イオンアシスト蒸着 Fe-N 膜の構造と磁気異方性

Structure and Magnetic Anisotropy of Fe-N Films Prepared by Ion Assisted Vapor Deposition

森 泰一・宮川 亜夫

(株)ライムズ第二研究グループ, 千葉市川崎町 1 川崎製鉄技術研究本部内 (〒260)

T. Mori and T. Miyagawa

2nd Res. Group, RIMES, Ltd., c/o Kawasaki Steel R & D Division, 1, Kawasaki-cho, Chiba 260

Change of the structure and magnetic properties of Fe-N films prepared by ion assisted vapor deposition was examined with varying ion current density and substrate temperature. The structure was characterized by X-ray diffraction techniques and the magnetic anisotropy was evaluated by torque curve measurement. When both the ion current density and the substrate temperature are low, uniaxial anisotropy is induced by ion bombardment. Origin of the uniaxial anisotropy is not known. With an increase in ion current density and substrate temperature, cube textures develop and a four-fold symmetrical anisotropy appears. As the directions of closest packed atoms in the textures are coincident with the direction of ion incidence, it is thought that the dependence of sputtering yield on grain orientation causes the texture development. Results of experiments using other ion species (Ar, Ne) are also shown.

1. はじめに

成膜中のイオンビーム照射により、膜の構造や磁気特性を改善する試みが多くなされている。成膜中のイオンビーム照射が膜構造に与える影響は、高エネルギー(～10 keV)のイオン照射については、イオン照射による配向の変化が Dobrev らにより研究され、その機構が明らかにされているが¹⁾、膜作成によく利用される低エネルギー(<1,000 eV)のイオンの照射効果については、十分には調べられていない。

Dobrev らは、fcc 金属の蒸着と同時に高エネルギー(10 keV)の希ガスイオンを照射することにより、〈110〉方位がイオンビーム入射方向に優先配向することを見だし、その発生機構を、結晶方位によるスパッター率の違い²⁾により説明した。彼らは、成膜時にランダムに発生する結晶核の中で、スパッター率が最小の方位(入射イオンのチャネリングの確率が最大となる最密原子列の方位)がビームの入射方向に一致している結晶核が、イオンビームによる損耗も少なく、相対的に低温であるために、成長の核となり膜が形成され優先配向が生じると

している。我々は、低エネルギーのイオンビームの照射が膜の構造および磁気特性に与える影響とその機構を明らかにする目的で、Fe の蒸着と同時に窒素イオンの照射を行うイオンアシスト蒸着法により Fe-N 膜を作成し、膜の組成、構造および磁気特性の成膜条件(イオンビーム電流、基板温度)による変化を調べた。また、比較のために、窒素イオンに替えて、Ar イオンおよび Ne イオンを照射する実験を行い、イオン種による変化も調べた。

2. 実験方法

Fe を電子ビーム蒸着源により蒸発させ、同時に、窒素イオンを基板に対して 45 度の入射角で照射して、ガラス基板上に Fe-N 膜を形成した。イオンビーム照射はカウフマンイオン源により行った。成膜は、蒸着材のガス出しを十分に行いチャンパー内の圧力が 5×10^{-7} Torr 以下になってから行ったが、成膜時には、イオン源からのガスの流入により、チャンパー内の圧力は 1.0×10^{-5} Torr になった。Fe-N 膜の作成条件を Table 1 示すが、イオンビーム電流 I_b および基板温度 T_s をパラメーター

Table 1 Film preparation conditions

Deposition rate of iron:	23 Å/s
(Ion beam conditions)	
Angle of incidence:	45° to substrate
Ion beam voltage:	600V
Ion current density:	0.55 ~ 1.4 mA/cm ²
Substrate temperature:	30 ~ 200 °C
Substrate:	Corning # 7059
Nitrogen pressure:	1.0×10^{-5} Torr
Film thickness:	9000 Å

として変化させて、他の条件は一定とした。

膜の組成および構造の成膜条件による変化を X 線回折により調べ、一部試料について走査電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行った。

磁気特性の成膜条件による変化は、飽和磁化 M_s を振動試料磁力計 (VSM) により、膜面内の磁気異方性を磁気トルク計により測定することにより調べた。

3. 結果と考察

3.1 膜組成および構造の変化

(組成) X 線回折の結果、回折ピークは α -Fe および γ' -Fe₄N によるものしか観測されず、膜は α -Fe と γ' -Fe₄N の二相から形成されていることがわかった。膜組成のビーム電流および基板温度による変化は、ビーム電流および基板温度の上昇に伴い、 γ' -Fe₄N による回折ピークが強まり、 γ' -Fe₄N 相が増加する。

(構造) X 線回折の結果、ビーム電流および基板温度の上昇に伴い、 α -Fe および γ' -Fe₄N の両相とも (200) のピークが強まり、(200) 面が基板面に平行に配向する傾向を示す。配向組織については、 α -Fe および γ' -Fe₄N の極点図を観測することにより、さらに詳しく調べた。その結果、(200) 面が基板面に配向している膜では、膜の面内においても、結晶の方位が特定の方向にそろっていることがわかった。

Fig. 1(a) は、 $T_s=150^\circ\text{C}$, $I_b=1.4\text{ mA/cm}^2$ で作成した膜の α -Fe (110) 面の極点図である。直線 aa' がイオンビームの入射面 (ビーム入射方向と基板法線方向を含む面) を、*印がイオンビームの入射方向を表す。極がスポット的に集積しており、方位配列 (立方組織) が生じている。極点図より同定される α -Fe の方位配列の結晶軸のステレオ投影を Fig. 1(b) に示すが、(200) 面が基板に平行に配向し、さらに $\langle 111 \rangle$ 方位がイオンビーム入射方向にほぼ一致している。Fig. 2(a) は、同じ試料の γ' -Fe₄N (111) の極点図である。 α -Fe と同様に方位配列が生じており、その結晶軸のステレオ撮影 Fig. 2(b) に示すが、(200) 面が基板に平行に配向し、さらに $\langle 110 \rangle$ 方位がイオンビーム入射方向に一致している。

α -Fe は bcc 構造を有し、 $\langle 111 \rangle$ 方位が最密原子列の方位であり、また、 γ' -Fe₄N では、Fe 原子は fcc 構造を有し $\langle 110 \rangle$ 方位が Fe 原子の最密原子列の方位であるので、低エネルギーの窒素イオン照射により α -Fe および γ' -Fe₄N に生じる方位配列も、Dobrev らが高エネルギーのイオン照射において提案したモデルで説明されることがわかる。しかし、(200) 面の基板への配向は、別の要因による説明が必要であり、成膜時の膜の表面温度等

Fig. 1 The (110) pole figure of α -Fe in the Fe-N film prepared at $T_s=150^\circ\text{C}$ and $I_b=1.4\text{ mA/cm}^2$ (a) and the determined texture of α -Fe (b).

Fig. 2 The (111) pole figure of γ' -Fe₄N in the Fe-N film prepared at $T_s=150^\circ\text{C}$ and $I_b=1.4\text{ mA/cm}^2$ (a) and the determined texture of γ' -Fe₄N (b).

の要因によるものと思われる。

3.2 磁気特性の変化

トルク計による測定の結果、Fe-N 膜の膜面内のトルク曲線は、イオンビームの入射面に平行な方向を $\theta=0$ として、

$$T = -(A \sin 2\theta + B \sin 4\theta) \quad (1)$$

と表される角度依存性を有しており、成膜中のイオンビーム照射により、2 回対称あるいは 4 回対称の磁気異方性が生じることがわかった。(1) 式の係数 A, B は、それぞれ、磁気異方性によるトルクの 2 回対称 (2θ) 成分、4 回対称 (4θ) 成分の大きさを表しており、異方性の変化は係数 A, B の変化により表される。

Fig. 3 は、低基板温度 ($T_s=30^\circ\text{C}$) で、イオンビーム電流 I_b を変化させたときのトルク曲線の係数 A, B と飽和磁化の変化を、Fig. 4 は、低ビーム電流 ($I_b=0.7 \text{ mA/cm}^2$) で、基板温度を変化させたときのトルク曲線の係数 A, B と飽和磁化の変化を示す。ビーム電流も基板温度も低いときには、 $A>0, B\approx 0$ で、トルク曲線は $T = -A \sin 2\theta$ となり、 $\theta=0$ 方向を容易軸とする 2 回対称 (一軸性) の異方性が生じている。ビーム電流あるいは基板温度の上昇に伴って、 $A\sim 0, B<0$ となり、2 回対称の異方性は消えて、トルク曲線は $T = -B \sin 4\theta$ ($B<0$) となり、 $\theta=n\pi/4$ ($n=1, 3, 5, 7$) 方向が容易軸である 4 回対称の異方性が現れる。この 4 回対称の異方性は $\alpha\text{-Fe}$ 相に生じた方位配列 (Fig. 1) の結晶磁気異方性と一致している。飽和磁化は 2 回対称の異方性が生じる条件では低

めであるが、ビーム電流あるいは基板温度の上昇とともに増加している。

Fig. 5 は高ビーム電流 ($I_b=1.4 \text{ mA/cm}^2$) で基板温度を変化させたときのトルク曲線の係数 A, B と飽和磁化の変化を示す。この条件では、2 回対称の異方性は生じず、トルク曲線は $T = -B \sin 4\theta$ で与えられる。係数 B は基板温度により符号が変わり、低温では $B<0$ であるが、 $T_s=200^\circ\text{C}$ では $B>0$ に転じている。 $B<0$ の場合、

Fig. 4 Changes of the coefficients A and B of torque curves and the saturation magnetization of Fe-N films with the substrate temperature at $I_b=0.7 \text{ mA/cm}^2$.

Fig. 3 Changes of the coefficients A and B of torque curves and the saturation magnetization of Fe-N films with the ion current density at $T_s=30^\circ\text{C}$.

Fig. 5 Changes of the coefficients A and B of torque curves and the saturation magnetization of Fe-N films with the substrate temperature at $I_b=1.4 \text{ mA/cm}^2$.

Fig. 6 The correlation between the diffracted intensity ratio of α -Fe (200) to α -Fe (110) and the coefficient B of torque curves of Fe-N films.

その異方性は、前述のように、 α -Fe 相に生じた方位配列 (Fig. 1) の結晶磁気異方性と一致しており、 $B > 0$ の場合は、 $\theta = n\pi/4$ ($n=0, 2, 4, 6$) 方向が容易軸であり、 γ' -Fe₄N 相に生じた方位配列 (Fig. 2) の結晶磁気異方性³⁾と一致している。飽和磁化は、基板温度の上昇とともに、バルクの α -Fe (1710 emu/cc) に近い値からバルクの γ' -Fe₄N (1390 emu/cc)⁴⁾ の値まで減少しており、4 回対称の異方性の変化は α -Fe および γ' -Fe₄N に生じた方位配列の結晶磁気異方性と組成の変化により説明される。また、Fig. 6 に、X 線回折の α -Fe の (200) と (110) の回折強度比とトルク曲線の係数 B の関係を示すが、(200) 面の配向と 4 回対称の異方性には明らかな相関が認められ、このことから、4 回対称の異方性は膜に生じた方位配列の結晶磁気異方性によることがわかる。

一方、ビーム電流も基板温度も低い条件で生じた一軸磁気異方性は、そのトルクが最大 1.8×10^{-5} dyne-cm/cc と非常に大きく、2 回対称以外の成分がほとんどないことから、結晶磁気異方性が原因であるとは考えにくく、また、膜の内部応力が等方的であるので磁気弾性効果による説明もむずかしい。一軸異方性が生じた膜は、X 線回折の結果から、 α -Fe 相が多いはずであるが、飽和磁化は低めであり、これは、膜形成時の表面原子の移動度が小さいために膜構造に多くの不完全さが残っている

ためと思われる。我々は、一軸磁気異方性も、膜構造の不完全さに関係する異方性によると推測している。しかし、SEM による組織観察では、磁気異方性の原因となるような微細構造の異方性は確認することができなかった。

我々は、窒素イオンに替えて、Ar イオンおよび Ne イオンを照射する実験も行った。その結果、2 回対称の異方性は Ar イオン照射および Ne イオン照射の両方で生じたが、4 回対称の異方性は、Ar イオン照射では生じず、Ne イオン照射のみで生じた。このことから、2 回対称の異方性はイオン種によらず生じるが、4 回対称の異方性の出現は、照射イオンのサイズ (格子原子の間隙との相対的關係) あるいは質量 (格子原子との質量比) に依存することがわかった。詳細な検討は今後の課題である。

4. ま と め

成膜時の低エネルギーイオン照射による膜構造および磁気特性の変化を調べて、以下の結果を得た。

(1) ビーム電流も基板温度も低い条件では、イオンビーム入射面に平行な方向を容易軸とする一軸異方性が生じた。一軸異方性はイオン種によらず発生し、形状異方性が原因と思われるが、発生機構の詳細は不明である。

(2) 窒素イオンおよび Ne イオンの照射により、膜組織に方位配列が生じ、それに伴って、磁気異方性が変化した。方位配列は Fe 原子の最密原子列の方向がビーム入射方向に一致するように生じており、高エネルギーイオン照射の場合と同じ機構で説明される。

(3) Ar イオン照射では方位配列は生じず、方位配列が生じる機構には、照射イオンの大きさあるいは質量が関係していると思われる。

文 献

- 1) D. Dobrev: *Thin Solid Films*, **92**, 41 (1982).
- 2) H. E. Roosendaal: *Sputtering by Particle Bombardment I*, p. 219, Springer Verlag, Berlin (1981).
- 3) J. C. Wood and A. J. Nozik: *Phys. Rev. B*, **4**, 2224 (1971).
- 4) C. Guillaud and H. Creveaux: *CR Acad. Sci.*, **222**, 1170 (1946).

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録