

特集 磁気エレクトロニクスの最近の進歩

## 高飽和磁化をもつ軟磁性窒化鉄薄膜

森迫 昭光\*・唐沢 敏行\*\*・松本 光功\*\*\*

### Iron Nitride Thin Films with High Saturation Magnetization and Soft Magnetism

Akimitsu MORISAKO, Toshiyuki KARASAWA, and Mitsunori MATSUMOTO

Iron and iron-nitride thin films were prepared by means of a facing targets sputtering system and their crystallographic characteristics and magnetic properties were investigated. The thickness of the films prepared in this study is in the range from 500 up to 2000 Å.

Saturation magnetization  $M_s$  of pure iron films increased with increase of lattice constant for  $\alpha$ -Fe crystallite. The phases formed in the films depended on the partial nitrogen gas pressure  $P_{N_2}$  during the deposition. The phase changed from  $\alpha$ -Fe to  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N through  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, and  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N ( $2 < x < 3$ ) phase. Although Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ( $\alpha''$ ) phase has not yet been synthesized, iron-nitride thin films with soft magnetism can be prepared at  $P_{N_2}$  of 0.04mTorr at  $T_s$  of 150°C in which discharge gas pressure  $P_{Total}$  of 0.8mTorr and these films consist of mixture of  $\alpha$ -Fe and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N phase. Saturation magnetization and coercivity of these films are 1550 emu/cc and 1.0 Oe, respectively.

#### 1. はじめに

記憶装置の大容量化・小型化の要求が高まり、各種記録技術において記録の高密度化は必要不可欠なものとなっている。大容量という点では他の方式と比してはるかに優れている磁気記録も、同様に高密度化が図られている。現在、高密度記録を実現するために、垂直磁気記録技術の開発、記録媒体の高保磁力化ならびに薄膜化が進められており、それとともに、磁気ヘッド材料には高飽和磁化・低保磁力が要求されるようになってきた。また、その形態も従来のリング型ヘッドから軟磁性薄膜を用いた薄膜磁気ヘッドや MIG (Metal In Gap) ヘッドなどに変わりつつある。

高飽和磁化を有する材料として鉄系の合金があげられる。鉄は単体元素中で最大の飽和磁化 (1700emu/cc) をもち、豊富な資源であることから、鉄系の軟磁性薄膜は高性能薄膜磁気ヘッド材料として有望である。また、最近注目されている鉄系材料の一つに窒化鉄

\* 情報工学科 助教授

\*\* 大学院博士前期課程 情報工学専攻

\*\*\* 情報工学科 教授

があるが、これは、鉄原子の格子間に原子半径の小さな窒素原子が入り込んだ侵入型化合物であることが知られており、その組成比によって結晶構造や磁気特性が大きく変化する。常温で安定な窒化相として、 $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_x\text{N}$  ( $2 < x < 3$ ),  $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  があり、準安定相として、 $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が知られている。この  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  は純鉄をしのぐ大きな飽和磁化 (2200 emu/cc) をもつことが報告されており<sup>1)</sup>、物性的ならびに応用上の観点から非常に興味ある物質である。

我々は従来より、窒化鉄薄膜を薄膜磁気ヘッドコア材料用としてとりあげ、対向ターゲット式スパッタ法を用いて、高飽和磁化を有する窒化鉄薄膜の形成を試みている。本論文では、主として高飽和磁化を得ることを目的として、基本的な薄膜作製条件 (放電ガス圧, 基板温度, 窒素分圧) について検討を行った結果を報告する。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に本実験で用いた対向ターゲット式スパッタ装置の概略を示す。本装置の特徴を概説すると以下のようである。

通常の2極マグネトロンスパッタ法では、ターゲットが強磁性体の場合、永久磁石からの磁力線は大部分がターゲット中を通り、ターゲット表面にプラズマ収束磁界を発生させることが困難となるためさまざまな工夫が必要となる。一方、本装置は同図に示すように2枚の同一寸法の平板ターゲットが向い合わせに配置され、永久磁石によってターゲット表面から垂直にプラズマ収束磁界が発生している。このため鉄などの強磁性体ターゲットでも容易に高速スパッタが可能である。

ターゲット表面における電界によってイオンが加速されてターゲット表面に衝突し、こ

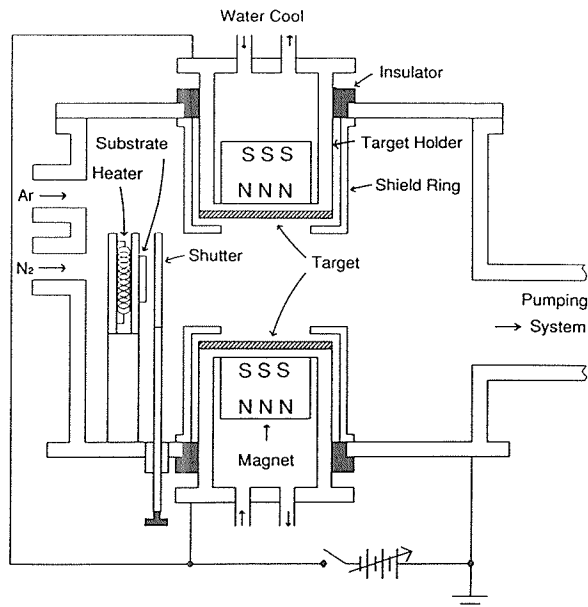


Fig. 1 Facing targets sputtering system.

の時放出された  $\gamma$  電子は電界によって加速されて片方のターゲットに向かって進行する。この過程において  $\gamma$  電子は中性ガス（主にアルゴンガス）との衝突・電離を繰り返し、収束磁界と垂直な速度成分をもつようになると、ローレンツ力によって磁力線に絡まるような螺旋運動をする。このように  $\gamma$  電子はターゲット間に閉じこめられ、しかもターゲット間を往復運動するようになるため、中性ガスの電離が促進され高密度プラズマが容易に形成される。したがって、比較的低い動作ガス圧でも安定なスパッタが可能である。加えて、基板はプラズマ発生領域外にあるので高速  $\gamma$  電子の基板衝撃による成長過程にある膜面の損傷や基板温度の上昇はない。すなわち、本方式によれば動作ガス圧、基板温度などのスパッタ条件を簡単に制御できる。

ターゲットは直径10cmの純鉄（純度：99.9%）、基板はスライドガラスおよびパイレックスガラスを用いた。ターゲット間の距離は10cm、ターゲットの中心から基板までの距離は約9 cmである。チャンバー内の到達圧力は  $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下とし、純アルゴンガスまたはアルゴンと窒素の混合ガスを最大  $8 \times 10^{-4}$  Torr まで導入し、それ以上の放電ガス圧は主バルブを閉じコンダクタンスを調節することによって設定した。基板温度は熱電対を基板表面に接触して測定した。

結晶構造はX線回折法、磁気特性は試料振動型磁力計、膜厚は触針式表面粗さ計、そして真空チャンバー内の残留ガス成分は四重極型質量分析計を用いて測定した。

### 3. 結果と考察

ここでは、まず放電ガス圧、基板温度、そして窒素分圧依存性に関する検討を行った。併せて対向ターゲット式スパッタ法の特長の一つでもある低ガス圧における薄膜作製も行った。

#### 3.1 放電ガス圧依存性

ここではまず純鉄薄膜を作製し、その構造ならびに磁氣的性質を検討した。

放電ガスとして純アルゴンガスのみを用い、放電ガス圧  $P_{\text{Total}} (=P_{\text{Ar}})$  を変えて薄膜を作製した。基板温度  $T_s$  は  $80^\circ\text{C}$  である。一般に、放電ガス圧力を変化するとスパッタ粒子の平均自由行程が変化し、基板上に到達するまでに雰囲気ガスとの衝突回数が増える。この過程で粒子エネルギーは減衰するとともに基板上での入射方向もさまざまに変化する。極端に圧力が高くなると多数回の衝突により雰囲気ガスのエネルギーと同等になり拡散によって基板上に到達するようになる。この結果、形成される薄膜の構造はさまざまに変化するようになる。

Fig. 2 に、格子定数  $a$  および平均粒径  $\langle D \rangle$  の放電ガス圧依存性を示す。若干のばらつきは認められるが、格子定数は放電ガス圧の上昇にともなって減少する傾向にあり、平均粒径はほぼ一定である。低アルゴンガス圧力領域では、スパッタ粒子が基板に到達するまでの衝突回数は少なく、その結果粒子エネルギーの損失は少なく、基板面には高エネルギー状態で到達する。このような状態では、形成途中にある格子間に不純物もしくは粒子自身が打ち込まれ（ピーニング効果）格子間を膨張させるようになる。そしてアルゴンガス圧が上昇すると、すなわちチャンバー内におけるアルゴン原子（電子との衝突によりイオン化されてスパッタに寄与する）密度が増加することにより、ターゲットから放出される

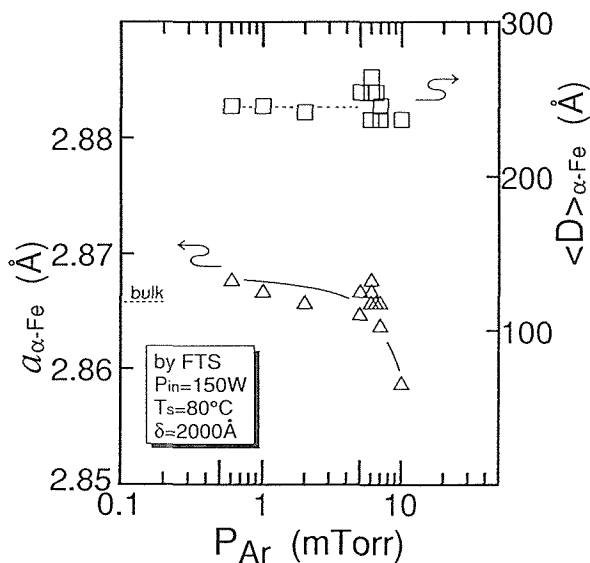


Fig. 2 Dependences of lattice constant  $a$  and average crystal size  $\langle D \rangle$  for  $\alpha$ -Fe films on  $P_{Ar}$ .

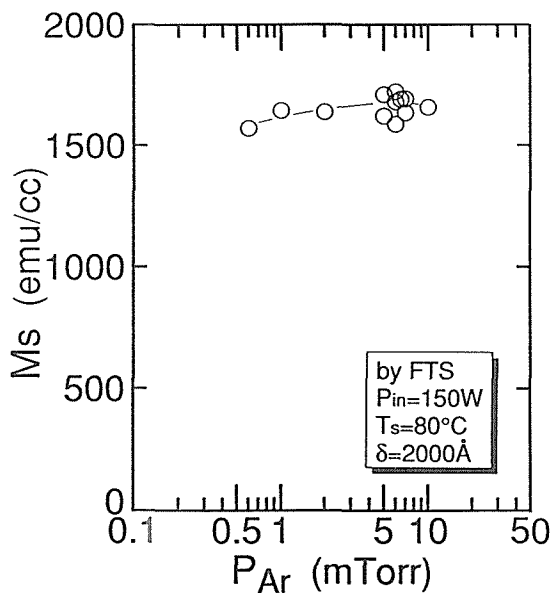


Fig. 3 Dependence of  $M_s$  for Fe films on  $P_{Ar}$ .

鉄原子の数も増加する。すなわち薄膜形成速度が実効的に増加し、薄膜形成の際にチャンパー内に残留する不純物原子の吸着する確率が低くなり、併せて粒子エネルギーそのものも減少しピーニング効果が少なくなり格子定数が減少するものと思われる。

Fig. 3に、飽和磁化  $M_s$  の放電ガス圧依存性を示す。若干のばらつきはあるが、放電ガス圧の上昇とともに飽和磁化はわずかに増加し、5～7 mTorrあたりで最大となる傾向

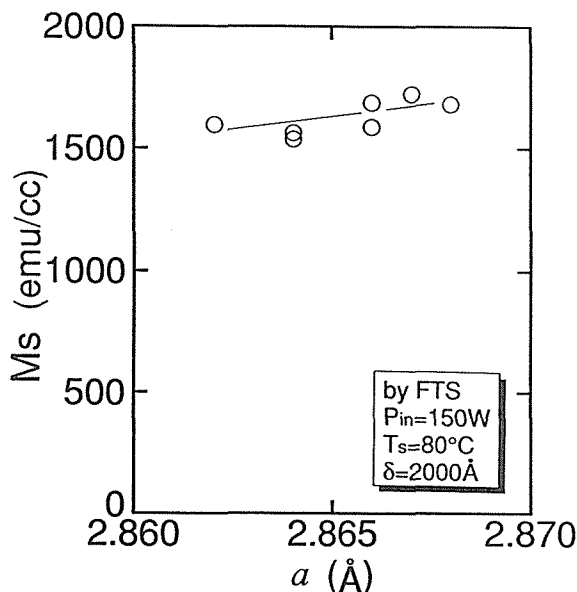


Fig. 4 The relation between  $M_s$  and lattice constant  $a$  for  $\alpha$ -Fe films.

にある。なお、ここには示していないが、放電ガス圧が20mTorrになると  $M_s$ は1000emu/cc程度に急減することが明らかになっている。

Fig. 2 および Fig. 3 から明らかのように、アルゴン圧力を5~7mTorrとして形成した薄膜試料について格子定数ならびに飽和磁化の値にばらつきが認められた。これらのばらつきの原因は現在のところ明かではない。しかしながら、放電ガス圧を6mTorrとして作製した薄膜試料の格子定数  $a$  と飽和磁化  $M_s$  の関係を求めると Fig. 4 のようになった。同図から明らかのように格子定数の増加にともなって飽和磁化も増加する傾向が認められる。これは、不純物元素の格子間への侵入によって鉄原子間の距離が長くなり、その結果、鉄原子1個あたりの磁気モーメントが増加したと考えられる<sup>2)</sup>。

### 3.2 基板温度依存性

次に、放電ガス圧  $P_{\text{Total}} (= P_{\text{Ar}})$  を6mTorr (純アルゴンガス) とし、基板温度  $T_s$  を変えて薄膜を作製した。

Fig. 5 に、格子定数  $a$  および平均粒径  $\langle D \rangle$  の基板温度依存性を示す。基板温度の上昇にともなって格子定数は減少し、平均粒径は増加している。一般に、基板加熱をほどこすことにより基板上での吸着原子の移動度が増し、格子欠陥の少ない薄膜が形成可能となる。しかも不純物原子の脱離の可能性も高くなる。それ故、ここに示した格子定数の減少は不純物ガスの脱離によるものと考えられる。一方、Fig. 6 に示すように飽和磁化  $M_s$  は基板温度の上昇とともに減少している。基板温度が上昇することにより膜中の不純物が少なくなると考えると飽和磁化は増加するはずであるが、結果は逆である。すなわち、Fig. 4 に示したように格子定数の変化によって鉄原子の磁氣的結合に変化が生じたものと考えられるが、今後さらに検討が必要である。

### 3.3 窒素分圧依存性

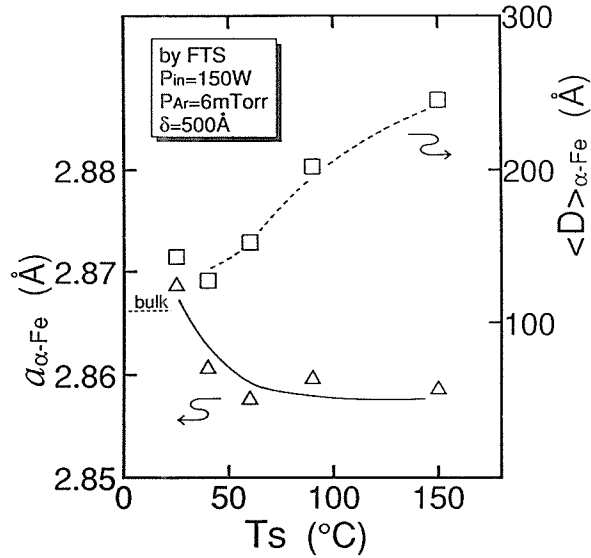


Fig. 5 Dependences of lattice constant  $a$  and average crystal size  $\langle D \rangle$  for  $\alpha$ -Fe films on  $T_s$ .

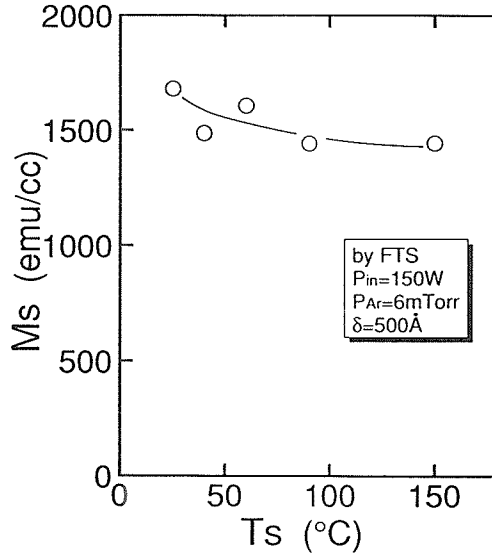


Fig. 6 Dependence of  $M_s$  for Fe films on  $T_s$ .

### 3.3.1 $P_{\text{Total}} = 6 \text{ mTorr}$ において作製した薄膜の諸特性

次に、放電ガスをアルゴンと窒素の混合ガスとし、放電ガス圧  $P_{\text{Total}} (= P_{\text{Ar}} + P_{\text{N}_2})$  を 6 mTorr、基板温度  $T_s$  を  $25^\circ\text{C}$  (r.t.) として、窒素分圧  $P_{\text{N}_2}$  を変えて薄膜を作製した。

Fig. 7 に各窒素分圧に対する X 線回折ダイアグラムを示す。  $P_{\text{N}_2}$  の上昇にともなって  $\alpha$ -Fe(110)面からの回折線が弱まりながら、回折角が一旦高角側にシフトした後、低角側

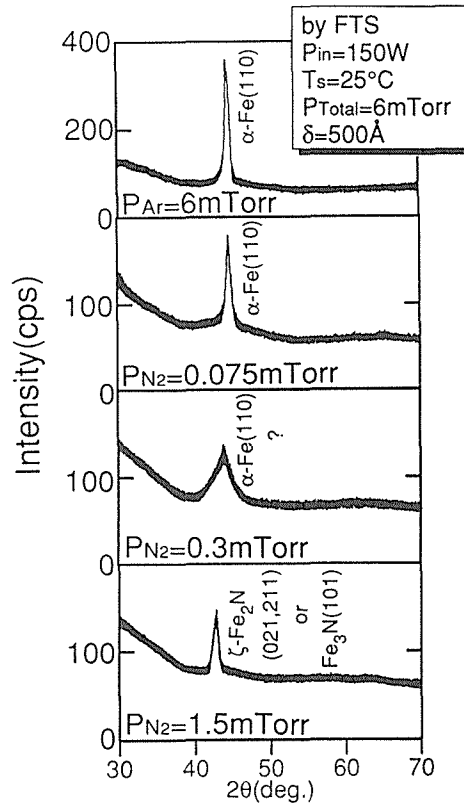


Fig. 7 X-ray diffraction diagrams of the films prepared at various  $P_{N_2}$ .

にシフトし、 $P_{N_2} \geq 1.5 \text{ Torr}$  では  $\alpha\text{-Fe}$  からの回折線は認められず、代わって  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  または  $\text{Fe}_3\text{N}$  からのものと思われる回折線が認められる。また、 $P_{N_2} = 0.3 \text{ Torr}$  付近では  $\alpha\text{-Fe}$  と  $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  相の混相となっていることも考えられる。

Fig. 8 に、格子定数  $a$  ( $\alpha\text{-Fe}$ ) および平均粒径  $\langle D \rangle$  ( $\alpha\text{-Fe}$ ) の窒素分圧依存性を示す。 $P_{N_2}$  の増加にともなって格子定数は増加し、平均粒径は減少している。このことにより、薄膜形成時の窒素量が増加することにより Fe 格子間に窒素が侵入して格子間距離が増加し、また窒素の侵入によって結晶粒の成長が抑制されることが分かる。

Fig. 9 に飽和磁化  $M_s$  の窒素分圧依存性を示す。純アルゴンガスのみで形成した薄膜の飽和磁化の値も併せて同図に示す。これから明らかなように、 $P_{N_2}$  の上昇にともなって  $M_s$  は減少するが、 $P_{N_2} = 0.3 \text{ Torr}$  付近で飽和磁化はわずかではあるが増加し極大値をとることが分かる。さらに  $P_{N_2}$  を上昇し窒化を進めると、 $P_{N_2} = 0.75 \text{ Torr}$  付近で急激に  $M_s$  は減少し、 $P_{N_2} > 1 \text{ Torr}$  では磁化はほぼ零となる。

以上のように、 $P_{N_2} = 0.3 \text{ Torr}$  付近に飽和磁化が極大値となる領域が存在することが明らかになったが、この領域は Fig. 7 に示したように形成されている相が不明瞭で、しかも格子定数や平均粒径が大きく変化する領域でもあった。今後さらに検討する必要がある。

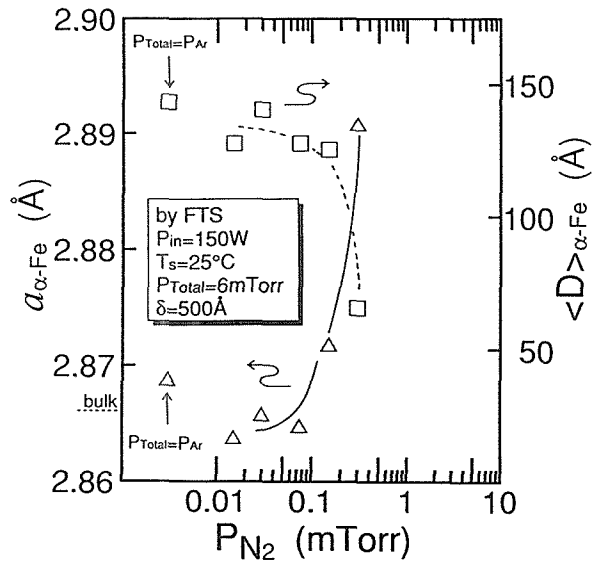


Fig. 8 Dependences of lattice constant  $a$  and average crystal size  $\langle D \rangle$  for  $\alpha$ -Fe crystallite on  $P_{N_2}$ .

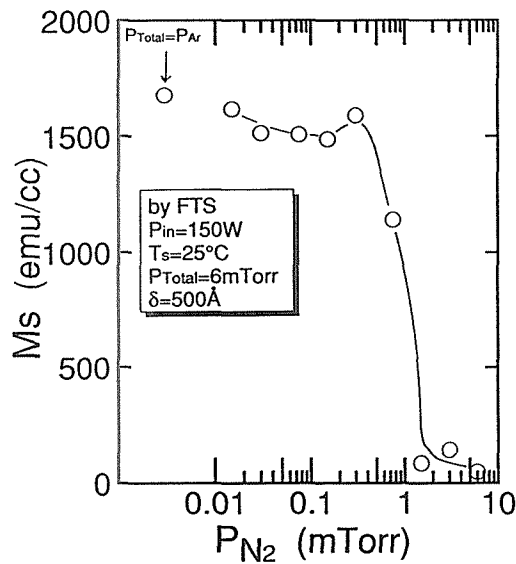


Fig. 9 Dependence of  $M_s$  for the films on  $P_{N_2}$ .

### 3.3.2 $P_{\text{Total}}=0.8\text{mTorr}$ において作製した薄膜の諸特性

次に、放電ガス圧  $P_{\text{Total}} (=P_{\text{Ar}} + P_{\text{N}_2})$  を  $0.8\text{mTorr}$ 、基板温度  $T_s$  を  $150^\circ\text{C}$  とし、窒素分圧  $P_{\text{N}_2}$  を変えて薄膜を作製した。



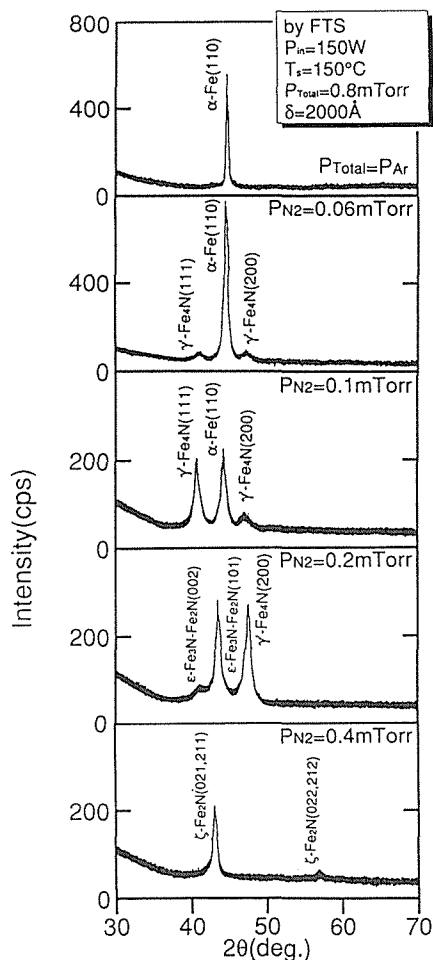


Fig. 10 X-ray diffraction diagrams of the films prepared at various  $P_{N_2}$ .

Fig. 10に各窒素分圧に対するX線回折ダイアグラムを示す。 $P_{N_2}$ の上昇にともなって $\alpha$ -Fe(110)面からの回折線が弱まりながら、わずかに低角側にシフトし、 $P_{N_2} \geq 0.06$  mTorrでは基板加熱を行っていないときには認められなかった $\alpha$ -Feと $\gamma$ - $Fe_4N$ の混相領域が認められた。そして $P_{N_2} \geq 0.2$  mTorrでは $\alpha$ -Fe相からの回折線は認められず、 $\gamma$ - $Fe_4N$ 、 $\epsilon$ - $Fe_3N$ - $Fe_2N$ または $\zeta$ - $Fe_2N$ 相からのものと思われる回折線が認められた。このように窒素分圧のわずかな変化によって形成される窒化物が異なることが分かる。

Fig. 11に、格子定数 $a$  ( $\alpha$ -Fe) および平均粒径 $\langle D \rangle$  ( $\alpha$ -Fe) の窒素分圧依存性を示す。格子定数は $P_{N_2}$ の上昇にともなって一旦増加し、 $\gamma$ - $Fe_4N$ が形成される領域で減少する。また平均粒径は、 $P_{N_2}$ の上昇にともなって単調に減少する。このことは、侵入した窒素原子の量の増加にともなって格子間が膨張するが、飽和状態になり $\gamma$ - $Fe_4N$ が形成されるようになると、これまで $\alpha$ -Fe格子中に取り込まれていた窒素原子がより安定な $\gamma$ - $Fe_4N$ 相の格子形成に寄与するようになり $\alpha$ -Fe格子間の窒素原子が減少するためである。

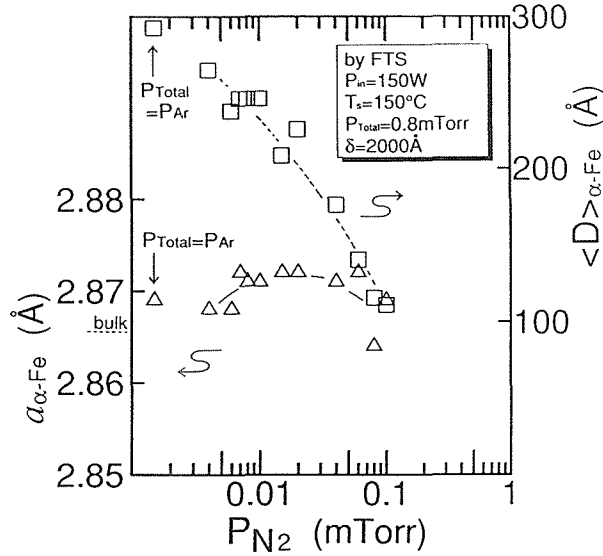


Fig. 11 Dependences of lattice constant  $a$  and average crystal size  $\langle D \rangle$  for  $\alpha$ -Fe crystallite on  $P_{N_2}$ .

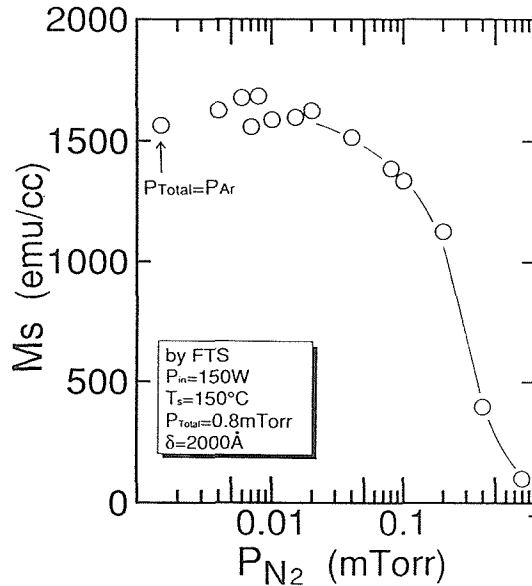


Fig. 12 Dependence of  $M_s$  on  $P_{N_2}$ .

ことが示唆される。

Fig. 12 に飽和磁化  $M_s$  の窒素分圧依存性を示す。純アルゴンガスのみで形成した薄膜の飽和磁化の値も併せて同図に示す。図から明らかなように、 $P_{N_2}$  の増加にともない磁化は単調に減少する傾向にある。しかしながら、ばらつきの見られる  $P_{N_2}=0.005\sim 0.01$  mTorr の領域では、Fig. 11 から分かるように格子定数が増加しており、その領域で磁化が

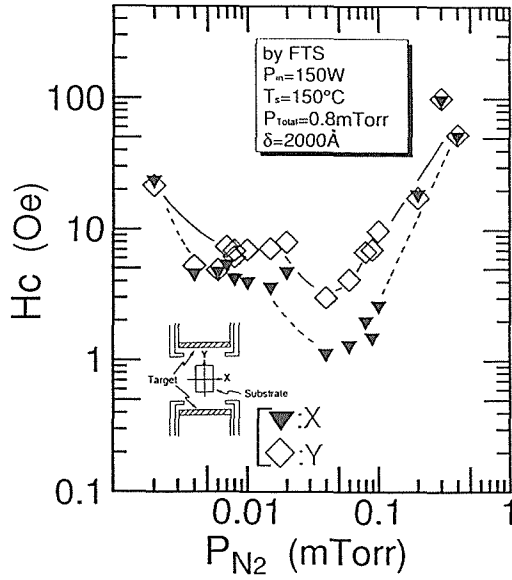


Fig. 13 Dependence of  $H_c$  on  $P_{N_2}$ .

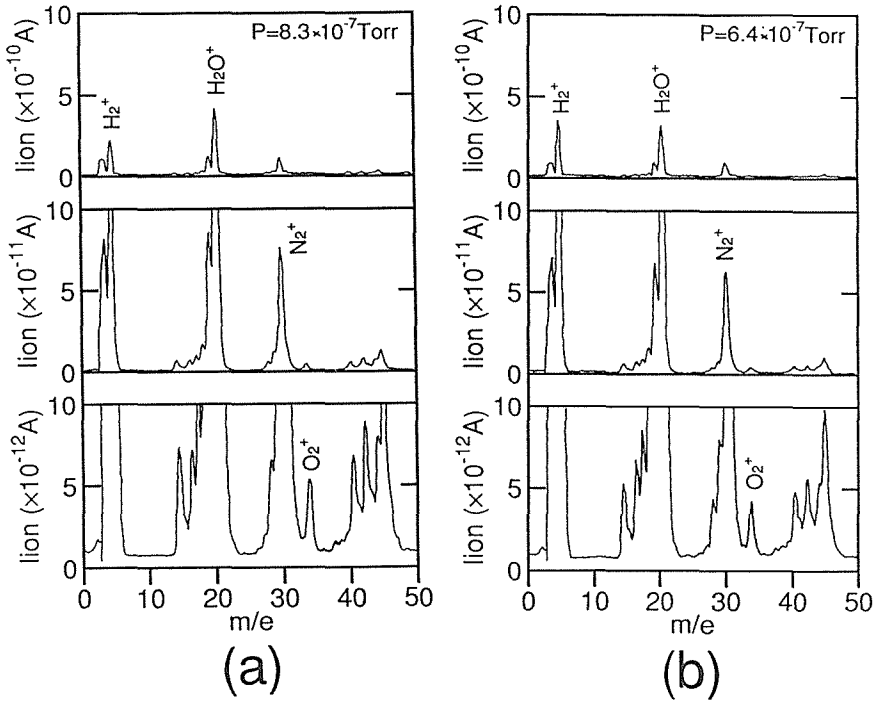


Fig. 14 Mass spectrum of residual gasses in the chamber.  
 (a)  $P=8.3 \times 10^{-7}$  Torr, (b)  $P=6.4 \times 10^{-7}$  Torr.

増加していることも十分考えられる。

Fig. 13 に保磁力  $H_c$  の窒素分圧依存性を示す。同図中の保磁力の値はそれぞれプラズマ収束磁界に対して垂直な方向を  $X$ 、平行な方向を  $Y$  として測定したものである。保磁力は  $P_{N_2}$  の上昇にともない減少していき、 $\alpha$ -Fe と  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の混相となっている領域で最小となり、それ以上では増加している。また、 $\alpha$ -Fe と  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の混相領域では磁気異方性も大きくなっている。

### 3.4 チャンバー内の残留ガススペクトル

すでに述べてきたように各実験結果においてばらつきが認められている。特に同一条件で作製した薄膜におけるばらつきがあった。このことは筆者らが把握できていないパラメータの存在を示唆している。ここでは真空チャンバー内の残留ガスに注目して若干の検討を行った。

Fig. 14 にチャンバー内の残留ガススペクトルを示す。(a)は放電ガス導入前、(b)はスパッタ終了後、放電ガスを停止したときのスペクトルである。主な残留ガスとしては H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> が認められる。スパッタの前後でスペクトル強度が変化しており、H<sub>2</sub> は増加し、O<sub>2</sub> は減少している。特に O<sub>2</sub> は薄膜形成の際に酸化物を形成することが十分考えられ、先に述べた飽和磁化や格子定数のばらつきとの関連も予想される。今後これらの点に留意して、より詳細に検討を行う必要がある。

## 4. ま と め

$\alpha$ -Fe の格子定数と飽和磁化の間に、ここに示したような格子定数が増加すると飽和磁化も増加する傾向が認められた。また、放電ガスをアルゴンと窒素の混合ガスとし、放電ガス圧 6 mTorr、基板温度 25°C、膜厚約 500 Å として薄膜を作製した場合に、窒素分圧が 0.3 mTorr 付近で飽和磁化が極大となる傾向が認められた。一方、基板温度を 150°C としたとき、窒素分圧を適当に調節することによって、飽和磁化を下げることなく良好な軟磁気特性をもつ薄膜の形成が十分可能であることが分かった。さらに詳しく検討し、 $\alpha''$  (Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>) 相の形成の可能性の有無を明らかにしたい。

## 参 考 文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: Appl., Phys. Lett., 20, 492 (1972).
- 2) 金森: 日本応用磁気学会第34回研究会資料, 1-7 (1984).