エキシマレーザーアブレーションによる Fe-N 薄膜の形成

Fe-N Thin Films Prepared by Excimer Laser Ablation

吉武 剛・大越正敏・対馬國郎

九州工業大学情報工学部, 飯塚市川津 680-4 (〒820)

T. Yoshitake, M. Ohkoshi and K. Tsushima

Faculty of Computer Sci. and Engng., Kyushu Inst. of Tech., Iizuka-shi, Fukuoka 820

Fe-N films were deposited on glass substrates at room temperature by using a pulsed KrF excimer laser (wavelength = 248 nm, pulse width = 27 ns). The film composition and structure depend on the ambient N_2 pressure, the laser pulse energy, and the repetition rate. In order to understand the interaction between light-emitting ablated particles produced by excimer laser ablation of Fe and ambient N_2 gas, the dynamics of ablated plumes were investigated by means of a high-speed framing streak camera and time-resolved emission spectroscopy. Two distinct components of ablated particles were observed. One consists of a spherical plume with an average velocity of over 100 km/s, which is observed for about 300 ns from the laser irradiation. The other consists of a columnar plume with a maximum velocity of 22 km/s, which is observed for 1~10 μ s. The velocity of Fe radicals depends on the N_2 pressure, which contributes to the formation of the Fe-N film.

Key words: excimer laser, laser ablation, reactive ablation, Fe-N thin film, plume

1. はじめに

短波長レーザーを用いたアブレーションは、酸化物超伝導薄膜^{1)~3)}、金属多層膜⁴⁾などの薄膜作成に応用され、結晶性の良い膜を低温成長できることや、ターゲットからの組成のずれが少ないなどの特徴が報告され、注目を集めている新しい薄膜作成法の一つである。しかし、アブレーション過程の基本的メカニズムはレーザー波長のみならず、酸化物²⁾、金属^{5), 6)}、ポリマー⁷⁾などでその材料や雰囲気にも依存しており、まだ明らかではない部分が多い。

アブレーション過程は化合物よりも単体の方が単純と思われるので、本研究ではターゲットに単体の Fe を用いて、窒素雰囲気ガス中で窒化鉄膜 Fe-N の作成を行った。鉄を越える巨大飽和磁化を持つとされる $Fe_{16}N_2$ ⁸⁾ は、単相に近い膜が MBE 法で得られており⁹⁾、スパッタ

リング法などでも作成が試みられているが¹⁰⁾、本作製法による報告はない。本研究では短波長レーザーアブレーション法による窒化鉄薄膜形成機構の解明を目的として、その作成および評価を行った。ターゲットから飛び出す粒子は高いエネルギーを持ち、発光してブルームを形成するが、そのブルームと雰囲気ガスとの相互作用は、生成膜の結晶構造および組成に大きな影響を及ぼすことが酸化物超伝導薄膜などで報告されている³⁾。Fe-N 薄膜作成時の Fe ターゲットを飛び出した粒子と窒素ガスとの相互作用を明らかにすることは、Fe-N 薄膜の作成を行う上で極めて重要である。そこで、ブルームの時間変化を超高速カメラで観察するとともに、その発光スペクトルを調べた。

2. 実験方法

KrF エキシマレーザー (波長 248 nm, パルス幅 27 ns) を窒素雰囲気中で Fe ターゲットに直径約 3 mm に集光して入射角 20° で照射し、30 mm 離れて対向する室温のガラス基板に Fe-N 薄膜を作成した。レーザーの繰り返し周波数 RR は 1 から 50 Hz まで、エネルギー E は 400 mJ まで変化させ、ターゲットには Fe 板 (99.9%) を用いた。チャンバー内の N_2 圧力 P_{N_2} は 10^{-8} から 760 mTorr まで変化させた。得られた Fe-N 薄膜の結晶構造を X 線回折 ($Cu-K\alpha$)、磁気特性を振動試料型磁力計により調べた。膜厚は表面粗さ計を用いて測定した。

レーザー光を Fe ターゲットに 1 パルス照射したときに生ずるブルームの時間変化 (Fig. 1 の説明図参照) を、超高速カメラ (フレーミングストリークカメラ C4187, 浜松ホトニクス) を用いて観察した。Fig. 1(b) に示すように、レーザー照射後からの時間 t_0 をパルス発生器により調整し、50 ns の露光時間で 300 ns ごとに 4 枚連続撮影した。また、励起種およびその寿命を、スペクトル測定装置 (IMUC-7000G, 大塚電子) を用いて 20 ns ごとに時間分解して観察した。

Fig. 1 Time-dependent particle ejection and deposition, (a) incident laser pulse at $t=0$ and T , (b) exposure timing of high speed camera, (c) time dependent particle ejection from target, (d) time dependent film deposition.

3. 実験結果および考察

3.1 窒化鉄薄膜の結晶構造および磁気特性

生成膜の窒化度が、膜作成時の窒素圧力 P_{N_2} およびレーザーパルスのエネルギー E と繰り返し周波数 RR に対してどのような依存性を示すかを、膜厚が $1000 \sim 2000$ Å の Fe-N 膜について調べた。それらの結果を用いて、生成膜の窒化反応過程について検討を行った。

3.1.1 窒素圧力依存性 Fig. 2 に、 $E=250$ mJ, $RR=10$ Hz のときの飽和磁化 M_s の窒素圧力依存性を示す。生成膜の M_s は、 0.1 mTorr 以下では Fe のバルク値より若干小さいが、窒素圧力 P_{N_2} の増加とともに M_s はわずかに増加し、 1 mTorr で 1800 emu/cm³ の最大値をとり、その後減少している。スパッタリング法などでも Fe-N 膜の M_s は、おおよそ 1 mTorr 付近から P_{N_2} の増加とともに減少することが報告されている¹¹⁾。 P_{N_2} を変化したときの X 線回折パターンの変化を Fig. 3 に示す。生成膜は、 0.1 mTorr より低い P_{N_2} では bcc(110) 配向した α -Fe であった。 0.1 mTorr では、bcc- α' -マルテンサイト相の (101) 回折ピークが現れる。 M_s が最大となる 1 mTorr では、ブロードな α' 相の回折ピークのみが観測されていて、この α' 相が M_s の増加の原因になっていると思われる。 M_s が減少しはじめる 3 mTorr 付近では ϵ -Fe₂₋₃N の回折ピークが、 M_s がほとんどゼロになる 100 mTorr 付近では ζ -Fe₂N の回折ピークがそれぞれ観測される。

Fig. 2 Dependence of M_s on P_{N_2} at $E=250$ mJ and $RR=10$ Hz.

Fig. 3 Change in the X-ray diffraction pattern of Fe-N films with P_{N_2} at $E=250$ mJ and $RR=10$ Hz.

3.1.2 エネルギー依存性 $P_{N_2}=0.1$ mTorr, $RR=10$ Hz のときの、飽和磁化 M_s のレーザーエネルギー E に対する依存性を Fig. 4 に示す。 M_s は E が小さくなるに従い減少している。X 線回折の結果からも、生成膜は E が小さいほど窒化することが分かった。

後述のように、 E が高くなると飛行粒子の速度は増加し、基板到着時の運動エネルギーが大きくなる。イオンアシスト蒸着法などで基板温度が高くなると窒化しにくくなるという報告がなされており²¹⁾、運動エネルギーの増加は基板温度上昇と同様な効果を有していると考えられる。

Fig. 4 Dependence of M_s on E at $RR=10$ Hz and $P_{N_2}=0.1$ mTorr.

Fig. 5 Dependence of M_s on RR at $E=250$ mJ and $P_{N_2}=0.1$ mTorr.

3.1.3 繰り返し周波数依存性 Fig. 5 に、 $E=250$ mJ, $P_{N_2}=0.1$ mTorr のとき、飽和磁化 M_s の繰り返し周波数 RR に対する依存性を示す。 M_s は、30 Hz 以下では Fe のバルク値にはほぼ一致する。 RR の減少に対して M_s は 6 Hz 付近で少し増加してから急激に減少する。 RR に対する X 線回折パターンの変化を Fig. 6 に示す。30 Hz では (110) 配向した α -Fe である。 RR が低くなると、10 Hz ぐらいから α -Fe の (110) 回折ピークの低角側に α' 相のブロードな回折ピークが現れてきて、 α と α' の混成膜になっているのが分かる。そのブロードな回折ピークは、シフトすることなく 6 Hz までみられ、 M_s は Fe のバルク値より若干増加する。10 Hz から 6 Hz までの間、繰り返し周波数が低くなるに従って窒化が進み、生成膜中に占める α' 相の割合が増加すると考えられ、3.1.1 で述べたように、 α' 相が大きな M_s を有していることを示唆している。 RR がさらに低くなると、 ϵ -Fe₂₋₃N の (002) と (101) の回折ピークが、1 Hz では ϵ -Fe₂₋₃N の (002) 回折ピークが観測される。以上のように、繰り返し周波数の減少とともに生成膜の窒化は進むことが分かった。

3.1.4 窒化のメカニズム 生成膜は、窒素圧力 P_{N_2} が高く、レーザーエネルギー E が低く、繰り返し周波数 RR が低くなるに従って窒化し、 α -Fe、 α' -マルテンサイト、 ϵ -Fe₂₋₃N、 ζ -FeN に変化することが分かった。

Fig. 1(d) に示すように、一つのレーザーパルスで $t=0$ のとき Fe ターゲットに照射し、ターゲットを飛び出した粒子が基板に付着し終わるまでに要する時間を τ_2 とする。つまり、1 パルスに対して Fe-N 膜は τ_2 時間で付着を終える。一つのレーザーパルスで基板に付着する

Fig. 6 Change in the X-ray diffraction pattern of Fe-N films with RR at $E=250$ mJ and $P_{N_2}=0.1$ mTorr.

Fe-N 膜の厚さはエネルギー E に依存し、 E が大きいほど厚くなる。 $E=250$ mJ では約 0.5 Å である。 T 時間後の次のレーザーパルスで、次の Fe-N 膜が同様に τ_2 時間で付着を終える。 τ_2 は、後述のように長く見積っても 100 μ s 以下であり、 $RR=10$ Hz のとき T は 100 ms で、 τ_2 は T に比べ 3 桁小さく、 τ_2 は RR に依存しない。したがって、レーザーパルスで基板に付着した膜が次のレーザーパルスで付着する膜に覆われるまでの窒素にさらされている時間 T が長いほど、生成膜は窒化することがわかる。すなわち、生成膜の窒化が RR に依存するという結果は、生成膜の窒化が基板上で起こっていることを示唆している。 $P_{N_2}=1$ mTorr の場合、基板表面に 1

原子層分の窒素が衝突するためには 100 ms かかり、これは RR が 10 Hz のときのパルス間隔時間に一致する。1 Hz では 10 原子層分の窒素が基板に衝突する計算になる。 T 時間に基板へ衝突する窒素量の、1 パルスで基板に付着する Fe 膜の厚さに対する割合が大きいほど、生成膜は窒化する。この割合は、1 パルスで付着する膜厚が小さいほど、また T が長いほど大きい。すなわち、 E が低く、 RR も低いほど生成膜は窒化することが説明できる。

3.2 プルームの観察

Fig. 7 はターゲットから生じているプルームを真横から撮影したものである。Fig. 7(a) のように、レーザー光は左側からターゲット面に対して 20 度で入射する。ターゲット上方に生じるプルームは、レーザー照射点から等方的に飛び出す速い発光粒子によって構成される球状のプルームと、遅い発光粒子によって構成される柱状のプルームの二つから成ることが分かった。

球状のプルームの代表的な写真を Fig. 7(b) に示す。この写真は、 $P_{N_2}=500$ mTorr の場合で、レーザー光を Fe ターゲットに照射してからの経過時間 t が $t=50\sim 100$ ns のものである。球状プルームは $t=300$ ns まで観測され、形状および観測される時間とも窒素圧力にはほとんど依存しない。このプルームを構成する発光粒子の速度は数百 km/s と非常に速いことが分かった。

柱状のプルームは 300 ns 以後に現れ、発光持続時間は P_{N_2} に依存する。 P_{N_2} が 100 mTorr 以下では $1\mu s$ 、それ以上の P_{N_2} になるとしだいに長くなり、500 mTorr では約 $10\mu s$ であった。 $P_{N_2}=500$ mTorr と 10^{-5} Torr のときの写真をそれぞれ Fig. 7(c), (d) に示す。共に $t=800\sim 850$ ns のときのものである。Fig. 7(c) に示すように、 $P_{N_2}=500$ mTorr の場合には柱状プルームの発光強度はプルームの先端部分が最も強くなっている。これは、飛行する発光粒子が雰囲気中の窒素分子との衝突によって減速されたためと思われる。それに対し、 $P_{N_2}=10^{-5}$ Torr の場合には Fig. 7(d) に示すように、柱状プルームの発光強度はターゲット表面付近が最も強く、先端にいくほど弱くなっている。

柱状プルームの長さ L の時間依存性を Fig. 8 に示す。窒素圧力 P_{N_2} の低い 10^{-5} Torr の場合の L は、500 mTorr の場合に比べ早く増加し、粒子速度は P_{N_2} が低くなるとともに増加することが分かる。また、レーザーエネルギー E にも依存し、 E が大きいほど粒子速度は大きくなった。

レーザーを照射して柱状プルームが成長を始める際には、雰囲気ガス中に衝撃波が生じ、その衝撃波の波面に

Fig. 7 Photographs of plume above Fe target at $E=250$ mJ, (a) illustration, (b) $P_{N_2}=500$ mTorr, $t=50\sim 100$ ns, (c) $P_{N_2}=500$ mTorr, $t=800\sim 850$ ns, (d) $P_{N_2}=10^{-5}$ Torr, $t=800\sim 850$ ns.

Fig. 8 Dependence of the plume length L and the velocity of the plume edge on the time t at $E=250$ mJ.

沿った前方はガスが密に、波面の背後は希薄になることから、ブルームは衝撃波面の背後に沿って成長すると考えられ、それをモデル化した Blast wave model^{21, 13)} に本実験結果をフィッティングしてみた。雰囲気ガスによる衝撃波の進行は、 $L=At_s^n$ の関係に従う。 A は衝撃波を生じさせるエネルギーと雰囲気ガスの密度によって決まる定数で、 n の理論値は 0.4 である。ここで $t_s=t-t_0$ であり、 t がレーザー光を照射してからの経過時間を表すのに対し、 t_s は衝撃波が生じてからの経過時間を表す。 t_0 はレーザー光をターゲットに照射してから衝撃波が生じるまでの時間であり、 $t_0=300$ ns 後に衝撃波が生じたとすると実験結果に一致した。この t_0 は球状ブルームの観測されなくなる時間にほぼ一致しているが、関連性については良く分かっていない。500 mTorr の場合、 n は 0.3 となり理論値 0.4 より小さいが、これはブルームが衝撃波よりも遅れて成長しているためと考えられる。

衝撃波は t_0 時間後に発生することが分かったので、実験結果を $L=A(t-t_0)^n$ でフィッティングして、この勾配からブルーム先端移動速度の時間変化を求めた。10⁻⁵ Torr と 500 mTorr の場合の結果を、Fig. 8 に太い破線と実線でそれぞれ示す。ブルーム先端の発光粒子がターゲット表面から 30 mm 離れた基板上に到達する時間 τ_1 は、500 mTorr のとき 22 μ s、10⁻⁵ Torr の場合は 1.2 μ s であることが分かる。また、基板到達時の粒子速度は 500 mTorr では約 400 m/s、運動エネルギーに換算して約 50 meV、10⁻⁵ Torr では 22 km/s、エネルギーに換算して 140 eV であることが分かる。これらの速度

は、1 パルスごとに最初に基板に到達する粒子速度を表しており、実際はこれ以下の速度の粒子も存在するが、長くとも 100 μ s 以内には基板への堆積を終了すると考えられる。

P_{N_2} が 10⁻⁵ から 500 mTorr まで高くなるに従い、基板到達時の粒子エネルギーは減少するという結果と、 P_{N_2} が高くなるに伴い生成膜は窒化するという Fig. 3 の結果とを併せて考えれば、基板到達時の粒子エネルギーが小さいほど生成膜は窒化することが分かる。このことは、レーザーエネルギーが大きいほど基板到着時の粒子エネルギーが大きくなり、生成膜は窒化しにくいという 3.1.2 の生成膜のエネルギー依存性の結果にも対応している。

ブルームの発光が何によるものかを明らかにするために、ブルームの発光スペクトルを 20 ns ごとに時間分解して測定した。柱状ブルームの発光は Fe ラジカルのものであった。また、 $t \approx 300$ ns までは波長 $\lambda=3914$ Å と 4278 Å の N_2^+ の発光が観測されたので、球状ブルームはターゲットを飛び出した高速電子と窒素分子との衝突によって生じた N_2^+ の発光であると考えられる。この N_2^+ と生成膜の窒化との関連はまだ良く分かっていない。

4. まとめ

エキシマレーザーアブレーション法により窒化鉄薄膜を作成し、生成膜の結晶構造および磁化特性を調べた。また、ブルームを超高速カメラおよびスペクトル測定装置を用いて観察した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 窒素圧力 P_{N_2} が低く、レーザーエネルギー E が大きく、繰り返し周波数 RR が高い場合には (110) 配向した α -Fe 膜となる。
- ② 生成 Fe 膜は、作成中の P_{N_2} が高いほど、 E および RR が低いほど窒化する。窒化は基板上で膜堆積時に行われる。
- ③ 飽和磁化 M_s は、生成膜中に占める α' 相の割合が多い場合に Fe のバルク値を越える。
- ④ ブルームは、球状ブルームと柱状ブルームとからなる。球状ブルームは 300 ns まで観測され、ターゲットを飛び出した数百 km/s の高速電子と窒素分子との衝突によって生じた N_2^+ の発光である。それに対し、柱状ブルームは 300 ns 以降に成長し、数十 km/s の Fe ラジカルから成る。
- ⑤ ターゲットから 30 mm 離れた基板上での Fe ラジカル速度は、500 mTorr では 400 m/s (50 meV)

で、窒素圧力の低下とともに速くなり、 10^{-5} Torr では 22 km/s (140 eV) になる。生成膜は基板到着時の粒子エネルギーが小さいほど窒化する。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費と(財)旭硝子財団の援助により行われた。

文 献

- 1) C. R. Guarnieri, R. A. Roy, K. L. Saenger, S. A. Shiva-shankar, D. S. Yee and J. J. Cuomo: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 532 (1988).
- 2) A. Gupta, B. Braren, K. G. Casey, B. W. Hussey and R. Kelly: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1302 (1991).
- 3) H. S. Kim and H. S. Kwok: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2334 (1992).
- 4) M. Enrech, R. Skomski, J. M. D. Coey and J. G. Lunney: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6421 (1993).
- 5) R. M. Gilgenbach and P. L. G. Ventzek: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1597 (1991).
- 6) 慶徳 進, 江角弘道: 日本応用磁気学会誌, **16**, 227 (1992).
- 7) R. Srinivasan, B. Braren, K. G. Casey and M. Yeh: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2790 (1989).
- 8) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 9) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono and M. Hanazono: *J. Appl. Phys.*, **70**, 5977 (1991).
- 10) M. Takahashi and T. Shimatsu: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1485 (1990).
- 11) 田中寿郎, 藤田悦郎, 高橋 研, 脇山徳雄, 太田和二郎, 木下幹夫: 日本応用磁気学会誌, **14**, 265 (1990).
- 12) 高橋誠一郎, 岸本大助, 久米 実, 松浦宏太郎, 喜多英治, 田崎 明: 日本応用磁気学会誌, **14**, 279 (1990).
- 13) W. K. A. Kumudumi, Y. Nakayama and Y. Nakata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L277 (1993).

1993年10月13日受理, 1994年1月28日採録