Fe-N 薄膜の生成に及ぼすバイアス効果

Bias Effect on the Preparation of Iron Nitride Thin Films

鶴飼克宏・新妻清純・移川欣男

日本大学生産工学部, 習志野市泉町 1-2-1 (☎275-8575)

K. Ukai, K. Niizuma, and Y. Utsushikawa

College of Industrial Technology, Nihon University,
1-2-1 Izumi-cho, Narashino 275-8575

Fe-N thin films were prepared on crystallized glass and MgO(100) single-crystal substrate at room temperature by RF sputtering with an RF bias ranging from 0 W to 75 W at a deposition rate of between 0.5 Å/s and 0.8 Å/s. The X-ray diffraction peaks of γ' -Fe₄N decreased with increasing RF bias. In Fe-N thin films prepared on crystallized glass, an α'' -Fe₁₆N₂ phase and α' -martensite phase were not formed, and the saturation magnetization M_s of the films did not exceed that of bulk α -Fe. In the Fe-N thin films prepared on MgO(100) single-crystal substrate with RF biases of 20 W and 25 W, α' -martensite phase were formed. The M_s for an RF bias of 20 W was 227 emu/g, which was 4.1% higher than that of bulk α -Fe.

Key words: RF bias, RF sputtering, Fe-N thin film, α -martensite, saturation magnetization

1. はじめに

1972年にKimと高橋らによって α'' -Fe₁₆N₂相が α -Feを上回る飽和磁化を有することを発見¹⁾されて以来, 各方面において窒化鉄薄膜の作製ならびに飽和磁化に関する研究が活発に行われてきた。特に1990年, 日立の小室らは分子線エピタクシー法により α'' -Fe₁₆N₂相の単結晶膜を作製し, 純鉄よりも約32%高い飽和磁化値を得た²⁾。また, 長岡技科大の中島らはFe膜にイオン注入を用いて α -Feと(α'' + α')-Fe₁₆N₂の混相状態の薄膜を作製し, α' 相および α' -Fe₁₆N₂相からなる窒化鉄の飽和磁化が純鉄より約18%高い値であると報告した³⁾。一方, 東北大の高橋らはスパッタ法で作製した α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化は純鉄よりも約10%程度高い値であると報告している^{4), 5)}。

このスパッタリングの過程において, 膜を衝撃するイオンなどの荷電粒子に対して部分的に電界を変えることにより, スパッタ粒子の量やエネルギーを変えて膜の性質を変える技術として, バイアスパッタリング法が知られている。現在では, 膜の物性の改善, 吸着ガスをたたき出すことによる膜の純化, 再スパッタによる膜表面の平坦化など広く応用されてきている⁶⁾。

そこで本研究では, 窒化鉄形成の制御を期待して, 窒化鉄薄膜を作製する際におけるスパッタ時の基板バイアス効果に着目した。特に, 本報告では薄膜作製時において, 基板に高周波(RF)バイアスを印加した際の窒化鉄の生成ならびに磁気特性について検討を行った。

2. 実験方法

窒化鉄薄膜の作製には高周波(RF)スパッタ装置を使用した。その概略図をFig. 1に示す。本研究では特に, 薄膜に対するターゲットからプラズマの影響を少なくするために, ターゲットから基板までの距離をできる限り離して成膜した。なお, そのときのターゲットと基板間の距離は約90 mmであった。試料の作製は純度99.99%のFeターゲットを用いて, 熱膨張係数が $149 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の結晶化ガラス基板およびMgO(100)単結晶基板上に無加熱で成膜した。成膜条件はN₂分圧3%のAr+N₂混合ガスでガス圧が4 mTorr, 投入電力が300 Wとして, RFバイアスは0~75 W印加した。そのときの成膜速度は0.5~0.8 Å/sであった。試料の熱処理は 3.0×10^{-6} Torr以下の真空中で150°Cの温度で2時間保持後, 炉中冷却した。構造解析にはCu-K α 線を用いたX線回折装置(XRD), NK α 線の状態分析は電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用い, 加速電圧10 kV, 電流0.1 μA とし, 電子線の照射径100 μm のもとで行った。磁気特性には振動試料型磁力計(VSM), 膜の質量測定にはマイクロ天秤, 基板温度はサーモラベルにより測定した。

Fig. 1 Schematic diagram of the RF sputtering apparatus.

3. 実験結果

3.1 多結晶基板上に成膜された膜の窒素分圧依存性

まず, 成膜時における窒素分圧の窒化鉄生成の影響を調べるために結晶化ガラス基板上にN₂分圧0~4%の条件で作製した試料のX線回折図形をFig. 2に示す。図より, 分圧2%までは α -Fe(110)からの回折線のみ観測され, 分圧3%では新た

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the crystallized glass substrate, iron thin films and iron nitride thin films.

Fig. 3 Dependence of the saturation magnetization M_s and coercive force H_c on the RF bias.

に γ' -Fe₄N(111), (200) からの回折線が認められる。そして、分圧 4%では、さらに窒化が進行し α -Fe の回折線はなくなり、 γ' -Fe₄N の回折線のみとなった。これより、N₂ 分圧により窒化鉄の生成状態が顕著に変化していることがわかる。そこで、 α' -Fe₁₆N₂ が比較的弱い窒化条件で生成する⁵⁾との観点から、Fe と Fe₄N が混相で生成する Ar+3%N₂ 混合ガスを用いて成膜し、Fe-N 薄膜に及ぼすバイアスの印加効果について調べていくことにした。

3.2 多結晶基板上に成膜された膜の磁気特性

結晶化ガラス基板上に RF バイアスを 0~75 W と変化させて成膜したときの、薄膜の飽和磁化 M_s と保磁力 H_c を Fig. 3 に示す。図より、バイアスを印加しないときの M_s 値は 177 emu/g、保磁力 H_c は 30 Oe を示し、純鉄と比較して M_s は低く磁気特性は劣化している。そして RF バイアスを増加するに伴い M_s は向上し、 H_c は低下して軟磁気特性となった。特に RF バイアス 40 W 以上での M_s 値は純鉄に近い値で一定となった。このことから、特に RF バイアス 20 W 以下において、得られた薄膜には α -Fe よりも低い M_s 値の窒化鉄が生成しているものと考えられる。さらに、RF バイアス 40 W 以上

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the crystallized glass substrate and iron nitride thin films.

Fig. 5 Dependence of the deposition rate on the RF bias.

では、 α -Fe とほぼ同値の M_s となっていることから、RF バイアスにより薄膜内の窒素の混入が抑制されたものと考えられる。

3.3 多結晶基板上に成膜された膜の構造解析

結晶化ガラス基板上に成膜された薄膜の X 線回折図形を Fig. 4 に示す。まず、バイアスを印加しない条件において、 $2\theta=44.0^\circ$ に α -Fe(110)、 $2\theta=41.2^\circ$ および 47.2° には γ' -Fe₄N(111) および γ' -Fe₄N(200) の回折線が認められる。そして、RF バイアスを 5~38 W と変化させると、バイアス電力の増加に伴い γ' -Fe₄N からの回折線は徐々に減少する。さらに 38 W 以上では明瞭な窒化鉄からの回折線は認められなくなった。このことから、RF バイアスの印加により γ' -Fe₄N の生成が抑制されることがわかった。その要因の一つに、RF バイアスを印加することにより基板周辺のイオン密度が増加し、イオン同士の衝突頻度が多くなることで窒素イオンが窒化に結びつきづらくなったことが考えられる。さらに、結晶化ガラス基板上に成膜された膜における成膜速度のバイアス電力依存性を Fig.

Fig. 6 Dependence of the intensity ratio on NK_{α} .

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of MgO(100) single-crystal substrate and iron nitride thin films.

5に示す。図より、成膜時のRFバイアスを増加するに伴い成膜速度が減少していることから、第二の要因として、RFバイアス印加により基板にイオンが引きつけられ、一度成膜された薄膜の γ' -Fe₄Nおよび α -Feが再スパッタされたためであると考えられる。また、第三の要因として、特に50 W以上の高いバイアスを印加している場合において、サーモパイルを用いて測定した基板温度が200℃を超える高温となっていたことから温度上昇による結合窒素の解離も考えられる。Fig. 3において磁気特性が変化した要因もRFバイアスによるこれらの影響であると考えられる。

3.4 多結晶基板上に成膜された膜の状態分析

結晶化ガラス基板上に成膜された試料の膜内における窒素について検討するために、EPMAによる NK_{α} 線の状態分析を行った。まず、同一条件で作製された膜において5点の状態分析を行った。その結果はピーク強度および波長がそれぞれほぼ同じ値であった。したがって、窒素は一様に分布していると考えられる。次に、RFバイアスを変えたときの NK_{α} 線の強度比をFig. 6に示す。なお、この強度比は、第一に膜厚がすべて一定であること、第二に膜面内に窒素量の分布がないことからこの値が膜の窒素濃度に対応するものとして使用することにした。強度比の計算はバイアス0 Wの条件における膜の強度で規格化した。図より、RFバイアス0~38 Wまでの範囲で、 NK_{α} 線の強度比は指数関数的に減少し、RFバイアス38 W以上において NK_{α} 線の強度比は約0.08でほぼ一定となっ

Fig. 8 Multiple peak separation of X-ray diffraction pattern taken from iron nitride thin film.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of MgO(100) single-crystal substrate and iron nitride thin films annealed at 150℃.

た。なお、この値はArガスのみで作製された膜の強度比と同値であるため、バックグラウンドとして考えた。このことから、RFバイアスを増加すると薄膜内への窒素の混入が抑制されることがわかった。この結果をFig. 4のX線回折の結果と比較すると、RFバイアス0~38 Wの範囲で、 γ' -Fe₄NのX線の回折線強度がバイアス増加に対し徐々に減少し、38 W以上では窒化鉄の回折線はなく α -Feの回折線のみ認められることによく対応している。

3.5 単結晶基板上に成膜された膜の構造解析

結晶化ガラス基板上に成膜された薄膜のX線回折図形(Fig. 4)に基づき、 γ' -Fe₄Nからの回折線が認められなくなるRFバイアス15~25 Wの条件でMgO(100)の単結晶基板上に成膜を行った。なお、この条件は比較的低いバイアスであるためバイアスによる温度上昇は少なく成膜終了時でも70℃以下であった。得られた薄膜の熱処理前におけるX線回折図形をFig. 7に示す。図より、RFバイアス15 Wでは $2\theta=41.2^\circ$ に $\gamma'(200)$ の回折線が基板からの回折線に重畳していると考えられる。RFバイアス20 Wの条件では $2\theta=60.0^\circ$ 、25 Wでは $2\theta=60.7^\circ$ の回折線が認められ、バイアス電力の増加に伴い回折角が高角側にシフトしているのが認められる。これらの回折線は、 $\gamma'(211)$ 、 $\alpha(200)$ あるいは $\alpha'(002)+\alpha(200)$ であることが

Fig. 10 M-H loops of iron nitride thin films.

Fig. 11 Dependence of the saturation magnetization M_s on the RF bias.

考えられる。まず、 $\gamma'(211)$ と考えた場合では、薄膜の M_s 値が合わないという理由から、さらに $\alpha(200)$ と考えた場合は、回折角が歪みのない試料の値と比較すると大幅にずれているという理由から、この回折線が $\gamma'(211)$ および $\alpha(200)$ である可能性は低い。RF バイアス 25 W の膜の X 線回折図形に多重ピーク分離を施した結果を Fig. 8 に示す。ピーク分離の結果、回折図形には三つの回折線が含まれていることがわかった。そこで、 $\alpha'(002) + \alpha(200)$ と考えた場合では、分離した Fig. 8 の結果より、分離された $\alpha'(002)$ の回折角は歪みのない試料と比較して $1^\circ \sim 2^\circ$ 程高角側にシフトし、もう一つの $\alpha(200)$ の回折線は 1° 位低角側にシフトする。この場合で解釈の方がシフトも小さく妥当である。したがって $2\theta = 60.0^\circ$ および 60.7° の回折線は $\alpha'(002) + \alpha(200)$ からであると推測される。次に、 150°C で、2 時間熱処理を行った試料の X 線回折図形を Fig. 9 に示す。図より、RF バイアス 15 W においては、熱処理前と比べて回折図形に変化は認められなかった。それに対し RF バイアス 20, 25 W の条件では、熱処理前に認められた $2\theta = 60^\circ$ 付近の回折線は $2\theta = 58.7^\circ, 58.9^\circ$ の $\alpha'(002)$ と $2\theta = 63.7^\circ, 64.2^\circ$ の $\alpha(200)$ の二つの回折線に分離した。このことから、熱処理により規則化が進行し、 α' -窒素マルテンサイトの回折線が明瞭となったことがわかる。

さらに、得られた α' -窒素マルテンサイトについて $\alpha'(002)$ および $\alpha(200)$ の回折線を用いて格子定数の算出を行い、 c/a を求めたところ $c/a = 1.07 \sim 1.08$ という値が得られた。この値より Jack の文献⁷⁾を参考にして窒素濃度を算出したところ、約 8 at% であった。

3.6 単結晶基板上に成膜された膜の磁気特性

次に MgO(100) 単結晶基板上に RF バイアス 25 W の条件

で得られた薄膜の熱処理前後における磁化曲線を Fig. 10 に示す。なお、磁界は膜面内に印加した。図より、熱処理前と比べて熱処理後の磁化曲線は傾いており、熱処理による規則化の進行により異方性が増加したものと考えられる。次に、Fig. 11 に熱処理後の試料の飽和磁化 M_s の RF バイアス依存性を示す。RF バイアス 15 W では M_s は 194 emu/g であった。そして、RF バイアスの増加に伴い M_s は増加し、Fig. 9 の熱処理後の X 線回折図形において $\alpha'(002)$ からの回折線が最も強く認められた、バイアス 20 W の条件では 227 emu/g の値を示した。それ以上の RF バイアスの条件では α' 相が減少するため M_s は減少し、30 W 以上ではバルクの純鉄に近い値で一定となった。

4. ま と め

高周波 (RF) スパッタ装置を用いて、結晶化ガラス基板および MgO(100) 単結晶基板上に、投入電力 300 W に対し RF バイアスを 0~75 W 印加し、 N_2 分圧 3% の Ar- N_2 混合ガスでガス圧 4 mTorr、無加熱の条件にて窒化鉄薄膜を作製し、その生成ならびに磁気特性について検討を行った。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 結晶化ガラス基板を用いた試料において、RF バイアスを 5~38 W まで変化させて成膜すると、バイアス電力の増加に伴い γ' - Fe_4N が減少した。そして、38 W 以上の RF バイアスでは α -Fe のみ生成が認められた。これは EPMA による状態分析の結果で NK_α 線の強度比が、RF バイアスの増加に伴い 0~38 W の範囲で指数関数的に減少することに対応する。なお、結晶化ガラス基板上に成膜した薄膜には、どの RF バイアス条件においても α' および α'' 相の生成は認められず、純鉄の飽和磁化値を超える値は得られなかった。

(2) MgO(100) 単結晶基板上に RF バイアス 20 W および 25 W の条件で成膜した薄膜には、 α' -窒素マルテンサイトの生成が認められ、さらに 150°C 、2 時間の条件で熱処理を施したところ、規則化が進行し回折線が明瞭となった。特に、バイアス 20 W の条件で成膜された膜の飽和磁化値は、純鉄を 4.1% 上回る $M_s = 227$ emu/g の値であった。

(3) RF バイアス 20 W の条件で熱処理後に生成した α' -窒素マルテンサイトに関して、 $\alpha'(002)$ および $\alpha(200)$ の回折線から軸比 c/a を概算したところ c/a は約 1.08 であり、この値から窒素濃度を推定すると約 8 at% であった。

文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 2) 小室又洋, 小園裕三, 華園雅信, 杉田 恒: 日本応用磁気学会誌, **14**, 701 (1990).
- 3) 中島健介, 岡本祥一: 日本応用磁気学会誌, **14**, 271 (1990).
- 4) 荘司弘樹, 高橋秀行, 国井 誠, 高橋 研, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **17**, 323 (1993).
- 5) 高橋秀行: 東北大学博士学位論文 (1996.3).
- 6) 金原 繁: スパタリング現象, pp. 170-173, pp. 194-200 (東京大学出版会, 東京, 1984).
- 7) K. H. Jack: *Proc. R. Soc. London*, **A208**, 200 (1951).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録