He ガスを用いたスパッタリングによる Fe-N 薄膜の作製

Preparation of Fe-N Films by Sputtering with He Gas

藤井隆満・小柳 剛・諸藤康治・松原覚衛

山口大学工学部, 宇部市常盤台 2557 (〒755)

T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji and K. Matsubara

Faculty of Engng., Yamaguchi Univ., 2557 Tokiwadai, Ube 755

Fe-N films were deposited on glass substrates by rf sputtering with a mixture of Ar, He, and N₂ gases. The relationship between the properties of the films and the plasma species was investigated by the optical emission spectroscopy analysis. In the Ar+He+N₂ plasma, many N₂⁺ molecular ions were generated by He atoms in neutral excited metastable states through Penning ionization, and contributed to the reaction of Fe with nitrogen. Fe-N films prepared with a very low N₂ content of less than 0.03% exhibited a larger magnetization than α -Fe.

Key words: Fe-N films, sputtering, metastable He, Penning ionization, optical emission spectroscopy

1. はじめに

窒化鉄薄膜は窒素含有量により、結晶構造や磁気特性が大きく変化する¹⁾。その中で、Fe₁₆N₂は α -Feよりも高い飽和磁化をもち、最近注目されている^{2), 3)}。この窒化鉄薄膜を作製する上で、鉄原子と窒素ガスとの反応が重要である。この反応を促進するためには、プラズマ中の反応性ガスや金属原子をラジカルやイオンなどの活性な状態にして、反応に必要なエネルギーを低下させることが必要となる。これまで筆者らは、スパッタガスにHeガスを混合することにより、スパッタ粒子の活性化や反応性ガスの活性化を促進することができ、薄膜の反応性を進めることができることを示した^{4)~6)}。

本研究ではrfスパッタ装置を用い、反応性スパッタ法においてHeガスをスパッタガスに混合し、Fe-N薄膜を作製した。また、プラズマ中の窒素の活性種の状態を測定し、Fe-N薄膜の反応性、磁気的特性に及ぼすHeガスの効果を調べた。

2. 実験方法

窒化鉄薄膜の作製はrfスパッタ法により行った。ターゲットには純度 99.9% のFeディスクを使用し、Ar+N₂、およびAr+He(1:1)+N₂混合ガス中で、全ガ

ス圧 1.4×10^{-1} Torr, rf パワー 150 W 一定条件でスパッタを行った。基板はガラスを用い、基板温度は 250°C である。得られた薄膜の結晶構造はX線回折法(Cu-K α)、磁気的特性は振動試料型磁力計(VSM)によって調べた。飽和磁化の値はマイクロ天秤で測定した薄膜の重さにより算出した。また、プラズマの診断として、プラズマ発光分光分析(OES)を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 プラズマ診断

Heガスが反応性ガスである窒素にどのような影響を与えるかを調べるために、プラズマの発光分光分析を行った。Fig. 1(a), (b)にAr+50%N₂、およびHe+50%N₂混合ガスのプラズマ発光スペクトルを示す。放電条件は全ガス圧が 1.4×10^{-1} Torr, rf パワーは 150 W である。窒素分子ラジカル(N₂^{*})からの発光は、Arガス、Heガスによらず、ほとんど変化していないが、窒素分子イオン(N₂⁺)からの発光は、Heガスを用いた方が著しく増加している。これは、高エネルギー状態をもつ準安定準

Fig. 1 Optical emission spectra from (a) Ar+50%N₂ and (b) He+50%N₂ plasma.

位に励起された He^m によるペニング電離によって、 N_2^+ が増加しているものと考えられる。

準安定準位に励起された原子は、プラズマ中で次に示すペニング電離を引き起こすことが知られている^{7),8)}。

A^m は準安定準位に励起された原子、 B は任意の分子あるいは原子、 B^+ はそのイオンを表わす。(1)式は、励起状態にある A 粒子が B 粒子との衝突により、 A 粒子のエネルギーが B 粒子に転移し、 B 粒子がイオン化されることを示している。このとき、 B 粒子が電離するためには、 A^m の励起エネルギーが B 粒子のイオン化ポテンシャルより高くなければならない。Table 1 に、通常スパッタガスに用いられている Ar と、本研究で使った He の励起された準安定状態のエネルギーを示す⁹⁾。 He の準安定状態は Ar の2倍近いエネルギーをもち、さらに、これらの状態は基底状態の 1^1S_0 には禁制遷移であるため、長い寿命をもっている。Table 2 に反応性ガスとして用いた窒素分子および原子の第一イオン化ポテンシャルを示す¹⁰⁾。 Ar や He の準安定状態のエネルギーとこれらのエネルギーを比較することにより、 Ar^m と N_2 、 N との衝突ではペニング電離は生じないが、 He^m と N_2 、 N との衝突により N_2^+ 、 N^+ などのイオンが生成される可能性があることがわかる。このため、 $\text{He} + 50\%\text{N}_2$ のプラズマ中に N_2^+ が多く存在しているものと考えられる。

Fig. 2 に rf パワー 150 W で放電を起こした $\text{Ar} + 10\%\text{N}_2$ 、 $\text{Ar} + \text{He}(1:1) + 10\%\text{N}_2$ 混合ガスプラズマの、窒素分子イオン N_2^+ (392 nm) の発光強度の全ガス圧依存性を示す。 $\text{Ar} + 10\%\text{N}_2$ 混合ガスプラズマでは、全ガス圧の変化に対して N_2^+ からの発光強度はほとんど変化していないが、 $\text{Ar} + \text{He}(1:1) + 10\%\text{N}_2$ 混合ガスプラズマでは、全ガス圧の増加に伴い窒素分子イオン (N_2^+)

からの発光が著しく増加している。これは、 Ar では N_2 のペニング電離が起こらないが、 He ではガス圧の増加に伴って準安定状態の He^m と N_2 の衝突頻度が増加し、 N_2 のペニング電離が進むためと考えられる。この結果から、スパッタガスに He ガスを混合することにより、プラズマ中に窒素分子イオン N_2^+ が、 Ar ガスのみを用いるよりも、著しく増加することがわかった。また、 He ガスを用いた場合では、全ガス圧を高くすることにより、活性な状態にある窒素分子イオン (N_2^+) が増加し、窒化鉄薄膜の反応性を、より促進させることが期待できる。

3.2 窒化鉄薄膜の特性

Fig. 3(a), (b) に、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 、 $\text{Ar} + \text{He}(1:1) + \text{N}_2$ 混合ガスを用いて、窒素ガス濃度を变化させて作製した Fe-N 薄膜の X 線回折パターンをそれぞれ示す。得られた Fe-N 薄膜の膜厚は約 6000 Å である。また、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 、 $\text{Ar} + \text{He}(1:1) + \text{N}_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜の堆積速度は、それぞれ約 25 Å/min, 100 Å/min であった。 Ar よりも軽い He をスパッタガスに添加した方が堆積速度が速い理由として、ペニング電離により Ar^+ が多く生成されるため、スパッタされる Fe 原子の量が増加したことが考えられる⁶⁾。 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜は、窒素ガス濃度 0.36% まではブロードな $\alpha\text{-Fe}$ の (110) からの回折ピークのみが観測された。しかし、窒素ガス濃度 0.70% で作製した薄膜は、鋭い $\alpha\text{-Fe}(110)$ からの回折ピークのほかに、 $\text{Fe}_4\text{N}(111)$, (200) からの回折ピークが観測され、窒化状態が進んでいる。

それに対して、 $\text{Ar} + \text{He}(1:1) + \text{N}_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜は、0.36% の窒素ガス濃度においても、 $\alpha\text{-Fe}(110)$ からの回折ピークのほかに、 $\text{Fe}_4\text{N}(111)$ からの回折ピークが観測され、 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 混合ガスを用いて製

Fig. 2 Dependence of the emission intensity (392 nm) from N_2^+ in $\text{Ar} + \text{He} + 10\%\text{N}_2$ and $\text{Ar} + 10\%\text{N}_2$ plasmas on total gas pressure.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-N films deposited by using gas mixtures of (a) Ar+N₂ and (b) Ar+He+N₂ with various N₂ gas contents.

膜したものに比べて、窒化状態が進んでいることがわかる。この薄膜の堆積速度が速いにもかかわらず、窒化が進んだ理由として、製膜中のプラズマ中の活性種の違いによる反応性の違いが考えられる。すなわち、Heガスを混合した場合、プラズマ中の窒素分子イオン(N₂⁺)が著しく増加し、それが窒化反応を促進したものと考えられる。さらに窒素ガス濃度を増加させて作製した薄膜は、Fig. 3(a)の結果と同様に、 α -Fe(110)、Fe₄N(111)、(200)からの回折ピークが観測される。

Fig. 4にAr+N₂、Ar+He(1:1)+N₂混合ガスを用いて作製した窒化鉄薄膜の、各窒素ガス濃度における飽和磁化(M_s)を示す。Ar+N₂混合ガスを用いて作製した薄膜は、窒素ガス濃度0.14%まで、ほぼバルクの α -Feの値(217 emu/g)と同じM_sを示し、薄膜の窒化が進んでいないことを示している。スパッタガス中の窒素ガス濃度をさらに増加させると、M_sは急激に減少し、窒素濃度0.70%では、Fe₄NのM_s(190 emu/g)より低い値となる。これは、Fe₃N、Fe₂N相の成長や α -Fe相の構造欠陥等の結晶性の悪化によるものと考えられる。

一方、Heガスを混合して作製した薄膜は、窒素ガス濃度0.14%でM_sの低下が見られる。X線回折パターンには α -Feのピークのみが観測されているが、薄膜の窒化反応はこの窒素ガス濃度ですでに起きていると考えられる。さらに、窒素ガス濃度を増加させると、Fe₄N相のピークの出現とともにM_sは減少し、Ar+He混合ガスを用いた場合と同じレベルまで低下する。

窒素ガスを用いずにAr+He混合ガスを用いて作製した薄膜のM_sは、231 emu/gと α -FeのM_sよりも大きな値を示した。2次イオン質量分析(SIMS)により、Ar 100%で作製した薄膜中には窒素は確認されなかったのに対して、Ar+He混合ガスを用いて作製した薄膜

Fig. 4 Dependence of the M_s of Fe-N films deposited by using gas mixtures of Ar+N₂ and Ar+He+N₂ on N₂ gas content.

中にはFeN⁻の検出から窒素の存在が確認され、残留窒素ガス(0.03%以下)によって鉄が窒化されたと考えられる。なお、ArやHeの薄膜中への混入は確認されなかった。Fig. 3(b)のX線回折パターンより、45°付近のピークは二つに分裂しており($d=2.050, 2.033\text{\AA}$)、立方晶の鉄の結晶が、窒素の侵入により、正方晶に歪んで窒素マルテンサイト相を形成していることが推察される。これらの結果から、この薄膜の飽和磁化の増大は、窒素マルテンサイト相が関係していると考えられる。このようにHeガスを混合することにより、プラズマ中の窒素分子イオン(N₂⁺)が増加し、非常に少ない窒素ガス濃度でも鉄の窒化反応が進むことがわかった。

4. 結 論

本研究では、スパッタガスであるArガスにHeガスを混合し、窒素ガスに与える影響をプラズマ発光分光分析によって調べた。また、Heガスを混合してFe-N薄膜

の作製を行い、反応性、磁気的特性に及ぼす He ガスの効果について調べた。He ガスを反応性ガスの窒素ガスに混合することにより、約 20 eV に励起された He の準安定粒子によるベニング電離により、プラズマ中の窒素分子イオン (N_2^+) が著しく増加した。このプラズマ中で作製した Fe-N 薄膜は、製膜中の窒素分子イオン (N_2^+) の増加により、He ガスを混合しない場合に比べて、少ない窒素ガス濃度で、より窒化の進んだ Fe_4N 相を生成することができた。残留ガスレベルの窒素ガス濃度においても、薄膜の窒化は進み、 α -Fe よりも飽和磁化が大きい薄膜が得られた。以上の結果から、Fe-N 薄膜の作製において、He ガスを混合することにより、 N_2 の活性種を増加させ Fe-N 薄膜の窒化を促進させることがわかった。

謝 辞 本研究を行うにあたって、SIMS 測定に御協力いただき、さらに有益な御助言をいただいた宇部興産(株)無機材料研究所の山本和貫氏に感謝します。また、マイクロ天秤を使用させていただいた山口大学工学部応用化学工学科の大石 勉助教授に感謝します。

文 献

- 1) 田崎 明, 喜多英治, 梅田和夫: 固体物理, 27, 319 (1992).
- 2) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, 20, 492 (1972).
- 3) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono and M. Hanazono: *J. Appl. Phys.*, 70, 5977 (1991).
- 4) T. Fujii, K. Morofuji, T. Koyanagi, R. Oi and K. Matsubara: Proc. 9th Symp. on Plasma Processing, p. 71 (1992).
- 5) T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji and K. Matsubara: Proc. 1st Meeting on Ion Engineering Society of Japan, p. 309 (1992).
- 6) 小柳 剛, 藤井隆満, 松原寛衛: 日本真空協会関西支部平成 4 年度第 2 回研究例会資料, p. 33 (1992).
- 7) W. P. Sholette and E. E. Muschilitz, Jr.: *J. Chem. Phys.*, 36, 3368 (1962).
- 8) H. Fujii, H. Nakamura and M. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 29, 1030 (1970).
- 9) J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田照男: 電離気体の原子・分子過程, Chap. 4, 東京電機大学出版局, 東京 (1982).
- 10) 小沼光晴: プラズマと成膜の基礎, Chap. 2, 日刊工業新聞社, 東京 (1984).

1992 年 11 月 19 日受理, 1993 年 2 月 2 日採録