

DCバイアス印加による窒化鉄薄膜の作製

日大生産工 (院) ○関 貴弘
日大生産工 新妻 清純・蒔田 鐵夫

1. はじめに

1972年、東北大学の高橋實博士らは、薄膜形成法の1つである真空蒸着法を用いて作製した $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 薄膜が、パーメンジュール合金よりも高い飽和磁化値を有することを報告した¹⁾²⁾。以来、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ は高飽和磁化を有し、レアアースを用いないレアアースレス材料として期待され、種々の手法によって研究がなされてきた³⁾⁴⁾。2011年には、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)らがナノ粒子合成技術を用いて、 α'' 単相粉末を得たという報告も成されている⁵⁾。しかし、いずれの報告例も作製方法によって大きく磁化値が異なっている。

本研究室では、RFマグネトロンスパッタリング法(投入電力:500[W],成膜ガス圧:3.0[Pa],基板水冷温度:293[K],基板:ソーダライムガラス基板)によって、 N_2 ガス分圧比を0~15[%]と変化させ、結晶構造や磁気特性の N_2 ガス分圧比依存性を検討した。その結果、いずれの試料からも α' -martensite及び $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ は認められず、 N_2 ガス分圧比に比例して α' -martensite及び $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ よりも窒素混入量の多い γ' - Fe_4N の生成割合が増加し、 N_2 ガス分圧比15[%]の時、 γ' - Fe_4N の単相膜の生成を確認した。

薄膜工学において、ガスの叩き出しによる膜の純化、再スパッタによる膜表面の平坦化、内部応力をはじめとする物性の改善を行う方法として、基板側に負バイアスを印加するバイアスパッタリングが一般的に知られている⁶⁾。

そこで、本研究では α' -martensite及び $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ よりも窒素混入量の多い γ' - Fe_4N の単相膜の得られる成膜条件を固定し、DCバイアス印加によるガスの叩き出しを行って窒素混入量を制御し、 α' -martensite及び $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成を目的とする。そのために、DCバイアス電圧を変化させて試料を作製し、得られた試料の結晶構造と磁気特性の観点から、RFマグネトロンスパッタリング法によるFe系窒化物薄膜作製におけるDCバイアスの有効性について検討した⁷⁾。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

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99.995[%]Feを用いた。

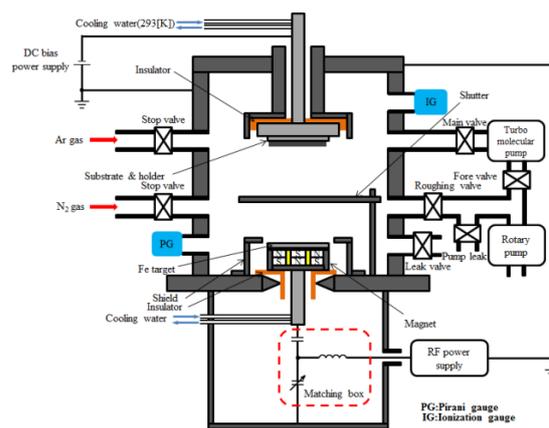


図1 RFマグネトロンスパッタリング装置の概略図

Preparation of Iron Nitride Thin Film Applied with DC Bias Voltage

Takahiro SEKI, Kiyozumi NIIZUMA and Tetsuo MAKITA

まず、チャンバー内の最終到達真空度を 4.0×10^{-4} [Pa]以下まで高真空排気した後、純Arガスと純N₂ガスを導入してN₂ガス分圧比を15[%]に調整し、成膜ガス圧を3.0[Pa]一定とした。その後、高周波電源により投入電力500[W]一定として放電させ、DCバイアス電圧を0, -100, -150~-200, -250, -300[V]と変化させ、ターゲットより一定の距離(100[mm])を隔てた基板上に膜厚がほぼ1000[nm]一定となるように成膜した。基板として、ソーダライムガラス基板を用いた。ただし、成膜の際、293[K]に冷却した純水により、基板水冷した。

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、結晶構造解析にはCu-K α ($\lambda=0.154$ [nm])線を線源とするX線回折装置(XRD)、飽和磁化値M_s及び保磁力H_cの測定には振動試料型磁力計(VSM)、電気抵抗率 ρ の測定には四端子法をそれぞれ用いた。

なお、磁気特性に関して、単位重量当たりの磁化値では基板の破損等により正確な値が得られないため、単位体積当たりの磁化値とした(α -Feの飽和磁化値M_s=2.14[T]=2.74[Wb・m/kg])。

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶構造に及ぼすDCバイアス電圧依存性

DCバイアス電圧を0~-300[V]変化させて作製した試料に対して、 $2\theta=20\sim 90$ [deg.]の範囲でX線回折を測定した。その結果をFig.2に示す。

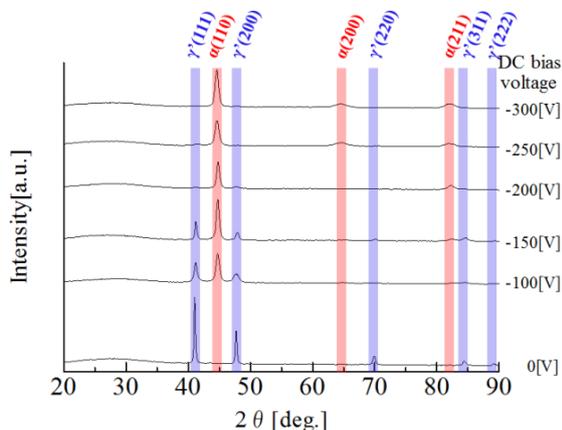


図2 X線回折図形(DCバイアス電圧0~-300[V])

図2より、DCバイアス電圧の増加に伴って、 $2\theta=41.2, 47.9, 84.6$ [deg.]付近の γ' -Fe₄Nの回折強度は減少傾向を示し、 $2\theta=65.0, 82.3$ [deg.]付近の α -Feの回折強度は増加傾向を示した。しかし、目的の α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂の回折線は認められなかった。この図より、DCバイアス電圧-100~-200[V]の間で $\alpha+\gamma'$ の混相状態から α 単相状態への転移が顕著に認められ、この間で α' 相及び α'' 相が生成されると考え、この間を詳しく検討した。DCバイアス電圧を-100~-200[V]印加した時のX線回折図形をFig.3に示す。

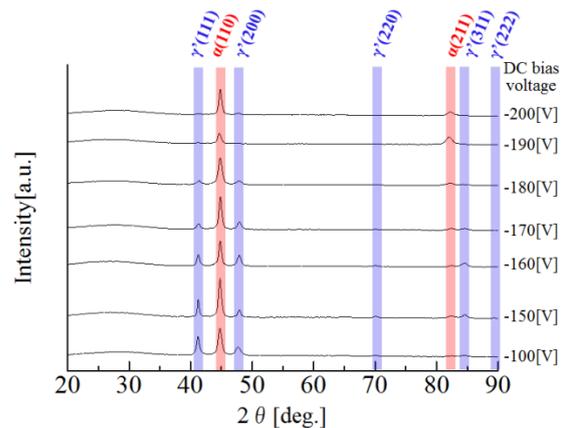


図3 X線回折図形(DCバイアス電圧-100~-200[V])

図3より、DCバイアス電圧の増加に伴って、 γ' -Fe₄Nの回折強度は減少傾向を示し、 α -Feの回折強度は増加傾向を示した。しかし、DCバイアス電圧-100~-200[V]の間でも α' 相及び α'' 相の生成は認められなかった。

図2及び図3のX線回折図形より、積分強度計算による各種窒化鉄の生成割合を求めたグラフをFig.4に示す。

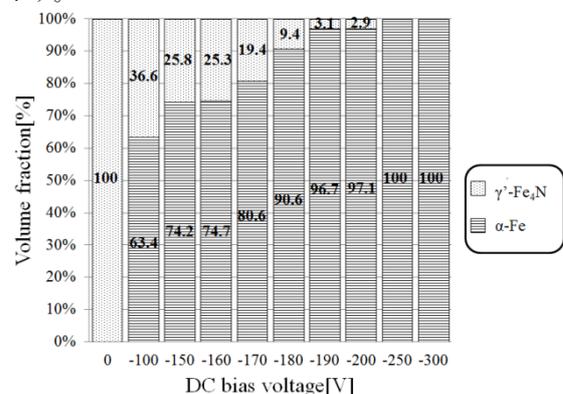


図4 積分強度計算による各種窒化鉄の生成割合

図4より、DCバイアス電圧の増加に伴って、 α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂よりも窒素混入量の多い γ' -Fe₄Nの生成割合が減少し、 α -Feの割合は増加傾向を示した。DCバイアス電圧-250[V]以上では α -Feの単相状態であることが認められた。同時に、DCバイアスの印加によって、膜中への窒素混入量を制御できることを実証した。

以上の結果より、 α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂が生成されなかったことについて考察する。

本実験では、基板温度の上昇を抑制するため、293[K]に冷却した純水により基板水冷を施しているが、投入電力が500[W]と比較的高いため、成膜中の基板表面温度は高温状態になっている可能性がある。そこで、基板裏面にサーモラベルを貼付し、基板温度を確認した結果、473[K]以上であることを確認した。故に、293[K]に冷却した純水によって基板水冷したとしても、成膜中の基板表面温度は473[K]以上の高温状態であることが推測される。そのため、準安定相である α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂は成膜段階で安定相である γ' -Fe₄Nあるいは α -Feへ分解している可能性があり、目的としている α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂は生成しなかったと考えられる。

3.2 磁気特性に及ぼすDCバイアス電圧依存性

DCバイアス電圧を0~-300[V]変化させて作製した試料の飽和磁化値Msと保磁力Hcを測定した。その結果をFig.5に示す。

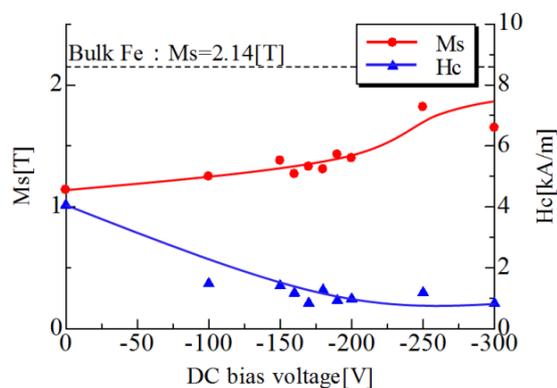


図5 Ms-HcのDCバイアス電圧依存性

図5より、DCバイアス電圧の増加に伴って、飽和磁化値Msは増加傾向を示した。DCバイアス電圧-250[V]の時、飽和磁化値MsはMs=1.66[T]を示した。保磁力HcはDCバイアス無印加時にHc=4.06[kA/m]を示し、DCバイアスの印加に伴い減少し、ほぼ一定値のHc=0.84~1.48[kA/m]を示した。

以上の結果より、磁気特性について考察する。

本実験では、飽和磁化値MsはDCバイアス電圧の増加に伴って、増加傾向を示した。図2、図3及び図4より、DCバイアス電圧の増加に伴って、 γ' -Fe₄Nから α -Feへの転移が認められた。ここで、飽和磁化値Msの大小関係として、 γ' -Fe₄N(バルクMs=1.80[T]) < α -Fe(バルクMs=2.14[T])であるため、DCバイアス電圧の増加に伴って、飽和磁化値Msは増加傾向を示したと考えられる。

また、図4の積分強度計算による各種窒化鉄の生成割合のグラフより、 α -Fe単相膜が得られたDCバイアス電圧-250、-300[V]時の飽和磁化値Msはバルク値よりも小さな値を示した。一般的に薄膜はバルクに比べて、密度が低くなることが知られており、密度の低下が飽和磁化値Msの減少に寄与したと考えられる。そこで、四端子法を用いて電気抵抗率 ρ を測定し、間接的に密度の低下を調べた。その結果をTable 1に示す。

表1 電気抵抗率 ρ のDCバイアス電圧依存性

DCバイアス電圧[V]	電気抵抗率 ρ [$\Omega \cdot m$]	備考
-250	333×10^{-9}	α -Fe(293[K]) $\rho=96.1 \times 10^{-9}$ [$\Omega \cdot m$]
-300	323×10^{-9}	

表1より、 α -Fe単相膜の得られたDCバイアス電圧-250、-300[V]の試料における電気抵抗率 ρ は、バルク値($\rho=96.1 \times 10^{-9}$ [$\Omega \cdot m$])に比べて大きな値を示した。これは、膜密度が低下したことにより、自由電子数が少なくなったため、電気抵抗率 ρ が増加したと考えられる。

一方、保磁力HcはDCバイアス無印加時にHc=4.06[kA/m]を示し、DCバイアス印加時はDCバイアス無印加時より減少し、ほぼ一定値のHc=0.84~1.48[kA/m]を示した。一般的にバイアスパッタリングの効果として、膜中の内部応力の緩和が挙げられる⁶⁾。今回の場合、DCバイアス電圧の印加によって、膜中の内部応力が緩和されたため、保磁力Hcが減少傾向を示したと考えられる。

4. まとめ

RFマグネトロンスパッタリング法により、DCバイアス電圧を変化させて試料を作製し、得られた試料の結晶構造と磁気特性の観点から、RFマグネトロンスパッタリング法によるFe系窒化物薄膜作製におけるDCバイアスの有効性について検討した。本実験結果をまとめると以下の通りである。

4.1 結晶構造について

- ① DCバイアス電圧の増加に伴って、 γ' -Fe₄Nの生成割合が減少傾向を示し、 α -Feの生成割合は増加傾向を示した。DCバイアス電圧-250[V]以上で α -Fe単相膜が得られた。
- ② DCバイアス電圧の加減によって、窒素混入量を制御可能であることを確認した。
- ③ いずれの試料においても、 α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂の生成は認められなかった。

4.2 磁気特性について

- ① DCバイアス電圧の増加に伴って、飽和磁化値Msは増加傾向を示し、保磁力Hcは減少傾向を示した。
- ② 飽和磁化値MsはDCバイアス電圧-250[V]の時、最大値Ms=1.66[T]を示した。
- ③ DCバイアスの印加により、膜密度の低下が認められた。

以上より、目的としていた α' -martensite及び α'' -Fe₁₆N₂の生成は認められなかったが、DCバイアスの加減によって、膜中への窒素混入量を微細に制御することが可能であることを実証した。

このことから、RFマグネトロンスパッタリング法によるFe系窒化物薄膜の作製において、DCバイアスの有効性を確認し、酸化物薄膜等への応用の可能性を見出した。

参考文献

- 1) T.K.Kim and M.Takahashi : Magnetic Material Having ultra high 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),7271
- 4) 小室又洋, 小園祐三, 花園雅信, 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) 高橋研, 小川智之, 戸田工業(株), NEDO：「世界初、レアアースレス磁石(強磁性窒化鉄)粉末の単相分離・生成に成功」独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構Press Release, (2011)
- 6) 日本学術振興会, 薄膜第131委員会：「薄膜ハンドブック」,オーム社,(1988),182
- 7) 関貴弘, 新妻清純：「RFマグネトロンスパッタリング法による窒化鉄薄膜に及ぼすDCバイアス効果」, 2012年電気学会基礎・材料・共通部門大会