RF=\Sigma|\chi_0(k)-\chi_c(k)|^2/\chi_0(k)^2 \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

其中：j：表示处在吸收X射线原子周围的原子种类的标号。

Nj：处在吸收X射线的原子周围的第j种原子的个数(配位数)。

Fj：对于第j种原子的电子波的后方散射振幅。

Rj：吸收X射线的原子和它周围的第j 种原子的原子间

距离。

$\phi j(k)$：由光电子散射引起的相位偏移。

σj：是Debye-Waller因子。

(3)式的RF是表示$X_o(k)$和$Xc(k)$是否一致的因子，设定参数要使RF达到最小。在这些因子中f_j和ϕ_j是元素固有的参数，Rj、Nj和σj是用最小二乘法决定的非晶质的结构参数。关于结构的描述，主要可以由原子间距离(Rj)和配位数(Nj)来讨论。

对于形成在非磁性基板上的组成为$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$的磁性膜，在刚形成膜之后(试料a)、N_2气氛中500°C(试料b)30分钟热处理及560°C(试料c)30分钟热处理后进行测定，以Ta 原子为中心测定的Ta原子LIII吸收端EXAFS的分析结果与标准试料的Ta金属箔(试料d)和结晶TaC粉末(试料e)的分析结果一起都表示于表1中。

[表1]

由EXAFS得到的原子间距离和配位数的分析结果

試料	Ta-Fe		Ta-C		Ta-Ta	
	R(nm)	N	R(nm)	N	R(nm)	N
a	0.2652(2)	7.4(4)	—	—	—	—
b			0.216(2)	4.39(1)	0.312(2)	5.62(1)
c	—	—	0.2170(4)	3.76(9)	0.3114(4)	6.1(5)
d	—	—	—	—	0.2861(1)	8
e	—	—	0.2203(4)	6	0.3161(2)	12.0(5)

试料(a)、(b)、(c)的配位数是从已知结构的标准试料(d)、(e)的配位数求出来的；表中的R是原子间距离；N是配位数；( )

内的数值是各数值的最后一位数的表中偏差值。

这里的分析结果中，体心立方结构的金属Ta结晶标准试料(试料d)的原子间距离和面心立方晶格NaCl型结构的TaC结晶标准试料(试料e)的原子间距离与用X射线衍射求出的值是一致的。对于Ta原子周围的C原子数来说，由于C原子是轻元素，所以使电子波散射的电子数少，直接的分析值与实际不一致。因为金属Ta 和TaC结晶标准试料的Ta原子周围的Ta 原子数用同样的修正值使之大体与理论值一致，所以TaC标准结晶试料的Ta原子周围的C 原子数修正成为表1中示出的理论值6。

刚成膜后的Ta 原子的配位数与体心立方的配位数乘以对应于Fe原子组分的0.8得到的值基本一致，特别不像聚合体所得到的那样。这表示Ta的周围的组成Fe原子为最多，从X 射线衍射的结果也说明Fe、Ta、C的各原子处于随机存在的非晶质状态。

对这种非晶质膜进行热处理时就出现明显变化。与处理前的试料a作对比可知，在N_2气氛中500°C(试料b)和560°C(试料C)热处理后的膜中，Ta原子的周围是C和Ta，Ta-C和Ta-Ta 原子间距离与面心立方晶格NaCl型结构的TaC结晶标准试料的原子间距离基本一致。因此，Ta原子周围的结构是与NaCl型同样的非晶质结构，主要是与C原子结合。如表1所示，热处理后的试料b、试料c的Fe原子不邻接在Ta原子周围，其结构从刚成膜后的薄膜发生了大的变化。

正如这种原子量级的结构分析所表明的那样，即使对本发明的Fe-Ta-C膜进行热处理，在薄膜中也不含TaC和Ta_2C的结晶成分。从Ta-Ta原子间距离的分析可以断定在薄膜中Ta原子聚合体化，这

种聚合体具有散乱了的(非晶质的)体心立方结构，聚合体表面的C原子和Fe原子相结合。 图8表示这种结构的模型。 根据用后述的方法对N_2气氛中500°C和560°C 热处理过的薄膜的分析可以求出这种聚合体的大概的结构原子数，进一步假定Ta 原子的非晶质体心立方结构，就可以求出聚合体的大小。 这样求出来的Ta原子聚合体的大小为500°C热处理的薄膜中是直径0.5nm，560°C处理的薄膜其大小为0.9nm。 这种非晶质聚合体存在于α-Fe微结晶粒子之间阻止α-Fe结晶的生长。

下面说明求非晶质聚合体大小的方法。

为了估计TaC的非晶质聚合体的大小，要导出聚合体尺寸(直径)与Ta周围的Ta、C配位数比的关系。 因为，TaC结晶是NaCl 型结构，所以TaC微聚合体的结构和它也是相同的。 设单位晶格数为N，那么对于含N=1，2^3，3^3的聚合体来说其模型就如图9所示。图中的○是Ta原子，●是C原子。

根据图9的晶格大小的变化算出TaC微聚合体中与Ta 原子配位的Ta原子和C原子数，再求出其比值。 用公式表示的话就是(4)式，图10上表示了Ta原子周围的Ta和C原子配位数比和TaC微聚合体尺寸的关系曲线。

$$y = \frac{8x^2 + 1.784x}{4x^2 + 1.784x + 0.199} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

X: TaC的聚集体尺寸(nm) ($X \geq 0.446$nm)

Y: Ta周围的Ta与C的配位数比。

从试料(b)(500°C(773K热处理))和试料(C)(560°C(833K 热处理))的EXAFS分析结果(参照表1)所得到Ta原子周围的Ta 原子配位数与C原子配位数的比分别是试料(b)为1.62，试料(C)为1.34，把这两个配位数比对应于图10曲线所示的函数得到TaC的聚合体尺寸分别约为0.9nm和0.5nm。

用EXAFS的分析结果得知作为代表例的$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$的薄膜中与Ta结合的C原子数约占85%，剩余的15%C原子混杂在Fe 原子形成的体心立方结构的α-Fe结晶粒中，C原子结合在α-Fe晶粒表面的结构是有力的。

以下，改变膜的形成条件来形成改变了组成的薄膜， 然后固定热处理条件(N_2气氛中，500°C下，30分钟)测定磁特性。 其结果作为组成和磁特性的关系表示于图11的三角图中。 对于这些薄膜也用EXAFS进行非晶质结构分析，得到了与前述代表例的$Fe_{0.8}Ta_{0.1}C_{0.1}$组成的膜的同样的结果。 图11 中表示的导磁率μ是在10MHz频率下的实测值。

Ta原子周围的Ta原子数及C原子数随组成而变化，在图11中用实线围成的超过1000的高导磁率的优选的区域内Ta-C 非晶质聚合体的大小为平均粒晶粒尺寸0.5-2nm。因此，对应于这种组成，α-Fe的晶粒大小为平均晶粒尺寸10-14nm，且具有Fe原子中3-15%与C原子结合的组织结构。由于具有这样的结构，α-Fe的晶粒生长受到抑制，从而得到良好的软磁特性。 因此，如果离开图11所示的优选组成范围，较多的C原子进入到α-Fe晶粒中，Ta 非晶质聚合体的大小与α-Fe晶粒相比过小而不能用热处理来控制α-Fe 晶粒的结晶生长，所以软磁特性恶化。 还有，图11中实线所围成的优选区域中

的饱和磁通密度显示为1.6T。

以上就原子比为Fe65-80%、M6-16%，其余为C的Fe-M-C系磁性膜的组织结构及磁特性，以M=Ta为例作了说明，如前所述，M为其它金属如Ti、Zr、Hf、Nb、V、Mo、W等也都具有同等的作用效果。

〈实施例2〉

该实施例是利用实施例1得到的Fe-Ta-C系磁性膜实现的VTR用磁头的构成例，下面用图12予以说明。该图是取去线圈的状态下的磁头芯片的斜视图。在这个图上，1是钙钛矿系非磁性基板，2是本发明的Fe-Ta-C系磁性膜，3是SiO_2隙缝层，4是开有窗口的芯片，5是不开窗12的芯片，6是玻璃结合部。

在本实施例中，首先在非磁性基板1上形成15-20μm 厚的Fe-Ta-C系磁性膜2，再形成SiO_2隙缝层3，然后用玻璃把开有窗口的芯片4和不开窗口的芯片5粘结形成结合部6，这样就构成了VTR 用磁头芯片。本实施例中所示的VTR用磁头的结构是一个示例，本发明的磁性膜同样也适用于例如磁盘装置等磁记录装置用的磁头的其它公知的结构，它们都能发挥其优良的磁特性。

〈实施例3〉

本例是把实施例1的磁性薄膜用于LSI 电路中设置的电感的微型磁芯的例子。以下，用图13的主要部分斜视图和剖面图14来说明该实施例，其中7是电路基板，8是按照本发明的Fe-Ta-C系磁性膜，9是电路上绘制的线圈，10是绝缘保护膜。由于这种微型磁芯形成在LSI基板7上，能在LSI电路中形成电感，所以可以形成比

原来功能更多的集成电路。

〈实施例4〉

本实施例是超微型马达的微型磁芯利用实施例1的磁性膜的示例。 下面用图15的包含局部放大图的主要部分斜视图进行说明，其中11是电路基板，12是用本发明的Fe-Ta-C系磁性膜构成的磁芯，13是电路上绘制的线圈，14是绝缘保护膜。 由于制成这种超微型马达，所以，必须进行超微小机械变位的如生物工程领域中的DNA切断的计算机控制成为可能，另外， 多种超微机加工领域的高精度控制也将成为可能。

如以上详细的描述，按照本发明可以达到所期望的目的。即：可以实现磁特性及膜组织结构稳定度高。 成膜后的热处理条件的温度低、时间短而且生产性能优良的磁性膜。 另外，磁性膜的制造方法也很容易，无需特别复杂的工艺，按照以往的溅射技术，其靶、气压和基板可容易地设定为特定条件。 由于这种具有优良磁特性的磁性膜适用于各种磁回路， 所以可以实现高性能的磁回路。 由于磁头性能的提高、集成电路中的电感性能的提高、还能构成超微型马达，所以可以实现生物工程领域的高精度机械化，从而能实现比原来自由度高的生物工程。

说 明 书 附 图

图 1

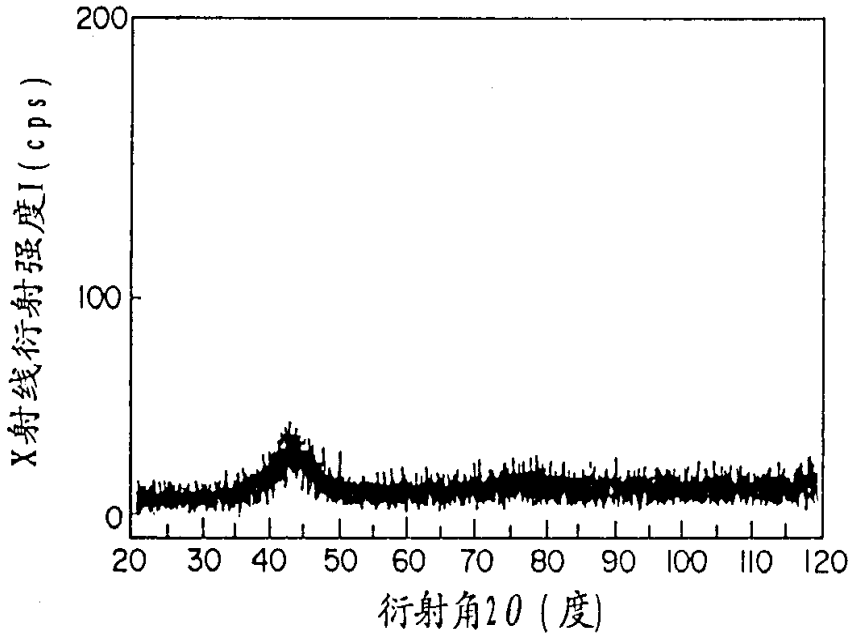

200
100
0
X射线衍射强度I(cps)
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
衍射角2θ(度)

图 2

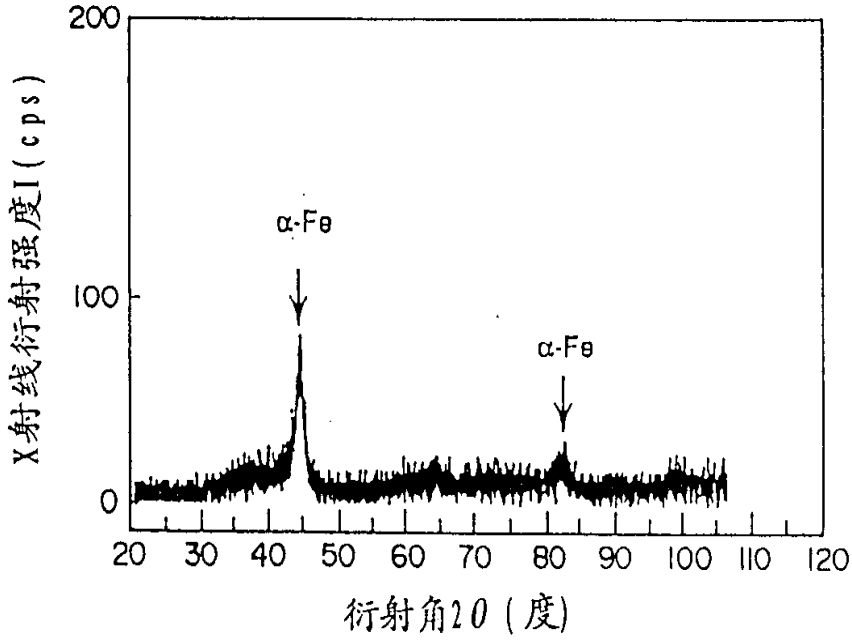

200
100
0
X射线衍射强度I(cps)
α-Fe
α-Fe
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
衍射角2θ(度)

图 3

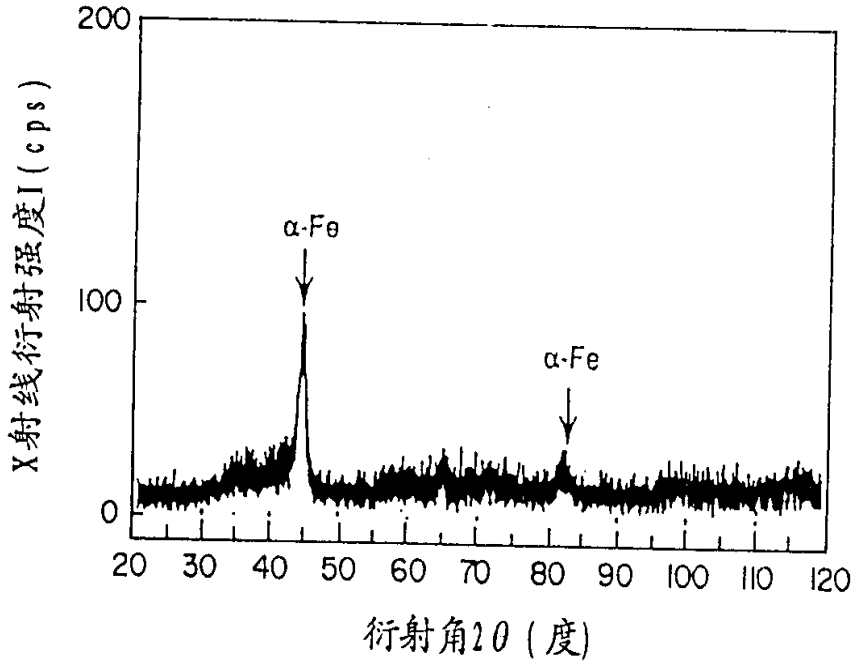

200
100
0
α-Fe
α-Fe
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
X射线衍射强度I(cps)
衍射角2θ(度)

图 4

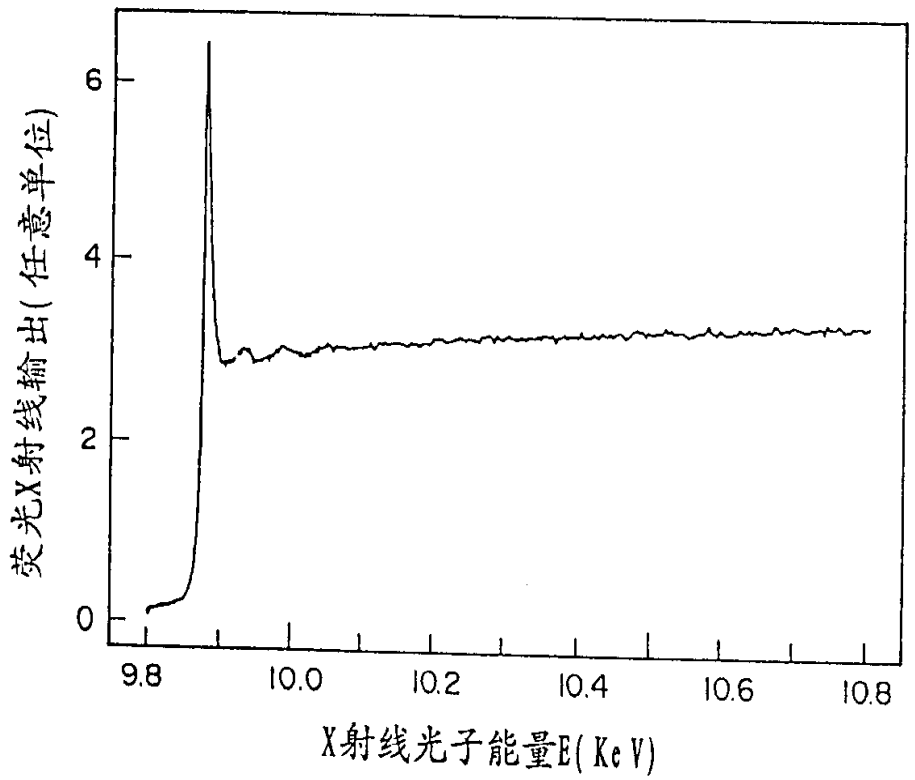

6
4
2
0
9.8 10.0 10.2 10.4 10.6 10.8
荧光X射线输出(任意单位)
X射线光子能量E(KeV)

图 5

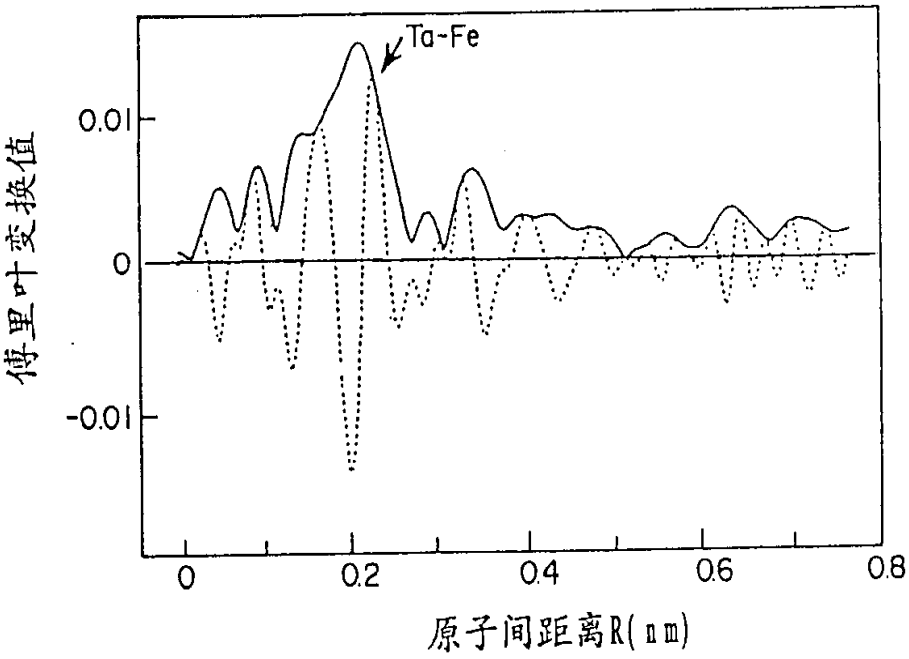

Ta-Fe
0.01
0
-0.01
0
0.2
0.4
0.6
0.8
傅里叶变换值
原子间距离R(nm)

图 6

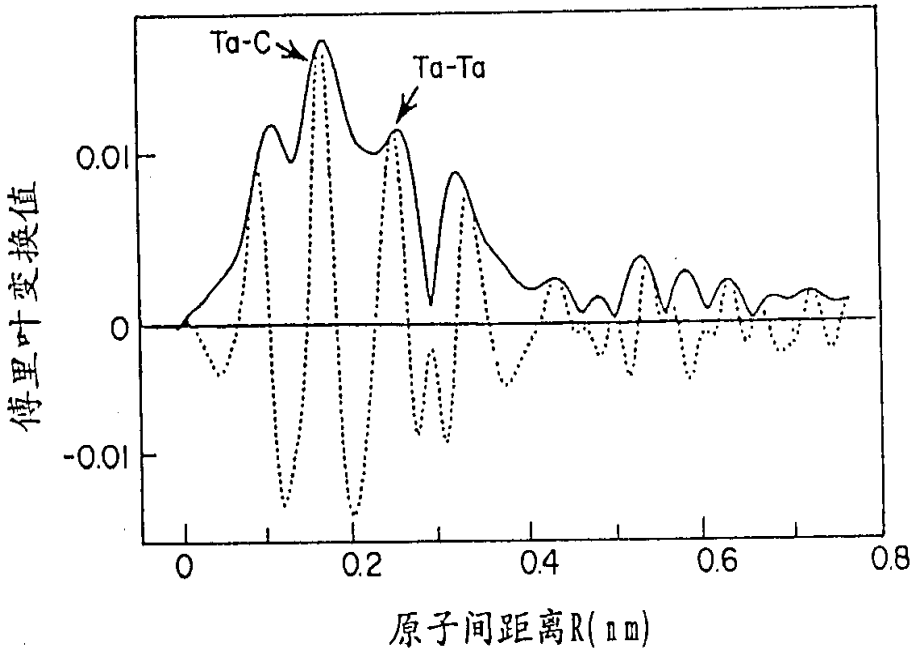

Ta-C
Ta-Ta
0.01
0
-0.01
0
0.2
0.4
0.6
0.8
傅里叶变换值
原子间距离R(nm)

图 7

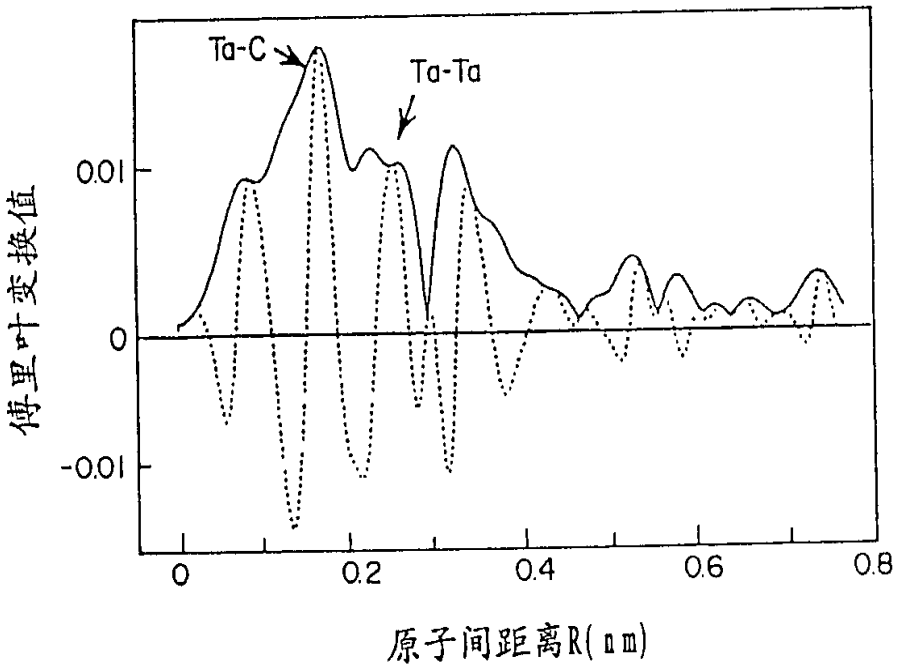


图 8

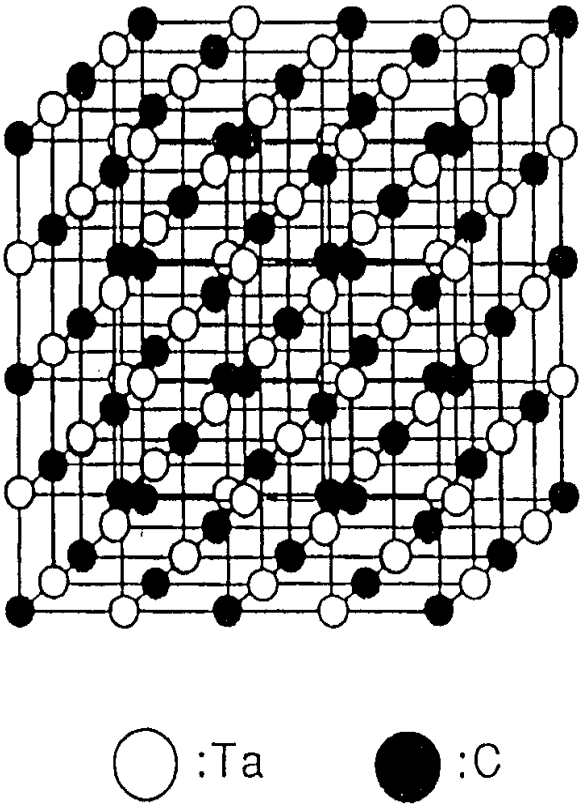


图 9

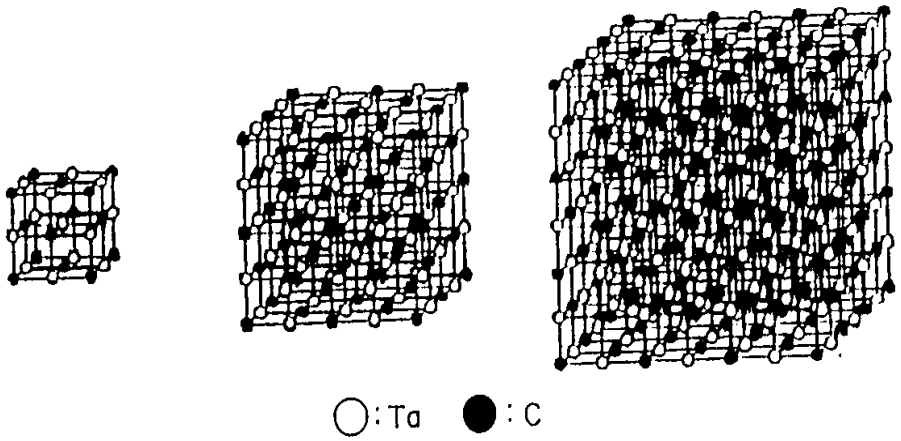

○:Ta ●:C

图 10

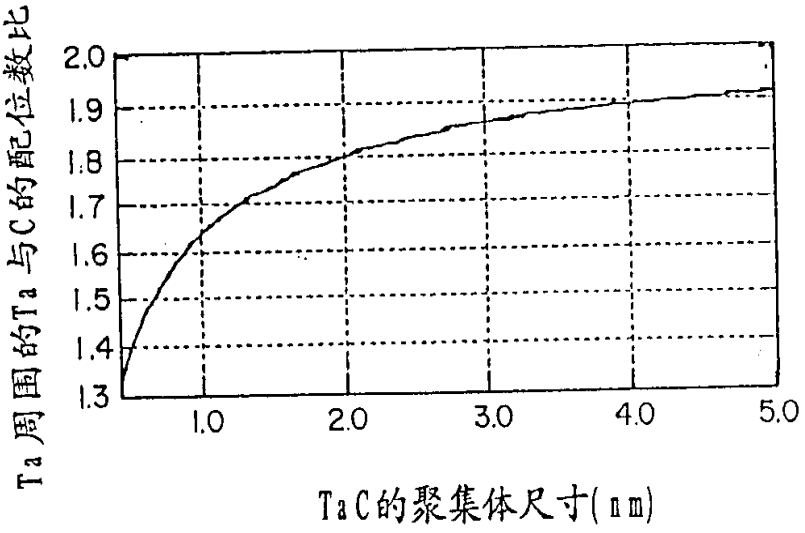

Ta周围的Ta与C的配位数比
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
TaC的聚集体尺寸(nm)

图 11

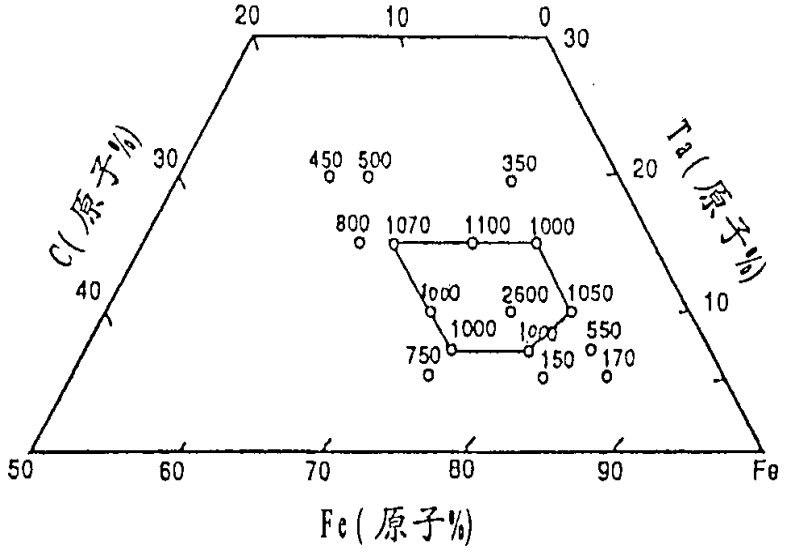

20
10
0
30
C(原子%)
30
40
Ta(原子%)
20
10
450
500
350
800
1070
1100
1000
1000
2600
1050
1000
1000
550
750
150
170
50
60
70
80
90
Fe
Fe(原子%)

图 12

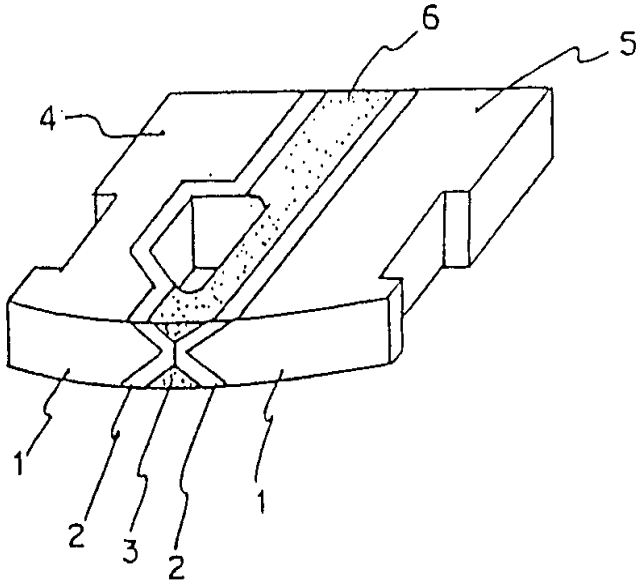

6
5
4
1
2
3
2
1

图 13

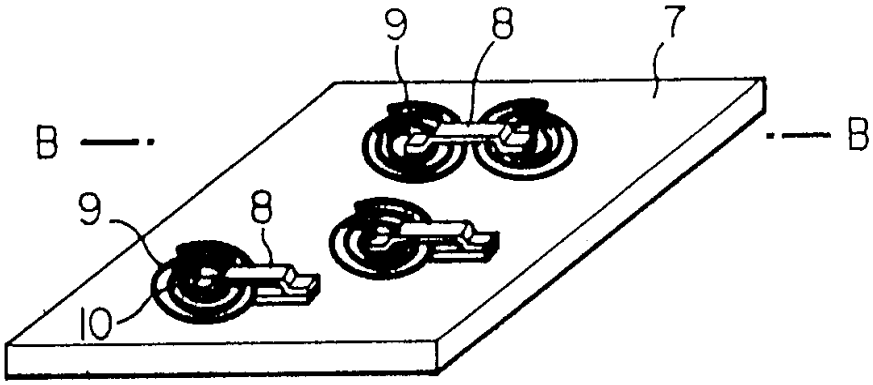


图 14

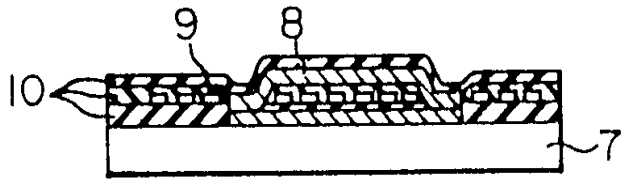


图 15

