

RF マグネトロンスパッタリング法による窒化鉄薄膜の磁気特性

日大生産工 (院) ○関 貴弘
日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1. はじめに

1972 年に東北大学の高橋實博士らは、抵抗加熱による真空蒸着法を用いて作製した Fe 系窒化物である α'' -Fe₁₆N₂ が, Co₃₀Fe₇₀(パーメンジュール合金)より高い飽和磁化値を有することを報告した¹⁾²⁾。以来, α'' -Fe₁₆N₂ は高飽和磁化特性を有する優れた磁性材料として期待され,種々の手法による研究が成されてきた。最近では,2011 年に東北大学の高橋研博士らが作製した窒化鉄粉末(バルク) α'' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化値 Ms は,純鉄 α -Fe と同程度であるという報告をしている。このように,当研究に関する他の報告例は,作製方法等により大きく磁化値が異なっている³⁾⁴⁾。

当研究室では,RF マグネトロンスパッタリング装置による窒化鉄薄膜に関する研究が行われた。その結果,MgO(100)単結晶基板上に RF バイアス 20[W]および 25[W]印加した膜厚 300[nm]の薄膜試料に α' -martensite が生成され,飽和磁化値 Ms は α -Fe のバルク値を 4[%] 超えたと報告している⁵⁾。

一方,高橋實博士らが作製した窒化鉄薄膜は 50[nm]と非常に薄く,比較的low真空中で作製している。このことから,高飽和磁化生成の要因として,他元素の混入等による格子の膨張に伴う磁気体積効果などが考えられる。

そこで,本研究では RF マグネトロンスパッタリング法により N₂+x%CH₄ 混合ガスを用いて,炭素 C を含む高飽和磁化を有する窒化鉄薄膜を作製することを目的とし,本実験はその前段階として,純 N₂ ガスによる窒素分圧比の影響について,結晶構造と磁気特性の観点から検討した。

2. 実験方法

2.1 作製方法

本研究では,RF マグネトロンスパッタリング法により,窒化鉄薄膜試料を作製した。RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を Fig.1 に示す。ターゲットには ϕ 101.6[mm],純度 99.99[%]Fe を用いた。

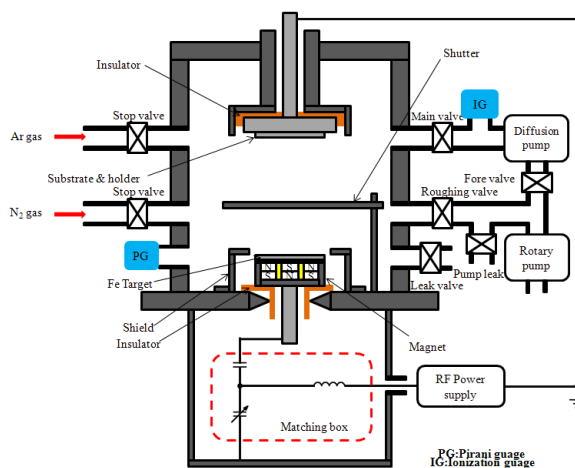


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

まず,油拡散ポンプ等によりチャンバー内を 4.0×10^{-4} [Pa]以下まで高真空排気し,純度 99.999[%]以上の純 Ar ガスと純度 99.9995[%]以上の純 N₂ ガスを用いて,窒素分圧比を 0.5,10,15 [%]と変化させ,成膜ガス圧は 3.0[Pa]一定とした。その後,高周波(RF)電源により投入電力 500[W]一定として放電を行い,ターゲットより 100[mm]の距離を隔てた基板上に膜厚が 1000[nm]一定となるように成膜した。基板にはソーダライムガラス基板と無酸素銅基板をそれぞれ用いた。また,基板加熱は行わなかった。

Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method
Takahiro SEKI, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

2.2 物性評価方法

試料の物性評価方法として、膜厚測定には繰り返し反射干渉計、結晶構造の解析にはCu-K α (波長 $\lambda=0.154\text{nm}$)線を線源とするX線回折装置(XRD)、飽和磁化値 M_s および保磁力 H_c の磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)、組成分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA)をそれぞれ用いた。

なお、磁気特性に関して、重量当たりの磁化値では基板の破損等により誤差を含むため、体積当たりの磁化値を測定した($\alpha\text{-Fe}$: $M_s=2.15[\text{T}]=2.74 \times 10^{-4}[\text{Wb} \cdot \text{m}/\text{kg}]$)。

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶構造に及ぼす窒素分圧の影響

窒化鉄薄膜作製における窒素分圧比の最適条件を検討するために、窒素分圧比を0,5,10,15[%]と変化させて作製した薄膜試料に対して、 $2\theta=20\sim 90[\text{deg}]$ の範囲でX線回折を行った。その結果をFig.2に示す。なお、 α は $\alpha\text{-Fe}$ 、 γ' は $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ および ϵ は $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ を示している。

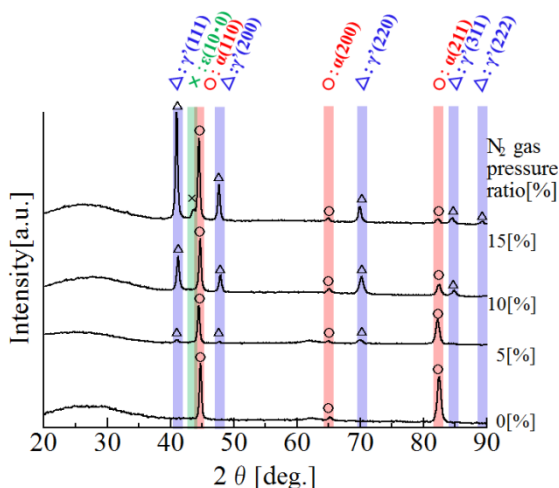


Fig.2 Dependence of x-ray diffraction patterns for Fe-N Thin Films under various N $_2$ gas pressure ratio.

Fig.2より、得られた薄膜試料からは $\alpha\text{-Fe}$ およびFe系窒化物である $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の回折線が確認された。

すなわち、窒素分圧比0[%]の時、 $2\theta=44.7[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(110)$ 、 $2\theta=65.0[\text{deg}]$ 付近に

$\alpha(220)$ 、 $2\theta=82.3[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(211)$ の回折線がそれぞれ認められ、 $\alpha\text{-Fe}$ のみの単相膜であることが確認された。

窒素分圧比5[%]の時、 $2\theta=41.2[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(111)$ 、 $2\theta=44.7[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(110)$ 、 $2\theta=47.9[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(200)$ 、 $2\theta=65.0[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(220)$ 、 $2\theta=70.1[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(220)$ 、 $2\theta=82.3[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(211)$ の回折線がそれぞれ認められ、 $\alpha\text{-Fe}$ と $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ との混相膜であることが確認された。

窒素分圧比10[%]の時、 $2\theta=41.2[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(111)$ 、 $2\theta=44.7[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(110)$ 、 $2\theta=47.9[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(200)$ 、 $2\theta=65.0[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(220)$ 、 $2\theta=70.1[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(220)$ 、 $2\theta=82.3[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(211)$ 、 $2\theta=84.6[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(311)$ の回折線がそれぞれ認められ、 $\alpha\text{-Fe}$ と $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ との混相膜であることが確認された。

さらに、窒素分圧比15[%]の時、 $2\theta=41.2[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(111)$ 、 $2\theta=43.3[\text{deg}]$ 付近に $\epsilon(10 \cdot 1)$ 、 $2\theta=44.7[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(110)$ 、 $2\theta=47.9[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(200)$ 、 $2\theta=65.0[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(220)$ 、 $2\theta=70.1[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(220)$ 、 $2\theta=82.3[\text{deg}]$ 付近に $\alpha(211)$ 、 $2\theta=84.6[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(311)$ 、 $2\theta=89.4[\text{deg}]$ 付近に $\gamma'(222)$ の回折線がそれぞれ認められ $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ および $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ の混相膜であることが確認された。

α' -martensiteおよび $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成は認められなかったが、窒素分圧比を増加させていくと、次第に $2\theta=41.2[\text{deg}]$ および $47.9[\text{deg}]$ 付近の $\gamma'(110)$ および $\gamma'(200)$ にある回折強度が強くなり、 $2\theta=82.3[\text{deg}]$ 付近にある $\alpha(211)$ の回折強度が弱くなる傾向が認められた。また、窒素分圧比15[%]において、 $2\theta=43.3[\text{deg}]$ 付近に $\epsilon(10 \cdot 0)$ の回折線が認められたことから、窒素分圧比が増加することにより、窒素混入量の多い窒化鉄が生成されることが明確となった。

3.2 磁気特性に及ぼす窒素分圧の影響

窒化鉄薄膜作製における窒素分圧比の最適条件を検討するために、窒素分圧比を0,5,10,15[%]と変化させて作製した薄膜試料

において,印加磁界 $H=800[\text{kA/m}]$ とした時の磁化曲線を Fig.3 に, 印加磁界 $H=40[\text{kA/m}]$ とした時の磁化曲線を Fig.4 にそれぞれ示す。

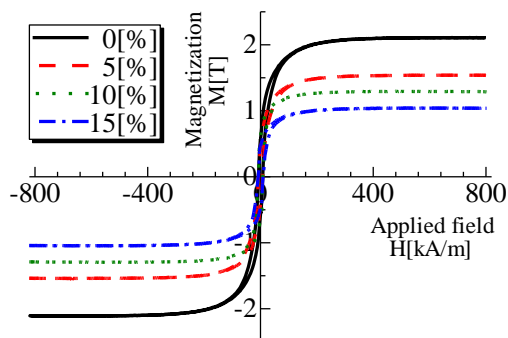


Fig.3 Dependence of M-H loops for Fe-N thin films under various N_2 gas pressure ratio. (Applied field $H=800[\text{kA/m}]$)

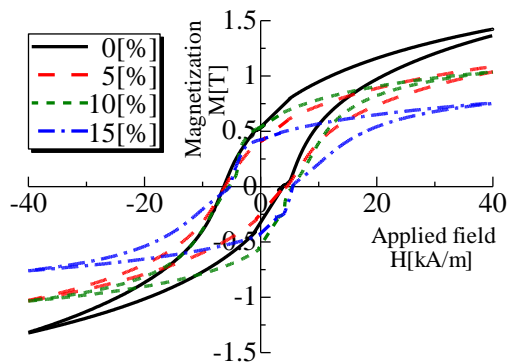


Fig.4 Dependence of M-H loops for Fe-N thin films under various N_2 gas pressure ratio. (Applied field $H=40[\text{kA/m}]$)

Fig.3 および Fig.4 より,窒素分圧比が増加すると共に,飽和磁化値は減少傾向を示し,一方,保磁力 H_c が増加傾向を示した。

次に,飽和磁化値 M_s と保磁力 H_c の窒素分圧依存性を Fig.5 に示す。

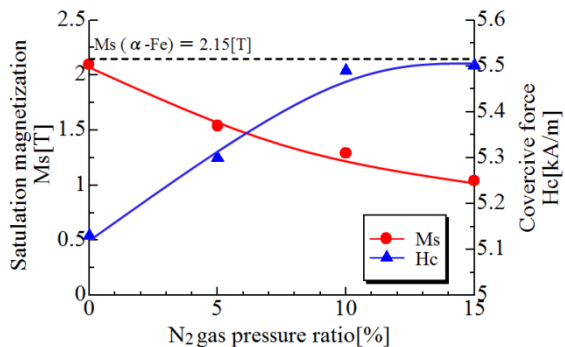


Fig.5 Dependence of M_s and H_c for Fe-N thin films under various N_2 gas pressure ratio.

Fig.5 より,窒素分圧比の増加に伴い,飽和磁化値 M_s は減少傾向を示し,保磁力 H_c は増加傾向を示した。飽和磁化値 M_s は窒素分圧比 0[%]において,最大値 $M_s=2.11[\text{T}]$ を示し,このとき保磁力 H_c は $H_c=5.13[\text{kA/m}]$ を示した。窒素分圧比 0[%]時の飽和磁化値 M_s は, α -Fe のバルクにおける飽和磁化値 M_s とほぼ同値(α -Fe のバルク : $M_s=2.15[\text{T}]$)を示した。一方,保磁力 H_c は窒素分圧比 15[%]において,最大値 $H_c=5.50[\text{kA/m}]$ を示し,このとき飽和磁化値 M_s は $M_s=1.04[\text{T}]$ を示した。

窒素分圧比の増加に伴い,飽和磁化値 M_s は減少傾向を示し,保磁力 H_c は増加傾向を示した原因は,結晶構造解析より, α -Fe よりも飽和磁化値 M_s が低く,保磁力 H_c の高い γ' - Fe_4N および ϵ - Fe_{2-3}N の生成したためと考えられる。

3.3 EPMA による組成分析

作製した窒化鉄薄膜試料の組成を調べるために,EPMA により試料の組成分析を行い,その分析の結果を Table1 に示す。

Table1 Chemical compositions of Fe-N thin films under various N_2 gas pressure ratio.

N_2 gas pressure ratio [%]	Chemical composition [wt%]				
	Fe	N	O	C	Total
0	96.7	0.0	3.3	0.0	100
5	89.5	7.6	2.9	0.0	100
10	75.5	19.7	4.8	0.0	100
15	72.1	24.1	3.8	0.0	100

Table1 より,窒素分圧比の増加に伴い,窒素 N 含有量 [wt%]は増加傾向を示した。また,得られた薄膜試料からは,いずれの試料もほぼ同程度の酸素 O の混入が認められ,真空排気に用いた油拡散ポンプによる炭素 C は認められなかった。酸素 O が混入した原因として,チャンパー内の残留ガスによる膜中への混入,あるいは成膜後の表面の酸化等が考えられる。

3.4 積分強度比による生成割合の算出

測定して得られた X 線回折図形から積分強

度比を算出し,作製した薄膜試料の各種窒化鉄の生成割合を求めた。その結果を Fig.6 に示す。

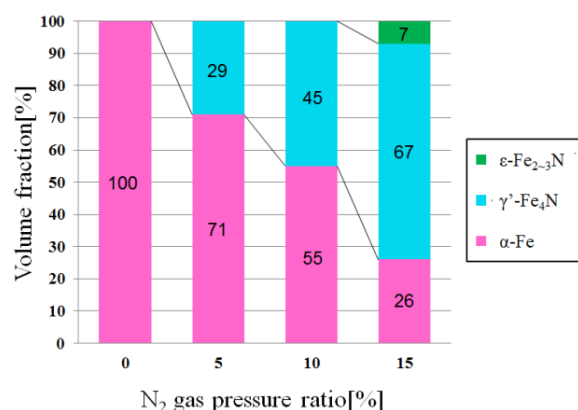


Fig.6 Dependence of volume fractions of various iron nitrides films under various N₂ gas pressure ratio.

Fig.6 より,窒素分圧比の増加に伴って, Fe 系窒化物である γ'-Fe₄N および ε-Fe₂₋₃N の生成割合が増加傾向を示し,α-Fe の生成割合が減少傾向を示した。本実験の中で,純 N₂ ガスを導入した最低窒素分圧比である 5[%]の時,γ'-Fe₄N が 29[%]生成し,飽和磁化値 Ms を下げた。また,α''-Fe₁₆N₂ より窒素混入量の多い γ'-Fe₄N が生成していることから,窒素分圧比を 0~5[%]の範囲内で検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では,高飽和磁化を有する窒化鉄薄膜の作製と窒素分圧比の影響について,RF マグネトロンスパッタリング法により窒化鉄薄膜試料を作製し,得られた試料の磁気特性と結晶構造の観点から検討した。本研究をまとめると以下の通りである。

1) XRD による結晶構造解析

本実験では,α'-martensite および α''-Fe₁₆N₂ は生成されず,α-Fe,γ'-Fe₄N および ε-Fe₂₋₃N の混相試料が得られた。窒素分圧比の増加に伴い, Fe 系窒化物である γ'-Fe₄N の回折強度は増加傾向を示し,α-Fe の回折強度は減少傾向を示した。また,窒素分圧比 15[%]においては ε-Fe₂₋₃N が生成した。

2) VSM による磁気特性

窒素分圧比の増加に伴い,飽和磁化値 Ms は減少傾向を示し,保磁力 Hc は増加傾向を示した。飽和磁化値 Ms の最大値は,窒素分圧比 0[%]において,Ms=2.11[T]を示し,保磁力 Hc の最大値は,窒素分圧比 15[%]において,Hc=5.50 [kA/m]を示した。

3) EPMA による組成分析

窒素分圧比の増加に伴い,作製試料における窒素 N 含有量[wt%]が増加傾向を示した。また,得られた全ての薄膜試料において,同程度の酸素 O の混入が認められた。

5. 今後の検討課題

- 1) 窒素分圧比を 0~5[%]の範囲内で窒化鉄薄膜試料を作製し,α'-martensite および α''-Fe₁₆N₂ が生成する窒素分圧比の最適条件を検討する。
- 2) N₂+x%CH₄ 混合ガスを用いて,CH₄ の混合比 x を変化させ,窒化鉄薄膜を作製し,磁気特性を評価する。

6. 参考文献

- 1) T.K.Kim and M.Takahashi : Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment, Appl. Phys Lett, 20,492(1972)
- 2) 高橋實 :「高飽和磁気モーメント Fe₁₆N₂ 磁性体の発見 -発見までの経緯と将来の展望-」 固体物理,7,(1972),483
- 3) 中島健介,岡本祥一 :「窒素イオン注入によって作製した Fe₁₆N₂ 薄膜の構造と磁性」 日本応用磁気学会誌,18,(1990),271
- 4) 小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田愷 : 「Fe₁₆N₂ 単結晶薄膜のエピタキシャル成長と磁気特性」 日本応用磁気学会誌,14,(1990),701
- 5) 鶴飼克宏,新妻清純,移川欣男 :「RF スパッタ法による N₂ プラズマ中における窒化鉄薄膜の作製ならびに飽和磁化特性に関する研究」 平成 9 年度修士論文