研 究

高周波スパッタ法による Fe/AlN 多層膜の成膜条件と物性

吉川 信一^{☆1}, 榎本 真介^{☆1}, 高橋 昌男^{☆1}, 廣田 健^{☆2}, 山口 修^{☆2}^{☆1} 大阪大学産業科学研究所, 〒 567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1. ^{☆2} 同志社大学工学部, 〒 610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.

Preparation Conditions of rf-Sputter Deposited Fe/AlN Multilayered Thin Films and Their Properties

Shinichi Kikkawa^{☆1}, Shinsuke Enomoto^{☆1}, Masao Takahashi^{☆1}, Ken Hirota^{☆2} and Osamu Yamaguchi^{☆2}^{☆1} ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047. ^{☆2} Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321.

Received November 18, 1997

SYNOPSIS

Formation of iron nitride was observed on Fe metal film rf-sputter deposited on polycrystalline AlN substrate as already reported on Fe metal/amorphous AlN multilayer. It was not found on the AlN thin film deposited on Fe metal substrate. These results suggest that Fe reacts with even crystallized AlN at their interface but that the iron nitride was not formed by nitrogen plasma during a reaction sputter deposition of AlN thin film. Multilayered Fe/AlN thin films were also prepared by rf-sputter deposition changing applied rf-power at 30W and 100W. Giant magnetization component was observed at the multilayered interface because of the iron nitride formed by a solid state reaction between Fe and AlN. Small amount of nitrogen in AlN was assumed to be supplied to α -Fe forming a gradient of nitrogen content at the interface.

KEY WORDS

graded material, giant magnetization, sputter deposition, multilayer, iron nitride

1 緒 言

窒化鉄は耐食性や硬度に優れ,更に窒素含有量によっては巨大磁化をもつ可能性も報告されている。さらにその微細組織を制御すると高透磁率を実現できるところから,磁気ヘッド材料への応用が期待されている。窒化鉄には巨大磁化をもつ可能性のある Fe_{16}N_2 を始めとして,高周波スパッタ法によってのみ合成できる岩塩型および閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ FeN に近い化学組成の高窒化鉄まで,窒素含有量の異なる数種類の結晶相の存在が知られている¹⁾。しかし窒化鉄は一般的に 250℃ 以上で加熱すると窒素を放出して分解するために,その合成が難しい²⁾。我々は高周波スパッタ法により金属 Fe とアモルファス窒化アルミニウム AlN を交互に積層した多層膜を作製すると,積層界面付近において巨大磁化を示す窒化鉄成分の生成する可能性を既に報告した^{1,3)}。

窒化アルミニウムは共有結合性が強く,熱的には安定な窒化物であると考えられてきた。高熱伝導性である AlN は既に基板材料としての実装化研究も進展してきており,金属薄膜との界面現象についての知見も次第に集積されるようになってきてい

る⁴⁾。上記の我々の Fe/AlN 多層膜における積層界面に関する研究も,AlN 基板と金属薄膜の界面に関する情報も提供すると期待される^{1,3)}。さらに既に述べたように高温反応を始めとした通常の合成手法では窒化鉄の合成は困難であるところから,この多層膜における界面反応法は窒化鉄における巨大磁化を実現する可能性のある新たな合成手法としても注目される。つまり Fe_{16}N_2 に見られるように α -Fe の体心立方格子の格子間位置に微量の窒素を供給して巨大磁化を実現するために,Fe/AlN 積層界面付近に窒化アルミニウム層から Fe 層の内部に向けた窒素濃度の傾斜構造を形成する必要がある。窒化鉄の示す飽和磁化の値は窒素濃度が増すとともに, α -Fe から増加して Fe_{16}N_2 組成付近に極大を持ったのち次第に減少すると考えられている⁵⁾。積層界面付近に窒素濃度の傾斜構造を形成することによって,適切な窒素濃度における巨大磁化を実現できる可能性がある。

本研究ではこの積層界面付近における巨大磁化成分の生成が,上述のように α -Fe と AlN を交互に積層したのちに固相反応したものであるのか,交互積層中に吸着した窒素が α -Fe 中に拡散したものであるのかについて反応機構を検討するととも

に、多層膜作製時の高周波スパッタ出力などの成膜条件が巨大磁化成分の量とどのように関係するかについて調べたので報告する。

2 実験方法

二元ターゲットの高周波スパッタ装置(株)日本電子社製JEH-430RSを用いて、直径3インチ、厚み5mmの金属Fe及びAl(いずれも(株)高純度化学研究所製、純度99.99%)をターゲットとし、Fe層の成膜には純度6NのAr、AlN層の成膜にはN₂をスパッタガスとして薄膜を作製した。成膜に伴う界面反応の有無を調べるために、高周波出力を100Wにして、AlNセラミックス基板(株)トクヤマ製Shapal SH-15(F))の上にFe薄膜を、厚さ10 μ mの α -Fe箔の上にAlN薄膜を、各々約200nmの厚みで成膜した。次に成膜時における高周波出力の影響を調べるために、印可する高周波出力は100Wおよび前報と同じ30Wの2種類として、全体の膜厚が1 μ mの(a) [Fe(500nm)/AlN(500nm)]₁, (b) [Fe(166nm)/AlN(166nm)]₃, (c) [Fe(62nm)/AlN(62nm)]₈, (d) [Fe(31nm)/AlN(31nm)]₁₆の4種類の積層構造をもつ多層膜を作製した。前報においては[Fe(6.5nm)/AlN(6.2nm)]₃₅とするとFe層は既に多窒化鉄様の様相を呈していた所から、本実験における(d)の多層膜は(c)の半分の単層膜厚とした。なお各層を成膜する前には10⁻³Pa程度の真空度まで十分に排気したのち、スパッタガス圧を1Paとして石英ガラス基板を特に加熱も冷却もせずに成膜した。多層膜の構造および界面反応の有無については、通常の粉末X線回折法および薄膜X線回折法を用い、(株)リガク製強力X線発生装置RU-200Bによって発生させて単色化したCu-K α 線を線源として調べた。なお薄膜X線回折における入射角は1.5 $^{\circ}$ とした。 α -Feの格子定数の算出は他の回折線との重なりのない110, 211回折線について、Siで補正したd値を用いて最小二乗法によって求めた。また110回折線幅から、 α -Feの結晶粒径を求めた。振動試料型磁力計(理研電子製BHV-5)によって、磁気ヒステリシスを測定した。なお測定試料中の鉄含有量は、10mlの硝酸によって完全に溶解させた2ppm程度のFeを含む100mlの水溶液を作製し、島津製作所製ICP発光分析装置ICPS-8000によって求めた。これらの値を用いて、Feに関する単位重量あたりの飽和磁化の値を計算した。またトポロジックシステム社製メスバウア分光器を用い、内部転換電子法によって室温におけるメスバウアスペクトルを測定し、Feの存在状態および内部磁場について調べた。さらに蛍光X線分析装置(Philips社製PW2400)によって、FeのL α 線、AlのK α およびNのK α の多層化に伴う変化について検討した。

3 実験結果と考察

既に報告したFe/AlN多層膜において、その積層界面付近において窒化鉄様成分が生成することは疑う余地はない^{1,3)}。しかし窒化鉄様の成分がなぜ生成したのか、その理由についてはまだ明らかではない。従来はまず基板上に金属Fe薄膜を成膜したのちにAlN薄膜を重ねる順序で多層膜を作製してきた。

窒素雰囲気中で金属Alターゲットをスパッタして成膜する反応性スパッタ法によって、AlN薄膜を作製してきた。このためにAlN薄膜を成膜中に、金属Fe薄膜の表面が窒素プラズマによって窒化された可能性が考えられた。また積層成分が互いに混合しないように、高周波出力をなるべく小さく30Wに押さえてスパッタ析出させた。このためにAlN薄膜は結晶化しておらずアモルファスであり、金属Fe薄膜との反応性が高い可能性が考えられた。

そこでまず多結晶AlN基板上に、100Wの高周波出力で膜厚約200nmのFe薄膜を作製した。通常の粉末X線回折を測定すると、Fig.1(a)に示すように焼結助剤を含むAlNによる鋭い回折線の他に、前回に30Wで成膜した多層膜の場合と同様に α -Feの110回折線が著しく広幅化した¹⁾。この実験結果から結晶質のAlNでもやはり金属Feと反応して、窒化鉄様の成分を生成することが分かった。しかし逆にFe箔上に100Wの高周波出力で膜厚約200nmのAlN膜を作製した場合には、Fig.1(b)に示すように110回折線を始めとしてFeによる回折線はAlNによる回折線と同様に鋭く、Fig.1(a)の場合のような回折線の広幅化もテーリングも見られなかった。これらの実験事実から考えると、多層膜を作製する場合には下地となるFe層が、AlN層を成膜時に窒素プラズマによって窒化されるのではなく、やはり従来から提案してきたようにAlN層の上にFe層を

Fig.1 X-Ray diffraction patterns of (a) Fe thin film on polycrystalline AlN substrate and (b) AlN thin film on Fe substrate prepared by rf-sputter deposition at 100W.

成膜した時点において AlN 層から少量の窒素が固相拡散して供給され、窒化鉄様の成分が積層界面付近で生成していると考えられた。

次に多層膜のスパッタ析出時における高周波出力を 30W および 100W として Fe/AlN 多層膜を作製した。今回 30W で成膜すると既報とはやや異なり、Fig.2(b) のように低結晶性の AlN が薄膜 X 線回折において見られた。しかし α -Fe による回折線は既報と同様に、積層界面において窒化鉄様の成分が生成したことを反映して著しく広幅化しており、また積層回数が増すとともに著しく広幅化しながら低角度側にシフトした。

Fig.2 X-Ray diffraction patterns of Fe/AlN multilayered thin film sputter deposited (a) at 100W and (b) at 30W, respectively.

100W にて多層膜を作製すると、Fig.2(a) に示すように α -Fe および AlN による回折線ともに 30W の場合に比べてその回折線幅は鋭くなり、良く結晶化していた。しかし α -Fe の回折線はやはりやや広幅化しており、積層回数が増すとともに低角度側へシフトする傾向が見られた。 α -Fe の格子定数 a および 110 回折線幅から見積もった結晶粒子径 t の値を、Table 1 に示した。100W で成膜した場合の方が 30W の場合に比べて、格子定数の値は α -Fe の $a=0.2866$ nm により近く、窒素を含有することに伴う結晶格子の膨張が少ないと考えられた。結晶粒子径は 100W の方がかなり大きくなっており、窒素を取り込む事による α -Fe 格子の乱れの小さい事が伺えた。また Fig.2(a) の X 線回折図を注意して見ると、AlN の 102, 110, 112 などの高角度域における回折線が、僅かではあるが積層回数が増すとともに高角度側にシフトし結晶格子の収縮の様子が観測された。共有結合性の AlN 結晶格子中から窒素が欠損すると、イオン結合性が強い場合とは異なり格子は収縮すると一般的に考えられる。この積層回数の増加につれた AlN 回折線の高角度側へのシフトは、積層界面において窒素を放出して生じる AlN 結晶格子中における窒素欠損量が、積層回数が増えて各単層膜厚が薄くなるとともに増加したためと考えたと旨く説明できる。しかしこれらの回折線の強度が弱くさらにやや線幅が広いために、正確な格子定数を求めて議論することは現状では困難である。

磁気測定を行うと、前回と同様に Fe および窒化鉄によるソフトな強磁性を示す σ -H 曲線が得られた。磁気測定を行った試料の全量を硝酸にて完全に溶解したのち ICP 発光分析によって求めた Fe の含有量によって、試料中の鉄の単位重量あたりの飽和磁化値を求めた。100W および 30W で成膜した試料とも、Table 2 に示すように積層回数が増えるとともに α -Fe 格子中の窒素含有量が増すために飽和磁化の値は次第に減少した。また 100W で成膜した試料の方が 30W の場合よりも値が大きく、30W で成膜すると α -Fe の報告値よりも小さいところから、30W で成膜した Fe 層はかなり多量の窒素を取り込んでいると考えられた。100W で成膜する方が成膜中におけるスパッタに伴う試料温度の上昇が大きく、各層の構成成分が積層間でより拡散し易いと考えられる。それにも関わらず 100W の方が窒素含有量が少ないところから、100W で成膜中には試

Table 1 Lattice parameter a^1 and crystal size 2 of α -Fe in $[\text{Fe}/\text{AlN}]_n$ multilayer.

Rf-power	30W		100W	
n	a /nm	t /nm	a /nm	t /nm
1	0.2862	9.35	0.2866	13.87
3	0.2870	9.15	0.2865	13.87
8	0.2875	6.72	0.2872	7.29
16	0.2890	2.56	0.2872	9.05

1) Calculated using 110 and 211 lines by least square method.

The value is 0.2866nm for α -Fe in JCPDS 6-696.

2) Calculated using 110 diffraction line by Scherrer's equation.

Table 2 Saturation magnetization values (emu/g) for $[\text{Fe}/\text{AlN}]_n$ multilayer.

n	Rf-power	
	30W	100W
1	217.2	232.6
3	216.0	224.1
8	210.9	218.4
16	167.0	217.4

料温度が既に窒化鉄の分解温度に達しており窒素の放出も起こっている可能性が考えられる。ちなみに単層膜厚が厚いほどその成膜時間が長くなり、成膜中の試料温度はより高温まで上昇した。

転換電子法によるメスバウアスペクトルを、各試料ともに約1週間の測定時間をかけて測定した。積層回数が多い試料ほど最表面のAlN層の厚みが薄く、内部のFe層からのオージェ電子を集めやすいために、S/N比の大きなきれいなスペクトルが得られた。100Wの高周波出力で16回および8回積層した多層膜では、Fig.3に示すようにかなり鋭い α -Feに類似した磁気分裂したスペクトルが観察された。積層回数が少なくなるとS/N比の悪いことも影響しているが、スペクトルの線幅が広く、上記の磁気測定の結果を反映して α -Feよりも大きな内部磁場をもつ成分の存在する可能性が考えられた。30Wで成膜した試料に関するメスバウアスペクトルでは既報のスペクトルの特徴をほぼ再現し、多窒化鉄による小さな内部磁場をもつ成分の存在がはっきりと見られ、さらに大きな内部磁場をもつ成分も微量存在することが考えられた。

多層膜について蛍光X線分析装置によって、Feの $L\alpha$ 線、Alの $K\alpha$ およびNの $K\alpha$ 線のプロファイルを調べた。一般的に化合物を形成すると、金属に比べて価電子帯のエネルギーが安定化される。この時には価電子帯を構成する結合性軌道間のエネルギーギャップは小さくなる。そのために化合物を形成すると、金属元素そのものよりも低エネルギー側に蛍光X線スペクトルがシフトする。まだ初歩的な測定データしか得られていないが、成膜時の高周波出力に依らず、積層回数が増すとともに僅かにFeの $L\alpha$ 線には低エネルギー側に膨らみが現れ、窒化鉄様の成分が増加している事が伺えた。またAlの $K\alpha$ 線はAlNからの窒素放出に伴う微量な金属Alの析出に対応して、次第に高エネルギー側に膨らみの現れる傾向が見られた。

4 ま と め

高周波スパッタ法によってFe/AlN多層膜を作製すると、その時の高周波出力が30Wおよび100Wのいずれでも、積層界面を介して α -Fe中にAlNから窒素が拡散して僅かに反応し、窒化鉄様の物質が生成することが確認された。このようにして得られる α -Fe中における微量窒素の濃度に関する傾斜構造を利用することによって、 α -Feを凌ぐ巨大磁化をもつ成分の得られる可能性が明らかになった。

Fig.3 Mössbauer spectra of Fe/AlN multilayered thin film sputter deposited at 100W in a conversion electron method.

謝 辞

本研究は文部省科学研究費重点領域研究「傾斜機能材料の物理・化学」、新エネルギー・産業技術総合開発機構国際共同研究助成ならびに村田学術振興財団研究助成のもとで行った。

文 献

- 1) 藤木充司, 吉川信一, 高橋昌男, 金丸文一, 樋野村 徹, 那須三郎, 吉岡秀樹: "高周波スパッタ法によるFe/AlN積層薄膜の作製と磁性", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1420-1425.
- 2) S.Kikkawa, H.Sugiyama, T.Ohmura, F.Kanamaru, T.Hinomura and S.Nasu: "Formation of Iron Nitrides Applying N^+ Ion Implantation", Vacuum, 47(1996)863-866.
- 3) S.Kikkawa, M.Fujiki, M.Takahashi, F.Kanamaru, H.Yoshioka, T.Hinomura, S.Nasu and I.Watanabe: "Interface of Iron Metal/Aluminum Nitride Multilayered Composite Film", Appl. Phys. Lett., 68(1996)2756-2758.
- 4) 安本恭章: "AlNセラミック基板と金属薄膜との界面現象とその解析", ニューセラミックス, (1997), No.8, 37-47.
- 5) 那須三郎, 樋野村 徹: "メスバウアー分光でみた鉄窒化物の磁性", まてりあ, 36(1997)35-39.