ECR プラズマによる窒化鉄薄膜の作製と磁気特性

Preparation and Magnetic Properties of Fe_xN from Plasma Generated by ECR Discharge

阿武俊彦・原田義隆・小柳 剛・松原寛衛

山口大学工学部, 宇部市常盤台 (〒755)

T. Anno, Y. Harada, T. Koyanagi and K. Matsubara

Dept. Electronics, Faculty of Engng., Yamaguchi Univ., Tokiwadai, Ube, 755

The formation of iron-nitride films by ECR nitrogen plasma was studied in order to find a clue on film growth kinetics under highly activated plasma. From the measurements of optical emission spectroscopy, it was found that high density N_2^* radicals tended to the nitrating of iron, while N_2^+ ions hastened the crystal growth of films. A γ' - Fe_4N crystalline film with a (111) plane could be obtained at a temperature lower than 200°C. The saturation magnetization (M_s) and the coercive force (H_c) for the film were 170 emu/g and 200 Oe, respectively, which were somewhat lower than those of its bulk crystal.

1. はじめに

窒化鉄は、窒素の含有量により結晶系が変化し、その磁気的特性も大きく異なる侵入型化合物であり、新しい磁気記録媒体として期待されている。室温で安定な結晶系としては、窒素の含有量が増加するにつれて γ' - Fe_4N (立方晶型), ϵ - Fe_xN ($2 < x \leq 3$) (六方晶型), ζ - Fe_2N (斜方晶型) が存在する¹⁾。また、準安定相として高橋ら²⁾により α -Fe より大きな磁気モーメントをもつ正方晶型の α'' - Fe_{16}N_2 が報告されており、スパッタ法³⁾、イオンプレーティング法⁴⁾、CVD 法⁵⁾などにより作製が試みられている。

筆者らは、マイクロ波 ECR プラズマ源を用いた窒素プラズマ中で鉄の直接窒化による窒化鉄薄膜の作製を試みた。マイクロ波 ECR プラズマ源⁶⁾⁻⁷⁾は、電子サイクロトロン共鳴により低ガス圧で非平衡プラズマが生成可能であり、得られるプラズマは高密度でイオン化率が高いことが特徴である。しかし、プラズマ中に存在する活性種と生成される薄膜の物性との関係には、不明な点が多く存在する。したがって、本研究では、ガス圧及びマイクロ波パワーを変化させたときの ECR プラズマに対して診断を行い、中性活性種 (原子、分子) やイオンと生成膜の結晶性及び磁気的特性との関連について検討を行った。

2. 実験方法

プラズマ生成に用いたマイクロ波 ECR プラズマ源の概略図を Fig. 1 に示す。マグネトロンより 2.45 GHz のマイクロ波を石英ガラスを通してキャビティに導入し、ソレノイド磁石により ECR 条件を満たす 875 Gauss の磁界を印加した。キャビティは TE₁₁ Mode の空洞共振器になっており、このキャビティに窒素ガスを導入してプラズマを生成する。

窒化をする鉄薄膜は、電子ビーム蒸着によりパイレックス基板上に基板温度 300°C で作製した。窒化鉄薄膜の作製は、 N_2 ガス (純度 99.999%) を用い、鉄薄膜 (膜厚: 約 1 μm) を窒素プラズマ中に置いて直接窒化させた。なお、基板は無加熱で、窒化時間 60 分とした。窒化の導入ガス圧は 5×10^{-4} Torr (流量 5 sccm) とし、排気バルブの調整により 5×10^{-4} Torr から 5×10^{-2} Torr まで変えて実験を行った。

ECR プラズマの診断には、ダブルプローブ法による電子温度、プラズマ密度の測定と、プラズマの発光分光分析を行った。測定波長は 300 nm ~ 800 nm である。

作製した窒化鉄薄膜の結晶性は X 線回折測定で調べ、磁気的特性は試料振動型磁力計 (VSM) により最大磁場 10 kOe を印加して測定した。飽和磁化 M_s の値は、薄膜の重量と膜厚より求めた密度から決定した。

Fig. 1 Schematic diagram of microwave ECR plasma source.

Fig. 2 Optical emission spectrum from N_2 ECR plasma.

3. 実験結果および考察

3.1 ECR プラズマの発光分光分析の結果

Fig. 2 にマイクロ波パワー 110 W, 窒素ガス圧 1×10^{-3} Torr のプラズマの発光スペクトルを示す。このスペクトルより, N_2^+ 分子活性種 ($C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g$) 遷移と ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) 遷移, 窒素原子ラジカルおよび N_2^+ イオン ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) 遷移に相当する発光がそれぞれ 337 nm, 582 nm, 415 nm, 392 nm で確認された。

比較のために, RF プラズマについても同様な測定を行ったが, ECR プラズマと比べて発光強度は数分の 1 程度であった。また, ダブルプローブ法による測定結果

Fig. 3 N_2 gas pressure dependences of normalized emission intensities from N_2^+ (337 nm), N_2^* (415 nm) radicals and N_2^+ (392 nm) ion.

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of iron films nitrided at different N_2 pressure.

から ECR プラズマは, 電子温度 4.5 eV, プラズマ密度 $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であり, rf プラズマと比較すると電子温度で約 2 倍, プラズマ密度で約 10 倍の高い値が得られた。

Fig. 3 は, マイクロ波のパワーを 110 W, 窒素ガス圧を 5×10^{-4} Torr $\sim 2 \times 10^{-2}$ Torr の範囲で変化させたときの中性活性種 N_2^* (337 nm), イオン N_2^+ (392 nm) 及び原子 N^* (415 nm) からの発光強度をガス圧で規格化した値である。 N_2^* の発光強度はガス圧の増加に伴って単調に減少しているが, N_2^+ , N^* は 5×10^{-3} Torr 付近で増加している。また, 5×10^{-3} Torr 以上では N_2^+ の発光強度は N_2^* に比べて急激に減少しており, ガス圧に

Fig. 5 Dependences of saturation magnetization M_s and ion current on N_2 gas pressure.

Fig. 6 Magnetron power dependence of saturation magnetization M_s .

に対する依存性が強い。

3.2 窒化鉄薄膜の特性

Fig. 4 にマイクロ波のパワーを 110 W で、窒素ガス圧を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr の範囲で変化させたときの窒化鉄薄膜の X 線回折パターンを示す。ガス圧の増加に伴って γ' -Fe₄N の (111) 面からの回折ピークが強くなり、 5×10^{-3} Torr のとき最も結晶化が進んでいることが分かる。さらにガス圧を増加すると、この回折ピークは弱くなり、窒素ガス圧 1×10^{-2} Torr では γ' -Fe₄N の (111) 面からの回折ピークは完全に消失する。一方、

Fig. 7 Magnetization curves for pure iron and nitrided iron films.

α -Fe の (110) 面からの回折ピークは、ガス圧が増加するにつれてブロードになる。これは、窒素濃度が増加するにつれて鉄薄膜中へ侵入する窒素原子の濃度が増加して Fe 原子の窒化が進むことを示唆している。この場合、反結合性の中性活性種 N_2^* は N_2^+ イオンに比べるとはるかに原子状に解離しやすいので⁸⁾、 N_2^* のほうが Fe の窒化に優勢であると考えられる。

Fig. 5 に窒化鉄の飽和磁化 M_s の値の窒素ガス圧依存性を示す。 5×10^{-3} Torr までは窒素ガス圧が増加するにつれて M_s は減少し、それ以上のガス圧では再び増加することが分かる。 M_s が最小になるガス圧は、X 線回折より γ' -Fe₄N の回折ピークが得られたガス圧と一致しており、これは γ' -Fe₄N の結晶化により M_s の値が減少することを示唆している。なお、作製した窒化鉄薄膜の M_s の値は、バルクの γ' -Fe₄N の飽和磁化 $190 \text{ emu/g}^{1)}$ に比べて約 140 emu/g と小さい値となったが、窒化鉄膜の結晶性（構造欠陥）あるいは酸化によるものと考えられる。

そこで、結晶化が促進される原因を調べるためにプローブ法によりイオン電流を測定した結果も併わせて示してある。図から明らかのように、飽和磁化 M_s の変化とイオン電流はよく対応している。これは、イオンの量が増加するにつれて γ' -Fe₄N の結晶化が促進されることを示唆しており、結晶化に対して N_2^+ イオンの寄与が非常に大きいと考えられる。

Fig. 6 は飽和磁化 M_s のマイクロ波パワー依存性である。窒素ガス圧は、 1×10^{-3} Torr とした。 M_s の値は、マ

マイクロ波のパワーに比例して減少している。これは、イオンの発光強度とイオン電流値がマイクロ波のパワーに比例して増加していることから、 N_2^+ イオンの増加により結晶化が進むためと考えられる。

N_2^+ イオンを増加させることにより、 γ' -Fe₄N の結晶化が促進されることが分かったので、マイクロ波のパワーを増加させることにより低ガス圧においても結晶化した窒化鉄薄膜を作製することが可能となった。そこでマイクロ波のパワー 200 W、窒素ガス圧 1×10^{-3} Torr の条件で、膜厚 0.5 μ m の鉄薄膜を用いて窒化を行った。得られた薄膜は完全に窒化されており、 γ' -Fe₄N のみの結晶性のよい窒化鉄であった。Fig. 7 は、この試料の磁化特性である。比較として窒化前の鉄薄膜の磁化特性を示す。この結果から、得られた窒化鉄薄膜の飽和磁化 M_s の値は約 170 emu/g、抗磁力が約 200 Oe であり、膜厚による依存性は認められなかった。

4. ま と め

マイクロ波 (2.45 GHz) ECR プラズマを用いた鉄薄膜の直接窒化を行った。得られた主な結果は、

(1) マイクロ波 ECR による窒素プラズマの励起種として N_2^* ラジカル、 N^* ラジカル及び N_2^+ イオンの存在が確認された。rf プラズマに比べてプラズマ密度が高く、高励起化、高密度化された活性種やイオン種が多い

ことがわかった。

(2) 鉄薄膜の直接窒化において、窒素ガス圧が増加するにつれて鉄薄膜中の濃度は増加するが、窒化にはおもに中性活性種、また窒化鉄の結晶化には、窒素イオンが重要であることが分かった。

(3) プラズマ中に存在する励起種を制御することで、鉄薄膜より非加熱でも (111) 面に配向した γ' -Fe₄N 窒化鉄薄膜を生成することができた。

文 献

- 1) 喜多, 田崎: 固体物理, **11**, 721 (1984).
 - 2) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
 - 3) C. Lo, S. V. Krishnaswamy and L. N. Mulay: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2745 (1982).
 - 4) K. Umeda, Y. Kawashimo and M. Nakasone: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1576 (1984).
 - 5) 田中, 斉藤, 藤田, 松田: 第 33 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 383 (1986).
 - 6) S. Zembutsu and T. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 870 (1986).
 - 7) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1979 (1977).
 - 8) 野村興雄: プラズマ化学, 日本工業新聞社 (1984).
- 1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録